



**HAL**  
open science

**Epuration du biogaz à la ferme : EPUROGAS, une solution énergétique et économique d'avenir. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé d'absorption de dioxyde de carbone avec de l'eau sous pression à une échelle industrielle.**

David Benizri

► **To cite this version:**

David Benizri. Epuration du biogaz à la ferme : EPUROGAS, une solution énergétique et économique d'avenir. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé d'absorption de dioxyde de carbone avec de l'eau sous pression à une échelle industrielle.. Génie chimique. INSA de Toulouse, 2016. Français. NNT : 2016ISAT0024 . tel-01538100

**HAL Id: tel-01538100**

**<https://theses.hal.science/tel-01538100>**

Submitted on 13 Jun 2017

**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.



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)*

Discipline ou spécialité : *Génie des Procédés et de l'Environnement*

---

Présentée et soutenue par *David BENIZRI*  
Le *Vendredi 5 février 2016*

**Titre :** *Epuration du biogaz à la ferme : EPUROGAS, une solution énergétique et économique d'avenir.*

- *Etude expérimentale et modélisation d'un procédé d'absorption de dioxyde de carbone avec de l'eau sous pression à une échelle industrielle -*

---

### JURY

*Dominique PAREAU - Professeure, ECP, LGPM*  
*Pierre BUFFIERE - Professeur, INSA de Lyon, LGCIE*  
*Renaud ESCUDIE - Chargé de recherche, INRA de Narbonne, LBE*  
*Marc-André THEOLEYRE - Professeur, ECP, LGPM*  
*Pierre LABEYRIE - Ingénieur, Société ARIA Energies*

---

**Ecole doctorale :** *MEGEP*

**Unité de recherche :** *LISBP (UMR CNRS 5504 - UMR INRA 792) - équipe EAD7*

**Directeur(s) de Thèse :** *Gilles HEBRARD - Professeur, INSA de Toulouse, LISBP*

*Nicolas DIETRICH - Maître de conférences, INSA de Toulouse, LISBP*



**Épuration du biogaz à la ferme : EPUROGAS - Une solution énergétique et économique d'avenir. Étude expérimentale et modélisation d'un procédé d'absorption de dioxyde de carbone avec de l'eau sous pression à une échelle industrielle.**

L'étude et la mise au point des procédés de traitement du biogaz représentent un défi majeur à relever pour accéder à une énergie propre produite à partir d'une unité de méthanisation. Le biogaz est un mélange de CH<sub>4</sub> à 55% v/v et de CO<sub>2</sub> à 40% v/v. La technique de l'absorption de CO<sub>2</sub> par lavage à l'eau sous pression a été choisie dans cette thèse. L'optimisation, le contrôle et l'étude expérimentale de ce procédé, appelé EPUROGAS, ont été réalisés à l'échelle d'une ferme sur un prototype traitant un débit nominal de 40 Nm<sup>3</sup>/h. Deux axes de recherche ont été privilégiés dans la mise au point de l'EPUROGAS : l'entraînement de méthane par l'eau et le recyclage de l'eau sans *stripping* pour permettre une valorisation simultanée du CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub> produits. Les principales innovations de ces travaux sont protégées par deux brevets : l'amélioration de la base de la colonne d'absorption et une méthode originale de désorption par mélangeur statique. Lors de ces travaux, une méthode statistique d'analyse des résultats expérimentaux a été proposée. Deux modèles prédictifs de génie des procédés ont été élaborés afin de prédire l'efficacité d'absorption du CO<sub>2</sub> et le rendement de production de CH<sub>4</sub>. Un pilote complémentaire a été étudié : le SATUROMETRIX qui permet de caractériser des équilibres gaz/liquide entre plusieurs gaz et un liquide complexe sous pression, complétant les données bibliographiques des constantes de Henry associées aux mélanges complexes. Enfin, un système PSA qui conditionne le biogaz ou le méthane pré-épuré en Gaz Naturel Véhicule comprimé à 200 bar a été étudié. Les procédés EPUROGAS et PSA ont été couplés, évalués énergétiquement puis dans leur globalité par l'Analyse de Cycle de Vie.

**Mots clefs :** méthanisation, dioxyde de carbone, méthane, absorption, transfert gaz-liquide, ACV

**Biogas Upgrading At Farm Scale : EPUROGAS - A Future Energetic and Economic Solution.  
An Experimental Study and Modeling of High Pressure Water Scrubbing Process for  
Carbon Dioxide Absorption at Semi-industrial Scale**

Biogas upgrading is a key technology for the renewable energy mix of tomorrow. Biogas is a mix of Carbon Dioxide (40%) and Methane (55%). It is obtained thanks to the anaerobic digestion of organic matter. The adapted High Pressure Water Scrubbing process was studied in this thesis. The process was installed in farm and operated at a real scale for upgrading biogas flows up to 40 Nm<sup>3</sup>/h. It is called EPUROGAS. Two main research axes were obtained with a preliminary study on a prototype: biogas leaks were detected at the water outlet and stripping water with air allowed both CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> production. Works have led through innovation with two patents: an enlarged column bottom and a static mixer to enhance CO<sub>2</sub> desorption from water. During this work, experimental results were collected during operation and statistically studied. Thanks to theoretical studies, two predictive models were built to predict CO<sub>2</sub> absorption efficiency and CH<sub>4</sub> rate recover. Moreover, two complementary processes were studied. SATUROMETRIX is a laboratory apparatus that aims to characterize gas/liquid equilibrium under pressure for mixed gases and a complex liquid phase. PSA system is an adsorption process for biogas upgrading operating with biogas or half upgraded biogas. It leads to Compressed Natural Gas at 200 bars. Finally, EPUROGAS and PSA were coupled in order to conduct their energetic study and their Life Cycle Analysis.



# Table des matières

<b>Introduction</b> .....	32
<b>Chapitre 1. Contexte et étude bibliographique</b> .....	36
1.1. La méthanisation et l'agriculture .....	36
1.1.1. Les conditions anaérobies et les bactéries de la méthanogenèse.....	36
1.1.2. Deux filières techniques usuelles pour la production du biogaz à partir de déchets agricoles.....	39
1.1.3. Description qualitative du biogaz « agricole » .....	41
1.1.4. Caractérisation qualitative du résidu solide (digestat) pour l'agriculture.....	43
1.1.5. Analyses de Cycle de Vie (ACV) liées aux différentes installations .....	44
1.1.6. Applications depuis l'échelle paysanne à celle de l'agro-industrie territoriale ..	45
1.1.7. Leviers décisionnels et économiques pour la valorisation des déchets agricoles ..	46
1.1.8. Quelques impacts sociétaux globaux .....	49
1.2. Epuration du biogaz : revue générale des techniques et évaluations.....	51
1.2.1. Revue technique des méthodes d'épuration.....	51
1.2.2. Tableau récapitulatif des techniques et évaluation .....	62
1.3. Epuration avec une colonne d'absorption sous pression utilisant de l'eau : revue générale des travaux antécédents.....	64
1.3.1. Le dimensionnement d'une colonne à garnissage.....	64
1.3.2. L'utilisation du solvant eau .....	67
1.3.3. Flux de solvant nécessaire pour l'absorption.....	69
1.3.4. Les techniques usuelles de recyclage de l'eau.....	72
1.3.5. Les mélangeurs statiques utilisés pour la désorption .....	73
1.3.6. Optimisation hydrodynamique de l'écoulement gaz/liquide à contre-courant sur du garnissage en vrac : détermination d'un diamètre de colonne optimal .....	75
1.3.7. Méthode HUT/NUT classique .....	76
1.3.8. A propos de l'absorption du méthane .....	78
1.4. Propriétés physiques, thermodynamiques et chimiques des composés étudiés .....	80

1.4.1.	CH <sub>4</sub> .....	80
1.4.2.	CO <sub>2</sub> .....	80
1.4.3.	Modèle thermodynamique de la phase gaz en mélange .....	81
1.4.4.	Présentation du solvant : l'eau.....	82
1.4.5.	Lois thermodynamiques d'équilibre de phase et de dissolutions.....	84
1.5.	Détermination des constantes de Henry dans l'eau .....	86
1.5.1.	Revue des données expérimentales de Henry .....	86
1.5.2.	Protocoles expérimentaux de détermination d'équilibre liquide vapeur de un à plusieurs gaz dans un solvant.....	87
1.5.3.	Equations d'état du mélange binaire CO <sub>2</sub> /eau et CH <sub>4</sub> /eau tirés de la littérature.....	90
1.6.	Utilisations du CO <sub>2</sub> à la ferme .....	93
1.6.1.	La production de CO <sub>2</sub> pour l'horticulture et la culture maraichère sous serre ...	93
1.6.2.	La production de CO <sub>2</sub> pour la culture de micro-algues et de cyanobactéries .....	93
1.6.3.	Le CO <sub>2</sub> supercritique, un solvant écologique utile en agriculture.....	94
<b>Conclusion du chapitre 1</b> .....		96
<b>Chapitre 2. Caractérisation et mise en œuvre d'un système complet d'épuration du biogaz – matériel et méthode</b> .....		98
2.1.	EPUROGAS : Application agricole d'un procédé de lavage de biogaz par une colonne d'absorption sous pression.....	98
2.1.1.	Présentation du prototype semi-industriel (prototype A) .....	100
2.1.2.	Automatisme du procédé.....	108
2.1.3.	Améliorations de l'état de l'art précédent par dépôt de brevets.....	112
2.1.4.	Méthodes d'expérimentation mises en œuvre.....	114
2.1.5.	Analyse du Cycle de Vie (ACV).....	123
2.2.	SATUROMETRIX : un procédé pilote de détermination de la dissolution des gaz dans un solvant complexe .....	128
2.2.1.	Présentation du pilote de recherche .....	128
2.2.2.	Méthode d'expérimentation .....	129
2.3.	Une méthode de dimensionnement de colonne d'absorption originale avec recyclage et absorption simultanée de deux gaz.....	136

---

2.3.1.	Dimensionnement de la hauteur de colonne par une approche classique HUT/NUT intégrant un recyclage de solvant.....	136
2.3.2.	Dimensionnement de la hauteur de colonne par une approche classique HUT/NUT intégrant un recyclage et deux gaz absorbés.....	139
2.3.3.	Application du modèle dans le cas de l'absorption du biogaz.....	142
2.4.	Tests d'hybridation de l'EPUROGAS avec un système PSA - épuration complémentaire.....	144
2.4.1.	Présentation du PSA.....	144
2.4.2.	Méthode d'expérimentation.....	148
2.4.3.	Complémentarité des systèmes.....	148
2.4.4.	Schéma du procédé complet.....	149
<b>Conclusion du chapitre 2.....</b>		<b>152</b>
<b>Chapitre 3. Exploitation des prototypes expérimentaux mis en œuvre - résultats expérimentaux.....</b>		<b>154</b>
Introduction.....		154
3.1.	Résultats expérimentaux du SATUROMETRIX.....	156
3.1.1.	Eau pure.....	156
3.1.2.	Eau propre issue du réseau de distribution.....	157
3.1.3.	Eau issu du procédé après fonctionnement en mode recyclage.....	158
3.1.4.	Conclusion.....	159
3.2.	Résultats expérimentaux de la mise en œuvre du procédé EPUROGAS.....	160
3.2.1.	Présentation des bases de données expérimentales.....	161
3.2.2.	Paramètres influençant l'efficacité $E_{CO_2}$ et le rendement $R_{CH_4}$ .....	168
3.2.3.	Extrapolation d'un modèle expérimental pour la conduite du procédé.....	174
3.2.4.	Absorption du $H_2S$ .....	181
3.2.5.	Etude de l'entraînement de bulles dans le pied d'eau.....	186
3.2.6.	Etude du matériel de dispersion de la phase liquide.....	194
3.2.7.	Caractérisation de l'écart à l'équilibre grâce aux pseudos-constantes de Henry.... .....	197
3.2.8.	Comparaison au modèle HUT/NUT amélioré et modélisations prospectives..	201



3.2.9.	Conclusion des résultats de l'étude du procédé EPUROGAS.....	208
3.3.	Résultats expérimentaux du système hybridé EPUROGAS associé au PSA.....	210
3.3.1.	Résultats du PSA pour un fonctionnement autonome.....	210
3.3.2.	Résultats du PSA en fonctionnement couplé avec l'EPUROGAS.....	217
3.3.3.	Conclusion sur les études du PSA.....	219
3.4.	Analyse énergétique.....	220
3.4.1.	EPUROGAS : flux de chaleurs échangés.....	220
3.4.2.	EPUROGAS associé au PSA : consommations d'énergie électrique.....	222
3.5.	Résultats énergétiques globaux.....	223
<b>Conclusion du chapitre 3.....</b>		<b>226</b>
<b>Chapitre 4. Discussion générale : intégration du système dans le milieu rural agricole et caractérisation des impacts économiques et écologiques.....</b>		<b>228</b>
4.1.	La mise en place du GNV et d'activités liées au CO <sub>2</sub> à la ferme : des conseils pour les agriculteurs.....	228
4.2.	Etude globale liée à l'intégration de l'EPUROGAS à la ferme.....	230
4.2.1.	Analyses de Cycle de Vie de l'EPUROGAS dans divers contextes.....	230
4.2.2.	Comparaison d'un EPUROGAS avec un cas de référence PSA.....	233
4.2.3.	Etude de cas : EPUROGAS intégrant la filière biogaz agricole.....	236
4.3.	Rentabilité financière de l'EPUROGAS.....	239
4.3.1.	Modèle d'exploitation n°1 : vente d'électricité par cogénération.....	239
4.3.2.	Modèle d'exploitation n°2 : vente d'électricité par cogénération, et mise en œuvre du gaz carburant.....	240
4.3.3.	Modèle d'exploitation n°3 : cogénération, gaz carburant, CO <sub>2</sub> .....	241
4.3.4.	Conclusion sur l'analyse de rentabilité finale pour le client.....	242
<b>Conclusion générale.....</b>		<b>244</b>
<b>Bibliographie.....</b>		<b>246</b>
<b>ANNEXES.....</b>		<b>254</b>
ANNEXE A1 – VUE 3D EPUROGAS.....		256
ANNEXE A2 – Dossier de sécurité EPUROGAS.....		258

ANNEXE A3 – SYNOPTIQUE MATLAB .....	286
ANNEXE A4 – Brevet FR n°1152055 – Approche théorique .....	287
ANNEXE A5 – Brevet WO2015135921 (A1) –Approche théorique.....	293
ANNEXE A6 – Plans du pied de colonne .....	296
ANNEXE A7 – Calculs thermiques.....	297
ANNEXE A8 – Rendement polytropique.....	302
ANNEXE A9 – Régressions statistiques .....	304
ANNEXE B1 – PSA – Plans pour couplage avec EPUROGAS .....	308
ANNEXE B2 – PSA – Protocole et mesures sur la pression GNV.....	309
ANNEXE C1 – Analytique – Protocoles de dosage du soufre dissous et calibrations .....	311



## TABLE DES FIGURES

FIGURE 1.1 : METABOLISME BACTERIOLOGIQUE DE LA METHANOGENESE (DUEZ, 2008) .....	38
FIGURE 1.2 : VITESSE DE DEGRADATION A 25, 35 ET 45 °C (LAGRANGE, 1979) .....	39
FIGURE 1.3 : DIGESTEUR EN VOIE LIQUIDE CONTINUE (CREDITS PHOTOS : SOCIETE ARIA ENERGIE – GAEC DE JAMMES (15)) .....	40
FIGURE 1.4 : DIGESTEURS COULOIRS EN VOIE SECHE DISCONTINUE (CREDITS PHOTOS : SOCIETE ARIA ENERGIE – GAEC VAL DE MORY (89)) .....	40
FIGURE 1.5 : PRINCIPE D'UNE COGENERATION (BARTH MOTEURS, 2015).....	47
FIGURE 1.6 : SCHEMA DE PROCEDE - EPURATION MEMBRANAIRE.....	51
FIGURE 1.7 : SCHEMA DE PROCEDE - EPURATION PAR PSA.....	53
FIGURE 1.8 : EPURATEUR BIOSLING® INNOVANT (BIOSLING AB., 2015).....	55
FIGURE 1.9 : ILLUSTRATION DE LA THEORIE DU DOUBLE FILM SELON WHITMAN (WHITMAN, 1962) .....	56
FIGURE 1.10 : SCHEMA DE PROCEDE - EPURATION PAR LAVAGE A L'EAU SOUS PRESSION AVEC STRIPPING .....	56
FIGURE 1.11 : SCHEMA DE PROCEDE - EPURATION PAR LAVAGE AU GLYCOL SOUS PRESSION SANS STRIPPING .....	57
FIGURE 1.12 : SCHEMA DE PROCEDE - EPURATION PAR LAVAGE AUX AMINES .....	58
FIGURE 1.13 : SCHEMA DE PROCEDE - EPURATION CRYOGENIQUE .....	60
FIGURE 1.14 : PHOTOGRAPHIE DU GARNISSAGE RSR® .....	65
FIGURE 1.15 : EVOLUTION DE L'HYDRODYNAMIQUE SELON LES DEBITS AU SEIN D'UNE SECTION DE COLONNE .....	66
FIGURE 1.16 : ENTREES-SORTIES DU PROCEDE D'EPURATION PAR LAVAGE A L'EAU SOUS PRESSION .....	69
FIGURE 1.17 : DROITES D'EQUILIBRE ( $y^*$ ) ET D'OPERATION ( $y$ ) .....	70
FIGURE 1.18 : DROITE OPERATOIRE ( $Y$ ) ET COURBE D'EQUILIBRE ( $Y^*$ ) OBTENUES AVEC LA METHODE DES INERTES .....	72
FIGURE 1.19: MELANGEUR STATIQUE DE TYPE KENICS® (WIKIPEDIA, 2015) .....	74
FIGURE 1.20 : ILLUSTRATION DE LA MOLECULE DE METHANE (ANON., 2015B).....	80
FIGURE 1.21: ILLUSTRATION DE LA MOLECULE DE CO <sub>2</sub> (ANON., 2015A).....	81
FIGURE 1.22 : ILLUSTRATION DE LA MOLECULE D'EAU ET DE LA LIAISON HYDROGENE (CHAPLIN, 2015).....	82
FIGURE 1.23 : INTERACTION EAU/CO <sub>2</sub> , FORMATION D'H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (CHAPLIN, 2015) .....	82
FIGURE 1.24 : HYDROPHOBICITE DU METHANE ET INTERACTION GAZ/FILM/EAU (GHOUI, MALFREY, 2010).....	83
FIGURE 1.25 : MOLECULE DE METHANE ENTOUREE DE MOLECULE D'EAU (CHANDLER, 2005).....	83
FIGURE 1.26 : CONSTANTES EXPERIMENTALES DE HENRY POUR LE CO <sub>2</sub> (CARROLL ET AL., 1991).....	86
FIGURE 1.27 : CONSTANTES EXPERIMENTALES DE HENRY POUR LE CH <sub>4</sub> (LEKVAM & BISHNOI, 1997) .....	87
FIGURE 1.28 : MONTAGE EXPERIMENTAL POUR LA DETERMINATION D'UNE CONSTANTE DE HENRY D'UN SEUL GAZ (MOHEBBI ET AL., 2012).....	88
FIGURE 1.29 : MONTAGE EXPERIMENTAL POUR LA DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE HENRY D'UN SEUL GAZ SOUS PRESSION (LEKVAM, BISHNOI, 1997) .....	89
FIGURE 1.30 : MONTAGE EXPERIMENTAL POUR LA DETERMINATION D'EQUILIBRES GAZ/LIQUIDE DE PLUSIEURS GAZ EN MELANGE (KNAPP ET AL., 1987).....	90

FIGURE 1.31: COMPARAISON GRAPHIQUE DE L'EQUATION 1.53 ET DE L'EQUATION 1.54 POUR LA DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE HENRY DU CO <sub>2</sub> .....	92
FIGURE 1.32 : DIAGRAMME T,P DES PHASES D'UN COMPOSE ET SON ETAT SUPERCRITIQUE (KNEZ <i>ET AL.</i> , 2014).....	94
FIGURE 1.33 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'EXTRACTION D'HUILE GRACE AU SOLVANT CO <sub>2</sub> SUPERCRITIQUE (SOVOVA HELENA, STATEVA ROUMIANA P., 2011) .....	95
FIGURE 2.1 : PROTOTYPE O.....	98
FIGURE 2.2 : PHOTOGRAPHIE DES SALLES « PROCEDE » ET « COMMANDE » DE L'EPUROGAS.....	100
FIGURE 2.3 : SCHEMA DE PRINCIPE DU PROCEDE EPUROGAS .....	101
FIGURE 2.4 : SYSTEME D'ALIMENTATION D'EAU ET BUSE D'ASPERSION SIMPLE (ECHELLE AU METRE).....	103
FIGURE 2.5 : BUSES DE PULVERISATION .....	104
FIGURE 2.6 : GARNISSAGE GRILLAGE INOX DE HAUTE POROSITE (BHATIA <i>ET AL.</i> , 2004) .....	104
FIGURE 2.7 : BALLON DE 70 L, SOIT 51 CM DE DIAMETRE UTILISE POUR LA CALIBRATION DES COMPTEURS A GAZ .....	106
FIGURE 2.8 : LIGNE DE D'ANALYSE DU GAZ POUR L'ANALYSEUR X-STREAM® .....	108
FIGURE 2.9 : ARMOIRE DE COMMANDE SITUEE DANS LA SALLE DE COMMANDE .....	109
FIGURE 2.10 : PHOTOGRAPHIE DE L'AFFICHAGE DE L'AUTOMATISME, INTERFACE HOMME-MACHINE (IHM).....	109
FIGURE 2.11 : PHOTOGRAPHIE DE LA CELLULE DE VISUALISATION .....	115
FIGURE 2.12 : SCHEMA DE PRINCIPE DE L'ACQUISITION D'IMAGE PAR CAMERA RAPIDE.....	115
FIGURE 2.13 : RELEVÉ SIMULTANÉ DES VALEURS EXPERIMENTALES AU COURS D'UNE EXPERIENCE DU PROTOTYPE A .....	117
FIGURE 2.14 : FILIERE DE PRODUCTION D'UN EPUROGAS.....	124
FIGURE 2.15 : SCHEMA DE PRINCIPE ET FRONTIERES DU SYSTEME "EPURATION DU BIOGAZ A LA FERME " .....	125
FIGURE 2.16 : SCHEMA DES SCENARIOS DE PRODUCTION DE BIOMETHANE "EPURATION DU BIOGAZ A PARTIR D'UN MELANGE DE BIOGAZ EN SUISSE" .....	126
FIGURE 2.17: PHOTOGRAPHIE DU MONTAGE EXPERIMENTAL SATUROMETRIX .....	128
FIGURE 2.18 : ILLUSTRATION D'UNE MANIPULATION GRACE A LA PRESSION DANS LA CELLULE DE GAZ.....	131
FIGURE 2.19 : RESULTATS DES CONTRIBUTIONS A LA VARIANCE DE N <sub>TRANS</sub> (SATUROMETRIX) .....	132
FIGURE 2.20 : RESULTATS DES CONTRIBUTIONS A LA VARIANCE DE H <sub>CO2</sub> (SATUROMETRIX) .....	133
FIGURE 2.21 : SCHEMA DU PROCEDE PSA INTEGRE DANS UNE ETAPE DE COMPRESSION HAUTE PRESSION .....	145
FIGURE 2.22 : ISOTHERMES D'ADSORPTION DE LA ZEOLITE 5A POUR PLUSIEURS GAZ (DONNEES IMCD®) .....	146
FIGURE 2.23 : PRESENTATION DES ELEMENTS DE L'INSTALLATION DANS LA SALLE DE PROCEDE .....	148
FIGURE 2.24 : SYNOPTIQUE GENERAL DU PROCEDE COMPLET INTEGRE A UNE FERME.....	150
FIGURE 3.1 : REPRESENTATION DES POINTS EXPERIMENTAUX DEUX A DEUX (DONNEES 2015).....	164
FIGURE 3.2 : VARIANCE DES COMPOSANTES PRINCIPALES.....	165
FIGURE 3.3 : REPRESENTATION DES POINTS EXPERIMENTAUX DANS LE PLAN DES COMPOSANTES 1 ET 2.....	166
FIGURE 3.4 : REPRESENTATION DES POINTS EXPERIMENTAUX DEUX A DEUX (DONNEES 2014).....	167
FIGURE 3.5 : EFFET DU DEBIT D'EAU INJECTEE SUR LE RENDEMENT ET L'EFFICACITE.....	168
FIGURE 3.6 : EFFET DU DEBIT DE BIOGAZ INJECTE SUR LE RENDEMENT ET L'EFFICACITE .....	169
FIGURE 3.7 : EFFETS DE LA TEMPERATURE DE L'EAU SUR LE RENDEMENT R <sub>CH4</sub> ET L'EFFICACITE E <sub>CO2</sub> .....	170
FIGURE 3.8 : MODELE LINEAIRE D'EXTRAPOLATION DE L'EFFICACITE (E <sub>CO2</sub> ).....	171

FIGURE 3.9: DIAGRAMME DE PARITE DU MODELE LINEAIRE POUR L'EFFICACITE D'ABSORPTION $E_{CO_2}$ .....	172
FIGURE 3.10: DIAGRAMME DE PARITE DU MODELE LINEAIRE POUR L'EFFICACITE D'ABSORPTION $E_{CO_2}$ .....	174
FIGURE 3.11 : MODELES PREDICTIFS POUR DES VALEURS EXTREMES ET MOYENNES .....	176
FIGURE 3.12 : COMPARAISON DU MODELE SIGMOÏDE AUX VALEURS EXPERIMENTALES - EFFET DE LA TEMPERATURE .....	177
FIGURE 3.13 : COMPARAISON DU MODELE SIGMOÏDE AUX VALEURS EXPERIMENTALES - EFFET DU DEBIT DE BIOGAZ .....	177
FIGURE 3.14 : DIAGRAMME DE PARITE DU MODELE SIGMOÏDE SUR L'EFFICACITE $E_{CO_2}$ .....	178
FIGURE 3.15 : DIAGRAMME DE PARITE DES DEUX MODELES SUR LE RENDEMENT DE RECUPERATION $R_{CH_4}$ .....	178
FIGURE 3.16 : PHOTOGRAPHIE DU PRECIPITE FORME EN SURFACE DU BAC DE STOCKAGE D'EAU .....	183
FIGURE 3.17 : SCHEMA DU PIED DE COLONNE D'EAU MODELISE PAR LE LOGICIEL COMSOL A 5 OU 1 SORTIES (ECHELLE : METRE) .....	186
FIGURE 3.18 : CHAMP DE VITESSE SIMULE POUR UN PIED D'EAU DE 0,5 M DE DIAMETRE; EFFET DES SORTIES DE LIQUIDE SUR LE CHAMP DE VITESSE (M/S) OBTENU A 5 CM AU-DESSUS DES SORTIES .....	187
FIGURE 3.19 : CHAMP DE VITESSE SIMULE (M/S) A 50 CM DU FOND DANS UN PIED D'EAU DE 0,50 M DE DIAMETRE .....	188
FIGURE 3.20 : CHAMP DE VITESSE SIMULE (M/S) A 50 CM DU FOND AVEC CINQ SORTIES.....	189
FIGURE 3.21 : CHAMP DE VITESSE SIMULE (M/S) A 50 CM DU FOND AVEC UNE SORTIE .....	189
FIGURE 3.22 : IMAGE PRISE PAR CAMERA RAPIDE : VISUALISATION D'UN ECOULEMENT A BULLES DANS LES CONDITIONS DE LUMIERE DE L'EXPERIENCE .....	191
FIGURE 3.23 : IMAGE PRISE PAR CAMERA RAPIDE : VISUALISATION DE L'ABSENCE DE BULLE EN REGIME NOMINAL POUR UN DIAMETRE ELARGI DU PIED D'EAU EGAL A 0,5 M. ....	192
FIGURE 3.24 : IMAGE PRISE PAR CAMERA RAPIDE : AVANT MODIFICATION DU PIED DE COLONNE.....	192
FIGURE 3.25 : COMPARATIF DES PERFORMANCES DES GARNISSAGES MIS EN ŒUVRE .....	194
FIGURE 3.26: REGRESSION LINEAIRE SUR LES POINTS 2014 EN TENANT COMPTE DU TYPE D'ASPERSEUR.....	195
FIGURE 3.27 : COMPARATIF DES TYPES D'ASPERSION SUR LE GRILLAGE ENROULE PERFORMANT .....	196
FIGURE 3.28 : REPRESENTATION DES HAUTEURS $Z_e$ ET $Z_s$ OU LES CALCULS DE PSEUDO-EQUILIBRES SONT REALISES.....	198
FIGURE 3.29 : IMPACT DE LA VARIATION DE PRESSION SUR LA HAUTEUR DE COLONNE REQUISE.....	206
FIGURE 3.30 : EVOLUTION DE $Z_c$ , E ET R EN FONCTION DE $T_{ABS}$ .....	207
FIGURE 3.31 : PRODUCTION DU PSA EN CYCLE NORMAL .....	211
FIGURE 3.32 : ANALYSE DU GAZ DE PURGE OBTENU LORS DE LA MISE A PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	212
FIGURE 3.33 : ANALYSE DU GAZ DE PURGE OBTENU EN DEBUT DE DEPRESSURISATION .....	212
FIGURE 3.34 : ANALYSE DU GAZ DE PURGE OBTENU EN MILIEU DE DEPRESSURISATION.....	213
FIGURE 3.35 : ANALYSE DE GAZ DE PURGE OBTENU EN FIN DE DEPRESSURISATION .....	214
FIGURE 3.36 : ANALYSE DE GAZ LORS D'UN TEST DE PERCEE A PARTIR DE BIOGAZ.....	215
FIGURE 3.37 : ANALYSE DU GAZ EPURE APRES EPUROGAS ET PSA COUPLES EN SERIE .....	218
FIGURE 4.1 : RESULTATS D'ANALYSE (ECOINDICATO99) DE SCENARIOS DE CONSTRUCTION D'UN EPURATEUR .....	233
FIGURE 4.2 : RESULTATS D'ACV (ECOINDICATO99) DE LA PRODUCTION D'1 NM <sup>3</sup> DE BIO-METHANE. COMPARATIF DE DEUX TECHNOLOGIES.....	235

FIGURE 4.3 : RESULTAT D'ACV (ECOINDICATOR99) POUR L'OPERATION UNIQUEMENT ET POUR L'OPERATION ET L'USURE DE L'EPURATEUR .....	237
FIGURE A7.0.1 : POSITIONNEMENT DES ETAPES DE CALCULS ENERGETIQUES SUR LA PARTIE GAZ DU PROCEDE EPUROGAS .....	297
FIGURE A7.0.2: POSITIONNEMENT DES MESURES POUR LES CALCULS ENERGETIQUES SUR LA PHASE LIQUIDE .....	300
FIGURE A8.0.1 : POSITIONNEMENT DES ETAPES DE CALCULS ENERGETIQUES SUR LA PARTIE GAZ DU PROCEDE EPUROGAS .....	302
FIGURE A9.0.1 : PREMIERE REGRESSION LINEAIRE DU RENDEMENT (RCH4) .....	304
FIGURE A9.0.2: MODELE LINEAIRE D'EXPLICATION DU RENDEMENT (RCH4) .....	305
FIGURE B2.0.1 : PRESSION REGNANT DANS LES CUVES ET DANS LE PREMIER ETAGE DE COMPRESSION .....	310
FIGURE C1.0.1 : DROITE D'ETALONNAGE DE LA METHODE SPECTROPHOTOMETRIQUE D'ANALYSE DU SOUFRE DISSOUS ..	314
FIGURE C1.0.2 : PREMIER ESSAI D'ETALONNAGE D'ABSORBANCE PAR LA METHODE AU DIODE .....	316
FIGURE C1.0.3 : DEUXIEME ESSAI D'ETALONNAGE D'ABSORBANCE PAR LA METHODE AU DIODE .....	316
FIGURE C1.0.4 : DROITE D'ETALONNAGE D'ABSORBANCE DE LA METHODE AU DIODE DE LA LITTERATURE (KOH ET MIURA 1987) .....	317

## TABLE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1 : RESULTATS DE L'ANALYSE DU BIOGAZ AGRICOLE (RASI <i>ET AL.</i> , 2007) .....	42
TABLEAU 1.2 : TABLEAU RECAPITULATIF ET COMPARATIF DES TECHNIQUES D'EPURATION DU BIOGAZ (ADAPTE DE RYCKEBOSCH <i>ET AL.</i> (2011)) .....	63
TABLEAU 1.3 : RECAPITULATIF DES TECHNIQUES EXISTANTES POUR LE LAVAGE A L'EAU SOUS PRESSION .....	79
TABLEAU 1.4 : QUELQUES PROPRIETES DU METHANE .....	80
TABLEAU 1.5 : QUELQUES PROPRIETES DU CO <sub>2</sub> .....	80
TABLEAU 1.6 : PARAMETRES EXPERIMENTAUX DE L'EQUATION 1.53 POUR DETERMINER LES CONSTANTES DE HENRY DU CO <sub>2</sub> ET DU CH <sub>4</sub> (SANDER, 2001) .....	91
TABLEAU 1.7 : PARAMETRES DE L'ÉQUATION 1.54 POUR DETERMINER LES CONSTANTES DE HENRY DU CO <sub>2</sub> ET DU CH <sub>4</sub> ... ..	91
TABLEAU 1.8 : COMPARAISON DES VALEURS DES CONSTANTES DE HENRY OBTENUES AVEC DEUX METHODES (EQUATION 1.53 ET EQUATION 1.54) ET DEUX MODELES (DUAN, SUN, 2003 ; MAO <i>ET AL.</i> , 2011).....	92
TABLEAU 2.1 : COMPARATIF DES CARACTERISTIQUES DES DEUX PROTOTYPES D'EPURATION PAR LAVAGE A L'EAU SOUS PRESSION.....	99
TABLEAU 2.2 : PROPRIETES DES GARNISSAGES : ANNEAUX PALL ET RSR® .....	104
TABLEAU 2.3 : MATERIEL DE CIRCULATION DES FLUIDES.....	105
TABLEAU 2.4 : MATERIEL D'AUTOMATISATION .....	105
TABLEAU 2.5 : CAPTEURS ET COMPTEURS EN LIGNE .....	105
TABLEAU 2.6 : CALIBRATION DES COMPTEURS DE GAZ GURTNER G16 ET G25.....	106
TABLEAU 2.7 : ANALYSEURS INFRAROUGE D'ANALYSE DES GAZ .....	107
TABLEAU 2.8 : CARACTERISTIQUES DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE DIONEX.....	122
TABLEAU 2.9 : FACTEURS DE COMPRESSIBILITE DU MELANGE CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ET DU CO <sub>2</sub> PUR A DIFFERENTES PRESSION (LOGICIEL PROSIM®) .....	130
TABLEAU 2.10 : VALEURS TYPE D'UNE EXPERIENCE ET SOURCES D'INCERTITUDES DU SATUROMETRIX.....	132
TABLEAU 2.11 : VALEUR DU NOMBRE DE MOLES DE CO <sub>2</sub> TRANSFEREES ET DE L'INCERTITUDE-TYPE (SATUROMETRIX) .....	132
TABLEAU 2.12 : VALEUR DE LA CONSTANCE DE HENRY POUR LE CO <sub>2</sub> ET DE L'INCERTITUDE-TYPE (SATUROMETRIX) ...	133
TABLEAU 2.13 : PARAMETRES A SPECIFIER POUR UN DIMENSIONNMENT HUT/NUT AMELIORE .....	142
TABLEAU 2.14 : FONCTIONNEMENT DES COLONNES DU PSA EN PARALLELE.....	147
TABLEAU 3.1 : PARAMETRES MESURES PENDANT L'ESSAI 1 D'EQUILIBRE GAZ/LIQUIDE, A 292K, AVEC DU BIOGAZ ET DE L'EAU PURE. ....	156
TABLEAU 3.2 : CONSTANTES DE HENRY OBTENUES AVEC LE SATUROMETRIX, EAU ULTRA PURE .....	157
TABLEAU 3.3 : CONSTANTES DE HENRY OBTENUES AVEC LE SATUROMETRIX, EAU DU ROBINET.....	158
TABLEAU 3.4 : CONSTANTES DE HENRY OBTENUES AVEC LE SATUROMETRIX, EAU DU PROCEDURE AVEC RECYCLAGE .....	159
TABLEAU 3.5 : RECAPITULATIF DES CONSTANTES OBTENUES DANS LE CAS D'UN MELANGE DE BIOGAZ AVEC TROIS TYPES D'EAU : EAU PURE, EAU DU ROBINET, EAU ISSUE DU RECYCLAGE .....	159
TABLEAU 3.6 : MESURES EXPERIMENTALES EN REGIME PERMANENT 2014-2015 SUR LE GARNISSAGE RSR® ET AVEC LA BUSE D'ASPERSION SIMPLE .....	162



TABLEAU 3.7: MESURES EXPERIMENTALES EN REGIME PERMANENT 2014-2015 AVEC DIFFERENTS GARNISSAGES ET ASPERSEURS .....	163
TABLEAU 3.8 : ERREUR MOYENNE, MIN ET MAX DU MODELE PREDICTIF POUR $E_{CO_2}$ ET $R_{CH_4}$ .....	179
TABLEAU 3.9 : RESULTAT D'ANALYSE DES SULFURES DISSOUS PAR LA METHODE CLINE .....	181
TABLEAU 3.10 : ANALYSES DU SULFURE DE DIHYDROGENE EN PHASE GAZ SELON LE POINT DE PIQUAGE .....	182
TABLEAU 3.11 : RESULTAT D'ANALYSE DE TROIS TYPES D'EAU (ULTRA PURE, ROBINET, PROCEDE) REALISEES PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE .....	184
TABLEAU 3.12 : DIAMETRES DE PIED DE COLONNE ET DIAMETRES MAXIMAUX DE BULLES ENTRAINEES.....	190
TABLEAU 3.13 : VALEURS DES CONSTANTES DE HENRY OBTENUES AVEC LE SATUROMETRIX .....	198
TABLEAU 3.14 : VALEURS EXPERIMENTALES DE LA PSEUDO-CONSTANTE DE HENRY AUX POINTS OU LA PRESSION PARTIELLE DE CHAQUE GAZ EST LA PLUS ELEVEE (TETE DE COLONNE POUR LE $CH_4$ , PIED DE COLONNE POUR LE $CO_2$ ) ET POUR UN DEBIT LIQUIDE DE $10 M^3/H$ .....	199
TABLEAU 3.15 : VALEURS EXPERIMENTALES DE LA PSEUDO-CONSTANTE DE HENRY AUX POINTS OU LA PRESSION PARTIELLE DE CHAQUE GAZ EST LA PLUS ELEVEE (TETE DE COLONNE POUR LE $CH_4$ , PIED DE COLONNE POUR LE $CO_2$ ) ET POUR UN DEBIT LIQUIDE DE $5 M^3/H$ .....	199
TABLEAU 3.16 : PARAMETRES D'ENTREE DU MODELE HUT/NUT AMELIORE .....	201
TABLEAU 3.17 : PARAMETRES ET RESULTATS ASSOCIES A DIFFERENTS POINTS DE FONCTIONNEMENT DE L'EPUROGAS .	202
TABLEAU 3.18 : RESULTATS DE LA MODELISATION HUT/NUT AMELIOREE.....	202
TABLEAU 3.19 : COMPARAISON DE LA MODELISATION HUT/NUT AMELIOREE AUX VALEURS EXPERIMENTALES.....	203
TABLEAU 3.20 : REGLAGES DES TEMPORISATIONS DU PSA EXPRIMEES EN SECONDE POUR UN FONCTIONNEMENT AUTONOME.....	210
TABLEAU 3.21 : RESUME DES QUALITES DES GAZ DE PURGES DU PSA.....	214
TABLEAU 3.22 : TEMPORISATIONS DU PSA COUPLE A L'EPUROGAS .....	218
TABLEAU 3.23 : VARIATIONS D'ENERGIE LIEES A L'OPERATION DE L'EPUROGAS .....	221
TABLEAU 3.24 : RESUME DES PUISSANCES CONSOMMEES PAR LES EQUIPEMENTS ET LES PROCEDES.....	222
TABLEAU 3.25 : TABLEAU COMPARATIF DES SYSTEMES D'EPURATION MIS EN ŒUVRE SUR SITE. ....	224
TABLEAU 4.1 : BESOINS MATERIELS ET TRANSPORT AFFILIES .....	231
TABLEAU 4.2 : BESOINS MATERIELS – COMPLEMENTS DU SCENARIO ALTERNATIF .....	232
TABLEAU 4.3 : INVENTAIRE DES MATERIAUX UTILISES DANS LE CAS DE REFERENCE PSA .....	234
TABLEAU 4.4 : INVENTAIRE DES MATERIAUX OBTENU SUR LA TECHNOLOGIE EPUROGAS + PSA.....	234
TABLEAU 4.5 : INVENTAIRE DES FLUX MATIERE OBTENUS SUR LE BIOGAZ BRUT ET EPURE EPUROGAS.....	235
TABLEAU 4.6 : INVENTAIRE DES MATERIAUX OBTENU SUR LA TECHNOLOGIE DE METHANISATION ET DE CODIGESTION DE DECHETS AGRO-INDUSTRIELS.....	236
TABLEAU 4.7 : SCENARIO ECONOMIQUE 1 - AMELIORATION DE LA COGENERATION.....	239
TABLEAU 4.8 SCENARIO ECONOMIQUE 2 - COGENERATION AMELIOREE ET CARBURATION VEHICULE .....	241
TABLEAU 4.9 : SCENARIO ECONOMIQUE 3 – COGENERATION, CARBURANT VEHICULE ET $CO_2$ .....	242
TABLEAU A4.0.1: PARAMETRES DE TRANSFERT CALCULES AU SEIN DU MELANGEUR STATIQUE.....	289
TABLEAU A4.0.2 : PARAMETRES DE TRANSFERT CALCULES AU SEIN DU TUYAU DE 25 M .....	291

---

TABLEAU A7.0.1 : VALEURS EXPERIMENTALES ET FRACTION MOLAIRES DE VAPEUR CALCULEES A SATURATION .....	297
TABLEAU A8.0.1 : CONDITIONS EXPERIMENTALES UTILISEES POUR LE CALCUL .....	303
TABLEAU A9.0.1 : PARAMETRES DU MODELE PREDICTIF POUR $E_{CO_2}$ .....	307
TABLEAU A9.0.2 : PARAMETRES DU MODELE PREDICTIF POUR $R_{CH_4}$ .....	307
TABLEAU B2.0.1 : PHASES REGLABLES SUR L'ECRAN DE L'AUTOMATE, VARIABLES POUR L'EPURATION D'UN GAZ PRE-EPURE .....	309
TABLEAU C1.0.1 : REACTIFS ET FACTEURS DE DILUTION SUGGERES POUR LA DETERMINATION DES SULFURES DISSOUS DANS L'EAU PAR METHODE SPECTROPHOTOMETRIQUE (CLINE, 1969) .....	311



## TABLE DES EQUATIONS

ÉQUATION 1.1 .....	59
ÉQUATION 1.2 .....	65
ÉQUATION 1.3 .....	67
ÉQUATION 1.4 .....	67
ÉQUATION 1.5 .....	67
ÉQUATION 1.6 .....	67
ÉQUATION 1.7 .....	68
ÉQUATION 1.8 .....	68
ÉQUATION 1.9 .....	68
ÉQUATION 1.10 .....	68
ÉQUATION 1.11 .....	68
ÉQUATION 1.12 .....	68
ÉQUATION 1.13 .....	69
ÉQUATION 1.14 .....	69
ÉQUATION 1.15 .....	70
ÉQUATION 1.16 .....	70
ÉQUATION 1.17 .....	70
ÉQUATION 1.18 : EXPRESSION DES COORDONNEES REDUITES SELON LES INERTES .....	71
ÉQUATION 1.19 .....	71
ÉQUATION 1.20 .....	71
ÉQUATION 1.21 .....	75
ÉQUATION 1.22 .....	75
ÉQUATION 1.23 .....	75
ÉQUATION 1.24 .....	75
ÉQUATION 1.25 .....	76
ÉQUATION 1.26 .....	76
ÉQUATION 1.27 .....	76
ÉQUATION 1.28 .....	76
ÉQUATION 1.29 .....	76
ÉQUATION 1.30 .....	77
ÉQUATION 1.31 .....	77
ÉQUATION 1.32 .....	77
ÉQUATION 1.33 .....	77
ÉQUATION 1.34 .....	77
ÉQUATION 1.35 .....	77
ÉQUATION 1.36 .....	77

ÉQUATION 1.37 .....	77
ÉQUATION 1.38 .....	78
ÉQUATION 1.39 .....	78
ÉQUATION 1.40 .....	78
ÉQUATION 1.41 .....	78
ÉQUATION 1.42 .....	81
ÉQUATION 1.43 .....	82
ÉQUATION 1.44 .....	84
ÉQUATION 1.45 .....	84
ÉQUATION 1.46 .....	84
ÉQUATION 1.47 .....	84
ÉQUATION 1.48 .....	84
ÉQUATION 1.49 .....	84
ÉQUATION 1.50 .....	84
ÉQUATION 1.51 .....	85
ÉQUATION 1.52 .....	85
ÉQUATION 1.53 .....	91
ÉQUATION 1.54 .....	91
ÉQUATION 1.55 .....	91
ÉQUATION 2.1 .....	106
ÉQUATION 2.2 : FORMULE DE L'EFFICACITE D'ABSORPTION DU CO <sub>2</sub> .....	119
ÉQUATION 2.3 : FORMULE DU RENDEMENT EN CH <sub>4</sub> .....	119
ÉQUATION 2.4 .....	120
ÉQUATION 2.5 .....	120
ÉQUATION 2.6 .....	122
ÉQUATION 2.7 : EQUATION D'ETAT POUR EVALUER LE TRANSFERT DE MASSE VERS LE LIQUIDE .....	130
ÉQUATION 2.8 .....	133
ÉQUATION 2.9 .....	136
ÉQUATION 2.10 .....	136
ÉQUATION 2.11 .....	136
ÉQUATION 2.12 .....	136
ÉQUATION 2.13 .....	136
ÉQUATION 2.14 .....	137
ÉQUATION 2.15 .....	137
ÉQUATION 2.16 .....	137
ÉQUATION 2.17 .....	137
ÉQUATION 2.18 .....	137
ÉQUATION 2.19 .....	137

---

ÉQUATION 2.20 .....	137
ÉQUATION 2.21 .....	138
ÉQUATION 2.22 .....	138
ÉQUATION 2.23 .....	139
ÉQUATION 2.24 .....	139
ÉQUATION 2.25 .....	139
ÉQUATION 2.26 .....	139
ÉQUATION 2.27 .....	139
ÉQUATION 2.28 .....	140
ÉQUATION 2.29 .....	140
ÉQUATION 2.30 .....	140
ÉQUATION 2.31 .....	140
ÉQUATION 2.32 .....	140
ÉQUATION 2.33 .....	141
ÉQUATION 2.34 .....	141
ÉQUATION 2.35 .....	141
ÉQUATION 2.36 .....	141
ÉQUATION 2.37 .....	141
ÉQUATION 2.38 .....	141
ÉQUATION 2.39 .....	142
ÉQUATION 2.40 .....	143
ÉQUATION 2.41 .....	143
ÉQUATION 2.42 : FORMULE DE LA PUISSANCE P1 CONSOMMEE PAR UN MOTEUR TRIPHASE .....	149
ÉQUATION 3.1 .....	171
ÉQUATION 3.2 .....	173
ÉQUATION 3.3 .....	179
ÉQUATION 3.4 .....	179
ÉQUATION 3.5 : DEBIT MASSIQUE D'H <sub>2</sub> S.....	182
ÉQUATION 3.6 .....	198
ÉQUATION 3.7 .....	203
ÉQUATION 3.8 .....	204
ÉQUATION A4.0.1 .....	287
ÉQUATION A4.0.2 .....	287
ÉQUATION A4.0.3 .....	287
ÉQUATION A4.0.4 .....	287
ÉQUATION A4.0.5 .....	288
ÉQUATION A4.0.6 .....	288
ÉQUATION A4.0.7 .....	288

ÉQUATION A4.0.8.....	288
ÉQUATION A4.0.9.....	288
ÉQUATION A4.0.10.....	288
ÉQUATION A4.0.11.....	289
ÉQUATION A4.0.12.....	290
ÉQUATION A4.0.13.....	290
ÉQUATION A4.0.14.....	290
ÉQUATION A4.0.15.....	290
ÉQUATION A4.0.16.....	290
ÉQUATION A4.0.17.....	291
ÉQUATION A5.0.1.....	293
ÉQUATION A5.0.2.....	294
ÉQUATION A5.0.3.....	294
ÉQUATION A5.0.4.....	294
ÉQUATION A5.0.5.....	294
ÉQUATION A5.0.6.....	295
ÉQUATION A7.0.1.....	298
ÉQUATION A7.0.2.....	298
ÉQUATION A7.0.3.....	298
ÉQUATION A7.0.4.....	298
ÉQUATION A7.0.5.....	299
ÉQUATION A7.0.6.....	299
ÉQUATION A7.0.7.....	300
ÉQUATION A7.0.8.....	301
ÉQUATION A8.0.1.....	302
ÉQUATION A8.0.2.....	302
ÉQUATION A9.0.1.....	305
ÉQUATION A9.0.2.....	306
ÉQUATION A9.0.3.....	306

## TABLE DES ACRONYMES

Acronyme	Signification
ACV	Analyse de Cycle de Vie
AGV	Acide Gras Volatil
AMP	2-amino-2-methyl-1-propanol
COVs	Composés Organiques Volatiles
DEA	Diéthanolamine
DIPA	Diisopropylamine
DPD	N,N dimethyl p-phenylenediamine
GES	Gaz à Effet de Serre
GNL	Gaz Naturel Liquéfié
GNV	Gaz Naturel Véhicule
GUM	<i>Guide to the expression of Uncertainty in Measurements</i>
HPLC	Chromatographie Liquide à Haute Performance
HUT	Hauteur d'Unité de transfert
IHM	Interface Homme Machine
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IR	Infra-Rouge
ISDND	Installation de Stockage des Déchets non Dangereux
MDEA	N-méthyl-diéthanolamine
MEA	Ethanolamine
MS	Matière Sèche
MSA	Eluant de chromatographie : Acide méthanesulfonique
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NUT	Nombre d'Unité de transfert
N	Normaux (référence IUPAC, T=293,15K, P=1.10 <sup>5</sup> Pa)
PE	Polyéthylène
PN	Pression Nominale
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
PVC	<i>Poly (Vinyl Chloride)</i>
PZ	Piperazine
RSR	Raschig Super Ring
SGC	<i>Svenskt Gastekniskt Center</i> (Centre Technique du Gaz de Suède)
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
UV	Ultra-Violet





## TABLE DES SYMBOLES

Symbole	Unité	Signification
LETTRES LATINES		
(P/M)	W.kg <sup>-1</sup>	Puissance dissipée par masse de fluide dans le mélangeur statique
$\dot{m}$	kg.s <sup>-1</sup>	Débit massique
$\dot{n}$	mol.s <sup>-1</sup>	Débit molaire
a	m <sup>2</sup> .m <sup>-3</sup>	Aire inter-faciale du garnissage
A	---	Facteur d'absorption
A	---	Paramètre de Holder
a <sub>i</sub>	mol/mol	Activité d'un composé
B	---	Paramètre de Holder
C	mol.L <sup>-1</sup>	Concentration molaire
C <sub>D</sub>	---	Coefficient de traînée
c <sub>p</sub>	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	Capacité calorifique massique
d	m	Diamètre
D <sub>A(-B)</sub>	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	Coefficient de diffusion de A dans B (ou de A dans A)
d <sub>bs</sub>	m	Diamètre de bulle de Sauter (diamètre limite avant rupture)
E	---	Efficacité
E <sub>app</sub>	%	Efficacité d'absorption constatée dans le cas où deux gaz absorbent
E <sub>C</sub>	J	Energie cinétique
E <sub>P</sub>	J	Energie potentielle
E <sub>R</sub>	%	Efficacité de recyclage
E <sub>T</sub>	J	Energie totale
E <sub>théo</sub>	%	Efficacité d'absorption exprimée dans le cas où un seul gaz absorbe
F	---	Facteur de garnissage
f	bar	Fugacité
f <sub>int</sub>	---	Coefficient de frottement interfacial
f <sub>p</sub>	N	Force de frottement aux parois du mélangeur statique
G	mol.s <sup>-1</sup>	Débit molaire
g	m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> .s <sup>-2</sup>	Constante gravitationnelle
G <sub>M</sub>	kg.s <sup>-1</sup>	Débit massique
H,h	J.mol <sup>-1</sup>	Enthalpies
H <sub>i</sub>	Pa	Constante de Henry du composé i
h <sub>L</sub>	m	Hauteur de film liquide
I	mol/m <sup>3</sup>	Force ionique
I <sub>elec</sub>	Ampères	Intensité de la pince ampère-métrique
k	m.s <sup>-1</sup>	Coefficient de transfert local
K	mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	Constante d'équilibre
k <sup>o</sup>	mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	Coefficient de transfert local

Symbole	Unité	Signification
$K_a$	---	Constante d'acidité
$K_G$	$m.s^{-1}$	Coefficient global côté gaz
$K_H$	$mol.kg^{-1}.bar^{-1}$	Constante de Henry
$K_L$	$m.s^{-1}$	Coefficient de transfert côté liquide
$K_{La}$	$s^{-1}$	Coefficient de transfert de matière volumique
$L$	$mol.s^{-1}$	Débit molaire
$L_M$	$kg.s^{-1}$	Débit massique
$L_{SM}$	m	Longueur du mélangeur statique
$L_T$	m	Longueur du tuyau de désorption
$m$	---	Constante de partage
$M$	$g.mol^{-1}$	Masse molaire
$n$	Mol	Nombre de moles
$P$	Pa	Pression
$P_{elec}$	W	Puissance électrique
$P_F$	---	Facteur de Poynting
$pK_a$	---	$-\log(K_a)$
$Q$	$m^3.h^{-1}$	Débit volumique
$r$	m	Rayon
$R$	$m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}.mol^{-1}$	Constante des gaz parfaits
$R_{CH_4}$	%	Rendement de récupération de $CH_4$
$S_T$	$m^2$	Surface de contact entre le liquide et le gaz dans le tuyau de désorption
$T$	K ou °C	Température
$U$	$m.s^{-1}$	Vitesse
$u_c$	---	Incertitude type
$U_{interne}$	J	Energie interne
$V$	$m^3$	Volume
$V_{elec}$	Volts	Tension de réseau
$x$	$mol.mol^{-1}$	Fraction molaire liquide
$X$	$mol.mol^{-1}$	Fraction molaire selon les inertes
$X_{Lob}$	---	Coordonnée de Lobo
$y$	$mol.mol^{-1}$	Fraction molaire gaz
$Y$	$mol.mol^{-1}$	Fraction molaire selon les inertes
$Y_{SAW}$	---	Coordonnée de Sawitowski
$Z$	---	Facteur de compressibilité
$Z_C$	m	Hauteur de colonne
$Z_i$	---	Nombre de charges électroniques
LETTRES GRECQUES		
$\alpha$	rad	Pente de la droite opératoire
$\alpha_{SM}$	---	Fraction vide du volume du mélangeur statique, non occupé par les éléments fixes
$\delta$	m	Epaisseur de film
$\Delta$	---	Opérateur différentiel
$\varepsilon$	---	Porosité ou taux de gaz
$\Delta_{dis}$	$J.mol^{-1}$	Enthalpie de dissolution
$\Delta_{vap}$	$J.mol^{-1}$	Enthalpie de vaporisation

---

<b>Symbole</b>	<b>Unité</b>	<b>Signification</b>
$\mu$	$\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$	Viscosité cinématique
$\mu_i$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Potentiel chimique d'un composé
$\pi$	---	3,1416
$\rho$	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Masse volumique
$\sigma$	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	Tension de surface
$\tau_{\text{int}}$	Pa	Contrainte de cisaillement interfaciale
$\gamma_i$	---	Coefficient d'activité
$\varphi$	---	Coefficient de fugacité
$\varphi_{\text{elec}}$	rad	Déphasage tension/courant, en triphasé
$\Omega$	$\text{m}^2$	Section de colonne



## TABLE DES INDICES ET EXPOSANTS

Indices		Exposants	
0	Etat de référence	*	Equilibre
abs	Absorption	crit	Critique
app	Apparent	sat	Saturation
C	Colonne	vap	Vapeur
des	Désorption	liq	Liquide
e	Entrée		
eng	A l'engorgement		
eq	Equilibre		
g	Garnissage		
G	Gaz		
eau, H <sub>2</sub> O	Eau		
i	En référence au composé i		
inert	Inerte		
L	Liquide		
mod	Modèle		
op	Opérateur		
p	En référence à la particule <i>P</i>		
R	Réservoir		
s	Sortie		
sig	Sigmoïde		
sim	Simplifié		
théo	Théorique		
trans	Transféré		
SM	Mélangeur statique		
ML	Moyenne logarithmique		
Tube	Tuyau de 25 m de désorption		
Int	Interface		
Lim	Limite		
Bulles	Relatif aux bulles		



## NOMBRES ADIMENSIONNELS

Nombre	Nom	Expression utilisée
Ga	Nombre de Galilée	$Ga_L = \frac{\rho_L^2 \cdot g \cdot d_p^3}{\mu_L^2}$
Ha	Nombre de Hatta	$Ha = \delta_L \sqrt{\frac{k_r C_{CO_2}}{D_{CO_2/eau}}}$
Re	Nombre de Reynolds	$Re_L = \frac{\rho_L \cdot U_L \cdot d_p}{\mu_L}$
Sc	Nombre de Schmidt	$Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L}$
Sh	Nombre de Sherwood	$Sh_G = \frac{k_G \cdot d_p}{D_G}$
We	Nombre de Weber	$We_L = \frac{L_M^2 \cdot d_p}{\rho_L \cdot \sigma_L}$





## Introduction

Une des étapes fondamentales de l'évolution de l'Homme fut la découverte et l'utilisation du feu comme source d'énergie. L'homme augmenta ainsi son bien-être et sa capacité à survivre. Le bois était alors l'unique ressource, l'histoire nous enseigne qu'il en fut ainsi pendant des millénaires. Or la déforestation, une des premières ruptures de stock en matière de ressources énergétiques, fut en grande partie à l'origine du déclin de la civilisation de l'île de Pâques, les Mahoi.

Peut-être était-ce cela qui attendait l'humanité entière, mais ce serait sans compter que d'autres découvertes jalonnaient le devenir de l'humanité.

La civilisation occidentale a été la première à accéder à une nouvelle source d'énergie abondante : le charbon. Si cette ressource était plus dure à obtenir, sa densité énergétique élevée justifiait son extraction. Citer les conditions déplorables pour les travailleurs des mines de l'époque montre à quel point l'Homme a enduré de rudes épreuves pour assouvir ses besoins énergétiques. Les techniques de prospection s'améliorèrent puis les ressources énergétiques majeures qui sont encore les nôtres aujourd'hui furent découvertes : le pétrole et le gaz.

Charbon, pétrole et gaz sont présents depuis des millions d'années dans le sous-sol sous forme fossile. Leur énergie est issue d'une seule et même source : le carbone qui forme le vivant. Plantes, animaux, algues, toute la faune et la flore qui existent sur notre planète sont constitués majoritairement de carbone. Cette vie en ordre apparent a eu besoin d'une source d'énergie abondante pour se créer à partir des molécules désordonnées de l'atmosphère et de la lithosphère : le soleil. C'est en fouillant son sous-sol que l'humanité accède au XIXème siècle à un stock de quelques millions d'années d'énergie solaire.

Seulement voilà, depuis 1970, certains climatologues prédisent que la mésaventure de l'île de Pâques semble nous rattraper à l'échelle planétaire et à la vitesse de notre développement. En effet, l'extraction du carbone fossile conduit majoritairement à sa combustion puis à son émission sous forme de gaz carbonique (CO<sub>2</sub>). Dans l'atmosphère où il s'accumule, il induit un effet de serre qui provoque une augmentation majeure de la température de la terre, des océans à l'atmosphère. Les rapports du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) se succèdent en avertissant les décideurs

et les citoyens des nombreux impacts du réchauffement climatique sur la vie terrestre. Puisque les ressources fossiles sont toujours accessibles, l'appétit énergétique de la civilisation n'aurait visiblement de limite que sa propre destruction.

En 2015, l'Homme parvient peut être à un nouveau rebondissement dans son histoire. Les sociétés humaines n'ont jamais été aussi informées et connectées qu'aujourd'hui, grâce au développement des moyens de communication. La conscience du phénomène de réchauffement et de ces impacts a diffusé dans toutes les sphères sociales. Lors de la COP21, sommet politique mondial portant sur le changement climatique, un accord international visant à limiter les émissions de gaz à effet de serre a été ratifié. Les termes exacts et les promesses sont, selon les climatologues et certaines ONG, encore largement insuffisantes. En dépit de cela, l'humanité a vraiment commencé une transition à laquelle elle ne peut échouer sans dommages. Heureusement, en 2015 aussi, les solutions avancent. L'éolien, le solaire thermique et photovoltaïque et les énergies hydrauliques et marines sont en plein développement technologique.

Parmi les sciences qui rendent concevable une société post-fossile **le génie des procédés** a un rôle majeur. Par définition le génie des procédés rassemble les connaissances thermodynamiques de la matière puis rationalise les flux de matière et d'énergie dans un objectif de production ou de contrôle donné. Le génie des procédés se retrouve impliqué dans les technologies de production du pétrole et du gaz, dans la chimie, dans l'agro-alimentaire... Un des points clefs de la recherche de ces dernières années en génie des procédés était directement lié à la lutte contre l'émission de CO<sub>2</sub>. De nombreux travaux ont été consacrés à la capture du dioxyde de carbone dans le cadre des usines, grosses consommatrices de gaz naturel pour leur énergie, ou dans le cadre des unités de production d'électricité à partir des ressources fossiles. Il serait malgré tout plus judicieux de mettre en œuvre un moyen simple de réduire les émissions de gaz à effet de serre en se passant des énergies fossiles. Or une solution alternative existe : **la méthanisation**.

Dans ce procédé, les déchets organiques peuvent être transformés en un biogaz qui contient jusqu'à 60 % de méthane. Lors de sa combustion, la quantité de CO<sub>2</sub> contenu dans l'atmosphère n'augmente pratiquement pas au cours du temps grâce à l'origine non fossile du carbone qui compose les déchets.

La méthanisation peut être adaptée à l'agriculture/élevage dans une logique d'intégration économique. Les déchets de la ferme produisent du biogaz et du fertilisant en se dégradant. Bien que rentable, la technique de valorisation du biogaz par cogénération

(combustion et production d'électricité et de chaleur) apporte une assez faible valeur au biogaz. Il serait plus judicieux de séparer les gaz qui le compose majoritairement, le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub>. Le méthane purifié par exemple, offrirait comme carburant une mobilité rurale résiliente et écologique. Dans le monde rural, il s'agit aussi d'ouvrir la voie vers de nouvelles technologies comme les piles à combustibles, l'utilisation du CO<sub>2</sub> comme solvant apolaire non polluant ou la culture d'algues.

Les travaux de thèse sont présentés selon un plan traditionnel : le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique, le second aux matériels utilisés et aux méthodes mises en œuvre et le troisième expose les résultats expérimentaux. Cependant la démarche expérimentale globale peut se décrire de manière presque chronologique afin d'éclairer l'imbrication des problématiques qui furent élucidées.

Après avoir réalisé une bibliographie sur l'état de l'art en matière de méthanisation agricole, puis sur les compositions des biogaz agricoles, il fut possible de comparer les technologies existantes pour la séparation des composés gazeux. Les spécificités d'une technologie adaptée au monde rural furent alors prises en compte dans leur ensemble et la technique de lavage à l'eau sous pression fut retenue parce qu'elle répond à plusieurs aspects dont notamment un coût assez bas, une robustesse opératoire et une frugalité d'utilisation des matériaux.

L'objectif premier de tout type de procédé séparatif est d'atteindre une efficacité de séparation, c'est-à-dire une pureté de produit. En premier lieu, le dimensionnement théorique du prototype a été réalisé dans un cas simplifié d'absorption d'un seul gaz à contre-courant. Sur cette base, la construction et l'étude d'un procédé pilote a mis en évidence certains dysfonctionnements. Ceux-ci ont déterminés les axes des travaux de recherche sur ce procédé : le problème le plus notable était que l'extraction du solvant entraînait avec lui du biogaz empêchant un rendement énergétique élevé pour le traitement d'un Nm<sup>3</sup> de biogaz. La réduction des pertes de méthane liées au procédé est une avancée écologique et économique importante.

Une vaste partie de ces travaux concerne la réalisation concrète et l'étude expérimentale du procédé semi-industriel en conditions réelles sur une installation de méthanisation agricole. Outre l'automatisation du système, certaines optimisations ont été tentées et étudiées expérimentalement grâce à des méthodes statistiques.

L'analyse des gaz sur site est un outil de caractérisation des compositions du gaz qui permet de déterminer des efficacités d'absorption du dioxyde de carbone et des rendements de récupération du méthane. Grâce à ces travaux de terrain, un modèle de

dimensionnement théorique original est proposé prenant en compte un recyclage de solvant et l'absorption simultanée de deux gaz. Des analyses de l'eau du procédé apportent des informations épuratoires supplémentaires sur le soufre et l'activité de l'eau utilisée.

Cette étude a également permis l'évaluation d'une méthode de désorption innovante utilisant un mélangeur statique. Le modèle de dimensionnement amélioré sert alors de comparaison pour déterminer l'efficacité de la technique de désorption du mélangeur et offrir des perspectives de dimensionnement prometteuses.

Dans un souci de cohérence des travaux avec les attentes de la société, un procédé d'adsorption du CO<sub>2</sub> de type *Pressure Swing Adsorption* (PSA) intégré à une compression à haute pression est développé pour démontrer l'utilisation du méthane à des fins de carburant.

En complément certains outils pratiques permettant l'évaluation des impacts majeurs du procédé sur l'environnement et l'humain sont présentés et utilisés. L'Analyse de Cycle de Vie (ACV) nous apporte la possibilité de réaliser des choix technologiques et de proposer à la société une orientation raisonnée. Avec l'ACV, l'étude économique et un scénario d'intégration du procédé à l'échelle rurale sont l'ouverture finale du chapitre 4 – discussion.

Il faut garder à l'esprit en lisant ces travaux qu'ils résultent d'innovations plutôt frugales, en coopération avec le milieu agricole et les professionnels de la méthanisation, dans l'objectif de réaliser un procédé industrialisable. C'est en effet la démarche et la spécificité de ce travail de thèse : une confrontation de la théorie aux conditions « *in vivo* » qui, grâce à l'intervention du laboratoire de recherche, ses moyens techniques, théoriques et analytiques, a pu apporter quantité d'informations, d'innovations et de résultats.

# Chapitre 1. Contexte et étude bibliographique

## 1.1. La méthanisation et l'agriculture

### *Une filière de traitement des résidus agricoles à valeur ajoutée*

Dans cette première partie bibliographique est présenté l'aspect technique de la production de biogaz à partir de sources de matière organiques fermentescibles. Cette présentation se concentre sur les déchets issus uniquement d'activités principales liées à une exploitation agricole moyenne en France. Il est impossible, de par la pluralité des activités agricoles, de ne donner qu'une échelle technologique ainsi qu'un seul déchet type. Cependant on retiendra qu'il existe des critères pratiques (technologiques et économiques) qui ont amené la prédominance de techniques sur le territoire.

### **1.1.1. Les conditions anaérobies et les bactéries de la méthanogenèse**

Envisager la méthanisation comme solution de transformation des déchets nécessite la compréhension du phénomène naturel combinant activité biologique, transferts et équilibres réactionnels ou thermodynamiques.

L'activité méthanogène existe naturellement dans notre environnement. Les marais et marécages sont le théâtre d'une production de méthane obtenue par la dégradation de matière organique déposée par sédimentation. La vache, mammifère ruminant, émet des gaz à effet de serre et principalement du méthane. Elle possède quatre poches gastriques organisées en série lui servant d'estomac qui réalisent deux étapes de la méthanisation.

Le fond du marécage tout comme le second estomac de la vache, sont des milieux dits anaérobies. Issue de *ana-* « à l'inverse de » et *-aérobie* « en présence d'air », cette condition première peut être étendue à anoxie, c'est-à-dire sans oxygène. L'absence d'oxygène empêchant le développement des bactéries aérobies qui agissent dans le processus de compostage devient une niche écologique propice à une population adaptée au milieu anoxie (Moletta, 2011).

Il ne peut y avoir de méthanisation sans les étapes et les bactéries suivantes :

- Rupture enzymatique des grandes molécules de sucres complexes (substrat initial) par les bactéries dites hydrolytiques. Ce phénomène est accéléré par l'ajout d'une agitation mécanique.
- Conversion des sucres simples solubilisés en produits intermédiaires par les bactéries hydrolytiques et fermentaires – sont produits des alcools, des acides organiques, des Acides Gras Volatils (AGV) tels que l'acide acétique, du dihydrogène et du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>.

- Les bactéries acétogènes transforment alcools et acides organiques en acide acétique,  $H_2$  et  $CO_2$

A ce stade la majorité des substrats initiaux sont transformés en AGV,  $H_2$  et  $CO_2$ . Les molécules contenant de l'azote, du phosphore, et d'autres composés sous forme organique ont été réduits (au sens de leur entourage électronique) lors de l'action des bactéries qui trouvent ainsi une source d'énergie. Elles sont dites chimio-organotrophe. Deux populations microbiologiques importantes réalisent l'étape finale de méthanisation :

- Les AGV sont convertis en méthane et en  $CO_2$  par les bactéries méthanogènes - acétoclastiques.
- Les gaz dihydrogène et dioxyde de carbone sont convertis en méthane par les bactéries méthanogènes hydrogénotrophes.

Afin de compléter cette présentation de la population biologique intervenant en méthanisation, il est important de mentionner une dernière population de bactéries appelée sulfato-réductrice. Ces bactéries utilisent une partie du dihydrogène afin de réduire les sulfates organiques en hydrogène sulfuré,  $H_2S$ .

La figure 1.1 présente l'ensemble du métabolisme sous forme de graphique :

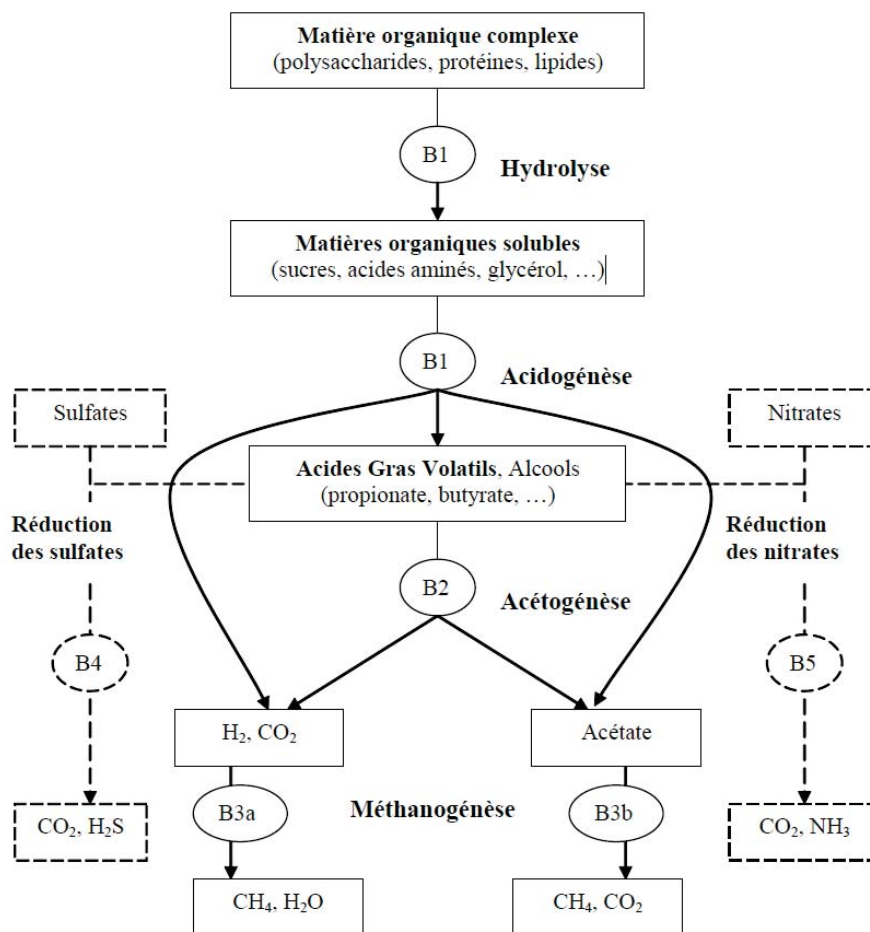


Figure 1.1 : Métabolisme bactériologique de la méthanogénèse (Duez, 2008)

L'action de ces bactéries doit être coordonnée. Elles forment un consortium propice à la méthanisation. Par exemple, une trop forte concentration de dihydrogène  $H_2$  inhibe l'activité des bactéries acétogènes, par accumulation de leur produit de réaction biologique dans le milieu. La baisse d'activité provoque une accumulation d'acides organiques (moins consommés), que produisent notamment les bactéries hydrolytiques. Le pH s'abaisse alors favorisant l'inactivité de l'ensemble des bactéries et provoquant l'arrêt total de la réaction biologique.

Ainsi qu'illustré par Lagrange en figure 1.2, il est important de mentionner que la réaction biologique est plus rapide si elle est réalisée à haute température, en conditions dites thermophiles (de 45 à 60°C) mais qu'elle fonctionne cependant à des températures moyennes (mésophiles) ou même froides (psychrophiles < 20°C). La proximité du substrat et des bactéries et les contraintes de cisaillement sur les composés solides initiaux sont aussi des facteurs importants qui impactent la vitesse de la réaction.



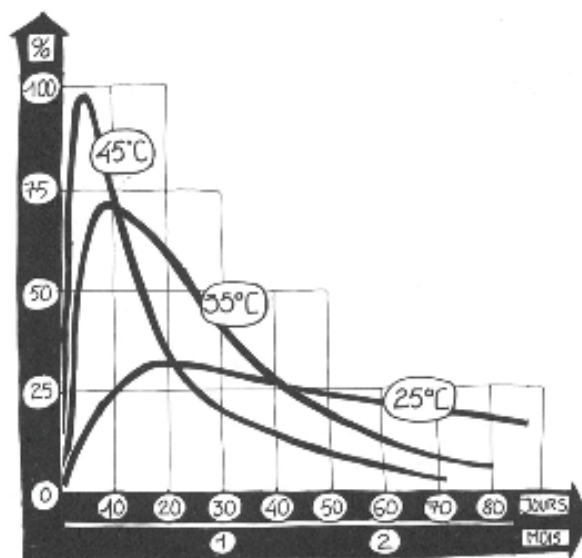


Figure 1.2 : Vitesse de dégradation à 25, 35 et 45 °C (Lagrange, 1979)

A l'échelle humaine, le biogaz est connu depuis des millénaires, car certains peuples asiatiques et les empires égyptiens en avaient acquis l'usage bien avant notre ère. A terme, le biogaz pourrait représenter 25% de l'énergie primaire (c'est-à-dire disponible dans la nature) consommée dans le monde. Il a été extrapolé qu'en 2020 cette énergie représenterait 20 % de la consommation en Europe (Holm-Nielsen *et al.*, 2009). Cette production globale viendra de différentes sources ponctuelles qui seront des installations de méthanisation agricole, des stations d'épuration des eaux usées domestiques et urbaines, des installations de stockage des déchets non dangereux et des installations territoriales gérées par des collectivités qui valoriseront ainsi toutes sources de déchets organiques.

### 1.1.2. Deux filières techniques usuelles pour la production du biogaz à partir de déchets agricoles

La matière première nécessaire à la production de biogaz se compose essentiellement des lisiers et des fumiers issus des activités où l'exploitation animale impose une gestion de leurs déjections. Le fumier (dit sec) de nature solide et le lisier liquide demandent deux techniques différentes plus favorables à leur digestion anaérobie.

**La voie « liquide » continue et infiniment mélangée** est la plus répandue car elle est la plus simple et la plus maîtrisée. Présentée en figure 1.3, cette technologie s'apparente à un bassin de traitement des eaux, agité, isolé par l'extérieur des parois, chauffé et couvert d'une bâche étanche aux gaz. Ces modifications d'un bassin de traitement des eaux conventionnel ont pour but d'assurer le maintien des conditions favorables au développement du consortium de bactéries méthanogènes. La définition de « voie liquide » implique que le digesteur contient une fraction de matière sèche (MS) inférieure à 5% soit une dilution importante des matières organiques

(Moletta, 2011).



**Figure 1.3 : Digesteur en voie liquide continue (Crédits photos : société Aria Energie – GAEC de Jammes (15))**

**La voie sèche discontinue** est une des techniques les plus adaptées aux résidus pailleux car elle met en œuvre un stockage de fumier dans plusieurs couloirs (comme présenté en figure 1.4), ou conteneurs, qui sont remplis et bâchés successivement pour assurer la condition anaérobie. Une alternance remplissage-vidange est nécessaire, comme pour la gestion du fumier par compostage. Cette alternance peut être réalisée par les machines-outils agricoles. Une aspersion d'eau en boucle fermée est nécessaire à la bonne marche de la dégradation. Deux techniques usuelles sont employées : l'immersion du fumier ou son aspersion. Le terme de voie sèche est utilisé pour un substrat dont la teneur en eau dépasse 30%. Une recirculation du liquide en commun à tous les stockages favorise un démarrage rapide du processus, en conférant un caractère continu à la phase liquide contenant des bactéries et des substrats dissous (Lagrange, 1979).



**Figure 1.4 : Digesteurs couloirs en voie sèche discontinue (Crédits photos : société Aria Energie – GAEC Val de Mory (89))**

Il existe des variantes technologiques qui peuvent s'appliquer dans certains cas aux digesteurs agricoles en voie liquide continue.

**La méthanisation à étape hydrolytique séparée** consiste à réaliser dans des conditions de haute température une hydrolyse du substrat amenant à la production de dihydrogène et d'AGV dissous. La seconde étape à plus faible température met en œuvre la production du biogaz. Cette technique reproduit en fait les deux premières poches gastriques séparée de la vache et serait plus efficace en matière de capacité de traitement et plus simple à gérer du fait de la séparation des étapes acides rapides par rapport à l'acétogénèse sensible au pH du milieu (Moletta, 2011).

**La méthanisation UASB sur lit de boues granulaires** correspond à une voie liquide mettant en œuvre une circulation du substrat dilué au sein d'un réacteur comprenant des particules de biofilms granulaires où se fixent les bactéries (Moletta, 2011). Cette technique de traitement est plus particulièrement adaptée à des déchets agricoles liquides comme par exemple des petits laits ou des jus de vinification.

La qualité du biogaz obtenu diffère selon la technique mise en œuvre. En effet, lors de l'intégration d'un déchet dans un digesteur, qu'il soit en voie « liquide » ou en voie « sèche », son processus de dégradation suit la cinétique des bactéries, ce qui implique une production de biogaz qui suit la courbe présentée en figure 1.2 représentative de l'activité des bactéries méthanogènes.

- Dans le cas d'un procédé continu, la qualité du biogaz reste constante puisque le milieu est infiniment mélangé ce qui en théorie indique que toutes les phases de production du biogaz par méthanogénèse sont présentes en même temps, et qu'il existe des substrats dans tous les états de dégradation.
- Dans le cas d'un procédé discontinu, la qualité du biogaz s'améliore dans le temps pour chaque stockage. Un mélange des biogaz issus des différents stockages permet de plus ou moins lisser la qualité du gaz mais n'aura pas pour effet une composition constante dans le temps.

### **1.1.3. Description qualitative du biogaz « agricole »**

D'après une étude sur les composés dans les différents biogaz existants (déchetteries, station d'épuration, fermes) la composition la plus stable dans le temps est celle du biogaz de ferme dont les concentrations en composés traces sont les plus faibles mis à part le benzène qui est cancérigène (Rasi *et al.*, 2007). Cette analyse réalisée par chromatographie phase gaz avec un catharomètre (ou détecteur de conductivité thermique) a mis en évidence la présence et la concentration des composés suivants :

- Des hydrocarbures aliphatiques et quelques hydrocarbures aromatiques comme le benzène et le toluène, ces composés présentant une concentration totale de 5 à 8 mg/m<sup>3</sup>.

- Des Composés Organiques Volatils (COVs) de 5 à 8 mg/m<sup>3</sup> et dérivés de silice pour des concentrations inférieures à 0,4 mg/m<sup>3</sup> ce qui s'approche de la limite de détection.

Ces composés sont présents mais en faible quantité, ils sont appelés composés-trace puisque leur concentration est de l'ordre du ppm. Toujours d'après ces mêmes auteurs, la composition du biogaz agricole peut se résumer majoritairement aux données du tableau 1.1:

Type de biogaz	CH <sub>4</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	N <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> S (ppm)	Benzène (mg.m <sup>-3</sup> )	Toluène (mg.m <sup>-3</sup> )
Agricole	55-58	37-38	<1	<1-2	32-169	0.7-1.3	0.2-0.7

Tableau 1.1 : Résultats de l'analyse du biogaz agricole (Rasi *et al.*, 2007)

L'INERIS a contribué à une meilleure connaissance du biogaz en demandant que la dangerosité de celui-ci soit évaluée. Dans un rapport d'étude publié en 2009 sur la composition du biogaz issu de la méthanisation agricole (Zdanevitch, 2009) l'évaluation de la concentration en H<sub>2</sub>S paraît plus réaliste car elle donne une fourchette de concentration comprise entre 200 et 5000 ppm. Ce rapport met aussi en évidence la possible présence d'ammoniac en concentration variant de 0,01 mg/m<sup>3</sup> à 74 mg/m<sup>3</sup>.

Le dihydrogène sulfuré H<sub>2</sub>S provoque des pollutions post-combustion (notamment les oxydes de soufre SO<sub>x</sub>) et de la corrosion en présence d'eau en formant de l'acide sulfurique. De plus ce gaz H<sub>2</sub>S est toxique et provoque une désactivation du nerf olfactif dès 200 ppm ce qui le rend dangereux et difficile à repérer. L'INRS impose une limite maximale d'exposition de 10 ppm pour les travailleurs. Son traitement doit être assuré par charbon actif ou par injection d'oxygène dans le digesteur, ce qui provoque son oxydation et précipitation dans le milieu (Ramos, 2014).

La présence de composés dérivés de silice a aussi été mise en évidence. Les composés majoritaires sont les siloxanes qui sont volatils. Ce sont des composés issus de nombreux produits d'utilisation courante (équipements électriques et électroniques, crèmes, produits de nettoyage et d'entretien, colles, polymères formant des emballages plastifiés et certains agents de textures). La température présente dans les digesteurs favorise leur concentration dans le biogaz (Ortega, 2009). Or, ces siloxanes peuvent fondre à haute température et s'agglomérer dangereusement sur les parois des cylindres des moteurs à combustion interne. Il est nécessaire de préciser à propos de ces sources de siloxanes que ces déchets domestiques et industriels ne devraient pas être présents dans les déchets organiques des méthaniseurs agricoles et par conséquent le biogaz « agricole » devrait être exempt de siloxanes.

Il faut garder à l'esprit que le biogaz agricole reste largement moins pollué en comparaison des biogaz issus de station d'épuration des eaux ou d'Installation de Stockage des Déchets Non Dangereux (ISDND) (Rasi *et al.*, 2007). Le produit gazeux obtenu est stable grâce à la stabilité des déchets dont le biogaz agricole provient. Cela en fait un bon candidat pour servir de carburant après épuration

Le biogaz produit s'accompagne d'une transformation de la matière brute initiale dont une large fraction n'est finalement pas volatilisée. Il reste donc en sortie de méthanisation un résidu solide qu'il faut aussi caractériser.

### **1.1.4. Caractérisation qualitative du résidu solide (digestat) pour l'agriculture**

Lors de la méthanisation, que ce soit en processus continu ou discontinu, la matière solide traitée dans un digesteur prend un nom générique, le digestat. Ce digestat doit être utilisé en agriculture avec le plus grand soin, tant pour sa valeur agronomique, que pour le danger environnemental qu'il peut représenter.

L'utilisation du digestat est légalement décrite selon les déchets qui ont été digérés (Besson, 2010). Il existe ainsi diverses méthodes de valorisation de ce dernier. Dans le cas de la méthanisation agricole, une étude appliquée uniquement aux déchets d'origine agricole et non domestique ou agro-alimentaire suffit à autoriser l'utilisation des digestats.

Voici les conclusions quant à la valeur agronomique d'un digestat « de ferme », dont les 5 kg de matières premières étudiées sont composées de 48% de lisier de cochon, 24% de sérum de lait, 14% de lisier de vache, 10% de maïs d'ensilage et de 4% de pailles de riz. Ces matières sont digérées à 37°C pendant 60 jours (Tambone *et al.*, 2010) :

- Conservation et concentration des amendements inorganiques comme le phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), le potassium ( $\text{K}_2\text{O}$ ) et les nitrates  $\text{NO}_3^-$ . De plus, l'azote organique est converti en ammoniacque et en ammonium selon l'équilibre qui relie ces composés au pH. L'ammonium est facilement nitrifiable dans les sols après épandage, un avantage agronomique certain, mais en contrepartie l'ammoniacque en laquelle il se décompose présente une grande volatilité et l'ammonium est lessivable par les pluies ou arrosages.
- Les fractions ligno-cellulosiques ne sont pas dégradées, le digestat participera donc à la formation de l'humus du sol par la suite.
- Le digestat est légèrement basique puisqu'à la fin de la digestion les composés de types acides ont été normalement bio-transformés.
- Enfin, des concentrations de matières tels que des métaux présents dans certains traitements des animaux (zinc ou cuivre) ou des sels ( $\text{NaCl}$ ) sont concentrés dans le digestat par rapport au lisier. Il est recommandé que les métaux lourds soient analysés et que les épandages soient planifiés en conséquence pour éviter une éventuelle bio-accumulation ou un effet direct sur la croissance des plantes (Albuquerque *et al.*, 2012).

Au niveau législatif, le digestat est considéré comme déchet épandable de classe 2 s'il provient de sous-produits animaux en bonne santé. Bien que son odeur soit moindre comparé au lisier il est alors soumis à des règles strictes, ces épandages devront être répertoriés pendant 10 ans et autorisés au préalable. En effet, les pollutions vers le milieu environnant liées au digestat

agricole s'apparentent à celles issues de l'épandage du lisier initial. La directive 91/676/CEE s'appliquant à l'épandage agricole pour la réduction de la pollution des eaux par les nitrates conserve son application dans le cas des digestats.

D'autre part, le digestat, s'il subit une hygiénisation et une normalisation, peut être vendu sur le marché comme un produit en tant que "compost ou terreau".

Cette hygiénisation est nécessaire car le processus de digestion anaérobie n'est pas en soi un système de traitement qui hygiénise le digestat. Le milieu n'est certes pas propice au développement des bactéries mais il n'a pas une action de réduction de leur population. Une pasteurisation (>70°C) ou un traitement thermique important sont les seuls moyens de traitement des digestats ou des déchets avant leur méthanisation. On constate cependant que le post-compostage aérobie dans de bonnes conditions et que l'épandage agricole (le sol étant un milieu aérobie) permettent une hygiénisation. Enfin, il est intéressant de souligner que la conduite d'un procédé à température thermophile (>45°) conduit à la disparition de presque toutes les bactéries néfastes pour l'homme et les animaux. Un procédé discontinu est aussi plus favorable à l'hygiène du système (Besson, 2010).

***Le contexte technologique, les compositions de la matière (gaz ou solide) après digestion de résidus agricoles et d'élevage, certains impacts sur la santé humaine, sur l'environnement et les mesures associées qu'il convient de prendre ont été présentés.***

***Les Analyses de Cycles de Vie (ACV) sont des méthodes plus complètes d'analyse d'impact sur l'Environnement et l'Homme. Le paragraphe suivant vise à réaliser un aperçu de ces études pour les installations de méthanisation à la ferme.***

#### ***1.1.5. Analyses de Cycle de Vie (ACV) liées aux différentes installations***

Afin de caractériser au mieux la filière agricole de production de biogaz, de nombreuses études d'impacts environnementaux basées sur des ACV ont été menées et ce sur divers cas particuliers de biogaz agricole (Jury *et al.*, 2010 ; Poeschl *et al.*, 2012 ; Boulamanti *et al.*, 2013). La comparaison de la production d'électricité ou de gaz issus de filières traditionnelles (*mix* énergétique français, *mix* gazier importé) avec les équivalents issus du biogaz posent des bases de réflexion importantes pour le développement de la filière.

L'étude de l'injection de biogaz dans le réseau après épuration, dans une filière où interviennent des résidus agricoles à partir de culture dédiées, a déjà été réalisée (Jury *et al.*, 2010). Cette analyse de cycle de vie utilise les systèmes d'évaluation Ecoindicator99 et I2002 afin de comparer les résultats méthodologiques. Cette étude basée sur une culture d'un hectare démontre qu'un gaz issu d'une méthanisation de cultures dédiées a un impact plus fort sur la santé humaine et la qualité des écosystèmes qu'un gaz naturel. En revanche, l'utilisation du gaz issu de la méthanisation limite l'épuisement des ressources abiotiques ou fossiles, diminue l'effet de changement climatique et la demande énergétique.

Pourtant les conclusions mettent en avant qu'un tel bilan environnemental mitigé n'incite pas au développement de la filière pour réduire les émissions de gaz à effet de serre (depuis le protocole de Kyoto, 1997). Même si la filière peut y contribuer, les impacts en termes de compétition avec l'agriculture et sur la santé humaine sont primordiaux. Une étude récente démontre en effet qu'en plus de faire concurrence à la production alimentaire, certaines pratiques agricoles contribuent jusqu'à 42 % des émissions de gaz à effet de serre des installations (Boulamanti *et al.*, 2013).

En allant plus loin, ces auteurs démontrent qu'un mauvais stockage des digestats est la cause d'émissions nocives d'ammoniac, et de gaz contribuant à l'effet de serre tels que le méthane et le protoxyde d'azote. Enfin, l'étude montre aussi que la culture dédiée impacte sensiblement la santé humaine et la qualité des écosystèmes par sa toxicité. Enfin, la prise en compte d'un système intégré à la ferme avec des co-produits et des co-services (digestat, élimination de déchets) permet de donner de nouveaux avantages à la méthanisation.

Une large contribution a été apportée à l'évaluation des technologies de méthanisation à la ferme, dans laquelle on peut constater une réelle diminution des impacts par la digestion de sous-produits de l'agroalimentaire comme co-produits du lisier en remplacement des cultures dédiées (Poeschl *et al.*, 2012). En matière de technologies de valorisation, le meilleur scénario consiste donc à épurer le biogaz en couplant cette épuration avec une tri-génération : chaleurs récupérées sur les fumées, sur l'habillage du moteur et production d'électricité. Enfin, la conclusion porte une fois encore sur la nécessité de couvrir les fosses de stockage du digestat.

***Il serait opportun de proposer une nouvelle comparaison avec le gaz naturel, comme l'ont réalisée Jury et al. (2010) avec les cultures énergétiques, mais en prenant en compte dans ce cas les spécificités de l'autonomie énergétique apportée par la digestion des lisiers en co-substrat avec des déchets agro-alimentaires pour produire du biogaz épuré par l'absorption de CO<sub>2</sub> avec de l'eau sous pression et revaloriser ce biogaz en chaleur, en électricité, en méthane, et en CO<sub>2</sub>.***

### ***1.1.6. Applications depuis l'échelle paysanne à celle de l'agro-industrie territoriale***

En termes d'échelle d'application des procédés présentés dans la partie 1.1.2, il existe aujourd'hui des systèmes qui couvrent une large gamme de tonnages de déchets.

Chez les petits agriculteurs en quête d'autonomie énergétique, on trouve plus d'auto-construction sur la base des *designs* libre de droits. En France le système voie sèche discontinue est le plus fréquent car le fumier de bovin représente environ 80% des effluents d'élevage bovins (les 20% restant étant des lisiers) (Peyraud *et al.*, 2015).

Dans les réalisations à l'échelle de ferme de taille moyenne ou de regroupement d'agriculteurs (100-200 têtes de bétail), il est courant de voir des technologies réalisées par des constructeurs

spécialisés. Selon la nature du substrat, les deux techniques, « voie sèche » ou « voie liquide », sont mises en œuvre.

L'industrie agro-alimentaire et les exploitations d'une taille à visée productiviste (200-1000 animaux) mettent en œuvre le procédé « voie liquide continue » car dans la plupart de ces fermes les rejets animaux sont récupérés sous forme de lisiers.

Enfin, les unités de méthanisation territoriale peuvent accéder à des déchets de types agricoles si certains agriculteurs situés dans leur aire géographique fournissent des lisiers ou des fumiers. Ces déchets agricoles représentent 20 à 50 % des déchets qui y sont traités. Ces technologies sont développées par des bureaux d'études qui réalisent ensuite la maîtrise d'ouvrage en faisant appel à de nombreux fournisseurs et sous-traitants spécifiques. Il est couramment rencontré des procédés « voie liquide » continus et infiniment mélangés.

***Il n'existe non pas une méthanisation agricole, mais plusieurs. Tant pour des contraintes technologiques que pour des contraintes économiques ou pratiques, à chaque échelle d'application correspond un modèle. Aujourd'hui les chercheurs et les constructeurs orientent bien souvent leurs recherches pour repousser les limites de rentabilité de la méthanisation.***

#### ***1.1.7. Leviers décisionnels et économiques pour la valorisation des déchets agricoles***

La production de biogaz ne pose pas de problèmes en termes technique ou biologique car cette production se fait à toutes les échelles d'installation. Une étude économique démontre que la production de biogaz par des petites fermes (de 33 à 77 bêtes) est rentable en Ontario au Canada (White *et al.*, 2011), c'est-à-dire dans un pays relativement froid où les technologies de production sont proches de celles de l'hémisphère nord comme en France. Cette analyse pose les premières bases d'une rentabilité à petite échelle. Le temps de retour sur investissement est de 11 ans pour ces fermes et *ce grâce à la vente d'électricité produite par cogénération*. Un cogénérateur est présenté en figure 1.5. Des fermes plus petites pourraient aussi se lancer dans la méthanisation, cependant cette étude démontre que dans l'état actuel de l'art technologique et au vu des tarifs de rachat, le temps de retour sur investissement pourrait dépasser les 20 ans.



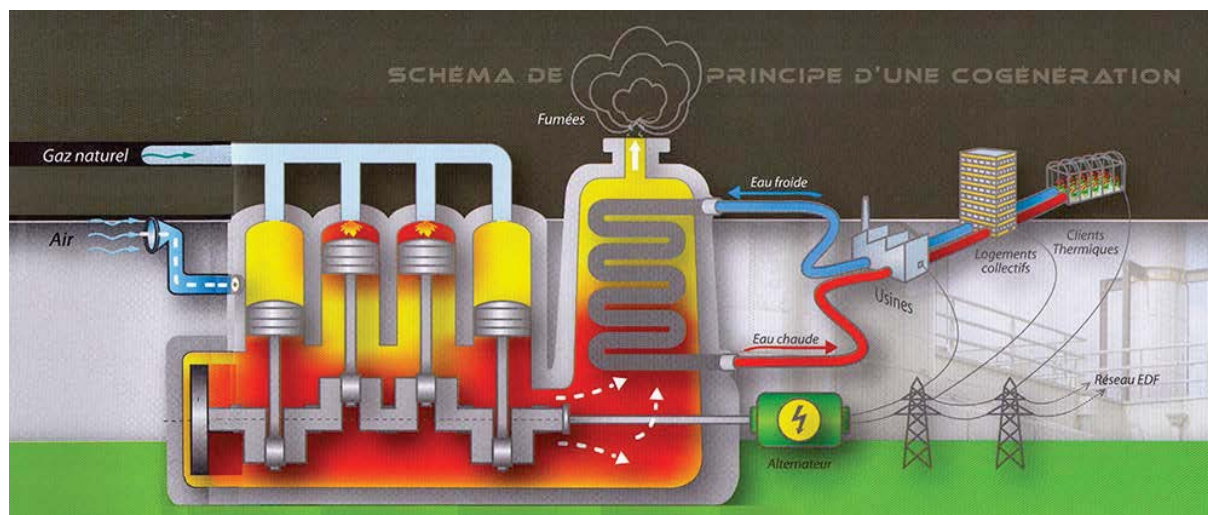


Figure 1.5 : Principe d'une cogénération (Barth moteurs, 2015)

En France, une étude plus ancienne intitulée «Généralisation de la couverture étanche des fosses à lisier avec valorisation du biogaz produit en France et en Catalogne » (Eden, Ecoserveis, 2000) évalue le potentiel de production de biogaz pour des fermes disposant déjà d'une fosse à lisier. Ces fosses, si elles sont simplement couvertes hermétiquement, représentent un nombre élevé de méthaniseurs potentiels dont la couverture et l'isolation sont les seules modifications à apporter. Le coût s'en trouve amorti car l'agriculteur peut revaloriser son biogaz utilement. Ce système a une double utilité puisqu'il n'est pas seulement question de rentabilité : l'installation de fosses à lisiers est obligatoire en prévention d'épandages hors-saison. En matière d'environnement il faut considérer que la couverture permet une grande économie d'émission de Gaz à Effet de Serre (GES). Rappelons que le méthane ( $\text{CH}_4$ ) est 20 fois plus actif que le  $\text{CO}_2$  en tant que GES.

Cette étude ne se penche pas sur la question de l'amélioration des techniques de production du biogaz. Elle considère simplement que le stockage du lisier à l'air libre provoque des émissions, surtout en période estivale, qui peuvent être évitées par couverture. Il n'y est donc pas question d'agitation, ni de chauffe, qui sont pourtant deux opérations essentielles au gain de productivité des méthaniseurs et à leur fonctionnement en continu. L'application économique de cette étude pourrait donc passer par l'ajout de mélangeurs et de moyens de chauffe.

D'après la même étude, la cogénération, c'est-à-dire la production simultanée de chaleur et d'électricité, est le meilleur moyen de rentabiliser une installation de production de biogaz. Cependant, les groupes électrogènes d'une puissance suffisante, qui sont adaptés à un fonctionnement au biogaz peu concentré en méthane en comparaison du gaz naturel, sont assez onéreux. Il y est donc stipulé qu'on gagnerait sur le coût d'investissement en utilisant des systèmes déjà existants comme les co-générateurs à gaz naturel.

Le développement de la méthanisation a malgré tout un lien fort avec sa rentabilité économique

parce que les pouvoirs publics encouragent une croissance conjoncturelle en renforçant les tarifs de rachat de l'électricité produite par co-génération ainsi qu'en statuant sur la légalité du gaz épuré. Voici un résumé des tarifs et incitations mis en œuvre sur le territoire national :

Pour les méthaniseurs agricoles, des tarifs spécifiques sont à appliquer.

**Dans le cadre de la vente d'électricité**, ceci depuis l'arrêté du 19 mai 2011 :

- Tarif de base : de 13,5 à 11,3 c€/kWh (dégressif en fonction de la puissance)

A ce tarif de base s'ajoute une prime à l'efficacité énergétique qui s'élève de 0 c€/kWh si moins de 35 % de la chaleur disponible est valorisée, jusqu'à 4 c€/kWh pour une valorisation supérieure à 70 %.

Enfin, dans le cadre de la méthanisation agricole, s'ajoute une prime de valorisation des effluents d'élevage de 2,6 c€/kWh.

- Soit un total de 11,3 à 20,1 c€/kWh

1 kWh représente la combustion en co-génération de 0,5 Nm <sup>3</sup> /h de biogaz à cause d'un rendement moteur de 40 % maximum.
--

**Pour la vente sous forme de gaz naturel**, les mêmes mécanismes assurent un revenu :

- 69 à 125 €/MWh à l'injection (pour information, Le tarif client est situé entre 57€ et 101€/MWh hors coût d'abonnement).

1 MWh représente l'épuration de 200 Nm <sup>3</sup> /h de biogaz environ, c'est-à-dire environ l'injection de 100 Nm <sup>3</sup> /h de méthane dans un réseau pendant une heure.
---

**La valorisation Gaz Naturel Véhicule (GNV):**

Le GNV est, comme tout autre carburant, soumis en France à la taxe intérieure de consommation, au taux de 8,47 € par 100 mètres cubes normalisés vendus. L'objectif de la loi de la transition énergétique est d'assurer qu'en 2030 au moins 15 % de la flotte française de véhicules soit alimentée par des sources renouvelables, le GNV a donc un fort potentiel de développement. Alors que la répartition des stations est sporadique sur l'ensemble du territoire (moins de 100) on peut s'attendre à de fortes incitations pour leur développement. Les distributeurs de GNV doivent cependant être agréés.

En complément de la France, il est intéressant de citer la législation mise en œuvre en Suède pour ouvrir une perspective efficace d'utilisation du bio-méthane comme carburant. Ce pays n'a pas de tarifs de rachat bonifiés du gaz naturel comme la France mais dispose de mesures incitatives fortes notamment pour le GNV qui pourraient inspirer des régions cherchant son développement. Les systèmes de supports financiers sont les suivants :

- Pas de taxe énergie ou de taxe carbone sur le biogaz carburant. Cela correspond à une plus-value de 68 €/MWh par rapport à l'essence et de 52 €/MWh en comparaison du

diesel.

- Réduction de 40% des impôts sociaux des entreprises travaillant dans les domaines du GNV.
- Fonds d'investissements pour le lancement des nouvelles technologies et solutions spécifiques au biogaz pendant la période 2013–2016. Avec un maximum de 45% ou 3 million d'€ de coûts d'investissements.
- Un tarif d'électricité certifiée renouvelable à destination des clients finaux qui garantit un prix de rachat pour chaque MWh injecté. La bonification est d'environ 17–22 €/MWh.
- Une incitation d'environ 2 c€/ kWh pour réduire les émissions de gaz à effet de serre liées au traitement de lisiers et fumiers par méthanisation pendant 10 ans.

***A de nombreuses échelles, les méthaniseurs sont des solutions rentables de valorisation des déchets de l'agroalimentaire et un moyen de production d'énergie localisée acceptant une grande diversité de substrats organiques. Ils représentent aussi un moyen de diminuer certains impacts environnementaux. On peut maintenant s'intéresser à leur impact social.***

#### ***1.1.8. Quelques impacts sociétaux globaux***

A l'échelle d'une ferme, la méthanisation réduit les émissions de GES, évite une grande dépendance en énergie, remplace une grande partie des engrais minéraux et azotés issus traditionnellement d'énergie fossile. De plus, elle diminue les odeurs de lisiers par confinement de ceux-ci. Elle permet aussi à l'agriculteur de revaloriser des déchets liés à ses cultures de céréales et à son élevage. L'installation d'un méthaniseur au sein d'une exploitation permet de faire de l'agriculture intégrée ou systémique liant la production de déchets à la production de produits agricoles (Zhou *et al.*, 2010). C'est aussi une ouverture supplémentaire vers des emplois.

***La méthanisation est par conséquent un atout fort pour améliorer l'intégration d'activité au sein d'une ferme et diminuer son impact environnemental. Son effet est positif autant pour les agriculteurs que pour notre pays en fournissant plus d'énergie renouvelable.***

Mais ce n'est pas tout, il a été décrit précédemment que les systèmes de production les plus rentables sont les co-générateurs mais il n'est pas évoqué dans ces études la rentabilité à petite échelle que pourrait procurer l'accès à l'autonomie énergétique lorsque l'on complète le système de méthanisation par un système d'épuration du biogaz. En effet des exemples concrets existent (Lampinen, (2004)) : un agriculteur finlandais s'autoalimente en énergie, vend son surplus d'électricité, alimente ses véhicules et un taxi.

*Le biogaz obtenu à partir de la méthanisation à la ferme constitue donc un atout majeur pour le développement rural. C'est le biogaz le plus propre et sa production est technologiquement accessible tout en bénéficiant déjà d'un retour d'expérience important. Son utilisation peut avoir de nombreux impacts humains et environnementaux très positifs dans la mesure de nos connaissances. Si les digesteurs sont majoritairement rentabilisés grâce à la production d'une électricité verte par cogénération, ils peuvent apporter des synergies qui augmentent la valeur ajoutée du coproduit agricole. Il faut saisir l'opportunité d'intégrer au digesteur un système de traitement du biogaz, rendant l'utilisation plus sûre et tout autant voire plus rentable.*

*De plus une mobilité plus écologique, plus respectueuse de l'environnement en milieu rural est un des facteurs de réussite de la transition énergétique à l'échelle nationale. Le GNV pourrait y contribuer largement.*

*Il donc paraît tout à fait opportun de favoriser l'émergence d'une solution d'épuration du biogaz qui réponde à une simplicité d'utilisation, à de faibles risques collatéraux et à un faible coût.*

## 1.2. Epuration du biogaz : revue générale des techniques et évaluations

*Une voie de valorisation à forte valeur ajoutée*

*La question abordée dans cette partie résulte de la volonté de comparer les techniques qui sont susceptibles de s'appliquer au traitement du biogaz pour sa valorisation, comme gaz naturel ou comme carburant pour véhicule à des échelles petites et moyennes, là où la rentabilité d'un projet est souvent conditionné par la valorisation du gaz.*

### 1.2.1. Revue technique des méthodes d'épuration

On dénote de nombreuses technologies en développement depuis quelques années, certaines ont été plus largement appliquées car la technique a été accessible plus tôt, certaines sont encore à l'état de développement voire de projet de recherche fondamentale. Les quatre grands axes sont la séparation membranaire, l'adsorption sur milieux poreux, la séparation cryogénique et l'absorption avec ou sans réaction chimique. Ces grands axes sont développés dans les paragraphes qui suivent.

#### 1.2.1.1. Membrane à perméation gaz-gaz :

Une revue détaillée des techniques de séparation a été réalisée (Scholz *et al.*, 2013), cette revue a présenté précisément la technologie des membranes à perméation. Cette technologie membranaire a été développée depuis les années 90 avec les premières installations de recherche implantées au Pays-Bas où un débit de 30 Nm<sup>3</sup>/h était traité en continu.

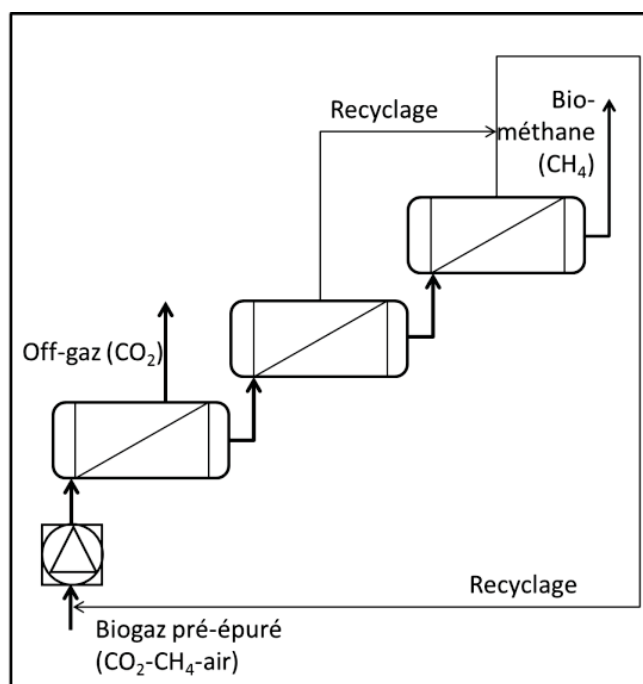


Figure 1.6 : Schéma de procédé - épuration membranaire

Les installations commercialisées sont majoritairement d'un débit supérieur à 100 Nm<sup>3</sup>/h au vu

des coûts d'exploitation. Ce procédé, présenté en figure 1.6, fonctionne à des pressions requises (20 bars) plus élevées que l'absorption sous pression (10-12 bars), nécessite un refroidissement après compression et le traitement des liquides et des particules éventuellement transportées. Les cellules de perméation (ou membranes) peuvent potentiellement être installées en cascade pour augmenter l'efficacité du procédé ou en parallèle pour augmenter le débit traité. En effet, on constate dans le perméat (c'est-à-dire le gaz d'exhaure) une perte de méthane. L'ajout d'une deuxième membrane avec recyclage permet de réduire cette perte

Les retours d'expérience sont assez nombreux (21 installations en fonctionnement dans le monde entier), cependant la France n'en est qu'au début de sa mise en œuvre, notamment grâce à la société Air liquide qui dispose de la technologie des fibres creuses à haute densité en polyimide (polymère de haute technologie). En termes d'échelle, de telles installations n'ont pas encore été distribuées commercialement en dessous de 70 Nm<sup>3</sup>/h de biogaz brut.

#### 1.2.1.2. Membrane à perméation et contact gaz-liquide

Le système membranaire précédent permet le traitement du gaz mais nécessite une deuxième membrane pour l'amélioration de l'efficacité de l'épuration. La recherche porte sur l'amélioration du processus membranaire en favorisant la condensation de l'eau présente sous forme de vapeur dans un biogaz saturé et ce au sein de la membrane (Kárászová *et al.*, 2012). Il se forme un fin film liquide sur la couche interne de la membrane. Cette fine couche d'eau joue un rôle préférentiel supplémentaire à l'action de perméation initiale, et permet donc grâce à une seule membrane d'osmose inverse d'atteindre des efficacités épuratoires satisfaisantes à plus haut rendement. La pression que nécessite ce système est de 500 kPa pour l'alimentation et le perméat (principalement H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) est récupéré à la pression atmosphérique. Cette technologie est encore au stade de recherche et développement.

## 1.2.1.3. Pressure Switch Adsorption (PSA)

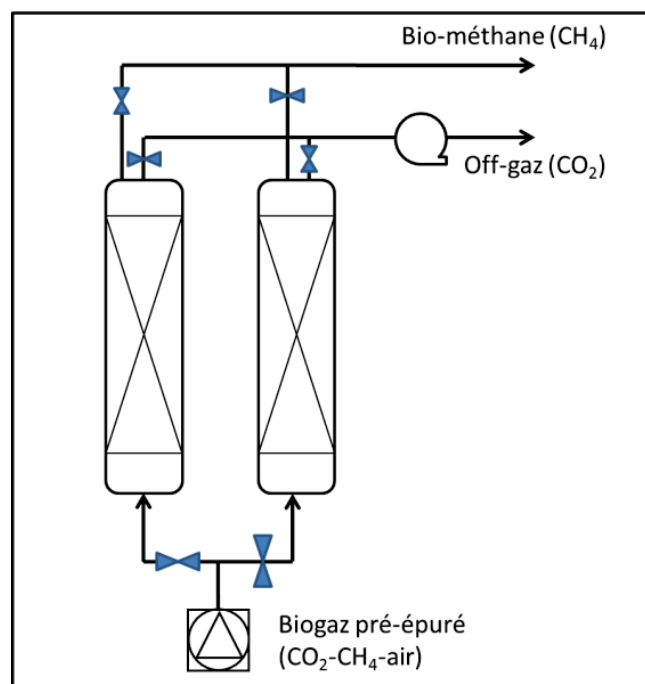


Figure 1.7 : Schéma de procédé - épuration par PSA

La bibliographie concernant cette technologie est très riche. La description la plus complète des technologies liées à l'adsorption est accessible dans un ouvrage technique (Auerbach *et al.*, 2003). Le procédé d'adsorption, présenté en figure 1.7, est utilisé dans de nombreuses applications telles que la séparation du méthane et de l'azote (Fatehi *et al.*, 1995) ou pour la production d'O<sub>2</sub> très pur à partir d'air pour les hôpitaux.

Sa particularité réside dans le fait que ce système est discontinu car il met en œuvre la saturation physique d'un adsorbant puis sa régénération. Afin d'obtenir une production continue à partir d'un système discontinu, de nombreuses colonnes garnies de zéolites peuvent être mises en parallèle et fonctionner en décalé dans le temps.

Les étapes de production et de régénération peuvent être également entrecoupées d'équilibrage en pression et de recyclage afin d'améliorer sensiblement le rendement matière (moins de pertes de méthane) et énergétique. Le cycle de Skarström (Sun *et al.*, 2005) s'adapte très bien à la production de biogaz car il intègre la régénération avec recyclage, l'équilibrage de la pression entre deux colonnes et les étapes de mise sous pression puis sous dépression qui améliorent les potentiels de séparation en augmentant le potentiel de stockage.

L'adsorbant est sélectionné soigneusement en fonction du composé à traiter (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, ...) et le composé à séparer est produit pendant la phase d'adsorption sous pression ou pendant la phase de désorption sous vide. Dans le cas du biogaz, les adsorbants adaptés sont majoritairement les zéolithes synthétiques suivant (Alonso-Vicario *et al.*, 2010) :

- 5A : zéolite qui à l'échelle d'un pore a une structure tétraédrique (en A) ayant quatre

ouvertures de 5 angströms.

- 13X : zéolite qui à l'échelle d'un pore a une structure polyédrique à 12 arrêtes, formant des X, et trois ouvertures de 8 angströms.
- La clinoptilolite est une zéolite naturelle qui a un diamètre moyen de pores de 176 angströms.

Un soin tout particulier doit être porté à l'activation à haute température des zéolites, c'est-à-dire au séchage de celles-ci. Ensuite, à l'utilisation, il est primordial d'assurer la protection du média adsorbant du H<sub>2</sub>S qui détruirait irrémédiablement le potentiel d'adsorption en occupant durablement les pores du système.

Dans de récents travaux sur la séparation d'un biogaz synthétique (Montanari *et al.*, 2011), la présence d'eau sous forme de vapeur est un facteur positif qui augmente la capacité de stockage d'une masse donnée d'adsorbant.

Cet effet n'est cependant observé qu'avec les adsorbant 13X et ce en comparaison d'une zéolite 4A. Il est aussi stipulé que le 4A provoque l'adsorption d'une quantité plus importante de méthane que le 13X. Cela a de l'importance pour la pureté du composé reliquat lors de la désorption mais aussi sur le rendement global du système.

En termes commerciaux, une technologie PSA disponible sur le marché existe aujourd'hui sous la marque Xebec® (Sawada *et al.*, 2010) distribuée dans le monde mais dont le siège se situe au Canada. Les spécifications de ces appareils vont d'un débit de biogaz brut de 150 Nm<sup>3</sup>/h à 5000 Nm<sup>3</sup>/h. En revanche il a déjà été installé des systèmes permettant de traiter 10 Nm<sup>3</sup>/h de biogaz (Persson, Wellinger, 2009).

#### 1.2.1.4. Absorption physique sous pression avec de l'eau

La technologie d'absorption de CO<sub>2</sub> par de l'eau sous pression est une des premières à avoir été utilisée dans de nombreux projets pilotes en Allemagne, en Autriche, en France et en Nouvelle-Zélande. Ces techniques de mise en contact sont variées : dispersion de bulles dans un vaste bassin d'eau, pulvérisation d'eau en milieu gazeux composé de biogaz, colonnes à garnissage... Les variantes technologiques sont nombreuses.

Un des derniers développements est celui d'une technologie de la société suédoise BioSling AB qui est originale par la forme du système de mise en contact de l'eau et du gaz : dans des tubes de polyéthylène (PE) disposés en spirales et soumis à une rotation, l'eau est injectée séquentiellement avec le gaz ce qui permet une mise en contact et une compression. Ce système est critiquable car en injectant le gaz et l'eau séquentiellement par la même entrée, une absorption à co-courant de gaz et de liquide est réalisée. En compensation, la pression augmente lorsque le gaz avance vers le centre de la spirale : le potentiel d'échange est aussi augmenté.





**Figure 1.8 : Epurateur BioSling® innovant (Biosling AB., 2015)**

La technologie d'absorption sous haute pression (à 150 bars) met en œuvre des équipements adaptés à la haute pression, mais moins volumineux. Elle a été récemment développée par une entreprise finlandaise (Metener LTD biogas technologies).

Dans le cas de l'absorption physique avec de l'eau, le phénomène de transfert de  $\text{CO}_2$  est assujéti à l'équilibre des fugacités côté gaz et côté liquide (voir 1.4.5). La sélectivité d'absorption des composés est par ailleurs liée à la différence de solubilité des composés du biogaz dans l'eau. La loi de Henry régit les absorptions obtenues.

Le transfert est quant à lui régit par les coefficients de transfert moléculaires à une interface physique que l'on peut représenter selon le modèle du double film (Whitman, 1962) : deux couches minces séparent la phase aqueuse et la phase vapeur au sein desquelles s'équilibrent les composés qui transfèrent (figure 1.9). De chaque côté de ces doubles films, les conditions d'écoulement n'étant plus laminares, les concentrations sont uniformes. Au sein de ces couches minces, les composés diffusent selon leur coefficient de diffusion en phase aqueuse et en phase gaz. C'est la diffusion la plus lente, celle en phase liquide pour ces composés peu solubles, qui régit alors la vitesse de transfert.

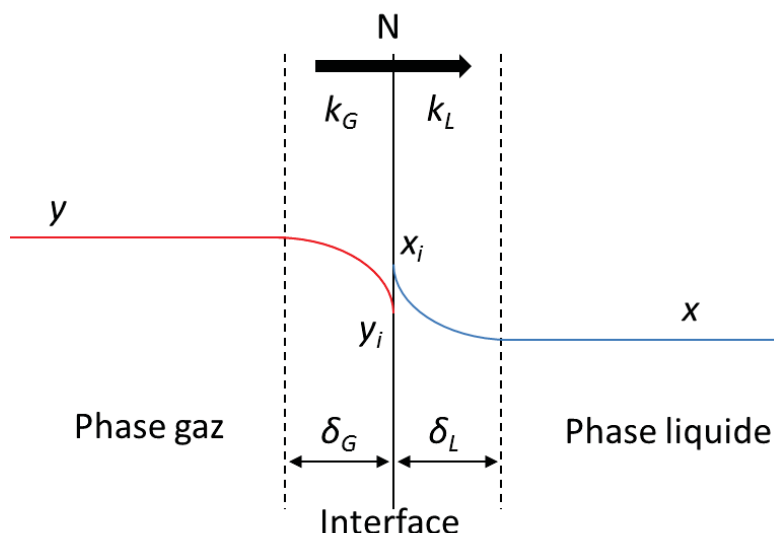


Figure 1.9 : Illustration de la théorie du double film selon Whitman (Whitman, 1962)

La phase aqueuse, chargée en  $\text{CO}_2$  doit ensuite être régénérée. Si la pression établie dans le procédé d'absorption a permis la dissolution du  $\text{CO}_2$  dans l'eau, celle-ci devra ensuite soit être régénérée soit être remplacée. Dans ce cas le *stripping* (désorption) peut être réalisé avec de l'air (voir figure 1.10) à l'instar de la technologie développée par la société Greenlane® afin d'atteindre des quantités de  $\text{CO}_2$  dissoutes pratiquement nulles. C'est cette technique de régénération qui a été largement utilisée depuis des années et les retours d'expériences montrent qu'elle présente des inconvénients.

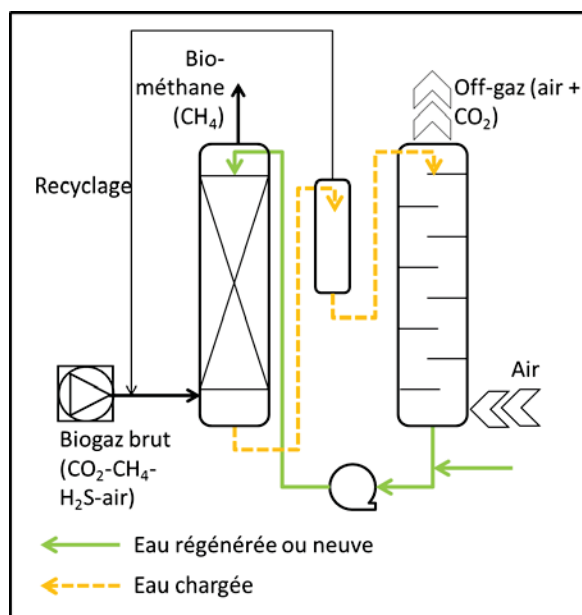


Figure 1.10 : Schéma de procédé - épuration par lavage à l'eau sous pression avec *stripping*

Le *stripping* à l'air empêche la récupération de  $\text{CO}_2$  purifié car il est dilué dans l'air de *stripping*. Un autre point important est cité dans le rapport *SGC 2013* (Bauer *et al.*, 2013). C'est le

développement de biofilms dans les colonnes de *stripping*, métabolisant les composés soufrés grâce à l'oxygène. C'est le résultat de l'oxydation de l' $\text{H}_2\text{S}$  par des bactéries chimiotrophes en présence d'oxygène (Janssen *et al.*, 2009 ; Lântelä *et al.*, 2012).

On préférera alors réaliser l'absorption sous une pression supérieure à la pression atmosphérique, même si cela génère des surcoûts énergétiques. Il est possible de réaliser la régénération de l'eau avec une tour à garnissage dans laquelle l'eau vient percoler afin de désorber le  $\text{CO}_2$  à pression atmosphérique ou sous dépression (voir figure 1.11). C'est cette technologie qui a été utilisée pour épurer du biogaz en provenance d'un centre technique d'enfouissement (Lântelä *et al.*, 2012). En utilisant une colonne d'absorption sous pression (7 à 10 bars) puis une colonne à garnissage sous dépression (-0,3 bar relatifs), ce système a permis d'épurer une quantité de  $7,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$  de biogaz avec une pompe approvisionnant  $0,7 \text{ m}^3/\text{h}$  d'eau. Même après des périodes d'essais de plusieurs semaines, il n'est pas cité de développements biologiques ce qui est rendu possible par l'absence d' $\text{O}_2$  lors de l'application de cette méthode de régénération de l'eau.

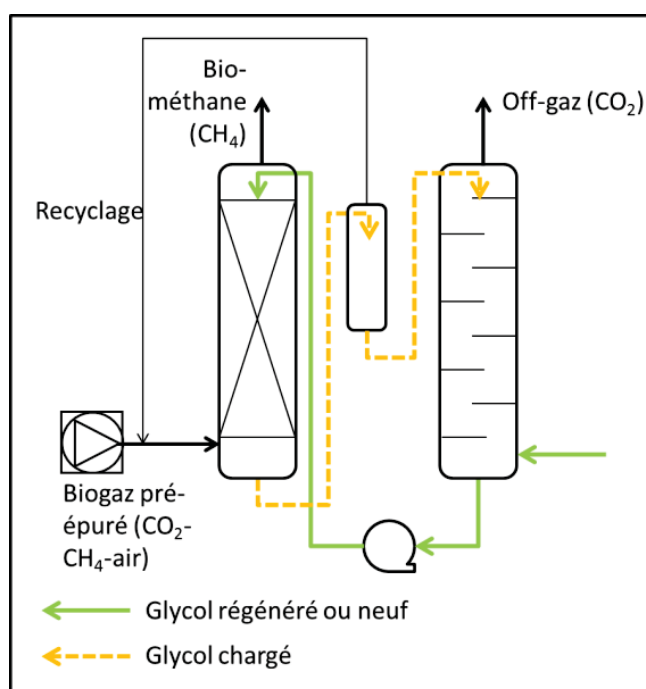


Figure 1.11 : Schéma de procédé - épuration par lavage au glycol sous pression sans *stripping*

Le solvant eau peut être parfois remplacé par un solvant ayant une plus grande capacité d'absorption du  $\text{CO}_2$  que l'eau, comme le polyéthylène glycol selon un procédé similaire au lavage à l'eau présenté figure 1.11 (Petersson, Wellinger, 2009).

## 1.2.1.5. Absorption avec réaction chimique : NaOH , MEA, ...

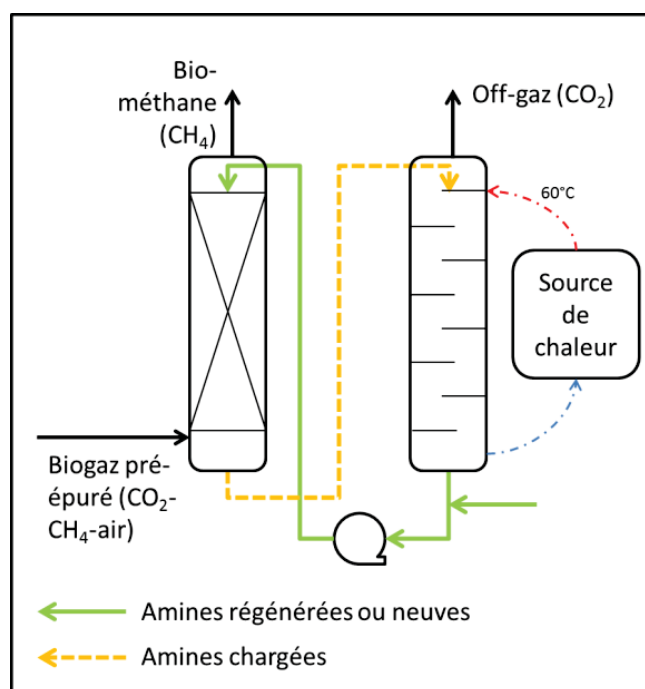


Figure 1.12 : Schéma de procédé - épuration par lavage aux amines

L'absorption physique résulte principalement de la mise en contact d'un liquide et d'une phase gazeuse en déséquilibre thermodynamique, or la présence d'une réaction chimique consommant le  $\text{CO}_2$  en phase liquide favorise l'absorption.

Dans le cas du biogaz, la séparation du  $\text{CO}_2$  peut être améliorée en favorisant les réactions acido-basiques du carbone dissous par l'ajout de soude. La dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau favorise un équilibre acide avec les formes ioniques carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$ . C'est pourquoi la présence d'une base dissociée dans l'eau ( $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$ ) neutralise toutes les molécules rapidement diluées. Le déséquilibre est maintenu grâce à la présence de la réaction chimique (Tippayawong, Thanompongchart, 2010). Il a été vu que dans le cas de la réaction chimique, tant qu'il reste une part de réactif, le potentiel reste le même. Il se peut que selon le réactif utilisé l'impact sur la vitesse apparente de l'absorption diffère et donc son efficacité.

En comparaison à l'absorption physique, le transfert de matière est accéléré par la présence du réactif si et uniquement si la réaction a complètement lieu dans la couche mince liquide à proximité de l'interface. Ainsi, l'équilibre entre phase décrit par la loi de Henry reste le même mais le transfert n'est plus limité par la diffusion moléculaire dans la couche limite et sera accéléré. ce phénomène est caractérisé avec le facteur d'accélération qui est représenté par un nombre adimensionnel : Le nombre de Hatta (équation 1.1).

$$Ha = \frac{\text{Vitesse de réaction}}{\text{Vitesse de diffusion à l'interface liquide}} = \delta_L \sqrt{\frac{k_r C_{CO_2}}{D_{CO_2/eau}}}$$

Équation 1.1

Un solvant réactif présente un nombre de Hatta  $> 0,3$ , ce qui assure que l'action du réactif apporte une accélération. Un nombre de Hatta  $> 3$  indique que la cinétique de la réaction est telle que la diffusion en phase liquide peut être négligée.

Il convient de préciser à ce stade qu'étant donné que le potentiel reste quasiment constant tant qu'il y a du réactif et que l'efficacité d'absorption est augmentée grâce au facteur d'accélération que représente la cinétique de réaction, il n'est plus nécessaire de procéder à une absorption sous pression ce qui permet d'économiser sur le coût énergétique de l'exploitation de l'épurateur. La régénération du solvant devient le poste majeur de consommation d'énergie, sous forme de chaleur, lorsqu'il ne faut pas renouveler une partie ou la totalité du réactif.

De nombreux solvants sont à l'étude pour accroître l'efficacité d'absorption mais surtout la capacité de régénération. Une revue bibliographique sur les solutions de capture de  $CO_2$  relative à l'absorption avec réaction chimique a été publiée (Tan *et al.*, 2012). Les amines principalement utilisées sont les suivantes : MEA (éthanolamine), DEA (diéthanolamine), MDEA (N-méthyl-diéthanolamine), DIPA (diisopropylamine), AMP (2-amino-2-méthyl-1-propanol), PZ (piperazine), ou les solvants chimiques suivants :  $NH_3$  et KOH (Lombardi, Carnevale, 2013). Les problèmes liés à l'utilisation de ces solvants sont souvent leur corrosivité et la demande énergétique associée à leur régénération (sous températures élevées ou par filtration). De plus, des réactions secondaires non désirables sont aussi constatées avec d'autres composés du biogaz ce qui dégrade les solvants à long terme. La recherche porte aujourd'hui sur l'identification de nouveaux solvants ainsi que sur des garnissages inertes de meilleure efficacité (Tan *et al.*, 2012). L'absorption avec réaction chimique est plutôt adaptée aux installations de grandes capacités car elle nécessite une maintenance et un matériel importants (Ryckebosch *et al.*, 2011). Cependant elle pourrait aussi s'adapter à de petites installations puisqu'elle pourrait valoriser des excédents de chaleur liés à la cogénération, chaleur utile à la régénération des solvants.

## 1.2.1.6. Séparation Cryogénique

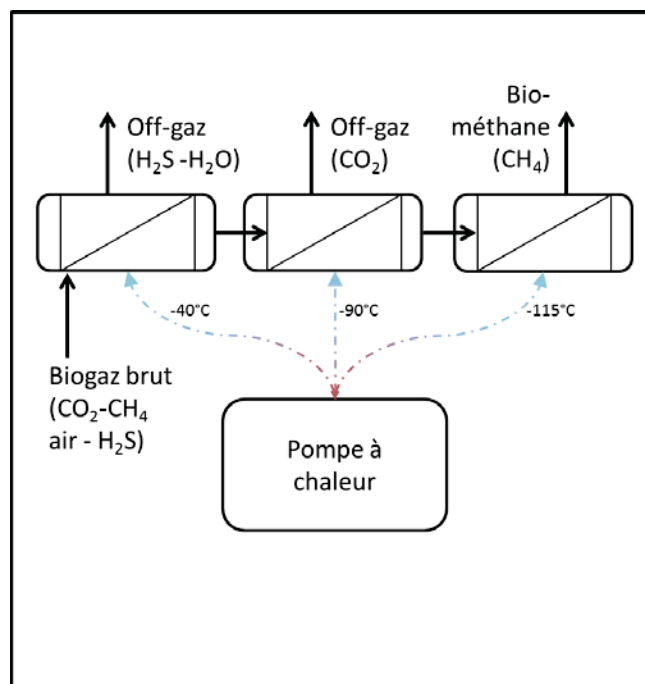


Figure 1.13: Schéma de procédé - épuration cryogénique

On peut aussi atteindre les objectifs d'épuration souhaités par la séparation cryogénique du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$  mais aussi des autres gaz (soufre, siloxane, eau) en utilisant les caractéristiques physiques et thermodynamiques de chacun des composés. En effet, ils ont des températures d'ébullition ou de sublimation différentes.

D'après (Petersson *et al.*, 2009), l'eau et les siloxanes sont soutirés dans une première chambre sous pression refroidie pour atteindre des températures de  $-40^\circ\text{C}$ . Le dioxyde de carbone se solidifie en approchant les  $-90^\circ\text{C}$ . Une deuxième chambre d'expansion provoque l'abaissement de la température ce qui permet de récupérer le méthane à haute pureté sous forme gazeuse. L'oxygène et le diazote ont des températures d'ébullition inférieures à celle du méthane ( $-161,52^\circ\text{C}$ ) et ne sont donc pas séparés si le procédé s'arrête à cette étape de refroidissement. En fonctionnant sous pression il est toujours possible de travailler à des températures plus élevées.

Cette technologie permet donc de produire d'une part un gaz composé majoritairement de méthane (entre 90 et 98%) et de l'autre un  $\text{CO}_2$  très pur (99%) à partir d'une phase liquide.

En poussant plus loin la cryogénie, il est possible de liquéfier le méthane et donc de produire le GNL, Gaz Naturel Liquéfié. Cette forme de stockage est beaucoup moins consommatrice d'espace que le GNV, habituellement stocké sous forme de gaz comprimé à 200 bars. Toujours en développement (Ryckebosch *et al.*, 2011), la séparation cryogénique pourrait être à grande échelle une alternative économique à la séparation par absorption physique à l'eau sous pression, avec l'avantage d'être compatible avec la production de GNL.

*De nombreux procédés sont commercialisés et utilisent les technologies présentées précédemment. Elles sont en concurrence sur le marché de l'épuration, mais bien souvent, l'utilisation d'intrants technologiques de pointe (membranes spécifiques, milieux poreux spécifique, cryogénie, réactifs) représente une limite financière et technique à une application raisonnable à l'échelle agricole. En effet, sur l'ensemble des petites puissances agricoles précisées précédemment (de 0 à 250 kW en France), l'utilisation de charbon actif pour le traitement du dihydrogène sulfuré représente le seul moyen d'épuration du gaz avant la combustion en co-génération.*

*Avec cette revue technologique, nous constatons qu'il existe de nombreuses méthodes de valorisation du biogaz par épuration mais la plupart sont peu adaptées à la logique agricole française tant par l'échelle d'application que par la valorisation des produits gazeux obtenus.*

**1.2.2. Tableau récapitulatif des techniques et évaluation**

Le tableau 1.3 regroupe les recommandations issues de la littérature présentée dans la partie 1.1. L'objectif de cette présentation est de mettre en avant les avantages et les inconvénients pratiques de chaque technologie d'épuration du biogaz.

<b>Technologie</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>Absorption physique sous pression avec de l'eau</b>	Haute pureté (>97 % CH <sub>4</sub> ) Traitement [H <sub>2</sub> S] < 300 ppm Facilement automatisé Ajustement de l'efficacité par la pression, la température ou la hauteur de colonne Régénération du solvant Peu de pertes de CH <sub>4</sub> Tolère la présence d'impuretés Production de CO <sub>2</sub> pur	Investissement conséquent en développement Consommation énergétique de 0,15 à 0,5 kWh/Nm <sup>3</sup> de biogaz brut Risque de formations biologiques Formation de mousse avec certains composés du gaz Faible flexibilité aux variations de qualité du gaz pour un objectif donné
<b>Absorption physique sous pression avec du poly-éthylène glycol</b>	Haute pureté (> 97 % CH <sub>4</sub> ) Epuration simultanée des gaz H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , HCN et de l'eau Consommation énergétique plus faible que pour l'eau Régénération du solvant Peu de pertes de CH <sub>4</sub>	Investissement conséquent en développement Coût d'opération élevé Procédé difficile à gérer Régénération incomplète par le vide L'eau absorbée dans le glycol diminue la capacité d'absorption
<b>Absorption avec réaction chimique</b>	Très haute pureté (>99% CH <sub>4</sub> ) Opération peu couteuse en énergie électrique (0,1 à 0,2 kWh/Nm <sup>3</sup> de biogaz brut) Régénération du solvant Bonne capacité de charge du solvant en comparaison de l'eau Pertes de méthane très faibles < 0,1 %	Investissement conséquent en développement Besoin en chaleur élevé pour la régénération (0,5kWh/Nm <sup>3</sup> de biogaz brut) Corrosion par les solvants Les amines se détruisent en présence d'O <sub>2</sub> ou d'autres agents chimiques Précipitation de sels Production de mousse possible
<b>Adsorption sous pression/dépression alternée</b>	Bonne pureté (95 à 98% CH <sub>4</sub> ) Elimination d'H <sub>2</sub> O Consommation énergétique moyenne (0,3-0,5 kWh/Nm <sup>3</sup> de biogaz brut) Technique compacte S'adapte à de très petite installation Tolère les impuretés mais pas le H <sub>2</sub> S	Investissement conséquent en développement Coût d'opération élevé Procédé complexe Pertes élevées de CH <sub>4</sub> si les vannes sont défailtantes



<b>Technologie</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>Cryogénisation</b>	Pureté de 90 à 98% CH <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> obtenu à pureté élevée Production de GNL avec un surplus d'énergie limité	Coût d'investissement et d'opération élevés Le CO <sub>2</sub> peut se retrouver en faible concentration dans le CH <sub>4</sub>
<b>Perméation membranaire gaz-gaz</b>	Pureté < 92 % CH <sub>4</sub> avec un étage et > 96 % CH <sub>4</sub> avec deux étages Elimination de l'eau	La membrane a une sélectivité assez faible : il faut choisir entre la pureté et la quantité de gaz récupéré Plusieurs étages avec recyclages sont nécessaires pour atteindre des hautes puretés (>96%) Les pertes de méthane peuvent être élevées
<b>Perméation membranaire gaz-liquide</b>	Pureté > 96% CH <sub>4</sub> Production de CO <sub>2</sub> pur	Retours d'expérience à l'échelle industrielle limités Investissements élevés en membranes

**Tableau 1.2 : Tableau récapitulatif et comparatif des techniques d'épuration du biogaz (adapté de Ryckebosch et al. (2011))**

Ce résumé met en avant que l'ensemble des technologies d'épuration demandent un développement avant leur application et une étude précise des performances épuratoires pour le traitement des composés du biogaz autre que le CO<sub>2</sub>. Les critères d'adaptabilité à l'échelle agricole sont :

- La robustesse du procédé notamment envers le soufre et l'eau, que présentent le lavage à l'eau et la cryogénisation.
- L'adaptation à de petits débits que présente le PSA, les lavages à l'eau sous pression et au glycol, perméation membranaire.
- De faibles coûts d'opération et de maintenance.

L'absorption physique sous pression avec de l'eau représente un bon compromis entre les critères définis précédemment et sera donc développée dans les parties suivantes.

### 1.3. Epuration avec une colonne d'absorption sous pression utilisant de l'eau : revue générale des travaux antécédents

Les colonnes à garnissages sont des systèmes de séparation de gaz par absorption couramment utilisés dans de nombreux domaines de l'environnement, de la chimie et de la pétrochimie. Leur utilisation expérimentale remonte au début du siècle dernier et les premières études sur les phénomènes physico-chimiques mis en œuvre sont apparues dès 1940 avec les travaux de nombreux chercheurs (Sherwood T.K., Holloway, 1938), (Lobo W.E., Zenz, 1945), (Sawitowski, 1957), (Onda K., Okumoto, 1968). Ces travaux ont été synthétisés dans des ouvrages de référence (Treybal Robert, 1981). Enfin ces démarches ont été reprises pour le dimensionnement des technologies dans diverses applications dans le domaine de l'environnement pour le traitement des effluents gazeux issus de l'industrie (Roustan, 2003).

Aujourd'hui, ces technologies ont été développées par des industriels (Raschig, par exemple) qui proposent à la fois des structures externes (colonnes, châssis, conduite de procédé) mais aussi des éléments internes nécessaires pour favoriser l'échange gaz-liquide tels que les garnissages en vrac ou structurés, les distributeurs, les collecteurs, les recentreurs, ou encore les coalesceurs. Chaque dimensionnement nécessite à la fois une réflexion sur l'hydrodynamique pour connaître les meilleures conditions de dispersion du gaz dans l'eau, et une réflexion sur la thermodynamique, sur la chimie et sur les transferts de matière et de chaleur afin de garantir que l'échange gaz-liquide ait bien lieu et ce dans les meilleures conditions possibles.

#### 1.3.1. Le dimensionnement d'une colonne à garnissage

**Le garnissage :** Depuis quelques années de nombreux travaux ont été faits pour améliorer les garnissages en vrac. Ces améliorations portent sur le développement d'une méthode d'absorption chimique du CO<sub>2</sub> qui limite les émissions de GES (Zhao *et al.*, 2011). Aujourd'hui, les garnissages sont plus efficaces car ils sont moins denses et offrent ainsi moins de perte de charge tout en conservant un bon contact grâce à des formes ondulées. Ces garnissages en vrac restent assez faciles à mettre en œuvre et sont beaucoup moins onéreux que les garnissages structurés, même si les garnissages structurés sont de plus en plus appliqués puisque l'aspect hydrodynamique y est mieux maîtrisé. Une étude poussée (Schultes, 2003), concernant les caractéristiques du dernier garnissage en vrac proposé par Raschig GmbH : le Raschig Super Ring®, nous montre que dans un système d'échange ammoniac/eau, les performances d'échange, pour les mêmes conditions de débits de liquide et de gaz, sont augmentées de 15 % alors que la perte de charge qui conditionne la consommation énergétique a diminué de 40 %, ceci par rapport à un garnissage Pall classique. Ce garnissage RSR® est illustré en figure 1.14.



**Figure 1.14 : Photographie du garnissage RSR®**

Une étude a été spécialement menée sur ce garnissage afin de caractériser ses performances, qui diffèrent des garnissages en vrac traditionnels (Nakov *et al.*, 2007). Les auteurs de cette étude préconisent d'utiliser l'équation 1.2 liant la surface effective d'échange  $a_e$  à la surface d'échange géométrique  $a$ , au débit de liquide  $Q_{eau}$  et à la section  $\Omega$  de la colonne garnie.

$$a_e = a \cdot 10^{0,359 \cdot \log_{10} \left( \frac{Q_{eau}}{\Omega} - 0,6826 \right)}$$

**Équation 1.2**

**Les conditions de charge et d'engorgement** sont deux termes se référant à un même phénomène hydrodynamique mais à différents stades. Ces conditions d'écoulement ont été largement étudiées au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle (Sherwood T.K., Holloway, 1938) (Lobo W.E., Zenz, 1945). Ces études indiquent que le comportement hydrodynamique de la phase liquide, lié au passage du gaz en courant ascendant au sein du liquide descendant gravitairement, est influencé par les débits de gaz et de liquide.

En effet, à débit de gaz constant, l'augmentation du débit liquide provoque l'augmentation de la perte de pression sur le gaz tout au long de la colonne, illustré dans la figure 1.16 par le passage de (A) à (B) puis à (C). L'augmentation de la perte de pression est dû à l'augmentation des vitesses de fluides et donc à un plus grand frottement.

L'augmentation du débit de gaz à un débit de liquide constant provoque l'apparition de trois régimes : tout d'abord, aucune modification de la perte de charge n'est constatée de (B) vers (C), puis une augmentation exponentielle de celle-ci a lieu à partir du point de charge (C) représentant une bonne dispersion du gaz dans le liquide s'écoulant sur le garnissage. Un régime « de charge » est conservé jusqu'à atteindre un phénomène d'inversion des phases dispersées et un entraînement du liquide vers le haut. C'est l'engorgement représenté en (D).

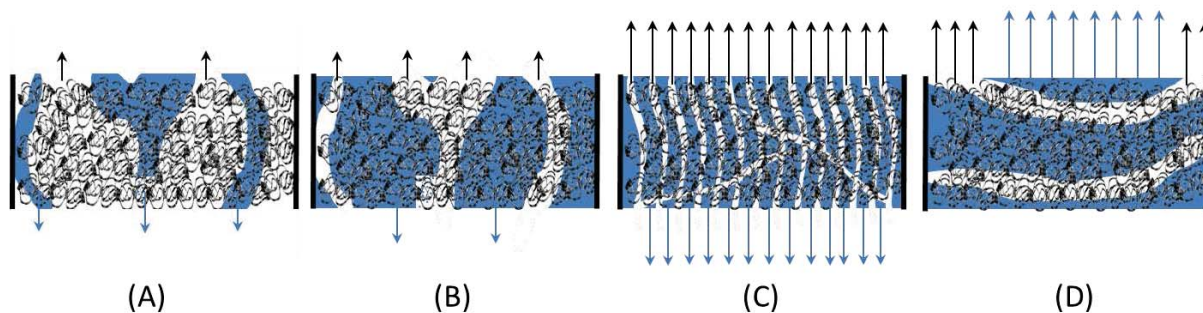


Figure 1.15 : Evolution de l'hydrodynamique selon les débits au sein d'une section de colonne

Les conditions choisies en opération doivent être inférieures au point d'engorgement (D), à l'intérieur de la zone de charge (C). Cela correspond à un fonctionnement efficace mais le point de fonctionnement doit être soigneusement évalué économiquement car la perte de charge dans le procédé a une influence sur le transfert et impacte le coût des appareils lors de leur exploitation.

De manière complémentaire, les conditions optimales sont aussi décrites en considérant l'équilibre thermodynamique des phases liquides et gazeuses (Treybal Robert, 1981) ainsi que le transfert en phase liquide, généralement limitant lors de l'absorption du CO<sub>2</sub> (Tan *et al.*, 2012).

**L'efficacité** est imposée par l'objectif du procédé d'épuration. L'efficacité se définit comme un rapport entre les différences de composition entre le gaz à l'entrée et le gaz à la sortie. Décrite dans la partie 1.3.7 grâce à l'équation 1.39, l'efficacité sert surtout au dimensionnement.

Cette efficacité à atteindre a un impact énergétique : la réalisation d'un bilan matière (impliquant le transfert de la phase gaz vers la phase liquide) indiquera quelles sont les conditions minimales de débit de gaz et de liquide à mettre en contact pour que l'équilibre thermodynamique entre le gaz et le liquide soit atteint théoriquement. Une fois définies, ces conditions minimales de débit de solvant sont ensuite surévaluées afin de s'assurer que le phénomène impliqué soit bien hors équilibre, donc atteignable dans un temps relativement court. Cependant cela implique de surévaluer le matériel et impose un surcoût énergétique qui est décrit grâce au taux d'absorption, de 1 lorsque le système est prévu à l'équilibre en pied de colonne et supérieur à 1 si surévalué

Le dimensionnement et la conduite des colonnes à garnissage dans l'industrie sont l'objet de critiques de la part de la communauté scientifique. De nombreux cas de dysfonctionnements au XX<sup>ème</sup> siècle ont été répertoriés (Kister, 2003). L'utilisation des colonnes à garnissages est pourtant de plus en plus courante. Cette étude met donc en évidence des points critiques à prendre en compte lors de la mise en œuvre pour éviter les dysfonctionnements dont les causes majeures sont les suivantes :

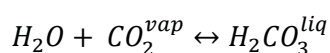
- Problèmes de modifications des structures internes (garnissages).
- Mauvais protocoles opérationnels.

- Automatismes défaillants.
- Défaillance d'instruments de contrôle et de mesures.
- Installations non conformes aux dimensionnements préalables.

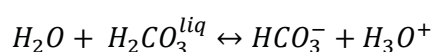
### 1.3.2. L'utilisation du solvant eau

Dès 1984, l'utilisation de l'eau pour le lavage du biogaz a été mise en œuvre à Christchurch, en Nouvelle Zélande.

En présence d'eau le CO<sub>2</sub> se dissout d'abord puis se dissocie en un acide faible avec deux équilibres selon le pH de l'eau.



Équation 1.3



Équation 1.4



Équation 1.5

Les formes dissoutes du carbone peuvent précipiter avec les cations présents dans les eaux, tels que Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>. Dans l'objectif d'accélérer les réactions de dissolution, des techniques d'absorption chimiques ont été développées qui permettent de faire disparaître ces réactifs ou produits. L'absorption physique ne met pas en œuvre de réactions chimiques autres que les 3 présentées ci-dessus.

Il est communément admis que toute réaction équilibrée présente une constante d'équilibre  $K$ . Cette constante est renommée dans le cas de couples acide-base comme la constante d'acidité  $K_a$  qui se définit comme le rapport suivant :

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$$

Équation 1.6

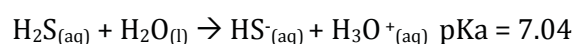
Il est démontrable que l'expression  $pKa = -\log(K_a)$  intègre l'expression du  $pH = -\log([H_3O^+])$ , ce qui indique que pour un pH égal à  $pKa$ , les concentrations en acide AH et en base associée A<sup>-</sup> sont équivalentes. L'équation 1.4 présente un pKa de 6,37 à 25°C et l'équation 1.5 présente un pKa de 10,32 à 25°C (Zumdahl, DeCoste, 2012). Ainsi, tant que le pH de la solution reste en dessous de 6,37 la forme majoritaire est le H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> qui est en équilibre physique avec le CO<sub>2</sub> gazeux (Atkins, Jones, 1998). L'équilibre de l'équation 1.3 sera donc la réaction limitante de la dissolution (Roustan, 2003).

Cet équilibre (équation 1.3) entre les phases gaz et liquide est représenté, à une pression modérée pour un liquide idéal et des gaz parfaits, par la loi de Henry impliquant la constante de Henry. La partie 1.5.1 centralise des valeurs expérimentales et théoriques de constantes de

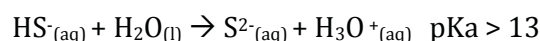
Henry. La constante de Henry augmente lorsque la solubilité d'un composé diminue. L'équilibre de Henry prédit qu'à 25°C la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau est vingt-cinq fois plus élevée que celle du CH<sub>4</sub> ce qui permet de transférer majoritairement du CO<sub>2</sub> depuis une phase gaz composée d'autant de méthane que de dioxyde de carbone et par conséquent de concentrer le méthane en phase gaz.

Le pH dépend de la concentration en acide carbonique mais aussi de la quantité de sulfure d'hydrogène absorbée par l'eau. Le sulfure d'hydrogène est un acide faible dont l'équilibre équimolaire avec sa forme basique HS<sup>-</sup> est décrit par un pKa de 7 (Zumdahl, DeCoste, 2012). A un pH neutre ou moyennement acide, l'équation 1.7 permet de prédire la présence du H<sub>2</sub>S sous forme dissoute ou légèrement dissociée.

Dans l'eau (acide/base) :



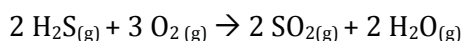
**Équation 1.7**



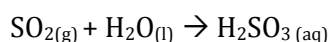
**Équation 1.8**

Le procédé fonctionnant en circuit fermé avec des périodes conséquentes entre deux changements d'eau (plusieurs mois), ces molécules peuvent être oxydées par l'oxygène dissous et des molécules de sulfates, sulfites et thiosulfates sont obtenus selon les réactions suivantes.

En présence d'oxygène et d'eau :

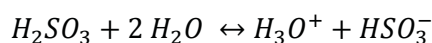


**Équation 1.9**

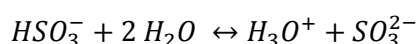


**Équation 1.10**

Cependant l'acide sulfureux n'est pas stable dans l'eau, il se dissocie en sa base associée HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> ce qui donne :



**Équation 1.11**



**Équation 1.12**

L'équation 1.11 présente un pKa de 1,81 et l'équation 1.12 présente un pKa 6,91 (Zumdahl, DeCoste, 2012).

***Puisque l'eau permet une dissolution préférentielle du CO<sub>2</sub> par rapport au CH<sub>4</sub> prévisible par la théorie de l'équilibre de Henry et les réactions de dissociation du CO<sub>2</sub> dans l'eau tout***

*en permettant de dissoudre le dihydrogène sulfuré, ce solvant peut être choisi pour la méthode du lavage à l'eau sous pression.*

### 1.3.3. Flux de solvant nécessaire pour l'absorption

Il a été développé par deux auteurs (Treybal Robert, 1981 ; Roustan, 2003) des méthodes basées sur la constante de Henry pour calculer les flux de solvant nécessaire à l'absorption d'un composé d'intérêt. La méthode usuelle consiste à réaliser des bilans matières en phase gaz permettant d'atteindre la qualité voulue puis d'en tirer le débit de solvant nécessaire à l'atteinte de cet objectif. L'équilibre étant difficile à obtenir dans un temps de contact assez court, le dimensionnement est ensuite réalisé en augmentant la quantité de solvant de 40% (Roustan, 2003) dans l'objectif d'atteindre la pureté en méthane désirée avant d'atteindre l'équilibre entre le solvant et le composé à soutirer (ici, du dioxyde carbone).

Les bilans matières en phase gaz et en phase liquide se réalisent en considérant les fractions molaires de chaque phase en entrée et en sortie de colonne, tel que représenté en figure 1.16.

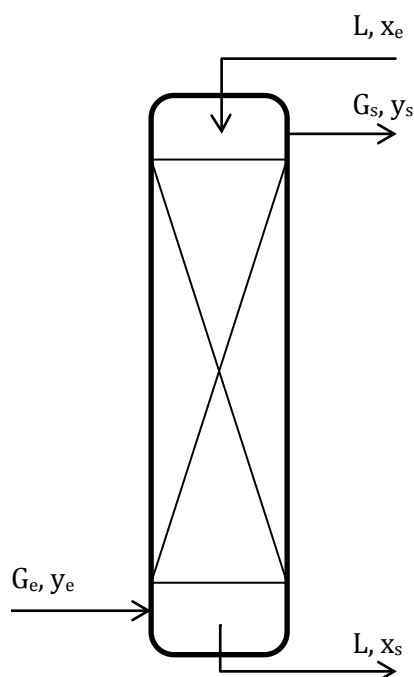


Figure 1.16 : Entrées-sorties du procédé d'épuration par lavage à l'eau sous pression

Dans la colonne, la relation d'équilibre entre phases est décrite par la loi de Henry (équation 1.13 et équation 1.14) qui relie la fraction molaire en phase liquide à l'équilibre,  $x_{eq}$ , avec la fraction molaire en phase gaz à l'équilibre,  $y^*$ .

$$y^* = mx_{eq}$$

Équation 1.13

$$m = \frac{H}{P}$$

Équation 1.14

L'équation 1.15 exprime un bilan matière dans un procédé opérant à contre-courant. La phase gaz entre dans le procédé à l'équilibre  $y_e=y^*$  et sort à la concentration désirée  $y_s$ . La phase liquide entre dans le procédé à une concentration  $x_e$  et sort du procédé à l'équilibre soit  $x_s=x_{eq}$ .  $G$  et  $L$  sont les débits molaires de gaz et de liquide.

$$L \cdot (x_{eq} - x_e) = G \cdot (y^* - y_s)$$

Équation 1.15

Cette égalité permet d'obtenir dans un plan  $y=f(x)$  une droite opératoire à l'équilibre passant par les coordonnées  $([y^*,x_{eq}]$  et  $[y_s,x_e]$ ) et dont la pente  $\alpha_2$  est définie par l'équation 1.16.

$$\alpha_2 = \frac{y^* - y_s}{x_{eq} - x_e} = \frac{L_{eq}}{G}$$

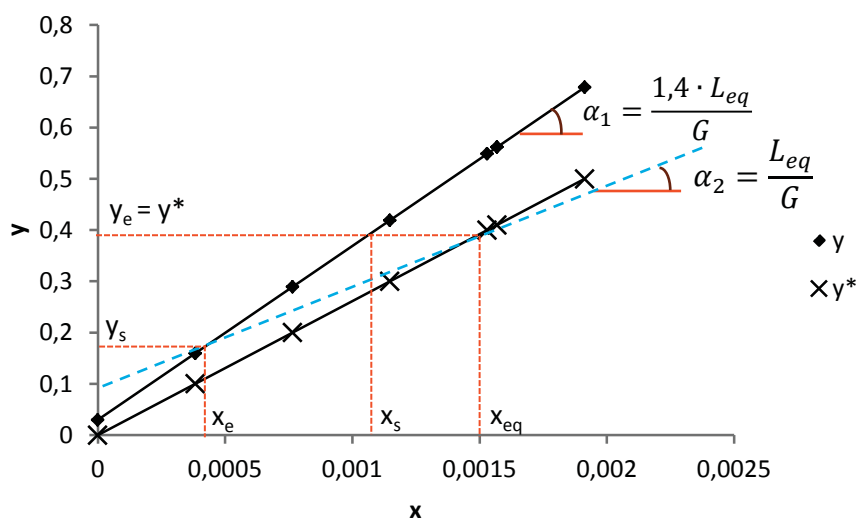
Équation 1.16

Puisque le débit de solvant doit être augmenté de 40% par rapport à l'équilibre pour l'opération, une nouvelle droite opératoire optimale est obtenue en augmentant d'autant la pente opératoire  $\alpha_1$  (Treybal Robert, 1981):

$$L_{op} = 1,4 \cdot L_{eq} = 1,4 \cdot G \cdot \frac{y^* - y_s}{x_{eq} - x_e}$$

Équation 1.17

Ces expressions peuvent être représentées graphiquement sur la figure 1.17 : le tracé de la droite d'équilibre est réalisé grâce aux points calculés à partir de l'équation 1.13, puis le tracé de la droite opératoire à l'équilibre (en pointillés) est fait à partir de l'équation 1.16. Enfin,  $\alpha_2$  et  $\alpha_1$  ainsi que les points  $y_e$ ,  $x_e$  et  $y_s$  sont utilisés pour obtenir la droite opératoire finale de l'équation 1.17.

Figure 1.17 : Droites d'équilibre ( $y^*$ ) et d'opération ( $y$ )



Cette méthode de calcul du débit de solvant est adaptée au cas où les débits molaire de gaz  $G$  et de liquide  $L$  restent constants ou du moins peuvent être considérés constants tout au long de la colonne. Cependant ce n'est pas le cas dans le lavage du biogaz puisque jusqu'à 40% du débit molaire gaz entrant se retrouve dans la phase liquide. En revanche, le débit molaire liquide n'augmente quasiment pas au vu de la faible dilution des composés à l'équilibre.

Dans le cas des systèmes où la variation du débit de gaz va être plus importante, une méthode existe prenant en compte les débits de gaz et de liquide qui restent constant (Roustan, 2003). On appelle celle-ci la méthode des inertes et s'apparente peu ou prou à la méthode précédente à quelques exceptions près.

Il faut alors définir les coordonnées réduites du système selon les inerte (c'est-à-dire selon l'ensemble des composés non absorbés de fraction en entrée  $y_{inert}=1-y_e$ ) ainsi :

$$Y_e = \frac{y_e}{1-y_e}; Y_s = \frac{y_s}{1-y_s}; X_s = \frac{x_s}{1-x_s}; X_e = \frac{x_e}{1-x_e}$$

Équation 1.18 : expression des coordonnées réduites selon les inertes

On obtient alors une nouvelle équation d'équilibre (équation 1.19) et un bilan matière qui conduit à exprimer une droite opératoire (équation 1.20) :

$$Y^* = \frac{mX}{1 + X(1 - m)}$$

Équation 1.19

$$L_{inert} = 1.4 \times G_{inert} \frac{Y_e - Y_s}{X_s - X_e}$$

Équation 1.20

Ce système d'équation se représente graphiquement tel qu'illustré en figure 1.18.

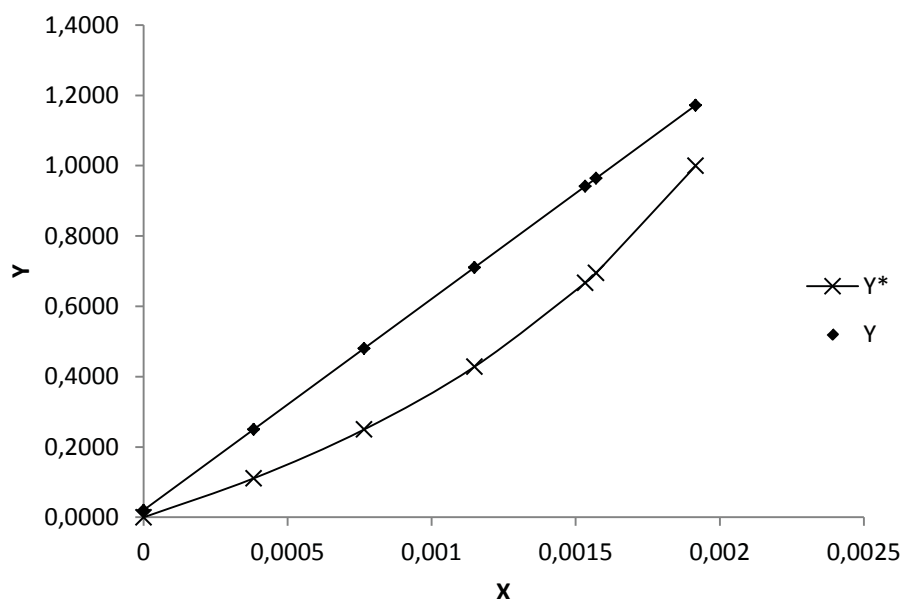


Figure 1.18 : Droite opératoire (Y) et courbe d'équilibre (Y\*) obtenues avec la méthode des inertes

### 1.3.4. Les techniques usuelles de recyclage de l'eau

Dans la mesure où l'eau est le solvant pour le CO<sub>2</sub> et l'H<sub>2</sub>S, son utilisation en eau perdue peut conduire à rejeter dans le milieu les composés dissous. De plus, son utilisation peut s'avérer coûteuse lorsque l'eau disponible est issue d'un réseau d'eau potable ou assimilée et fait l'objet d'une vente.

Afin de diminuer les coûts d'opération tout en évitant un traitement des eaux résiduelles, une technique de recyclage du solvant peut être envisagée. Il faut ainsi désorber les gaz et éventuellement maintenir la température de l'eau du procédé.

Les techniques usuelles de désorption sont réparties en deux grandes branches :

#### 1.3.4.1. Le *stripping* à l'air en colonne de désorption

On retrouve cette technique dans les technologies telles que DMT Carborex® ou encore Metener®.

Le principe de cette désorption est lié à la mise en œuvre d'une phase liquide concentrée et d'un gaz ne contenant peu ou pas du composé à désorber. Le principe du fonctionnement est le suivant :

$$y = m \cdot x$$

si  $y \rightarrow 0$ ,  $m$  différent de 0

alors  $x \rightarrow 0$

Ce qui correspond à une désorption du CO<sub>2</sub> et une régénération du solvant.

L'avantage de cette solution réside dans sa faible consommation énergétique puisqu'elle met en œuvre une soufflante seulement, ainsi que son efficacité puisque l'air peut être pompé à l'extérieur et qu'il est presque exempt de CO<sub>2</sub>.

#### 1.3.4.2. Colonne de désorption sous dépression

Comme il a été présenté au 1.2.1, la méthode du lavage à l'air présente certains inconvénients (Läntelä *et al.*, 2012). La désorption est réalisée par l'application d'une condition défavorable à la présence du CO<sub>2</sub> en phase liquide. L'étape de désorption s'apparente alors à une étape de flash sous dépression, où on retrouve les conditions suivantes :

$$m = \frac{H}{P}$$

si  $P \rightarrow 0$  alors  $m \rightarrow$  l'infini

Si on a  $y$  constant, ou qui augmente peu,

Alors  $x \rightarrow 0$

Ce qui correspond à une désorption et à une régénération du solvant.

L'avantage de cette solution est qu'elle permet d'obtenir un CO<sub>2</sub> de meilleure qualité et limiter les développements bactériologiques dans la colonne de désorption.

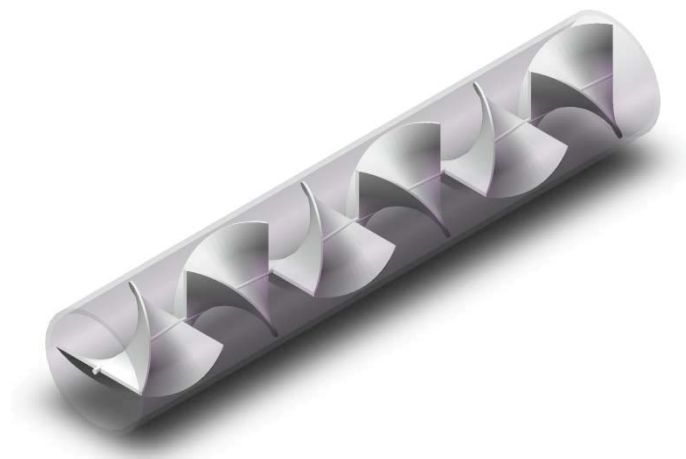
Ces deux techniques ont en commun l'obtention d'un recyclage de l'eau assez performant car dans les deux cas, lors du recyclage, l'eau tend à être totalement régénérée du CO<sub>2</sub> dissous, permettant ainsi une absorption dans une colonne avec un solvant de nouveau efficace. Il eut été possible de ne le régénérer que partiellement dans le cas d'une désorption sous une faible dépression. Enfin, ces deux techniques utilisent une colonne garnie pour réaliser la désorption. Dans le premier cas elle doit permettre le passage d'une assez grande quantité d'air et son diamètre est alors important.

***Ces techniques montrent qu'il peut être intéressant d'optimiser la partie désorption en fonction d'un objectif de qualité de régénération du solvant. Une technique de désorption différente d'une colonne de désorption pourrait être mise en œuvre mais il existe très peu d'exemples alternatifs.***

### **1.3.5. Les mélangeurs statiques utilisés pour la désorption**

#### 1.3.5.1. Présentation générale des mélangeurs statiques

Un mélangeur statique est une conduite pourvue d'éléments internes fixes de formes variées. Lors du passage d'un fluide en écoulement à l'intérieur de la conduite, les éléments fixes provoquent une séparation et une recombinaison du flux. Le mélangeur provoque ainsi mélange et agitation à la phase liquide en bénéficiant de l'énergie cinétique du fluide. L'utilisation des mélangeurs statiques est venue en premier lieu d'un travail de recherche sur l'intensification de procédés et l'amélioration du transfert de matière et d'énergie dans plusieurs domaines. Une revue sur les mélangeurs statiques dans l'industrie (Thakur *et al.*, 2003), revient sur les différentes disciplines associées à l'utilisation optimale de ces appareils. On retrouve, entre autres, les opérations unitaires de mélange pour la réalisation de réactions chimiques entre fluides miscibles ou immiscibles par la création d'interfaces gaz-liquide, liquide-liquide ou encore gaz-solide-liquide. Cette technologie est aussi utilisée pour l'amélioration du transfert de chaleur ou son homogénéisation au sein d'une phase liquide après mélange ou encore pour assurer le mélange de solides par exemple lors de l'extrusion de polymères.



**Figure 1.19: Mélangeur statique de type Kenics® (Wikipédia, 2015)**

Le mélangeur de type Kenics® est très utilisé dans l'industrie. Composé de plusieurs lames de forme hélicoïdales effectuant chacune une rotation de  $140^\circ$ , ce type de mélangeur statique a été décrit de nombreuses fois et a fait l'objet d'une modélisation (Hobbs, Muzzio, 1997) qui permet une meilleure compréhension des phénomènes de mélange obtenus. Ces mélangeurs statiques sont réellement recommandés pour être utilisés lors de dispersion gaz-liquide en régime turbulent (Thakur *et al.*, 2003).

A présent, nous pouvons nous pencher plus en détail sur les phénomènes de dispersion associés à ces appareils. Les mélangeurs statiques provoquent au sein du liquide des zones de fortes turbulences grâce à leurs structures internes. Ils sont assez bien modélisés comme un réacteur qui fonctionne en écoulement piston (Heyouni *et al.*, 2002), car ils influencent les caractéristiques de transfert locaux (taille des bulles microscopique, fraction de gaz élevée, vitesses interfaciales élevées et un grand coefficient de transfert de matière  $K_L a$ ). Ces phénomènes sont principalement dus à la forte dissipation d'énergie cinétique qui a lieu dans le mélangeur statique et qui provoque la formation d'interfaces importantes à l'échelle du micromètre (Thakur *et al.*, 2003). De plus, en sortie de mélangeur statique, on observe une plus grande homogénéité de distribution de taille de la phase dispersée sous forme de bulles ou de gouttes. Ces bulles sont considérées d'un diamètre proche au diamètre moyen de Sauter (diamètre maximal des bulles avant leur rupture). Enfin l'évolution des réactions ou des transferts n'est pas homogène au sein du mélangeur statique mais plutôt exponentielle selon la position dans la longueur du mélangeur statique.

Pour résumer, dans les régimes turbulents en présence de phase liquide continue et de phase gaz dispersée, ces mélangeurs statiques sont des générateurs de haute intensité de turbulence qui améliorent le coefficient de transfert de matière  $K_L a$  en augmentant l'aire interfaciale  $a$  et les coefficients de transfert coté liquide  $K_L$ .

De nombreuses précisions au calcul prévisionnel des efficacités de mélange et de transfert sont

apportées grâce à une thèse (Heyouni, 2002). Cette étude a permis d'aborder théoriquement l'opération des mélangeurs statiques pour appréhender l'efficacité de l'absorption de l'oxygène de l'air dans l'eau.

### 1.3.5.2. Application à la désorption

Le mélangeur statique représente donc un appareil efficace pour l'absorption d'un gaz par un liquide. Compact, il permet de réaliser la désorption de gaz grâce au phénomène de dissipation d'énergie (nécessaire à la nucléation de bulles) et grâce à la grande aire interfaciale alors imposée (Thakur *et al.*, 2003). Il est alors possible de régénérer le CO<sub>2</sub> en réalisant une mise à pression atmosphérique (flash du solvant) puis une agitation forcée par le mélangeur statique.

### 1.3.6. Optimisation hydrodynamique de l'écoulement gaz/liquide à contre-courant sur du garnissage en vrac : détermination d'un diamètre de colonne optimal

Il est nécessaire de considérer que l'absorption dans une colonne est efficace si le contact entre les fluides est optimal, ce qui est favorisé par un régime turbulent. Cependant une limite opératoire est donnée par le phénomène d'engorgement. Pour éviter ce régime d'engorgement, la méthode de Lobo *et al.* (1945) permet de relier des conditions de flux (débits massiques de liquide et de gaz  $L_M$  et  $G_M$ ) à un facteur  $X_{LOB}$  :

$$X_{LOB} = \frac{L_M}{G_M} \cdot \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}}$$

Équation 1.21

A partir de ce facteur  $X_{LOB}$ , une ordonnée  $Y_{SAW}$  est donnée en utilisant la corrélation de Sawitowski (1957) :

Si  $0,02 \leq X_{LOB} \leq 4$ , le calcul se réalise ainsi :

$$Y_{SAW} = \exp(-4 \cdot X_{LOB}^{0,25})$$

Équation 1.22

Si  $4 \leq X_{LOB} \leq 10$ , alors :

$$Y_{SAW} = 0,684 \cdot \exp(-3,61 \cdot X_{LOB}^{0,286})$$

Équation 1.23

Cette coordonnée  $Y_{SAW}$  est mise en relation avec  $U_{G_{eng}}$ , la vitesse de gaz maximale sans engorgement grâce à l'équation 1.24 :

$$Y_{SAW_{eng}} = \frac{F}{g} \cdot \left(\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_L}\right)^{0,2} \cdot \frac{\rho_G}{\rho_L} \cdot \left(\frac{\mu_L}{\mu_{H_2O}}\right)^{0,2} \cdot U_{G_{eng}}^2$$

Équation 1.24

Avec  $F$  le facteur de garnissage qui dépend du type de garnissage. La vitesse maximale du gaz

sans engorgement permet d'accéder à la vitesse opératoire  $U_{G_{op}}$  grâce à un facteur de sécurité :

$$U_{G_{op}} = 0,65 \cdot U_{G_{eng}}$$

Le calcul de la section de la colonne  $\Omega$  et de son diamètre  $Dc$  est alors possible :

$$\Omega = \frac{Q_G}{U_{G_{op}}}$$

Équation 1.25

$$Dc = \sqrt{\frac{4 \cdot \Omega}{\pi}}$$

Équation 1.26

### 1.3.7. Méthode HUT/NUT classique

Dans l'objectif de déterminer la hauteur de colonne, la méthode des Hauteur d'Unité de Transfert (HUT) et du Nombre d'Unité de Transfert (NUT) est généralement utilisée (Treybal Robert, 1981 ; Roustan, 2003). Ce paragraphe vise à détailler la méthode et à en expliquer le fondement théorique.

L'interface du liquide et du gaz a été modélisé au moyen de la théorie du double film (Whitman, 1962). Ainsi, au sein ce double film présenté en figure 1.9, le transfert est décrit par des vitesses de déplacement des molécules exprimées couramment sous le terme de coefficient de transfert. On peut considérer le phénomène en regardant le changement d'état hors équilibre de la phase gaz (c'est-à-dire l'évolution du potentiel  $(y-y^*)$ ) en exprimant un coefficient de transfert global côté gaz,  $K_G$  en fonction de coefficients locaux  $k$  selon l'équation 1.28 :

$$k^0 = k \frac{\rho}{M}$$

Équation 1.27

L'utilisation d'un coefficient de transfert relatif à un potentiel molaire ( $^0$ ) est utilisé dans ce cas précis. On obtient ainsi :

$$\frac{1}{K_G^0} = \frac{1}{k_G^0} + \frac{m}{k_L^0}$$

Équation 1.28

$M$  est la masse molaire du composé absorbé. Les termes peuvent être calculés grâce aux corrélations apportées par la littérature sur les garnissages en vrac de diamètre équivalent  $d_p$  (Onda K., Okumoto, 1968).

$$k_L \times \left(\frac{\rho_L}{\mu_L \cdot g}\right)^{1/3} = 5,1 \cdot 10^{-3} \cdot (a^* \cdot d_p)^{-0,27} \cdot \left(\frac{a^0}{a^*}\right)^{-2/3} \cdot Re_L^{2/3} \cdot Sc_L^{-1/2}$$

Équation 1.29

$$k_G = \frac{Sh_G \cdot D_G}{d}$$

Équation 1.30

Les coefficients locaux  $k_L$  et  $k_G$  obtenus précédemment permettent le calcul du coefficient global côté gaz  $K_G$  au moyen de l'équation 1.28.  $Re_L$  est le nombre de Reynolds pour la phase liquide,  $Sc_L$  est le nombre de Schmidt pour la phase liquide,  $Sh_G$  est le nombre de Sherwood pour la phase gaz. Ces nombres adimensionnels s'expriment ainsi :

$$Re_L = L_M \frac{d_p}{\mu_L}$$

Équation 1.31

$$Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_{CO_2}}$$

Équation 1.32

$$Sh_G = 5,23 \cdot (a^* \cdot d_p)^{-1,7} \cdot Re_G^{0,7} \cdot Sc_G^{1/3}$$

Équation 1.33

$a^*$  est la surface géométrique offerte par le garnissage,  $a^0$  est la surface réellement mouillée durant l'opération. Cette surface est traditionnellement évaluée avec la corrélation de Onda (Onda K., Okumoto, 1968) :

$$\frac{a^0}{a^*} = 1 - \exp(-1,45 \cdot (\frac{\sigma_g}{\sigma_L})^{0,75} \cdot (a^* \cdot d_p)^{-0,35} \cdot Ga_L^{0,05} \cdot We_L^{0,2})$$

Équation 1.34

La valeur du terme  $a^0$  peut être obtenue pour d'autres types de garnissage sur des références données par des constructeurs (cf. équation 1.2 pour le garnissage RSR).

Avec les nombre adimensionnels de Galilée ( $Ga_L$ ) et de Weber ( $We_L$ ) pour la phase liquide exprimés tel que :

$$Ga_L = \frac{g d_p^3 \rho_L^2}{\mu_L^2}$$

Équation 1.35

$$We_L = \frac{d_p L_M^2}{\rho_L \sigma_L}$$

Équation 1.36

$\sigma_s, \sigma_L$  sont respectivement les tensions de surface du garnissage et du liquide.

Le principe de dimensionnement de colonne repose sur la détermination de deux grandeurs :

La **Hauteur d'une Unité de Transfert** est définie par l'équation 1.37 :

$$HUT = \frac{Q_G}{K_G a^0 \Omega}$$

Équation 1.37

et le **Nombre d'Unité de Transfert**, qui peut être calculé selon l'équation 1.38 dans le cas simplifié en considérant l'absorption d'un seul gaz, un soluté très dilué dans le solvant et un solvant initial totalement pur,  $x_e=0$  (Roustan, 2003) :

$$NUT = \frac{A}{A-1} \ln\left(\frac{A-E}{A(1-E)}\right)$$

Équation 1.38

Avec les termes d'efficacité  $E$  et le facteur d'absorption  $A$  :

$$E = \frac{y_e - y_s}{y_e}$$

Équation 1.39

$$A = \frac{L}{mG}$$

Équation 1.40

$A$  s'obtient généralement aux alentours de 1,4 afin d'accéder à une bonne efficacité tout en conservant une consommation énergétique acceptable. Enfin, la hauteur de colonne nécessaire  $Z_c$  se calcule ainsi :

$$Z_c = HUT \times NUT$$

Équation 1.41

### 1.3.8. A propos de l'absorption du méthane

Dans la littérature actuelle, concernant le développement du lavage à l'eau sous pression, le nombre de chercheurs dont le travail est consacré à l'évolution de la technique et de son automatisation à travers le monde est assez faible (Rasi *et al.*, 2014) (Läntelä *et al.*, 2012) (Chandra *et al.*, 2012). La plupart des études conduisent à une validation de la technique basée sur le taux de méthane obtenu après épuration. Un bilan massique sur le CO<sub>2</sub> est bien souvent réalisé, c'est-à-dire un calcul d'efficacité d'absorption. Cependant, un bilan matière sur le méthane est nécessaire pour pouvoir qualifier une technologie. Le taux de récupération du méthane est une information fondamentale.

Le phénomène de la perte de méthane lors de l'opération de techniques de lavage à l'eau sous pression dans le cadre de la méthanisation industrielle a déjà été mis en évidence (Persson, 2003). Cette étude visait à comparer les garanties des constructeurs avec des mesures réelles. Dans certains cas, jusqu'à 18 % du méthane entrant était transféré dans l'eau. Ces travaux ont surtout indiqué que des mesures devaient être prises pour réduire ce gaspillage économique et endiguer la pollution générée soulignant ainsi l'importance d'un contrôle plus fréquent de ces pertes.

L'étude d'un procédé continu d'épuration du biogaz dans une colonne d'absorption d'un



diamètre plus large que ne le prédit la théorie a été mis en œuvre (Läntelä *et al.*, 2012). La désorption était réalisée dans une colonne garnie sous dépression afin d'éviter une dissolution du CO<sub>2</sub> dans de l'air. Dans d'autres travaux, il a été utilisé deux colonnes alimentées successivement et dans lesquelles l'absorption est réalisée à très haute pression (Rasi *et al.*, 2014). Ces travaux, originaux de par leur conception, ont en commun de ne pas considérer le phénomène de perte de méthane. Un des travaux (Läntelä *et al.*, 2012) évoque cependant la présence de méthane dans le gaz de désorption, et ce dans une concentration de 7 à 15% v/v.

Plusieurs brevets ont été déposés au niveau mondial par la société Flotech – Greenlane (Broadbent, 2009) concernant un dispositif d'épuration du biogaz comprenant un ou plusieurs étages de distillation flash sur l'eau, après absorption, permettant le recyclage d'un gaz intermédiaire concentré en méthane, limitant ainsi la perte dans le gaz de désorption. La littérature semble admettre cette technique comme la solution au problème, cependant l'explication du phénomène de sur-dissolution du méthane n'est pas clairement fournie. Le tableau 1.3 fournit un récapitulatif des techniques existantes pour le lavage à l'eau sous pression comparant les méthodes particulières mises en œuvre pour tenter de récupérer le méthane.

	<b>Origine</b>	<b>Gamme</b>	<b>Technique particulière</b>
<b>Greenlane Flotech</b>	- Nouvelle Zélande, Grande Bretagne	50-2500+ Nm <sup>3</sup> /h	Compresseur à vis lubrifiée et refroidi à l'eau, recyclage flash
<b>Kempro</b>	France	Non communiqué	Non précisée – traitement du gaz d'exhaure (CO <sub>2</sub> ) en option
<b>Malmberg</b>	Suède	100-3000 Nm <sup>3</sup> /h	Etape de flash intermédiaire
<b>Metener</b>	Suède	10-120 Nm <sup>3</sup> /h	Etape de flash, <i>stripping</i> à l'air, très petite unité, technique développé par Läntelä
<b>DMT</b>	Pays-Bas	250-4000 Nm <sup>3</sup> /h	Deux étapes de flash avec recyclage du gaz, un <i>stripping</i> à l'air et éventuellement un bio-traitement de l'air d'exhaure
<b>(Rasi <i>et al.</i>, 2014)</b>	Suède	10 Nm <sup>3</sup> /h	Absorption sous très haute pression, unité pilote
<b>(Chandra <i>et al.</i>, 2012)</b>	Inde	2,5 Nm <sup>3</sup> /h	Unité pilote, eau perdue

Tableau 1.3 : Récapitulatif des techniques existantes pour le lavage à l'eau sous pression

## 1.4. Propriétés physiques, thermodynamiques et chimiques des composés étudiés

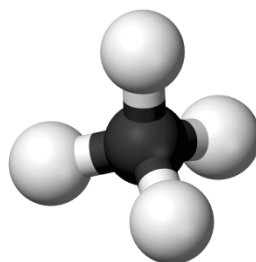
### 1.4.1. CH<sub>4</sub>

Le méthane, CH<sub>4</sub>, est un hydrocarbure, le plus petit de la famille des alcanes. Composé d'un seul carbone il est donc plus riche en hydrogène que ces homonymes, ce qui lui confère une plus grande densité énergétique.

P <sub>crit</sub> (bar)	45,96
T <sub>crit</sub> (K)	190,53
M (g/mol)	16,043
Diamètre moléculaire cinétique (Å) (Air Liquide, 1976)	4

**Tableau 1.4 : Quelques propriétés du méthane**

Le tableau 1.4 présente quelques caractéristiques thermodynamiques et chimiques du méthane.



**Figure 1.20 : Illustration de la molécule de méthane (ANON., 2015b)**

En chimie, ce gaz se représente avec une forme tétraédrique (présentée en figure 1.20). Lors de l'établissement de sa structure électronique, le méthane s'obtient sous une forme stable respectant la règle de l'octet mettant en œuvre 8 électrons : se rapprochant ainsi du gaz noble, il est considéré très stable. Neutre et apolaire, c'est une molécule peu réactive et de fait difficile à utiliser en réaction.

### 1.4.2. CO<sub>2</sub>

Le dioxyde de carbone, CO<sub>2</sub>, est un oxyde qui est aussi appelé gaz acide car sa dissolution dans l'eau provoque une acidification du solvant enrichi.

P <sub>crit</sub> (bar)	73,77
T <sub>crit</sub> (K)	304,13
M (g/mol)	44,01
Diamètre moléculaire cinétique (Å) (Frelin, 1998)	3,24

**Tableau 1.5 : Quelques propriétés du CO<sub>2</sub>**

Le tableau 1.5 présente quelques propriétés chimiques et thermodynamiques du dioxyde de carbone.

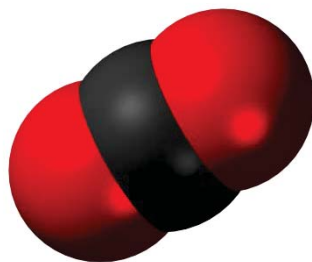


Figure 1.21: Illustration de la molécule de CO<sub>2</sub> (ANON., 2015a)

Du fait de l'équilibre des charges et de la linéarité de la molécule (présentée en figure 1.21), le CO<sub>2</sub> est un dipôle neutre. Cette molécule est dite « apolaire », bien que l'électronégativité de l'oxygène provoque une plus grande densité de présence des électrons à proximité des oxygènes que du carbone dans les liaisons.

### 1.4.3. *Modèle thermodynamique de la phase gaz en mélange*

Un mélange de gaz est un fluide dans lequel les particules sont libres de se déplacer (à l'inverse, dans un solide il n'y a pas de mouvements) et dans lequel les particules sont dispersées (au contraire d'un liquide où elles sont condensées). Au sein de ce fluide gazeux, les molécules se déplacent constamment, mues par leurs énergies internes qui augmentent avec la température. Ces déplacements ont lieu dans toutes les directions et engendrent des collisions impliquant des changements de direction par rebond entre les molécules du gaz et les limites physiques du fluide, par exemple une paroi solide. Plus il y a de rebond et de collision, plus la pression exercée sur les parois est élevée.

Ce type de comportement, pour un seul gaz éloigné de sa pression de saturation, est assez bien décrit par la loi des gaz parfaits.

Dans le cas des gaz parfaits, on considère que la cinétique des molécules provoque statistiquement une répartition parfaite des molécules dans l'ensemble du volume observé. Dans un mélange de gaz parfait, les molécules sont réparties de manière équivalente dans le milieu même si elles ont des tailles moléculaires différentes. Elles se comportent toutes de la même manière lorsqu'il y a une variation de variables dites « extensives », telle que le volume, la masse ou le nombre de moles.

Dans un mélange de gaz parfaits enfermés, la séparation des types de molécules par la différence de la masse volumique des corps purs n'est pas envisageable.

La loi thermodynamique des gaz parfaits est une équation d'état : entendu par état l'ensemble des caractéristiques thermodynamiques d'un fluide dans un système (fermé ou ouvert).

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Équation 1.42

Avec  $R=8,3145 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  la constante des gaz parfaits,  $P$  la pression absolue en Pascal,  $T$

la température en Kelvin et  $n$  le nombre de moles présent dans le volume  $V$  ( $\text{m}^3$ ).

Afin de corriger les non-idéalités, notamment par la différence de forme des molécules et leur compressibilité, on peut utiliser l'équation d'état mettant en œuvre le facteur de compressibilité  $Z$  :

$$P \cdot V = Z \cdot n \cdot R \cdot T$$

Équation 1.43

D'autres équations d'état proposent une précision plus accrue. Elles sont utilisées dans des cas précis, notamment les équations d'état de Soave Redlich Kwong (Soave, 1993).

#### 1.4.4. Présentation du solvant : l'eau

L'eau pure,  $\text{H}_2\text{O}$ , est une molécule formée d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène. L'électronégativité de l'oxygène étant beaucoup plus grande que l'hydrogène, la molécule va être polarisée ainsi que l'illustre la figure 1.22.

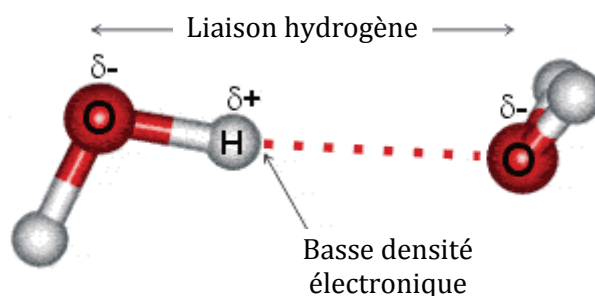


Figure 1.22 : Illustration de la molécule d'eau et de la liaison hydrogène (Chaplin, 2015)

La figure 1.22 renseigne un phénomène important issu de cette polarité, c'est l'existence des « liaisons hydrogènes » qui confèrent une très grande stabilité au liquide. Grâce à sa polarité ainsi qu'aux liaisons hydrogènes qui peuvent exister, l'eau est un bon solvant polaire. La figure 1.23 montre bien que le  $\text{CO}_2$  a une interaction de type polaire avec l'eau, en fonction de la répartition des électrons dans les deux molécules.

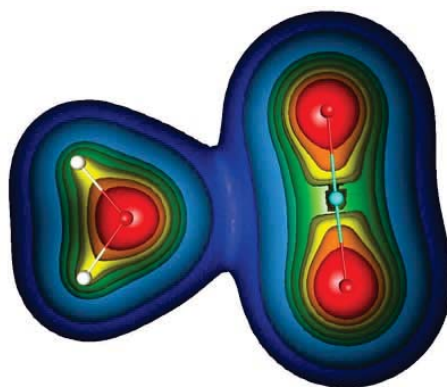


Figure 1.23 : Interaction eau/ $\text{CO}_2$ , formation d' $\text{H}_2\text{CO}_3$  (Chaplin, 2015)

Ainsi qu'illustré en figure 1.23 nous pouvons constater que les interactions entre l'eau et le  $\text{CO}_2$

sont liées aux densités de charges électroniques (représentées en couleur).

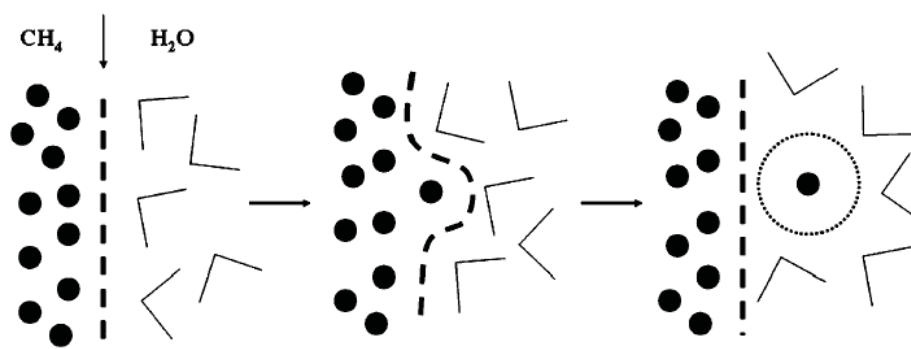


Figure 1.24 : Hydrophobicité du méthane et interaction gaz/film/eau (Ghoufi, Malfreyt, 2010)

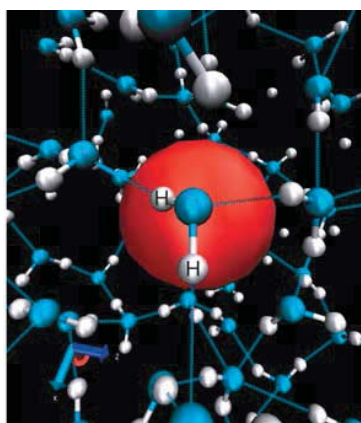


Figure 1.25 : Molécule de méthane entourée de molécule d'eau (Chandler, 2005)

La figure 1.25 illustre que de par la petite taille de la molécule, le nombre de liaisons hydrogènes par molécule d'eau à proximité du méthane dissous est le même que dans un milieu uniquement aqueux. C'est la seule molécule hydrophobe (voir figure 1.24) qui interagit ainsi avec l'eau.

En thermodynamique, un solvant est dit idéal lorsque la dissolution de composés n'entraîne aucune interaction dans le solvant. La concentration réelle du soluté est alors égale à la concentration théorique. Dans le cas d'un mélange très dilué, c'est-à-dire pour des concentrations de soluté inférieures à  $10^{-3}$  mol/L, il est possible d'assimiler le mélange à une solution idéale de solvant pur.

L'eau naturelle présente de nombreux composés dissous si bien qu'il est impossible de rencontrer une eau totalement pure. La présence de minéraux dissous et de sels change légèrement les propriétés thermodynamiques de l'eau, ce qui en chimie a été traduit par l'activité ionique, ou force ionique.

Cette force ionique s'explique par un facteur correctif, appliqué à la phase liquide, le coefficient d'activité  $\gamma_i$  qui met en relation activité  $a_i$  (fraction molaire réelle) et  $x_i$  (fraction molaire théorique).

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$

**Équation 1.44**

La loi de Debye-Hunckel permet de calculer le coefficient d'activité  $\gamma_i$  d'une solution en connaissant les charges  $Z$  et les concentrations molaires  $C$  des ions  $i$  présents en solution.

$$\log(\gamma_i) = -\frac{1}{2} \cdot Z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{I + \sqrt{I}}$$

**Équation 1.45**

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i Z_i^2 \cdot C_i$$

**Équation 1.46**

### 1.4.5. Lois thermodynamiques d'équilibre de phase et de dissolutions

Les lois de dissolution sont issues d'études expérimentales réalisées dès le 19<sup>ème</sup> siècle (Henry, 1803) et prennent comme fondamentaux théoriques l'équilibre des potentiels chimiques qui ont été exprimés à posteriori. Ainsi, pour un mélange binaire, chaque constituant va transférer depuis la phase dans laquelle son potentiel chimique est le plus élevé vers la phase dans laquelle son potentiel chimique est le plus faible, jusqu'à ce que ces potentiels chimiques s'égalisent. La définition d'un potentiel chimique  $\mu_i$  d'un constituant dans une phase est son enthalpie libre partielle aux conditions données.

Pour une phase quelconque :

$$\mu_i(P, T, x) = \mu_i(P_0, T) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f_i}{P_0}\right)$$

**Équation 1.47**

Le terme apparaissant  $f_i$  est la fugacité. Tous les autres termes font référence à un état standard pour le corps pur considéré. On définit ainsi la fugacité comme étant une grandeur assimilée à une pression. Ainsi, l'équation d'équilibre des potentiels chimiques pour un même composé avec un même état de référence peut être exprimée par l'équilibre des fugacités :

$$f_i^{(\text{gaz})} = f_i^{(\text{liquide})}$$

**Équation 1.48**

Pour l'exprimer à partir de la pression réelle du système, on introduit les coefficients de fugacité  $\varphi$ .

$$f_i^{(\text{gaz})} = \varphi^{(\text{gaz})} P_i = \varphi^{(\text{gaz})} y_i P$$

**Équation 1.49**

$$f_i^{(\text{liquide})} = \varphi^{(\text{liquide})} x_i P$$

**Équation 1.50**

Dans les conditions de pression du procédé et à la température de travail, les pressions saturantes sont très faibles. Cela justifie que la phase gaz se comporte comme un gaz parfait,

puisque les molécules sont très dispersées : le coefficient de fugacité  $\varphi$  est égal à 1.

La phase liquide est considérée en première approche comme idéale, c'est à dire dont les molécules dans le liquide interagissent de façon homogène et sont de même taille. Cette hypothèse peut être réaliste dans le cas où le solvant est largement majoritaire devant tous les autres solutés. Il n'y a que très localement où les molécules interagissent différemment et très peu de molécules vont être différentes du solvant.

Dans le cas de la loi de Raoult, les équilibres peuvent être reliés à la pression saturante, le terme de fugacité liquide se montre proportionnel à la pression saturante du gaz. On a ainsi :

$$f_i^{(\text{liquide})} = \varphi^{\text{sat}(\text{liquide})} \gamma_i x_i P^{\text{sat}} P_F$$

**Équation 1.51**

Sont utilisés des facteurs correctifs, tels que  $P_F$  le facteur de Poynting (compris entre 0 et 1 et qui décrit l'écart à la pression de vapeur saturante) et  $\gamma_i$  le coefficient d'activité du liquide.

La loi de Raoult ne peut s'appliquer qu'aux gaz qui vérifient un équilibre avec une phase liquide (par exemple si leur température critique est assez grande devant la température de travail). Dans le cas d'un équilibre où la phase liquide est un solvant et où le soluté est très dilué, le terme  $x_i$  tend vers 0 (sous une faible pression partielle d'un gaz par exemple). Si on constate que  $T_c \leq T$ , il n'existe en effet pratiquement pas de pression de vapeur saturante (elle est très faible). Il est utilisé alors la constante de Henry  $H_{i,s}$  qui caractérise l'équilibre de dissolution d'un soluté  $i$  dans une solution aqueuse.

$$f_i^{(\text{liquide})} = x_i H_i$$

**Équation 1.52**

Puisque la fugacité est similaire à une pression, la constante de Henry sera aussi similaire à une pression. Cependant il faut prendre garde à sa grandeur de composition ( $x_i$ ) de référence qui peut être molaire, massique ou de concentration volumique.

Dans le cas du méthane et du dioxyde de carbone la température de travail est supérieure ou égale aux températures critiques (partie 1.4) et donc la dilution du soluté dans le solvant est très grande. Puisque les dilutions sont très grandes, le coefficient d'activité du solvant vaut 1. Enfin les pressions de vapeur saturante sont très faibles donc il est raisonnable d'utiliser l'état des gaz parfait et la loi de Henry pour la dissolution dans le liquide.

## 1.5. Détermination des constantes de Henry dans l'eau

### 1.5.1. Revues des données expérimentales de Henry

Les données expérimentales ne manquent pas sur le sujet de l'absorption du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> dans de l'eau. Une revue (Carroll *et al.*, 1991) contient des informations expérimentales sur le mélange binaire CO<sub>2</sub>-eau. Les points utilisés pour valider leur corrélation sont présentés dans la figure 1.26.

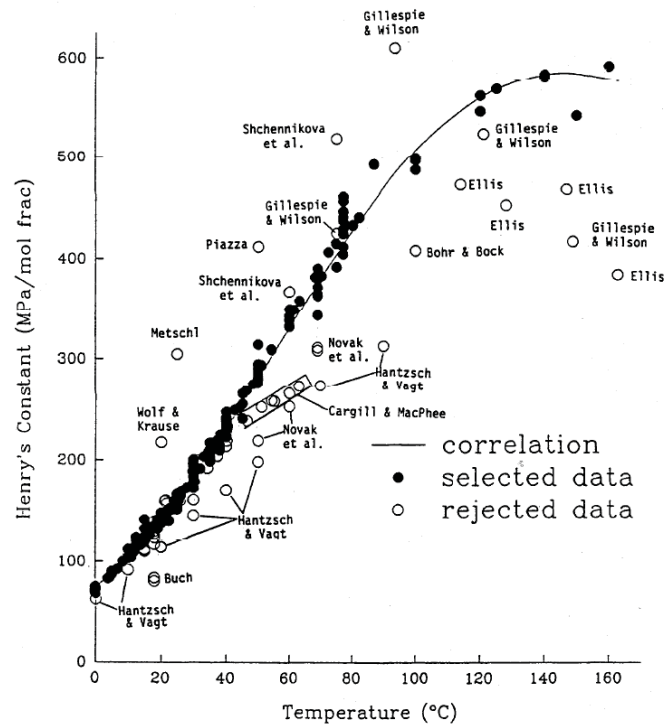


Figure 1.26 : Constantes expérimentales de Henry pour le CO<sub>2</sub> (Carroll *et al.*, 1991)

La figure 1.26 a été réalisée à partir de 90 publications (tous les points expérimentaux sont représentés) ce qui montre qu'il y a une bibliographie expérimentale importante sur le phénomène de dissolution du CO<sub>2</sub>.

Dans le cas du mélange binaire méthane-eau, il a été réalisé une revue complète des données d'équilibre dans une large gamme de pression et de température (Lekvam, Bishnoi, 1997) dont voici un résumé des données sous forme de graphique présenté en figure 1.27.



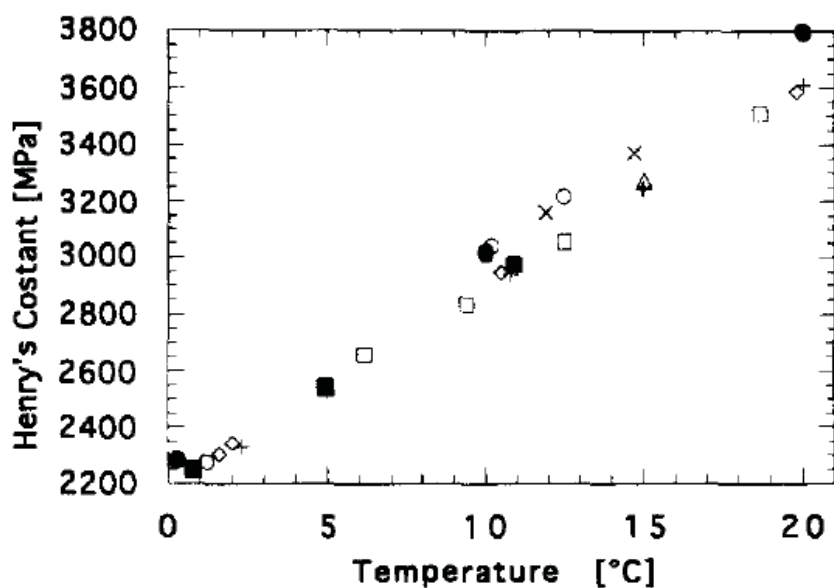


Figure 1.27 : Constantes expérimentales de Henry pour le CH<sub>4</sub> (Lekvam & Bishnoi, 1997)

L'étude précédente montre qu'à des températures voisines de la température de travail du procédé (10 à 20°C) différentes études ont apporté des résultats voisins qui diffèrent légèrement. La cause de cette divergence provient des protocoles expérimentaux qui sont réalisés sous pression ou à pression atmosphérique. D'après ces mêmes auteurs, la méthode sous pression présente plus d'erreurs expérimentales.

Dans le cas de mélange binaire à trois composés CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-eau il y a peu d'information connue à notre disposition. On trouve quelques études du mélange ternaire CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-eau formant des « cages solides » sous haute pression et basse température nommées hydrates (Mao *et al.*, 2011). Cependant ces conditions expérimentales sont très éloignées du lavage de biogaz à l'eau sous pression.

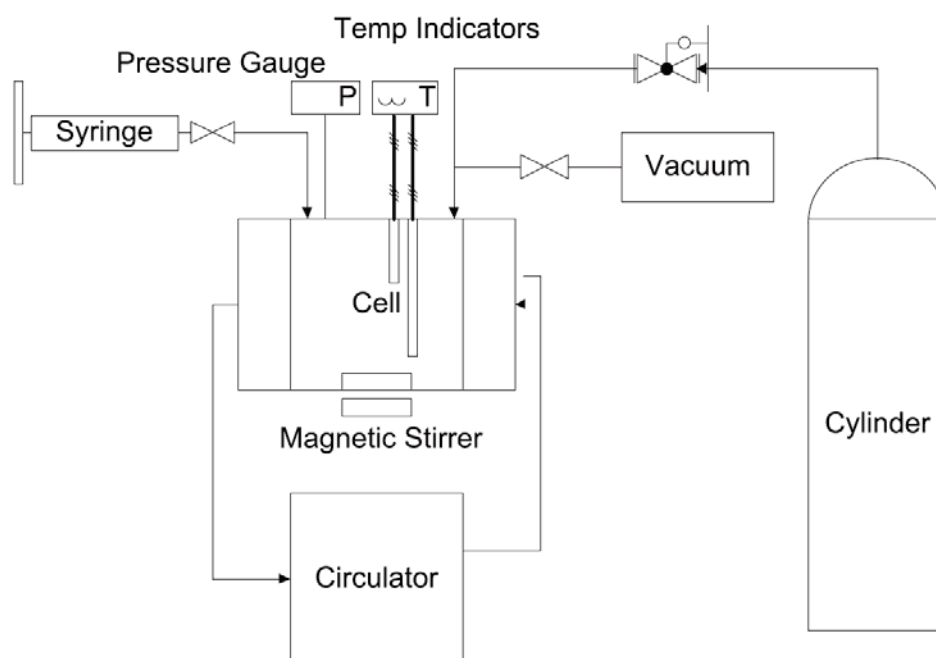
Une étude plus précise de cet équilibre CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-eau à pression et température moyennes pourrait déterminer les paramètres d'interaction lors de la dissolution ainsi que les limites de l'application de la loi de Henry pour ce mélange.

### 1.5.2. Protocoles expérimentaux de détermination d'équilibre liquide vapeur de un à plusieurs gaz dans un solvant

La détermination de l'équilibre gaz liquide de deux composés (par exemple eau et CO<sub>2</sub>) a été réalisé de différentes manières et il existe quasiment autant de manières que de résultats expérimentaux provenant des études réalisées présentées au 1.5.1.

A pression atmosphérique, Il est courant d'utiliser un protocole simple (Mohebbi *et al.*, 2012). Ce protocole consiste tout d'abord à contrôler la phase gaz au moyen d'une pompe à vide puis d'un lavage et d'une injection avec le gaz étudié. La température et la pression sont maîtrisées au

moyen de détendeurs et d'une enceinte thermostatique. Une fois l'enceinte sous atmosphère connue, une quantité de solvant précise est injectée. La phase liquide est agitée afin d'accélérer la réaction. La pression du système évolue par la dissolution du gaz. Un exemple d'appareil permettant cette analyse est donné en figure 1.28.



**Figure 1.28 : Montage expérimental pour la détermination d'une constante de Henry d'un seul gaz (Mohebbi et al., 2012)**

L'inconvénient d'un tel système réside dans son inadéquation à déterminer les équilibres obtenus pour un mélange de gaz car la pression totale devient un paramètre non représentatif. En effet il faudrait pour cela déterminer les pressions partielles et donc connaître la composition du gaz à l'équilibre. Si ce protocole était réalisé sous pression, le soutirage du gaz nécessaire à l'analyse aurait pour effet de diminuer la pression totale et d'entraîner une désorption depuis la phase liquide ce qui fausserait les résultats. Enfin, ce système utilisant une seringue manuelle pour l'injection du solvant n'est pas non plus adapté à des absorptions sous pression.

Un système permettant l'analyse de la dissolution sous pression du méthane a été proposé (Lekvam, Bishnoi, 1997). Le système correspondant est illustré en figure 1.29. Dans ce cas-là, les paramètres restent les mêmes (analyse de la température et de la pression). Cependant, la pression du réacteur est maintenue constante par l'ajout de méthane à partir d'un réservoir. La variation de volume du réservoir est maîtrisée au moyen d'une injection de mercure. Le volume de méthane absorbé dans le réacteur correspond au volume de mercure injecté dans le réservoir pour maintenir la pression. Les éléments de la figure 1.29 sont les suivants : 1. Réacteur avec agitateur magnétique, 2. Réservoir de mercure, 3. Vanne de régulation de pression, 4. Pompe à mercure, 5. Capteur de pression différentielle

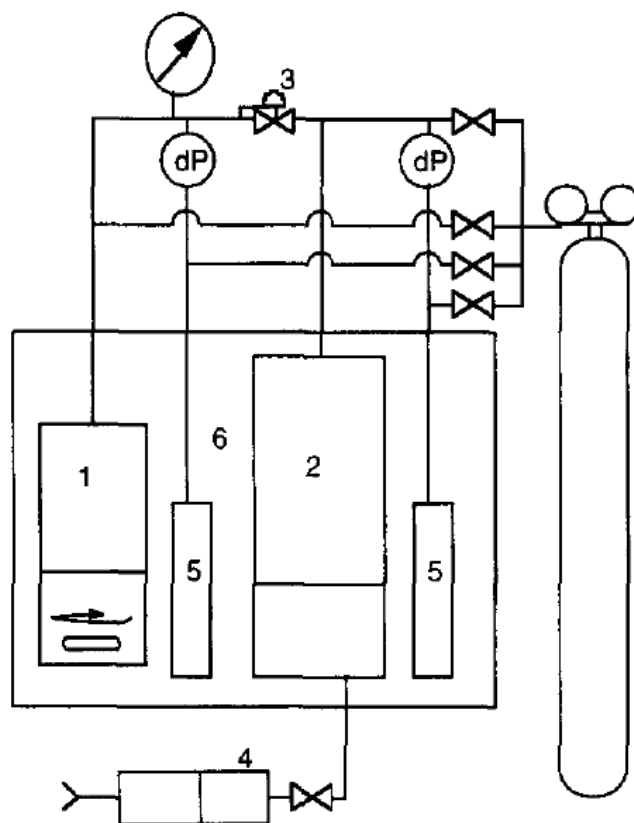


Figure 1.29 : Montage expérimental pour la détermination de la constante de Henry d'un seul gaz sous pression (Lekvam, Bishnoi, 1997)

L'inconvénient majeur de ce système réside dans l'impossibilité d'isoler le solvant lors de la préparation de la phase gaz sous vide, puis lors du « lavage » et de l'injection. Il existe donc un biais dans le bilan lié à cette préparation, réalisée sous pression, pendant laquelle une quantité non déterminée de méthane est absorbée. Un tel système devrait être muni d'un moyen d'isoler les deux phases avant leur mise en contact.

Dans le cas d'un mélange binaire de plusieurs gaz sous pression en présence d'un solvant liquide, (Knapp *et al.*, 1987) ont écrit une revue des techniques puis mis en place un protocole complet pour l'étude des équilibres. Ils ont mis en œuvre un dispositif expérimental qui a pour objectif de fournir des références utiles au génie des procédés mettant en œuvre des contacteurs gaz-liquide. Ce dispositif est présenté en figure 1.30, les éléments correspondant au schéma sont : CP: Compresseur ; EC : *Equilibrium Cell* (réacteur) ; HE : *Heat Exchanger* (échangeur de chaleur) ; EH : *Electric Heater* (chauffage électrique); TC, PC : *Temperature and Pressure Controller* (système de contrôle de la pression et de la température) ; LB : *Liquid Bath* (bain liquide) ; GW : *Glass Window* (fenêtre de visualisation); x, y : *liquid and gas analysis* (analyses gaz et liquide); T, P : *Temperature and Pressure measurement* (mesure de pression et de température).

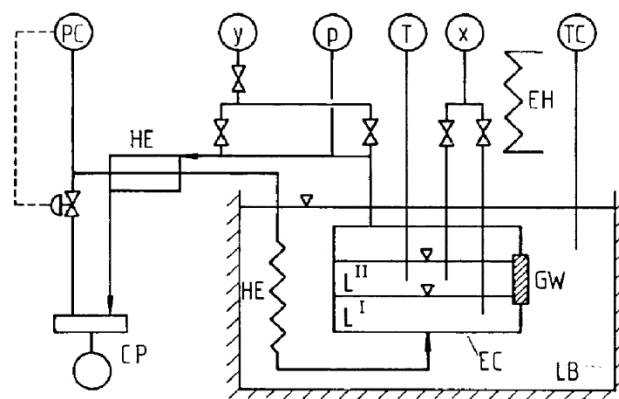


Figure 1.30 : Montage expérimental pour la détermination d'équilibres gaz/liquide de plusieurs gaz en mélange (Knapp *et al.*, 1987)

La procédure (Weber *et al.*, 1984) se base sur la recirculation du gaz dans le liquide au moyen d'un compresseur et d'un injecteur. La température est contrôlée, ainsi que la pression. L'équilibre est atteint lorsque la pression n'évolue plus dans le réacteur. Une analyse du gaz est alors réalisée, cependant, la pression partielle du ciel gazeux va diminuer et le liquide risque de désorber. De même l'extraction par capillaire d'une fraction de la phase liquide I ou II provoque un changement du volume et nécessairement un déséquilibre. La fraction liquide soutirée est cependant très faible (capillaire de 0,25 mm) ce qui ne pose aucun problème car l'analyse se réalise en phase gaz après vaporisation de l'ensemble du liquide.

Ce dernier système, très complet par son équipement, repose sur des principes de prélèvements créant le moins de déséquilibre de pression possible. Il serait préférable de pouvoir séparer les phases dans leur état d'équilibre afin de procéder à une analyse des compositions des phases en sûreté.

### 1.5.3. Equations d'état du mélange binaire CO<sub>2</sub>/eau et CH<sub>4</sub>/eau tirés de la littérature

Il existe dans la littérature quelques équations d'états qui couvrent toutes les phases et notamment une, obtenue récemment par une équipe chinoise, qui apporte une contribution à la modélisation des équilibres liquide-vapeur du méthane dans l'eau (Mao *et al.*, 2011). Ces équilibres sont valables dans une gamme de température comprise entre 273 et 1273 K et entre 1 et 5000 bar.

Le dioxyde de carbone est un gaz qui est utilisé dans de nombreux contextes industriels et où les équilibres gaz-liquides ont une importance primordiale (industrie agro-alimentaire, chimie, biochimie, normes environnementales...). Un travail de thermodynamique (Duan, Sun, 2003) permet de prédire des modèles binaires H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> dans des gammes de pression comprises entre 0 et 2000 bars et de température comprises entre 273 et 533 K.

Le calcul réalisé à partir des modèles de ces deux sources est réalisé au moyen d'un équilibre

faisant intervenir les potentiels chimiques.

A la disposition de tous, les bases de données les plus accessibles sont celles du NIST (Sander, 2001), se basant sur plusieurs publications. L'expression utilisée par le NIST relie la constante de Henry à une constante de Henry de référence  $k_H^0$  à  $T^0=25^\circ\text{C}$  en ajoutant un terme correctif  $d(\ln(k_H))/d(1/T)$ . Il faudra veiller à convertir les unités car cette constante s'exprime en  $\text{mol.kg}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ . L'équation 1.53 suivante permet le calcul des constantes de Henry:

$$k_H(T) = k_H^0 \cdot e^{\frac{d \ln(k_H)}{d \frac{1}{T}} \cdot (\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})}$$

Équation 1.53

Ainsi que les valeurs des paramètres suivants :

	Méthane				Dioxyde de carbone				H <sub>2</sub> S
$k_H^0$	0.0014	<i>0.0014</i>	0.0013	0.0014	0.034	<i>0.035</i>	0.035	0.035	0,087
$d(\ln(k_H))/d(1/T)$	1600	<i>1700</i>	1800	1900	2600	<i>2300</i>	2400	2400	2100

**Tableau 1.6 : Paramètres expérimentaux de l'équation 1.53 pour déterminer les constantes de Henry du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> (Sander, 2001)**

Une autre méthode très utilisée consiste à l'application de l'équation de Holder (Holder *et al.*, 1980) se basant sur une équation et des paramètres ajustés expérimentalement.

$$H = e^{(A + \frac{B}{T})}$$

Équation 1.54

Les valeurs des paramètres A et B sont :

	Méthane	Dioxyde de carbone
<b>A</b>	15,826277	14,2831
<b>B</b>	-1559,0631	-2050,3265

**Tableau 1.7 : Paramètres de l'Équation 1.54 pour déterminer les constantes de Henry du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub>**

Les écarts entre ces théories sont assez faibles mais existent cependant. Une représentation des valeurs des constantes de Henry calculées pour les deux modèles permet d'en apprécier le comportement. Pour le modèle NIST, les valeurs utilisées sont celles en italique (Lide, Frederikse, 1997) dans le tableau 1.6. Le calcul de  $H$  (MPa) à partir de  $k_H^0$  ( $\text{mol.kg}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ ) est réalisé grâce à l'équation 1.55:

$$H = \left( \frac{1}{10 \cdot k_H^0 \cdot M_{H_2O}} \right)$$

Équation 1.55

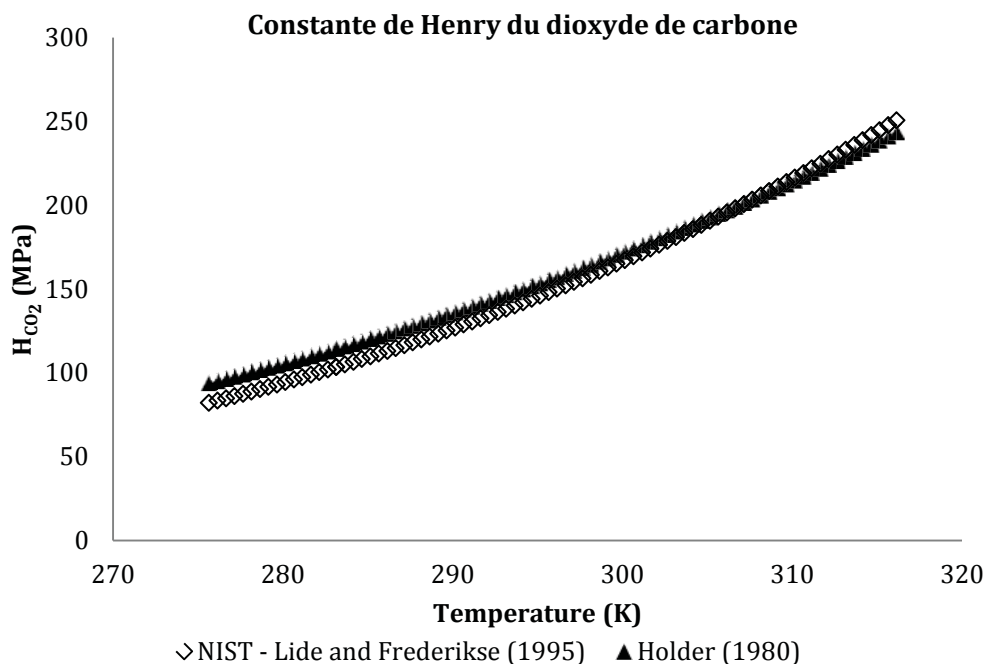


Figure 1.31: Comparaison graphique de l'équation 1.53 et de l'équation 1.54 pour la détermination de la constante de Henry du CO<sub>2</sub>

Les différentes constantes de Henry, à 298.15 K et sous 4,5 bars du corps pur sont calculées à partir des quatre sources bibliographiques et présentées dans le tableau 1.8 :

	NIST	Holder (1980)	Duan & Sun (2003)	Mao <i>et al.</i> (2011)
CO <sub>2</sub>	158,55	164,628	169,3045	
CH <sub>4</sub>	3963,85	4002,076		3942,4521

Tableau 1.8 : Comparaison des valeurs des constantes de Henry obtenues avec deux méthodes (équation 1.53 et équation 1.54) et deux modèles (Duan, Sun, 2003 ; Mao *et al.*, 2011)

On constate immédiatement que ces valeurs sont très proches et confirment autant l'approche Holder que NIST dans l'évaluation théorique de la constante de Henry.

*L'étude bibliographique a mis en évidence l'existence d'équations d'états pour les binaires CO<sub>2</sub>/eau et CH<sub>4</sub>/eau. Elle a aussi porté sur les méthodes expérimentales de détermination des équilibres gaz/liquide et sur les relations permettant de calculer les constantes de Henry, valables dans des gammes de pression et de température proche des conditions normales.*

## **1.6. Utilisations du CO<sub>2</sub> à la ferme**

La question de la valorisation du CO<sub>2</sub> a été soulevée puisque la production de ce gaz pourrait être assurée par la méthanisation. Etant donné le contexte agricole, les références étudiées au sujet de l'utilisation du CO<sub>2</sub> ont portées sur l'utilisation du dioxyde de carbone dans l'agriculture (serres dopées) ou à des activités qui pourraient s'intégrer à l'agriculture : culture d'algues et solvants écologique.

### **1.6.1. La production de CO<sub>2</sub> pour l'horticulture et la culture maraichère sous serre**

La recherche agronomique a relativement bien étudié la mise en œuvre de l'enrichissement de l'air en différents éléments afin de favoriser la croissance des plantes en milieux confinés. Cela a pour but d'augmenter la productivité des serres.

L'utilisation de CO<sub>2</sub> dans des atmosphères confinées a un effet positif sur la croissance et le développement des plantes si sa concentration en volume est inférieure à 0,15% dans le milieu (Buddendorf-Joosten & Woltering, 1994). Le CO<sub>2</sub> intervient en effet dans la photosynthèse comme source de carbone inorganique ensuite transformé par les plantes en hydrate de carbone organique. Au-delà des 0,15 % on assiste à des phénomènes d'inhibition de la croissance par la trop forte dilution d'un autre composé. L'acétylène est en effet très important pour le développement des plantes.

On utilise ce procédé d'enrichissement pour la culture de fleurs, le chrysanthème (Mitra *et al.*, 1998). Une autre technique agricole consiste à réaliser une pépinière de plants sous serre en vue de leur plantation future en extérieur. L'avocat a été l'objet d'une étude complète (Witjaksono *et al.*, 1999). Ces plants d'origine In-vitro soumis à des atmosphères riches en CO<sub>2</sub> sont ensuite plus robustes lors de leur plantation Ex-vitro que les plants non « dopés ».

### **1.6.2. La production de CO<sub>2</sub> pour la culture de micro-algues et de cyanobactéries**

Il a été mis en évidence que le dioxyde de carbone favorise la croissance des micro-algues (Rahaman *et al.*, 2011). Dans cette revue bibliographique des méthodes d'enrichissement du milieu de culture, il est cité l'utilisation des membranes pour la production de CO<sub>2</sub> à partir de l'air. Dans la mesure où la concentration en dioxyde de carbone de l'air est bien plus faible que celle du biogaz produit par méthanisation, l'efficacité de production du CO<sub>2</sub> est beaucoup plus rentable sur les cultures d'algues dopées en CO<sub>2</sub> que celles alimentées en CO<sub>2</sub> en provenance de l'air.

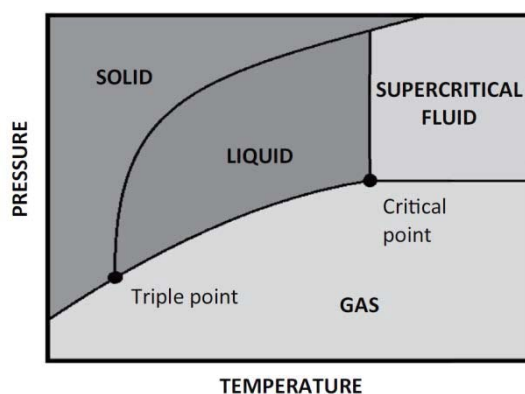
Un article très intéressant concernant l'ACV d'une installation couplant production de biogaz et culture de micro-algues à visée énergétique met en évidence une synergie (Collet *et al.*, 2011) : intégré au système de méthanisation, un procédé de production d'algue permettrait la

production in situ de deux bio-carburants, les micro-algues étant déjà reconnues internationalement pour être la source du biocarburant dit de 3<sup>ème</sup> génération. La récupération de lipides pour la production de biocarburant permet ensuite l'intégration du reliquat solide de micro-algue dans le processus de méthanisation. Ces déchets de l'exploitation des micro-algues correspondent à des intrants locaux.

La spiruline (Marty, 1997) est un type de culture en voie liquide qui s'apparente à la culture de micro-algues même si ce ne sont pas *stricto-sensu* des micro-algues mais plutôt des cyanobactéries. Un document établit une revue pratique et abondante est consultable en ligne (Jourdan, 2014). Ce document traite des propriétés nutritives extraordinaires de la spiruline tant pour l'homme que l'animal, du milieu de culture et des techniques mises en œuvre à l'échelle artisanale pour assurer sa production. Ainsi, il y est cité une étude montrant que le CO<sub>2</sub> est un facteur limitant la croissance de la spiruline (Marty, 1997). Nécessitant chaleur, nutriments et CO<sub>2</sub>, la spiruline et la méthanisation forment une synergie intéressante pour l'agriculture.

### **1.6.3. Le CO<sub>2</sub> supercritique, un solvant écologique utile en agriculture**

Un fluide est dit super critique lorsque sa pression et sa température sont supérieures à une limite donnée par la température critique et la pression critique qui forment le point critique. Une illustration de cette frontière physique est donnée en figure 1.32. Les paramètres opératoires critiques pour le CO<sub>2</sub> sont indiqués dans la partie 1.4.2 de cette revue bibliographique.



**Figure 1.32 : Diagramme T,P des phases d'un composé et son état supercritique (Knez *et al.*, 2014)**

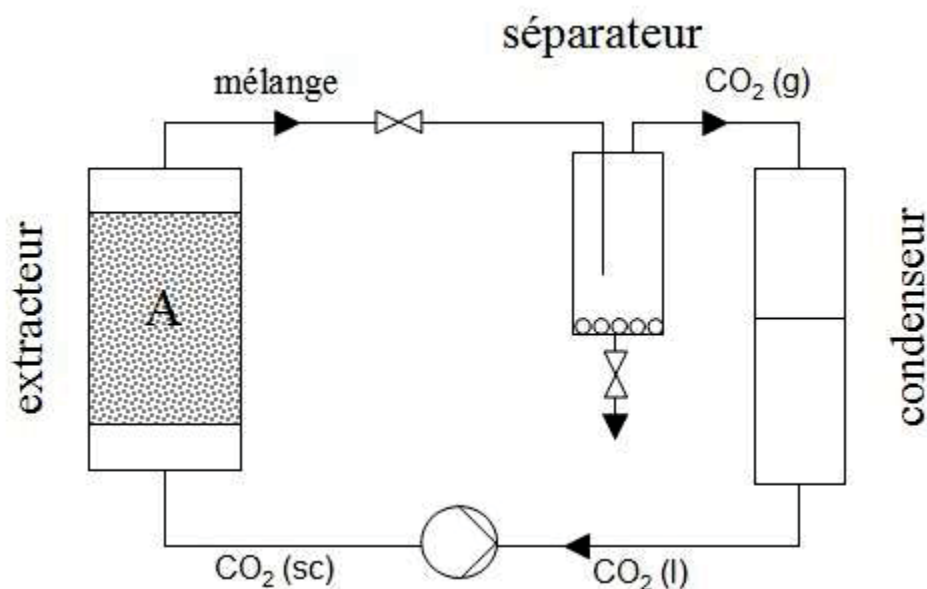
Les caractéristiques majeures d'un fluide supercritique sont (Knez *et al.*, 2014) :

- Sa faible viscosité (proche d'un gaz) et sa grande diffusivité dans les solides.
- Sa densité et son comportement de solubilisation proche d'un liquide.
- Dans la majorité des cas (par exemple pour l'eau et le CO<sub>2</sub>) les fluides à l'état supercritique trouvent de nombreuses applications en chimie « verte » pour leur



neutralité tant environnementale qu'humaine.

L'utilisation de solvants naturels en milieu agricole serait un atout majeur pour la diversification des activités. En effet, un des intérêts de ces systèmes serait de permettre une extraction d'huiles (végétales, essentielles ou aromatiques) après broyage du solide. Un tel procédé est présenté en figure 1.33.



**Figure 1.33 : Dispositif expérimental d'extraction d'huile grâce au solvant CO<sub>2</sub> supercritique (Sovová Helena, Stateva Roumiana P., 2011)**

Dans une thèse récente, il est proposé un procédé utilisant du CO<sub>2</sub> supercritique afin d'atteindre des rendements d'extractions de près de 90 % (dans le cas du lin). Ces techniques apporteraient une grande valeur ajoutée au produit après transformation (Rombaut, 2013).

Enfin, en continuité de la synergie avec la méthanisation, un article démontre que le solvant CO<sub>2</sub> supercritique est utilisable pour dissoudre le soufre élémentaire (Serin *et al.*, 2010). Or la production de biogaz conduit à une production de dihydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S) qui est souvent traité au moyen de charbons actifs du commerce, qui une fois saturés en soufre élémentaire, ne sont plus efficaces.

## Conclusion du chapitre 1

*L'évolution de l'économie rurale peut être impulsée par l'émergence de solutions innovantes liées à la méthanisation, dans la mesure où elles sont écologiquement et économiquement viables. L'étude de cette technologie dans le contexte de l'agriculture offre à la recherche un certain nombre de défis techniques à relever. La taille et les technologies de méthanisation varient d'une région à l'autre, selon les constructeurs implantés, mais très peu de projets intègrent dès le début la possibilité de traiter le biogaz pour procurer un accès au CO<sub>2</sub> et au CH<sub>4</sub> pur.*

*La séparation des composés du biogaz s'obtient par une technique appelée plus communément « épuration du biogaz ». De nombreux procédés ont été présentés, comparés, et la technique d'absorption du CO<sub>2</sub> avec de l'eau sous pression a été retenue. L'eau est un solvant intéressant pour sa disponibilité et sa capacité à séparer le CO<sub>2</sub> du CH<sub>4</sub>, acceptant une concentration de dihydrogène sulfuré < 300 ppm ou la présence d'eau dans le biogaz brut. La robustesse du procédé face aux variations de ces composés présents dans le biogaz brut, son adaptabilité aux dimensions agricoles et son faible coût de construction et d'opération ont été les arguments majeurs du choix de cette technologie. Adaptée dès la conception aux spécificités agricoles, elle doit permettre la purification du biogaz afin d'assurer un développement durable de ce secteur énergétique. Afin d'obtenir un CO<sub>2</sub> non dilué, le stripping sera évité par l'utilisation d'un mélangeur statique en vue de l'étape de régénération du solvant. Le comportement du méthane dans le procédé d'absorption fera l'objet d'une attention particulière au vu de l'état de l'art en la matière.*

*Le travail de synthèse bibliographique amène la recherche dans des directions précises :*

- ☞ Offrir un moyen de dimensionnement théorique valable pour des colonnes de lavage à l'eau sous pression.*
- ☞ Comparer avec une méthode scientifique des technologies remplissant des objectifs semblables tels que les mélangeurs statiques pour la désorption, les techniques de dispersion des phases (garnissage, asperseur) pour l'absorption.*
- ☞ Etudier les comportements expérimentaux des équilibres CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O dans les conditions du procédé.*
- ☞ Evaluer différentes efficacités de purifications telles que l'élimination du H<sub>2</sub>S et la concentration du CH<sub>4</sub> en vue de valorisations (GNV, réseau, cogénération) et du CO<sub>2</sub> (serres, algues et chimie verte).*
- ☞ Améliorer le rendement des installations d'absorption par lavage à l'eau sous pression notamment en limitant la perte de méthane et en offrant une conduite optimisée du procédé.*

☞ *Intégrer l'économie et l'environnement dans le projet de recherche afin de rester en cohérence avec les attentes sociétales.*

*Ces points ont fait l'objet du travail de thèse et seront présentés dans les chapitres suivants.*

## Chapitre 2. Caractérisation et mise en œuvre d'un système complet d'épuration du biogaz – matériel et méthode

### 2.1. EPUROGAS : Application agricole d'un procédé de lavage de biogaz par une colonne d'absorption sous pression

L'EPUROGAS est un procédé de lavage de biogaz par une colonne d'absorption sous pression issu d'un projet de recherche porté par la SCOP (Société Coopérative Ouvrière de Production) ARIA ENERGIE (spécialiste de la méthanisation agricole) et le LISBP de l'INSA de Toulouse.

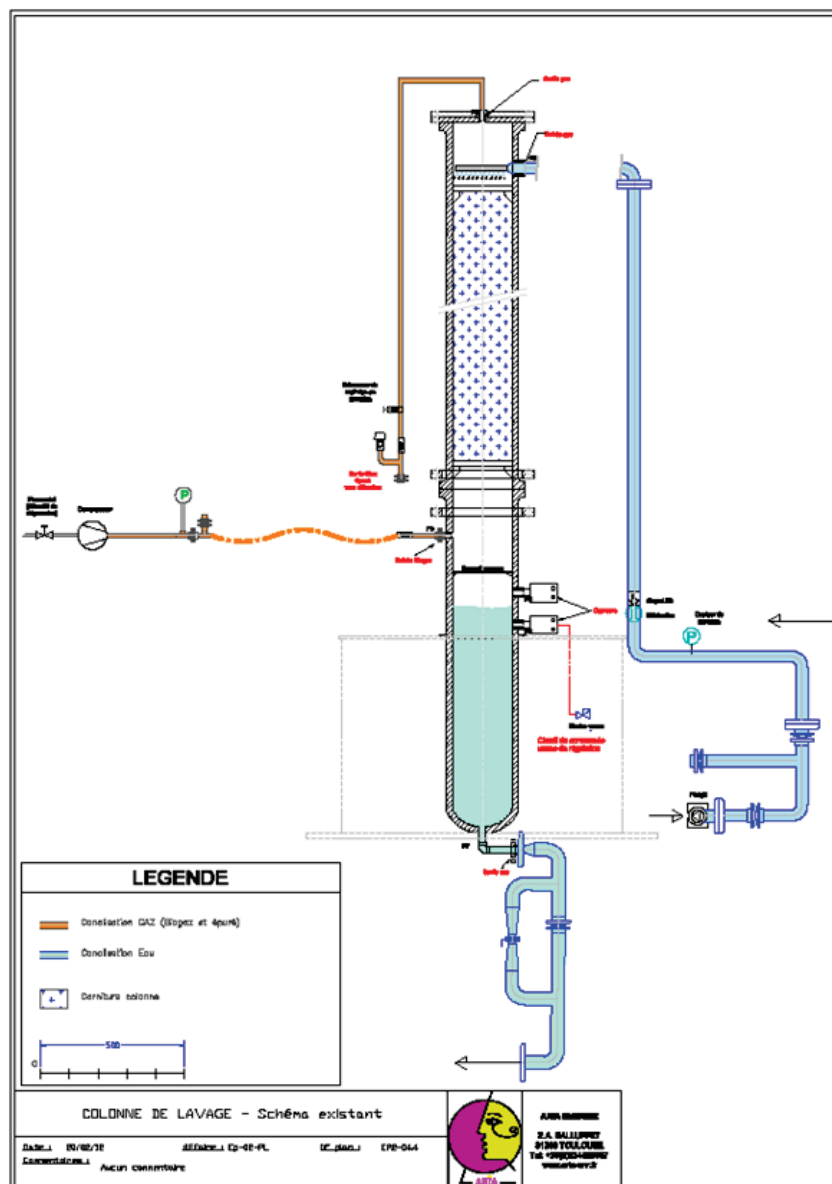


Figure 2.1 : Prototype 0

Un pilote expérimental, *le prototype 0*, a été élaboré en 2010 puis fabriqué en 2011. Ce prototype présenté en figure 2.1 est un épurateur de biogaz sous forme de colonne à garnissage

fonctionnant sous pression dont le solvant est de l'eau. ARIA ENERGIE a désiré développer ce type de technologie. Le prototype fonctionne avec de l'eau, en circuit fermé, sous une pression de 7 bars. Un compresseur piston assure la compression ainsi que l'alimentation du biogaz et une pompe assure la recirculation de l'eau dans le dit procédé. La régénération du solvant est réalisée par un mélangeur statique Kenics® inséré sur la tuyauterie de recirculation de l'eau.

Son dimensionnement a été réalisé en partenariat avec le laboratoire LISBP qui a utilisé la méthodologie HUT/NUT classique présentée dans la partie 1.3.7 du chapitre 1.

Des tests épuratoires sur site de production de biogaz en 2011 ont conduits à des résultats expérimentaux insatisfaisants compte tenu des caractéristiques prévues par le calcul théorique.

Il a été constaté notamment (Benizri, 2011, 2012) :

- Régime nominal non atteint et constat d'un engorgement de la colonne.
- Débit du compresseur de biogaz trop élevé par rapport au dimensionnement.
- Perte de biogaz non expliquée associée à la montée en charge (c'est à dire l'approche du régime nominal sur le liquide).
- Compresseur grippé après une longue période d'inutilisation.
- Maniabilité complexe du système pour un utilisateur non expérimenté.
- Concentration volumique en méthane après épuration de 83 % maximum à partir d'un biogaz initialement composé à 53 % de méthane.

Grâce à ces premières manipulations et au bilan précédent il a été possible d'améliorer le procédé. **Le prototype A** semi-industriel a donc été réalisé. Il prend en compte des améliorations substantielles sur la base du prototype 0 et sera l'objet de l'étude dans ce travail de thèse. Les caractéristiques des deux pilotes sont comparées dans le tableau 2.1.

	<b>Prototype 0</b>	<b>Prototype A - EPUROGAS</b>
<b>H<sub>c</sub> (m)</b>	3	3
<b>d<sub>c</sub> (m)</b>	0,3	0,3
<b>d<sub>R</sub> (m)</b>	0,3	0,5
<b>Q<sub>G</sub> (Nm<sup>3</sup>/h)</b>	75	40
<b>Q<sub>L</sub> (m<sup>3</sup>/h)</b>	10	10
<b>Garnissage</b>	Pall ring® 16 mm polypropylène	RSR® 0,2 polypropylène
<b>Automatisme</b>	Crouzet millenium 3	ARSOFT automation
<b>Régulation compresseur</b>	Aucun	Variateur de fréquence
<b>Régulation pompe</b>	By-pass manuel	Variateur de fréquence
<b>Régulation Pression</b>	Vanne ¼ de tour	Vanne de contrepression à ressort réglable

**Tableau 2.1 : Comparatif des caractéristiques des deux prototypes d'épuration par lavage à l'eau sous pression**

Le prototype EPUROGAS fut également plus abouti en termes de contrôle et d'automatisation. Cette optimisation avait pour objectif de permettre aux manipulateurs de réaliser des

expériences dans des conditions données. La hauteur et le diamètre de colonne ont été conservés puisque ces paramètres ont été calculés par la méthode HUT/NUT classique. Le garnissage a été changé afin de garantir que l'opération dans les conditions nominales soit possible. Le prototype a ensuite été installé sur site de méthanisation. Une présentation du procédé dans son ensemble est donnée dans les parties suivantes.

#### ***2.1.1. Présentation du prototype semi-industriel (prototype A)***

Intégré dans une filière de méthanisation agricole, l'objectif des manipulations était de réaliser des essais sur la séparation des composés du biogaz dans un environnement réel. Le biogaz traité provient d'un méthaniseur agricole continu en voie liquide. Le solvant, de l'eau, provient du réseau de distribution. Le procédé a été installé dans la salle procédé et l'automatisme de contrôle a été déporté dans la salle de commande. La figure 2.2 donne une vue d'ensemble du procédé, avec une salle de commande, fermée, à droite et une salle de procédé, ouverte, sur la gauche, ainsi qu'une plateforme permettant d'accéder à la tête de colonne.



**Figure 2.2 : Photographie des salles « procédé » et « commande » de l'EPUROGAS**

## 2.1.1.1. Schéma du procédé

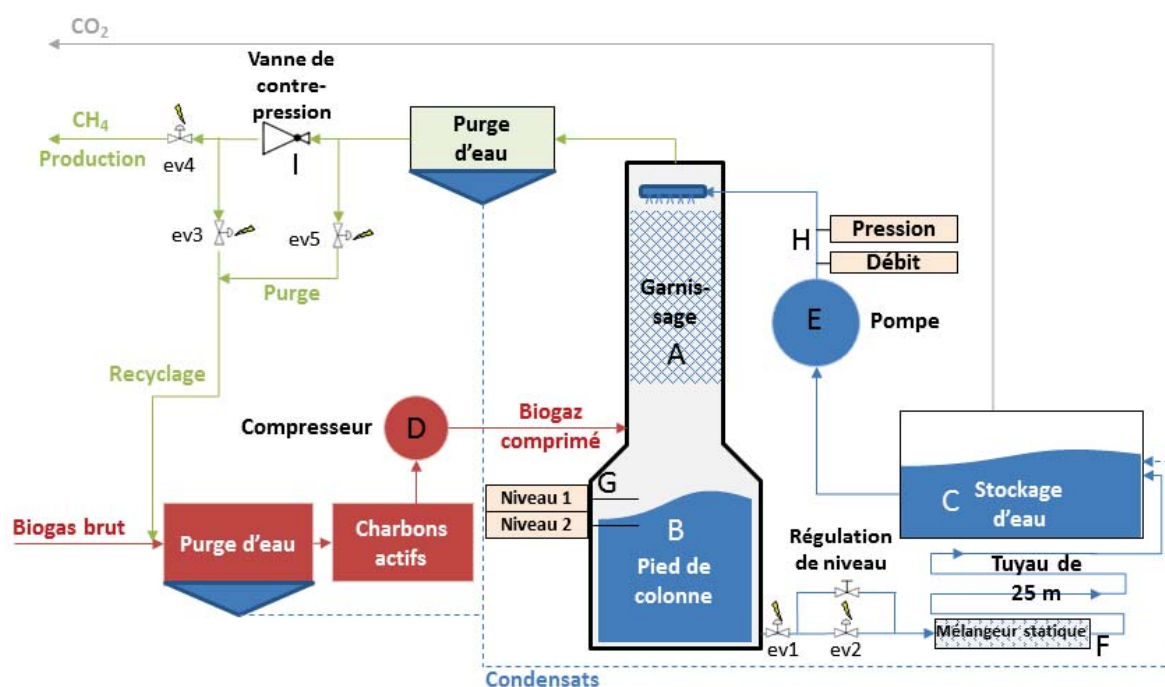


Figure 2.3 : Schéma de principe du procédé EPUROGAS

Il est plus aisé d'expliquer le fonctionnement du système en détaillant la circulation des flux. Ainsi en portant une attention particulière au biogaz et au bio-méthane, le conditionnement et le traitement du gaz sont expliqués. Une description de la circulation de l'eau permet d'expliquer les opérations réalisées sur le solvant et le  $\text{CO}_2$  produit. Ces explications sont données dans les paragraphes suivants et le matériel sera détaillé par la suite.

## 2.1.1.1.i. A propos de la circulation du biogaz et du méthane :

Le biogaz brut est acheminé depuis le digesteur au système d'épuration au moyen de conduites en PVC enfouies dans le sol sur une distance de 80 m, permettant au gaz de se refroidir à une température d'environ  $20^\circ\text{C}$ . C'est à cette température qu'il parvient à l'EPUROGAS. La conduite d'acheminement étant inclinée, une quantité importante d'eau est évacuée de façon gravitaire grâce à un pot de purge. Un premier prétraitement du dihydrogène sulfuré ( $\text{H}_2\text{S}$ ) est réalisé par adsorption sur des charbons actifs afin de ne pas dépasser une concentration de 300 ppm, limite maximale acceptée par le compresseur D (données constructeur, Mauguères®). La compression porte le biogaz à la pression de 8 bars et permet l'injection du biogaz en pied de colonne.

Le biogaz comprimé circule de bas en haut de la colonne puisque le pied de colonne B est un volume tampon rempli d'eau, empêchant le gaz de se diriger vers la sortie liquide. Son cheminement au sein du garnissage A, dans l'absorbeur, lui offre donc un contact avec la phase liquide. Ce faisant, le dihydrogène sulfuré et le dioxyde de carbone sont absorbés et par conséquent la concentration en méthane augmente.

Le gaz purifié contient une haute fraction de méthane et sa température est équivalente à celle de l'eau. A la pression de l'absorption, la vapeur d'eau est à saturation dans le gaz. Les éventuels condensats et entraînement sont évacués par un pot de purge gravitaire. Afin de maintenir une pression définie dans la colonne mais aussi afin d'atteindre la pression du réseau récepteur, une vanne mécanique de régulation de pression, ou vanne de contre-pression I, est située en sortie de colonne. A des fins de conduite du procédé, trois électrovannes ev3-ev4-ev5 situées en sortie du gaz épuré, permettent soit le by-pass du système de régulation de pression (purge – ev5), soit le recyclage d'un gaz non conforme en tête de colonne (recyclage – ev3) ou enfin l'injection d'un gaz conforme dans le réseau récepteur (production – ev4).

#### *2.1.1.1.ii. A propos de la circulation de l'eau :*

L'eau est initialement contenue dans un large bac de rétention C ainsi que dans le pied de colonne B. Sa circulation est assurée par une pompe E qui offre un débit variable et dont la commande est assurée par une boucle de régulation sur la mesure de la pression aval et du débit (capteurs H). La vanne ev1 sert à fermer le pied d'eau lorsque la pompe est à l'arrêt. L'eau arrose le garnissage A au moyen d'une buse d'aspersion simple, se charge en gaz solubles et rejoint le pied de colonne B. L'augmentation du niveau d'eau en pied de colonne est contrôlée par deux capteurs de niveau G qui commandent l'ouverture et la fermeture d'un système de régulation de niveau situées sur la sortie liquide après l'électrovanne ev1. Ce système est composé d'une vanne à membrane manuelle réglée pour un couple pression/débit, ainsi que d'une conduite de dérivation de cette vanne commandée électriquement (ev2) permettant d'augmenter le débit sortant sur une courte période. La régulation est alors basée sur un débit optimal et des variations imposées par la conduite de dérivation.

Le mélangeur statique F est situé en aval du système de régulation de niveau. L'opération de dégazage, impulsée par la forte turbulence obtenue dans le mélangeur statique, est réalisée à pression quasi atmosphérique. Un tuyau de 25 m de long favorise la coalescence des dispersions gazeuses créées et l'apparition d'un régime gaz/liquide stratifié, puis l'eau dégazée est séparée de la phase gazeuse lors de sa réinjection dans le bac de stockage d'eau C.

#### *2.1.1.1.iii. A propos de la production de CO<sub>2</sub> :*

L'eau issue du tuyau de 25 m est réinjectée dans le bac de stockage étanche C. Une sortie de gaz située sur la paroi supérieure du bac permet la récupération du CO<sub>2</sub> après sa désorption par le mélangeur statique.

#### 2.1.1.2. Description du matériel installé avec le prototype A et grandeurs caractéristiques

Le matériel illustré dans le schéma de procédé précédent est détaillé ci-dessous.



**La colonne** est réalisée en polyéthylène haute densité sous forme d'un tube de diamètre intérieur de 300 mm et d'une épaisseur de 25 mm. Sa hauteur de 3 m a été déterminée par le calcul au moyen du modèle HUT/NUT classique présenté dans le chapitre bibliographique. Son volume interne est de 300 litres.

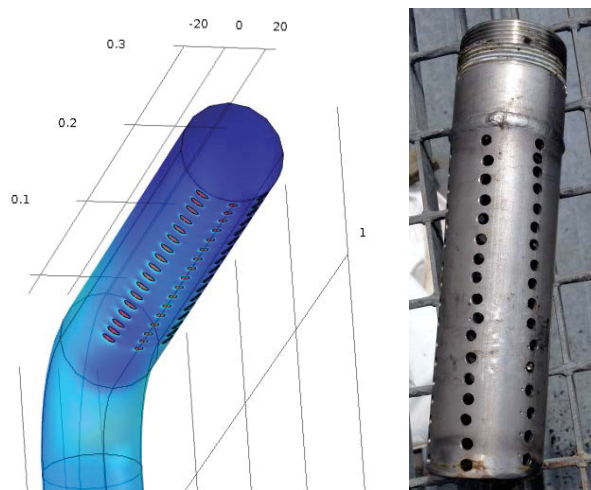
**Le pied de colonne** est en acier noir P265GH recouvert d'une couche de peinture époxy protectrice contre la corrosion. Son diamètre interne est de 500 mm pour une épaisseur de 5mm. Ce réservoir a un volume interne de 400 litres.

**Les tuyaux d'alimentation** et de recirculation de l'eau sont réalisés en acier inoxydable 316L et en PVC pression. Les tuyauteries gaz ainsi que les vannes gaz sont réalisées en INOX 316L.

L'ensemble des pièces présentées sont soumises à la norme PN16 donc susceptibles de résister à une pression de 16 bars sans risque de rupture.

**Le bac de rétention** est réalisé en polyéthylène haute densité, d'une hauteur de 1 m pour un diamètre de 1,5 m. Il peut contenir 1200 litres d'eau mais n'est pas résistant à une pression supérieure à 2 bars.

**Les buses d'aspersion** utilisées sont de deux types. L'asperseur de la figure 2.4 est un tuyau INOX DN50 non débouchant munis d'orifices de 0,5 cm de diamètre dirigés vers le garnissage. La tuyauterie alimente l'eau par une conduite formant un coude à 90°.



**Figure 2.4 : Système d'alimentation d'eau et buse d'aspersion simple (échelle au mètre)**

Le second pulvérisateur est plus performant, formé d'un assemblage de deux buses de pulvérisation, *modèle 1H 15280* de la société *Spraying System Co.*<sup>®</sup>, projetant de l'eau vers le garnissage. Ce pulvérisateur est présenté en figure 2.5.



Figure 2.5 : Buses de pulvérisation

**Les garnissages** testés sont les suivants : le premier garnissage installé (2011) est un garnissage vrac Pall puis celui-ci a été remplacé par un garnissage vrac RSR®. Leurs caractéristiques respectives sont présentées dans le tableau 2.2.

Packing Type [matériel]	$d$ [m]	$a$ [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]	$\epsilon_g$
Anneaux Pall classique [PP]	0,016	341	0,87
Raschig Super Ring [PP]	0,05	250	0,93

Tableau 2.2 : Propriétés des garnissages : anneaux Pall et RSR®

Enfin, un garnissage grillage en INOX 316L d'une maille de 1,25 cm, enroulé en étoile a été installé. Ce dernier est composé de trois tronçons de 1 m superposés. La figure 2.6 présente la surface supérieure offerte au liquide par le premier tronçon.

Figure 2.6 : Garnissage grillage INOX de haute porosité (Bhatia *et al.*, 2004)

Les matériaux de construction du prototype ayant été présentés, le détail des appareils de circulation des fluides fait l'objet de la prochaine partie.

### 2.1.1.3. Description du matériel de circulation des fluides, d'automatisation et de contrôle

Les équipements installés pour la compression du gaz et la circulation de l'eau sont présentés dans le tableau 2.3.

<b>Equipement</b>	<b>Pompe</b>	<b>Compresseur</b>
<b>Type</b>	Salmson multiV800	Mauguières MRL100-10
<b>Caractéristiques</b>	20 m <sup>3</sup> /h à 10 bars	78 Nm <sup>3</sup> /h - 10 bars
<b>Contrôle</b>	Variateur de fréquence	Variateur de fréquence

Tableau 2.3 : Matériel de circulation des fluides

Le compresseur Mauguieres® MRL100-10 est de type piston à deux étages de compression. Il est adapté à un fonctionnement au biogaz (changement des joints pour l'air pour des joints en Viton, nourrice biogaz adaptée à la place des points d'aspiration d'air). Son utilisation a généré quelques problèmes, notamment de corrosion lors de longues périodes d'arrêt. Le compresseur du prototype 0 (2012) a été remplacé en 2014 par le même compresseur neuf afin d'assurer le débit nominal de 40 Nm<sup>3</sup>/h.

La pompe Salmson multiV800 est une pompe centrifuge verticale.

Des variateurs de fréquence communiquant avec le matériel de commande ont été ajoutés afin de contrôler la vitesse de rotation des moteurs.

Les matériels décrits dans le tableau 2.4 sont des capteurs et des vannes installés dans la zone ATEX de niveau 0 (opérant dans la zone contenant les hydrocarbures) et 1 (opérant dans une zone en contact direct de la zone 0) ont été choisis de façon à respecter les normes de la directive 1999/92/CE relatives à la protection en matière de sécurité et de santé des travailleurs susceptibles d'être exposés au risque d'atmosphère explosive, dans ce cas notamment composé de biogaz. Une étude des risques est présentée en annexe A2.

<b>Equipement</b>	<b>Vannes gaz</b>	<b>Vannes liquide</b>	<b>Capteur de niveau</b>
<b>Type</b>	ASCO série NF WSNF et WSNO	ASCO série 210	Bürkert <i>level switch</i> 8111 à Lames vibrantes
<b>Caractéristiques</b>	ATEX - PN16	AC 230 V - PN 16	ATEX - Namur -PN16

Tableau 2.4 : Matériel d'automatisation

Les capteurs de débit liquide et de pression présentés dans le tableau 2.5 sont reliés à un ordinateur qui réalise l'enregistrement en direct des données au fur à mesure de la manipulation.

<b>Capteur</b>	<b>Pression</b>	<b>Débit liquide</b>	<b>Débit de gaz</b>
<b>Référence</b>	Capteur Endress+ Hauser Cerabar TP31	Débitmètre à turbine Kobold DPE	Compteurs Gurtner G25 (40 Nm <sup>3</sup> /h) et G16 (25 Nm <sup>3</sup> /h)
<b>Incertitude</b>	0,3% - 3 kPa	3% - 0,65 m <sup>3</sup> /h	0,05 Nm <sup>3</sup> /h

Tableau 2.5 : Capteurs et compteurs en ligne

Les compteurs à gaz nécessitent d'être relevés ponctuellement par le manipulateur. Une calibration partielle de ces compteurs a été réalisée avec de l'air au moyen d'un ballon de 70 L présenté en figure 2.7. La précision du débit obtenu avec le ballon est d'environ 6%, mais cette mesure est indicative pour la vérification du fonctionnement des compteurs à gaz. Le volume de gaz contenu dans le ballon est obtenu à partir du diamètre selon la formule de l'équation 2.1 :

$$V_{ballon} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot d_{ballon}^3$$

Équation 2.1

L'erreur de mesure du débit est répartie entre l'erreur de détermination du diamètre d'1 cm à peu près et du déclenchement du chronomètre à 0,1 s.



Figure 2.7 : Ballon de 70 L, soit 51 cm de diamètre utilisé pour la calibration des compteurs à gaz

La calibration a été réalisée avec le compresseur piston du prototype 0 moins performant que le compresseur neuf installé en 2014. Les résultats de la démarche sont présentés dans le tableau 2.6 :

Réglage variateur compresseur	Mesure ballon	Mesure Compteur G25 (100L)	Mesure Compteur G16 (100L)
<b>80%</b>	72L en 20 s	27,58 s	27,76 s
	12,9 +/- 0,8 m <sup>3</sup> /h	13,05 +/- 0,05 m <sup>3</sup> /h	12,97 +/- 0,05 m <sup>3</sup> /h
<b>100%</b>	65L en 12,1s	18,59s	18,68s
	19,3 +/- 1,2 m <sup>3</sup> /h	19,36 +/- 0,05 m <sup>3</sup> /h	19,27 +/- 0,05 m <sup>3</sup> /h

Tableau 2.6 : Calibration des compteurs de gaz Gurtner G16 et G25

La calibration a mis en évidence le fonctionnement normal des deux compteurs qui sont utilisés à présent pour déterminer les débits de gaz.

Les débits des compteurs sont calculés sur le comptage de 50, 100 et 200 L pour améliorer la précision des mesures. Sur la base d'une erreur de déclenchement du chronomètre de l'ordre de 0,1 secondes, une plage de précision de 0,05 Nm<sup>3</sup>/h est généralement obtenue. Les prescriptions d'utilisation des compteurs à gaz (P<sub>max</sub> = 1,4 bars) ont été scrupuleusement respectées.

## 2.1.1.4. Description du matériel d'analyse des gaz

L'ensemble d'analyse a été déporté dans la salle de commande afin d'être protégé des intempéries et d'être en mesure de communiquer avec les 2 ordinateurs de supervision. Cette partie vise à détailler ces caractéristiques.

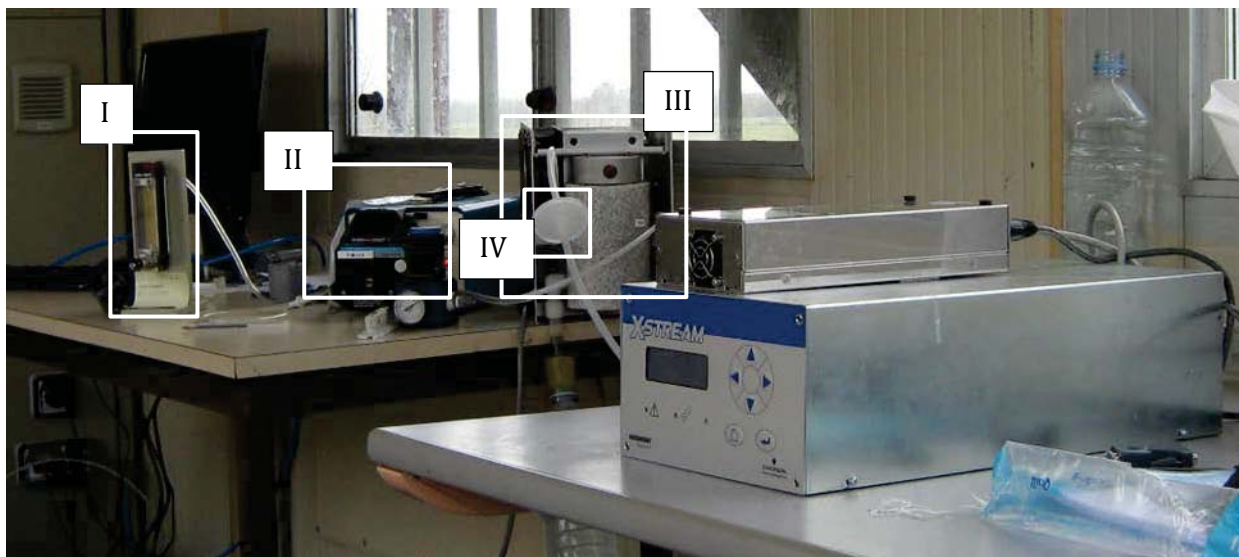
Les analyseurs utilisant des capteurs infrarouges présentent des caractéristiques intéressantes pour des coûts largement inférieurs à la chromatographie. Moins précis toutefois, l'erreur de mesure commise sur la mesure de CO<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> est inférieure à 1% pour l'analyseur X-stream ce qui rend la technologie attractive pour une application sur des procédés où le contrôle de la qualité nécessite moins de précision.

Dans le cadre de ces travaux, deux analyseurs IR (décrits dans le tableau 2.7) ont été utilisés :

Matériel d'analyse	X-stream® (Emerson process)	Biobasic® (Grüter et Marchand)
<b>Analyse NDIR</b>	CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> cuvette chauffée à 60°C
<b>Incertitude NDIR</b>	< 1% de la mesure	CO <sub>2</sub> <5%, CH <sub>4</sub> < 3% de la mesure
<b>Autres analyses (cellules chimiques)</b>	Aucun	H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>
<b>Incertitude cellule chimique</b>		O <sub>2</sub> < 1%, H <sub>2</sub> S<2%, H <sub>2</sub> <2%
<b>Remarques</b>	Contrôle du débit et de la pression à assurer en externe. Calibrage vérifié au laboratoire au moyen de gaz pur et d'un mélange 50/50 % CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> calibré	Matériel automatisé avec pompe, capteur de pression, purge des condensats, régénération des cellules chimiques, méthode de mesure sous pression et sous vide pour une plus grande durabilité du calibrage

Tableau 2.7 : Analyseurs Infrarouge d'analyse des gaz

Afin d'assurer une analyse des gaz la plus précise possible, il faut généralement procéder à un conditionnement du gaz avant son analyse (figure 2.8). La vapeur d'eau est retirée en abaissant le point de rosée au moyen d'un refroidisseur à effet Peltier (III) de marque Herrman-Moritz puis le système est protégé des poussières et des gouttelettes grâce à un filtre 200 microns (IV). Le débit de gaz ainsi que la pression dans l'analyseur sont régulés en amont grâce à une vanne pointeau et un petit débitmètre à billes (I). Il faut en effet s'assurer d'être dans la gamme de l'analyseur pour que la mesure soit la plus juste possible. Pour l'analyse du gaz obtenu après dégazage, la pression étant atmosphérique, un circulateur est utilisé (II).



**Figure 2.8 : Ligne de d'analyse du gaz pour l'analyseur X-Stream®**

#### 2.1.1.5. Description du matériel d'analyse des eaux

Lors de la conduite du procédé, plusieurs paramètres de l'eau sont contrôlés de manière systématique. Ces analyses de routine sont la mesure du pH et de la température de l'eau.

Le pH-mètre HQ40D multi du constructeur Hach-Lange a été calibré avant chaque analyse au moyen d'une solution étalon fournie par le constructeur. La sonde de pH est munie d'un capteur de température. L'ensemble fournit un couple pH/température selon une période définie par l'utilisateur, ici 30 s. Ainsi il est possible d'obtenir une évolution de ces paramètres pendant une manipulation durant 5 heures.

### ***2.1.2. Automatisation du procédé***

Le procédé EPUROGAS a été étudié afin de caractériser des points expérimentaux à des régimes permanents définis. Le procédé est régulé par un automatisme qui fait intervenir des commandes numériques et manuelles. L'objectif de réaliser un procédé réglable a été atteint et a permis des études en dehors du régime nominal.

#### 2.1.2.1. Présentation de l'automatisation du système

L'armoire de commande est située dans la salle de commande déportée afin d'assurer une bonne sécurité et la proximité de la commande du prototype EPUROGAS avec les appareils d'analyses.

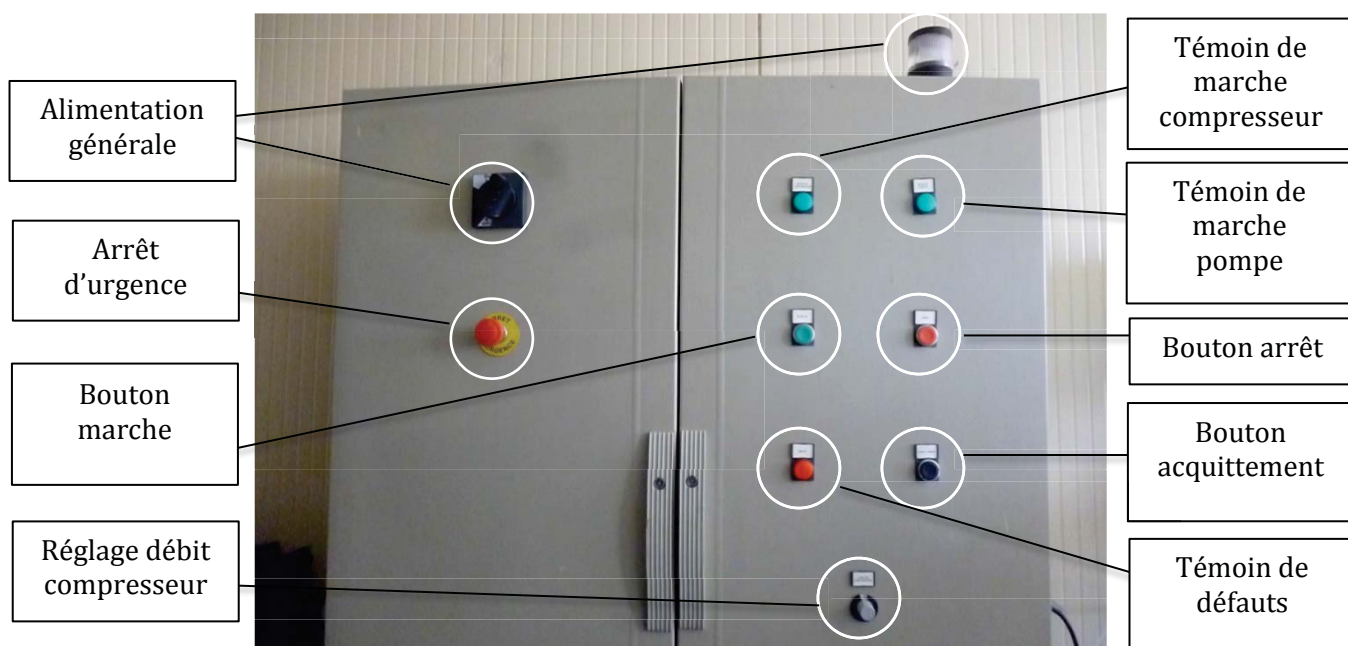


Figure 2.9 : Armoire de commande située dans la salle de commande

Une première partie de la commande est réalisée directement grâce à la façade de l'armoire électrique présentée figure 2.9. Les boutons acquittement, marche et arrêt sont les seules commandes nécessaires au démarrage, cependant un écran interactif (voir figure 2.10) permet la saisie et l'affichage de paramètres : débit liquide, pression de démarrage (voir partie suivante : synopsis d'utilisation) ainsi que l'affichage de l'état de fonctionnement des éléments (vannes, pompes et compresseur).

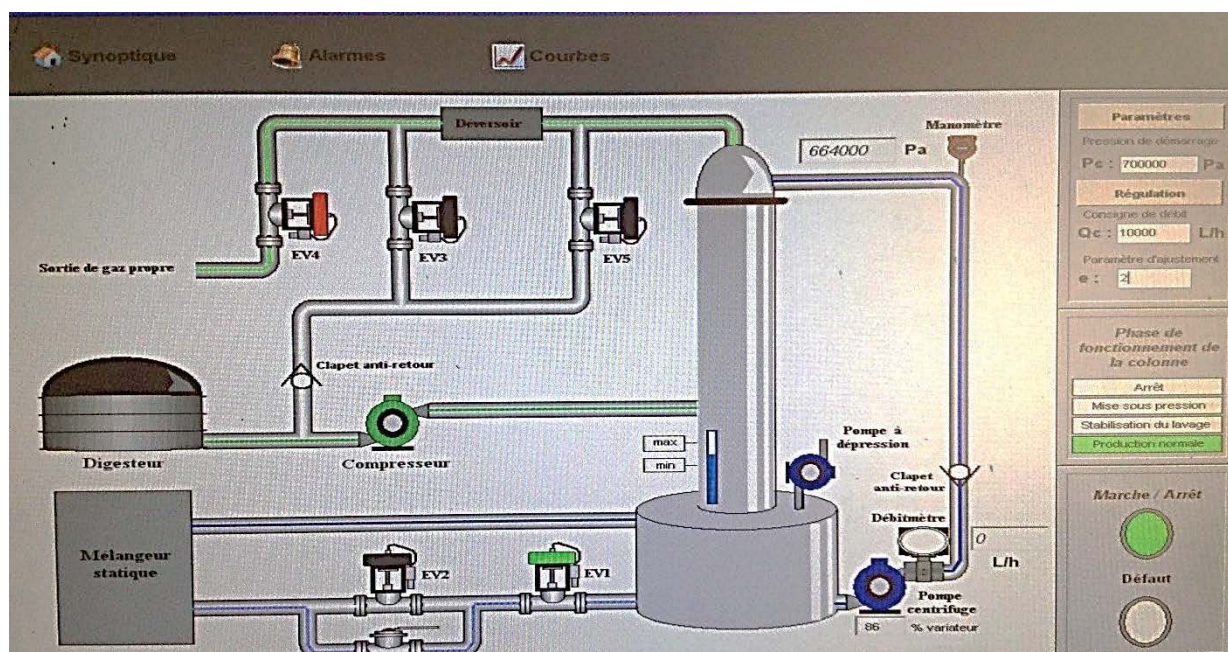


Figure 2.10 : Photographie de l'affichage de l'automatisme, Interface Homme-Machine (IHM)

### 2.1.2.2. Déroulement du synoptique programmé et interactions IHM

Les manipulations de l'EPUROGAS nécessitent une rigueur opérationnelle liée à la taille du procédé, pour avant tout assurer la sécurité des personnes et la bonne marche du système. Certaines vérifications matérielles sont systématiques sur les appareils, et l'ensemble des sécurités (dépression dans le digesteur, bouton d'arrêt d'urgence, fonctionnement normal du programme de commande) sont des conditions *sine qua non* à la mise en route de l'épuration. Les principaux protocoles et automatismes normaux intégrés au prototype sont détaillés dans les paragraphes suivants.

#### **Conditions initiales à vérifier systématiquement**

- Niveau d'eau dans le bac de stockage : le niveau d'eau doit dépasser la hauteur du corps de la pompe (partie en INOX). L'alimentation en eau fraîche se fait par un tuyau extérieur au procédé et s'effectue par le bac vert.
- Pompe : purge à effectuer, c'est à dire ouvrir la petite vis sous le moteur et au-dessus du corps en inox et s'assurer que de l'eau et non de l'air s'en écoule.
- Indicateur général d'alimentation : état éclairé.
- Capteurs de niveau : LEDs internes éclairées ou non selon le niveau d'eau dans le pied de colonne
- Capteurs de pression : affichage rétroéclairé (il est bien sous tension); pression affichée approximativement 0 bar.

#### **Démarrage**

Le bouton « coup de poing » d'arrêt d'urgence ne doit pas être enclenché.

Appuyer sur le bouton acquittement pour la vérification des éventuels défauts :

- Niveau bas d'eau : la pompe se met en route automatiquement pour remplir le pied d'eau.
- Dépression dans le digesteur/dysfonctionnement de l'ordinateur : le système ne peut pas se mettre en route.

Appuyer alors sur le bouton démarrage.

#### **Mise sous pression**

Pendant la mise sous pression, la vanne de recyclage (ev1) est ouverte afin de recycler le biogaz si le déversoir est dérégulé et que la pression dans la colonne n'augmente pas assez. A cette étape il n'y a pas encore de lavage.



### **Lavage, mise en production, mise en veille**

Une fois que la pression de démarrage définie par l'utilisateur est atteinte, la colonne est alimentée par l'eau de lavage selon le débit spécifié par l'utilisateur. La première phase d'épuration produit un gaz semi-épuré qui est recyclé (ev3), on passe ensuite à la production (ev4) au bout de 30 secondes.

### **Réglage du niveau d'eau dans le pied en fonctionnement**

La vanne à membrane du système de régulation de niveau permet de régler le débit en sortie de pied d'eau pour conserver un débit égal à celui de l'entrée.

1. Si le niveau est trop haut (capteur de niveau haut allumé) et ne semble pas descendre, il est nécessaire d'intervenir et de régler la vanne à membrane en l'ouvrant d'un tour supplémentaire.
  - Attendre que le capteur de niveau haut s'éteigne.
  - Si le capteur ne s'éteint pas : ouvrir la vanne d'un tour supplémentaire.
  - Le capteur de niveau haut s'éteint et la vanne de la conduite de dérivation se ferme.
2. Attendre que le niveau d'eau dépasse le capteur de niveau haut. Celui-ci s'allume.
3. Si c'est le capteur de niveau bas qui s'éteint, refermer la vanne à membrane d'un tour, en sachant que le réglage optimal à la pression normale de 7 bars est de  $\frac{3}{4}$  de tour ouvert.
4. Le capteur du niveau bas se rallume, puis niveau haut se rallume ce qui déclenche la régulation.
5. Le niveau d'eau redescend en dessous du capteur de niveau haut grâce à l'ouverture de la vanne de la conduite de dérivation, il s'éteint alors et la procédure est terminée.
6. Si le niveau ne redescend pas en dessous du capteur du haut, recommencer la procédure, attendre que le capteur de niveau haut s'éteigne, et refermer petit à petit la vanne à membrane jusqu'à atteindre le régime suivant :
  - a. Le capteur de niveau haut s'allume.
  - b. L'électrovanne de vidange s'allume.
  - c. Le capteur de niveau haut s'éteint ainsi que l'électrovanne.
  - d. Le capteur de niveau haut s'allume, *etc...*

### **Production**

Une fois le régime nominal atteint, le biogaz épuré peut être analysé avec la ligne d'analyse afin de vérifier sa conformité.

Il faut s'assurer tout de même que la régulation de niveau et le débit liquide soient en régime permanent et ne varient pas car sinon le système peut se mettre en sécurité puis s'arrêter.

Le gaz produit est stocké dans le bac de stockage à basse pression (entre 1 et 6 bars), ou détendu pour alimenter le PSA ou recyclé vers le digesteur.

#### **Mise en veille intégrée au programme de gestion et non utilisée dans la version d'expérimentation : prototype A**

Lorsque le stockage basse pression atteint la consigne de haute pression (6 bar), l'épurateur est mis en veille c'est-à-dire :

- La pompe et le compresseur sont éteints.
- Les vannes sont toutes fermées.
- La régulation de niveau est en marche.

Lorsque le gaz du stockage basse pression a été analysé et comprimé à 200 bars par le système PSA, et que la pression redescend à la consigne basse pression (1 bar) l'épurateur se remet en marche en suivant la procédure de mise sous pression puis passe en lavage et production.

#### **Arrêt du procédé**

L'arrêt du procédé a lieu en trois temps :

1. Appuyer sur le bouton d'arrêt (rouge) en façade.
2. Une partie du gaz produit est recyclé pendant 10 secondes pour que le compresseur soit à l'arrêt en contenant un gaz non corrosif.
3. Le compresseur et la pompe s'arrêtent et la régulation de niveau continue son rôle.
4. La vanne de purge s'ouvre et la pression diminue jusqu'à atteindre la pression atmosphérique.

#### **Procédure d'arrêt d'urgence**

En appuyant sur le bouton d'arrêt d'urgence, l'alimentation des vannes et des appareils est coupée ce qui ferme le pied d'eau, arrête le compresseur et la pompe et ouvre la vanne de purge.

Ces automatismes ont été développés dans un objectif de maîtrise expérimentale. Un procédé commercial disposera de plus de sécurités pour un fonctionnement autonome.

#### ***2.1.3. Améliorations de l'état de l'art précédent par dépôt de brevets***

L'application à l'échelle semi-industrielle d'un procédé implique le dépôt de brevet pour la protection des innovations mises en œuvre. Deux améliorations par rapport à l'état de l'art antérieur sont revendiquées : l'utilisation d'un mélangeur statique et l'élargissement du pied de colonne.

##### **2.1.3.1. Utilisation d'un mélangeur statique pour la désorption (Hébrard, 2011)**

Afin de remplacer de manière compacte et efficace la traditionnelle colonne de désorption nécessaire à la régénération de l'eau saturée en CO<sub>2</sub> en sortie de colonne, l'ajout d'un mélangeur

statique se révèle intéressant d'après les conclusions du chapitre 1. C'est sur cette idée d'utiliser un mélangeur statique en remplacement d'une colonne de *stripping* qu'a été construit le brevet déposé par G. Hébrard en 2011.

Cependant une approche théorique est nécessaire pour mettre en pratique cette idée de départ. En effet il est nécessaire d'évaluer l'effet de désorption du mélangeur statique couplé à une tuyauterie de 25 m de long et à un bac de stockage pour réaliser concrètement l'opération de régénération en continue de l'eau utilisée.

C'est ainsi qu'au moyen de modèles présents dans la bibliographie (Heyouni, 2002), il est possible de déterminer le flux de CO<sub>2</sub> sortant sous forme diphasique gaz/liquide du mélangeur statique en connaissant le flux matière sortant en pied de colonne sous forme liquide. Les calculs établis ainsi que la procédure suivie pour le dimensionnement du mélangeur statique sont présentés en annexe A4.

Les calculs développés mettent en évidence, par une approche de dimensionnement reproductible, que le système breveté (Hébrard, 2011) permettrait la régénération du liquide avec une efficacité importante, proche de 90%. De plus cette méthode serait applicable sans provoquer la dilution dans de l'air du CO<sub>2</sub> obtenu par une désorption avec *stripping*. La revalorisation de ce gaz serait possible sans dilution et sa récupération limiterait ainsi la contribution du système au réchauffement climatique.

Le second brevet porte sur les effets d'un élargissement de pied de colonne et la méthode théorique de calcul de ces effets.

### 2.1.3.2. Elargissement du pied de colonne pour limiter l'entraînement de bulles (Hébrard *et al.*, 2014)

La démarche d'amélioration du système de lavage à l'eau implique une réflexion sur l'entraînement du méthane dans le solvant enrichi en pied de colonne. Cet entraînement peut avoir lieu sous forme dissoute ou gazeuse dans l'éventualité de la présence de microbulles. Ces deux phénomènes sont normalement à étudier dans le dimensionnement de la colonne afin de limiter les pertes en méthane. Les constantes de Henry présentes dans la littérature laissent penser que les pertes en méthane par dissolution dans l'eau sont faibles. Dès les premières expérimentations, il a été mis en évidence que la perte de méthane dépassait largement la quantité calculée pour un équilibre de dissolution, mettant en évidence un entraînement de méthane sous forme de microbulles. La démarche d'innovation consista en une hypothèse : le flux d'eau impactant sur la surface d'eau dans le pied de colonne provoque la formation et l'entraînement de bulles composées du biogaz présent en surface.

Afin de supprimer les pertes de gaz constatées en pied de colonne sous forme de bulles entraînées par le débit liquide sortant, une étude théorique ainsi qu'une modélisation physique à l'aide du logiciel COMSOL ont été réalisées. Les détails de la procédure suivie ainsi que les résultats obtenus sont présentés en annexe A5. Il est important de retenir que ce brevet donne un critère pour déterminer le diamètre du pied de colonne d'absorption afin d'éviter l'entraînement de microbulles de biogaz dans le débit liquide sortant.

La revendication majeure du brevet porte donc sur le dimensionnement d'un pied d'eau qui diminue les pertes de méthane par entraînement dans le liquide. D'autres conséquences sont attendues : peu de pertes de méthane et peu de débit de gaz recyclé en amont de la colonne diminueraient la consommation énergétique du système par unité de gaz traité ce qui favoriserait l'efficacité énergétique du procédé.

### ***2.1.4. Méthodes d'expérimentation mises en œuvre***

L'objectif des méthodes d'expérimentation présentées est de permettre la vérification des hypothèses formulées pour le dimensionnement de la colonne et des hypothèses présentées pour l'établissement des brevets. Les méthodes d'acquisition d'images qui ont permis la validation du brevet sur l'élargissement du pied de colonne sont traitées en première partie puis un intérêt particulier sera porté sur la mise en forme et l'acquisition de mesures prises lors de l'opération en conditions réelles de l'EPUROGAS.

#### 2.1.4.1. Acquisition d'image

Afin de démontrer par ombroscopie l'entraînement de bulles par le flux d'eau en pied de colonne, une cellule optique a été installée autour d'un tuyau PVC transparent en sortie de la colonne. Cette cellule est composée de quatre dioptres plans en Plexiglass®. L'assemblage est rempli de glycérine. Grâce à ce dispositif, la visualisation du contenu du tuyau PVC transparent n'est pas déformée par la réfraction lumineuse : les rayons perpendiculaires au plan de la surface de verre pénètrent dans la cellule sans modification de leur direction car l'indice de réfraction du Plexiglass® (1,51) et de la glycérine (1,47) sont quasiment-identiques. De même en pénétrant dans le tuyau PVC transparent, d'un indice de réfraction de 1,53, les rayons sont peu déviés par la forme convexe du tube. L'eau présentant un indice de réfraction de 1,35, les rayons réalisent au total un cheminement quasi-linéaire entre leur entrée par un dioptre de verre et leur sortie par l'autre face, ce qui aurait été impossible avec le tuyau transparent seul.

La figure 2.11 et la figure 2.12 illustrent le matériel installé.



Figure 2.11 : Photographie de la cellule de visualisation

Le dispositif présenté en figure 2.12 intègre une caméra rapide de type Photron Fastcam SA3, 120 K pouvant réaliser jusqu'à 2000 images par secondes à une pleine résolution de 1024 x 1024 pixels<sup>2</sup>. Le dispositif a été utilisé avec un rétro-éclairage réalisé par un panneau de LEDs et par un projecteur supplémentaire afin d'observer la présence éventuelle de bulles de méthane en sortie de colonne par ombroscopie. Selon la vitesse de l'écoulement observé, la fréquence d'acquisition d'images a été choisie de 1000 im/s à 3000 im/s et le temps d'obturation de 1/2000 s à 1/50000 s.

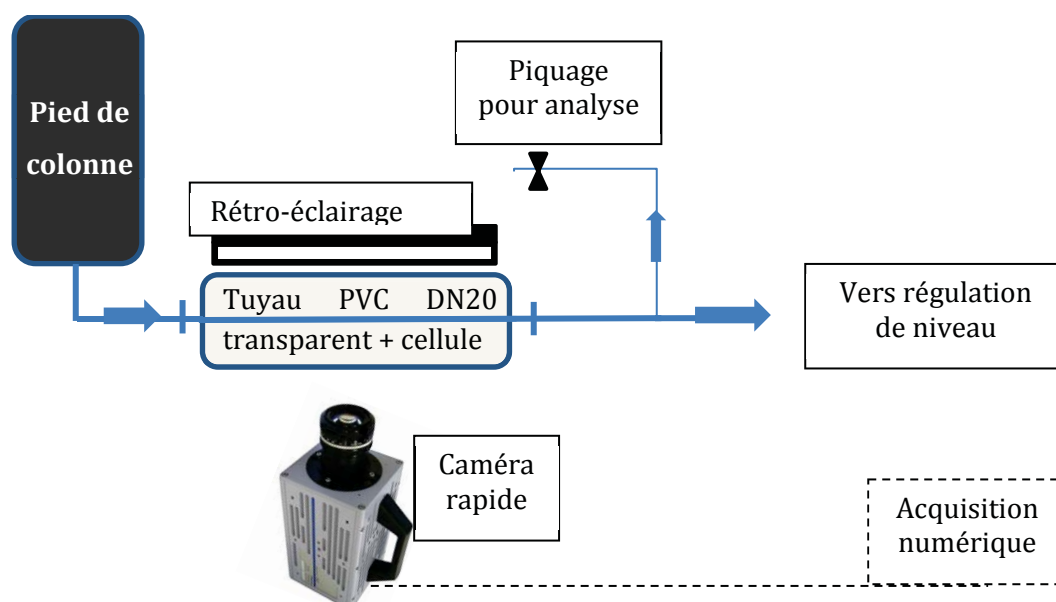


Figure 2.12 : Schéma de principe de l'acquisition d'image par caméra rapide

### 2.1.4.2. Description des grandeurs expérimentales de fonctionnement et présentation des paramètres d'étude

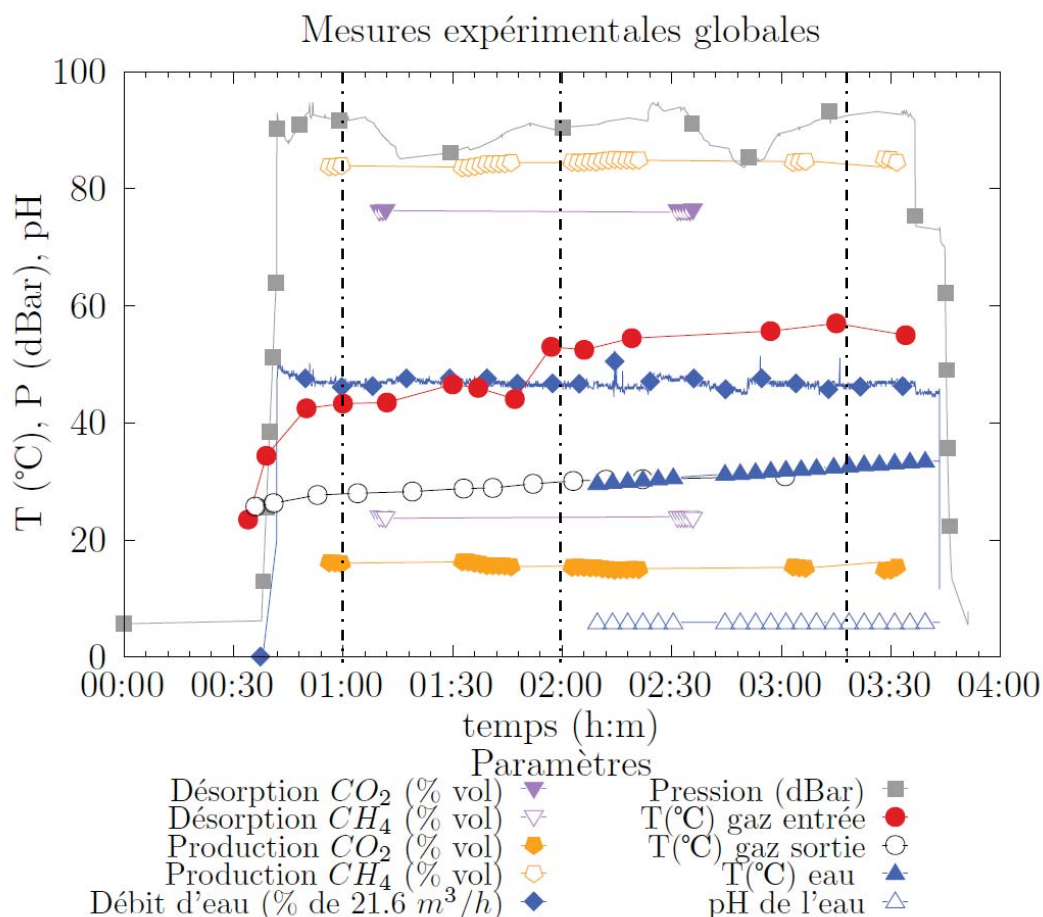
La réalisation de manipulations à l'échelle d'un prototype semi-industriel a permis de collecter un nombre important de mesures expérimentales. Indispensables à la compréhension du phénomène d'absorption avec recyclage, ces mesures ont dû être regroupées pour former des points expérimentaux complets. Cette démarche est détaillée dans les parties suivantes.

#### *2.1.4.2.i. Relevé simultané des valeurs expérimentales de fonctionnement*

Pour chaque expérience, un traitement des données brutes relevées est réalisé de façon à acquérir rigoureusement des mesures expérimentales. Pour une manipulation, ces valeurs ont été reportées sur un seul graphique au cours du temps. Il convient alors de contraindre les mesures à rentrer dans une échelle de 0 à 100 pour permettre une représentation commune.

- la pression totale en dbar,
- le débit d'eau en % de l'échelle maximale (21,6 m<sup>3</sup>/h),
- les concentrations de CO<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> en fraction volumique (%),
- les températures en °C,
- et le pH en unité normales (de 0 à 14).

Chaque campagne d'expérimentation a fourni des mesures expérimentales que nous pouvons regrouper et représenter dans des graphiques tels que celui présenté sur la figure 2.13.



**Figure 2.13 : Relevé simultané des valeurs expérimentales au cours d'une expérience du prototype A**

Par la suite, il est nécessaire de disposer de graphiques globaux pour déterminer les points expérimentaux représentatifs du fonctionnement en régime permanent.

#### 2.1.4.2.ii. Notion de régime permanent

La figure 2.13 présente un cas classique de conduite d'expérience. Comme on peut le constater, le démarrage du système n'a lieu qu'une demi-heure après le début de la mise sous tension du procédé. Ce délai est dû à tous les contrôles de sécurité et les calibrations qui ont été réalisés pendant cette période d'une demi-heure, période pendant laquelle l'enregistrement de mesures est en fonctionnement. Ensuite, dès la commande de marche enclenchée par l'utilisateur, le système procède à la mise en route du compresseur ce qui provoque la mise sous pression de l'ensemble de la colonne. Environ 2 minutes après, l'eau est injectée via un distributeur, en haut de colonne.

Le régime permanent du système doit être vérifié en contrôlant que les deux paramètres de pression totale et de débit de liquide entrant soient stables. Le système de régulation de la pression totale est mécanique, un réglage correspond à un couple de la pression totale en amont et du débit de bio-méthane sortant. Le système de régulation du débit d'eau suit une consigne

utilisateur spécifiée à l'Interface Homme Machine (IHM). Cependant, la pression totale et le débit d'eau sont liés à la fois par l'hydrodynamique dans le garnissage et à la fois par l'absorption du biogaz qui modifie la composition et le débit du gaz dans la hauteur de colonne. La modification de certains paramètres opératoires en phase de démarrage ou en cours d'opération cause des instabilités passagères sur les valeurs relevées.

Sur la figure 2.13, les températures entrées-sorties du gaz et la température de l'eau montrent que le gaz s'échauffe lors de la compression mais que l'échange thermique dans la colonne refroidi le gaz à la température de l'eau. Le débit d'eau est bien maintenu constant aux alentours de 9,5 m<sup>3</sup>/h. Le pH de l'eau reste constant tout au long de la manipulation. Les mesures de qualité de gaz donnent une concentration en CH<sub>4</sub> dans la sortie bio-méthane proche de 85 % et une concentration en CO<sub>2</sub> dans la sortie bio-CO<sub>2</sub> d'environ 77 %.

Puisque le débit d'eau est constant, les paliers de pression observés révèlent plusieurs points de régime permanent, à environ 01:00 h, 02:00 h et 03:18 h et représentés par des traits en pointillés sur la figure 2.13. Trois points expérimentaux en régime permanent ont été associés à un ensemble de mesures : pH, pression totale, débit de gaz, débit de liquide, température de l'eau, pression partielle selon la pression totale et la composition du biogaz en entrée. Ces trois points en régime permanents ont différés, par exemple, de par la température de l'eau et la pression totale. La température du gaz en entrée a été considérée comme un paramètre mineur étant donné qu'une variation de 10°C de la température du gaz est compensée dans les premiers centimètres de la colonne lors de l'échange thermique avec l'eau.

#### 2.1.4.2.iii. Extraction des paramètres d'étude

Pour chaque manipulation, à partir de tous les points expérimentaux identifiés en régime permanent, il convient de former une base de données qui soit utilisable en modélisation. Pour cela il est nécessaire d'identifier les paramètres et grandeurs à relever en priorité.

Pour l'hydrodynamique les **paramètres** déterminants sont :

- la pression totale  $P_{TOT}$  (bar),
- la température du liquide  $T_{eau}$  (K),
- le débit de liquide  $Q_{eau}$  (m<sup>3</sup>/h),
- et le débit de gaz total entrant dans le compresseur  $Q_{biogaz}$  (Nm<sup>3</sup>/h).

Pour la caractérisation des équilibres, les **paramètres** majeurs sont :

- le débit volumique de liquide  $Q_{eau}$ ,
- la pression partielle  $P_i$  (bar) en entrée et en sortie,
- et le débit partiel  $Q_{biogaz_i}$  (Nm<sup>3</sup>/h) en entrée et en sortie.

Les paramètres précédents sont calculés pour chacun des gaz  $i$  : CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>.



La température du liquide a une importance majeure dans les équilibres comme il a été démontré dans la partie 1.5.3 du chapitre 1. Les valeurs de température ont donc été systématiquement relevées.

Pour l'évaluation qualitative du fonctionnement du système, deux **grandeurs** sont utilisées, l'efficacité réelle d'absorption du CO<sub>2</sub> et le taux de récupération du CH<sub>4</sub> noté rendement de récupération du CH<sub>4</sub> :

$$E_{CO_2} = \frac{y_{CO_2}^e - y_{CO_2}^s}{y_{CO_2}^e}$$

**Équation 2.2 : Formule de l'efficacité d'absorption du CO<sub>2</sub>**

$$R_{CH_4} = \frac{Q_{CH_4}^s}{Q_{CH_4}^e}$$

**Équation 2.3 : Formule du rendement en CH<sub>4</sub>**

Ainsi, pour chaque étude réalisée, les données expérimentales obtenues en régime permanent ont été systématiquement répertoriées.

### 2.1.4.3. Analyse des résultats de fonctionnement par méthodes statistiques

Une étude statistique de l'ensemble des résultats présentés permet de mettre en évidence les tendances observées selon des critères qualitatifs, comme l'influence d'un changement de système d'aspersion, et quantitatifs, comme l'influence des paramètres présentés au 2.1.4.2.iii. Ces résultats ont été traités au moyen du logiciel libre de droits R-CHARTS qui dispose d'outils numériques pour le traitement de données qualitatives et quantitatives.

Le problème du traitement des résultats expérimentaux de l'EPUROGAS réside dans l'espace qu'il faut mettre en œuvre pour les représenter. En effet l'étude de l'impact des 5 paramètres présentés au 2.1.4.2.iii sur les variables  $E_{CO_2}$  et  $R_{CH_4}$  génère un espace à 5 dimensions pour ces deux variables.

Il convient dans ce cas de réduire l'espace en réalisant un plan d'expérience, cependant la variabilité liée à l'échelle d'étude industrielle du procédé a mis cette démarche en défaut. Il a été plus aisé de réaliser des points expérimentaux significatifs pour pouvoir explorer *à posteriori* ces résultats.

Les méthodes d'analyse statistique retenues pour cela furent les suivantes :

- Les analyses bi-variées sous forme de graphiques représentant chaque paramètre et grandeurs 2 à 2 afin de déterminer des tendances générales. Cette méthode apporte une

information incomplète, des paramètres mineurs pouvant être masqués par la variation d'un paramètre majeur.

- La réduction du nombre de point expérimentaux dans l'objectif d'expliquer certaines variations mineures (par exemple, régresser  $E_{CO_2}$  selon  $T_{eau}$  à  $P_{tot}$ ,  $Q_{eau}$  et  $Q_{biogaz}$  constant).
- Et enfin L'ACP (Analyse en Composante Principales) permettant d'exprimer dans un espace réduit les paramètres et les variables pour déterminer des tendances et discriminer les paramètres.

La littérature est abondante au sujet de l'interprétation d'une ACP. Une explication complète est donnée en ligne à partir des cours dispensés à l'INSA de Toulouse (Besse, 2015).

La caractérisation visuelle et statistique de liens quantitatifs existants entre les paramètres et les variables ayant été atteint au moyen des méthodes d'analyse précédentes, il a été réalisé dans un second temps des régressions pour expliquer  $E_{CO_2}$  et  $R_{CH_4}$  et développer deux modèles prédictifs sur la base des résultats expérimentaux. Les régressions linéaires et non linéaires multi-paramètres sont accessibles grâce au logiciel R-CHARTS avec les fonctions *lm* et *glm*.

*lm* réalise une régression de type :

$$y = a + bx_1 + cx_2 + \dots + e$$

Équation 2.4

*glm* réalise une régression de type :

$$y = f(a + bx_1 + cx_2 + \dots + e)$$

Équation 2.5

Dans l'équation 2.4 et l'équation 2.5,  $x_i$  représente une variable explicative,  $e$  représente l'erreur entre la valeur calculée par le modèle et la valeur expérimentale et  $f(\ )$  est une fonction définie par l'utilisateur qui peut prendre différentes formes, comme la fonction *logit* ( $y = \log(\frac{x}{1-x})$ ), *sigmoid* ( $y = \frac{1}{e^{-x}+1}$ ) ou encore *inverse logit* ( $y = \frac{e^x}{e^x+1}$ ) qui représente en fait une sigmoïde comprise entre 0 et 1. L'objectif d'optimisation de la fonction de régression est la réduction de la valeur du paramètre  $e$  sur l'ensemble des points expérimentaux grâce à la variation des paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , etc.

L'acuité du modèle après régression linéaire à un seul paramètre se représente au moyen du coefficient de détermination  $R^2$ , définit comme le carré du coefficient de corrélation. Le coefficient de corrélation s'exprime au moyen de la covariance entre la variable à expliquer et la variable explicative, rapportée au produit de leurs écarts types.

Le  $R^2$  multiple s'utilise pour des régressions linéaires multi-paramètres et fait intervenir la variance totale (ou dispersion des points par rapport à une moyenne) et les résidus (c'est-à-dire l'écart entre la mesure et la valeur modélisée). Pour déterminer le  $R^2$  multiple, la variance expliquée par le modèle est rapportée à la variance totale. Le problème du  $R^2$  multiple est que l'ajout de variables même non significatives a tendance à améliorer sa valeur.

Une autre optimisation du modèle prédictif consiste en la détermination des variables les plus importantes pour le modèle. Ceci est obtenu par la minimisation du critère d'information d'Akaike qui indique l'équilibre entre la précision d'un modèle et sa complexité (nombre de variables). Le programme R-CHARTS indique quelles sont les variables à conserver pour un bon équilibre ainsi que la valeur du critère d'AIC, faible pour un modèle juste.

Dans le cas de régressions linéaires généralisées, la construction du modèle n'offre pas de  $R^2$  multiple, on utilisera donc des diagrammes de parité pour visualiser les résidus et le paramètre AIC pour conserver uniquement les variables importantes.

#### 2.1.4.4. Analyse des eaux utilisées pour les équilibres du SATUROMETRIX et pour le fonctionnement de l'EPUROGAS

L'importance de la qualification de la phase liquide a été démontrée au chapitre bibliographique, notamment par rapport aux activités des composés dans l'eau et aux équilibres carboniques et sulfuriques qui y ont lieu. La composition de l'eau a été déterminée grâce à différentes analyses dont le pH, les concentrations en composés ioniques dissous ou encore le soufre dissous. Ces matériels et méthodes sont présentés dans cette partie.

##### 2.1.4.4.i. Etude du pH

L'étude du pH permet de suivre les équilibres carboniques tout au long d'une manipulation. Les équations chimiques relatives à ces équilibres ainsi que les valeurs des pKa associées ont été présentées à la partie 1.3.2 du chapitre 1. L'étude du pH permet de déterminer si une acidification de l'eau a lieu, ce qui résulterait d'une accumulation d' $H_2S$  et de  $CO_2$  dissous.

##### 2.1.4.4.ii. Etude des ions dissous

Une étude complémentaire de la concentration des ions dissous a été réalisée afin d'apporter des précisions supplémentaires sur la nature des eaux utilisées en tant que solvant dans les expériences du SATUROMETRIX et de l'EPUROGAS.

Le système HPLC Dionex permet de déterminer la teneur des principaux anions et cations présents dans l'eau de lavage. Le matériel utilisé est répertorié dans le tableau 2.8.

	<b>Cations</b>	<b>Anions</b>
<b>Appareil</b>	ICS 2000	DX320
<b>Détection</b>	conductivité	conductivité
<b>Colonne</b>	CS 16	AS 19
<b>Eluent</b>	MSA	KOH

Tableau 2.8 : Caractéristiques de la chromatographie en phase liquide DIONEX

Ces analyses réalisées régulièrement, ont permis de suivre l'évolution des concentrations du soufre et de l'azote contenues dans l'eau de lavage sous forme ionique. Elles ont permis aussi de détecter d'éventuelles réactions parasites telles que la formation d'un précipité calco-carbonique lié à la dureté de l'eau (ions calcium, magnésium ou potassium) et l'évolution des sulfates/sulfites.

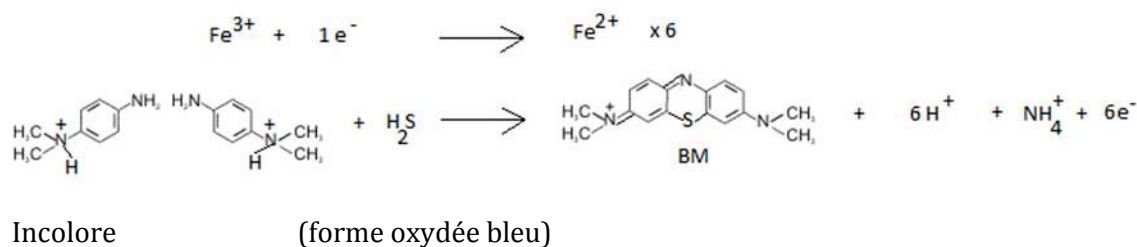
#### 2.1.4.4.iii. Analyse des sulfures dissous

Une étude spécifique a été menée sur les différentes formes du soufre dissous afin de réaliser des bilans matière et des calculs d'efficacité d'épuration du dihydrogène sulfuré.

La détection de la présence d'H<sub>2</sub>S en phase aqueuse a été rendue possible par une méthode optique réactive basée sur l'absorption de lumière par un produit de la réaction. Une méthode spectrométrique UV-visibles a été appliquée. Ce protocole introduit ici puis détaillé en annexe C1 est tiré des rapports de stage de masters 1 et 2 de Sophie Thelen (2014) et de Marie Prim (2015). Le matériel utilisé pour ce protocole est un analyseur spectrophotomètre de la marque JASCO, modèle V-630.

#### Introduction à la méthode au bleu de méthylène

Le dosage spécifique du sulfure d'hydrogène utilise la formation de bleu de méthylène à partir de DPD (N,N-diméthyl-p-phenylenediamine) (Cline, 1969). Cette méthode est régulièrement utilisée pour des dosages standards :



Équation 2.6

Le maximum d'absorption pour cette molécule oxydée est situé à 670nm. Cette réaction est complète à 62%. Le protocole expérimental suivi pour la mise en œuvre de la méthode au bleu de méthylène est présenté en annexe C1.

***Les dosages des composés dissous sont des techniques analytiques importantes pour la caractérisation des processus d'équilibres dans l'eau liant les ions et les couples acides-base.***

### ***2.1.5. Analyse du Cycle de Vie (ACV)***

L'analyse de cycle de vie permet d'évaluer l'impact environnemental d'un procédé en considérant sa construction et son fonctionnement. Dans notre cas, un cycle de vie complet sera réalisé sur la base de l'ensemble des données obtenues à la construction du prototype et à son exploitation. L'ACV offre la possibilité d'évaluer l'impact environnemental en amont d'une industrialisation ou d'une production, afin de réaliser les bons choix technologiques fonctions de la connaissance des impacts. La démarche a été de minimiser l'impact environnemental de l'EPUROGAS, et de le comparer à d'autres technologies d'épuration.

#### ***2.1.5.1. Présentation des frontières des systèmes étudiés***

Chaque système d'étude présente des frontières qu'il convient de préciser. Une méthode visuelle est favorisée ici pour simplifier la compréhension du domaine d'analyse de cycle de vie.

##### ***2.1.5.1.i. Construction de l'EPUROGAS***

Dans un premier temps, la construction d'un épurateur a été modélisée au moyen de l'ensemble des procédés présentés dans la figure 2.14.

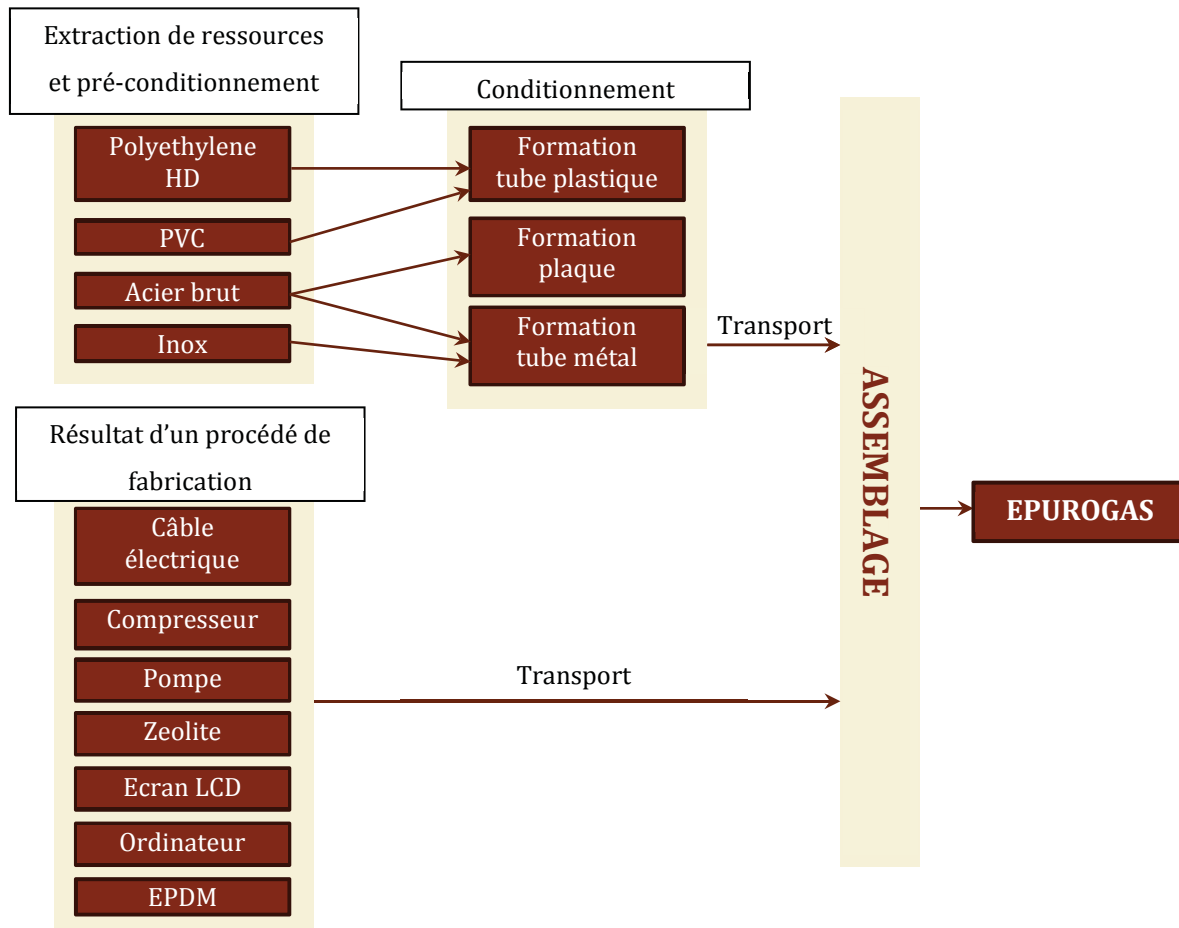


Figure 2.14 : Filière de production d'un EPUROGAS

La construction d'un EPUROGAS fait intervenir de nombreux matériaux. Certains sont déjà transformés et sont donc issus d'un procédé de fabrication dont les impacts sont considérés dans la méthode de calcul. Les procédés de conditionnement de certains matériaux sont intégrés dans le schéma d'approvisionnement car les matériaux désirés ne sont pas disponibles dans l'état. L'étude porte sur le choix d'une colonne en INOX ou en PE ainsi que d'un pied de colonne en métal ou en INOX. Enfin, dans un premier temps, l'assemblage est considéré sans évaluation des besoins énergétiques. La fin de vie du procédé EPUROGAS n'a pas été prise en compte dans cette analyse car elle peut résulter de plusieurs stratégies (recyclage, enfouissement) dont le recyclage serait le meilleur compromis.

#### 2.1.5.1.ii. Epuration du biogaz à la ferme, France

La méthanisation à la ferme offre les avantages de fournir une méthode de traitement des effluents d'élevage. De plus, l'intégration de déchets agro-industriels augmente la production de gaz et la quantité de déchets traités. L'objectif de production présenté dans la figure 2.15 est du bio-méthane à 96%, ce qui nécessite l'intégration d'une filière de traitement du biogaz, ici l'EPUROGAS. Un co-produit majeur de la méthanisation est le digestat qui est éliminé par épandage dans le cadre d'activités agricoles.

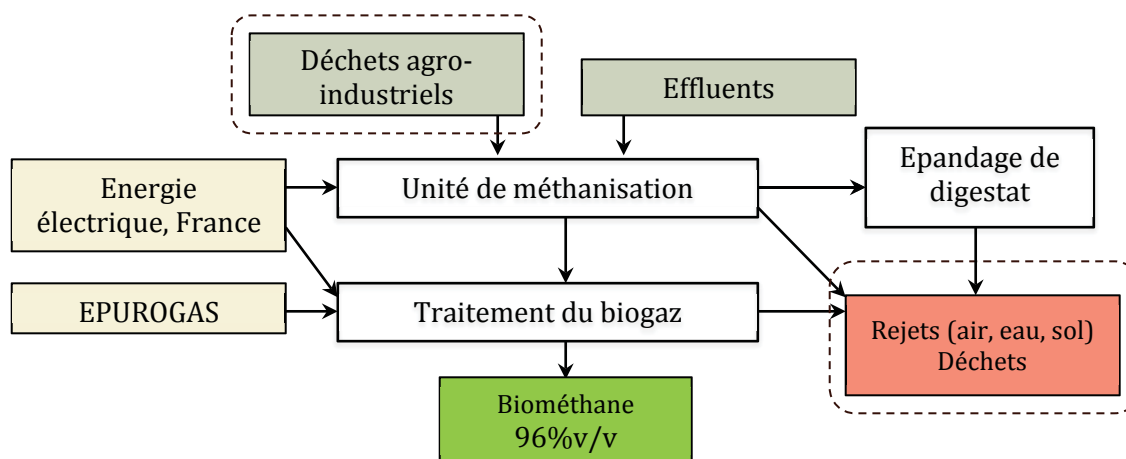


Figure 2.15 : Schéma de principe et frontières du système "Epuración du biogaz à la ferme "

Des rejets vers les milieux air, eau et sol et l'élimination de déchets sont associées à ces opérations en continu, aux constructions et aux fins de vie des procédés. Grâce à ce schéma de procédé nous avons pu donner un aspect qualitatif et quantitatif aux impacts de cette filière de la méthanisation et considérer l'impact de l'opération et de la construction de l'EPUROGAS par rapport à l'ensemble du procédé.

#### 2.1.5.1.iii. Epuration du biogaz à partir d'un mélange de biogaz, Suisse

Dans l'objectif d'établir une comparaison entre différentes technologies, une démarche consiste à intégrer l'EPUROGAS dans un scénario de référence. Ce scénario est proposé par la base de données ECOinvent2.2 et représente une filière de traitement du biogaz par PSA installée dans un contexte Suisse. L'énergie électrique provient d'un *mix* énergétique typique Suisse et le biogaz est un biogaz fictif présentant une valeur moyenne des impacts de la production de biogaz en Suisse, représenté à 92% par un biogaz issu du traitement des boues de station d'épuration et à 8 % par un biogaz issu de la méthanisation de résidus agro-industriels. Deux scénarios comparatifs, faisant intervenir le PSA et l'EPUROGAS sont présentés en figure 2.16.

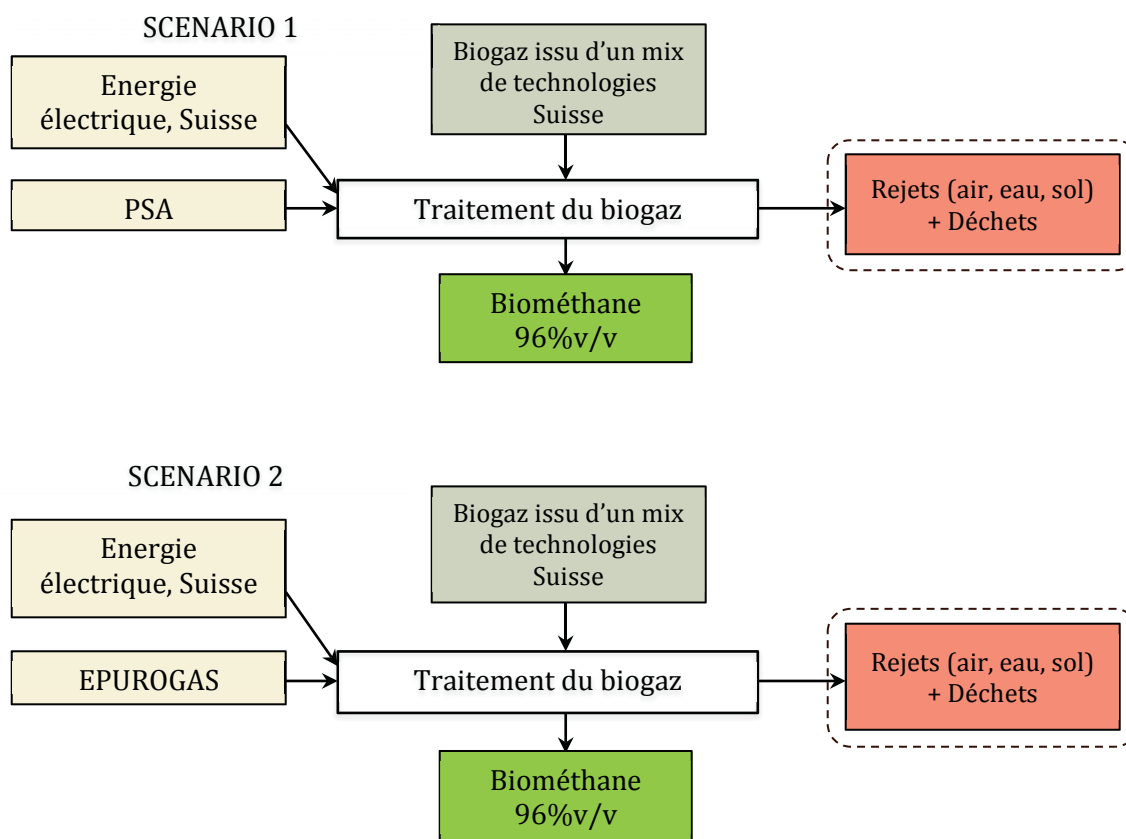


Figure 2.16 : Schéma des scénarios de production de biométhane "Epuración du biogaz à partir d'un mélange de biogaz en Suisse"

La présentation des systèmes et des frontières d'études associées a permis de réaliser une étude portant sur les flux matière.

#### 2.1.5.2. Définition des unités fonctionnelles pour chaque filière

L'impact d'un procédé est relatif à la quantité de matière traitée et produite, il a donc été considéré une valeur de production de référence dans chaque système, appelée unité fonctionnelle.

##### 2.1.5.2.i. Unité fonctionnelle de la production d'EPUROGAS

La quantité d'EPUROGAS produite est de 1 unité.

##### 2.1.5.2.ii. Unité fonctionnelle de la filière de méthanisation à la ferme, France

La quantité de biométhane produite est de 1 Nm<sup>3</sup>/h.

On pourrait, dans le cas d'une étude plus poussée, considérer l'élimination de déchets agro-industriels et la production de fertilisant comme des fonctions importantes de la filière.



2.1.5.2.iii. *Unité fonctionnelle de la filière de production de bio-méthane, Suisse*

La quantité de biométhane produite est de 1 Nm<sup>3</sup>/h.

Une fois les procédés, les flux et les unités fonctionnelles déterminés, la démarche suivante consiste à évaluer les impacts par des méthodes d'évaluation

2.1.5.3. *Présentation de la base de données utilisée et de la méthode d'évaluation des impacts*

La base de données Ecoinvent2.2 fournit un grand nombre de procédés et de matériaux qui peuvent intégrer les schémas de procédés précédents. Ces modules sont représentatifs de l'impact d'un produit et les calculs fournis prennent en compte la région de production afin de mieux représenter la réalité des industries à une échelle locale.

La méthode d'évaluation utilisée dans UMBERTO® est la méthode ECOindicator99. Celle-ci permet de représenter des impacts tels que l'éco-toxicologie, les impacts sur la santé humaine et sur l'épuisement des ressources fossiles sous la forme de points normalisés qui permettent des comparaisons entre scénarios, de classer les impacts entre eux mais n'ont pas de signification particulière ni d'unités.

***La méthode ACV pour l'évaluation des impacts causés par la production et l'opération du prototype EPUROGAS a été présentée. Le contexte de l'étude a été étendu à la méthanisation agricole et un cas de référence PSA a été intégré pour réaliser une comparaison des technologies sur le plan environnemental.***

***Une partie de la méthodologie de ces travaux a porté sur les études d'équilibres en conditions réelles (à partir du biogaz et de l'eau du procédé), mais dans des conditions maîtrisées. Pour cela, un nouveau procédé expérimental, appelé SATUROMETRIX, a été mis en œuvre en laboratoire, pour sa caractérisation, puis adapté à une utilisation sur site de production. Le paragraphe suivant présente donc en détail les caractéristiques du système développé et la méthodologie de la détermination des constantes d'équilibres de dissolution de gaz en mélange réels dans une phase liquide aqueuse réelle (complexe et impure).***

## 2.2. SATUROMETRIX : un procédé pilote de détermination de la dissolution des gaz dans un solvant complexe

Le procédé SATUROMETRIX a été construit à partir de matériaux et de capteurs simples, il répond cependant aux attentes de précision et de maniabilité d'une étude de recherche. Il résulte d'une démarche d'innovation considérant l'état de l'art précédemment présenté dans la partie 1.5.2 du chapitre 1.

### 2.2.1. Présentation du pilote de recherche

L'objectif principal est le développement d'un appareil de mesure pour la détermination des valeurs de solubilités des gaz dans un liquide d'intérêt.

Le principe global est :

- Premièrement de réaliser une détermination précise des concentrations des molécules d'intérêt en phases liquide et gazeuse avant et après mise en contact des deux phases dans la cellule.
- Deuxièmement d'établir à partir de ces mesures un bilan de matière sur les deux phases et d'en déduire ensuite les grandeurs caractéristiques de partage entre phases (constante de Henry).

#### 2.2.1.1. Présentation de l'installation

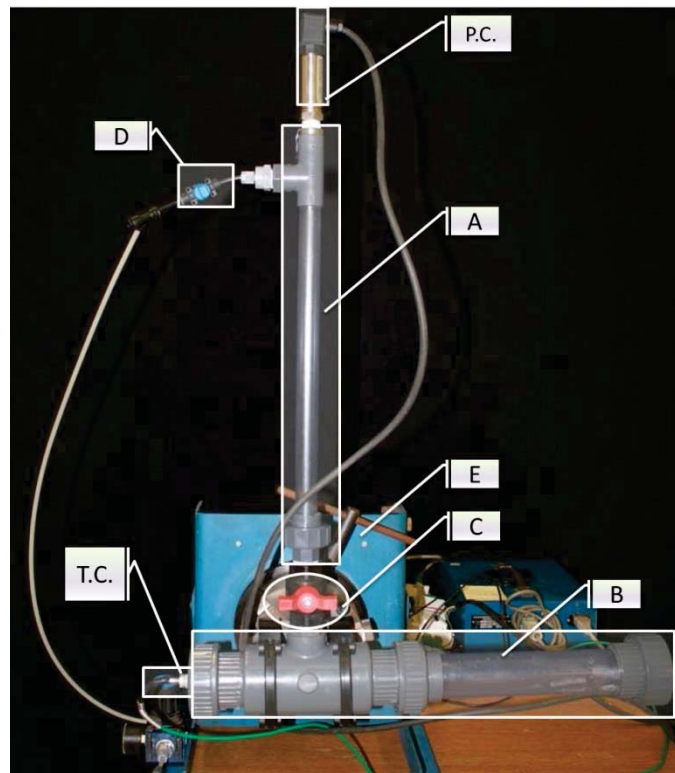


Figure 2.17: Photographie du montage expérimental SATUROMETRIX

L'appareil se présente sous la forme de deux cellules de contact pour le liquide (B) et le gaz (A). Il est présenté en figure 2.17. L'utilisation d'une vanne (C) permet l'isolement des deux cellules.

L'ensemble est susceptible de supporter des pressions jusqu'à 10 bars pour les expériences. La cellule de gaz est munie d'une entrée/sortie de gaz (D) et de capteur de pression (P.C.). La cellule de liquide contient un capteur de température (T.C.). L'agitation du mélange gaz/liquide se réalise en soumettant l'ensemble à une rotation assez lente au moyen d'un mandrin (E).

La cellule de pressurisation est connectable à une bouteille de gaz sous pression, adaptée au moyen d'un détendeur spécifique. La cellule est également reliée à un analyseur de gaz infrarouge (matériel utilisé pour l'EPUROGAS, cf. partie 2.1.1.4) déterminant les concentrations des espèces gazeuses.

### **2.2.2. Méthode d'expérimentation**

Le fonctionnement du SATUROMETRIX est assez peu complexe mais nécessite une rigueur dans l'ordre d'exécution du protocole. Le principe réside dans l'injection contrôlée et séquentielle des phases pour éviter une mise en contact hors mesure, un contact contrôlé et une agitation afin d'atteindre l'équilibre puis une nouvelle séparation avant toute caractérisation.

#### 2.2.2.1. Conduite d'une expérience

##### *2.2.2.1.i. Mise en pression de la cellule de pressurisation*

Cette manipulation peut être réalisée avec un gaz-étalon en bouteille haute pression détendu par un détendeur de moyenne pression (5 à 10 bars) ou avec un biogaz comprimé au moyen d'un compresseur. Les deux compositions initiales doivent être connues. Dans ces deux cas, la pressurisation peut être assurée par le gaz, ce qui simplifie la manipulation.

L'eau est injectée en premier dans la cellule de liquide (B) à l'aide d'une seringue ou d'un bécher. Cette injection se fait sans pression, d'une masse parfaitement connue déterminée par pesée et permet de remplir la cellule de liquide (B) jusqu'à atteindre le haut du globe de la vanne  $\frac{1}{4}$  de tour (C). L'eau injectée ne contient ni de  $\text{CO}_2$  ni de  $\text{CH}_4$ .

La vanne est alors fermée, la partie haute de la vanne séchée, puis la cellule de gaz (A) est connectée sur la vanne au moyen d'un raccord union. L'eau étant injectée et séparée par la vanne de la cellule de gaz, (A) l'injection de gaz peut être réalisée sans biais. Il faut alors assurer :

- Une mesure de la pression dans la cellule de gaz (A) tout en injectant le mélange  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . L'injection est arrêtée lorsqu'une pression proche de la pression de mesure désirée est atteinte.

La pression finale atteinte est notée, puis la vanne  $\frac{1}{4}$  de tour est ouverte, pour permettre à l'équilibre gaz/liquide de se réaliser. Après un mélange assez long au moyen de l'agitateur, la

vanne  $\frac{1}{4}$  de tour est fermée de nouveau pour procéder à l'analyse du mélange gazeux à l'état d'équilibre.

### 2.2.2.1.ii. Mesure de la constante

L'eau pressurisée a absorbé une quantité de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CH}_4$  qu'il est possible de déterminer au moyen de la pression initiale, finale et de la qualité de gaz présente dans le ciel gazeux après équilibre. La nouvelle pression correspond à la variation de matière causée par la dissolution de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  dans des proportions déterminables par un bilan matière présenté en équation 2.7.

$$\frac{P_1 \cdot y_{1,i} \cdot V_{tube}}{Z_1 \cdot R \cdot T_1} = \frac{P_2 \cdot y_{2,i} \cdot V_{tube}}{Z_2 \cdot R \cdot T_2} + n_{trans}$$

**Équation 2.7 : Equation d'état pour évaluer le transfert de masse vers le liquide**

La variation de pression  $\Delta P$  mesurée indique la variation de matière après mise en contact du liquide et du gaz, par dissolution de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$ . Une étude des facteurs de compressibilité réalisée au moyen du logiciel de simulation thermodynamique Prosim® (tableau 2.9) montre que sur notre gamme de pression, l'erreur liée à l'utilisation de la loi des gaz parfaits pour l'évaluation de la quantité de matière transférée est faible, inférieure à 2,5 %. On utilisera donc l'équation 2.7 avec  $Z=1$  c'est à dire l'équation d'état des gaz parfaits pour résoudre le bilan matière.

Composition	P (bar)	Z
CO <sub>2</sub> Pur	7	0,957
	4	0,976
	2	0,988
50% CO <sub>2</sub> / 50% CH <sub>4</sub>	7	0,972
	2	0,992

**Tableau 2.9 : Facteurs de compressibilité du mélange CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub> pur à différentes pression (logiciel PROSIM®)**

### 2.2.2.2. Méthode d'analyse des résultats

Les paramètres opératoires des manipulations du SATUROMETRIX sont affichés sur un PC et enregistrés systématiquement. Une fois la manipulation terminée, ces résultats expérimentaux sont analysés par une méthode graphique et numérique.

#### 2.2.2.2.i. Détermination de la quantité de matière transférée

Pour chaque composé, la constante de Henry, est obtenue par la réalisation d'un bilan matière établi avant et après équilibre dans le SATUROMETRIX. La figure 2.18 illustre les données de pression récupérées au cours d'une manipulation.

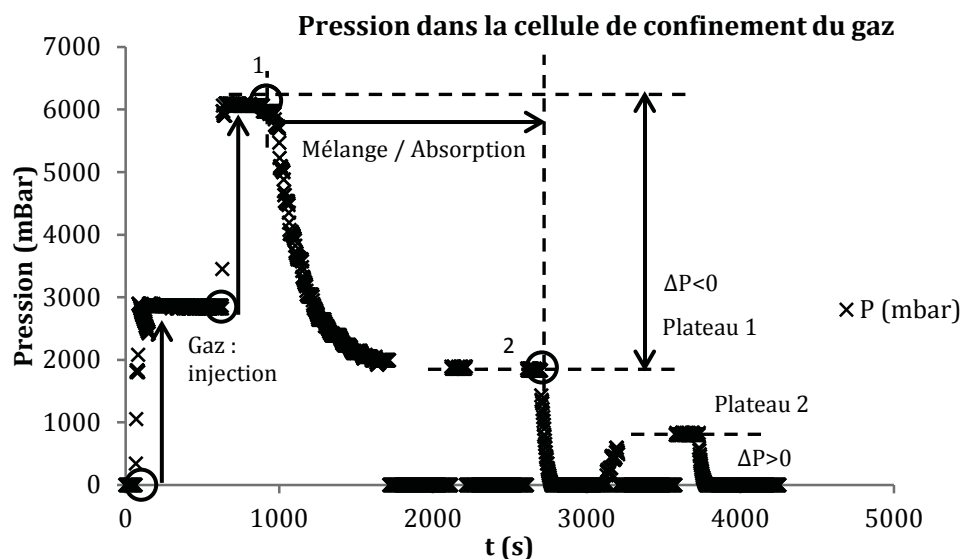


Figure 2.18 : Illustration d'une manipulation grâce à la pression dans la cellule de gaz

Après mise en contact des deux phases, l'eau pressurisée a dissous une quantité de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CH}_4$  qu'il est possible de quantifier à partir des relevés de pression reportés sur la figure 2.18. L'estimation de la quantité de gaz dissous se fait ainsi au moyen de la pression initiale (0), de la pression d'un composé pur et de la pression du mélange (1), de la pression du mélange à l'équilibre (2) et de la composition du ciel gazeux avant et après équilibre.

L'expérience permet aussi de mesurer les valeurs de l'équilibre de dissolution en exploitant la phase de désorption associée à un retour à pression atmosphérique (deuxième plateau à  $\Delta P$  positif de la figure 2.18). Cette deuxième approche expérimentale est cependant moins précise au regard des incertitudes expérimentales présentées ci-après.

#### 2.2.2.2.ii. Incertitudes expérimentales sur la quantité de matière transférée

Les sources d'incertitudes ont été répertoriées sur toutes les étapes de mesure (détermination des volumes des cellules A et B par pesée avant/après un remplissage optimal en eau) ainsi que sur tous les appareils (balance, capteur de pression, analyseur infra-rouge, thermomètre). La méthode de propagation d'erreur utilisée suit les recommandations du Bureau International des Poids et Mesure dans le document de référence du « Guide to the expression of uncertainty in Measurements » (CIPM, 2008). Un logiciel libre de droits Gum\_MC a permis d'obtenir ces résultats.

Paramètre	Mesure	Incertitude type
P <sub>1</sub> (Pa)	798200	1732,05
P <sub>2</sub> (Pa)	543200	1732,05
R	8,3147	
T <sub>1</sub> (K)	295,65	0,058
T <sub>2</sub> (K)	295,65	0,058
V <sub>g</sub> (m <sup>3</sup> )	0,000184	1,15E-6
Y <sub>1</sub>	0,41	0,006
Y <sub>2</sub>	0,2	0,006

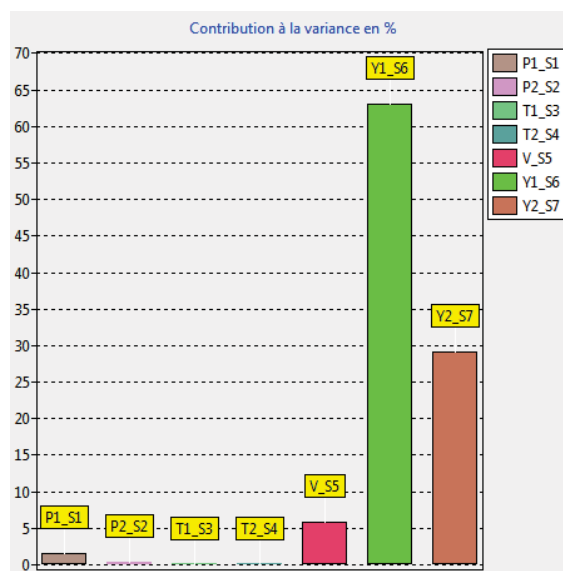
Tableau 2.10 : Valeurs type d'une expérience et sources d'incertitudes du SATUROMETRIX

Dans le cas présenté d'absorption d'un gaz réel (biogaz) au tableau 2.10, le calcul de propagation d'erreur pour le transfert de CO<sub>2</sub> a été réalisé au moyen du logiciel libre de droits GUM. Les résultats du calcul sont donnés au tableau 2.11 :

Valeur de $n_{trans}$	Incertitude-type $u_c(n_{trans})$	Incertitude-type relative $u_c(n_{trans})/n_{trans}$
0,016778 mol	0,000434 mol	0,0259 = 2,59%

Tableau 2.11 : Valeur du nombre de moles de CO<sub>2</sub> transférées et de l'incertitude-type (SATUROMETRIX)

Cette valeur d'incertitude est faible, cependant il est souhaitable d'avoir une lecture plus précise de ce phénomène en s'attachant à la contribution de chacune des erreurs initiales sur la valeur finale. La figure 2.19 nous permet de dire que le système peut avoir une précision accrue en utilisant un analyseur beaucoup plus précis tel qu'une chromatographie phase gaz. Cette amélioration pourra être intégrée à posteriori. La seconde source d'erreur est la détermination du volume de la cellule de gaz par pesée.

Figure 2.19 : Résultats des contributions à la variance de  $n_{trans}$  (SATUROMETRIX)

### 2.2.2.2.iii. Détermination de la constante de Henry du gaz en mélange

A partir de la quantité de matière transférée  $n_{trans}$ , il est possible de réaliser un dernier calcul afin d'obtenir la constante de Henry. Dans l'exemple précédent,  $n_{trans}$  a été calculé pour le CO<sub>2</sub>, et ce

transfert peut être mis en relation avec la pression partielle du gaz  $P_{2,i}$  et la quantité de mole d'eau contenue dans la phase liquide. L'équation 2.8 nous permet de retrouver la constante de Henry du gaz  $i$  dans le liquide :

$$H_i = \frac{P_2 \cdot Y_{2,i}}{n_{trans,i}} \cdot \frac{\rho_L \cdot V_L}{M_L}$$

Équation 2.8

La quantité de matière transférée  $n_{trans}$  peut être remplacée par son expression tirée de l'équation 2.7 ce qui nous permet de lire les résultats de variance par rapport aux paramètres expérimentaux. Nous obtenons pour l'expérience du tableau 2.10 les résultats présentés au tableau 2.12.

$H_{CO_2}$	Incertitude-type $u_c(H_{CO_2})$	Incertitude-type relative $u_c(H_{CO_2})/H_{CO_2}$
$16090 \cdot 10^4$ Pa	$786 \cdot 10^4$ Pa	$0,0488 = 4,88\%$

Tableau 2.12 : Valeur de la constante de Henry pour le CO<sub>2</sub> et de l'incertitude-type (SATUROMETRIX)

L'incertitude inférieure à 5% reste d'un ordre de grandeur acceptable et dans ce cas la contribution de variance est proposée en figure 2.20.

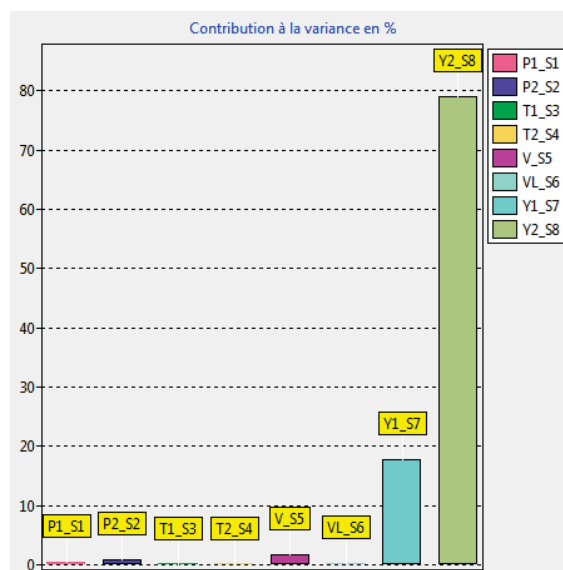


Figure 2.20 : Résultats des contributions à la variance de Hco<sub>2</sub> (SATUROMETRIX)

Le constat est clair pour la détermination de la constante de Henry, l'erreur expérimentale est due à l'incertitude de mesure de l'analyseur de gaz pour 96,73%. Vient ensuite l'erreur de détermination du volume de gaz par pesée.

***Une évaluation plus performante et plus concrète de la constante de Henry a été proposée par la mise au point d'une méthode expérimentale innovante SATUROMETRIX appuyée par une évaluation de son incertitude de mesure.***

*La maîtrise du fonctionnement de l'EPUROGAS passe par la modélisation de son efficacité d'absorption de CO<sub>2</sub> nécessaire aussi à la prédiction des performances épuratoires. Le modèle HUT et NUT qui a été présenté en bibliographie a été réévalué afin de prendre en compte les données et les observations obtenues avec le SATUROMETRIX. Une approche nouvelle pour le dimensionnement des colonnes d'absorption avec recyclage a été proposée afin de répondre plus précisément aux attentes finales d'un procédé en voie d'industrialisation.*





## 2.3. Une méthode de dimensionnement de colonne d'absorption originale avec recyclage et absorption simultanée de deux gaz

### 2.3.1. Dimensionnement de la hauteur de colonne par une approche classique HUT/NUT intégrant un recyclage de solvant

L'absorption d'un soluté gazeux par un solvant liquide aqueux est décrite à l'équilibre par l'égalité des fugacités des deux phases. Pour des conditions d'équilibre satisfaisant la loi des gaz parfaits (pressions et températures modérées) et des solutions liquides diluées, la fraction molaire du soluté en phase gaz est proportionnelle à la fraction molaire du soluté en phase liquide. Cet équilibre est décrit par la loi de Henry présentée dans la partie 2.2.2.2.iii.

Ensuite, le bilan matière global écrit pour un élément de colonne fonctionnant en absorption à contre-courant de gaz et de liquide conduit à l'équation 2.9 de la droite opératoire reliant les fractions molaires côté gaz et liquide :

$$y = \frac{L}{G}(x - x_e) + y_s$$

Équation 2.9

Puisque l'absorption utilise de l'eau recyclée,  $x_e$  est différent de 0. Dans ce cas, la définition du calcul du Nombre d'Unité de Transfert, conduit à :

$$NUT_{OG} = \int_{y_s}^{y_e} \frac{dy}{y - y^*}$$

Équation 2.10

Le terme du dénominateur de l'équation 2.10 s'exprime par combinaison de la loi de Henry de l'équation 2.9 :

$$y - y^* = \left(\frac{L}{G} - m_{abs}\right)x - \frac{L}{G}x_e + y_s$$

Équation 2.11

L'équation 2.11 se compose d'un terme constant et d'un terme fonction de x, ainsi, elle peut s'écrire en régime permanent :

$$y - y^* = qx + P$$

Équation 2.12

Et puisque d'après l'équation de la droite opératoire :

$$dy = \frac{L}{G}dx$$

Équation 2.13

Il est possible d'exprimer l'équation 2.10 ainsi :

$$NUT = \frac{L}{G} \int_{x_e}^{x_s} \frac{dx}{qx + P}$$

**Équation 2.14**

L'intégration de l'inverse d'une fonction affine est un logarithme népérien de cette fonction affine soit après intégration et simplification :

$$NUT = \frac{L}{G} \left( \frac{1}{q} \ln \frac{x_s + \frac{P}{q}}{x_e + \frac{P}{q}} \right) = \frac{L}{G} \left( \frac{1}{q} \ln B \right)$$

**Équation 2.15**

Définissons A le facteur d'absorption comme :

$$A = \frac{L}{m_{abs}G}$$

**Équation 2.16**

Nous pouvons alors exprimer certains facteurs plus aisément :

$$q = m_{abs}(A - 1)$$

**Équation 2.17**

$$\frac{L}{Gq} = \frac{A}{A - 1}$$

**Équation 2.18**

La fonction B issue de l'équation 2.15, en considérant la droite opératoire au point d'entrée de colonne, devient :

$$x_s = \frac{G}{L}(y_e - y_s) + x_e$$

**Équation 2.19**

Soit dans l'équation 2.15 :

$$B = \frac{\frac{G}{L}(y_e - y_s) + x_e + \frac{P}{q}}{x_e + \frac{P}{q}} = \frac{\frac{G}{L}(y_e - y_s)}{x_e + \frac{P}{q}} + 1$$

**Équation 2.20**

Nous allons dorénavant nous concentrer sur le terme du diviseur  $x_e + \frac{P}{q}$

En remplaçant le terme q tel qu'en 10), et en développant le terme P :

$$x_e + \frac{P}{q} = x_e + \frac{y_s - \frac{L}{G} x_e}{m_{abs}(A-1)} = \frac{x_e \left( m_{abs}(A-1) - \frac{L}{G} \right) + y_s}{m_{abs}(A-1)} = \frac{x_e(m_{abs}(A-1) - Am_{abs}) + y_s}{m_{abs}(A-1)}$$

$$= \frac{x_e(-m) + y_s}{m(A-1)}$$

Soit dans l'équation de B :

$$B = \frac{\frac{G}{L}(y_e - y_s)}{\frac{x_e(-m_{abs}) + y_s}{m_{abs}(A-1)}} + 1 = \frac{m_{abs}(A-1)}{Am_{abs}} \frac{(y_e - y_s)}{x_e(-m_{abs}) + y_s} + 1 = 1 + \frac{A-1}{A} \frac{(y_e - y_s)}{y_s - m_{abs} x_e}$$

D'où l'expression de l'équation 2.15 :

$$NUT_{OG} = \frac{A}{A-1} \ln \left[ 1 + \frac{A-1}{A} \frac{(y_e - y_s)}{y_s - m_{abs} x_e} \right]$$

Équation 2.21

Soit les deux paramètres :

- L'efficacité du recyclage

$$E_R = \frac{y_s - m_{abs} x_e}{y_s}$$

Équation 2.22

Le terme  $m_{abs} \cdot x_e$  correspond au  $y^*$  de l'eau entrante à la pression d'absorption. Ce terme  $E_R$  traduit un écart entre  $y_s$  et  $y^*$ , le potentiel d'échange entre l'entrée de l'eau et la sortie du gaz.

Lorsque  $x_e$  est considéré nul,  $y^* = 0$  donc  $E_R = 1$  ce qui représente un procédé en eau perdue.

En revanche, lorsque l'eau est recyclée, la fraction molaire en  $CO_2$  de l'eau entrante,  $x_e$ , n'est pas obligatoirement nulle.

Le phénomène à appréhender si le recyclage (c'est-à-dire la désorption) n'a pas une efficacité suffisante, est que le titre molaire  $x_e$  devient significatif. Il y a alors un risque que  $y^*$  soit supérieur au  $y_s$  désiré lors du dimensionnement, et donc que  $y_s$  soit inatteignable puisqu'il est *a priori* impossible de dépasser l'équilibre gaz/liquide.

Si on reprend l'expression de  $E_R$  présentée à l'équation 2.22, ce cas particulier s'exprime ainsi :

$$\text{Si } x_e \gg 0$$

$$\text{Alors } y^* \cong y_s$$

$$\text{Soit } E_R \rightarrow 0$$

Bien sûr ce dimensionnement est à éviter en pratique au risque d'obtenir des colonnes gigantesques.

Cette démonstration avait pour objectif de démontrer que le dimensionnement de l'absorption est impacté par l'efficacité de désorption du recyclage de l'eau par le biais de  $x_e$ .

Pour augmenter  $E_R$  :

- Augmenter la différence de pression entre l'absorption et la désorption, en ajoutant une pompe à vide sur la désorption ou en augmentant la température de la désorption ce qui diminue  $m_{des}$  et d'après la loi de Henry,  $x_e$ .
- Diminuer la constante de partage  $m_{abs}$  peut être en augmentant la pression totale d'absorption ou en diminuant la température d'absorption.

Il est donc mis en évidence que le terme  $E_R$  est associé au couple des procédés absorption-désorption mis en œuvre dans un mode « recyclage » et sera nommé « efficacité du recyclage ».

- l'efficacité d'absorption qui a été déjà explicitée et qui représente un objectif opérationnel :

$$E = \frac{y_e - y_s}{y_e}$$

Équation 2.23

Soit l'expression du NUT dans le cas d'un solvant recyclé avec un seul gaz absorbé :

$$NUT = \frac{A}{A-1} \ln \left[ 1 + \frac{A-1}{A} \frac{1}{(1-E)} \frac{E}{E_R} \right]$$

Équation 2.24

### **2.3.2. Dimensionnement de la hauteur de colonne par une approche classique HUT/NUT intégrant un recyclage et deux gaz absorbés**

Il faut définir au préalable  $R$ , qui est le rendement de production sur le gaz d'intérêt, par exemple  $CH_4$  :

$$R = \frac{\dot{n}_{CH_4 s}}{\dot{n}_{CH_4 e}}$$

Équation 2.25

Les fractions molaires coté gaz exprimées à partir des débits molaires sont :

$$y_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{tot}}$$

Équation 2.26

Soit l'expression de l'efficacité d'absorption à 1 seul gaz absorbé (par exemple  $CO_2$ ) :

$$E = \frac{y_{CO_2 e} - y_{CO_2 s}}{y_{CO_2 e}}$$

Équation 2.27

Qui s'exprime dans le cas simple par  $E_{théo}$ . C'est la situation où il n'y a pas de dissolution d'un gaz inerte ( $CH_4$ ), le débit molaire initial et final de  $CH_4$  est alors identique :

$$E_{théo} = \frac{\left(\frac{\dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{CH_4}}\right)_e - \left(\frac{\dot{n}_{CO_2S}}{\dot{n}_{CO_2S} + \dot{n}_{CH_4e}}\right)}{\left(\frac{\dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{CH_4}}\right)_e} = \frac{y_{CO_2e} - y_{CO_2S-simple}}{y_{CO_2e}}$$

Équation 2.28

Dans le cas réel où est constatée une dissolution partielle du  $CH_4$ ,  $E_{app}$  exprimera l'efficacité apparente en fonction des débits molaires et du rendement de production  $R$ .

$$E_{app} = \frac{\left(\frac{\dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{CH_4}}\right)_e - \left(\frac{\dot{n}_{CO_2S}}{\dot{n}_{CO_2S} + \dot{n}_{CH_4e} \cdot R}\right)}{\left(\frac{\dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{CH_4}}\right)_e} = \frac{y_{CO_2e} - y_{CO_2S-apparent}}{y_{CO_2e}}$$

Équation 2.29

Par couplage des deux expressions est obtenu le système suivant, à développer et simplifier :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{théo} = 1 - \frac{\left(\frac{\dot{n}_{CO_2S}}{\dot{n}_{CO_2S} + \dot{n}_{CH_4e}}\right)}{y_{CO_2e}} \\ E_{app} = 1 - \frac{\left(\frac{\dot{n}_{CO_2S}}{\dot{n}_{CO_2S} + \dot{n}_{CH_4e} \cdot R}\right)}{y_{CO_2e}} \end{array} \right.$$

Équation 2.30

Dans l'hypothèse que le transfert et l'équilibre gaz/liquide du premier gaz ( $CO_2$ ) ne sont pas modifiés lors de l'absorption d'un deuxième gaz ( $CH_4$ ) en comparaison d'une absorption simple d'un gaz seulement, Le développement de ces deux équations donne une égalité entre elles :

$$\left\{ \begin{array}{l} (1 - E_{app}) \cdot y_{CO_2e} \cdot (\dot{n}_{CO_2S} + \dot{n}_{CH_4e} \cdot R) = \dot{n}_{CO_2S} \\ (1 - E_{théo}) \cdot y_{CO_2e} \cdot (\dot{n}_{CO_2S} + \dot{n}_{CH_4e}) = \dot{n}_{CO_2S} \end{array} \right.$$

Équation 2.31

Soit l'égalité suivante après simplification du terme  $y_{CO_2e}$  :

$$(1 - E_{app}) \cdot (\dot{n}_{CO_2S} + \dot{n}_{CH_4e} \cdot R) = (1 - E_{théo}) \cdot (\dot{n}_{CO_2S} + \dot{n}_{CH_4e})$$

Équation 2.32

$$(1 - E_{app}) \cdot \frac{(\dot{n}_{CO_2s} + \dot{n}_{CH_4e} \cdot R)}{(\dot{n}_{CO_2s} + \dot{n}_{CH_4e})} = (1 - E_{théo})$$

Équation 2.33

Et après développement du numérateur :

$$(1 - E_{app}) \cdot \left( \frac{\dot{n}_{CO_2s}}{(\dot{n}_{CO_2s} + \dot{n}_{CH_4e})} + \frac{\dot{n}_{CH_4e} \cdot R}{(\dot{n}_{CO_2s} + \dot{n}_{CH_4e})} \right) = (1 - E_{théo})$$

Équation 2.34

Ce qui a fait apparaître les fractions molaires (voir équation 2.26) du CO<sub>2</sub> en entrée de colonne et du CH<sub>4</sub> en sortie de colonne **dans le cas dit « simple » où il n'y a pas de dissolution du méthane soit  $\dot{n}_{CH_4e} = \dot{n}_{CH_4s}$** . Ces fractions sont utilisées pour l'absorption d'un gaz en présence d'inerte. Il faut prendre en compte que cela est possible si et seulement si les flux molaires d'absorption sont considérés égaux pour le CO<sub>2</sub> entre les conditions apparente et simple.

Ainsi l'équation 2.34 donne :

$$(1 - E_{app}) \cdot (y_{CO_2s-simple} + y_{CH_4s-simple} \cdot R) = (1 - E_{théo})$$

Équation 2.35

Dans le cas de deux gaz (CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>), dont la somme des fractions molaire vaut 1, alors :

$$(1 - E_{app}) \cdot (y_{CO_2s-simple} + (1 - y_{CO_2s-simple}) \cdot R) = (1 - E_{théo})$$

Équation 2.36

Et en exprimant E<sub>app</sub> en fonction de l'expression de E<sub>théo</sub> issue de l'équation 2.27 :

$$(1 - E_{app}) = \frac{1 - \frac{y_{CO_2e} - y_{CO_2s-simple}}{y_{CO_2e}}}{(y_{CO_2s-simple} + (1 - y_{CO_2s-simple}) \cdot R)}$$

Équation 2.37

Soit après développement et factorisation :

$$E_{app} = 1 - \frac{y_{CO_2s-simple}}{R \cdot y_{CO_2e} + y_{CO_2s-simple} \cdot y_{CO_2e} \cdot (1 - R)}$$

Équation 2.38

Les paramètres E<sub>app</sub> et E<sub>theo</sub> sont donc liés par R, ce qui nous permettra au moyen d'un bilan matière sur le CO<sub>2</sub> dans le cas d'une absorption d'un seul gaz, d'atteindre, grâce à l'équation 2.38, les paramètres opératoires apparents c'est-à-dire constatés dans le cas de l'absorption de deux gaz.

Ces deux modèles définissant l'efficacité de recyclage  $E_R$  pour le calcul du NUT et le rendement de récupération du méthane  $R$  pour le bilan matière peuvent être couplés afin de permettre des dimensionnements plus proches de la réalité du procédé EPUROGAS où l'absorption des deux gaz est bien réelle. Une version du calcul a été programmée sous le programme de modélisation *Matlab*®. Afin de comprendre l'application du modèle dans le cas du dimensionnement de la colonne, une présentation de la préparation aux calculs est donnée dans la partie suivante.

### 2.3.3. Application du modèle dans le cas de l'absorption du biogaz

Afin de pouvoir appliquer le modèle au cas réel du biogaz, il faut prendre en compte qu'une part de 2 à 10% de la composition du biogaz sont des inertes. Or cette concentration a un impact sur l'efficacité selon que ces inertes soient dissous ou non. Quelques données expérimentales nous ont permis de considérer que 50 % des inertes étaient absorbés et désorbés avec le CO<sub>2</sub>. La part non absorbée ressort de la colonne. Grâce à cette hypothèse, le modèle peut être appliqué après une normalisation des variables.

Les paramètres initiaux qu'il convient de connaître pour le dimensionnement d'une colonne ont été définis dans le tableau 2.13 :

Paramètre	$y_{CH_4,s}$	$Q_G$	$y_{CO_2,e}$	$y_{inert,e}$	Recyclage	$P_{abs}$	$P_{des}$	$T_{abs}$	$T_{des}$
Unité	Fraction mol	Nm <sup>3</sup> /h	Fraction mol	Fraction mol	0-1	Pa	Pa	K	K

Tableau 2.13 : Paramètres à spécifier pour un dimensionnement HUT/NUT amélioré

Ces paramètres de dimensionnement permettent au modélisateur de choisir un objectif :

- Une fraction de méthane désirée en sortie.
- Un débit de biogaz brut à traiter dont la composition volumique est connue. Un biogaz réel est composé de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et d'une fraction mineure de gaz différents (inertes).

Le choix d'une technologie fonctionnant en mode recyclage ou en mode eau perdue doit être spécifié. Enfin, les caractéristiques d'absorption et de désorption, importantes pour l'opération, doivent être précisées : ce sont les pressions dans la colonne et le bac de stockage, et éventuellement les deux températures qui y règnent.

Afin de permettre le calcul de colonne avec le modèle HUT/NUT amélioré, il faut tout d'abord exprimer l'efficacité apparente désirée. Pour cela, le calcul de la concentration en CO<sub>2</sub> en sortie doit être réalisé, or cela est impossible sans connaître le comportement des « inertes ». Une hypothèse simplificatrice est posée : 50% du flux des inertes se retrouvent en sortie biométhane, le reste étant absorbé. Cette hypothèse formulée nous permet d'écrire que :

$$y_{inert,s} = \frac{1}{2} \cdot y_{inert,e} \cdot \frac{Q_{biogaz}}{Q_{biomethane}}$$

Équation 2.39



Et d'après la définition du rendement en méthane  $R$  :

$$Q_{biomethane} = \frac{R y_{CH_4,e} Q_{biogaz}}{y_{CH_4,s}}$$

Équation 2.40

Cette hypothèse nous permet de calculer  $y_{CO_2,s}$  :

$$y_{CO_2,s} = 1 - y_{CH_4,s} - y_{inert,s} = 1 - y_{CH_4,s} - \frac{1}{2} \cdot y_{inert,e} \frac{y_{CH_4,s}}{R y_{CH_4,e}}$$

Équation 2.41

Pour tout premier calcul avant optimisation du bilan matière, il est possible de fixer  $R=0,85$  et ainsi  $y_{CO_2,s}$  est évalué grossièrement.

L'efficacité apparente d'absorption  $E$  est calculée au moyen des fractions molaires. Ce qui pose une condition à laquelle il ne faut pas déroger : exprimer l'efficacité apparente d'absorption  $E$  dans un système équivalent à la théorie, c'est-à-dire à deux gaz seulement,  $CO_2$  et  $CH_4$ . Par ailleurs, le rendement en méthane  $R_{CH_4}$  n'est pas impacté par ce changement de système puisque les débits gazeux partiels du  $CO_2$  et du  $CH_4$  restent inchangés.

Par un souci de cohérence de l'application du modèle, le système à trois gaz va être réduit à un système à deux gaz ainsi :

$$y'_{CH_4,e} = \frac{y_{CH_4,e}}{y_{CO_2,e} + y_{CH_4,e}}$$

$$y'_{CO_2,e} = \frac{y_{CO_2,e}}{y_{CO_2,e} + y_{CH_4,e}}$$

$$y'_{CO_2,s} = \frac{y_{CO_2,s}}{y_{CO_2,s} + y_{CH_4,s}}$$

$$y'_{CH_4,s} = \frac{y_{CH_4,s}}{y_{CO_2,s} + y_{CH_4,s}}$$

Pour conserver les bons paramètres de transfert et d'équilibre nous utiliserons donc la pression totale réduite et le débit gazeux réduit suivant :

$$P'tot = P_{CH_4} + P_{CO_2}$$

$$G'_{biogaz} = G_{CH_4} + G_{CO_2}$$

Ces coordonnées « réduites » aux seuls gaz  $CO_2$  et  $CH_4$  seront appliquées au modèle HUT/NUT amélioré. Le synoptique de calcul présenté en annexe A3 peut être alors appliqué.

## **2.4. Tests d'hybridation de l'EPUROGAS avec un système PSA - épuration complémentaire.**

L'objectif d'atteindre une pureté suffisante par le prototype dimensionné par une approche classique ayant été mis en défaut après les essais réalisés sur site en 2011, une technologie PSA a été installée en série afin de garantir une grande pureté en méthane. Il était ensuite intéressant de poursuivre l'hybridation avec l'EPUROGAS de façon à proposer une alternative de choix dans la filière d'épuration de biogaz qui ne propose jusqu'à aujourd'hui (chapitre 1) que des systèmes basés sur une seule technologie. Au-delà de l'objectif de pureté en méthane, cette hybridation a également pour but de réaliser une préépuration du biogaz par lavage à l'eau retenant le H<sub>2</sub>S ainsi que les particules solides néfastes aux technologies d'adsorption type PSA. Un séchage final est ensuite réalisé ainsi qu'une compression à haute pression pour l'utilisation sous forme de GNV, grâce à un flexible adapté au chargement des véhicules sous 200 bar.

### **2.4.1. Présentation du PSA**

L'assemblage d'un nouveau procédé a été réalisé sur la base d'un dimensionnement antérieur à ces travaux, et dont le synoptique, la conduite et les paramètres des matériaux utilisés n'étaient plus accessibles. Il a donc fallu, sur la base du matériel initial de la société ARIA ENERGIE (un compresseur muni de deux cuves, elle mêmes interposées entre le premier étage de compression et le second), déterminer un nouveau dimensionnement et adapter autant que possible l'ancien système aux besoins. Les principales adaptations sont présentées dans les paragraphes suivants.

#### **2.4.1.1. Schéma et description du procédé**

L'appareil se compose d'un compresseur à haute pression (200 bars) d'un débit nominal de 9 Nm<sup>3</sup>/h à trois étages de pression dont le premier étage ( $P_{\max}=10$  bars) se déverse, après élimination des condensats d'eau, au sein de deux colonnes (1 et 2) de 1 m de hauteur et de 20 cm de diamètre contenant des matériaux adsorbant de type zéolite 5A. Chaque colonne a un volume interne de 31 litres et contient donc 22 kg de Zéolite. Le procédé est présenté en figure 2.21.

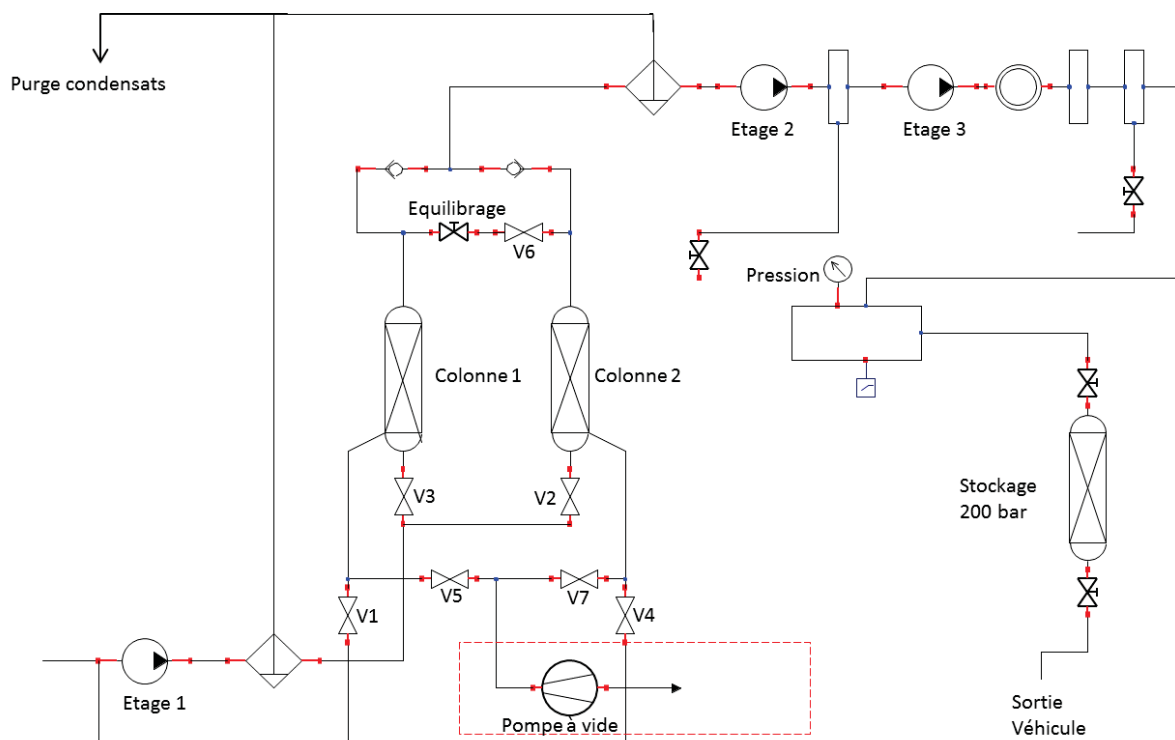


Figure 2.21 : Schéma du procédé PSA intégré dans une étape de compression haute pression

Un ensemble de vannes est utilisé dans l'objectif de réaliser séquentiellement sur les colonnes 1 et 2 un cycle de Skärstrom (cf. partie 2.4.1.3). Les vannes V2 et V3 servent à l'injection de biogaz dans les colonnes. Les vannes V1 et V4 servent au recyclage du gaz évacué lors de la mise à pression atmosphérique, précédant la désorption de l'adsorbant saturé. Les vannes V5 et V7 servent à la mise sous vide des colonnes pour atteindre une bonne régénération de la zéolite. La vanne V6 est associée à une vanne pointeau permettant à un faible débit de circuler depuis la colonne en adsorption vers la colonne en désorption et ce pour équilibrer des pressions ou réaliser un balayage de gaz purifié pour accélérer la régénération de la zéolite. A la sortie des colonnes, le gaz purifié, après une filtration, parvient au deuxième étage de compression qui porte la pression à 60 bars. Enfin le troisième étage comprime le gaz dans une bouteille de stockage jusqu'à 200 bars. Un interrupteur général est relié à un capteur de pression en amont de la bouteille de stockage et provoque la mise à l'arrêt du système lorsque la pression de consigne de 200 bars est atteinte. Les vannes principales (V1-7) sont pneumatiques (ASCO pneumatics) afin d'être anti-explosive et l'ensemble est commandé par un automate de gestion Millennium 3 (Crouzet).

#### 2.4.1.2. Description des caractéristiques de la zéolite employée

La zéolite 5A utilisée dans ce dispositif a été distribuée par IMCD® (Tamis moléculaire ZEOCHEM® Z5-01). C'est un alumino-silicate alcali. Associé au calcium, cet assemblage cristallin

dispose de pores de type "A" (cages tétraédriques formées d'oxygène autour de Si ou Al) dont la porosité est en moyenne de 5 Angström.

Les isothermes d'adsorption de cette zéolite sont favorables à la séparation du CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub>. En effet, comme l'illustre la figure 2.22, nous pouvons voir qu'il y a une forte sélectivité pour le CO<sub>2</sub>. Le produit sortant est du méthane pur, la zéolite adsorbant le CO<sub>2</sub> jusqu'à sa saturation. Concrètement, chaque colonne se sature lentement en dioxyde de carbone et rapidement en méthane. D'autres zéolites tels que les 13X sont appropriées, cependant le type 5A est plus intéressant pour un fonctionnement sous pression et pour une raison de compacité (le type 5A peut stocker 5 fois plus de CO<sub>2</sub> que le 13X pour un même volume (Ettlili, 2008)).

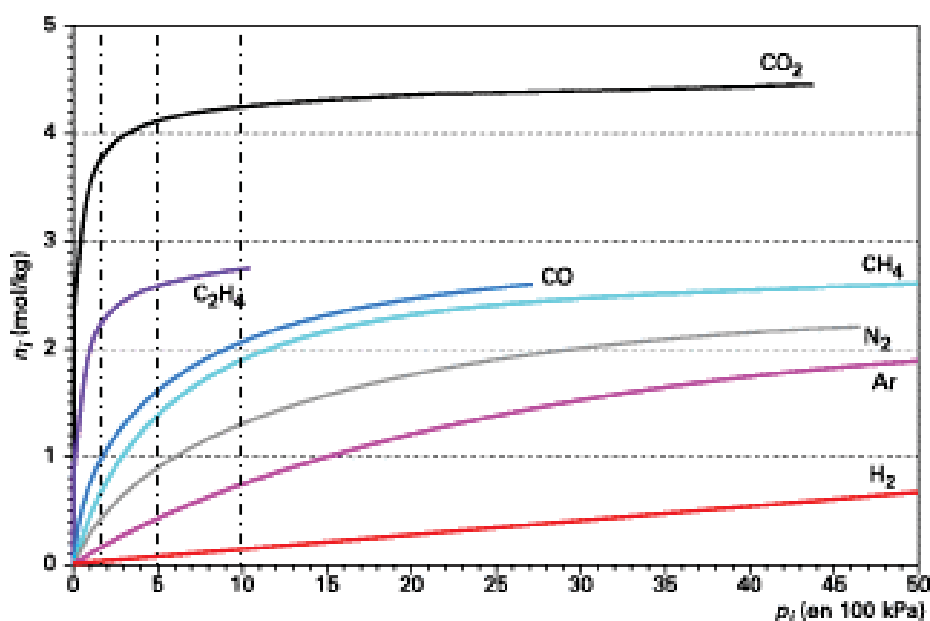


Figure 2.22 : Isothermes d'adsorption de la zéolite 5A pour plusieurs gaz (données IMCD®)

Enfin une pompe à vide à palettes (DVP Vacuum technology - DC.4D) d'un débit de 5,6 Nm<sup>3</sup>/h permettant de former un vide limite de  $5.10^{-3}$  mbars est utilisée pour mettre les colonnes sous vide (point à gauche dans le graphique de la figure 2.22) et ainsi régénérer rapidement l'adsorbant.

#### 2.4.1.3. Description du cycle de Skarström mis en œuvre

Pour une cuve, le cycle est défini ainsi :

##### Adsorption

Cela revient à faire passer le biogaz dans une de deux colonnes contenant la zéolite. La pression est de 5 à 10 bars. Les molécules de CO<sub>2</sub> se stockent totalement au début puis ont de plus en plus de mal à trouver un site de stockage car la zéolite est saturée. La première molécule de CO<sub>2</sub> qui apparaît après le passage dans la zéolite indique que les pores sont quasiment tous occupés. Une quantité faible mais non négligeable de méthane est aussi stockée.

### Mise à pression atmosphérique : gaz non adsorbé recyclé

Il faut prendre en compte qu'une partie du gaz, même s'il n'est pas adsorbé dans les pores, est présent dans l'espace inter granulaire. Dans l'ordre, cette quantité de gaz non stocké dans les pores va sortir du compartiment en premier. Ce gaz est équivalent à du biogaz en concentration. Il peut donc être recyclé avant le compresseur (vers le digesteur).

### Désorption

Une fois ce stade d'équilibre atteint, le cycle PSA permet de régénérer la capacité de stockage en abaissant la pression. La pression peut revenir à la pression atmosphérique ou en-dessous, ce qui optimise la désorption. Dans cette étape, l'objectif est de renouveler la capacité de stockage. Les composés du gaz seront désorbés à des vitesses différentes. A partir d'un temps de désorption assez long, un gaz riche en CO<sub>2</sub> est obtenu ainsi que du méthane en faibles concentrations. Ce mélange est appauvri en méthane et ne peut pas être recyclé, à moins d'avoir initialement épuré un gaz à basse teneur en méthane dont le reliquat ne changera pas trop la composition.

### Balayage avec un gaz pur recyclé

Afin d'améliorer le déstockage, il faut finaliser la désorption par le passage de méthane purifié contenant peu de CO<sub>2</sub>. Cela crée un fort gradient de concentration entre le gaz et l'adsorbant. Cela favorise alors le transfert de molécules de CO<sub>2</sub> depuis le solide vers le gaz. C'est la colonne sous pression (en adsorption) qui alimente la seconde colonne avec du CH<sub>4</sub> purifié (gaz exempt de CO<sub>2</sub>). Cette étape a lieu alors que la seconde colonne est à la fin du cycle de désorption sous vide. A cette étape un gaz riche en méthane est soutiré par la pompe à vide. Ce gaz est recyclé vers le méthaniseur.

### Equilibrage des pressions

Le balayage continue mais la pompe à vide n'est pas en fonctionnement. Le flux de balayage sert à équilibrer les pressions entre les deux colonnes qui changent de rôles lorsqu'elles sont à l'équilibre de leurs pressions.

Le fonctionnement décalé des deux colonnes en parallèle est spécifié dans le tableau 2.14:

Colonne 1	Colonne 2
Mise sous pression Production	Pression atmosphérique Dépression
Balayage -> Equilibrage	
Pression atmosphérique Dépression	Mise sous pression Production
Equilibrage <- Balayage	

Tableau 2.14 : Fonctionnement des colonnes du PSA en parallèle

## 2.4.1.4. Synopsis d'utilisation

La mise en route du PSA doit être faite manuellement et peut être réalisée depuis l'armoire de commande. La procédure est décrite en annexe B2.

## 2.4.2. Méthode d'expérimentation

Le procédé PSA a été étudié pour un fonctionnement seul (biogaz) et pour un fonctionnement associé à la colonne EPUROGAS (gaz pré-épuré).

Les paramètres expérimentaux étudiés sont les temporisations de chaque phase, les pressions mises en œuvre et les concentrations finales obtenues. Cette étude a été rendue possible grâce à l'utilisation de la ligne d'analyse (présentée au paragraphe 2.1.2 de ce chapitre) et à l'automatisme du procédé développé en partenariat avec le lycée technique Déodat de Séverac.

## 2.4.3. Complémentarité des systèmes

Etant donné que les deux systèmes EPUROGAS et PSA ont des débits différents, la majorité du gaz produit par l'EPUROGAS est recyclée vers le méthaniseur.

Le PSA et l'EPUROGAS sont couplés sur site, ce qui nous amène à un schéma de fonctionnement complet.



Figure 2.23 : Présentation des éléments de l'installation dans la salle de procédé

La figure 2.23 montre que l'ensemble d'épuration est assez compact. Le système est installé dans un bungalow de 6 mètres de long sur 2 mètres de profondeur. L'automatisme et les analyses, par mesure de sécurité pour les appareils et les utilisateurs, se situent dans un autre bungalow accolé au premier.

L'étude du fonctionnement couplé a porté principalement sur la qualité de bio-méthane obtenu caractérisée au moyen du matériel d'analyse utilisé pour l'EPUROGAS seul (cf. partie 2.1.1.4).

De plus ces tests en grandeurs réelles ont permis de mesurer grâce à une pince ampère-métrique (*Velleman DCM267N CAT II 600 V*) les consommations électriques. On obtient ainsi la consommation par l'équation 2.42. Les données constructeurs donnent, pour le compresseur et la pompe fonctionnant en courant triphasé présentés à la partie 2.1.1.3, le facteur de puissance  $\cos(\varphi_{elec}) = 0,87$ , avec  $\varphi_{elec}$  le déphasage entre le courant et la tension.

$$P_{elec} = \sqrt{3} V_{elec} I_{elec} \cos(\varphi_{elec})$$

**Équation 2.42 : Formule de la puissance P1 consommée par un moteur triphasé**

$V_1$  correspond à la tension réseau de 380V et  $I_1$  à l'intensité mesurée par la pince ampère-métrique.

#### **2.4.4. Schéma du procédé complet**

Un schéma du procédé EPUROGAS couplé au PSA ainsi qu'à de nombreuses valorisations des gaz produit est proposé en figure 2.24.

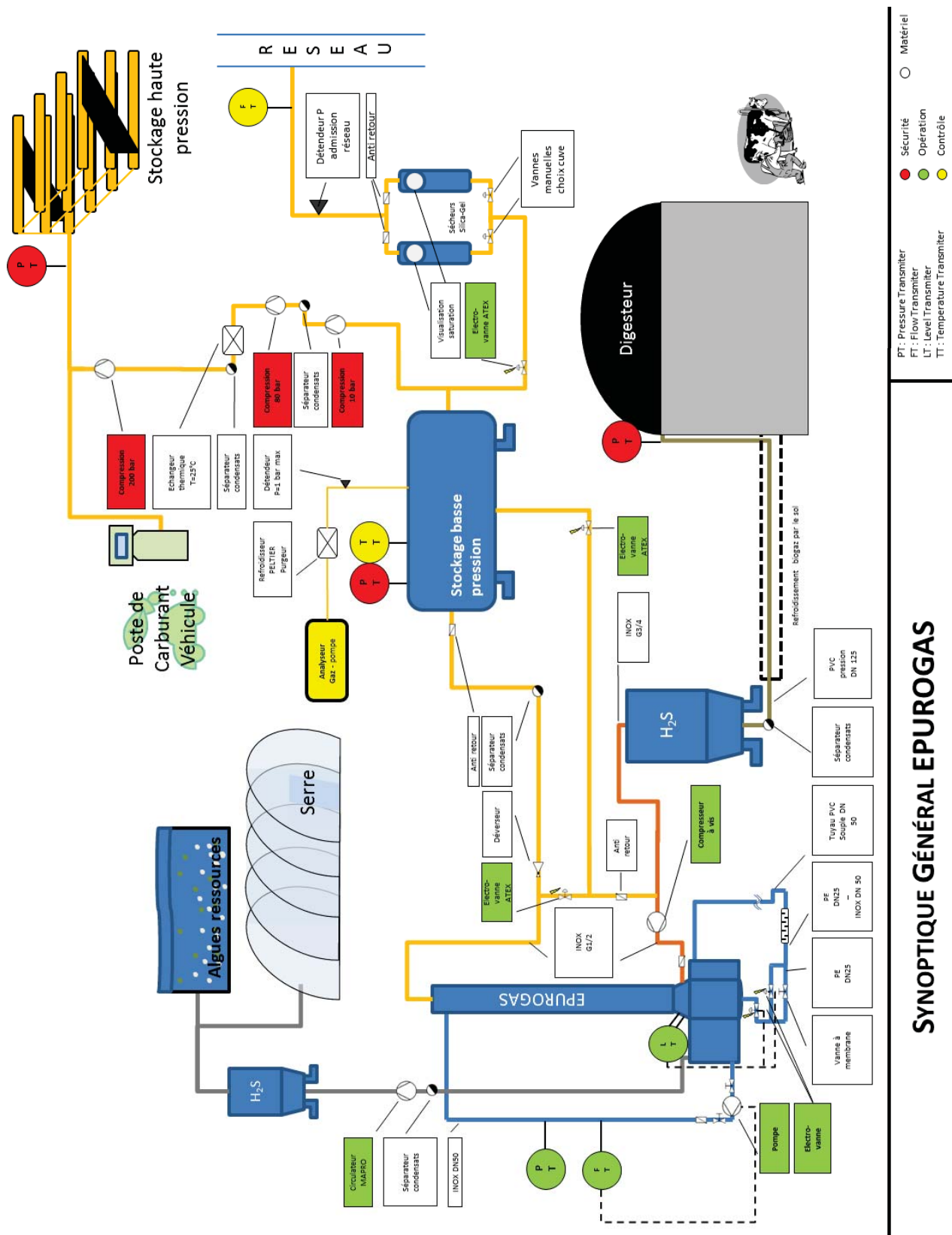


Figure 2.24 : Synoptique général du procédé complet intégré à une ferme

**SYNOPTIQUE GÉNÉRAL EPUROGAS**

○ Matériel  
 ● Sécurité  
 ● Opération  
 ● Contrôle

PT : Pressure Transmitter  
 FT : Flow Transmitter  
 LT : Level Transmitter  
 TT : Temperature Transmitter





## **Conclusion du chapitre 2**

*Il a été présenté les matériels installés sur site et en laboratoire qui ont servis dans l'ensemble de ces travaux. De même, l'extraction des mesures expérimentales après opération du procédé, le traitement statistique des mesures et le calcul théorique associé à un fonctionnement réel ont fait l'objet d'une présentation.*

*La particularité de la méthode appliquée au cours de la thèse réside dans la synergie créée par l'ensemble des protocoles et procédés mis en œuvre, permettant un aller-retour entre les différentes techniques expérimentales lorsque de nouveaux résultats complètent les connaissances acquises.*

*Le matériel d'analyse disponible sur site de méthanisation et en laboratoire rend accessible une caractérisation plus poussée couvrant la quasi-totalité des besoins analytiques : liquide, gaz, imagerie...*

*Cependant l'inconvénient de l'échelle semi-industrielle du procédé EPUROGAS réside dans la difficulté à déterminer certains paramètres locaux « dilués » dans la complexité du système. Il a fallu pour l'étude des équilibres gaz/liquide réduire l'échelle de l'expérimentation ce qui a été fait au moyen d'un dispositif mobile permettant des analyses en laboratoire et sur site, le SATUROMETRIX. Celui-ci a des applications pour la caractérisation des milieux complexes, de mélange de gaz ou de liquide pollués.*

*En revanche la mise en œuvre expérimentale d'un procédé semi-industriel représente l'opportunité majeure de réaliser des adaptations du système pour répondre aux attentes de la société. Outre des analyses d'impacts environnementaux sur la base d'une exploitation réelle, il faut mentionner l'installation d'un système PSA complémentaire pour le conditionnement du gaz sous forme GNV.*

*Enfin, cette mise en œuvre expérimentale a pour but de fournir une quantité de points de mesure robustes et solides, qui seront la base d'une comparaison au nouveau modèle HUT/NUT amélioré développé dans cette partie. Ce nouveau regard aura toute sa place dans le prochain chapitre porté sur l'analyse des résultats.*



## **Chapitre 3.      Exploitation des prototypes expérimentaux mis en œuvre - résultats expérimentaux**

### **Introduction**

La présentation des résultats a été organisée pour que le lecteur soit en mesure de comprendre les mécanismes clés de la plus petite échelle à l'échelle globale d'une filière d'épuration du biogaz.

Tout d'abord, l'utilisation du SATUROMETRIX pour la prédiction du comportement de l'équilibre gaz/liquide dans les conditions opératoires a permis d'aborder la question de l'absorption du biogaz réel dans l'eau à une échelle réduite et contrôlée.

Ces travaux traités, il est présenté ensuite les études visant l'EPUROGAS : traitement statistique des mesures en régime permanent par une Analyse en Composantes Principales (ACP), élaboration de modèles prédictifs sur la base des résultats expérimentaux, calculs d'abattements obtenus sur le soufre, validation des équipements installés, calculs de constantes de Henry apparentes et enfin, évaluation du modèle théorique HUT/NUT amélioré.

L'échelle d'observation s'élargit à nouveau avec l'assemblage du procédé EPUROGAS au PSA. Le PSA est tout d'abord étudié séparément pour améliorer son fonctionnement en vue d'un couplage avec l'EPUROGAS. Le couplage réalisé, quelques mesures de fonctionnement sont analysées pour déterminer si l'objectif d'une filière de traitement basée sur ce modèle est réalisable. Pour compléter ces informations, une étude énergétique du système couplé permet d'offrir une base de comparaison à la littérature et des opportunités d'améliorations techniques afin d'obtenir une filière d'épuration du biogaz complète.



### 3.1. Résultats expérimentaux du SATUROMETRIX

Les résultats d'absorption de CO<sub>2</sub> par lavage à l'eau sous pression obtenus sur site avec le premier prototype s'écartent des valeurs prévues par le dimensionnement de la colonne (Benizri, 2011, 2012). Une des hypothèses formulées qui pourrait expliquer les écarts observés est celle de l'utilisation de valeurs de constantes de Henry issues de la littérature pour des situations d'équilibre gaz liquide simples, éloignées des conditions réelles présentes sur site. Le SATUROMETRIX présenté au chapitre 2 a permis d'accéder expérimentalement aux valeurs des constantes de Henry pour le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> en condition de mélange réel au sein du biogaz. Ces constantes de Henry ont été calculées au moyen d'un bilan molaire, elles sont donc exprimées en MPa par rapport aux fractions molaires en phase gaz et en phase liquide. Certaines études expriment plutôt la constante pour une masse de liquide donnée (Sander, 2001). Des difficultés ont en revanche été rencontrées lors de la réalisation d'essais à partir de bouteilles de gaz sous pression : la prédiction de la composition du mélange initial s'est avérée imprécise. Ces valeurs obtenues avec du biogaz réel comprimé, déterminantes pour le bon dimensionnement de la colonne, sont présentées et commentées dans les paragraphes suivants.

#### 3.1.1. Eau pure

Ces essais ont été réalisés en comprimant du biogaz mis en contact avec de l'eau ultra-pure issue d'un procédé de déminéralisation sur une colonne échangeuse d'ions.

Pour le premier essai de la manipulation, le détail des résultats est donné dans le tableau 3.1. Grâce au bilan matière de l'équation 2.7 présenté à la partie 2.2.2.2.i, il est possible de déterminer la quantité de matière transférée pendant la mise en équilibre puis de calculer la constante de Henry pour chaque composé.

Paramètre	P <sub>tot</sub> (bars)	T <sub>eau</sub> (°C)	y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	y <sub>CH<sub>4</sub></sub>
Initial (biogaz)	8,104	19	0,422	0,556
Final (palier)	5,434	19	0,192	0,75

Tableau 3.1 : Paramètres mesurés pendant l'essai 1 d'équilibre gaz/liquide, à 292K, avec du biogaz et de l'eau pure.

Le tableau 3.2 reporte les constantes de Henry calculées pour 4 essais d'absorption de biogaz à 292K. Les résultats sont présentés par composé afin d'améliorer la comparaison entre les différents essais. Les essais de mêmes numéros représentent des mesures effectuées conjointement et les essais sont classés dans un ordre d'expérimentation chronologique.

Essai	Composé	T (K)	Pression partielle (bars)	Constante de Henry $H_i$ (Mpa)	Erreur type $u_c(H_i)$	Erreur expérimentale
1	CO <sub>2</sub>	292,15	1,045	147,9	7,14	4,83%
2	CO <sub>2</sub>	292,15	1,639	128,06	4,90	3,83%
3	CO <sub>2</sub>	292,15	2,320	145,68	4,94	3,39%
4	CO <sub>2</sub>	292,15	2,734	148,27	4,58	3,09%
2	CH <sub>4</sub>	292,15	4,199	1494	144,62	9,68%
3	CH <sub>4</sub>	292,15	4,429	1542	203,54	13,20%
4	CH <sub>4</sub>	292,15	4,661	1549	199,82	12,90%

Tableau 3.2 : Constantes de Henry obtenues avec le SATUROMETRIX, eau ultra pure

Les valeurs des constantes de Henry du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> calculées sont relativement constantes sur l'ensemble de la manipulation et sur la gamme de pression étudiée. L'erreur type présentée provient du calcul d'incertitude expérimentale présentée dans la partie 2.2.2.2.ii.

L'ensemble des valeurs des constantes de Henry sur le CO<sub>2</sub> présentent un écart-type de 5% par rapport à la moyenne des mesures. Il est visible dans le tableau 3.2 que la constante de Henry du CO<sub>2</sub> dans de l'eau ultra-pure peut être établie entre 123 et 154 MPa compte tenu des incertitudes expérimentales. Des valeurs de la littérature ainsi qu'un résumé des valeurs expérimentales sont reportées plus bas dans le tableau 3.5.

Dans le cas de la constante de Henry du CH<sub>4</sub>, nous obtenons trois valeurs de 1350 à 1650 MPa. Ces mesures ont été réalisées à la suite, suivant le même processus de dégazage de l'eau avec une agitation et un *stripping* (balayage) à l'air entre deux mesures. L'écart type est alors de 2% de la moyenne.

### 3.1.2. Eau propre issue du réseau de distribution

Afin de mieux représenter l'équilibre gaz/liquide du procédé réel, le biogaz a été mis en contact avec de l'eau issue du réseau de distribution du site expérimental, c'est-à-dire l'eau qui est initialement utilisée en tant que solvant « propre » puisque n'ayant pas encore été utilisé en tant que solvant dans le procédé EPUROGAS. Cette eau est représentative du solvant utilisé dans le cas d'un fonctionnement de l'EPUROGAS en eau perdue.

Le tableau 3.3 reporte les valeurs expérimentales de constante de Henry obtenues pour le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub>. Les valeurs sont présentées par température croissante et pression partielle croissante.

Essai	Composé	T (K)	Pression partielle (bars)	Constante de Henry (Mpa)	Erreur type	Erreur expérimentale
5	CO <sub>2</sub>	292,45	1,068	148,95	7,30	4,90%
6	CO <sub>2</sub>	292,45	1,904	150,51	5,72	3,80%
7	CO <sub>2</sub>	292,45	2,531	151,69	5,05	3,33%
8	CO <sub>2</sub>	292,45	2,826	150,74	4,67	3,10%
9	CO <sub>2</sub>	295,15	1,066	161,96	7,90	4,88%
10	CO <sub>2</sub>	295,15	1,794	162,72	6,13	3,77%
11	CO <sub>2</sub>	295,15	2,305	164,22	5,53	3,37%
12	CO <sub>2</sub>	295,15	2,608	161,31	5,16	3,20%
13	CO <sub>2</sub>	295,15	2,852	161,17	5,17	3,21%
5	CH <sub>4</sub>	292,45	4,245	3433,00	518,38	15,10%
8	CH <sub>4</sub>	292,45	4,602	2625,35	609,08	23,20%
6	CH <sub>4</sub>	292,45	5,002	3805,43	802,95	21,10%
7	CH <sub>4</sub>	292,45	5,184	3671,60	914,23	24,90%
9	CH <sub>4</sub>	295,15	4,006	4262,75	792,87	18,60%

Tableau 3.3 : Constantes de Henry obtenues avec le SATUROMETRIX, eau du robinet

Pour la constante de Henry du CO<sub>2</sub> dans l'eau du robinet, la présence d'ions dans l'eau du réseau semble diminuer légèrement la dissolution du CO<sub>2</sub> en comparaison des résultats obtenus avec de l'eau ultra-pure, portant la constante de Henry à une valeur comprise entre 140 et 170 MPa. L'écart type par rapport à la moyenne représente 3,8 % ce qui est inférieur à l'incertitude expérimentale.

Une première explication provient du fait que la dissolution de CO<sub>2</sub> provoque une baisse de pH. Dans les eaux du réseau de distribution, des ions hydrogène-carbonates HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> pourraient être initialement présents dans l'eau, associés ou non aux cations [Ca<sub>2</sub><sup>+</sup>] *etc.* Lorsque le pH diminue, l'équilibre acido-basique est moins favorable à la présence du HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en phase aqueuse et une partie de ces ions se rééquilibre vers le CO<sub>2</sub> dissous selon l'équation d'équilibre présentée au chapitre 1. L'équilibrage acido-basique de ces ions forme une partie de la concentration en CO<sub>2</sub> dissous qui n'est donc pas issue du bilan matière phase gaz. En apparence, moins de gaz se dissout donc.

En outre, le méthane se dissout moins dans cette eau, la constante de Henry du CH<sub>4</sub> calculée se situe entre 3000 et 5000 MPa selon les essais, mais il faut remarquer que l'incertitude est élevée pour ces points. Les points 10 à 13 pour le méthane présentaient une erreur de plus de 35 % car la dissolution y était très faible, ils n'ont pas été pris en compte.

### 3.1.3. Eau issu du procédé après fonctionnement en mode recyclage

Un essai complémentaire a été réalisé en mettant en contact le biogaz avec l'eau du procédé qui avait servi à plusieurs reprises pour l'épuration avec « recyclage du solvant ». L'eau, mise au repos une semaine à la proximité de l'air libre dans un bac de rétention, n'a subi aucun



dégazage dans l'objectif de volontairement représenter un redémarrage après plusieurs jours d'arrêt. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.4 :

Essai	Composé	T (K)	Pression partielle (bars)	Constante de Henry (Mpa)	Erreur type	Erreur expérimentale
14	CO <sub>2</sub>	296,15	1,591	266,6	12,90	4,84%
15	CO <sub>2</sub>	297,55	2,188	232,18	9,40	4,05%
16	CO <sub>2</sub>	298,65	2,585	218,56	8,20	3,75%
14	CH <sub>4</sub>	296,15	4,410	4730	979,11	20,70%
15	CH <sub>4</sub>	297,55	4,482	5870	2042,76	34,80%

Tableau 3.4 : Constantes de Henry obtenues avec le SATUROMETRIX, eau du procédé avec recyclage

Au niveau du CO<sub>2</sub>, on constate une baisse de la quantité de CO<sub>2</sub> dissous ce qui se traduit par des valeurs de la constante de Henry de 225 à 278 MPa, compte tenu de l'incertitude expérimentale. L'écart type par rapport à la moyenne est de 8,45% car la constante calculée diminue au cours des trois points de la manipulation.

En première approche, ce phénomène pourrait être dû au CO<sub>2</sub> dissous initialement présent malgré la mise au repos de l'eau du procédé. La valeur de la constante de Henry du CO<sub>2</sub> diminue entre l'essai 14 et l'essai 16, puisqu'à partir de l'essai 15, l'eau a été agitée et a subi un *stripping* à l'air entre les manipulations. On constate néanmoins que l'eau issue du procédé, même après une longue période de repos, est encore relativement concentrée en CO<sub>2</sub> dissous.

Le CH<sub>4</sub> se dissous moins que sur les essais d'eau propre (issue du réseau) et ultra-pure. La constante de Henry du CH<sub>4</sub> dans ces deux cas est comprise entre 5000 et 6000 MPa si on considère l'incertitude expérimentale, et puisque ces valeurs sont accompagnées d'une erreur de mesure importante et de peu de répétabilité, il convient de les utiliser prudemment à défaut d'une méthode plus précise ou de nouveaux résultats.

### 3.1.4. Conclusion

	Equation d'état pour un gaz/eau (Duan, Sun, 2003), (Mao et al., 2011)	Biogaz/eau pure à 292 K	Biogaz/eau propre (réseau) à 292 K	Biogaz/eau de procédé avec recyclage à 298K
<b>H<sub>CO<sub>2</sub></sub> (MPa)</b>	142 (à 292 K) 169 (à 298 K)	142 +/- 8	155 +/- 8	250 +/- 20
<b>H<sub>CH<sub>4</sub></sub> (Mpa)</b>	3525,4 (à 292 K) 3929,8 (à 298 K)	1500 +/- 200	3500 +/- 800	6000 +/- 2000
<b>Ratio H<sub>CH<sub>4</sub></sub>/H<sub>CO<sub>2</sub></sub></b>	24,8 (292 K) 23,2 (298 K)	11,1	25,8	24

Tableau 3.5 : Récapitulatif des constantes obtenues dans le cas d'un mélange de biogaz avec trois types d'eau : eau pure, eau du robinet, eau issue du recyclage

Les valeurs obtenues pour le CO<sub>2</sub> sont en accord avec la littérature sur le corps purs (142 à 169 MPa) compte tenu de l'incertitude expérimentale. On a démontré un découplage du phénomène de dissolution des gaz, car les constantes sont équivalentes en mélange et en corps pur.

Cependant, on constate clairement grâce à la constante de Henry apparente plus élevée, que l'eau issue du procédé dissous moins de gaz. Pour le CO<sub>2</sub> ce phénomène peut être lié à la concentration initiale en ions hydrogénocarbonates dissous dans l'eau issue du réseau de distribution pour une faible part et surtout lié à une concentration résiduelle de CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau de lavage imposée par la performance de la désorption lors du recyclage.

Les valeurs obtenues sur le méthane pour l'eau issue du réseau d'eau potable sont en accord avec la littérature sur le corps pur (3525 à 4000MPa) compte tenu de l'incertitude et de la répétabilité des résultats. Après l'étude de l'incertitude expérimentale réalisée au chapitre 2, il a été déterminé que pour améliorer ces résultats, il est possible de répéter ces manipulations avec une analyse de gaz par chromatographie à catharomètre, ce qui améliorerait grandement les résultats dans cette gamme de pression. Les ordres de grandeurs obtenus montrent cependant qu'une eau purifiée présente un fort taux d'absorption, et qu'une eau complexe modifie l'équilibre gaz/liquide du méthane et du dioxyde de carbone, ce qui pourrait être dû en première approche à des résidus de gaz dissous.

***La réalisation du SATUROMETRIX a permis d'obtenir des valeurs expérimentales qui faisaient défaut dans la littérature. La dissolution du méthane avec de l'eau purifiée a été plus forte que prévue par la littérature alors que pour l'eau propre issue du réseau d'eau potable, les valeurs de constantes de Henry sont tout à fait en accord avec la littérature. Avec l'eau du procédé, les deux constantes de Henry ayant globalement augmenté, c'est donc que la dissolution dans l'eau du procédé est moins grande. Le dimensionnement pourra être révisé en tenant compte de ces valeurs. Enfin, on voit que le ratio CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> a été conservé à 24 dans le cas de l'eau du procédé en comparaison de 25 pour de l'eau propre, ce qui reste un argument positif de sélectivité du solvant pour le CO<sub>2</sub>.***

### 3.2. Résultats expérimentaux de la mise en œuvre du procédé EPUROGAS

Les périodes de manipulations se sont étendues sur les trois années de thèse, cependant les résultats de fonctionnement sont concentrés sur la période 2014-2015. Les paramètres expérimentaux en régime permanents présentés au chapitre 2 ont été couplés de manière à obtenir une base de données complète. Les études qui ont été réalisées grâce à l'ensemble des

résultats portent sur la caractérisation des efficacités épuratoires, sur l'établissement de modèles expérimentaux et sur le choix de matériaux.

### **3.2.1. Présentation des bases de données expérimentales**

Les campagnes de manipulation de 2014 ont permis d'explorer plus nettement les impacts du débit d'eau, de la pression totale et du débit de biogaz entrant. Les campagnes de manipulation de 2015 ont surtout permis de mettre en avant le fonctionnement de l'épurateur à son débit de biogaz nominal, c'est-à-dire à 40 Nm<sup>3</sup>/h, grâce à la mise en service d'un nouveau compresseur. Enfin l'installation d'un tank à lait (pour le refroidissement) muni d'une pompe a permis de réaliser des manipulations à des températures de liquide dans une échelle de 12°C à 30°C.

#### 3.2.1.1. Présentation de la base de données 2014-2015

Au total, six semaines d'expérimentation avec plusieurs expériences par semaine ont permis de recueillir des mesures qui, couplées entre elles, correspondent à des points expérimentaux en régimes permanents (pression, débits et températures stables). Parallèlement il était vérifié que le bilan matière sur les débits de gaz entrant et sortant (sortie CO<sub>2</sub> et sortie CH<sub>4</sub>) pour les gaz de chaque point expérimental était vérifié.

Le tableau 3.6 présente l'ensemble des données qui ont été acquises avec le garnissage RSR® et la buse d'aspersion simple. Elles sont mises en forme selon la procédure présentée dans la partie 2.1.4.2.iii. Nous avons ainsi collecté une base de mesures à différents régimes de fonctionnement. Il est difficile de déterminer immédiatement les effets de chacune des variables expérimentales ( $P_{tot}$ ,  $Q_{eau}$ ,  $Q_{biogaz}$ ,  $T_{eau}$ ) sur nos paramètres d'intérêt que sont l'efficacité d'absorption et le rendement de récupération du CH<sub>4</sub> ( $E_{CO_2}$  et  $R_{CH_4}$ ). Une analyse des tendances va être abordée de manière statistique à une échelle locale, pour peu de paramètres variables, puis à l'échelle globale au moyen de régression multi-paramètres.

En première lecture, la plus forte efficacité d'absorption est obtenue au point 1, aux paramètres de débit liquide maximal, à la pression partielle de CO<sub>2</sub> la plus élevée et à un bas débit de biogaz. Ce point correspondant à un maxima d'efficacité d'absorption  $E_{CO_2}=74\%$  correspond aussi à un minima de rendement de récupération en méthane  $R_{CH_4}=77,5\%$ .

La plus faible valeur de l'efficacité d'absorption  $E_{CO_2}=37,1\%$ , au point 39, est obtenue avec la valeur minimale de débit liquide, une pression partielle moyenne et un débit nominal de biogaz. Ce point expérimental est aussi caractérisé par un rendement de récupération de méthane élevé  $R_{CH_4}=94,7\%$ .

Point	Q <sub>eau</sub> (m <sup>3</sup> /h)	Q <sub>biogaz</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (bars)	P <sub>CH<sub>4</sub></sub> (bars)	T <sub>eau</sub> (K)	E <sub>CO<sub>2</sub></sub> (%)	R <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)
1	10	20,7	3,771	5,2	299,5	74	77,5
2	9,979	16,7	3,514	4,544	288,2	73,7	78,4
3	5	16	3,371	5,072	292,9	72,1	80,9
4	7,5	15,8	3,173	4,774	292,9	71,4	78,3
5	5	17,3	3,729	5,142	301,6	71,2	88,2
6	10	21,2	3,52	4,854	300,1	70,8	85,3
7	9,989	23,4	3,622	4,732	288,4	67,2	85
8	9,841	30,2	3,544	4,629	288,9	58,8	88,4
9	9,19	41,9	3,609	5,003	284,6	58,2	92,1
10	10	24,3	2,744	3,689	301,1	58,1	85,3
11	9,283	38,5	3,438	4,818	283,3	57,7	89,7
12	8,243	40,7	3,557	4,367	285,2	57,5	93,9
12	10	25	2,847	3,601	301,1	57,5	82,3
13	9,439	35,8	3,24	4,275	289,7	54,5	93
14	9,939	37,6	3,599	4,944	289,4	54,1	88,5
15	9,374	40,1	3,232	4,027	288,4	53,5	95,5
16	9,306	38,3	3,143	4,138	281,9	53,5	97
17	8,535	41,6	3,453	4,449	287,2	53,2	95,4
18	9,83	38,2	3,548	4,634	289,6	52	92,5
19	8,783	39,9	3,301	4,31	290,7	51,6	94,8
20	9,361	39,5	3,207	4,395	289,5	51,5	93,2
21	8,867	39,1	3,224	4,21	289,6	51	95,2
22	10	22,7	2,291	2,981	294,9	50,3	93,4
23	9,45	39,5	3,345	4,791	290,4	49,5	88,7
24	8,702	40,1	3,356	4,382	294,4	49,3	95,9
25	9,927	39,4	3,262	4,388	291,6	49,2	91,2
26	9,869	43,8	3,603	4,706	290,2	48,9	92,7
27	9,914	38,9	3,098	4,488	291,7	48,5	88,1
28	9,739	37,1	3,11	4,374	302,4	48,3	94,7
29	9,86	38,5	3,616	4,958	296,1	47,8	87,5
30	9,666	42,0	3,513	5,09	292,6	47,4	86,3
31	10,001	39,9	3,672	4,879	299,2	46,9	86,9
32	9,829	39,1	3,598	4,781	297,7	45,7	88,1
33	9,863	39,3	3,244	4,478	301,7	44,8	92,2
34	9,677	39,9	3,432	4,511	298,5	43,4	91,5
35	6,931	38,6	3,409	4,939	290,8	43,2	90,5
36	6,934	39,2	3,471	5,03	290	42,9	90,9
37	10,009	39,4	3,355	4,719	303,4	42	89,6
38	7,098	38,8	3,376	4,698	292,6	41,7	92,5
39	5,034	38,4	3,509	4,883	292,6	37,1	94,7

Tableau 3.6 : Mesures expérimentales en régime permanent 2014-2015 sur le garnissage RSR® et avec la buse d'aspersion simple

Les mesures réalisées aux paramètres nominaux d'opération issus du dimensionnement de la colonne ( $P_{\text{tot}}=7,6-8,6$  bars,  $Q_{\text{eau}}=10$  m<sup>3</sup>/h et  $Q_{\text{biogaz}}=40$  Nm<sup>3</sup>/h) donnent une efficacité d'absorption moyenne de 47% à un écart type de 2%, et un rendement de récupération en méthane moyen de 90% à un écart type de 2,8%. Plusieurs expériences complémentaires ont permis d'acquérir des informations sur l'impact qualitatif du matériel installé. Le garnissage a été changé à deux reprises car ce changement nécessite une intervention de machines de

levage spécifique. L'aspersion a été changée plus régulièrement car cette manipulation a été rendue assez accessible. A ce propos, il faut noter que sur plusieurs manipulations, le pulvérisateur en place a été éjecté de son support à cause de la perte de charge provoquée par les buses de pulvérisation, s'élevant de 0,5 à 2 bars. Les mesures acquises sont reportées dans le tableau 3.7.

Point			$Q_{\text{eau}}$ (m <sup>3</sup> /h)	$Q_{\text{biogaz}}$ (Nm <sup>3</sup> /h)	$P_{\text{CO}_2}$ (bar)	$P_{\text{CH}_4}$ (bar)	$T_{\text{eau}}$ (K)	$E_{\text{CO}_2}$ (%)	$R_{\text{CH}_4}$ (%)
40	Asp.	Grille	10	31,6	2,990	3,474	300,25	24,2	94,8
41	Asp.	Grille	10	28,4	3,039	3,404	298,95	33,0	97,9
42	Pulv.	Grille	10	24,4	3,230	3,656	302,55	33,9	79,9
43	Pulv.	Grille	10	18,8	3,057	3,473	302,15	39,6	70,4
44	Pulv.	RSR®	5,1	25,5	2,542	3,665	294,65	48,7	94,5
45	Pulv.	RSR®	7,2	25,6	2,473	3,464	298,75	54,8	83,6
46	Pulv.	RSR®	10	27,2	2,366	4,277	301,35	56,4	85,6
47	Pulv.	RSR®	10	31,5	2,993	3,943	294,65	56,8	84,5
48	Pulv.	RSR®	10	15,6	2,497	4,023	299,95	59,0	72,1
49	Pulv.	RSR®	10	27,3	2,993	3,943	294,65	59,0	94,0
50	Pulv.	RSR®	10	25,6	2,712	3,799	298,15	60,3	79,4
51	Pulv.	RSR®	10	24	2,661	3,868	298,35	60,3	80,0
52	Pulv.	RSR®	10	22	3,023	3,610	299,05	64,0	85,9
53	Pulv.	RSR®	4,8	22,5	3,485	5,025	296,05	64,5	87,4

Tableau 3.7: Mesures expérimentales en régime permanent 2014-2015 avec différents garnissages et asperseurs

Une lecture directe de ces résultats permet d'ébaucher quelques tendances. Globalement, l'efficacité d'absorption  $E_{\text{CO}_2}$  la plus basse est obtenue avec le matériel d'aspersion simple (asperseur : Asp) et le garnissage sous forme de grillage enroulé (grille). L'assemblage du matériel pulvérisation et grillage semble provoquer une forte baisse du rendement de récupération de méthane  $R_{\text{CH}_4}$ , mais cette tendance est à mettre en regard du faible nombre de points expérimentaux obtenus dans ces conditions, ce qui est dû en majeure partie à la difficulté de réaliser des manipulations longues à un débit élevé avec le pulvérisateur.

Des tendances générales ont pu être déterminées à la lumière des analyses succinctes réalisées dans cette partie de présentation des résultats. Des tracés simples ont été proposés à la partie 3.2.2, mais premièrement les méthodes statistiques présentées à la partie 2.1.4.3 du chapitre 2 ont été utiles pour une exploration des liens entre les paramètres expérimentaux et nos deux grandeurs principales, ainsi qu'un classement sur les matériels à mettre en œuvre.

### 3.2.1.2. Analyse statistique des résultats

Dans le cas présent, il est utile de procéder à une analyse statistique des variables quantitatives, dont la méthode la plus répandue consiste à réaliser une Analyse en

Composante Principale (ACP). Ces analyses ont été conduites avec le logiciel libre de droits R-CHARTS.

Premièrement, il est possible de représenter les paramètres deux à deux afin de déterminer si certaines tendances sont évidentes. Sur la figure 1 sont reportés un ensemble de graphes reliant deux paramètres ou grandeurs entre eux. Les paramètres et grandeurs sont reportés sur la diagonale, le graphique correspondant au lien existant entre deux grandeurs se trouve à l'intersection des verticales et horizontales issues des valeurs, présenté par des flèches. Pour une meilleure lisibilité, les graphiques sont dupliqués de part et d'autre de la diagonale.

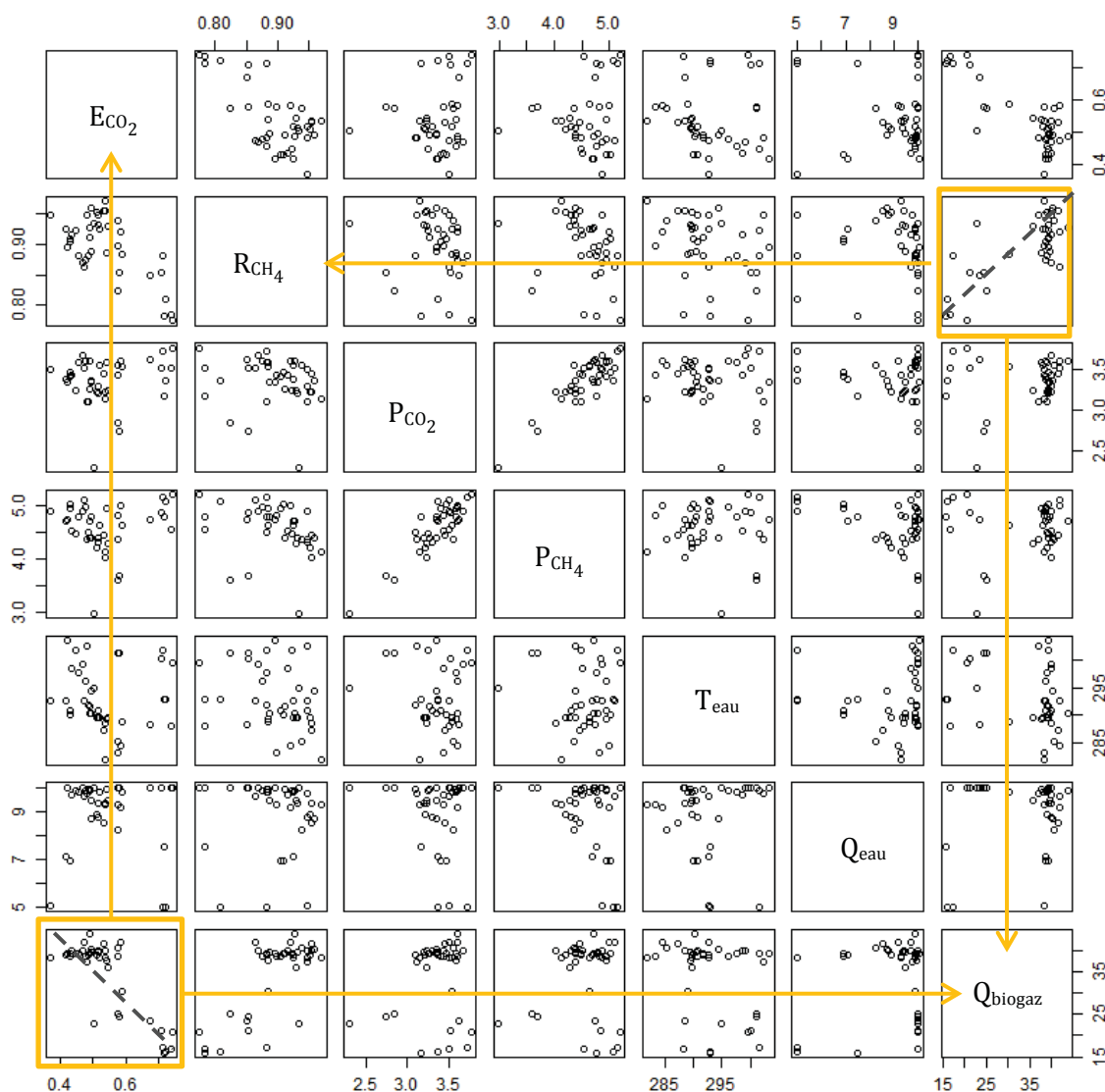
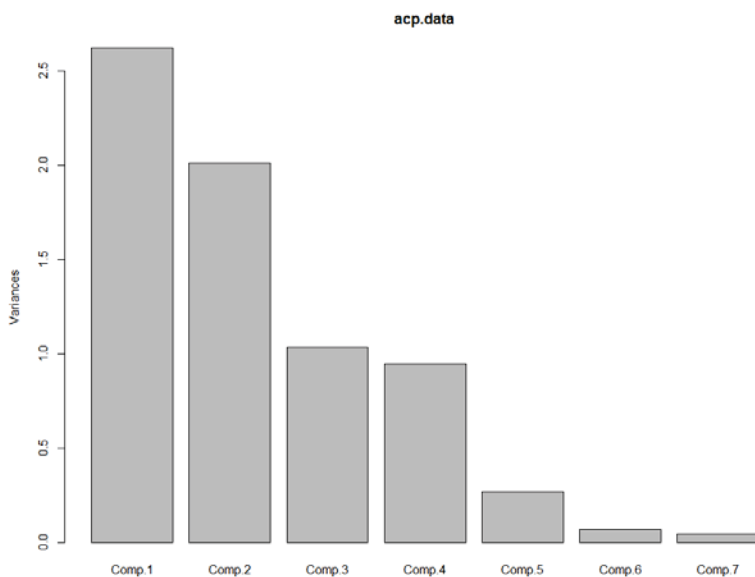


Figure 3.1 : Représentation des points expérimentaux deux à deux (données 2015)

La figure 3.1 ne présente pas de relations évidentes entre les paramètres. Cependant, à la case d'intersection entre  $E_{CO_2}$  et  $Q_{biogaz}$  par exemple, les points expérimentaux tendent vers une plus haute efficacité en bas à droite du graphique (à un débit plus faible) qu'en haut à gauche

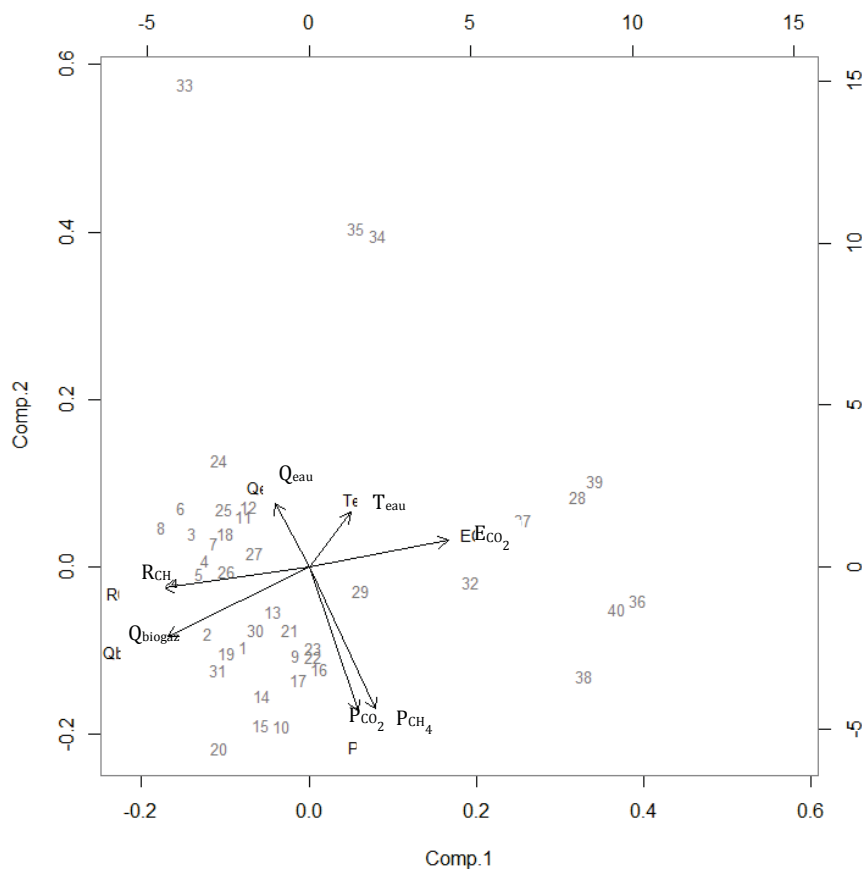
de la case (débit élevé et efficacité moyenne à faible). Les tendances pour les paramètres  $T_{\text{eau}}$ ,  $P_{\text{CO}_2}$ ,  $P_{\text{CH}_4}$  et  $Q_{\text{eau}}$  ne sont pas lisibles car elles sont impactées par la variation d'autres paramètres. Ces données sont difficiles à représenter dans un espace en deux dimensions. Il est donc intéressant de chercher à représenter les variables dans un plan différent plus adapté à leur représentation commune. Cette méthode est l'Analyse en Composantes Principales (ACP) qui permet de déterminer deux composantes qui seront considérées comme principales et idéales pour constituer le meilleur plan de représentation possible. La figure 3.2 présente la part de variance de chaque composante, c'est-à-dire le carré de l'écart entre chacun des paramètres expérimentaux normalisés et les composante (Comp. 1,2,3, etc.) divisé par le nombre de point total. La partie 2.1.4.3 rappelle que l'objectif de l'ACP est de représenter l'ensemble de la variance dans un espace réduit à deux composantes. Sur la figure 3.2, il est visible que 66% du total de la variance est prise en compte par les deux premières composantes mais les composantes 3 et 4 sont cependant non négligeables car elles représentent 18% de la variance totale. L'ACP ne permet pas de les prendre en compte, et fournira donc une représentation graphique ne permettant d'expliquer que 66% des variations expérimentales observées.



**Figure 3.2 : Variance des composantes principales**

La figure 3.3 est une représentation des points (représentés par un nombre) dans le plan formé par Comp.1 et Comp.2. La longueur des flèches (de 0 à 1 sur un cercle ayant pour centre la coordonnée [0,0]) indique si les paramètres sont bien représentés dans le plan, ce qui n'est pas le cas de  $Q_{\text{eau}}$  et  $T_{\text{eau}}$ . Elles ne peuvent valoir 1 car le plan exprime seulement 66% de la variance. Cependant, étant donné les directions opposées des flèches  $E_{\text{CO}_2}$  et  $R_{\text{CH}_4}$  (la valeur d'une variable augmente dans le sens de la flèche, comme un axe croissant) on peut

dire que l'axe de la composante 1 met en opposition haute efficacité d'absorption,  $E_{CO_2}$  (vers la droite) et haut rendement en  $CH_4$ ,  $R_{CH_4}$  (vers la gauche). C'est donc une caractéristique de l'EPUROGAS.



**Figure 3.3 : Représentation des points expérimentaux dans le plan des composantes 1 et 2**

Puisque le paramètre  $Q_{biogaz}$  pointe vers la gauche, le rendement augmente et l'efficacité diminue avec l'augmentation du débit de biogaz, ce qui valide l'analyse faite de la figure 3.1. En revanche, l'axe de la composante 2 ne nous intéresse pas car il donne des critères sur nos paramètres opératoires qui sont non-corrélés (température de l'eau, pression et débit). En fin de compte, la majorité de l'explication de ces données globales dans le plan C1 et C2 est donnée par le débit de biogaz. Ce paramètre impacte majoritairement nos résultats dans la gamme de mesure.

En utilisant seulement la base de données de 2014, il est de nouveau vérifiable d'après la figure 3.4 qu'il existe un lien linéaire et négatif entre le débit de gaz  $Q_{biogaz}$  et l'efficacité  $E_{CO_2}$ . Cependant la figure 3.4 montre un lien quasi-linéaire positif entre l'efficacité  $E_{CO_2}$  et la pression totale  $P$  dans la colonne, ce qui semble cohérent au vu de la littérature du chapitre 1. En effet ceci est explicable puisque :



- L'équilibre de Henry relie linéairement la quantité de CO<sub>2</sub> absorbée par la phase liquide à la pression partielle en CO<sub>2</sub> de la phase gaz.
- La droite opératoire a un coefficient proportionnel au débit de gaz et proportionnel à l'objectif  $y_{CO_2s}$ , ce qui relie linéairement le débit de gaz à l'efficacité d'absorption  $E_{CO_2}$ .

De même il semble que le rendement  $R_{CH_4}$  (c'est à dire la perte de méthane par dissolution) est impacté négativement par le débit d'eau. Dans la figure 3.4, les carrés noirs représentent les manipulations réalisées avec le pulvérisateur formé de deux buses d'aspersion et les ronds rouges les manipulations réalisées avec un asperseur simple dans le cas d'un garnissage RSR®. Une différence particulière entre les asperseurs n'apparaît pas sur l'ensemble de ses points et l'ACP réalisée n'a pas apporté d'information supplémentaire sur cette question qui sera traitée plus spécifiquement dans une partie dédiée au matériel.

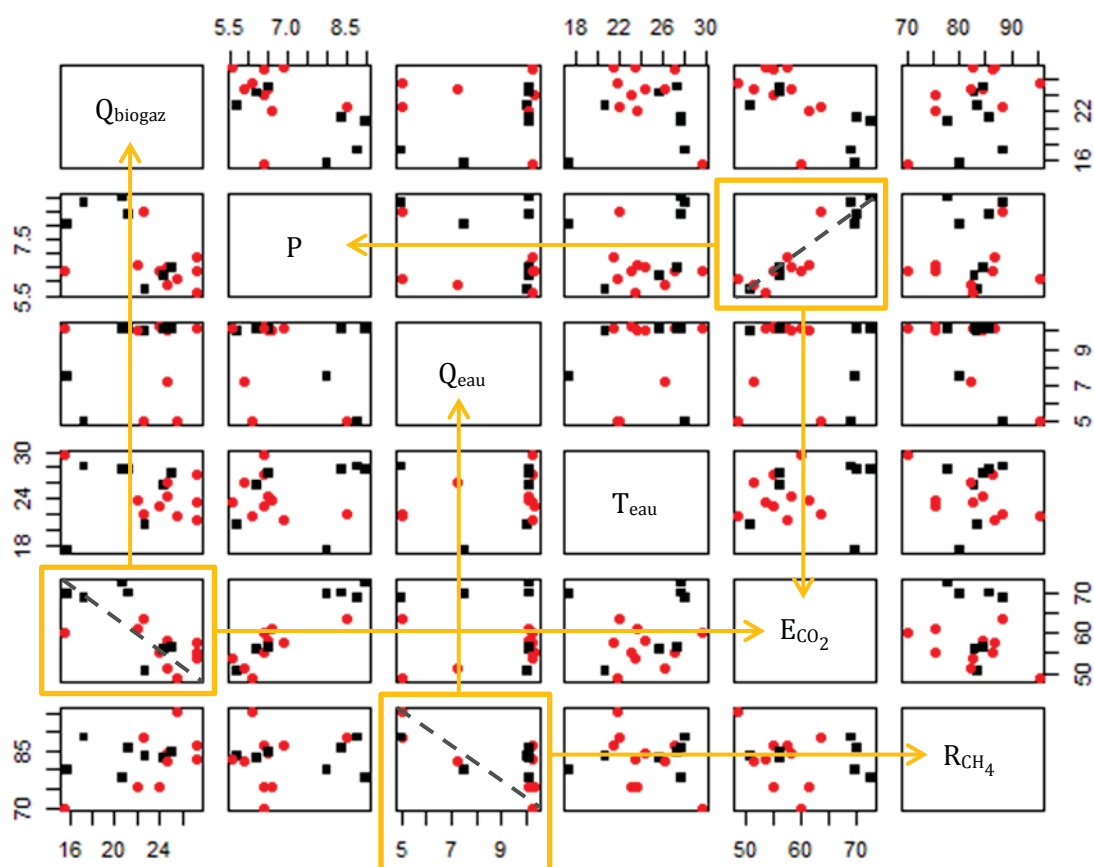


Figure 3.4 : Représentation des points expérimentaux deux à deux (données 2014)

Cette étude statistique a permis de déterminer que les paramètres de débit de gaz, de débit d'eau et de pression totale ont un impact à peu près linéaire sur la variation de l'efficacité  $E_{CO_2}$ . Il est possible de procéder à des régressions linéaires simples en ayant comme objectif de corrélérer l'efficacité  $E_{CO_2}$  dans un premier temps puis le rendement en CH<sub>4</sub>  $R_{CH_4}$  aux paramètres opératoires de débits de gaz et de liquide. Même s'il n'a pas été mis en évidence

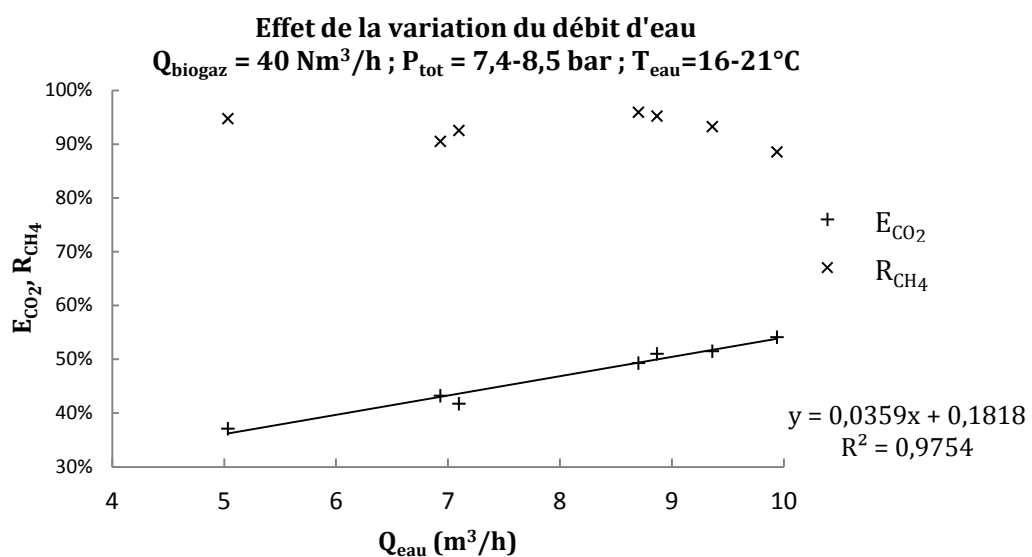
de tendance dans l'étude statistique, la température peut être un paramètre déterminant dans une moindre mesure. Cette démarche vise à valider ces tendances décrites en première approche, afin de déterminer si ces paramètres, utiles pour la valeur de la constante de Henry et considérés dans le modèle théorique HUT/NUT, expliquent les variations de performances de l'EPUROGAS.

### 3.2.2. Paramètres influençant l'efficacité $E_{CO_2}$ et le rendement $R_{CH_4}$

Le logiciel Excel® a permis de régresser les résultats pour un seul paramètre, tous les autres étant considérés constants. Des régressions multi-paramètres ont ensuite été obtenues grâce au logiciel R-CHARTS et sont présentées pour les deux variables  $E_{CO_2}$  et  $R_{CH_4}$ .

#### 3.2.2.1. Effets liés à la variation du débit d'eau de 5 à 10 $Nm^3/h$

La figure 3.5 montre la première régression linéaire qui a été réalisée sur la variation du débit d'eau. Les paramètres de pression et de température varient faiblement et le débit de gaz a été considéré constant. Cette régression présente un coefficient de détermination  $R^2$  de 0,97 ce qui est acceptable pour considérer le débit d'eau comme un paramètre majeur de l'évolution de la performance épuratoire.



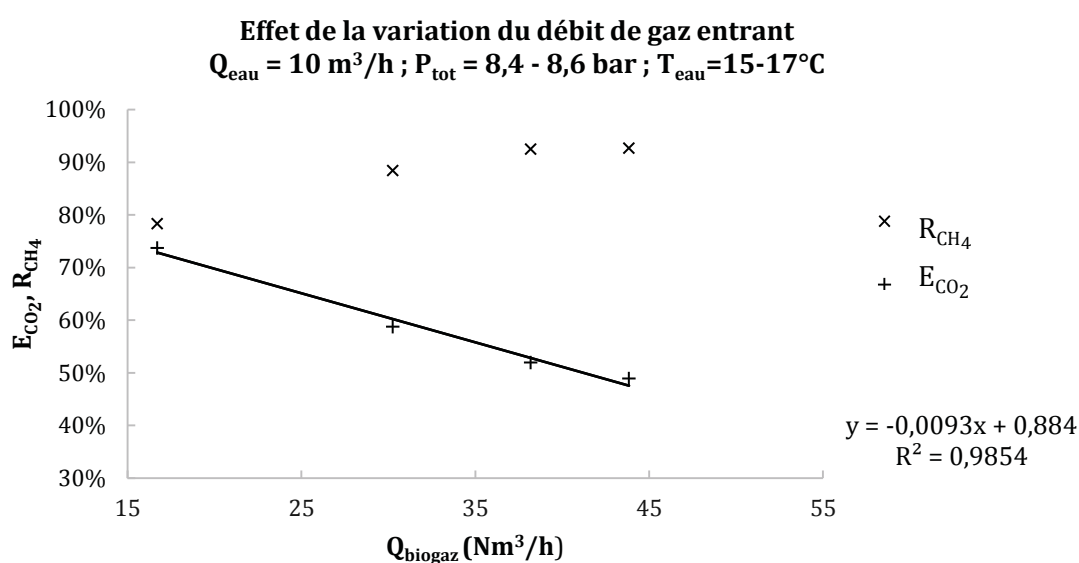
**Figure 3.5 : Effet du débit d'eau injectée sur le rendement et l'efficacité**

L'efficacité  $E_{CO_2}$ , variant de 37 à 55 %, a donc été impactée par l'augmentation du débit d'eau, ce qui est normal en considérant qu'un plus grand débit d'eau impose un taux d'absorption  $A$  plus grand et donc une droite opératoire plus éloignée de la droite d'équilibre (cf. partie 1.3.3 du chapitre 1). A de faibles débits d'eau, des passages préférentiels de gaz peuvent aussi s'établir dans le garnissage, limitant le contact entre phases et, par conséquent, diminuant

l'efficacité. La figure 3.5 apporte peu d'information sur la tendance de  $R_{CH_4}$ . Le paramètre de rendement de récupération du méthane semble constant ou en légère baisse. Cette tendance à la baisse s'établit plus à de hauts débits de liquide, entre 8,5 et 10 m<sup>3</sup>/h où le paramètre varie de 96% à 88,5 %.

### 3.2.2.2. Effets liés à la variation du débit de gaz de 17 à 40 Nm<sup>3</sup>/h

Il a été possible de réaliser au cours d'une manipulation une variation du débit de biogaz tout en contrôlant la constance des autres paramètres. Ces résultats expérimentaux sont regroupés sous le graphique de la figure 3.6 où il a été ajouté une régression linéaire afin d'avoir un aperçu d'une éventuelle tendance linéaire.



**Figure 3.6 : Effet du débit de biogaz injecté sur le rendement et l'efficacité**

Le coefficient de détermination,  $R^2$ , calculé lors de la régression linéaire sur l'efficacité  $E_{CO_2}$  de la figure 3.6 est tout à fait convenable car proche de 1. Ce graphique laisse penser que dans cette gamme de variation, le débit de biogaz a un impact fort sur l'efficacité qui varie de 75 à 50 %. Cette variation est aussi prévisible puisque la capacité d'absorption de l'eau reste constante alors que la quantité de gaz transféré augmente avec le débit. La droite opératoire se rapproche de la courbe d'équilibre à haut débits de gaz (*cf.* partie 1.3.3 du chapitre 1). Le rendement de récupération de méthane est impacté, comme l'étude statistique l'a démontré, de manière opposé à l'efficacité. Il semble cependant qu'un palier s'établisse à 93 % pour des débits élevés supérieurs à 38 Nm<sup>3</sup>/h, mais cela n'est pas tellement cohérent en comparaison des tendances observées à débit de liquide élevé décrites précédemment.

## 3.2.2.3. Effets liés à la variation de la température de 285 à 303 K

Plusieurs mesures ont été extraites du tableau 3.6 en s'assurant que les paramètres autres que la température soient constants. Ces valeurs expérimentales ont été extraites du tableau 3.6, regroupées sous le graphique de la figure 3.7 et ont été accompagnées d'une extrapolation linéaire pour corréler l'efficacité. Le rendement n'est pas linéarisé car sa valeur reste élevée, entre 88 et 95 %.

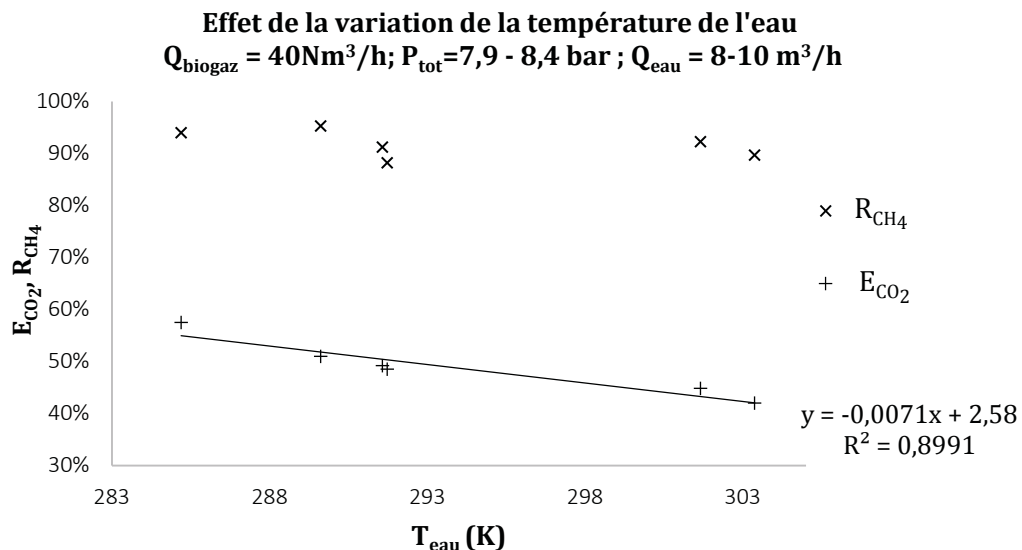


Figure 3.7 : Effets de la température de l'eau sur le rendement  $R_{CH_4}$  et l'efficacité  $E_{CO_2}$

Il est possible de déterminer grâce à la figure 3.7 qu'un effet d'amélioration de l'efficacité est obtenu en abaissant la température de l'eau de 303 K à 285 K. Il est observé une variation de l'efficacité  $E_{CO_2}$  de 42% à 57% alors que le rendement de récupération de méthane  $R_{CH_4}$  a tendance à rester élevé. Tous les points sont obtenus à un débit d'eau de 10  $\text{m}^3/\text{h}$  sauf le point de 285 K obtenu à 8,2  $\text{m}^3/\text{h}$ . Étant donné une efficacité d'absorption plus élevée que la tendance linéaire alors que le débit d'eau a diminué, ce point reste assez représentatif de l'impact de la température sur l'efficacité. Cette tendance a un sens thermodynamique, l'équilibre des phases étant plus favorable à la dissolution à basse température d'après la loi de Henry.

3.2.2.4. Absorption du  $CO_2$  : régression linéaire multi-paramètres de l'efficacité  $E_{CO_2}$ 

Des tendances ont été décrites de manière locale, paramètre par paramètre, par rapport à l'ensemble de la gamme de manipulations. L'objectif d'une modélisation multi-paramètre est de fournir une approximation des valeurs expérimentales mesurées quelque-soit la combinaison des paramètres associés à un point expérimental. Ces analyses seront

qualitatives, tout en permettant dans une certaine mesure une évaluation plus rapide du comportement des grandeurs  $E_{CO_2}$  et  $R_{CH_4}$  dans une gamme robuste qu'il conviendra de déterminer.

Grâce au logiciel de statistique R-CHARTS et à partir de l'ensemble des mesures présentées au tableau 3.6, il est possible de réaliser une extrapolation linéaire multi-paramètres. La figure 3.8 présente le résumé de cette modélisation. En utilisant des paramètres expérimentaux dimensionnels pour expliquer l'efficacité, les unités de ces grandeurs n'ont pas été respectées. Il faut donc souligner l'impossibilité d'extrapoler ces équations au-delà des valeurs limite de ces points mesurés. De plus, le nombre de points expérimentaux collectés reste faibles pour une étude statistique poussée, et ce malgré l'important travail que cette collecte a nécessité.

```
lm(formula = ECO2 ~ Qbiogaz + Qeau + PCO2 + Teau, data = data)
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-0.081140	-0.029628	0.005782	0.031234	0.058913

Coefficients:

	Valeur du coef.	erreur type	t value	Pr(> t )
Ordonnée à l'origine	2.0121662	0.3634307	5.537	3.15e-06 ***
Q <sub>biogaz</sub> (Nm <sup>3</sup> /h)	-0.0111227	0.0007824	-14.215	4.17e-16 ***
Q <sub>eau</sub> (m <sup>3</sup> /h)	0.0142677	0.0045311	3.149	0.003346 **
P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (Bar)	0.0988287	0.0229314	4.310	0.000126 ***
T <sub>eau</sub> (K)	-0.0053022	0.0011707	-4.529	6.59e-05 ***

---  
 Signification du code: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1  
 Residual standard error: 0.03896 on 35 degrees of freedom  
 R<sup>2</sup> multiple: 0.8555. Adjusted R-squared: 0.839  
 F-statistic: 51.82 on 4 and 35 DF, p-value: 3.158e-14

**Figure 3.8 : Modèle linéaire d'extrapolation de l'efficacité ( $E_{CO_2}$ )**

$$E_{CO_2} = 2,0212 - 0,0111227 \cdot Q_{biogaz} + 0,0142677 \cdot Q_{eau} + 0,0988287 \cdot P_{CO_2} - 0,0053022 \cdot T_{eau}$$

**Équation 3.1**

L'équation 3.1 est l'équation de la fonction linéaire multi-paramètre pour l'efficacité  $E_{CO_2}$ .

Le résumé de la figure 3.8 présente les valeurs permettant d'évaluer la régression multi-paramètre réalisée (cf. partie 2.1.4.3 du chapitre 2). La lecture de la première ligne de ce

résumé indique que les paramètres régressés afin de corréliser  $E_{CO_2}$  sont  $Q_{biogaz}$ ,  $Q_{eau}$ ,  $P_{CO_2}$ ,  $T_{eau}$ . La première colonne « Valeur du coef. » donne le coefficient directeur de chaque paramètre et l'ordonnée à l'origine de l'équation linéaire multi-paramètres. La dernière colonne indique le coefficient  $Pr(>|t|)$ , équivalent du paramètre AIC (cf. partie 2.1.4.3 du chapitre 2), qui prend une valeur  $>0,01$  si le paramètre n'apporte pas une contribution suffisante à la régression linéaire. Une analyse de ces valeurs peut être donnée : tout d'abord le modèle d'extrapolation linéaire pour l'efficacité a pu être établi pour un coefficient  $R^2$  multiple de 0,855 assez proche de 1. De plus, Il est décelable que le coefficient directeur du paramètre  $Q_{biogaz}$  obtenu avec Excel®, de -0,0093 par la régression linéaire de l'efficacité  $E_{CO_2}$  présenté sur la figure 3.7 soit dans l'ordre de grandeur du coefficient obtenu par le logiciel R-CHARTS, de -0,011 (figure 3.8). Cela indique que le débit de biogaz est le paramètre majeur d'explication de l'efficacité  $E_{CO_2}$ . Cette linéarité est donc confirmée que ce soit pour quelques points (figure 3.7) ou pour tous les points de cette étude (figure 3.8). Il est important de remarquer que l'ensemble des 4 paramètres ont un coefficient  $Pr < 0,01$  ce qui signifie qu'ils sont tous significatifs dans le modèle de la régression.

Afin d'évaluer ce modèle, un diagramme de parité représentant les résultats de modélisation en fonction des résultats expérimentaux est présenté en figure 3.9.

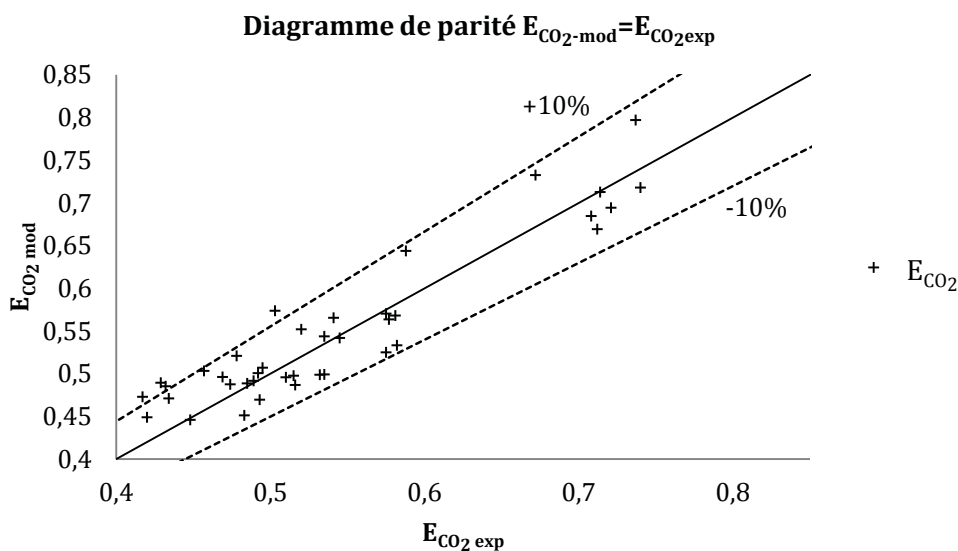


Figure 3.9: Diagramme de parité du modèle linéaire pour l'efficacité d'absorption  $E_{CO_2}$

Le diagramme de parité de la figure 3.9 montre qu'une assez bonne corrélation est obtenue par la régression multi-paramètres entre les paramètres expérimentaux et les paramètres calculés. Ce modèle présente, par rapport aux valeurs expérimentales, un écart type moyen de 2%, une erreur moyenne de 5,6%. Quelques points à plus de 10 % d'erreur sont constatés,

notamment dans des gammes de débit de biogaz élevé où l'efficacité est faible. Cela indique peut être qu'un paramètre est manquant pour expliquer correctement les valeurs d'efficacité obtenues ou qu'un modèle non linéaire pourrait être plus représentatif.

Ce modèle permet néanmoins de corroborer l'importance de ces 4 paramètres  $Q_{\text{biogaz}}$ ,  $Q_{\text{eau}}$ ,  $P_{\text{CO}_2}$ ,  $T_{\text{eau}}$  dans l'explication de la variation observée de l'efficacité. L'approche théorique HUT/NUT permet de prendre en compte ces paramètres théoriquement.

#### 3.2.2.5. Absorption du $\text{CH}_4$ : régression linéaire multi-paramètres du rendement $R_{\text{CH}_4}$

Grâce au logiciel de statistique R-CHARTS il est possible à partir de l'ensemble des mesures présentées au tableau 3.6 de réaliser une régression linéaire multi-paramètre afin de corréliser  $R_{\text{CH}_4}$  aux paramètres  $Q_{\text{biogaz}}$ ,  $Q_{\text{eau}}$ ,  $P_{\text{CH}_4}$  et  $T_{\text{eau}}$ . Le résumé de la modélisation est fourni en annexe A9.

L'équation linéaire multi-paramètres obtenue pour expliquer le rendement de récupération de méthane  $R_{\text{CH}_4}$  s'établit *in fine* en fonction de  $P_{\text{CH}_4}$ ,  $Q_{\text{eau}}$  et  $Q_{\text{biogaz}}$  seulement. Elle est donnée par l'équation 3.2 :

$$R_{\text{CH}_4} = 1,0907135 + 0,0048611 \cdot Q_{\text{biogaz}} - 0,0128472 \cdot Q_{\text{eau}} - 0,0537986 \cdot P_{\text{CH}_4}$$

#### Équation 3.2

Le coefficient  $R^2$  est de 0,777 et les 3 paramètres  $Q_{\text{biogaz}}$ ,  $Q_{\text{eau}}$ ,  $P_{\text{CH}_4}$  présentent des coefficients  $\text{Pr} < < 0,01$ . La régression proposée peut être validée. Un diagramme de parité est donné en figure 3.10. Le diagramme de parité présente une assez bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et la modélisation. L'écart type moyen entre les valeurs modélisées et les valeurs expérimentales est de 1,3% soit une erreur moyenne de 2,3%. Le modèle offre une meilleure prédiction au-dessus de 90%, ce qui correspond majoritairement à un fonctionnement à débit de gaz de 40  $\text{Nm}^3/\text{h}$  et d'eau de 10  $\text{m}^3/\text{h}$ , gamme expérimentale où le nombre de données expérimentales est plus élevé.

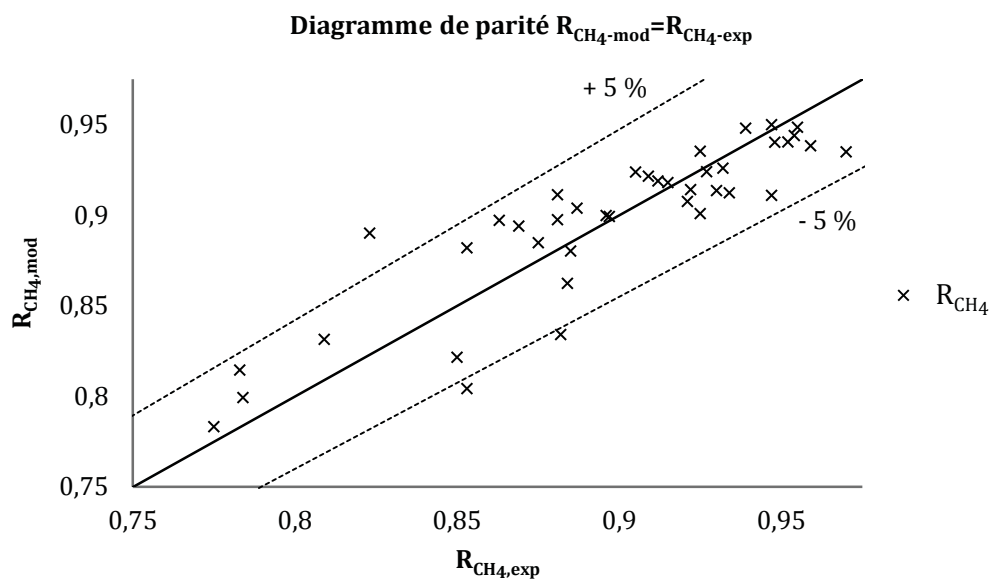


Figure 3.10: Diagramme de parité du modèle linéaire pour l'efficacité d'absorption  $E_{CO_2}$

*La réalisation des régressions linéaires pour le rendement de récupération du méthane  $R_{CH_4}$  et l'efficacité  $E_{CO_2}$  a donc fourni deux modèles prédictifs expérimentaux linéaires et indicatifs, validant la nécessaire prise en compte de l'impact des paramètres opératoires dans le modèle HUT/NUT. Les diagrammes de parité de ces modèles montrent une meilleure modélisation à débits de biogaz et d'eau élevés pour le  $R_{CH_4}$  et à l'inverse, une plus grande dispersion des erreurs pour  $E_{CO_2}$  dans cette même gamme.*

### 3.2.3. Extrapolation d'un modèle expérimental pour la conduite du procédé

Au final, l'efficacité d'absorption de  $CO_2$  et le rendement en  $CH_4$  ont été corrélés grâce au logiciel de statistique R-CHARTS aux paramètres opératoires de débits de gaz et de liquide ainsi qu'à la température et la pression. Il est important de reprendre ces modèles pour les confronter aux concepts de l'absorption présentés dans la partie 1.3.1 ainsi qu'aux conditions limites de fonctionnement de l'absorbeur.

#### 3.2.3.1. Discussion sur les modèles expérimentaux obtenus par régression linéaire multi-paramètre

Les fonctions linéaires sont approximatives dans la mesure où les  $R^2$  multiples sont assez bas : 0,855 pour l'efficacité  $E_{CO_2}$  et 0,777 pour le rendement. De plus ce type de modèle donne des valeurs des ordonnées à l'origine qui n'ont pas de sens physique : les limites physiques des variables  $E_{CO_2}$  et  $R_{CH_4}$  sont respectivement de 1 et de 0 pour une eau pure. Le modèle peut être utilisé pour réaliser des prédictions en précisant l'intervalle sur lequel ces prédictions peuvent être utilisées et préciser l'erreur commise en définissant l'intervalle de confiance. Il y



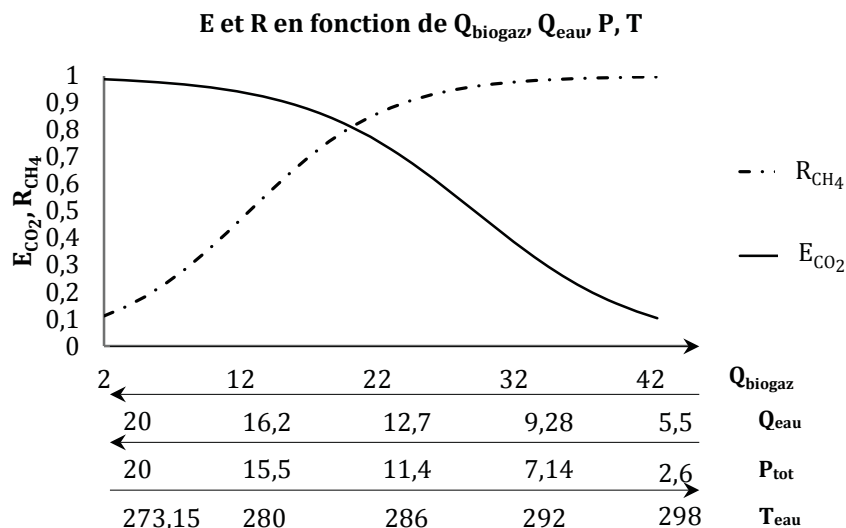
a une grande marge d'amélioration de ces modèles car malgré l'ajout d'un assez grand nombre de points, ils ne permettent pas une bonne prévision des efficacités et rendements sur la base d'une équation adimensionnelle. Ils sont seulement capables de dire que ces grandeurs d'efficacité et de rendement ont des tendances sur l'intervalle d'étude, liée à des paramètres opératoires de fonctionnement définis précédemment.

### 3.2.3.2. Etablissement d'un modèle prédictif ajusté

A faible débit d'eau, le rendement est proche de 1, tandis que l'efficacité approche de 0. Inversement, à fort débit d'eau et à faible débit de gaz, l'efficacité tend vers 1 et le rendement tend vers 0. Les deux paramètres  $E_{CO_2}$  et  $R_{CH_4}$  tendent asymptotiquement vers 1 ou 0 selon ces conditions limites. Lorsque le garnissage atteint un régime de mouillage convenable grâce à un débit de liquide suffisant, l'efficacité d'absorption varie sensiblement suivant les débits. Elle tend en fait à être proportionnelle à l'augmentation du taux d'absorption  $A$  (cf. partie 1.3.7 du chapitre 1) dès l'instant où les quantités de méthane et de dioxyde de carbone absorbées sont liées aux constantes de Henry et aux coefficients de transfert de matière.  $E_{CO_2}$  et  $R_{CH_4}$  se comportent de manière linéaire dans les conditions opératoires « normales » à mouillage et débits convenables.

Une courbe de type sigmoïde permet de représenter ces conditions limites. Elle semblerait plus adaptée pour prévoir les variations des deux paramètres dans les conditions de faible absorption ou de forte absorption. La démarche et les résultats de la modélisation sont proposés en annexe A9.

La figure 10 est un exemple du calcul de  $E_{CO_2}$  et de  $R_{CH_4}$  obtenu selon le modèle sigmoïde défini précédemment pour des variations de conditions opératoires variant d'un extrême à l'autre. La modélisation, dans la figure 3.11, garde des tendances cohérentes ( $0 < [E, R] < 1$ ) aux valeurs de paramètre extrêmes aux limites et plutôt moyennes au centre. A titre d'exemple, les conditions les plus favorables présentées à gauche de la figure 3.11 correspondent à un débit de biogaz faible (2 Nm<sup>3</sup>/h), un débit d'eau élevé (20 Nm<sup>3</sup>/h) une pression de fonctionnement élevée (20 bars) et une température faible de l'ordre de zéro degré Celsius.



**Figure 3.11 : Modèles prédictifs pour des valeurs extrêmes et moyennes**

Cet exemple met en évidence le comportement décrit succinctement aux bornes de  $R_{\text{CH}_4}$  et de  $E_{\text{CO}_2}$ . De plus, il permet de prédire qu'il est difficile d'atteindre une haute efficacité tout en conservant un rendement convenable. Il semblerait, en analysant les pentes des courbes, qu'à une efficacité moyenne de 60 % le rendement reste convenable avant de chuter, ce qui représente en soit un compromis. En revanche, cet optimum pourrait être déterminé avec le modèle HUT/NUT amélioré puisqu'il prend en compte de manière théorique les paramètres mis en exergue par cette étude statistique.

Il est aussi possible à partir du modèle sigmoïde défini précédemment, de fixer certains paramètres opératoires et d'en faire varier un seul, de façon à apprécier l'effet de ce paramètre sur les valeurs attendues de  $E_{\text{CO}_2}$  et de  $R_{\text{CH}_4}$ .

Il est présenté en figure 3.12 et figure 3.13 l'application du modèle sigmoïde à la prédiction respective de l'impact de la variation de la température de l'eau dans l'absorbeur et de la variation du débit de biogaz.

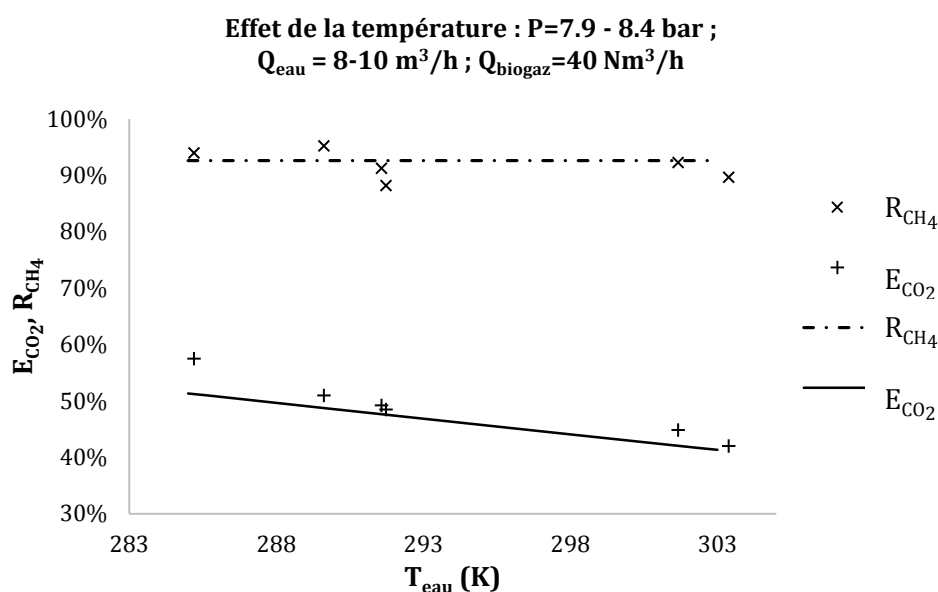


Figure 3.12 : Comparaison du modèle sigmoïde aux valeurs expérimentales - Effet de la température

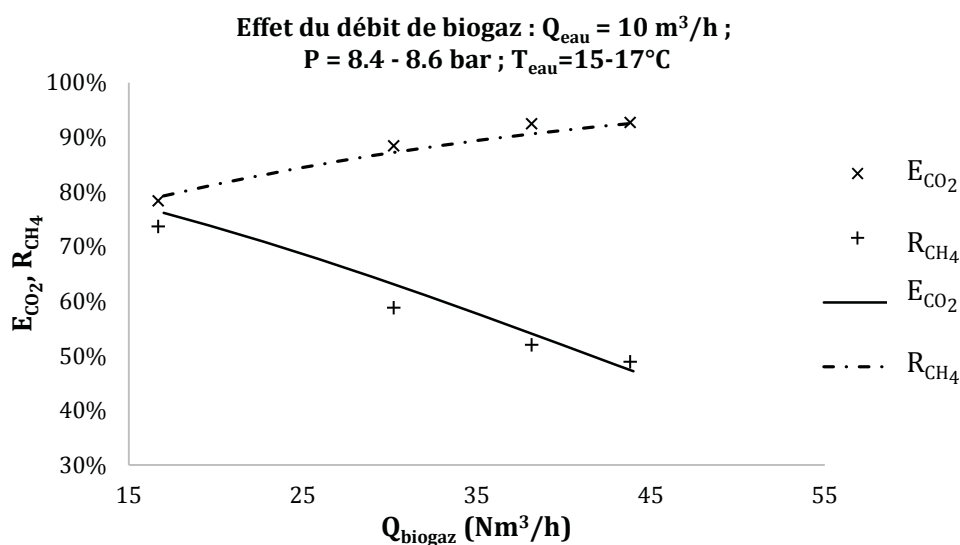


Figure 3.13 : Comparaison du modèle sigmoïde aux valeurs expérimentales - Effet du débit de biogaz

Sur l'ensemble des points expérimentaux modélisés par la figure 3.12 et la figure 3.13, le modèle sigmoïde permet de prédire correctement l'évolution de l'efficacité d'absorption du CO<sub>2</sub> et le rendement de récupération du CH<sub>4</sub>.

Les diagrammes de parités pour les deux modèles sigmoïdes prédictifs de E<sub>CO2</sub> et R<sub>CH4</sub> sont proposés en figure 3.14 et figure 3.15. La figure 3.14 indique une assez bonne représentativité du modèle sigmoïde pour l'ensemble des points, avec une meilleure

précision autour du régime nominal que le diagramme de parité obtenu avec la régression linéaire de  $E_{CO_2}$  (cf. partie 3.2.2.4).

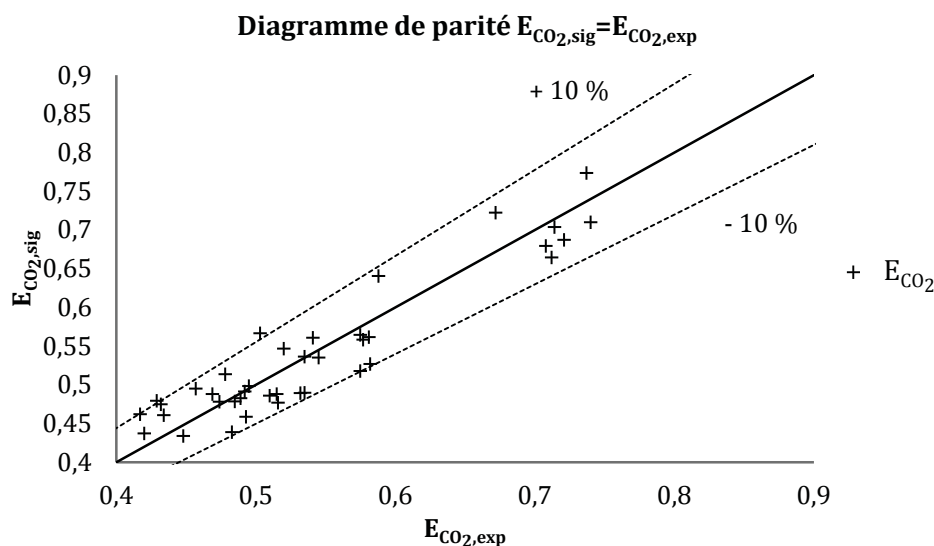


Figure 3.14 : Diagramme de parité du modèle sigmoïde sur l'efficacité  $E_{CO_2}$

La figure 3.15 indique que la majorité des points de rendement situés au-dessus de  $R_{CH_4} = 90\%$  sont bien représentés par le modèle et que la déviation provient essentiellement des points de faible rendement de récupération.

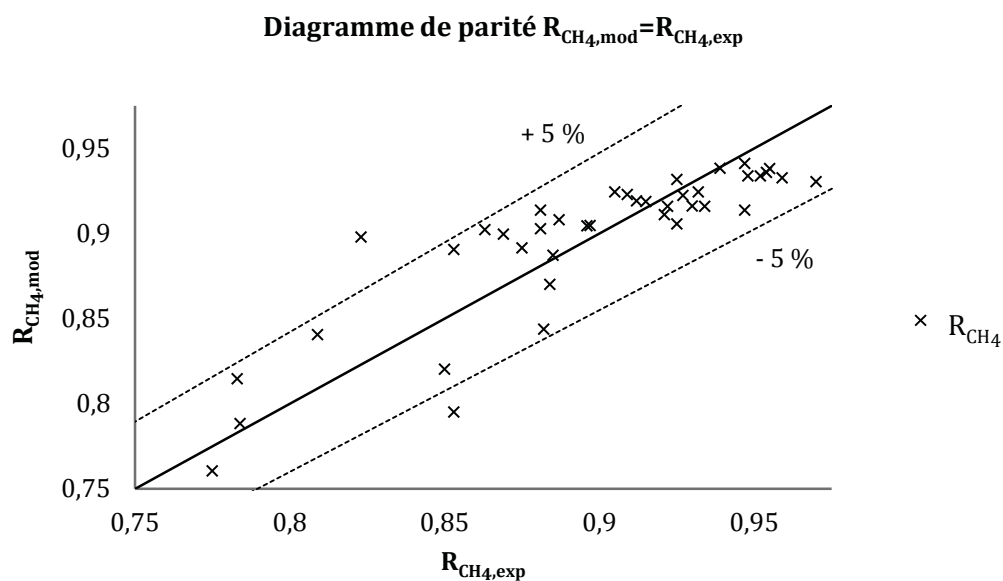


Figure 3.15 : Diagramme de parité des deux modèles sur le rendement de récupération  $R_{CH_4}$

Les erreurs moyennes commises sur la prédiction de ces grandeurs oscillent entre les valeurs maximum et minimum reportées sur le tableau 8.

	$E_{CO_2}$	$R_{CH_4}$
<b>Moyenne</b>	<b>5,57%</b>	<b>2,27%</b>
<b>min</b>	<b>0,13%</b>	<b>0,17%</b>
<b>max</b>	<b>17,41%</b>	<b>8,42%</b>

**Tableau 3.8 : Erreur moyenne, min et max du modèle prédictif pour  $E_{CO_2}$  et  $R_{CH_4}$**

En résumé, voici les modèles expérimentaux prédictifs de type sigmoïde obtenus :

$$E_{CO_2} = \frac{e^{6,15-0,047249 \cdot Q_{biogaz} + 0,061407 \cdot Q_{eau} + 0,429357 \cdot P_{CO_2} - 0,022426 \cdot T_{eau}}}{1 + e^{6,15-0,047249 \cdot Q_{biogaz} + 0,061407 \cdot Q_{eau} + 0,429357 \cdot P_{CO_2} - 0,022426 \cdot T_{eau}}}$$

**Équation 3.3**

$$R_{CH_4} = \frac{e^{4,204174 + 0,045282 \cdot Q_{biogaz} - 0,130923 \cdot Q_{eau} - 0,51493 \cdot P_{CH_4}}}{1 + e^{4,204174 + 0,045282 \cdot Q_{biogaz} - 0,130923 \cdot Q_{eau} - 0,51493 \cdot P_{CH_4}}}$$

**Équation 3.4**

Ces modèles sigmoïdes ont montrés une plus faible erreur de prédiction, inférieure à 10%, pour les points de faible efficacité. De plus l'aspect d'une courbe sigmoïde aux conditions extrêmes d'équilibre est plus représentatif qu'une simple régression linéaire. La gamme d'étude reste limitée, et peut prédire dans une certaine mesure l'efficacité et le rendement en méthane lors d'un fonctionnement en dehors du point nominal, c'est-à-dire en dehors du régime optimal établi lors du dimensionnement de l'EPUROGAS par la méthode HUT/NUT classique ( $Q_{eau} = 10 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $P_{tot} = 8 \text{ bars}$  et  $Q_{biogaz} = 40 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ). Ce modèle n'est pas valide pour d'autres colonnes de diamètre et de hauteur différentes et ne permet pas d'obtenir d'informations supplémentaires en dehors de la gamme expérimentale observée. Il donne une assez bonne approximation pour les débits élevés et constants, soit de  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  pour l'eau (30 points expérimentaux), soit de  $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$  pour le gaz (25 points expérimentaux). A partir de ces deux valeurs, il est possible d'évaluer la variation de l'efficacité et du rendement, selon la variation des autres paramètres :

- $Q_{eau} \in [5 ; 10] \text{ m}^3/\text{h}$  si  $Q_{biogaz} = 40 \text{ Nm}^3/\text{h}$
- $Q_{biogaz} \in [16 ; 40] \text{ Nm}^3/\text{h}$  si  $Q_{eau} = 10 \text{ m}^3/\text{h}$
- $T \in [292 ; 303] \text{ K}$
- $P_{CO_2} \in [3 ; 3,5] \text{ bars}$
- $P_{CH_4} \in [4,5 ; 5] \text{ bars}$

***En conclusion de ces chapitres d'étude statistique et de modélisations expérimentales, il apparait que les paramètres majeurs du modèle HUT/NUT ( $Q_{eau}$ ,  $Q_{biogaz}$ ,  $P_{tot}$ ,  $T_{eau}$ )***

*explicitent les variations de performance ( $E_{CO_2}$ ,  $R_{CH_4}$ ) de l'EPUROGAS. Un optimum d'efficacité pour un rendement acceptable est envisageable d'après les quelques régressions conduites. Ces modèles linéaires expérimentaux présentés ont des domaines de validité limités et ne sont pas cohérent du point de vue dimensionnel. C'est l'approche HUT/NUT améliorée qu'il faudra privilégier pour dimensionner et appréhender le fonctionnement d'un EPUROGAS.*

### 3.2.4. Absorption du H<sub>2</sub>S

Le soufre sous forme H<sub>2</sub>S représente un composé corrosif qui a des impacts néfastes sur les métaux oxydables et provoque des dysfonctionnements sur les garnitures des matériels de circulation des fluides. Un des rôles important d'une filière de traitement du biogaz réside dans l'abattement de la concentration en H<sub>2</sub>S présente dans le biogaz. Une étude a donc été menée sur les performances de l'EPUROGAS vis à vis de l'absorption du H<sub>2</sub>S.

#### 3.2.4.1. Bilans matière du soufre en phase liquide :

Des prélèvements au niveau du bac de stockage d'eau (cf. figure 2.24 dans la partie 2.4.4) ont été réalisés avant et pendant le fonctionnement du procédé. Le prélèvement de 08h58 a été prélevé avant le démarrage de l'expérience. Chaque prélèvement a été dupliqué, de façon à vérifier la répétabilité de la mesure et suivre son évolution au cours du temps.

La manipulation a été réalisée avec des flacons étanches susceptibles de monter en pression sans pour autant provoquer de fuite de gaz. Le tableau 3.9 reporte les valeurs de concentration en H<sub>2</sub>S obtenues par la méthode Cline, définie dans la partie 2.1.4.4.iii et en annexe C1.

Heure	N°	T <sub>eau</sub>	pH	Facteur de dilution	Absorbance	H <sub>2</sub> S (μmol/L)
<b>8h58</b>	1	17,6	5,99	2,5	0,503	42
<b>8h58</b>	2	17,6	5,99	2,5	0,366	30
<b>9h48</b>	3	18,5	5,85	2,5	0,503	42
<b>9h48</b>	4	18,5	5,85	2,5	0,433	36
<b>10h44</b>	5	--	--	2,5	0,479	40
<b>10h44</b>	6	--	--	2,5	0,586	50

Tableau 3.9 : Résultat d'analyse des sulfures dissous par la méthode Cline

Le tableau 3.9 indique une concentration en sulfure dissous dont la répétabilité varie de 15 à 20 % entre deux échantillons prélevés au même moment. L'équilibre établi entre l'atmosphère de l'échantillon et sa phase liquide avant analyse en laboratoire (plusieurs heures après le prélèvement), compromet l'obtention de valeurs quantitatives exactes sur la concentration en H<sub>2</sub>S dissous. Les concentrations mesurées ici n'indiquent donc qu'une tendance. Malgré la variabilité du résultat, il semblerait que la concentration en sulfures dissous est constante ou en légère augmentation pour un fonctionnement de l'EPUROGAS de 09h21 à 11h30.

#### 3.2.4.2. Bilans massique du soufre en phase gaz

Pour un fonctionnement de l'EPUROGAS à un débit d'eau de 10 Nm<sup>3</sup>/h et un débit de biogaz entrant de 38,8 Nm<sup>3</sup>/h, l'analyse de gaz par une cellule électrochimique permet de caractériser la concentration résiduelle d'H<sub>2</sub>S dans le gaz d'entrée et de sortie, puis de réaliser

un bilan massique. Les débits massiques de H<sub>2</sub>S pour le bilan entrée/sorties sont calculés grâce à l'équation 3.5 :

$$\dot{m}_{H_2S} = Q_i \cdot C_{H_2S,i} \cdot \frac{M_{H_2S}}{V_m}$$

**Équation 3.5 : Débit massique d'H<sub>2</sub>S**

$Q_i$  est le débit volumique normalisé mesuré au point  $i$  considérée (biogaz, CO<sub>2</sub> ou bio-méthane),  $C_{H_2S,i}$  représente la concentration en ppm du gaz au point  $i$ ,  $M_{H_2S}$  la masse molaire du gaz et  $V_m$  le volume molaire pris dans les conditions de pression et de température normales (1 bar, 293,15 K).

Dans le tableau 3.10 sont reportés les débits massiques gazeux de H<sub>2</sub>S mesurés en entrée et sorties et leur évolution au cours du temps. Les débits obtenus sur les deux sorties sont de 28,3 Nm<sup>3</sup>/h en sortie biométhane et de 10,5 Nm<sup>3</sup>/h en sortie CO<sub>2</sub>, soit un débit de biogaz en entrée de 38,8 Nm<sup>3</sup>/h.

	<b>Biogaz</b>		<b>Sortie bio-méthane</b>		<b>Sortie CO<sub>2</sub></b>	
<b>Heure</b>	$C_{H_2S}$ (ppm)	$\dot{m}_{H_2S}$ (g/h)	$C_{H_2S}$ (ppm)	$\dot{m}_{H_2S}$ (g/h)	$C_{H_2S}$ (ppm)	$\dot{m}_{H_2S}$ (g/h)
<b>9h40</b>	28	1,74	5	0,227	6	0,1
<b>10h30</b>	30	1,865	6	0,27	8	0,13
<b>11h00</b>	30	1,865	6	0,27	8	0,13

**Tableau 3.10 : Analyses du sulfure de dihydrogène en phase gaz selon le point de piquage**

Bien que faibles et d'une incertitude de 2 % liée à la mesure, les valeurs de concentration en H<sub>2</sub>S gazeux reportées dans le tableau 3.10 indiquent un abattement massique entre l'entrée biogaz et la sortie bio-méthane de 85 à 87 % de l'H<sub>2</sub>S présent initialement. La concentration d'entrée dans le biogaz est abaissée en comparaison de valeurs de références (300 ppm) grâce aux techniques de traitement du sulfure de dihydrogène intégrées dans le procédé de méthanisation (notamment l'injection d'air).

Lors de l'étape de régénération du solvant par dégazage du CO<sub>2</sub> via le mélangeur statique, seulement 6,6 % du soufre dissous lors de l'absorption est dégazé. Les 93,4 % restant s'accumulent donc dans le liquide par une réaction indéterminée.

Pour le premier essai, le bilan en phase liquide représente au bout d'une heure une accumulation d'une masse  $m_{H_2S}=1,64$  g.

Ainsi, avec 1,2 m<sup>3</sup> d'eau, la concentration de l'H<sub>2</sub>S en phase liquide aurait dû augmenter sur le même intervalle de temps de 35.10<sup>-6</sup> mol/L. Or les valeurs mesurées de concentration de H<sub>2</sub>S en phase liquide qui sont reportées dans le tableau 3.9 évoluent de 30 à 50.10<sup>-6</sup> mol/L sur un intervalle de temps similaire associé à des conditions de fonctionnement de l'EPUROGAS



identiques, soit une augmentation plus faible de seulement  $20 \cdot 10^{-6}$  mol/L. Une quantité de soufre a donc disparu.

Bien que peu fiable à cause d'une faible reproductibilité, cet écart constaté entre les bilans côté gaz et côté liquide permet de soulever la question d'une éventuelle réaction du soufre dans la phase liquide.

### 3.2.4.3. Accumulation dans le solvant liquide – analyse Dionex®

Au vu des résultats présentés au 3.2.4.1 ainsi qu'au 3.2.4.2, le sulfure de dihydrogène présent dans la phase liquide pourrait donc être un réactif formant un complexe de type sulfate ou sulfite.

En terme qualitatif, la mise en œuvre de l'EPUROGAS a, pour certaines expériences, provoqué dans l'eau l'apparition d'un précipité jaune-blanchâtre. Ainsi, parfois après une longue période de repos, un précipité visible à l'œil nu, tel que celui présenté sur la figure 13, apparait à la surface du bac de stockage.



**Figure 3.16 : Photographie du précipité formé en surface du bac de stockage d'eau**

Afin d'expliquer la disparition de soufre mise en évidence par les bilans matière gaz et liquide réalisés sur le soufre et présentés dans le tableau 3.9 et le tableau 3.10, une analyse des formes ioniques présentes dans l'eau a été conduite afin d'identifier les formes ioniques dissoutes susceptibles de précipiter avec le  $H_2S$ .

Pour cela, trois types d'eaux ont été analysés par chromatographie ionique, l'eau ultra pure utilisée dans les expériences de Henry avec le SATUROMETRIX, l'eau du réseau présente sur le site de Vic-Fezensac et l'eau issue du procédé obtenue après une certaine durée de fonctionnement de l'EPUROGAS.

La nature des ions détectés pour ces trois types d'eaux ainsi que leurs concentrations massiques sont reportées dans le tableau 3.11.

Dionex mg/L	Na <sup>+</sup>	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P-PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Eau « ultra-pure »	6,05	0,03	3,37	4,30	52,40	3,55	0,00	0,00	<b>8,67</b>	0,30
Eau du réseau	11,09	<b>0,02</b>	0,73	25,35	<b>119,70</b>	23,32	0,03	12,58	<b>28,27</b>	0,07
Eau du procédé	10,32	<b>30,54</b>	1,11	23,54	<b>117,25</b>	23,98	0,68	2,19	<b>48,97</b>	0,18

Tableau 3.11 : Résultat d'analyse de trois types d'eau (ultra pure, robinet, procédé) réalisées par chromatographie ionique

Tout d'abord il convient de préciser au vu des résultats présentés dans le tableau 3.11 que l'eau dite « ultra pure » comporte certains composés qui n'ont pas été captés lors de son traitement ou bien que l'eau utilisée dans ces travaux en tant qu'eau ultra pure n'était pas réellement purifiée de tous ions.

Plusieurs constats faits sur l'eau utilisée comme solvant dans la colonne d'absorption en provenance du réseau d'eau potable de Vic-Fezensac, sont importants. Sa dureté est élevée car sa concentration en ions calcium et magnésium est élevée. La dureté de cette eau équivaut à 404,9 (mg/L) de CaCO<sub>3</sub> ce qui est une valeur élevée. Cette eau présente un fort pouvoir tampon. On constate une concentration de nitrates moyenne acceptable pour une eau potable (lié éventuellement à l'activité agricole). De plus la quantité initiale de sulfates de 28,27 mg/L est tout à fait normale.

Le calcul de l'indice  $I$  utilisé dans la loi de Debye-Hückel nous donne  $I=7,7.10^{-3}$  mol/L ce qui indique que les constantes d'activité des ions solvatés peuvent être considérées égales à 1.

Les résultats sur l'eau du procédé amènent quelques informations supplémentaires sur l'opération du procédé de lavage EPUROGAS. L'augmentation des ions ammoniums (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) provient certainement de la solvatation et de l'accumulation dans l'eau de l'ammoniac présent en faible quantité dans le biogaz. Nous constatons aussi une augmentation des ions sulfates ce qui est un argument en faveur de l'accumulation des sulfures d'hydrogènes après une réaction d'oxydation. On peut alors supposer que la formation d'un précipité blanchâtre est liée à la production de gypse CaSO<sub>4</sub>.

Les réactions d'oxydation du soufre dans l'eau peuvent avoir lieu durant la phase de stockage de l'eau après régénération du solvant puisqu'un bac intermédiaire permettant l'adduction d'eau froide a été ajouté entre le dégazage et la pompe. Ce bac ainsi que le groupe froid produisant de l'eau à 10°C ne sont pas hermétiquement fermés et peuvent par conséquent mettre en contact l'eau et les sulfures dissous avec de l'air. La réaction du sulfure de dihydrogène dissous constatée précédemment est donc explicable par la précipitation du soufre sous forme de gypse ou par transfert vers l'air ambiant au niveau des bacs de stockage.

Pour le développement du procédé EPUROGAS à échelle industrielle, il faut donc retenir qu'il permet d'absorber efficacement le  $H_2S$ , protégeant ainsi les installations de valorisation du biogaz épuré qui peuvent se trouver en aval (co-générateurs, PSA, réseaux de gaz, moteurs), il faut aussi retenir qu'il est possible de favoriser la précipitation du soufre dissous dans l'eau de lavage par ajout d'ions calcium, sous forme de chaux par exemple.

### 3.2.5. Etude de l'entraînement de bulles dans le pied d'eau

Un des dysfonctionnement majeurs mis en évidence lors de la campagne de mesure de 2011-2012 (Benizri, 2012) fut l'entraînement d'une quantité importante de méthane par l'eau, bien supérieure à la quantité de méthane qu'un équilibre de Henry aurait pu engendrer. La question de l'hydrodynamique avait alors été soulevée et les résultats de la partie suivante viennent confirmer les hypothèses alors émises.

#### 3.2.5.1. Modélisation des écoulements dans le pied d'eau

La prise en compte d'une vitesse homogène d'écoulement de l'eau dans l'ensemble du réservoir nous a permis de faire les premières approximations théoriques présentées en annexe A5. L'amélioration de la disposition des sorties de liquide permet d'améliorer l'hydrodynamique dans le réservoir. Enfin, l'intégration de chicanes et le déport de la sortie permet de casser le vortex créé par une sortie unique et centrale du liquide. Un plan général de ce pied de colonne est proposé en annexe A6.

Les simulations numériques proposées à l'aide du logiciel COMSOL, ont pour objectif de donner les vitesses locales du liquide dans le pied d'eau, et d'apprécier à différentes hauteurs prises depuis le fond, leur intensité ainsi que leur direction.

Une simulation numérique a été réalisée pour un pied d'eau élargi à 0,5 m de diamètre, de 1 m de hauteur avec une ou cinq sorties de liquide comme présenté sur les modèles de la figure 3.17.

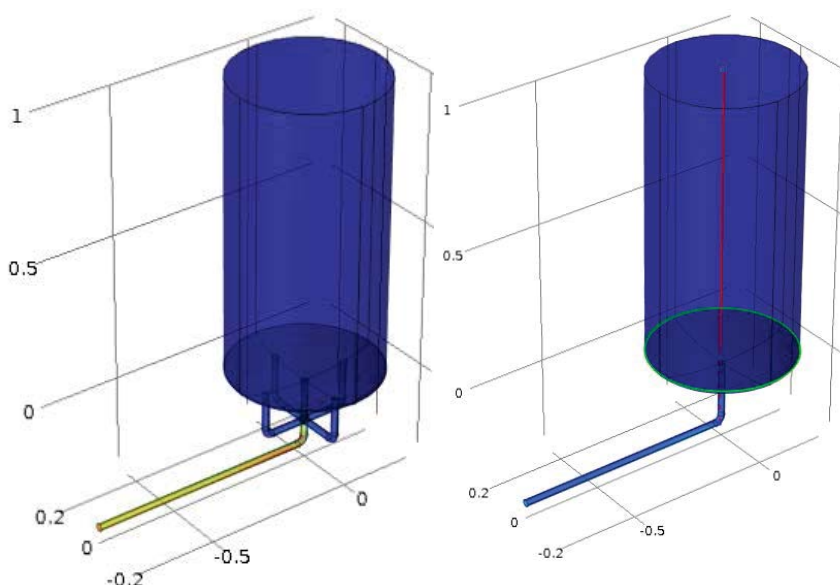


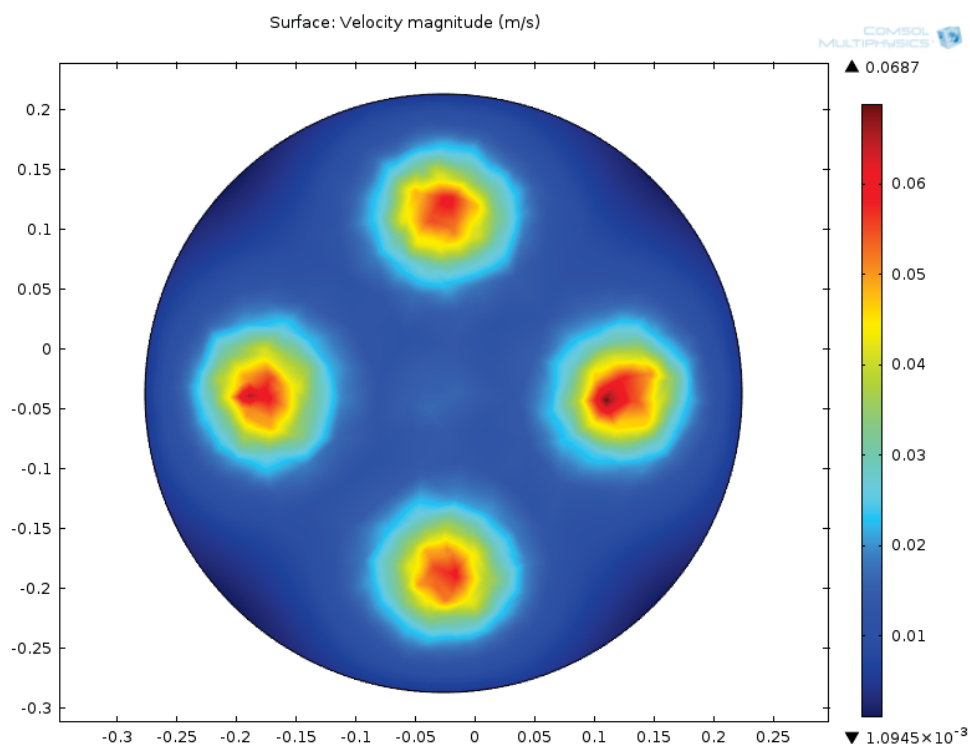
Figure 3.17 : Schéma du pied de colonne d'eau modélisé par le logiciel COMSOL à 5 ou 1 sorties (échelle : mètre)

La simulation a porté sur la vitesse descendante du liquide observée localement sur un maillage. Ce champ de vitesse a été représenté sur une coupe horizontale à différentes hauteurs dans le pied d'eau (5 cm et 0,45 m du fond). Ces deux coupes sont reportées sur la figure 3.18 et sur la figure 3.19.

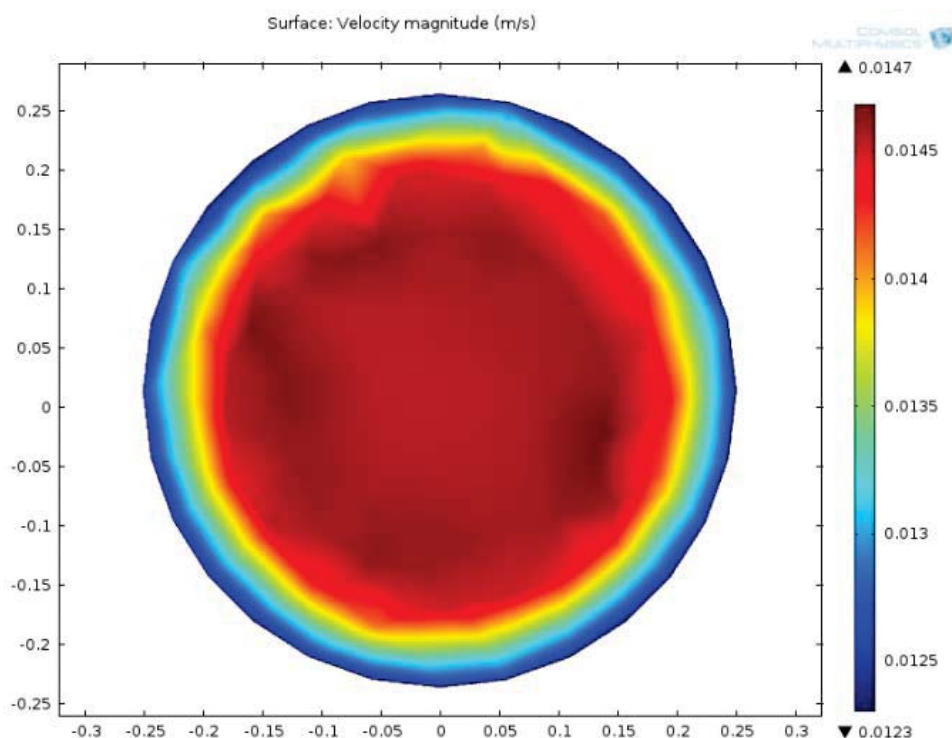
- Pied d'eau élargi à 0,5 m.

La figure 3.18 permet de constater qu'à proximité des sorties de liquide (0,05 m au-dessus du fond), le champ de vitesse est influencé et réparti selon les quatre sorties périphériques qui sont légèrement plus hautes que la sortie centrale à cause du fond bombé.

A 50 cm de hauteur au-dessus de la sortie, la lecture qualitative du champ de vitesse liquide reporté sur la figure 3.19 indique que le flux est bien réparti et ne dépend apparemment plus des cinq sorties ; il est surtout influencé par les parois qui freinent légèrement son écoulement. . La vitesse du liquide, dans le cas particulier du pied élargi à 0,5 m, est donc uniquement accélérée à l'approche des sorties d'eau en pied de colonne (figure 3.18).



**Figure 3.18 : Champ de vitesse simulé pour un pied d'eau de 0,5 m de diamètre; effet des sorties de liquide sur le champ de vitesse (m/s) obtenu à 5 cm au-dessus des sorties**



**Figure 3.19 : Champ de vitesse simulé (m/s) à 50 cm du fond dans un pied d'eau de 0,50 m de diamètre**

La forme en croix du champ de vitesse reporté sur la figure 3.18 laisse supposer une répartition plus homogène du flux de liquide et ce grâce aux 5 sorties. Pour un débit de liquide élevé et égal à  $10 \text{ m}^3/\text{h}$ , la plus grande vitesse atteinte est égale à  $0,0147 \text{ m/s}$ .

- Influence de la position des sorties

Sur la figure 3.20 et la figure 3.21 sont reportés les champs de vitesse de liquide simulés à une hauteur de  $0,5 \text{ m}$ , pour des conditions de débit identiques, pour cinq sorties et pour une seule sortie. Ces simulations indiquent que l'homogénéité des vitesses est meilleure dans le cas d'un pied de colonne présentant 5 sorties (figure 3.20) plutôt qu'une (figure 3.21), ce qui implique que le flux maximal atteint est aussi plus faible, de  $0,0147 \text{ m/s}$  dans le cas de 5 sorties contre  $0,0165 \text{ m/s}$  avec une seule sortie.

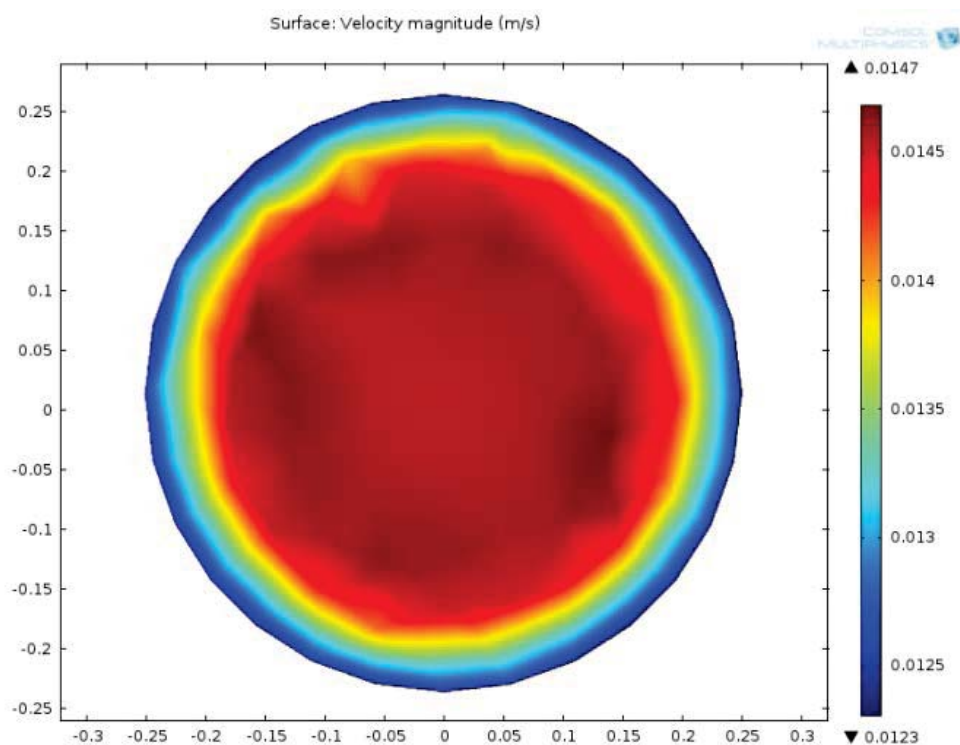


Figure 3.20 : Champ de vitesse simulé (m/s) à 50 cm du fond avec cinq sorties

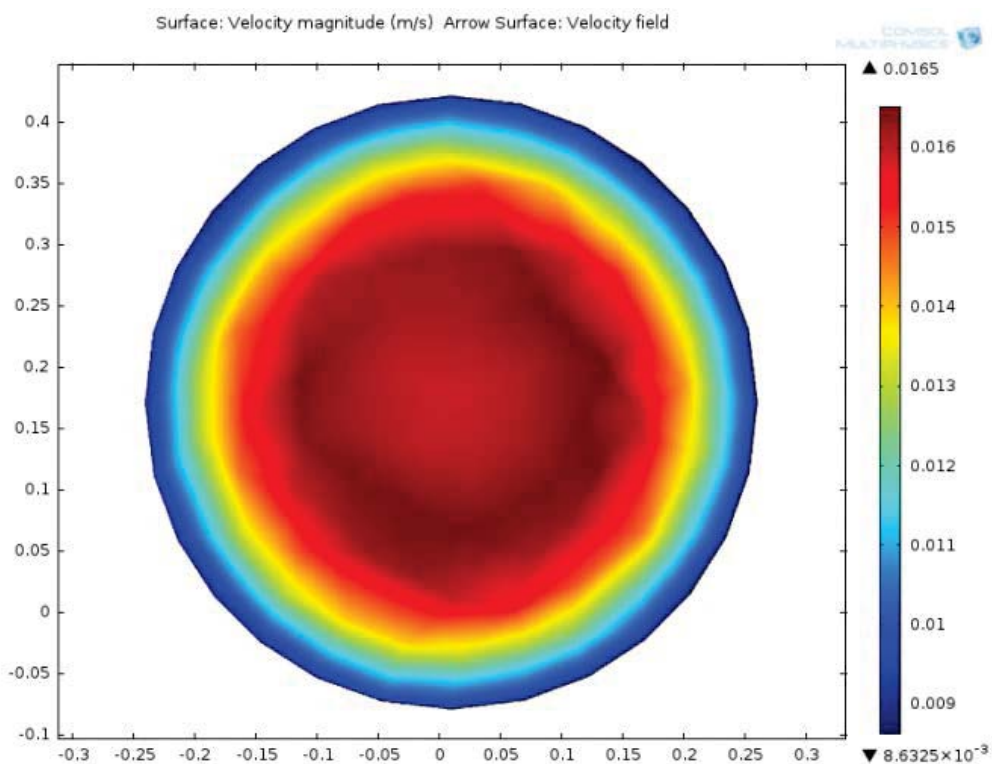


Figure 3.21 : Champ de vitesse simulé (m/s) à 50 cm du fond avec une sortie

Dans le tableau 13 sont reportées les valeurs de vitesse maximale calculées par la simulation dans le cas du pied d'eau initial ( $D_c=0,3$  m), dans le cas du pied d'eau élargi ( $D_c=0,5$  m) pour

une ou cinq sorties de liquide et enfin pour un pied d'eau de 1 m de diamètre. Le diamètre équivalent des bulles qui seraient entraînées pour ces conditions hydrauliques est aussi présenté ; il est calculé en utilisant l'équation de Schiller & Naumann (1933) ou de Stokes, à partir d'un bilan des forces exercées sur la bulle, le flux d'eau descendant étant opposé à son ascension par l'équilibre des forces entre la trainée et la gravité (*cf.* annexe A5).

<b>Diamètre (cm)</b>	<b>50 (réalisable)</b>		<b>30</b>	<b>100</b>
<b>Nombre de sorties de liquide</b>	1	5	1	5
<b>Vitesse maximale</b>	0,0165 m/s	0,0147 m/s	0,066 m/s	0,0036 m/s
<b>Diamètre des bulles entraînées ; formule utilisées</b>	203 $\mu\text{m}$ ; Schiller & Naumann (1933)	188 $\mu\text{m}$ ; Schiller & Naumann (1933)	592 $\mu\text{m}$ ; Schiller & Naumann (1933)	93,2 $\mu\text{m}$ ; Stokes

Tableau 3.12 : Diamètres de pied de colonne et diamètres maximaux de bulles entraînées

Les valeurs de diamètre de bulles entraînées dans le cas du pied de colonne initial sont égales à 592  $\mu\text{m}$ , elles sont bien supérieures à celles de diamètre égal à 188  $\mu\text{m}$  qui sont entraînées après élargissement du pied de colonne d'eau à 0,5 m et mise en place de cinq sorties de liquide.

En conclusion, privilégier une colonne avec un plus large diamètre de pied d'eau contribue à réduire les vitesses d'écoulement du liquide dans le pied d'eau, limiter l'entraînement des bulles de méthane et favoriser les rendements de récupération du méthane.

Enfin, un système de piquage latéral sur le pied d'eau pour les sorties de liquide permettrait de simplifier la construction en chaudronnerie tout en évitant la formation d'un vortex. Les plans finaux sont introduits en annexe A6.

#### 3.2.5.2. Détermination par ombroscopie de la réduction de l'entraînement de bulles de biogaz

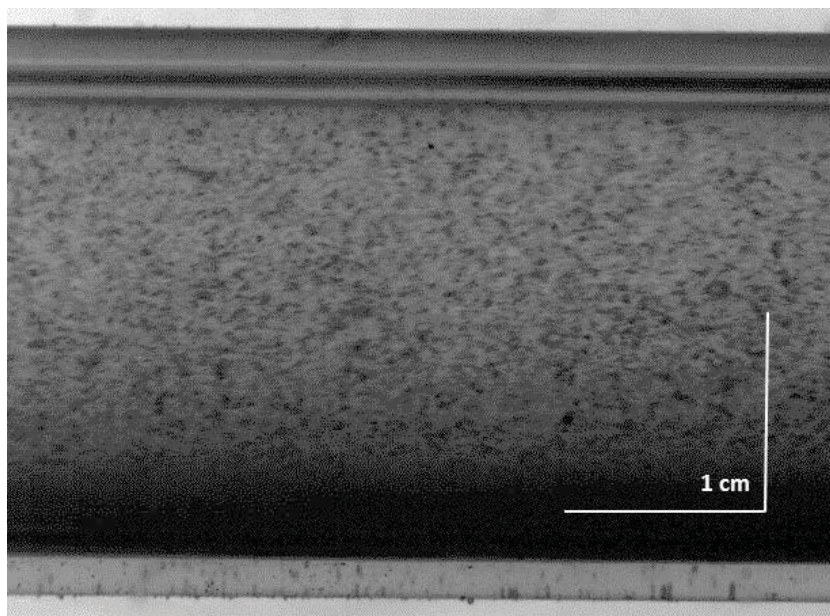
Les propositions faites sur le brevet WO2015135921 (A1) et simulées sur COMSOL ont été mise en œuvre sur le pilote EPUROGAS. La détection de la présence de bulles en sortie de liquide a permis de confirmer l'approche développée pour limiter la perte de biogaz par entraînement hydrodynamique.

##### 3.2.5.2.i. Validation du réglage de la prise d'image

La série de photo illustrée en figure 3.22 a été réalisée par ombroscopie à une fréquence d'acquisition d'images de 3000 images/s et un temps d'obturation de 1/2000 s pour obtenir des images de l'écoulement malgré une vitesse de liquide élevée de 7,2 m/s (10 m<sup>3</sup>/h).



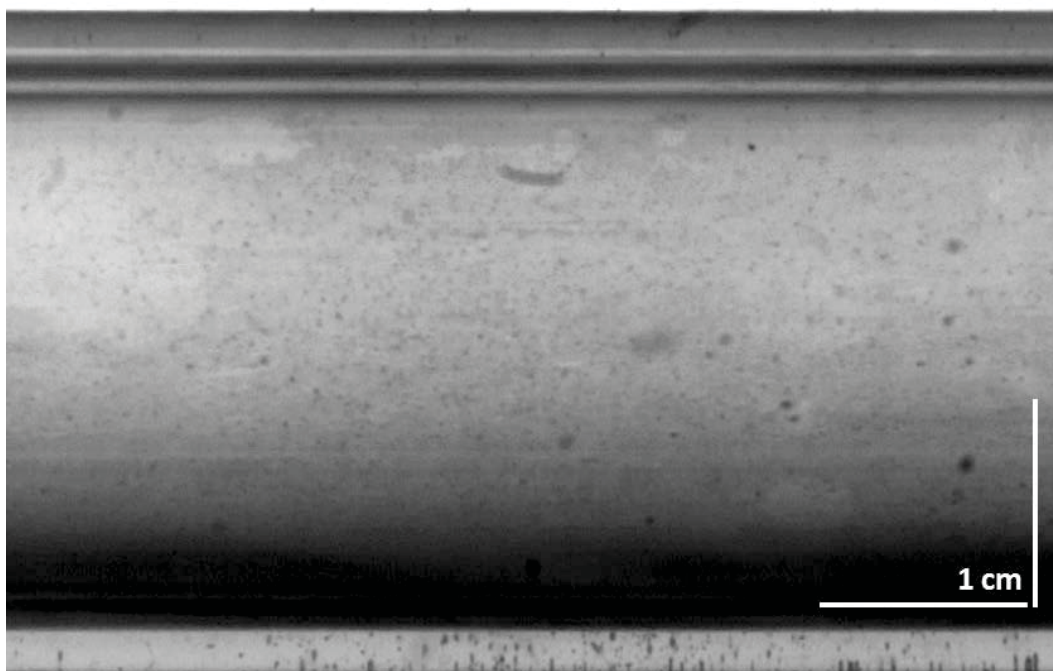
La figure 3.22, prise lors d'un dégazage volontaire (baisse rapide de pression et remise en écoulement) atteste que le réglage de netteté permet de voir un écoulement en présence de gaz et de distinguer des bulles, malgré la faible luminosité des prises de vues.



**Figure 3.22 : Image prise par caméra rapide. Visualisation d'un écoulement à bulles dans les conditions de lumière de l'expérience**

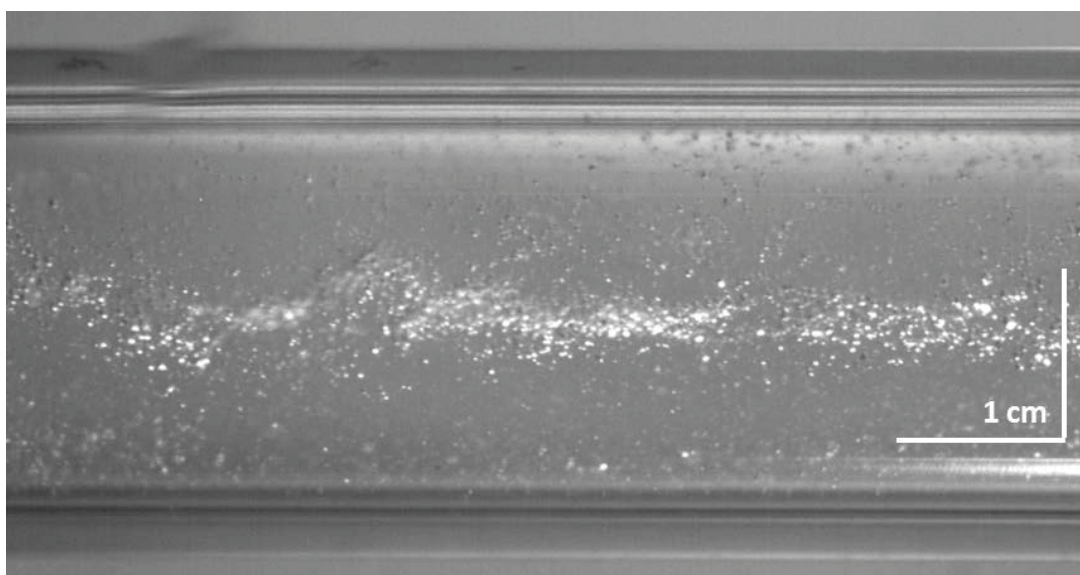
*3.2.5.2.ii. Entraînements de bulles de gaz à 10 m<sup>3</sup>/h de débit de liquide et à la pression de 7 bars.*

La figure 3.23 représente une photographie de l'écoulement de l'eau prise dans le cas d'un pied d'eau élargi de diamètre 0,5 m. Le procédé est alors en fonctionnement nominal, c'est-à-dire à une pression de 7 bars et à un débit de liquide avoisinant les 10 m<sup>3</sup>/h. Il nous est possible d'attester de l'absence de bulles décelables dans le champ de vision de la caméra.



**Figure 3.23 : Image prise par caméra rapide. Visualisation de l'absence de bulle en régime nominal pour un diamètre élargi du pied d'eau égal à 0,5 m.**

En comparaison, la photographie reportée sur la figure 3.24 a été prise avec l'ancien pied de colonne de diamètre égal à 0,3 m aux mêmes conditions d'écoulement pour une fréquence d'acquisition d'images de 1000 images/sec et un temps d'obturation de  $1/50000$  s :



**Figure 3.24 : Image prise par caméra rapide, avant modification du pied de colonne**

La présence importante de bulles constatée sur la figure 3.24 met en évidence l'incidence du diamètre du pied de colonne sur l'entraînement physique des bulles de gaz en sortie de colonne. Un pied de colonne élargi ainsi que la mise en place de plusieurs sorties de liquide

permet de supprimer l'entraînement physique des bulles dans le pied de colonne constaté sur la figure 20.

***Outre le fait que les photographies aient confirmé l'existence d'un entraînement de bulles par le liquide en sortie de pied d'eau grâce au protocole d'ombroscopie sur le prototype 0, cette étude nous a permis d'assurer que la démarche, revendiquée dans le brevet WO2015135921 (A1) (Hébrard et al., 2014), était efficace après avoir été appliquée au prototype A. En effet, de réelles améliorations sur la présence (visible sur les photographies) et la taille des bulles entraînées (réduite de 0,5 mm à 0,1 mm d'après les calculs) ont été constatées expérimentalement et théoriquement.***

### 3.2.6. Etude du matériel de dispersion de la phase liquide

Le taux de mouillage du garnissage est un facteur important dans l'opération unitaire d'absorption. Une surface de garnissage non mouillée diminue en effet l'aire de contact et réduit les performances de l'épurateur. Une mauvaise distribution du liquide peut représenter des causes d'un mouillage incomplet du garnissage en tête de colonne. Enfin, l'aire de contact gaz/liquide étant apportée par le garnissage, une étude sur les deux garnissages présentés au chapitre 2 permettra de choisir un compromis technologique. A priori, le couple d'une aspersion par buse de pulvérisation et d'un garnissage RSR® est le plus efficace mais une pulvérisation associée au garnissage grillage pourrait aussi être une solution performante.

#### 3.2.6.1. Comparaison du garnissage RSR® et d'un grillage enroulé performant

Dans un premier temps nous avons testé le fonctionnement du pilote avec l'aspersion et un grillage en remplacement du garnissage en vrac RSR®. Par la suite, l'aspersion a été remplacé par deux buses de pulvérisation. Sur la figure 3.25, sont reportés les débits de biogaz traités, la température ainsi que les efficacités obtenus avec les deux types de garnissage.

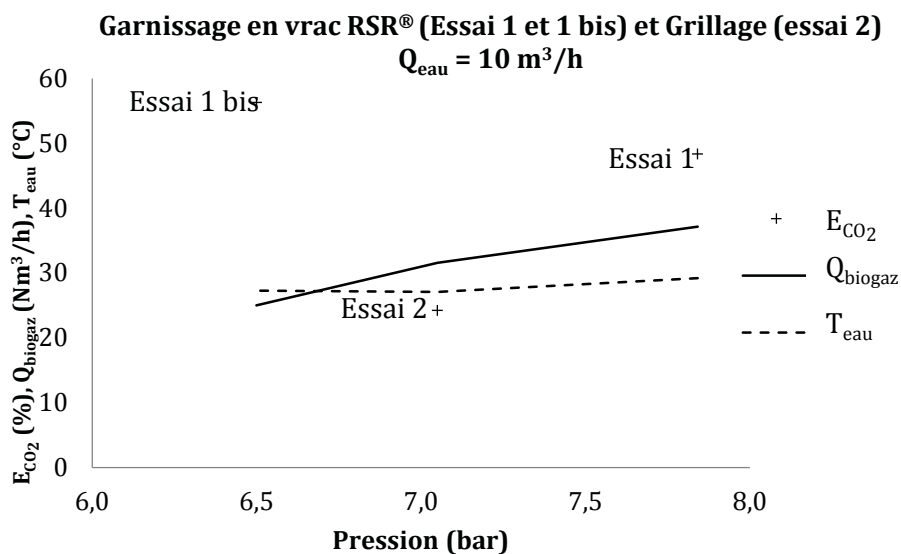


Figure 3.25 : Comparatif des performances des garnissages mis en œuvre

D'après la figure 3.25, la pression augmente entre les essais 1 bis et 1 réalisés avec le garnissage vrac de type RSR®. Puisque ni le garnissage ni la température n'ont changé entre ces deux points expérimentaux et que l'incertitude sur l'efficacité est de 3%, la baisse d'efficacité de 8% est donc liée à l'augmentation du débit de gaz. La pression et le débit augmentent aussi entre l'essai 2 réalisé avec le grillage et l'essai 1 réalisé avec le garnissage vrac de type RSR®. On devrait donc s'attendre à observer la même tendance que celle

constatée entre les essais 1 et 1 bis si les performances des deux types de garnissage étaient similaires. Or, l'efficacité constatée à l'essai 2 avec grillage est inférieure de moitié à celle de l'essai 1 bis avec garnissage vrac, ce qui ne peut être dû qu'au type de garnissage.

On conclue donc que l'efficacité du garnissage RSR®, due à sa grande surface de contact, est bien meilleure que celle du grillage enroulé performant.

### 3.2.6.2. Comparaison de l'aspersion et de la pulvérisation avec le garnissage en vrac RSR®

Le test de la figure 3.4 montrait en première approche que le type d'aspersion (buse ou asperseur) est un paramètre n'ayant pas d'influence apparente sur l'efficacité car on ne distingue pas deux groupes. Une régression sur les points expérimentaux de 2014 a été réalisée pour vérifier de manière plus poussée si l'efficacité varie selon le type d'asperseur.

lm(formula = $E_{CO_2} \sim Asp + Q_{biogaz} + P_{tot} + Q_{eau} + T_{eau}$ , data = exper)					
Residuals:					
Min	1Q	Median	3Q	Max	
-2.6952		-0.9316	-0.2306	0.8125	2.8526
Coefficients:					
	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )	
Ordonnée à l'origine	22.87968	7.01563	3.261	0.00758 **	
AspB	0.31557	1.04038	0.303	0.76730	
$Q_{biogaz}$	-0.52686	0.14879	-3.541	0.00462 **	
$P_{tot}$	5.81239	0.52832	11.002	2.83e-07 ***	
$Q_{eau}$	1.06066	0.24780	4.280	0.00130 **	
$T_{eau}$	-0.06097	0.14350	-0.425	0.67931	
---					
Signification du code : 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1					
Residual standard error: 1.782 on 11 degrees of freedom					
$R^2$ multiple: 0.9596, Adjusted R-squared: 0.9413					
F-statistic: 52.3 on 5 and 11 DF, p-value: 2.693e-07					

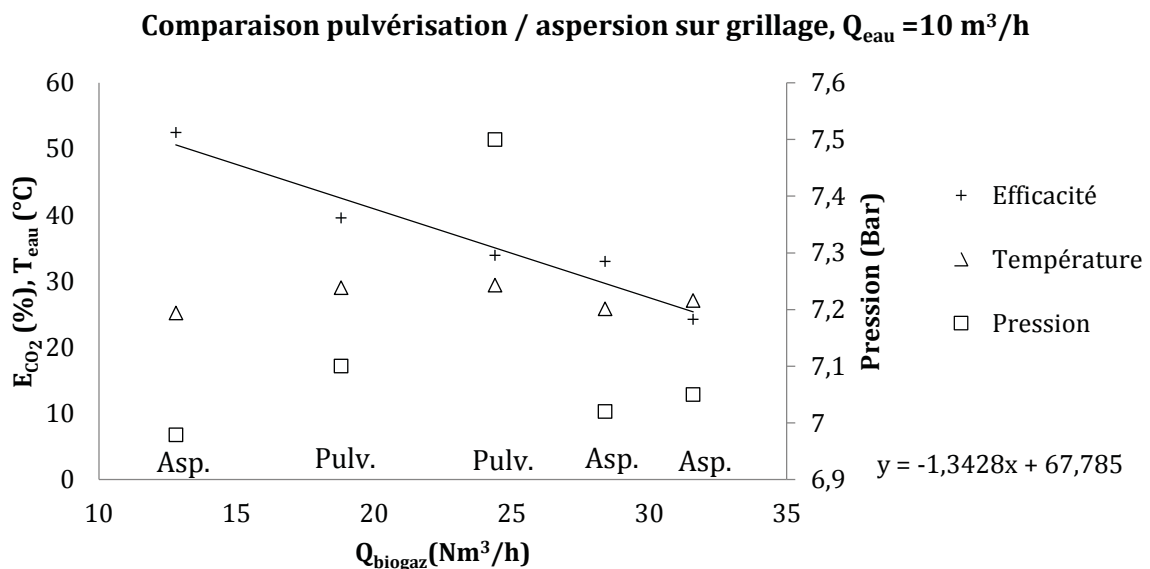
Figure 3.26: Régression linéaire sur les points 2014 en tenant compte du type d'asperseur

Dans le résumé de la régression linéaire de la figure 3.26 le coefficient  $Pr(<|t|)=0.76$  pour l'asperseur indique qu'il n'y a pas d'importance à garder cette variable « type d'asperseur » pour expliquer l'efficacité.

Ces résultats n'indiquent donc aucune amélioration concrète de l'efficacité par utilisation des buses de pulvérisation.

### 3.2.6.3. Comparaison de l'aspersion et de la pulvérisation avec le grillage enroulé performant

Un essai a déjà été réalisé auparavant permettant de comparer les deux types de pulvérisations avec le garnissage vrac RSR®. Afin de compléter cette étude, il était nécessaire de réaliser de nouvelles expériences avec le grillage enroulé, qui de par sa géométrie permet le maintien d'un fort taux de dispersion de gouttes dans le gaz (ou de fines bulles de gaz dans une colonne à bulles (Bhatia *et al.*, 2004)). Ce garnissage est donc plus adapté à une alimentation liquide sous forme de pulvérisation de gouttelettes. Sur la figure 23 sont reportées les valeurs d'efficacité d'absorption de CO<sub>2</sub> obtenues pour le type de garnissage grillage, en fonction du débit de biogaz, pour le système de pulvérisation et pour le système de dispersion du liquide. Les valeurs de température et de pression sont aussi précisées pour chaque expérience.



**Figure 3.27 : Comparatif des types d'aspersion sur le grillage enroulé performant**

La figure 3.25 présente l'évolution de l'efficacité en fonction du débit de gaz à pression, température, et débit d'eau constants. Deux types d'aspersion ont été utilisés. Il a été démontré au 3.2.2.2 qu'une augmentation du débit de gaz provoquait une diminution linéaire de l'efficacité, pour un aspersion. En reportant trois points avec l'aspersion (AS), il est possible de tracer la régression linéaire décrivant la variation d'efficacité entre ces points. Deux points expérimentaux supplémentaires obtenus avec la pulvérisation sont placés. Ceux-ci étant bien intégrés à la régression, le type d'alimentation du liquide n'a apparemment pas d'importance dans cette disposition.

***Il nous faudra retenir de ces expérimentations que le facteur de performance d'épuration est lié majoritairement à la qualité du garnissage. Le RSR® est donc à privilégier dans ce cas-là. En sus, une surpression à la pompe induite par la perte de charge d'un pulvérisateur provoquerait une perte d'énergie inutile.***

### ***3.2.7. Caractérisation de l'écart à l'équilibre grâce aux pseudos-constantes de Henry***

La colonne met en œuvre des flux de gaz et de liquide qui circulent à contre-courant. L'objectif d'un tel procédé d'absorption physique est d'utiliser la différence de dissolution de deux gaz dans un solvant pour les séparer. Cette dissolution provient de l'équilibre des fugacités entre le composé en phase gaz et dans l'eau. Dans les conditions d'opération de l'EPUROGAS, cet équilibre est décrit par la loi de Henry. Plus une constante de Henry est élevée, moins le gaz est sujet à une dissolution dans l'eau. Cette constante est définie comme le rapport entre la pression partielle en phase gaz d'un composé et le titre molaire de ce même composé en phase liquide, à l'équilibre. Il est possible d'extrapoler cette définition et de proposer qu'il existe pour tout contact gaz/liquide, même s'il n'est pas thermodynamiquement à l'équilibre, une pseudo-constante de Henry correspondant au rapport entre la pression partielle du gaz et le titre molaire de ce même composé dans la phase qu'il côtoie.

Les pseudos-constantes de Henry se calculent donc comme la constante de Henry, mais sont déduites des pseudos-équilibres réalisées à l'échelle du prototype de lavage du biogaz sous pression EPUROGAS. Celles-ci permettent de positionner l'état de saturation du liquide vis-à-vis des deux molécules CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> présentes en phase gaz. Elles ont été calculées à l'aide de l'Équation 3.6 à partir de la loi de Henry à la position Z où la pression partielle du gaz *i* est mesurée maximale et en considérant connaître, par bilan matière entrée-sortie sur la phase gaz, les fractions molaires du liquide en sortie.

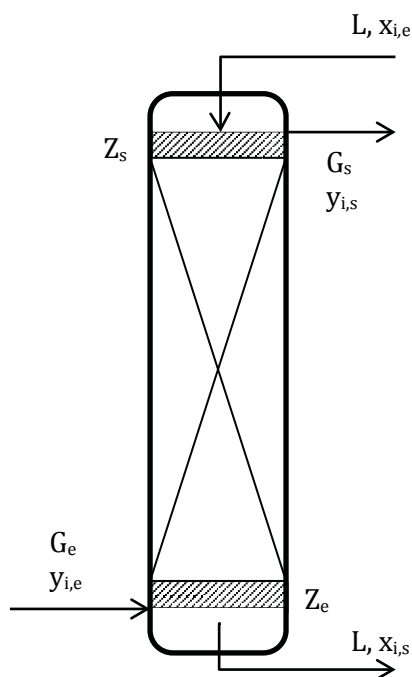


Figure 3.28 : Représentation des hauteurs  $Z_e$  et  $Z_s$  où les calculs de pseudo-équilibres sont réalisés

$$H_{i,pseudo} = \frac{P_z \cdot y_{i,max,z}}{x_{i,s}}$$

Équation 3.6

Normalement, le recours au calcul des constantes de Henry est réalisé en considérant que le  $\text{CO}_2$  atteint sa saturation totale dans l'eau, c'est-à-dire à son équilibre. Le tableau 3.13 issu de la partie 3.1.3, rappelle les valeurs des constantes de Henry qui ont été déterminées à l'équilibre grâce au SATUROMETRIX pour l'eau du procédé en mode de recyclage du solvant. Le rapport des constantes de Henry  $H_{\text{CH}_4}/H_{\text{CO}_2}$  est égal à 24. Une constante de Henry élevée traduit une faible capacité de dissolution du composé dans l'eau.

Paramètre	$H_i$ : SATUROMETRIX	Unité
$\text{CO}_2$	250	MPa
$\text{CH}_4$	6000	MPa

Tableau 3.13 : Valeurs des constantes de Henry obtenues avec le SATUROMETRIX

Il est possible de définir des pseudos-constantes de Henry en considérant pour chaque molécule le point  $Z_i$  de la colonne où les conditions sont les plus favorables à une importante dissolution en phase liquide. Ainsi pour le  $\text{CH}_4$ , un pseudo-équilibre est considéré à la hauteur  $Z_s$  où la pression partielle de méthane élevée dans le biogaz épuré s'équilibre avec l'eau à la hauteur  $Z_e$  qui est à une concentration  $x_e$  calculée par bilan matière.



Pour le CO<sub>2</sub>, un pseudo-équilibre sera considéré entre la concentration entrante de CO<sub>2</sub> dans le biogaz brut et le liquide sortant chargé en gaz dissous car le potentiel d'échange y est plus grand (cf. partie 1.3.3 du chapitre 1). Le calcul de  $x_s$  pour ce pseudo-équilibre est réalisé par bilan matière sur la phase gaz. Les pseudos-constantes calculées sur ces hypothèses sont présentées dans le tableau 3.14 et le tableau 3.15.

Pour réaliser ces calculs, il a été considéré en moyenne que la perte de charge est de 1 bar entre l'entrée et la sortie de la colonne. Ces résultats sont obtenus en considérant un débit de liquide de 10 m<sup>3</sup>/h pour le tableau 3.14 et de 5 m<sup>3</sup>/h pour le tableau 3.15. La moyenne et l'écart type présentés ont été calculés sur les résultats de 10 manipulations réalisées en 2014 pour des débits de gaz entre 14 et 24 Nm<sup>3</sup>/h et à des pressions d'entrée variant entre 6 et 9 bars.

Pseudo-constante de Henry	Résultats	Ecart type	Unité
CO <sub>2</sub>	896	216	MPa
CH <sub>4</sub>	2684	568	MPa

**Tableau 3.14 : Valeurs expérimentales de la pseudo-constante de Henry aux points où la pression partielle de chaque gaz est la plus élevée (tête de colonne pour le CH<sub>4</sub>, pied de colonne pour le CO<sub>2</sub>) et pour un débit liquide de 10 m<sup>3</sup>/h**

Pseudo-constante de Henry	Résultats	Ecart type	Unité
CO <sub>2</sub>	606	165	MPa
CH <sub>4</sub>	2830	497	MPa

**Tableau 3.15 : Valeurs expérimentales de la pseudo-constante de Henry aux points où la pression partielle de chaque gaz est la plus élevée (tête de colonne pour le CH<sub>4</sub>, pied de colonne pour le CO<sub>2</sub>) et pour un débit liquide de 5 m<sup>3</sup>/h**

Les résultats présentés tableau 3.15 et le tableau 3.14 nous indiquent que les valeurs de la pseudo-constante de Henry, pour ces couples de pression partielles et de concentration en phase liquide, sont éloignées des valeurs de référence. Ces pseudos-constantes traduisent un écart de dissolution entre l'observation et l'idéalité par une comparaison aux valeurs du SATUROMETRIX reportées dans le tableau 3.13. Le ratio des pseudos-constantes est de 5, Le SATUROMETRIX prévoit un ratio des constantes de Henry environ égal à 24.

En résumé, ces pseudos constantes de Henry calculées en tête de colonne pour le CH<sub>4</sub> et pied de colonne pour le CO<sub>2</sub> nous révèlent que :

- Dans le cas du CO<sub>2</sub>, la plus petite pseudo-constante de Henry calculée est égale à 606, elle est plus grande que celle du SATUROMETRIX égale à 250 (tableau 3.13). Cela signifie que théoriquement, on peut encore dissoudre du CO<sub>2</sub>. Il est aussi probable que l'eau contenait initialement du CO<sub>2</sub> à une teneur élevée (75 mol/m<sup>3</sup>). Le

phénomène réel est une combinaison de ces deux hypothèses réalistes car en pratique l'absorption se fait hors équilibre et le solvant est recyclé avec un taux de recyclage inférieur à 100%. L'annexe A4 donne une référence de calcul de l'efficacité de la désorption à 90%.

- Dans le cas du  $\text{CH}_4$ , la plus grande pseudo-constante de Henry calculée est égale à 2830. Elle est plus faible que celle de la littérature donnée à la partie 1.5.3 du chapitre 1 (3580) et que celle obtenue par le SATUROMETRIX (6000). Cela signifie qu'en pratique il y a une plus grande concentration de méthane dissous dans l'eau que ne le prévoyait l'équilibre de fugacité entre les phases gaz/liquide impliquant la constante de Henry. Ce phénomène est encore à étudier. Il apparaît que le méthane reste dissous alors qu'il est dans des conditions propices de désorption en pied de colonne. Nous proposons deux hypothèses potentielles. Une fraction non négligeable de gaz est toujours entraînée par la phase liquide sous forme de micro-bulles d'une taille de 0,15 mm acceptable même avec un pied élargi. Cela imposerait qu'une fraction du gaz sortirait par le liquide sans pour autant augmenter  $x_{\text{CH}_4\text{s}}$ . La seconde hypothèse serait de proposer que la diffusion du  $\text{CO}_2$  dans l'eau lors de son absorption et ascension dans la colonne « gênerait » la désorption du  $\text{CH}_4$  absorbé en tête de colonne malgré des conditions de désorption de plus en plus favorables avec la descente de l'eau. Ce phénomène formerait une « contre-diffusion » dans le film liquide.
- En comparant les deux tableaux, les constantes du tableau 3.15 se rapprochent des valeurs du SATUROMETRIX du tableau 3.13 par rapport au tableau 3.14. Ceci est dû au fait qu'en diminuant le débit de liquide de 10  $\text{m}^3/\text{h}$  à 5  $\text{m}^3/\text{h}$  on se rapproche d'un fonctionnement à l'équilibre. Toutefois, même à ces faibles débits, le recyclage du solvant ne permet pas d'extraire tous les gaz dissous donc la méthode précédente basée sur cette hypothèse  $x_e=0$  ne permet pas de retrouver la valeur de la constante.

***L'étude des pseudos-constantes a apporté des informations sur l'écart entre les concentrations à l'équilibre et aux conditions opératoires. Si la désorption du  $\text{CO}_2$  et du méthane dissous dans l'eau est considérée totale avant recyclage du solvant, il a été observé d'une part que le dioxyde de carbone n'atteint pas la saturation, et d'autre part que le méthane se dissout en des proportions plus grandes que prévues. Ces pseudos-constantes de Henry ne sont pas des valeurs de référence, car elles ne sont valides qu'à des conditions de fonctionnement. Pour utiliser une constante de Henry appropriée au procédé avec recyclage, il convient plutôt de se référer aux études du SATUROMETRIX en 3.1.4.***

### 3.2.8. Comparaison au modèle HUT/NUT amélioré et modélisations prospectives

Les résultats des campagnes de manipulation 2014 et 2015 servent de point de comparaison pour évaluer le modèle théorique HUT/NUT amélioré présenté dans la partie 2.3. Les hypothèses de départ de ce modèle sont :

- Le CO<sub>2</sub> subit une désorption partielle de l'eau avant le recyclage. Cette désorption permet d'atteindre l'équilibre gaz/liquide à la pression atmosphérique par utilisation du mélangeur statique.
- les paramètres de la dissolution du CO<sub>2</sub> (diffusion dans le gaz et dans l'eau, constantes de Henry) ne changent pas lorsque le CO<sub>2</sub> est en présence d'un second gaz (CH<sub>4</sub>) se dissolvant un peu.
- La constante de Henry utilisée provient des études du SATUROMETRIX sur l'eau issue du procédé.

La performance d'épuration de l'EPUROGAS avait été fixée dès le premier dimensionnement HUT/NUT classique pour atteindre une pureté de méthane en sortie fixée et égale à 97% à partir d'un biogaz composé de 57% de CH<sub>4</sub>, 41% de CO<sub>2</sub>, 0,2% d'H<sub>2</sub>S *i.e.* une efficacité d'absorption égale à 92,7% (Hébrard, 2011).

#### 3.2.8.1. Comparaison du modèle HUT/NUT amélioré aux données expérimentales

Un synoptique d'utilisation du modèle HUT/NUT amélioré présenté au chapitre 2 est donné en annexe A3. Ce modèle prend en compte le recyclage de l'eau et l'absorption de deux gaz. Il permet à un utilisateur d'obtenir une hauteur de colonne pour les paramètres opératoires choisis. Les paramètres d'entrées du modèle HUT/NUT amélioré sont rappelés dans le tableau 3.16 :

Paramètre	P <sub>abs</sub>	P <sub>des</sub>	T <sub>abs</sub>	T <sub>des</sub>	Q <sub>G</sub>	y <sub>CO<sub>2</sub>,e</sub>	y <sub>inert,e</sub>	Recyclage	y <sub>CH<sub>4</sub>,s</sub>
Unité	Pa	Pa	K	K	Nm <sup>3</sup> /h	Fraction mol	Fraction mol	0-1	Fraction mol

Tableau 3.16 : Paramètres d'entrée du modèle HUT/NUT amélioré

La difficulté de remonter aux résultats expérimentaux à partir du modèle provient du fait que le modèle HUT/NUT amélioré calcule une hauteur de colonne  $Z_c$  en considérant un objectif de pureté de méthane en sortie et un fonctionnement hydrodynamique optimisé. Pour pouvoir établir une comparaison modèle/expérience sur la base des efficacités, il faudra donc utiliser des mesures qui soient obtenues au point de fonctionnement hydrodynamique optimal. Le fonctionnement hydrodynamique retenu consiste à traiter un débit de 40 Nm<sup>3</sup>/h de biogaz brut.

Le tableau 3.6 reporte quelques mesures expérimentales qui correspondent exactement à ce régime optimal attendu : quatre d'entre elles (points 20, 23, 25 et 34) sont répertoriées ci-dessous dans le tableau 3.17. Dans un cas proche de la réalité, la pression de désorption est égale à la pression atmosphérique et la température de l'eau de désorption est égale à la température de l'eau d'absorption. De plus il faudra faire attention à la qualité initiale du biogaz (concentration en méthane, en inertes et en CO<sub>2</sub>) car ces paramètres influencent la valeur de l'efficacité d'absorption obtenue.

Paramètre	P <sub>abs</sub>	P <sub>des</sub>	T <sub>abs</sub>	T <sub>des</sub>	Q <sub>G</sub>	Q <sub>L</sub>	Y <sub>CO<sub>2</sub>,e</sub>	Y <sub>inert,e</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>,s</sub>	Y <sub>inert,s</sub>	E <sub>CO<sub>2</sub></sub>	R <sub>CH<sub>4</sub></sub>
Unité	bar	bar	K	K	Nm <sup>3</sup> /h	m <sup>3</sup> /h	% v/v	% v/v	% v/v	% v/v	%	%
Point A-34	8,243	1,013	298,5	298,5	40	9,677	41,6	3,6	73,8	2,6	43,4	91,5
Point B-23	8,676	1,013	290,4	290,4	40	9,450	38,6	6,2	73,2	7,3	49	89
Point C-20	8,500	1,013	289,5	289,5	39	9,361	37,7	10,6	69,8	11,9	51	93
Point D-25	7,903	1,013	291,6	291,6	39	9,927	41,3	3,2	73,4	5,6	49	91

Tableau 3.17 : Paramètres et résultats associés à différents points de fonctionnement de l'EPUROGAS

Afin d'étudier la méthode de dimensionnement proposée, il est possible d'utiliser les paramètres opératoires de manipulations. Ils permettent de réaliser des modélisations en analysant leur impact sur la hauteur de colonne calculée et les débits mis en jeu.

Pour réaliser le calcul, les valeurs de ces paramètres seront celles reportées dans le tableau 3.18 associées aux quatre conditions de fonctionnement de l'EPUROGAS, elles serviront d'initialisation pour le modèle décrit au chapitre 2.

Les valeurs calculées par le modèle HUT/NUT amélioré à partir de ces paramètres d'entrée et pour les quatre points de fonctionnement sont reportées dans le tableau 3.18 :

Paramètre	Z <sub>c</sub>	D <sub>c</sub>	Q <sub>L</sub>	E <sub>CO<sub>2</sub></sub>	R <sub>CH<sub>4</sub></sub>	E <sub>R</sub>	Y <sub>inert,s</sub>
Unité	m		m <sup>3</sup> /h	%	%	%	%
Point A	1,0332	0,33	10,858	44	90	46,6	2,9
Point B	1,0506	0,29	8,0384	43,3	91	46,6	4,9
Point C	1,0903	0,29	7,9581	42,5	91	44,4	8,5
Point D	0,98841	0,3	8,9411	41,7	91	46,1	2,5

Tableau 3.18 : Résultats de la modélisation HUT/NUT améliorée

Pour tenter de justifier l'approche de dimensionnement, il est possible d'analyser les paramètres  $E_{CO_2}$ ,  $R_{CH_4}$  et l'efficacité de recyclage  $E_R$ .

Il est intéressant de se pencher sur la valeur de l'efficacité de recyclage  $E_R$  définie dans la partie 2.3.1 du chapitre 2. Cette valeur propose une mesure du potentiel d'échange de CO<sub>2</sub> entre le gaz et l'eau en sortie de colonne, qualifiant la régénération de l'eau vis-à-vis de la fraction molaire du gaz sortant  $y_{CO_2,s}$ . D'après les calculs réalisés grâce au modèle HUT/NUT amélioré, l'eau a un pouvoir d'absorption après recyclage qui correspond à un  $y^*$  de 44%

inférieur à l'objectif désiré d'absorption,  $y_{CO_2,s}$ . Le potentiel d'échange sur le  $CO_2$  est donc important en tête de colonne.

Les efficacités d'absorption  $E_{CO_2}$ , pour un même objectif  $y_{CH_4,s}$ , sont assez proches entre l'expérience et la modélisation. Une comparaison entre ces paramètres est donnée dans le tableau 3.19. Par exemple, la valeur d'efficacité d'absorption du  $CO_2$  obtenue pour le point de fonctionnement A est prédite par le modèle à 44 % alors qu'elle est expérimentalement égale à 43 +/- 3 %.

Paramètre	Expérience			Modèle HUT/NUT amélioré		
	$E_{CO_2}$	$R_{CH_4}$	$y_{inert,s}$ % v/v	$E_{CO_2}$	$R_{CH_4}$	$y_{inert,s}$ % v/v
<b>Point A</b>	43,4	91,5	2,6	44	90	2,9
<b>Point B</b>	49	89	7,3	43,3	91	4,9
<b>Point C</b>	51	93	11,9	42,5	91	8,5
<b>Point D</b>	49	91	5,6	41,7	91	2,5

**Tableau 3.19 : Comparaison de la modélisation HUT/NUT améliorée aux valeurs expérimentales**

En revanche, le modèle surestime légèrement la concentration  $y_{CO_2,s}$  pour les points B, C et D. Ceci peut s'expliquer par la variation des concentrations en inertes le long de la colonne. Une hypothèse, nécessaire pour l'application du modèle et présentée au chapitre 2, consiste à considérer que 50% du flux inerte est absorbé. Cette hypothèse peut être mise en défaut.

Par exemple, le point C du tableau 18 montre que la fraction molaire d'inertes augmente de 10,6% à 11,9% entre le flux de biogaz entrant et le flux de bio-méthane en sortie. Dans le modèle qui considère que 50% du flux des inertes est absorbé, cette même fraction diminue de 10,6% à 8,5%. Puisque cette fraction molaire d'inertes en sortie est différente pour un même  $y_{CH_4,s}$ ,  $y_{CO_2,s}$  diffèrera selon l'équation 3.7.

$$y_{CO_2,s} = 1 - y_{CH_4,s} - y_{inert,s}$$

#### Équation 3.7

L'efficacité d'absorption  $E_{CO_2}$  pour un même objectif de pureté en méthane sera donc impactée par le comportement des inertes dans la colonne. Ce paramètre est d'ailleurs un des points d'initialisation du modèle.

En revanche, le rendement de récupération de méthane,  $R_{CH_4}$  est prédit par le modèle à plus ou moins 2%, ce qui acceptable par rapport aux incertitudes sur ce paramètre.

Le constat majeur qu'il faut discuter est la hauteur de colonne puisqu'elle représente le résultat du calcul. Sur tous les points modélisés, la hauteur de colonne est de l'ordre de 1 m

comparée à celle du pilote qui est de 3 m. Deux hypothèses ont été testées pour expliquer cette différence et sont détaillées dans les parties suivantes.

*3.2.8.1.i. Impact de l'aire effective de transfert :*

Le calcul de la hauteur de colonne avec le modèle HUT/NUT amélioré intègre pour une part importante l'aire effective de transfert  $a_e$ . Cette aire est évaluée expérimentalement par le constructeur pour ce garnissage de type vrac ; elle est peut être sujette à variation d'une mise en œuvre à l'autre. L'étude de la variation de  $Z_c$  en fonction de  $a_e$  par le modèle, indique qu'une diminution de 20% de  $a_e$  provoque l'augmentation de  $Z_c$  de 0,1 m seulement. La valeur de  $a_e$  d'environ 240 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> pour tous les points est réaliste et correspond à la gamme de fonctionnement stipulée par le constructeur. Elle ne sera donc pas mise en doute.

*3.2.8.1.ii. Impact de l'efficacité du recyclage :*

L'efficacité de recyclage est aujourd'hui calculée grâce aux équilibres thermodynamiques définis dans les conditions de désorption et présenté en équation 3.8. Dans le cas d'une eau recyclée, l'étude du paragraphe 3.1.3 conduite avec le SATUROMETRIX a montré que la constante de Henry expérimentale obtenue avec l'eau issue du procédé était égale à  $H_{CO_2} = 250$  MPa.

$$x_{CO_2,des} = \frac{P_{des}}{H_{CO_2}} \cdot y_{CO_2,des}$$

**Équation 3.8**

Pour le point B du tableau 3.18 et pour une désorption réalisée à pression atmosphérique, le bilan de matière du modèle HUT/NUT amélioré sur le CO<sub>2</sub> indique que  $y_{CO_2,des} = 0,91$  ; d'après la valeur de la constante de Henry expérimentale en recyclage et l'équation 3.8, l'équilibre au recyclage est donc  $x_{CO_2,des} = 3,67 \cdot 10^{-4}$  soit une concentration dans l'eau d'absorption de 20 mol/m<sup>3</sup> et une efficacité de recyclage  $E_R$  d'environ 46 %.

On peut supposer que le recyclage n'est pas aussi performant que prévu. La fraction molaire initiale de CO<sub>2</sub> dans le débit liquide entrant,  $x_e$  est alors plus élevée ce qui implique que l'efficacité de recyclage diminue et que la hauteur  $Z_c$  augmente pour une même efficacité.

Une nouvelle modélisation a été réalisée avec comme objectif de trouver des colonnes de même hauteur en fixant la concentration  $x_e$  à des concentrations supérieures à celles atteintes à l'équilibre.

La valeur de la concentration en CO<sub>2</sub> dissous du recyclage est fixée à  $x_{CO_2} = 5,9 \cdot 10^{-4}$  soit une concentration de solvant en entrée de colonne de 32,5 mol/m<sup>3</sup>. Dans ce cas, toutes les

efficacités d'absorption expérimentales obtenues avec la colonne EPUROGAS de 3 m de haut sont modélisées par le modèle HUT/NUT amélioré à des hauteurs  $Z_c$  comprises entre 2,5 et 3m. Cette hypothèse ne peut être validée expérimentalement par manque de données, mais reste largement probable en regard des arguments avancés dans les parties 3.1.3 et 3.2.7.

***Le modèle HUT/NUT amélioré permet des modélisations représentatives des résultats expérimentaux de la colonne. Son utilisation est totalement appropriée, à condition que la concentration du CO<sub>2</sub> dissous en entrée de colonne soit proche de l'équilibre aux conditions de désorption. En comparaison avec l'EPUROGAS dans les conditions nominales, le modèle HUT/NUT amélioré permet d'obtenir un résultat de dimensionnement cohérent pour une concentration en entrée de colonne plus élevée, impliquant une efficacité de recyclage  $E_R$  proche de 5 % ce qui signifie qu'en tête de colonne, l'équilibre entre le CO<sub>2</sub> et l'eau est quasiment atteint. Dans ces conditions, une plus grande colonne, tous paramètres égaux, améliorerait faiblement l'efficacité obtenue. Il sera nécessaire de prendre en compte dans le modèle HUT/NUT amélioré que l'équilibre gaz/liquide à pression atmosphérique n'est pas totalement atteint en sortie du dispositif de désorption.***

#### 3.2.8.2. Extrapolation du modèle pour l'exploration du système

Après avoir réalisé la modélisation de quelques résultats expérimentaux, il est intéressant de mener une prospective sur les dimensionnements qu'offre le modèle. Ces résultats ont été calculés au moyen d'une concentration en CO<sub>2</sub> dissous en entrée de colonne qui atteint l'équilibre aux conditions de désorption et donc avec une modélisation du procédé en mode recyclage.

##### *3.2.8.2.i. Impacts de la variation de pression sur les résultats de dimensionnement*

Sur la figure 3.29 sont reportées les valeurs d'efficacité d'absorption de CO<sub>2</sub> et de rendement de récupération de CH<sub>4</sub> prédites par le modèle HUT/NUT amélioré en fonction de la hauteur de colonne  $Z_c$ , pour différentes conditions de pression à débit de liquide et de gaz constants et température contrôlée.

$E, R = f(Z_c)$  à  $P = 8, 9$  ou  $11$  bars,  $T=290,15$  K,  $Q_G=39$  Nm<sup>3</sup>/h,  $y_{CH_4e}=55,9\%$ ,  
avec recyclage

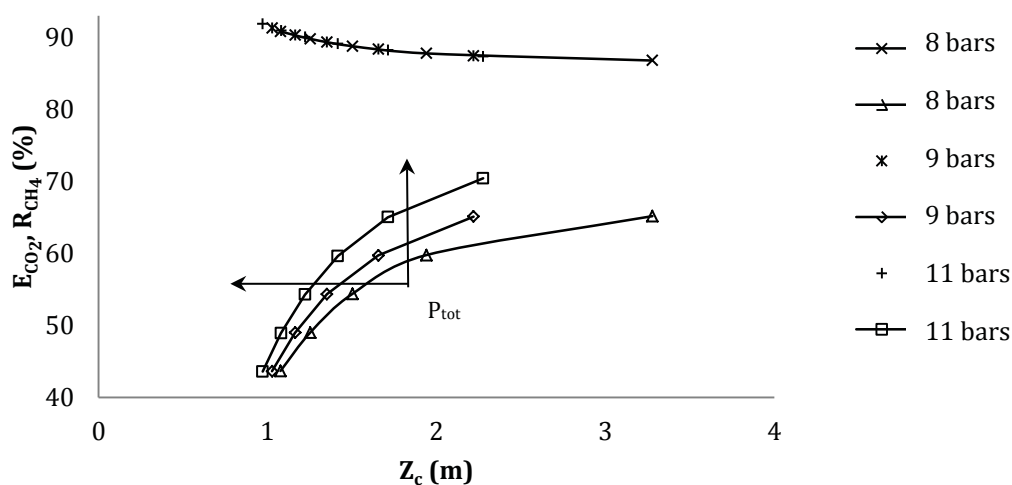


Figure 3.29 : Impact de la variation de pression sur la hauteur de colonne requise

Les courbes aux trois pressions de la figure 3.29 sont confondues pour le rendement de récupération en méthane et sont séparées pour l'efficacité d'absorption du  $CO_2$ . Lorsque la pression augmente, on obtient pour un même objectif d'efficacité une diminution de la taille de la colonne (pour un objectif de  $E_{CO_2} = 65\%$ ,  $Z_c$  varie de 3,28 m à 8 bars à 1,72 m à 11 bars) et une faible réduction de la perte de méthane. L'augmentation de pression provoque nécessairement une plus forte dissolution du méthane mais celle-ci serait donc compensée par la diminution du débit de liquide nécessaire à la dissolution du  $CO_2$ . Il faut cependant souligner que le modèle HUT/NUT amélioré utilise des constantes de Henry déterminées à une pression de 7 bars au moyen du SATUROMETRIX et l'équation d'état des gaz parfaits qui est moins valable à haute pression (le paramètre de l'équation d'état  $Z$  du mélange de biogaz devient significatif, d'au moins 3%, dès 7 bars, cf. partie 2.2.2.1.ii).

Concernant l'augmentation des hauteurs de colonne, des limites de fonctionnement sont atteintes. Les courbes tendent vers un plateau à droite de la figure 3.29. C'est l'efficacité de recyclage de l'eau  $E_R$  qui est alors limitante. Ce plateau se situe à une efficacité d'absorption plus élevée lorsque la pression s'élève (direction des flèches) car l'efficacité de recyclage augmente avec la différence de pression existante entre les dispositifs d'absorption (colonne) et de désorption (mélangeur statique, ici toujours à pression atmosphérique). Ce résultat est une amélioration de la prédiction apportée par le modèle HUT/NUT amélioré en comparaison du modèle HUT/NUT classique.



3.2.8.2.ii. Impacts de la variation de température sur les résultats de dimensionnement

Sur la figure 3.30 sont reportées les valeurs d'efficacité d'absorption de CO<sub>2</sub> et de rendement de récupération de CH<sub>4</sub> prédites par le modèle en fonction de la hauteur de colonne Z<sub>c</sub>, pour différentes conditions de température, à débit de liquide et de gaz constants et pression contrôlée à 11 bars.

Il est possible de constater sur la figure 3.30 qu'une baisse de température ne modifie pas l'efficacité d'absorption à une hauteur donnée. La raison pour laquelle les points d'efficacité ne sont pas plus élevés pour 280 K est que le dimensionnement fournit le débit d'eau nécessaire à l'atteinte d'un point d'efficacité. D'après la loi de Henry, il faut plus de solvant à 290 K qu'à 280 K pour dissoudre la même quantité de CO<sub>2</sub> (le modèle HUT/NUT amélioré donne 2 m<sup>3</sup>/h de plus), la hauteur de colonne reste ainsi quasiment la même pour une efficacité donnée. Cette baisse de débit améliore surtout le rendement R<sub>CH<sub>4</sub></sub> (+ 1,5 %). Cela est en cohérence avec la régression linéaire de l'étude statistique qui liait le rendement R<sub>CH<sub>4</sub></sub> au débit d'eau mais pas à la température.

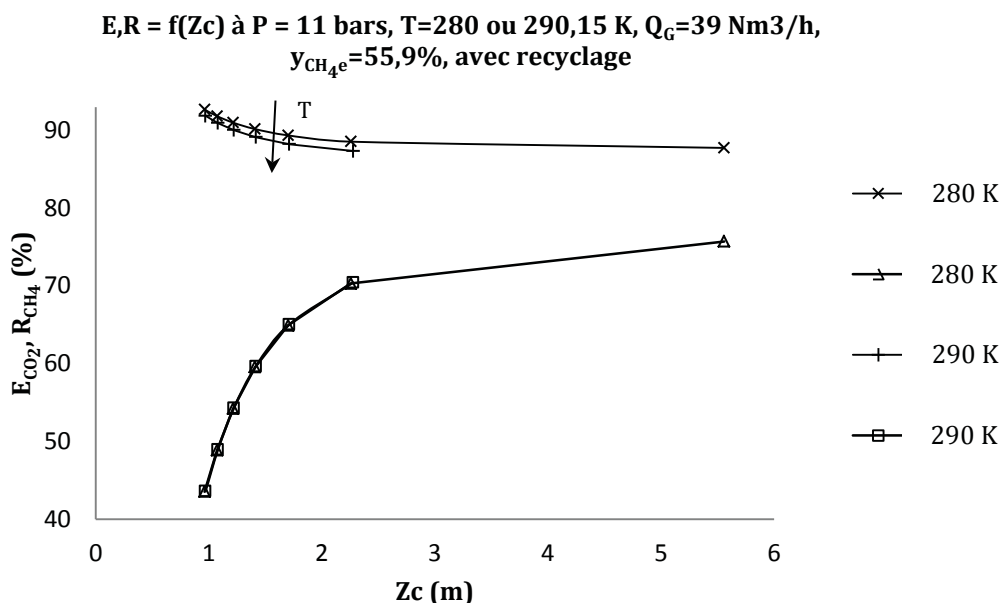


Figure 3.30 : Evolution de Z<sub>c</sub>, E et R en fonction de Tabs

Dans la figure 3.30 le point éloigné à droite est un maxima du recyclage de l'eau (l'efficacité de recyclage E<sub>R</sub> atteinte est de 1 %). L'efficacité de recyclage E<sub>R</sub> impacte la capacité d'une colonne à dissoudre des composés. On voit qu'une colonne de 2,25 m permet d'atteindre une efficacité de 70,5 % et de 75 % seulement si elle était agrandie à 6 m. C'est le résultat de la diminution du potentiel d'échange en entrée de colonne entre la phase gaz et la phase liquide.

#### *3.2.8.2.iii. Impacts de la variation de débit de gaz sur les résultats de dimensionnement*

En outre et en complément des informations apportées par les deux graphiques, il reste à se demander si le débit de gaz est un paramètre impactant pour un optima de rendement de récupération du méthane  $R_{CH_4}$ . Il est possible de prédire, sans graphique, que la diminution du débit de biogaz n'a pas d'impact sur la hauteur de colonne nécessaire. Puisque le calcul du diamètre de colonne basé sur l'écoulement des deux débits, gaz et liquide, impose un diamètre de colonne plus petit, les paramètres hydrodynamiques relatifs au mouillage du garnissage sont conservés. En effet, le débit de liquide diminue suivant le bilan matière ce qui implique, pour une même hauteur de colonne en tous paramètres égaux ( $T_{eau}$ ,  $P_{tot}$ ,  $y_e$ ), que les résultats  $E_{CO_2}$  et  $R_{CH_4}$  sont exactement les mêmes. Le même raisonnement peut être établi à de grands diamètres et donc de grand débits de gaz.

Cependant il faut prendre garde à ne pas réaliser de colonnes de diamètre trop petit au risque d'utiliser des corrélations mauvaises puisque l'élément de garnissage aura une taille relativement semblable au diamètre de colonne ce qui pose des problèmes d'écoulement. Pour les grandes installations, les techniques d'injection du gaz et d'aspersion du liquide sont différentes et peuvent apporter un biais majeur.

#### **3.2.9. Conclusion des résultats de l'étude du procédé EPUROGAS**

***Au cours de cette étude, une base de données robuste relative au fonctionnement de l'EPUROGAS a été présentée. Au moyen de certains outils statistiques, elle a permis d'évaluer l'impact des paramètres opératoires de fonctionnement de l'EPUROGAS dans l'objectif de déterminer ensuite un modèle prédictif satisfaisant pour un domaine d'étude. Celui-ci a pour but de prédire l'efficacité d'absorption du  $CO_2$  et le rendement de récupération du  $CH_4$  pour des variations opératoires de fonctionnement de l'EPUROGAS par rapport à son régime nominal, à un débit d'eau de  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  et à un débit de biogaz de  $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$ .***

***Des expérimentations complémentaires ont servi à classer les matériaux et les équipements en vue d'une optimisation du procédé. Il est clair que le garnissage RSR® et la buse de pulvérisation simple représentent de meilleurs compromis technologiques. En ce qui concerne l'entraînement de biogaz en pied de colonne, la modélisation hydrodynamique et l'expérimentation valident le choix d'un pied élargi à  $0,5 \text{ m}$  de diamètre.***

***Les analyses montrent que la teneur en ions de l'eau du procédé est assez faible pour que l'activité des solutés soit égale à 1, même si la dureté de l'eau est élevée. Grâce aux***

*analyses de gaz réalisées en entrée et sortie sur les éléments contenant du soufre, nous avons évalué que l'EPUROGAS permet d'absorber jusqu'à 90% du dihydrogène sulfuré  $H_2S$  présent dans le biogaz en entrée.*

*Enfin, quelques colonnes ont été modélisées en régime nominal ( $Q_{\text{biogaz}}=40 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ,  $Q_{\text{eau}}=10 \text{ m}^3/\text{h}$ ) par le modèle HUT/NUT amélioré. Ces résultats théoriques ont permis de valider l'approche HUT/NUT comme support de modélisation du fonctionnement de l'EPUROGAS. Ces résultats ont aussi mis en lumière la nécessité de mieux évaluer la concentration en dioxyde de carbone dissous en entrée de colonne car il a été mis en évidence que l'équilibre gaz/liquide n'est pas totalement atteint à la fin de l'étape de désorption. Pour un solvant à l'équilibre gaz/liquide après désorption quelques études prospectives ont amené à évaluer qu'un optimum peut être atteint avec de hautes pressions et de basse températures dans la limite de validité du modèle HUT/NUT amélioré.*

### 3.3. Résultats expérimentaux du système hybridé EPUROGAS associé au PSA

L'étude des résultats du prototype semi industriel EPUROGAS a mis en évidence qu'il était possible d'atteindre des puretés en méthane élevées et supérieures à 90 % mais associées systématiquement à des taux de récupération faibles. En diminuant l'efficacité d'absorption, il est possible d'obtenir des puretés en méthane voisines de 80 % tout en gardant un bon rendement de récupération de méthane. L'étude de l'EPUROGAS démontre donc qu'il serait judicieux de combiner son fonctionnement avec une autre technologie telle que l'adsorption sur zéolite qui bénéficiera de l'abattement du H<sub>2</sub>S éliminé par l'EPUROGAS. Il est nécessaire d'ajouter une étape d'épuration par PSA pour atteindre la pureté du méthane désirée dans un objectif de GNV ou d'injection dans le réseau.

Le PSA est donc d'abord étudié en fonctionnement autonome, puis couplé à l'EPUROGAS dans le souci d'un fonctionnement plus performant. Une analyse du biogaz qui a servi à l'étude du PSA en autonomie a été réalisée. La mesure donne une concentration de 64 % de CH<sub>4</sub> ce qui est élevée en comparaison des qualités de biogaz régulièrement traitées.

#### 3.3.1. Résultats du PSA pour un fonctionnement autonome

Dans un premier temps, l'objectif est de tester un fonctionnement normal et de caractériser les gaz produits lors des phases suivantes : production de CH<sub>4</sub> purifié, purge à l'atmosphère, purge sous dépression.

Dans une seconde phase de manipulation, nous tenterons de réaliser un test de percée, ce qui signifie atteindre la saturation en CO<sub>2</sub> d'une bouteille de zéolite.

##### 3.3.1.1. Visualisation des cycles de fonctionnement

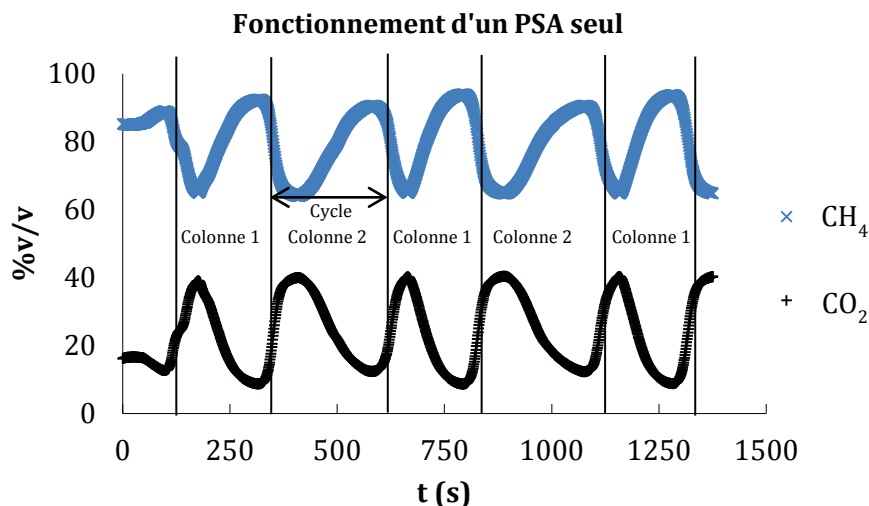
Au préalable, il a été mis au point un réglage basé sur une méthode de calcul des cycles et sur les isothermes d'adsorption du zéolite, pour un cycle court. Un rythme soutenu de changement de colonne permet d'éviter une saturation trop forte du milieu et nécessite moins d'énergie pour la régénération de la zéolite.

Les réglages imposés au système sont inscrits dans le tableau 3.20.

#### **Cycle testé avec le réglage suivant (ouverture vanne d'équilibrage V6= 1/4 tour)**

<b>Adsorption (s)</b>	<b>Purge (s)</b>	<b>Balayage (s)</b>	<b>Mise sous vide (s)</b>	<b>Equilibrage (s)</b>
240	60	30	100	80

Tableau 3.20 : Réglages des temporisations du PSA exprimées en seconde pour un fonctionnement autonome



**Figure 3.31 : Production du PSA en cycle normal**

La figure 3.31 présente les pourcentages volumiques de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  obtenus en sortie de PSA au cours du temps pour les deux colonnes. La cyclicité observée sur la figure 3.31 est proche de la période de temps fixée pour l'adsorption, mais deux fonctionnements distincts sont observables toutes les 210 secondes (colonne 1) ou 270 secondes (colonne 2) selon la colonne en fonctionnement (sur la base des pics de production). Les pics atteignent des qualités GNV de 93 % en méthane pour un résidu de 8 % de  $\text{CO}_2$ .

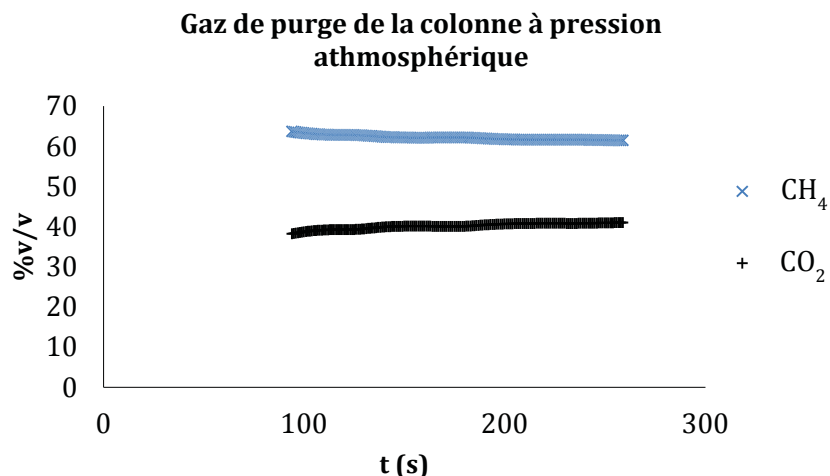
On constate qu'un pic de production est succédé par une période de dégradation de la qualité. Il y a une étape perturbatrice dans le cycle du procédé qui provoque cette baisse de qualité.

En première hypothèse nous supposons que cela proviendrait du balayage (*cf.* partie 2.4.1.3) : la baisse de pression de la colonne en chargement entraînerait une désorption de  $\text{CO}_2$  qui se retrouverait en sortie de cette colonne.

### 3.3.1.2. Test des purges et de la mise en dépression

#### 3.3.1.2.i. Purge à pression atmosphérique

Lors de la purge (mise à pression atmosphérique), le gaz récupéré est analysé afin de déterminer sa concentration puis sa recyclabilité en début de procédé d'épuration.

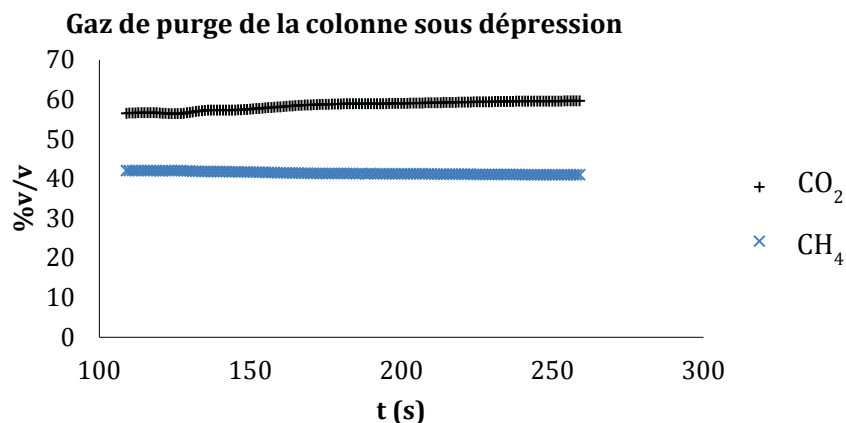


**Figure 3.32 : Analyse du gaz de purge obtenu lors de la mise à pression atmosphérique**

La figure 3.32 présente les pourcentages volumiques de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> obtenus au cours du temps pour les gaz de purge lors de la mise à pression atmosphérique. La figure 3.32 montre que les gaz retrouvés en sortie de purge ne sont pas de mauvaise qualité en comparaison d'un biogaz normal. Le gaz récupéré à cette étape est donc un gaz majoritairement contenu dans les parties interstitielles de l'adsorbant et non adsorbé.

#### 3.3.1.2.ii. Première partie de la mise sous dépression

Lors de la mise sous vide, trois essais de purge réalisés à différentes dépression (associés à un temps de fonctionnement de la pompe à vide plus long) sont menés afin de déterminer les compositions des gaz de purge et d'en déduire le comportement des gaz dans les zéolites.



**Figure 3.33 : Analyse du gaz de purge obtenu en début de dépressurisation**

La figure 3.33 présente les pourcentages volumiques de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> obtenus au cours du temps pour les gaz de purge lors de la mise en dépressurisation. On peut constater en comparant les résultats reportés sur les figures 28 et 29 que la baisse de pression provoque

une augmentation de concentration du CO<sub>2</sub> de 40 % à 60 % liée à sa désorption du média adsorbant.

Cependant le taux de méthane résiduel reste élevé. Il est peut-être dû à l'adsorption et à la désorption de méthane, à sa présence dans le milieu initial sous forme de gaz interstitiel ou à la présence d'une fuite sur une vanne de biogaz.

Une purge plus longue permettrait de produire du CO<sub>2</sub> pur. Poursuivre la mise sous vide augmente la concentration en CO<sub>2</sub> au fur et à mesure que la dépressurisation s'accroît.

### 3.3.1.2.iii. Milieu de dépressurisation

La figure 3.34 présente les pourcentages volumiques de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> obtenus au cours du temps pour les gaz de purge en milieu de dépressurisation.

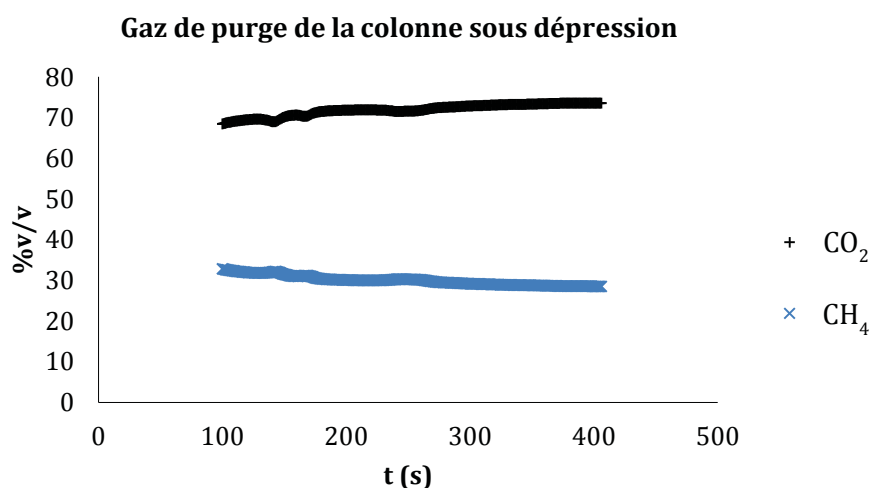


Figure 3.34 : Analyse du gaz de purge obtenu en milieu de dépressurisation

La figure 3.34 indique qu'une augmentation de la concentration en CO<sub>2</sub> a lieu dans le milieu, mais l'obtention d'un CO<sub>2</sub> pur n'est toujours pas atteinte. La concentration en méthane diminue en fonction de l'importance du vide. La cinétique de désorption du méthane semble donc plus rapide que celle du CO<sub>2</sub>.

## 3.3.1.2.iv. Fin de dépressurisation

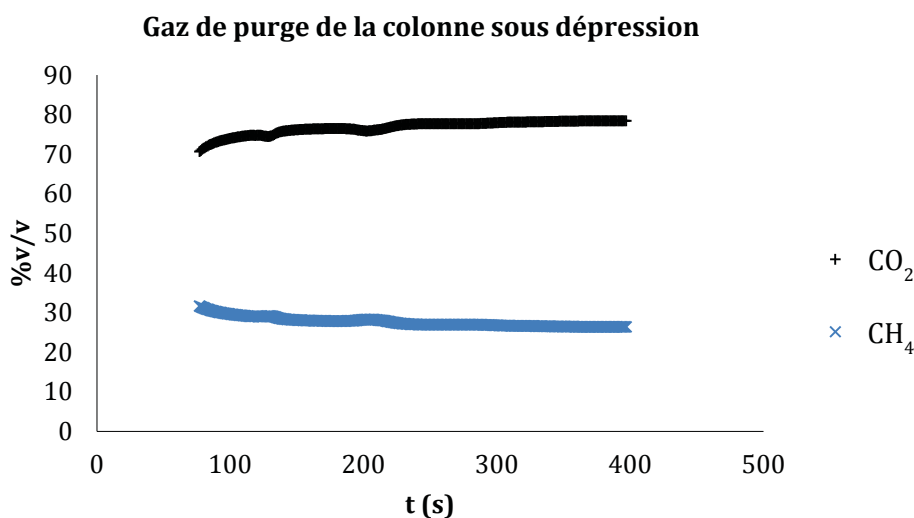


Figure 3.35 : Analyse de gaz de purge obtenu en fin de dépressurisation

La figure 3.35 présente les pourcentages volumiques de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> obtenus au cours du temps pour les gaz de purge en fin de dépressurisation. Il est possible de constater sur la figure 3.35 la même tendance que celle observée pour les graphiques précédents.

Le tableau 3.21 permet de résumer les résultats constatés :

Etape	Mise à pression atm	Début mise sous vide	Milieu mise sous vide	Fin mise sous vide
<b>Gaz soutiré &amp; analysé</b>	Correspond au biogaz	60 % CO <sub>2</sub> 40 % CH <sub>4</sub>	72 % CO <sub>2</sub> 28 % CH <sub>4</sub>	78 % CO <sub>2</sub> 28.3 % CH <sub>4</sub>

Tableau 3.21 : Résumé des qualités des gaz de purges du PSA

La dernière mesure semble tout de même assez faussée par la mesure de la concentration en CH<sub>4</sub> qui ne permet pas d'atteindre 100 %. Il apparaît globalement que le gaz adsorbé peut être recyclé, ce qui permet d'améliorer le rendement énergétique en réduisant les émissions de méthane. Pour un fonctionnement en autonomie avec un faible débit et sans pré-lavage du gaz, le gaz de purge doit être recyclé en amont du compresseur et le gaz de mise en dépression doit être rejeté dans le digesteur pour que la forte concentration en CO<sub>2</sub> du rejet n'impacte pas la qualité globale du biogaz.

## 3.3.1.3. Test de percée et effet de la durée sur le cycle

Au cours de ce test, le cycle est modifié pour obtenir une courbe de percée. La courbe de percée a pour objectif d'identifier pour un débit de gaz donné le temps de fonctionnement maximum d'adsorption du CO<sub>2</sub> par une quantité de zéolite donnée. Au-delà de ce temps, l'adsorption du CO<sub>2</sub> n'est plus efficace et le CO<sub>2</sub> « perce » le lit en sortant avec une



concentration identique à celle qu'il avait à l'entrée. Ainsi pour cette expérience de percée, le compresseur fonctionne en continu mais cette fois-ci sur une seule colonne. Le fonctionnement du pilote PSA pour l'étape d'adsorption est alors assuré pendant une durée déterminée au préalable et égale à 2000 secondes (suffisamment longue). La temporisation des autres étapes n'ont pas été modifiées.

Le lancement de cette manipulation se fait par une mise sous vide d'une durée assez longue (100 secondes) ce qui induit un départ correct dans une colonne d'adsorption exempte de CO<sub>2</sub> adsorbé.

Lors d'un cycle normal du compresseur à trois étages de compression, la pression dans les tuyauteries ne dépasse que rarement les 4,5 bars.

La pression dans la colonne d'adsorption a atteint les 8 bars au cours de l'expérience de percée. Le pilote, en fonctionnement normal, a donc été arrêté avant d'atteindre la percée de CO<sub>2</sub> en sortie de cuve, afin d'assurer un fonctionnement en toute sécurité.

La figure 32 reporte la variation en fonction du temps du pourcentage volumique de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> libéré par une bouteille de zéolite du PSA au cours d'un test de percée arrêté avant la percée.

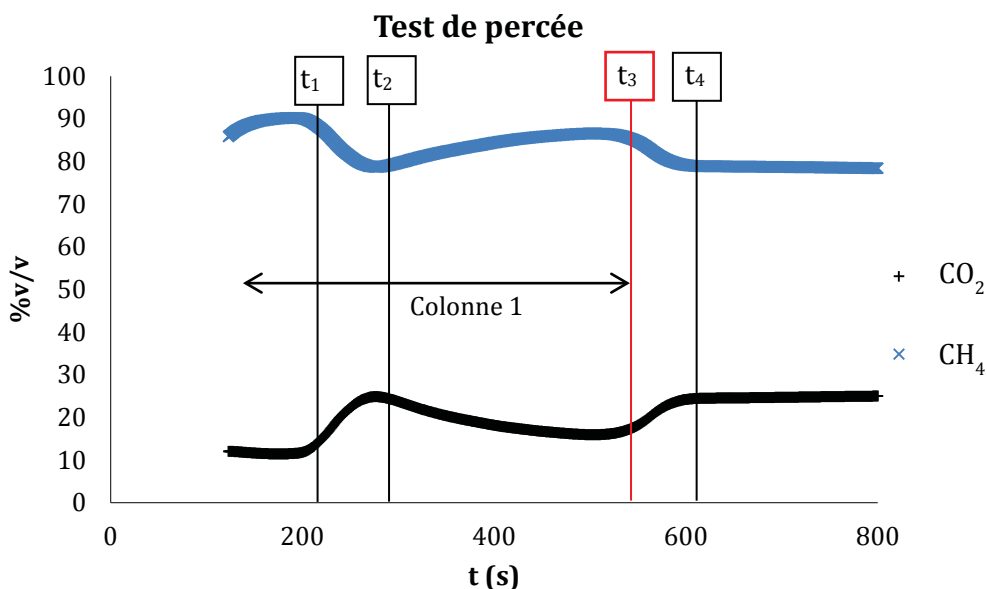


Figure 3.36 : Analyse de gaz lors d'un test de percée à partir de biogaz

Les résultats reportés sur la figure 3.36 sont cependant intéressants. Ils indiquent qu'initialement, alors que nous continuons de produire sur la colonne 1 :

- l'équilibrage de pression qui intervient au bout de  $t_1 = 200$  secondes environ est le facteur provoquant la baisse de qualité du gaz en sortie.

En effet, lors de l'équilibrage, la pression dans la colonne de production diminue et provoque une légère désorption de  $\text{CO}_2$  qui n'est pas totalement compensée par l'adsorption sur les zéolites non chargés.

- La vanne d'équilibrage a été fermée à  $t_2 = 280$  secondes ce qui entraîne de nouveau une adsorption et une amélioration de la qualité du gaz en sortie.
- La production a lieu ensuite jusqu'à ce que le PSA soit arrêté au temps  $t_3 = 520$  secondes.
- La chute de pression de la colonne en production et la chute de qualité en sortie est constatée entre  $t_1$  et  $t_2$  alors qu'il y a équilibrage entre une colonne sous vide et une colonne sous pression.
- La chute de pression et la chute de qualité entre  $t_3$  et  $t_4$  sont constatées alors qu'il y a mise à pression atmosphérique des deux cuves en même temps et que le compresseur ne fournit plus de gaz aux colonnes. Cependant, la cuve reste toujours à une pression suffisante au niveau du détendeur de la ligne d'analyse ce qui permet d'analyser le gaz lors de la dépressurisation de mise au repos.

#### 3.3.1.4. Conclusion de l'étude PSA en fonctionnement seul

En analysant les gaz de purge présentés au 3.3.1.2.iii, il apparaît qu'une adsorption du  $\text{CH}_4$  a lieu avec cet adsorbant de type zéolite 5A.

En analysant les pentes obtenues sur la qualité du gaz des deux dépressurisations de la figure 3.36, la seconde perte de qualité est moins élevée (entre  $t_3$  et  $t_4$ ) que la première (entre  $t_1$  et  $t_2$ ). Cela confirme l'hypothèse posée pour expliquer les variations de qualité de gaz observé de la figure 3.31 : la diminution de la pression dans la colonne en production induit une désorption de  $\text{CO}_2$  et donc une baisse de la qualité générale du gaz produit après épuration.

En analysant la production lors d'une percée, il a été remarqué que la pression totale du premier étage augmentait au cours du temps. Cela peut s'expliquer si le débit d'aspiration du 2<sup>ème</sup> étage est inférieur au débit de production du premier étage. Il y a alors une accumulation dans la colonne en production jusqu'à atteindre la pression nominale du premier étage, par conséquent supérieure à 8 bars.

En analysant la production sur une longue période pendant le test de percée, la baisse de production lors d'un fonctionnement cyclique normal ne semble pas liée à l'arrivée du front de saturation (puisqu'il n'apparaît pas sur une longue durée) mais à un dysfonctionnement lié à une étape du cycle, et donc potentiellement lié à l'équilibrage ou au balayage. Le balayage/équilibrage ne devrait pas impacter la pression de production mais plutôt prendre une petite partie du flux sortant. Pour cela, il faut que la perte de charge créée par l'équipement de connexion entre les deux cuves soit grande. Cette étape devrait être par conséquent plus longue.

La qualité du gaz produit n'est pas encore totalement comprise mais il est clair que tout le  $\text{CO}_2$  n'est pas adsorbé, ce qui pourrait être dû à une mauvaise distribution du gaz en entrée qui provoquerait un passage préférentiel (il n'y a pas de répartiteur de gaz à billes non poreuses ou de verre fritté installés). L'asymétrie de production des deux colonnes pourtant symétriquement installées, asymétrie visible au 3.3.1.1, viendrait de la tenue et de l'organisation du remplissage en zéolite dans chaque colonne. Une autre différence réside dans le sens de passage du gaz lors de l'équilibrage. Les vannes installées ( $V_6$ ) à cet effet ont un sens normal d'utilisation mais elles sont utilisées à contre-courant selon le schéma de la figure 2.21 dans la partie 2.4.1.1. du chapitre 2.

### **Opportunités déterminées :**

Lors d'un fonctionnement en continu avec du gaz épuré, il faudra alors faire fonctionner le pilote plus longtemps en le conduisant ainsi pendant une période de 400 secondes d'adsorption, une mise à pression atmosphérique de 100 secondes ou plus afin de protéger la pompe à vide, une même mise en dépression de 100 secondes puis un équilibrage plus long, soit 200 s au lieu de 80 s avec un débit de fuite beaucoup plus faible. L'augmentation de pression de la colonne en adsorption sera seulement limitée par le débit de fuite. C'est un bon moyen d'éviter la chute de pression provoquant une désorption indésirable.

### **3.3.2. Résultats du PSA en fonctionnement couplé avec l'EPUROGAS**

L'opportunité d'optimisation des efficacités et rendements du traitement est d'utiliser cette fois-ci le PSA comme un procédé complémentaire à l'EPUROGAS. Dans ce cas, le PSA sera placé à la sortie de l'EPUROGAS et utilisera en entrée un gaz déjà enrichi en  $\text{CH}_4$ , proche de 80% v/v associé à un bon rendement de récupération du  $\text{CH}_4$ . Les différentes temporisations ont été réglées en conséquence et sont présentées dans le tableau 3.22. Elles correspondent aux recommandations données au 3.3.1.4.

Adsorption (s)	Purge (s)	Balayage (s)	Dépression (s)	Equilibrage (s)
520	150	30	180	160

Tableau 3.22 : Temporisations du PSA couplé à l'EPUROGAS

## 3.3.2.1. Résultats d'épuration

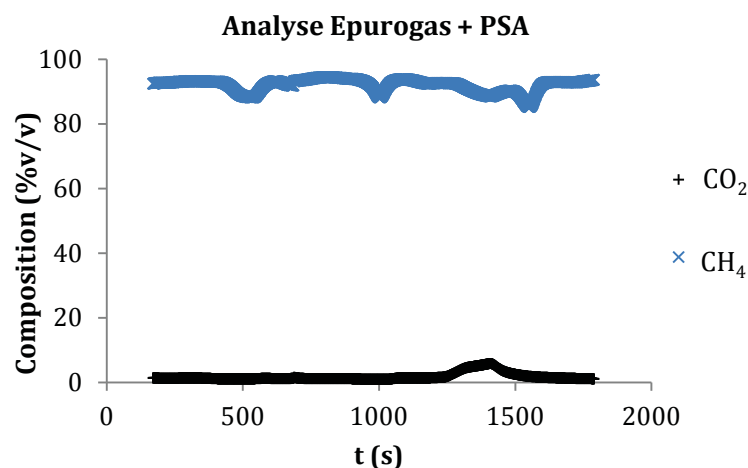


Figure 3.37 : Analyse du gaz épuré après EPUROGAS et PSA couplés en série

La figure 3.37 reporte au cours du temps l'évolution des compositions volumiques de  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  obtenues après un traitement hybride couplant EPUROGAS et PSA. Lors de la mise en fonctionnement du PSA couplé avec l'EPUROGAS, les analyses de gaz reportées sur la figure 3.37 indiquent ainsi une épuration quasi-complète du  $\text{CO}_2$ . La concentration en  $\text{CO}_2$  atteint 1,5 % v/v. Cependant, le PSA ne peut traiter une présence d'air en faible quantité. Le gaz est donc analysé à une qualité de 92 % de  $\text{CH}_4$ , les 7 % restants n'ont pas été déterminés.

## 3.3.2.2. Essai de valorisation

Initialement stocké dans une bouteille haute pression intégrée sur le PSA, ce gaz a été valorisé dans un véhicule essence adapté au GNV par le constructeur (*Citroën berlingo bivouac 2003*) qui a utilisé le carburant durant 160 km. L'expérience pourrait être reproduite à chaque manipulation.

## 3.3.2.3. Conclusion de l'étude en fonctionnement couplé

Après un meilleur réglage des vannes d'équilibrage et des temporisations entre chaque étape, il est donc possible d'obtenir une pureté suffisante mais le PSA présenté ici souffre de nombreux dysfonctionnement qui nuisent à son exploitation. Tous les essais ont montré des difficultés pour atteindre la pression maximale dans la bouteille haute pression. Cela peut être dû à des fuites de gaz épuré depuis le dernier étage de compression, et potentiellement ces fuites se dirigent vers le premier étage, ce qui expliquerait aussi la montée en pression anormale de celui-ci. D'autre part les vannes automatiques pourraient provoquer de

l'aspiration d'air et quelques fuites de biogaz car en l'absence de filtre leur fonctionnement peut être légèrement obstrué par de la zéolite. En conclusion, ces problèmes réduisent nettement le rendement en augmentant la quantité d'énergie consommée par Nm<sup>3</sup> de biogaz épuré. Il est néanmoins possible de valider le nouveau procédé mis en œuvre en assurant que des équipements neufs permettront d'éviter des dysfonctionnements.

### **3.3.3. Conclusion sur les études du PSA**

***Le couplage PSA et EPUROGAS permet d'atteindre des hautes puretés en CH<sub>4</sub> tout en gardant un système PSA compact et robuste ainsi que des taux de récupération du CH<sub>4</sub> plus élevés. En effet, l'EPUROGAS placé en amont autorise des temps d'adsorption plus longs, favorables à un bon fonctionnement du PSA, car les étapes de recyclage et de purge ne sont quant à elles pas favorables à une bonne qualité du gaz produit, ni à une bonne efficacité énergétique. De plus l'EPUROGAS protège le PSA d'une trop forte concentration en H<sub>2</sub>S.***

***Il a été démontré qu'un gaz contenant moins de 1,5 % de CO<sub>2</sub> est atteignable. La pureté du méthane à des concentrations de plus de 95 % pourra être atteinte en limitant au préalable la présence d'oxygène et de diazote dans le biogaz.***

***Un fonctionnement seul du PSA peut aussi être éventuellement une solution pour la carburation véhicule, et on se réfèrera à la partie 1.2.2 du chapitre bibliographique pour une comparaison théorique des avantages et inconvénients des deux pratiques.***

### 3.4. Analyse énergétique

L'étude énergétique de l'EPUROGAS est essentielle pour optimiser son développement. Le suivi de l'évolution des enthalpies du gaz et de l'eau en entrée et sortie d'EPUROGAS permet de conduire cette étude énergétique. Les annexes A7 et A8 présentent le procédé étudié, les frontières de calcul et les calculs associés.

Les analyses de consommations énergétiques ont pour objectif de fournir un référentiel pour la comparaison du système d'épuration EPUROGAS associé au PSA à d'autres technologies de traitement de biogaz. De plus, ces analyses permettent d'évaluer les coûts opérationnels.

#### **3.4.1. EPUROGAS : flux de chaleurs échangés**

Les mesures de températures de l'eau réalisées par le capteur pH, T°, renseignent sur l'évolution de l'énergie thermique transférée par le gaz chaud vers le liquide froid pendant le fonctionnement. On mesure aussi les températures du gaz après compression, à son entrée dans la colonne, puis après épuration à la sortie de la colonne.

Au sein du méthaniseur, où est stocké le biogaz, le biogaz est saturé en eau. Son acheminement à la salle d'épuration se réalise au moyen de conduites de diamètre DN100 enfouies dans le sol, dans lesquelles le gaz se refroidit à 298 K au contact des parois. Une soufflante aspire ce gaz et refoule ce dernier au sein d'un ballon de stockage où règne une pression  $P_{\text{biogaz}}=1,3$  bars et une température  $T_{\text{biogaz}}=298$  K. Le débit d'aspiration est de 25 Nm<sup>3</sup>/h soit un débit  $Q_{\text{biogaz}}=19,27$  m<sup>3</sup>/h en sortie de soufflante. Le compresseur amène le biogaz à une pression de  $P_e=9$  bars absolus en même temps qu'il le réchauffe à 323 K. Ces valeurs permettent de déterminer une énergie effective apportée par le gaz dans la colonne sous forme de pression et de température ainsi qu'un rendement polytropique de la compression dont le calcul est proposé en annexe A8.

En sortie de colonne d'une efficacité d'absorption de 75%, le biométhane (88% CH<sub>4</sub>) est à une température avoisinant les 298 K. La température du gaz en sortie de colonne est proche de la température de l'eau dans le bac de recyclage ce qui signifie qu'une partie de l'énergie initiale du gaz a été transférée à l'eau sous forme de chaleur.

En terme énergétique, la colonne engendre une perte de charge  $\Delta P = 1$  bar ce qui correspond à une perte d'énergie du gaz. La colonne n'est pas calorifugée donc un échange d'énergie a lieu avec l'extérieur sous forme de pertes thermiques. Ces pertes de chaleur sont favorables à l'efficacité d'absorption du CO<sub>2</sub> par l'obtention d'une eau de lavage refroidie.

L'eau circule à raison de 10 m<sup>3</sup>/h et la quantité d'eau initialement stockée à 25°C est de 1200 litres. Au cours du fonctionnement de l'EPUROGAS, une augmentation de la température de

l'eau est détectée de 1,5°C toute les heures. La température de l'eau à l'intérieur du système augmente par échange thermique avec le gaz chaud et par la condensation de la vapeur d'eau contenue dans le gaz et la pompe, qui assure la circulation de l'eau, fournit une énergie thermique supplémentaire. Une énergie thermique peut provenir de l'environnement si la température extérieure est élevée.

Un bilan matière sur l'absorption des composés présents dans le biogaz permet de calculer le flux de chaleur lié au phénomène exothermique de dissolution du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub>. Cependant, en première approche, il est raisonnable de considérer que l'étape de désorption des gaz est endothermique ce qui compense l'effet exothermique de l'absorption.

La méthodologie et le détail des calculs pour l'obtention de ses valeurs d'échanges thermiques est donné en annexe A7 . Les résultats sont présentés dans le tableau 3.23 :

<b>Bilan entrée- sortie</b>	<b>Condensation</b>	<b>Evolution de l'enthalpie du gaz</b>	<b>Energie de dissolution Absorption/Désorption</b>
<b>Soufflante et stockage</b>	0,15 kg/h ; 85W	-2,36 W	Non utile
<b>Compresseur</b>	0,14 kg/h ; 87W	0,205 kW	Non utile
<b>Colonne</b>	0,12 kg/h ; 71 W	-0,22 kW	2,7 kW
<b>Bac de désorption</b>	Non évalué	Non évalué	-2,7 kW

Tableau 3.23 : Variations d'énergie liées à l'opération de l'EPUROGAS

Ainsi, on constate dans le tableau 3.23 que pour une opération à 10 m<sup>3</sup>/h d'eau et de 25 Nm<sup>3</sup>/h de biogaz avec une efficacité de 75 % :

- L'énergie cédée lors de la condensation de l'eau est à peu près constante dans chaque étape considérée et représente en tout 0,24 kW. De la condensation d'eau est constatée avant le compresseur, après le compresseur et dans la colonne, pour un total de  $\dot{m}_{eau}=0,41$  kg/h.
- 2,36 W sont cédés vers l'extérieur lors du stockage, par refroidissement du biogaz au contact des parois du ballon. Ce phénomène dépend de la température extérieure.
- Dans le compresseur, l'enthalpie du gaz augmente par compression de 0,205 kW.
- Dans la colonne, l'enthalpie du gaz diminue de 0,22kW par la diminution du flux de matière couplé à l'échange de chaleur avec l'eau et les parois de la colonne.
- La dissolution des gaz apporte à l'eau 2,7 kW dans la colonne, ce qui représente, pour 10 m<sup>3</sup>/h, une augmentation de la température de l'eau entre l'entrée et la sortie de la colonne de 0,24 K. Cette énergie est compensée en désorption.

L'augmentation de la température des 1200 litres d'eau représente une énergie thermique accumulée par l'eau de 2,08 kW. Le bilan de l'énergie que transmet le gaz à l'eau sur un cycle entier n'excède pas 0,24 kW. D'autres sources de chaleur sont nécessairement à prendre en

compte, notamment au niveau de la pompe qui fournit de l'énergie mécanique à l'eau qui, par conséquent, s'échauffe.

Le calcul du rendement polytropique du compresseur donne  $\eta_{poly} = 74\%$ . De plus haut rendements pourraient être obtenus en refroidissant davantage le gaz en entrée.

De manière globale, un fonctionnement optimal du système à un débit de 31 Nm<sup>3</sup>/h de biogaz requiert l'apport d'une source froide d'une capacité de 2,08 kW. L'énergie nécessaire peut être issue de l'environnement en hiver et fournie par un groupe frigorifique en été. Il ne faut pas négliger de séparer les condensats qui représentent un risque pour le compresseur ce qui pourrait être réalisé par refroidissement tout en améliorant le rendement de la compression.

### 3.4.2. EPUROGAS associé au PSA : consommations d'énergie électrique

Lors des manipulations, une mesure de courant peut être réalisée sur les phases des câbles d'alimentation électrique. Cette mesure a été effectuée à la source, c'est à dire au disjoncteur principal de chaque armoire électrique alimentant et commandant soit l'épurateur, soit le PSA. Cela nous indique une consommation électrique globale que nous avons mesurée à chacun des cycles des équipements, permettant de déterminer plus individuellement les consommations. Le tableau 3.24 reporte l'ensemble des mesures de puissance réalisées pour l'EPUROGAS, le PSA et le tank à lait.

Équipement	Puissance consommée	Unité
<b>EPUROGAS</b>	<b>6,88</b>	<b>kW</b>
Automatisme	0,23	kW
Compresseur	2,35	kW
Pompe	4,3	kW
<b>PSA</b>	<b>2,88</b>	<b>kW</b>
Automatisme	0,005	kW
Compresseur	2,34	kW
Pompe à vide	0,54	kW
Tank à lait	3,5	kW
<b>Total</b>	<b>12,26</b>	<b>kW</b>

Tableau 3.24 : Résumé des puissances consommées par les équipements et les procédés

Les résultats du tableau 3.24 sont en kW car les mesures sont faites à plusieurs reprises en instantané. On peut les extrapoler en kWh car cette consommation est mesurée en régime permanent. En considérant que le PSA permet de traiter 3 Nm<sup>3</sup>/h de biogaz brut, on arrive à une consommation de **0,96 kWh/Nm<sup>3</sup>** de biogaz traité et compressé. En considérant que l'EPUROGAS permet de traiter 25 Nm<sup>3</sup>/h de biogaz brut, on arrive à une consommation de **0,27 kWh/Nm<sup>3</sup>** de biogaz brut traité. En utilisant un tank à lait pour refroidir l'eau et maintenir la température constante, cette valeur atteint **0,41 kWh/Nm<sup>3</sup>** de biogaz brut traité.



Le PSA et l'EPUROGAS associés en série ont théoriquement une consommation énergétique couplée élevée cependant il est important de considérer que :

Dans l'état actuel du procédé, le PSA à un débit d'aspiration beaucoup plus faible que la production de l'EPUROGAS (3m<sup>3</sup>/h contre 25m<sup>3</sup>/h). De plus, le PSA réalise une compression à 200 bars qui n'est pas nécessaire pour une injection au réseau.

Un système couplé PSA + EPUROGAS pour l'injection n'aurait qu'une pompe à dépression, la mise sous pression des cuves de zéolites serait assurée par le gaz sortant de l'épurateur déjà conditionné à une pression de 6-7 bar. On arrive alors à une consommation de **0,29 kWh/Nm<sup>3</sup>** de biogaz brut pour un débit de 25 Nm<sup>3</sup>/h de biogaz brut. Le compresseur pouvant fonctionner à 40 Nm<sup>3</sup>/h la consommation d'énergie est réduite à **0,19 kWh/Nm<sup>3</sup>** de biogaz brut soit bien moins que d'après une étude récente sur les rendements énergétiques des techniques d'épuration par lavage à l'eau (Bauer *et al.*, 2013) : les consommations énergétiques moyennes des colonnes de lavage du biogaz à l'eau sous pression utilisées dans le monde en 2013 sont supérieures à 0,25kWh/Nm<sup>3</sup> de biogaz brut pour toutes les technologies d'une capacité de traitement inférieures à 600 Nm<sup>3</sup>/h de biogaz brut.

### 3.5. Résultats énergétiques globaux

Dans le tableau 3.25 sont présentés les résultats obtenus pour les trois configurations : PSA, EPUROGAS et EPUROGAS + PSA. Ces travaux résument les résultats obtenus lors de l'épuration d'un biogaz brut de 45 % v/v de CO<sub>2</sub> et de 50 à 53 % v/v de CH<sub>4</sub>. Les inertes présents dans les études ont été négligés afin de représenter un fonctionnement sur un biogaz agricole sans injection d'air.

	PSA	EPUROGAS	EPUROGAS + PSA
<b>Pureté CH<sub>4</sub></b>	90 %	75-80%	98,5 %
<b>Pureté CO<sub>2</sub></b>	80 % à la fin de la mise sous vide	De 75 à 85 %	De 75 à 85 % Pur à la fin de la mise sous vide du PSA.
<b>Consommation énergétique</b>	<b>Très élevée</b> 1 kWh/Nm <sup>3</sup> biogaz brut si compression à 200 bars	<b>Moyenne à faible</b> <u>Hiver:</u> 0,27 kWh/Nm <sup>3</sup> biogaz brut. <u>Eté:</u> 0,41 kWh/Nm <sup>3</sup> biogaz brut.	<b>Moyenne à faible</b> <u>Hiver:</u> 0,29 kWh/Nm <sup>3</sup> biogaz brut. <u>Eté:</u> 0,43 kWh/Nm <sup>3</sup> biogaz brut.
<b>Remarques</b>	Consommation surévaluée à cause du dysfonctionnement du pilote : - environ 3 Nm <sup>3</sup> /h au lieu de 5 Nm <sup>3</sup> /h. On peut descendre à 0,58 kWh/Nm <sup>3</sup> de biogaz brut. - fuites inter-étages de compression. - Entrée d'air (faibles).	Consommation sur évaluée à cause du débit de gaz entrant faible (25 Nm <sup>3</sup> /h au lieu de 40 Nm <sup>3</sup> /h). 0,17 kWh/Nm <sup>3</sup> de biogaz brut peut être atteint.	Le PSA sans la compression à 200 bars représente + 0,02 kWh/Nm <sup>3</sup> seulement. Consommation sur évaluée à cause du débit de gaz entrant faible : 25 Nm <sup>3</sup> /h au lieu de 40 Nm <sup>3</sup> /h. 0,19 kWh/Nm <sup>3</sup> de biogaz brut peut être atteint.
<b>injection GNV</b>	Non. Oui si compression à 200 bars.	Non. Oui si compression à 200 bars (+2,4 kW).	Oui. Oui si compression à 200 bars (+2,4 kW).

Tableau 3.25 : Tableau comparatif des systèmes d'épuration mis en œuvre sur site.

Selon les combinaisons, le tableau 3.25 indique les consommations énergétiques des systèmes et les possibilités de valorisation des produits obtenus. De plus ce résumé indique notamment qu'une combinaison d'un EPUROGAS avec des cuves de zéolites en adsorption/désorption permet d'atteindre de hautes puretés avec d'assez bons rendements énergétiques puisqu'un seul compresseur suffit à faire fonctionner les deux appareils. Il y a de nombreuses raisons de coupler ces deux technologies. De plus, lorsque l'EPUROGAS fonctionne à son régime moyen, il n'implique pas de pertes de méthane élevées alors qu'à haute efficacité, ce risque est important. L'opération d'un PSA selon un cycle de Skarström (adsorption/purge/désorption/balayage équilibrage) provoque des pertes de méthane lors des phases de régénération de la zéolite, si bien que son utilisation sur un gaz plus concentré en méthane implique moins de régénération et de meilleurs rendements de récupération de méthane. Par ailleurs le prétraitement du soufre par l'EPUROGAS est aussi une garantie d'une meilleure durabilité de la zéolite.

A propos de l'EPUROGAS seul ou couplé, les consommations énergétiques ont été déterminées à des débits de gaz assez faibles, ce qui correspond à un fonctionnement moyen

du compresseur. De meilleurs rendements énergétiques pour son débit nominal de 40 Nm<sup>3</sup>/h sont attendus. L'utilisation d'un tank à lait pour le refroidissement de l'eau d'absorption en été était une solution efficace mais peu optimisée. Il y a fort à gagner sur l'optimisation des échangeurs thermiques et sur l'intégration énergétique du procédé (valorisation des chaleurs perdues...).

A propos du PSA seul, il représente une solution d'appoint de carburant qui consomme de l'énergie électrique seulement. Sa consommation paraît élevée mais cela est lié à l'utilisation d'un compresseur haute pression à faible débit, qui fournit un gaz carburant à haute valeur ajoutée. En comparaison des coûts du carburant traditionnel, la consommation d'électricité à 0,58kwh/Nm<sup>3</sup> de biogaz brut pour un plein de gaz (16 Nm<sup>3</sup> de GNV à 200 bars, 220 km d'autonomie) représente un coût de 3€ au tarif ENERCOOP 2015 (0,16cts kWh) contre 17€ à la station de ravitaillement GDF (Toulouse).

### **Conclusion du chapitre 3**

*Les travaux présentés tout au long de ce chapitre montrent que l'application du procédé EPUROGAS à une échelle industrielle est cohérente.*

*Tout d'abord, l'étude du SATUROMETRIX sur le potentiel d'absorption de l'eau en présence d'un biogaz brut a été réalisée. Il a été possible de déterminer des valeurs de constantes de Henry pour le dioxyde de carbone et le méthane pour différentes qualités d'eaux associées à des coefficients d'activité égaux à 1. Le rapport des taux de dissolution, qui est un bon indicateur du potentiel de séparation des deux gaz dans l'eau du procédé, est de 24 moles de CO<sub>2</sub> pour une mole de CH<sub>4</sub> dans la gamme de pression de 0 à 10 bars et à une température moyenne de 280 à 300 K.*

*L'EPUROGAS a été étudié dans des conditions réelles d'opération pour des débits nominaux variés jusqu'à 45 Nm<sup>3</sup>/h. Bien que les efficacités d'absorption n'atteignent pas les valeurs attendues lors du dimensionnement par la méthode HUT/NUT classique, l'utilisation d'un modèle HUT/NUT amélioré a mis en évidence que des efficacités d'absorption élevées sont en fait accessibles si l'efficacité de désorption de l'eau recyclée est améliorée. Pour cela il est possible :*

- *D'augmenter la pression dans la colonne en diminuant le débit liquide.*
- *De diminuer la pression dans le dispositif de désorption.*
- *D'allonger la tuyauterie ou d'améliorer le transfert dans celle-ci, située en aval du mélangeur statique.*
- *De réchauffer le liquide avant la désorption par mélangeur statique tout en le refroidissant également après son pompage.*

*Le modèle HUT/NUT amélioré a permis d'identifier des conditions de fonctionnement de l'EPUROGAS propices à l'obtention d'efficacités d'absorption de CO<sub>2</sub> élevées (60 %) associées à des rendements de récupération de méthane importants (95 %). Il a été montré par ailleurs que les meilleurs choix technologiques sont le pied d'eau élargi, la buse d'aspersion simple et le garnissage RSR®. Enfin, les analyses de soufre réalisées en entrée et sortie de colonne ont montré, pour une condition de fonctionnement nominale, une capacité d'abattement du H<sub>2</sub>S supérieure à 90 %.*

*Le PSA intégré dans un compresseur haute pression et positionné en aval de l'EPUROGAS représente une bonne solution pour arriver à la qualité du biogaz carburant si l'EPUROGAS*

*est utilisé avec son efficacité d'absorption actuelle. Quelques améliorations sont cependant réalisables lors du dimensionnement du PSA.*

*D'un point de vue énergétique, l'EPUROGAS présente un rendement très compétitif qui pourrait être conservé avec une intégration de la récupération d'énergie, un compresseur d'un meilleur débit, un refroidissement du gaz avant sa compression. Les rendements du système couplé avec le PSA sont inférieurs aux références de la littérature.*

## **Chapitre 4. Discussion générale : intégration du système dans le milieu rural agricole et caractérisation des impacts économiques et écologiques**

*Dans les précédents chapitres, il a été démontré que le développement des techniques de méthanisation agricole est en pleine accélération. Si ces techniques respectent l'Environnement et les Hommes, elles constituent une ressource énergétique viable. Le choix et la mise en œuvre de techniques au service des intérêts privés et communs n'est pas évident de par leur ampleur. Il reste donc à proposer une vision cohérente de leurs développements.*

### **4.1. La mise en place du GNV et d'activités liées au CO<sub>2</sub> à la ferme : des conseils pour les agriculteurs**

L'activité agricole est mécanisée par le biais de machines qui consomment une quantité non négligeable de carburant bien souvent peu écologiques et coûteux. Le GNR (Gazole Non Routier) est aujourd'hui le carburant le plus utilisé sur les fermes Françaises. Son coût représente deux tiers des dépenses en énergie des fermes (source AGRESTE : la statistique agricole, n°18, 2014) et suit les évolutions du pétrole brut alors que sa disponibilité va diminuer. De plus la combustion du gazole (même raffiné) est une source d'émission de pollution importante tant en émission de gaz à effet de serre qu'en gaz toxiques.

L'agriculteur a tout intérêt à amener son système agricole vers une énergie renouvelable moins coûteuse sur le long terme (et sur le court terme) tout en apportant une amélioration des impacts sur sa santé et son environnement immédiat. Le GNV (Gaz Naturel Véhicule) est un bon candidat pour cela qui a en plus le mérite de ne pas être indexé sur le prix du pétrole. Sa combustion est une des plus propres en comparaison avec tous les autres hydrocarbures : c'est-à-dire qu'elle émet moins de carbone par kWh récupérés, aucune particule et peu d'oxydes d'azotes (livre blanc du bio-GNV, ATEE Club Biogaz, 2014).

L'usage du GNV est répandu dans le monde alors que sur le territoire Français ce carburant est méconnu et il existe assez peu de station de ravitaillement, ce qui limite son développement. La majeure partie des sociétés ou particuliers qui utilisent le GNV sont soit à proximité du réseau de gaz naturel soit à proximité d'une station de ravitaillement elle-même connectée au réseau de gaz naturel. Il est plutôt rare dans le monde rural de se trouver à une distance raisonnable de l'un ou de l'autre. Jusqu'à présent, aucun agriculteur n'a utilisé le GNV en France pour cette simple raison pratique.

Le chapitre bibliographique indique qu'il est utile d'utiliser le CO<sub>2</sub> dans l'agriculture : ce CO<sub>2</sub> a une valeur agronomique, c'est un facteur limitant du processus de la photosynthèse. Comme il n'est pas immédiatement disponible, il peut avoir aussi une valeur économique. Sa mise sur le marché en tant que produit commercialisable est aujourd'hui compromise par l'abondance de la production des usines qui commercialisent le CO<sub>2</sub> « *fossile* » avec une haute pureté pour tous types d'application. De fait, le prix du marché est difficilement accessible avec une technologie adaptée à l'échelle d'une ferme. Un groupement d'agriculteur peut éventuellement se pencher sur la mise en œuvre d'une filière commune de récupération, de traitement et de conditionnement des gaz d'exhaure issus de l'épuration du biogaz. Un marché plus grand s'offrirait alors garantissant que la production soit écoulee, mais l'organisation à mettre en œuvre dépasse encore le stade de développement et d'organisation de cette filière.

Devant ces constats, il est évident que les ressources « dioxyde de carbone et méthane » n'ont jamais fait partie des flux d'activités traditionnelles des fermes. Pourtant il est concevable que ces molécules puissent tout à fait s'adapter aux besoins de celles-ci.

La réponse essentielle réside dans la décentralisation du biogaz. La digestion des matières organiques fournit un fertilisant qu'il est aisé d'utiliser sur place en agriculture. Les produits tels que le méthane et le dioxyde de carbone peuvent tout à fait faire partie de cette démarche de consommation locale.

En s'affranchissant de la connexion à un réseau de gaz naturel, l'agriculteur peut se fournir en carburant grâce à l'énergie produite par son méthaniseur. Toutes les échelles d'utilisation deviennent accessibles.

En ne cherchant pas à commercialiser son CO<sub>2</sub> l'agriculteur bénéficie d'un gaz à haute teneur qu'il peut utiliser lui-même. Tout en limitant les transports habituels de CO<sub>2</sub> pur, c'est un moyen de valoriser le gaz sans passer par une valeur de marché. Seul ou accompagné de porteurs de projets, il lui faudra mettre en œuvre des valorisations sur la ferme (*cf.* partie 1.1 du chapitre 1) pour accéder à une valeur marchande qui pourrait se matérialiser par la culture de spiruline, les fleurs, les arbustes ou le maraichage sous serre. Il ne faut cependant pas écarter l'idée de groupements de production de CO<sub>2</sub> « *renouvelable* » pour accéder dans un second temps à un autre marché.

## **4.2. Etude globale liée à l'intégration de l'EPUROGAS à la ferme**

L'étude globale consiste à déterminer les facteurs sociétaux et écologiques les plus favorables à l'application du procédé.

Pour cela, nous avons réalisé dans le cadre de ces travaux une première étude d'analyse de cycle de vie sur le type de matériaux nécessaires à la production afin d'offrir une base de comparaison pour l'industrialisation, notamment entre l'INOX et le PE comme matériel de base pour le corps de colonne. Puis l'installation a été comparée à une technologie concurrente et l'impact environnemental de l'intégration d'un épurateur sur un système de méthanisation a été détaillé.

En deuxième partie de cette étude globale, une prospective financière permet de valider l'intégration du procédé à une installation économiquement viable dans le temps. Ces travaux ont été extraits d'un dossier plus complet de business plan permettant d'autre part à l'entreprise ARIA énergie INNOVENT de prendre la mesure des risques et potentiels du développement et de l'industrialisation du procédé.

### ***4.2.1. ACV de l'EPUROGAS dans divers contextes***

La prise en compte des impacts globaux d'une filière et d'un produit sur l'environnement est une démarche nécessaire dans l'industrialisation d'un procédé. L'étude ACV a été menée tout d'abord sur la filière de production de l'EPUROGAS, puis sur la filière de méthanisation intégrant le système. Cela permet d'offrir une base comparative à un procédé PSA déjà disponible sur le marché.

#### **4.2.1.1. Choix des matériaux pour la construction d'un épurateur : approche environnementale**

Les résultats de cet ACV ont été tout d'abord les flux matières nécessaires à la production d'un EPUROGAS, appelés inventaire, puis les résultats d'analyses d'impact au moyen de la méthode ECOindicator99.

##### ***4.2.1.1.i. Inventaire des matériaux nécessaires, réalisé sur la base de l'exploitation***

###### ***EPUROGAS et le PSA Aria***

D'après la base de données expérimentale obtenue et la connaissance du procédé nous avons pu évaluer le besoin matière de la construction d'un épurateur ainsi que les besoins matériels finaux nécessaires (compresseur, pompes, automate, câblage) pour sa production à l'usine. Le tableau 4.1 référence les matériaux et les modules qui vont représenter leur utilisation dans le logiciel d'ACV Umberto®.



	Quantité	Poids (kg)	Module ACV utilisé	Transport (km)
<b>EPUROGAS</b>				
<b>PE - colonne</b>		90	« Formation pellet » + « Extrusion tube plastique »	500
<b>Acier peint Pied de colonne</b>		130	« Extraction métal » + « Formation tube »	500
<b>Vannes - Inox</b>		10	« Extraction Métal »	800
<b>Compresseur - Acier</b>	1	80	« Compresseur à vis 4kw - usine »	1000
<b>Acier - Support</b>		100	« Extraction métal » + « Formation plaques »	500
<b>Stockage Membrane EPDM</b>		50	« Production d'EPDM »	1200
<b>Tuyau PVC</b>		20	« Formation pellet » + « Extrusion tube plastique »	500
<b>Tuyau INOX</b>		20	« Extraction métal » + « Formation tube »	500
<b>Cable électrique</b>	100m	25	« Cable 3 fils -usine »	500
<b>Ecran LCD</b>	1	5	« Ecran LCD -usine »	11600
<b>Ordinateur de bureau</b>	1	5	« Ordinateur de bureau - usine »	11600
<b>Pompe eau 4 kW</b>	1	40	« Pompe 40kW - usine » / 10	500
<b>PSA Aria</b>				
<b>Zéolites</b>		30	« Zeolites - usine »	800
<b>Compresseur -Acier</b>	1	80	« Compresseur à vis 4kw - usine »	1000
<b>Bouteille HP ACIER</b>		50	« Extraction Métal » + « Formation tube »	500

Tableau 4.1 : Besoins matériels et transport affiliés

Remarques sur le calcul des transports :

Le calcul des impacts liés aux transports diffère selon la nature du transport.

Les deux matériaux électroniques (l'ordinateur et l'écran LCD) proviennent d'Asie et sont transportés par navire de fret. Il faut pour le module ACV utilisé exprimer la charge en tonne-kilomètre. Cela représente donc pour les deux pièces un total de 116 tkm. Le module maritime utilisé (opération, transoceanic freight ship) considère l'impact lié à l'opération du navire et non pas à sa construction/destruction, ni à l'utilisation des ports, ni à d'éventuels accidents.

Le reste des matériaux sont tous obtenus à partir d'usines européennes. Le transport se fait par la route, avec un camion de 7,5 tonnes utiles de norme EURO5. Il est préférable d'utiliser l'unité

véhicule-km qui prend en compte la quantité de véhicules (ici 14 car 14 origines différentes) et la distance parcourue totale pondérée par le ratio « masse de l'ensemble des matériaux divisée par la charge utile du camion » (ici 410 tkm x 14 véhicules / 7,5 t). Le module de transport par la route utilisé (Operation, lorry, 3,5 - 7,5 T) considère l'impact lié à l'opération (carburant etc...) et n'intègre pas le cycle de vie du camion.

Un scénario EPUROGAS alternatif :

Dans un scénario secondaire, l'INOX en pied de colonne remplace l'acier, et l'INOX remplace le PE pour la colonne, dont les quantités sont spécifiées dans le tableau 4.2 :

	Quantité	Poids (kg)
Acier INOX colonne	130	kg
Acier INOX pied de colonne	170	kg

Tableau 4.2 : Besoins matériels - compléments du scénario alternatif

Enfin, il est déterminé que tous ces procédés et produits servent à la construction d'un épurateur. Cette construction n'est qu'un assemblage et ne sont pas considérés les besoins en électricité, en gaz et matériel de soudure ou autre lors de la fabrication.

Grâce au travail de l'étape 1, il est dorénavant possible d'intégrer une transition du type « *Result Process* » en exportant une « *Balance sheet* » contenant les résultats des calculs aux frontières du système « étape 1 ». Cette « *Balance sheet* » est importée dans une transition nommée EPUROGAS. Cette transition peut servir de base à d'autres travaux de modélisation d'ACV d'une filière de biogaz agricole intégrant le procédé.

4.2.1.1.ii. *Résultat d'analyse des deux scénarios PE et INOX*

Les résultats d'analyse sont présentés en figure 4.1 nous permettent de réaliser des choix technologiques pour une orientation écologique de la construction de l'épurateur. Les points représentés sur les graphiques et leur ordre de grandeur permettent des comparaisons entre deux systèmes qui ont les mêmes frontières et unités fonctionnelles. Ces ordonnées n'ont pas d'unité car ce sont des points normalisés permettant un classement d'impacts qui n'ont pas de relation entre eux.

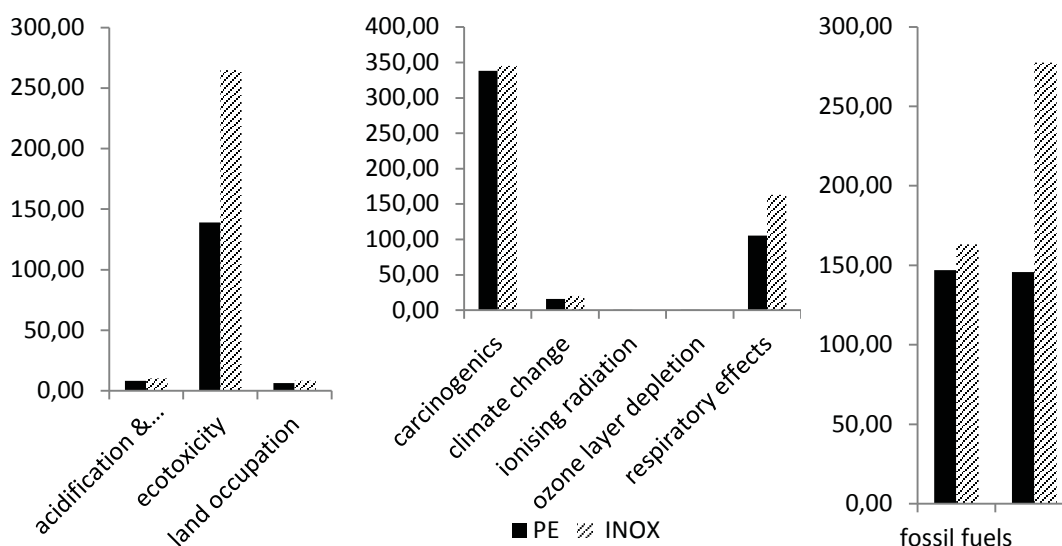


Figure 4.1 : Résultats d'analyse (ECOindicato99) de scénarios de construction d'un épurateur

Nous constatons que tous les impacts représentés par des points sont inférieurs pour le choix d'une colonne en polyéthylène PEHD et d'un pied de colonne en métal. La réalisation d'un pilote entièrement en INOX aurait un impact cumulé 1,4 fois plus important. Une analyse plus détaillée attribuant les impacts au matériel montre que les pièces détachées électroniques et industrielles pré-assemblés (compresseur, écrans) sont des sources majeures de pollution.

#### 4.2.2. Comparaison d'un EPUROGAS avec un cas de référence PSA

Afin de donner une référence comparative aux impacts de l'opération d'un EPUROGAS, il est nécessaire de fournir un ACV comparatif de deux technologies utilisées dans un même cadre.

##### 4.2.2.1.i. Etude de cas : comparaison de deux technologies de traitement du biogaz

###### Production d'un mix de biogaz et épuration à 96% par deux méthodes

Le procédé utilisé en tant que comparatif est un module PSA fournit par la base de données ECOinvent2.2. Ce module PSA (methane, 96 %v/v, from biogas, at purification) permet de déterminer les impacts de la production de 1 Nm<sup>3</sup>/h de biométhane à 96 % à partir d'un biogaz produit par un mélange caractéristique de déchets dans un lot représentatifs de technologies suisses (biogaz, production mix, at storage). Cette étude ayant été menée dans le contexte suisse, l'énergie électrique provient d'un mix typique des techniques de production d'électricité en Suisse.

L'inventaire des flux du fonctionnement du PSA sont données dans le tableau 4.3 :

<b>Matériau</b>	<b>Flux/Nm<sup>3</sup> de biogaz brut</b>	<b>Unité</b>
<b>Gaz purifié</b>	1	Nm <sup>3</sup>
<b>Biogaz</b>	1,5	Nm <sup>3</sup>
<b>Electricité</b>	0,5	kWh
<b>Usine (usure)</b>	4.10 <sup>-11</sup>	Kg
<b>Emissions CO<sub>2</sub></b>	0,866	Kg
<b>Emissions CH<sub>4</sub></b>	0,002226	Kg
<b>Emissions H<sub>2</sub>S</b>	3,49.10 <sup>-6</sup>	Kg
<b>Emissions SO<sub>2</sub></b>	8,27.10 <sup>-4</sup>	Kg
<b>Chaleur perdue</b>	1,8	MJ

Tableau 4.3 : Inventaire des matériaux utilisés dans le cas de référence PSA

La même méthode a été appliquée aux résultats de terrain sur l'EPUROGAS afin de pouvoir l'ajouter en étape d'épuration. Il est raisonnable de considérer qu'un EPUROGAS couplé à un PSA pour produire du carburant est utilisé 5 h/jour soit une utilisation à 20,8% du temps. Cela représente 1,095.10<sup>6</sup> Nm<sup>3</sup> de biogaz épuré par an pendant 15 ans. Enfin, les zéolites sont fournies en sortie d'usine et transportées jusqu'à l'installation (500 km). Les rejets d'eau et de zéolite sont équivalents à la consommation, l'eau étant considérée comme une eau grise recyclée dans le méthaniseur (non comptabilisé) et les zéolites usées sont ensuite enfouies en tant que matériaux inertes à 5% d'humidité.

Les besoins matière en eau, en zéolite et en électricité pour l'épuration de 1 Nm<sup>3</sup> de biogaz jusqu'à un bio-méthane d'une pureté de 96% en méthane ont été relevés grâce à l'acquisition de mesures expérimentales.

<b>Matériau</b>	<b>Flux/Nm<sup>3</sup> de biogaz brut</b>	<b>Unité</b>
<b>EPUROGAS (Usure)</b>	9,13 E-07	Unité EPUROGAS
<b>Eau (évaporation)</b>	0,03	L
<b>Electricité</b>	0,3	kWh
<b>Zéolites</b>	8,56164E-05	kg

Tableau 4.4 : Inventaire des matériaux obtenu sur la technologie EPUROGAS + PSA

Comme présenté dans le tableau 4.4, il a été considéré une consommation d'eau du robinet représentée par un matériau pré-enregistré représentatif de l'eau du réseau de distribution Suisse.

L'inventaire obtenu sur les flux de gaz sont donnés dans le tableau 4.5,  $Q_{s_1}$  représente la sortie bio-méthane (véhicule) et sera donc considéré dans l'inventaire  $Q_{s_2}$ , c'est-à-dire la sortie bio-CO<sub>2</sub> (atmosphère).

Paramètres d'entrée		Paramètres de sortie		Equivalence		
$Y_e$ (CO <sub>2</sub> )	30%	$Q_{eCO_2}$	0,487	$Q_{s_1CO_2}$	0,042	Nm <sup>3</sup>
$Y_s$	4%	$Q_{eCH_4}$	1,136	$Q_{s_1CH_4}$	1,000	Nm <sup>3</sup> 36,859 MJ
$E_{CO_2}$	0,91	$R_{CH_4}$	0,88	$Q_{S_2CO_2}$	0,445	Nm <sup>3</sup> 0,717 kg
$Q_{biogaz}$ (Nm <sup>3</sup> )	1,64			$Q_{S_2CH_4}$	0,136	Nm <sup>3</sup> 0,080 kg

Tableau 4.5 : Inventaire des flux matière obtenus sur le biogaz brut et épuré EPUROGAS

Une comparaison des deux inventaires permet de remarquer que le PSA consomme 0,2 kWh d'électricité en plus que l'EPUROGAS, refoule 97 fois moins de méthane à l'atmosphère, produit une chaleur perdue élevée et émet du SO<sub>2</sub> après oxydation du dihydrogène sulfuré alors que l'EPUROGAS recycle l'eau contenant du soufre dans le méthaniseur où la production de soufre sous forme S est assurée par des bactéries semi-aérobie, ce qui revient à ne pas comptabiliser d'émission.

L'ensemble de ces flux ayant été caractérisés, il a été possible de calculer par la méthode ECOindicator99 deux résultats d'analyse.

#### 4.2.2.2. Résultat d'analyse d'impacts des deux procédés dans le cas « Epuration du biogaz à partir d'un mélange de biogaz en Suisse »

Les résultats ont été représentés selon les deux technologies et classés selon les impacts majeurs, sur l'environnement, la santé humaine et les ressources fossiles.

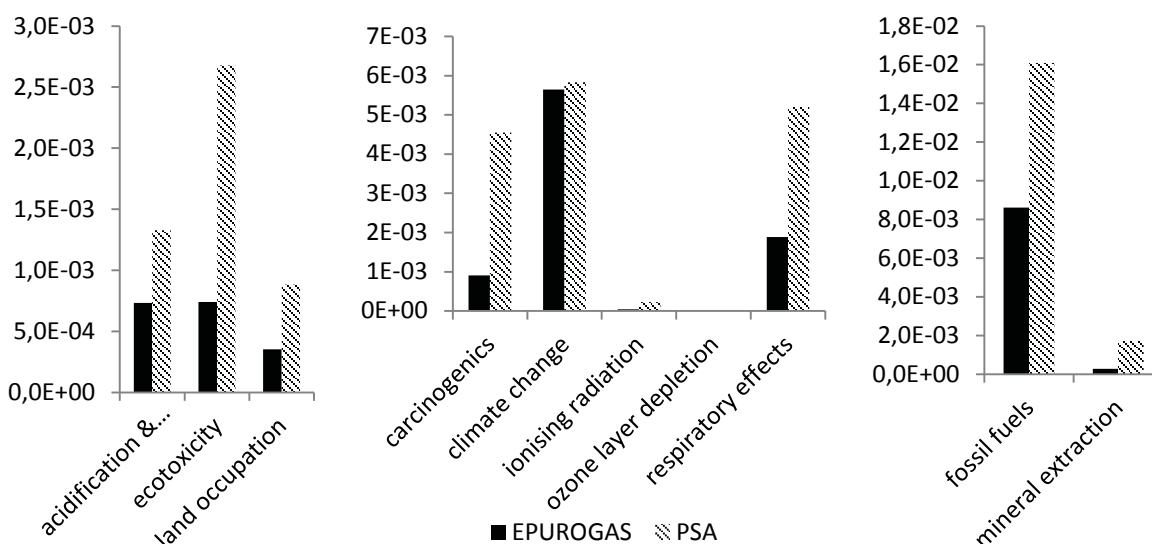


Figure 4.2 : Résultats d'ACV (ECOindicator99) de la production d'1 Nm<sup>3</sup> de bio-méthane. Comparatif de deux technologies

La figure 4.2 est claire et met en évidence que le procédé EPUROGAS (PE) est plus respectueux de l'environnement et des hommes. Cette étude prend en compte l'opération de production du biogaz, son épuration et les impacts causés par la filière de production d'un épurateur.

### 4.2.3. Etude de cas : EPUROGAS intégrant la filière biogaz agricole

Le système qui a été évalué ici représente la production de biogaz et l'épuration de 1 Nm<sup>3</sup> de biogaz à la ferme (co-fermentation lisier et résidus de l'agro-alimentaire) à une pureté de 96% de méthane.

#### 4.2.3.1. Inventaire spécifique au biogaz agricole Français

Le module ACV qui représente une installation de méthanisation est le suivant : « *anaerobic digestion plant covered, agriculture* ». Cela représente un digesteur voie liquide infiniment mélangé avec des bâches couvrant l'ensemble des fosses, y compris la fosse à lisier.

Le module ACV utilisé ensuite pour modéliser la co-digestion de déchets agro-alimentaires et de lisiers (« *biowaste, to agricultural co-fermentation, covered* ») augmente la production de digestat et de biogaz tout en procurant un service d'élimination de déchets agro-alimentaires. Les ratios sont pré-enregistrés.

Les valeurs liées à la production d'1 Nm<sup>3</sup> de biogaz produits sont les suivantes :

Matériau	Flux/Nm <sup>3</sup> de biogaz brut	Unité
Digesteur (usure)	1,65 E-7	Unité de méthanisation
Déchets éliminés	9,85	Kg
Digestat produit	7,0175	Kg

Tableau 4.6 : Inventaire des matériaux obtenu sur la technologie de méthanisation et de codigestion de déchets agro-industriels

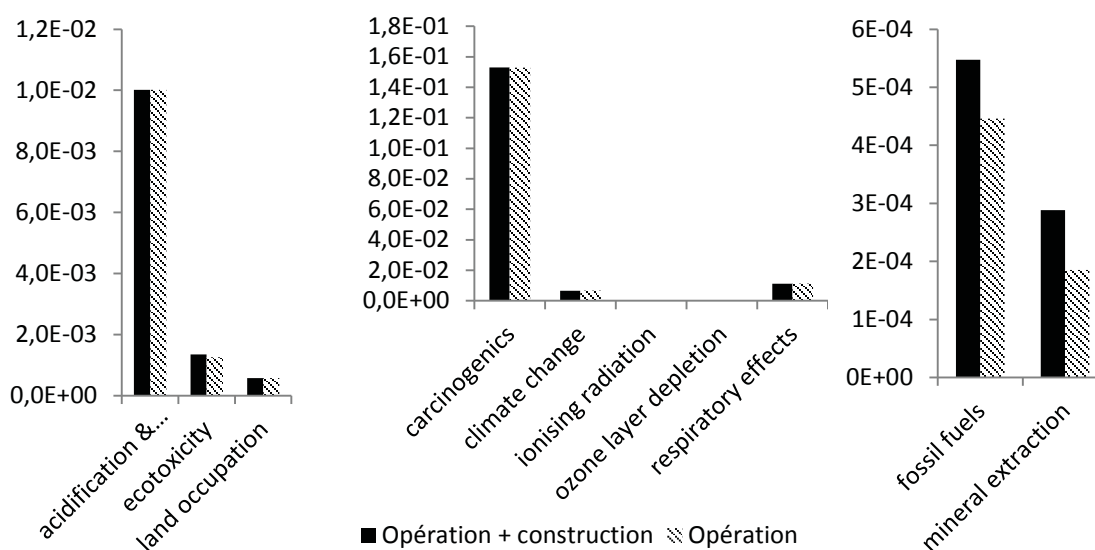
Il peut ensuite être ajouté le module EPUROGAS. Celui-ci nous permet de calculer la part de l'impact de la production de l'EPUROGAS qui doit être prise en considération.

Pour les inventaires présentés en 4.2.2.1.i, l'eau sera considérée issue du réseau de distribution de France. De même, l'électricité provient d'un *mix* énergétique de type Français.

Les matériels utilisés ainsi que les méthodes d'analyses employées pour accéder aux efficacités d'absorption du CO<sub>2</sub>, aux rendements de récupération du CH<sub>4</sub> et aux impacts environnementaux induits par l'EPUROGAS ont été présentées jusqu'ici.

#### 4.2.3.2. Impacts de la filière biogaz en France intégrant l'EPUROGAS

Deux études ont été menées afin de mettre en évidence les impacts liés à l'opération (avec des émissions et des consommations) et ceux liés à l'utilisation de cet épurateur (impacts imputés à l'opération mais aussi à l'usure et à la technique de construction d'un EPUROGAS). Ce système permet de produire 1 Nm<sup>3</sup>/h de biogaz à 92,8%. Le calcul de la durée de vie a été réalisé en considérant une utilisation de 5h/jour pendant 15 ans. De plus ce système se rapproche le plus possible de l'approche Française utilisée pour l'alimentation d'un méthaniseur (méthaniseur à la ferme avec co-digestion de déchets organique) ainsi que pour l'opération du procédé global (fosse couverte, énergie électrique en provenance du réseau basse tension français).



**Figure 4.3 : Résultat d'ACV (ECOindicator99) pour l'opération uniquement et pour l'opération et l'usure de l'épurateur**

Les résultats obtenus par le système d'évaluation ECOindicator99 (figure 4.3) indiquent que les impacts majeurs de l'opération de méthanisation avec épuration du biogaz sont liés à la « toxicité humaine » notamment par l'émission de « composés cancérigènes », notamment les HAP et les BTEX. En termes d'impacts sur les éco-systèmes, l'impact le plus important à prendre en compte est l'émission globale de composés qui favorisent « l'eutrophication et l'acidification du milieu récepteur », c'est-à-dire le sol et l'eau. Il serait intéressant pour cela de poursuivre cette étude en ajoutant des données sur le soufre qui peut se retrouver dans les eaux ou l'air.

La prise en compte de la filière de production de l'épurateur augmente sensiblement plusieurs paramètres lorsqu'ils sont comparés deux à deux :

Ainsi la figure 4.3 nous enseigne qu'en termes d'impact sur la qualité des écosystèmes, « l'écotoxicité » augmente de 7,87 %. Concernant les impacts sur la santé humaine, les « radiations ionisantes » augmentent de 22,2 % et l'effet de « réduction de la couche d'ozone » augmente de 20%. Les deux facteurs majeurs affectés par la construction et l'assemblage sont cependant liés à l'épuisement des ressources avec une augmentation de la consommation de « l'énergie fossile » de 22,72% et de « l'extraction des minéraux » de 55,88%. Les deux impacts majeurs liés au procédé global (émission de composés cancérigènes et l'acidification associée à l'eutrophisation) sont cependant issus principalement de la technique de méthanisation agricole et du traitement de déchets organiques extérieur à la ferme.

Sur la base de ces travaux, une étude prospective pourrait être menée pour comparer une filière de production de gaz naturel, de production d'engrais et de traitement des déchets dans des unités équivalentes à celles obtenues grâce à la méthanisation.

***Les résultats de l'ACV permettent de faire des choix éclairés sur les matériaux de construction et montrent que l'EPUROGAS est une solution présentant de faibles impacts environnementaux en comparaison des impacts de l'ensemble de la filière du biogaz agricole et d'un système PSA concurrent.***



### 4.3. Rentabilité financière de l'EPUROGAS

#### 4.3.1. Modèle d'exploitation n°1 : vente d'électricité par cogénération

Dans ce scénario, l'EPUROGAS est utilisé en tant que brique élémentaire permettant la préépuréation du biogaz. La technique constitue majoritairement un conditionnement du gaz pour éviter des dysfonctionnements du co-générateur, en augmentant de fait sa longévité.

#### Structure de coûts :

La rentabilité de l'installation de méthanisation n'est pas mise en avant, puisque l'EPUROGAS s'adapte sur un système déjà en fonctionnement à priori rentable. On précise simplement le retour financier initial (€/an) de la vente d'électricité. On prend en compte dans cette étude les coûts et les arrêts de production évités grâce à l'installation d'un épurateur, ce qui représente un surplus financier dédié tout d'abord à l'amortissement du prix d'achat de l'EPUROGAS.

L'investissement « prix de l'épurateur » couvre le matériel et la mise en route nécessaires à l'épuration du biogaz ainsi qu'un accompagnement de l'agriculteur pour les premières mises en fonctionnement de l'épurateur.

	Agriculteur méthaniseur 1	Agriculteur méthaniseur 2
Technologie de biogaz	Aria Energie SILOGAZ 48 Nm <sup>3</sup> /h	Voie liquide 96 Nm <sup>3</sup> /h
Valorisation initiale	Electricité	Electricité
Retour financier initial €/ an	115.000	200.000
Production de gaz (Nm <sup>3</sup> /h)	48	96
Valorisation finale	<b>Electricité</b>	<b>Electricité</b>
Economie maintenance cogénération (€/an)	<b>16.600</b>	<b>33.000</b>
Ventes supplémentaires (€/an)	<b>12.800</b>	<b>25.000</b>
Nombre de véhicules alimentés	0	0
Prix de l'épurateur (k€)	150	200
Durée de retour sur investissement (années)	<b>5,1</b>	<b>3,4</b>

Tableau 4.7 : Scénario économique 1 - Amélioration de la cogénération

L'agriculteur peut souscrire à un autre service d'optimisation : celle de la recherche des débouchés locaux pour les sous-produits potentiels qui sont carburants et dioxyde de carbone.

On voit dans les paragraphes suivant que grâce à cette offre, le retour sur investissement est plus rapide.

***4.3.2. Modèle d'exploitation n°2 : vente d'électricité par cogénération, et mise en œuvre du gaz carburant***

Dans ce scénario, l'EPUROGAS est utilisé comme dans le premier cas, en tant que brique élémentaire permettant la prééparation du biogaz et constitue majoritairement un conditionnement du gaz pour éviter des dysfonctionnements du co-générateur en augmentant sa longévité et un système complémentaire PSA de production de GNV carburant est installé.

**Structure de coût :**

Outre le tarif de l'installation d'épuration (voir modèle d'exploitation n°1), le travail consistant à déterminer les clients potentiels est facturé suite au résultat de la signature des contrats. Le matériel spécifique à la vente du carburant est facturé initialement et correspond à un surcoût de 20 k€ par installation. Ces 15 clients (agriculteurs compris) disposent de 15 véhicules alimentés en GNV qui consomment l'équivalent de 1000 L d'essence par an (entre 10 et 20000 km) soit un besoin continu d'épuration de 2,5 Nm<sup>3</sup>/h de biogaz.

Valtra (modèle *N101 biogaz*) et New-Holland (modèle *T6.140*) produisent des tracteurs combinés GNV/gazole. Cette technologie peut éventuellement fonctionner à l'huile pour être 100% renouvelable. Ce système peut intéresser un nombre conséquent d'agriculteurs-méthaniseurs.

	Agriculteur méthaniseur 1	Agriculteur méthaniseur 2
Technologie de biogaz	Aria Energie SILOGAZ 48 Nm <sup>3</sup> /h	Voie liquide 96 Nm <sup>3</sup> /h
Valorisation initiale	Electricité	Electricité
Retour financier initial €/ an	115.000	200.000
Production de gaz (Nm <sup>3</sup> /h)	48	100
Valorisation finale	<b>Electricité + carburant</b>	<b>Electricité + carburant</b>
Economie maintenance cogénération (€/an)	<b>16.600</b>	<b>33.000</b>
Vente supplémentaire (€/an)	<b>12.800</b>	<b>25.000</b>
Nombre de véhicules alimentés	15	15
Vente de carburant (€/an)	<b>9.085</b>	<b>9.085</b>
Prix de l'épurateur (k€)	170	220
Durée de retour sur investissement (années)	<b>3,5</b>	<b>3,2</b>

Tableau 4.8 Scénario économique 2 - Cogénération améliorée et carburation véhicule

#### 4.3.3. Modèle d'exploitation n°3 : cogénération, gaz carburant, CO<sub>2</sub>

Dans ce scénario, l'EPUROGAS est utilisé en tant que brique élémentaire permettant la prééparation du biogaz et constitue majoritairement un conditionnement du gaz pour éviter des dysfonctionnements du co-générateur en augmentant sa longévité. Un système complémentaire de production de carburant est installé. Enfin la valorisation du CO<sub>2</sub> est assurée par le biais d'un conditionnement final. L'agriculteur peut alors utiliser toutes ses ressources de manière optimales.

#### **Structure de coût :**

Outre le tarif de l'installation d'épuration (voir modèle d'exploitation n°1), le travail consistant à déterminer les clients potentiels est facturé suite au résultat de la signature des contrats. Le matériel pour permettre cette vente de carburant est facturé initialement et correspond à un surcoût de 20 k€ par installation.

Les débouchés locaux de vente à des entreprises consommatrices de CO<sub>2</sub> comprend aussi l'éventualité de consommations sur place par l'agriculteur grâce à des systèmes de production améliorés (serres horticoles ou maraîchères, culture de spiruline ou d'algues à vocation énergétique). L'épuration du CO<sub>2</sub> et son conditionnement représente un surcoût de 20 k€.

La vente de CO<sub>2</sub> ne représente que 5 % de la production totale en raison d'une grande quantité de CO<sub>2</sub> produit. On a appliqué un prix de vente en fonction du prix du CO<sub>2</sub> du marché, mais cela n'est pas forcément représentatif de la valeur ajoutée apportée aux systèmes agronomiques. Celle-ci peut être beaucoup plus grande mais reste difficile à extraire d'un scénario.

Scénario	Agriculteur méthaniseur 1	Agriculteur méthaniseur 2
Technologie de biogaz	Aria Energie SILOGAZ 48 Nm <sup>3</sup> /h	Voie liquide 96 Nm <sup>3</sup> /h
Valorisation initiale	Electricité	Electricité
Retour financier initial €/ an	115.000	200.000
Production de gaz (Nm <sup>3</sup> /h)	48	100
Valorisation finale	<b>Electricité + carburant + CO<sub>2</sub></b>	<b>Electricité+ carburant + CO<sub>2</sub></b>
Economie maintenance cogénération (€/an)	<b>16.600</b>	<b>33.000</b>
Vente supplémentaires (€/an)	<b>12.800</b>	<b>25.000</b>
Nombre de véhicules alimentés	15	15
Vente de carburant (€/an)	9.085	9.085
Production CO <sub>2</sub> (kg/h)	13	26
Vente de 5% du CO <sub>2</sub> (€/an)	<b>17.963</b>	<b>36.000</b>
Coproductions	Serres horticoles, algues, spiruline et réinjection méthaniseur	Idem
Prix de l'épurateur (k€)	190	240
Durée de retour sur investissement (années)	<b>2,6</b>	<b>2,3</b>

Tableau 4.9 : Scénario économique 3 - cogénération, carburant véhicule et CO<sub>2</sub>

#### 4.3.4. Conclusion sur l'analyse de rentabilité finale pour le client

Un collectif d'une quinzaine de consommateurs en milieu rural peut s'associer à un agriculteur afin de lui assurer un revenu pérenne sur son système d'épuration du biogaz. Les systèmes de carburation GNV sont tous à bi-carburation essence afin de permettre d'éventuels trajets sans méthane ce qui garantit au consommateur une autonomie importante. La production de GNV à partir de la méthanisation peut devenir un moyen de créer du lien économique et social, de relocaliser l'énergie en France et de favoriser l'émergence d'une solution plus propre de mobilité pour le monde rural en dehors des ressources fossiles.

*La première partie de ce chapitre a porté sur les impacts environnementaux de l'application de l'EPUROGAS, mettant en évidence qu'il devrait être construit sur la base d'une colonne en PE. Son intégration dans une ferme cause de faibles nuisances en comparaison de l'installation de méthanisation entière. Enfin, l'impact environnemental de l'EPUROGAS est moindre en comparaison d'une technologie de référence PSA.*

*Nous avons montré dans la suite de ce chapitre qu'il est rentable sur une assez courte période d'intégrer un épurateur à la ferme. Cette rentabilité s'améliore si les valorisations (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, pré-épuration) sont multiples et d'autant plus si des possibilités de valorisation des gaz s'offrent localement, voir sur la ferme. Ces clients peuvent être des entreprises, des collectivités locales ou des collectifs citoyens.*

## Conclusion générale

Les travaux de recherche menés dans cette thèse s'inscrivent dans la démarche de transition énergétique nationale, en apportant une contribution importante au développement de la méthanisation. En effet, les connaissances en matière d'épuration du biogaz y sont développées et participent à des améliorations concrètes et importantes de la technique de séparation des composés du biogaz par lavage à l'eau sous pression. Ces travaux se sont concentrés sur la méthanisation agricole, puisqu'à cette échelle les opportunités de productions et de valorisations sont multiples : fertilisant, carburant véhicule écologique indépendant du réseau de gaz ou pas, électricité à partir d'énergie renouvelable, culture d'algues, serres dopées en CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> supercritique *etc.*

Le procédé de lavage à l'eau a fait l'objet d'une étude approfondie et a été mis en œuvre dans une ferme du Gers, à une échelle semi-industrielle : L'EPUROGAS. Il fonctionne à un débit de biogaz de 40 Nm<sup>3</sup>/h, un débit d'eau de 10 m<sup>3</sup>/h et à des pressions variant de 7 à 10 bars. Dimensionné pour une utilisation avec recyclage du solvant (eau), une bonne désorption du CO<sub>2</sub> est assurée par un mélangeur statique. Ce type de procédé apparaît comme une solution optimale et pérenne s'il est utilisé à des efficacités d'absorption du CO<sub>2</sub> de 50 à 60 %, à de basses températures et de hautes pressions. Ces conditions expérimentales sont déterminantes pour la réduction des pertes de méthane par entraînement hydrodynamique et dissolution chimique. De plus les efficacités épuratoires sur l'H<sub>2</sub>S atteignent les 90 % dans les conditions de cette étude. Cette thématique sur le rendement de récupération du méthane a été ouverte pour répondre à trois objectifs : limiter les émissions de méthane vers l'atmosphère en l'absence d'un système supplémentaire d'oxydation, améliorer le rendement énergétique par Nm<sup>3</sup> de bio-méthane produit et favoriser la production de CO<sub>2</sub> pur. Un brevet a été déposé portant sur l'élargissement du pied de colonne et les travaux de caractérisation des performances expérimentales de l'EPUROGAS ont fait l'objet d'une publication dans la revue *Chemical Engineering Science*, dans le *special issue* du 12<sup>ème</sup> congrès mondial Gaz-Liquide-Solide GLS2015, pendant lequel ces travaux ont été présentés.

Dans un souci de simulation physique du procédé d'absorption, un modèle HUT/NUT classique a été amélioré à partir de notions du génie des procédés et de la validation expérimentale des paramètres régissant les performances de l'EPUROGAS. Il intègre dorénavant, grâce à deux expressions simples, l'absorption de deux gaz et le recyclage du solvant. Ce modèle utilise notamment les constantes de Henry du méthane et du dioxyde de carbone dans l'eau. Ces constantes décrivant l'équilibre gaz/liquide ont été validées expérimentalement au moyen d'un

prototype innovant de caractérisation des équilibres gaz liquides complexes : le SATUROMETRIX. Ce procédé a fourni pour des eaux du réseau de distribution recyclée dans l'EPUROGAS des constantes de Henry du CO<sub>2</sub> supérieures à la littérature, de 250 Mpa contre 150 Mpa à 25°C.

Enfin une pureté en méthane élevée (>96%) a été obtenue au moyen du couplage de l'EPUROGAS avec un système PSA d'adsorption du CO<sub>2</sub> résiduel sur des zéolites. La consommation énergétique de l'ensemble a été estimée de 0,25 kWh par Nm<sup>3</sup> de biogaz brut en moyenne.

Concernant les perspectives scientifiques de ces travaux, elles portent tant sur le procédé que sur sa simulation.

L'utilisation du SATUROMETRIX sur une eau de procédé pendant l'opération permettrait aisément de déterminer la concentration résiduelle en CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau juste après l'étape de régénération. De plus l'utilisation du SATUROMETRIX avec un analyseur performant représente une amélioration de précision importante et facile à mettre en œuvre.

Au niveau du procédé, un système d'absorption de CH<sub>4</sub> par une émulsion d'huiles végétales usagées serait une solution intégrée au procédé de méthanisation pour la production de CO<sub>2</sub> pur. Au final l'EPUROGAS atteindrait la production simultanée de méthane pur et de dioxyde de carbone pur.

En termes de simulation, le modèle est capable de dimensionner un procédé en eau perdue ou avec un recyclage performant atteignant l'équilibre gaz/liquide à la pression de désorption. Il a été démontré que l'efficacité de la désorption lors du recyclage du solvant n'était pas totale et que l'intégration de cette réalité comme une opération unitaire dans le modèle fournirait des dimensionnement plus précis. Enfin, la question d'un entraînement du biogaz n'a été que partiellement étudiée dans son aspect hydrodynamique. L'aspect cinétique de la diffusion des gaz en mélange dans l'eau n'a pas été approfondi mais représente une piste éventuelle de compréhension du phénomène. Au niveau de l'Analyse du Cycle de Vie de l'EPUROGAS, ces travaux ont ébauché une base qui permettrait de plus amples perspectives.

Les perspectives d'application réelles sont d'ores et déjà évidentes puisque l'étude économique réalisée porte des arguments en faveur d'un déploiement à l'échelle rurale. Le marché de ces produits est déjà pourvu en technologies, mais la rupture proposée par les faibles coûts et les performances de cette technique pourraient accompagner concrètement l'essor de la méthanisation agricole en France, et à plus large échelle, dans le monde.

## Bibliographie

AIR LIQUIDE, 1976. *Encyclopédie des gaz: Gas encyclopaedia : Editée par l'Air liquide, division scientifique* [en ligne]. S.l. : Elsevier. Disponible à l'adresse : <https://books.google.fr/books?id=HIK7MwEACAAJ>.

ALBURQUERQUE, José Antonio, FUENTE, Carlos de la, FERRER-COSTA, Alicia, CARRASCO, Lucía, CEGARRA, Juan, ABAD, Manuel et BERNAL, María Pilar, 2012. Assessment of the fertiliser potential of digestates from farm and agroindustrial residues. In : *Biomass and Bioenergy*. 2012. Vol. 40, p. 181 - 189. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.02.018>.

ALONSO-VICARIO, A., OCHOA-GÓMEZ, José R., GIL-RÍO, S., GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O., RAMÍREZ-LÓPEZ, C. A., TORRECILLA-SORIA, J. et DOMÍNGUEZ, A., 2010. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. In : *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. Vol. 134, n° 1-3, p. 100 - 107. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.014>.

ANON., 2015a. *Carbon dioxide* [en ligne]. S.l. : s.n. [Consulté le 1 décembre 2015]. Disponible à l'adresse : [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Carbon\\_dioxide&oldid=693204108](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Carbon_dioxide&oldid=693204108).

ANON., 2015b. *Hydrocarbon* [en ligne]. S.l. : s.n. [Consulté le 1 décembre 2015]. Disponible à l'adresse : <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Hydrocarbon&oldid=693115794>.

ATKINS, Peter William et JONES, Loretta, 1998. *Chimie: molécules, matière, métamorphoses*. S.l. : De Boeck Supérieur.

AUERBACH, Scott M., CARRADO, Kathleen A. et DUTTA, Prabir K., 2003. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. S.l. : CRC Press. ISBN 0-8247-4020-3.

BARTH MOTEURS, 2015. Site internet - Barth Moteurs. In : [en ligne]. 2015. [Consulté le 30 novembre 2015]. Disponible à l'adresse : <http://www.barth-moteurs.fr/content/17-documents>.

BAUER, Fredric, TAMM, Daniel, HULTEBERG, Christian et PERSSON, Tobias, 2013. Biogas upgrading – Review of commercial technologies. In : [en ligne]. 2013. Vol. 2013:270. Disponible à l'adresse : [www.sgc.ce](http://www.sgc.ce).

BENIZRI, David, 2011. *Mise en marche et caractérisation d'une colonne de lavage par absorption*. Rapport de stage de master 1. S.l. INSA de Toulouse.

BENIZRI, David, 2012. *Etude expérimentale, analyse et accompagnement de projets d'épuration de biogaz dans le cadre de la méthanisation agricole*. Dossier de fin d'étude, GPE. S.l. INSA de Toulouse.

BESSE, Phillippe, 2015. *wikistat.fr*. In : *WikiStat* [en ligne]. 2015. [Consulté le 16 décembre 2015]. Disponible à l'adresse : <http://wikistat.fr/>.

BESSON, Mylène, 2010. *La méthanisation en zones AOC Savoyardes*. S.l. : Moletta Méthanisation.

BHATIA, B., NIGAM, K. D. P., AUBAN, D. et HEBRARD, G., 2004. Effect of a new high porosity packing on hydrodynamics and mass transfer in bubble columns. In : *Chemical Engineering and*



*Processing: Process Intensification*. 2004. Vol. 43, n° 11, p. 1371 - 1380. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2003.10.009>.

BIOSLING AB., 2015. Biosling - Biosling. In : [en ligne]. 2015. [Consulté le 1 décembre 2015]. Disponible à l'adresse : <http://biosling.se/en/products/biosling/>.

BOULAMANTI, Aikaterini K., MAGLIO, Sara Donida, GIUNTOLI, Jacopo et AGOSTINI, Alessandro, 2013. Influence of different practices on biogas sustainability. In : *Biomass and Bioenergy*. 2013. Vol. 53, n° 0, p. 149 - 161. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.02.020>.

BROADBENT, John Stephen, 2009. *Gas treatment apparatus-water flooded screw compressor*. S.l. : Google Patents.

CARROLL, John J., SLUPSKY, John D. et MATHER, Alan E., 1991. The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure. In : *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1991. Vol. 20, n° 6, p. 1201 - 1209. DOI <http://dx.doi.org/10.1063/1.555900>.

CHANDLER, David, 2005. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. In : *Nature*. septembre 2005. Vol. 437, n° 7059, p. 640-647. DOI [10.1038/nature04162](https://doi.org/10.1038/nature04162).

CHANDRA, R., VIJAY, V. K. et SUBBARAO, P. M. V., 2012. Vehicular Quality Biomethane Production from Biogas by Using an Automated Water Scrubbing System. In : *ISRN Renewable Energy*. 2012. n° 0, p. 6. DOI [10.5402/2012/904167](https://doi.org/10.5402/2012/904167).

CHAPLIN, Martin, 2015. Water structure and science: Contents. In : *Water structure and science* [en ligne]. 2015. [Consulté le 1 décembre 2015]. Disponible à l'adresse : [http://www1.lsbu.ac.uk/water/water\\_structure\\_science.html](http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html).

CIPM, 2008. *Évaluation des données de mesure – Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement)* [en ligne]. 2008. S.l. : JCGM. Disponible à l'adresse : <http://www.bipm.org/fr/publications/guides/gum.html>.

CLINE, Joel D., 1969. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. In : *Limnology and Oceanography*. 1969. Vol. 14, n° 3, p. 454-458. DOI [10.4319/lo.1969.14.3.0454](https://doi.org/10.4319/lo.1969.14.3.0454).

COLLET, Pierre, HÉLIAS, Arnaud, LARDON, Laurent, RAS, Monique, GOY, Romy-Alice et STEYER, Jean-Philippe, 2011. Life-cycle assessment of microalgae culture coupled to biogas production. In : *Bioresource Technology*. 2011. Vol. 102, n° 1, p. 207 - 214. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.154>.

DUAN, Zhenhao et SUN, Rui, 2003. An improved model calculating CO<sub>2</sub> solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. In : *Chemical Geology*. 2003. Vol. 193, n° 3-4, p. 257 - 271. DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00263-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00263-2).

DUEZ, Maxime, 2008. *Dégadation anaérobie de déchets solides: caractérisation, facteurs d'influence et modélisations*. S.l. : s.n.

EDEN, Association et ECOSERVEIS, Association, 2000. *Généralisation de la couverture étanche des fosses à lisier avec valorisation du biogaz produit en France et en Catalogne*. S.l.

ETTLILI, Nabil, 2008. *Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion*. S.l. : Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.

- FATEHI, A. I., LOUGHLIN, K. F. et HASSAN, M. M., 1995. Separation of methane—nitrogen mixtures by pressure swing adsorption using a carbon molecular sieve. In : *Gas Separation & Purification*. 1995. Vol. 9, n° 3, p. 199 - 204. DOI [http://dx.doi.org/10.1016/0950-4214\(95\)98227-C](http://dx.doi.org/10.1016/0950-4214(95)98227-C).
- FRELIN, Marcel, 1998. *Caractéristiques des fluides / Techniques de l'Ingénieur* [en ligne]. S.l. : s.n. [Consulté le 9 novembre 2015]. Disponible à l'adresse : <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/machines-hydrauliques-et-thermiques-fondamentaux-et-concepts-innovants-42171210/caracteristiques-des-fluides-bm4215/>.
- GHOUFI, Aziz et MALFREYT, Patrice, 2010. Numerical evidence of the formation of a thin microscopic film of methane at the water surface: a free energy calculation. In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. Vol. 12, n° 20, p. 5203-5205. DOI 10.1039/B924886B.
- HÉBRARD, G., 2011. Dispositif de récupération de dioxyde de carbone à partir de biogaz. FR1152055. 2011.
- HÉBRARD, G., BENIZRI, D. et DIETRICH, N., 2014. Dispositif de séparation de constituants gazeux contenus dans un mélange gazeux et son utilisation pour la séparation de méthane et de dioxyde de carbone. FR1451934. 2014.
- HENRY, William, 1803. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures. In : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1803. p. 29-276.
- HEYOUNI, Abderrahim, 2002. *Hydrodynamique et transfert de matière gaz-liquide dans les mélangeurs statiques* [en ligne]. S.l. : s.n. Disponible à l'adresse : <http://www.theses.fr/2002ISAT0001>.
- HEYOUNI, A., ROUSTAN, M. et DO-QUANG, Z., 2002. Hydrodynamics and mass transfer in gas-liquid flow through static mixers. In : *Chemical Engineering Science*. 2002. Vol. 57, n° 16, p. 3325 - 3333. DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00202-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00202-6).
- HOBBS, D. M. et MUZZIO, F. J., 1997. The Kenics static mixer: a three-dimensional chaotic flow. In : *Chemical Engineering Journal*. 1997. Vol. 67, n° 3, p. 153 - 166. DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947\(97\)00013-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947(97)00013-2).
- HOLDER, G. D., CORBIN, G. et PAPADOPOULOS, K. D., 1980. Thermodynamic and Molecular Properties of Gas Hydrates from Mixtures Containing Methane, Argon, and Krypton. In : *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 1980. Vol. 19, n° 3, p. 282-286. DOI 10.1021/i160075a008.
- HOLM-NIELSEN, J. B., SEADI, T. Al et OLESKOWICZ-POPIEL, P., 2009. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. In : *Bioresour. Technol.* 2009. Vol. 100, n° 22, p. 5478 - 5484. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.046>.
- JANSSEN, Albert J. H., LENS, Piet N. L., STAMS, Alfons J. M., PLUGGE, Caroline M., SOROKIN, Dimitri Y., MUYZER, Gerard, DIJKMAN, Henk, ZESSEN, Erik Van, LUIMES, Peter et BUISMAN, Cees J. N., 2009. Application of bacteria involved in the biological sulfur cycle for paper mill effluent purification. In : *Science of The Total Environment*. 2009. Vol. 407, n° 4, p. 1333 - 1343. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.054>.
- JOURDAN, J.P., 2014. Cultivez votre spiruline, manuel de culture artisanale. In : [en ligne]. 2014. Disponible à l'adresse : <http://spirulinefrance.free.fr/Recources/Manuel.pdf>.

JURY, Colin, BENETTO, Enrico, KOSTER, Daniel, SCHMITT, Bianca et WELFRING, Joëlle, 2010. Life Cycle Assessment of biogas production by monofermentation of energy crops and injection into the natural gas grid. In : *Biomass and Bioenergy*. 2010. Vol. 34, n° 1, p. 54 - 66. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.09.011>.

KÁRÁSZOVÁ, Magda, VEJRAŽKA, Jiří, VESELÝ, Václav, FRIESS, Karel, RANDOVÁ, Alena, HEJTMÁNEK, Vladimír, BRABEC, Libor et IZÁK, Pavel, 2012. A water-swollen thin film composite membrane for effective upgrading of raw biogas by methane. In : *Separation and Purification Technology*. 2012. Vol. 89, n° 0, p. 212 - 216. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.01.037>.

KISTER, Henry Z, 2003. What caused tower malfunctions in the last 50 years? In : *Chemical Engineering Research and Design*. 2003. Vol. 81, n° 1, p. 5-26.

KNAPP, Helmut, ZECK, Sebastian et LANGHORST, Ralph, 1987. Phase equilibria for the design of gas wash systems: Experimental techniques. In : *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 1987. Vol. 21, n° 1, p. 25 - 32. DOI [http://dx.doi.org/10.1016/0255-2701\(87\)80004-1](http://dx.doi.org/10.1016/0255-2701(87)80004-1).

KNEZ, Ž, MARKOČIČ, E., LEITGEB, M., PRIMOŽIČ, M., HRNČIČ, M. Knez et ŠKERGET, M., 2014. Industrial applications of supercritical fluids: A review. In : *Energy*. 2014. Vol. 77, p. 235 - 243. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.07.044>.

LAGRANGE, Bernard, 1979. *Biomethane*. EDISUD. S.l. : s.n. ISBN 2-85744-041-3.

LÄNTELÄ, J., RASI, S., LEHTINEN, J. et RINTALA, J., 2012. Landfill gas upgrading with pilot-scale water scrubber: Performance assessment with absorption water recycling. In : *Applied Energy*. 2012. Vol. 92, n° 0, p. 307 - 314. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.10.011>.

LEKVAM, Knut et BISHNOI, P. Raj, 1997. Dissolution of methane in water at low temperatures and intermediate pressures. In : *Fluid Phase Equilibria*. 1997. Vol. 131, n° 1-2, p. 297 - 309. DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3812\(96\)03229-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3812(96)03229-3).

LIDE, David R et FREDERIKSE, HPR, 1997. *Handbook of chemistry and physics 78th*. S.l. : CRC Press, Boca Raton.

LOBO W.E., F. Hashmall, L. Friend et ZENZ, F., 1945. In : *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs (USA)*. 1945. Vol. 41, p. 1693-1710.

LOMBARDI, Lidia et CARNEVALE, Ennio, 2013. Economic evaluations of an innovative biogas upgrading method with CO<sub>2</sub> storage. In : *Energy*. 2013. Vol. 62, n° 0, p. 88 - 94. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.02.066>.

MAO, Shide, DUAN, Zhenhao, ZHANG, Dehui, SHI, Lanlan, CHEN, Yali et LI, Jing, 2011. Thermodynamic modeling of binary CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O fluid inclusions. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2011. Vol. 75, n° 20, p. 5892 - 5902. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2011.07.021>.

MARTY, Anne, 1997. *Etude et modélisation du comportement de spirulina plantesis en photobioréacteur en condition de limitation par la lumière et la source de carbone* [en ligne]. S.l. : s.n. Disponible à l'adresse : <https://books.google.fr/books?id=hfA8twAACAAJ>.

MITRA, A., BHATTACHARYA, P.S., DEY, S., SAWARKAR, S.K. et BHATTACHARYYA, B.C., 1998. Photoautotrophic in vitro culture of Chrysanthemum under CO<sub>2</sub> enrichment. In : *Biotechnology Techniques*. 1998. Vol. 12, n° 4, p. 335-337. DOI 10.1023/A:1008837919556.

- MOHEBBI, V., NADERIFAR, A., BEHBAHANI, R. M. et MOSHFEGHIAN, M., 2012. Determination of Henry's law constant of light hydrocarbon gases at low temperatures. In : *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2012. Vol. 51, n° 0, p. 8 - 11. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2012.02.014>.
- MOLETTA, René, 2011. *La méthanisation*. 2<sup>e</sup> édition. S.l. : Tec & Doc. ISBN 978-2-7430-1271-7.
- MONTANARI, Tania, FINOCCHIO, Elisabetta, SALVATORE, Enrico, GARUTI, Gilberto, GIORDANO, Andrea, PISTARINO, Chiara et BUSCA, Guido, 2011. CO<sub>2</sub> separation and landfill biogas upgrading: A comparison of 4A and 13X zeolite adsorbents. In : *Energy*. 2011. Vol. 36, n° 1, p. 314-319.
- NAKOV, Sv, KOLEV, N., LJUTZKANOV, L. et KOLEV, D., 2007. Comparison of the effective area of some highly effective packings. In : *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2007. Vol. 46, n° 12, p. 1385 - 1390. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2006.11.002>.
- ONDA K., H. Takeuchi et OKUMOTO, Y., 1968. In : *J. Chem. Eng. (Japan)*. 1968. Vol. 1, p. 56-62.
- ORTEGA, Deyanira RICAURTE, 2009. *Étude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux : application au traitement du biogaz*. S.l. : Université de Nantes UFR Sciences et Techniques.
- PERSSON, Margareta, 2003. Evaluation of upgrading techniques for biogas. In : *Report SGC*. 2003. Vol. 142.
- PERSSON, Margareta et WELLINGER, Arthur, 2009. Biogas upgrading technologies - developments and innovations. In : . 2009.
- PETERSSON, Anneli et WELLINGER, Arthur, 2009. Biogas upgrading technologies-developments and innovations. In : *IEA Bioenergy*. 2009. Vol. 20.
- PETERSSON, Anneli, WELLINGER, Arthur et JÖNSON, Owe, 2009. Biogas upgrading technologies-developments and innovations. In : *IEA Bioenergy*. 2009. Vol. 20.
- PEYRAUD, Jean-louis, MORVAN, Thierry, HASSOUNA, Melynda et PEU, Pascal, 2015. *LES EFFLUENTS D'ELEVAGE une ressource à valoriser* [en ligne]. 16 septembre 2015. S.l. : INRA science et impact. [Consulté le 1 décembre 2015]. Disponible à l'adresse : [http://w3.rennes.inra.fr/internet/intranet/public/videos/SPACE2015\\_RendezvousInra\\_Gestion\\_Effluents.pdf](http://w3.rennes.inra.fr/internet/intranet/public/videos/SPACE2015_RendezvousInra_Gestion_Effluents.pdf).
- POESCHL, Martina, WARD, Shane et OWENDE, Philip, 2012. Environmental impacts of biogas deployment - Part II: life cycle assessment of multiple production and utilization pathways. In : *Journal of Cleaner Production*. 2012. Vol. 24, n° 0, p. 184 - 201. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.10.030>.
- RAHAMAN, Muhammad Syukri Abd, CHENG, Li-Hua, XU, Xin-Hua, ZHANG, Lin et CHEN, Huan-Lin, 2011. A review of carbon dioxide capture and utilization by membrane integrated microalgal cultivation processes. In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011. Vol. 15, n° 8, p. 4002 - 4012. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.031>.
- RAMOS, I., 2014. Where does the removal of H<sub>2</sub>S from biogas occur in microaerobic reactors? In : *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 166, p. 151 - 157. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.058>.

RASI, S., LÄNTELÄ, J. et RINTALA, J., 2014. Upgrading landfill gas using a high pressure water absorption process. In : *Fuel*. 2014. Vol. 115, n° 0, p. 539 - 543. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.082>.

RASI, S., VEIJANEN, A. et RINTALA, J., 2007. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. In : *Energy*. 2007. Vol. 32, n° 8, p. 1375 - 1380. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2006.10.018>.

ROMBAUT, Natacha, 2013. *Etude comparative de trois procédés d'extraction d'huile : aspects qualitatifs et quantitatifs : application aux graines de lin et aux pépins de raisin*. S.l. : UTC compiegne.

ROUSTAN, Michel, 2003. *Tranferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux*. S.l. : Tec&Doc edition. ISBN 2-7430-0605-6.

RYCKEBOSCH, E., DROUILLON, M. et VERVAEREN, H., 2011. Techniques for transformation of biogas to biomethane. In : *Biomass and Bioenergy*. 2011. Vol. 35, n° 5, p. 1633 - 1645. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.033>.

SANDER, R., 2001. *Reference database of NIST 69 : WebBook of chemistry*. [en ligne]. S.l. : National Institute of Standards and Technology. Disponible à l'adresse : <http://webbook.nist.gov>.

SAWADA, J.A., BABICKI, M.L., CHIU, A., BOULET, A., ROY, S. et RODE, E.J., 2010. *Separation of carbon dioxide from other gases* [en ligne]. S.l. : Google Patents. Disponible à l'adresse : <http://www.google.fr/patents/US7828877>.

SAWITOWSKI, H., 1957. In : *Chem. Eng. Sci. (USA)*. 1957. Vol. 6, p. 138-140.

SCHOLZ, Marco, MELIN, Thomas et WESSLING, Matthias, 2013. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. Vol. 17, n° 0, p. 199 - 212. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.08.009>.

SCHULTES, M., 2003. Raschig Super-Ring: A New Fourth Generation Packing Offers New Advantages. In : *Chemical Engineering Research and Design*. 2003. Vol. 81, n° 1, p. 48 - 57. DOI <http://dx.doi.org/10.1205/026387603321158186>.

SERIN, Jean-Paul, JAY, Sophie, CÉZAC, Pierre, CONTAMINE, François, MERCADIER, Jacques, ARRABIE, Cédric et LEGROS-ADRIAN, Jean-Marc, 2010. Experimental studies of solubility of elemental sulphur in supercritical carbon dioxide. In : *The Journal of Supercritical Fluids*. 2010. Vol. 53, n° 1-3, p. 12 - 16. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2010.02.010>.

SHERWOOD T.K., G.H. Shipley et HOLLOWAY, F. A. L., 1938. In : *Ind. Eng. Chem. (USA)* 30. 1938. p. 765-769.

SOAVE, G., 1993. 20 years of Redlich-Kwong equation of state. In : *Fluid Phase Equilibria*. 1993. Vol. 82, n° 0, p. 345 - 359. DOI [http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(93\)87158-W](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(93)87158-W).

SOVOVÁ HELENA et STATEVA ROUMIANA P., 2011. Supercritical fluid extraction from vegetable materials. In : *Reviews in Chemical Engineering*. 2011. Vol. 27, n° 3-4, p. 79. DOI 10.1515/REVCE.2011.002.

SUN, Lian-Ming, MEUNIER, Francis et BARON, Gino, 2005. *Adsorption - Procédés et applications*. S.l.

TAMBONE, Fulvia, SCAGLIA, Barbara, D'IMPORZANO, Giuliana, SCHIEVANO, Andrea, ORZI, Valentina, SALATI, Silvia et ADANI, Fabrizio, 2010. Assessing amendment and fertilizing properties of digestates from anaerobic digestion through a comparative study with digested sludge and compost. In : *Chemosphere*. 2010. Vol. 81, n° 5, p. 577 - 583. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.08.034>.

TAN, L. S., SHARIFF, A. M., LAU, K. K. et BUSTAM, M. A., 2012. Factors affecting CO<sub>2</sub> absorption efficiency in packed column: A review. In : *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2012. Vol. 18, n° 6, p. 1874 - 1883. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2012.05.013>.

THAKUR, R. K., VIAL, Ch, NIGAM, K. D. P., NAUMAN, E. B. et DJELVEH, G., 2003. Static Mixers in the Process Industries—A Review. In : *Chemical Engineering Research and Design*. 2003. Vol. 81, n° 7, p. 787 - 826. DOI <http://dx.doi.org/10.1205/026387603322302968>.

TIPPAYAWONG, N. et THANOMPONGCHART, P., 2010. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in a packed column reactor. In : *Energy*. 2010. Vol. 35, n° 12, p. 4531 - 4535. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.04.014>.

TREYBAL ROBERT, E, 1981. *Mass-transfer operations*. S.l. : McGraw-Hill Book Company.

WEBER, Wolfram, ZECK, Sebastian et KNAPP, Helmut, 1984. Gas solubilities in liquid solvents at high pressures: apparatus and results for binary and ternary systems of N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>OH. In : *Fluid Phase Equilibria*. 1984. Vol. 18, n° 3, p. 253 - 278. DOI [http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(84\)85011-6](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(84)85011-6).

WHITE, Andrew J., KIRK, Donald W. et GRAYDON, John W., 2011. Analysis of small-scale biogas utilization systems on Ontario cattle farms. In : *Renewable Energy*. 2011. Vol. 36, n° 3, p. 1019 - 1025. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2010.08.034>.

WHITMAN, Walter G., 1962. The two film theory of gas absorption. In : *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1962. Vol. 5, n° 5, p. 429 - 433. DOI [http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310\(62\)90032-7](http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310(62)90032-7).

WITJAKSONO, SCHAFFER, Bruce A., COLLS, Angel M., LITZ, Richard E. et MOON, Pamela A., 1999. Avocado shoot culture, plantlet development and net CO<sub>2</sub> assimilation in an ambient and CO<sub>2</sub> enhanced environment. In : *In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant* [en ligne]. 1999. DOI 10.1007/s11627-999-0085-y. Disponible à l'adresse : <http://dx.doi.org/10.1007/s11627-999-0085-y>.

ZDANEVITCH, Isabelle, 2009. Étude de la composition du biogaz de méthanisation agricole et des émissions en sortie de moteur de valorisation. In : *INERIS*. 2009. Vol. DRC-09-94520-13867A, p. 67.

ZHAO, Xinglei, SMITH, Kathryn H., SIMIONI, Michael A., TAO, Wendy, KENTISH, Sandra E., FEI, Weiyang et STEVENS, Geoffrey W., 2011. Comparison of several packings for CO<sub>2</sub> chemical absorption in a packed column. In : *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2011. Vol. 5, n° 5, p. 1163 - 1169. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.07.006>.

ZUMDAHL, Steven et DECOSTE, Donald J, 2012. *Chemical principles*. S.l. : Cengage Learning.



---

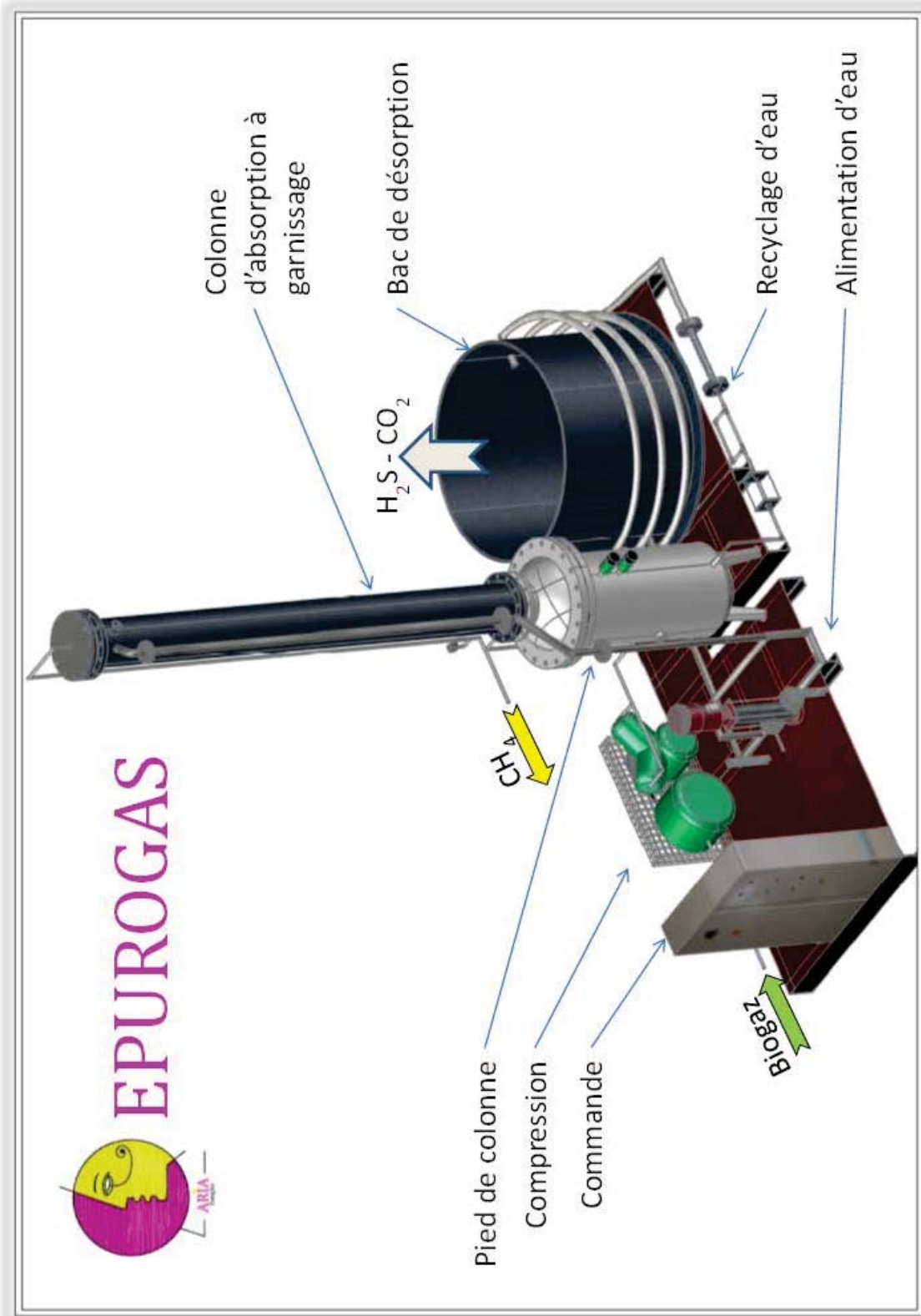
# ANNEXES

---





# ANNEXE A1 - VUE 3D EPUROGAS



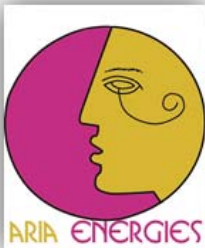


---

# ANNEXE A2 – Dossier de sécurité

## EPUROGAS

---



LABORATOIRE D'INGÉNIERIE  
DES SYSTÈMES BIOLOGIQUES  
ET DES PROCÉDÉS



Les chapitres suivants sont choisis pour que le lecteur puisse s'informer des risques majeurs liés à l'utilisation et la manipulation de la colonne de lavage de biogaz, dans le cadre d'une ferme et avec la présence d'une installation de méthanisation à proximité. Il trouvera en annexe les fiches relatives à tous ces risques appliquées au procédé d'épuration de biogaz par lavage à l'eau.

## Contenu

CHAPITRE 1 : Equipements sous pression.....	260
1. Fiche – équipements liés à la pression – réglementation .....	260
2. Fiche – Risques et prévention – Pression .....	261
3. Fiche - Conduite à tenir en cas d'accident.....	262
CHAPITRE 2 : Manutention et travail physique .....	262
1. Fiche – travaux manutentionnaires et physiques – réglementation.....	262
2. Fiche – Risques et prévention – Manutention .....	263
3. Fiche – Risques et prévention – Chutes.....	263
CHAPITRE 3 : Risques biologiques .....	264
1. Fiche – Risque biologiques – réglementation .....	264
2. Fiche – Risques biologiques – Risques et Prévention.....	265
CHAPITRE 4 : Risques chimiques.....	267
1. Fiche – Risques chimiques – réglementation.....	267
2. Fiche – Risques chimiques – Risques et Prévention .....	268
CHAPITRE 5 : Risques liés à un environnement en ATmosphère EXplosive .....	270
1. Fiche – Risques ATEX – réglementation.....	270
2. Fiche – Risques ATEX – Risques et Prévention .....	271
ANNEXES .....	273
4. Les équipements de protection individuelle.....	273
Fiches mémo de sécurité.....	276
5. Bibliographie.....	285

# CHAPITRE 1 : Equipements sous pression

## 1. Fiche – équipements liés à la pression – réglementation

### Appareils sous pression

- de gaz : Compresseurs, bouteilles, réservoirs, tuyauteries et accessoires
- de liquide : Equipements hydrauliques

### Montages expérimentaux

Contenant un fluide pouvant être en surpression ou dépression fonctionnelle ou accidentelle.

### Réglementation française antérieure à la directive européenne

Des textes réglementaires successifs imposent que les appareils à pression soient soumis à des contrôles de construction et à une épreuve initiale. Elle doit être exécutée avant la mise en service par le service des Mines du département (DRIRE : direction régionale de l'industrie, de la recherche et de l'environnement) qui délivrera un certificat d'épreuve. Puis des réépreuves périodiques, à la charge du propriétaire de l'appareil, devront être réalisées.

La réglementation française tient compte des quatre principes suivants :

- la résistance mécanique de l'appareil est calculée et éprouvée dans des conditions telles que les risques d'explosion sont improbables si l'exploitation se fait normalement,
- la protection contre les risques est réalisée de sorte que le personnel soit à l'abri en cas d'accident,
- l'utilisation de ces appareils est faite uniquement par des personnes formées ayant une connaissance des risques et des moyens à mettre en œuvre pour les prévenir
- des dispositifs de sécurité permettent de limiter les effets dangereux en cas de dysfonctionnement : soupape, disque de rupture, capteurs sensibles à différents paramètres (pression, température, concentration) commandant des dispositifs de prévention (coupure d'alimentation, mise en route de ventilation) en cas de dépassement des valeurs de consigne.

Les épreuves et les ré-épreuves doivent être faites sous pression hydraulique à une pression égale à 1,5 fois la pression de service.

Cette réglementation comprend principalement le décret du 2 avril 1926 relatif aux appareils à pression de vapeur, le décret du 18 janvier 1943 relatif aux appareils à pression de gaz, et les arrêtés ministériels des 15 janvier 1962 et 6 décembre 1982. Cette réglementation s'applique pour :

Réceptifs	Compresseurs
Pression effective supérieure à 4 bars	Pression supérieure à 10 bars
Produit pression (bar) X volume (litre) supérieur à 80	Produit pression (bar) X débit (m <sup>3</sup> /min) supérieur à 50

### Nouvelle réglementation française issue de la directive européenne

La directive européenne PED (Pressure Equipment Directive) portant sur les équipements sous pression, publiée sous la référence 97/23/CE du 29 mai 1997, a été transcrite en droit français sous le décret du 13 décembre 1999.

### Cette réglementation fait apparaître une extension du champ d'application :

- Elle s'applique à tout équipement dont la pression est supérieure à 0,5 bar, qu'il soit sous pression de gaz ou de vapeur, ainsi qu'aux tuyauteries contenant un liquide, aux accessoires et aux dispositifs de sécurité
- tous les équipements et ensembles dont la pression de service est supérieure à 0,5 bar sont concernés à l'exception des produits déjà couverts par d'autres textes réglementaires (extincteurs par exemple) et ceux sans risque réel (pneumatiques, réseau de distribution d'eau et bouteilles de boisson gazeuse).

Suite à la parution de ce décret, l'arrêté du 15 mars 2000 définit les nouvelles règles d'exploitation des équipements sous pression. Elles font apparaître trois facteurs principaux de classification:

- le type d'équipement (récipients, tuyauteries, accessoires)
- la nature physique du fluide (gaz, liquide ou vapeur)
- la dangerosité du fluide contenu :

> groupe 1 : fluides explosifs, extrêmement inflammables, facilement inflammables, inflammables avec point éclair inférieur à la température maximale de service, très toxiques, toxiques, comburants,  
> groupe 2 : tous les autres fluides.

Pour définir le groupe auquel appartient un fluide, il faut se reporter aux dispositions européennes sur la classification et l'étiquetage des substances dangereuses (directive 67/548/CEE et ses modifications). Lorsqu'un fluide n'est pas connu, il faut le considérer comme appartenant au groupe 1.

*A titre d'information*

*En tenant compte de ces trois facteurs principaux ainsi que des paramètres :  
Pression maximale de service, Volume (pour les réservoirs) ou diamètre nominal (pour les tuyauteries), on arrive ainsi à obtenir 9 tableaux qui sont ensuite répartis en quatre catégories (I, II, III, IV).*

*Ces équipements doivent porter un marquage CE mais aussi un marquage précisant l'identification du fabricant et certaines caractéristiques (volume, pression d'épreuve ...)*

## 2. Fiche – Risques et prévention – Pression

### **Les appareils à pression de gaz :**

Pour ces appareils, il faut craindre les projections d'éclats en cas de rupture de l'enceinte ou en cas de défaillance d'une partie fragile, mais aussi les fuites de gaz qui peuvent conduire à des intoxications et à des explosions.

### **Les appareils à pression de liquide :**

Les risques résultent principalement de jets du liquide contenu en cas de fuite, ou de «fouettement» des tuyauteries flexibles en cas de rupture.

### **Montages expérimentaux :**

Il faut considérer dans ce domaine:

- soit les montages fonctionnant habituellement à la pression atmosphérique ou à une pression pour laquelle, compte tenu des caractéristiques de l'appareillage, le risque d'explosion est limité, mais qui peuvent être soumis accidentellement à une surpression ou une dépression
- soit des appareils utilisés à des pressions élevées

### **Utilisation**

- Tout appareil doit être utilisé dans les conditions (température, pression, nature de fluide) prévues à la conception
- toute réparation de ces appareils doit être réalisée par le constructeur ou une entreprise compétente, puis contrôlée par un organisme agréé
- l'emploi de ce type d'appareils doit être fait par des personnes qualifiées et formées
- des consignes concernant les procédures d'utilisation et la conduite à tenir en cas d'accident devront être affichées à proximité de l'installation. Elles comporteront également le nom des personnes autorisées à travailler sur ce matériel,
- lors de l'utilisation d'installations sous pression, selon la nature des risques, des équipements de protection seront mis en œuvre:
  - > de type collectif : détecteurs de gaz dangereux, chaînage des bouteilles de gaz, écrans de protection, enveloppes métalliques à mailles...
  - > de type individuel : masque ou appareil respiratoire si gaz toxiques, chaussures de sécurité pour le transport de bouteilles de gaz, lunettes...
- les dates et les rapports de visites (inspections, réparations)

### **Contrôles**

*Avant toute utilisation* : effectuer un examen visuel pour détecter la présence de corrosion, d'échauffement anormal ou de fuite.

*Contrôles périodiques* : Outre l'épreuve initiale à leur mise en service, les équipements sont soumis à des inspections régulières et à des requalifications périodiques conformément à la réglementation.

*Après un arrêt prolongé* : La remise en service sera précédée d'une inspection.

### 3. Fiche - Conduite à tenir en cas d'accident

#### Explosion brutale d'une enceinte sous pression

En présence de victime(s) ou de début d'incendie, appeler rapidement les secours spécialisés (secouristes, pompiers, SAMU).

Si les produits répandus représentent un danger :

- se protéger avant d'intervenir (port d'appareil respiratoire isolant ou de masque, gants...),
- faire évacuer la zone concernée,
- appeler les secours.

Si nécessaire, faire décontaminer les locaux par une entreprise spécialisée avant de les réoccuper.

#### Fuite de gaz sur une bouteille

Si le gaz est toxique ou corrosif, se munir de protections adaptées (appareil respiratoire isolant, gants,...).

Si le gaz est inflammable ou explosif, éliminer toutes possibilités d'étincelles (coupure de l'alimentation électrique).

A l'intérieur d'un bâtiment, fermer les portes, ouvrir les fenêtres pour renouveler l'air (sauf pour des gaz très toxiques). En cas de risque important, faire évacuer la zone et délimiter un périmètre de sécurité. Si possible, arrêter la fuite en fermant le robinet. Si cela n'est pas possible et en cas de danger, alerter les services de secours (pompiers) et le fournisseur pour faire évacuer la bouteille.

En présence de victime(s), appeler rapidement les secours spécialisés (secouristes, pompiers, SAMU).

## CHAPITRE 2 : Manutention et travail physique

### 1. Fiche – travaux manutentionnaires et physiques – réglementation

#### La manutention manuelle

Elle désigne toute opération de transport ou de soutien d'une charge dont le levage, la pose, la poussée, la traction, le port ou le déplacement exigent l'effort physique d'une ou de plusieurs personnes.

Le code du travail indique qu'il faut :

- > privilégier la manutention mécanique
- > limiter les charges :
- en fonction du sexe et de l'âge

Hommes		Femmes	
16 à 17 ans	A partir de 18 ans	16 à 17 ans	A partir de 18 ans
20 kg	55 kg	10 kg	25 kg

De plus, le transport sur diable est interdit au personnel de moins de 18 ans et aux femmes enceintes. Pour les femmes, il est limité à une charge de 40 kg, poids du diable compris.

- le personnel ne peut être admis à porter de façon habituelle des charges supérieures à 55 kg qu'à condition d'avoir été reconnu apte par le médecin de prévention, sans que ces charges puissent être supérieures à 105 kg
- > former le personnel au déplacement des charges (gestes et postures)



> mettre à disposition du personnel des équipements de protection individuelle appropriés

La norme AFNOR NFX 35-109 est plus restrictive que la réglementation en ce qui concerne les limites acceptables de port manuel de charge. Elle tient compte des critères de masse transportée, du soulèvement, de la fréquence du transport, de la distance parcourue, de l'âge et du sexe.

Les limites recommandées pour le port occasionnel de charges sont :

Hommes Femmes

Hommes			Femmes		
15 à 18 ans	18 à 45 ans	45 à 65 ans	15 à 18 ans	18 à 45 ans	45 à 65 ans
15 kg	30 kg	25 kg	12 kg	15 kg	12 kg

Dans le cas de port répétitif de charges, les limites recommandées sont plus basses.

## 2. Fiche – Risques et prévention – Manutention

Lors de la manutention de charges, l'effort physique demandé à notre corps sollicite la colonne vertébrale, les muscles, et augmente l'activité cardiaque. Ces efforts ne sont pas sans conséquence sur l'organisme et peuvent provoquer des pathologies particulières appelées les troubles musculo squelettiques (TMS). Ce sont des lésions des zones péri-articulaires et de tous les segments corporels. Elles sont le plus souvent liées à des faux mouvements lors de déplacement de charges, à des postes mal adaptés et à l'accomplissement de tâches répétitives et de faibles amplitudes.

### Evaluation des risques

Elle nécessite la prise en compte de différents facteurs.

#### Pour la manutention manuelle :

- > Les caractéristiques de la charge : poids, volume, forme (arêtes vives, dissymétrie).
- > L'environnement : état du sol, dénivelé, encombrement, éclairage, ambiance (température, bruit...).
- > Les facteurs humains : manque de personnel, mauvaise posture, formation insuffisante.
- > Le port de protections individuelles.
- > L'organisation du travail : gestes répétitifs, cadences élevées, absence de pause, distance à parcourir.

#### Pour la manutention mécanique

- > Les caractéristiques de la charge.
- > Le mode de fixation de la charge : arrimage absent ou insuffisant, charge mal répartie.
- > Les moyens de manutention : mauvaise utilisation, entretien et vérifications insuffisants, utilisation d'engins inadaptés.
- > Le port de protections individuelles.
- > Les facteurs humains : information et formation insuffisantes.
- > L'environnement : état du sol, encombrement, éclairage, ambiance...

Elle pourra éviter la survenue d'accidents tels que :

- > Les chutes de charges,
- > Les heurts,
- > Les coincements,
- > Les lombalgies ou dorsalgies...

## 3. Fiche – Risques et prévention – Chutes

### Identifications des dangers :

> Travail en hauteur, déplacements à pied.

**Exposition aux dangers :**

- > Sol glissant, encombré, dégradé ou inégal.
- > Déplacement sur dénivelés
- > Travaux en bordure de vide
- > Accès à des éléments en hauteur
- > Echelles et échafaudages

**Moyens de prévention :**

- > Signalisation
- > Circulation dégagée
- > Echafaudage monté par un professionnel et en bon état
- > Matériels conformes
- > Equipement de protection collective (main courante, Garde-Corps)
- > Equipement de protection individuelle (Harnais, chaussures antidérapantes)
- > Formation et information sur les risques liés aux chutes

## CHAPITRE 3 : Risques biologiques

### 1. Fiche – Risque biologiques – réglementation

**La réglementation applicable :**

La réglementation de portée générale sur la prévention des travailleurs contre les risques résultant de leur exposition à des agents biologiques pathogènes (décret n°94-352 du 4 mai 1994) est limitée aux micro-organismes, cultures cellulaires et aux endoparasites humains susceptibles de provoquer une infection, une allergie ou une intoxication.

Ce décret est la transposition française de la directive 90/679/CEE du conseil du 26 novembre 1990 modifiée, et est retranscrit dans le Code du travail aux articles L4421-1 et R4421-1 à R4427-5.

La réglementation définit les agents biologiques et leur classement en quatre groupes selon la gravité des risques d'infection. Elle fixe des mesures d'évaluation et de prévention du risque biologique ainsi que diverses dispositions concernant la formation, l'information et la surveillance médicale des travailleurs exposés aux agents biologiques pathogènes.

L'employeur doit déterminer la nature, la durée et les conditions de l'exposition des travailleurs afin d'évaluer les risques pour la santé et de pouvoir définir les mesures de prévention à mettre en oeuvre.

Les éléments ayant servi à cette évaluation doivent être transcrits dans le document unique d'évaluation des risques et tenus à la disposition des différents services de prévention.

L'évaluation est notamment réalisée sur la base :

- du classement des agents biologiques,
- des informations sur les maladies professionnelles,
- des effets allergisants et toxiques pouvant être liés à l'exposition aux agents biologiques.

Il sera également tenu compte des dangers constitués par des micro-organismes pathogènes pouvant être présents chez les animaux ou dans des échantillons d'origine végétale, animale ou humaine et déchets qui en sont issus.

La prévention devra être fondée sur le respect des principes généraux de prévention ainsi que sur la mise en oeuvre de mesures techniques de prévention adaptées, notamment pour ce qui concerne le confinement.

La prévention du risque biologique est encadrée par de nombreux textes réglementaires et normatifs cités ci-dessous.

## **Prévention des risques et protection des personnes**

*Arrêté du 1er août 2007* fixant les modalités de suivi sérologique des personnes victimes d'accidents du travail entraînant un risque de contamination par le virus de l'immunodéficience humaine.

*Arrêté du 16 juillet 2007* fixant les mesures techniques de prévention, notamment de confinement, à mettre en œuvre dans les laboratoires de recherche, d'enseignement, d'analyses, d'anatomie et cytologie pathologiques, les salles d'autopsie et les établissements industriels et agricoles où les travailleurs sont susceptibles d'être exposés à des agents biologiques pathogènes.

*Circulaire DGS/SD5C/DHOS/E2/DRT/CT1/CT2 n° 2004-382 du 30 juillet 2004* relative aux précautions à observer dans les services d'anatomie et cytologie pathologiques, les salles d'autopsie, les chambres mortuaires et les laboratoires de biologie « spécialisés ATNC », vis-à-vis du risque de transmission des agents transmissibles conventionnels (ATC) et non conventionnels (ATNC).

*Circulaire DGS/5C/DHOS/E2 du 14 mars 2001* relative aux précautions à observer lors de soins en vue de réduire les risques de transmission d'agents transmissibles non conventionnels.

*Directive 2000/54/CE du Parlement européen et du Conseil du 18 septembre 2000* concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents biologiques au travail.

*Arrêté du 30 juin 1998* modifiant l'arrêté du 18 juillet 1994 modifié fixant la liste des agents biologiques pathogènes.

*Arrêté du 17 avril 1997* modifiant l'arrêté du 18 juillet 1994 fixant la liste des agents biologiques pathogènes.

*Décret n° 96-364 du 30 avril 1996* relatif à la protection des travailleuses enceintes ou allaitant contre les risques résultant de leur exposition à des agents chimiques, biologiques et physiques et modifiant notamment le code du travail.

*Circulaire D.G.S./D.H. n°100 du 11 décembre 1995* concernant les précautions à observer en milieu chirurgical et anatomopathologique face aux risques de transmission de la maladie de Creutzfeldt-Jakob.

*Arrêté du 18 juillet 1994* fixant la liste des agents biologiques pathogènes.

*Décret n° 94-352 du 4 mai 1994* relatif à la protection des travailleurs contre les risques résultant de leur exposition à des agents biologiques et modifiant le code du travail.

*Directive 90/679/CEE du Conseil, du 26 novembre 1990*, concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents biologiques au travail

*Norme NF EN 12128 - Laboratoires de recherche, de développement et d'analyse - Niveaux de confinement des laboratoires de microbiologie, zones à risque, situations et exigences physiques de sécurité* (juin 1998).

## **2. Fiche – Risques biologiques – Risques et Prévention**

### **Définitions :**

*Agents biologiques* : les micro-organismes, y compris les micro-organismes génétiquement modifiés, les cultures cellulaires et les endoparasites humains susceptibles de provoquer une infection, une allergie ou une intoxication.

*Micro-organisme* : une entité microbiologique, cellulaire ou non, capable de se reproduire ou de transférer du matériel génétique.

*Culture cellulaire* : le résultat de la croissance in vitro de cellules isolées d'organismes multicellulaires.

### **Classement des agents biologiques (micro-organismes naturels) :**

Ce classement concerne les bactéries, les virus, les parasites et les champignons. Ils sont répartis en quatre groupes suivant leur pathogénicité et l'existence ou non d'une prophylaxie ou d'un traitement efficace. Les critères de ce classement sont présentés dans le tableau 1.

### **Voies de contamination :**

*Voie orale* :

Principale voie d'entrée, mais également la plus insidieuse, elle se fait par inhalation d'aérosols créés au cours des manipulations :

- par gouttelettes de grandes tailles (> 5µm), se projetant sur des distances courtes (< 1m) et pouvant se déposer sur les conjonctives, muqueuse buccale ou nasale (virus de la grippe, VRS, pneumocoque, B. pertussis...),
- par aérosols (particules < 5µm) sous forme de gouttelettes asséchées ou de poussières contenant des micro-organismes assez résistants dans l'environnement, véhiculables sur des distances assez longues (plusieurs dizaines de mètres) et pouvant être inhalés (agents infectieux de la tuberculose, de la variole, de la rougeole, du charbon...).

*Voie digestive :*

Les interdictions de pipeter à la bouche, de boire, de manger et de fumer dans les laboratoires ont considérablement diminué le risque de contamination par ingestion.

Cependant, le non-respect des règles élémentaires d'hygiène (porter ses mains à la bouche sans les avoir lavées, sucer un stylo...) constitue encore un risque non négligeable.

*Voies cutanée et oculaire :*

- La contamination peut se faire par projection dans l'œil, ou sur peau saine et surtout lésée mais également à la suite d'une piqûre, coupure, morsure, griffure. Certains pathogènes peuvent traverser la peau saine, soit naturellement (*Shistosoma mansoni*), soit si un produit facilite le passage par la peau (DMSO qui perméabilise la peau).

## **LA PREVENTION**

### **Moyens humain**

*Formation à la sécurité et information des travailleurs*

Une formation doit être dispensée avant que les travailleurs n'exercent une activité impliquant un contact avec les agents biologiques. Cette formation à la sécurité concerne :

- les risques pour la santé et les prescriptions en matière d'hygiène,
- les précautions à prendre pour éviter l'exposition (bonnes pratiques de laboratoire, protections collectives...) et pour prévenir les incidents et les accidents (cahier de laboratoire, procédures de travail, consignes...),
- le port et l'utilisation des équipements et des vêtements de protection individuelle,
- les modalités de tri, de collecte, de stockage, de transport et d'élimination des déchets,
- la conduite à tenir en cas d'accident.

La formation à la sécurité doit être répétée régulièrement et adaptée à l'évolution des risques. De plus, des formations spécifiques à certains postes de travail sont obligatoires (conduite d'autoclaves, expérimentation animale...). Enfin, une attention particulière est portée au personnel de laverie qui doit être informé des risques biologiques auxquels il est susceptible d'être exposé.

### **Prévention médicale**

L'exposition au risque biologique relève de la surveillance médicale particulière, c'est-à-dire d'une visite médicale à la prise de poste et, par la suite, d'un suivi annuel. Le suivi médical repose à la fois sur l'évaluation des risques et par l'examen clinique.

La consultation médicale permet en particulier d'interroger la personne sur un terrain allergique, des maladies cutanées ou respiratoires, des traitements immunosuppresseurs, une grossesse en cours... L'objectif de la FIRCT est la mise en perspective des principaux risques professionnels. Consultation médicale et FIRCT permettront, en particulier, de mettre à jour les vaccins recommandés lors de certains travaux exposants (virus de l'hépatite B, rage...) et de prescrire des examens complémentaires appropriés.

A la lumière de l'examen médical et de l'évaluation du risque, le médecin de prévention se prononce sur la compatibilité entre l'état de santé de l'agent et son poste de travail. Le cas échéant, il pourra proposer des aménagements de poste ou établir des restrictions.

Dans le cas où un vaccin existe pour un agent pathogène donné, toute personne refusant cette vaccination peut se voir interdire la manipulation de l'agent biologique concerné.

### **Les équipements de protection individuelle (EPI)**

La blouse constitue la tenue de travail minimale. De plus, les niveaux de confinement déterminent de façon obligatoire le port de certains EPI (chaussures différentes des chaussures de ville en L2 et L3, charlotte en L3...).

Enfin, selon le résultat de l'évaluation des risques, d'autres EPI pourront s'avérer nécessaires (par exemple, en L2, gants uniquement pour les phases à risques).

## **CHAPITRE 4 : Risques chimiques**

### **1. Fiche – Risques chimiques – réglementation**

Les règles de prévention du risque chimique visent toutes les activités professionnelles où les travailleurs sont exposés ou susceptibles d'être exposés à des produits chimiques dangereux. Elles sont d'autant plus strictes que les effets sur la santé et la sécurité de ces produits sont importants. Elles figurent dans le Code du travail.

Des dispositions réglementaires appréhendent le risque chimique dans son ensemble, depuis la fabrication des produits chimiques et leur mise sur le marché jusqu'à leur utilisation professionnelle. Les règles de prévention du risque chimique figurent dans le Code du travail (articles L. 4412-1 et R. 4412-1 à R. 4412-164).

Ces règles prennent en compte la nature des agents chimiques et leur dangerosité. Elles distinguent les mesures propres aux agents chimiques dangereux de celles propres aux agents CMR avérés (articles R. 4412-1 à R. 4412-93 du Code du travail). Ces dispositions sont commentées et précisées dans une circulaire du ministère chargé du Travail (Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006).

Règles générales de prévention

La mise en œuvre des règles de prévention du risque chimique s'appuie sur les principes généraux de prévention (article L. 4121-2 du Code du travail), à savoir essentiellement :

- éviter les risques, si possible en les supprimant,
- les évaluer et les combattre à la source,
- remplacer ce qui est dangereux par ce qui ne l'est pas ou l'est moins,
- privilégier les mesures de protection collective sur celles de protection individuelle,
- assurer la formation et l'information des travailleurs.

## 2. Fiche – Risques chimiques – Risques et Prévention

### 1<sup>ère</sup> étape : Repérage des produits et de leurs dangers

L'évaluation des risques chimiques débute par un inventaire (identifier et lister) des agents chimiques présents ou susceptibles d'être rencontrés sur les lieux de travail. Attention à ne pas négliger lors de cette étape :

- Les produits présents dans les émissions régulières ou accidentelles issues d'un procédé, d'une activité ou de l'environnement de travail lui-même (poussières, brouillards ou vapeurs),
- Les produits chimiques utilisés de façon délibérée dans les opérations de maintenance et d'entretien, ou comme intermédiaires dans la fabrication de nouveaux produits ou matériaux.

L'inventaire doit s'accompagner de la recherche et de l'analyse des informations disponibles sur les dangers des produits pour la santé humaine (sans oublier les effets à long terme dont les risques CMR), pour la sécurité (comme le risque d'incendie ou d'explosion) ou pour l'environnement. L'exploitation des documents existant dans l'entreprise peut se révéler utile lors de cette étape : bons de commande, inventaires de substances, étiquettes, fiches de données de sécurité...

*Pas de vie sans oxygène : l'asphyxie, un risque non négligeable dans les espaces confinés*

Les gaz utilisés ou générés par certains procédés de travail peuvent appauvrir l'air. Quand la teneur en oxygène dans l'air, habituellement de 21 %, descend en dessous de 15 %, il y a risque d'asphyxie. La sous-oxygénation entraîne une diminution des capacités physiques et mentales, sans que la victime en ait conscience. À 10 % d'oxygène dans l'air, la victime s'évanouit. Au-dessous de 10 %, elle meurt en quelques minutes, sauf réanimation immédiate.

Cette situation peut être liée à une accumulation de gaz inertes (azote, argon, hélium...) dans des espaces clos ou semi clos mal ventilés (puits, cuves, silos, réacteurs dans l'industrie chimique...).

### 2<sup>de</sup> étape : Analyse des conditions d'exposition

Au cours de quelle activité les produits chimiques sont-ils émis ? Sous quelle forme et en quelle quantité ? Combien de salariés sont en contact avec les produits chimiques ? À quelle fréquence ? Quels sont les modes d'exposition possibles ? Existe-t-il des risques d'exposition accidentelle ? Cette analyse doit s'appuyer sur une visite et/ou une observation des postes ou des situations de travail réelles.

Cette étape permet de qualifier l'exposition aux produits et procédés chimiques. Elle peut s'accompagner de mesures quantitatives, par prélèvement et analyse d'atmosphère dans l'environnement du poste de travail de l'opérateur.

### Prévention

Comment diminuer les risques d'accidents ou de maladies professionnelles liés aux produits chimiques ? Quelles mesures collectives mettre en place pour éviter d'exposer les opérateurs ou limiter les niveaux d'exposition ? La prévention du risque chimique s'appuie sur les principes généraux de prévention définis dans le Code du travail. Plus le produit est dangereux et plus les règles à respecter sont contraignantes.

L'employeur doit évaluer les risques présents dans son entreprise, les supprimer chaque fois que possible ou à défaut les réduire aux niveaux les plus bas. Dans le cas du risque chimique, l'employeur

a également pour devoir de ne pas créer d'impacts environnementaux. La réglementation prévoit des dispositions spécifiques concernant les agents chimiques dangereux, les agents CMR avérés et certains travaux ou procédés à caractère cancérigène. Dans tous les cas, l'employeur doit s'efforcer de mettre en œuvre les produits et les procédés les moins dangereux possibles.

#### *Évaluation des risques chimiques*

La démarche d'évaluation des risques permet d'identifier tous les produits présents ou susceptibles d'être rencontrés dans l'entreprise, tous les procédés chimiques et les risques qu'ils représentent afin de les hiérarchiser. Pour chaque risque, des mesures de prévention adaptées sont ensuite définies.

La possibilité pour les utilisateurs de produits chimiques de repérer les agents dangereux et de mettre en place des mesures de prévention adaptées repose sur la mise en œuvre par les fournisseurs, les importateurs et les fabricants des principes de l'étiquetage et de la classification. Les produits chimiques dangereux doivent être ainsi repérables et la nature de leurs dangers doit pouvoir être connue. Les fabricants et les distributeurs ont ainsi à appliquer la classification européenne harmonisée quand elle existe ou à établir par eux-mêmes, dans le cas contraire, une classification et un étiquetage selon des règles déterminées.

Suppression ou substitution des produits et procédés dangereux

Une fois les risques identifiés, les mesures à mettre en œuvre doivent donner la priorité à *la suppression ou la substitution des produits et procédés dangereux* par d'autres produits ou procédés moins dangereux.

Dans le cas où des produits CMR sont utilisés, leur substitution est une obligation réglementaire quand elle est techniquement possible. Pour mener une démarche de substitution efficace, certaines précautions doivent être prises. Dans tous les cas, l'employeur doit s'efforcer de mettre en œuvre les produits et les procédés les moins dangereux possibles.

#### *Réduction des niveaux de risque*

Quand ni la suppression ni la substitution ne sont réalisables, un ensemble d'actions doit permettre de réduire autant que possible le niveau du risque. Elles s'appliquent lors de la commande des produits, de leur utilisation (manipulation, fractionnement, transvasement...) de leur stockage, des transports ou encore au cours de la gestion des déchets. Elles ont pour objectif de :

- réduire les quantités de produits chimiques dangereux présentes dans l'entreprise,
- réduire le nombre de salariés exposés,
- réduire la fréquence et la durée d'exposition des salariés aux risques chimiques.

Ces mesures peuvent être d'ordre organisationnel ou technique. La priorité est toujours donnée aux mesures de protection collective. L'efficacité de telles mesures doit être régulièrement contrôlée. Il s'agit, par exemple, de contrôler que *les valeurs limites d'exposition professionnelles* quand elles existent, sont respectées et, dans le cas contraire, de prendre des mesures correctives.

*Le port d'équipements de protection individuelle* contre le risque chimique peut être préconisé quand les mesures de protection collective sont insuffisantes ou impossibles à mettre en œuvre.

#### *Mesures complémentaires*

La mise en place d'une démarche de prévention des risques chimiques doit nécessairement s'accompagner des mesures de prévention suivantes :

- information et formation des salariés,

- application de mesures d'hygiène (individuelle et collective),
- définition et diffusion des procédures d'urgences,
- suivi médical des salariés exposés.

## CHAPITRE 5 : Risques liés à un environnement en ATmosphère EXplosive

### 1. Fiche – Risques ATEX – réglementation

ATEX est l'abréviation d'ATmosphère EXplosive. La formation d'une telle atmosphère sur le lieu de travail peut avoir des conséquences dramatiques sur le matériel mais aussi sur le personnel dans la mesure où le risque d'explosion existe. Au fil des années, la prévention concernant les ATEX s'est accrue, notamment par la mise en place d'une législation spécifique. Cet article a pour but de faire le point et d'informer le plus largement possible les utilisateurs de produits chimiques sur ce sujet.

#### **Qu'est-ce qu'une atmosphère explosive ?**

Selon l'article R4227-43 du code du travail, une « atmosphère explosive » est un mélange avec l'air, dans les conditions atmosphériques, de substances inflammables sous forme de gaz, vapeurs, brouillards ou poussières, dans lequel, après inflammation, la combustion se propage à l'ensemble du mélange non brûlé.

Selon la *définition e de l'article 1er du décret 96-1010 du 19 novembre 1996*, une « atmosphère explosible » est une atmosphère susceptible de devenir explosive du fait de conditions locales particulières.

Selon l'article 1er de l'arrêté du 8 juillet 2003, relatif à la protection des travailleurs susceptibles d'être exposés à une atmosphère explosive, un emplacement dangereux est un emplacement où il est probable qu'une atmosphère explosive puisse se présenter en quantités telles que des précautions spéciales sont nécessaires en vue de protéger la sécurité et la santé des travailleurs concernés.

#### **Un point sur la réglementation**

La directive 1999/92/CE concernant les prescriptions minimales visant à améliorer la protection en matière de sécurité et de santé des travailleurs susceptibles d'être exposés au risque d'atmosphères explosives est transposée en droit français par :

- *le décret no 2002-1553 du 24 décembre 2002* qui modifie le code du travail (articles R4227-42 à R4227-51). Ce décret, destiné au chef d'établissement, vise à améliorer la protection en matière de sécurité et de santé des travailleurs susceptibles d'être exposés aux risques d'atmosphères explosives ;

- *deux arrêtés du 8 juillet 2003* qui complètent ce décret. Ils sont relatifs à la signalisation de sécurité et de santé au travail pour l'un et à la protection des travailleurs susceptibles d'être exposés à une atmosphère explosive pour l'autre ;

- *le décret no 2002-1554 du 24 décembre 2002* qui modifie lui aussi le code du travail (article R4216-31). Il vise à prévenir les risques d'explosion lors de la construction des lieux de travail ;

- *l'arrêté du 28 juillet 2003* relatif aux conditions d'installation des matériels électriques dans les emplacements où peuvent se présenter des atmosphères explosives. Cet arrêté est commenté par la circulaire DRT no 2003-11 du 6 août 2003.

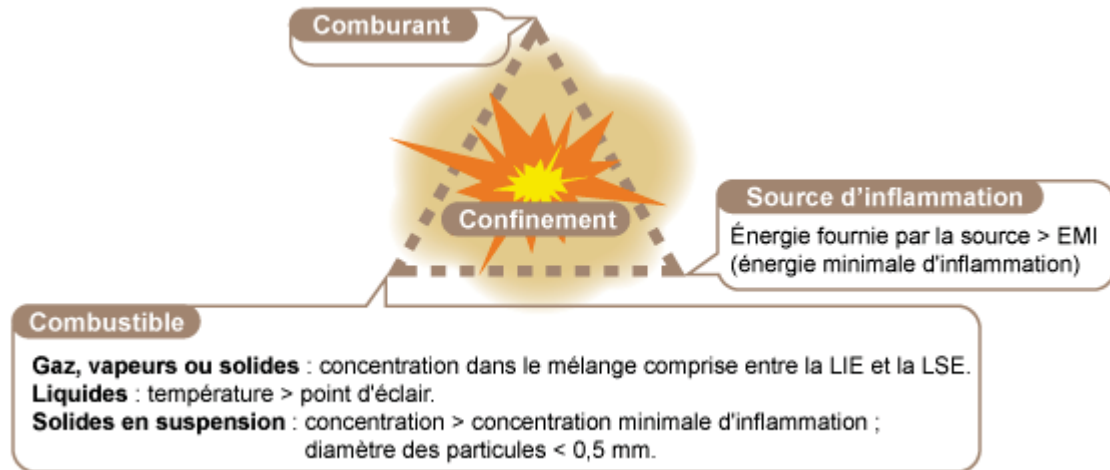
*La directive 94/9/CE* qui donne les exigences auxquelles doivent se conformer les appareils et les systèmes de protection destinés à être utilisés en atmosphère explosive est transposée en droit français par le décret no 2002-695 du 30 avril 2002 modifiant le décret no 96-1010 du 19 novembre 1996.



La directive 1999/92/CE s'adresse aux utilisateurs tandis que la directive 94/9/CE est destinée aux constructeurs.

## 2. Fiche – Risques ATEX – Risques et Prévention

Conditions de formation d'une atmosphère explosive :



Une atmosphère explosive peut se former dans un local en fonctionnement normal si celui-ci est fermé ou mal ventilé ou bien elle peut se former accidentellement. Ce phénomène est lié à plusieurs facteurs :

*La nature des produits* : Les produits gazeux mais aussi liquides ou solides susceptibles d'émettre des vapeurs ou des poussières combustibles sont potentiellement des produits dangereux lorsque des mélanges combustible/comburant (oxygène de l'air) se forment.

Le risque d'explosion existe lorsque le mélange est dans des proportions telles que la concentration du combustible dans l'air se trouve entre la limite inférieure d'explosivité (LIE) et la limite supérieure d'explosivité (LSE) et qu'une source d'inflammation apportant une énergie suffisante est présente.

Ces limites sont déterminées expérimentalement et **inscrites dans la fiche de données de sécurité**. Le point d'éclair des liquides, utilisé également pour l'étiquetage dans les catégories « extrêmement inflammable », « facilement inflammable » et « inflammable », et l'état de division des solides sont des paramètres importants pour la prévention des explosions.

Certains produits ne sont pas étiquetés comme substances inflammables mais ils sont pourtant susceptibles de former de tels mélanges. Il est donc impératif de connaître les propriétés dangereuses des produits manipulés.

*Sources d'inflammation* :

- Étincelle d'origine électrique (matériel défectueux) ;
- étincelle d'origine électrostatique ; la source peut être le manipulateur (port de vêtements isolants), un produit (accumulant des charges) ;
- étincelle d'origine mécanique (chocs, frottements) ;
- surface chaude (réaction chimique exothermique, flamme, plaque chauffante...).

**Conditions de déclenchement d'une explosion**

*La formation de mélanges incompatibles* : Au cours de la mise en réaction de produits chimiques, de leur stockage, de leur mise en déchets, il peut se produire des réactions exothermiques accompagnées de dégagement gazeux, entraînant des surpressions avec rupture d'appareillage. Le gaz libéré peut être de nature telle qu'une atmosphère explosive accidentelle soit rapidement constituée.

*Les dysfonctionnements* : La formation d'une atmosphère explosive peut avoir comme origine un défaut du matériel (fuite de produits en dehors du montage), une défaillance dans la mise en œuvre du procédé (augmentation de température ou de pression dans l'appareillage), voire des dysfonctionnements dans la ventilation générale de la pièce ou dans la ventilation locale (diminution du renouvellement d'air provoquant l'accumulation de combustible).

L'organisation interne et les facteurs humains sont aussi à prendre en considération.

## **Prévention des ATEX**

### *Signalisation ATEX*

L'objectif est d'éviter la formation d'atmosphères explosives. Pour cela, il faut évaluer les risques spécifiques aux atmosphères explosives en identifiant les sources d'inflammation, en limitant les effets des explosions et en adoptant des mesures organisationnelles. Les actions à mener se situent sur plusieurs niveaux.

### *Les mélanges combustible/comburant*

Lorsque cela est techniquement possible, il est préférable de substituer un produit inflammable par un produit qui l'est moins, d'utiliser des produits de granulométrie plus élevée et d'éviter l'accumulation de vapeurs. Il est aussi possible de remplacer l'oxygène de l'air des appareillages et des récipients par un gaz inerte (élimination du comburant par inertage).

### *Le matériel*

Selon la directive 94/9/CE, les appareils électriques ou non électriques, destinés à être utilisés en atmosphères explosibles doivent satisfaire aux exigences essentielles de santé et de sécurité. Afin de répondre à ces exigences, ils ont été classés en fonction de leur niveau de protection (catégorie 1, catégorie 2, catégorie 3) pour permettre aux utilisateurs de les installer et de les utiliser dans la zone adéquate, définie lors de l'évaluation de risque. Ces appareils doivent être reliés à la terre et doivent être entretenus convenablement. Les utilisateurs de produits chimiques

Le personnel doit être formé au risque d'explosion et disposer des protections appropriées aux zones où existe un risque de formation d'atmosphère explosive (vêtements de protection antistatique).

Les emplacements dangereux doivent être recensés et balisés (signalisation des zones et des appareillages à risque par des signaux optiques ou acoustiques).

Selon le code du travail (article R4227-52), le chef d'établissement établit et met à jour un document relatif à la protection contre les explosions (DRPCE), intégré en annexe du document unique prévu par l'article R4121-1.

Le DRPCE doit comporter les informations appropriées relatives au respect des obligations définies aux articles R4227-44 et R4227-48 du code du travail, et en particulier celles portant sur :

- la détermination et l'évaluation des risques d'explosion ;
- la nature des mesures prises pour assurer le respect des objectifs définis à la présente section ;
- la classification en zones des emplacements dans lesquels des atmosphères explosives peuvent se présenter ;
- les emplacements auxquels s'appliquent les prescriptions minimales prévues par l'article R4227-50 ;
- les modalités et les règles selon lesquelles les lieux et les équipements de travail, y compris les dispositifs d'alarme, sont conçus, utilisés et entretenus pour assurer la sécurité ;
- le cas échéant, la liste des travaux devant être accomplis selon les instructions écrites de l'employeur ou dont l'exécution est subordonnée à la délivrance d'une autorisation par l'employeur ou par une personne habilitée par celui-ci à cet effet ;
- la nature des dispositions prises pour que l'utilisation des équipements de travail soit sûre, conformément aux dispositions prévues au livre III de la IVe partie du code du travail.

En outre, selon l'article R4227-53 du code du travail, lorsque des travailleurs de plusieurs entreprises sont présents sur un même lieu de travail, le chef de l'entreprise utilisatrice précise dans ce document le but, les mesures et les modalités de mise en œuvre de la coordination générale des mesures de prévention qui lui incombe en application des dispositions de l'article R4511-5 à R4511-8 de ce code.

Le document relatif à la protection contre les explosions est élaboré avant le commencement du travail et est révisé lorsque des modifications, des extensions ou des transformations notables sont apportées notamment aux lieux, aux équipements de travail ou à l'organisation du travail (article R4227-54 du code du travail).

### **Détermination des zones à risque**

Selon la directive 1999/92/CE, les emplacements dangereux sont classés en zones en fonction de la nature, de la fréquence ou de la durée de présence d'une atmosphère explosive.

#### *Gaz et vapeurs*

Zone 0 : emplacement où une atmosphère explosive consistant en un mélange avec l'air de substances inflammables sous forme de gaz, de vapeur ou de brouillard est présente en permanence, pendant de longues périodes ou fréquemment.

Zone 1 : emplacement où une atmosphère explosive consistant en un mélange avec l'air de substances inflammables sous forme de gaz, de vapeur ou de brouillard est susceptible de se présenter occasionnellement en fonctionnement normal.

Zone 2 : emplacement où une atmosphère explosive consistant en un mélange avec l'air de substances inflammables sous forme de gaz, de vapeur ou de brouillard n'est pas susceptible de se présenter en fonctionnement normal ou n'est que de courte durée, s'il advient qu'elle se présente néanmoins.

## **ANNEXES**

### *Les équipements de protection individuelle*

Lorsqu'il n'a pas été possible de supprimer un risque à la source, ou lorsque la mise en place d'une protection collective s'avère impossible ou entraîne des risques, le personnel devra disposer d'équipements de protection individuelle (EPI).

Le choix de l'EPI est fait :

- en tenant compte de la nature des activités et de leurs risques
- en consultant le personnel concerné
- en s'assurant qu'il est conforme à la réglementation

Certains EPI nécessitent une information ou formation sur leur utilisation.

Une notice d'instructions, rédigée en français, doit être obligatoirement fournie avec l'EPI. Elle contient :

- les instructions de stockage, d'emploi, de nettoyage...
- les performances réalisées lors des essais,
- les indications sur la date de péremption,
- la signification du marquage lorsqu'il existe.

### **Liste indicative d'EPI pour des travaux de manutention mécanique**

#### *Casques*

Protection contre les chutes d'objet à partir d'un niveau supérieur.

Type : casques de protection pour l'industrie (NF EN 397)

Il faut s'assurer que le casque porte le marquage CE et la marque NF. Son stockage doit se faire à l'abri de la lumière et de la chaleur. Tout casque ayant subi un choc important doit être réformé, même si des dommages ne sont pas extérieurement apparents.

### *Gants*

Protection des risques de coupures, coincements, pincements...

Type : gants de protection contre les risques mécaniques (NF EN 388)

La protection contre les agressions mécaniques prévoit six caractéristiques de gants répartis en classes avec un niveau de performance dans un ordre croissant à partir du niveau 1 :

- A) résistance à l'abrasion (4 classes),
- B) résistance à la coupure par tranchage (5 classes),
- C) résistance à la déchirure (4 classes),
- D) résistance à la perforation (4 classes),
- E) résistance à la coupure par impact (1 classe),
- F) antistatique.

D'autres types de gants existent, pour des résistances spécifiques : à la chaleur, au froid, aux produits Chimiques...

### *Chaussures de sécurité*

Protection contre les chutes d'objets manutentionnés sur les pieds ou contre la perforation de la semelle par des objets pointus et coupants.

Type : chaussures ou bottes de sécurité à usage professionnel (NF EN 345).

La normalisation européenne établit une distinction entre les chaussures de sécurité, les chaussures de protection et les chaussures de travail à usage professionnel.

La distinction entre les deux premiers types de chaussures porte sur la résistance des embouts.

Ces protections individuelles jouent également un rôle déterminant dans la protection :

- de la cheville : notamment pour les travaux sur les terrains accidentés et instables, elles doivent posséder un contrefort, un cabrion et un semelage suffisamment rigides pour maintenir le pied et lui éviter des torsions latérales (foulures, entorses). Enfin contre les chocs latéraux, elles devront comporter des matelassages suffisamment larges et efficaces pour préserver les malléoles et le tendon d'Achille.
- du cou-de-pied : contre les risques de piqûres ou de chocs dans la zone non couverte par l'embout, il est conseillé d'utiliser des chaussures équipées d'un protecteur conçu pour ne pas perturber la marche et répartir l'énergie de choc de préférence sur l'embout et le semelage.
- du talon : le talon de la chaussure doit être de souplesse convenable afin d'amortir les chocs et de limiter les risques de fracture.
- de la plante du pied : des semelles anti perforation (en acier inoxydable ou avec un traitement anticorrosion efficace) doivent de préférence être incorporées aux chaussures et offrir une résistance aux flexions répétées.

Certaines chaussures peuvent aussi avoir une certaine résistance contre l'agression de produits chimiques.

### *Autres protections individuelles*

- ceinture de maintien lombaire



---

# Fiches mémo de sécurité

---

---

*Procédé d'épuration de biogaz à la ferme*

---

# FICHE Procédé Sécurité I: PRESSION

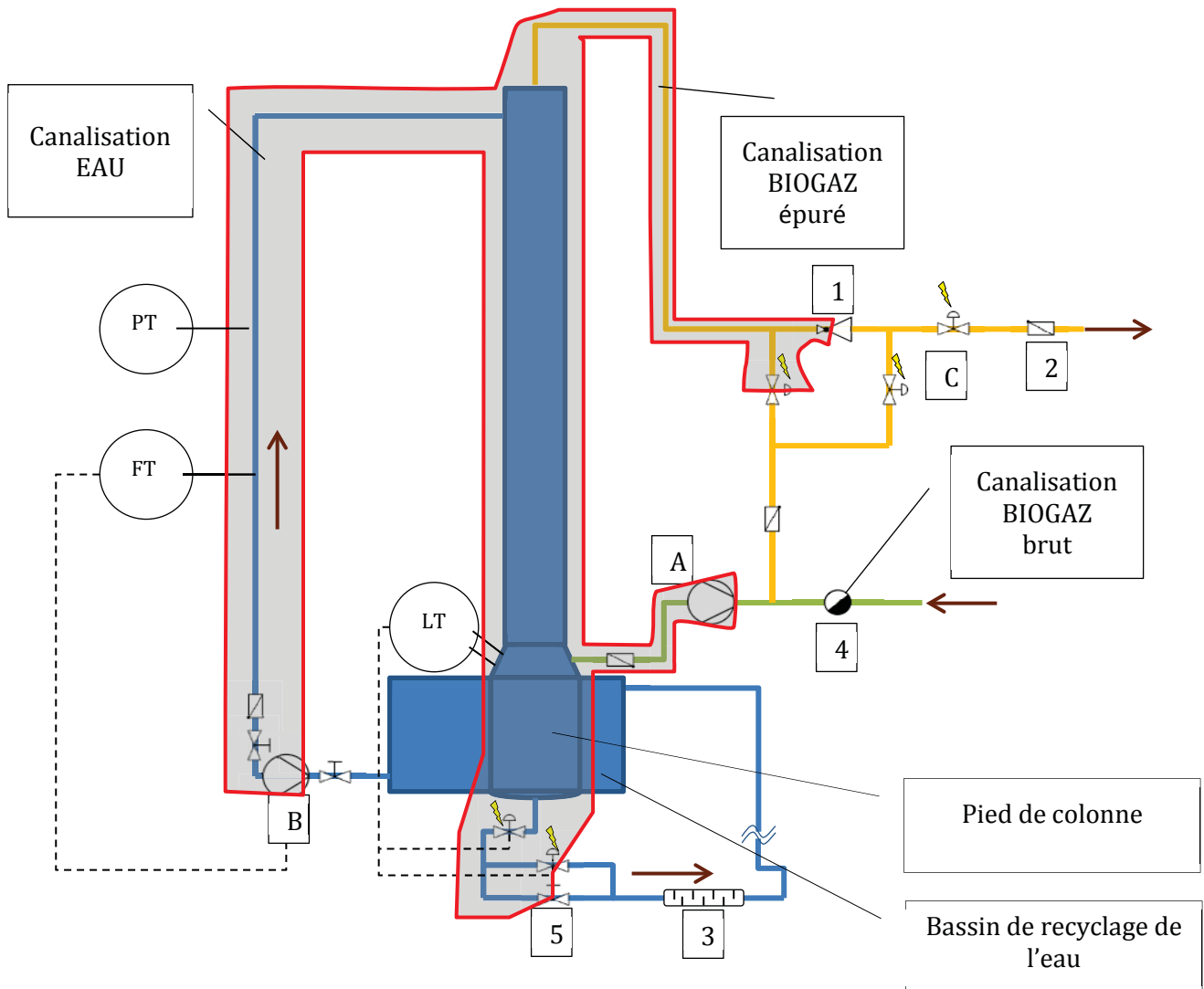
## EPURATEUR DE BIOGAZ A LA FERME

### 1. Equipements liés à la pression :

- Compresseur 10 Bars MRL 100-10, régulé par un variateur de fréquence ALTIVAR 312 d'une puissance de 7,5 kW
- Pompe MultiV800, pompe verticale multicellulaire d'une puissance de 4kW

### 2. Eléments sous pression : synoptique de sécurité

Les parties entourées en rouge sont constamment soumises à la pression de service du système,  $P_{NS} = 7$  bar.



PT : Pressure transmitter 4...20 mA

LT : Level Transmitter TOR

FT : Flow Transmitter 4..20 mA

Appareils commandés : A. Compresseur, B. pompe, C. vanne électro-commandées.

Appareils mécanique ou autonomes : 1. Déverseur de gaz (s'ouvre si la pression amont dépasse une valeur de réglage), 2. Anti-retour, 3. Mélangeur statique, 4. Purge automatique, 5. Vanne manuelle.

# FICHE Procédé Sécurité I: PRESSION

---

Dysfonctionnements possibles entraînant un risque lié à la pression :

- Engorgement de la colonne :

Cause : Le débit d'eau et le débit de gaz ne sont plus en contre-courant mais le liquide est entraîné par le gaz, en formant un bouchon de liquide remontant le long de la colonne. La pression augmente alors brusquement dans la partie haute.

Indicateurs : le capteur de pression indique que la pression augmente rapidement dans la colonne puisqu'il est placé en tête de colonne par le biais de l'arrivée d'eau. Eventuellement de l'eau parvient jusqu'aux tuyaux de sorties de gaz, ce qui visuellement peut se détecter.

Risque : Matériel d'analyse abîmé par la présence d'eau dans les capteurs, fuites d'eau projetée violemment si un élément se détache à cause de l'augmentation de pression, mouvement des tuyaux de sorties par l'action de l'eau.

- Panne d'une vanne :

Cause : les électrovannes sont alimentées par différents relais automatiques gérés par le matériel de commande. L'actionneur magnétique, le relais bobiné, le relais de la carte matériel de l'ordinateur sont des éléments fiables mais qui peuvent éventuellement subir une dégradation.

Indicateurs : La vanne ne s'ouvre pas normalement, la pression dans le système n'évolue pas normalement.

Risque : Surpression dans le système si pas d'évacuation du gaz ou du liquide. Mauvaise régulation du niveau d'eau. Incapacité d'épuration.

## Mesures de sécurité :

- 1) **La pression mesurée dans le système a été limitée à une valeur de 8,5 bar par l'automatisme lié au capteur de pression. Si la pression est dépassée le procédé se met immédiatement en arrêt suivant la procédure normale de mise au repos.**
- 2) **Un élément mécanique limitant la pression tel qu'une soupape de sûreté à 10 bars pourrait aussi être mise en œuvre.**
- 3) **Le compresseur s'arrête automatiquement si la pression aval dépasse une valeur de consigne située aux alentours de 8 bars.**
- 4) **Si un tel dysfonctionnement a lieu, ne pas s'approcher du procédé tant que la pression atmosphérique n'est pas rétablie.**

- Régulations de l'alimentation et du niveau d'eau défailtantes

Causes : Vanne manuelle de sortie d'eau mal réglée, électrovanne de sortie d'eau ou de régulation en panne, pompe arrêtée en plein fonctionnement, régulation PID mal réglée.

Indicateurs : la pompe ne fonctionne plus, le débit enregistré est nul, le niveau dans la colonne diminue et passe sous le niveau bas pendant plus de 10 secondes.

Risque : le niveau d'eau dans le pied de colonne forme un bouchon tel que l'accès au système de désorption est interdit au gaz. Lorsque ce bouchon d'eau n'existe plus, la colonne va alors se vider violemment par ce biais et provoquer la mise sous pression d'éléments non calibrés à cette pression. Il en résulterait d'éventuels décrochages, mise en mouvement voir éclatements.

## Mesures de sécurité :

- 1) **L'indication de niveau bas est une alarme, si celle-ci a lieu pendant plus de 10 s cela provoque l'arrêt du système selon la procédure normale de mise au repos.**
- 2) **Si un tel dysfonctionnement a lieu, ne pas s'approcher du procédé tant que la pression atmosphérique n'est pas rétablie.**



# FICHE Procédé sécurité II : TRANSPORT

---

## EPURATEUR DE BIOGAZ A LA FERME

### 1. Lieu de travail et environnement social au travail

La ferme est un lieu où :

- Le sol n'est pas nécessairement plat et stable car souvent boueux et traversé par des machines agricoles provoquant des ornières.
- Le travail est potentiellement réalisé seul au vu de la distance séparant tous les ouvrages de travail : champs, méthaniseur, étable, atelier etc... installés sur un terrain de plus de 100 ha.
- La présence d'un agriculteur est néanmoins permanente car il vit et travaille sur le site.
- L'agriculteur dispose d'un nombre conséquent d'appareils de levage et de tractage (manitou, tracteurs...) et il a suivi les formations nécessaires à leur utilisation.

### 2. Mesures de sécurité pour la mise en œuvre de l'installation et de modifications du procédé à la ferme de Bauthian

Le procédé d'épuration du biogaz :

- Sera installé sur une plateforme de béton stabilisée et horizontale.
- Est disposé de façon à ce qu'il soit manipulable par un appareil de levage (manitou).
- Subira des modifications selon un planning défini à l'avance avec l'agriculteur.

Lors de remise en place du procédé il faut:

- Veiller à ce que les **mouvements répétitifs** de serrage de boulons soient **espacés dans le temps**.
- **Ne pas porter seul** des charges excédant **un poids de 20 kg**, ni réaliser des efforts dans des positions inadaptées.
- **Porter des gants** pour éviter des  **blessures superficielles** ou profondes.
- **Porter des chaussures adaptées** à la manutention.
- **Faire des pauses** lors du travail physique afin d'écartier toute éventualité de blessure.
- Veiller à **l'arrimage des moyens de levage** ainsi que des objets à transporter, ainsi qu'à **la solidité du moyen de levage**.
- Veiller à **disposer d'un lieu peu encombré et éclairé** pour manipuler et se déplacer en sécurité.

### 3. Mesures de sécurité lors du travail en hauteur afin de prévenir l'occurrence de chutes

Il est interdit de procéder :

- à du levage de personnes au moyen d'un appareil de levage non prévu à cet effet.
- à l'utilisation d'échelles sur des surfaces non planes et sans assurance individuel.

Les solutions peuvent être de nature collective et individuelle :

- L'installation d'un échafaudage de 6m de haut autour de la colonne, pouvant supporter la charge nécessaire de 200 kg, qui soit muni d'un garde-corps et d'une main courante représente une solution collective. L'échafaudage doit avoir été monté par un professionnel.
- L'utilisation d'un baudrier ainsi que d'un point d'assurance fixe est une solution individuelle.
- La présence d'une personne externe, en l'occurrence l'agriculteur ou un autre expérimentateur, est nécessaire lors de l'utilisation de ces solutions collectives et individuelles afin de pouvoir réagir rapidement en cas de souci.

# FICHE Procédé Sécurité III : Risque Biologique

EPURATEUR DE BIOGAZ A LA FERME

## 1. Méthanisation et utilisation de bactéries pour la dégradation de déchets organiques

La ferme est un lieu où :

- Des animaux sont en constamment présents
- Un méthaniseur est installé dans l'objectif de dégrader biologiquement la matière organique produite par les vaches mais aussi générée par d'autres déchets qui peuvent être industriels.
- Le travail se réalise essentiellement en extérieur, à proximité d'un méthaniseur.

Les méthaniseurs présentent une large gamme de bactéries dont on peut citer quelques-unes pour évaluer le classement et le risque-contact :

Pathogène	Hôte principal	Groupe risque
<b>Bactéries</b>		
<i>Salmonella dublin</i>	Bovin	2
<i>Salmonella typhimurium</i>	Bovin, volaille, homme	2
<i>Mycobacterium paratuberculosis</i>	Bovin	3
<i>E coli</i>	Bovin, porcin	3
<i>Treponema hydosenteriae</i>	Porcin	2
<i>Clostridium perfringens</i>	Porcin	2
<i>Erysipelotrix rhusiopathiae</i>	Porcin	2
<i>Listeria monocytogène</i>	Ovin, bovin	2
<b>Virus</b>		
<i>Rotavirus</i>	Bovin	2
<i>Coronavirus</i>	Bovin	2
<i>Parvovirus</i>	Porcin	2
<b>Parasites</b>		
<i>OEufs d'ascaris</i>	Porcin	2 - Allergisant
<i>Trichostrangylidae</i>	Bovin	-
<i>Dictyocaulus viviparus</i>	Bovin	-
<i>Coccidae</i>	Bovin, porcin, volaille	-
<i>Fasciola hepatica</i>	Bovin, porcin	2

**Tableau n°1 : Micro-organismes pathogènes régulièrement rencontrés dans les effluents d'élevage, source « les cahiers de préventions Risques biologiques », CNRS, édition août 2012 et « La méthanisation en zones AOC Savoyardes » rapport de stage de Mme Besson, 2010, encadrée par Mr Moletta.**

La plupart des bactéries pouvant être présentes dans le digestat (car présentes dans l'effluent initial) font partie du groupe 2, c'est-à-dire qu'elles peuvent provoquer une maladie chez l'homme et constituer donc un danger ; Leur propagation dans la collectivité est improbable ; il existe généralement une prophylaxie ou un traitement efficace.

Cependant *Escherichia-coli O157* et *Mycobacterium paratuberculosis* font partis du groupe 3, or un agent biologique du groupe 3 peut provoquer une maladie grave chez l'homme et constituer un danger sérieux ; il peut présenter un risque de propagation dans la collectivité, mais il existe généralement une prophylaxie ou un traitement efficace.

# FICHE Procédé Sécurité III : Risque Biologique

---

EPURATEUR DE BIOGAZ A LA FERME

## 2. Mesures de sécurité pour l'utilisation du digestat

Dans la mesure où des prélèvements de digestats ou de gaz ont à être faits directement sur les boues de méthaniseurs, il faudra veiller à :

- Porter des gants de protection
- Porter des lunettes de protection
- Porter un masque de protection dans le cas d'un contact prolongé
- Porter une blouse non tissée
- Porter des surchaussures jetables

Après chaque contact, il est vivement conseillé

- De se laver les mains afin d'éliminer les risques de contamination par ingestion et contact
- De prendre une douche complète dès que le travail est terminé afin de ne pas transporter de bactéries.

On peut tout de même rapporter (Besson, 2010) que le processus de digestion anaérobie a un effet hygiénisant notamment par la présence d'une agitation, d'un passage dans un milieu contrôlé où la compétition inter-espèces de bactéries favorise en temps de séjour et en disponibilité de substrat les bactéries méthanogènes.

## 3. Mesures de sécurité par rapport aux agents pathogènes présents dans le biogaz

Les résultats indiquent la présence de nombreux micro-organismes en très variable quantités dans le biogaz. Ces résultats sont tirés d'une étude sur la présence de micro-organismes volatilisés sous forme d'aérosols (Moletta M et al. 2008). Cette publication indique aussi la possible présence de certains pathogènes qui seraient parmi les plus volatiles, mais les quantités ne seraient pas suffisante pour créer une contamination selon les données présentées par la suite dans le dossier « L'injection de biométhane issu de boues de STEP dans le réseau de distribution de gaz naturel en France ; Rapport d'appui scientifique et technique », parut en avril 2013.

Il y aurait plus de 180 espèces présentes de manière volatile dans un biogaz. Cependant à la décharge de ce biogaz, on peut préciser que ces populations et ces quantités de micro-organismes sont comparables à ceux présents dans l'air.

Les recommandations éventuelles de sécurité biologique sont donc les suivantes lors de prélèvements de biogaz bruts :






- Le port d'un masque de protection de type FFP2 voir FFP3

# FICHE Procédé Sécurité IV : Risque Chimique

EPURATEUR DE BIOGAZ A LA FERME

## 1. Liste des produits chimiques continuellement, occasionnellement ou accidentellement présents sur le site d'épuration du biogaz

Le biogaz de ferme a été étudié par de nombreux auteurs et contient pour la plupart du temps :

FORMULE, nom	Conduite à tenir	Concentration dans le biogaz	Toxicité
CH <sub>4</sub> , méthane	Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles. Ne pas fumer ; Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé ; Eviter l'accumulation de charges électrostatiques.	40 – 55 %	 F+ Extrêmement inflammable
CO <sub>2</sub> , dioxyde de carbone	Lorsque la concentration en O <sub>2</sub> de l'air descend à 15 % le risque d'accident est grand. Eviter les endroits clos en présence de CO <sub>2</sub> car sa densité, plus élevée que l'air, peut provoquer son accumulation.	35-40 %	 T Asphyxiant
H <sub>2</sub> O, eau vapeur	-----	Vapeur saturée à T° (biogaz)	
N <sub>2</sub> , diazote	-----	1 – 2 %	
H <sub>2</sub> S, dihydrogène de soufre	Conserver dans un endroit bien ventilé ; Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles. Ne pas fumer ; En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin ; Eviter le rejet dans l'environnement.	<500 ppm  <b>Valeur moyenne Limite d'exposition : entre 5 et 10 ppm</b>	 F+ T+ N Extrêmement inflammable, Très toxique, Dangereux pour l'environnement
COV, Benzène	En cas d'accident consulter un médecin, Eviter tout contact avec les yeux, la bouche.	0,7 -1,3 mg/m <sup>3</sup> 0,2-0,4 ppm  <b>Valeur moyenne limite d'exposition : 1 ppm</b>	 F T N Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique, irritant pour les yeux et la peau
COV, Toluène	Porter des gants et des vêtements appropriés, tenir hors de la portée des enfants.	0,2 – 0,7 mg/m <sup>3</sup> 0,05 – 0,19 ppm  <b>Valeur moyenne limite d'exposition : 20 à 100 ppm</b>	 F Xn Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique, Nocifs et dangereux pour les voies respiratoires

Le procédé fait quand à lui intervenir comme solvant de l'eau (H<sub>2</sub>O) de rivière ou de source ne présentant à priori aucune pollution. Ce solvant est donc un substitut intéressant en termes de risques chimiques car il est inoffensif.

## **2. Mesures de sécurité individuelles pour la réalisation de manipulations expérimentales**

Sur le biogaz brut

- Ne pas respirer le biogaz, ni le sentir.
- Porter des gants lors de prélèvements.
- Eviter toute flamme à proximité du digesteur.

Lors de l'utilisation du procédé

- Eviter toute flamme à proximité du procédé d'épuration. Impérativement autour des entrées et des sorties de gaz et à la sortie du gaz de dégazage de l'eau.
- Ne pas favoriser l'entrée d'oxygène dans le procédé ce qui amènerait à disposer pendant un temps d'un mélange explosif
- Ne pas respirer le gaz de dégazage

*Les gaz CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S sont majoritairement dissous dans l'eau lors de la mise en contact dans la colonne de lavage. Le danger résultant se situe au-dessus du stockage d'eau avant recyclage : le dégazage provoque la présence concentrée d'H<sub>2</sub>S et un milieu anoxie composé majoritairement de CO<sub>2</sub>.*

## **3. Mesures de sécurité collectives pour la réalisation de manipulations expérimentales**

- Le procédé est situé à 20 m des expérimentateurs qui disposent d'un lieu de travail déporté.
- Le biogaz est analysé sur le site de méthanisation c'est-à-dire à 40 mètres du procédé.
- Le gaz épuré est analysé dans le l'espace de travail en dehors de la zone de l'épurateur.
- Le gaz de dégazage est déporté pour assurer une analyse sûre.
- Le Dihydrogène de soufre est traité majoritairement en amont du système d'épuration et sa concentration dans le gaz d'alimentation ne dépasse donc pas les 50 ppm.

# FICHE Procédé Sécurité V : ATEX

EPURATEUR DE BIOGAZ A LA FERME

## 1. Liste des produits impliquant une zone ATEX

FORMULE, nom	LIE / LSE	Comburent	T° auto-ignition
• CH <sub>4</sub> , méthane	4,4 / 17 % vol	Air	537 °C

## 2. Zone ATEX

Le procédé d'épuration du biogaz ne présente pas de zone à risque notamment car le gaz est censé être hors des limites d'explosivité. Il n'est nullement mélangé à du comburant en condition normales de fonctionnement.

Cependant un dysfonctionnement ou un régime non établi peuvent amener à la production d'une zone ATEX à proximité directe de l'épurateur, et ce dans les zones où le gaz est potentiellement en contact d'une source d'ignition. On définit les mesures de sécurité pour une ATEX zone 2.

## 3. Mesures de sécurité individuelles pour la réalisation de l'épuration en ATEX

Il est évident :

- Ne pas fumer ou provoquer d'étincelles à proximité de l'épurateur
- Couper l'alimentation électrique des appareils en cas de dysfonctionnements amenant à la fuite de gaz

## 4. Mesures de sécurité collectives en ATEX

Il est installé sur le procédé :

- Des vannes ATEX sur tout le réseau de gaz pour assurer la sécurité en cas de fuites.
- Des capteurs de niveau (plongés dans le gaz) ATEX pour assurer la sécurité du démarrage de la colonne pendant lequel un mélange air gaz peut avoir lieu.
- Un affichage en conséquence sera prévu afin d'informer les utilisateurs du risque encouru.
- Le moteur du compresseur est ATEX
- L'armoire électrique est déportée de 20 mètre pour être assurément hors zone ATEX en cas de problème.



## Bibliographie

### CNRS :

« Document Unique : guide pour les chefs de service », d'après la circulaire n°6 DRT du 18 avril 2002 ; disponible en ligne, consulté le 09/09/2013

« Les cahiers de prévention : Equipements sous pression » 1ere édition décembre 2002, *Patrick Boissinot et divers auteurs* disponible en ligne, consulté le 09/09/2013

« Les cahiers de prévention : La prévention des risques liées aux manutentions manuelles et mécaniques » 1ere édition août 2003, *Stéphane Bernier et divers auteurs* ; disponible en ligne, consulté le 09/09/2013

« Les cahiers de prévention : Risques biologiques », 2eme édition août 2012, *Christian Bleux et divers auteurs* ; disponible en ligne, consulté le 09/09/2013

« Prévention des ATEX » Ressource en ligne du CNRS [<http://www.prc.cnrs-gif.fr/spip.php?rubrique24>] consulté le 09/09/2013

### INRS :

« Réglementation et prévention du risque Chimique », Ressource en ligne INRS [<http://www.inrs.fr/accueil/risques/chimiques/cadre-reglementaire.html>] consulté le 09/09/2013

« Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France » Ressource en ligne INRS, aide-mémoire technique ED 984.

### Méthanisation:

Moletta M, Wery N, Delgenes JP, Godon JJ. "Microbial characteristics of biogas" *Water Sci Technol.* 2008;57(4):595-9. doi: 10.2166/wst.2008.107. PubMed PMID: 18360001.

« Aspects sanitaires de l'épandage de digestats issus de méthanisation à la ferme », Moletta R. Besson M., 2010 (en ligne) [<http://moletta-methanisation.fr/textes/Digestionanaerobiealaferme,aspecthygienisation.pdf>] consulté le 11/09/2013

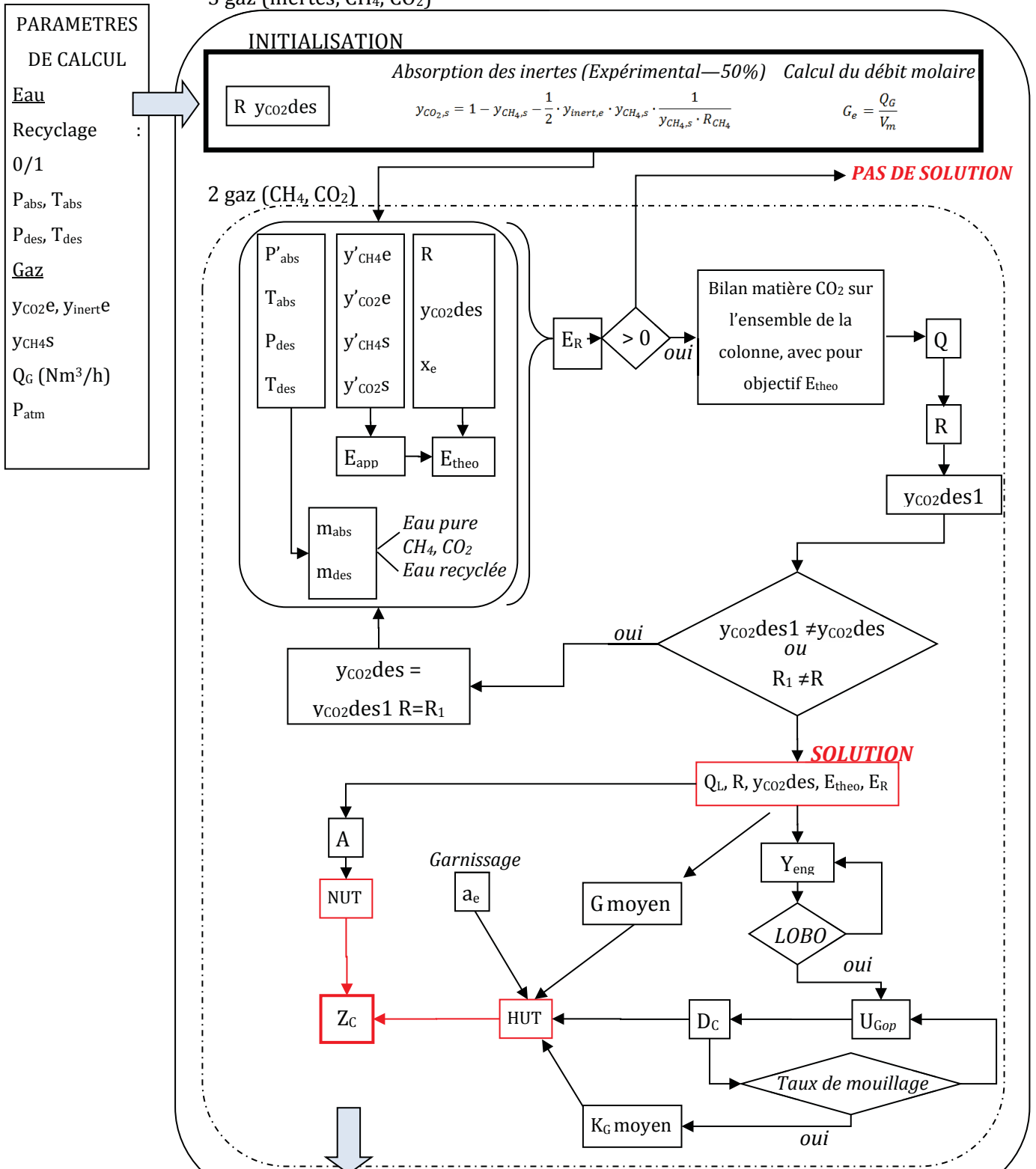
« La méthanisation en zones AOC Savoyardes ; Connaissance et maîtrise des aspects sanitaires liés à l'épandage de digestat » ; Besson Mylène, 2010, (en ligne) et consulté le 11/09/2013 [<http://moletta-methanisation.fr/textes/rapportdestageHygienisationMyleneBesson.pdf>]

« L'injection de biométhane issu de boues de STEP dans le réseau de distribution de gaz naturel en France » ANSES, Rapport d'appui scientifique et technique, Avril 2013

S. Rasi, J. Läntelä, J. Rintala « Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review" *Energy conversion and management* 52 (2011) 3369-3375

# ANNEXE A3 – SYNOPTIQUE MATLAB

3 gaz (inertes, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>)



## VALEURS DE SORTIE

P<sub>abs</sub> (bar), T<sub>abs</sub> (K), P<sub>des</sub> (bar), T<sub>des</sub> (K), y<sub>CO2e</sub>, y<sub>inert</sub>e, y<sub>CH4S</sub> (%), Q<sub>G</sub>, Q<sub>L</sub> (Nm<sup>3</sup>/h), E<sub>R</sub>, Z<sub>c</sub>, D<sub>c</sub>, E<sub>app</sub>, R (%), P<sub>atm</sub>



# ANNEXE A4 – Brevet FR n°1152055 –

## Approche théorique

---

L'annexe suivante offre la possibilité d'évaluer les efficacités des opérations utilisées pour la désorption du CO<sub>2</sub>. Elles sont regroupées en trois étapes : une partie mélangeur statique, une partie écoulement gaz/liquide stratifié dans un tube de DN 63 et rétention dans un bac de stockage. Il est calculé une efficacité de régénération de 90% par rapport à l'équilibre.

**Pour le mélangeur statique**, il faut au préalable déterminer la puissance dissipée par unité massique de fluide au moyen de la perte de charge linéaire du mélangeur statique liée à la nature du fluide et à la turbulence de l'écoulement.

$$f_p = \frac{b}{Re^c}$$

Équation A4.0.1

$f$  représente dans l'équation a4.0.2 la force de frottement liée à la turbulence de l'écoulement. Les paramètres  $b$  et  $c$  sont donnés :  $b=0,5$   $c=0,11$  (Heyouni 2002). Selon l'équation a4.0.2, la perte de charge peut alors être évaluée pour un mélangeur statique de diamètre  $D_{SM}$  et de longueur  $L_{SM}$ .

$$\Delta P_{SM} = 2 \cdot f_p \cdot U_L^2 \cdot \frac{L_{SM}}{D_{SM}}$$

Équation A4.0.2

Ce qui donne via l'équation a4.0.3 une puissance dissipée par unité massique de fluide.

$$\frac{P}{M} = \frac{\Delta P_{SM} \cdot Q_L}{\rho_L \cdot \alpha_{SM} \cdot (1 - \varepsilon_{SM}) \cdot V_{SM}}$$

Équation A4.0.3

Enfin, l'équation a4.0.4 permet d'accéder au coefficient volumétrique de transfert existant dans le mélangeur statique pour l'oxygène (Heyouni 2002).

$$K_L a_{O_2} = 4,56 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{P}{V_{SM}}\right)^{0,68}$$

Équation A4.0.4

Lors du transfert d'une phase vers une sphère d'une autre phase en régime permanent, le flux transféré  $N_a$  est proportionnel à la constante de diffusion  $D$  de l'espèce en présence. Il est donc possible de connaître la constante de transfert liée au  $CO_2$  à partir de celle de l' $O_2$ .

$$K_L a_{CO_2} = \frac{D_{CO_2 \rightarrow eau}}{D_{O_2 \rightarrow eau}} K_L a_{O_2}$$

**Équation A4.0.5**

Nous pouvons dorénavant réaliser un bilan matière sur l'ensemble du flux en considérant que le réacteur est de type piston. Ce bilan matière sur le réacteur est réalisé uniquement sur la phase liquide.  $F$  est le flux molaire,  $T$  le terme de transfert.

$$\frac{dN_{CO_2}}{dt} = dF_{CO_2} + T_{CO_2} dV$$

**Équation A4.0.6**

En régime permanent on a :

$$dF_{CO_2} = -T_{CO_2} dV$$

**Équation A4.0.7**

Soit

$$-d(Q_L \cdot C) = K_L a_{CO_2} \cdot (C - C^*) \cdot dV$$

**Équation A4.0.8**

Pour un faible transfert de  $CO_2$  comparé au débit de liquide,  $Q_L$  est constant. On définit le temps de séjour  $\tau$  égal au débit liquide sur le volume du réacteur et on intègre entre  $C_e$  et  $C_s$ .

$$-K_L a_{CO_2} \cdot \tau = \int_{C_s}^{C_e} \frac{1}{(C - C^*)}$$

**Équation A4.0.9**

Ce qui nous permet de déterminer la concentration dans le liquide en sortie pour les caractéristiques du mélangeur statique.

$$C_s = C^* + (C_e - C^*) \cdot e^{-K_L a_{CO_2} \cdot \tau}$$

**Équation A4.0.10**

Le calcul du  $C_e$  correspond à l'équilibre atteint en sortie de colonne d'absorption et se réalise grâce à la constante de Henry du  $CO_2$  à la pression du procédé et à la température de l'eau du

procédé.  $C^*$  est obtenu à partir de la constante de Henry du  $\text{CO}_2$  à pression atmosphérique et à la température de l'eau du procédé.

Sont reportés dans le tableau a4.0.1 les caractéristiques de transfert obtenues pour un Mélangeur statique de type Kenics® (L=0,5m, D=50mm).

Paramètre	Résultat
$K_L a_{\text{CO}_2}$	0,239 s <sup>-1</sup>
$C_e$	116,22 mol/m <sup>3</sup>
$C^*$	38,88 mol/m <sup>3</sup>
$C_s$	110 mol/m <sup>3</sup>
$d_{bs}$ (diamètre moyen de la dispersion)	1,13 mm
$\varepsilon$ (taux de vide en sortie)	13,2%

Tableau A4.0.1: Paramètres de transfert calculés au sein du mélangeur statique

On voit tout de suite que l'utilisation du mélangeur statique ne suffit pas à réaliser la désorption du  $\text{CO}_2$  par contre on constate qu'il crée un fort taux de bulles dans le liquide offrant ainsi un  $K_L a$  élevé. **Il faudra prendre en compte ceci pour améliorer l'intégration du mélangeur statique dans le système.**

**S'en suit une tuyauterie de 25 m de long**, qui forme un arc de cercle autour du réservoir de stockage d'eau, assez grand pour qu'on puisse considérer l'écoulement comme linéaire.

L'écoulement horizontal associé au fort taux de gaz généré (13%) conduit très rapidement à la coalescence des bulles formées par le mélangeur statique. Une stratification des phases liquide et gazeuse sous forme de bouchons de gaz est ensuite observée.

La légère pente positive ( $=1,1457^\circ$ ) du tube impose au liquide une contre pression qui conduit plutôt à un régime d'écoulement de type « bouchon ».

Par simplicité, on considèrera un écoulement stratifié diphasique et piston car la phase gaz et la phase liquide s'écoulent à co-courant.

En réalisant un bilan matière pour un écoulement diphasique de type piston en désorption, on obtient l'équation a4.0.11 suivante en phase liquide :

$$L(x_s - x_e) = K_L^0 \cdot a^0 \cdot \Delta y_{ML} \cdot S_T \cdot L_T$$

Équation A4.0.11

La détermination des constantes  $K_L^0$  et  $a^0$  sont fondamentales. Il est possible de résoudre l'équation pour ces conditions en considérant que c'est le transfert en phase liquide qui sera limitant lors de la désorption. Le coefficient de transfert côté liquide en écoulement stratifié peut s'obtenir grâce à l'équation a4.0.12 (Roustan 2003) :

$$k_L = C_1 \cdot Sc^{-0,5} \cdot U_{int}$$

**Équation A4.0.12**

Le paramètre  $C_1$  est déterminé à partir du travail de recherche mené par Calmet et Magnaudet (1998) qui indiquent  $C_1 = 0,14$ . Le nombre de schmidt  $Sc$  s'écrit :

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_{A \rightarrow B}}$$

**Équation A4.0.13**

De plus, la vitesse de frottement interfaciale est définie par l'équation a4.0.14 :

$$U_{int} = \sqrt{\frac{\tau_{int}}{\rho_L}}$$

**Équation A4.0.14**

En considérant le cas d'un écoulement liquide cisaillé par un gaz, l'équation a4.0.15 la contrainte de cisaillement à l'interface  $\tau_i$

$$\tau_{int} = \frac{1}{2} \cdot \rho_G \cdot f_{int} \cdot (U_G - U_L)^2$$

**Équation A4.0.15**

$U_G$  et  $U_L$  sont atteignables en connaissant le taux de vide et les débits. On utilisera  $f_i$  le coefficient de frottement interfacial défini par :

$$f_{int} = 0,005 \cdot \left(1 + 300 \cdot \frac{h_L}{D_{tube}}\right)$$

**Équation A4.0.16**

Dans la précédente équation a4.0.16,  $h_L$  représente la hauteur du film liquide,  $D_{tube}$  le diamètre de la conduite.

Il faut enfin déterminer  $a^0$ . En considérant que le gaz remplit 30% du tube, c'est à dire 30% de la surface d'un disque de 63 mm de diamètre, la surface de contact correspondant à une corde inscrite dans ce disque a une longueur totale de 0,04736 m. Cette longueur d'échange multipliée par la longueur du tuyau donne la surface d'échange totale se substituant au terme du bilan  $a^0 S_{TLT}$ . Puisque le tuyau mesure 25 mètres ce calcul donne  $S_{tot} = 1,18 \text{ m}^2$ .

Paramètre	Résultat
$K_L$	0,00497 m/s
$C_e$	110 mol/m <sup>3</sup>
$C_s$	47 mol/m <sup>3</sup>
$C^*$	38,88 mol/m <sup>3</sup>

Tableau A4.0.2 : Paramètres de transfert calculés au sein du tuyau de 25 m

On remarque au regard des résultats reportés dans le tableau a4.0.2 que la valeur de la concentration lors du recyclage n'atteint pas tout à fait la valeur d'équilibre mais s'en approche cependant. La valeur du  $K_L$  obtenue ainsi semble cependant assez élevée, mais en comparaison du mélangeur statique, l'efficacité de transfert par unité de longueur *est 5 fois moins grande*.

**La dernière étape de la désorption** consiste au passage du liquide dans le bac de rétention. Celui-ci n'implique pas un transfert important mais représente en revanche un très bon décanteur.

Un calcul du temps de rétention du liquide donne une idée de la vitesse apparente du mélange Gaz/liquide en décantation :

Le bac de rétention est un cylindre d'un diamètre de 1,2 m et d'une hauteur de 1 m. Pour le calcul, il est considéré à moitié plein, contenant donc 600 litres d'eau.

Ces 600 litres d'eau sont aspirés à un débit égal à  $Q_L=9,89$  m<sup>3</sup>/h soit une vitesse (sur la surface du cylindre) de circulation égale à  $U_L=2,53 \cdot 10^{-3}$  m/s.

On peut calculer un rayon associé à une vitesse limite d'ascension grâce à l'équation a4.0.17, de Stokes (Roustan 2003) :

$$r_{lim} = \sqrt{\frac{9}{2} \cdot U_{lim} \cdot \frac{\mu_L}{g \cdot (\rho_L - \rho_G)}}$$

Équation A4.0.17

Or pour qu'une bulle puisse remonter à la surface, il faut que sa vitesse limite soit au moins supérieure à la vitesse descendante du liquide. En remplaçant  $U_{lim}$  par  $U_L$  on obtient un rayon limite sous lequel toutes les bulles sont nécessairement entraînées.

On obtient alors  $r_{lim} = 3,45 \cdot 10^{-05}$  m.

Le bac de rétention assure donc que la quasi-totalité des bulles créées lors de l'impact du jet d'eau dans le bac soit évacuée.

Comme il n'est pas évident d'évaluer le transfert dans le bac de stockage, il est pris en compte la concentration obtenue après le tuyau de 25 m pour évaluer le taux de régénération de l'eau.

$$T_R = \frac{(C_e - C_s)}{(C_e - C^*)} = 89\%$$

## Bibliographie

- Calmet, Isabelle, et Jacques Magnaudet. 1998. « Transfert de masse à l'interface d'un film turbulent libre ou cisailé ». *Revue Générale de Thermique* 37 (9): 769-80. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0035-3159\(98\)80003-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0035-3159(98)80003-2).
- Heyouni, Abderrahim. 2002. « Hydrodynamique et transfert de matière gaz-liquide dans les mélangeurs statiques ». <http://www.theses.fr/2002ISAT0001>.
- Roustan, Michel. 2003. *Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux*. Tec&Doc edition.

# ANNEXE A5 – Brevet FR n°14-51934 –

## Approche théorique

---

Le brevet porte sur un élargissement du pied de colonne dans l'objectif de limiter l'entraînement de biogaz avec le flux d'eau sortant. Une approche théorique simplifiée a été développée pour son application.

Afin de supprimer les fuites de gaz constatées en pied de colonne sous forme de bulles entraînées par le débit liquide sortant, il est nécessaire de calculer le bon diamètre du pied de colonne soit un réservoir de diamètre  $D_R$ . Plus le diamètre de réservoir sera grand, plus les vitesses liquide descendantes dans le réservoir seront faibles et plus il sera difficile d'entraîner des bulles de petites tailles.

Le calcul de la masse volumique du biogaz est réalisé sous une pression de 8 bar en utilisant la loi des gaz parfaits pour un mélange composé à 55% de  $\text{CH}_4$  et 45% de  $\text{CO}_2$ . Cela donne une masse volumique à pression atmosphérique de 1,18 g/L soit 9,32 kg/m<sup>3</sup> à 8 bar.

Partant du principe qu'il est très difficile de former par cascade d'eau éclatant à la surface du liquide des bulles de diamètre inférieur à 100 microns il est possible de calculer la vitesse ascensionnelle de telles bulles si elles étaient formées d'un gaz d'intérêt tel que le méthane.

Le calcul de la vitesse ascensionnelle de bulles dans l'eau en écoulement rampant se fait par l'équation de la vitesse terminale dite de Stokes (équation a5.0.1), dans le cas d'une eau contenant des impuretés :

$$U_{\text{Bulles}} = \frac{(\rho_L - \rho_G) \cdot g \cdot d_{\text{bulle}}^2}{18 \cdot \mu_L}$$

Équation A5.0.1

Pour des bulles de méthane de 100 microns générées dans l'eau,  $U_{\text{Bulles}} = 5,39 \cdot 10^{-3}$  m/s

Afin d'éviter l'entraînement de telles bulles il est indispensable de générer des vitesses liquides descendantes dans le réservoir inférieures à la vitesse ascendante des bulles  $U_{\text{Bulles}} = 5,39 \cdot 10^{-3}$  m/s. Par précaution un facteur de protection de 30% est utilisé soit une vitesse de liquide à atteindre dans le réservoir de diamètre  $D_R$  égale à :

$$U_{\text{Liquide}} = \frac{4 \cdot Q_L}{\pi \cdot D_R^2} = 0,7 \cdot U_{\text{Bulles}} = 3,78 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

**Équation A5.0.2**

Pour un débit de liquide  $Q_L$  exprimé en  $\text{m}^3/\text{s}$  il est donc possible de calculer le diamètre minimum de réservoir  $D_R$  permettant d'éviter l'entraînement des bulles de biogaz de 100 microns en utilisant l'équation :

$$D_R = \sqrt{\left( \frac{4 \cdot Q_L}{\pi \cdot 0,7 \cdot U_{\text{Bulles}}} \right)}$$

**Équation A5.0.3**

A titre d'exemple, pour un débit de gaz à traiter de  $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$  il est nécessaire d'utiliser un débit d'eau de  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  soit un débit  $Q_L$  égal à  $2,77 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ .

Le diamètre de réservoir alors calculé est  $D_R = 0,97 \text{ m}$

Cette première approche est indicative, cependant elle ne tient pas en compte des effets de la turbulence (à savoir que l'équation de Stokes n'est valide que dans le cas où l'écoulement est strictement rampant,  $Re \ll 1$ ). Le calcul du nombre de Reynolds de bulle est donné en équation a5.0.4 :

$$Re_{\text{bulle}} = \frac{\rho_L \cdot U_{\text{bulle}} \cdot d_{\text{bulle}}}{\mu_L} = 0,54$$

**Équation A5.0.4**

On voit que  $Re \ll 1$  n'est pas tout à fait vérifié.

L'équation a5.0.4 est valable pour  $1 < Re < 800$  et permet de mener la même étude pour une bulle sphérique (considérée de même traînée qu'une sphère solide) dans un écoulement (Schiller et Naumann 1933). L'expression du coefficient de traînée d'une bulle est la suivante :

$$C_D = \frac{24}{Re} \cdot (1 + 0,15 \cdot Re^{0,687})$$

**Équation A5.0.5**

Grâce au coefficient de traînée et à un bilan de force classique il est possible de remonter à une équation du diamètre de la bulle entraînée :

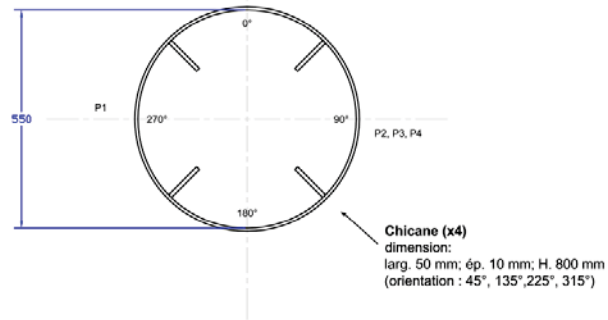
$$d_{\text{bulle}} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\rho_L \cdot C_D \cdot U_{\text{bulle}}^2}{g \cdot (\rho_L - \rho_G)}$$



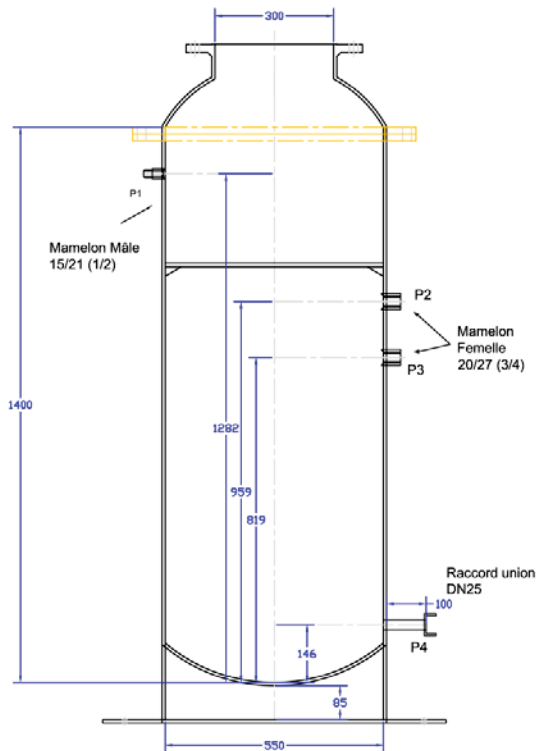
**BIBLIOGRAPHIE**

Schiller, L, et A Naumann. 1933. « Fundamental calculations in gravitational processing ». *Zeitschrift Des Vereines Deutscher Ingenieure* 77: 318-20.

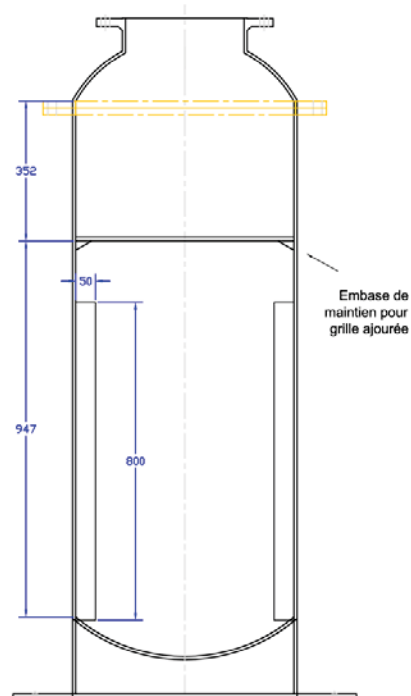
# ANNEXE A6 – Plans du pied de colonne



Orientation piquages et éléments (Ech. 1/10e)



Détails piquages (Ech. 1/10e)



Détails Chicane (Ech. 1/10e)

Commentaires:

- La hauteur de la réduction DN 300- DN 550 est suivant votre étude. Merci de nous la préciser.
- Prévoir sur la plaque de fond de cuve des perçages extérieurs en vue d'un splitage au sol.
- Merci de nous chiffrer en option : la séparation en deux éléments par une bride (couleur orange).

Epurateur Proto A - Détails corps Partie basse V2

Date : 13/06/13

Affaire : Ep-A-PL

N° plan : EP A- 01.2

Commentaires :

Document pour chiffrage

Echelle: 1/10e



ARIA ENERGIE  
Z.A. BALLUFFET  
31300 TOULOUSE  
Tel: +33(0)534569307  
www.aria-enr.fr

# ANNEXE A7 – Calculs thermiques

## Présentation du schéma de procédé utilisé pour les calculs d'échange de chaleur

### 1. Bilan énergétique phase gaz :

Afin de calculer les échanges thermiques liés au contact des fluides et aux réactions de transfert de matières (absorption, évaporation) il est présenté sur la figure a7.0.1 le schéma du système pris en compte afin de situer les frontières de calculs. Le système fonctionne à  $R_{CH_4}=0,85$  et  $E_{CO_2}=0,75$ .

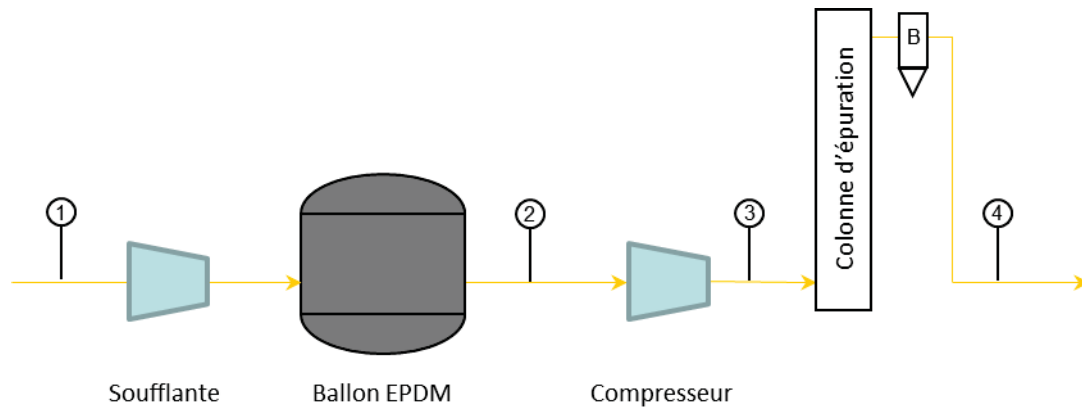


Figure A7.0.1 : Positionnement des étapes de calculs énergétiques sur la partie gaz du procédé EPUROGAS

Les flux et les niveaux des paramètres de pression, débit et température sur les points 1, 2, 3 et 4 sont indiqués dans le tableau a7.0.1. L'eau est considérée à la pression de vapeur saturante puisque de l'eau a condensé dans les tuyaux d'acheminement du biogaz avant d'atteindre le ballon EPDM. Les calculs d'équilibre liquide vapeur à haute pression ont été obtenus à partir de l'équation d'état de Soave Redlich Kwong (SRK) au moyen du logiciel Simulis® de la suite Prosim®.

Etape	P (Pa)	T (K)	D <sub>G</sub> (à P et T) [m <sup>3</sup> /h]	y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	y <sub>CH<sub>4</sub></sub>	y <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	$\dot{n}_G$ [mol/h]	h [J/mol]
1	101325	298,15	25	0,435	0,535	0,03	1,058.10 <sup>3</sup>	-27,91
2	131325	298,15	19,27	0,435	0,535	0,03	1,050.10 <sup>3</sup>	-36,19
3	911325	323,15	2,86115	0,452	0,531	0,017	1,029.10 <sup>3</sup>	685,85
4	791325	298,15	1,66	0,114	0,881	0,005	0,543.10 <sup>3</sup>	-159,4

Tableau A7.0.1 : Valeurs expérimentales et fraction molaire de vapeur calculées à saturation

### a. Evolution des enthalpies entrée-sortie :

Les bilans énergétiques peuvent être établis sur la base de l'équation a7.0.1.

$E_T$  représente l'énergie totale du système. La variation d'énergie totale du système lors d'une transformation peut s'écrire globalement au moyen de termes de chaleur  $Q$  et de travail  $W$ .

$$dE_T = dU_{interne} + dE_C + dE_P = dQ + dW$$

#### Équation A7.0.1

Les termes de variation d'énergie cinétique et d'énergie potentielle sont négligeables car le système est au repos à l'échelle macroscopique dans toutes nos conditions expérimentales. La variation de l'énergie du système sera donc égale à la variation d'énergie interne qui peut s'écrire, selon l'équation a7.0.2 :

$$dU_{interne} = dH - PdV$$

#### Équation A7.0.2

Dans les systèmes ouverts caractérisés par un flux traversant, le terme  $PdV$  est une composante du travail total appelée le travail de transvasement  $dW_t$ . Le reste du travail est le travail utile  $dW_u$ , qui permet le changement d'état thermodynamique. On obtient en système ouvert par combinaison des deux équations la formule issue du premier principe de thermodynamique qui servira dans tous les bilans :

$$\Delta H = \dot{n}(\Delta h) = \dot{Q} + \dot{W}_u$$

#### Équation A7.0.3

Pour l'ensemble des points, on obtient donc les échanges d'énergies provoqué par la transformation apportée au gaz.

- Le transfert de matière à un impact énergétique qui se calcule grâce à l'énergie de dissolution des deux composés donnée par l'équation a7.0.4;

$$\Delta H = \Lambda_{dis,CO_2} \cdot \Delta[y_{CO_2} \cdot \dot{n}_G] + \Lambda_{dis,CH_4} \cdot \Delta[y_{CH_4} \cdot \dot{n}_G]$$

#### Équation A7.0.4

$$\Lambda_{dis,CO_2} = 21,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Lambda_{dis,CH_4} = 13,12 \text{ kJ/mol}$$

## b. Bilans matière et énergie sur la vapeur :

De plus, lors de ces changements d'état, la vapeur d'eau est dans un état thermodynamique proche de la saturation. Au moyen de quelques bilans supplémentaires, il est possible de déterminer l'énergie mise en œuvre par l'évaporation ou la condensation de vapeur.

Le bilan matière réalisé à partir de l'équation des gaz parfaits permet de connaître les quantités de vapeur transféré d'une phase vers une autre entre les points 1 et 2 en considérant que la saturation est toujours atteinte.

$$\dot{n}_{trans} = \frac{p^{sat,T_1} \cdot \frac{P_2}{P_1} - p^{sat,T_2}}{R \cdot T_2}$$

Équation A7.0.5

L'enthalpie de vaporisation de l'eau caractérise la quantité d'énergie nécessaire pour un changement d'état entre les phases gaz/liquide. Ce transfert d'énergie est exprimé par :

$$\Delta H = \Lambda_{vap,H_2O} \cdot \dot{n}_{trans}$$

Équation A7.0.6

$$\Lambda_{vap,H_2O} = -44 \text{ kJ/mol}$$

## 2. Résultats des calculs

- Bilans matière et énergétique entre les points 1 et 2

La variation d'enthalpie du gaz est de  $\Delta H_{1-2,G} = -2,36 \text{ W}$ .

Pendant cette transformation, le gaz a plus cédé de l'énergie par refroidissement au contact de la membrane EPDM qu'il n'en a gagné par la compression de la soufflante. Cette variation est largement négligeable.

La masse de vapeur condensée est de **0,14 kg/h** ce qui représente une variation d'enthalpie liée au changement d'état de l'eau de  $\Delta H_{1-2, eau} = 87 \text{ W}$ . Cette énergie a été cédée au milieu.

- Bilan matière et énergétique entre les points 2 et 3 : compression réelle refroidie

La variation d'enthalpie du gaz est de  $\Delta H_{2-3,G} = 0,205 \text{ kW}$ . Cela signifie que pendant la compression, le gaz gagne de l'énergie car il y a peu de variation de matière.

La compression a entraîné la condensation de **0,15 kg/h** d'eau ce qui représente une variation d'enthalpie de  $\Delta H_{2-3, eau} = 85 \text{ W}$ . Cette énergie a été cédée aux parois du compresseur et au gaz.

- Bilan énergétique entre les points 3 et 4

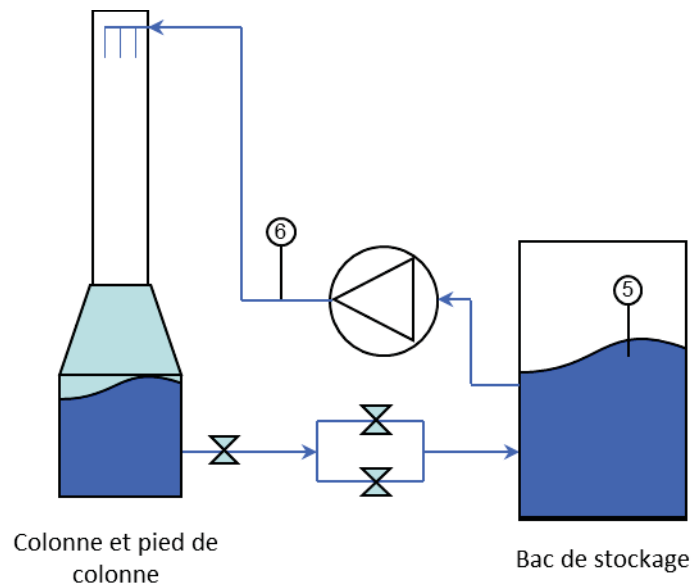
La variation d'enthalpie du gaz est de  $\Delta H_{3-4,G} = -0,22 \text{ kW}$ . Cela représente surtout la perte de matière.

La dissolution de 400,55 mol/h de  $\text{CO}_2$  et de 85,6 mol/h de  $\text{CH}_4$  donne  $\Delta H_{3-4, \text{diss}} = 2,7 \text{ kW}$  qui sont cédées à l'eau. Le processus de désorption compense ce phénomène avec une même quantité d'énergie.

Enfin, la quantité d'eau condensée pendant cette étape s'élève à 0,12 kg/h représentant  $\Delta H_{4,\text{eau}} = 71 \text{ W}$ , la condensation l'emporte sur l'évaporation dans la colonne.

### 3. Bilan énergétique phase liquide

Les échanges thermiques précédents ont permis de réaliser un calcul de l'énergie que le gaz cèderait apparemment à l'eau lors de son passage dans la colonne de lavage. La figure A7.0.2 présente le système de circulation d'eau.



**Figure A7.0.2: Positionnement des mesures pour les calculs énergétiques sur la phase liquide**

Les calculs en phase liquide sont simplifiés car la mesure de température dans le bac (5) et la mesure du débit (6) permettent de déterminer l'évolution de l'énergie au moyen de l'équation bilan d'énergie sur un débit massique d'eau :

$$dH = \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p,H_2O} \cdot dT$$

**Équation A7.0.7**

Le  $c_p$  de l'eau est constant dans une gamme de température ne variant pas de plus de 10 K autour de 298K,  $c_p = 4,184 \text{ J/kg/K}$ .

Le bilan amenant la variation de la température de l'eau entre le haut et le bas de la colonne lié à l'absorption exothermique s'écrit :

$$\Delta T = \frac{\Delta H_{dis}}{\dot{m}_{eau} \cdot c_{p,H_2O}}$$

**Équation A7.0.8**

Cette variation de température est locale puisque la désorption compense cette énergie par le phénomène inverse.

Pour les débits nominal de 10 m<sup>3</sup>/h la mesure de température a donné une évolution de 1,5 K par heure dans l'ensemble du volume d'eau. Le volume total, du bac de stockage et du pied de colonne, peut être considéré de 1200 L, soit une augmentation de 1,5 K / 1200 L / h. De plus la dissolution des gaz dans la colonne représente une énergie de 2,77 kW transféré à l'eau.

L'augmentation locale de la température est de  $\Delta T = 2,4 \cdot 10^{-1}$  K.

L'énergie transmise à l'eau représente donc **Q=ΔH=2,088 kW**. Cette énergie peut provenir de la pompe et des transferts ayant lieu dans la colonne. Elle pourrait être utilisée pour favoriser la désorption du CO<sub>2</sub> au niveau du mélangeur statique.

# ANNEXE A8 – Rendement polytropique

## Présentation de la méthodologie et des calculs d'échange de chaleur

### 1. Expression du rendement polytropique de la compression

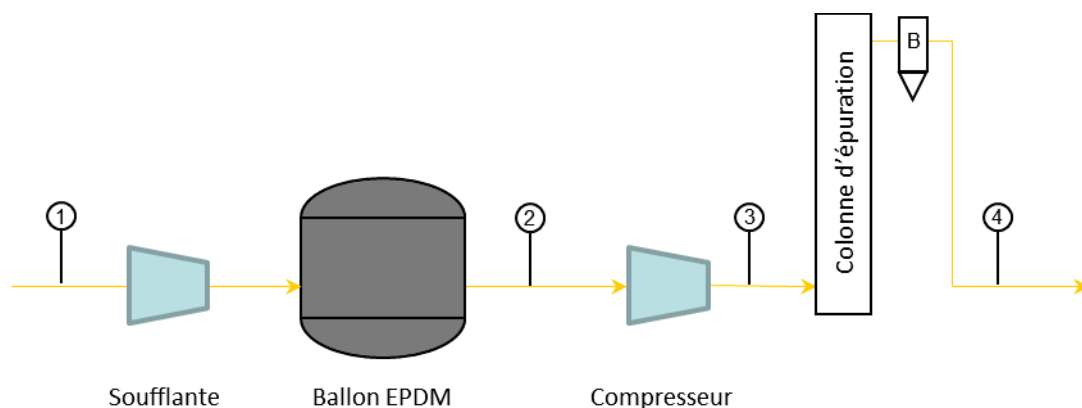


Figure A8.0.1 : Positionnement des étapes de calculs énergétiques sur la partie gaz du procédé EPUROGAS

Le rendement de la compression peut être obtenu en comparant l'énergie nécessaire à la compression du gaz à l'énergie nécessaire à la même transformation en suivant une transformation polytropique (réversible avec même état initial et final que la transformation réelle). L'expression du rendement polytropique permet de prendre en compte que le compresseur est muni d'ailettes de refroidissement du gaz entre deux étages de compression. L'expression du rendement est donné par l'équation a8.0.1 :

$$\eta_{poly} = \frac{W_{poly}}{W_{elec}} = \frac{1}{W_{elec}} \cdot \frac{k}{k-1} \cdot D_{G,2} \cdot P_2 \cdot \left( \left( \frac{P_3}{P_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right)$$

Équation A8.0.1

Avec k coefficient polytropique donné par l'équation a8.0.2 :

$$k = \frac{\ln\left(\frac{P_3}{P_2}\right)}{\ln\left(\frac{P_3}{P_2}\right) - \ln\left(\frac{T_3}{T_2}\right)}$$

Équation A8.0.2

Le tableau a8.0.1 présente les paramètres de pression et de températures mesurés sur le procédé qui permettent de réaliser le calcul du rendement polytropique.



<b>Etape</b>	<b>P (Pa)</b>	<b>T (K)</b>	<b>D<sub>G</sub> (à P et T) [m<sup>3</sup>/h]</b>
<b>1</b>	101325	298,15	25
<b>2</b>	131325	298,15	19,27
<b>3</b>	911325	323,15	2,86115

**Tableau A8.0.1 : Conditions expérimentales utilisées pour le calcul**

## **2. Résultats des calculs**

Pour le cas étudié,  $k=1,31$  et  $\eta_{poly}=0,74$ .

# ANNEXE A9 – Régressions statistiques

## 1) Etude de la variation du rendement $R_{CH_4}$

Le résumé obtenu à l'aide du logiciel R-CHARTS® et permettant d'évaluer la modélisation est donné en figure a9.0.1.

```
lm(formula = RCH4 ~ Qbiogaz + Qeau + PCH4 + TEAU, data = data)
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-0.063677	-0.014605	0.001449	0.013496	0.052032

<u>Coefficients :</u>	Valeur du coef	erreur type	t value	Pr(> t )
Ordonnée à l'origine	1.2512654	0.2271771	5.508	3.44e-06 ***
Q <sub>biogaz</sub>	0.0047474	0.0004994	9.507	3.13e-11 ***
Q <sub>eau</sub>	-0.0125373	0.0030573	-4.101	0.000233 ***
P <sub>CH<sub>4</sub></sub>	-0.0535796	0.0095796	-5.593	2.66e-06 ***
T <sub>eau</sub>	-0.0005478	0.0007489	-0.731	0.469382

---  
 Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.02498 on 35 degrees of freedom

R<sup>2</sup> multiple: 0.7811, Adjusted R-squared: 0.7561

F-statistic: 31.22 on 4 and 35 DF, p-value: 4.178e-11

Figure A9.0.1 : Première régression linéaire du rendement ( $R_{CH_4}$ )

La lecture de la dernière colonne  $Pr(>|t|)$  pour  $T_{eau}$  donne un coefficient  $Pr(>|t|)$  élevé pour cette variable. La variable n'est pas utile pour expliquer la variation du rendement. La régression est réalisée de nouveau en retirant cette variable. Le résultat conduisant à l'équation 3.2 est fourni en figure a9.0.2.

```
lm(formula = RCH4 ~ Qbiogaz + Qeau + PCH4, data = data)
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-0.067041	-0.015562	-0.002554	0.014299	0.048841

Coefficients:

	Valeur du coef	erreur type	t value	Pr(> t )
Ordonnée à l'origine	1.0907135	0.0581701	18.750	< 2e-16 ***
Qbiogaz	0.0048611	0.0004715	10.311	2.73e-12 ***
Qeau	-0.0128472	0.0030081	-4.271	0.000136 ***
PCH4	-0.0537986	0.0095129	-5.655	2.01e-06 ***

---  
 Signification du code: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.02482 on 36 degrees of freedom  
 R<sup>2</sup> multiple : 0.7777, Adjusted R-squared: 0.7592  
 F-statistic: 41.99 on 3 and 36 DF, p-value: 7.602e-12

**Figure A9.0.2: Modèle linéaire d'explication du rendement (R<sub>CH<sub>4</sub></sub>)**

$$R_{CH_4} = 1,0907135 + 0,0048611 \cdot Q_{biogaz} - 0,0128472 \cdot Q_{eau} - 0,0537986 \cdot P_{CH_4}$$

**Équation A9.0.1**

## 2) Modèle linéaire généralisé de type sigmoïde

Il est important de se poser la question de l'adaptation du modèle linéaire à l'ensemble des domaines de variation des paramètres opératoires, puisqu'un procédé peut être utilisé en mode dégradé, c'est-à-dire fonctionner en dehors de son régime nominal, et donc nécessiter une conduite prévisible. Les conditions aux limites doivent être discutées s'il l'on souhaite extrapoler le domaine de prédiction du modèle.

Les limites physiques de nos deux paramètres  $E_{CO_2}$  et  $R_{CH_4}$  sont les suivantes :

Dans les cas où il n'y a aucune absorption, c'est-à-dire aucun débit de liquide :

Ces conditions sont très défavorables à l'absorption car la quantité de solvant est très inférieure au besoin. Le faible débit de liquide provoque une très mauvaise distribution de solvant sur le garnissage, et donc une forte proportion de gaz échappe à l'absorption par le solvant, empêchant alors tout transfert. Lorsque le débit de liquide est très faible comparé au débit de gaz, le taux d'absorption  $A$  défini dans le modèle NUT classique est aussi très faible. Un faible  $A$  implique une perte de méthane très petite et une efficacité  $E_{CO_2}$  très faible. Cela représente une condition limite :  $E_{CO_2}=0$ , et  $R_{CH_4}=1$ .

Quand le débit de liquide augmente, ce stade de faible absorption est maintenu jusqu'à l'atteinte d'un point de charge où le garnissage est uniformément mouillé.

Lorsque le garnissage atteint un régime de mouillage convenable grâce à un débit de liquide suffisant, l'efficacité d'absorption varie sensiblement suivant les débits. Elle tend en fait à être proportionnelle à l'augmentation du ratio A dès l'instant où les quantités de méthane et de dioxyde de carbone absorbées sont liées aux constantes de Henry et aux coefficients de transfert de matière.

Ce stade est alors linéaire et peut être représenté par les régressions linéaires multi-paramètre proposées.

Dans le cas où tous les gaz sont presque totalement absorbés c'est-à-dire à très faible débit de gaz par rapport à un débit de liquide très élevé:

L'efficacité d'absorption de CO<sub>2</sub> tend alors vers 1 car l'équilibre entre le solvant exempt de CO<sub>2</sub> dissout et un gaz même peu concentré en CO<sub>2</sub> est totalement déplacé vers l'absorption du soluté. On constate alors aussi un faible rendement en CH<sub>4</sub> car malgré les conditions défavorables d'absorption du CH<sub>4</sub> dans l'eau vis-à-vis de la constante de Henry, le débit d'eau élevé, exempt de CH<sub>4</sub>, déplacera l'équilibre dans le sens de l'absorption totale du CH<sub>4</sub> dans l'eau. Ainsi il peut être vérifié que la condition limite pour le R<sub>CH<sub>4</sub></sub> vaut 0.

***Ces tendances sont proches de l'allure d'une courbe de type « sigmoïde ».***

En utilisant les points expérimentaux présentés au chapitre 3 - résultats expérimentaux, et au moyen d'une régression linéaire généralisée obtenue avec le logiciel libre de droit R-CHARTS®, il a été établi deux modèles expérimentaux de sigmoïde (équation A9.0.2). Ces modèles, sans être dimensionnels, ont un comportement apparemment plus cohérents que les régressions linéaires dans une plus large gamme de fonctionnement. Cette étude évalue l'impact de l'évolution des paramètres opératoires déterminants donnés  $\chi_i$  : [ $T_{eau}$  (K),  $P_{abs}$  (Bar),  $Q_{eau}$  (m<sup>3</sup>/h),  $Q_{biogaz}$  (Nm<sup>3</sup>/h)] sur le diamètre et la hauteur de colonne étudiés au moyen d'un modèle de type sigmoïde définit

$$E, R = \frac{e^{f(\chi_i)}}{1 + e^{f(\chi_i)}}$$

**Équation A9.0.2**

Avec la fonction linéaire  $f(\chi_i)$  suivante définie selon nos paramètres d'intérêts :

$$f(\chi_i) = a + b \cdot Q_{biogaz} + c \cdot Q_{eau} + d \cdot P_i + e \cdot T_{eau}$$

**Équation A9.0.3**

Avec pour l'efficacité  $E_{CO_2}$  les coefficients reportés dans le tableau a9.0.1, coefficients déterminés par optimisation de la sigmoïde (équation a9.0.3) avec les points expérimentaux du tableau 3.6.

<i>a</i>	6,15
<i>b</i>	-0,047249
<i>c</i>	0,061407
<i>d</i>	0,429357
<i>e</i>	-0,022426
<i>i</i>	CO <sub>2</sub>

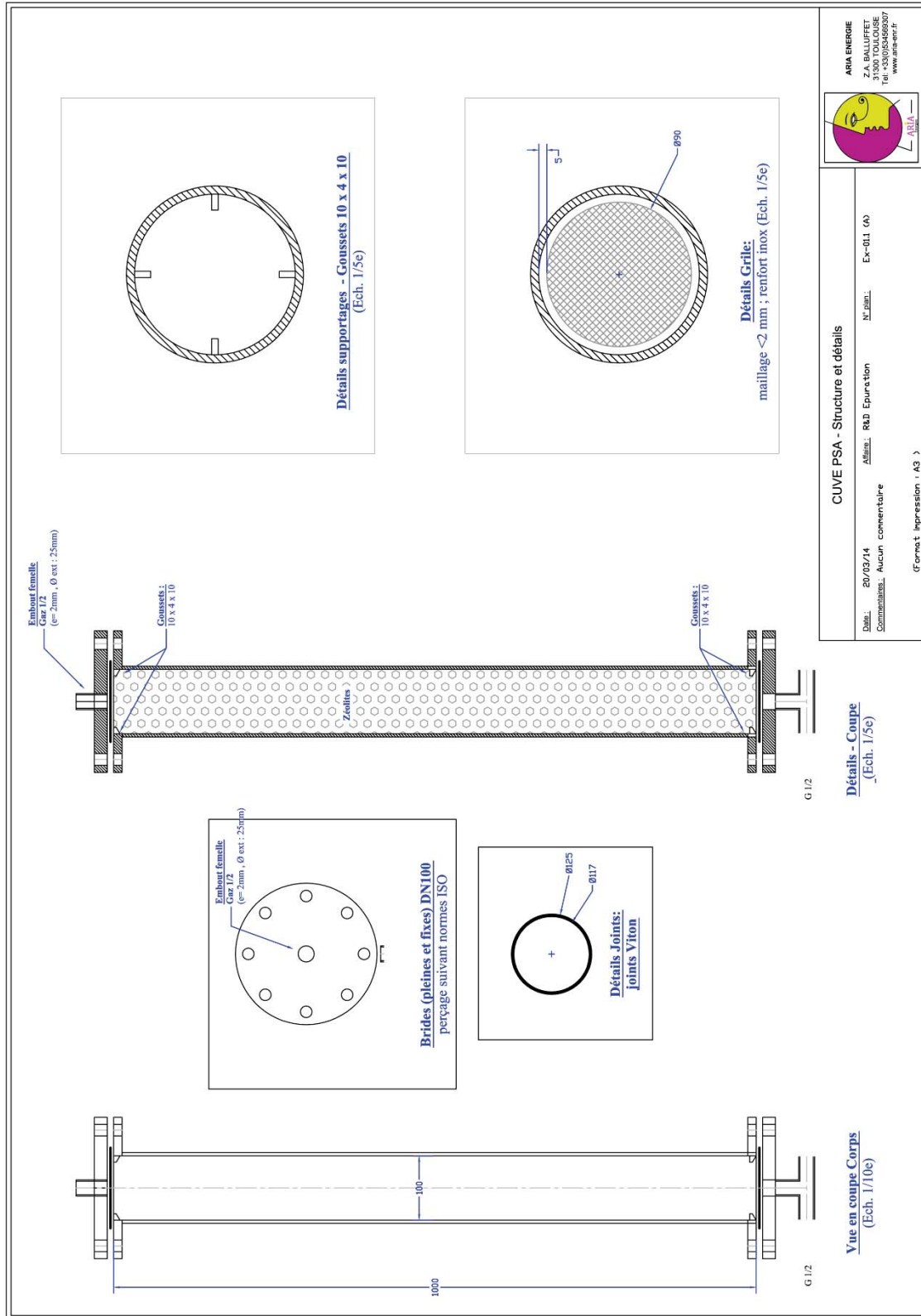
**Tableau A9.0.1 : Paramètres du modèle prédictif pour  $E_{CO_2}$**

Avec pour le rendement  $R_{CH_4}$  les coefficients reportés dans le tableau a9.0.2, coefficients déterminés par optimisation de la sigmoïde (équation a9.0.3) avec les points expérimentaux du tableau 3.6.

<i>a</i>	4,204174
<i>b</i>	0,045282
<i>c</i>	-0,130923
<i>d</i>	-0,514930
<i>e</i>	0
<i>i</i>	CH <sub>4</sub>

**Tableau A9.0.2 : Paramètres du modèle prédictif pour  $R_{CH_4}$**

# ANNEXE B1 - PSA - Plans pour couplage avec EPUROGAS



# ANNEXE B2 – PSA – Protocole et mesures sur la pression GNV

---

## 1. Synopsis d'utilisation du PSA

La mise sous tension provoque l'allumage de l'automatisme.

Un premier réglage des valeurs de temporisations du cycle de Skarström est proposé au tableau b2.0.1. Les valeurs peuvent être réglées manuellement depuis l'interface tactile si elles ne sont pas adaptées, sinon elles correspondent au dernier réglage en date.

Etape	Production	Equilibrage	Mise à $P_{atm}$	Mise sous vide	Balayage
Durée (s)	520	150	160	180	30

Tableau B2.0.1 : Phases réglables sur l'écran de l'automate, valables pour l'épuration d'un gaz pré-épuré

- Appuyer sur acquittement
- Appuyer sur marche

L'ordre de marche provoque la mise en dépression des deux colonnes, ce qui assure un démarrage de l'adsorption sur un lit de zéolite désorbée du  $CO_2$ . Lorsque le système a fini la mise sous vide on peut lancer le système.

- Appuyer sur marche de nouveau

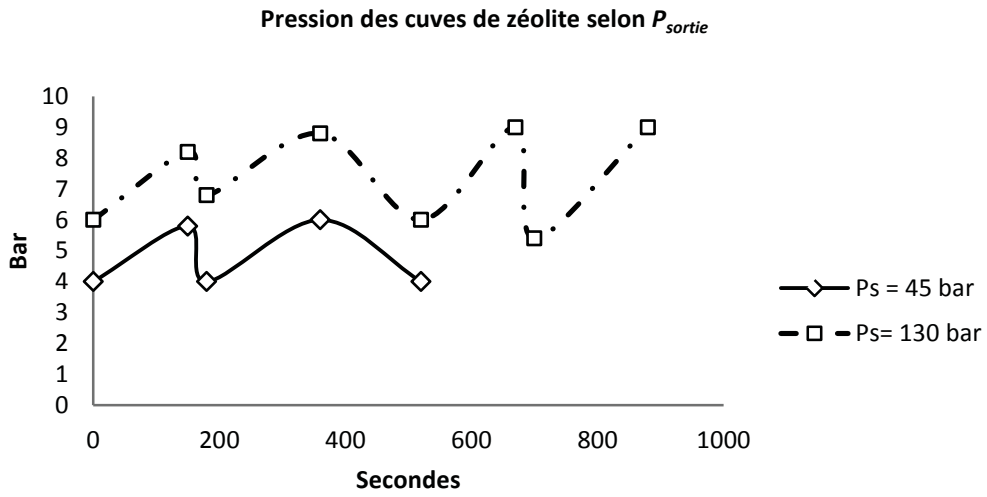
Le compresseur démarre et le PSA procède pendant une durée indéterminée à l'épuration du biogaz.

- Appuyer sur arrêt

Le système s'arrête, passe à pression atmosphérique, puis sous vide afin de conserver les zéolites dans un milieu pur lors de la phase hors-service du système.

## 2. Pression dans le premier étage de compression

Au moyen de la figure b2.0.1 il est possible de réaliser l'analyse de la pression dans le premier étage de compression, c'est-à-dire dans l'étage comprenant les cuves de zéolites. Ces valeurs très intéressantes montrent que la pression du premier étage de compression est plus faible lorsque la pression du troisième étage de compression est plus faible. En revanche, le second étage ne subit pas de variation de pression (il est constamment à 60 bar). On voit sur le graphique qu'il y a une nuance d'une colonne à l'autre puisque le cycle ne se répète pas avec les mêmes niveaux de pression. Le problème de pression semble être dû à une interaction du troisième étage avec la pression du premier étage.



**Figure B2.0.1 : Pression régnant dans les cuves et dans le premier étage de compression**



# ANNEXE C1 – Analytique – Protocoles de dosage du soufre dissous et calibrations

Deux méthodes ont été choisies dans la littérature. Leur mise en œuvre demande de suivre les protocoles suivant.

## 1. Protocole expérimental au DPD (Cline)

Il faut allumer le spectrophotomètre 20 à 30 min avant de faire des mesures.

- Préparation des réactifs

La composition du réactif dépend de la concentration en H<sub>2</sub>S dissous dans l'échantillon à doser.

Il existe quatre gammes de concentrations, comme le montre le tableau c1.0.1.

Sulfide concn (μmoles/liter)	Diamine concn (g/500 ml)	Ferric concn (g/500 ml)	Dil. factor (ml : ml)	Path length (cm)
1–3	0.5	0.75	1 : 1	10
3–40	2.0	3.0	1 : 1	1
40–250	8.0	12.0	2 : 25	1
250–1,000	20.0	30.0	1 : 50	1

Tableau C1.0.1 : Réactifs et facteurs de dilution suggérés pour la détermination des sulfures dissous dans l'eau par méthode spectrophotométrique (Cline, 1969)

D'après une estimation réalisée à partir d'un bilan matière, la concentration en H<sub>2</sub>S dans l'eau de lavage est d'environ 9 μmol/L, il faut donc choisir la ligne 2 du tableau c1.0.1.

Le chlorure de fer utilisé dans la littérature est hexahydraté (FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O). Si le chlorure de fer disponible n'est pas hydraté le nombre de mole de FeCl<sub>3</sub> indiqué dans le tableau sera à respecter. De même dans la publication de Cline (1969), du N,N dimethyl-p-phenylenediamine sulfate (M=234.27 g/mol) est utilisé alors que le laboratoire dispose seulement de N,N dimethyl-p-phenylenediamine (M=136.19 g/mol) pur. Enfin l'acide chlorhydrique disponible a un pourcentage massique en HCl de 37 % ce qui correspond à une concentration de 12,076 mol/L, pour avoir une solution à 6 mol/L il faudra faire une dilution par 2.

Dans une fiole jaugée de 500 mL :

- Introduire environ **1,16 g** de N,N-dimethyl-p-phenylenediamine
- Introduire environ **1,8 g** de chlorure de fer.

- Dissoudre les réactifs avec une solution froide d'acide chlorhydrique (50% v/v soit 6 mol/L).

La solution de réactif peut être conservée quelques jours (3 à 10) dans le froid et à l'abri de la lumière.

- Préparation du blanc :

Le blanc doit tenir compte de :

- la pureté et la force des réactifs
- la turbidité de l'échantillon
- de l'absorbance de la cellule de mesure

Il sera donc préparé avec :

- **environ 7 mg** de chlorure de fer dans **2,00 ml** de solution d'acide chlorhydrique
- **25 ml** d'échantillon
- **300 ml** d'eau distillée

Mesure de l'absorbance à 670 nm dans une cuve en plastique de 1 cm.

- Préparation des échantillons :

Il est nécessaire de réaliser plusieurs échantillons, au minimum 3.

Pour limiter les risques d'évaporation du H<sub>2</sub>S, ainsi que d'oxydation, les échantillons seront conservés dans un flacon étanche de volume adapté (le moins d'air possible) jusqu'au moment de l'analyse (idéalement, une seringue de 50 ml bouchée). Toute bulle d'air devra être évitée.

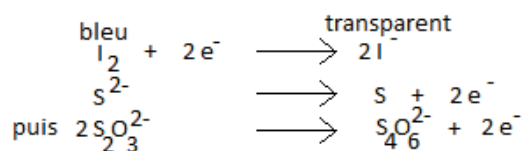
Dans un récipient approprié :

- Ajouter **4 ml** exactement de réactif (fer + diamine)
- Ajouter **50 ml** exactement d'échantillon
- Agiter doucement durant **20 min** (flacon fermé)

Mesure immédiate de l'absorbance à **670 nm** dans une cuve de verre de 1 cm.

- Préparation de la gamme étalon :

(avec KI et empois d'amidon)



- Préparation de la solution mère:

- **1 L** d'eau distillée
- Désoxygéner cette eau par passage d'azote durant 20 min
- Sécher **≈0.5 g** de sulfure de sodium anhydre avec du papier absorbant
- Peser le sulfure de sodium sec et l'ajouter à l'eau distillée ( $C_{\text{mère}} \approx 6,41$  mmol/L)
- Chasser l'oxygène en surface par de l'azote et fermer hermétiquement

- Pour plus de précision ou si la solution n'est pas utilisée le jour même, standardiser par iodométrie avant utilisation.

- Préparation des solutions filles :

**Matériel** : 1 fiole jaugée de 500 ml muni d'un bouchon, 5 fioles jaugées de 100 ml muni de bouchons, 6 flacons étanches de 50 ml.

Pour les dilutions utiliser de l'eau désoxygénée (environ 800mL au total).

Solution fille : **10 ml** de solution mère dans 500ml ( $C_{\text{fille}} \approx 128 \mu\text{mol/L}$ )

Dilution 1 : **30 ml** de solution fille dans 100 ml ( $C_1 \approx 38,4 \mu\text{mol/L}$ )

Dilution 2 : **20 ml** de solution fille dans 100 ml ( $C_2 \approx 25,6 \mu\text{mol/L}$ )

Dilution 3 : **10 ml** de solution fille dans 100 ml ( $C_3 \approx 12,8 \mu\text{mol/L}$ )

Dilution 4 : **5 ml** de solution fille dans 100 ml ( $C_4 \approx 6,4 \mu\text{mol/L}$ )

Dilution 5 : **3 ml** de solution fille dans 100 ml ( $C_5 \approx 3,84 \mu\text{mol/L}$ )

Dilution 6 : **2 ml** de solution fille dans 100 ml ( $C_5 \approx 2,56 \mu\text{mol/L}$ )

- Pour chaque solution diluée dans un récipient adapté :

- Ajouter **4 ml** exactement de réactif (fer + diamine)
- Ajouter **50 ml** exactement de solution étalon
- Agiter doucement durant **20 min** (flacon fermé)

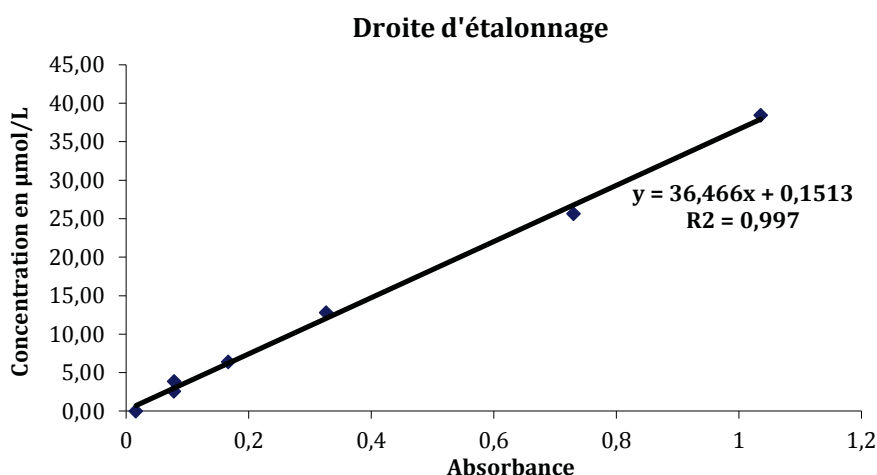
Mesure immédiate de l'absorbance à 670 nm dans une cuve de 1 cm.

D'après la loi de Beer-Lambert, pour de faibles concentrations, l'intensité de la coloration d'une solution est directement proportionnelle à sa concentration. Ainsi pour être conforme à cette loi, l'absorbance doit être inférieure à 0,8.

La méthode est applicable pour des concentrations en H<sub>2</sub>S comprise entre 0,3 et 32 ppm.

De plus la réaction peut être inhibée par une présence trop importante de thiosulfate.

## a. Droite d'étalonnage de l'absorbance



**Figure C1.0.1 : Droite d'étalonnage de la méthode spectrophotométrique d'analyse du soufre dissous**

La figure c1.0.1 est réalisée à partir des absorbances expérimentales retenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage de la méthode de détermination des sulfures dissous utilisant le DPD. Le coefficient  $R^2$  est très satisfaisant.

Remarque sur les résultats hors courbe d'étalonnage :

Si l'absorbance de l'échantillon est supérieure à celle de la droite d'étalonnage, il faut diluer l'échantillon avant d'ajouter le réactif, afin de s'assurer de travailler dans la gamme de concentration.

Si au contraire la valeur de l'absorbance de l'échantillon est inférieure à celle de la droite d'étalonnage, il faut choisir une nouvelle gamme de concentration et recommencer le protocole depuis le début en utilisant les valeurs fournies dans le tableau C1.0.1.

## 2. Protocole expérimental au diode (Koh-Miura)

- Préparation des réactifs :

**Solution tampon** : dans un récipient de 300 ml (qui se ferme)

- Ajouter **100 ml** d'acide acétique à 0,2 mol/L
- Ajouter **200 ml** d'acétate de sodium à 0,2 mol/L

A l'aide d'un pH mètre, vérifier que le pH est égal à 5

**Solution de iodate-iodure** à réaliser dans une fiole jaugée de **500 ml**

- Ajouter **0,2 g** de carbonate de sodium
- Ajouter **72,6 g** d'iodure de potassium
- Ajouter **50 ml** d'une solution de iodate à  $1,67 \cdot 10^{-3}$  mol/L
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge

- Préparation du blanc :

Le blanc doit tenir compte de :

- la solution tampon
- la turbidité de l'échantillon
- de l'absorbance de la cellule de mesure

Il sera donc préparé dans une fiole jaugée de **25 ml** avec :

- **9 ml** d'eau distillée
- **1 ml** de solution tampon (pH = 5,0)
- **1 ml** d'acétate de zinc à 0.1% w/v (0,1 g d'acétate de zinc dans 100 mL)
- **10 ml** d'échantillon
- **2 ml** d'acide acétique à 2 mol/L

Compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge

- Préparation des échantillons :

Si la concentration en sulfure d'hydrogène est supérieure à 0,15 mol/L, diluer l'échantillon.

Dans une fiole jaugée de **25 mL**, ajouter :

- **1 ml** de solution tampon (pH = 5,0)
- **1 ml** d'acétate de zinc à 0.1% w/v
- **10 ml** d'échantillon
- **2 ml** d'acide acétique à 2 M
- Immédiatement après **2,4 ml** de solution de iodate-iodide

Compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. A l'aide d'un pH mètre, vérifier que le pH est égal à 5,1. La mesure de l'absorbance est réalisée à 350 nm.

- Préparation de la gamme étalon:

- Préparation de la solution mère:

- Prendre **1 L** d'eau distillée
- Désoxygéner cette eau par passage d'azote durant 20 min
- Sécher **≈0.5 g** de sulfure de sodium anhydre avec du papier absorbant
- Peser le sulfure de sodium sec et ajouter le à l'eau distillée ( $C_{\text{mère}} \approx 6,41 \text{ mmol/L}$ )
- Chasser l'oxygène en surface par de l'azote et fermer hermétiquement

- Préparation des échantillons d'étalonnage

Solution fille : **10 ml** de solution mère dans 500ml ( $C_{\text{fille}} \approx 128 \text{ } \mu\text{mol/L}$ )

Dilution 1 : **30 ml** de solution fille dans 100 ml ( $C_1 \approx 38,4 \text{ } \mu\text{mol/L}$ )

Dilution 2 : **20 ml** de solution fille dans 100 ml ( $C_2 \approx 25,6 \text{ } \mu\text{mol/L}$ )

Dilution 3 : **10 ml** de solution fille dans 100 ml ( $C_3 \approx 12,8 \text{ } \mu\text{mol/L}$ )

Dilution 4 : **5 ml** de solution fille dans 100 ml ( $C_4 \approx 6,4 \text{ } \mu\text{mol/L}$ )

Dilution 5 : **3 ml** de solution fille dans 100 ml ( $C_5 \approx 3,84 \text{ } \mu\text{mol/L}$ )

Dilution 6 : **2 ml** de solution fille dans 100 ml ( $C_6 \approx 2,56 \text{ } \mu\text{mol/L}$ )

- Pour chaque étalon

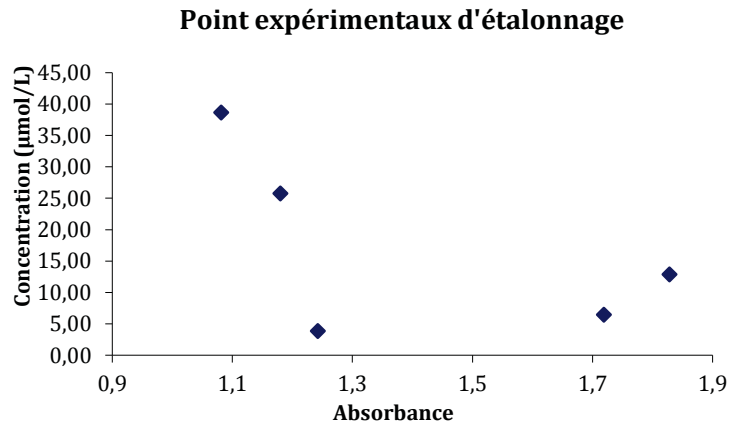
Dans une fiole jaugée de **25 mL**, ajouter :

- **1 ml** de solution tampon (pH = 5,0)

- 1 ml d'acétate de zinc à 0.1% w/v
- 10 ml d'échantillon
- 2 ml d'acide acétique à 2M
- Immédiatement après 2,4 ml de solution de iodate-iodide

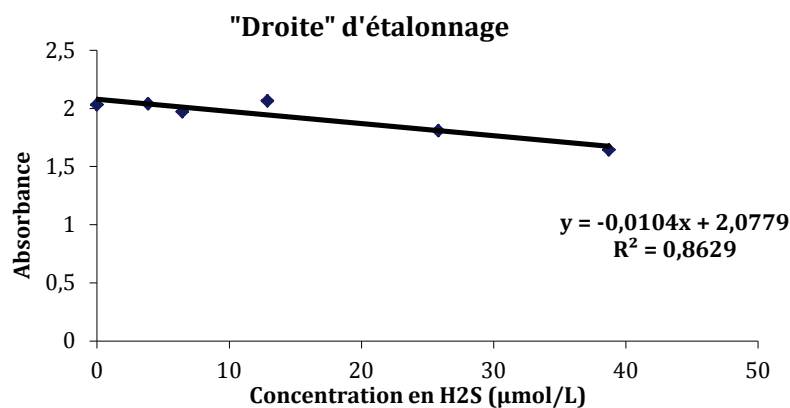
Compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. A l'aide d'un pH mètre, vérifier que le pH est égal à 5,1. Mesure de l'absorbance à 350 nm.

### a. Droite d'étalonnage de l'absorbance



**Figure C1.0.2 : Premier essai d'étalonnage d'absorbance par la méthode au diode**

La première expérience réalisée a donné la figure c1.0.2, les points ne formant pas une droite l'expérience a été recommencée mais avec une modification. L'échantillon à doser sera agité durant cinq minutes avant d'être mesuré au lieu d'être mesuré directement après avoir été préparé. On obtient finalement le graphe suivant :



**Figure C1.0.3 : Deuxième essai d'étalonnage d'absorbance par la méthode au diode**

Le résultat de la figure c1.0.3 ressemble plus à une droite mais n'est pas satisfaisant, en effet le carré du coefficient de corrélation n'est pas assez proche de 1. Ces résultats sont très différents de ceux de la littérature présentés en figure c1.0.4.

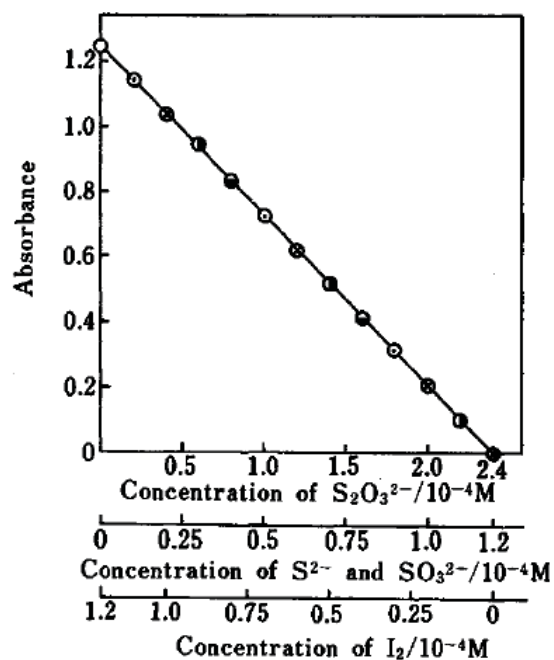


Figure C1.0.4 : Droite d'étalonnage d'absorbance de la méthode au diiode de la littérature (Koh et Miura 1987)

Pour une concentration en  $S^{2-}$  de  $0,25 \cdot 10^{-4}$  mol/L la courbe d'étalonnage présentée en figure c1.0.4 donne une absorbance d'environ 1 alors que la courbe d'étalonnage (figure c1.0.3) donne une valeur d'environ 1,8. De plus d'après la figure c1.0.4 il y a initialement  $1,2 \cdot 10^{-4}$  mol/L de  $I_2$  alors qu'un calcul de la concentration en  $I_2$  d'après le protocole expérimental donne  $0,48 \cdot 10^{-4}$  mol/L.