



**HAL**  
open science

# Analyse et purification du biogaz par biofiltration et valorisation énergétique par reformage catalytique

Muriel Chaghouri

► **To cite this version:**

Muriel Chaghouri. Analyse et purification du biogaz par biofiltration et valorisation énergétique par reformage catalytique. Chimie analytique. Université du Littoral Côte d'Opale, 2021. Français. NNT : 2021DUNK0584 . tel-03346013

**HAL Id: tel-03346013**

**<https://theses.hal.science/tel-03346013v1>**

Submitted on 16 Sep 2021

**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 de doctorat

Présentée à l'*Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)*

pour obtenir le grade de Docteur de  
**l'Université du Littoral Côte d'Opale**

**Discipline : Chimie théorique, physique, analytique**

---

## **Analyse et purification du biogaz par biofiltration et valorisation énergétique par reformage catalytique**

---

Présentée par

**Muriel CHAGHOURI**

**Soutenue le 16 février 2021 à 14 h, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :**

Jean-Francois BRILHAC	Pr	Université Haute-Alsace	Rapporteur
Sylvain RODAT	CR-HDR	PROMES - CNRS	Rapporteur
Louise DUHAMEL	CR-HDR	Université de Lille - CNRS	Examineur
Hélène GUY	Dr	Opale Environnement	Examineur
Madona LABAKI	Pr	Université Libanaise	Examineur
Catherine RAFIN	MCF-HDR	UCEIV - ULCO	Examineur
Stephane SIFFERT	Pr	UCEIV - ULCO	Président du jury
Edmond ABI AAD	Pr	UCEIV - ULCO	Directeur de thèse
Cédric GENNEQUIN	MCF-HDR	UCEIV - ULCO	Co-directeur de thèse
Fabrice CAZIER	Dr	CCM - ULCO	Membre invité
Sophie HEYMANS	Dr	Néo-eco	Membre invité
Etienne VEIGNIE	Dr	UCEIV - ULCO	Membre invité



Cette thèse a été effectuée dans le cadre du projet Abioval en partenariat avec la région Hauts de France, Fonds Européen de développement régional (FEDER), l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), Néo-eco, Prodeval et Opale Environnement.

Ce travail est une collaboration entre l'équipe TCEP (traitement catalytique et énergie propre), l'équipe IPCR (interaction plantes-champignons et remédiation) et le CCM (centre commun de mesures). Il s'est fait sous la direction et l'encadrement de Pr. Edmond ABI AAD (TCEP), Dr Cédric GENNEQUIN (TCEP), Dr Catherine RAFIN (IPCR), Dr Etienne VEIGNIE (IPCR) et Dr Fabrice CAZIER (CCM).



**ADEME**



Agence de l'Environnement  
et de la Maîtrise de l'Energie





# Remerciements

Cette thèse a été effectuée à l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO).

Je voudrais commencer par remercier tous les membres du jury et les membres invités qui ont assisté en présentiel ou en distanciel à la soutenance de thèse.

Merci au Pr Jean François BRILHAC et au Dr Sylvain RODAT d'avoir accepté d'être rapporteurs de la thèse. J'ai beaucoup apprécié l'intérêt que vous avez montré envers le travail présenté que ce soit pendant la lecture du manuscrit ou pendant la discussion lors de la soutenance.

Je tiens également à remercier Dr Louise DUHAMEL d'avoir accepté d'assister à la soutenance de thèse en tant qu'examinatrice. Je remercie Pr Madona LABAKI pour les discussions que nous avons eues lors du CST et avant la thèse. Un grand merci pour les corrections que vous avez apporté au manuscrit.

Je remercie également les partenaires du projet Abioval : Néo-eco, Prodeval, ADEME, FEDER et Opale Environnement pour leur investissement dans le projet, pour leur présence durant les réunions d'avancement qui m'ont permis de discuter avec eux et d'avoir du recul et une vision plus large sur le but du projet. Un grand merci à Dr Hélène GUY et Dr Sophie HEYMANS qui ont fait partie du jury de thèse et avec qui j'ai eu la chance de discuter plusieurs fois au cours de ces trois années. Merci également à M. Samuel PARENT qui a toujours été disponible pour les réunions, les questions, les livraisons d'échantillons et les visites à Opale Environnement.

Je voudrais également remercier mes encadrants officiels et officieux sans qui cette thèse aurait été très différente.

Au Pr Edmond ABI AAD, pour ta gentillesse, ton calme et ta patience (tu en as eu besoin...), pour avoir prédit les problèmes avant qu'ils n'arrivent et d'avoir envisagé des solutions qui nous ont tous protégés, pour ton côté humain et compréhensif, pour la liberté que tu m'as accordée et surtout pour n'avoir jamais dit non.

Au Dr Cédric GENNEQUIN, pour tous les "c'est pas sérieux", les "c'est comme ça que ça catalyse?" et les "de toute façon ça ne peut pas reculer" qui m'ont motivée ces dernières années, pour tous les moments que nous avons passés ensemble (avant, pendant et après le travail), pour tous tes conseils, ton implication et ton engagement avec tes doctorants et pour toutes les bières que je te dois encore...

Au Dr Catherine RAFIN, pour les discussions (scientifiques ou pas) autour d'une poutine ou d'un bol de nouilles à la guimauve, pour les encouragements et le soutien pendant les périodes stressantes, pour ta pédagogie pendant les explications, pour les réflexions sur la partie biofiltre et pour les recettes aux champignons pendant le confinement.

Au Dr Etienne VEIGNIE, pour m'avoir formée dans les manip de biofiltre, pour ton enthousiasme scientifique et ta manière de penser à haute voix qui m'a permis d'apprendre énormément sur les champignons, pour les flacons que tu as pu ouvrir et les bidons d'eau distillée que tu as transportés et qu'on a ensuite essayé de consommer le plus lentement possible.

Au Dr Fabrice CAZIER, ton plan D<sup>2</sup> et les rendez-vous après 17h, pour tes réponses aux questions allant de "pourquoi ça ne marche pas ?" à "est ce que ça marchait avant ?" et a tout ce qui vient entre les deux, pour tes explications, ta bonne humeur et pour toutes les calories que j'ai perdues en courant derrière toi.

A tous les cinq, grâce à qui j'ai été très bien entourée, je vous dis merci.

Je tiens également à remercier Mme Dorothée DEWAELE, M. Paul GENEVRAY et Mme Coralie VANDENBILCKE pour la super ambiance pendant les campagnes de prélèvement, les analyses élémentaires, les GC-MS, les chromatographies ioniques et surtout les suivis post-manip sur les pailles toutes « propres », les produits non retrouvés et les chaussures manquantes !

Je remercie également Mme Karine DEBOUDT et M. Xavier SECORDEL pour les analyses MEB ainsi que M. Samer AOUAD et Mme Aida YOUNIS pour les analyses TPD-CO<sub>2</sub>. Je tiens également à remercier M. Amaury KASPROWIAK et M. Hamed KALAWOUN sans qui les grandes synthèses auraient pris beaucoup plus de temps ! Et M. Gontrand LEYSSENS pour les réflexions, les discussions et les tests catalytiques à plus grande échelle.

A l'équipe catalyse ! Merci à M. Stéphane SIFFERT et M. Renaud COUSIN de m'avoir acceptée (moi et ma tendance à m'étaler...) dans l'équipe TCEP. Merci à M. Christophe POUPIN pour les analyses DRX (même quand c'est 20 échantillons à la fois). Un grand grand grand merci à Mme Lucette TIDAHY !! Pour les formations sur la chromatographie, le changement de bouteilles (avec ou sans joint), les commandes de produits ou d'équipement (< ou > à 800 €), aux vannes trois voies, aux Ultra torr, aux clapets anti-retour et tout simplement pour avoir été présente. Et M. Frédéric LEDOUX, à très bientôt pour la prochaine bière !!

A tous les doctorants et les post-docs de la MREI1, MREI2 et de l'IRENE, je vous remercie énormément pour avoir rendu ces années très amusantes, pleines d'aventures et de très bons moments ! Je suis très contente d'avoir partagé LES tacos/mcdo/sushi kyo, le mois vegan, les jeux de mafia, les mini-golf, les Caipirinha, les soirées à Malo, les voyages, les tentatives de hiking et les pasta alfredo avec vous. Sara (♥♥♥) et Rebecca (je sais pas qui tu es mais on m'a dit que tu es sympa...) merci pour tout.

Enfin, je remercie chaleureusement mes amis non Dunkerquois et ma famille pour leur soutien irremplaçable. J'ai beaucoup aimé vous retrouver à Lille, Ypres, Bruges, Bruxelles, Anvers, Rotterdam, Paris, Rouen, Toulouse, Lourde, Marseille, Luxembourg, Barcelone et surtout Disney !!! Mom, pap, Gayoula, je suis très contente et j'espère que vous l'êtes aussi ! Yalla Gayoula, tu m'avais promis de la lire la thèse quand ça sera fini ! Bon courage ☺

# Sommaire général

---

<b>Introduction générale</b> .....	<b>9</b>
<b>Partie 1 : Analyse de la composition du biogaz</b> .....	<b>13</b>
I. Introduction .....	19
II. Méthanisation chez Opale Environnement .....	26
III. Démarche expérimentale .....	30
IV. Matériels et méthodes .....	30
V. Résultats .....	39
VI. Conclusion et perspectives .....	53
VII. Annexes .....	54
VIII. Références partie 1 .....	55
<b>Partie 2 : Valorisation catalytique du biogaz</b> .....	<b>59</b>
I. Introduction .....	67
II. Approche méthodologique .....	75
III. Reformage à sec du méthane : étude sur mélange simple .....	76
IV. Reformage à sec : étude sur mélange complexe .....	97
V. Conclusion et perspectives .....	132
VI. Annexes .....	134
VII. Références partie 2.....	152
<b>Partie 3 : Purification du biogaz par biofiltration</b> .....	<b>160</b>
I. Introduction .....	166
II. Matériels et méthodes .....	177
III. Résultats et discussion .....	188
IV. Conclusion et perspectives .....	215
V. Annexes .....	217
VI. Références partie 3.....	219
<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	<b>227</b>





# Introduction générale

Depuis plusieurs années, le réchauffement climatique prend de plus en plus d'ampleur. Ce terme n'est pas récent, il a été mentionné depuis plus de 100 ans par le scientifique suédois Svante Arrhenius. Dans le temps, ce chercheur pensait utiliser cette hausse de température pour développer un environnement plus chaleureux et plus doux pour les générations à venir [1]–[3]. Actuellement, nous parlons de ce phénomène comme étant un danger pour les êtres vivants. En effet, nous connaissons de mieux en mieux ses conséquences sur la biodiversité de notre planète. Depuis la deuxième révolution industrielle, la température de la planète ne cesse d'augmenter. De nos jours, cette augmentation devient assez importante. A titre d'exemple, la température moyenne des océans et des terres est passée de 0,06 à 0,95 °C durant les 50 dernières années (Figure 1 et 2) [4][5].

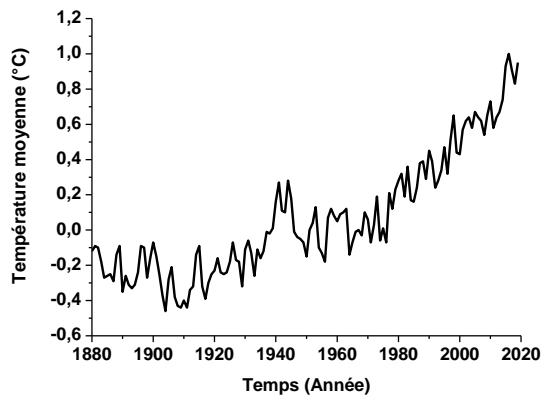


Figure 1 : variation de la température moyenne des milieux marins et terrestres

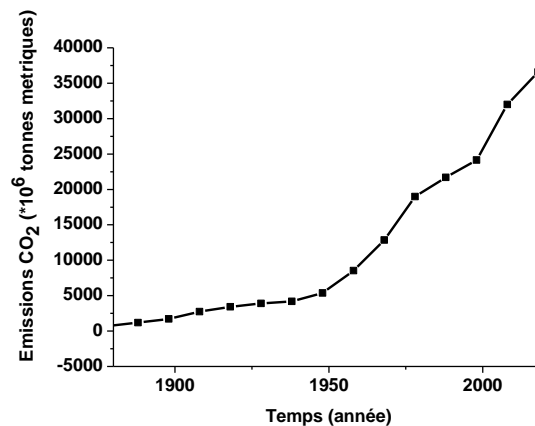


Figure 2 : variation des émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère en fonction du temps

Cette augmentation de température est reliée entre autres au taux de CO<sub>2</sub> présent dans l'atmosphère terrestre, ou plus généralement, aux gaz à effet de serre. En effet, le CO<sub>2</sub> et le méthane sont les principaux gaz à effet de serre (GES). Ces gaz sont produits naturellement mais peuvent également être causés par l'activité humaine. La raison principale de surproduction de ces GES reste l'utilisation de combustibles fossiles [6].

Les énergies fossiles comme le pétrole, le charbon et le gaz naturel, représentent respectivement 34, 25 et 21% de la consommation mondiale des énergies. Elles sont appelées énergies fossiles car elles sont produites durant des millions d'années par la transformation de la biomasse dans les milieux pauvres en oxygène [7]. Cela signifie que nous sommes actuellement en train de consommer le stock d'énergie fossile produit depuis des millions d'années. Avec l'accroissement actuel de la population mondiale, la consommation des carburants fossiles excède fortement leur vitesse de production. Les

études récentes estiment que si la vitesse de la consommation actuelle est maintenue, le réservoir d'énergie fossile pourrait être achevé d'ici 50 ans [8], [9]. En plus de cela, l'augmentation du nombre de personne est étroitement liée avec l'augmentation des déchets. Se débarrasser de ces déchets devient également un processus polluant et entraînant la production de GES. Cela dit, plusieurs solutions sont mises en place afin de réduire la pollution produite par les déchets. Nous pouvons mentionner le recyclage, le compostage, le mouvement « zero waste », la valorisation des déchets, etc. [10], [11].

Afin d'affronter les problèmes de réchauffement climatique et de l'épuisement des énergies fossiles, des sources d'énergie propre et renouvelable sont recherchées. Ce projet s'inscrit dans le cadre de la valorisation des déchets ainsi que la recherche de source d'énergies alternatives, propres et renouvelables. Notre étude s'est faite sur la valorisation du biogaz issu de la méthanisation de déchets organiques pour la production de gaz de synthèse.

La méthanisation des déchets organiques est une réaction ayant lieu en milieu anaérobie en présence de microorganismes [12]. Pratiquement, elle a lieu dans des digesteurs (centre de biométhanisation) ou des casiers (centres d'enfouissements). Cette digestion d'ordures non recyclables produit trois mélanges :

- un mélange solide appelé digestat et formé de matières organiques non digérées. Ce digestat peut par la suite être utilisé comme fertilisant naturel
- un mélange liquide appelé lixiviat. Cette solution peut être filtrée et rejetée dans la nature après analyse de qualité
- un mélange gazeux appelé biogaz.

Ce gaz est formé majoritairement de méthane et de dioxyde de carbone, les deux principaux gaz à effet de serre. Par contre, ces deux composés sont également les deux réactifs d'une réaction produisant un vecteur d'énergie propre : la réaction de reformage à sec du méthane. Cette réaction met en jeu le  $\text{CH}_4$  et le  $\text{CO}_2$  et produit du  $\text{H}_2$  et du  $\text{CO}$  dans un rapport de 1. Ce produit, appelé gaz de synthèse, peut ensuite être transformé en carburant de synthèse par différents procédés industriels. La valorisation du biogaz est donc un moyen de se débarrasser d'une partie des déchets, et de produire une source d'énergie propre et renouvelable.

Actuellement, ce procédé n'est toujours pas industrialisé. D'une part, ceci est lié à la nature endothermique de la réaction de reformage à sec du méthane. En effet, cette réaction n'est thermodynamiquement possible qu'à des températures supérieures à 650 °C. D'un point de vue industriel, elle est difficilement rentable. De ce fait vient la nécessité d'utiliser un catalyseur pour augmenter la cinétique de la réaction.

D'autre part, le biogaz étant produit à partir de déchets organiques, il n'est pas uniquement formé de  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ . Il contient également certains composés minoritaires comme les composés aromatiques, les terpènes, les composés aliphatiques, oxygénés, soufrés, etc.

Afin d'étudier le reformage catalytique du biogaz, il est important de connaître l'effet des impuretés sur l'efficacité des catalyseurs. C'est pourquoi, nous avons effectué une étude sur la valorisation par reformage catalytique du biogaz provenant d'un centre d'enfouissement (CET).

La première étape de notre étude a été de prélever et d'analyser le biogaz provenant d'Opale Environnement, le centre d'enfouissement partenaire au projet, et de déterminer sa composition. De cette façon, nous connaissons l'exacte concentration des composés avec lesquels le catalyseur sera en contact. Cette étude s'est faite à différents niveaux de l'unité de purification du biogaz. Les données obtenues de cette analyse sont présentées dans la première partie du manuscrit.

Après avoir identifié et quantifié les composés majoritaires et minoritaires présents dans le biogaz, nous avons étudié l'effet de certaines familles d'impuretés sur des catalyseurs déjà synthétisés, caractérisés et reconnus comme étant actifs dans la réaction de reformage à sec du méthane. Pour cela, nous avons effectué des tests de stabilité en utilisant un mélange synthétique de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  sans impuretés. Ces tests nous ont permis de déterminer l'efficacité des catalyseurs sans l'influence des composés minoritaires. Ensuite, nous avons ajouté au mélange réactionnel de base des molécules modèles à certaines des familles de composés retrouvés dans le biogaz analysé. Après avoir déterminé l'effet de chacune de ces impuretés, nous avons effectué des tests sur du biogaz réel prélevé directement sur le site d'Opale Environnement. Ces résultats sont discutés dans la deuxième partie du manuscrit.

Enfin, certains composés, retrouvés dans le biogaz, notamment les composés soufrés, sont connus pour l'empoisonnement des catalyseurs. Il est donc nécessaire d'éliminer le  $\text{H}_2\text{S}$  avant d'être mis en contact avec le catalyseur. Pour cela, nous avons étudié la désulfuration biologique par des espèces fongiques. Nous avons commencé par sélectionner des champignons capables de résister à la toxicité du  $\text{H}_2\text{S}$  et de l'utiliser pour leur métabolisme. Ensuite, nous avons déterminé le support du biofiltre et fabriqué un réacteur adapté pour nos expériences. Enfin, nous avons mis en place le montage de biofiltration et étudié l'efficacité des champignons sélectionnés à l'élimination du  $\text{H}_2\text{S}$ . La troisième partie du manuscrit regroupe les résultats obtenus sur ce sujet.

## Références introduction générale

- [1] T. R. Anderson, E. Hawkins, and P. D. Jones, "CO<sub>2</sub>, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models," *Endeavour*, vol. 40, no. 3, pp. 178–187, 2016.
- [2] Q. Chao and A. Feng, "Scientific basis of climate change and its response," *Glob. Energy Interconnect.*, vol. 1, no. 4, pp. 420–427, 2018.
- [3] S. Arrhenius, "On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground," *Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 41, no. 251, 1896.
- [4] I. Tisseo, "Annual anomalies in global land and ocean surface temperature from 1880 to 2019, based on temperature departure," 2020. [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/224893/land-and-ocean-temperature-anomalies-based-on-temperature-departure/>. [Accessed: 20-Oct-2020].
- [5] National Centers for Environmental information, "Climate at a glance," 2020. [Online]. Available: [https://www.ncdc.noaa.gov/cag/global/time-series/globe/land\\_ocean/ytd/12/1880-2020?trend=true&trend\\_base=10&begtrendyear=1880&endtrendyear=2020](https://www.ncdc.noaa.gov/cag/global/time-series/globe/land_ocean/ytd/12/1880-2020?trend=true&trend_base=10&begtrendyear=1880&endtrendyear=2020). [Accessed: 20-Oct-2020].
- [6] Votre Impact, "Quelles sont les principales sources de gaz à effet de serre?" [Online]. Available: <https://votreimpact.org/sources-gaz-effet-de-serre>. [Accessed: 21-Sep-2020].
- [7] "Impact des énergies non renouvelables sur le changement de climat," 2009. [Online]. Available: <https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/svt/expose-svt8/3eme-svt8/consequences-energies-fossiles-sur-climat.html>. [Accessed: 21-Sep-2020].
- [8] M. Höök and X. Tang, "Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review," *Energy Policy*, vol. 52, no. April 2018, pp. 797–809, 2013.
- [9] J. Lieberei and S. H. Gheewala, "Resource depletion assessment of renewable electricity generation technologies—comparison of life cycle impact assessment methods with focus on mineral resources," *Int. J. Life Cycle Assess.*, vol. 22, no. 2, pp. 185–198, 2017.
- [10] A. J. Morrissey and J. Browne, "Waste management models and their application to sustainable waste management," *Waste Manag.*, vol. 24, no. 3, pp. 297–308, 2004.
- [11] A. U. Zaman, "A comprehensive review of the development of zero waste management: Lessons learned and guidelines," *J. Clean. Prod.*, vol. 91, pp. 12–25, 2015.
- [12] G. M. Guebitz, A. Bauer, G. Bochmann, A. Gronauer, and S. Weiss, "Biogas Science and Technology", *Springer International Publishing*, 2015. (Book)

# Partie 1

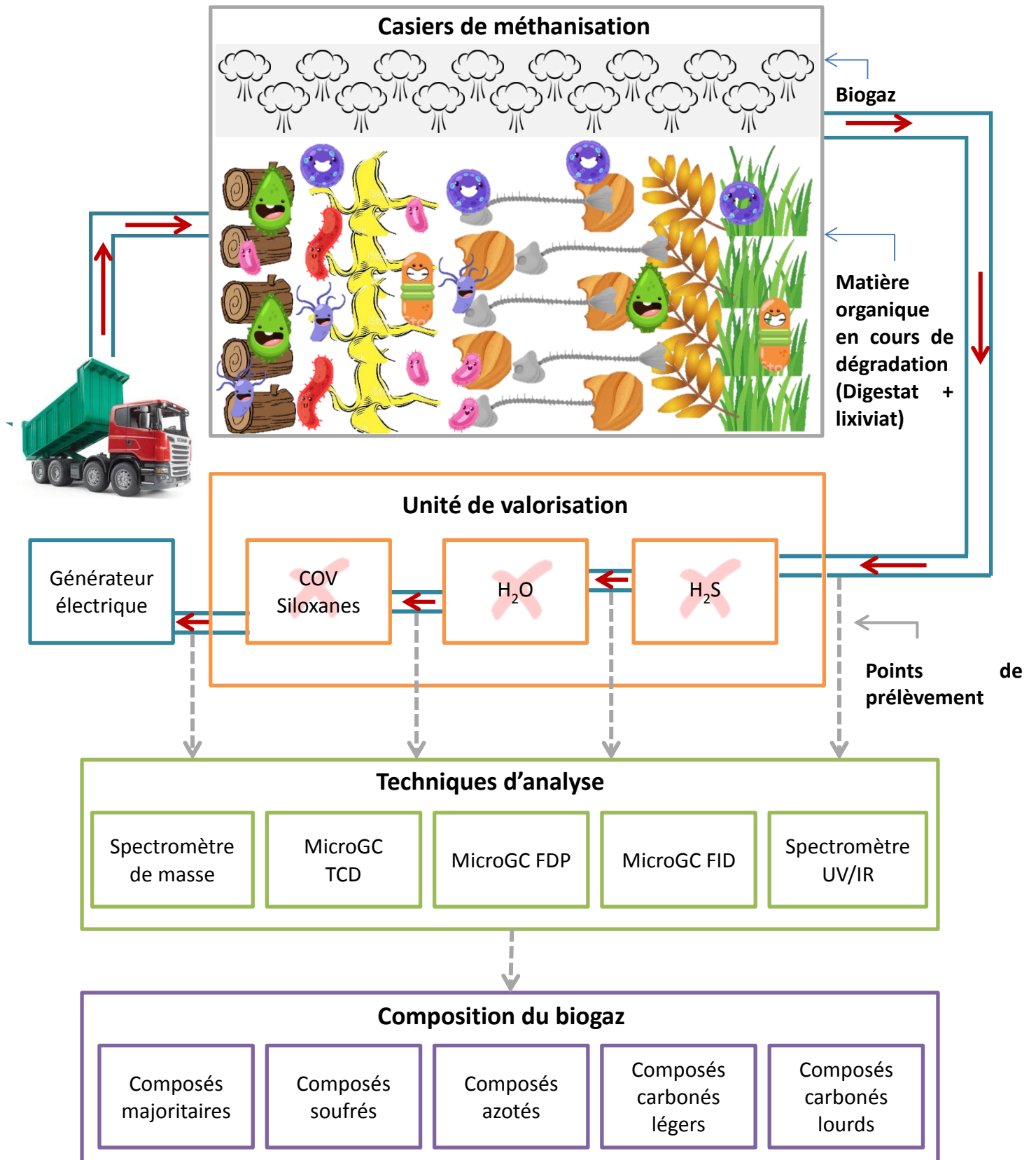
## Analyse de la composition du biogaz

### Sommaire

I.	Introduction.....	19
II.	Méthanisation chez Opale Environnement.....	26
II.1	Historique .....	26
II.2	Description du site.....	26
II.2.a	Récupération des déchets .....	27
II.2.b	Stockage des déchets .....	27
II.2.c	Procédé de méthanisation .....	28
II.2.d	Unité de valorisation .....	29
III.	Démarche expérimentale.....	30
IV.	Matériels et méthodes .....	30
IV.1	Points de prélèvement .....	30
IV.2	Echantillonnage .....	31
IV.3	Techniques d'analyse .....	32
IV.3.a	Composés majoritaires.....	33
IV.3.b	Composés azotés.....	33
IV.3.c	Composés soufrés .....	34
IV.3.d	Composés carbonés C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> et C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> .....	35
IV.3.e	Spectromètre de masse.....	36
IV.4	Analyse du condensat de biogaz : .....	37
V.	Résultats.....	39
V.1	Analyse du biogaz.....	39
V.1.a	Composés majoritaires.....	39

V.1.b	Composés azotés .....	41
V.1.c	Composés soufrés .....	42
V.1.d	Composés carbonés C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> et C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> .....	44
V.1.e	Composés oxygénés, halogénés et siloxanes .....	48
V.2	Analyse du condensat .....	49
V.3	Composition du biogaz : comparaison avec un centre de biométhanisation .....	50
VI.	Conclusion et perspectives .....	53
VII.	Annexes .....	54
VIII.	Références partie 1 .....	55

## Résumé graphique





## Liste des figures

Figure I-1 : Schéma de la réaction de méthanisation des déchets organiques jusqu'à la production de biogaz .....	22
Figure II-1 : a) Espace vert et lac à Opale Environnement, b) unité de valorisation du biogaz.....	27
Figure II-2 : Conception d'une alvéole de stockage (Opale Environnement).....	27
Figure II-3 : a) Conduit pour la récupération du biogaz, b) Torchère.....	28
Figure II-4 : Cuves de charbon actif en série pour l'élimination du H <sub>2</sub> S .....	29
Figure II-5 : a) Système de séchage du biogaz, b) Système de refroidissement de l'eau glycolée .....	29
Figure IV-1 : Schéma de l'unité de purification du biogaz à Opale Environnement et des points de prélèvements.....	31
Figure IV-2 : Chromatographie en phase gazeuse pour la quantification du CH <sub>4</sub> et CO <sub>2</sub> .....	33
Figure IV-3 : Spectromètre X-STREAM EMERSON pour la quantification des composés azotés .....	33
Figure IV-4 : Chromatotec GC 866 Chroma S pour l'identification et la quantification des composés soufrés.....	34
Figure IV-5 : Chromatotec GC 866 AirmoVOC C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> pour l'identification et la quantification de composés carbonés légers .....	35
Figure IV-6 : Chromatotec GC 866 AirmoVOC C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> pour l'identification et la quantification de composés carbonés lourds.....	35
Figure IV-7 : INFICON HAPSITE spectromètre de masse pour l'identification des composés à faible concentration .....	37
Figure IV-8 : a) Montage d'extraction liquide-liquide des composés présents dans le condensat, b) Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, c) Schéma du système d'analyse GC-MS.....	38
Figure V-1 : Concentration du biogaz en CH <sub>4</sub> et CO <sub>2</sub> .....	40
Figure V-2 : Concentration du biogaz en NO <sub>2</sub> , NO et NH <sub>3</sub> .....	41
Figure V-3 : Chromatogramme représentant la composition en éléments soufrés du biogaz brut (1); en sortie des cuves de H <sub>2</sub> S (2), à l'entrée des cuves COV (3) et le biogaz traité (4).....	42
Figure V-4 : Chromatogramme représentant la composition en éléments carbonés lourds du biogaz brut (1); en sortie des cuves de H <sub>2</sub> S (2), à l'entrée des cuves COV (3) et le biogaz traité (4) .....	45
Figure V-5 : Schéma comparatif de la composition de biogaz provenant d'un centre d'enfouissement et d'un centre de biométhanisation en France .....	51
Figure VII-1 : Chromatogramme représentant la composition en éléments soufrés du biogaz brut 10 fois dilué .....	54

Figure VII-2 : Chromatogramme représentant la composition en éléments sulfurés du biogaz brut 100 fois dilué ..... 54

## Liste des tableaux

Tableau I-1 : Origine et mécanismes de production de composés traces retrouvés dans le biogaz ....	24
Tableau V-1 : Tableau représentant la concentration en composés soufrés du biogaz aux quatre points de prélèvements.....	43
Tableau V-2 : Composés C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> identifiés et quantifiés dans le biogaz.....	46
Tableau V-3 : Composés C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> identifiés et quantifiés dans le biogaz .....	46
Tableau V-4 : pH des échantillons de condensats.....	49
Tableau V-5 : Liste des composés détectés dans le condensat de biogaz avant séchage .....	49
Tableau VI-1 : Tableau récapitulatif de la composition du biogaz provenant du centre d'enfouissement des déchets à différents niveaux de purification .....	53

## I. Introduction

Ce projet s'inscrit dans le cadre de la lutte contre le réchauffement climatique. Nous avons déjà mentionné différentes stratégies mises en place pour la diminution des émissions de gaz à effet de serre. Dans ce chapitre, nous allons développer l'une d'entre elles : la valorisation des déchets.

Avec l'accroissement actuel de la population mondiale, de plus en plus de déchets sont produits. La gestion de ces déchets provenant d'industries, de l'agriculture ou résidentiels se fait par différentes méthodes. Par exemple, l'incinération est souvent utilisée pour détruire la matière. Ce traitement à haute température permet de brûler les ordures et de ne récupérer que 20 à 30% du volume initial. Par contre, cette méthode produit des composés gazeux nuisibles à l'environnement et à la santé humaine. Il existe également d'autres techniques plus écologiques pour le traitement des déchets. Le recyclage est utilisé dans le but de diminuer la totalité des déchets. Ce procédé de reconversion de matériaux n'est applicable que sur certains métaux, plastiques verres ou cartons. Pour le déchet non recyclable, le compostage (biodégradation des déchets organiques) peut être adopté à échelle individuelle ou industrielle [1]–[3].

En plus du recyclage et de la destruction biologique et thermique, les déchets peuvent également être stockés. Depuis très longtemps, des déchèteries sont utilisées comme dépotoir d'ordure. Dans le passé, ces sites pouvaient être situés en plein air ou dans des lieux souterrains. Leur mise en place a fortement augmenté après la deuxième révolution industrielle. Durant cette période, la production de déchets s'est rapidement multipliée et continue encore jusqu'à aujourd'hui. Par contre, au cours du siècle dernier, l'utilisation des décharges s'est affaiblie à cause du manque d'espace ainsi que pour des raisons sanitaires. En effet, certaines études ont montré que les composés provenant des déchets non traités et relâchés dans l'air, dans le sol ou dans l'eau peuvent être dangereux pour la santé humaine et l'environnement [1], [4]–[6]. Le risque de maladie et de problèmes génétiques est augmenté pour les personnes en contact direct ou indirect fréquent avec la décharge [1]. De plus, la dégradation naturelle des déchets entraîne la production de méthane, un des principaux gaz à effet de serre [4]. Pour cela, des normes ont été mises en place pour maintenir la sécurité de l'écosystème avoisinant et augmenter la durée de vie utile de la décharge. Par exemple, le site devrait être proche d'une route principale (transport d'ordures sécurisé) et loin d'une source d'eau (pour éviter les contaminations). Les ordures doivent être inspectées (élimination des déchets médicaux, radioactifs et industriels dangereux) et écrasées (réduction du volume). La décharge doit être isolée de l'extérieur par des membranes en plastique et/ou en argile (pour éviter les contaminations). Un système de drainage doit être mis en place pour la récupération, l'analyse et le traitement du lixiviat. Enfin, afin d'éviter le risque d'explosion, les décharges doivent être équipées d'un système de récupération des gaz. En effet, la

dégradation de la matière organique relâche des composés gazeux, notamment du méthane. Dans un endroit fermé, l'accumulation de ces gaz inflammables pourrait entraîner une explosion en cas de fuite [7], [8].

Actuellement, nous parlons plutôt de centre de stockage de déchets non dangereux. Les sites stockant ce type de déchets ne montrent ni d'impact environnemental, ni de risque sur la santé humaine. Des études sont maintenant systématiquement réalisées dans les dossiers d'autorisation d'ouverture de sites.

Plus récemment, certains centres de stockage ont commencé à utiliser le gaz produit comme source d'énergie. Ce gaz peut être repris et traité afin d'éliminer les composés non valorisables et pourrait alors servir de carburant. Ce procédé permet non seulement de réduire les problèmes environnementaux en diminuant la diffusion du méthane mais également d'apporter des revenus supplémentaires à l'installation.

Ce gaz formé majoritairement de méthane est connu sous le nom de « biogaz ». Il est produit par la biodégradation de la matière organique dans un environnement anaérobie. Actuellement, ce processus bien établi est connu sous le nom de méthanisation [9].

## Procédé de méthanisation

Cette digestion anaérobie ou fermentation est une suite de réactions biochimiques ayant lieu en présence de bactéries<sup>1</sup> dans un milieu sans oxygène. Ce procédé est résumé en quatre réactions consécutives : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanisation [10]. Durant chaque réaction, plusieurs types de microorganismes sont responsables de transformer les produits de la réaction précédente en réactifs pour la réaction suivante. Pratiquement, la méthanisation se fait en quatre phases [11]–[17].

### Phase I : décomposition aérobie (consommation O<sub>2</sub> et production CO<sub>2</sub>)

Après dépôt dans le centre de stockage, la première étape revient à une décomposition en présence d'oxygène. Les microorganismes dégradent la matière organique complexe (carbohydrates, lipides et protéines) en matière organique simple (sucre, acide gras, acides aminés) et produisent une grande quantité de CO<sub>2</sub>. Cette réaction appelée hydrolyse est effectuée par les bactéries hydrolytiques. En général, ces bactéries appartiennent à l'embranchement des firmicutes, des chloroflexi, des

---

<sup>1</sup> Les champignons et les algues peuvent également décomposer la matière organique et produire du méthane mais en général les bactéries sont utilisées.

bactéroïdes et des spirochaetes [18]–[21]. Cette phase est connue pour être l'étape limitante (la plus lente) du procédé de méthanisation. Elle dure en général entre 1 et 4 ans.

**Phase II** : Anaérobie non méthanogène (production de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>)

Après consommation complète de l'oxygène présent initialement dans le milieu, les conditions anaérobies sont établies. L'acidogénèse débute en présence des bactéries acidogènes, appartenant à l'embranchement des protéobactéries, des firmicutes et des actinobactéries [18]–[21]. Pendant cette réaction, les monomères (sucres, acides aminés et acides gras, etc.) obtenus à partir de la dégradation de la matière organique sont transformés en acides acétique, propanoïque et butanoïque et éthanol. Ensuite, ces composés sont transformés en acide acétique, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> par les bactéries acétogènes (thermatogex et firmicutes). Cette étape est appelée acétogénèse car elle aboutit à la formation d'acide acétique. La phase II composée de l'acidogénèse et l'acétogénèse dure entre 1 et 3 ans. Durant cette phase, on observe un pic de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>.

**Phase III** : Anaérobie méthanogène instable

L'acide acétique, le CO<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub> produits durant les réactions précédentes sont transformés en méthane, en dioxyde de carbone et en H<sub>2</sub>O. Cette réaction est la méthanogénèse et elle est effectuée par les archées H<sub>2</sub> méthanogènes ou acétate méthanogènes. Ces procaryotes appartiennent à l'embranchement des euryarchéotes. Les composés produits durant cette phase font partie du biogaz final obtenu par méthanisation. Par contre, la production de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> est instable et nécessite entre 1 et 7 ans pour devenir constante.

**Phase IV** : Anaérobie méthanogène stable

Durant cette phase, les bactéries méthanogènes restent actives et produisent du CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub>. En général, la durée de vie d'un centre d'enfouissement est estimée à 20-50 ans. La méthanisation va donc persister jusqu'à l'épuisement des nutriments nécessaires à la survie des microorganismes, ou aux variations extrêmes de pH. Ceci va provoquer l'arrêt du métabolisme microbien [17], [22]–[25].

Le procédé de méthanisation est résumé dans la Figure I-1 ci-dessous.

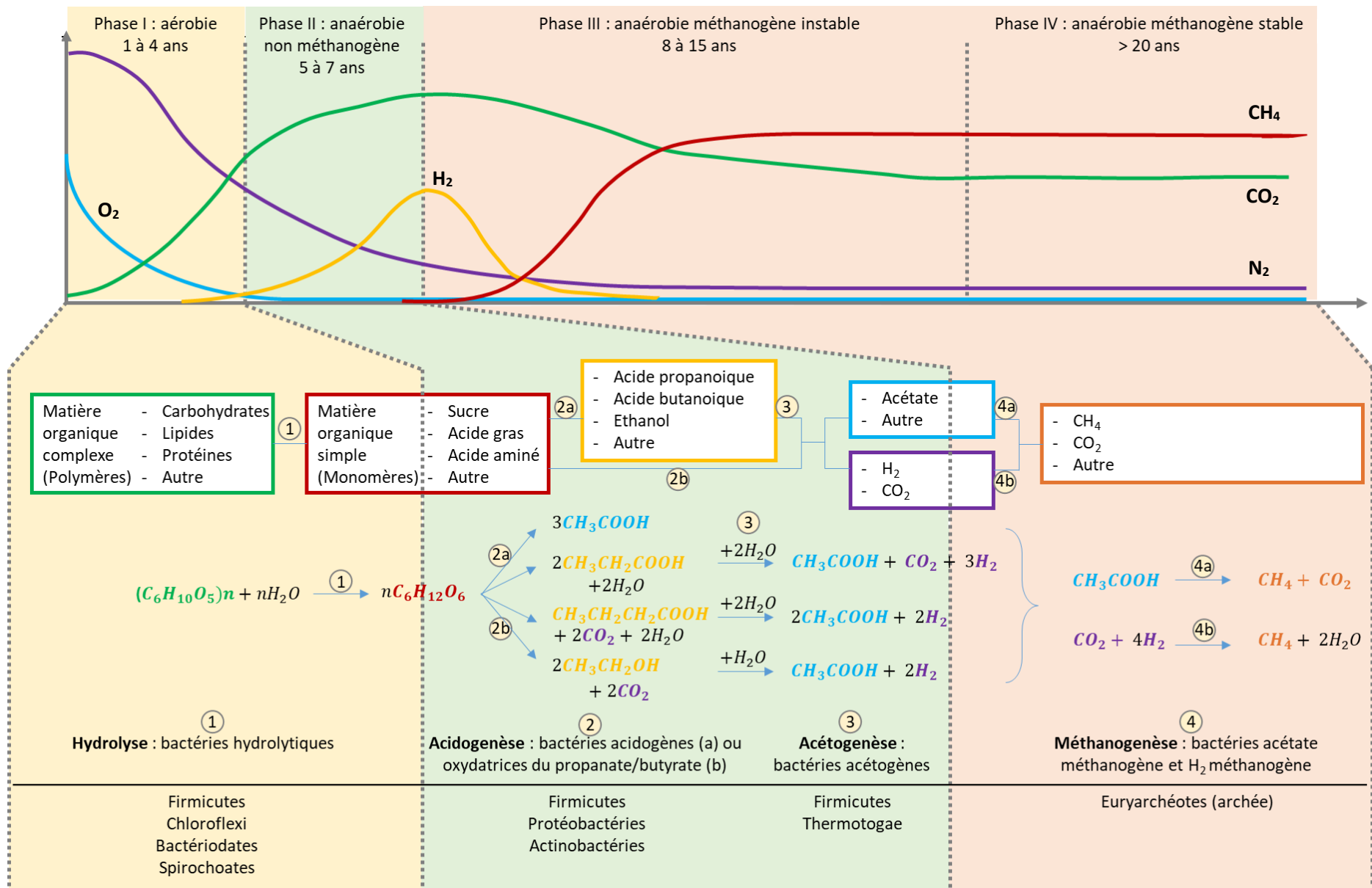


Figure I-1 : Schéma de la réaction de méthanisation des déchets organiques jusqu'à la production de biogaz

Globalement, le biogaz obtenu des centres d'enfouissement est formé de 35 à 65% de méthane, de 15 à 40% de CO<sub>2</sub>, 5 à 40% de N<sub>2</sub>, 0 à 5% d'oxygène et 1 à 5% d'eau. En plus de ces constituants majoritaires, certains composés minoritaires peuvent également être produits. En effet, différents types de composés secondaires sont généralement identifiées dans le biogaz provenant des centres d'enfouissements. Ils peuvent être regroupés en 8 familles de composés en fonction de leur structure chimique et leur groupement fonctionnel (Tableau I-1) [13], [26]–[29]:

- les halogènes
- les composés aromatiques
- les terpènes
- les composés aliphatiques
- les composés soufrés
- les composés azotés
- les composés oxygénés
- les siloxanes

Ces molécules sont retrouvées dans le biogaz final dans de très petites quantités (< 1%). Ils peuvent provenir de la biodégradation de la matière organique, de la volatilisation des composés et de réactions entre les produits majoritaires ou minoritaires. Elles sont formées à différents niveaux de la méthanisation. En général, un premier pic de composés secondaires est observé pendant la phase aérobie. Il est causé par l'évaporation des composés volatils comme les aérosols. Un deuxième pic est observé durant la méthanogenèse anaérobie. Ce pic est engendré par la production de sous-produits et d'intermédiaires de la dégradation anaérobie [10], [30]–[32].

La concentration de ces produits secondaires varie en fonction de la nature du substrat initial, des conditions du procédé (température, pH, humidité, etc.). Par exemple, un substrat riche en viandes et protéines produit un biogaz riche en composés azotés et soufrés. En effet, les composés soufrés sont produits par les bactéries sulforéductrices (*Veillonello*, *Megasphaera*, *Desulfovibrio*, etc.) capables de réduire le soufre sous forme minérale (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ou organique (acides aminés, cystéine ou méthionine). Ces réactions suscitent majoritairement la formation du sulfure d'hydrogène. Certaines bactéries (bactéroides ou autres) peuvent également produire des composés azotés, notamment le NH<sub>3</sub>, par désamination des acides aminés [33].



Tableau I-1 : Origine et mécanismes de production de composés traces retrouvés dans le biogaz

	Composés azotés	Composés soufrés	Composés oxygénés	Terpènes	Aromatiques	Aliphatiques	Halogènes	Siloxanes
<b>Définition</b>	Composés contenant de l'azote (sauf N <sub>2</sub> )	Composés organiques ou inorganiques contenant du soufre	Alcool, cétone, acide, acétate, ester, éther, acides gras volatils, etc.	Hydrocarbures possédant une unité isoprène (5 carbones)	Hydrocarbures contenant un ou plusieurs cycles benzéniques	Chaines d'hydrocarbures saturés, insaturés, linéaires ou ramifiés	Composés contenant du fluor, chlore ou brome	Composés linéaires ou cycliques contenant des liaisons Si-O
<b>Source</b>	Aliments riches en protéines (polymère d'acides aminés) et en lipides	Produit contenant du soufre comme les aliments riches en protéines (acides aminés soufrés) ou les plaques de plâtre	Solvants et emballages en plastique	Médicaments, détergents, et de produits d'origine végétale (herbes, bois, fruits, légumes, etc.)	Xénobiotique provenant de solvants et, de produits à base de pétrole, de plastique et de carton, d'additifs alimentaires ou de lignine	Détergents, solvants, réfrigérants, pesticides et huiles	Solvants, réfrigérants, aérosols, dissolvant et plastiques	Produits de ménage (détergent et adoucissant), shampoing et déodorant.
<b>Composés</b>	Ammonium Ammoniac Triméthylamine	Sulfure d'hydrogène Diméthylsulfure Méthylmercaptan Methanéthiol Disulfure de carbone Diméthyldisulfure	Ethanol Acétate d'éthyl 2-méthyl-2-méthylacrylate	Limonène p-cymène α-carène β-carène	BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylène)	C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> (pentane, pentène, 1-butène) C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> (nonane, décane, dodécane et undécane)	Perchloroéthylène Dichlorométhane 1,2 dichlorobenzène 1,4 dichlorobenzène	Triméthylsilanol Hexaméthyl-disiloxane Octaméthyl-trisiloxane Decaméthyl-tetrasiloxane
<b>Production</b>	Minéralisation et désamination dans des conditions anaérobies	Volatilisation de composés soufrés, réduction microbienne du sulfate, décomposition du soufre organique	Intermédiaires métaboliques (anaérobie ou aérobie), dégradation aérobie incomplète	Volatilisation, dégradation de déchets verts, décomposition de la lignine	Volatilisation et dégradation de la matière organique	Volatilisation et dégradation de la matière organique	Dégradation de composés halogènes de taille plus grande	Volatilisation et hydrolyse du polydiméthyl-siloxane (PDMS)

Par contre, les composés aromatiques, aliphatiques, les terpènes et les siloxanes sont produits principalement par volatilisation. Ces molécules sont abondantes en présence de produits de ménage, de pesticides et de produits d'origine végétale. Enfin, les composés oxygénés et les composés halogénés sont généralement produits par dégradation incomplète du plastique ou de produits pétroliers.

En résumé, le biogaz formé par méthanisation dans un centre d'enfouissement est majoritairement formé de méthane et de dioxyde de carbone. Il peut également contenir des composés secondaires comme les composés soufrés, les composés azotés, les hydrocarbures lourds ou légers. Les différences au niveau de sa composition découlent de la nature des déchets utilisés, des microorganismes effectuant la méthanisation ainsi que des conditions du procédé.

Le but du projet est d'étudier la faisabilité de la valorisation énergétique d'un biogaz provenant de la méthanisation de déchets organiques en reformage catalytique. Pour mieux comprendre la réaction de reformage du biogaz, nous avons analysé le gaz produit par Opale Environnement, un centre d'enfouissement situé au Nord de la France. Le biogaz étant formé majoritairement de méthane et de dioxyde de carbone, il peut être valorisé par la réaction de reformage à sec du méthane. Par contre, la présence de certaines impuretés pourrait être un obstacle à l'occurrence efficace de cette réaction en présence d'un catalyseur. Nous avons déterminé la constitution de ce biogaz en composés majoritaires ( $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ ), ainsi qu'en composés minoritaires (soufrés, azotés, hydrocarbures) à différents niveaux du système de purification. Cette collaboration a permis à notre étude d'avoir un aspect pratique et appliqué à un procédé industriel de méthanisation déjà établi.

Dans ce chapitre, nous présentons en premier le site d'Opale Environnement ainsi que le procédé de méthanisation utilisé et l'unité de valorisation. Ensuite, nous exposons l'approche méthodologique et le matériel utilisé pour nos analyses. Enfin, les résultats obtenus sont illustrés et comparés aux résultats observés dans la bibliographie.

## II. Méthanisation chez Opale Environnement

### II.1 Historique

Opale Environnement fait partie d'un groupe de plusieurs industries spécialisées dans le traitement des déchets. Cette société devient affiliée au groupe Séché Environnement et exerce ses activités de valorisation des déchets depuis l'année 2002. Le site d'Opale Environnement est divisé en deux : un centre de tri situé à Calais et un centre de stockage localisé à Sainte-Marie-Kerque. Sur le site de Calais, les déchets sont récupérés et séparés en plusieurs groupes : les plastiques, les papiers, les ferrailles, le bois, le verre et le plâtre. Chacun de ces composés est ensuite expédié vers d'autres unités pour être recyclé. Les déchets non recyclables et non dangereux sont renvoyés sur le site de Sainte-Marie-kerque pour être transformés en biogaz par fermentation anaérobie et ensuite valorisés par production d'électricité.

### II.2 Description du site

Le site de stockage d'Opale Environnement s'étend sur 24,4 ha dont 50% sont utilisés pour l'enfouissement. Il est construit pour recevoir des déchets provenant d'industries et d'activités ménagères. Ce centre d'enfouissement contient des casiers souterrains dans lesquels les ordures sont déposées. Il peut accumuler jusqu'à 50000 tonnes de déchets par an. En surface, le site est formé de plusieurs structures :

- un centre administratif
- un parking pour les camions de transport
- un système de pesée
- une unité de valorisation du biogaz
- un lieu de stockage des déchets

Les casiers étant souterrains, la majorité du site est recouverte d'espace vert. Le site contient également un lac qui permet de conserver la biodiversité de la plateforme (Figure II-1, a). En effet, en 2015, Opale Environnement a renforcé son engagement envers la préservation de la biodiversité.

Plusieurs étapes sont mises en place dans un but final de valoriser les déchets pour la production d'énergie (Figure II-1, b).



Figure II-1 : a) Espace vert et lac à Opale Environnement, b) unité de valorisation du biogaz

### II.2.a Récupération des déchets

Les déchets sont déposés dans des bennes à ordures ménagères. Des camions munis de bras amplirolls et de remorques de 90 m<sup>3</sup> à fond mouvant récupèrent les bennes. La collecte se fait en porte à porte ou en point d'apport volontaire. A la réception, les déchets sont pesés et une vérification du taux de radioactivité est effectuée. Après contrôle, les ordures sont compactées à l'aide d'un compacteur à pied de mouton. Les déchets sont ensuite stockés dans les casiers réalisés pour cet usage. Une fois pleines, les alvéoles sont couvertes.

### II.2.b Stockage des déchets

L'enfouissement des déchets se fait dans des alvéoles souterraines composées de plusieurs matériaux (Figure II-2).

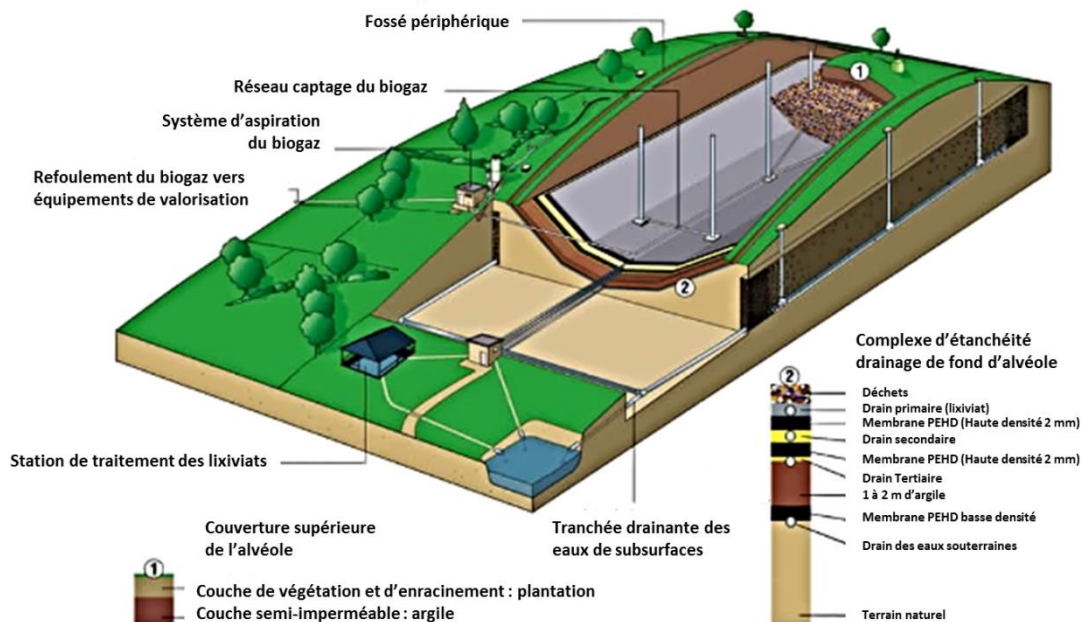


Figure II-2 : Conception d'une alvéole de stockage (Opale Environnement)

La couche supérieure est formée d'une couche de forme déposée au-dessus des déchets, suivie d'une géomembrane et d'un système de drainage permettant la récupération de l'eau pluviale qui tombe sur la couverture. Au-dessus de ce complexe se trouve la terre végétale et l'engazonnement en contact avec l'air extérieur. Au niveau inférieur des casiers, les déchets reposent sur une couche drainante formée de sable, suivie par une membrane de Polyéthylène haute densité (PEHD) étanche et recouverte d'un géotextile de protection. Une couche d'argile de 1 m est placée au fond des casiers, en contact avec la terre naturelle. A ce niveau, un système de drainage permet le contrôle des eaux souterraines. C'est dans ces casiers que la méthanisation a lieu. Le biogaz produit est récupéré par le biais d'un réseau de collecte puis acheminé vers l'unité de valorisation.

### II.2.c Procédé de méthanisation

La méthanisation des déchets est formée par une série de réactions ayant lieu en milieu anaérobie en présence de microorganismes. Chez Opale Environnement, les déchets sont déposés dans des casiers souterrains. La température au niveau de ces casiers est de 40 °C environ. Les microorganismes qui se développent dans ces conditions sont mésophiles. Ils sont responsables de la dégradation des déchets.

Au cours de cette réaction, trois substances sont formées :

- le digestat est la partie solide des déchets. Il représente la partie non digérée des ordures. Il peut être récupéré et utilisé comme fertilisant.
- les lixiviats représentent la partie liquide. Ils sont drainés et traités par osmose inverse. Cette technique est basée sur la filtration forcée à travers des membranes semi-perméables. L'eau épurée appelée perméat est versée dans un bassin. Une fois le bassin rempli, l'eau est analysée pour pouvoir être rejetée dans le fleuve canalisé (Aa).
- le biogaz est la partie gazeuse produite par méthanisation. Il est récupéré grâce à un réseau de collecte puis acheminé jusqu'à l'unité de valorisation (Figure II-3, a). Dans des cas exceptionnels, le biogaz est envoyé à la torchère ou il subit une incinération à 1100 °C (Figure II-3, b).



Figure II-3 : a) Conduit pour la récupération du biogaz, b) Torchère

## II.2.d Unité de valorisation

Le biogaz formé dans les puits souterrains est récupéré par des conduits aériens ou enterrés. L'ensemble des tuyaux provenant des casiers se rassemblent pour former un seul tube aboutissant à l'entrée de l'unité de valorisation. Avant d'arriver à la centrale, le biogaz passe à travers un déshumidificateur. Ce système permet d'évacuer les condensats présents dans le gaz. Le biogaz est ensuite introduit dans l'unité. Une série d'étapes est mise en place afin de purifier le biogaz :

- En premier, le biogaz passe à travers deux cuves de charbon actif en série (Figure II-4). Le but de cette étape est l'élimination du  $H_2S$  par adsorption sur charbon activé de type R-PURE® 1DS-1, développé pour la purification de gaz. Il est fabriqué par activation à la vapeur et imprégné de produits chimiques afin d'obtenir de bonnes propriétés de chimisorption.



Figure II-4 : Cuves de charbon actif en série pour l'élimination du  $H_2S$

- L'étape suivante permet le séchage du biogaz par un système double échangeur biogaz/biogaz et biogaz/eau glycolée (Figure II-5). L'eau éliminée est ensuite réinjectée dans le massif de déchets.



Figure II-5 : a) Système de séchage du biogaz, b) Système de refroidissement de l'eau glycolée

- Enfin, les siloxanes et les COV sont éliminés par adsorption sur charbon actif AIRPEL ULTRA granulaire, produit par activation à la vapeur, mais non imprégné par des produits chimiques.

Après cette dernière étape, le biogaz purifié est utilisé en tant que ressource énergétique dans un générateur pour être valorisé sous forme d'électricité.

### **III. Démarche expérimentale**

L'objectif du projet Abioval est de valoriser le biogaz produit par le centre d'enfouissement partenaire au projet. C'est dans cette perspective que nous avons analysé et déterminé la composition finale du biogaz provenant d'Opale Environnement. Nous nous sommes intéressés à l'efficacité des méthodes de purifications implémentées au sein de l'unité de valorisation du biogaz. Nous avons donc effectué des prélèvements à différents niveaux de cette installation. Nous avons également recherché dans le condensat de biogaz les composés éliminés durant l'étape de séchage. En plus de quantifier le méthane et le dioxyde de carbone dans le biogaz, nous nous sommes intéressés à la présence de certains composés minoritaires comme :

- les aromatiques
- les terpènes
- les alcanes/alcènes
- les composés azotés
- les composés soufrés

Le matériel utilisé ainsi que les résultats obtenus sont détaillés par la suite. Les données obtenues à partir des analyses effectuées sur le biogaz ont servi comme guide pour la suite de l'étude sur la valorisation et la purification du biogaz.

### **IV. Matériels et méthodes**

Dans le but de déterminer la composition du biogaz à différentes étapes du système de purification, nous avons sélectionné plusieurs points de prélèvements.

#### **IV.1 Points de prélèvement**

Comme mentionné précédemment, le procédé de formation de biogaz à Opale Environnement est formé de plusieurs étapes. Pour cette étude, nous nous intéressons surtout à l'étape de purification du biogaz. Le biogaz produit dans les casiers est acheminé vers la centrale de valorisation ou plusieurs

étapes de purification en continu ont lieu. En premier lieu, les gouttelettes de liquide en suspension dans le biogaz sont éliminées. Ensuite, le  $H_2S$  est éliminé par adsorption sur charbon actif. Le biogaz subit par la suite une étape de séchage suivie de l'épuration des composés organiques volatiles (COV) et des siloxanes sur charbon actif. Enfin, le biogaz purifié est utilisé en tant que ressource énergétique sous forme d'électricité. Afin d'étudier l'efficacité des techniques de purification utilisées dans la centrale de valorisation, quatre points de prélèvements sont choisis (Figure IV-1) :

- biogaz brut : Le premier point de prélèvement se situe à l'entrée de l'unité de purification. A ce niveau, aucun traitement n'a encore été effectué. Le biogaz est un mélange brut contenant tous les composés produits durant la méthanisation dans les casiers souterrains.
- biogaz sortie  $H_2S$  : Le second point de prélèvement se trouve après les cuves de traitement de  $H_2S$ . Le biogaz analysé à ce niveau a subi un traitement sur charbon actif dans le but d'éliminer les composés soufrés. Ce biogaz est encore humide vu qu'il n'a pas encore subi de séchage.
- biogaz entrée COV : Le troisième point de prélèvement se situe entre l'étape de séchage et celle d'épuration des COV et siloxanes. A ce niveau, le biogaz est un gaz sec.
- biogaz traité : Le quatrième point de prélèvement représente le biogaz ayant subi toutes les étapes de purifications. Ce point de prélèvement se trouve entre la cuve d'élimination des siloxanes/COV et le générateur électrique.

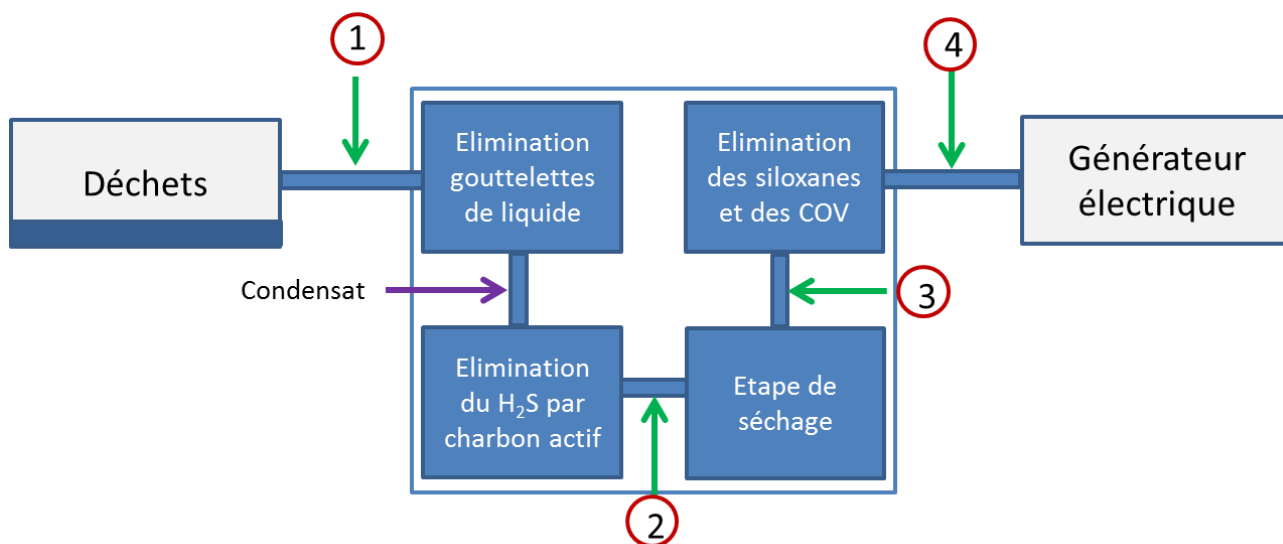


Figure IV-1 : Schéma de l'unité de purification du biogaz à Opale Environnement et des points de prélèvements

## IV.2 Echantillonnage

Afin d'obtenir des données significatives et fiables, l'analyse de la composition du biogaz est faite à trois reprises. Une première analyse (mars 2019) est effectuée sur des échantillons récupérés dans des



sacs Tedlar de 5 L au niveau de chaque point de prélèvement. Cette analyse a permis d'avoir une idée sur la gamme de concentration des composés concernés.

Ensuite, des prélèvements sur site sont effectués (mai 2019). Le gaz sortant aux différents points de prélèvement est relié aux appareils. Les analyses sont faites dans le sens contraire au processus de purification (en allant du biogaz traité (4), considéré comme étant le plus propre, au biogaz brut (1), sortant des puits de méthanisation). Cette méthode a permis d'éviter les sources de contamination dans les tubes d'analyse en passant par le gaz contenant le moins d'impuretés au gaz le plus riche en impuretés. Pour obtenir des données représentatives tout le long du système de purification, les appareils sont restés connectés sur chaque point pendant au moins deux heures de temps. Cela a permis de faire plusieurs injections au niveau d'un même point et donc d'avoir des valeurs en fonction du temps. Une étape de prétraitement est nécessaire au niveau du point de prélèvement 1 (biogaz brut). Ce point étant situé en amont du sécheur, il contient une haute concentration d'eau. Un piège à froid est installé à ce niveau afin de récupérer l'eau et d'éviter la contamination des colonnes chromatographiques. De plus, afin d'éviter la saturation des pics chromatographiques, une étape de dilution est mise en place. Le biogaz est dilué 10 et 100 fois dans de l'azote ( $N_2$ ). La concentration exacte est ensuite calculée en tenant compte d'un facteur de dilution.

Une troisième série d'analyses est effectuée afin de valider les résultats obtenus durant les prélèvements sur site (juillet 2020). Le biogaz est récupéré dans des sacs Tedlar au niveau des points mentionnés précédemment. Les échantillons sont analysés sur les appareils dans les mêmes conditions des analyses sur site.

### **IV.3 Techniques d'analyse**

Comme déjà mentionné et connu dans la littérature [34]–[36], le biogaz est formé majoritairement de  $CH_4$  et de  $CO_2$ , mais contient également des composés minoritaires. Afin d'identifier et de quantifier ces molécules, des appareils spécifiques pour chaque type de molécules sont utilisés. Avant chaque analyse, ces appareils sont étalonnés pour permettre la quantification exacte des composés identifiés.

### IV.3.a Composés majoritaires

Le méthane et le dioxyde de carbone sont quantifiés par micro-chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur de conductivité thermique (DCT) (Agilent distribué par SRA) (Figure IV-2). La colonne Stabilwax est utilisée pour la séparation de composés majoritaires/polaires. La limite de détection est de l'ordre du ppm. Les composés sont identifiés grâce à leurs temps de rétention et sont quantifiés en fonction d'une courbe d'étalonnage pré-établie avec des bouteilles de gaz purs et dilués. Pour obtenir des résultats en continu, des injections sont effectuées chaque 3 minutes. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur.



Figure IV-2 : Chromatographie en phase gazeuse pour la quantification du CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>

### IV.3.b Composés azotés

Les composés azotés (NH<sub>3</sub>, NO et NO<sub>2</sub>) sont quantifiés par spectrométrie (X-stream EMERSON) grâce à leur absorbance à une certaine longueur d'onde (Figure IV-3). Ces composés absorbent les rayons ultraviolets (vers 200 nm pour le NO) et infrarouges (entre 1450-1560 nm et plus que 2300 nm pour le NH<sub>3</sub> et le NO<sub>2</sub> respectivement). Les détecteurs utilisés sont des détecteurs optiques UV et IR. Pour une quantification exacte de ces composés, un étalonnage est effectué à l'aide de standards gazeux certifiés. Pour obtenir des résultats en continu, des données sont enregistrées toutes les 5 secondes. La limite de détection de cet appareil est de 10 ppb.



Figure IV-3 : Spectromètre X-STREAM EMERSON pour la quantification des composés azotés

### IV.3.c Composés soufrés

Les composés soufrés sont identifiés et quantifiés sur un chromatographe en phase gazeuse (chroma S) couplé à un détecteur FDP (Flame Photometry Detector) (Figure IV-4). Le mélange de gaz est injecté toutes les 10 minutes à travers un système de double colonne MXT-30 et MXT-4. Ces colonnes sont balayées par de l'hydrogène. Cet appareil est équipé d'un générateur de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> qui vont alimenter le FDP. Les molécules sont identifiées en fonction de leurs temps de rétention. Elles sont quantifiées par différentes méthodes :

- le H<sub>2</sub>S et le SO<sub>2</sub> sont étalonnés grâce à une bouteille de gaz pur. Un diluteur (calibrage DGM 100) est utilisé.
- une solution de CS<sub>2</sub> de concentration connue est utilisée pour sa quantification. Un volume de 1 µL de solution est introduit dans un ballon de 10 L vide. Des injections sont effectuées avec différentes dilutions.
- le sulfure de diméthyle (DMS) et le disulfure de diméthyle (DMDS) sont deux standards étalonnés dans la base de données du chromatographe. Ils sont analysés via un tube à perméation intégré dans le four de l'appareil. La formule suivante permet de calculer la concentration de ces deux composés :

$$C = \frac{P_x}{Q}$$

Avec C : concentration en mg/Nm<sup>3</sup>

P<sub>x</sub> : taux de perméation en ng/min, dépend de la température du four. Cette valeur correspond à la quantité de composé relâché du tube à une certaine température.

Q : débit en mL/min

- pour le reste des molécules, la concentration est calculée grâce aux facteurs de réponses de différents composés préétablis dans la base de données de Chromatotech et vérifiés via le DMS.



Figure IV-4 : Chromatotec GC 866 Chroma S pour l'identification et la quantification des composés soufrés

#### IV.3.d Composés carbonés C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> et C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>

Ces composés sont identifiés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur FID (Flame Ionization Detector). Le système Chromatotec GC 866 AirmoVOC C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> (Figure IV-5) et Chromatotec GC 866 AirmoVOC C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> (Figure IV-6) sont utilisés respectivement pour les analyses des composés carbonés légers et les composés carbonés lourds.

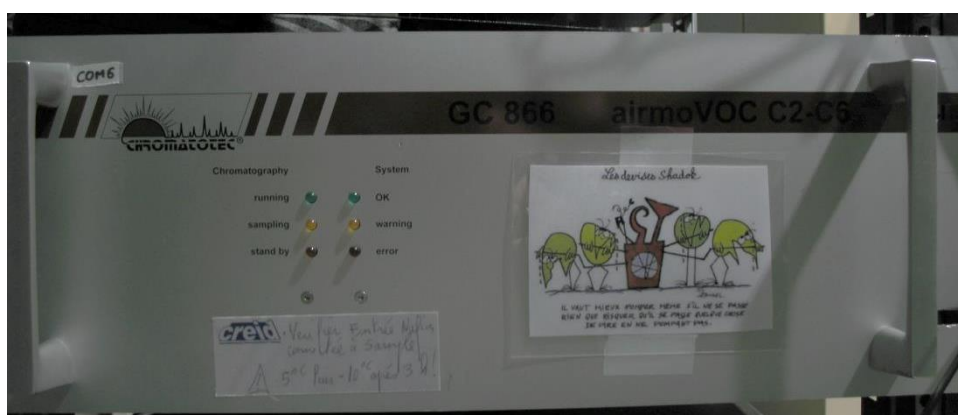


Figure IV-5 : Chromatotec GC 866 AirmoVOC C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> pour l'identification et la quantification de composés carbonés légers

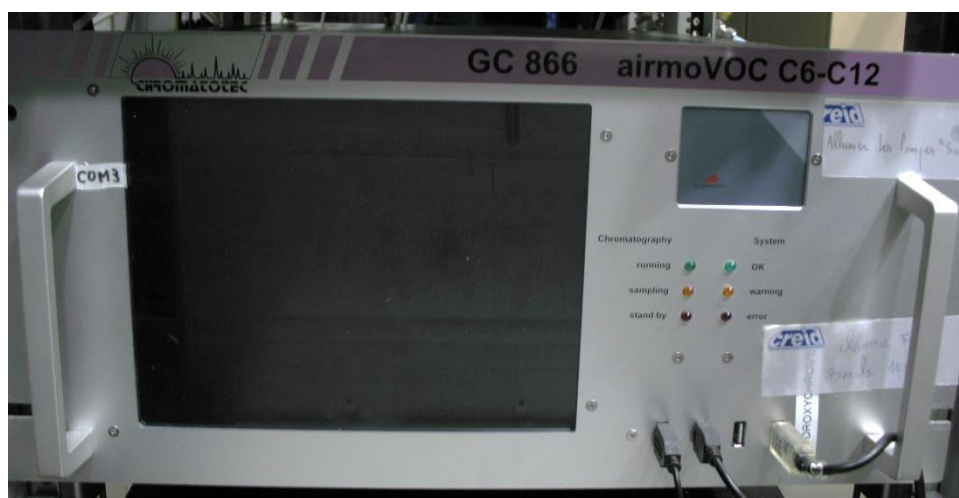


Figure IV-6 : Chromatotec GC 866 AirmoVOC C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> pour l'identification et la quantification de composés carbonés lourds

Le gaz à analyser traverse une cartouche qui sert à piéger les composés d'intérêt. Après prélèvement, la température de la cartouche est augmentée et les molécules piégées se désorbent et sont injectées dans les colonnes. Les colonnes MXT-30 sont utilisées pour séparer les composés apolaires. Elles sont balayées par de l'hydrogène comme gaz vecteur. Pareil au chroma S, ces deux appareils sont également reliés à un générateur de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> pour alimenter le FID. Des injections sont effectuées en continu chaque 30 minutes. Cette famille de molécules étant très vaste, plusieurs types d'étalonnages sont effectués afin de quantifier ces composés :

- afin de quantifier les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, m-xylène, o-xylène et p-xylène), une bouteille formée d'un mélange de ces composés à concentration connue (10 ppm) est utilisée. Les séries de dilution sont effectuées avec de l'air à l'aide d'un diluteur.
- des solutions liquides d'alcane et d'alcène de concentrations connues sont injectées à l'aide d'une micro-seringue dans un ballon vide de 10 L. Ce mélange est ensuite analysé en chromatographie. Une courbe étalon de l'aire de pic en fonction de l'absorbance est tracée et le coefficient est calculé.
- en utilisant le tube de perméation propre au butane et au benzène (intégré dans le four de l'appareil), les concentrations de ces composés peuvent être calculées grâce à la formule suivante :

$$C = \frac{P_x}{Q}$$

Avec C : concentration en mg/Nm<sup>3</sup>

P<sub>x</sub> : taux de perméation en ng/min, dépend de la température du four. Cette valeur correspond à la quantité de composé relâché du tube à une certaine température.

Q : débit en mL/min

- la concentration du reste des molécules peut être calculée grâce aux facteurs présents dans la base de données de Chromatotec et vérifiée à partir des tubes à perméation précédemment décrits.

#### **IV.3.e Spectromètre de masse**

Les composés minoritaires sont également identifiés par spectrométrie de masse sur un appareil INFICON HAPSITE (Figure IV-7). Trois injections sont effectuées sur cet appareil par point de prélèvement. Deux niveaux de sensibilité sont utilisés : le niveau ppm (faible sensibilité) et le niveau ppb (forte sensibilité). Cette technique permet d'identifier les composants minoritaires du biogaz en comparant les spectres de masse obtenus à une bibliothèque préétablie.



Figure IV-7 : INFICON HAPSITE spectromètre de masse pour l'identification des composés à faible concentration

#### IV.4 Analyse du condensat de biogaz :

Premièrement, le pH du condensat récupéré avant et après séchage est mesuré par un pH-mètre (HANNA instrument HI 1220 pHmeter).

Ensuite, sa composition est déterminée. Pour cela, les composés organiques présents dans le condensat sont récupérés par extraction liquide-liquide. Cette technique est basée sur la solubilité des composés recherchés dans du dichlorométhane (DCM) supérieure à celle dans l'eau. Les échantillons de condensat sont mélangés avec du DCM puis sont laissés en position verticale stationnaire dans une ampoule afin de décanter la solution. Le DCM contenant les composés d'intérêt est ensuite récupéré et analysé par chromatographie en phase gazeuse (Varian CP-3800) couplée à un spectromètre de masse (1200 quadrupole) afin de déterminer sa composition (Figure IV-8, A).

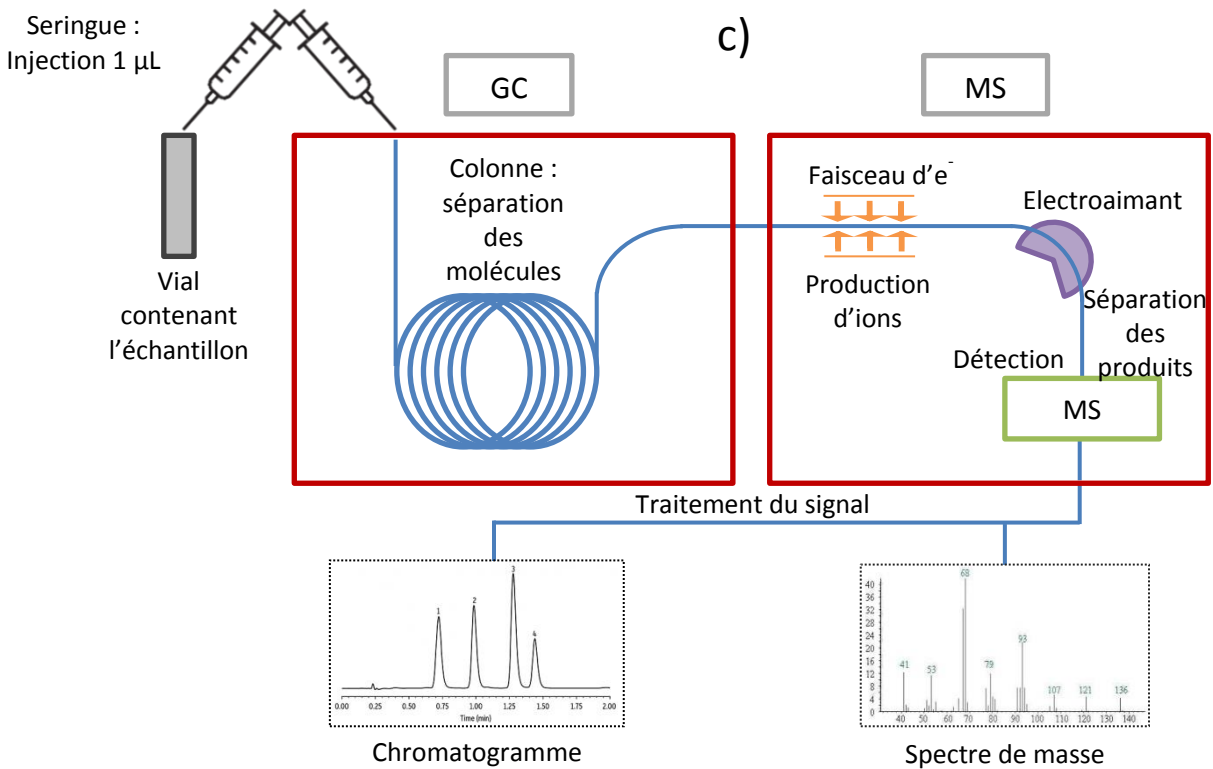
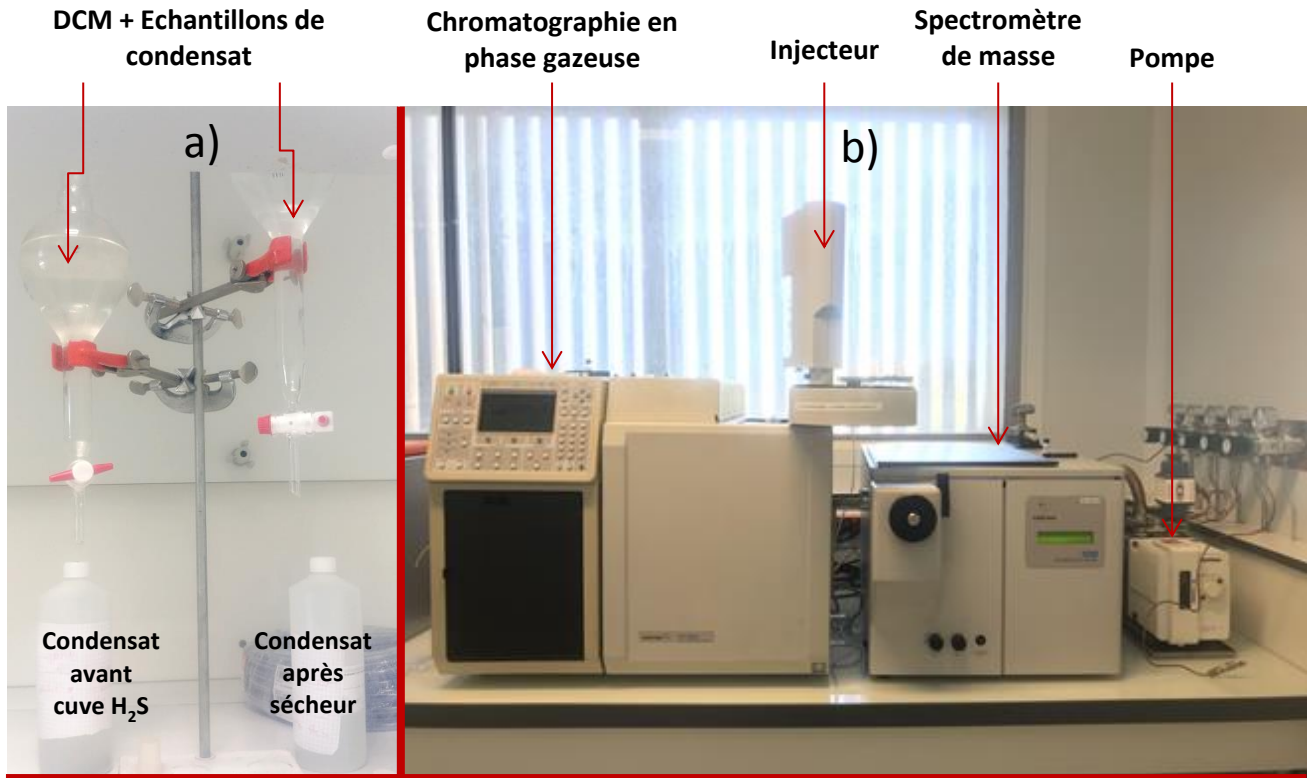


Figure IV-8 : a) Montage d'extraction liquide-liquide des composés présents dans le condensat, b) Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, c) Schéma du système d'analyse GC-MS

Les échantillons sont injectés (1 µL) dans la GC grâce à une micro-seringue de 10 µL. Les molécules sont séparées par une colonne chromatographique (VF-5MS) balayée par de l'hélium. Les molécules séparées arrivent ensuite à la MS. Les composés sont bombardés par un faisceau d'électrons qui va

provoquer leur ionisation. Les fragments ioniques sont ensuite séparés par un électroaimant et détectés par le détecteur du spectromètre de masse. Les données sont intégrées dans un chromatogramme montrant le temps de rétention de chaque molécule ainsi que son aire de pic. Ceci permet la quantification des composés. Les données obtenues de la MS sont représentées sous forme d'un spectre de masse. Ce graphe comporte les fragments de différentes masses moléculaires permettant l'identification de la molécule en fonction de la masse de ses fragments (Figure IV-8, B et C).

Les résultats obtenus sur la composition du biogaz prélevé à différents niveaux de l'unité de purification ainsi que celle du condensat sont présentés par la suite.

## **V. Résultats**

Afin de pouvoir valoriser le biogaz provenant d'un centre d'enfouissement, il est important de connaître sa composition. C'est dans cette optique que nous avons déterminé la composition du biogaz provenant du centre d'enfouissement Opale Environnement.

### **V.1 Analyse du biogaz**

Comme nous l'avons déjà mentionné, le biogaz est analysé par des appareils propres à chaque famille de composés par trois séries d'analyses (sacs Tedlar et campagne de prélèvement sur site). Puisque les résultats des trois analyses sont conformes, seuls les résultats de la campagne de prélèvement seront présentés. Ces résultats sont également plus exacts sachant que les sacs Tedlar possèdent une faible étanchéité pour certains composés [37]–[39].

#### **V.1.a Composés majoritaires**

Les composés majoritaires ( $\text{CH}_4$  et le  $\text{CO}_2$ ), sont quantifiés par micro-chromatographie en phase gazeuse couplée à un DCT. Les concentrations de  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  détectées au niveau de chaque point ne varient pas pendant les 2 heures d'injection. Les concentrations des gaz majoritaires restent stables en fonction du temps.



De plus, après avoir comparé les valeurs obtenues sur les 4 points de prélèvements, il est évident que la concentration de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> ne change pas au fur et à mesure de l'unité de purification (Figure V-1).

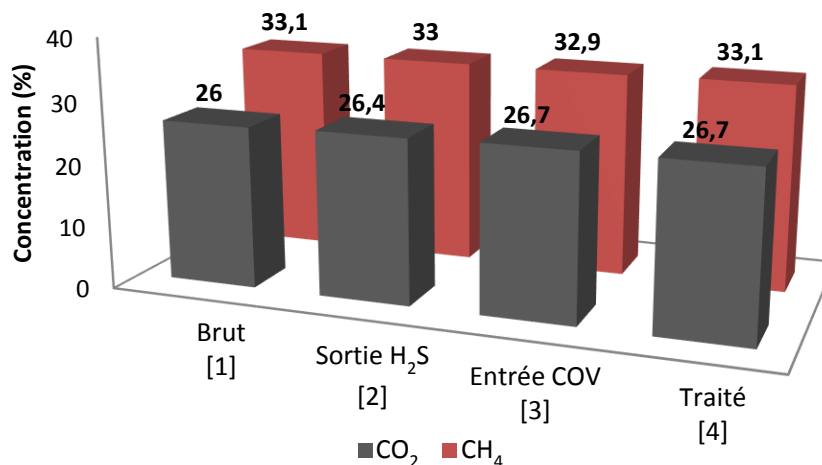


Figure V-1 : Concentration du biogaz en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>

Ce résultat confirme que les composés majoritaires dans le biogaz ne sont pas éliminés au cours du procédé de purification. Les teneurs moyennes du biogaz en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> sont respectivement de 33 et 26,5%.

En plus du CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub> quantifiés durant nos analyses, ce biogaz est fortement concentré en N<sub>2</sub>. Des mesures annuelles effectuées chez Opale Environnement par une société privée montrent la présence de 33% de N<sub>2</sub> dans le biogaz.

Nous avons comparé les proportions obtenues aux teneurs décrites dans la littérature. Il semble que le pourcentage de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> dans le biogaz est directement relié à celui du N<sub>2</sub>. Certains biogaz en contiennent plus que d'autres. Des études effectuées sur les biogaz provenant de centres d'enfouissements montrent que la concentration en N<sub>2</sub> peut varier de 0 à 40%. Inversement aux variations de N<sub>2</sub>, le pourcentage en CO<sub>2</sub> et en CH<sub>4</sub> peut fluctuer entre 25 et 60% et entre 25 et 50% respectivement [40]–[45]. La présence de N<sub>2</sub> peut être corrélée au flux d'air dans les tuyaux de collecte de gaz [46]. La production de ces molécules dépend également de la nature des substrats et de la flore bactérienne présente dans le digesteur.

En effet, le diazote est produit par la dénitrification de composés organiques riches en azote, par exemple les protéines (équation I-1) [47].



Cette réaction est effectuée par les bactéries de l'embranchement des protéobactéries et des bacteroidetes [48], [49].

Zhao et al. [24] ont montré dans leur étude sur la composition du biogaz CET que la réaction de dénitrification peut ne pas être complète. Dans ce cas, elle peut aboutir à la formation de composés azotés intermédiaires comme l'ammoniac, le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote.

### V.1.b Composés azotés

La spectroscopie ultraviolet-infrarouge a permis de quantifier les composés azotés en fonction du temps. Des analyses sont faites toutes les 3 minutes. Le graphe suivant représente les résultats obtenus au niveau des quatre points de prélèvement (Figure V-2).

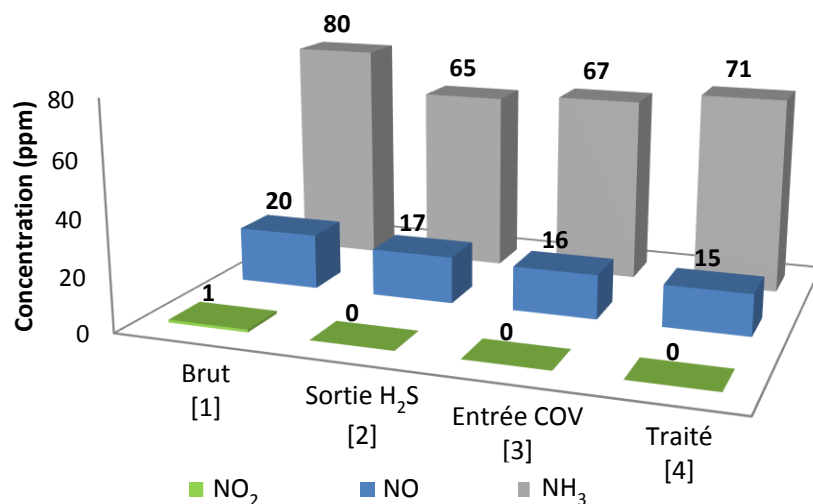
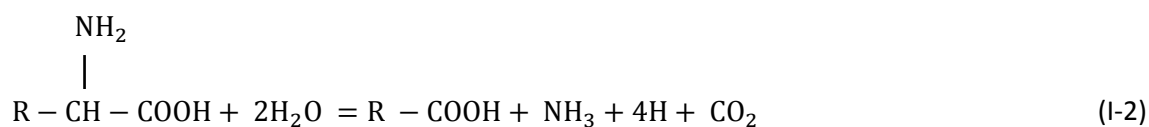


Figure V-2 : Concentration du biogaz en NO<sub>2</sub>, NO et NH<sub>3</sub>

Les résultats montrent que la quantité déjà faible de composés azotés reste constante au fur et à mesure du procédé de purification. Cela semble être le cas de tous les composés azotés.

En général, plusieurs composés azotés peuvent être retrouvés dans le biogaz (NO<sub>x</sub>, NH<sub>x</sub>, etc.) mais le composé le plus abondant reste le NH<sub>3</sub>. Il représente entre 0 et 1% de sa composition totale [13], [50]. Une étude effectuée par Mackie et al. [33] montre que la voie principale de formation de NH<sub>3</sub> est la désamination des acides aminés (équation I-2).



De même que pour le  $N_2$ , ces composés azotés sont produits par les protéobactéries et les bacteroidetes par dénitrification de matière organique riche en azote (reste de poulet, poisson, etc.) [51].

La production excessive de ces composés azotés provoque l'augmentation du pH du milieu. Ceci peut engendrer l'arrêt de la méthanisation en inhibant la prolifération des bactéries méthanogènes. En général, un pH entre 6,5 et 7,5 est considéré optimal pour la production de biogaz. L'augmentation du pH ( $> 8$ ) est accompagnée par une diminution de la production de méthane [52]–[55].

### V.1.c Composés soufrés

Les composés soufrés sont séparés par chromatographie en phase gazeuse et identifiés par un détecteur FDP. Les chromatogrammes obtenus pour le biogaz brut non dilué ont montré la présence de plusieurs pics chromatographiques représentant chacun une molécule soufrée (Figure V-3).

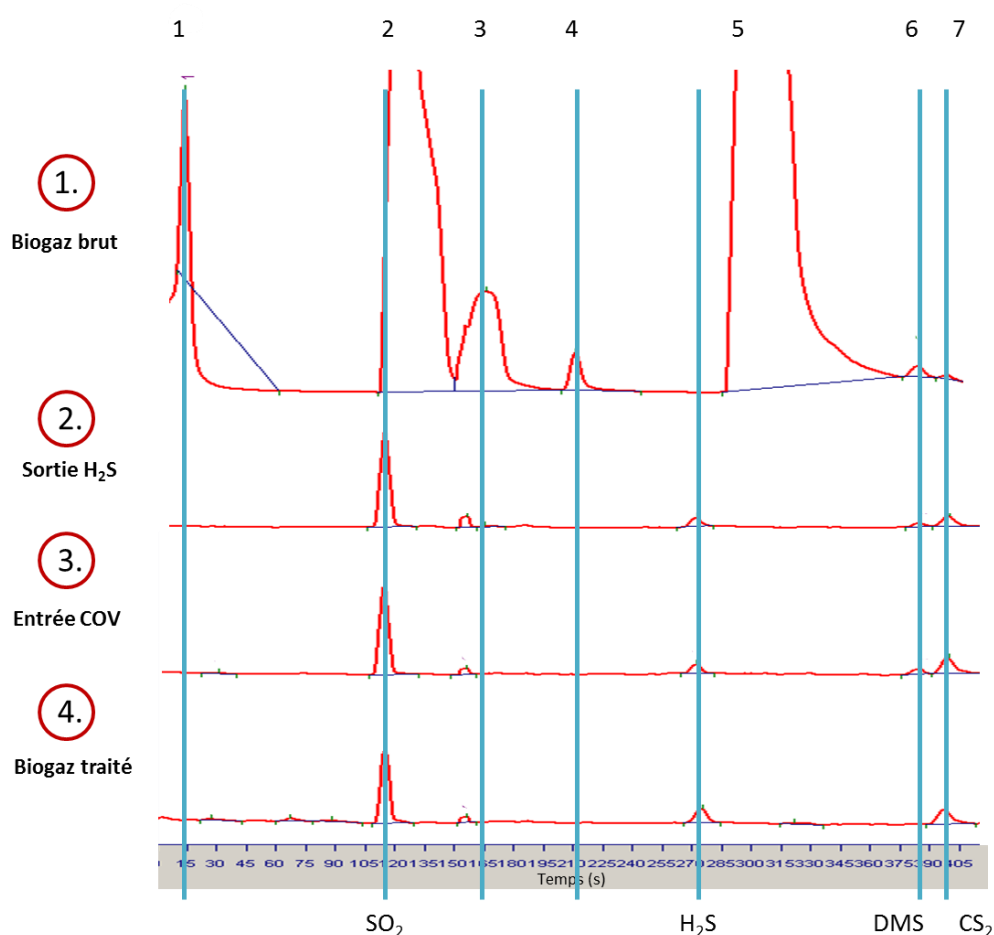


Figure V-3 : Chromatogramme représentant la composition en éléments soufrés du biogaz brut (1); en sortie des cuves de H<sub>2</sub>S (2), à l'entrée des cuves COV (3) et le biogaz traité (4)

Ces molécules sont identifiées grâce à leurs temps de rétention, comparé à celui de standards connus et déjà étalonnés. Le pic qui apparaît à 15 s n'est pas identifié car il ne correspond à aucun des

standards déjà passés sur l'appareil ni aux composés déjà présents dans la base de données Chromatotec. Le pic est donc attribué à un mélange de composés non identifiables sortant en début d'injection. Le reste des pics est attribué à des composés soufrés comme le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), l'éthanthiol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH), le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), le sulfure de diméthyle (DMS) et le disulfure de carbone CS<sub>2</sub> qui représentent respectivement les pics 2, 4, 5, 6 et 7. La majorité de ces pics sont retrouvés dans les biogaz provenant des points de prélèvements après traitement. Dans des concentrations plus faibles, le SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, DMS et CS<sub>2</sub> sont retrouvés dans le biogaz en sortie H<sub>2</sub>S (après traitement par charbon actif) et après séchage. Le biogaz traité contient toutes ces molécules sauf le DMS.

En observant les chromatogrammes, nous remarquons que la quantité de composés soufrés diminue fortement entre le biogaz brut et les trois autres points de prélèvements. Après avoir identifié les composés, nous avons utilisé les courbes d'étalonnage propres aux molécules retrouvées dans le biogaz afin de faire une quantification et d'établir la composition de ce biogaz.

Au niveau du biogaz brut, les pics de SO<sub>2</sub> (2) et le pic de H<sub>2</sub>S (5) sont saturés à cause de la haute concentration de ces composés dans le biogaz. Des dilutions ont été faites afin de déterminer la concentration de ces composés. La dilution au 10<sup>ème</sup> a permis de connaître la concentration de SO<sub>2</sub>, et la dilution au 100<sup>ème</sup> a permis de connaître la concentration de H<sub>2</sub>S (Annexe I-1). Les mesures effectuées sans dilution ont permis de quantifier le DMS et le CS<sub>2</sub>, représentés respectivement par les pics à 390 s et 400 s.

Ces composés ont également été quantifiés dans le biogaz sortant des points de prélèvement 2, 3 et 4. Les concentrations des composés soufrés obtenues à chaque point de prélèvement sont présentées dans le Tableau V-1:

**Tableau V-1 : Tableau représentant la concentration en composés soufrés du biogaz aux quatre points de prélèvements**

Point de prélèvement	SO <sub>2</sub> (Tr = 135 s)	H <sub>2</sub> S (Tr = 280 s)	DMS (Tr = 390 s)	CS <sub>2</sub> (Tr = 400 s)
<b>(1)</b> Biogaz brut (ppm)	346,6	2280	33	0,33
<b>(2)</b> Sortie H <sub>2</sub> S (ppm)	1	0,5	0,33	0,12
<b>(3)</b> Entrée COV (ppm)	1	0,5	0,32	0,12
<b>(4)</b> Biogaz traité (ppm)	1	0,7	0	0,07

Après l'étape d'élimination du H<sub>2</sub>S sur charbon actif, la concentration du biogaz en composés soufrés diminue fortement. Ces résultats montrent que l'élimination de la plus grosse partie des composés soufrés a lieu de manière efficace au niveau de cette étape de purification. C'est le cas de tous les

composés soufrés sauf le DMS, qui subit une deuxième étape d'élimination au niveau du deuxième tank de charbon actif (différence entre biogaz à l'entrée des COV et le biogaz traité). Ce composé est représenté par le pic 6 ( $T_r = 390$  s) observé sur le chromatogramme du biogaz brut (1), sortie  $H_2S$  (2) et entrée COV (3) (Figure V-3). Ce pic n'est pas détecté dans le biogaz traité après élimination des COV. Cette élimination peut être expliquée par la nature volatile du DMS qui est considéré comme un COV soufré [56].

Durant le processus de méthanisation, les bactéries sulfato-réductrices sont responsables de la production de composés soufrés. En effet, ces bactéries mésophiles peuvent survivre dans un milieu anaérobie. En présence d'un substrat organique riche en composés soufrés (protéines, acides aminés), ces bactéries vont métaboliser ces macromolécules et produire de l' $H_2S$  (ou  $HS^-$ ) et du DMS. En présence d'une faible concentration en oxygène, le  $H_2S$  peut être oxydé et former du  $SO_2$ . Ces bactéries peuvent également produire du  $H_2S$  à partir d'intermédiaires métaboliques inorganiques comme le  $SO_4^{2-}$  (équation I-3) [33], [46], [57]–[59].



En général, le sulfure d'hydrogène est le composé soufré le plus abondant dans le biogaz. Le biogaz provenant d'un CET contient entre 1000 et 3000 ppm de  $H_2S$ . Ces valeurs correspondent aux résultats obtenus durant nos analyses.

#### V.1.d Composés carbonés $C_2-C_6$ et $C_6-C_{12}$

Ces composés formés d'alcane, de terpènes, d'aromatiques ou de composés organiques volatils sont identifiés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur FID. Les résultats obtenus en chromatographie sont validés par des analyses par spectrométrie de masse.

Les composés détectés sont identifiés en comparant leurs temps de rétention au temps de rétentions des standards connus et à celui de composés présents dans la base de données de Chromatotec. Cette base de données ainsi que les facteurs obtenus grâce aux courbes d'étalonnage des composés ont permis la quantification de certains  $C_2-C_6$  et  $C_6-C_{12}$ .

Les analyses sont effectuées sur site pendant au moins deux heures sur chaque point de prélèvement. Puisque les concentrations des molécules sont stables en fonction du temps, les chromatogrammes présentés dans la Figure V-4 représentent l'intégralité des analyses sur les composés carbonés lourds. Chaque pic observé représente un composé détecté dans le biogaz. En comparant les spectres relatifs aux points de prélèvement, nous remarquons une diminution au niveau du nombre de pics entre le biogaz brut et les biogaz après traitement. Cela se traduit en une baisse du nombre de composés

détectés dans le gaz analysé. Ces observations indiquent que les composés carbonés lourds sont en partie éliminés au niveau du charbon actif mis en place pour l'épuration du H<sub>2</sub>S. Ces observations sont validées par l'analyse quantitative du biogaz.

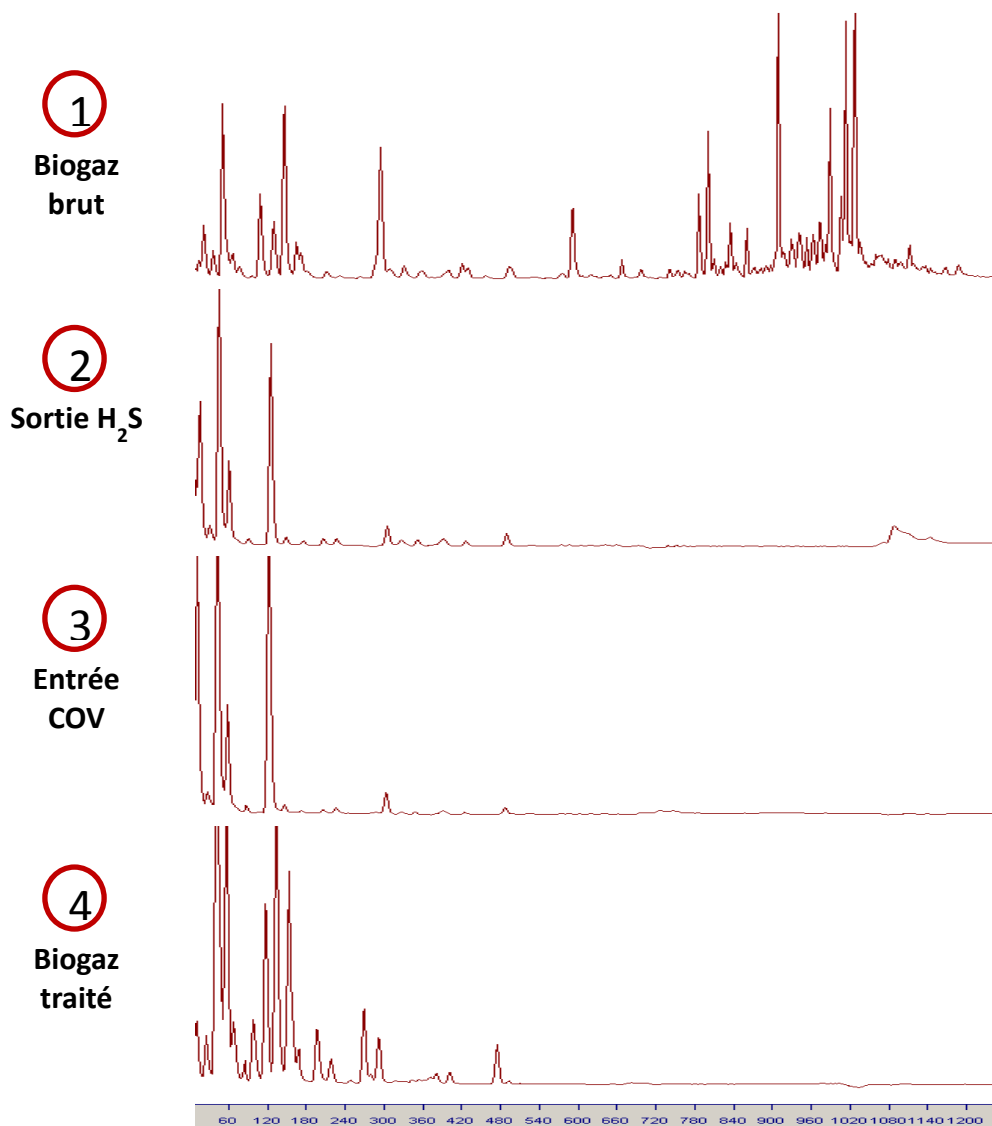


Figure V-4 : Chromatogramme représentant la composition en éléments carbonés lourds du biogaz brut (1); en sortie des cuves de H<sub>2</sub>S (2), à l'entrée des cuves COV (3) et le biogaz traité (4)

Le Tableau V-2 montre les concentrations en ppm des C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>. Le biogaz brut contient une forte concentration de ces composés, plus spécifiquement les terpènes (limonène, styrène et  $\alpha$ -pinène > 350 ppm) et les alcanes (hexane, heptane et nonane > 120 ppm). Par contre, il n'est pas riche en BTEX (toluène, benzène, éthylbenzène et xylène < 42 ppm). De plus, il est clair qu'après traitement au charbon actif (première étape de purification), les teneurs en composés carbonés lourds diminuent fortement.

Tableau V-2 : Composés C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> identifiés et quantifiés dans le biogaz

Composé	Concentration (ppm)			
	Traité	COV	H <sub>2</sub> S	Brut
n-hexane	19	0	1	116
Benzène	38	0	0	11
Cyclohexane	26	0	1	855
n-heptane	6	34	4	88
me-cyclohexane	20	0	4	106
Toluène	0	0	0	34
2-me-heptane	0	0	2	342
3-me-heptane	0	0	4	29
n-octane	0	0	0	57
Ethylbenzène	0	0	0	42
m/p-xylène	0	0	0	22
Styrène	0	0	0	362
n-nonane	0	0	0	148
α-pinène	0	0	0	690
Limonène	0	0	2	357

Ceci n'est pas le cas des composés carbonés légers. En effet, nous avons suivi la concentration des C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> dans le biogaz tout au long de l'unité de valorisation. Les composés détectés sont présents en quantité très faible, de l'ordre du ppm. La concentration déjà faible de ces molécules ne varie pas avec le traitement des impuretés. Les valeurs moyennes des composés carbonés légers retrouvés dans le biogaz avec et sans traitement sont présentés dans le Tableau V-3.

Tableau V-3 : Composés C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> identifiés et quantifiés dans le biogaz

Composé	Concentration (ppm)
Ethane	10
Ethylène	15
Propane	20
Propène	10
i-butane	25
n-butane	50
Trans-2-butane	2
1-butène	2
I-butène	3
Cis-2-butène	2
Cyclopentane	30
i-pentane	23
n-pentane	30
2-me-pentane	2

Il est important de noter une légère augmentation du nombre et de la concentration des C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> détectés dans le biogaz traité. Ce gaz est récupéré en aval de la centrale de purification. Pour cette raison, une teneur très faible en impuretés était attendue. L'augmentation de la concentration des composés à ce niveau du système de purification est anormale. Afin d'expliquer ce phénomène, nous avons émis l'hypothèse que le charbon actif de la cuve des COV était en train de relarguer des composés dans le biogaz. Nous nous sommes donc informés sur la durée de vie du charbon actif au niveau de la cuve d'élimination des COV et siloxanes. En effet, il s'est avéré que la date à laquelle nous avons fait nos analyses tombait juste avant la date prévue pour le changement du contenu de la cuve. Nous avons alors vérifié les teneurs en COV obtenus durant les analyses dans les sacs Tedlar. Les concentrations retrouvées dans le biogaz purifié sont inférieures à celles obtenues durant les prélèvements sur site.

Dans la littérature, les composés aromatiques, aliphatiques et terpènes sont fréquemment retrouvés dans le biogaz provenant des centres d'enfouissement. La concentration de ces composés dépend essentiellement de deux facteurs : la nature et l'âge des substrats [60], [61]. En effet, les aromatiques proviennent de la dégradation de produits à base de pétrole. Ces produits sont abondants dans les déchets industriels. Les composés aromatiques sont également produits au cours de la décomposition de la lignine. Ce polymère est retrouvé dans les plantes et certaines algues [62]. La présence de toluène (34 ppm) et de benzène (11 ppm) dans le biogaz provenant d'Opale Environnement peut donc être reliée aux déchets industriels (solvants organiques, encre, détergents, peinture, etc.) ou de déchets agricoles. De plus, les terpènes sont également produits lors de la décomposition de la matière végétale. Une abondance de déchets agricoles ou de déchets alimentaires favorise la production de composés terpéniques comme le limonène, le cymène et le styrène. Enfin, différents types d'alcènes et d'alcènes sont identifiés dans le biogaz. Ces composés sont considérés comme xénobiotiques produits par les microorganismes durant la dégradation de composés facilement dégradables (exemple : les huiles) [28].

Deuxièmement, l'âge de la matière organique méthanisée joue un rôle important dans la composition du biogaz final. En effet, ces familles d'impuretés sont produites à différents niveaux de la méthanisation. Prenons pour exemple les composés aromatiques, ces molécules sont relâchées principalement par volatilisation. Ce processus a lieu en début de méthanisation (étape aérobie ou anaérobie non méthanogène). Une forte concentration de ces composés dans le biogaz indique qu'il n'est pas encore très avancé dans la méthanisation. De plus, les terpènes sont également des indicateurs de la maturation de la réaction de méthanisation. En effet, une grande concentration de limonène dans le biogaz indique que c'est un procédé relativement nouveau. Par contre, une



abondance de  $\alpha$ -pinène signifie que les déchets utilisés sont anciens. Les tailles des molécules peuvent également être un indicateur. En effet, les petites molécules ( $C_2$ - $C_6$ ) sont produites au début du procédé de méthanisation alors que les grandes molécules ( $C_6$ - $C_{12}$ ) sont générées durant les phases de formation du méthane [13], [28], [40].

Dans notre cas, la composition du biogaz en hydrocarbures est prédominée par les molécules de taille plus grande (224 ppm [ $C_2$ - $C_6$ ] < 2300 ppm [ $C_6$ - $C_{12}$ ]). Ceci indique que le processus de méthanisation est bien avancé. Ces observations sont validées par la prévalence du  $\alpha$ -pinène par rapport au limonène. De plus, les composés aromatiques sont moins abondants que les terpènes. Toutes ces données nous indiquent que le biogaz analysé semble provenir d'une matière organique assez ancienne.

### **V.1.e Composés oxygénés, halogénés et siloxanes**

Les composés oxygénés, halogénés et les siloxanes n'ont pas été analysés durant nos campagnes de prélèvements. Par contre, ils ont été préalablement étudiés par une société privée. Ceci nous a permis premièrement de connaître les concentrations des composés appartenant à ces familles et présents dans le biogaz. De plus, ces analyses nous permettent de suivre la purification de ces composés au cours de l'unité de valorisation. En effet, la composition des biogaz brut et biogaz traités sont analysés. Les résultats montrent que ces composés sont éliminés au cours de la purification. Par contre, ces données ne nous permettent pas de déterminer l'étape à laquelle l'élimination a lieu.

Ces composés sont produits durant la réaction de méthanisation. Leurs concentrations respectives dans le biogaz dépendent de la nature des substrats de base. En effet, les composés halogénés les plus retrouvés dans le biogaz sont le chlorobenzène, trichloropropane et le tétrachloroéthylène. En revanche, les composés oxygénés retrouvés abondamment dans le biogaz sont l'éthanol et l'acide acétique. Ces composés sont considérés comme intermédiaires métaboliques dans la réaction de méthanisation [13], [26], [27], [40], [63]. Les siloxanes sont également des composés retrouvés couramment dans le biogaz provenant des centres d'enfouissement. Ils sont formés à partir de produits d'hygiène (shampoing, crèmes, dentifrices, etc.) et de produits alimentaires [46], [64].

En résumé, nous avons étudié la composition du biogaz provenant du centre d'enfouissement partenaire au projet. Les composés majoritaires ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  et  $H_2O$ ) et les composés minoritaires (soufrés, azotés, terpènes, aromatiques et aliphatiques) sont identifiés et quantifiés par spectrométrie de masse, infra-rouge et ultra-violet et par chromatographie en phase gazeuse. Les données sont obtenues à partir des analyses effectuées sur différents points de prélèvements au sein de l'unité de valorisation.

## V.2 Analyse du condensat

En plus de l'analyse du biogaz aux différents points de prélèvement mentionnés ci-dessus, une analyse du condensat du biogaz est effectuée. Cette solution représente les gouttelettes de liquide récupérées au niveau du déshumidificateur (échantillon 1) et au niveau de l'étape de séchage du biogaz (échantillon 2). Afin de suivre la purification du biogaz, le pH (Tableau V-4) et la composition de ces deux solutions sont déterminés (Tableau V-5).

Tableau V-4 : pH des échantillons de condensats

	Echantillon 1	Echantillon 2
Point de prélèvement	Avant H <sub>2</sub> S	Après séchage
pH	5	7

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que le pH varie fortement en fonction du point de prélèvement. Le pH acide de la solution 1 pourrait être causé par la présence de certains composés éliminés durant l'étape de séchage ou de désulfuration. Les résultats du pH nous ont permis de prévoir des différences majeures au niveau de la composition de ces deux solutions. La composition de ces solutions est par la suite déterminée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Les résultats de cette analyse montrent que l'échantillon 1, récupéré avant l'élimination du H<sub>2</sub>S, contient beaucoup de composés alors que l'échantillon récupéré après cette étape n'en contient aucun. Le Tableau V-5 représente une liste des composés retrouvés dans le condensat de l'échantillon 1.

Tableau V-5 : Liste des composés détectés dans le condensat de biogaz avant séchage

Nom du composé		
1-1-chloro 2-propanol	2,4,6-triméthylpyridine	1,2,4-trithiolène-3,3,5,5-tétraméthyl
1-pentanol	Triméthylpyrazine	P-meth-1-ène-5-ol
3,5-diméthyl-1,2-dithiolane-1,1-dioxide	2-éthyl,1-hexanol	(3,1,1) triméthyl Bicyclo heptan-2-one
Ethylester acide butanoïque	2-pyrrolidinone	Thymol
Cyclohexane	Acétophénone	Butanoate d'éthyle
1-hexanol	3,7-diméthyl-1,7-octanediol	3-méthyl-1-h-indol
2-hexène-1-ol	4-méthylphénol	Ethyl-1,2-acétamido-1-2-dideoxy-1-thio-b-diglycopyranoside
1-butoxy-2-propanol	Benzène méthanol	2,1,3-benzothiazol-1,3-dihydro-2,2-dioxyde
2-éthyl-5-méthylthiazol	Camphor	1-mercapto-2-butanol
1-nonène	Menthol	Benzothiazol-thione
Aniline	Terpinéol	Sulfure octatonique cyclique

Une grande variété de composés est détectée dans le condensat récupéré avant l'élimination du H<sub>2</sub>S. Nous retrouvons des alcools (pentanol, 4-méthylphénol), des composés soufrés (3,5-diméthyl-1,2-dithiolane-1,1-dioxide, sulfure octatonique cyclique), des composés azotés (2-éthyl-5-méthylthiazol, 2,4,6-triméthylpyridine, aniline) des acides (benzène acide acétique, butanoate d'éthyle), etc. Ces composés ne sont plus retrouvés dans le condensat après séchage. Ces résultats rappellent la nature complexe de la réaction de méthanisation, surtout dans un centre d'enfouissement. Ce procédé biologique permet la formation de beaucoup de composés, simples ou complexes, retrouvés dans le biogaz. Ces observations renforcent la nécessité d'une étape de purification avant la valorisation énergétique du biogaz. Ces résultats confirment également que l'étape de purification du H<sub>2</sub>S est efficace non seulement pour éliminer le sulfure d'hydrogène, mais également pour éliminer plusieurs composés soufrés, azotés, alcools, etc.

### **V.3 Composition du biogaz : comparaison avec un centre de biométhanisation**

Nous avons comparé la composition du biogaz produit à Opale Environnement à celle d'un biogaz provenant d'un centre de biométhanisation inspecté au cours d'une étude antérieure.

Le centre de biométhanisation utilise le procédé VALORGA pour la méthanisation des déchets organiques. Ce procédé fixe plusieurs facteurs comme la température, la durée de séjour, le degré d'oxygène, l'agitation et l'épuration du biogaz. Ce protocole est donc optimisé afin d'assurer un rendement optimal de la dégradation des déchets fermentescibles. Ces ordures sont antérieurement triées afin de n'obtenir que de la matière organique.

Nous avons étudié la composition du biogaz provenant du centre d'enfouissement partenaire au projet. Ce biogaz est formé par la méthanisation de déchets organiques de provenance résidentielle et industrielle. Ils sont déposés dans des casiers souterrains sans agitation. Dans ces casiers, la méthanisation a lieu et le biogaz formé est recueilli par des tuyaux de récupération. Enfin, ce biogaz est purifié dans une unité de valorisation permettant d'éliminer l'eau, le H<sub>2</sub>S, les COV et les siloxanes.

La Figure V-5 décrit une représentation schématique de la composition des deux biogaz mentionnés avant toute étape de purification.

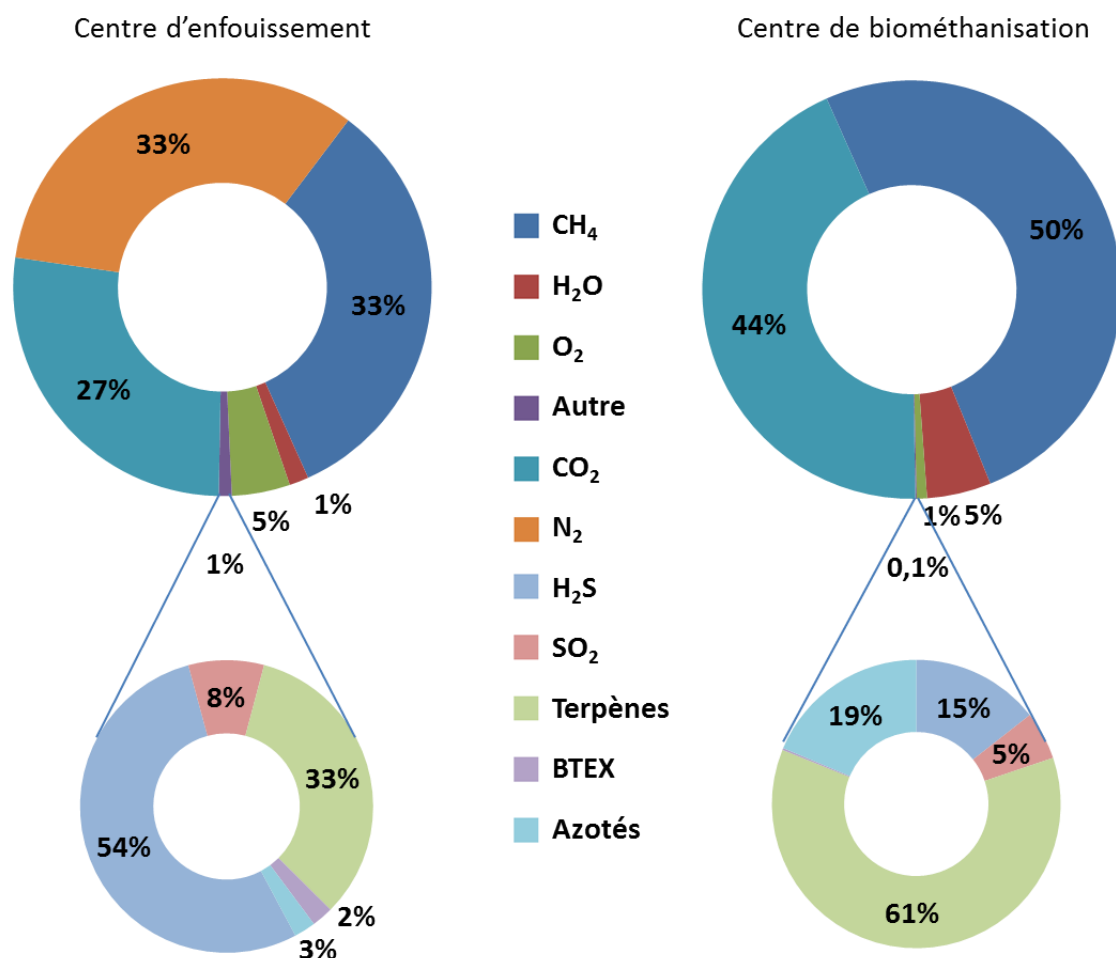


Figure V-5 : Schéma comparatif de la composition de biogaz provenant d'un centre d'enfouissement et d'un centre de biométhanisation (CBM) en France

Nous remarquons premièrement que le méthane et le dioxyde de carbone sont les gaz principaux des deux biogaz. De plus, il est important de noter que le biogaz du CET est riche en  $N_2$  (33%). La présence d'une grande quantité d'azote diminue les proportions respectives de  $CH_4$  et de  $CO_2$ . C'est pourquoi le biogaz du centre de biométhanisation est plus riche en  $CH_4$  et  $CO_2$  que le biogaz du CET. Ces différences sont également décrites dans la littérature. En effet, certains biogaz de CET contiennent très peu (0 à 5%) de  $N_2$  alors que d'autres peuvent en contenir jusqu'à 30%. Certaines études expliquent cette différence par la présence de bactéries capables d'effectuer la réaction de dénitrification (production de  $N_2$  à partir d'acides aminés). D'autres études assimilent cette différence au passage de l'air (riche en  $N_2$ ) dans les conduits de récupération du biogaz. En revanche, dans le centre de biométhanisation, le procédé est mieux contrôlé et le digesteur est plus isolé. Dans un centre de biométhanisation, le biogaz est produit dans des digesteurs fermés, à l'abri de l'oxygène. Ceci explique également la faible

quantité d'oxygène observée dans ce type d'établissement. Par contre, dans un centre d'enfouissement, l'air présent dans les tuyaux de collecte augmente la teneur du biogaz en O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> [44], [46]. Cette observation s'applique également à la concentration en oxygène des deux biogaz. En effet, le biogaz du CET et du CBM contiennent respectivement 4,5 et < 1% d'O<sub>2</sub>. Ces valeurs sont en accord avec la présence d'une certaine quantité d'air dans le biogaz provenant du centre d'enfouissement. La quantité de H<sub>2</sub>O diffère également entre les deux biogaz (CET : 1,5%, CBM : 5%). L'eau est produite par la méthanogenèse à partir du H<sub>2</sub> et du CO<sub>2</sub> (équation I-4).



Il est probable que cette réaction soit encouragée si l'activité des microorganismes qui l'établissent est favorisée à plus haute température. Dans le CBM, le processus de méthanisation est contrôlé à 55°C alors que la température des casiers du CET est approximativement égale à 40 °C. Ce paramètre peut jouer en la faveur de la production d'eau. Durant nos analyses, nous avons consacré une grande importance à la nature et la concentration des impuretés retrouvées dans les biogaz. Il est donc très intéressant de noter la différence de la teneur en impuretés. En effet, le biogaz du CET contient 10 fois plus d'impuretés analysées que le biogaz du CBM (respectivement 1 et 0,1%). L'abondance en impureté du biogaz CET est principalement liée à deux raisons : le tri imparfait des déchets avant dépôt dans les casiers et le contrôle non strict des paramètres du procédé de méthanisation. Ces deux facteurs vont fortement influencer la composition finale du biogaz avant purification. C'est pourquoi une unité de purification plus complexe est mise en place dans le centre d'enfouissement. Après nettoyage, le biogaz récupéré des deux centres est riche en méthane et CO<sub>2</sub> (composés majoritaires) et contient très peu d'impuretés (quasi-propre). Il peut alors être directement valorisable par différents procédés énergétiques, notamment par la réaction de reformage à sec que nous étudions dans ce projet.

Le fait d'avoir une plus grande variété de déchets dans les casiers des centres d'enfouissements (engendré par moins de tri) fait que nous trouvons plus d'impuretés dans le biogaz provenant du CET par rapport à celui provenant du centre d'enfouissement.

## VI. Conclusion et perspectives

Dans le cadre de la valorisation énergétique du biogaz, nous avons analysé la composition du biogaz provenant d'un centre d'enfouissement des déchets. En plus des casiers de stockage où a lieu la méthanisation, ce CET contient également une unité de valorisation du biogaz. L'analyse du gaz aux différents niveaux de cette centrale a permis d'évaluer l'efficacité des différentes méthodes d'épuration. Les résultats obtenus peuvent être résumés dans le Tableau VI-1 ci-dessous :

**Tableau VI-1 : Tableau récapitulatif de la composition du biogaz provenant du centre d'enfouissement des déchets à différents niveaux de purification**

	Biogaz brut	Sortie H <sub>2</sub> S	Entrée COV	Biogaz traité
CH <sub>4</sub> (%)	33			
CO <sub>2</sub> (%)	26,5			
*N <sub>2</sub> (%)	33			
*H <sub>2</sub> O (%)	1,5 → 0			
*O <sub>2</sub> (%)	4,5			
Total terpènes (ppm)	1409	2	0	0
Total BTEX (ppm)	109	0	0	38
Total alcanes (ppm)	780	11	34	25
Total carbonés légers (ppm)	224			
Total azotés (ppm)	101	82	83	86
H <sub>2</sub> S (ppm)	2280	0,5	0,5	0,7
SO <sub>2</sub> (ppm)	346,6	1	1	1

\*Analysé par Opale Environnement

Conformément à la littérature, le biogaz analysé est formé majoritairement de méthane et de dioxyde de carbone. Il contient également des impuretés produites pendant la réaction de méthanisation. Ces composés appartiennent à plusieurs familles différentes. En général, la composition du biogaz en composés majoritaires et en impuretés dépend surtout des conditions du procédé de méthanisation ainsi que de la nature et l'âge des déchets.

Au cours de notre étude, nous avons déterminé et validé l'étape principale d'élimination de la plupart des familles d'impuretés étudiées. Nous avons également comparé et justifié les différences trouvées entre la composition du biogaz provenant du CET et du biogaz provenant du CBM. Ces résultats vont nous permettre par la suite d'appliquer les données obtenues sur le biogaz dans le but de le valoriser en reformage à sec (en présence éventuelle des impuretés). Ces renseignements vont également nous orienter durant l'étude sur la désulfuration du biogaz par le biais d'un biofiltre fongique.

## VII. Annexe

### Annexe I-1 : Chromatogrammes représentant la composition en éléments soufré du biogaz brut dilué 10 et 100 fois.

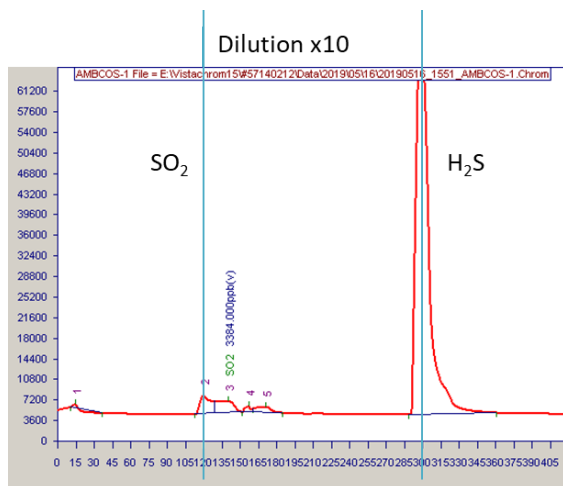


Figure VII-1 : Chromatogramme représentant la composition en éléments soufrés du biogaz brut dilué 10 fois

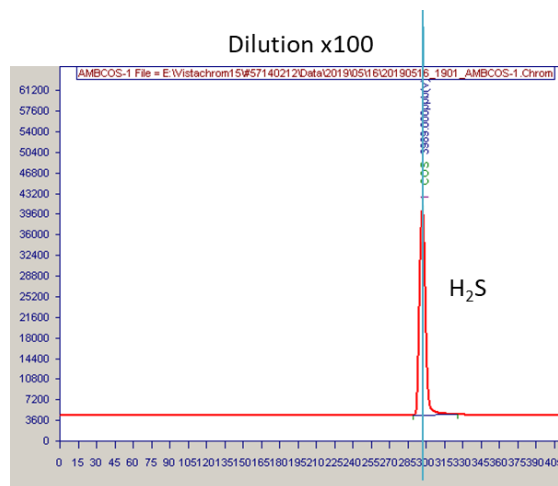


Figure VII-2 : Chromatogramme représentant la composition en éléments soufrés du biogaz brut dilué 100 fois

## VIII. Références partie 1

- [1] L. Rushton, "Health hazards and waste management," *Br. Med. Bull.*, vol. 68, pp. 183–197, 2003.
- [2] A. Kumar and A. Agrawal, "Recent trends in solid waste management status, challenges, and potential for the future Indian cities – A review," *Curr. Res. Environ. Sustain.*, vol. 2, pp. 100011, 2020.
- [3] A. V. Shekdar, "Sustainable solid waste management: An integrated approach for Asian countries," *Waste Manag.*, vol. 29, no. 4, pp. 1438–1448, 2009.
- [4] K. D. Hall, J. Guo, M. Dore, and C. C. Chow, "The progressive increase of food waste in America and its environmental impact," *PLoS One*, vol. 4, no. 11, pp. 9–14, 2009.
- [5] M. Qasim, H. Xiao, K. He, A. Noman, F. Liu, M. Chen, D. Hussain, Z. Jamal and F. Li, "Impact of landfill garbage on insect ecology and human health," *Acta Trop.*, vol. 211, 2020.
- [6] S. F. Lu and S. J. Feng, "Comprehensive overview of numerical modeling of coupled landfill processes," *Waste Manag.*, vol. 118, pp. 161–179, 2020.
- [7] European Commission, *Landfill Gas Control - Guidance on the landfill gas control requirements of the Landfill Directive*, pp. 1–7, 2019.
- [8] B. D. Hoyle, "Landfills," 2020. [Online]. Available: <https://www.encyclopedia.com/environment/energy-government-and-defense-magazines/landfills>. [Accessed: 11-Oct-2020].
- [9] United states environmental protection agency, "Basic Information about Landfill Gas." [Online]. Available: <https://www.epa.gov/lmop/basic-information-about-landfill-gas>. [Accessed: 23-Oct-2020].
- [10] A. E. Cioabla, I. Ionel, G. A. Dumitrel, and F. Popescu, "Comparative study on factors affecting anaerobic digestion of agricultural vegetal residues," *Biotechnol. Biofuels*, vol. 5, no. 1, pp. 1, 2012.
- [11] L. Ziyang, W. Luochun, Z. Nanwen, and Z. Youcai, "Martial recycling from renewable landfill and associated risks : A review," *Chemosphere*, vol. 131, pp. 91–103, 2015.
- [12] M. D. Vaverková, "Landfill impacts on the environment— review," *Geosci.*, vol. 9, no. 10, pp. 1–16, 2019.
- [13] Z. Duan, C. Scheutz, and P. Kjeldsen, "Trace gas emissions from municipal solid waste landfills: A review," *Waste Manag.*, vol. 119, pp. 39–62, 2021.
- [14] H. B. Xu, M. Tsukuda, Y. Takahara, T. Sato, J. D. Gu, and Y. Katayama, "Lithoautotrophical oxidation of elemental sulfur by fungi including *Fusarium solani* isolated from sandstone Angkor temples," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 126, pp. 95–102, 2018.
- [15] I. F. S. Santos, R. M. Barros, and G. L. T. Filho, "Biogas Production From Solid Waste Landfill," *Encycl. Renew. Sustain. Mater.*, pp. 11–19, 2020.
- [16] G. J. Farquhar and F. A. Rovers, "Gas production during refuse decomposition," *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 2, no. 4, pp. 483–495, 1973.
- [17] US EPA, "LFG Energy Project Development Handbook," *Energy*, pp. 94, 2016.
- [18] X. Guo, C. Wang, F. Sun, W. Zhu, and W. Wu, "A comparison of microbial characteristics between the thermophilic and mesophilic anaerobic digesters exposed to elevated food waste loadings," *Bioresour. Technol.*, vol. 152, pp. 420–428, 2014.
- [19] L. N. Nguyen, A. Q. Nguyen, and L. D. Nghiem, "Microbial Community in Anaerobic Digestion System : Progression in Microbial Ecology," *Water and wastewater treatment technologies.*, pp. 331–355, 2019.
- [20] P. Wang, H. Wang, Y. Qiu, L. Ren, and B. Jiang, "Microbial characteristics in anaerobic digestion process of food waste for methane production—A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 248, pp. 29–36, 2018.
- [21] A. M. Ziganshin, T. Schmidt, F. Scholwin, O. N. Il'Inskaya, H. Harms, and S. Kleinsteuber, "Bacteria and archaea involved in anaerobic digestion of distillers grains with solubles," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 89, no. 6, pp. 2039–2052, 2011.
- [22] Z. Lou, Y. Zhao, X. Chai, T. Yuan, Y. Song, and D. Niu, "Landfill refuse stabilization process characterized by nutrient change," *Environ. Eng. Sci.*, vol. 26, no. 11, pp. 1655–1660, 2009.



- [23] L. Ziyang, Z. Youcai, Y. Tao, S. Yu, C. Huili, Z. Nanwen and H. Renhua, "Natural attenuation and characterization of contaminants composition in landfill leachate under different disposing ages," *Sci. Total Environ.*, vol. 407, no. 10, pp. 3385–3391, 2009.
- [24] Y. Zhao, L. Song, R. Huang, L. Song, and X. Li, "Recycling of aged refuse from a closed landfill," *Waste Manag. Res.*, vol. 25, no. 2, pp. 130–138, 2007.
- [25] Department of health and environmental control, "How landfills work." [Online]. Available: <https://scdhec.gov/environment/land-and-waste-landfills/how-landfills-work>. [Accessed: 29-Oct-2020].
- [26] S. Rasi, "Biogas Composition and Upgrading to Biomethane," University of Jyväskylä, 2009.
- [27] C. Wu, J. Liu, P. Zhao, W. Li, L. Yan, M. Piringner and G. Schauburger, "Evaluation of the chemical composition and correlation between the calculated and measured odour concentration of odorous gases from a landfill in Beijing, China," *Atmos. Environ.*, vol. 164, pp. 337–347, 2017.
- [28] H. Tan, Y. Zhao, Y. Ling, Y. Wang, and X. Wang, "Emission characteristics and variation of volatile odorous compounds in the initial decomposition stage of municipal solid waste," *Waste Manag.*, vol. 68, pp. 677–687, 2017.
- [29] C. Schuetz, J. Bogner, J. Chanton, D. Blake, M. Morcet, and P. Kjeldsen, "Comparative Oxidation and Net Emissions of Methane and Selected Non-Methane Organic Compounds in Landfill Cover Soils," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 22, pp. 5150–5158, 2003.
- [30] B. A. Parra-Orobio, A. Donoso-Bravo, J. C. Ruiz-Sánchez, K. J. Valencia-Molina, and P. Torres-Lozada, "Effect of inoculum on the anaerobic digestion of food waste accounting for the concentration of trace elements," *Waste Manag.*, vol. 71, pp. 342–349, 2018.
- [31] A. Bouzonville, S. Peng, and S. Atkins, "Review of long term landfill gas monitoring data and potential for use to predict emissions influenced by climate change," 21th Clean Air Society of Australia and New Zealand Conference, Sydney, Australia, 2013.
- [32] B. Bierer, P. Kress, H. J. Nägele, A. Lemmer, and S. Palzer, "Investigating flexible feeding effects on the biogas quality in full-scale anaerobic digestion by high resolution, photoacoustic-based NDIR sensing," *Eng. Life Sci.*, vol. 19, no. 10, pp. 700–710, 2019.
- [33] R. I. Mackie, P. G. Stroot, and V. H. Varel, "Biochemical Identification and Biological Origin of Key Odor Components in Livestock Waste," *J. Anim. Sci.*, vol. 76, no. 5, pp. 1331–1342, 1998.
- [34] B. E. Rittmann, "Opportunities for renewable bioenergy using microorganisms," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 100, no. 2, pp. 203–212, 2008.
- [35] R. Ramaraj and N. Dussadee, "Biological purification processes for biogas using algae cultures: A review," *Int. J. Sustain. Green Energy. Spec. Issue Renew. Energy Appl. Agric. F. Nat. Resour. Technol.*, vol. 4, no. 1, pp. 20–32, 2015.
- [36] D. Deublein and A. Steinhauser, *Biogas from Waste and Renewables Energy resources: an introduction*, John Wiley & Sons, 2011. (book)
- [37] S. Mariné, M. Pedrouzo, R. Maria Marcé, I. Fonseca, and F. Borrull, "Comparison between sampling and analytical methods in characterization of pollutants in biogas," *Talanta*, vol. 100, pp. 145–152, 2012.
- [38] S. Beghi and J. Guillot, "Prélèvement et prétraitement d'échantillons d'air ambiant, application aux composés organiques volatils en milieu humide," vol. d, pp. 1–8, 2007.
- [39] K. Arrhenius, A. S. Brown, and A. M. H. Van Der Veen, "Analytica Chimica Acta Suitability of different containers for the sampling and storage of biogas and biomethane for the determination of the trace-level impurities – A review," *Anal. Chim. Acta*, vol. 902, pp. 22–32, 2016.
- [40] X. Zhao, B. Joseph, J. Kuhn, and S. Ozcan, "Biogas Reforming to Syngas: A Review," *iScience*, vol. 23, no. 5, p. 101082, 2020.
- [41] X. Chen, J. Jiang, K. Li, S. Tian, and F. Yan, "Energy-efficient biogas reforming process to produce syngas: The enhanced methane conversion by O<sub>2</sub>," *Appl. Energy*, vol. 185, pp. 687–697, 2017.
- [42] X. Fei, D. Zekkos, and L. Raskin, "Quantification of parameters influencing methane generation due to biodegradation of municipal solid waste in landfills and laboratory experiments," *Waste Manag.*, vol. 55,

- pp. 276–287, 2016.
- [43] J. Díez-Ramírez, F. Dorado, A. Martínez-Valiente, J. M. García-Vargas, and P. Sánchez, “Kinetic, energetic and exergetic approach to the methane tri-reforming process,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 42, pp. 19339–19348, 2016.
- [44] INERIS, “Caractérisation des BIOGAZ, Rapport final” 2002.
- [45] N. J. Themelis and P. A. Ulloa, “Methane generation in landfills,” *Renew. Energy*, vol. 32, no. 7, pp. 1243–1257, 2007.
- [46] S. Ā. Rasi, A. Veijanen, and J. Rintala, “Trace compounds of biogas from different biogas production plants,” *Energy*, vol. 32, pp. 1375–1380, 2007.
- [47] M. J. Sullivan, A. J. Gates, C. Appia-Ayme, G. Rowley, and D. J. Richardson, “Copper control of bacterial nitrous oxide emission and its impact on vitamin B12-Dependent metabolism,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 110, no. 49, pp. 19926–19931, 2013.
- [48] A. I. Díaz, P. Oulego, A. Laca, J. M. González, and M. Díaz, “Metagenomic Analysis of Bacterial Communities from a Nitrification–Denitrification Treatment of Landfill Leachates,” *Clean - Soil, Air, Water*, vol. 47, no. 11, pp. 1–8, 2019.
- [49] L. Ye, M. F. Shao, T. Zhang, A. H. Y. Tong, and S. Lok, “Analysis of the bacterial community in a laboratory-scale nitrification reactor and a wastewater treatment plant by 454-pyrosequencing,” *Water Res.*, vol. 45, no. 15, pp. 4390–4398, 2011.
- [50] Z. Lou, M. Wang, Y. Zhao, and R. Huang, “The contribution of biowaste disposal to odor emission from landfills,” *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 65, no. 4, pp. 479–484, 2015.
- [51] C. Sundberg, K. Tonderski, and P. E. Lindgren, “Potential nitrification and denitrification and the corresponding composition of the bacterial communities in a compact constructed wetland treating landfill leachates,” *Water Sci. Technol.*, vol. 56, no. 3, pp. 159–166, 2007.
- [52] M. Keramati and H. Beiki, “The effect of pH adjustment together with different substrate to inoculum ratios on biogas production from sugar beet wastes in an anaerobic digester,” *J. Energy Manag. Technol.*, vol. 1, no. 2, pp. 6–11, 2018.
- [53] G. H. Yu, P. J. He, L. M. Shao, and P. P. He, “Toward understanding the mechanism of improving the production of volatile fatty acids from activated sludge at pH 10.0,” *Water Res.*, vol. 42, no. 18, pp. 4637–4644, 2008.
- [54] Y. Chen, S. Jiang, H. Yuan, Q. Zhou, and G. Gu, “Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs,” *Water Res.*, vol. 41, no. 3, pp. 683–689, 2007.
- [55] O. Calicioglu, M. J. Shreve, T. L. Richard, and R. A. Brennan, “Effect of pH and temperature on microbial community structure and carboxylic acid yield during the acidogenic digestion of duckweed,” *Biotechnol. Biofuels*, vol. 11, no. 1, pp. 1–19, 2018.
- [56] K. G. S. Dani and F. Loreto, “Trade-Off Between Dimethyl Sulfide and Isoprene Emissions from Marine Phytoplankton,” *Trends Plant Sci.*, vol. 22, no. 5, pp. 361–372, 2017.
- [57] S. Haghhighatafshar, H. Kjerstadius, J. L. C. Jansen, and A. Davidsson, “Management of hydrogen sulfide in anaerobic digestion of enzyme pretreated Marine Macro-algae,” *Water Manag. Res.*, vol. 68, no. March 2014, pp. 265–273, 2012.
- [58] U. Scheerer, R. Haensch, R. R. Mendel, S. Kopriva, H. Rennenberg, and C. Herschbach, “Sulphur flux through the sulphate assimilation pathway is differently controlled by adenosine 5′-phosphosulphate reductase under stress and in transgenic poplar plants overexpressing  $\gamma$ -ECS, SO, or APR,” *J. Exp. Bot.*, vol. 61, no. 2, pp. 609–622, 2010.
- [59] O. V. Okoro and Z. Sun, “Desulphurisation of Biogas: A Systematic Qualitative and Economic-Based Quantitative Review of Alternative Strategies,” *ChemEngineering*, vol. 3, no. 3, p. 76, 2019.
- [60] A. Lakhout, W. N. Schirmer, T. R. Johnson, H. Cabana, and A. R. Cabral, “Evaluation of the efficiency of an experimental biocover to reduce BTEX emissions from landfill biogas,” *Chemosphere*, vol. 97, pp. 98–101, 2014.

- [61] E. Durmusoglu, F. Taspinar, and A. Karademir, "Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment," *J. Hazard. Mater.*, vol. 176, no. 1–3, pp. 870–877, 2010.
- [62] P. F. de Sá Borba, E. M. Martins, E. Ritter, and S. M. Corrêa, "BTEX Emissions from the Largest Landfill in Operation in Rio de Janeiro, Brazil," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 98, no. 5, pp. 624–631, 2017.
- [63] M. Arnold, Reduction and monitoring of biogas trace compounds, *VTT Tiedotteita—Research Notes*, vol. 25, no. 2496. 2009.
- [64] M. Schweigkofler and R. Niessner, "Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 20, pp. 3680–3685, 1999.

# Partie 2

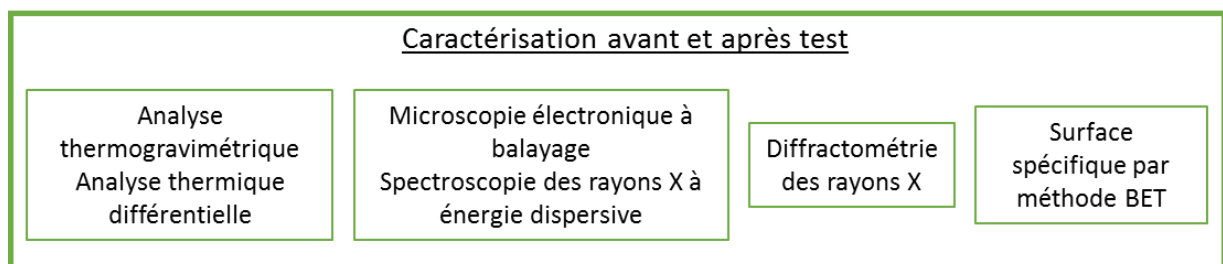
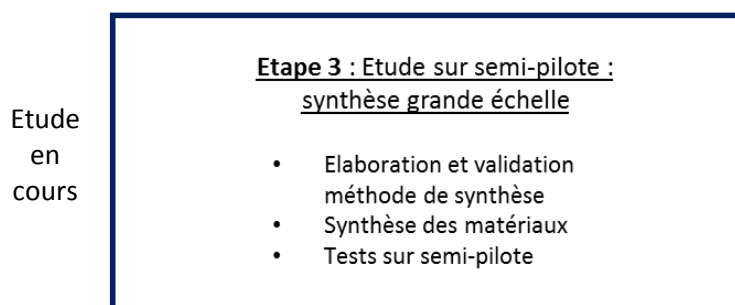
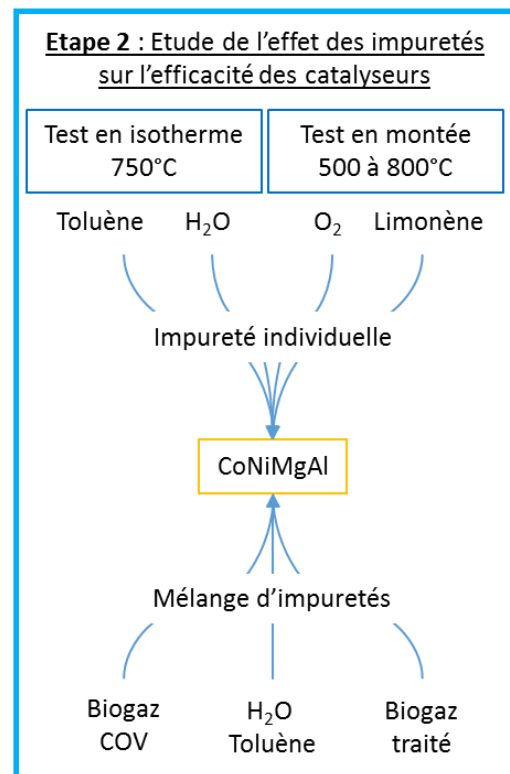
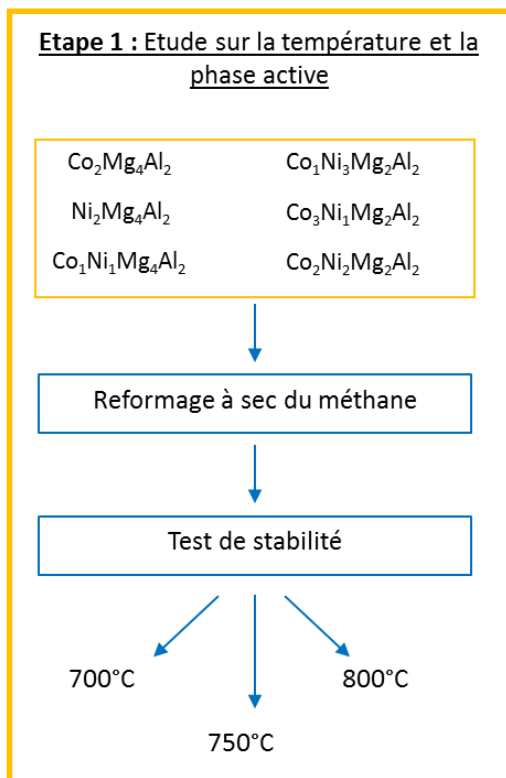
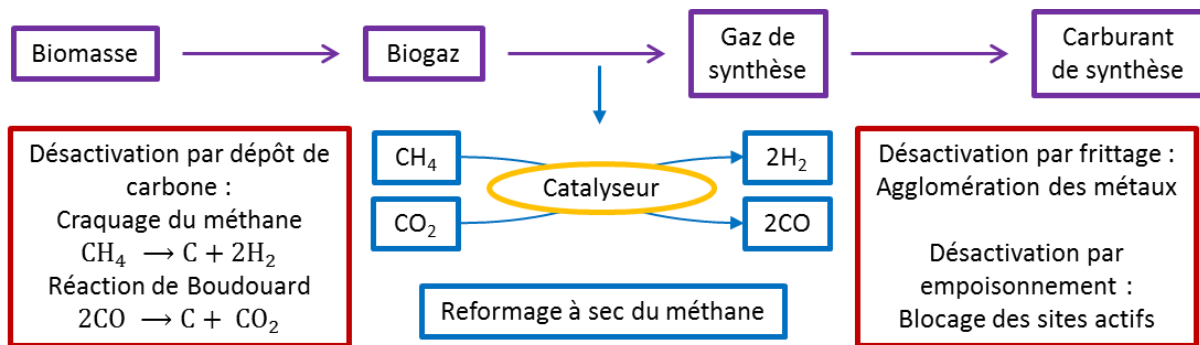
## Valorisation catalytique du biogaz

### Sommaire

I.	Introduction.....	67
I.1	Reformage à sec du méthane.....	67
I.2	Valorisation du gaz de synthèse.....	67
I.3	Inconvénients de la réaction de reformage .....	68
I.4	Principes de désactivation du catalyseur .....	69
I.4.a	Empoisonnement .....	69
I.4.b	Frittage .....	70
I.4.c	Dépôt de carbone.....	70
I.5	Etude des catalyseurs.....	73
II.	Approche méthodologique .....	75
III.	Reformage à sec du méthane : étude sur mélange simple.....	76
III.1	Résumé des expériences précédemment effectuées .....	76
III.2	Tests de stabilité de 12 h.....	79
III.2.a	Résultats des tests catalytiques .....	79
III.2.b	Analyses physicochimiques des échantillons après test .....	88
III.3	Conclusion partielle.....	96
IV.	Reformage à sec : étude sur mélange complexe .....	97
IV.1	Tests sur impuretés individuelles.....	98
IV.1.a	Etude sur le reformage à sec du méthane en présence de H <sub>2</sub> O .....	98
IV.1.b	Etude sur le reformage à sec du méthane en présence d'O <sub>2</sub> .....	104
IV.1.c	Etude sur le reformage à sec du méthane en présence de toluène .....	109
IV.1.d	Etude sur le reformage à sec du méthane en présence de limonène .....	116

IV.2	Tests sur mélanges d'impuretés.....	119
IV.3	Tests sur biogaz réel .....	122
IV.4	Conclusion partielle.....	131
V.	Conclusion et perspectives.....	132
VI.	Annexes .....	134
VII.	Références partie 2 .....	152

## Résumé graphique



## Liste des figures

Figure I-1 : Constantes d'équilibre des réactions principale et secondaires en fonction de la température [20].....	71
Figure III-1 : Mécanisme du reformage à sec du méthane.....	81
Figure III-2 : Conversion de CH <sub>4</sub> en fonction du temps pendant 12 h de reformage à sec à 700, 750 et 800 °C .....	84
Figure III-3 : Rapport H <sub>2</sub> /CO des catalyseurs Co <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> Mg <sub>(6-x-y)</sub> Al <sub>2</sub> à 700, 750 et 800 °C pendant 12 h de test .....	85
Figure III-4 : Bilan carbone des catalyseurs Co <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> Mg <sub>(6-x-y)</sub> Al <sub>2</sub> à 700, 750 et 800 °C pendant 12 h de test .....	86
Figure III-5 : Perte de masse attribuée au carbone obtenue par ATG des catalyseurs après test de reformage à sec du méthane en isotherme à a) 700, b) 750 et c) 800 °C.....	88
Figure III-6 : ATD des catalyseurs après test de reformage à sec du méthane en isotherme à 750 °C	89
Figure III-7 : Images MEB du Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (a) et Co <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (b) calcinés à 800 °C.....	91
Figure III-8 : Images MEB des catalyseurs (a) Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> et (b) Co <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> après test de stabilité à 750 °C .....	92
Figure III-9 : Composition chimique de la surface des échantillons a) Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> et b) Co <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> après test de stabilité à 750 °C déterminée par EDX .....	93
Figure III-10 : Taille des cristallites Ni et Co (nm) des solides Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> , Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> , Co <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> et Co <sub>1</sub> Ni <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> après réduction et après test de stabilité à 750 °C.....	94
Figure IV-1 : Conversion de CH <sub>4</sub> et de CO <sub>2</sub> du catalyseur Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> en présence et en absence de 2% H <sub>2</sub> O en montée de température .....	98
Figure IV-2 : Rapport H <sub>2</sub> /CO du catalyseur Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> en présence et en absence de 2% H <sub>2</sub> O en montée de température.....	99
Figure IV-3 : Conversion de CH <sub>4</sub> et CO <sub>2</sub> en absence et en présence d'eau à 750 °C pour les catalyseurs Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> et Co <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> .....	100
Figure IV-4 : Rapport H <sub>2</sub> /CO en fonction du temps en absence et en présence d'eau à 750 °C pour les catalyseurs Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> et Co <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> .....	101
Figure IV-5 : Perte de masse des échantillons Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> et Co <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> après 12 h de stabilité à 750 °C en absence et en présence d'eau.....	102
Figure IV-6 : Conversion de CH <sub>4</sub> et de CO <sub>2</sub> des catalyseurs Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> et Co <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> en présence et en absence de 1% O <sub>2</sub> en montée de température .....	105
Figure IV-7 : Rapport H <sub>2</sub> /CO des catalyseurs Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> et Co <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> en présence et en absence de 1% O <sub>2</sub> en montée de température .....	105

Figure IV-8 : Conversion CH <sub>4</sub> et CO <sub>2</sub> des catalyseurs Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> et Co <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> en présence et en absence de 1% O <sub>2</sub> à 750 °C.....	106
Figure IV-9 : Rapport H <sub>2</sub> /CO des catalyseurs Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> et Co <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> en présence et en absence de 1% O <sub>2</sub> à 750 °C.....	107
Figure IV-10 : Perte de masse des échantillons après 12 h de stabilité à 750 °C en absence et en présence de 1% d'oxygène.....	108
Figure IV-11 : Structure moléculaire du toluène.....	109
Figure IV-12 : Evolution de la conversion de CH <sub>4</sub> en fonction du temps dans des tests de stabilité à 750 °C en absence et en présence de différentes concentrations de toluène.....	110
Figure IV-13 : Perte de masse liée au carbone formé durant les tests de stabilité à 750 °C en absence et en présence de différentes concentrations de toluène.....	111
Figure IV-14 : Analyses thermiques gravimétrique des échantillons Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> après test de stabilité à 750 °C en présence de différentes concentrations de toluène.....	112
Figure IV-15 : Analyses thermiques différentielles des échantillons Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> après test de stabilité à 750 °C en présence de différentes concentrations de toluène.....	113
Figure IV-16 : Analyse thermique de l'échantillon Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> après test de stabilité de 12 h en présence d'un mélange gazeux de toluène dilué dans l'argon.....	114
Figure IV-17 : Structure moléculaire du limonène.....	116
Figure IV-18 : Conversion CH <sub>4</sub> et CO <sub>2</sub> des catalyseurs Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> et Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> à 750 °C en présence de 200 ppm de limonène.....	117
Figure IV-19 : Conversion de CH <sub>4</sub> et CO <sub>2</sub> , le rapport H <sub>2</sub> /CO et la perte de masse liée au carbone du catalyseur Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> dans différentes conditions de test de stabilité à 750 °C après 12 h de test.....	120
Figure IV-20 : Graphe représentant la conversion de CH <sub>4</sub> et CO <sub>2</sub> , le rapport H <sub>2</sub> /CO et la perte de masse liée au carbone du catalyseur Co <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> dans différentes conditions de test de stabilité à 750 °C après 12 h de test.....	121
Figure IV-21 : Schéma du système de prélèvement du biogaz : vue de haut.....	123
Figure IV-22 : Conversion CH <sub>4</sub> et conversion CO <sub>2</sub> des catalyseurs Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> et Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> en présence du biogaz réel avant et après purification.....	124
Figure IV-23 : Variation du rapport H <sub>2</sub> /CO des catalyseurs Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> et Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> en fonction du temps en présence de biogaz traité ou non traité.....	125
Figure IV-24 : Analyse ATG des échantillons Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> et Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> après test en présence de biogaz traité ou non traité.....	126
Figure IV-25 : Diffractogramme de rayons X des catalyseurs a) Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> et b) Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> avant et après test de stabilité à 750 °C.....	127



Figure VI-1 : Représentation schématique d'une phase de type HDL .....	134
Figure VI-2 : Schéma représentatif des différents types d'empilement de la structure hydrotalcite.	135
Figure VI-3 : Effet de la calcination sur la structure hydrotalcite.....	136
Figure VI-4 : Schéma de la synthèse par co-précipitation à partir de nitrates métalliques par voie hydrotalcite .....	140
Figure VI-5 : Schéma du montage expérimental du test catalytique du reformage à sec du méthane .....	141
Figure VI-6 : principe de la diffractométrie des rayons X.....	145
Figure VI-7 : Profils RTP des solides calcinés [71].....	149
Figure VI-8 : Dispersion du cobalt (a), magnésium (b), nickel (c) et aluminium (d) sur la surface catalytique déterminé en microscopie électronique à balayage .....	150
Figure VI-9 : Diffractogramme des rayons X des catalyseurs après 12 h de test de stabilité à 750 °C . Les bandes en gris représentent le carbone, en jaune les espèces métalliques et en bleu les espèces oxydées.....	151

## Liste des tableaux

Tableau III-1 : Conversion de CH <sub>4</sub> et de CO <sub>2</sub> en présence des catalyseurs après 1 h à 700, 750 ou 800 °C .....	79
Tableau IV-1 : Les sous-produits provenant de la décomposition du limonène à température ambiante et à 750 °C avec ou sans catalyseur.....	118
Tableau IV-2 : Perte de masse liée au carbone observée en ATG sur les échantillons après test de stabilité à 750 °C.....	119
Tableau IV-3 : Rappel de la composition du biogaz avant élimination des COV (point 3) et du biogaz traité (point 4) .....	123
Tableau VI-1 : Nomenclature des catalyseurs séchés, calcinés et composition élémentaire mesurée par PIXE.....	139

## Liste des équations

II-1	Reformage à sec du méthane	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$
II-2	Vaporeformage du méthane	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$
II-3	Oxydation partielle du méthane	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$
II-4	Procédé Fischer-Tropsch	$\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
II-5	Craquage du méthane	$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$
II-6	Réaction de Boudouard	$2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$
II-7	Réaction inverse de gazéification du carbone	$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$
II-8	Réaction inverse du gaz à l'eau	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
II-9	H <sub>2</sub> S : Empoisonnement et régénération du catalyseur	$\text{Me} + \text{H}_2\text{S} = \text{Me-S} + \text{H}_2$
II-10		$\text{Me-S} + \text{H}_2\text{O} = \text{Me-O} + \text{H}_2\text{S}$
II-10'		$\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + 3\text{H}_2$
II-11	Mécanisme du reformage à sec du méthane	$\text{CH}_4 + * = 2\text{H}_2 + \text{C}^*$
II-11'		$\text{CO}_2 + * = \text{CO} + \text{O}^*$
II-11''		$\text{O}^* + \text{C}^* = \text{CO} + * + *$
II-12	Réaction du gaz à l'eau	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$
II-13	Réaction de gazéification du carbone	$\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{CO} + \text{H}_2$
II-13'		$2\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$
II-14	Oxydation du carbone	$\text{O}_2 + \text{C} = \text{CO}_2$
II-14'		$1/2\text{O}_2 + \text{C} = \text{CO}$
II-15	Craquage du toluène	$\text{C}_7\text{H}_8 = 7\text{C} + 4\text{H}_2$
II-15'		$\text{C}_7\text{H}_8 = \text{C} + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_6 + \dots$
II-16	Reformage à sec du toluène	$\text{C}_7\text{H}_8 + 7\text{CO}_2 = 14\text{CO} + 4\text{H}_2$

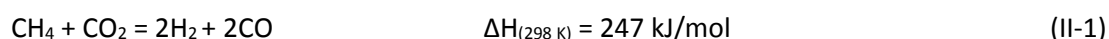
\* site à la surface

## I. Introduction

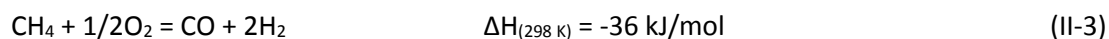
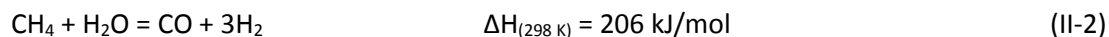
Ce chapitre vise à expliquer la réaction de reformage à sec du biogaz pour la formation d'un gaz de synthèse valorisable dans des procédés industriels. Nous allons commencer par introduire le contexte général de l'étude à travers un rappel bibliographique. Ensuite, les résultats des expériences sur la réaction de reformage à sec du méthane en présence des catalyseurs sélectionnés sont présentés et discutés. Enfin, une étude sur le reformage à sec du méthane en présence des différentes impuretés retrouvées dans le biogaz provenant du centre d'enfouissement est exposée.

### I.1 Reformage à sec du méthane

Dans le cadre de la lutte contre le réchauffement climatique et l'épuisement des ressources en énergie fossile, la réaction de reformage à sec du méthane (en anglais dry reforming of methane ou DRM) semble très intéressante. En effet, elle met en jeu le méthane et le dioxyde de carbone, les deux principaux gaz à effet de serre. Cette réaction permet donc de réduire les émissions de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> en les transformant en H<sub>2</sub> et CO (équation II-1).



Le gaz produit, formé de H<sub>2</sub> et CO est appelé gaz de synthèse ou syngaz. Le syngaz peut également être obtenu à partir d'autres réactions comme le vaporeformage (en anglais steam reforming of methane ou SRM) (équation II-2) ou l'oxydation partielle (équation II-3) du méthane.



De plus, la formation de syngaz peut être effectuée par une combinaison de plusieurs de ces réactions. Le CO<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub>O réagissent avec le méthane à travers la réaction de reformage combiné. En plus, le reformage autotherme regroupe l'oxydation partielle et le vaporeformage du méthane. Enfin, le tri-reformage rassemble toutes les réactions déjà citées en mettant en jeu le H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et l'O<sub>2</sub>.

Toutes ces réactions permettent l'obtention d'un gaz de synthèse ayant un ratio H<sub>2</sub>/CO différent et pouvant être utilisé par la suite comme carburant de synthèse.

### I.2 Valorisation du gaz de synthèse

La réaction de reformage à sec du biogaz permet la production d'un gaz de synthèse formé de H<sub>2</sub> et CO avec un rapport de 1. Un rapport H<sub>2</sub>/CO entre 1 et 3 est recherché pour la formation de méthanol, une molécule fortement recherchée dans l'industrie chimique. A partir de ce composé, il est possible

de synthétiser différents types de produits comme le formaldéhyde, le diméthyléther, l'acide acétique, le diméthylformaldéhyde, etc. [1], [2]. Ces composés peuvent être utilisés dans l'industrie textile et pharmaceutique. De plus, ce rapport peut être utilisé pour les procédés Fischer-Tropsch. Le gaz de synthèse est alors converti par une série de réactions en hydrocarbures liquides. Ces composés sont formés par des chaînes carbonées de différentes longueurs. Ce système peut être résumé par la réaction suivante :



Cette série de réactions a lieu en présence de catalyseurs à des températures entre 200 et 350 °C. En général, les catalyseurs utilisés sont à base de Co ou de Fe [3]. Le carburant synthétisé par ce procédé est facile à stocker et à transporter [4], [5]. En fonction de la teneur du gaz de synthèse en H<sub>2</sub> et du rapport H<sub>2</sub>/CO, plusieurs composés de différentes tailles (nombre de carbone) peuvent être produits. En général, les hydrocarbures à chaîne carbonée longue (C<sub>10+</sub>) sont obtenus grâce à un rapport H<sub>2</sub>/CO = 1,5. Un gaz de synthèse ayant 3 fois plus d'hydrogène que de CO est plus sélectif pour la production de composés courts (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>). La valorisation de ces composés est moins intéressante que celle des composés à chaîne longue [6]. Certaines études montrent qu'un rapport proche de 2 serait idéal car il permet la production de paraffines (alcane) et d'oléfines (alcène) [7]. Après un traitement secondaire d'hydrogénation et d'hydrocraquage, les composés obtenus pourront être utilisés comme carburant [8], [9].

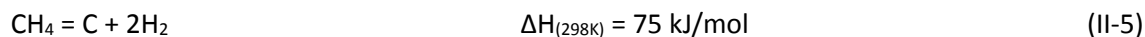
Dans le cadre du projet Abioval, la réaction de reformage à sec du méthane reste la voie la plus intéressante puisqu'elle permet l'utilisation des deux composés principaux du biogaz : le CH<sub>4</sub> et le CO<sub>2</sub>.

### 1.3 Inconvénients de la réaction de reformage

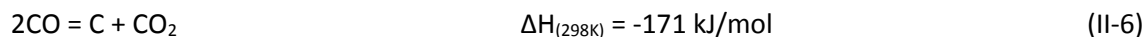
La réaction de reformage à sec n'est actuellement pas encore industrialisée. L'expérience sur la commercialisation de cette réaction est jusqu'à maintenant très limitée [10]. En effet, la réaction de reformage à sec est fortement endothermique et n'est possible qu'à des températures supérieures à 650 °C. D'un point de vue industriel, une température aussi élevée se traduit en un apport énergétique considérable et avec un coût financier important. Ce premier inconvénient empêche la réaction de reformage à sec d'être rentable à échelle industrielle. Par ailleurs, plusieurs réactions parasites peuvent avoir lieu dans la marge de température favorable à la DRM. Ces réactions peuvent provoquer la production de composés secondaires indésirables. Elles peuvent également causer la consommation des produits de la réaction de reformage à sec et par la suite modifier le rapport H<sub>2</sub>/CO [11], [12].

Parmi ces réactions secondaires, nous pouvons citer :

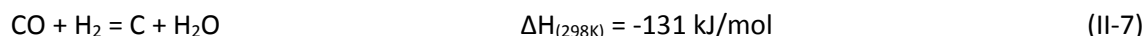
- le craquage du méthane



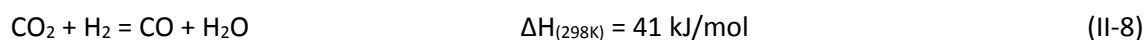
- la réaction de Boudouard



- la réaction inverse de gazéification du carbone



- la réaction inverse du gaz à l'eau (en anglais RWGS)



Il est donc nécessaire d'utiliser un catalyseur sélectif envers la réaction de reformage à sec, permettant d'augmenter la cinétique de la réaction à des températures entre 650 et 800°C [13]. Ce catalyseur doit également maintenir une certaine stabilité pendant la durée de son utilisation. En effet, la durée de vie d'un catalyseur étant limitée, il est important de sélectionner un catalyseur ayant une vitesse de désactivation relativement faible.

## 1.4 Principes de désactivation du catalyseur

Trois cas de désactivation peuvent se présenter : la désactivation par empoisonnement, par frittage et par dépôt de carbone [14], [15].

### 1.4.a Empoisonnement

Par définition, c'est la forte chimisorption d'une impureté sur la surface catalytique. Ces molécules risquent de se lier aux sites actifs propres aux réactifs d'intérêt, ou de se lier à un site adjoint et d'empêcher par la suite l'interaction entre les réactifs et le site d'intérêt. Cela va entraîner la réduction de l'activité du catalyseur. Dans certains cas, la présence d'une impureté peut entraîner la désactivation rapide et totale du système catalytique. Ce phénomène est associé à la présence de molécules soufrées, azotées ou halogénées. Dans le cas du H<sub>2</sub>S, une désactivation complète peut même avoir lieu à très basse concentration de ce gaz dans le mélange réactionnel. Mancino et al. [16] ont étudié l'effet de la présence de 30 ppm de H<sub>2</sub>S sur l'activité d'un catalyseur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'effet du H<sub>2</sub>S se manifeste sur l'activité de ce catalyseur même à des concentrations proches de 1 ppm [16].

Le soufre présent dans la molécule de H<sub>2</sub>S s'adsorbe rapidement sur les sites métalliques à travers la réaction suivante :



Le soufre forme alors une couche sur la surface du catalyseur. Ce composé provoque ainsi la désactivation du système catalytique [17]. Il peut être régénéré par traitement thermique à 300°C en présence d'eau en éliminant le H<sub>2</sub>S sous la forme de SO<sub>2</sub> ou SO<sub>3</sub> [18] :



Pour éviter ce type de désactivation, le biogaz doit donc subir une purification avant d'être valorisé.

#### **I.4.b Frittage**

Le frittage d'un catalyseur est une dégradation qui peut induire une perte en surface active, notamment en entraînant l'augmentation de la phase cristalline ou la diminution de la taille des pores causée par une haute température. Cela va entraîner une baisse de l'activité catalytique de façon irréversible [19]. En général, ce phénomène est causé par la migration des cristallites ou d'atomes métalliques qui vont s'agglomérer avec d'autres cristallites généralement de taille supérieure. Elles vont se regrouper et former des particules de tailles plus grandes et donc aboutir à une plus faible surface active. Les principaux paramètres qui influencent le frittage sont la température, la nature du métal, du support et des promoteurs, la dispersion des métaux et la porosité du matériau [15].

#### **I.4.c Dépôt de carbone**

Plusieurs réactions secondaires peuvent avoir lieu en même temps que la réaction de reformage à sec. Ces réactions peuvent provoquer la formation d'un dépôt de carbone pouvant recouvrir la surface du catalyseur. En effet, la réaction de craquage du méthane (équation II-5), la réaction de Boudouard (équation II-6) et la réaction inverse de gazéification du carbone (équation II-7) sont thermodynamiquement possibles à des températures situées entre 500 et 900 °C (Figure I-1) [20]–[22].

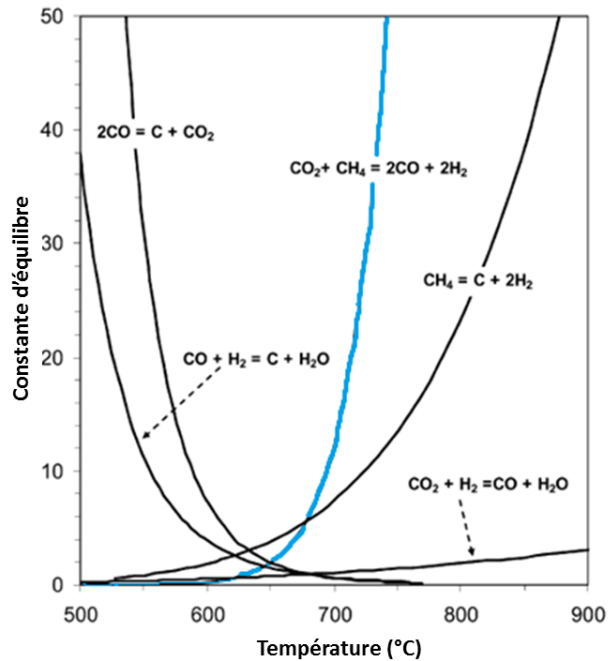


Figure I-1 : Constantes d'équilibre des réactions principale et secondaires en fonction de la température [20]

Ces réactions engendrent la formation de carbone solide pouvant se déposer sur le catalyseur. Le dépôt de carbone peut donc provoquer un blocage physique des sites actifs. Ceci va fortement affecter la stabilité et l'activité du catalyseur.

Différents types de dépôt peuvent se former. Certains sont connus pour pouvoir provoquer la désactivation du catalyseur alors que d'autres peuvent se comporter en tant que composés intermédiaires de la réaction de reformage à sec. A basse température, le carbone alpha est formé. Ce type de carbone est instable et peut facilement être ré-oxydé. Il peut réagir avec l'eau, l'oxygène ou le  $\text{CO}_2$  pour produire du CO. Si ce type de carbone s'accumule sur la surface, un carbone plus stable peut être formé. Le carbone alpha peut alors se transformer en carbone  $\beta$  (filamenteux amorphe) ou carbone C (graphitique cristallin). Ces formes de carbone peuvent désactiver le catalyseur en encapsulant ou en éloignant les sites catalytiques [23], [24]. Ces types de carbone n'interviennent pas dans la réaction de reformage à sec et ne peuvent être éliminés qu'à haute température et en présence d'un oxydant fort [15], [25].

Il est important de souligner que la désactivation du catalyseur peut avoir lieu en fonction du type de carbone formé, ainsi que sa quantité. En effet, certains chercheurs [26], [27] ont remarqué que malgré la grande quantité de carbone formée à basse température (14 fois la masse de catalyseur), les catalyseurs n'ont pas été désactivés alors qu'à haute température, une quantité beaucoup plus petite de carbone a suffi pour les désactiver. Dans ce cas, la désactivation du catalyseur est causée par le type et non pas par la quantité de carbone. Dans d'autres cas, la quantité excessive de carbone formé



provoque le bouchage du réacteur [28]–[30]. En plus de la température, la nature du catalyseur influence également la formation du dépôt de carbone.

La régénération du catalyseur désactivé par la formation d'un dépôt de carbone est un processus coûteux. Ceci joue en défaveur de l'utilisation de cette réaction pour des fins industrielles d'où l'intérêt de développer un catalyseur actif et sélectif à la réaction de reformage à sec, stable et résistant au frittage et au dépôt de carbone.

Afin d'éviter la désactivation du catalyseur par ces différents processus, plusieurs solutions sont proposées. La désactivation par empoisonnement en présence de H<sub>2</sub>S est irréversible. Il faut donc éliminer le H<sub>2</sub>S en amont de son contact avec le catalyseur. Dans notre étude, la désulfuration du biogaz est développée dans la troisième partie. Il est possible par contre de faire face au frittage et à la formation du dépôt de carbone en utilisant des catalyseurs résistants à ce type de désactivation. En effet, certains paramètres sont connus dans la littérature comme favorisant la résistance du catalyseur à la désactivation par frittage ou dépôt de carbone. Une synthèse de plusieurs articles sur différents matériaux utilisés en reformage à sec a montré que certaines propriétés influencent fortement la performance des catalyseurs [31]–[35]:

- la **basicité** des matériaux augmente l'affinité au CO<sub>2</sub> et par suite va faciliter son adsorption et son activation par dissociation [36]–[39]
- la **dispersion** des phases actives sur la surface catalytique pourrait augmenter l'activité du catalyseur et améliorer sa résistance contre le frittage et l'agglomération des particules. Ceci confère au solide une plus grande **surface spécifique** et induit une plus grande surface de contact entre le catalyseur et le mélange gazeux. La dispersion des phases actives influence donc l'activité du catalyseur et également sa résistance au frittage et à la formation de carbone [35], [39]–[46]
- la **capacité de stockage de l'oxygène** influence la vitesse d'oxydation du carbone déposé sur la surface du catalyseur. Plus il y a d'espèces actives d'oxygène, plus elles vont réagir avec le carbone en surface. Cela va augmenter la résistance du catalyseur à la désactivation par dépôt de carbone [47], [48]
- la **réductibilité** des sites actifs est un facteur important qui influence sur l'activité et l'efficacité des catalyseurs pour ce type de réaction [48], [49]
- la **stabilité thermique** est un paramètre important car en général, l'activation des catalyseurs se fait à travers un traitement thermique. Les produits obtenus suite à ce traitement sont les composés actifs dans la réaction de DRM [50], [51].

Tous ces paramètres entrent dans deux catégories : les propriétés Red/Ox et l'interaction entre le métal et le support. Nous pouvons améliorer ces paramètres en jouant sur la nature et les propriétés physico-chimiques du catalyseur.

## **1.5 Etude des catalyseurs**

Plusieurs facteurs peuvent influencer l'efficacité des catalyseurs utilisés en reformage à sec du méthane. En effet, beaucoup d'études sont faites en modifiant différents paramètres afin de montrer leurs effets respectifs sur l'activité, la sélectivité et la stabilité des catalyseurs. Nous allons par la suite discuter de l'influence de la composition chimique sur le comportement catalytique.

Différents matériaux sont cités dans la littérature comme étant actifs dans la réaction de reformage à sec du méthane. Historiquement, les métaux du groupe VIII (Rh, Pt, Pd, Ru, Ni, Co, Fe) sont utilisés. Plus précisément, les premiers matériaux étudiés pour cette réaction sont les métaux nobles. Ils sont connus pour être très actifs dans la réaction de reformage à sec. De plus, leur résistance au dépôt de carbone les rend particulièrement intéressants [52], [53]. En revanche, le coût élevé de ces métaux a rendu leur utilisation moins fréquente. Ils ont été remplacés par des métaux de transition comme le fer, le cobalt et le nickel. Ces métaux présentent l'avantage d'être plus disponibles et moins chers que les métaux nobles, tout en gardant une activité relativement bonne envers la réaction de reformage à sec. Les métaux de transition les plus utilisés en reformage à sec du méthane sont le nickel (Ni), le cobalt (Co), le cuivre (Cu) et le fer (Fe). En général, ils présentent une bonne activité dans la réaction de DRM mais présentent un risque plus élevé vis-à-vis de la désactivation par dépôt de carbone.

Dans la littérature, le nickel est le métal de transition le plus étudié pour la réaction de reformage à sec. Cet élément s'est montré particulièrement intéressant grâce à son activité comparable à celle des métaux nobles [54]. En revanche, le handicap majeur de ce matériau est sa susceptibilité à la désactivation par dépôt de carbone ou par frittage (1.4.b en page 70) [21]. Afin d'augmenter sa stabilité, certaines études proposent la combinaison du nickel avec un métal noble ou de transition. Plusieurs assemblages avec diverses phases métalliques ont déjà été étudiés.

En étudiant la performance d'un catalyseur Ni-Ru, Luisetto et al. [55] ont remarqué une amélioration au niveau de l'activité et de la stabilité de ce catalyseur par rapport à son homologue monométallique. Ils ont trouvé que le ruthénium conservait le nickel à l'état réduit ce qui empêchait la désactivation du catalyseur par dépôt de carbone [55]. Ocsachoque et al. [56] ont analysé l'influence de l'ajout du rhodium sur un catalyseur à base de nickel sur un support MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ils ont montré que l'ajout de 0,5% de Rh améliore l'activité et la stabilité du catalyseur [54]. De plus, le rajout de magnésium dans le catalyseur augmente l'affinité de ce dernier au CO<sub>2</sub>. Ceci va rendre le catalyseur plus résistant au

dépôt de carbone en oxydant le carbone formé [57]. Des études ont également été effectuées sur l'association Ni-Fe et Ni-Cu. Ces associations augmentent la résistance des catalyseurs à la désactivation par dépôt de carbone [47], [58], [59].

Le cobalt a également suscité l'intérêt des chercheurs pour la réaction de reformage à sec. Cet élément, actif dans la DRM, est fréquemment combiné au nickel pour former un catalyseur bimétallique ayant de meilleures activité et stabilité. L'activité de catalyseurs Ni-Co synthétisés par co-précipitation est comparée à celle de catalyseurs Ni-Cr et Ni-Mn. Aux températures supérieures à 700 °C, les Ni-Co ont montré une conversion du méthane supérieure à 80%. Cette activité est en partie attribuée à la formation d'espèces facilement réductibles [60]. De plus, Zhang et al. [20] ont synthétisé une série de catalyseurs Ni-M-Mg-Al par co-précipitation, où M est le Co, Fe, Cu ou Mn. La présence de cobalt a amélioré la performance du catalyseur en augmentant son activité et sa stabilité vis-à-vis de la réaction de reformage à sec. L'efficacité de ce catalyseur a été attribuée à l'effet synergétique entre le nickel et le cobalt ainsi qu'à l'amélioration de l'interaction entre le métal et le support [20]. En effet, les catalyseurs à base de cobalt montrent une forte résistance au dépôt de carbone. Une étude faite en 2017 a montré une meilleure résistance au dépôt de carbone due à un effet de synergie entre le Ni et le Co [61]. La présence de ces deux éléments permet donc de combiner la forte résistance du cobalt au dépôt de carbone à l'activité élevée du nickel. Pour notre étude, nous allons utiliser ces deux composés comme phase active. Pour la synthèse de ces matériaux, nous effectuons une co-précipitation à partir de précurseurs hydrotalcite (Annexe II-1 et II-4). Nous intégrons également dans la structure de l'hydrotalcite des précurseurs d'aluminium et de magnésium. La basicité du magnésium et la stabilité thermique de l'aluminium pourront améliorer la résistance du catalyseur à la désactivation par frittage ou par dépôt de carbone.

Dans l'équipe traitement catalytique et énergie propre (TCEP) au sein du laboratoire de l'UCEIV, plusieurs études sont effectuées sur les matériaux à base de cobalt et/ou de nickel. Ces solides sont utilisés dans différentes réactions comme le vaporeformage [62], [63] et le reformage à sec du méthane [64]–[66], le reformage à sec [67] et le vaporeformage du toluène [68] et l'oxydation des COV [69], [70]. Dans ce travail, nous avons synthétisé par co-précipitation des catalyseurs à base de  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_{(6-x-y)}\text{Al}_2$  (Annexe II-4). Nous avons évalué la performance de ces solides dans la réaction de reformage à sec du méthane. Le biogaz formé majoritairement de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  contient plusieurs composés minoritaires considérés comme impuretés envers la DRM. Dans ce travail, nous nous intéressons à l'impact de ces impuretés sur les performances catalytiques en reformage à sec.

## II. Approche méthodologique

Le but de cette partie est d'étudier la valorisation du biogaz provenant d'un centre d'enfouissement de déchets par la réaction de reformage pour produire du gaz de synthèse. Des catalyseurs  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_{(6-x-y)}\text{Al}_2$  sont synthétisés à partir de précurseurs hydrotalcites (Annexe II-4) et leurs propriétés physico-chimiques sont caractérisées par des techniques d'analyses (Annexe II-6).

L'efficacité de ces catalyseurs en reformage à sec est évaluée par des tests catalytiques en montée de température (étude de l'activité) ainsi qu'en isotherme (étude de la stabilité). Ces tests sont effectués avec un mélange initial formé uniquement par les réactifs de la réaction de reformage à sec ( $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ ). Ensuite, certaines impuretés sont ajoutées au mélange réactionnel dans le but de déterminer l'effet de ces composés sur l'efficacité des catalyseurs. Leur efficacité est également évaluée en présence de biogaz réel prélevé sur site d'Opale Environnement.

Par la suite, nous présenterons les résultats de l'étude sur l'efficacité des catalyseurs  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_{(6-x-y)}\text{Al}_2$  en reformage à sec en absence d'impuretés. Cette étude a permis de sélectionner une température pour la suite des expériences.

Ensuite, une étude sur le rendement de conversion et de stabilité des catalyseurs en présence d'impuretés et de biogaz réel est effectuée. Cette étude permet de déduire l'effet de chaque impureté, de certains mélanges et du biogaz complet sur l'efficacité des catalyseurs sélectionnés.

### III. Reformage à sec du méthane : étude sur mélange simple

#### III.1 Résumé des expériences effectuées en amont de ce travail

Dans le cadre de la thèse de Carole Tanios soutenue en 2017, des catalyseurs sont synthétisés par co-précipitation à partir de précurseurs hydrotalcites. Le protocole utilisé est détaillé dans l'Annexe II-4. En allant de la formule générale de l'hydrotalcite,  $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$ , le magnésium est substitué par du nickel et du cobalt pour former des catalyseurs  $Co_xNi_yMg_{(6-x-y)}Al_2$  tout en respectant un rapport entre cations bivalents et cations trivalents égal à 3 ( $M^{2+}/M^{3+} = 3$ ). Les propriétés physico-chimiques et structurales de ces catalyseurs sont déterminées par des techniques de caractérisation.

La formule chimique expérimentale des catalyseurs déterminés par PIXE (Particle-Induced X-ray emission ; Annexe II-4) est comparable à la formule nominale des échantillons. Ceci confirme que le protocole expérimental adopté et les quantités utilisées sont adaptés aux catalyseurs attendus. Les analyses thermiques différentielles et gravimétrie (ATD-ATG) montrent que la structure hydrotalcite est complètement détruite à des températures supérieures à 500 °C [66], [71]. Les échantillons sont calcinés à 800 °C, température maximale prévue pour les tests. Ce traitement thermique a pour but de détruire la forme hydrotalcite pour produire des oxydes simples, mixtes ou des spinelles (Annexe II-2). Les données obtenues par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT) et par diffraction des rayons X (DRX) pour les solides avant et après traitement thermique ont confirmé la destruction complète de la structure hydrotalcite [71]. En DRX, les raies représentant les oxydes métalliques ont remplacé celles de la structure hydrotalcite. Les oxydes simples identifiés sont le MgO et  $Al_2O_3$  pour tous les échantillons, le  $Co_3O_4$  dans les catalyseurs contenant du cobalt et du NiO dans les catalyseurs contenant du nickel. Des oxydes mixtes (spinelles ou solutions solides) ont également été identifiés par DRX :  $CoAl_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $NiAl_2O_4$ ,  $Co_2AlO_4$ ,  $MgNiO_2$  et  $NiCo_2O_4$ . La mesure de la surface spécifique par la méthode BET a montré que la surface spécifique des échantillons a augmenté suite au traitement thermique. La surface spécifique des catalyseurs se situe entre 140 et 200 m<sup>2</sup>/g, le  $Co_1Ni_1Mg_4Al_2800$  et le  $Ni_2Mg_4Al_2800$  ayant montré les surfaces les plus élevées. Enfin, les résultats des réductions à températures programmées (RTP) sont présentés (Annexe II-7) [66], [71]. Les catalyseurs ayant une teneur faible en Co ne présentent qu'un seul pic à haute température attribué aux spinelles et oxydes mixtes, alors que les catalyseurs ayant une teneur en Co  $\geq 2$  présentent en plus un ou deux pics attribués aux oxydes simples (NiO, CoO et  $Co_3O_4$ ). Les consommations expérimentales d'hydrogène des solides à fortes teneurs en Co sont inférieures aux consommations théoriques. Ceci montre que les espèces réductibles (à base de cobalt et nickel) ne sont pas totalement réduites dans la marge de température étudiée.

La performance de cette série de catalyseurs est étudiée en reformage à sec dans des tests catalytiques en montée de température (400 à 800 °C). Dans un premier temps, l'intérêt d'un prétraitement en présence d'hydrogène à 800 °C a été établi (Annexe II-3). Des tests sans ou à différentes températures de prétraitement ont montré que l'activité des catalyseurs réduits à 800 °C est nettement supérieure à celle des autres catalyseurs. En effet, les oxydes mixtes et les spinelles sont difficilement réductibles (RTP : entre 600 et 900 °C). En second lieu, l'influence de la composition chimique des catalyseurs est étudiée. Des tests de reformage à sec en montée de température sont effectués en présence de la série de catalyseurs  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_{(6-x-y)}\text{Al}_2$ . Les plus grandes différences sont observées aux alentours de 500 et 700 °C. C'est dans cette marge de température que les réactions secondaires sont favorisées (Boudouard à  $T < 750$  °C et craquage du méthane à  $T > 500$  °C). L'occurrence des réactions secondaires est confirmée par un rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  différent de 1 et un bilan de carbone inférieur à 100%. Les catalyseurs à forte teneur en nickel ont tendance à favoriser les réactions secondaires. Le rapport  $\text{H}_2/\text{CO} > 1$  montre la prédominance de la réaction de craquage du méthane, produisant un excès d'hydrogène et du carbone solide. Cette hypothèse est renforcée par le bilan de carbone inférieur à 70% pour tous les catalyseurs riches en nickel. De plus, les résultats DRX des échantillons après test montrent la présence de carbone sur tous les échantillons, en particulier et en plus grande quantité sur les échantillons riches en nickel. La composition élémentaire après test ne montre aucun changement par rapport aux analyses avant test. Les analyses d'oxydation en température programmée (TPO) et les analyses thermiques différentielles (ATD) ont permis d'identifier le carbone formé sur les échantillons comme étant de type  $\text{C}_\alpha$ ,  $\text{C}_\beta$  et C graphitique. Un test de vieillissement effectué en présence du  $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2800$  a montré une diminution de l'activité avec le nombre de cycles. La régénération incomplète du catalyseur est donc non seulement due à la formation de carbone (éliminé par oxydation entre les cycles) mais également à un frittage de la phase métallique. Un test de stabilité de 20 h est effectué en présence de  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2800$  à 800 °C. Le catalyseur est resté stable pendant les 20 h de test avec une conversion de  $\text{CH}_4$  toujours supérieure à celle de  $\text{CO}_2$ . Le bilan de carbone de 83% ainsi que le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 0,8 montrent l'occurrence de réactions secondaires en parallèle à la réaction de reformage à sec. Ceci est confirmé par une analyse ATD-ATG montrant une perte totale de 30% de carbone relié au carbone  $\text{C}_\beta$  [66], [71]

Ayant montré une bonne activité en reformage à sec du méthane, ces catalyseurs sont sélectionnés pour une investigation plus poussée sur la performance de ces solides en présence de biogaz. L'étude a été poursuivie par des séries de tests en isotherme en présence des catalyseurs synthétisés. Le but des tests de stabilité est d'évaluer la capacité de résistance des catalyseurs au frittage et au dépôt de carbone en fonction du temps.

Les températures des tests sont choisies en fonction des températures fréquemment utilisées dans la littérature et thermodynamiquement favorables à la réaction de reformage à sec du méthane (700, 750 et 800 °C). Pour correspondre à la composition du biogaz, un rapport stœchiométrique de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  est utilisé. La durée du test de stabilité sous flux a été fixée à 12 h. Les échantillons récupérés après test sont analysés par diffraction des rayons X (DRX), analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATD-ATG) et par microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la microanalyse par énergie dispersive des rayons X (EDX).

Les résultats de ces études sont discutés dans cette partie.

### III.2 Tests de stabilité de 12 h

Les températures supérieures à 650 °C sont adaptées à la réaction de reformage à sec du méthane [72], [73]. En augmentant la température (700 à 800 °C), la réaction de DRM est favorisée par rapport aux réactions secondaires comme le craquage du méthane et la réaction de Boudouard. De plus, une durée de 12 h est nécessaire pour obtenir des données fiables à propos de la stabilité des catalyseurs. Ces températures ainsi que la durée de ces tests de stabilité sont choisies pour se situer dans des conditions comparables à celles utilisées dans la littérature [72], [74]–[76]. 100 mg de catalyseurs calcinés à 800 °C, pastillés et tamisés pour obtenir une granulométrie entre 350 et 500 µm sont réduits sous H<sub>2</sub> pendant 1 h à 800 °C. Les tests de reformage à sec sont ensuite effectués en présence d'un débit de 100 mL/min d'un gaz constitué d'un mélange stœchiométrique de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> dilués dans de l'argon à respectivement 20, 20 et 60%. Afin de suivre l'efficacité des catalyseurs, le gaz en sortie est analysé par chromatographie en phase gazeuse. Les conditions et le montage expérimental sont détaillés dans l'Annexe II-5.

#### III.2.a Résultats des tests catalytiques

##### III.2.a.1 Effet sur l'activité

Les résultats présentés dans le **Tableau I-1** montrent une conversion du méthane et du dioxyde de carbone après 1 h de test à toutes les températures et en présence de tous les catalyseurs. Après 1 h de test, entre 60 et 95% de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> sont convertis. Cela confirme que les catalyseurs sont actifs vis-à-vis de la réaction étudiée. De plus, les conversions de ces molécules augmentent avec la température. La nature endothermique de cette réaction justifie cette observation.

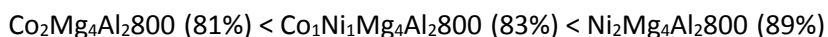
**Tableau I-1 : Conversion de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> en présence des catalyseurs après 1 h à 700, 750 ou 800 °C**

Conversion CH <sub>4</sub>	700 °C	750 °C	800 °C
Co <sub>1</sub> Ni <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> 800	81	89	94
Co <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> 800	88	85	93
Co <sub>3</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> 800	82	88	94
Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> 800	66	89	92
Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> 800	67	83	87
Co <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> 800	58	81	85

Conversion CO <sub>2</sub>	700 °C	750 °C	800 °C
Co <sub>1</sub> Ni <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> 800	80	92	95
Co <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> 800	85	82	94
Co <sub>3</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> 800	79	88	96
Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> 800	74	93	95
Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> 800	75	88	92
Co <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> 800	69	86	90

Ce tableau permet également d'observer l'effet de la nature chimique du catalyseur sur son activité catalytique. En général, le catalyseur ne contenant pas de nickel (Co<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>800) possède une activité inférieure à celle des autres échantillons. La substitution d'une mole de cobalt par une mole de nickel suffit pour améliorer l'activité du catalyseur sur la gamme de températures étudiées. De même, la substitution complète du cobalt par du nickel augmente également la conversion des réactifs. Par exemple, à 750 °C, la conversion de méthane de ces catalyseurs varie selon l'ordre suivant :





Cet effet peut être relié à la réactivité du nickel supérieure à celle du cobalt en reformage à sec [49], [77]. Plusieurs études effectuées sur des catalyseurs à base de métaux de transition ont montré une tendance similaire. Ferreira et al. [78], [79] ont étudié l'activité en reformage à sec de différents métaux de transitions (Ni, Co) et de métaux nobles (Ru, Rh, Ir, Pt) synthétisés par imprégnation sur un support en silice ou alumine. Quel que soit le support utilisé, le catalyseur à base de nickel s'est montré plus actif que celui contenant du cobalt [78], [79]. Huang et al. [80] ont suivi l'activité de catalyseurs monométalliques et bimétalliques contenant différentes teneurs de cobalt et de nickel en reformage à sec. Le catalyseur ne contenant pas de nickel a montré la plus faible activité. Comme dans notre cas, la substitution du cobalt par du nickel a permis d'augmenter la conversion des réactifs [80].

De plus, une deuxième distinction peut être faite en fonction de la teneur en magnésium. Les catalyseurs possédant deux moles de magnésium ( $\text{Mg}_2$ ) sont plus actifs que ceux qui en possèdent 4 ( $\text{Mg}_4$ ). Deux hypothèses peuvent être présentées pour expliquer ces observations :

La première hypothèse est que dans les catalyseurs  $\text{Mg}_4$ , il y a moins de nickel et de cobalt que dans les catalyseurs  $\text{Mg}_2$ . Or, l'oxyde de magnésium n'est pas actif dans la réaction de reformage à sec du méthane. Une étude effectuée au laboratoire [65] sur une série de catalyseurs  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$  a permis de connaître l'effet de la substitution du magnésium par du nickel sur l'efficacité des catalyseurs en reformage à sec du méthane. Cette étude a montré qu'en présence du catalyseur ne contenant pas de nickel, très peu de méthane et de dioxyde de carbone ont réagi. Plus la teneur en nickel augmente, plus la conversion des réactifs devient élevée [81]. Dans les catalyseurs  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_{(6-x-y)}\text{Al}_2$ , le nickel et le cobalt sont considérés comme la phase active responsable de l'activité catalytique. Le magnésium et l'aluminium sont ajoutés afin d'améliorer la stabilité thermique et la dispersion des particules métalliques sur la surface catalytique et de moduler le caractère acido-basique du catalyseur [82], [83]. Donc, l'activité plus faible de ces catalyseurs  $\text{Mg}_4$  pourrait être causée par la faible concentration en phase active.

La deuxième hypothèse est que la faible activité des catalyseurs  $\text{Mg}_4$  est causée par l'effet indirect du magnésium sur la réductibilité de la phase active. En effet, l'analyse RTP de cette série d'échantillons montre deux ou trois pics de consommation d'hydrogène [66] (Annexe II-7). Le pic à température élevée (entre 500 et 900 °C) est attribué à la réduction du Co et Ni présents dans les spinelles et les oxydes mixtes. En présence d'une forte teneur en magnésium ( $\text{Mg}_4$ ), ce pic se trouve à une température supérieure (vers 750 °C) à celle du pic des catalyseurs ayant une faible teneur en magnésium (vers 700 °C). Le déplacement du pic montre que ces espèces sont plus difficiles à réduire

dans le cas des  $Mg_4$ . Puisque la réduction est une étape d'activation du catalyseur, le fait d'avoir moins d'espèces réduites pourrait expliquer la plus faible activité remarquée pour les catalyseurs  $Mg_4$  [84].

De plus, en présence des catalyseurs  $Mg_4$ , la conversion de  $CO_2$  est généralement supérieure à celle de  $CH_4$ , contrairement à ce qui est observé en présence des catalyseurs  $Mg_2$  (conversion  $CH_4 \geq$  conversion  $CO_2$ ). Ceci montre qu'en présence de moins de magnésium, l'activité générale du catalyseur est amplifiée, surtout au niveau de la conversion de méthane. En suivant l'activité du catalyseur en fonction de la phase active, Ferreira et al. [79] ont remarqué qu'en présence de l'iridium imprégné sur silice ou alumine, la conversion de  $CH_4$  était supérieure à celle de  $CO_2$ . Ils ont relié cette observation à l'abondance de sites actifs spécifiques au méthane sur la surface du catalyseur. Ceci dit, la réaction favorisée n'est pas nécessairement le reformage à sec du méthane. Dans notre cas, la conversion du  $CH_4$  plus élevée que celle du  $CO_2$  sur les catalyseurs  $Mg_2$  est due à une plus grande quantité de phases actives métalliques comme expliqué par la suite. La conversion de  $CO_2$  supérieure à celle de  $CH_4$  observée en présence des catalyseurs  $Mg_4$  peut être reliée à l'occurrence de la réaction inverse du gaz à l'eau (équation II-8) [41], [77], [85].

### Mécanisme du reformage à sec du méthane

Afin de comprendre le mécanisme de désactivation du catalyseur, il serait intéressant de s'attarder sur le mécanisme propre de la réaction de reformage à sec du méthane. Plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature pour cette réaction en fonction de la température et de la nature de la phase active [84], [86]–[88]. En général, trois étapes sont utilisées pour tous les mécanismes. Ces étapes sont résumées dans le schéma suivant (Figure I-2 : Mécanisme du reformage à sec du méthane) :

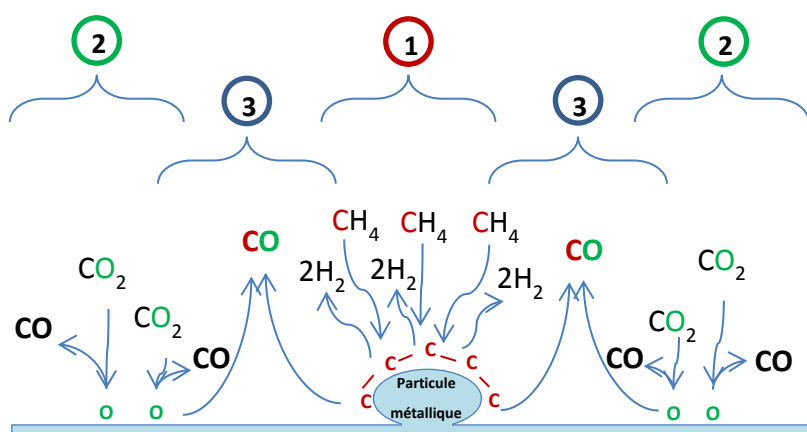
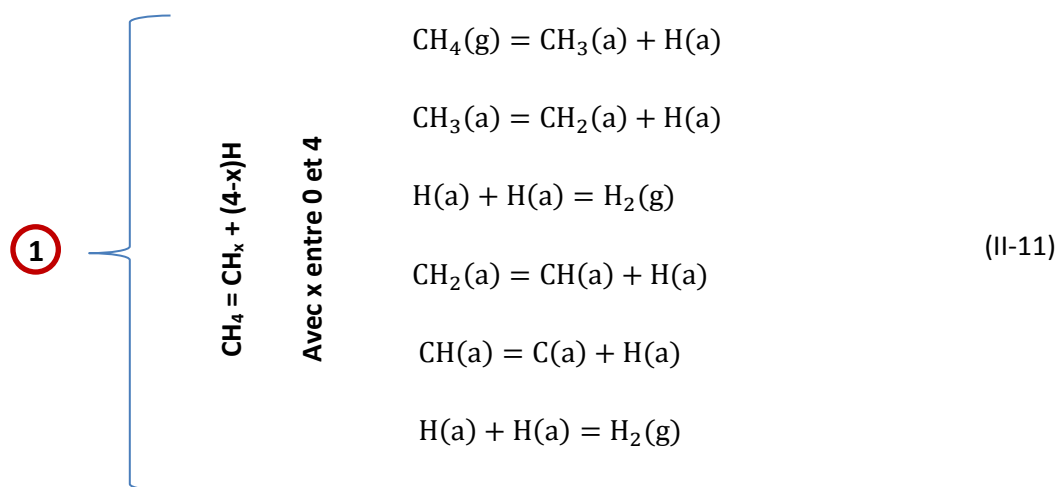


Figure I-2 : Mécanisme du reformage à sec du méthane

La réaction de reformage à sec débute avec l'adsorption du méthane sur un site actif. Le méthane est ensuite dissocié pour former deux molécules d'hydrogène qui passent dans la phase gazeuse, et du

carbone qui reste adsorbé sur le site actif. Cette étape, considérée la plus lente, n'a pas lieu spontanément. C'est une dissociation successive d'espèces hydrocarbures  $\text{CH}_4, -\text{CH}_3, -\text{CH}_2, -\text{CH}$  qui forme à la fin du carbone seul - C.



Avec (a) : espèce adsorbée et (g) : espèce en phase gazeuse

La 2<sup>ème</sup> étape ayant lieu durant le DRM est l'adsorption et la dissociation de la molécule de  $\text{CO}_2$ . En général, cette étape est considérée comme étant rapide. Elle permet la libération d'une molécule de CO et la formation d'un oxygène adsorbé sur le site actif.



La troisième réaction a lieu entre les espèces adsorbées. L'oxygène formé par la réaction de dissociation du  $\text{CO}_2$  réagit avec le carbone adsorbé suite à la dissociation du  $\text{CH}_4$ . Suite à cette étape, une molécule de CO est formée et désorbée et les deux sites actifs sont ainsi libérés.



Dans la littérature, un autre mécanisme proche de celui-ci est également utilisé [83], [89], [90]. Il diffère de celui-ci par la formation de groupements -OH et de groupements  $-\text{CH}_x\text{O}$ . Le groupement hydroxyle serait formé par la réaction du gaz à l'eau (équation II-12), alors que les  $\text{CH}_x\text{O}$  se forment par l'oxydation du méthane dissocié ( $\text{CH}_x$ ) par l'oxygène provenant de la dissociation du  $\text{CO}_2$ . Ces espèces intermédiaires pourraient être formées durant la réaction de reformage à sec.

Pour la suite de cette discussion, nous allons résumer le mécanisme réactionnel de la réaction de reformage à sec en trois étapes :



Dans le cas idéal, les trois étapes se font de façon simultanée. Le carbone se formant sur la surface catalytique est directement réoxydé par l'oxygène adsorbé provenant du CO<sub>2</sub>. Par contre, s'il y a un déséquilibre entre les deux premières réactions, cela pourrait induire une désactivation des catalyseurs. Deux cas se présentent :

- la dissociation du dioxyde de carbone est plus rapide que la dissociation du méthane :

En général, cette situation est en faveur de la réoxydation complète des espèces carbonées formées sur la surface catalytique. Par contre, dans certains cas, ce phénomène conduit à la désactivation des catalyseurs par réoxydation des sites actifs réduits (Annexe II-3, Annexe II-5).

L'oxygène formé durant cette réaction va rester adsorbé sur la surface catalytique et les sites initialement métalliques seront alors réoxydés et ne seront plus actifs dans la réaction de reformage à sec du méthane. Lorsque tous les sites métalliques sont réoxydés, nous parlons alors d'une désactivation par réoxydation. Le catalyseur peut être complètement régénéré par réduction à haute température.

Ce phénomène est parfois observé en reformage à sec mais surtout a lieu en présence de H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub>. Ces éléments ont un potentiel oxydant plus fort que le CO<sub>2</sub>.

- la dissociation du méthane est plus rapide que la dissociation du dioxyde de carbone

Dans ce cas, le carbone formé pendant la réaction de dissociation du méthane reste adsorbé à la surface du catalyseur. Ce composé peut être considéré comme intermédiaire réactionnel lorsqu'il est directement oxydé par l'oxygène formé par la dissociation du CO<sub>2</sub>. S'il n'est pas oxydé, il peut s'accumuler sur la surface catalytique, provoquer la désactivation progressive ou complète du catalyseur et endommager les solides de différentes façons.

En général, le CH<sub>4</sub> interagit avec les sites acides du catalyseur. Dans notre cas, le CH<sub>4</sub> s'adsorbe sur les sites métalliques de nickel et de cobalt. Par contre, le CO<sub>2</sub> ayant plus d'affinité pour les sites basiques s'adsorbe sur le magnésium. En effet, le magnésium est un métal connu pour ses propriétés basiques. Cet élément forme une base de Lewis forte et par suite va permettre une forte adsorption du CO<sub>2</sub> sur la surface catalytique. Un déficit en magnésium pourrait alors favoriser la dissociation du méthane sur les sites actifs acides par rapport à la dissociation du CO<sub>2</sub>. Ce déséquilibre pourrait provoquer la production de carbone par la réaction de craquage du méthane, non oxydé par le CO<sub>2</sub>. Dans notre cas, la conversion du méthane plus élevée que celle de CO<sub>2</sub> remarquée en présence des catalyseurs Mg<sub>2</sub> serait due à la plus grande quantité de sites métalliques Ni et Co sur lesquels le méthane s'adsorbe et se dissocie. En plus de l'activité, les tests de stabilité de 12 h ont également permis de suivre la

performance des catalyseurs en fonction du temps. L'effet de la phase active sur la stabilité des échantillons en reformage à sec du méthane est étudié.

### III.2.a.2 Effet sur la stabilité

La Figure I-3 ci-dessous représente la conversion de  $\text{CH}_4$  durant les tests de stabilité à 700, 750 et 800 °C en fonction du temps.

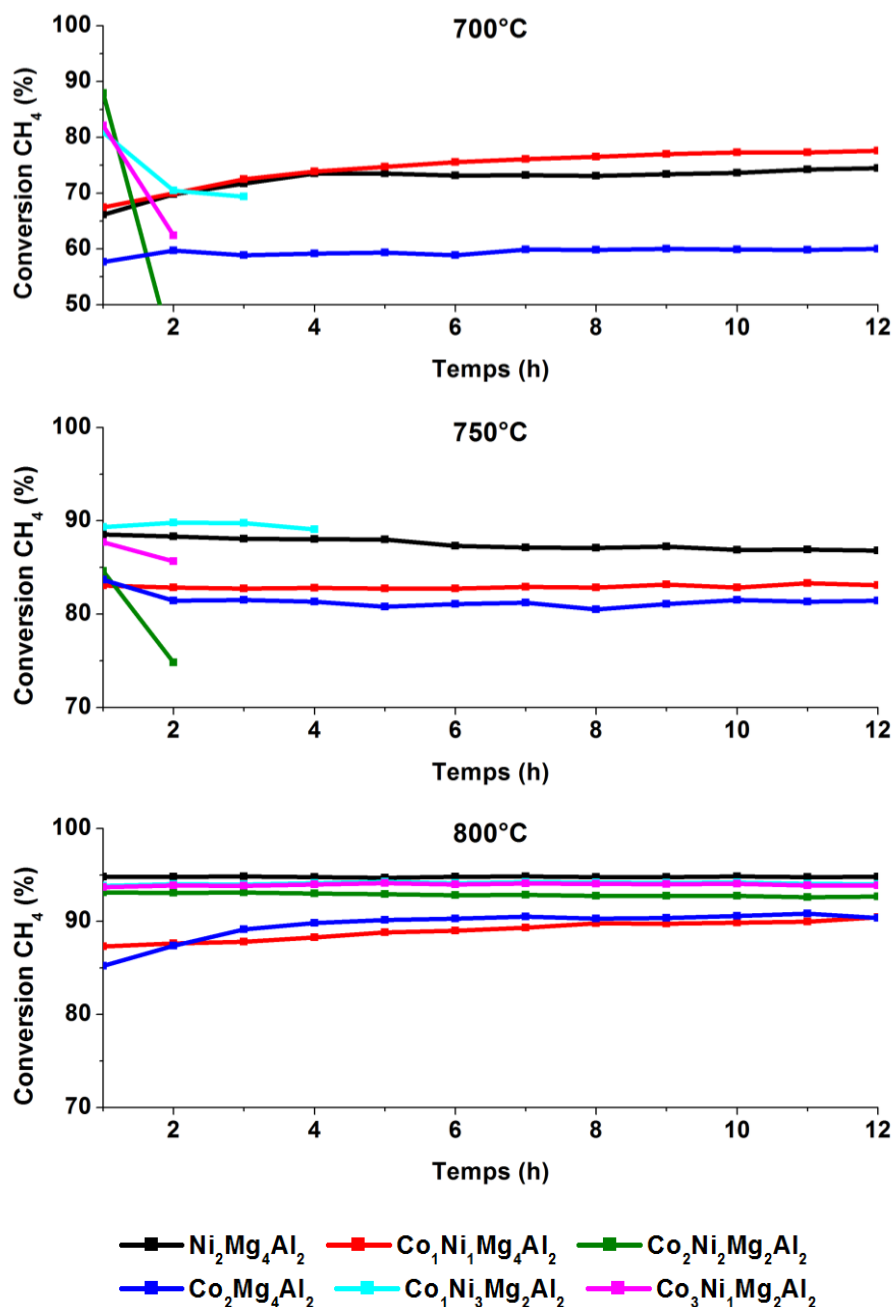


Figure I-3 : Conversion de  $\text{CH}_4$  en fonction du temps pendant 12 h de reformage à sec à 700, 750 et 800 °C

A 800 °C, tous les catalyseurs sont stables et aucune désactivation significative n'est observée. Des différences plus prononcées sont remarquées aux tests de stabilité à 700 et 750 °C. A ces températures, les catalyseurs à faible teneur en magnésium ( $\text{Mg}_2$ ) se sont désactivés après 5 h sous

flux. Les tests de stabilité de ces catalyseurs ont été arrêtés à cause du blocage du réacteur empêchant le débit de gaz de traverser le lit catalytique et entraînant une surpression à l'intérieur du réacteur. Les catalyseurs à forte teneur en magnésium ( $Mg_4$ ) sont restés actifs pendant 12 h avec une faible désactivation. Le frittage des catalyseurs et/ou le dépôt de carbone pourraient être à l'origine de cette désactivation. Ces paramètres seront étudiés et discutés ultérieurement (partie 2, III.2.b, p88). Le comportement différent des deux séries de catalyseurs semble être lié à la teneur en magnésium.

### III.2.a.3 Effet sur le bilan carbone et le rapport $H_2/CO$

Le rapport  $H_2/CO$  (Figure I-4) et le bilan carbone (Figure I-5) sont présentés afin d'évaluer l'effet de la phase active sur la sélectivité globale des catalyseurs en reformage à sec du méthane (Annexe II-5).

#### Rapport $H_2/CO$

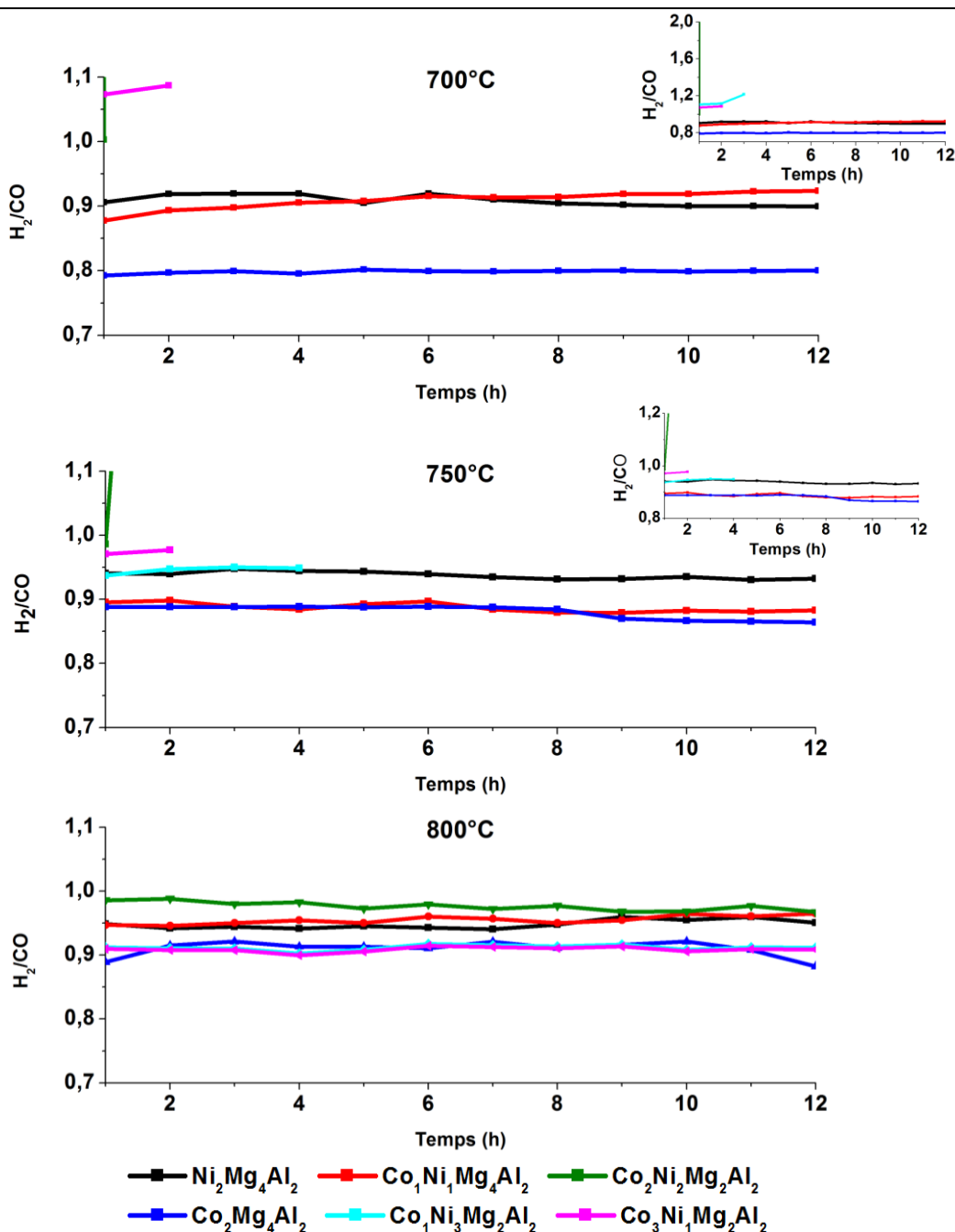
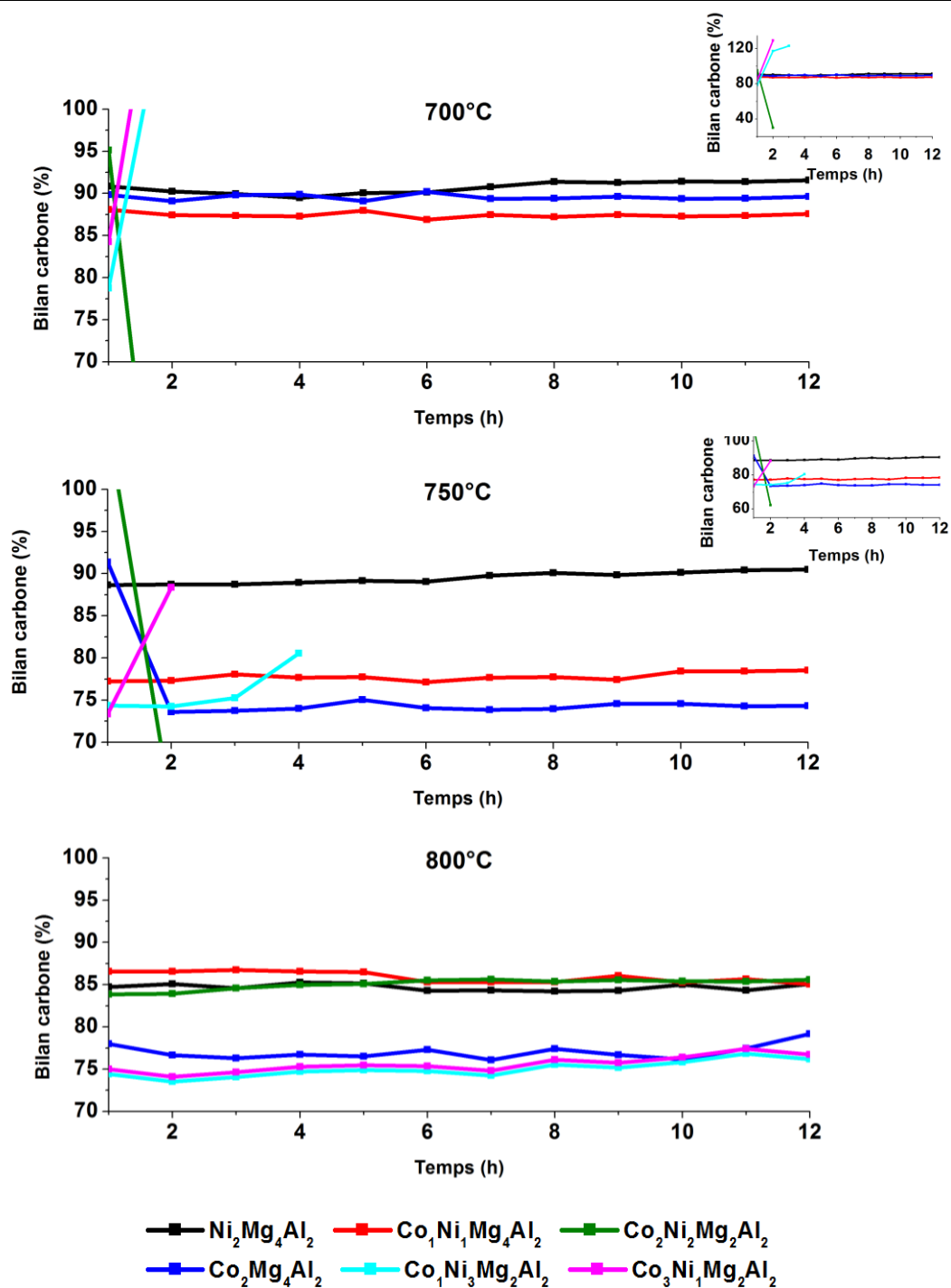


Figure I-4 : Rapport  $H_2/CO$  des catalyseurs  $Co_xNi_yMg_{(6-x-y)}Al_2$  à 700, 750 et 800 °C pendant 12 h de test

## Bilan carbone


 Figure I-5 : Bilan carbone des catalyseurs  $Co_xNi_yMg_{(6-x-y)}Al_2$  à 700, 750 et 800 °C pendant 12 h de test

A l'exception des catalyseurs qui se sont désactivés, tous les ratios  $H_2/CO$  ainsi que les bilans de carbone sont restés stables en fonction du temps. Par contre, les bilans de carbone inférieurs à 100% et le rapport  $H_2/CO$  différent de 1 montrent l'occurrence de réactions secondaires en présence de tous les catalyseurs.

A haute température, plusieurs réactions secondaires peuvent avoir lieu et entrer en compétition avec la réaction de reformage à sec du méthane et influencer le rapport H<sub>2</sub>/CO (Figure I-1). Ces réactions peuvent engendrer la formation de carbone entraînant la désactivation du catalyseur. L'occurrence de ces réactions dépend de plusieurs paramètres, notamment de la température et de la nature des matériaux utilisés.

A 700 et 750 °C, les catalyseurs à faible teneur en magnésium (Mg<sub>2</sub>) possèdent un rapport H<sub>2</sub>/CO supérieur à 1 (représentés dans le zoom arrière de la Figure I-4 à 700 et 750 °C). Cette valeur suggère l'occurrence de la réaction de Boudouard (équation II-6)<sup>a</sup> (consommation de CO) et/ou la réaction de craquage du méthane (équation II-5)<sup>b</sup> (production de H<sub>2</sub>) provoquant l'augmentation du H<sub>2</sub> et la diminution du CO. Ces deux réactions sont productrices de carbone et causent de la désactivation rapide des catalyseurs Mg<sub>2</sub>. Par contre, le rapport inférieur à 1, observé en présence des catalyseurs Mg<sub>4</sub>, sous-entend l'occurrence de la réaction inverse de gaz à l'eau (équation II-8)<sup>c</sup>, produisant du CO en excès par rapport au H<sub>2</sub> [74], [91].

Pour résumer, les résultats des tests de reformage à sec en isotherme à 700, 750 et 800 °C en présence des catalyseurs Co<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Mg<sub>(6-x-y)</sub>Al<sub>2</sub> montrent des différences au niveau de l'activité, la stabilité et la sélectivité des catalyseurs en fonction de la température et de la composition chimique des échantillons.

La performance des catalyseurs semble être une fonction de leur teneur en magnésium (ou en Ni/Co). Les catalyseurs Mg<sub>4</sub> riches en magnésium montrent une activité inférieure à celle des catalyseurs Mg<sub>2</sub> mais stable pendant les 12 h de test, surtout aux températures inférieures ou égales à 750 °C. A ces températures, les solides Mg<sub>2</sub> se désactivent après 5 h de test. A 800 °C tous les catalyseurs possèdent une activité élevée et constante pendant l'intégralité de l'expérience. La désactivation aux basses températures est reliée à l'occurrence de réactions secondaires comme la réaction de Boudouard ainsi que la réaction de craquage du méthane.

Afin de mieux comprendre les réactions et les interactions ayant lieu aux différentes températures, les échantillons récupérés après test sont analysés par des techniques de caractérisation physico-chimiques. Les résultats de ces analyses sont discutés par la suite.

---

<sup>a</sup> 2CO = C + CO<sub>2</sub>

<sup>b</sup> CH<sub>4</sub> = C + 2H<sub>2</sub>

<sup>c</sup> CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> = CO + H<sub>2</sub>O



### III.2.b Analyses physicochimiques des échantillons après test

Suite aux tests de stabilité à 700, 750 et 800 °C, les échantillons sont analysés par différentes techniques de caractérisation. Les résultats de ces analyses ont permis d'observer certaines modifications structurales qui ont eu lieu durant le test. Ces techniques ont également permis de quantifier et d'identifier le type de carbone déposé à la surface du catalyseur pendant les tests de stabilité. Ces résultats aident à mieux comprendre les mécanismes mis en jeu durant les tests en isotherme en présence des différents catalyseurs.

#### III.2.b.1 Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG/ATD)

Les échantillons après test sont analysés en ATG. Cette technique évalue la différence de masse entre l'échantillon et une référence inerte en fonction de la température. Elle est particulièrement intéressante pour la quantification du carbone formé durant les tests. Les résultats de l'ATG des tests de stabilité de 12 h à 700, 750 et 800 °C en présence de la série de catalyseurs étudiés sont présentés dans la Figure I-6.

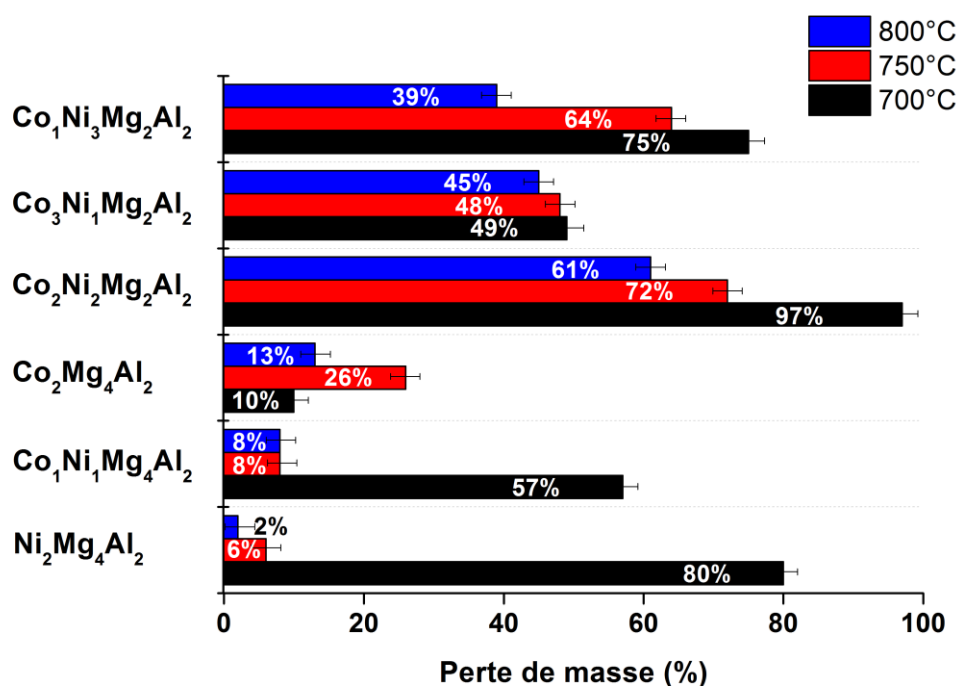


Figure I-6 : Perte de masse attribuée au carbone obtenue par ATG des catalyseurs après test de reformage à sec du méthane en isotherme à a) 700, b) 750 et c) 800 °C

La perte de masse observée par analyse thermique pour les échantillons à faible teneur en Mg ( $\text{Mg}_2$ ) récupérés après test à toutes les températures est supérieure à celle des catalyseurs à forte teneur en Mg ( $\text{Mg}_4$ ). Ces observations appuient les hypothèses déjà émises sur la désactivation par formation de carbone en présence de catalyseurs pauvres en magnésium.

De plus, les résultats de cette analyse montrent que la perte de masse relative au carbone diminue avec l'augmentation de la température (sauf pour le  $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  moins actif à 700 °C). Ces observations sont en accord avec des résultats déjà cités dans la littérature [21], [84]. En effet, comme il a été déjà mentionné, la réaction de reformage à sec du méthane est thermodynamiquement favorisée aux hautes températures par rapport aux réactions secondaires.

Il est intéressant de noter que même pendant le test à 800 °C et à conversion comparable (90 à 95%), une grande quantité de carbone est formée en présence des catalyseurs  $\text{Mg}_2$ . En effet, les catalyseurs  $\text{Mg}_4$  ont montré une perte de masse entre 2 et 14% alors que les catalyseurs  $\text{Mg}_2$  sont dans l'intervalle de 30 à 60%. Ces résultats renforcent l'hypothèse de désactivation des catalyseurs par dépôt de carbone.

Il faut noter qu'un gain de masse de 0 à 5% est observé entre 150 et 300 °C. Cette variation est associée à la réoxydation du nickel et du cobalt métallique en  $\text{NiO}$  et  $\text{CoO}$  [92], [93]. Ce phénomène compense légèrement celui de l'oxydation du carbone produit durant le test. Il n'y a pas moyen de quantifier le gain de masse provoqué par la réoxydation des métaux. Pour cela, les données présentées prennent en compte une erreur relative de 2,5% due au gain de masse.

La nature du carbone joue également un rôle dans la désactivation du catalyseur. Afin d'identifier le carbone formé, l'ATG est couplée à l'ATD des échantillons après test. Les pics observés sont corrélés à l'oxydation d'un type de carbone ayant lieu dans une marge de température spécifique. Les résultats ATD des tests de stabilité à 750 °C sont présentés dans la Figure I-7.

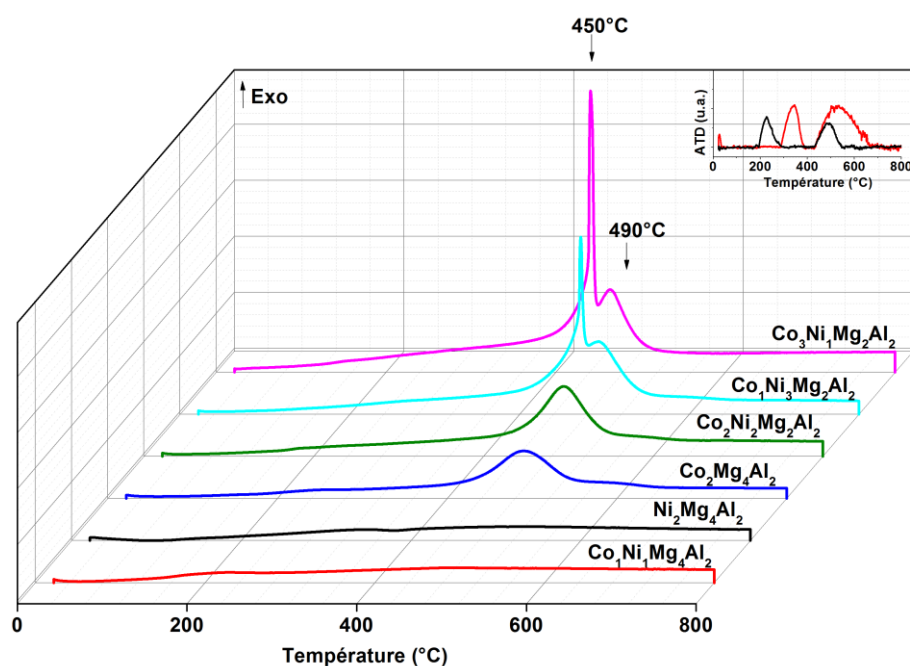


Figure I-7 : ATD des catalyseurs après test de reformage à sec du méthane en isotherme à 750 °C

Les résultats de l'analyse thermique différentielle des échantillons après test de stabilité montrent deux pics exothermiques vers 500 °C présents pour tous les catalyseurs : un pic principal vers 450 °C et un deuxième pic vers 490 °C. Cela montre qu'en général, deux types de carbone sont produits durant la réaction de reformage à sec aux températures étudiées. Cependant, les catalyseurs  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  montrent un pic d'oxydation à des températures inférieures à 400 °C (zoom Figure I-7).

Le carbone adsorbé ou  $\text{C}_\alpha$  s'oxyde en premier entre 200 et 300 °C suivi par le carbone amorphe ou  $\text{C}_\beta$  entre 300 et 400 °C. Ces deux types de carbone sont réactifs et rapidement éliminés durant la réaction de reformage à sec. S'ils ne sont pas éliminés rapidement, ils peuvent se transformer en carbone filamenteux ou graphitique, plus stable et plus difficilement éliminé. Ces types de carbone se forment et s'oxydent à des températures plus élevées. Le carbone filamenteux est oxydé entre 400 et 700 °C [14], [15], [23], [26], [31], [84], [94].

Dans notre cas, les catalyseurs  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  ont produit une petite quantité de carbone. Une partie de ce carbone s'oxyde facilement à température inférieure à 400 °C. En revanche, les pics observés entre 400 et 500 °C pour ces échantillons ainsi que le  $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$ ,  $\text{Co}_1\text{Ni}_3\text{Mg}_2\text{Al}_2$  et  $\text{Co}_3\text{Ni}_1\text{Mg}_2\text{Al}_2$  sont assimilés au carbone filamenteux [49], [95], [96]. Comme mentionné précédemment, ce type de carbone s'oxyde à plus haute température (entre 400 et 700 °C) et est connu pour causer la désactivation du catalyseur par éloignement des particules métalliques. Ceci peut justifier la désactivation complète des catalyseurs ayant formé ce type de carbone.

### **III.2.b.2 Microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse par énergie dispersive des rayons X (MEB-EDX)**

Pour confirmer la présence de filaments de carbone, une étude par microscopie à balayage est effectuée avant et après test de stabilité à 750 °C. Cette technique permet de visualiser l'aspect des échantillons en surface. Afin d'obtenir une quantification approximative des composés chimiques présents à la surface des échantillons, les analyses MEB sont couplées à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie. Les images des échantillons  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$  avant et après test de stabilité à 750 °C sont présentées dans les Figure I-8 et Figure I-9.

Les images avant test (Figure I-8 a et b) représentent la surface des échantillons calcinés à 800 °C. A cette température, la structure en feuillet des hydrotalcites est complètement dégradée. Des plaquettes désordonnées peuvent être remarquées en abondance dans ce cliché. De plus, l'analyse de la composition élémentaire de surface montre que tous les métaux utilisés pour la structure hydrotalcite semblent être bien dispersés (Annexe II-8). Une bonne dispersion diminue le risque d'agglomération de particules ou de frittage et améliore par la suite la résistance au dépôt de carbone [84], [92], [97].

a)  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$

b)  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$

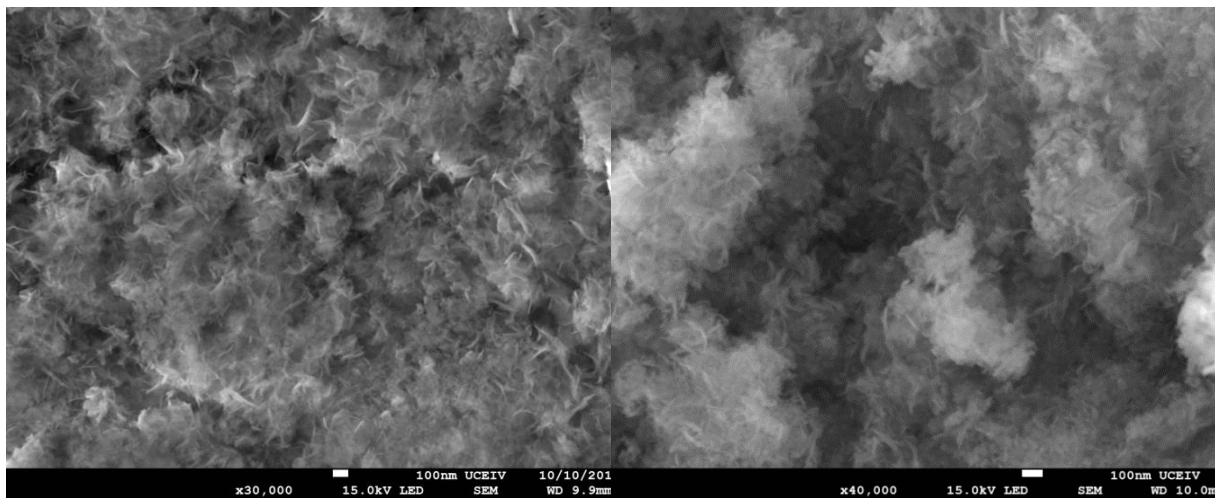


Figure I-8 : Images MEB du  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  (a) et  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$  (b) calcinés à 800 °C

En observant les échantillons après test (Figure I-9), les clichés de microscopie électronique à balayage montrent la présence de filaments de carbone sur la surface du catalyseur. Ces résultats confirment les données obtenues par ATD-ATG. Il est intéressant de noter une hétérogénéité au niveau de la surface du catalyseur  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  après test (Figure I-9 (a)). En effet, sur l'image a-1, très peu ou pas de carbone est détecté alors que sur l'image a-2 une très grande abondance de filaments de carbone peut être observée.

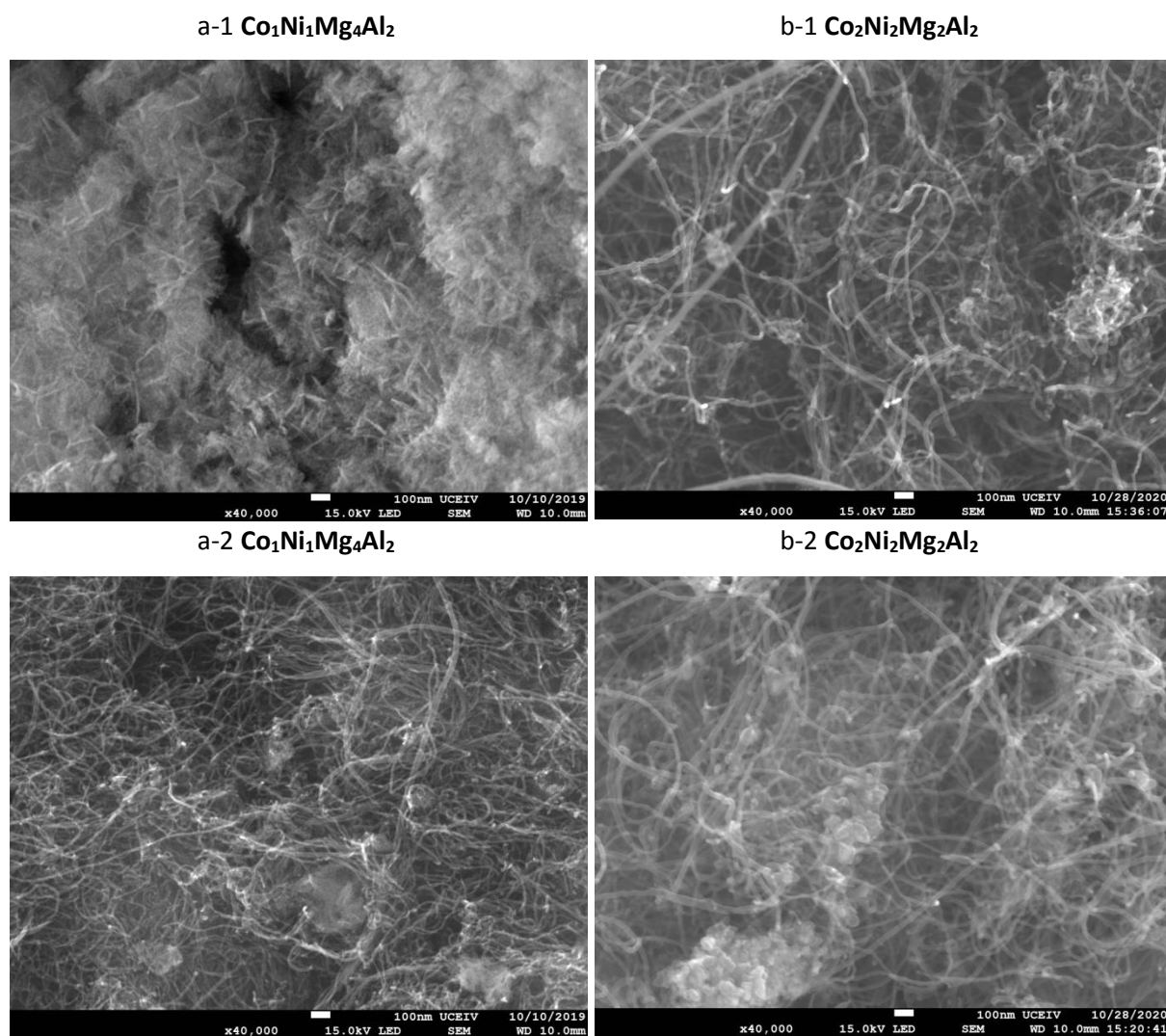
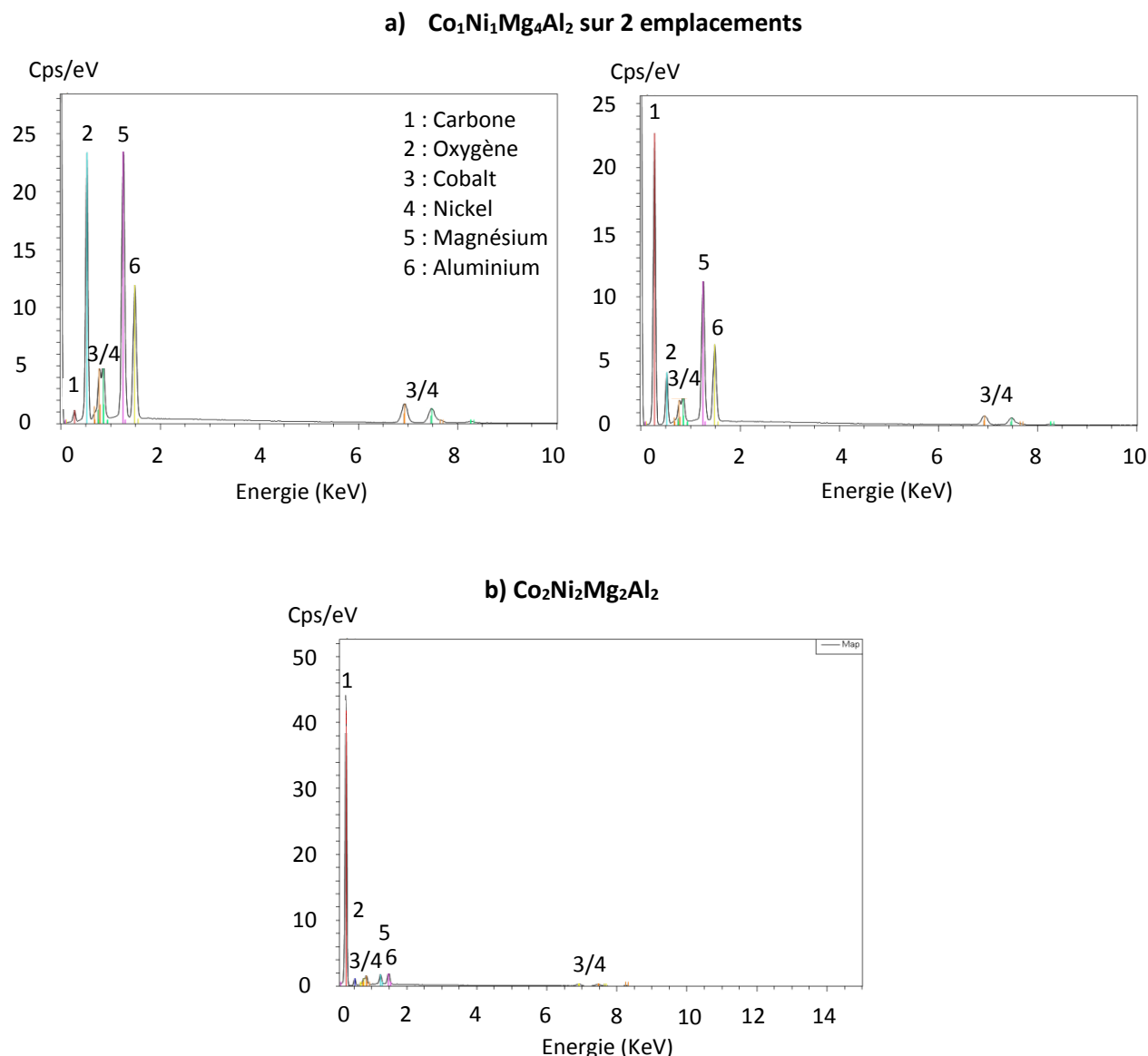


Figure I-9 : Images MEB des catalyseurs (a)  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et (b)  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$  après test de stabilité à 750 °C

Pour le catalyseur  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$ , il semblerait que la surface de l'échantillon est complètement recouverte de filaments de carbone (Figure I-9 b-1 et b-2). Nous remarquons clairement les filaments de carbone qui se sont formés durant le test de stabilité en présence de ce catalyseur.

La composition chimique en surface des échantillons est analysée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie. Les données obtenues sont représentées dans la Figure I-10.



**Figure I-10 : Composition chimique de la surface des échantillons a)  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et b)  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$  après test de stabilité à 750 °C déterminée par EDX**

Nous remarquons deux pics dus au carbone, d'intensités très différentes et à deux emplacements différents au niveau de la surface du  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  (Figure I-10, a). Ceci confirme l'hétérogénéité du carbone en surface observée en MEB. Pour le catalyseur  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$  la composition chimique de la surface est plus ou moins homogène (Figure I-10, b). Sur plusieurs emplacements, nous signalons un grand pic de carbone associé aux filaments observés en microscopie.

Suite à l'observation MEB et aux analyses thermiques, la présence de carbone filamenteux a pu être identifiée. Cela pourrait confirmer que la désactivation des catalyseurs serait due au dépôt de carbone.

En plus de ce phénomène, le frittage des particules pourrait jouer un rôle dans la désactivation des catalyseurs. En effet, le dépôt de carbone de façon non homogène observé sur la surface du  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  en MEB suggère que certains sites favorisent l'accumulation de carbone. Ce résultat pourrait être relié à l'agglomération de plusieurs particules provoquant l'augmentation de la taille et la diminution de la surface spécifique.

### III.2.b.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Pour déterminer le degré de frittage ainsi que son impact sur la désactivation des catalyseurs, nous avons calculé par DRX la taille des cristallites impliqués dans la réaction (Annexe II-6).

Ainsi, la taille des particules métalliques réduites (Ni, Co) avant et après test est évaluée. Une étude DRX sur les échantillons après réduction et après test de stabilité à 750 °C est menée (Annexe II-9). Les raies des phases métalliques apparaissent à  $2\theta = 44^\circ$  et  $52^\circ$ . Puisque la raie à  $44^\circ$  (Ni cubique et Co cubique) n'est pas bien définie (chevauchement avec la raie à  $2\theta = 43^\circ$  attribuée aux oxydes), nous avons calculé la taille des cristallites à partir de la raie à  $52^\circ$  (Ni cubique et Co cubique). Après réduction, les catalyseurs,  $\text{Co}_3\text{Ni}_1\text{Mg}_2\text{Al}_2$  et  $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  ne présentent pas clairement la phase réduite (Ni et Co cubiques à  $44$  et  $52^\circ$ ). Il se peut qu'ils se soient rapidement réoxydés après contact avec l'air extérieur entre l'étape de réduction et l'étape d'analyse. Les résultats DRX de ces deux catalyseurs ne seront donc pas exploités. Par contre, les catalyseurs  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$  et  $\text{Co}_1\text{Ni}_3\text{Mg}_2\text{Al}_2$  présentent une phase réduite. Nous avons pu calculer la taille des cristallites de ces catalyseurs et montrer sa variation durant le test. Ces résultats sont présentés dans la Figure I-11.

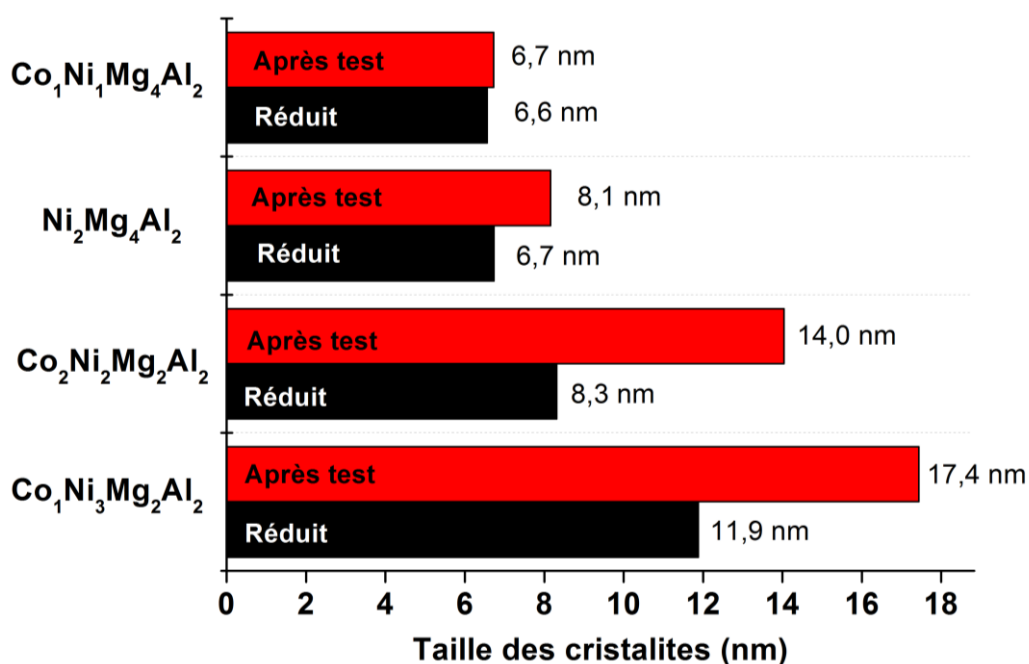


Figure I-11 : Taille des cristallites Ni et Co (nm) des solides  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$  et  $\text{Co}_1\text{Ni}_3\text{Mg}_2\text{Al}_2$  après réduction et après test de stabilité à 750 °C

Nous remarquons premièrement que la taille des cristallites des catalyseurs  $Mg_2$  ( $Co_2Ni_2Mg_2Al_2 = 8,3$  nm et  $Co_1Ni_3Mg_2Al_2 = 11,9$  nm) est supérieure à celle des catalyseurs  $Mg_4$  ( $Co_1Ni_1Mg_4Al_2 = 6,6$  nm et  $Ni_2Mg_4Al_2 = 6,7$  nm). Une taille de particules plus grande favorise le frittage et le dépôt de carbone, notamment le carbone filamenteux [98]. Deuxièmement, les données obtenues mettent en évidence une augmentation inégale entre la taille des cristallites des matériaux après test en fonction de la teneur en magnésium. En effet, la différence de taille au niveau des échantillons à faible teneur en Mg est supérieure à celle des échantillons à forte teneur en Mg. Ces résultats montrent que la quantité de magnésium pourrait également influencer la résistance du catalyseur au frittage. En effet, le magnésium présente l'avantage de procurer une bonne dispersion des espèces métalliques, favorisant la formation de particules de plus petites tailles. Ces particules seront alors moins susceptibles au frittage que les espèces de plus grosses tailles. Le fait d'avoir initialement des particules de grosse taille ou de produire des particules de grosse taille durant le test aura éventuellement la même conséquence : ce phénomène affaiblit l'interaction entre les différents métaux et va par la suite favoriser la formation d'un dépôt de carbone sur la surface du catalyseur.

Zanganeh et al. [99] ont suivi l'activité de catalyseurs à base de nickel et magnésium dans la réaction de reformage à sec. Ils ont également remarqué l'avantage du magnésium qui permet de mieux disperser les particules métalliques et de former des solutions solides capables de fortifier les interactions entre le  $CO_2$  et les sites basiques du magnésium et ainsi diminuer la formation de dépôt de carbone [99]. En dispersant les particules métalliques, le magnésium favorise la réduction de la taille de ces particules. Cela va réduire la structuration de particules de plus grande taille par agglomération. Une autre étude a permis de comparer l'activité et la stabilité des catalyseurs en reformage à sec en fonction de leur teneur en Ni et Mg. L'ajout de Mg a amélioré la résistance à la formation d'un dépôt carboné en diminuant la taille et en augmentant la dispersion des particules de nickel [100].



### III.3 Conclusion partielle

En conclusion, des tests de stabilité en reformage à sec en absence d'impuretés sont effectués pour les catalyseurs de la série  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_{(6-x-y)}\text{Al}_2$  à 700, 750 et 800 °C. Les résultats ont montré une disparité au niveau de l'activité et de la stabilité des catalyseurs en fonction de leur contenu en magnésium. Aux températures inférieures ou égales à 750 °C, les catalyseurs à faible teneur en Mg se sont désactivés au bout de 5 h, contrairement aux catalyseurs à forte teneur en Mg qui sont restés stables. La caractérisation des échantillons après test a permis de relier la désactivation des catalyseurs  $\text{Mg}_2$  à l'accumulation du carbone à la surface du catalyseur.

Les techniques d'analyse thermique et la MEB ont permis d'identifier et de quantifier le carbone formé pendant les tests de reformage de 12 h. Les résultats montrent que plus de carbone est produit à des températures inférieures à 750 °C. Ce phénomène est causé par l'occurrence du craquage du méthane. A 800 °C, la réaction de reformage à sec est favorisée par rapport au craquage. Ceci s'est traduit par une plus haute conversion de méthane et de dioxyde de carbone ainsi qu'une réduction de la quantité de carbone formé. Les analyses des catalyseurs  $\text{Mg}_2$  indiquent une très grande quantité de carbone formée pendant les tests à 700 et 750 °C, ce qui a conduit à la désactivation totale du catalyseur ainsi qu'au « plugging » du réacteur.

En ATD, les pics exothermiques représentatifs du carbone filamenteux sont observés. Ce résultat est confirmé en microscopie où nous avons distingué les filaments de carbone produits durant le test de stabilité. Cependant, l'hétérogénéité de la surface des échantillons fait penser à une prédisposition de certains sites à l'accumulation de carbone. En effet, le dépôt de carbone est favorisé au niveau de particules de plus grande taille. L'agglomération des particules peut causer l'augmentation de la taille ainsi que la diminution de la surface spécifique. Afin de vérifier ces hypothèses, les échantillons sont analysés en DRX afin de déterminer la taille des cristallites. L'occurrence du frittage est validée par l'augmentation des tailles des phases réduites durant le test de stabilité à 750 °C. Ceci est d'autant plus marqué chez les catalyseurs pauvres en magnésium.

La suite de notre étude sera menée à une température de 750 °C car elle permet de distinguer les catalyseurs les plus efficaces de ceux qui se désactivent. Elle représente un compromis entre la diminution de la température pour des fins industrielles ainsi que son augmentation afin de favoriser la réaction de reformage et d'augmenter le rendement en gaz de synthèse. Nous allons par la suite présenter les résultats du DRM en présence d'impuretés.

## IV. Reformage à sec : étude sur mélange complexe

Au cours de ce travail, nous envisageons la valorisation du biogaz provenant d'un centre d'enfouissement en gaz de synthèse. L'objectif est donc d'étudier la faisabilité de la réaction de reformage à sec du biogaz en présence de catalyseurs synthétisés au laboratoire. Avant traitement dans l'unité de valorisation, le biogaz contient plusieurs molécules considérées comme impuretés envers la réaction de reformage à sec. La présence de ces composés pourrait influencer la performance des catalyseurs. Notre étude porte sur la détermination des difficultés qui pourraient être rencontrées lors de la valorisation de ce biogaz par la réaction de DRM.

Les analyses sur le biogaz provenant d'Opale Environnement (Partie 1-V, en page 39) ont permis d'identifier et de quantifier les composés minoritaires qui le forment. En plus des 33% de  $\text{CH}_4$  et des 27% de  $\text{CO}_2$ , nous retrouvons dans le biogaz de l'oxygène et de l'eau. Ces molécules sont formées durant la décomposition de composés riches en oxygène. Ils représentent respectivement 4,5 et 1,5% du biogaz provenant du centre d'enfouissement. Ces valeurs sont différentes de celles retrouvées dans un centre de biométhanisation. Ceci est dû à la grande variété de produits oxygénés déposés dans les casiers. De plus, le procédé de méthanisation mène à la formation de composés de la famille des BTEX, alcanes, terpènes et de composés soufrés comme le  $\text{H}_2\text{S}$ .

La molécule de  $\text{H}_2\text{S}$ , produite par les bactéries sulfatoréductrices, est reconnue dans la littérature comme provoquant l'empoisonnement spontané des catalyseurs même à de très basses concentrations. Les catalyseurs contenant du nickel sont très sensibles à la présence de cette molécule et risquent de se désactiver rapidement, même à basse concentration de  $\text{H}_2\text{S}$ . Afin d'éviter l'empoisonnement par  $\text{H}_2\text{S}$ , il sera nécessaire d'éliminer cette molécule du biogaz avant de le mettre en contact avec les catalyseurs. Pour cela, un biofiltre fongique est développé dans le but d'éliminer le  $\text{H}_2\text{S}$  présent dans le biogaz. Cette étude sera développée dans la troisième partie du manuscrit.

Dans cette partie, l'efficacité des catalyseurs est évaluée tout d'abord en présence d' $\text{O}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$ . L'effet de ces molécules déjà étudiées dans la littérature est plus ou moins établi en fonction de la phase active et de la température de réaction. De plus, l'effet du toluène (molécule modèle des aromatiques) et du limonène (molécule modèle des terpènes) est étudié. Ensuite, une étude est effectuée sur un mélange d'impuretés afin de se rapprocher de la composition du biogaz réel tout en restant dans les conditions de laboratoire. Finalement, la réaction de reformage à sec du biogaz réel à différentes étapes de l'unité de purification est étudiée. Des tests en montée de température ou en isotherme à 750 °C sont menés en présence des catalyseurs  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_{(6-x-y)}\text{Al}_2$  sélectionnés à partir des expériences précédentes, notamment le  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$ , le  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ , le  $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et le  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$ .

## IV.1 Tests sur impuretés individuelles

En premier lieu, le reformage à sec du méthane est étudié en présence de différentes concentrations de  $H_2O$ , d' $O_2$ , de toluène et de limonène.

### IV.1.a Etude sur le reformage à sec du méthane en présence de $H_2O$

L'eau fait partie des composés majoritaires détectés dans le biogaz. Sa concentration diffère en fonction de la nature des déchets, du type de digesteur et du procédé de méthanisation adopté. En effet, le centre d'enfouissement duquel provient le biogaz analysé contient 1,5% d'eau, alors que le biogaz du centre de biométhanisation analysé précédemment en contient 5% [71]. Dans la suite de l'étude, l'eau est considérée comme impureté et son impact sur les performances des catalyseurs est évalué. Des tests en montée de température et en isotherme à 750 °C sont effectués en présence de 2 et 5% d'eau sous forme de gaz ajoutés dans le mélange par le biais d'un saturateur. Le ratio  $H_2O/CO_2$  utilisé est de 1/10 et 1/4.

Les résultats des tests de reformage à sec en montée de température entre 500 et 800 °C du catalyseur  $Co_1Ni_1Mg_4Al_2$  sont présentés sur la Figure I-12. Le suffixe « xx » ajouté au nom des catalyseurs représente le test sans impuretés. Pour différencier les impuretés et leurs concentrations, nous avons ajouté leurs formules chimiques ainsi que leurs pourcentages dans les milieux réactionnels.

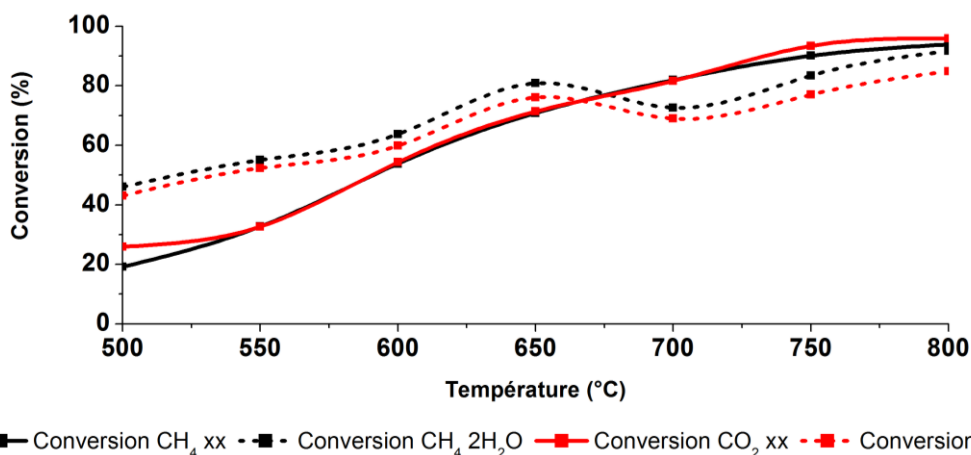


Figure I-12 : Conversion de  $CH_4$  et de  $CO_2$  du catalyseur  $Co_1Ni_1Mg_4Al_2$  en présence et en absence de 2%  $H_2O$  en montée de température

Les courbes présentées montrent que pour le catalyseur  $Co_1Ni_1Mg_4Al_2$ , la conversion de méthane et de  $CO_2$  augmente après l'introduction de 2% de  $H_2O$  dans le mélange réactionnel à des températures inférieures à 650 °C. Au-delà de cette température, les conversions sont inférieures à celles obtenues en reformage à sec seul. Ceci pourrait être le résultat de la favorisation de la réaction de reformage à sec aux températures supérieures à 650 °C.

Plusieurs réactions ont lieu aux différentes températures utilisées dans ce test. Il est donc important de s'intéresser au rapport H<sub>2</sub>/CO afin de déterminer les mécanismes ayant lieu au cours de la montée de température (Figure I-13).

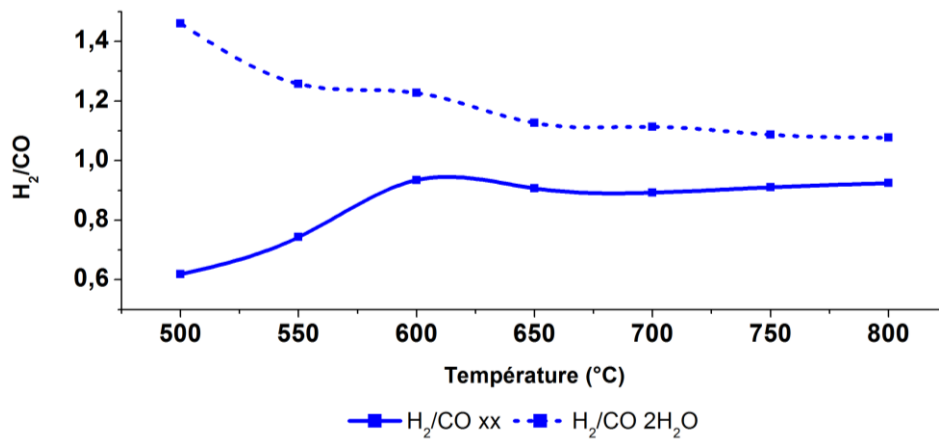
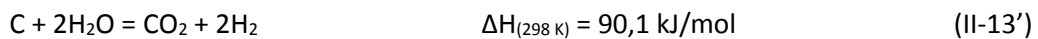


Figure I-13 : Rapport H<sub>2</sub>/CO du catalyseur Co<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> en présence et en absence de 2% H<sub>2</sub>O en montée de température

En général, le rapport H<sub>2</sub>/CO semble être supérieur à 1 en présence de H<sub>2</sub>O, et inférieur à 1 en son absence. Ce rapport se stabilise aux alentours de 1 aux températures supérieures 600 °C (< 1 sans H<sub>2</sub>O et > 1 avec H<sub>2</sub>O). Les réactions de reformage à sec et de vaporeformage (équation II-2) sont endothermiques et sont favorisées à des températures supérieures à 620 °C. De plus, la réaction de vaporeformage produit un syngaz ayant un rapport H<sub>2</sub>/CO = 3. L'occurrence de cette réaction dans les tests en présence d'eau explique le rapport H<sub>2</sub>/CO légèrement supérieur à 1. Ces valeurs pourraient également être dues à l'occurrence de la réaction de gazéification du carbone favorisée en présence d'eau [101]:



Cette réaction ayant lieu entre l'eau et le carbone en surface pourrait expliquer le rapport H<sub>2</sub>/CO > 1 car elle produit de l'hydrogène. Elle produit également du CO<sub>2</sub>, ce qui pourrait expliquer la conversion de CO<sub>2</sub> réduite en présence de H<sub>2</sub>O. Cette réaction est thermodynamiquement possible à partir de 670 °C.

En plus des tests de reformage à sec en montée de température, des tests de stabilité à 750 °C sont effectués en présence de 2 et 5% de H<sub>2</sub>O. Seuls les résultats des catalyseurs Co<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> et Co<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> sont présentés (Figure I-14).

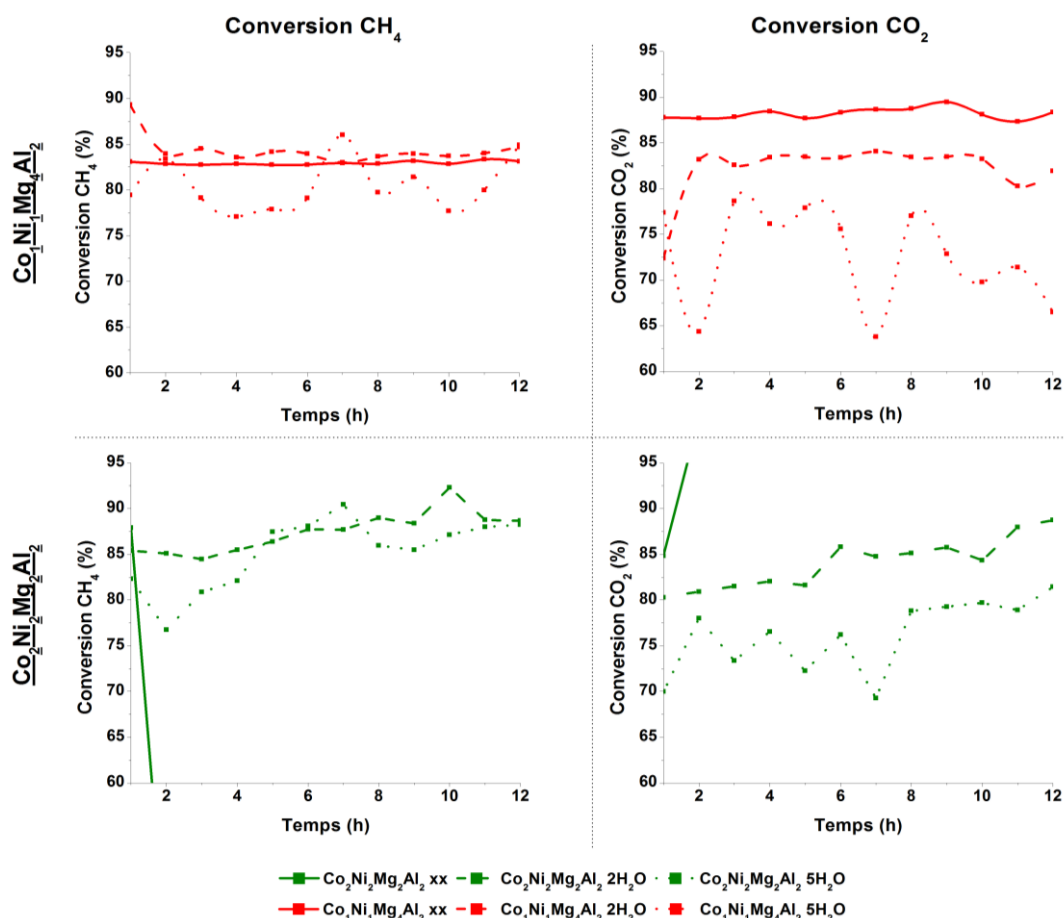


Figure I-14 : Conversion de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> en absence et en présence d'eau à 750 °C pour les catalyseurs Co<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> et Co<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>

En suivant la conversion des réactifs en fonction du temps, nous remarquons que les catalyseurs ne se sont pas désactivés en présence d'eau. En effet, le Co<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> qui s'est désactivé au bout de 3 h en absence d'eau, a gardé en sa présence une activité relativement constante pendant la durée du test de stabilité (Figure I-14). Cela montre l'effet bénéfique de l'eau sur le comportement du catalyseur. Par ailleurs, une baisse de conversion de CO<sub>2</sub> peut être remarquée avec l'augmentation de la teneur d'eau dans le mélange réactionnel.

Puisque cette baisse au niveau de la conversion de CO<sub>2</sub> n'est pas accompagnée par une baisse de conversion du méthane, on suppose que c'est toujours la même quantité de méthane qui réagit avec le CO<sub>2</sub> tout seul ou avec le CO<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub>O.

Dans ce cas, le rapport H<sub>2</sub>/CO devrait augmenter puisque la réaction de vaporeformage produit plus d'hydrogène que la réaction de reformage à sec. Les résultats présentés dans la Figure I-15 montrent que le rapport H<sub>2</sub>/CO a bien augmenté jusqu'à atteindre des valeurs plus proches ou même supérieures

à 1 suite à l'introduction de l'eau dans le mélange réactionnel. Ces résultats retrouvent les tendances observées durant le test en montée de température. Aux températures supérieures à 650 °C, le rapport  $H_2/CO$  se stabilise aux alentours de 1. Il est également important de mentionner que le bilan carbone est plus proche de 100% en présence de  $H_2O$  (non représenté).

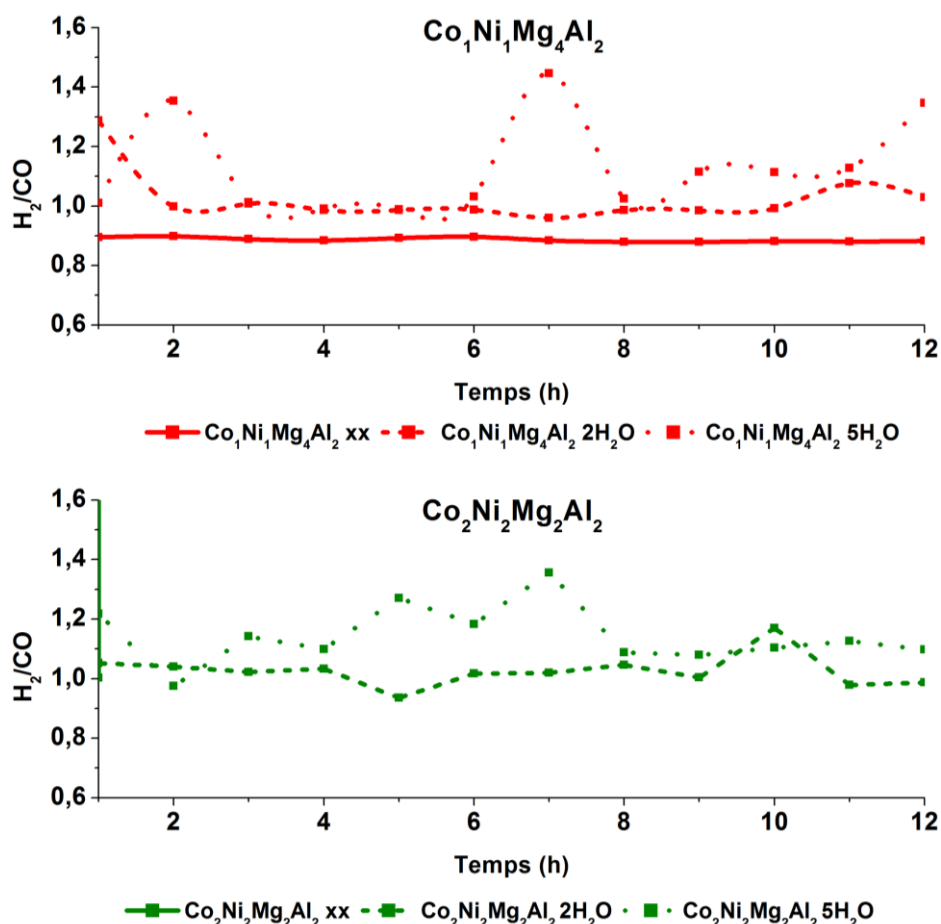


Figure I-15 : Rapport  $H_2/CO$  en fonction du temps en absence et en présence d'eau à 750 °C pour les catalyseurs  $Co_1Ni_1Mg_4Al_2$  et  $Co_2Ni_2Mg_2Al_2$

La conversion de  $CO_2$  des catalyseurs  $Co_1Ni_1Mg_4Al_2$  et  $Co_2Ni_2Mg_2Al_2$  observée en Figure I-14 prend en compte la totalité du  $CO_2$  détecté dans le mélange gazeux en sortie. Le  $CO_2$  détecté pourrait soit provenir des réactifs non convertis, soit du  $CO_2$  produit par la réaction du gaz à l'eau (équation II-12)<sup>a</sup> qui a lieu entre le  $H_2O$  et le  $CO$ . Cette réaction engendre la consommation du  $CO$ , ainsi que la production de  $CO_2$ . Ces résultats se traduisent par une augmentation du rapport  $H_2/CO$ , et une diminution de la conversion de  $CO_2$ .

Il est intéressant de noter certaines variations au niveau de la conversion de  $CH_4$ , de  $CO_2$  et du rapport  $H_2/CO$  en fonction du temps. Ces variations ne sont pas remarquées en reformage à sec seul mais elles

<sup>a</sup>  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$

augmentent avec la teneur en eau dans le mélange réactionnel. Ces fluctuations sont également observées sur les tests de vaporeformage en isotherme à 650 °C en présence de la même série de matériaux. Ce phénomène pourrait être dû à l'équilibre entre la réaction de DRM (équation II-1)<sup>a</sup> ou de SRM (équation II-2)<sup>b</sup> et la réaction du gaz à l'eau (équation II-12). En effet, lorsque la conversion du méthane augmente et celle du CO<sub>2</sub> diminue, ceci signifie que la réaction inverse du gaz à l'eau (équation II-8)<sup>c</sup> a pris le dessus par rapport à la réaction de reformage. La prédominance de cette réaction est confirmée par le rapport H<sub>2</sub>/CO supérieur à 1. Par exemple, nous remarquons dans le cas du Co<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> qu'en présence de 5% d'eau, la conversion de CH<sub>4</sub> augmente de 2 et 5% après 2 et 7 h de stabilité, alors que la conversion de CO<sub>2</sub> diminue de 10 et 12%. Les fluctuations remarquées au niveau de la composition du gaz pourraient donc être reliées à la prédominance périodique d'une ou de plusieurs réactions mentionnées précédemment.

Les échantillons récupérés après 12 h de test sont analysés par des techniques de caractérisation physico-chimiques. Les résultats des analyses ATD-ATG montrent une diminution de la quantité de carbone formé durant le test (Figure I-16).

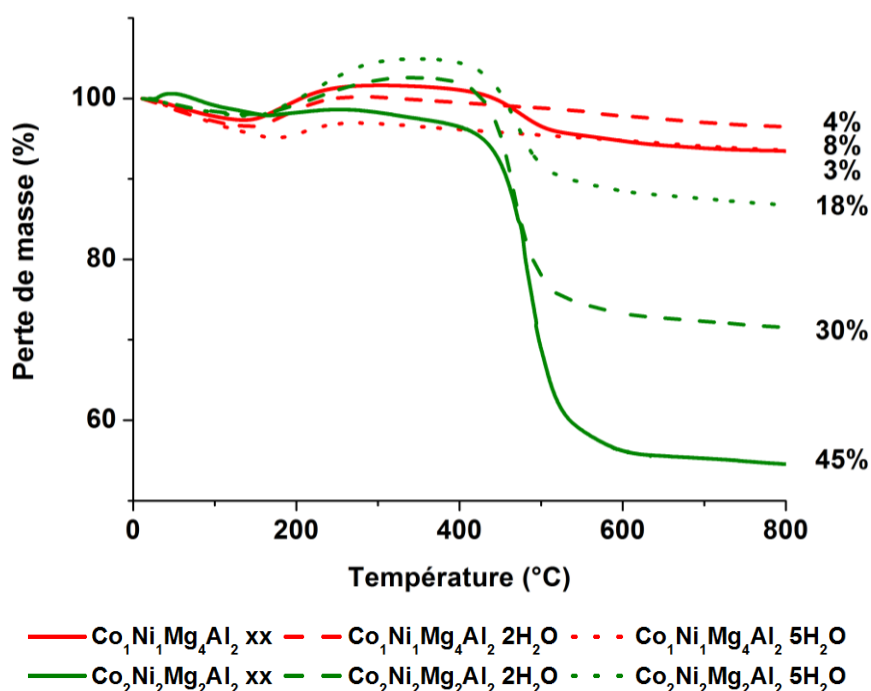


Figure I-16 : Perte de masse des échantillons Co<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> et Co<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> après 12 h de stabilité à 750 °C en absence et en présence d'eau

Premièrement, nous remarquons une perte de masse entre 0 et 150 °C reliée à l'évaporation de l'eau. Entre 150 et 300 °C, un gain de masse associé à la réoxydation des sites métalliques est observé. Aux

<sup>a</sup> CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> = 2H<sub>2</sub> + 2CO

<sup>b</sup> CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O = CO + 3H<sub>2</sub>

<sup>c</sup> CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> = CO + H<sub>2</sub>O

températures supérieures à 300 °C, les pertes de masse observées sont reliées à l'oxydation du carbone produit durant le test de stabilité. L'eau semble avoir un effet positif sur l'efficacité du catalyseur en diminuant la quantité de carbone formée sous flux réactionnel. La présence d'eau pourrait donc améliorer la sélectivité du catalyseur à l'hydrogène et au monoxyde de carbone. La réaction de reformage à sec ou de vaporeformage serait donc favorisée par rapport à la réaction de craquage du méthane (équation II-5)<sup>a</sup> et la réaction de Boudouard<sup>b</sup>. Ceci est confirmé par un rapport H<sub>2</sub>/CO égal ou légèrement supérieur à 1 pour les deux catalyseurs en présence d'eau.

De plus, les réactions de gazéification du carbone (équation II-13<sup>c</sup> et II-13'<sup>d</sup>) peuvent également avoir lieu dans ces conditions. Ces réactions secondaires sont thermodynamiquement favorisées à des températures supérieures à 670 °C. Le carbone formé est donc réoxydé par une molécule d'eau. Ceci justifie le dépôt sur la surface catalytique d'une quantité plus faible de carbone. L'occurrence de cette réaction pourrait expliquer la résistance du Co<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> à la désactivation durant 12 h de test en présence d'eau.

Une étude effectuée sur le reformage à sec seul ou en présence d'eau (reformage combiné) montre que la formation de carbone est atténuée en présence d'eau. Une faible désactivation est observée en présence d'eau par rapport au test en DRM tout seul qui se désactive complètement [102]. Une deuxième étude effectuée sur le reformage combiné en présence des catalyseurs à base de cobalt montre des résultats similaires. Dans ce cas, la présence d'eau dans le mélange réactionnel améliore le rendement en hydrogène et réprime la formation de carbone [103]. De plus, une étude effectuée sur des catalyseurs également à base de cobalt montre qu'en plus d'augmenter la résistance au dépôt de carbone, la présence d'eau a provoqué la diminution de la température à laquelle le CH<sub>4</sub> et le CO<sub>2</sub> sont totalement convertis. Ce résultat n'est pas en accord avec ce que nous avons observé puisqu'en présence d'eau, la conversion du CO<sub>2</sub> a diminué pour les deux catalyseurs étudiés. L'eau possède un pouvoir oxydant supérieur à celui du CO<sub>2</sub>. Cette propriété facilite l'interaction avec l'eau du CH<sub>4</sub> et du carbone. L'eau pourrait alors réagir plus facilement que le CO<sub>2</sub> avec le CH<sub>4</sub>, et diminuer la conversion de CO<sub>2</sub>, ainsi qu'avec le carbone déposé à la surface du catalyseur.

En conclusion, des tests en isotherme à 750 °C et en montée de température sont effectués sur la série de catalyseurs Co<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Mg<sub>(6-x-y)</sub>Al<sub>2</sub> à deux concentrations différentes en respectant les teneurs en eau du biogaz réel. Les résultats des conversions des réactifs, du rapport H<sub>2</sub>/CO et du dépôt de carbone ont permis de montrer l'effet de l'eau sur l'activité et la stabilité des catalyseurs Co<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> et

---

<sup>a</sup> CH<sub>4</sub> = C + 2H<sub>2</sub>

<sup>b</sup> 2CO = C + CO<sub>2</sub>

<sup>c</sup> H<sub>2</sub>O + C = CO + H<sub>2</sub>

<sup>d</sup> 2H<sub>2</sub>O + C = CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>



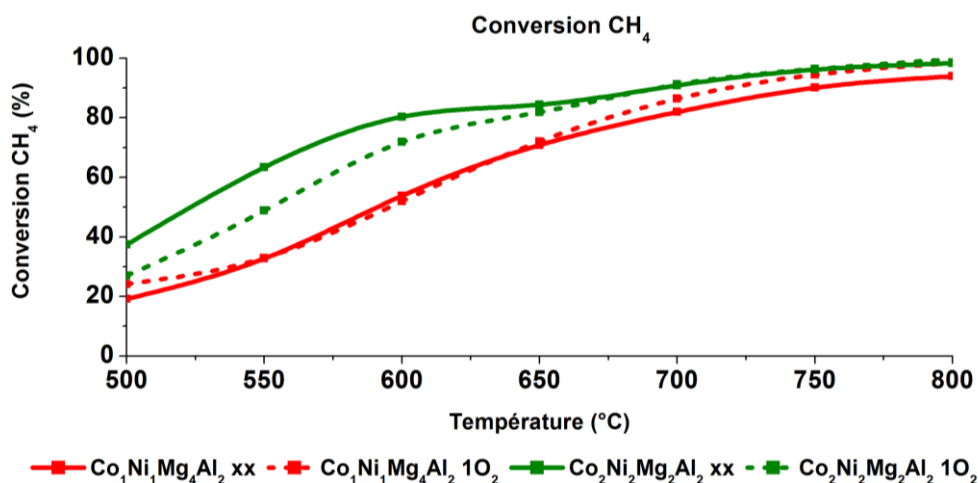
$\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$ . Le catalyseur  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$  qui s'était désactivé durant les tests de stabilité sans impuretés à cause du dépôt excessif de carbone est resté relativement stable suite à l'ajout d'une faible quantité d'eau. Les résultats ATD-ATG confirment que l'eau réduit la formation de carbone. Ce phénomène pourrait être dû à la réaction de gazéification du carbone, favorisée en présence d'eau à des températures supérieures à 670 °C (équations II-13 et II-13'). Cette réaction provoque l'oxydation du carbone adsorbé et évite ainsi la formation de filaments qui entraîne l'obstruction du réacteur. Nous allons par la suite étudier l'effet de l'oxygène, également un oxydant, sur la performance des catalyseurs en reformage à sec.

#### IV.1.b Etude sur le reformage à sec du méthane en présence d'O<sub>2</sub>

En général, l'oxygène est retrouvé dans les biogaz à des concentrations inférieures à 5%. Le biogaz provenant du centre d'enfouissement contient 4,5% d'oxygène alors que celui provenant du centre de méthanisation en contient 1%.

Pour notre étude sur l'effet de l'oxygène, nous avons respecté la concentration d'O<sub>2</sub> retrouvée dans le biogaz afin de reproduire les conditions réelles. Des tests de reformage à sec sont effectués en montée de température et en isotherme à 750 °C en présence de 1% d'O<sub>2</sub> pour les catalyseurs  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et le  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$ .

Premièrement, les conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> sont comparées pour le  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et le  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$  en absence et en présence d'oxygène (Figure I-17).



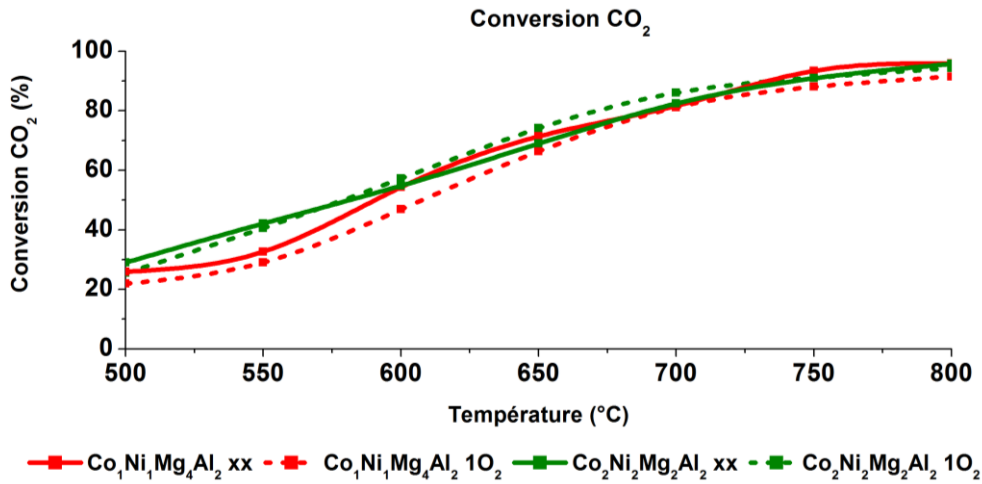


Figure I-17 : Conversion de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> des catalyseurs Co<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> et Co<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> en présence et en absence de 1% O<sub>2</sub> en montée de température

Les courbes de conversion montrent la même tendance pour tous les tests catalytiques. A des températures inférieures à 600 °C, la conversion de CO<sub>2</sub> en présence d'oxygène est inférieure à celle en son absence. Cela montre que moins de CH<sub>4</sub> est en train de réagir avec le CO<sub>2</sub> car il réagit en partie avec l'oxygène à travers la réaction d'oxydation partielle (équation II-3)<sup>a</sup>.

En plus de cela, nous remarquons une différence au niveau du rapport H<sub>2</sub>/CO (Figure I-18).

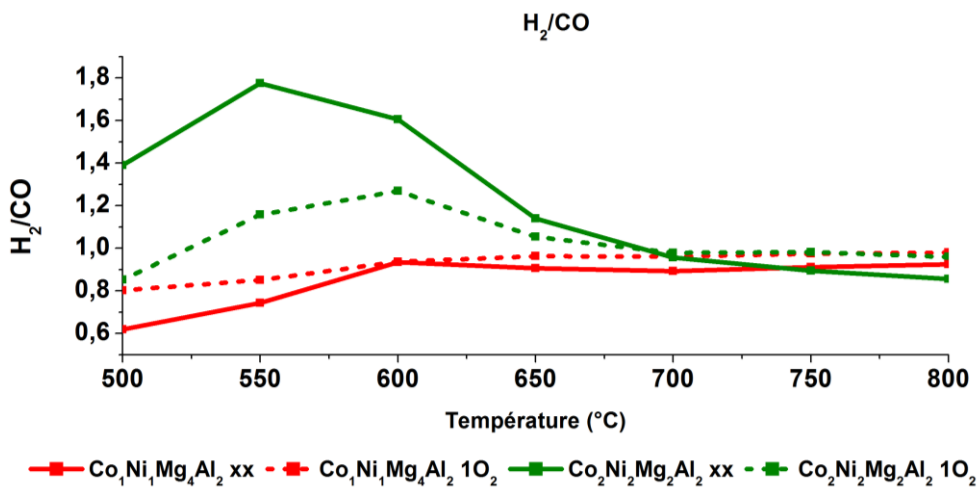


Figure I-18 : Rapport H<sub>2</sub>/CO des catalyseurs Co<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> et Co<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> en présence et en absence de 1% O<sub>2</sub> en montée de température

En présence d'oxygène, le rapport H<sub>2</sub>/CO des catalyseurs étudiés est plus proche de la valeur 1 à des températures inférieures à 650 °C qu'en absence d'oxygène. La réaction de reformage à sec semble donc être favorisée par rapport aux réactions secondaires en présence d'oxygène. Au-delà de 700 °C, les valeurs observées en présence d'oxygène sont légèrement supérieures aux valeurs en absence d'oxygène (respectivement 0,98 et 0,9). Le rapport H<sub>2</sub>/CO se stabilise tout en restant inférieur à la

<sup>a</sup> CH<sub>4</sub> + 1/2O<sub>2</sub> = CO + 2H<sub>2</sub>

valeur idéale (= 1). Il se peut qu'en présence d'oxygène, les sites catalytiques de la réaction de DRM soient constamment régénérés grâce à l'élimination par oxydation du carbone adsorbé formé à partir des réactions secondaires. Ceci a permis de maintenir un rapport  $H_2/CO$  constant et proche de 1 à des températures supérieures à 650 °C.

Cette hypothèse est évaluée par la suite au cours de tests en isotherme à 750 °C. La conversion de  $CH_4$  et de  $CO_2$  au cours des tests de stabilité en présence et en absence d'oxygène sont représentés dans la Figure I-19.

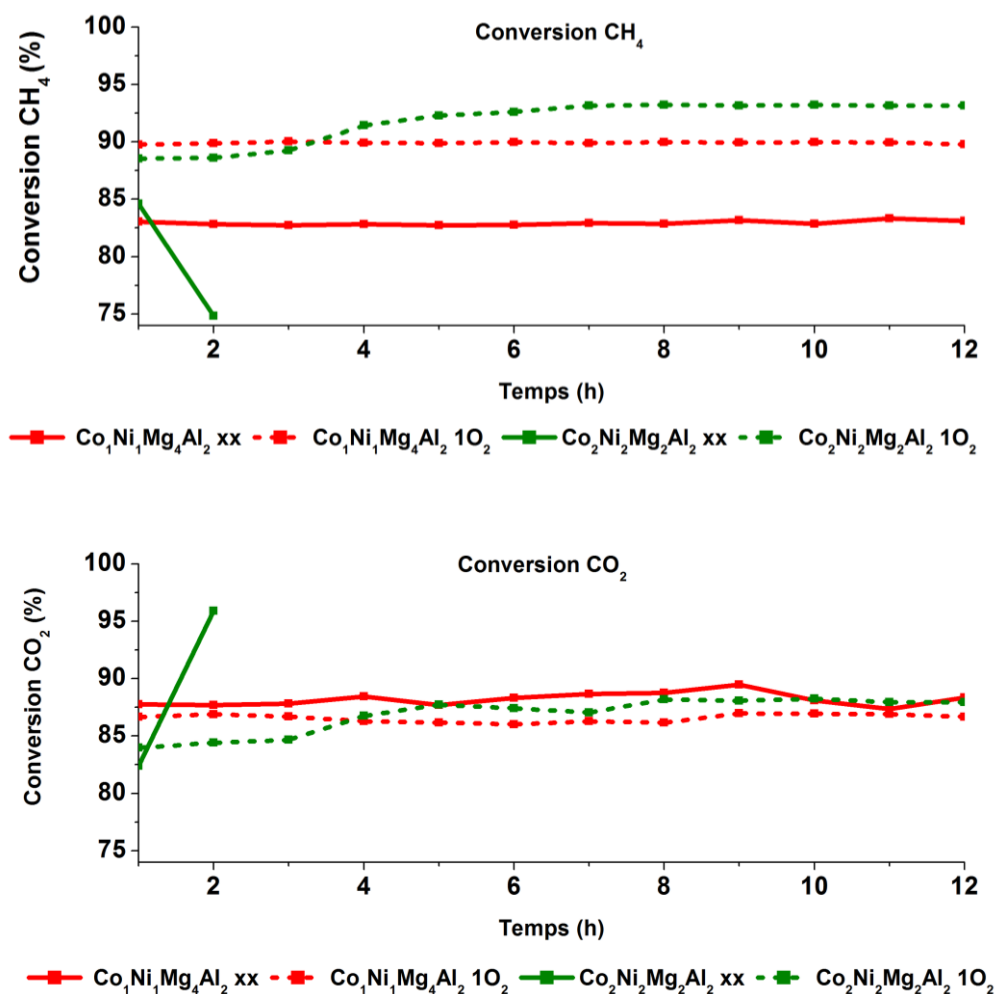


Figure I-19 : Conversion  $CH_4$  et  $CO_2$  des catalyseurs  $Co_1Ni_1Mg_4Al_2$  et  $Co_2Ni_2Mg_2Al_2$  en présence et en absence de 1%  $O_2$  à 750 °C

Il est important de noter que le  $Co_2Ni_2Mg_2Al_2$  qui s'est désactivé au bout de 3 h, est resté stable pendant 12 h de test en présence d'oxygène. Nous remarquons également une augmentation de la conversion de méthane en présence d'oxygène. Nous pouvons expliquer ce changement par l'ajout d'un oxydant qui réagit avec le méthane par l'oxydation partielle ou totale. Ces réactions étant exothermiques, le dégagement de chaleur pourrait être bénéfique pour la réaction de reformage à sec.

De plus, en présence d'O<sub>2</sub>, la conversion de méthane est supérieure à celle de CO<sub>2</sub>. Ce phénomène, également observé en montée de température confirme qu'une partie du CH<sub>4</sub> réagit avec l'oxygène. De plus, le CO<sub>2</sub> peut être formé par la réaction d'oxydation totale du méthane ou par la réaction d'oxydation du carbone antérieurement formé par des réactions secondaires.

En effet, l'oxygène présent dans le mélange réactionnel pourrait réagir avec le carbone déposé sur la surface du catalyseur à travers la réaction suivante (équation II-14) :



La production de CO<sub>2</sub> à travers cette réaction peut justifier la présence d'une plus grande quantité de CO<sub>2</sub> dans le gaz analysé, interprété comme une diminution de la conversion de CO<sub>2</sub> par rapport au test en absence d'oxygène. Ce dernier pourrait également réagir avec le carbone suivant la réaction suivante pour former du CO (équation II-14') :



L'occurrence de cette réaction va engendrer une surproduction du CO par rapport au H<sub>2</sub> et donc la diminution du rapport H<sub>2</sub>/CO.

L'évolution du rapport H<sub>2</sub>/CO avec le temps en absence et en présence d'O<sub>2</sub> est présentée sur la Figure I-20.

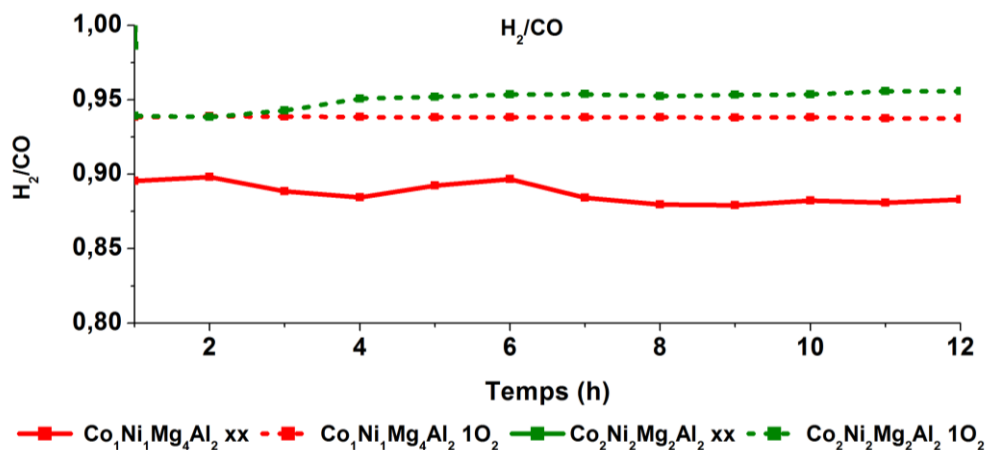


Figure I-20 : Rapport H<sub>2</sub>/CO des catalyseurs Co<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> et Co<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> en présence et en absence de 1% O<sub>2</sub> à 750 °C

Les valeurs du rapport H<sub>2</sub>/CO < 1 confirment que des réactions secondaires ont lieu en parallèle à l'oxydation et au reformage du méthane. Dans le cas du Co<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>, nous n'observons pas une diminution du rapport H<sub>2</sub>/CO ce qui nous amène à penser que c'est plutôt l'équation II-14 qui est prédominante.

Afin de quantifier le carbone formé durant la réaction, une analyse ATG est effectuée sur les échantillons après test (Figure I-21). Une différence majeure est remarquée au niveau de la quantité de carbone formé en présence du  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$ . Ce catalyseur a été complètement désactivé en reformage à sec sans impuretés. La présence d'oxygène a amélioré sa stabilité et lui a permis de rester actif pendant les 12 h de test.

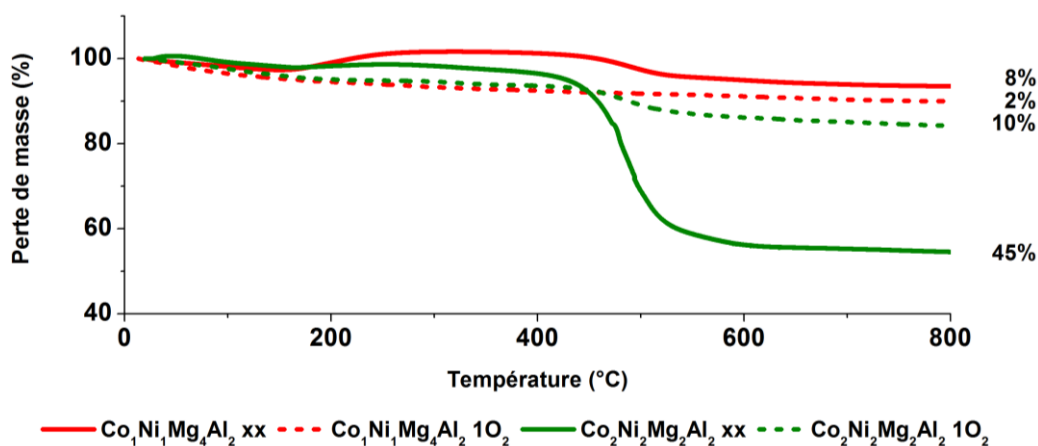
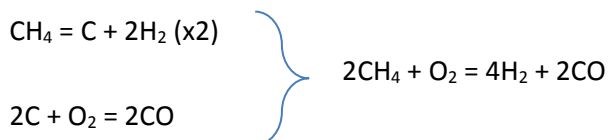


Figure I-21 : Perte de masse des échantillons après 12 h de stabilité à 750 °C en absence et en présence de 1% d'oxygène

Quant au catalyseur  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$ , resté stable en reformage à sec sans impuretés, la présence d'oxygène a permis de réduire la quantité de carbone formé après 12 h. En effet, l'oxygène oxyde le carbone formé suite à la décomposition du  $\text{CH}_4$  selon le schéma suivant :



Ces réactions améliorent la résistance du catalyseur à la désactivation par dépôt de carbone. De plus, une plus grande quantité molaire de  $\text{H}_2$  par rapport au  $\text{CO}$  permet d'expliquer la valeur  $\text{H}_2/\text{CO}$  plus importante en présence d' $\text{O}_2$  qu'en son absence notée sur la Figure I-20.

Plusieurs études ont comparé la quantité de carbone formée en présence et en absence d'oxygène durant la réaction de reformage à sec du méthane [102], [104], [105]. Ils ont remarqué que l'oxyreformage influence non seulement la quantité mais également le type de carbone formé. En reformage à sec, le carbone graphitique est prédominant. Alors qu'en oxyreformage, le carbone le plus abondant est sous forme amorphe ou atomique [102]. Ce type de carbone est plus facile à éliminer par oxydation. De plus, plusieurs études effectuées sur l'oxyreformage ont également souligné l'augmentation de la conversion de  $\text{CH}_4$  ainsi que la diminution de la conversion de  $\text{CO}_2$  en présence d'oxygène [105].

En résumé, les tests effectués en isotherme et en montée de température en présence de 1% O<sub>2</sub> montrent l'effet bénéfique de cette molécule. Elle possède un pouvoir oxydant supérieur à celui du CO<sub>2</sub>, ce qui améliore la performance du catalyseur. L'avantage principal de cette molécule est sa capacité à réoxyder le carbone formé et accumulé sur la surface du catalyseur. Ceci permet d'éviter la désactivation par dépôt de carbone et de maintenir la stabilité du catalyseur. Nous avons également remarqué la formation de moins de carbone en présence d'O<sub>2</sub> (1%) qu'en présence de H<sub>2</sub>O (2%) ou de CO<sub>2</sub> (2%) (respectivement 2% < 4% < 8% pour Co<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> et 10% < 30% < 45% pour Co<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>).

Au final, la présence de l'eau et de l'oxygène dans le mélange réactionnel aux proportions déjà mentionnées semble apporter un effet bénéfique au comportement catalytique. Ceci est dû au pouvoir oxydant de ces deux composés qui va augmenter la durée de vie du catalyseur en améliorant sa résistance à la formation d'un dépôt de carbone. Après avoir étudié l'influence des molécules oxygénées, nous nous sommes intéressés à l'effet de la présence de molécules riches en carbone sur l'efficacité du catalyseur. Nous avons donc évalué la réaction de reformage à sec du méthane en présence des deux familles d'impuretés majoritaires dans le biogaz : les aromatiques et les terpènes. Pour représenter l'effet de ces deux familles, le toluène et le limonène sont choisis comme molécules modèles.

#### IV.1.c Etude sur le reformage à sec du méthane en présence de toluène

Afin de déterminer l'effet des BTEX sur la performance des catalyseurs, des tests de reformage à sec en isotherme sont effectués en présence de toluène (Figure I-22). Ce composé, également appelé méthylbenzène, est choisi comme molécule modèle puisqu'il est généralement retrouvé dans la majorité des biogaz. De plus, il est moins toxique que le benzène envers le manipulateur. Cette molécule est formée d'un noyau aromatique et est stable à température ambiante. Sa décomposition thermique n'a lieu qu'à des températures supérieures à 1000 °C [106], [107]. Les concentrations choisies sont en accord avec celles retrouvées dans le biogaz analysé :

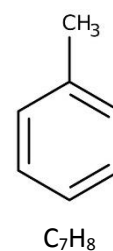


Figure I-22 :  
Structure  
moléculaire du  
toluène

- une concentration de toluène minimale de 250 ppm représentant la concentration la plus élevée d'un COV
- une concentration maximale de 900 ppm représentant la concentration de l'ensemble des COV dans le biogaz.

Des tests de stabilité à 750 °C sont effectués sur tous les catalyseurs Co<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Mg<sub>(6-x-y)</sub>Al<sub>2</sub>. Dans ce manuscrit, nous allons présenter les résultats obtenus en présence du Co<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> et du Co<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>.

La Figure I-24 représente la conversion de CH<sub>4</sub> en fonction du temps en absence et en présence de toluène.

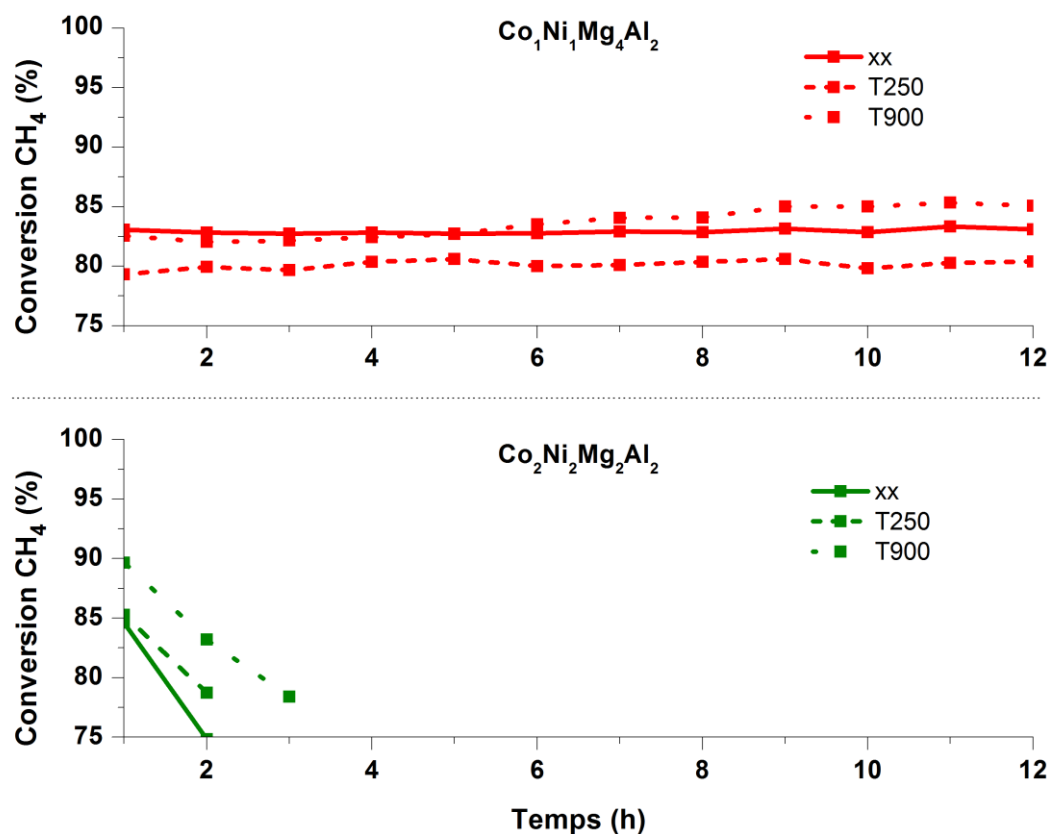


Figure I-23 : Evolution de la conversion de CH<sub>4</sub> en fonction du temps dans des tests de stabilité à 750 °C en absence et en présence de différentes concentrations de toluène

Le catalyseur Co<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> est resté stable et actif pendant les 12 h de test, en absence et en présence de toluène. Par contre, le Co<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> s'est désactivé après 3 h de test. La quantité de carbone qui s'est formé en présence du Co<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> a causé le blocage du réacteur et a empêché le passage du mélange gazeux à travers le lit catalytique. Cette désactivation a également été observée en absence de toluène ce qui montre que la désactivation du catalyseur n'a pas été causée uniquement par la présence de toluène.

La différence observée au niveau de l'activité des catalyseurs en présence et en absence de toluène ne semble pas être significative. Le toluène semble donc ne pas avoir d'effet sur l'activité, mais sur la sélectivité des catalyseurs à la réaction de reformage à sec. En effet, les analyses thermiques des échantillons après 12 h de test montrent que la quantité de carbone produite en présence de toluène est supérieure à celle produite en absence de toluène. Ceci est déduit de la perte de masse liée à l'oxydation du carbone formé durant le test (Figure I-24). La présence de toluène semble donc favoriser les réactions secondaires (craquage du méthane ou réaction de Boudouard) par rapport à la DRM.

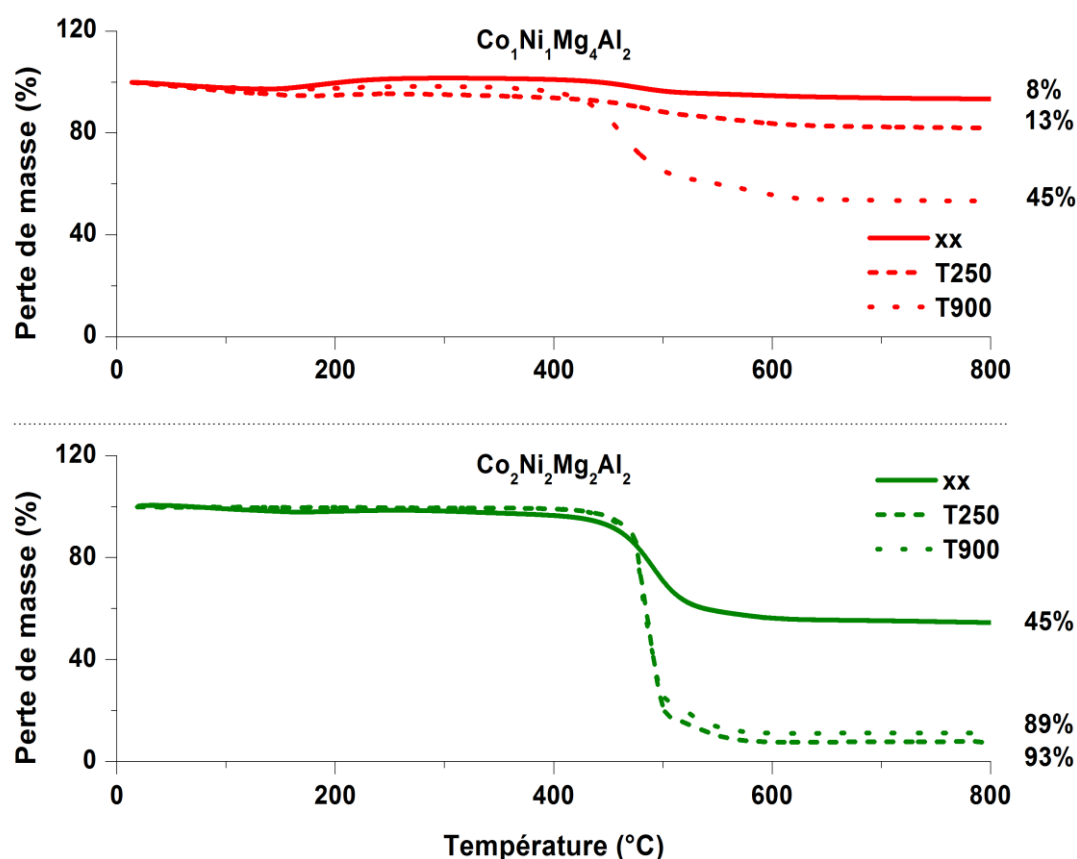


Figure I-24 : Perte de masse liée au carbone formé durant les tests de stabilité à 750 °C en absence et en présence de différentes concentrations de toluène



Ce résultat est confirmé par une deuxième série de tests de stabilité à 750 °C effectués en présence de concentrations croissantes de toluène. Cette étude, qui a eu lieu en présence du catalyseur  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800, a démontré une relation directe entre la présence plus ou moins forte du toluène et la production du carbone par le biais de réactions secondaires (Figure I-25).

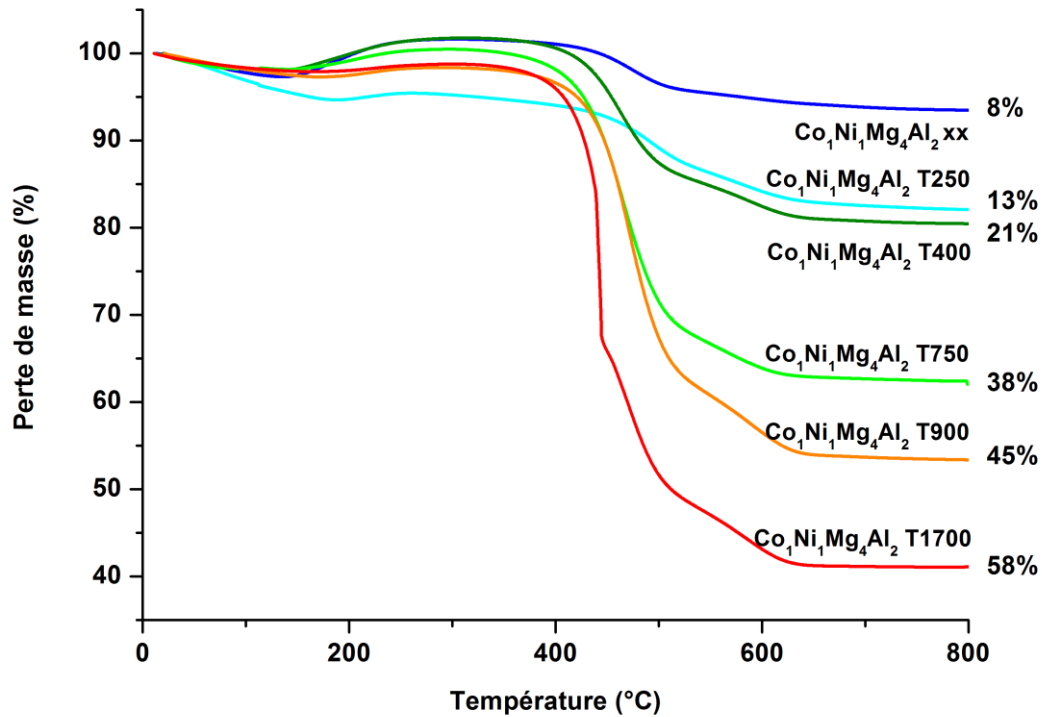


Figure I-25 : Analyses thermiques gravimétrique des échantillons  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  après test de stabilité à 750 °C en présence de différentes concentrations de toluène

La présence de toluène semble favoriser les réactions secondaires, produisant du carbone, aux dépens de la réaction de reformage à sec. Pour déterminer le type de carbone formé durant la réaction, l'analyse thermogravimétrique des échantillons récupérés après test en absence et en présence de toluène est couplée à une analyse thermique différentielle (Figure I-26).

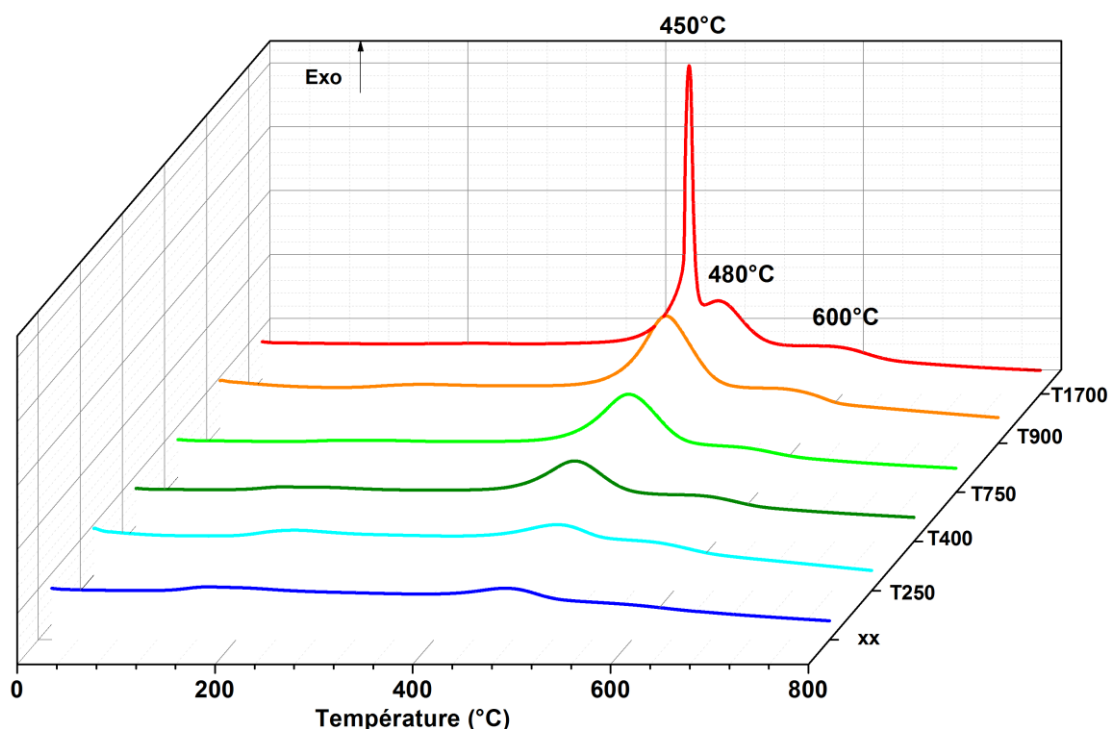


Figure I-26 : Analyses thermiques différentielles des échantillons  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  après test de stabilité à 750 °C en présence de différentes concentrations de toluène

Les analyses ATD montrent plusieurs pics exothermiques entre 450 et 600 °C. Ces pics sont reliés aux pertes de masses observées en ATG (Figure I-25). Comme mentionné précédemment, le carbone oxydé entre 400 et 500 °C est le carbone filamenteux. Il peut s'oxyder au fur et à mesure de la réaction. Par contre, s'il s'accumule à la surface du catalyseur, il peut provoquer sa désactivation ainsi que le blocage du réacteur.

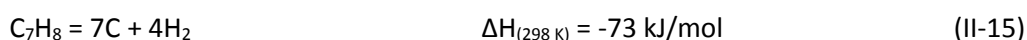
Dans notre cas, l'activité du catalyseur  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  est restée stable même en présence d'une haute concentration de toluène (1700 ppm). Contrairement au catalyseur  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$ , le  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  semble favoriser la réoxydation partielle du carbone. Cette caractéristique lui confère un atout contre la désactivation par dépôt de carbone et blocage des sites actifs ou du réacteur.

Le pic exothermique observé aux alentours de 600 °C est associé au carbone graphitique ([49], [95], [96]). Ce type de carbone est moins réactif et donc plus difficile à oxyder. Cela veut dire que la formation de carbone graphitique entraîne un plus grand risque de désactivation.

Dans notre cas, il semblerait que la quantité de carbone (filamenteux ou graphitique) accumulée durant les 12 h de test soit insuffisante pour provoquer une certaine désactivation. Il se peut que l'hétérogénéité de la surface du  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  observée en MEB (Figure I-9 en page 92) engendre

l'accumulation du carbone à certains endroits plus que d'autres. Le catalyseur maintient par la suite une certaine stabilité. Il faudra donc garder le catalyseur sous flux plus longtemps afin d'observer une éventuelle désactivation.

Les techniques d'analyse ont permis de déterminer les différents types de carbone produits durant le test de reformage à sec. Ce carbone provient de réactions secondaires comme la réaction de Boudouard ou le craquage de méthane. La décomposition du méthane est une réaction endothermique. En effet, la température à laquelle s'est produit le test favorise la réaction de craquage du méthane. De plus, le surplus de carbone produit en présence de cette molécule pourrait également être formé par la réaction de craquage du toluène (équations II-15 et II-15') [68], [108].



Le craquage du toluène peut également former plusieurs sous-produits carbonés :



Pour valider cette hypothèse, un test catalytique à 750 °C a été effectué pendant 12 h en présence de 900 ppm de toluène dilué dans l'argon, sur le  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$ . En présence du toluène seul, uniquement la réaction de sa décomposition peut avoir lieu. Le carbone formé suite à cette décomposition correspond à la quantité de carbone maximale qui pourrait provenir du toluène. Les résultats de l'analyse thermique effectuée sur l'échantillon récupéré montrent la formation d'une faible quantité de carbone amorphe et filamenteux associée à une perte de masse de 18% (Figure I-27).

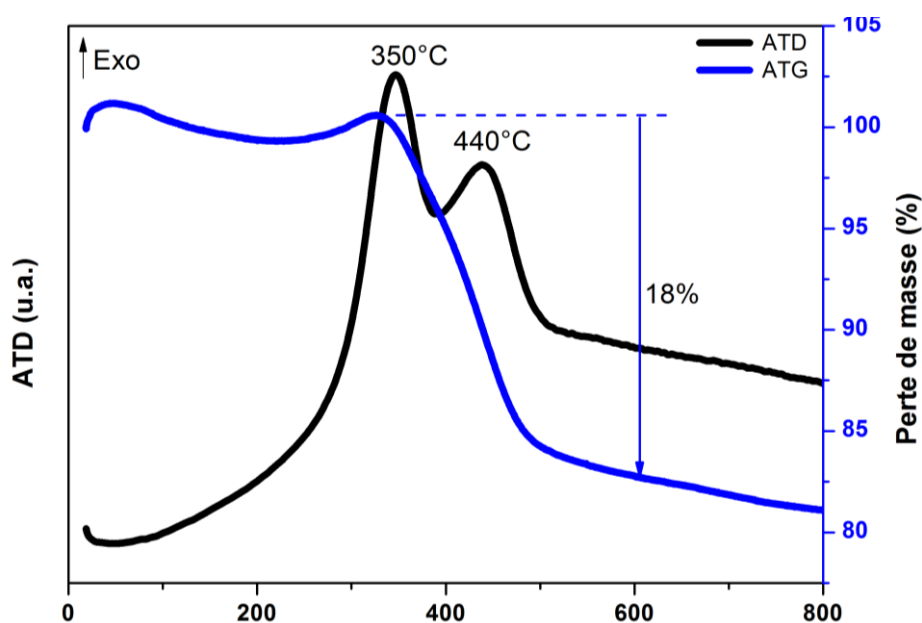


Figure I-27 : Analyse thermique de l'échantillon  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  après test de stabilité de 12 h en présence d'un mélange gazeux de toluène dilué dans l'argon

Cette réaction n'explique donc pas l'augmentation de dépôt de carbone de 8 à 45% en présence de toluène. La deuxième hypothèse émise est que le toluène augmente le dépôt de carbone en favorisant la réaction de décomposition du méthane.

En présence de CO<sub>2</sub> et à des températures supérieures à 520 °C, le reformage du toluène est thermodynamiquement possible. Des réactions secondaires peuvent avoir lieu en même temps que le reformage, notamment les réactions de craquage thermique (équation II-15<sup>a</sup> et II-15<sup>b</sup>). Par contre, à partir de 750 °C, quasiment tout le toluène est transformé en gaz de synthèse par la réaction de reformage du toluène (équation II-16).



Cela signifie que les réactions secondaires mettant en jeu le toluène sont défavorisées à cette haute température. Le toluène et le méthane interagissent avec le catalyseur au niveau de ses sites métalliques. L'adsorption des molécules sur les sites actifs est suivie par la rupture de la liaison C-H [109]. Dans notre cas, ces sites se trouvent au niveau du cobalt et du nickel. En revanche, le dioxyde de carbone s'adsorbe et se dissocie au niveau des sites basiques [110]. Après ajout du toluène dans le mélange réactionnel, le même nombre de molécules de CO<sub>2</sub> qui interagissait auparavant avec le méthane interagissent alors avec un mélange de CH<sub>4</sub> et de C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Par contre, la réaction de reformage du toluène est favorisée à des températures plus basse que le reformage à sec du méthane (respectivement 300 et 650°C). A la température utilisée, le CO<sub>2</sub> pourrait trouver plus de facilité à réagir avec le toluène qu'avec le CH<sub>4</sub>. Ainsi, une molécule de CH<sub>4</sub> qui s'est adsorbée ne pourra pas réagir avec autant de CO<sub>2</sub>. Le CH<sub>4</sub> adsorbé sera par la suite transformé en hydrogène et C par la réaction de craquage du méthane. Ceci explique l'augmentation du dépôt carboné en présence de toluène.

Laprune et al. [111] ont étudié l'effet de la présence de naphthalène, pinène et toluène sur la performance de catalyseurs à base de Ni et Rh en vaporeformage dans des tests en isotherme de 24 h. A 700 °C, le catalyseur à base de Ni s'est désactivé après 18 h de test. A température supérieure ou égale à 800 °C, aucune désactivation n'est remarquée. Par contre, une grande quantité de carbone filamenteux s'est formée sur la surface du catalyseur en présence de toluène [111]. Ces résultats retrouvent nos observations. Les analyses ATD (Figure I-26) confirment que le type de carbone formé durant le test est principalement le carbone filamenteux, attribué au pic exothermique à 450 °C en ATD.

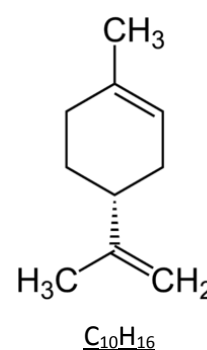
<sup>a</sup> C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> = 7C + 4H<sub>2</sub>

<sup>b</sup> C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> = C + H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + ...

En conclusion, le toluène ne semble pas avoir d'effet sur l'activité du catalyseur mais plutôt sur sa stabilité. Le toluène étant une molécule plus réactive que le méthane, la réaction de reformage du toluène aura lieu aux dépens de la DRM. Ainsi, l'adsorption et la dissociation de CH<sub>4</sub> formera du carbone plutôt que les produits de la DRM. En présence de toluène, la formation de carbone est donc plus rapide, et sa réoxydation est plus lente. Au final, ces concentrations de toluène (représentant les composés aromatiques du biogaz) entraînent la production de plus de carbone mais ne provoquent pas la désactivation complète des catalyseurs.

#### IV.1.d Etude sur le reformage à sec du méthane en présence de limonène

Le limonène (Figure I-28) est une molécule appartenant à la famille des terpènes. Ces molécules sont produites durant la méthanisation à partir de bois, d'herbes, de produits végétaux et d'additifs alimentaires. Le limonène est un dipentène considéré parmi les terpènes les plus importants. Pour cela, nous l'avons choisi comme molécule modèle pour représenter la famille des terpènes présents dans le biogaz. Dans la littérature, aucune étude sur le reformage à sec du limonène ou en présence du limonène n'est effectuée. Dans le but d'étudier l'effet du limonène sur l'efficacité des catalyseurs Co<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Mg<sub>(6-x-y)</sub>Al<sub>2</sub>, nous avons effectué des tests en isotherme à 750 °C en présence de 200 ppm de limonène. Cette valeur représente la concentration de limonène retrouvée dans le biogaz provenant du centre de biométhanisation. Le limonène se dégrade facilement à partir de 450 °C. Les sous-produits de la dégradation sous air sont le CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. En absence d'oxygène, le p-cymène, p-cymène et le carvone peuvent également être obtenus en fonction de la température de la réaction [112], [113]. Au cours de cette étude, nous nous sommes également intéressés aux sous-produits de la dégradation du limonène à température ambiante et à 750 °C (température du test).



**Figure I-28 :**  
Structure  
moléculaire du  
limonène

Les tests de stabilité à 750 °C en présence de 200 ppm de limonène sur les catalyseurs  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  sont présentés dans la Figure I-29.

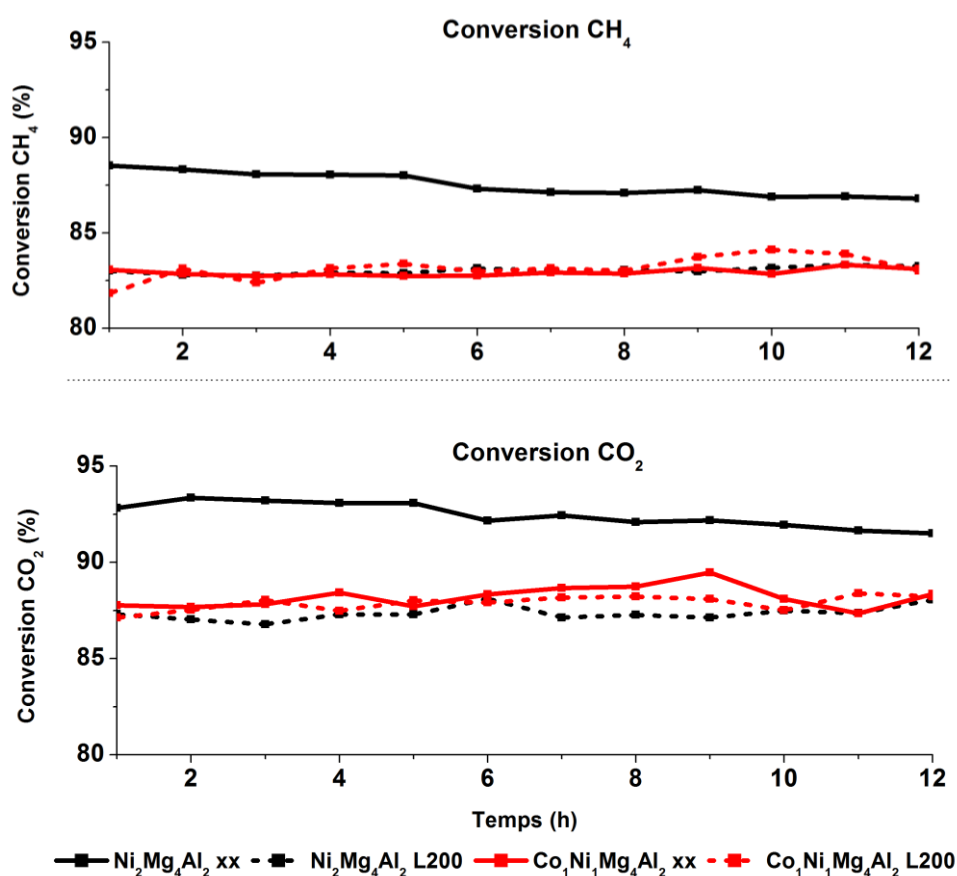


Figure I-29 : Conversion  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  des catalyseurs  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  à 750 °C en présence de 200 ppm de limonène

En observant la conversion de  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  pendant les 12 h de tests, nous ne remarquons pas de désactivation liée à la présence de limonène. Aucune influence significative sur la stabilité du catalyseur ne semble être l'effet direct de la présence de cette molécule dans le mélange réactionnel. Le limonène étant thermiquement instable, la chromatographie en phase gazeuse utilisée pour l'analyse des gaz en sortie de réacteur est couplée à un spectromètre de masse pour la séparation et l'identification des sous-produits du limonène.

Les sous-produits détectés dans le mélange à température ambiante et à 750 °C en absence et en présence de catalyseur sont répertoriés dans le **Tableau I-2**.

**Tableau I-2 : Les sous-produits provenant de la décomposition du limonène à température ambiante et à 750 °C avec ou sans catalyseur**

Température ambiante	A 750 °C sans catalyseur	A 750 °C avec catalyseur
	Cyclopentène	X
	Benzène	X
Toluène	Toluène	X
	Ethylbenzène	X
	O-xylène	X
	Styrène	X
	p-xylène	X
	Benzène-1-éthyl-2-méthyl	X
	Méthylstyrène	X
Terpinol	Terpinol	X
P-cymène	P-cymène	X
Limonène	Limonène	X
Terpinène	Terpinène	X
4-carène	4-carène	X

A 750 °C, un plus grand nombre de composés sont détectés qu'à température ambiante dans le mélange gazeux. Ces composés proviennent de la dégradation thermique du limonène. McGraw et al. [112] ont étudié la dégradation de différents terpènes, notamment le camphène, le limonène, le carène et le terpinène. Ils ont également analysé le gaz par chromatographie couplée à un spectromètre de masse et ont identifié plusieurs sous-produits comme le cymène et le carène également retrouvés dans notre mélange de gaz [112]. De plus, ce tableau montre qu'en présence d'un catalyseur, les composés formés par la dégradation du limonène sont complètement convertis en CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> ou C.

Cette molécule carbonée pourrait suivre le même mécanisme réactionnel que le méthane ou le toluène. Il est très probable que le limonène ou ses sous-produits s'adsorbent sur les sites actifs du catalyseur, notamment au niveau du cobalt ou du nickel. Les liaisons C-H sont par la suite rompues et le carbone est déposé sur la surface catalytique. Il peut par la suite devenir un intermédiaire

réactionnel et réagir avec l'oxygène produit par la dissociation du CO<sub>2</sub>. Il peut également polymériser avec d'autres atomes de carbone au cas où la dissociation du CO<sub>2</sub> est plus lente que celle du CH<sub>4</sub>.

Les résultats obtenus en ATG nous permettent également de comparer la perte de masse liée au carbone en présence de limonène et de toluène à concentrations proches (L200 et T250) (Tableau I-3).

Tableau I-3 : Perte de masse liée au carbone observée en ATG sur les échantillons après test de stabilité à 750 °C

	xx	T250	L200
Ni <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub>	6%	19%	10%
Co <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub>	8%	13%	15%

Le Tableau I-3 indique que la présence d'impuretés hydrocarbonées (toluène ou limonène) dans le mélange réactionnel augmente la quantité de carbone formé. Il semblerait que pour le catalyseur Co<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>, la nature de l'impureté (toluène ou limonène) n'a pas d'influence significative sur la quantité de carbone. En revanche, sur Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>, plus de carbone est formé en présence de toluène qu'en présence de limonène. La présence de cobalt dans le Co<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> pourrait être à l'origine de cette différence. Afin de mieux comprendre ce phénomène, il faudra mener des tests dans des conditions variées et suivre l'adsorption du limonène et du toluène.

En conclusion, le limonène, ou plus généralement les terpènes, formés suite à la méthanisation des déchets organiques ne semblent pas avoir un effet direct sur la stabilité des catalyseurs. Par contre, les analyses ATG montrent une augmentation du taux de carbone formé durant le test en présence du limonène. Cet effet est similaire à celui des composés aromatiques, notamment le toluène que nous avons également étudié en reformage à sec du méthane.

## IV.2 Tests sur mélanges d'impuretés

Les résultats des tests de reformage à sec du méthane en présence d'eau et de toluène individuellement montrent l'effet opposé de ces deux impuretés sur le taux de carbone formé durant la réaction. Puisque le biogaz réel contient à la fois du toluène et de l'eau, des tests de stabilité en présence d'un mélange des deux impuretés sont effectués. Les catalyseurs Co<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> et Co<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> sont mis en contact avec un mélange réactionnel de gaz contenant 2% d'eau et des concentrations de toluène de 250 et 900 ppm, en plus du méthane et du dioxyde de carbone. Ces tests effectués à 750 °C pendant 12 h ont permis de déterminer l'effet cumulé de ces deux molécules.



Les résultats du  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  obtenus à partir des tests de stabilité avec plusieurs traitements (+2H<sub>2</sub>O, +T250, +T900, +2H<sub>2</sub>O-T250 et +2H<sub>2</sub>O-T900) sont présentés dans la Figure I-30.

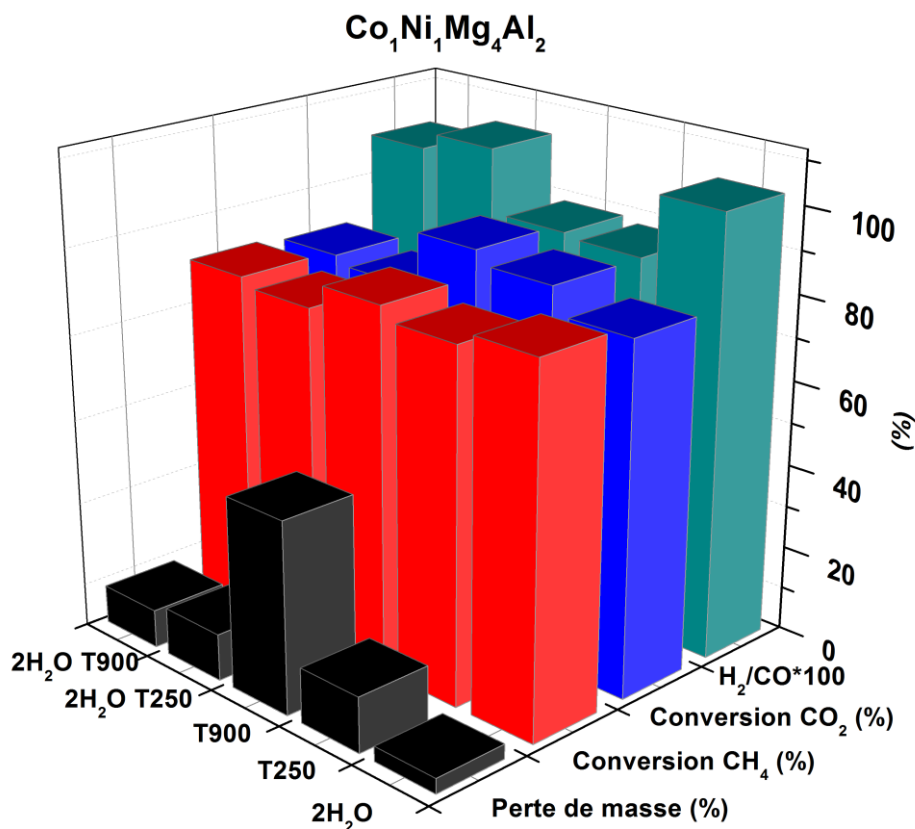


Figure I-30 : Conversion de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>, le rapport H<sub>2</sub>/CO et la perte de masse liée au carbone du catalyseur  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  dans différentes conditions de test de stabilité à 750 °C après 12 h de test

Ce graphe représente les valeurs respectives après 12 h de test. Le catalyseur maintient sa stabilité pendant la durée du test quel que soit le traitement imposé. La conversion de CH<sub>4</sub> varie faiblement entre 80 et 85%. Les variations de la conversion de CO<sub>2</sub> sont plus prononcées (entre 78 et 91%) à cause du pouvoir oxydant de l'eau ainsi que la réaction inverse de gaz à l'eau remarquée dans les études précédentes. La différence majeure entre les différents traitements est observée au niveau de la perte de masse due à l'oxydation du carbone. Nous avons déjà remarqué l'effet néfaste du toluène. L'étude en présence des deux impuretés montre l'effet bénéfique de l'eau même en présence de toluène. En effet, l'eau a fortement réduit le dépôt de carbone formé durant le test (de 45% pour 900 ppm de toluène à 12% pour 900 ppm de toluène et 2% H<sub>2</sub>O).

La même tendance est remarquée pour le  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$  (Figure I-31).

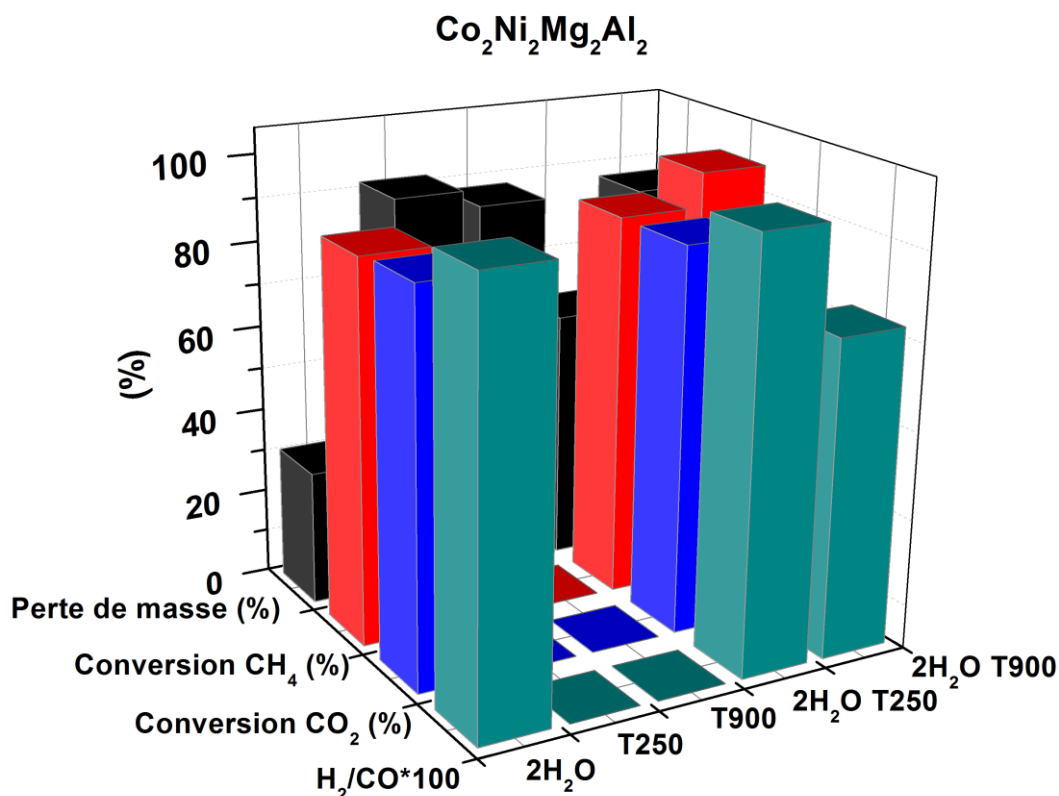


Figure I-31 : Graphe représentant la conversion de  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ , le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  et la perte de masse liée au carbone du catalyseur  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$  dans différentes conditions de test de stabilité à  $750^\circ\text{C}$  après 12 h de test

Ce catalyseur s'est désactivé après 5 h de test en absence d'eau. En ajoutant 2% d'eau, l'activité du catalyseur est restée stable pendant les 12 h de test. En revanche, la quantité de carbone produite durant ce traitement ( $2\text{H}_2\text{O-T900}$ ) est proche de celle produite pendant 3 h de test T900. Ce résultat suggère que l'effet de l'eau, même si bénéfique, pourrait être atténuée par l'effet du toluène.

Ces tests ont permis de montrer deux résultats majeurs :

- en présence d'eau, les deux catalyseurs restent actifs pendant 12 h de test, même en présence de toluène. Cela montre l'effet positif de la présence d'eau sur la stabilité et l'activité du catalyseur.
- en comparant l'effet du mélange à l'effet de chaque impureté seule, le toluène cause l'augmentation de la quantité de carbone formé et l'eau provoque sa diminution. Le mélange des deux aboutit à une quantité de carbone intermédiaire.

Ces tests ont permis de montrer l'effet dominant de l'eau par rapport à celui du toluène. Ces résultats sont prometteurs puisqu'ils démontrent que la valorisation du biogaz réel est possible dans les conditions de l'expérience. Par conséquent, un biogaz contenant 900 ppm de COV et 2% d'eau pourra être converti en gaz de synthèse sans désactivation. Ces résultats montrent l'intérêt de poursuivre cette étude avec plus de mélanges et de se rapprocher de plus en plus de la composition du biogaz réel.

Nous allons continuer nos travaux sur les catalyseurs  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et le  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ . Ces deux catalyseurs ont maintenu un degré d'activité élevé et stable pendant les tests de 12 h en absence et en présence d'impuretés. Ces résultats suggèrent que ces combinaisons de métaux de transition favorisent la réaction de reformage à sec aux dépens des autres réactions secondaires. Leurs résistances au frittage ainsi qu'à la désactivation par dépôt de carbone les rendent très intéressants pour la partie suivante de l'étude. Nous allons donc sélectionner ces deux catalyseurs pour mener les tests de stabilité en présence de biogaz réel.

### **IV.3 Tests sur biogaz réel**

Le but final de cette étude est de valoriser par la réaction de reformage à sec du méthane le biogaz issu du centre d'enfouissement. Ce biogaz est formé par la méthanisation de déchets organiques. Il est ensuite acheminé vers une centrale de valorisation où il est purifié. Les composés minoritaires comme le  $\text{H}_2\text{S}$ , les COV et les terpènes sont éliminés par plusieurs étapes de purification (Partie 1-V.1.c, page 42 et V.1.d, page 44).

Grâce à un système de prélèvement et de compression de gaz, nous avons prélevé du biogaz provenant de la centrale de purification à Opale Environnement. Le biogaz réel est introduit dans le montage à partir d'un système de prélèvement (**Figure I-32**). Ce système a rendu possible le stockage de biogaz provenant de l'unité de purification à Opale Environnement. L'entrée de gaz du système est liée au réseau de biogaz au niveau des différents points de prélèvements (Partie 1-IV.1, Figure IV-1, page 31). Le biogaz est pompé du circuit et stocké dans le réservoir pouvant contenir jusqu'à 50 L de gaz.

La sortie du système plein est alors reliée au mélangeur du montage du test (Annexe II-5). Un système de vanne pour permettre l'entrée et la sortie des gaz est contrôlé par un coffret de commande. Le débit à l'entrée du réacteur est régulé par un débitmètre massique.

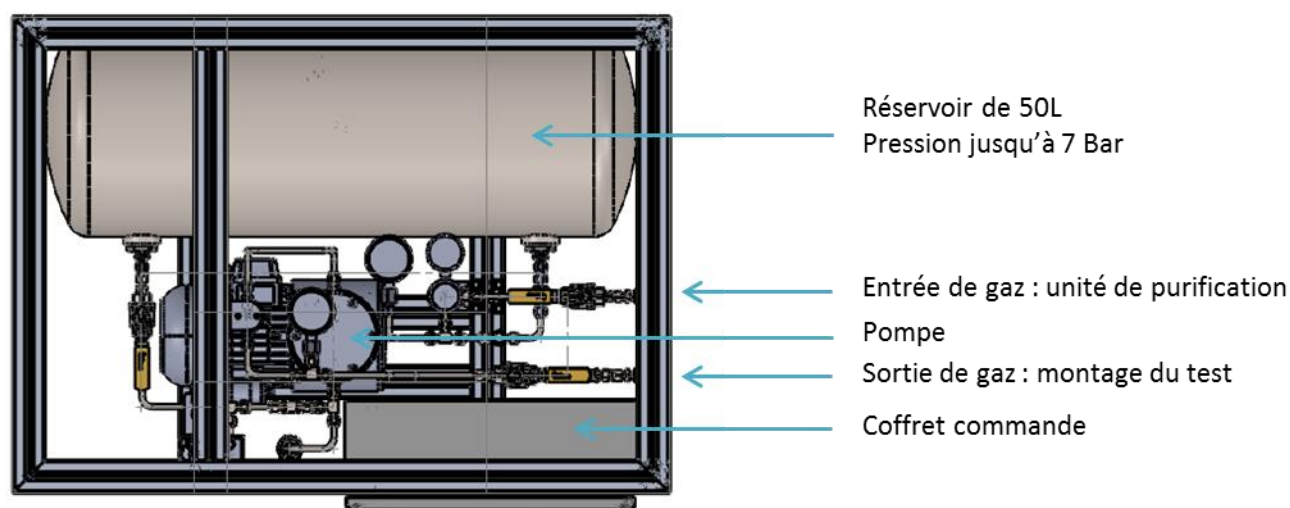


Figure I-32 : Schéma du système de prélèvement du biogaz : vue de haut

Pour effectuer des tests de stabilité en conditions réelles, nous avons extrait du biogaz au niveau des points 3 et 4 de prélèvement (Partie 1-IV.1, Figure IV-1, page 31). Ces points représentent respectivement le biogaz avant élimination des COV et des siloxanes et le biogaz traité.

La composition respective de ces biogaz est rappelée dans le **Tableau I-4**.

**Tableau I-4 : Rappel de la composition du biogaz avant élimination des COV (point 3) et du biogaz traité (point 4). Composition complète du biogaz dans la partie 1-VI, Tableau VI-1, page 53)**

	Biogaz COV	Biogaz traité
CH <sub>4</sub> (%)	33	
CO <sub>2</sub> (%)	26	
N <sub>2</sub> (%)	33	
H <sub>2</sub> O (%)	0*	
O <sub>2</sub> (%)	4,5*	
<b>Composés carbonés légers (ppm)</b>	224	
<b>Alcanes (ppm)</b>	34	25
<b>BTEX (ppm)</b>	0	38
<b>Terpènes (ppm)</b>	0	0
<b>Azotés (ppm)</b>	83	86

\*ces valeurs sont déterminées durant les analyses propres à Opale Environnement effectuées aux points 1 et 4 de nos prélèvements (Partie 1-IV.1, Figure IV-1, page 31). Ils ne montrent donc pas la différence entre le point 3 (Biogaz COV) et le point 4 (biogaz traité).

Cette étape de purification est mise en place pour éliminer les composés organiques volatils ainsi que les siloxanes. D'après nos analyses, la majorité des COV sont éliminés à l'étape de désulfuration du biogaz sur charbon actif. Cela explique les différences mineures au niveau de la composition du biogaz avant et après traitement des COV. Par contre, nous n'avons pas suivi l'évolution de la concentration du biogaz en siloxanes durant nos analyses. Nous n'avons donc aucune donnée sur la quantité de siloxanes présents dans le biogaz au point de prélèvement 3. Enfin, les analyses effectuées par Opale Environnement montrent une teneur quasi-nulle en siloxanes au niveau du biogaz traité.

Pendant notre étude, des tests catalytiques de 12 h en isotherme à 750 °C sont effectués en présence de ces deux gaz sur les catalyseurs  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ . Les résultats de ces tests sont présentés dans la Figure I-33.

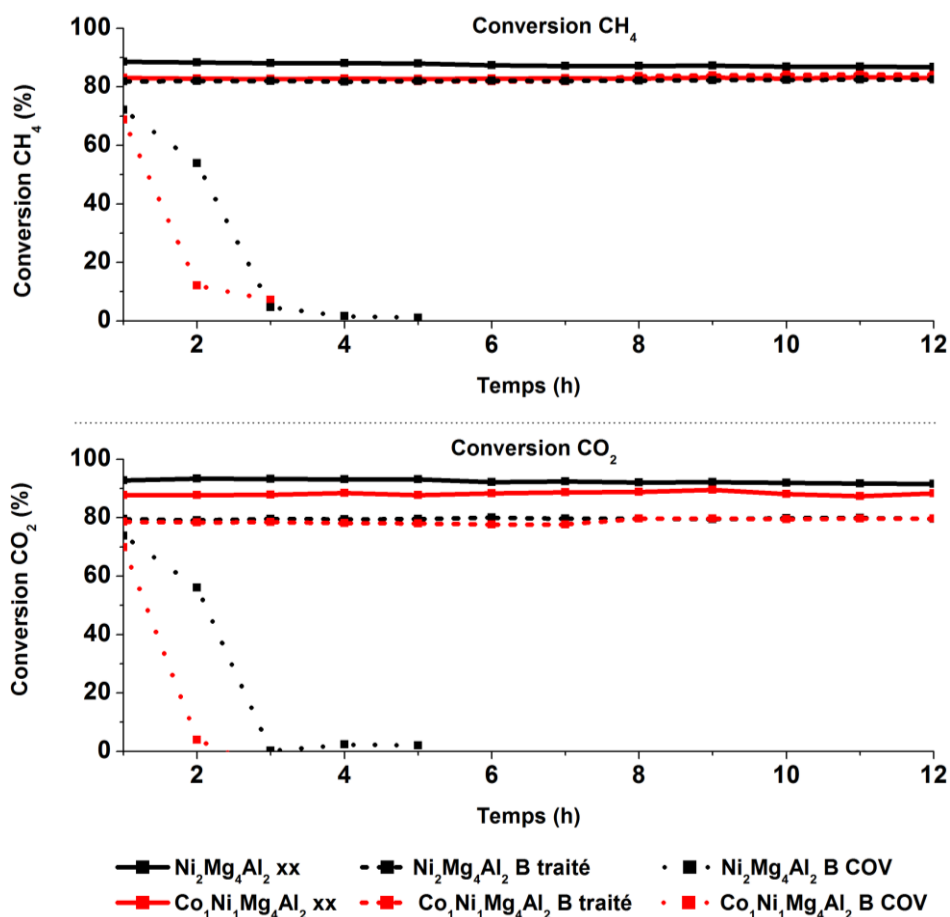


Figure I-33 : Conversion  $\text{CH}_4$  et conversion  $\text{CO}_2$  des catalyseurs  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  en présence du biogaz réel avant et après purification

En présence de biogaz traité, les catalyseurs sont restés stables pendant les 12 h de test. Aucune désactivation n'est remarquée. Nous avons comparé la conversion du méthane et du dioxyde de carbone en présence du biogaz à celles en présence du gaz synthétique (20%  $\text{CH}_4$ , 20%  $\text{CO}_2$  et 60% Ar).

La différence la plus importante se présente au niveau de la conversion de CO<sub>2</sub>. En effet, en présence de gaz synthétique xx, la conversion de CO<sub>2</sub> est généralement supérieure à celle du méthane.

Par contre, en présence du biogaz, la conversion de CO<sub>2</sub> semble être légèrement inférieure à celle du méthane. Le biogaz traité déjà analysé contient 32% de méthane et 27% CO<sub>2</sub>. L'excès de méthane réagit avec des composés différents du CO<sub>2</sub>. Ceci est probablement dû à la présence d'une faible quantité d'O<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O. Le CH<sub>4</sub> serait donc en train de réagir avec le CO<sub>2</sub> majoritaire et le H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub> minoritaires à 1,5 et 4,5% respectivement (Partie 1-VI, Tableau VI-1, page 53). Nous avons déjà remarqué dans nos expériences sur le gaz synthétique en présence d'eau et d'oxygène que la conversion de CO<sub>2</sub> diminue par rapport au mélange sans impuretés (Figure I-14 (H<sub>2</sub>O) et Figure I-19 (O<sub>2</sub>)).

L'évolution du rapport H<sub>2</sub>/CO est présentée dans la Figure I-34. Ce rapport est maintenu stable en fonction du temps en présence du biogaz traité. En présence des deux catalyseurs, le rapport est supérieur à 1. Ceci est dû à la réaction de gaz à l'eau (équation II-12) dans laquelle l'eau réagit avec le CO pour produire de l'hydrogène et du CO<sub>2</sub>. En présence d'eau, le rapport H<sub>2</sub>/CO augmente et la conversion de CO<sub>2</sub> diminue. Ces résultats sont observés durant nos expériences en présence d'eau (IV.1.a, page 98).

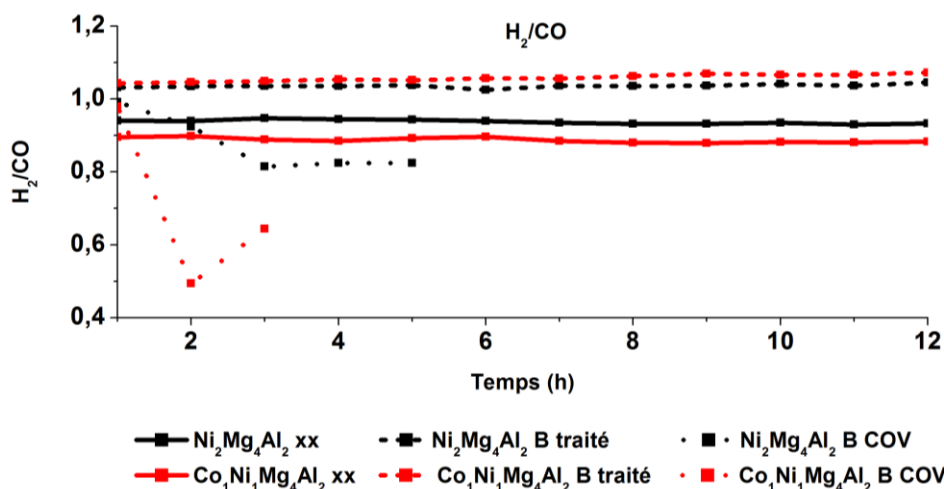


Figure I-34 : Variation du rapport H<sub>2</sub>/CO des catalyseurs Co<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> et Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> en fonction du temps en présence de biogaz traité ou non traité

Par contre, bien que ces catalyseurs soient très performants en présence de gaz synthétique et en présence de biogaz traité, ils se désactivent rapidement en présence de biogaz non traité. Après 3 h de test, nous observons une désactivation complète du Co<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> et du Ni<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>.

Afin de déterminer la raison de cette désactivation, les échantillons récupérés après test sont étudiés en analyse thermique (Figure I-35).

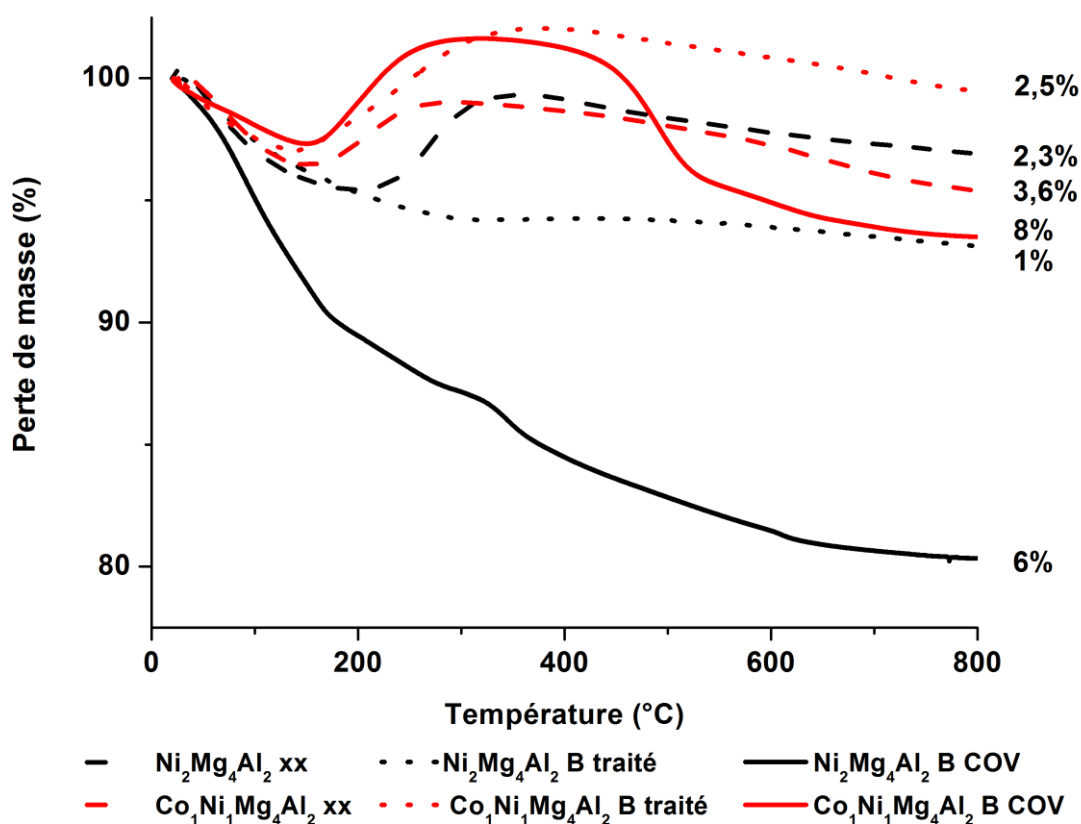


Figure I-35 : Analyse ATG des échantillons  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  après test en présence de biogaz traité ou non traité

Pour tous les échantillons, la perte de masse après 12 h de test n'excède pas les 8%. En effet, comme l'indique la Figure I-35, très peu de carbone est formé pour tous les traitements qui sont entrepris. La désactivation n'est donc pas causée par le dépôt de carbone.

La présence d'oxygène pourrait également provoquer la désactivation des catalyseurs en réoxydant les sites actifs  $\text{Ni}^0$  et  $\text{Co}^0$ . Afin d'explorer cette hypothèse, nous avons analysé les échantillons  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  en DRX.

La Figure I-36 représente les résultats des analyses DRX des échantillons calcinés, réduits, et testés en reformage à sec sans impuretés (xx), en présence du biogaz traité et du biogaz à l'entrée des COV.

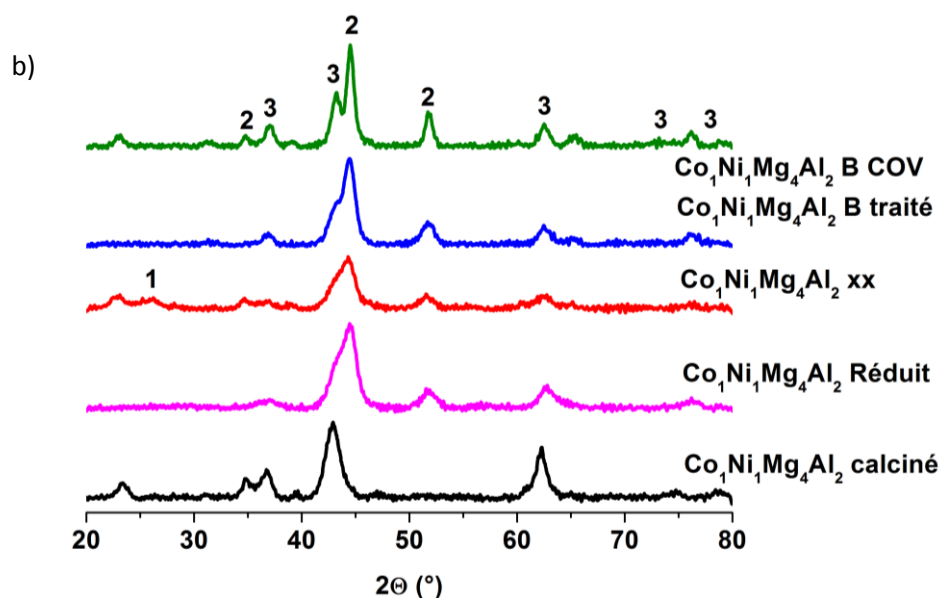
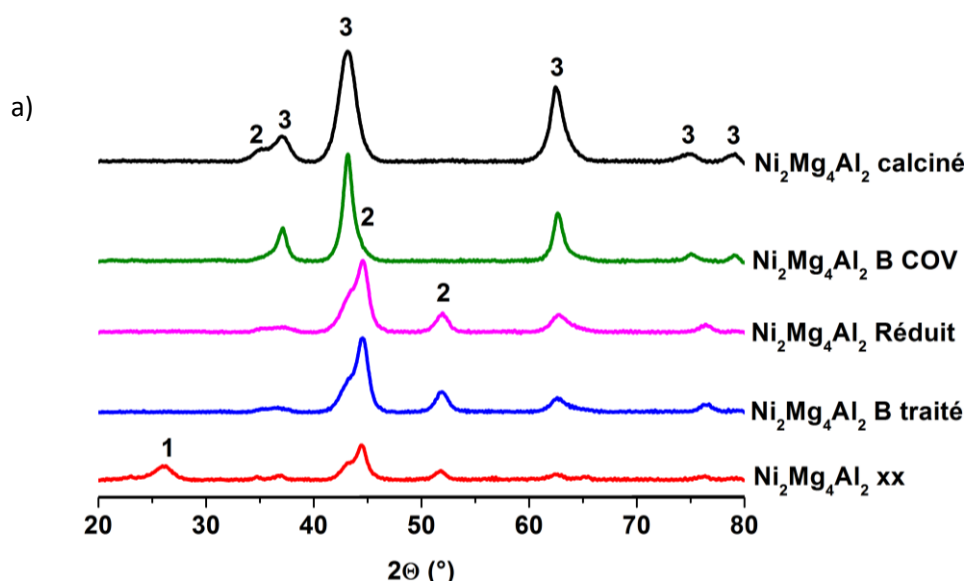


Figure I-36 : Diffractogramme de rayons X des catalyseurs a)  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et b)  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  avant et après test de stabilité à 750 °C

(1 : Carbone graphitique JCPDS N°41 1487; 2 : Ni cubique JCPDS N°65 0380 / Co cubique JCPDS N°15 0806 ; 3 : MgO périclase JCPDS N°74 1225 / NiO JCPDS N°65 2901 / CoO JCPDS N°65 2902)



En observant les résultats obtenus en présence du catalyseur  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  (Figure I-36 a), nous remarquons premièrement la présence d'un pic de carbone graphitique ( $2\theta = 26^\circ$ ) uniquement après test de reformage à sec sans impuretés. Cette constatation confirme les résultats de l'analyse thermique qui montrent que le plus grand dépôt de carbone (6% de perte de masse liée au carbone) est obtenu à l'issue des tests sans impuretés. De plus, il est très intéressant de s'attarder sur les raies de diffraction représentant les espèces réduites ( $2\theta = 44$  et  $52^\circ$ ). Les raies figurant à ce niveau représentent les espèces métalliques ( $\text{Co}^0$  ou  $\text{Ni}^0$ ). Ces raies sont présentes pour le catalyseur réduit ainsi qu'après test de reformage à sec en absence d'impureté (xx) et en présence de biogaz traité (B traité). Par contre, elles sont absentes pour le  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  calciné et après test en présence de biogaz à l'entrée des COV. En effet, les diffractogrammes de ces deux échantillons sont très proches ce qui renforce la désactivation par réoxydation des sites actifs.

Ce phénomène a déjà été remarqué par certains chercheurs ayant effectué des études sur des catalyseurs à base de nickel. Jabbour et al. [114] ont constaté une désactivation rapide de leurs catalyseurs à base de nickel durant leurs tests de reformage combiné. De plus, Itkulova et al. [103], [115] et Schanke et al. [116] ont remarqué la réoxydation du cobalt par les espèces oxydantes comme le  $\text{O}_2$ , le  $\text{H}_2\text{O}$  et même le  $\text{CO}_2$  présents dans le mélange réactionnel.

A partir de l'analyse thermique, il est possible de visualiser la réoxydation des sites actifs. Celle-ci se traduit par un gain de masse à des températures inférieures à  $300^\circ\text{C}$ . Dans le cas du  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  après test en présence de biogaz non traité, ce catalyseur ne se réoxyde pas (Figure I-35). Cette observation va également dans le sens d'une réoxydation complète.

Par contre, dans notre cas, les analyses DRX du catalyseur  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  (Figure I-36 b) montrent la présence de certaines espèces réduites même après test. Cela pourrait signifier que la réoxydation des espèces métalliques n'est pas la seule raison pour la désactivation des catalyseurs. De plus, dans le cas du  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$ , nous pouvons observer sur l'analyse thermique une réoxydation des sites actifs. Ceci confirme que certaines espèces sont encore réduites même après test.

Dans nos expériences précédentes, nous avons étudié l'effet de 1% d' $\text{O}_2$  sur l'activité et la stabilité des catalyseurs. Aucun signe de désactivation n'a été remarqué durant les 12 h de test. Il se peut que cette concentration d'oxygène ne soit pas suffisante pour entraîner la réoxydation des sites catalytiques. Vu que le biogaz analysé contient 4% d'oxygène, les résultats obtenus suite aux tests effectués au laboratoire en présence de 1% d'oxygène pourraient ne pas être comparables ni représentatifs de ce qui se passe en présence du biogaz. Par contre, la présence d'espèces réduites dans le catalyseur  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  après le test en présence de biogaz COV remarqué en DRX et en ATG nous fait penser que la seule présence de  $\text{O}_2$  n'est pas suffisante pour la désactivation des catalyseurs. De plus,

l'efficacité des catalyseurs en présence de biogaz traité contenant également 4% d'oxygène nous pousse à réfuter l'hypothèse de la désactivation par réoxydation des sites actifs.

Les deux biogaz testés sont prélevés avant et après l'étape d'élimination des COV et des siloxanes. Les COV qui sont présents dans le biogaz non traité pourraient être à l'origine de cette désactivation. Par contre, nous avons déjà étudié le comportement des catalyseurs en présence de molécules modèles des composés aromatiques (toluène) et des terpènes (limonène). Les résultats obtenus montrent que ces deux molécules ne provoquent pas l'empoisonnement et la désactivation du catalyseur mais augmentent la formation du dépôt de carbone. Or, dans l'analyse thermique sur les échantillons après test sur biogaz non traité, nous n'observons pas de carbone. De plus, les analyses de la composition du biogaz montrent qu'au niveau de cette étape, le biogaz ne contient pas une forte concentration de COV. La quantité totale de COV mesurée dans le biogaz à l'entrée des COV est de 280 ppm. D'après nos analyses de biogaz, la majorité des COV sont éliminés à l'étape de désulfuration sur charbon actif (Partie 1-V.1.c, Tableau V-1, page 43). En plus, cette valeur est proche ou inférieure aux concentrations utilisées durant les tests en présence de limonène et toluène (entre 200 et 900 ppm). Ce n'est donc pas la présence de COV qui provoque la désactivation des catalyseurs.

Durant les analyses effectuées sur site, les siloxanes et les composés halogénés ne sont pas quantifiés. Ces composés sont généralement retrouvés dans le biogaz provenant des centres d'enfouissement [9], [117], [118]. Les siloxanes sont décrits dans la bibliographie comme ayant un effet négatif sur l'activité des catalyseurs en vaporeformage du méthane [119]. En présence d'O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O, les siloxanes se décomposent et forment une molécule de SiO<sub>2</sub>. Ce composé s'adsorbe sur le catalyseur et provoque sa désactivation [9], [119]. Le mécanisme de désactivation par siloxanes en reformage à sec est jusqu'à maintenant inconnu [9]. La désactivation par des halogènes est également décrite dans la littérature [120], [121]. Mortensen et al. [122] ont étudié l'effet du chlore sur un catalyseur à base de nickel. En présence de cette molécule, le catalyseur est devenu de moins en moins actif au cours des 40 h de test [122]. Kohn et al. [123] étudient l'effet du CH<sub>3</sub>Cl sur l'efficacité catalytique de catalyseurs à base de nickel en reformage du biogaz. Cette molécule a provoqué l'augmentation de l'acidité de la surface du catalyseur. Par la suite elle a provoqué une diminution de la sélectivité au CO. Ils ont également démontré que l'effet de cette molécule s'affaiblit avec l'augmentation de la température [123].

La présence de ces deux familles de molécules pourrait expliquer la désactivation des catalyseurs étudiés en reformage à sec du biogaz. En effet, nos analyses sur le biogaz provenant de ces deux points de prélèvements (entrée COV et traité) ne montrent pas de différence majeure au niveau de sa composition. Par contre, les appareils que nous utilisons ne mesurent pas la concentration du biogaz en composés halogénés et en siloxanes. Il est donc probable que ces deux familles de composés soient

éliminées au niveau des cuves d'élimination des COV/siloxanes. Ceci pourrait justifier la désactivation des catalyseurs avant la purification totale du biogaz.

Afin de mieux comprendre le comportement des catalyseurs en présence de biogaz avant l'élimination des COV, il serait intéressant de mieux étudier les propriétés de surface après test de stabilité. De plus, nous pourrions également effectuer des tests complémentaires à ceux déjà réalisés ainsi que d'analyser le biogaz avant élimination des COV pour déterminer sa composition en siloxanes et en composés halogénés.

#### IV.4 Conclusion partielle

En résumé, nous avons étudié l'influence de plusieurs composés retrouvés dans le biogaz sur l'efficacité des catalyseurs  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_{(6-x-y)}\text{Al}_2$  en effectuant des tests de reformage à sec en montée de température ainsi que des tests de stabilité de 12 h à 750 °C.

Les tests sur impuretés individuelles ont permis de diviser les composés étudiés en deux groupes en fonction de leurs effets : les molécules oxydantes ( $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$ ) et les composés carbonés (toluène et limonène). D'après nos résultats, les composés carbonés favorisent le dépôt de carbone, probablement en avantageant les réactions secondaires comme le craquage du méthane par rapport à la réaction de reformage à sec. Par contre, les oxydants améliorent la stabilité et la sélectivité des catalyseurs au CO et au  $\text{H}_2$  en facilitant l'oxydation du carbone adsorbé sur la surface catalytique.

Suite à ces tests, l'effet du mélange  $\text{H}_2\text{O}$ -toluène est évalué en présence du catalyseur  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et du catalyseur  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$ . Les résultats obtenus montrent que l'effet de l'eau est majoritaire vu que la stabilité du catalyseur  $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$  est nettement meilleure en présence de cet oxydant.

Enfin, des tests en présence de biogaz réel montrent que les catalyseurs sélectionnés sont capables de reformer le biogaz traité mais pas le biogaz à l'entrée des COV. La désactivation de ces catalyseurs après 3 h de test pourrait être causée par une réoxydation complète ou un empoisonnement par des siloxanes ou des composés halogénés. Afin de justifier ces résultats, il faut effectuer des tests de régénération en atmosphère réductrice ainsi que des caractérisations physico-chimiques. L'analyse de ces composés dans le biogaz avant et après élimination des COV/siloxanes pourrait également résoudre cette problématique.

Ces résultats sont prometteurs et nous poussent à continuer notre travail sur la thématique proposée. La valorisation du biogaz traité est donc possible en présence des catalyseurs  $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$  synthétisés au sein du laboratoire. Pour compléter notre étude, il est important de résoudre les problèmes que nous avons rencontrés lors des tests sur biogaz non traité. Nous envisageons par la suite d'ajouter au mélange réactionnel des impuretés appartenant à d'autres familles de composés retrouvés dans le biogaz. Ainsi, l'effet des hydrocarbures légers, des composés oxygénés, des halogènes et des siloxanes sera examiné.

Les tests que nous avons effectués au laboratoire sur des micro-pilotes sont à petite échelle. Afin d'augmenter le niveau de maturité de notre recherche, des tests sur semi-pilote sont réalisés.

## V. Conclusion et perspectives

L'objectif du travail présenté dans cette partie était l'étude de l'efficacité des catalyseurs à base de  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_{(6-x-y)}\text{Al}_2$  dans la réaction de reformage à sec du biogaz. Pour cela, la performance des catalyseurs déjà caractérisés est étudiée en trois étapes :

En premier lieu, des tests de stabilité à 700, 750 et 800 °C sont réalisés en présence de la série de catalyseurs. Ces tests nous ont permis de mettre en évidence l'effet du magnésium sur l'activité et la stabilité des catalyseurs. L'analyse thermique et la DRX ont démontré que la forte teneur en magnésium renforce la résistance de ces catalyseurs au frittage et au dépôt de carbone. Les observations en MEB-EDX ont décelé le type de carbone qui a provoqué la désactivation des catalyseurs. Enfin, ces tests nous ont permis de sélectionner la température de 750 °C ainsi que les catalyseurs  $\text{Mg}_4$  pour la suite de notre étude.

En deuxième lieu, nous avons étudié la performance de ces catalyseurs en présence de plusieurs molécules représentant les familles de composés retrouvés dans le biogaz. Le toluène et le limonène, deux molécules riches en carbone, ne provoquent pas eux-mêmes la désactivation des catalyseurs dans les concentrations étudiées mais augmentent la formation de carbone. La présence de l'eau et de l'oxygène améliore la stabilité des catalyseurs, notamment ceux ayant des teneurs faibles en magnésium. En présence de ces deux composés oxydants, le carbone formé par les réactions secondaires est réoxydé rapidement, ce qui empêche la désactivation des catalyseurs  $\text{Mg}_2$ . Ceci est également remarqué dans les tests en présence du mélange toluène- $\text{H}_2\text{O}$  durant lesquels aucune désactivation n'est remarquée.

Enfin, la performance des catalyseurs sélectionnés ( $\text{Co}_1\text{Ni}_1\text{Mg}_4\text{Al}_2$  et  $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ ) est évaluée en présence de biogaz réel. Le biogaz est prélevé directement du site d'Opale Environnement à l'aide d'un système de compression. Les tests en présence de biogaz purifié montrent que les catalyseurs sont restés stables en fonction du temps pendant 12 h de test. La présence d'oxygène dans le biogaz a amélioré la résistance de ces catalyseurs au dépôt de carbone. Par contre, les tests effectués sur biogaz avant élimination des COV et siloxanes montrent une désactivation après 3 h de test. Les analyses ATG et DRX des échantillons après test montrent que cette désactivation n'est pas causée par l'accumulation de carbone sur la surface catalytique. En revanche, une réoxydation des sites métalliques par l'oxygène présent dans le biogaz, ou l'empoisonnement des sites actifs par des composés halogénés ou des siloxanes serait à l'origine de la désactivation observée.

Afin de confirmer les raisons de cette désactivation, des analyses complémentaires doivent être effectuées. Premièrement, nous pouvons vérifier l'hypothèse de la réoxydation des sites catalytiques

en effectuant un traitement réducteur au catalyseur désactivé après test. Si l'activité du catalyseur augmente de nouveau, cela indiquera que la désactivation est causée en grande partie par la réoxydation. Il serait également intéressant de mieux étudier l'influence de l'oxygène sur la performance catalytique. Nous pouvons commencer par réaliser des tests de stabilité en présence de 4% d'oxygène pour nous rapprocher de la concentration retrouvée dans le biogaz. Nous pouvons également effectuer des tests de reformage à sec en présence de H<sub>2</sub>O et de O<sub>2</sub> afin d'évaluer la capacité de résistance des catalyseurs à la réoxydation.

De plus, nous pouvons analyser les échantillons après test par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF), par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la microanalyse par Energie Dispersive des rayons X (MEB-EDX) ou par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX) dans le but de connaître la composition de la surface. Ces techniques vont indiquer la présence éventuelle d'une espèce chimique adsorbée sur la surface des catalyseurs.

Finalement, l'identification et la quantification des composés halogénés et des siloxanes à ce niveau de l'unité de valorisation semble importante. Les réponses à ces questions pourront nous orienter sur les solutions à mettre en place pour la valorisation du biogaz. Nous pourrions modifier la composition du catalyseur pour qu'ils soient résistants à la cause de désactivation lorsque celle-ci sera identifiée. Par contre, si les catalyseurs sont désactivés par adsorption de certains composés halogénés ou siloxanes, il est très probable que la modification de la phase active n'améliore pas la résistance à l'empoisonnement. La meilleure stratégie dans ce cas serait alors d'éliminer ces molécules avant leur contact avec le catalyseur. C'est le cas par exemple de la molécule de H<sub>2</sub>S. Vu que cette molécule empoisonne rapidement les catalyseurs même à basse concentration, il est important de l'éliminer.

Dans la partie suivante de la thèse, nous discutons de l'élimination du H<sub>2</sub>S par biofiltration fongique.

## VI. Annexes

### Annexe II-1 : Généralités sur la structure hydrotalcite

Un matériau dit hydrotalcite ou hydroxyde double lamellaire (HDL) réfère à une structure spécifique représentative de certains minéraux naturels également appelés argiles anioniques. Cette structure est formée d'un empilement de feuillets de type brucite séparés par un espace inter-lamellaire (Figure I-37). En général, les feuillets sont chargés positivement alors que les interfeuillets qui sont chargés négativement contiennent de l'eau et des anions. Les feuillets correspondent à un ensemble d'octaèdre de brucite ( $Mg(OH)_6$ ). Les ions  $OH^-$  placés au sommet de l'octaèdre entourent le  $Mg^{2+}$  occupant le centre de la structure [124].

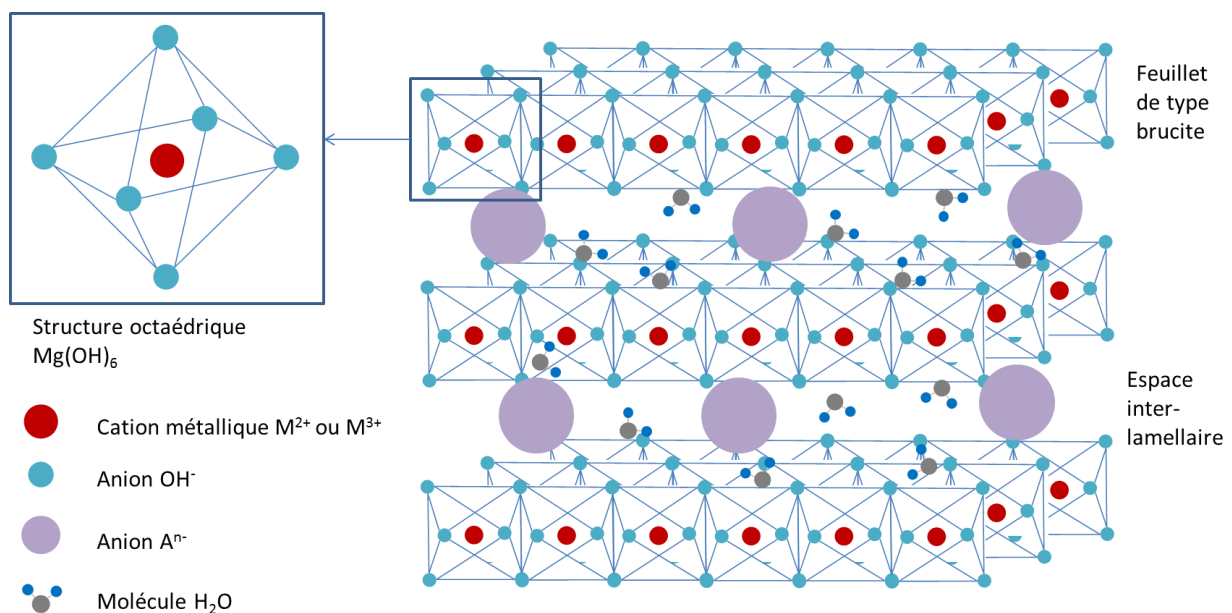
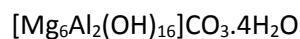


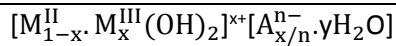
Figure I-37 : Représentation schématique d'une phase de type HDL

La formule chimique de l'hydrotalcite naturelle est :



La charge positive créée au niveau des feuillets provient de la présence d'ions trivalents. Afin de compenser le surplus de charge, des anions sont présents au sein de l'espace inter-lamellaire. Les hydrotalcites non naturelles peuvent également être synthétisées. Ces matériaux sont formés en remplaçant le magnésium et l'aluminium naturellement retrouvés dans l'hydrotalcite par différents ions bivalents et trivalents. Plusieurs types d'anions peuvent également être utilisés pour la synthèse de ces matériaux.

La formule générale des hydrotalcites devient donc :



Avec  $M^{II}$  : Cation bivalent

$M^{III}$  : Cation trivalent

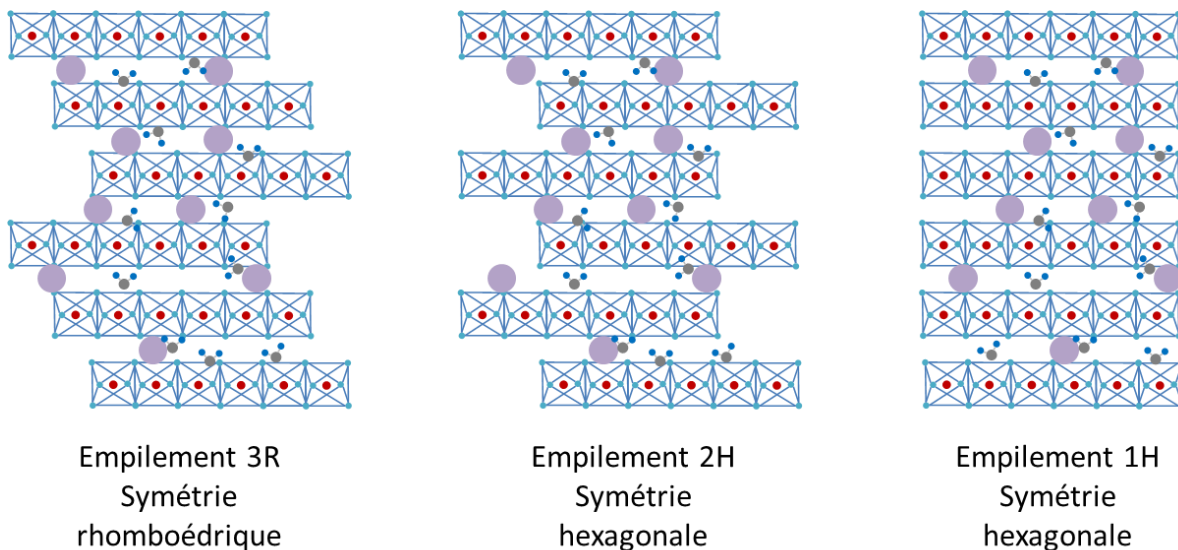
$A^{n-}$  : Anion

x : Densité de charge proportionnelle au rapport molaire  $(\frac{M^{II}}{M^{II} + M^{III}})$

La structure de l'hydrotalcite est maintenue grâce à deux types de liaisons :

- les effets électrostatiques entre les feuillets métalliques et les anions
- les liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions et les groupements OH<sup>-</sup> des feuillets.

Les hydroxydes doubles lamellaires pourraient alors avoir une symétrie rhomboédrique (système 3R) ou hexagonale (système 2H ou 1H) en fonction de la périodicité de l'empilement des feuillets (**Figure I-38**). Ce système cristallin dépend de la nature des cations bivalents et trivalents et des anions présents dans l'interfeuille. La nature des ions va influencer la distance intermétallique et la distance entre les feuillets et par la suite le type d'empilement de la structure. Le système rhomboédrique est le plus retrouvé dans la littérature [125], [126].



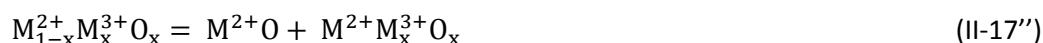
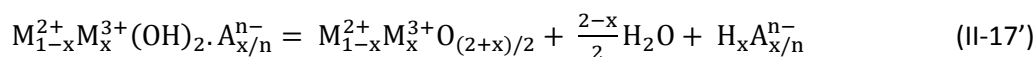
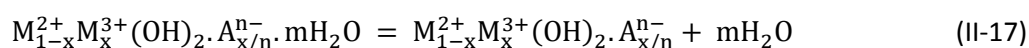
**Figure I-38 : Schéma représentatif des différents types d'empilement de la structure hydrotalcite.**

Les hydroxydes doubles lamellaires sont obtenus à travers différentes méthodes de synthèse comme la méthode sol-gel, la synthèse à l'urée, la co-précipitation, etc.



## Annexe II-2 : Dégradation de la structure hydrotalcite par traitement thermique

Après synthèse par voie hydrotalcite, les composés subissent un traitement thermique qui leur confère des propriétés basiques et une stabilité chimique et thermique. De plus, l'interaction entre le site métallique et la matrice est améliorée. Ces propriétés aident dans la résistance contre le frittage et le dépôt de carbone [127]. L'utilisation des hydrotalcites est surtout intéressante après chauffage en atmosphère oxydante. Ce traitement thermique à haute température provoque la destruction de la structure double lamellaire. En premier lieu, l'eau se trouvant en surface est éliminée. Ensuite, l'évaporation des molécules d'eau présentes entre les feuillets a lieu (équation II-17). Par la suite, la décomposition des hydroxydes, des feuillets et le départ des anions en interfeuille (équation II-17') mène à la formation d'oxydes simples et mixtes (équation II-17'') (Figure I-39).



Ces oxydes métalliques sont intéressants en catalyse car ils présentent une surface spécifique élevée et en général une forte stabilité thermique [128].

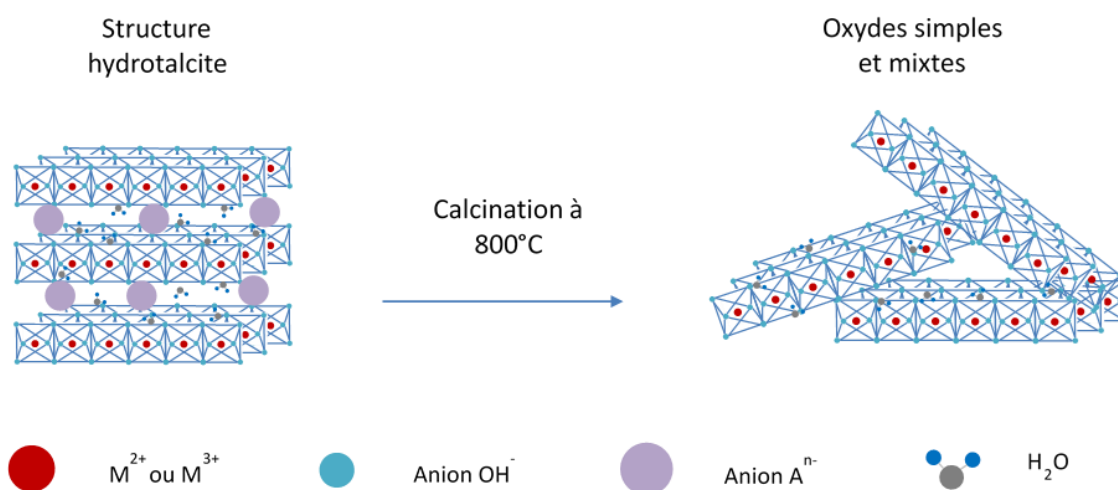


Figure I-39 : Effet de la calcination sur la structure hydrotalcite

La température et la durée de calcination influencent fortement les caractéristiques des matériaux obtenus. Katheria et al. [129] ont étudié l'effet de la température de calcination sur l'activité et la stabilité de catalyseurs synthétisés à partir de précurseurs hydrotalcites. Les résultats obtenus ont montré que l'augmentation de la température de calcination a engendré la diminution de la taille des cristallites. Par conséquent, la dispersion des particules est améliorée, ce qui a influencé positivement

la résistance des catalyseurs au frittage [129]. Contrairement à cela, d'autres études ont montré que l'augmentation de la température de calcination a provoqué l'augmentation de la taille des particules. Ceci résulte de l'agglomération des particules à haute température [130], [131]. L'effet de la température pourrait donc être différent en fonction de la nature du matériau utilisé.

### **Annexe II-3 : Activation des sites catalytiques par réduction**

La réduction est un traitement thermique en atmosphère réductrice, notamment en présence de H<sub>2</sub>. Les oxydes mixtes et simples obtenus par calcination sont réduits. Il y aura alors création de ce qu'on appelle « oxygen vacancies » ou lacune d'oxygène. Par cette méthode, des sites métalliques actifs dans la réaction de reformage à sec sont obtenus. Plusieurs études ont montré que sans réduction, les solides ne sont pas actifs dans la réaction de reformage à sec [132], [133]. Une étude effectuée sur des catalyseurs Ni-Mg-Al a montré que la température de réduction influence fortement l'activité et la sélectivité des solides. Des particules métalliques bien dispersées sont obtenues après traitement en atmosphère réduite. Ces sites métalliques sont responsables de l'adsorption et l'activation des réactifs par dissociation [93], [134]. Usman et al. [135] ont également étudié l'influence de la température de réduction sur l'activité et la stabilité de catalyseurs Ni/MgO en DRM. Les résultats obtenus montrent une baisse de l'activité et de la stabilité à haute température de réduction. Les catalyseurs réduits à 800 °C sont plus à risque de frittage que ceux réduits à 550 °C. Le frittage réduit le nombre de sites actifs et par la suite l'activité catalytique [135]. Une autre étude faite sur différentes températures de réduction montre également que l'augmentation de la température favorise le frittage et conduit à la diminution de l'activité catalytique [136]. De plus, différents mélanges de gaz peuvent être utilisés pour la réduction des sites catalytiques. En général, l'hydrogène est utilisé comme réducteur. Une étude de Chen et al. [137] a montré que le gaz de synthèse produit durant la réaction de reformage pourrait suffire pour la réduction des solides [137]. Le méthane peut également entraîner la réduction des oxydes mixtes et simples. Une étude effectuée sur des réductions en présence de différents mélanges de gaz montre que l'hydrogène et le méthane sont moins efficaces qu'un mélange H<sub>2</sub> + CO pour l'activation des catalyseurs par réduction [138], [139].

## Annexe II-4 : Synthèse des catalyseurs au laboratoire

Les catalyseurs utilisés pour cette étude sont synthétisés par co-précipitation à pH constant à partir de précurseurs hydrotalcite. Six échantillons contenant différents teneurs de nickel, cobalt, magnésium et aluminium sont synthétisés de façon à avoir un rapport molaire  $\frac{Ni^{2+} + Co^{2+} + Mg^{2+}}{Al^{3+}} = 3$ . Une solution aqueuse contenant les quantités appropriées de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (SIGMA ALDRICH, pureté 98%),  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (UNI-CHEM, 98%),  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Riedel de Haën, 97%) et  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (UNI-CHEM, 98%) est précipitée grâce à une solution de soude NaOH (PANREAC, pureté 98%, 2 mol/L) et de carbonate de sodium (ACROS, pureté 99,5%, 1 mol/L), en versant la solution contenant des sels métalliques goutte à goutte sur 200 mL d'eau distillée. Le pH du milieu de précipitation est ajusté à 9 par l'ajout de NaOH. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à 60 °C pendant 1 h après la phase de précipitation. Après 18 h dans une étuve à 60 °C sans agitation, la solution préparée est filtrée puis lavée à l'aide de l'eau distillée chauffée à 60 °C, jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Ce lavage permet d'éliminer les ions sodium et nitrates. Une étape de séchage à l'étuve pendant 48 h à 60 °C suit l'étape de filtration et de lavages. Le mélange sec est ensuite broyé dans un mortier en porcelaine jusqu'à l'obtention d'une poudre fine (Figure I-40).

Les solides ainsi préparés sont calcinés à 800 °C pendant 4 h sous flux d'air à 33 mL/min suite à une montée de température à une vitesse de 1 °C/min. Cette décomposition thermique permet d'obtenir des oxydes thermiquement stables ayant une grande surface spécifique. Les solides séchés et calcinés sont nommés comme suit (Tableau I-5) :

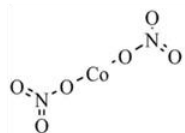
Tableau I-5 : Nomenclature des catalyseurs séchés, calcinés et composition élémentaire mesurée par PIXE

Solides séchés	Solides calcinés	Composition exacte
$Ni_2Mg_4Al_2HT$	$Ni_2Mg_4Al_2800$	$Ni_{1,9}Mg_{3,8}Al_{2,2}O_{9,1}$
$Co_2Mg_4Al_2HT$	$Co_2Mg_4Al_2800$	$Co_2Mg_{3,8}Al_{2,2}O_{9,0}$
$Co_1Ni_1Mg_4Al_2HT$	$Co_1Ni_1Mg_4Al_2800$	$Co_{1,1}Ni_{1,0}Mg_{3,7}Al_{2,2}O_{8,9}$
$Co_2Ni_2Mg_2Al_2HT$	$Co_2Ni_2Mg_2Al_2800$	$Co_{2,1}Ni_{1,9}Mg_{1,8}Al_{2,1}O_{8,9}$
$Co_1Ni_3Mg_2Al_2HT$	$Co_1Ni_3Mg_2Al_2800$	$Co_{1,0}Ni_{3,0}Mg_{1,9}Al_{2,0}O_{8,9}$
$Co_3Ni_1Mg_2Al_2HT$	$Co_3Ni_1Mg_2Al_2800$	$Co_{3,0}Ni_{1,0}Mg_{1,8}Al_{2,1}O_{9,1}$

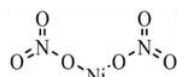
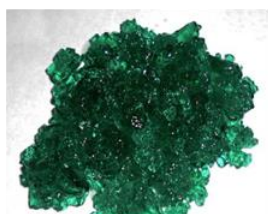
Les solides récupérés après calcination sont ensuite broyés, pastillés et tamisés afin d'obtenir une poudre de taille homogène, entre 350 et 500 µm.

La synthèse et la caractérisation de ces catalyseurs a été effectuée dans le cadre de la thèse de Carole Tanios soutenue en décembre 2017 [71].

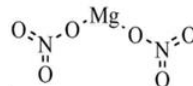
Nitrate de cobalt



Nitrate de nickel



Nitrate de magnésium



Nitrate d'aluminium

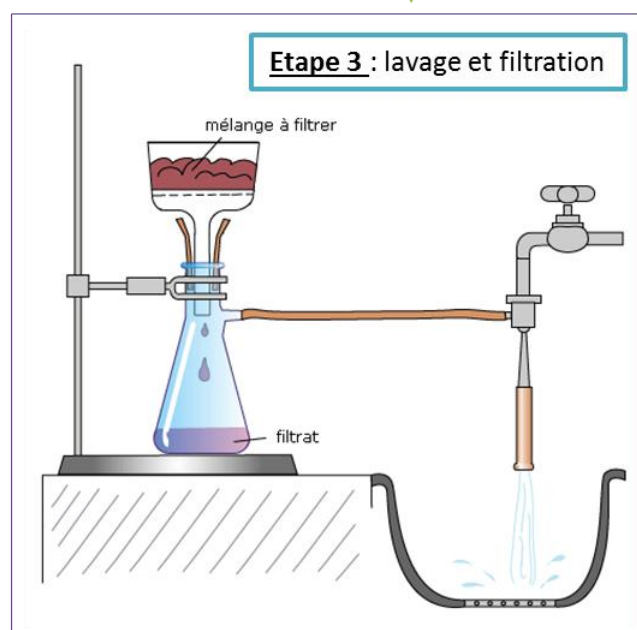
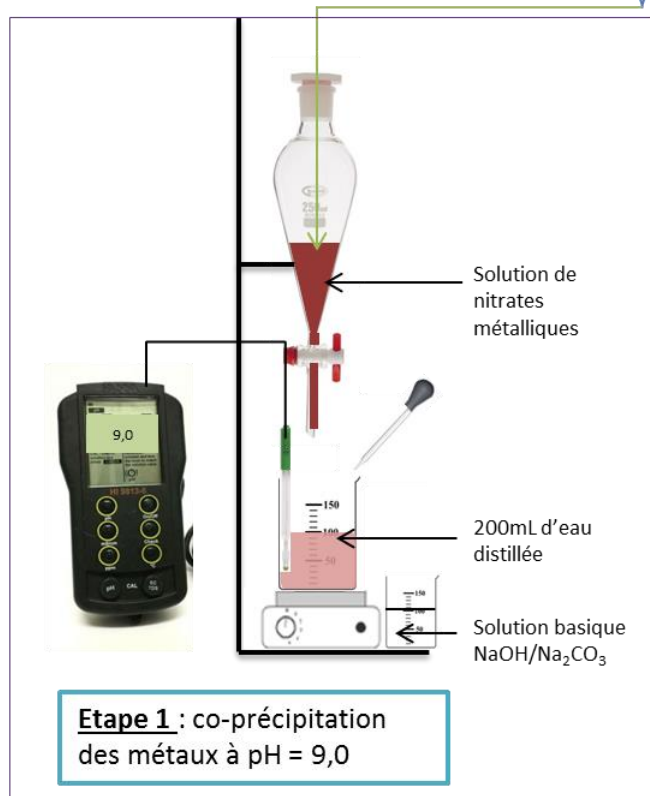
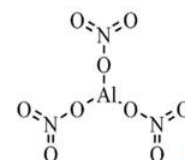


Figure I-40 : Schéma de la synthèse par co-précipitation à partir de nitrates métalliques par voie hydrotalcite

## Annexe II-5 : Conditions, montage expérimental et analyses de gaz

100 mg de solides déjà calcinés et tamisés (granulométrie entre 350 et 500 $\mu$ m) sont réduits sous un mélange de 10% d'hydrogène dilué dans l'argon. Ce prétraitement a lieu à 800 °C et pendant 1 h. Des tests catalytiques en montée de température (entre 500 et 800 °C, avec des plateaux de 30 min) ou en isotherme (700, 750 et 800 °C) à pression atmosphérique sont entrepris sur les catalyseurs réduits dans le montage présenté ci-dessous (

Figure I-41). Les échantillons sont placés dans un réacteur en quartz sur un fritté en silice de diamètre égal à 1 mm.

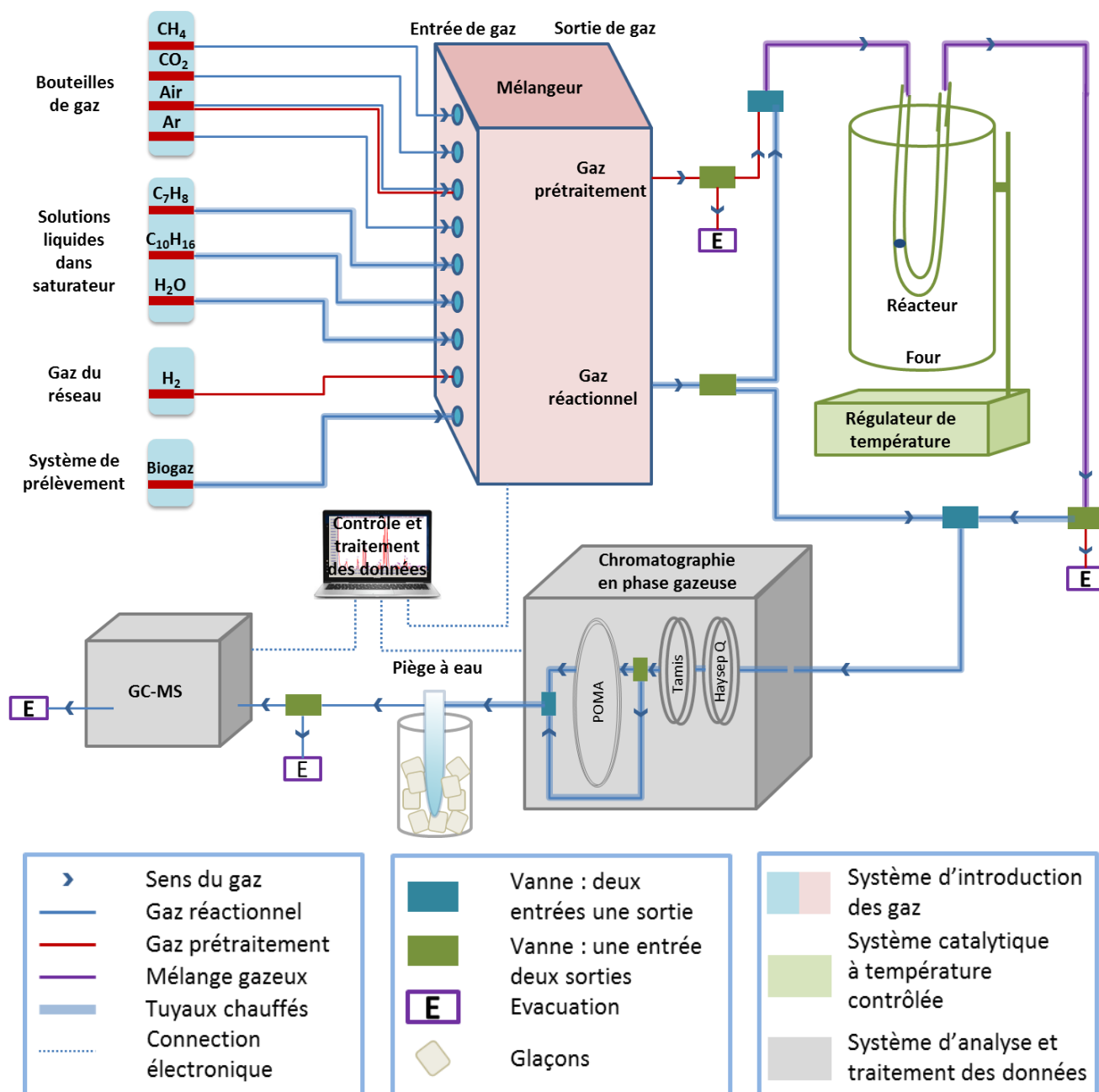


Figure I-41 : Schéma du montage expérimental du test catalytique du reformage à sec du méthane

Le mélange réactionnel est formé d'un mélange stœchiométrique de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> dilués dans de l'argon (respectivement 20, 20 et 60%). Afin d'obtenir une vitesse volumique horaire (VVH) = 30000 h<sup>-1</sup> pour tous les tests, un débit de 100 mL/min est utilisé.

Pour mieux comprendre l'effet des impuretés présentes dans le biogaz sur l'efficacité des catalyseurs, des tests de reformage à sec sont établis en présence de molécules « modèles » sélectionnées pour représenter les familles de composés minoritaires identifiés dans le biogaz (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, toluène et limonène). Les concentrations de ces molécules dans les tests de reformage à sec sont déterminées à partir des données obtenues à partir des analyses de biogaz provenant d'un centre de biométhanisation (CB) (2016) et le centre d'enfouissement partenaire au projet (2019).

Les gaz constituant le mélange réactionnel proviennent de bouteilles sous pression (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Ar et air), de solutions liquides injectées à l'aide d'un saturateur (toluène, limonène et eau) et du système de prélèvement du biogaz. Le débit des gaz est contrôlé par un mélangeur équipé d'un débitmètre. Le mélange gazeux est conduit jusqu'au lit catalytique placé dans un réacteur en U en quartz. Ce réacteur est placé dans un four vertical couplé à un thermocouple pour contrôler la température. Les gaz en sortie sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

La composition du gaz sortant avant (blancs) et pendant le test est déterminée par une chromatographie en phase gazeuse (CPG varian 3800) couplée à un détecteur à conductivité thermique (DCT) et un détecteur à ionisation en flamme (FID). Les espèces chimiques détectées sur le DCT sont séparées par une colonne Hayesep Q (CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>) et par un tamis moléculaires (H<sub>2</sub> et CO). Les composés aromatiques (Exemple : C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) sont séparés sur une colonne capillaire POMA et détectés par un détecteur (FID). Pour certains tests, un analyseur chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse portable (GC-MS HAPSITE) est branché à la sortie de la chromatographie varian. Le limonène, une molécule thermiquement instable, se décompose même à température ambiante en des molécules de tailles inférieures. Cet analyseur a permis d'identifier les composés secondaires formés durant les tests en présence de limonène et de biogaz réel. Les valeurs relevées permettent de suivre l'évolution du mélange gazeux durant le test.

Pour les tests de reformage à sec en présence d'eau, un piège à eau est mis en place à la sortie de la chromatographie en phase gazeuse. Avant d'être évacué, le mélange de gaz passe à travers un tube refroidi (eau froide + glaçons). Ce système sert à récupérer l'eau condensée.

Les paramètres suivants sont évalués afin de comparer les performances des catalyseurs :

Conversion du méthane ( $X_{CH_4}$ ) :

$$X_{CH_4} = \frac{CH_4 \text{ ent} - CH_4 \text{ sor}}{CH_4 \text{ ent}} \times 100$$

Conversion du dioxyde de carbone ( $X_{CO_2}$ ) :

$$X_{CO_2} = \frac{CO_2 \text{ ent} - CO_2 \text{ sor}}{CO_2 \text{ ent}} \times 100$$

Sélectivité en hydrogène ( $S_{H_2}$ ) :

$$S_{H_2} = \frac{H_2 \text{ sor}}{2 \times (CH_4 \text{ ent} - CH_4 \text{ sor})} \times 100$$

Sélectivité en monoxyde de carbone ( $S_{CO}$ ) :

$$S_{CO} = \frac{CO_{\text{sor}}}{(CH_4 \text{ ent} + CO_2 \text{ ent}) - (CH_4 \text{ sor} + CO_2 \text{ sor})} \times 100$$

Rapport  $H_2/CO$  :

$$\text{Ratio} \frac{H_2}{CO} = \frac{\text{Nombre de moles de } H_2}{\text{Nombre de moles de } CO}$$

Rendement en hydrogène (%) :

$$H_2 = \frac{H_2 \text{ sor}}{2 \times CH_4 \text{ ent}} \times 100$$

Rendement en monoxyde de carbone (%) :

$$CO = \frac{CO_{\text{sor}}}{CH_4 \text{ ent} + CO_2 \text{ ent}} \times 100$$

Bilan carbone (%) :

$$BC = \frac{CH_4 \text{ sor} + CO_2 \text{ sor} + CO_{\text{sor}}}{CH_4 \text{ ent} + CO_2 \text{ ent}}$$



## **Annexe II-6 : Techniques de caractérisation**

Des techniques physico-chimiques de caractérisation sont utilisées sur les échantillons récupérés après 12 h de stabilité dans le but d'étudier la structure, la composition, les propriétés thermiques et l'aspect microscopique des échantillons analysés. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage sont des techniques fondées sur l'interaction de faisceaux lumineux ou électroniques avec la matière. D'autres techniques comme les analyses thermiques et les réactions à températures programmées permettent de suivre l'effet de certains composés gazeux sur les échantillons en fonction de la température. Cet effet peut être chimique (oxydation/réduction), comme il peut être physique (adsorption/désorption).

Pour cette étude, ces techniques sont utilisées entre autres et surtout pour déterminer la quantité et le type de carbone formé durant le test par les réactions secondaires en compétition avec la réaction de reformage à sec.

### **a. Techniques basées sur l'interaction avec la matière**

#### **1) Diffraction des rayons X (DRX) :**

La diffractométrie de rayons X est une technique basée sur l'interaction d'un faisceau lumineux formé de rayons X. Ces rayons possèdent une longueur d'onde de l'ordre du nanomètre. Ils sont émis par une source de rayons X envers l'échantillon puis sont réfractés et capturés par un détecteur de rayons X. L'angle formé entre le faisceau lumineux et l'échantillon est appelé  $\theta$ . Cet angle change au cours de l'analyse puisque la source lumineuse et le détecteur passent de la position A à la position B (**Figure I-42**). Quand les rayons X rencontrent une structure cristalline formée par un arrangement bien organisé d'atomes, une interférence constructive sera détectée. Le détecteur traduira cette interférence en signal électronique qui apparaîtra sur un diffractogramme sous forme de pic à un angle spécifique. Grâce à une base de données préétablie, la position des pics pourra être corrélée avec celle de certaines espèces susceptibles d'être présentes à la surface de l'échantillon analysé. Puisque l'interférence constructive a lieu en fonction de la structure, cette technique permet non seulement de déterminer la composition des éléments cristallins en surface, mais également la structure de composés ayant une même formule brute.

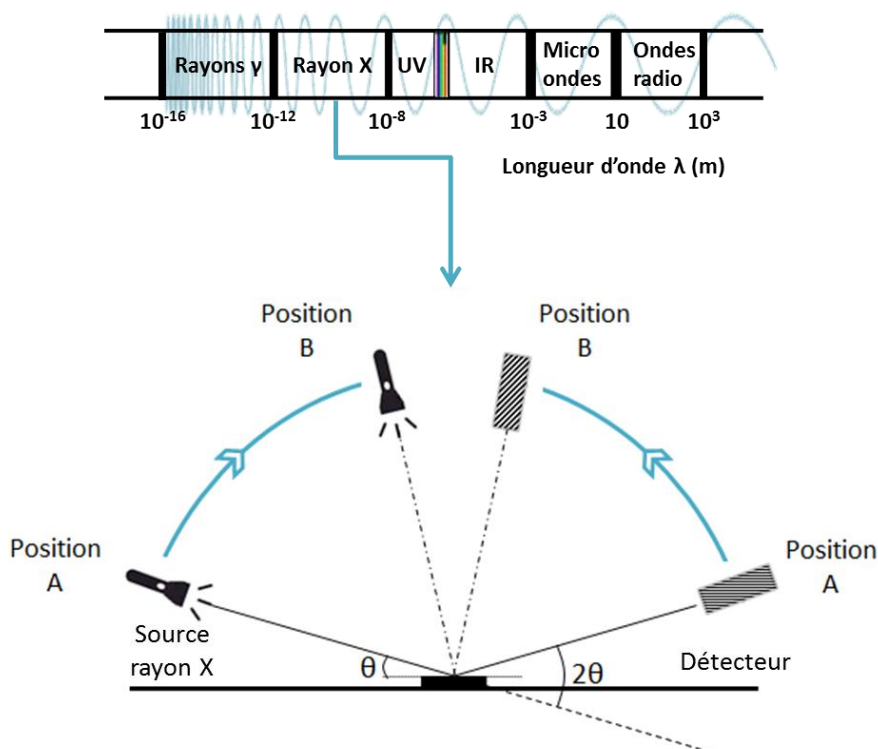


Figure I-42 : principe de la diffractométrie des rayons X

En l'utilisant sur les échantillons après test, cette technique permet d'observer la présence de différents types de carbone (graphitique, hexagonal, cubique) pouvant se former durant le test. Ces espèces sont détectées même en petite quantité.

Les analyses DRX sont effectuées sur un diffractomètre Brucker D8 advance. Le faisceau de rayons X est produit par à un filament de tungstène équipé d'une anode en cuivre à longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . Le détecteur de rayons X utilisé est un Lynxeye. Les plages angulaires utilisées sont entre 5 et 80° pour les échantillons séchés et calcinés et entre 20 et 80° pour les échantillons après test avec un pas de  $2\theta = 0.302^\circ$  et une durée d'intégration de 2 s. A peu près 20 mg d'échantillons en poudre sont broyés et placés dans des portes échantillons de façon à ce que la surface à analyser soit lisse. Les phases cristallines sont identifiées en comparant les valeurs de  $2\theta$  des pics avec une base de données « joint committee on powder diffraction standards » (JCPDS) déjà établies par l' « international center for diffraction data » (ICDD). Cette analyse est effectuée sur le logiciel EVA. Cette technique permet également de calculer la taille des cristallites à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Avec,

D : diamètre des cristallites (nm)

$\lambda$  : longueur d'onde (nm)

$\beta$  : largeur à mi-hauteur de la raie (°)

$\theta$  : angle de Bragg (°)

0,9 : facteur de forme lorsque la largeur est à mi-hauteur

## **2) Microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la microanalyse par énergie dispersive des rayons X (EDX)**

La microscopie électronique est basée sur l'interaction d'un faisceau d'électrons provenant d'une source d'électrons avec la surface d'un échantillon. En microscopie électronique à balayage, après leur arrivée sur l'échantillon, une partie des électrons est absorbée par des molécules de surface. Ce phénomène va provoquer le relâchement d'un électron secondaire qui est ensuite détecté par un détecteur d'électrons secondaires. Ce détecteur va émettre un signal électronique qui est par la suite converti en image 3D en noir et blanc. Les électrons provenant du faisceau incident peuvent également être réfractés au niveau de la surface de l'échantillon. Ces électrons appelés « backscattered » sont captés par un détecteur spécifique appelé « backscattered electron detector » qui les convertit en signal électronique. Ce signal est ensuite traduit en une image qui permet de voir la structure de la surface. Ce signal permet également de différencier les atomes composant la surface en fonction de leur taille. Plus la couleur du composé apparaît sombre sur l'image, plus le composé est supposé léger. Une troisième partie des électrons du faisceau incident sont absorbés par la surface de l'échantillon, conduisant à l'émission de rayons X. Après être captés par un détecteur à rayons X, la composition élémentaire de la surface peut être déterminée. Cette technique permet d'obtenir des images 3D en noir et blanc représentant la surface des échantillons analysés à une échelle de quelques nanomètres. Elle permet de déterminer la structure et la composition des espèces en surface. L'utilisation de cette technique sur les échantillons après test permet de visualiser le carbone et d'en estimer la quantité présente dans l'échantillon. Elle permet également de voir l'agglomération des particules métalliques dans le cas du frittage du catalyseur.

Les analyses MEB-EDX sont effectuées sur un appareil JSM-711F. Les échantillons en poudre sont broyés, fixés sur un film adhésif en carbone et collés sur un porte échantillon. Une couche de chrome de 10 nm est ajoutée à la surface de l'échantillon pour permettre une meilleure interaction avec le faisceau électronique. Le porte échantillon est introduit dans la chambre. Les analyses sont effectuées sous vide ( $10^{-4}$  torr) avec une tension d'accélération de 15 kV et une « working distance » de 10 mm.

## **b. Techniques basées sur l'effet de la température**

L'analyse thermique représente un ensemble de techniques permettant de mesurer les effets imposés sur la masse ou la structure d'un échantillon soumis à un traitement thermique en présence d'un gaz inerte ou d'oxygène.

### **1) Analyse thermique différentielle (ATD)**

L'analyse thermo-différentielle revient à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et une référence (témoin inerte) en fonction de la température. Cette technique peut être effectuée jusqu'à des températures aussi hautes que 1500 °C. En augmentant la température, les échantillons peuvent subir des réactions ou des changements de phases qui se traduisent par une augmentation ou une diminution de la température de l'échantillon. En comparant la température de l'échantillon à celle d'une référence inerte, la température à laquelle a eu lieu cette réaction peut être déterminée. Une diminution de la température montre qu'une réaction endothermique a lieu. Au contraire, une augmentation de la température de l'échantillon est corrélée à une réaction exothermique en cours. L'aspect des pics peut également donner des renseignements sur le type de réaction qui a lieu. En regroupant toutes ces informations, il est possible de déterminer la nature des espèces qui ont réagi et de conclure quant à la composition de l'échantillon initial. Cette technique est souvent couplée à une analyse thermogravimétrique.

### **2) Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique permet d'observer et de quantifier les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température. Avec l'augmentation de la température en absence ou en présence d'oxygène, l'occurrence d'une réaction est probable :



Dans ce cas, un ou plusieurs composés sont libérés de l'échantillon. Cela se traduit par une perte de masse. Cela pourrait être dû à l'effet de la température, c'est le cas de la décomposition thermique, ou par l'intermédiaire d'une réaction avec le flux de gaz qui libère des composés. Un deuxième cas peut se présenter dans lequel une réaction se fait au niveau de l'échantillon et les composés y restent adsorbés. Cela se traduirait par un gain de masse. Dans les deux cas, la température à laquelle a lieu la réaction peut indiquer la nature des espèces ayant réagi. De plus, cette technique permet de quantifier les espèces réactives.

Les analyses thermiques sont effectuées sur un appareil NETZSCH STA 409 en présence d'oxygène. La température augmente à une vitesse de 5 °C/min sous flux d'air (100 mL/min). Environ 10 mg d'échantillons en poudre sont placés dans un creuset en alumine déposé sur une balance placée dans

un four équipé d'un thermocouple pour pouvoir suivre la variation de la température. Un creuset de référence vide est également déposé dans le four pour pouvoir comparer les deux températures.

En couplant les deux techniques, le type et la quantité de carbone produit durant le test peuvent être déterminés.

**Annexe II-7 : Réduction en température programmée des solides calcinés à 800 °C**

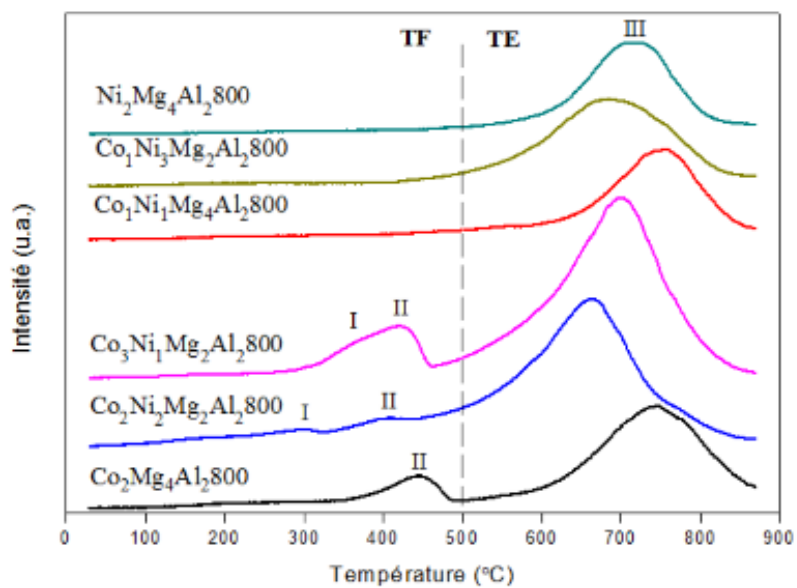


Figure I-43 : Profils RTP des solides calcinés [71]

## Annexe II-8 : dispersion des éléments de surface sur les échantillons avant et après test

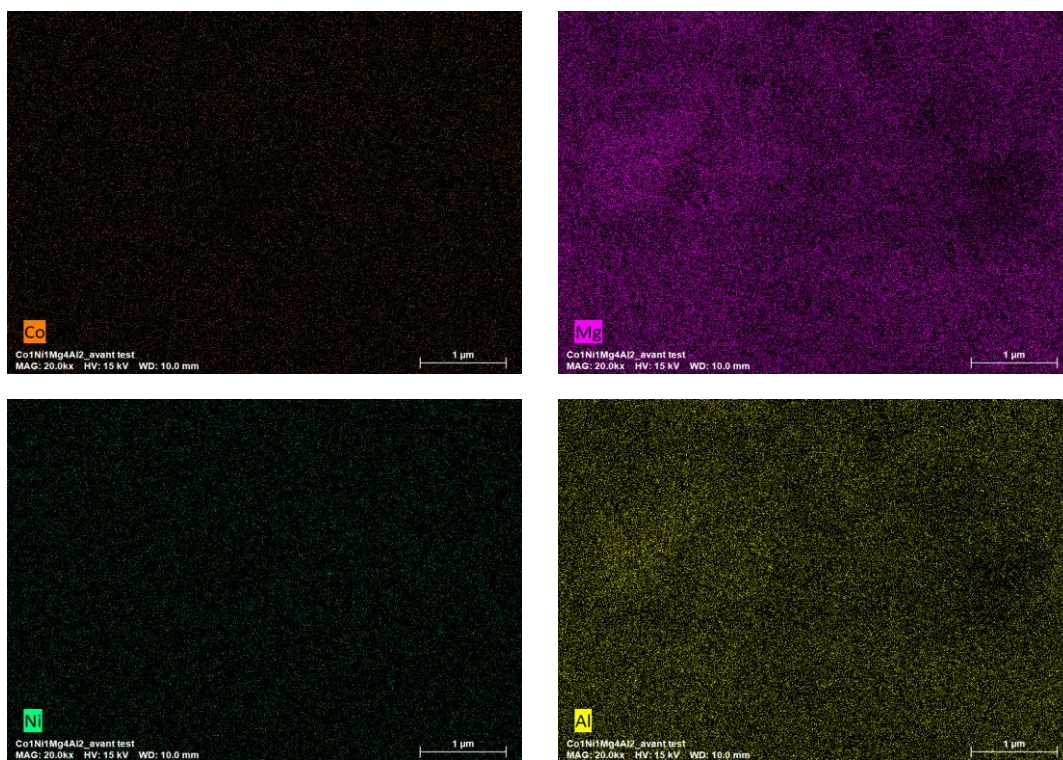


Figure I-44 : Dispersion du cobalt (a), magnésium (b), nickel (c) et aluminium (d) sur la surface catalytique déterminée en microscopie électronique à balayage

## Annexe II-9 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons réduits et après test de stabilité à 750 °C

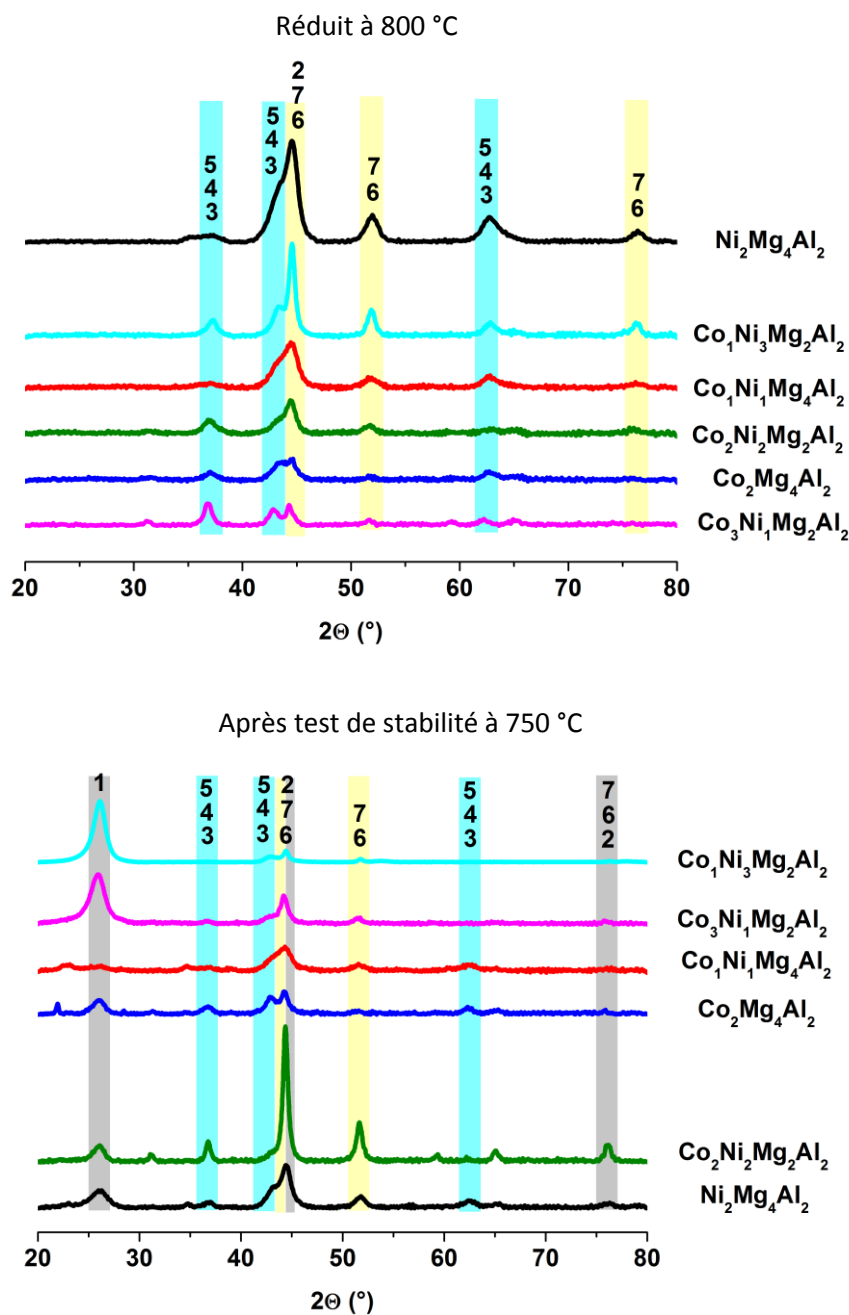


Figure I-45 : Diffractogramme des rayons X des catalyseurs après 12 h de test de stabilité à 750 °C . Les bandes en gris représentent le carbone, en jaune les espèces métalliques et en bleu les espèces oxydées.

1 : Carbone graphitique JCPDS N°41 1487; 2 : Carbone cubique JCPDS N°80 0017; 3 : MgO periclase JCPDS N°74 1225; 4 : NiO JCPDS N°65 2901; 5 : CoO JCPDS N°65 2902; 6 : Ni cubique JCPDS N°65 0380; 7 : Co cubique JCPDS N°15 0806



## VII. Références partie 2

- [1] S. P. Gandhi and S. S. Patel, "syngas production by dry reforming of methane over co-precipitated catalysts," *Int. J. Adv. Res. Eng. Technol.*, vol. 6, no. 11, pp. 1–17, 2015.
- [2] M. A. Naeem, A. S. Al-Fatesh, A. E. Abasaheed, and A. H. Fakeeha, "Activities of Ni-based nano catalysts for CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> reforming prepared by polyol process," *Fuel Process. Technol.*, vol. 122, pp. 141–152, 2014.
- [3] N. Kumar, E. A. Payzant, K. Jothimurugesan, and J. J. Spivey, "Combined in situ XRD and in situ XANES studies on the reduction behavior of a rhenium promoted cobalt catalyst," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 32, pp. 14735–14741, 2011.
- [4] D. Tristantini, S. Lögdberg, B. Gevert, Ø. Borg, and A. Holmen, "The effect of synthesis gas composition on the Fischer-Tropsch synthesis over Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Fuel Process. Technol.*, vol. 88, no. 7, pp. 643–649, 2007.
- [5] H. Mahmoudi, M. Mahmoudi, O. Doustar, H. Jajangiri, A. Tsolakis, and M. Mech Wyszynski, "A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation," *J. biofuels eng*, 2(1), pp. 11–31, 2017.
- [6] L. Guilou, "Synthèse de Fischer-Tropsch en réacteurs structurés à catalyse supportée en paroi," Ecole Centrale de Lille et l'Université de Technologie de Compiègne, France, 2005 (thèse).
- [7] N. Kumar, M. Shojaei, and J. J. Spivey, "Catalytic bi-reforming of methane: From greenhouse gases to syngas," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 9, pp. 8–15, 2015.
- [8] N. Kumar, M. L. Smith, and J. J. Spivey, "Characterization and testing of silica-supported cobalt-palladium catalysts for conversion of syngas to oxygenates," *J. Catal.*, vol. 289, pp. 218–226, 2012.
- [9] Y. Gao, J. Jiang, Y. Meng, F. Yan, and A. Aihemaiti, "A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming," *Energy Convers. Manag.*, vol. 171, pp. 133–155, 2018.
- [10] G. Nahar, D. Mote, and V. Dupont, "Hydrogen production from reforming of biogas: Review of technological advances and an Indian perspective," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, pp. 1032–1052, 2017.
- [11] X. Cai and Y. H. Hu, "Advances in catalytic conversion of methane and carbon dioxide to highly valuable products," *Energy Sci. Eng.*, vol. 7, no. 1, pp. 4–29, 2019.
- [12] W. Chung and M. Chang, "Review of catalysis and plasma performance on dry reforming of CH<sub>4</sub> and possible synergistic effects," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 62, pp. 13–31, 2016.
- [13] O. Muraza and A. Galaima, "A review on coke management during dry reforming of methane," *Int. J. energy Res.*, vol. 33, no. 4, pp. 23–40, 2015.
- [14] C. H. Bartholomew, "Mechanisms of catalyst deactivation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 17–60, 2001.
- [15] M. Argyle and C. Bartholomew, "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review," *Catalysts*, vol. 5, no. 1, pp. 145–269, 2015.
- [16] G. Mancino, S. Cimino, and L. Lisi, "Sulphur poisoning of alumina supported Rh catalyst during dry reforming of methane," *Catal. Today*, vol. 277, pp. 126–132, 2016.
- [17] S. L. Lakhapatri and M. A. Abraham, "Sulfur poisoning of Rh-Ni catalysts during steam reforming of sulfur-containing liquid fuels," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 10, pp. 2755–2760, 2013.
- [18] J. Bøgild Hansen and J. Rostrup-Nielsen, "Sulfur poisoning on Ni catalyst and anodes," *Handb. Fuel Cells*, vol. 6, pp. 1–13, 2010.

- [19] "Grands procédés industriels en catalyse hétérogène : Principe de la catalyse hétérogène." [Online]. Available: <https://cours.espci.fr/site.php?id=196&fileid=696>. [Accessed: 20-Sept-2020].
- [20] J. Zhang, H. Wang, and A. K. Dalai, "Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane," *J. Catal.*, vol. 249, no. 2, pp. 300–310, 2007.
- [21] M. K. Nikoo and N. A. S. Amin, "Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 3, pp. 678–691, 2011.
- [22] S. Aouad, M. Labaki, S. Ojala, P. Seelam, E. Turpeinen, C. Gennequin, J. Estephane and E. Abi Aad., "A Review on the Dry Reforming Processes for Hydrogen Production: Catalytic Materials and Technologies", *Frontiers in ceramic science.*, vol. 2, pp. 60-128, 2018.
- [23] A. Gohier, C. P. Ewels, T. M. Minea, and M. A. Djouadi, "Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size," *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 10, pp. 1331–1338, 2008.
- [24] K. Wittich, M. Krämer, N. Bottke, and S. A. Schunk, "Catalytic Dry Reforming of Methane: Insights from Model Systems," *ChemCatChem*, vol. 12, no. 8, pp. 2130–2147, 2020.
- [25] J. M. Ginsburg, J. Piña, T. El Solh, and H. I. De Lasa, "Coke formation over a nickel catalyst under methane dry reforming conditions: Thermodynamic and kinetic models," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 14, pp. 4846–4854, 2005.
- [26] I. Suelves, M. J. Lázaro, R. Moliner, B. M. Corbella, and J. M. Palacios, "Hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane on Ni-based catalysts: Influence of operating conditions on catalyst deactivation and carbon characteristics," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 15, pp. 1555–1567, 2005.
- [27] S. Ahmed, A. Aitani, F. Rahman, A. Al-dawood, and F. Al-muhaish, "Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 359, pp. 1–24, 2009.
- [28] Q. Ha, U. Armbruster, H. Atia, M. Schneider, H. Lund, G. Agostini, J. Radnik, H. T. Vuong and A. Martin., "Development of Active and Stable Low Nickel Content Catalysts for Dry Reforming of Methane," *Catalysts*, vol. 7, no. 5, p. 157, 2017.
- [29] L. Dehimi, Y. Benguerba, M. Virginie, and H. Hijazi, "Microkinetic modelling of methane dry reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 30, pp. 18930–18940, 2017.
- [30] E. Newson, "Catalyst Deactivation Due to Pore-Plugging by Reaction Products," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 14, no. 1, pp. 27–33, 1975.
- [31] Z. Bao and F. Yu, *Catalytic Conversion of Biogas to Syngas via Dry Reforming Process*, 1st ed., vol. 3. Elsevier Inc., 2018 (book).
- [32] N. A. K. Aramouni, J. G. Touma, B. A. Tarboush, J. Zeaiter, and M. N. Ahmad, "Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, pp. 1–16, 2017.
- [33] H. Liu, Y. Li, and D. He, "Recent Progress of Catalyst Design for Carbon Dioxide Reforming of Methane to Syngas," *Energy Technol.*, 2020.
- [34] Z. L. Zhang and X. E. Verykios, "Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts," *Catal. Today*, vol. 21, no. 2–3, pp. 589–595, 1994.
- [35] M. Usman, W. M. A. Wan Daud, and H. F. Abbas, "Dry reforming of methane: Influence of process parameters - A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, pp. 710–744, 2015.
- [36] V. García, J. J. Fernández, W. Ruíz, F. Mondragón, and A. Moreno, "Effect of MgO addition on the basicity of Ni/ZrO<sub>2</sub> and on its catalytic activity in carbon dioxide reforming of methane," *Catal. Commun.*, vol. 11, no. 4, pp. 240–246, 2009.

- [37] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Wongsakulphasatch, and D. V. N. Vo, "Understanding the role of surface basic sites of catalysts in CO<sub>2</sub> activation in dry reforming of methane: A short review," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 1, pp. 35–45, 2020.
- [38] S. Tungkamani, M. Phongaksorn, P. Narataruksa, T. Sornchamni, N. Kanjanabat, and N. Siri-Nguan, "Developing carbon tolerance catalyst for dry methane reforming," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 32, no. 1, pp. 745–750, 2013.
- [39] M. S. Fan, A. Z. Abdullah, and S. Bhatia, "Utilization of greenhouse gases through carbon dioxide reforming of methane over Ni-Co/MgO-ZrO<sub>2</sub>: Preparation, characterization and activity studies," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 100, no. 1–2, pp. 365–377, 2010.
- [40] M. Akri, S. Zhao, X. Li, K. Zhang, A. F. Lee, M. A. Isaacs, W. Xi, Y. Gangarajula, J. Luo, Y. Ren, Y. T. Cui, L. Li, Y. Su, X. Pan, W. Wen, Y. Pan, K. Wilson, L. Li, B. Qiao, H. Ushii, Y. F. Liao, A. Wang and T. Zhang., "Atomically dispersed nickel as coke-resistant active sites for methane dry reforming," *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–10, 2019.
- [41] N. Abdel Karim Aramouni, J. Zeaiter, W. Kwapinski, and M. N. Ahmad, "Thermodynamic analysis of methane dry reforming: Effect of the catalyst particle size on carbon formation," *Energy Convers. Manag.*, vol. 150, pp. 614–622, 2017.
- [42] M. Chareonpanich, N. Teabpinyok, and S. Kaewtaweesub, "Effect of Nickel Particle Size on Dry Reforming Temperature," *Lect. Notes Eng. Comput. Sci.*, vol. 2173, no. 1, pp. 98–102, 2008.
- [43] D. Alonso San José, J. Juan-Juan, M. J. Illan-Gomez, and M. C. Roman-Martinez, "Ni, Co and bimetallic Ni - Co catalysts for the dry reforming of methane," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 371, pp. 54–59, 2009.
- [44] S. Adamu, A. R. Bawah, O. Muraza, Z. Malaibari, and M. M. Hossain, "Effects of metal support interaction on dry reforming of methane over Ni/Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Can. J. Chem. Eng.*, no. October 2019, pp. 1-10, 2020.
- [45] J. Horlyck, M. Sara, E. C. Lovell, R. Amal, and J. Scott, "Effect of Metal-Support Interactions in Mixed Co/Al Catalysts for Dry Reforming of Methane," *ChemCatChem*, vol. 11, no. 15, pp. 3432–3440, 2019.
- [46] L. Mo, K. K. M. Leong, and S. Kawi, "A highly dispersed and anti-coking Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst for syngas production from dry carbon dioxide reforming of methane," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 7, pp. 2107-2114, 2014.
- [47] Z. Bian, S. Das, M. H. Wai, P. Hongmanorom, and S. Kawi, "A Review on Bimetallic Nickel-Based Catalysts for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane," *ChemPhysChem*, vol. 18, no. 22, pp. 3117–3134, 2017.
- [48] A. Shamsi, "Carbon formation on Ni-MgO catalyst during reaction of methane in the presence of CO<sub>2</sub> and CO," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 277, no. 1–2, pp. 23–30, 2004.
- [49] H. Ay and D. Üner, "Dry reforming of methane over CeO<sub>2</sub> supported Ni, Co and Ni-Co catalysts," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 179, pp. 128–138, 2015.
- [50] R. Dębek, M. Motak, T. Grzybek, M. Galvez, and P. Da Costa, "A Short Review on the Catalytic Activity of Hydrotalcite-Derived Materials for Dry Reforming of Methane," *Catalysts*, vol. 7, no. 1, p. 32, 2017.
- [51] J. C. A. A. Roelofs, J. A. van Bokhoven, A. J. van Dillen, J. W. Geus, and K. P. de Jong, "The thermal decomposition of Mg-Al hydrotalcites: Effects of interlayer anions and characteristics of the final structure," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 8, no. 24, pp. 5571–5579, 2002.
- [52] F. Solymosi, G. Kutsán, and A. Erdöhelyi, "Catalytic reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over alumina-supported Pt metals," *Catal. Letters*, vol. 11, no. 2, pp. 149–156, 1991.
- [53] R. K. Singha, A. Shukla, A. Sandupatla, G. Deo, and R. Bal, "Synthesis and catalytic activity of a Pd doped Ni-MgO catalyst for dry reforming of methane," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 30, pp. 15688–15699, 2017.

- [54] M. A. Ocsachoque, M. S. Leguizamon Aparicio, and M. G. Gonzalez, "Effect of Rh Addition to Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Dry Reforming of Methane," *Indian J. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 12, pp. 1–9, 2017.
- [55] I. Luisetto, C. Sarno, D. D. Felicis, F. Basoli, C. Battocchio, S. Tuti, S. Licocchia and E. Di Bartolomeo., "Ni supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted by Ru for the dry reforming of methane in packed and monolithic reactors," *Fuel Process. Technol.*, vol. 158, pp. 130–140, 2017.
- [56] M. Ocsachoque, F. Pompeo, and G. Gonzalez, "Rh-Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane dry reforming," *Catal. Today*, vol. 172, no. 1, pp. 226–231, 2011.
- [57] A. Djaidja, S. Libs, A. Kiennemann, and A. Barama, "Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts," *Catal. Today*, vol. 113, no. 3–4, pp. 194–200, 2006.
- [58] S. M. Kim, P. M. Abdala, T. Margossian, D. Hosseini, L. Foppa, A. Armutulu, W. Van Beek, A. Comas-Vives, C. Coperet and C. Muller., "Cooperativity and dynamics increase the performance of NiFe dry reforming catalysts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 5, pp. 1937–1949, 2017.
- [59] N. Rahemi, M. Haghighi, A. A. Babaluo, S. Allahyari, and M. F. Jafari, "Syngas production from reforming of greenhouse gases CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> over Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst: Impregnated vs. plasma-treated catalyst," *Energy Convers. Manag.*, vol. 84, pp. 50–59, 2014.
- [60] K. Rouibah, A. Barama, R. Benrabaa, J. Guerrero-caballero, and T. Kane, "Dry reforming of methane on nickel-chrome, nickel-cobalt and nickel-manganese catalysts," vol. 2, pp. 1–10, 2017.
- [61] C. Tanios, C. Gennequin, H. L. Tidahy, A. Aboukais and E. Abi Aad., "H<sub>2</sub> production by dry reforming of biogas over Ni-Co-Mg-Al mixed oxides prepared via hydrotalcite route," 2016, (proceeding).
- [62] D. Homsy, S. Aouad, C. Gennequin, A. Aboukais, and E. Abi-Aad, "A highly reactive and stable Ru/Co<sub>6-x</sub>Mg<sub>x</sub>Al<sub>2</sub> catalyst for hydrogen production via methane steam reforming," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 19, pp. 10101–10107, 2014.
- [63] M. Nawfal, C. Gennequin, M. Labaki, B. Nsouli, A. Aboukais, and E. Abi-Aad, "Hydrogen production by methane steam reforming over Ru supported on Ni-Mg-Al mixed oxides prepared via hydrotalcite route," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 2, pp. 1269–1277, 2015.
- [64] C. Gennequin, S. Hany, H. L. Tidahy, S. Aouad, J. Estephane, A. Aboukais and E. Abi Aad., "Influence of the presence of ruthenium on the activity and stability of Co-Mg-Al-based catalysts in CO<sub>2</sub> reforming of methane for syngas production," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, pp. 22744–22760, 2016.
- [65] E. Dahdah, J. Abou Rached, S. Aouad, C. Gennequin, H. L. Tidahy, J. Estephane, A. Aboukais and E. Abi Aad, "CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni<sub>x</sub>Mg<sub>6-x</sub>Al<sub>2</sub> catalysts: Effect of lanthanum doping on catalytic activity and stability," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 17, pp. 12808–12817, 2017.
- [66] C. Tanios, S. Bsaibes, C. Gennequin, M. Labaki, F. Cazier, S. Billet, H. L. Tidahy, B. Nsouli, A. Aboukais and E. Abi Aad, "Syngas production by the CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni-Co-Mg-Al catalysts obtained from hydrotalcite precursors," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 17, pp. 12818–12828, 2017.
- [67] J. Abou Rached, M. Cesario, J. Estephane, H. L. Tidahy, C. Gennequin, S. Aouad, A. Aboukais and E. Abi Aad, "Effects of cerium and lanthanum on Ni-based catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of toluene," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 4743–4754, 2018.
- [68] J. Abou Rached, C. El Hayek, E. Dahdah, C. Gennequin, S. Aouad, H. L. Tidahy, J. Estephane, B. Nsouli, A. Aboukais and E. Abi Aad, "Ni based catalysts promoted with cerium used in the steam reforming of toluene for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 17, pp. 12829–12840, 2017.
- [69] C. Gennequin, T. Barakat, H. L. Tidahy, R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukais and S. Siffert, "Use and observation of the hydrotalcite 'memory effect' for VOC oxidation," *Catal. Today*, vol. 157, no. 1–4, pp. 191–197, 2010.

- [70] C. Gennequin, S. Siffert, R. Cousin, and A. Aboukais, "Co-Mg-Al hydrotalcite precursors for catalytic total oxidation of volatile organic compounds," *Top. Catal.*, vol. 52, no. 5, pp. 482–491, 2009.
- [71] C. Tanios, "Caractérisation, évaluation de la toxicité du biogaz issu de déchets ménagers et valorisation par reformage catalytique," Université du Littoral Cote d'Opale, France, 2017 (thèse).
- [72] N. Aider, F. Touahra, F. Bali, B. Djebbari, D. Lerari, and K. Bachari, "Improvement of catalytic stability and carbon resistance in the process of CO<sub>2</sub> reforming of methane by CoAl and CoFe hydrotalcite-derived catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–11, 2018.
- [73] M. A. Goula, N. D. Charisiou, G. Siakavelas, L. Tzounis, I. Tsiaoussis, P. Panagiotopoulou, G. Goula and I. V. Yentekakis, "Syngas production via the biogas dry reforming reaction over Ni supported on zirconia modified with CeO<sub>2</sub> or La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 19, pp. 13724–13740, 2017.
- [74] J. Estephane, S. Aouad, S. Hany, B. El Khoury, C. Gennequin, H. El Zakhem, J. El Nakat, A. Aboukais, E. Abi Aad, "CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni-Co/ZSM5 catalysts. Aging and carbon deposition study," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 9201–9208, 2015.
- [75] J. Zhang and F. Li, "Coke-resistant Ni at SiO<sub>2</sub> catalyst for dry reforming of methane," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176–177, pp. 513–521, 2015.
- [76] A. H. Fakeeha, M. A. Naeem, W. U. Khan, A. E. Abasaeed, and A. S. Al-fatesh, "Reforming of Methane by CO<sub>2</sub> over Bimetallic Ni-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst," *Chinese J. Chem. Phys.*, vol. 27, no. 2, pp. 214–220, 2014.
- [77] J. Xu, W. Zhou, Z. Li, J. Wang, and J. Ma, "Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 16, pp. 6646–6654, 2009.
- [78] R. A. R. Ferreira, C. N. Ávila-Neto, F. B. Noronha, and C. E. Hori, "Study of LPG steam reforming using Ni/Mg/Al hydrotalcite-type precursors," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 45, pp. 24471–24484, 2019.
- [79] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, and I. Rodriguez-Ramos, "Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 170, pp. 177–187, 1998.
- [80] X. Huang, C. Ji, C. Wang, F. Xiao, N. Zhao, N. Sun, W. Wei and Y. Sun, "Ordered mesoporous CoO-NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bimetallic catalysts with dual confinement effects for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>," *Catal. Today*, vol. 281, pp. 241–249, 2017.
- [81] M. Nawfal, "Valorisation catalytique du biogaz pour une énergie propre et renouvelable," Université du Littoral Cote d'Opale, France, 2015 (thèse).
- [82] J. Horlyck, C. Lawrey, E. C. Lovell, R. Amal, and J. Scott, "Elucidating the impact of Ni and Co loading on the selectivity of bimetallic NiCo catalysts for dry reforming of methane," *Chem. Eng. J.*, vol. 352, no, pp. 572–580, 2018.
- [83] Z. Zuo, S. Liu, Z. Wang, C. Liu, W. Huang and P. Liu, "Dry Reforming of Methane on Single-Site Ni/MgO Catalysts: Importance of Site Confinement," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 10, pp. 9821–9835, 2018.
- [84] N. D. Charisiou, S. L. Douvartzides, G. I. Siakavelas, L. Tzounis, V. Sebastian, V. Stolojan, S. J. Hinder, M. A. Baker, K. Polychronopoulou and M. A. Goula, "The relationship between reaction temperature and carbon deposition on nickel catalysts based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> or SiO<sub>2</sub> supports during the biogas dry reforming reaction," *Catalysts*, vol. 9, no. 8, 2019.
- [85] A. I. Tsyganok, K. Suzuki, S. Hamakawa, K. Takehira, and T. Hayakawa, "Mg-Al layered double hydroxide intercalated with [Ni(edta)]<sup>2-</sup> chelate as a precursor for an efficient catalyst of methane reforming with carbon dioxide," *Catal. Letters*, vol. 77, no. 1–3, pp. 75–86, 2001.
- [86] J. R. Rostrup-Nielsen and J. H. Bak-Hansen, "CO<sub>2</sub> reforming of methane over transition metals," *J. Catal.*, vol. 144, pp. 38–49, 1993.

- [87] J. R. Rostrup-Nielsen, S. Jens, and N. Jens, "Hydrogen and Synthesis Gas by Steam and CO<sub>2</sub> Reforming," *Adv. Catal.*, vol. 47, 2002.
- [88] L. S. Lobo, "Nucleation and growth of carbon nanotubes and nanofibers: Mechanism and catalytic geometry control," *Carbon N. Y.*, vol. 114, pp. 411–417, 2017.
- [89] Y. A. Zhu, D. Chen, X. G. Zhou, and W. K. Yuan, "DFT studies of dry reforming of methane on Ni catalyst," *Catal. Today*, vol. 148, no. 3–4, pp. 260–267, 2009.
- [90] S. Chen, J. Zaffran, and B. Yang, "Dry reforming of methane over the cobalt catalyst: Theoretical insights into the reaction kinetics and mechanism for catalyst deactivation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 270, no. 2020.
- [91] E. Yang, Y. Su, G. Hoon, and D. Ju, "Combined steam and CO<sub>2</sub> reforming of methane over La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> perovskite oxides," *Catal. Today*, vol. 299, pp. 242–250, 2018.
- [92] G. Zhang, Y. Dong, M. Feng, Y. Zhang, W. Zhao, and H. Cao, "CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> in coke oven gas to syngas over coal char catalyst," vol. 156, pp. 519–523, 2010.
- [93] O. W. Perez-Lopez, A. Senger, N. R. Marcilio, and M. A. Lansarin, "Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 303, no. 2, pp. 234–244, 2006.
- [94] I. Luisetto, S. Tuti, and E. Di, "Co and Ni supported on CeO<sub>2</sub> as selective bimetallic catalyst for dry reforming of methane," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 21, pp. 15992–15999, 2012.
- [95] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, and V. Meunier, "Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 8, pp. 2581–2602, 2011.
- [96] D. Bom, R. Andrews, D. Jacques, J. Anthony, B. Chen, M. S. Meier and J. P. Selegue, "Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry," *Nano Lett.*, vol. 2, no. 6, pp. 615–619, 2002.
- [97] C. E. Daza, J. Gallego, F. Mondragón, S. Moreno, and R. Molina, "High stability of Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane," *Fuel*, vol. 89, no. 3, pp. 592–603, 2010.
- [98] J. H. Kim, D. J. Suh, T. J. Park, and K. L. Kim, "Effect of metal particle size on coking during CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni-alumina aerogel catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 197, no. 2, pp. 191–200, 2000.
- [99] R. Zanganeh, M. Rezaei, and A. Zamaniyan, "Dry reforming of methane to synthesis gas on NiO-MgO nanocrystalline solid solution catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 7, pp. 3012–3018, 2013.
- [100] L. Xu, H. Song, and L. Chou, "Carbon dioxide reforming of methane over ordered mesoporous NiO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite oxides," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 108–109, pp. 177–190, 2011.
- [101] A. M. Álvarez, L. F. Bobadilla, V. Garcilaso, M. A. Centeno, and J. A. Odriozola, "CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni-Ru supported catalysts : On the nature of active sites by operando DRIFTS study," *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 24, no. March, pp. 509–515, 2018.
- [102] N. Kumar, Z. Wang, S. Kanitkar, and J. J. Spivey, "Methane reforming over Ni-based pyrochlore catalyst: deactivation studies for different reactions," *Appl. Petrochemical Res.*, vol. 6, no. 3, pp. 201–207, 2016.
- [103] S. S. Itkulova, G. D. Zakumbaeva, Y. Y. Nurmakanov, A. A. Mukazhanova, and A. K. Yermaganbetova, "Syngas production by bireforming of methane over Co-based alumina-supported catalysts," *Catal. Today*, vol. 228, pp. 194–198, 2014.
- [104] B. Li, X. Xu, and S. Zhang, "Synthesis gas production in the combined CO<sub>2</sub> reforming with partial oxidation of methane over Ce-promoted Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 2, pp. 890–900, 2012.
- [105] B. Nematollahi, M. Rezaei, and M. Khajenoori, "Combined dry reforming and partial oxidation of methane

- to synthesis gas on noble metal catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 4, pp. 2969–2978, 2011.
- [106] A. Hermawan, Y. Asakura, M. Inada, and S. Yin, "One-step synthesis of micro-/mesoporous SnO<sub>2</sub> spheres by solvothermal method for toluene gas sensor," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 12, pp. 15435–15444, 2019.
- [107] M. A. Oehlschlaeger, D. F. Davidson, and R. K. Hanson, "Thermal decomposition of toluene: Overall rate and branching ratio," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31 I, no. 1, pp. 211–219, 2007.
- [108] E. Akbari, S. Alavi, M. Rezaei, "CeO<sub>2</sub> promoted Ni-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalysts for carbon dioxide reforming of methane," *Journal of CO<sub>2</sub> utilization.*, vol 24, pp. 128-138, 2018.
- [109] A. R. González, Y. J. O. Asencios, E. M. Assaf, and J. M. Assaf, "Dry reforming of methane on Ni-Mg-Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol-gel method from hydrotalcite-like precursors," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, pp. 876–887, 2013.
- [110] J. A. Rached, M. Cesario, J. Estephane, H. L. Tidahy, C. Gennequin, S. Aouad, A. Aboukais and E. Abi Aad., "Effects of cerium and lanthanum on Ni-based catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of toluene," *J. Environ. Chem. Eng.*, 2018.
- [111] D. Laprune, C. Theodoridi, A. Tuel, D. Farrusseng, and F. C. Meunier, "Effect of polyaromatic tars on the activity for methane steam reforming of nickel particles embedded in silicalite-1," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 204, pp. 515–524, 2017.
- [112] G. W. McGraw, R. W. Hemingway, L. L. Ingram, C. S. Canady, and W. B. McGraw, "Thermal Degradation of Terpenes : Camphene, carene, limonene and terpinene," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 22, pp. 4029-4033, 1999.
- [113] K. Januszewicz, P. Kazimierski, W. Kosakowski, and W. M. Lewandowski, "Waste tyres pyrolysis for obtaining limonene," *Materials (Basel).*, vol. 13, no. 6, pp. 1–30, 2020.
- [114] K. Jabbour, N. El Hassan, A. Davidson, S. Casale, and P. Massiani, "Factors affecting the long-term stability of mesoporous nickel-based catalysts in combined steam and dry reforming of methane," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 12, pp. 4616–4631, 2016.
- [115] S. S. Itkulova, Y. Y. Nurmakanov, S. K. Kussanova, and Y. A. Boleubayev, "Production of a hydrogen-enriched syngas by combined CO<sub>2</sub> -steam reforming of methane over Co-based catalysts supported on alumina modified with zirconia," *Catal. Today*, vol. 299, no. July 2017, pp. 272–279, 2018.
- [116] D. Schanke, A. M. Hilmen, E. Bergene, K. Kinnari, E. Ryetter, E. Adnanes and A. Holmen, "Reoxidation and deactivation of supported cobalt fischer-tropsch catalysts," *Energy and Fuels*, vol. 10, no. 4, 1996.
- [117] D. Deublein and A. Steinhauser, *Biogas from Waste and Renewables Energy resources: an introduction*, John Wiley & Sons, 2011. (book)
- [118] Z. Duan, C. Scheutz, and P. Kjeldsen, "Trace gas emissions from municipal solid waste landfills: A review," *Waste Manag.*, vol. 119, pp. 39–62, 2021.
- [119] E. Finocchio, T. Montanari, G. Garuti, C. Pistarino, F. Federeci, M. Cugino and G. Busca, "Purification of biogases from siloxanes by adsorption: On the regenerability of activated carbon sorbents," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 8, pp. 4156–4159, 2009.
- [120] I. K. Ghosh, Z. Iqbal, T. Van Heerden, E. Van Steen, and A. Bordoloi, "Insights into the unusual role of chlorine in product selectivity for direct hydrogenation of CO/ CO<sub>2</sub> to short-chain olefins," *Chem. Eng. J.*, p. 127424, 2020.
- [121] A. Paredes-Nunez, D. Lorito, Y. Schuurman, N. Guilhaume, and F. C. Meunier, "Origins of the poisoning effect of chlorine on the CO hydrogenation activity of alumina-supported cobalt monitored by operando FT-IR spectroscopy," *J. Catal.*, vol. 329, pp. 229–236, 2015.
- [122] P. Mortensen, D. Gardini, H. Carvalho, C. Damsgaard, D. Grunwaldt, P. Jensen, J. Wagner and A. Jensen,

- “Stability and Resistance of Nickel Catalysts for Hydrodeoxygenation : carbon deposition and effect of sulfur potassium and chlorine in the feed,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, pp. 1–17, 2014.
- [123] M. P. Kohn, M. J. Castaldi, and R. J. Farrauto, “Biogas reforming for syngas production: The effect of methyl chloride,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 144, pp. 353–361, 2014.
- [124] X. Guo, F. Zhang, D. G. Evans, and X. Duan, “Layered double hydroxide films: Synthesis, properties and applications,” *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 29, pp. 5197–5210, 2010.
- [125] M. A. Djebbi, “Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au coeur de la biotechnologie : évaluation des applications médicales et environnementales,” 2017 (thèse).
- [126] D. Hammoud, “Synthèses et caractérisations d’oxydes mixtes à base de cuivre, zinc et aluminium issus de précurseurs de type hydrotalcite : Application pour la réaction de vaporeformage du biométhanol,” Université du Littoral Cote d’Opale, France, 2016 (thèse).
- [127] M. Muraleedharan Nair and S. Kaliaguine, “Structured catalysts for dry reforming of methane,” *New J. Chem.*, vol. 40, no. 5, pp. 4049–4060, 2016.
- [128] S. Jamil, A. R. Alvi, S. R. Khan, and M. R. S. A. Janjua, “Layered Double Hydroxides (LDHs): Synthesis & Applications,” *Prog. Chem.*, vol. 31, no. 2–3, pp. 394–412, 2019.
- [129] S. Katheria, A. Gupta, G. Deo, and D. Kunzru, “Effect of calcination temperature on stability and activity of Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst for steam reforming of methane at high pressure condition,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 32, pp. 14123–14132, 2016.
- [130] M. Kusuma and G. T. Chandrappa, “Effect of calcination temperature on characteristic properties of CaMoO<sub>4</sub> nanoparticles,” *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 4, no. 1, pp. 150–157, 2019.
- [131] A. B. Sifontes, M. Rosales, F. J. Méndez, O. Oviedo, and T. Zoltan, “Effect of calcination temperature on structural properties and photocatalytic activity of ceria nanoparticles synthesized employing chitosan as template,” *J. Nanomater.*, 2013.
- [132] C. Gennequin, M. Safariamin, S. Siffert, A. Aboukaïs, and E. Abi-Aad, “CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Co-Mg-Al mixed oxides prepared via hydrotalcite like precursors,” *Catal. Today*, vol. 176, no. 1, pp. 139–143, 2011.
- [133] N. Pernicone and F. Traina, “Catalyst activation by reduction,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 50, no. 9–10, pp. 1169–1191, 1978.
- [134] R. Dębek, K. Zubek, M. Motak, M. E. Galvez, P. Da Costa, and T. Grzybek, “Ni-Al hydrotalcite-like material as the catalyst precursors for the dry reforming of methane at low temperature,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 18, no. 11, pp. 1205–1210, 2015.
- [135] M. Usman and W. M. A. Wan Daud, “An investigation on the influence of catalyst composition, calcination and reduction temperatures on Ni/MgO catalyst for dry reforming of methane,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 94, pp. 91603–91616, 2016.
- [136] K. Takanahe, K. Nagaoka, K. Nariai, and K. I. Aika, “Influence of reduction temperature on the catalytic behavior of Co/TiO<sub>2</sub> catalysts for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming and its relation with titania bulk crystal structure,” *J. Catal.*, vol. 230, no. 1, pp. 75–85, 2005.
- [137] Y. guang Chen and J. Ren, “Conversion of methane and carbon dioxide into synthesis gas over alumina-supported nickel catalysts. Effect of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interactions,” *Catal. Letters*, vol. 29, no.1–2, pp.39–48, 1994.
- [138] Z. Shang, S. Li, L. Li, G. Liu, and X. Liang, “Highly active and stable alumina supported nickel nanoparticle catalysts for dry reforming of methane,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 201, pp. 302–309, 2017.
- [139] S. Dekkar, S. Tezkratt, D. Sellam, K. Ikkour, K. Parkhomenko, A. Martinez-Martin and A. C. Roger, “Dry Reforming of Methane over Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni–SiO<sub>2</sub> Catalysts: Role of Preparation Methods,” *Catal. Letters*, vol. 150, no. 8, pp. 2180–2199, 2020.





# Partie 3

## Purification du biogaz par biofiltration

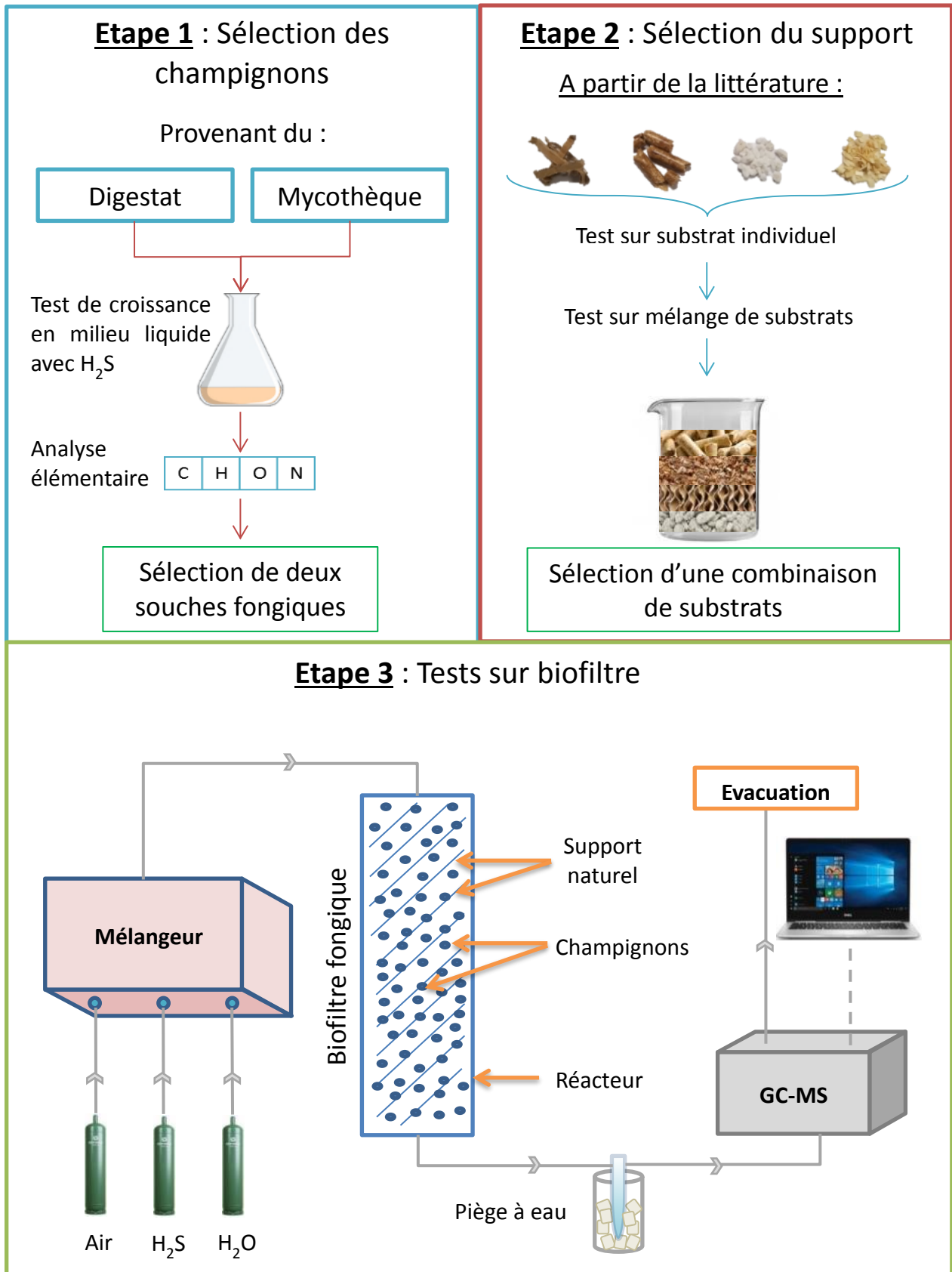
### Sommaire

I.	Introduction.....	167
I.1	Dangers du H <sub>2</sub> S.....	167
I.1.a	Effet toxique.....	167
I.1.b	Effet corrosif.....	168
I.1.c	Effet poison sur les catalyseurs.....	168
I.2	Méthodes de désulfuration.....	169
I.2.a	Techniques physiques.....	169
I.2.b	Techniques chimiques.....	170
I.2.c	Techniques biologiques.....	170
I.2.c.1	Les métabolites soufrés de la cellule fongique.....	171
I.2.c.2	Les microorganismes utilisés pour l'élimination du soufre dans le procédé de désulfuration biologique.....	172
I.2.c.3	Substrats utilisés comme support pour les biofiltres.....	175
I.3	Démarche expérimentale.....	177
II.	Matériels et méthodes :.....	178
II.1	Première étape : Sélection des champignons.....	178
II.1.a	Test de résistance à la toxicité du H <sub>2</sub> S (Na <sub>2</sub> S).....	178
II.1.a.1	A partir de la mycothèque de l'UCEIV.....	178
II.1.a.2	A partir du digestat du centre d'enfouissement.....	178
II.1.b	Capacité à utiliser le H <sub>2</sub> S (Na <sub>2</sub> S) comme source de soufre.....	180
II.1.c	Identification des souches.....	180
II.1.d	Analyse élémentaire CHNS de la biomasse.....	181

II.2	Deuxième étape : Sélection du support .....	181
II.2.a	Analyse élémentaire CHNS des substrats.....	181
II.2.b	Capacité d'absorption de l'eau.....	181
II.2.c	Tests sur substrats individuels.....	182
II.2.d	Tests sur mélange de substrats .....	183
II.3	Troisième étape : Tests sur biofiltre .....	184
II.3.a	Dimensions de la colonne.....	184
II.3.b	Montage et conditions expérimentales .....	185
II.3.c	Conditions hygiène et sécurité.....	186
II.3.d	Mise en place du biofiltre .....	186
II.3.e	Suivi des paramètres du biofiltre .....	187
II.3.e.1	Paramètres en continu .....	187
II.3.e.2	Paramètres après test .....	187
II.3.e.3	Conditions expérimentales.....	188
III.	Résultats et discussion .....	189
III.1	Sélection de champignons.....	189
III.1.a	Résistance à la toxicité du H <sub>2</sub> S (Na <sub>2</sub> S).....	189
III.1.a.1	A partir de la mycothèque de l'UCEIV .....	189
III.1.a.2	A partir du digestat du centre d'enfouissement .....	189
III.1.b	Identification des souches.....	192
III.1.c	Capacité à utiliser le H <sub>2</sub> S (Na <sub>2</sub> S) comme source de soufre .....	192
III.1.c.1	Souches provenant de la mycothèque de l'UCEIV .....	193
III.1.c.2	Souches provenant du digestat.....	194
III.1.d	Analyse élémentaire CHNS de la biomasse .....	195
III.2	Sélection du support .....	198
III.2.a	Composition élémentaire des substrats.....	199
III.2.b	Absorption des substrats.....	199
III.2.c	Tests sur substrats individuels.....	200

III.2.d	Tests sur mélange de substrats .....	202
III.3	Tests sur biofiltre.....	205
IV.	Conclusion et perspectives.....	216
V.	Annexes.....	218
VI.	Références partie 3 .....	220

## Résumé graphique



## Liste des figures

Figure I-1 : Cycle métabolique du soufre chez les champignons [27] .....	172
Figure II-1 : Schéma représentant la méthode de dilution à concentration constante (méthode 1) .	179
Figure II-2 : Schéma représentant la méthode de dilution à concentration croissante (méthode 2)	179
Figure II-3 : Photographie du réacteur vide, conçu pour contenir le biofiltre pendant les expériences sur H <sub>2</sub> S gazeux .....	184
Figure II-4 : Montage du dispositif expérimental pour les tests sur biofiltre en présence de H <sub>2</sub> S gazeux .....	185
Figure III-1 : Diagramme de prédominance des espèces en solution [88] .....	190
Figure III-2 : Aspect microscopique des souches développées dans le milieu final de la méthode 1 (concentration Na <sub>2</sub> S constante) après 7J d'incubation (x400) .....	190
Figure III-3 : Aspect microscopique des souches développées dans le milieu final de la méthode 2 (concentration Na <sub>2</sub> S croissante) après 7J d'incubation (x400) .....	190
Figure III-4 : Aspect macroscopique des souches fongiques isolées à partir du digestat .....	191
Figure III-5 : Développement des cultures de <i>Trichoderma harzianum</i> en fonction du pH et de la source de soufre .....	193
Figure III-6 : Développement des cultures d' <i>Absidia glauca</i> en fonction du pH et de la source de soufre .....	193
Figure III-7 : Développement des cultures de <i>Trichoderma harzianum</i> (CD1) en fonction du pH et de la source de soufre .....	194
Figure III-8 : Développement des cultures de <i>Fusarium redolans</i> (CD2) en fonction du pH et de la source de soufre .....	194
Figure III-9 : Développement des cultures de <i>Penicillium crustosum</i> (CD3) en fonction du pH et de la source de soufre .....	195
Figure III-10 : Proportions des éléments analysés (C, H, N et S) dans les échantillons de <i>Absidia glauca</i> développées dans 3 milieux différents à pH = 4,5 .....	196
Figure III-11 : Proportions des éléments analysés (C, H, N et S) dans les échantillons de <i>Trichoderma harzianum</i> (CD1) développées dans 3 milieux différents à pH = 4,5 .....	196
Figure III-12 : Proportions des éléments analysés (C, H, N et S) dans les échantillons de perlite, carton, pellets et écorce de bois .....	199
Figure III-13 : Développement de <i>Trichoderma harzianum</i> sur perlite .....	201
Figure III-14 : Test d'adhésion des mélanges de substrat .....	204
Figure III-15 : Schéma représentant la progression de la couleur verte représentative du développement du champignon <i>Trichoderma</i> CD1 en fonction du temps .....	208

Figure III-16 : Courbe de croissance théorique de champignons dans un milieu liquide .....	209
Figure III-17 : Observation au microscope optique à lumière UV à un grossissement x40 du biofiltre aux niveaux H1 et H2 après 10 et 30 jours du début de l'expérience. ....	210
Figure III-18 : Composition élémentaire en soufre du support avant (substrat uniquement) et après utilisation dans le biofiltre (substrat et mycélium) .....	211
Figure IV-1 : Schéma récapitulatif de certains paramètres suivis durant les tests sur biofiltre.....	216

## Liste des tableaux

Tableau I-1 : Avantages et inconvénients des différentes techniques de désulfuration du biogaz .	169
Tableau I-2 : Liste non exhaustive de bactéries utilisées pour l'élaboration de biofiltre pour la désulfuration du biogaz .....	173
Tableau I-3 : Liste non exhaustive des champignons décrits dans la littérature comme résistant à la toxicité du H <sub>2</sub> S .....	175
Tableau II-1 : Tableau représentant les conditions expérimentales (pH et source de soufre) des milieux étudiés.....	180
Tableau II-2: Conditions de l'expérience sur substrat individuel .....	182
Tableau II-3 : Composition des 6 mélanges de perlite, carton, écorce et pellets.....	183
Tableau II-4 : Composition du gaz à l'entrée du bioréacteur.....	188
Tableau III-1 : Souches fongiques isolées à partir du digestat .....	192
Tableau III-2 : Pourcentage de soufre assimilé par <i>Absidia glauca</i> et <i>Trichoderma harzianum</i> (CD1) dans les milieux MgSO <sub>4</sub> et Na <sub>2</sub> S à pH = 4,5 .....	197
Tableau III-3 : Capacité de rétention d'eau de la perlite, carton, pellets et écorce de bois. ....	200
Tableau III-4 : Résultats du test de croissance de <i>Trichoderma harzianum</i> et <i>Absidia glauca</i> sur support individuel .....	202
Tableau III-5 : Evaluation du tassement, du développement fongique et du degré de tassement des supports en fonction de leurs compositions.....	203
Tableau III-6 : Dimensions des bioréacteurs cités dans la littérature .....	206
Tableau III-7 : pH des différents niveaux de la colonne après 60 jours de test .....	212
Tableau III-8 : Consommation d'azote déterminée par chromatographie ionique .....	213
Tableau IV-1 : Composition des milieux nutritifs de base à 100mM à pH = 4,5 et pH = 7,5 .....	218



## I. Introduction

Le biogaz est produit par la méthanisation de déchets organiques. Il est majoritairement formé de méthane et de dioxyde de carbone. Il contient également des composés minoritaires dénommés « impuretés ». Ces impuretés empêchent la valorisation directe du biogaz [1]. Le biogaz provenant d'Opale Environnement est analysé et sa composition est présentée dans la première partie de la thèse. Les composés identifiés sont divisés en cinq familles : les composés majoritaires ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ), les composés carbonés légers ( $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ ), les composés carbonés lourds ( $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ ), les composés azotés ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ ) et les composés soufrés.

La production de composés soufrés dans le biogaz est effectuée par les bactéries sulfato-réductrices à partir d'acides aminés soufrés (méthionine, cystéine) ou d'un intermédiaire inorganique comme le  $\text{SO}_4^{2-}$  [2]. Deux voies métaboliques sont possibles en milieu anaérobie : la réduction anabolique (ou assimilatrice) et la réduction catabolique (ou dissimilatrice) du soufre. La réduction anabolique aboutit à la formation de composés organosulfurés utilisés pour le développement du micro-organisme. Ces bactéries peuvent donc incorporer le soufre réduit dans des acides aminés comme la cystéine ou la méthionine et les utiliser pour leur propre développement (croissance microbienne). La réduction catabolique permet de produire un composé fini comme le  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  ou le  $\text{S}^{2-}$  (Partie 1-I, Figure I-1, page 22). Ces composés sont relâchés dans l'environnement extérieur de la cellule. Ils pourront rester sous la forme mentionnée ou subir des réactions supplémentaires provoquant la présence d'une grande variété de composés soufrés dans le biogaz [3], [4].

La concentration des composés soufrés, notamment du  $\text{H}_2\text{S}$ , diffère en fonction des bactéries présentes dans le digesteur, du procédé utilisé pour la formation du biogaz et de la nature des substrats d'origine [2]. En effet, une plus grande concentration de  $\text{H}_2\text{S}$  est trouvée dans le biogaz provenant des centres d'enfouissement par rapport au biogaz provenant des centres de méthanisation [5]. Cette observation est également remarquée dans notre étude et dans une étude précédente réalisée au sein du laboratoire [6]. En effet, le biogaz provenant du centre de biométhanisation contient 200 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ , soit 10 fois moins que le biogaz provenant d'Opale Environnement (CET, 2000 ppm) [6].

### I.1 Dangers du $\text{H}_2\text{S}$

#### I.1.a Effet toxique

Cette molécule est détectable par le nez humain grâce à son odeur d'œuf pourri à partir de 0,03 ppm. Suite à une longue exposition, les capacités sensorielles sont atténuées et les humains ne peuvent plus

la sentir. De plus, le H<sub>2</sub>S est un composé dangereux envers la santé humaine et présente des risques toxiques même à de très basses concentrations (15 ppm) [7]. Il interagit avec les atomes de fer présents dans le cytochrome C de l'oxydase mitochondriale (complexe IV de la chaîne de transport d'électrons). Cette interaction provoque l'inhibition de la respiration cellulaire et induit une hypoxie du tissu concerné (déséquilibre entre le besoin et l'apport en oxygène) [8], [9]. L'effet toxique de cette molécule est différent en fonction de la concentration et la durée d'exposition. A faible dose (à partir de 15 ppm), le H<sub>2</sub>S peut provoquer l'irritation des yeux alors qu'à dose élevée (1000 ppm) il y a risque de mort rapide par paralysie respiratoire même après quelques minutes d'exposition. En général, le H<sub>2</sub>S touche les systèmes respiratoire et nerveux. [10].

### **I.1.b Effet corrosif**

En milieu aérobie, le sulfure d'hydrogène peut réagir avec l'oxygène pour former du SO<sub>2</sub> (équation III-1).



Ce composé hautement corrosif peut endommager certaines structures, en béton ou métalliques, présentes dans des industries. Un biogaz contenant une certaine quantité supérieure à 0,007g/m<sup>3</sup> de sulfure d'hydrogène ne pourra donc pas être utilisé dans des moteurs puisqu'il pourrait détériorer par exemple les tuyaux [11]–[13].

### **I.1.c Effet poison sur les catalyseurs**

Le sulfure d'hydrogène provoque également l'empoisonnement des catalyseurs utilisés pour le reformage du biogaz. En s'adsorbant sur les sites actifs, le soufre empêche l'interaction entre les réactifs et le catalyseur [14]. Cet empoisonnement est particulièrement observé sur les catalyseurs à base de nickel. Le soufre s'adsorbe sur les particules de nickel et forme un complexe nickel-soufre (Ni-S) (équation III-2). Ce phénomène provoque la diminution de l'accessibilité des sites actifs [15].



Pour toutes ces raisons, il est important d'éliminer le soufre afin d'obtenir un biogaz purifié et valorisable. Il faut donc trouver des méthodes efficaces de désulfuration, permettant d'éliminer la quasi-totalité du soufre présent dans le biogaz.

## I.2 Méthodes de désulfuration

Actuellement, plusieurs techniques sont utilisées pour l'élimination du H<sub>2</sub>S. Elles peuvent être séparées en trois grandes catégories : les techniques physiques, les techniques chimiques et les techniques biologiques. Les techniques les plus utilisées sont exposées ci-dessous. Leurs avantages et inconvénients sont présentés dans le **Tableau I-1**.

**Tableau I-1 : Avantages et inconvénients des différentes techniques de désulfuration du biogaz [16]**

	<b>Techniques</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>Techniques physiques</b>	Charbons actifs	Capacité d'élimination élevée Technique compacte	Pertes de CH <sub>4</sub> Investissement et coûts opératoires élevés
	Lavage sous pression	Pas de réactifs chimiques	Grande consommation d'eau Coûts opératoires élevés
<b>Techniques chimiques</b>	In Situ par ajout de sels métalliques	Faible investissement Technique simple	200 - 500 ppm résiduelles
	Absorption en solution aqueuse	Capacité d'élimination élevée	Energie de régénération
	Adsorption sur oxydes métalliques	Capacité d'élimination élevée Simplicité	Coûts opératoires élevés Réduction de l'efficacité à chaque cycle
<b>Techniques biologiques</b>	Désulfuration biologique interne	Très faible coût Simplicité Pas de réactifs chimiques	Fiabilité Variabilité
	Désulfuration biologique externe	Contrôle du processus Pas de réactifs chimiques	Investissement initial important Consommation d'eau élevée

### I.2.a Techniques physiques

Les méthodes physiques sont basées sur l'adsorption ou l'absorption du H<sub>2</sub>S par un matériau solide ou une solution aqueuse. Le charbon actif est fréquemment utilisé pour la désulfuration. Après utilisation, le charbon peut être régénéré par traitement thermique. Cette technique permet un taux élevé d'élimination du H<sub>2</sub>S mais demande des coûts élevés [16]. En plus du coût initial de l'ordre de 900 000 euros pour la mise en place du système de purification, les dépenses opérationnelles,

majoritairement pour la régénération du charbon actif sont de l'ordre de 5 000 000 euros par an [17]. Cette technique est utilisée à Opale Environnement pour la désulfuration. Une deuxième méthode physique également efficace est la dissolution du soufre dans une solution aqueuse. Cette technique est basée sur la solubilité du H<sub>2</sub>S qui est supérieure à celle du méthane, dans certains solvants comme par exemple le selexol, un solvant organique composé de diméthyléther polyéthylène glycol [18]–[20].

### I.2.b Techniques chimiques

Une désulfuration chimique fréquemment utilisée est l'ajout de sels métalliques dans le digesteur. En présence de soufre, des précipités métal-soufre vont se former et par suite empêcher la formation de nouveaux composés chimiques comme le H<sub>2</sub>S ou le HS<sup>-</sup>. Ce processus a lieu à l'intérieur du digesteur en même temps que la méthanisation.

En présence de sels de Fer (FeCl<sub>3</sub>), la réaction se fait de la façon suivante (équation III-3) :



L'oxyde de fer est également utilisé pour l'adsorption du H<sub>2</sub>S. L'élimination du H<sub>2</sub>S par adsorption et la régénération du fer se fait par deux réactions successives (équation III-4 et III-5) :



Cette filtration sur oxydes métalliques est simple et efficace à court terme. La régénération du fer perd de son efficacité après chaque cycle de régénération et cela augmente les coûts d'investissement [21].

### I.2.c Techniques biologiques

Par rapport aux méthodes physicochimiques, les méthodes biologiques sont généralement les moins coûteuses. Elles ont également l'avantage d'être efficaces sans ajout de produits chimiques et de demander relativement peu d'entretien [16], [22]. Les organismes vivants peuvent capter le soufre formé durant la méthanisation et l'utiliser dans leur métabolisme. Contrairement aux techniques présentées précédemment, cette technique évite la production de composés secondaires.

Il existe deux méthodes de désulfuration biologique :

- la désulfuration interne où les microorganismes se trouvent à l'intérieur du digesteur. Ils se trouvent dans un espace appelé « headspace » et sont en contact direct avec le biogaz lors de sa production par méthanisation. Ces microorganismes oxydent le H<sub>2</sub>S produit par les bactéries sulfato-réductrices et l'incorporent dans la structure des acides aminés soufrés [23].

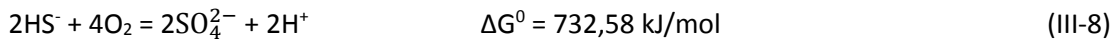
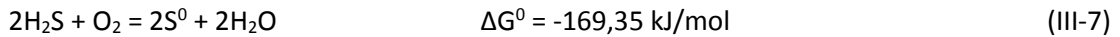
- la désulfuration externe où le biogaz extrait du digesteur entre en contact avec les microorganismes dans un bioréacteur. Cette technique semble plus intéressante car elle a lieu en présence d'oxygène. Elle permet alors aux microorganismes d'oxyder le soufre par différentes réactions. Ceci conduit à la formation de différents produits [22], [24]. Les intermédiaires soufrés produits au sein des microorganismes comme le sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), le sulfure ( $\text{S}^{2-}$ ), le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) et le thiosulfate ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) pourront alors être utilisés pour le métabolisme [4].

### **I.2.c.1 Les métabolites soufrés de la cellule fongique**

Notre étude étant centrée sur la mise en place d'un biofiltre fongique, nous nous sommes intéressés spécifiquement au métabolisme des champignons. La synthèse par le champignon de ses acides aminés, protéines, lipides, transporteurs d'électrons et métabolites intermédiaires nécessite le soufre présent dans l'environnement [25]. Les champignons peuvent le prendre sous forme organique ou inorganique. Les sources organiques proviennent de composés organiques C-S, O-S et N-S. En général, les composés C-S sont les acides aminés (cystéine, cystine et méthionine), les cofacteurs (biotine, thiamine et coenzyme A), les protéines Fe-S et les acides lipoïques. Les ponts disulfures formés entre deux résidus de cystéine participent à la stabilisation des structures tertiaires principalement et parfois quaternaires des protéines. Les composés O-S et N-S sont appelés sulfates d'ester. Des exemples de ces esters sont le sulfate de choline, le sulfate de phénol, le sulfate de glucose, la 3' – phosphoadénosine – 5' – phosphosulphate (PAPS) et l'adénosine – 5' – phosphosulfate (APS). Le processus de minéralisation permet de dégrader les composés et les transformer en sulfures pouvant être utilisés pour la formation des acides aminés. De plus, les composés inorganiques peuvent également être utilisés comme sources de soufre. Le sulfate inorganique est directement transporté à l'intérieur de la cellule. Plusieurs enzymes sont mises en jeu pour transformer le  $\text{SO}_4^{2-}$  en soufre pour son utilisation dans la structure d'acide aminé (métabolisme anabolique) [26], [27].

Une sulfate perméase permet le passage transmembranaire du  $\text{SO}_4^{2-}$  dans la cellule. Il est ensuite transformé en APS grâce à une ATP sulfurylase puis sera phosphorylé par une APS kinase pour obtenir une PAPS. Suite à l'action d'une PAPS, une molécule de  $\text{SO}_3^{2-}$  est détachée et sera ensuite transformée en  $\text{HS}^-$  par une sulfite réductase [28]. En présence d'une sérine, le soufre sous forme de sulfure peut être transformé en cystéine. Sous l'action de différentes enzymes, la cystéine peut être transformée en cystathionine, en homocystéine et finalement en méthionine [25]. Le mécanisme fait partie de l'anabolisme réducteur du sulfate. Il est probable que le  $\text{H}_2\text{S}$  soit également une source inorganique de soufre pour les champignons.

Il est alors transformé en  $\text{SO}_4^{2-}$  par une oxydation biologique en milieu aérobie (équation III-7 et III-8) :



Les produits soufrés de ces deux réactions peuvent ensuite compléter le cycle de soufre par assimilation réductrice (Figure I-1) [27].

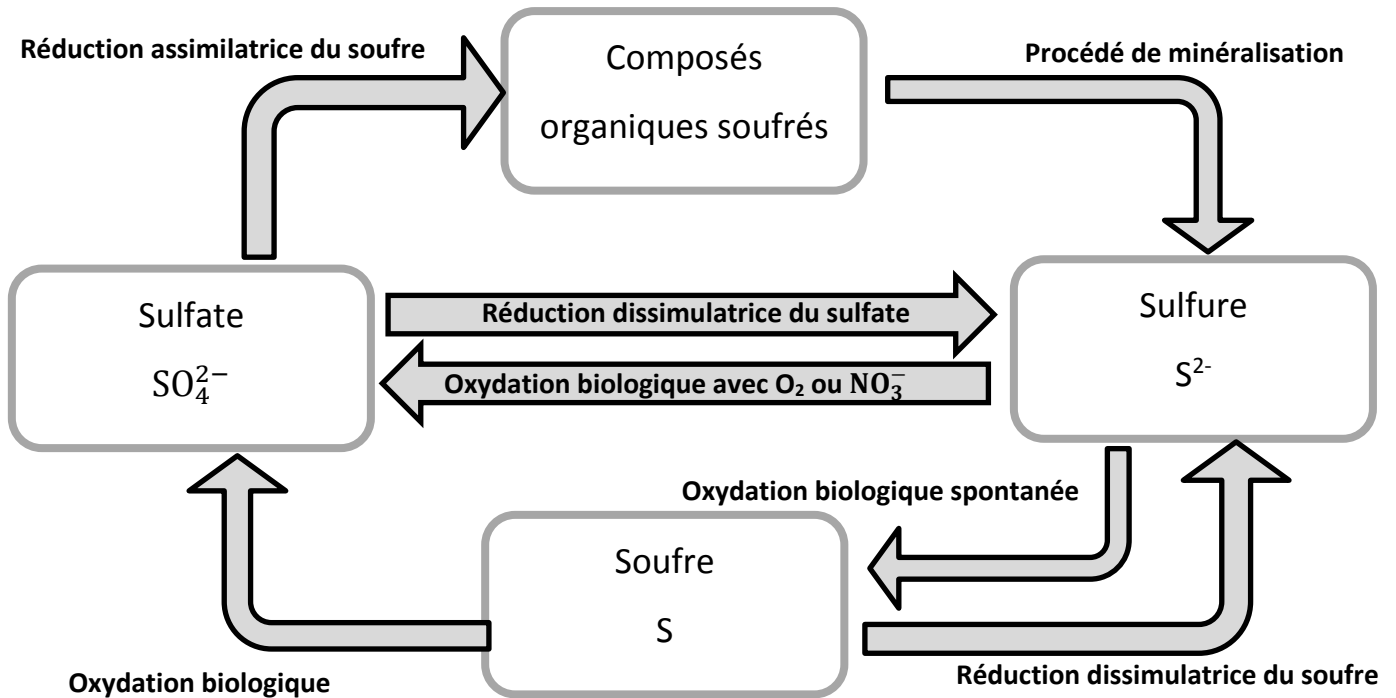


Figure I-1 : Cycle métabolique du soufre chez les champignons [27]

### I.2.c.2 Les microorganismes utilisés pour l'élimination du soufre dans le procédé de désulfuration biologique

Actuellement, plusieurs prototypes de désulfuration biologiques ont déjà été développés. Les plus avancés sont les biofiltres gazeux (BF) et les biofiltres liquide-gaz (Biotrickling filters, BTF). Ces biofiltres mettent en jeu des microorganismes capables d'éliminer le  $\text{H}_2\text{S}$  en l'utilisant dans leur métabolisme.

Les algues se sont montrés efficaces dans l'élimination du soufre sous forme de  $\text{H}_2\text{S}$  [29]. Meier et al. [30] ont étudié l'efficacité d'élimination du  $\text{H}_2\text{S}$  par *Chlorella sorokiniana*. Leur étude a montré qu'en présence d'oxygène, cette algue peut oxyder le  $\text{H}_2\text{S}$  en  $\text{SO}_4^{2-}$  par la réaction suivante (équation III-9) [30] :



En plus des algues, les bactéries sont majoritairement utilisées pour la désulfuration des gaz. En général, les bactéries du genre *Thiobacillus* sont utilisées pour ces biofiltres. Elles ne nécessitent pas beaucoup de nutriments et résistent aux fluctuations des conditions environnementales (température, pH, oxygène). Le Tableau I-2 présente un résumé non exhaustif des bactéries mentionnées dans la littérature et utilisées pour la biofiltration du H<sub>2</sub>S.

Tableau I-2 : Liste non exhaustive de bactéries utilisées pour l'élaboration de biofiltre pour la désulfuration du biogaz

Genre de bactéries	Référence
<i>Acidithiobacillus sp.</i>	[31]
<i>Alcaligenes faecalis</i>	[32]
<i>Bacillus sphaericus</i>	[33]
<i>Beggiatoa sp.</i>	[32]
<i>Geobacillus thermoglucosidasius</i>	[33]
<i>Micrococcus luteus</i>	[33]
<i>Thioalkalivibrio sp.</i>	[34]
<i>Thiobacillus (denitrificans, thioparus, thiooxidans, ferroxidans)</i>	[32], [35]–[37]
<i>Xanthomonas sp.</i>	[37]

Des biofiltres ou biotrickling filters bactériens sont déjà commercialisés. Biosulfurex® et Bidox® sont deux systèmes de purification développés dans des industries danoises [16]. Les bactéries présentes dans ces systèmes convertissent le H<sub>2</sub>S en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou soufre élémentaire. Les composés formés étant fortement solubles dans l'eau, ils sont récupérés par dissolution après lavage. Ces systèmes peuvent éliminer jusqu'à 98% du H<sub>2</sub>S présent dans le gaz [38]–[40].

Les champignons sont aussi des candidats potentiels pour les biofiltres. Cependant, les études effectuées en leur présence ne sont pas nombreuses. Hansen et al. [41] ont suivi l'élimination du sulfure d'hydrogène, du sulfure de diméthyle et du méthane-thiol dans le biogaz en présence et en absence de champignons [41]. René et al. [42] ont également travaillé sur un mélange de levures (*Candida boidinii*) et de champignons filamenteux (*Ophiostoma stenoceras*) pour l'élimination du H<sub>2</sub>S, du méthanol et du α-pinène [42].

Des études sont également effectuées sur un mélange de différents microorganismes. En effet, plusieurs biofiltres ont été élaborés en présence d'une culture mixte de champignons et de bactéries [34], [43]. Li et al. [44] ont étudié l'élimination de composés comme le sulfure d'hydrogène, le sulfure de diéthyle et l'ammoniac en présence d'un mélange de champignons et de bactéries. Leur étude a

montré que la présence de ces deux types de microorganismes a produit un effet synergique et augmenté l'efficacité du biofiltre combiné [44]. Lopez et al. [43] ont ajouté une bactérie (*Rhodococcus eruthropolis*) au mélange de champignons et de levures initialement étudié par René et al. [46] (*Candida* et *Ophiostoma*). L'effet de l'ajout d'une bactérie au consortium de microorganismes n'est pas démontré à partir de leurs études car plusieurs paramètres ont été modifiés (structure du biofiltre, chargement initial en H<sub>2</sub>S). Il n'est donc pas possible de faire une comparaison sur la capacité d'élimination entre ces deux systèmes permettant l'élimination de plus de 95% du H<sub>2</sub>S initial [42], [45].

Par rapport aux bactéries, les champignons sont généralement moins sensibles aux variations de température, de pH et d'humidité [46], [47]. Gock et al. [48] ont montré que certains genres de champignons se développent naturellement dans des milieux acides (pH entre 4,5 et 7,5). De plus, ces souches sont résistantes aux fluctuations d'humidité du milieu. Les champignons peuvent se contenter de 70% d'humidité relative, comparé aux bactéries qui ont besoin d'une humidité de 100% pour se développer [48], [49]. Les champignons présentent également des avantages liés au biofilm fongique qu'ils forment durant leur développement. Le mycélium permet d'augmenter la surface de contact entre le champignon et le gaz à purifier et par la suite favorise la consommation de la molécule d'intérêt. En plus, la présence d'un réseau complexe de filaments facilite l'accès aux nutriments présents dans le support [49], [50].

Ces avantages justifient l'utilisation des champignons dans la littérature pour l'élimination de plusieurs familles de polluants. En effet, ces microorganismes sont déjà utilisés pour la dégradation des composés organiques volatils (COV) [51]–[53] ainsi que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [54]–[57] présents dans le sol ou dans l'air. Les champignons filamenteux étant déjà bien établis dans les études sur la dépollution, nous nous sommes intéressés au développement d'un biofiltre fongique pour la désulfuration du biogaz.

- Souches fongiques résistantes à la toxicité du H<sub>2</sub>S

Dans le passé, la fumigation par H<sub>2</sub>S était une technique utilisée pour limiter la contamination des plantes par les champignons. Fu et al. [58] ont étudié l'effet du H<sub>2</sub>S sur *Aspergillus niger* et *Penicillium italicum*. Leur étude a montré l'intérêt d'utiliser la fumigation pour réduire les biodétériorations fongiques après récolte et pendant la période de stockage des aliments [58]. L'effet de la fumigation est également étudié aux champs agricoles sur plusieurs espèces végétales telles que la betterave, la patate douce et la laitue. En étudiant le développement fongique, Thompson et Kats ont mis en évidence l'inhibition de la croissance fongique sur les légumes ayant été traités par fumigation [59]–[61]. Bien que la fumigation n'ait plus été utilisée en France depuis 1986 [62], ces études montrent que le H<sub>2</sub>S peut avoir des effets toxiques et fongicides et empêcher la croissance des champignons.



Dans notre étude, nous voulons développer un biofiltre fongique. Nous avons donc recherché dans la bibliographie les souches de champignons décrites comme étant résistantes à la toxicité du H<sub>2</sub>S. Le **Tableau I-3** représente une liste non exhaustive de souches fongiques trouvées dans la littérature.

Remarque : Ces souches ne sont pas nécessairement utilisées dans le cadre de la désulfuration biologique.

**Tableau I-3 : Liste non exhaustive des champignons décrits dans la littérature comme résistant à la toxicité du H<sub>2</sub>S**

Champignon	Référence
<i>Absidia sp.</i>	[63]
<i>Aspergillus sp.</i>	[63], [64]
<i>Candida sp.</i>	[45]
<i>Cephalosporium sp.</i>	[43], [64]
<i>Fusarium sp.</i>	[65]
<i>Mortierella sp.</i>	[63]
<i>Penicillium sp.</i>	[43], [64]
<i>Mucor sp.</i>	[64]
<i>Ophiostoma sp.</i>	[45]
<i>Trichoderma sp.</i>	[64], [65]

Pendant notre étude, nous avons repris les champignons de cette liste afin de trouver le plus adéquat pour le biofiltre.

### **I.2.c.3 Substrats utilisés comme support pour les biofiltres**

Les microorganismes du biofiltre sont développés sur un support formé de plusieurs substrats. Ces matériaux peuvent aider le développement microbien tout en facilitant le passage du gaz riche en soufre. Ils doivent favoriser la croissance et procurer tous les nutriments indispensables au développement microbien. Dans la littérature, plusieurs types de supports sont utilisés pour la conception de biofiltres. Plusieurs études de purification biologique sont effectuées sur des substrats naturels. Le bois est fréquemment utilisé sous forme de copeaux ou d'écorce. Rappelons que le bois est formé de cellulose qui peut être utilisée comme source de carbone par certains champignons capables de la dégrader. De plus, le bois formé à 15% de lignine peut également servir de substrat à certains champignons de la famille des basidiomycètes possédant des enzymes comme la laccase et la lignine peroxydase. Un deuxième avantage du bois est sa solidité qui lui permet de résister au colmatage en présence d'eau. Sa rigidité morphologique et structurale augmente sa résistance à la chute de pression [47]. Un deuxième substrat d'origine naturelle fréquemment utilisé comme support

dans les biofiltres est le carton qui est également à base de cellulose et de lignine. Il peut être dégradé par certains champignons et utilisé comme source de carbone. Dans une étude de désulfuration d'un gaz en présence de champignons, Hansen et al. [42] ont trouvé que le carton était efficace non seulement parce qu'il était formé de cellulose, mais également grâce à sa porosité importante qui permet la formation d'un biofilm complexe et ainsi d'augmenter la surface de contact entre le gaz et le mycélium [41], [66]–[71].

Les biofiltres peuvent être également composés de substrats synthétiques. Arellano-Garcia et al. [35] ont développé un biofiltre à base de bactéries et de champignons dans le but d'éliminer différents composés soufrés comme le  $H_2S$ ,  $CS_2$  et l'éthanthiol. Ils ont utilisé un support formé d'un polymère d'uréthane, synthétisé par la réaction entre l'isocyanate et un alcool. L'avantage de ce matériau est qu'il permet de contrôler plusieurs paramètres comme la taille des pores ainsi que l'interaction entre le support et les microorganismes et par la suite la résistance au colmatage [34], [72], [73]. Deux études faites par Dumont et al. [74], [75] montrent qu'un mélange entre une roche minérale, le schiste, et un substrat synthétique, l'UP20 (« Urea Phosphate » Phosphate d'Urée), permet une biofiltration efficace, de plus de 75% du  $H_2S$  introduit dans le biofiltre. Le schiste est formé majoritairement de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  et de  $K_2O$ . Il contient également une quantité mineure de  $Na_2O$ ,  $MgO$  et  $CaO$ . En plus du schiste, le milieu contient de l'UP20, composé de  $CH_4N_2O$ ,  $H_3PO_4$  et  $CaCO_3$ . Ce matériau contient les autres nutriments importants pour le développement fongique (source de C, N et P) [74], [75]. En général, les substrats synthétiques et inorganiques ont l'avantage d'être plus durables que les matériaux organiques. De plus, leur composition exacte étant connue et homogène, les expériences sur ce type de matériaux sont répétables et reproductibles à long terme [27], [74], [75]. Leur inconvénient est qu'ils produisent une plus grande quantité de déchets que les substrats naturels. Leur destruction met en jeu des procédés industriels pouvant être coûteux ou polluants.

D'autres études de biofiltre sont effectuées en présence de matériaux déjà utilisés pour l'élimination du soufre. Nous pouvons citer la clinoptilolite et le charbon actif connus pour leurs propriétés absorbantes et utilisées dans certaines industries pour la purification du  $H_2S$ . La clinoptilolite est une roche de composition similaire à celle du schiste, alors que le charbon actif est majoritairement formé de carbone [33], [76], [77]. Une étude a montré l'intérêt de combiner les techniques de désulfuration physique et biologique en développant les microorganismes sur un support capable d'adsorber le  $H_2S$ . Zhu et al. [78] ont suivi la capacité de retrait du  $H_2S$  sur un matériau composite (CM-5) en présence et en absence de microorganismes. Les résultats ont montré qu'en présence de microorganismes, la capacité d'élimination du  $H_2S$  était 10 fois plus grande. Le matériau qu'ils ont utilisé pour leurs expériences était formé d'un mélange de substrats, notamment de compost, perlite, ciment,

fibre végétale et de carbonate de calcium. Le compost est utilisé comme source de nutriments et le carbonate de calcium comme tampon pour contrôler le pH [78].

En plus de la nature du matériau, plusieurs facteurs jouent un rôle dans le choix du support. Une résistance à la dégradation physique, chimique ou biologique fait que le support est efficace et durable. La surface spécifique et la porosité des supports améliore son efficacité dans l'élimination du sulfure d'hydrogène [79].

### **1.3 Démarche expérimentale**

Pendant notre étude, plusieurs étapes sont suivies dans le but de développer un biofiltre fongique capable d'éliminer le H<sub>2</sub>S du biogaz. En premier lieu, des champignons résistants à la toxicité du H<sub>2</sub>S et capables de l'utiliser comme source de soufre pour leur métabolisme sont sélectionnés. Une série d'expériences a permis de choisir deux champignons, l'un provenant du digestat du centre d'enfouissement partenaire au projet et l'autre de la mycothèque de l'UCEIV. Ensuite, un support favorisant le développement des champignons préalablement sélectionnés est déterminé. Nous avons choisi le support de façon à ce qu'il soit formé d'un mélange de substrats d'origine naturelle, peu coûteux, facilement accessibles et abondants dans la nature. La troisième étape est de concevoir le réacteur utilisé pour l'élaboration du biofiltre. Cette colonne est produite sur mesure, à partir de données disponibles dans la littérature. Finalement, la mise en place du bioréacteur a été possible. Des tests sont effectués sur le biofiltre fongique en présence de gaz synthétique contenant du sulfure d'hydrogène. L'élimination du H<sub>2</sub>S gazeux par les champignons développés sur le mélange de substrats sélectionnés est étudiée.

## II. Matériels et méthodes :

### II.1 Première étape : Sélection des champignons

Afin de mettre en place un biofiltre fongique, des champignons résistants à la toxicité du H<sub>2</sub>S et capables de l'utiliser comme source de soufre pour leurs métabolismes doivent être sélectionnés. Pour cela, différentes expériences biologiques permettant la sélection de souches fongiques et techniques de caractérisation sont réalisées. La démarche suivie est détaillée ci-dessous.

#### II.1.a Test de résistance à la toxicité du H<sub>2</sub>S (Na<sub>2</sub>S)

La première étape consiste à sélectionner des souches fongiques capables de résister à la toxicité du H<sub>2</sub>S. Deux approches sont employées pour cette sélection.

##### II.1.a.1 A partir de la mycothèque de l'UCEIV

A partir des données disponibles dans la littérature (**Tableau I-3**), la liste de champignons décrits comme résistants à la toxicité du soufre est croisée avec celle des espèces fongiques disponibles dans la mycothèque de l'UCEIV. Deux champignons déjà identifiés sont sélectionnés. La résistance de ces souches à la toxicité du H<sub>2</sub>S sera par la suite étudiée expérimentalement.

##### II.1.a.2 A partir du digestat du centre d'enfouissement

Des souches fongiques sont également isolées à partir du digestat produit suite à la méthanisation de la matière organique à Opale Environnement.

Deux méthodes sont utilisées pour isoler les souches fongiques provenant du digestat et résistantes à la toxicité du H<sub>2</sub>S : la méthode de dilution à concentration constante d'H<sub>2</sub>S (méthode 1) et la méthode de dilution à concentration croissante (méthode 2).

10 g de digestat récupérés du centre d'enfouissement sont ensemencés dans 400 mL de milieu minéral de base M1 (Annexe III-1, **Tableau I-16**) ayant un pH = 7,5. Après 7 jours sous agitation (165 tr/min) à température ambiante, 2 mL de ce milieu sont prélevés et introduits dans un milieu minéral M2. Cette procédure est répétée deux fois après incubation pendant 7 jours à température ambiante sous agitation. La différence entre les deux méthodes de dilution est la concentration de Na<sub>2</sub>S dans les milieux. Cette molécule utilisée dans nos expériences sert à simuler l'effet de la présence du H<sub>2</sub>S tout en étant moins volatile et donc moins dangereuse pour le manipulateur. La méthode 1 met en jeu une concentration constante de 200 mg/L de Na<sub>2</sub>S dans tous les milieux (Figure I-2). Dans la méthode 2, la concentration en Na<sub>2</sub>S est doublée entre un milieu et le suivant (Figure I-3). Enfin, les colonies de microorganismes du milieu final des deux méthodes sont isolées sur boîtes de Petri contenant le milieu nutritif de base et les antibiotiques.

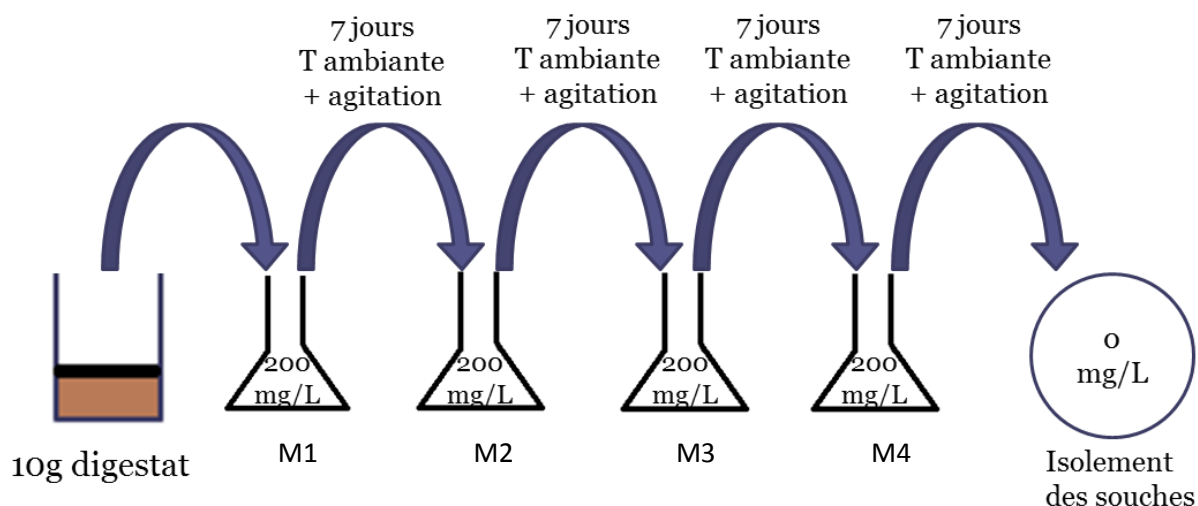


Figure I-2 : Schéma représentant la méthode de dilution à concentration constante (méthode 1)

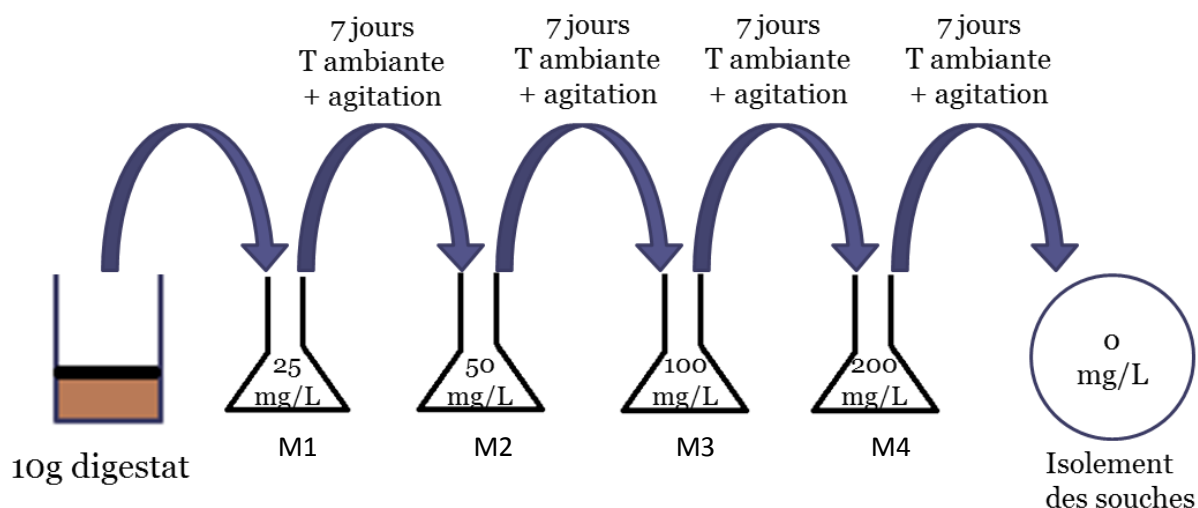


Figure I-3 : Schéma représentant la méthode de dilution à concentration croissante (méthode 2)

Après incubation, les milieux M4 sont observés au microscope optique (Zeiss Axioster Plus, grossissement x400) afin de voir si certaines souches sont susceptibles d'être résistantes à la toxicité du H<sub>2</sub>S. Cette observation a également permis de remarquer l'aspect microscopique des champignons présents dans le milieu.

### II.1.b Capacité à utiliser le H<sub>2</sub>S (Na<sub>2</sub>S) comme source de soufre

Pour cette expérience, les souches présélectionnées (du digestat ou de la mycothèque) sont cultivées dans 6 milieux différents (Tableau I-4). Les milieux utilisés ont un pH acide (4,5) ou neutre (7,5) et contiennent du soufre sous forme de MgSO<sub>4</sub> (240 mg/L), Na<sub>2</sub>S (150 mg/L) ou pas de soufre. Un nombre identique de spores ( $25 \cdot 10^4$  spores), ajusté après comptage sur cellule de Malassez, est introduit dans 25 mL de milieu correspondant. Le glucose (15 g/L) est utilisé comme source de carbone. En fonction de la source de soufre, le magnésium est ajouté sous forme de MgCl<sub>2</sub> ou de MgSO<sub>4</sub>. Le phosphate, l'azote, le potassium, le sodium et le chlore sont ajoutés en concentrations standard en fonction du pH (Annexe III-1).

Tableau I-4 : Tableau représentant les conditions expérimentales (pH et source de soufre) des milieux étudiés

	pH = 4,5	pH = 7,5
Na <sub>2</sub> S + MgCl <sub>2</sub>	Milieu 1	Milieu 4
MgSO <sub>4</sub>	Milieu 2	Milieu 5
MgCl <sub>2</sub>	Milieu 3	Milieu 6

Chaque traitement est répliqué en six exemplaires (Tableau I-4).

Après avoirensemencé les milieux, les erlenmeyers sont fermés avec un bouchon de coton cardé afin de permettre le passage de l'oxygène tout en empêchant l'entrée de microorganismes.

Après huit jours sous agitation à température ambiante (165 tr/min), les milieux sont filtrés sous vide. La biomasse développée dans le milieu est récupérée sur le filtre. Après séchage à 60 °C pendant neuf jours, les filtres sont pesés et la masse de la biomasse sèche est déterminée :

$$\text{masse}_{\text{champignon}} = \text{masse}_{\text{filtre plein}} - \text{masse}_{\text{filtre vide}}$$

Le test statistique de Wilcoxon-Mann-Whitney, est utilisé pour confirmer ou non la significativité des différences observées au niveau de la masse.

### II.1.c Identification des souches

Les champignons provenant du digestat et sélectionnés à partir des expériences précédentes sont identifiés par des techniques de biologie moléculaire. Les colonies isolées sont envoyées au laboratoire de mycologie de l'Université Catholique de Louvain située à Louvain la Neuve en Belgique.

Une première étape d'identification repose sur l'aspect visuel des microorganismes (forme, couleur). Ensuite, une observation au microscope optique est effectuée afin d'avoir une idée plus précise sur le

genre du champignon (aspect morphologique). Enfin, le genre et l'espèce du champignon sont confirmés par des techniques de biologie moléculaire (amplification par PCR).

#### **II.1.d Analyse élémentaire CHNS de la biomasse**

Les échantillons de biomasse fongique sont ensuite étudiés en analyse élémentaire. Après séchage pendant neuf jours à 60 °C et pesée, les échantillons à analyser sont broyés dans un mortier. Dans l'analyseur CHNS/O Thermo Electron Flash, les échantillons sont pyrolysés à 1000 °C sous oxygène. Le soufre, carbone, azote et hydrogène vont par la suite réagir individuellement avec l'oxygène pour produire respectivement du dioxyde de soufre, dioxyde de carbone, diazote et de l'eau. Ces gaz sont ensuite séparés par chromatographie, détectés et intégrés dans un pic permettant le calcul de leur concentration initiale dans les échantillons. Les standards utilisés pour cette expérience sont la cystine et la méthionine.

Cette technique permet de quantifier le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre présents dans les échantillons de biomasse fongique après développement dans les milieux avec et sans les différentes sources de soufre.

### **II.2 Deuxième étape : Sélection du support**

Après avoir sélectionné les champignons capables de métaboliser le H<sub>2</sub>S, la deuxième étape est de sélectionner un support naturel favorisant le développement des champignons. Pour notre étude, nous avons utilisé quatre substrats différents : la perlite, le carton, l'écorce et les pellets de bois. Dans un premier temps, des tests de croissance fongique sont effectués sur chacun des substrats individuels. Ensuite, le développement des champignons est suivi sur plusieurs combinaisons de substrats afin de choisir la composition du support optimal du biofiltre. La composition élémentaire des substrats est identifiée par analyse élémentaire CHNS.

#### **II.2.a Analyse élémentaire CHNS des substrats**

L'analyse élémentaire est effectuée sur l'appareil CHNS/O Thermo Electron Flash. 1 mg d'échantillon à analyser est introduit dans l'appareil pour subir un traitement thermique à 1000 °C en présence d'oxygène. Les substrats sont séchés et broyés avant d'être introduits dans cet appareil. Le but de cette étude est de quantifier le soufre ainsi que d'autres éléments présents dans les substrats.

#### **II.2.b Capacité d'absorption de l'eau**

Afin de déterminer la capacité des différents substrats à absorber l'eau, deux grammes de substrats sont immergés dans 50 mL d'eau distillée (en excès). Après 24 h, les échantillons sont filtrés et pesés.

Les substrats humides sont ensuite séchés à 60 °C pendant 96 h. La rétention d'eau (WRC) est calculée par la formule suivante :

$$WRC = \frac{m_{\text{humide}} - m_{\text{sèche}}}{m_{\text{humide}}} \times 100$$

### II.2.c Tests sur substrats individuels

Une expérience est mise en place pour permettre l'observation du développement fongique sur quatre substrats naturels. Les champignons sélectionnés précédemment sont ensemencés individuellement sur les quatre substrats en présence de milieux différents notés SUB (pour Substrat) (Tableau I-5).

Tableau I-5: Conditions de l'expérience sur substrat individuel

	Milieu SUB 1	Milieu SUB 2	Milieu SUB 3	Milieu SUB 4	Milieu SUB 5	Milieu SUB 6
<b>Substrat</b>	+	-	+	+	+	+
<b>Source de S</b>	Na <sub>2</sub> S	Na <sub>2</sub> S	Pas de S	MgSO <sub>4</sub>	Pas de S	Na <sub>2</sub> S
<b>Nutriments</b>	+	+	-	+	+	+
<b>Source de C</b>	Amidon	Amidon	Pas de C	Amidon	Amidon	Glucose

+ : en présence      - : en absence

Dans le but de faire des expériences répétables et homogènes, une grande quantité de carton double face est déchiquetée et préparée en avance. La perlite est séchée à 60 °C pendant 48 h et tamisée pour obtenir une taille de particule entre 0,5 et 1 cm. 3 g de substrats sont ajoutés à 10 mL de milieu nutritif de base (pH = 4,5) dans des erlenmeyers, et mélangés jusqu'à totale absorption du liquide. Les sources de magnésium (MgSO<sub>4</sub> et MgCl<sub>2</sub>) sont ensuite ajoutées à leurs milieux respectifs. Après stérilisation des milieux, le Na<sub>2</sub>S et le glucose y sont ajoutés stérilement. La poudre d'amidon de pomme de terre est ensuite directement versée sur le mélange. Les erlenmeyers sont refermés par du coton cardé.





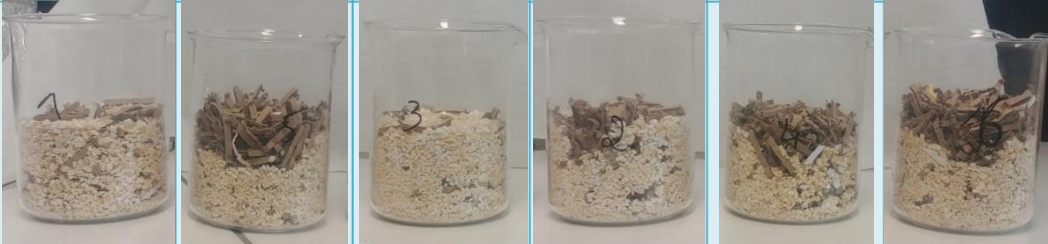
Après 8 jours sans agitation à température ambiante, le développement fongique est évalué en fonction d'une échelle visuelle adaptée à l'expérience.



## II.2.d Tests sur mélange de substrats

Une deuxième série de tests est effectuée sur différents mélanges de substrats. Cette expérience met en jeu 6 mélanges contenant différentes proportions de perlite, carton, écorce et pellets (Tableau I-6).

Tableau I-6 : Composition des 6 mélanges de perlite, carton, écorce et pellets

	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4	Mélange 5	Mélange 6
 Carton	10%	15%	10%	20%	20%	30%
 Perlite	5%	10%	10%	5%	10%	10%
 Ecorce	80%	60%	70%	70%	60%	50%
 Pellets	5%	15%	10%	5%	10%	10%
Photographie						

Une masse totale de 100 g de substrats est mélangée à un milieu nutritif de base ( $\text{pH} = 4,5$ ) +  $\text{MgCl}_2$  dans un rapport massique support/milieu de 3/5. Le  $\text{Na}_2\text{S}$  et l'amidon de pomme de terre en poudre sont ensuite ajoutés de façon à obtenir une répartition homogène des nutriments sur tout le support. La souche fongique est inoculée sous forme d'une suspension de spores à une concentration de  $10^4$  spore/mL.

Les béchers sont ensuite laissés à température ambiante sans agitation pendant 18 jours afin de suivre le développement fongique sur chacun des mélanges.

Le tassement des mélanges est déterminé en mesurant les hauteurs des supports secs, humides et humides après 24h. La formule utilisée pour calculer le tassement est :

$$\text{Tassement} = h_{\text{humide}} - h_{24}$$

Suite à la période d'incubation, les cultures récupérées sont observées à l'œil nu.

Afin de confirmer le développement des champignons, un test d'adhérence est effectué. Tous les mélanges support + champignon sont lâchés d'une hauteur de 50 cm au-dessus d'une paille. L'état du mélange à la suite du choc avec la paille a permis de déterminer le degré de croissance des champignons.

### II.3 Troisième étape : Tests sur biofiltre

Après avoir sélectionné les champignons et le mélange de substrat qui seront utilisés pour la mise en place du biofiltre, un réacteur est fabriqué pour pouvoir faire des tests d'élimination du  $H_2S$  sur un mélange gazeux.

#### II.3.a Dimensions de la colonne

Une colonne en verre (Figure I-4) est élaborée dans un atelier de verre (Spécialverre), situé à Strasbourg en France.

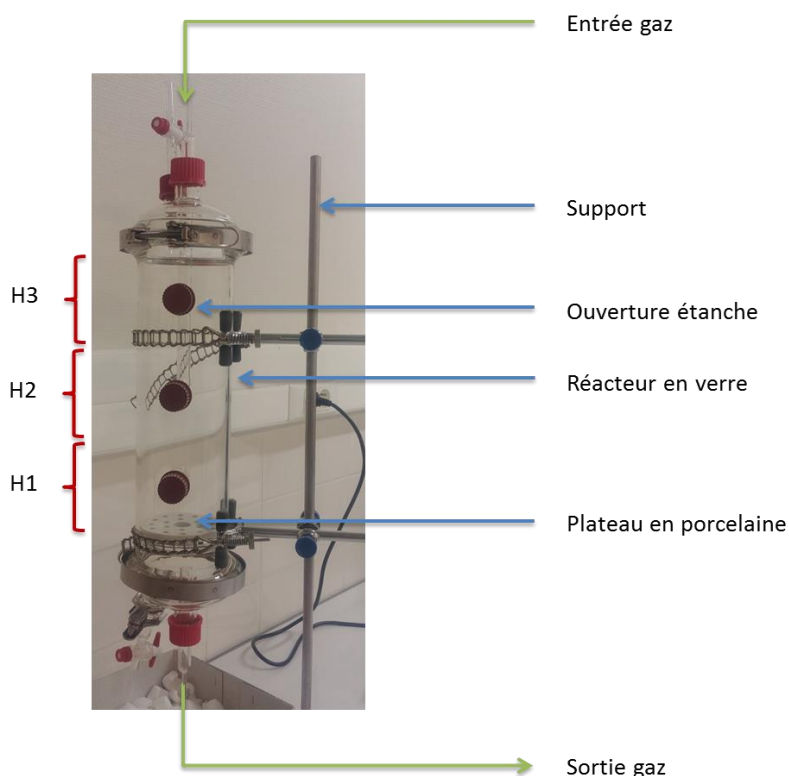


Figure I-4 : Photographie du réacteur vide, conçu pour contenir le biofiltre pendant les expériences sur  $H_2S$  gazeux

Un support en acier inoxydable sert à maintenir la colonne verticale. Avec 10 cm de diamètre et 35 cm de hauteur, le volume utilisable est de 2750 mL. Deux bouchons étanches retirables de chaque côté, munis de deux ouvertures  $1/8^{\text{ème}}$  sont placés pour l'entrée et la sortie de gaz. L'entrée de gaz est reliée à un tube allongé de 15 cm et fissuré de part et d'autre. Ce tube refermé à son extrémité permettra une meilleure dispersion du gaz entrant. La colonne possède au niveau de chaque bouchon une ouverture avec robinet, conçues dans l'éventuelle possibilité de devoir piéger le  $H_2S$  en milieu liquide

pour qu'il soit éliminé. Ces trous permettent aussi l'ajout d'un milieu liquide s'il y a nécessité d'augmenter l'humidité du milieu. Trois ouvertures étanches à différents niveaux permettent de suivre le pH, l'humidité et la température de l'intérieur de la colonne, ainsi que de récupérer un échantillon de biomasse. Trois zones peuvent être différenciées au sein du réacteur : H1 est la zone inférieure de la colonne, H2 représente la zone intermédiaire et H3 la partie supérieure. Cela permettra de comparer l'état de la biomasse exposée à différentes concentrations de H<sub>2</sub>S.

Un plateau en porcelaine est déposé en bas de colonne afin de soutenir le mélange de substrat. Ce plateau est perforé par des trous de 0,5 cm de diamètre pour permettre le passage de gaz.

Les deux bouchons étant détachables, la colonne peut être stérilisée sans risque de surpression.

### II.3.b Montage et conditions expérimentales

Le montage expérimental est représenté dans la Figure I-5.

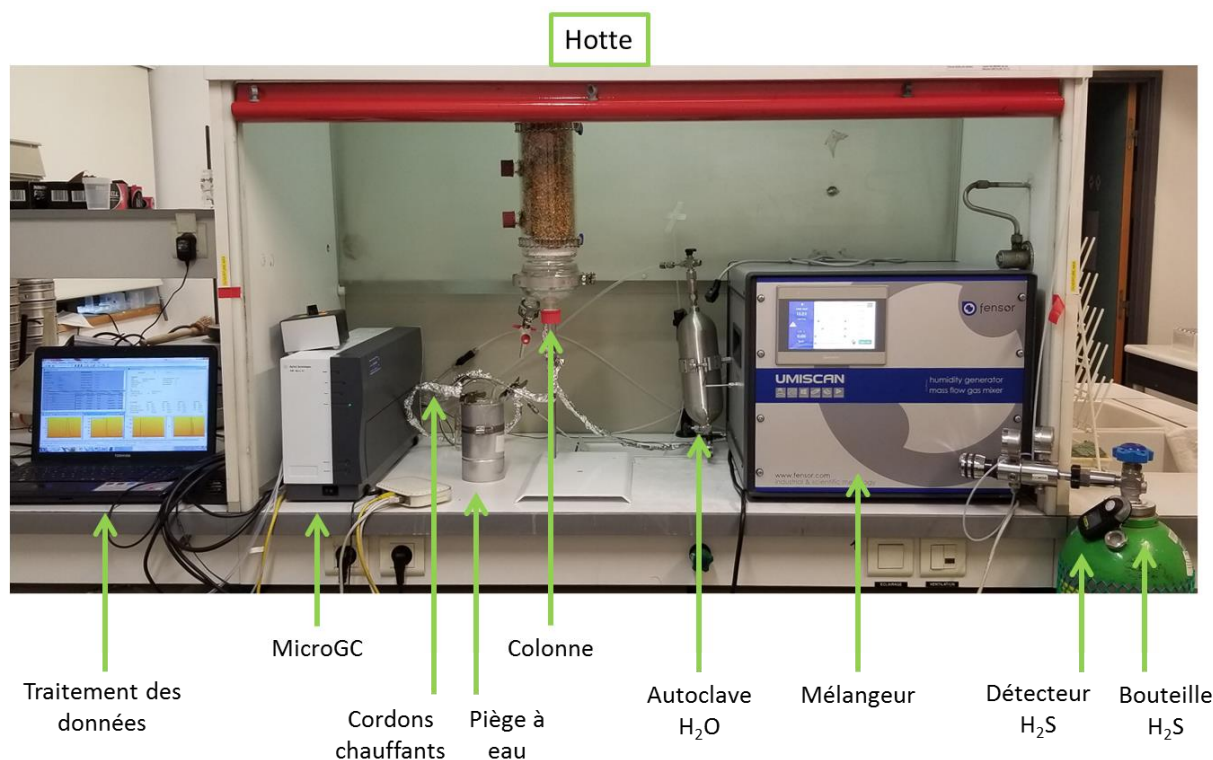


Figure I-5 : Montage du dispositif expérimental pour les tests sur biofiltre en présence de H<sub>2</sub>S gazeux

Le mélange de gaz introduit dans le réacteur est formé d'air, d'eau et de H<sub>2</sub>S. Le H<sub>2</sub>S provenant d'une bouteille de gaz sous pression (5000 ppm dans Ar) et l'air provenant du réseau sont reliés à deux débitmètres. Ces débitmètres situés à l'intérieur d'un mélangeur (Fensor) permettent de contrôler le débit de gaz. L'eau est récupérée à partir d'un autoclave relié au mélangeur. Le chauffage de l'autoclave à 100 °C permet d'intégrer de la vapeur d'eau au mélange de gaz.

Le mélangeur est relié à l'entrée du réacteur par des tubes en perfluoroalcoxy (PFA) chauffés à 70 °C à l'aide de cordons chauffants. Un piège à eau est installé à la sortie du réacteur. Il sert à condenser l'eau afin de protéger les colonnes chromatographiques de la microGC située en aval du réacteur. La microGC (Agilent 490 microGC) est utilisée pour quantifier les gaz en sortie, notamment le H<sub>2</sub>S, l'O<sub>2</sub> et le CO<sub>2</sub>. Les colonnes utilisées sont la poraplotQ (PPQ, sépare le CO<sub>2</sub>, le H<sub>2</sub>S et l'eau) ainsi que le tamis moléculaire pour séparer l'oxygène et l'azote. Les colonnes sont chauffées et l'hélium est utilisé comme gaz vecteur inerte. Après séparation, les molécules sont détectées par un détecteur à conductibilité thermique (DCT). La concentration est déterminée en fonction de la surface des pics respectifs des molécules et grâce à un étalonnage préalablement effectué dans les mêmes conditions. La sortie de la microGC est directement reliée à l'évacuation.

### II.3.c Conditions hygiène et sécurité

Le sulfure d'hydrogène est un composé toxique, dangereux pour la santé humaine. A basse concentration, son inhalation peut causer une irritation des yeux et de la gorge. En cas d'exposition aiguë à une haute concentration de H<sub>2</sub>S ou d'une longue exposition à une concentration de plus de 5 ppm, ce poison peut entraîner la mort [7]. Afin de prévenir contre un empoisonnement par H<sub>2</sub>S, le montage est déposé sous la hotte. L'aspiration en continu du gaz permet d'éviter d'éventuels incidents en cas de fuite au niveau du montage. De plus, un détecteur H<sub>2</sub>S portable (Detecta) est déposé à proximité du montage à l'extérieur de la hotte afin d'avertir en cas de dépassement d'un seuil de limite de 5 ppm.

### II.3.d Mise en place du biofiltre

Les substrats sont mélangés dans les proportions déterminées précédemment grâce à l'expérience sur mélange de substrats. La masse finale de support est déterminée en fonction du volume du réacteur et de la masse volumique du support sélectionné :

$$m_{\text{support}} = V_{\text{réacteur}} \times \rho_{\text{substrats}}$$

La perlite, le carton et l'écorce de bois sont mélangés avec le milieu nutritif de base (**Annexes III-1**) contenant du carbone (amidon de pomme de terre), de l'azote (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), du phosphore (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) et du magnésium (MgCl<sub>2</sub>). Pour une répartition homogène, la solution minérale est pulvérisée sur le substrat et mélangée en continu. Ce mélange est autoclavé à trois répétitions à un intervalle de 4 jours afin d'éviter d'éventuelles contaminations par des spores de microorganismes thermorésistantes. Pour ensemercer le biofiltre, les deux champignons sélectionnés à partir des expériences précédentes sont cultivés sur les pellets de bois. Les spores des champignons sont ajoutées sur 20 g de pellets contenant un milieu nutritif de base à pH = 4,5. Après 8 jours à température

ambiante et sans agitation, les pellets contenant les champignons sont mélangés avec le reste des substrats. La colonne est lavée à l'éthanol et la procédure de remplissage se fait sous la hotte. En premier, un filtre composé de ouatine est placé sur le support en porcelaine afin d'empêcher les fuites de particules de support dans l'appareillage. Ensuite, le support est introduit à l'intérieur du réacteur. La colonne est refermée et replacée dans le montage. Un test de fuite permet de vérifier l'étanchéité de la colonne après remplissage. La mise en place du biofiltre est illustrée par étape dans Annexes III-2.

### **II.3.e Suivi des paramètres du biofiltre**

#### **II.3.e.1 Paramètres en continu**

Le montage du biofiltre est conçu de façon à pouvoir suivre plusieurs paramètres. Le gaz en sortie est analysé par chromatographie en phase gazeuse. Des prélèvements de gaz en sortie de biofiltre sont réalisés toutes les 10 minutes permettent de suivre la variation de l'O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S en fonction du temps. De plus, les trous situés sur le côté du bioréacteur permettent de faire un échantillonnage de la biomasse et de suivre le pH, la température et l'humidité du support. Enfin, un microscope portable équipé d'une caméra et d'une lumière UV (Dinolite digital microscope) est utilisé pour visionner les cultures fongiques à l'intérieur du biofiltre.

#### **II.3.e.2 Paramètres après test**

Afin de déterminer le pH en fin de test, 10 g de support sont immergés dans 100 mL d'eau distillée. Le mélange est agité pendant 15 min. Le pH est ensuite déterminé en insérant la sonde du pHmètre (HANNA instrument HI2210) dans la partie liquide du mélange. Le milieu obtenu après agitation est filtré à l'aide de laine de verre. Le milieu liquide est alors observé au microscope optique et analysé en chromatographie ionique (Dionex ICS900). 25 µL d'échantillons dilués 100 fois sont prélevés et injectés dans une colonne à anions (Dionex ionpac AS14A, 4x250 mm) précédée d'une précolonne garde (Dionex ionpac AG14 4x50 mm) et une colonne à cations (Dionex ionpac CS12A, 4x250 mm) précédée d'un précolonne garde (Dionex ionpac CG12A, 4x250 mm). Ces solutions sont entraînées par un éluant : hydrogénocarbonate de sodium (10<sup>-3</sup> mol/L) et bicarbonate de sodium (8\*10<sup>-3</sup> mol/L) pour les anions et acide méthylsulfonique pour les cations (0,15 mol/L) et passent dans une précolonne avant d'atteindre la colonne de séparation afin d'éliminer les impuretés. Les composés sont séparés au niveau des colonnes respectives et détectés par un détecteur à conductivité thermique. Pour quantifier le soufre présent dans le support et le mycélium, une analyse élémentaire CHNS est effectuée sur les différents substrats. Pour avoir des données représentatives de l'intégralité de la colonne, chaque substrat est repiqué aux trois niveaux avec trois répétitions.

### II.3.e.3 Conditions expérimentales

Le mélange de gaz à l'entrée du réacteur est composé des gaz suivants (Tableau I-7) :

Tableau I-7 : Composition du gaz à l'entrée du bioréacteur

Gaz	Concentration
O <sub>2</sub>	13,2%
N <sub>2</sub>	52,8%
Ar	33%
H <sub>2</sub> S	1700 ppm

L'eau est ajoutée périodiquement au mélange de gaz afin de préserver l'humidité de la colonne.

Un débit total de 15 mL/min est utilisé pour cette expérience.

Le temps de séjour (ou en anglais : empty bed residence time (EBRT)), représentant la durée de temps nécessaire pour que le gaz passe à travers le réacteur vide, est calculé par la formule suivante :

$$\text{EBRT} = \frac{\text{Débit gaz}}{\text{Volume réacteur}}$$

### III. Résultats et discussion

#### III.1 Sélection de champignons

##### III.1.a Résistance à la toxicité du H<sub>2</sub>S (Na<sub>2</sub>S)

###### III.1.a.1 A partir de la mycothèque de l'UCEIV

Deux champignons sont sélectionnés de la mycothèque de l'UCEIV. Ces champignons sont décrits dans la littérature comme étant résistants à la toxicité du H<sub>2</sub>S (Tableau I-3). Ces champignons sont *Trichoderma harzianum* et *Absidia glauca*. Ces champignons filamenteux forment des réseaux mycéliens formés d'hyphes. Leur développement se fait par extension de leurs filaments [80]. *Trichoderma* est un champignon filamenteux de la division des ascomycètes (Hypocreaceae, Hypocreales, Hypocreomycetidae, Sordariomycetes, Ascomycota, Fungi [81]). Ce champignon cosmopolite est généralement retrouvé dans le sol humide. Il se développe rapidement et forme des mycéliums de couleur verte après sporulation. Il possède des propriétés fongicides qui lui permettent de réduire les contaminations fongiques présentes dans son environnement [82]. *Absidia glauca* appartient à la division des zygomycètes et à l'ordre des mucorales (Cunninghamellaceae, Mucorales, Incertae sedis, Mucoromycetes, Mucoromycota, Fungi [83]). Il peut être trouvé dans l'eau ou dans l'air de zones tempérées. La croissance de ce champignon est très rapide. Ce n'est pas un champignon pathogène pour les humains mais il peut infecter les aliments en formant un mycélium cotonneux de couleur blanche. Il peut se développer même à des températures moyennes (37 °C) et à pH acide (3-7) [84], [85].

###### III.1.a.2 A partir du digestat du centre d'enfouissement

Pour les expériences effectuées en milieu liquide, l'utilisation du Na<sub>2</sub>S est privilégiée car cette molécule est moins dangereuse à manipuler que l'H<sub>2</sub>S envers l'expérimentateur. Dans les études sur H<sub>2</sub>S, le Na<sub>2</sub>S et le NaHS sont fréquemment utilisés comme alternatifs [43], [58], [61]. Ces molécules sont considérées comme des donneurs exogènes de H<sub>2</sub>S [86]. En milieu aqueux, le Na<sub>2</sub>S réagit avec une molécule d'eau pour produire une molécule de H<sub>2</sub>S relâchée dans le milieu.

En fonction du pH, le H<sub>2</sub>S pourrait être présent sous forme de H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup> ou S<sup>2-</sup> (Figure I-6) [87].

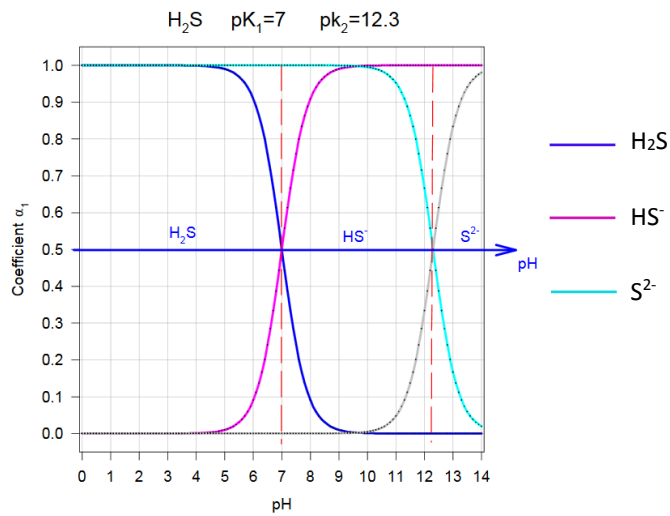


Figure I-6 : Diagramme de prédominance des espèces en solution [88]

Après la dernière période d'incubation, les milieux de cultures sont observés au microscope optique. D'après les images obtenues par microscopie (Figure I-7 Figure I-8), les deux méthodes utilisées (concentration constante ou croissante de Na<sub>2</sub>S) ont permis le développement de différents types de microorganismes.

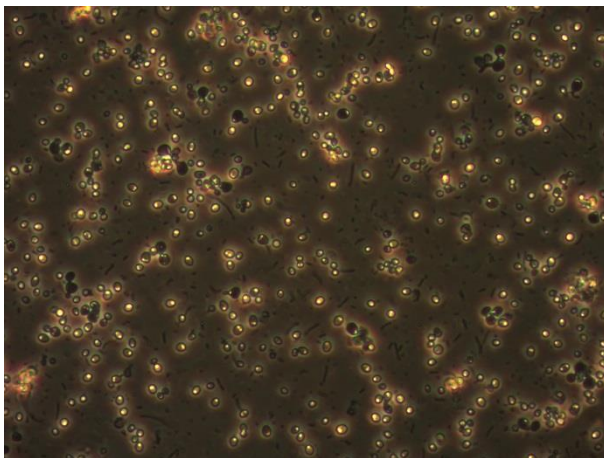


Figure I-7 : Aspect microscopique des souches développées dans le milieu final de la méthode 1 (concentration Na<sub>2</sub>S constante) après 7J d'incubation (x400)

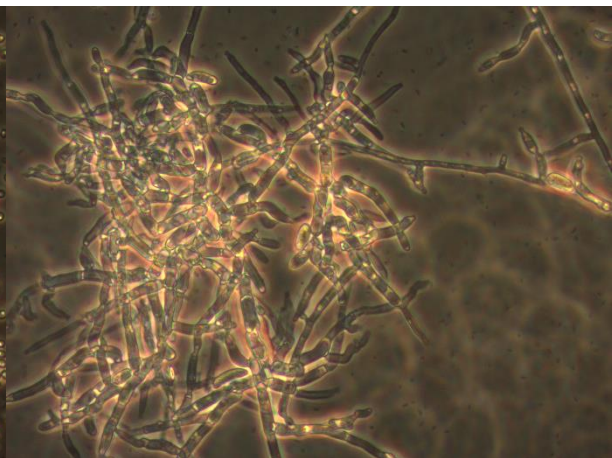
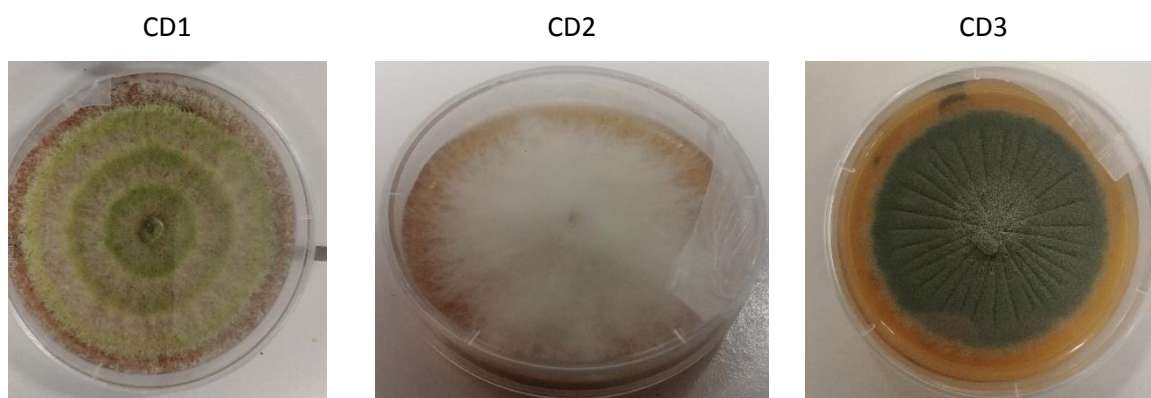


Figure I-8 : Aspect microscopique des souches développées dans le milieu final de la méthode 2 (concentration Na<sub>2</sub>S croissante) après 7J d'incubation (x400)

A partir des cultures présentes dans les milieux, des isoléments sont réalisés sur boîte de Petri. Trois champignons sont obtenus : un champignon provenant du milieu de la méthode 1 (CD1) et deux champignons provenant de la méthode 2 (CD2 et CD3) (Figure I-9).





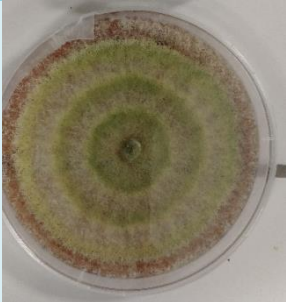
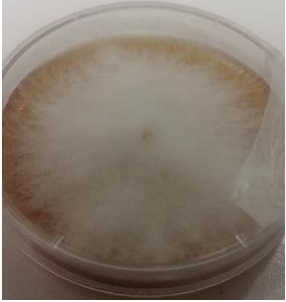

**Figure I-9 : Aspect macroscopique des souches fongiques isolées à partir du digestat**

L'ajout d'antibiotiques au milieu de culture permet de limiter la croissance bactérienne. Le développement fongique sera alors favorisé. Les antibiotiques utilisés (chloramphénicol et néomycine) sont spécifiquement choisis car ils ne contiennent pas de soufre. La seule source de soufre présente dans le milieu est probablement le  $\text{Na}_2\text{S}$  initialement introduit. Par contre, en raison de la présence de digestat dans la solution, nous ne pouvons pas exclure la possibilité de présence d'une source de soufre naturelle dans le milieu provenant du digestat. Pour cette raison, une expérience complémentaire est effectuée sur les champignons provenant du digestat ainsi que ceux provenant de la mycothèque de l'UCEIV pour confirmer leur capacité à utiliser le soufre sous forme de  $\text{H}_2\text{S}$ . Cette étude est présentée par la suite.

### III.1.b Identification des souches

Les souches isolées à partir du digestat sont identifiées par des techniques de biologie moléculaire au laboratoire de mycologie de l'Université Catholique de Louvain. Le **Tableau I-8** résume le genre et l'espèce des souches sélectionnées, ainsi que certaines de leurs caractéristiques.

**Tableau I-8 : Souches fongiques isolées à partir du digestat**

Code	Nom de la souche	Aspect macroscopique
CD1	<i>Trichoderma harzianum</i> aggr (Hypocreaceae, Hypocreales, Hypocreomycetidae, Sordariomycetes, Ascomycota, Fungi [81]) : cette souche est formée par un complexe d'espèces. Elle est retrouvée généralement dans les sols, les débris de végétaux et les composts.	
CD2	<i>Fusarium redolans</i> Wollenweber (Nectriaceae, Hypocreales, Hypocreomycetidae, Sordariomycetes, Ascomycota, Fungi [89]) : principalement retrouvée sur les plantes et les arbres, cette souche peut causer des pourritures sur les légumes verts, notamment les asperges.	
CD3	<i>Penicillium crustosum</i> Thom (Aspergillaceae, Eurotiales, Eurotiomycetidae, Eurotiomycetes, Ascomycota, Fungi [90]) : ce genre de champignon se développe généralement sur des aliments riches en protéines. Cette espèce pourrait produire des neurotoxines potentiellement dangereuses pour les mammifères.	

### III.1.c Capacité à utiliser le H<sub>2</sub>S (Na<sub>2</sub>S) comme source de soufre

Le but de cette expérience est de montrer que les champignons étudiés peuvent se développer en milieu contenant du H<sub>2</sub>S. Ceci est évalué en comparant la biomasse qui s'est développée dans un milieu contenant du Na<sub>2</sub>S à un témoin positif (milieu MgSO<sub>4</sub>) et à un témoin négatif (pas de soufre). Cette étude est effectuée à deux pH différents : pH = 4,5 et pH = 7,5. Le pH neutre représente le pH du biogaz réel. Il peut varier entre 6,5 et 7,5 en fonction de la nature du substrat et du procédé de méthanisation utilisé [91], [92]. A pH acide, la forme H<sub>2</sub>S est prédominante par rapport au HS<sup>-</sup> et S<sup>2-</sup> (Figure I-6). Le pH 4,5 nous permet donc d'étudier l'effet du H<sub>2</sub>S sur la croissance fongique. Cette étude est conduite sur les cinq champignons préalablement sélectionnés : *Absidia glauca* et *Trichoderma harzianum* de la

mycothèque, et *Trichoderma harzianum* (CD1), *Fusarium redolans* (CD2) et *Penicillium crustosum* (CD3) isolés à partir du digestat.

Les résultats de cette expérience sont représentés dans les Figure I-10, Figure I-11, Figure I-12, Figure I-13 et Figure I-14 ci-dessous. Sur les graphes, la significativité des différences entre un traitement et le milieu Na<sub>2</sub>S du même pH est représentée par une étoile. Ces valeurs sont obtenues grâce au test statistique de Wilcoxon-Mann-Whitney.

### III.1.c.1 Souches provenant de la mycothèque de l'UCEIV

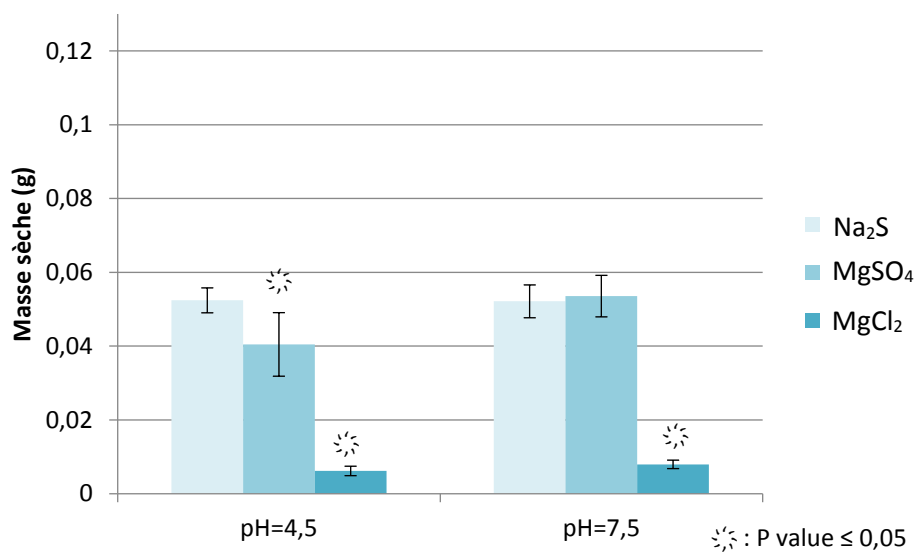


Figure I-10 : Développement des cultures de *Trichoderma harzianum* en fonction du pH et de la source de soufre

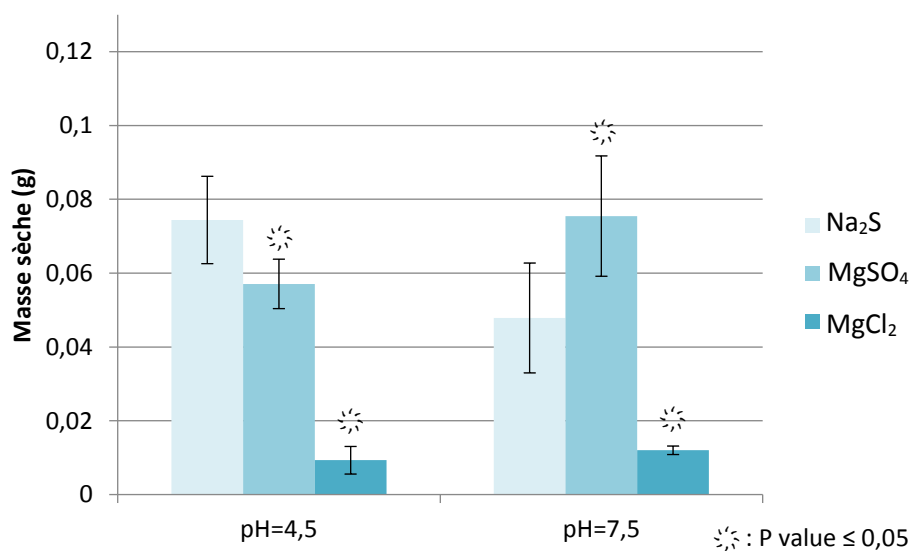


Figure I-11 : Développement des cultures d'*Absidia glauca* en fonction du pH et de la source de soufre

### III.1.c.2 Souches provenant du digestat

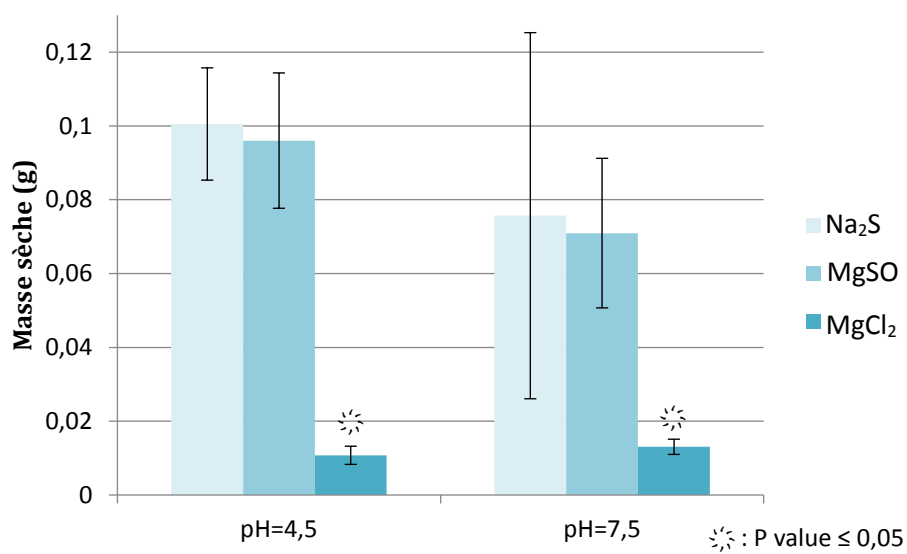


Figure I-12 : Développement des cultures de *Trichoderma harzianum* (CD1) en fonction du pH et de la source de soufre

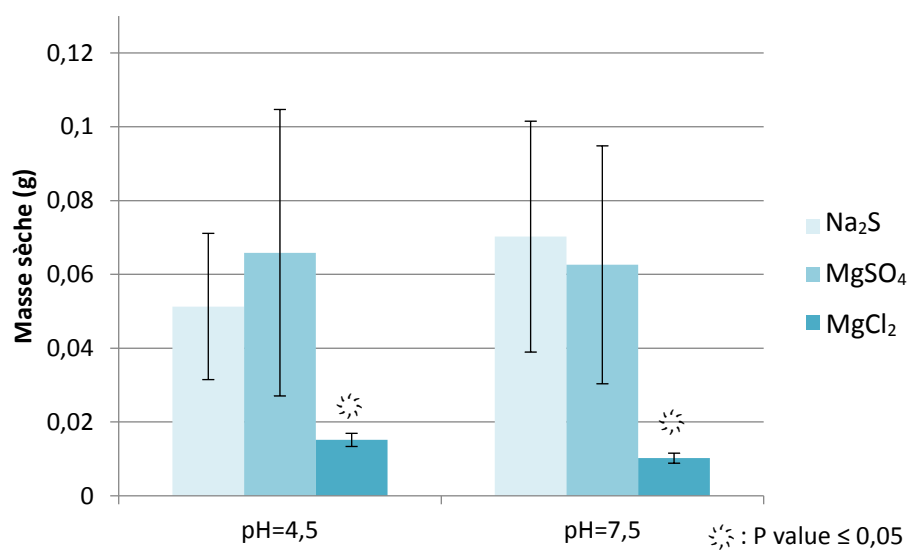


Figure I-13 : Développement des cultures de *Fusarium redolans* (CD2) en fonction du pH et de la source de soufre

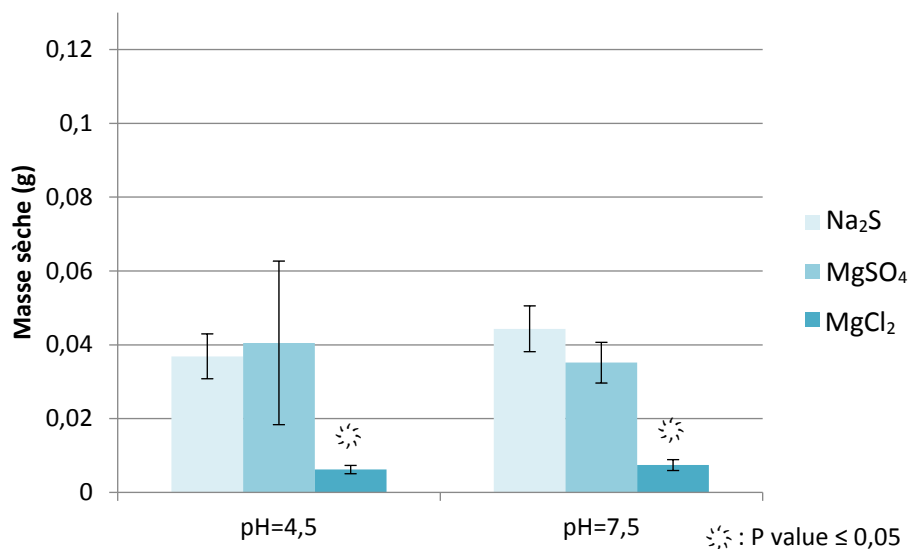


Figure I-14 : Développement des cultures de *Penicillium crustosum* (CD3) en fonction du pH et de la source de soufre

Pour tous les champignons, une différence significative est observée entre les masses des biomasses développées dans le milieu Na<sub>2</sub>S et le milieu sans S. Ce résultat montre la nécessité de la présence d'une source de soufre pour le développement fongique. De plus, ce résultat montre que les cinq champignons ont pu se développer dans le milieu contenant du Na<sub>2</sub>S. Nous remarquons également que pour tous les champignons sauf *A. glauca* à pH = 7,5, la biomasse développée en milieu Na<sub>2</sub>S est équivalente ou significativement supérieure à la biomasse du milieu MgSO<sub>4</sub>. Cela veut dire que les champignons étudiés peuvent métaboliser le Na<sub>2</sub>S et l'utiliser comme source de soufre pour leur métabolisme.

Les champignons étudiés semblent donc être résistants à la toxicité du Na<sub>2</sub>S et pourraient l'utiliser comme source de soufre pour leur métabolisme. Cette hypothèse est testée par la suite avec l'analyse élémentaire des échantillons de *Trichoderma harzianum* (CD1) et *Absidia glauca* de la mycothèque récupérés à la fin de l'expérience précédente. En effet, en présence d'*Absidia glauca* à pH = 4,5, la biomasse du milieu Na<sub>2</sub>S est significativement plus élevée que celle dans le milieu MgSO<sub>4</sub>. De plus, à pH = 4,5, *Trichoderma harzianum* (CD1) a montré le plus grand développement fongique dans les milieux avec soufre par rapport aux autres champignons. *T. harzianum* et *A. glauca* sont sélectionnés pour la suite de l'étude.

### III.1.d Analyse élémentaire CHNS de la biomasse

Pour confirmer ou non l'assimilation du soufre au sein de la biomasse, une analyse élémentaire est effectuée sur les deux champignons. Les résultats des analyses élémentaires du soufre, carbone, azote et hydrogène sont présentés dans les Figure I-15 et Figure I-16.

- *Absidia glauca* (Mycothèque)

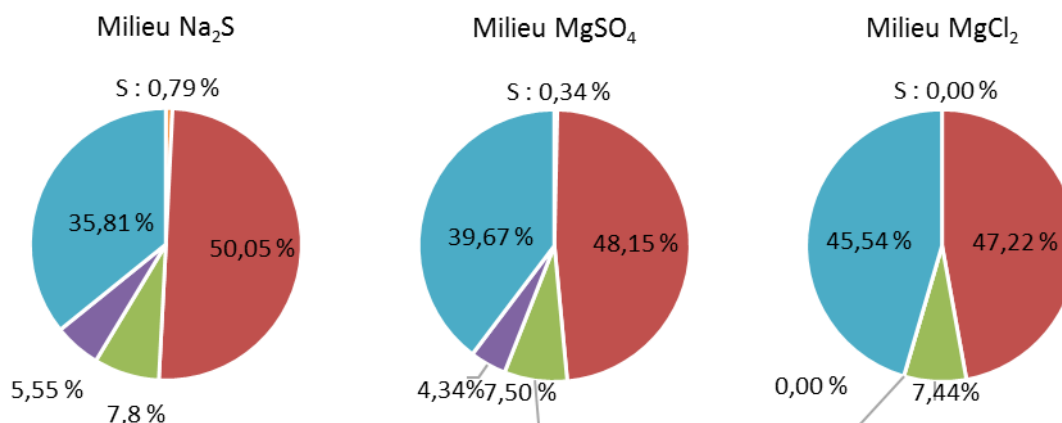


Figure I-15 : Proportions des éléments analysés (C, H, N et S) dans les échantillons de *Absidia glauca* développée dans 3 milieux différents à pH = 4,5

- *Trichoderma harzianum* (Digestat)

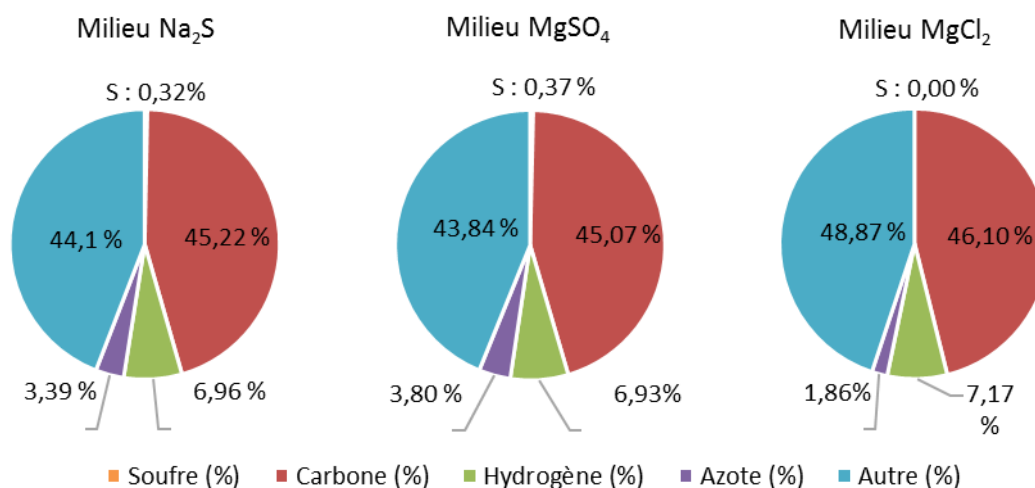


Figure I-16 : Proportions des éléments analysés (C, H, N et S) dans les échantillons de *Trichoderma harzianum* (CD1) développée dans 3 milieux différents à pH = 4,5

Ces diagrammes permettent de visualiser le pourcentage massique des éléments C, H, N et S par rapport à la masse totale des échantillons analysés. Quel que soit le milieu, les biomasses cultivées dans les milieux contenant du soufre semblent être majoritairement formées de carbone (45 à 50%). Elles contiennent également 7 à 8% d'hydrogène et 2 à 6% d'azote. La teneur en soufre représente moins que 1% de la masse totale des échantillons. Le pourcentage restant représente les éléments non identifiés comme l'oxygène, le magnésium, le calcium, le phosphore, etc. Ces valeurs correspondent aux proportions décrites dans la littérature [93], [94].

En comparant la quantité de soufre présente dans la biomasse, nous remarquons une différence importante entre les milieux contenant du soufre et les milieux sans soufre. En présence des deux champignons analysés, la biomasse du milieu MgCl<sub>2</sub> ne contient pas de soufre. La biomasse

développée dans ce milieu est très faible ce qui montre que le soufre est un élément indispensable à la croissance fongique. Dans ce milieu, le soufre est donc l'élément limitant qui a restreint le développement fongique. C'est pour cela que la biomasse dans ce milieu, ainsi que la proportion élémentaire en soufre sont significativement plus faibles que dans les deux autres milieux.

Grâce aux proportions obtenues en analyse élémentaire, nous avons pu quantifier le soufre assimilé par les champignons dans les différents milieux. La proportion de soufre dans les échantillons de 1 mg est représentative de toute la biomasse développée dans leurs milieux respectifs. Cela nous permet de calculer la quantité de soufre assimilé en utilisant la formule suivante :

$$m(S_{\text{biomasse}}) = m_{\text{biomasse}} \times \%S$$

Avec  $m(S_{\text{biomasse}})$  : masse de soufre dans la biomasse

$m_{\text{biomasse}}$  : biomasse développée dans les milieux  $MgSO_4$  et  $Na_2S$

$\%S$  : pourcentage de soufre mesuré par analyse élémentaire

Connaissant la concentration initiale en soufre dans les milieux, nous pouvons alors calculer le pourcentage de soufre assimilé par les différents champignons dans les milieux  $MgSO_4$  et  $Na_2S$ . Le **Tableau I-9** montre la quantité de soufre retrouvée dans la biomasse fongique, ainsi que le pourcentage de soufre métabolisé.

**Tableau I-9 : Pourcentage de soufre assimilé par *Absidia glauca* et *Trichoderma harzianum* (CD1) dans les milieux  $MgSO_4$  et  $Na_2S$  à pH = 4,5**

Souche	Milieu	% S ( $m_{\text{biomasse}}$ )	$m_{\text{biomasse}}$	% S assimilé
<b><i>Absidia glauca</i></b>	$Na_2S$	0,79%	744 g	77%
	$MgSO_4$	0,34%	570,5 g	25%
<b><i>Trichoderma harzianum</i></b>	$Na_2S$	0,32%	1001 g	42%
	$MgSO_4$	0,37%	961 g	46%

Les deux champignons utilisent le soufre présent dans le milieu, que ce soit sous forme de  $MgSO_4$  ou de  $Na_2S$ . Il est intéressant de noter que la quantité de soufre assimilée par *Absidia glauca* dans le milieu  $Na_2S$  est supérieure à celle assimilée dans le milieu  $MgSO_4$ . Les différences d'assimilation du soufre en fonction de la molécule de base pourraient être reliées au métabolisme ou cycle du soufre chez les champignons. En effet, comme mentionné dans la partie bibliographie, les microorganismes ont besoin de soufre pour se multiplier en l'utilisant pour former des intermédiaires métaboliques soufrés. Le soufre peut provenir de sources organiques (acide aminés, protéines) ou inorganiques. Dans notre expérience, le soufre présenté aux champignons était inorganique sous forme de  $MgSO_4$  et  $Na_2S$ . Ces deux formes (respectivement  $SO_4^{2-}$  et  $H_2S/HS^-$  en solution) sont retrouvées dans le cycle du soufre. En

effet, le  $\text{SO}_4^{2-}$  est incorporé dans la cellule par le biais d'une perméase membranaire [25], [28]. Il subit ensuite plusieurs réactions enzymatiques jusqu'à être transformé en groupement S-H et intégré dans les acides aminés soufrés puis dans les protéines. Le métabolisme fongique du  $\text{H}_2\text{S}$  n'est pas aussi bien étudié que celui du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  car cette dernière forme est plus abondante dans la nature. Par contre, plusieurs études [63]–[65] en présence de  $\text{H}_2\text{S}$  ont montré que les microorganismes, notamment les champignons, peuvent utiliser le  $\text{H}_2\text{S}$  comme source de soufre. Des études supplémentaires pourraient être effectuées pour aller plus loin dans le métabolisme du  $\text{H}_2\text{S}$  puisqu'il n'est pas encore très étudié en particulier chez les champignons. Nos expériences confirment donc l'utilisation du  $\text{H}_2\text{S}$  mais n'expliquent pas le mécanisme de sa dégradation ou d'assimilation dans les structures des acides aminés.

En résumé, cinq champignons sont testés pour leur résistance à la toxicité du  $\text{H}_2\text{S}$ . Deux proviennent de la mycothèque de l'UCEIV (*Trichoderma harzianum* et *Absidia glauca*) et trois proviennent du digestat du centre d'enfouissement de Calais. Ces trois champignons sont identifiés par des techniques de biologie moléculaire comme étant :

- *Trichoderma harzianum* Aggr (CD1)
- *Fusarium redolans* Wollenweber (CD2)
- *Penicillium crustosum* Thom (CD3)

La capacité des champignons à assimiler le soufre sous forme de  $\text{Na}_2\text{S}$  est démontrée par une expérience en milieu liquide et ensuite validée par une analyse élémentaire. Finalement, deux champignons sont sélectionnés pour la suite de l'étude : *Absidia glauca* (mycothèque) et *Trichoderma harzianum* (digestat). L'étape suivante est de sélectionner un ou des substrats qui permettront la croissance fongique et serviront de support au biofiltre.

### III.2 Sélection du support

La première série d'expériences a permis de sélectionner des souches fongiques capables de métaboliser le  $\text{H}_2\text{S}$  en milieu liquide. *Trichoderma harzianum* (CD1) provenant du digestat et *Absidia glauca* provenant de la mycothèque de l'UCEIV semblent être de bons candidats pour l'élaboration du biofiltre. La deuxième série d'expériences permettra la sélection d'un support naturel, favorisant le développement des champignons. Dans la littérature, plusieurs substrats sont utilisés comme support pour le biofiltre [73], [79], [95]. La perlite, le carton, l'écorce et les pellets de bois semblent être de bons candidats pour le support car ils sont d'origine naturelle, abondants et peu chers. Des tests de croissance fongique sont donc effectués sur chaque substrat individuel ainsi que sur plusieurs mélanges de substrats afin de choisir la composition du support du biofiltre.



Tout d'abord, la composition et la capacité de rétention d'eau des différents substrats sont déterminées.

### III.2.a Composition élémentaire des substrats

La composition en soufre, carbone, azote et hydrogène des différents substrats est déterminée en analyse élémentaire. Cette technique a permis de quantifier les éléments d'intérêt dans les substrats, notamment le soufre. D'après les résultats de l'analyse (Figure I-17) les substrats ne contiennent pas de soufre. Cela signifie que toute croissance fongique éventuelle nécessitera la présence d'une source de soufre externe.

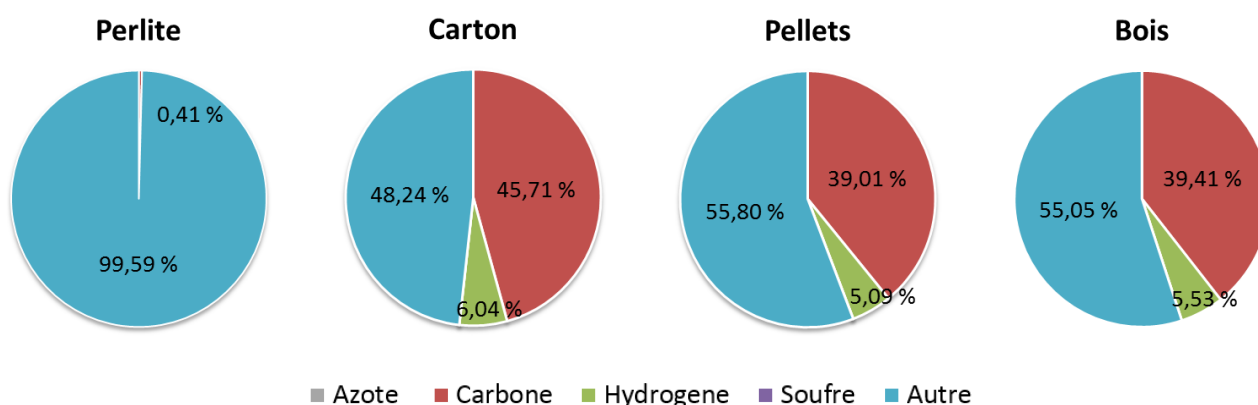


Figure I-17 : Proportions des éléments analysés (C, H, N et S) dans les échantillons de perlite, carton, pellets et écorce de bois

Il est important de noter que la composition obtenue par l'analyse élémentaire correspond à ce qui est décrit dans la littérature. En effet, la perlite est une roche volcanique composée majoritairement d'oxydes de silice et d'alumine [96]. Elle ne contient pas les éléments analysés ce qui explique que 99% de la composition de la perlite soit non identifiée par notre analyse. Le bois et le carton sont des matériaux organiques à base de cellulose, de lignine et d'hémicellulose. Ces macromolécules (cellulose et hémicellulose) sont constituées de polymères de glucose  $C_6H_{12}O_6$  [97]–[102]. Ces matériaux sont donc riches en carbone, oxygène et hydrogène.

### III.2.b Absorption des substrats

Le test de rétention d'eau informe sur la capacité des matériaux à stocker l'eau. Ce paramètre est important pour la suite de l'étude pour pouvoir déterminer le volume d'eau à introduire dans le biofiltre sans provoquer la saturation du support.

Les résultats du test de rétention d'eau sont présentés dans le **Tableau I-10** suivant :

**Tableau I-10 : Capacité de rétention d'eau de la perlite, du carton, des pellets et de l'écorce de bois.**

	Masse humide (g)	Masse sèche (g)	Capacité de rétention d'eau (%)
<b>Perlite</b>	11,35	1,93	488
<b>Carton</b>	10,86	1,91	468
<b>Pellets</b>	9,95	1,88	426
<b>Bois</b>	7,47	1,88	295

Les valeurs obtenues montrent que le matériau le plus absorbant est la perlite, suivie par le carton. La capacité de rétention en eau nous permettra de déterminer le volume de solution minérale nécessaire et suffisante (optimale) pour le bon déroulement des expériences sur biofiltre.

Suite à ces deux expériences, nous nous sommes intéressés à la capacité des substrats à favoriser le développement fongique.

### III.2.c Tests sur substrats individuels

*Trichoderma* et *Absidia* sont ensemencés sur la perlite, le bois (pellets ou écorce) et le carton. Six milieux de compositions différentes sont mis en place (**Tableau I-5** en page 183).

Le milieu SUB 1 est le milieu de référence. Sa composition permet de simuler les conditions expérimentales des tests sur biofiltre (milieu gazeux). Les milieux 2 à 6 servent à comparer le développement des champignons avec celui du milieu 1 afin d'observer les différences en présence des quatre substrats. Le milieu nutritif de base est utilisé pour tous les milieux sauf les milieux 3 qui ne contiennent que de l'eau distillée. Le milieu SUB 3 sert donc de témoin négatif strict. Le milieu SUB 5 contient tous les nutriments sauf le soufre. Il sert donc de témoin négatif pour le soufre. Le milieu SUB 4 est un témoin positif contenant du  $MgSO_4$ , la source traditionnelle de soufre. Le milieu SUB 2 est un témoin positif strict. Pour cette expérience, l'amidon est utilisé comme source de carbone pour tous les milieux sauf le milieu SUB 6 qui contient du glucose. Les sources de carbone couramment utilisés dans les milieux de culture pour les champignons sont les sucres simples comme le glucose, fructose, mannitol, etc. Cependant, certains champignons possèdent des enzymes hydrolytiques qui leurs permettent de métaboliser le carbone sous forme de polymères complexe. Ces exoenzymes de type glycosidase, sécrétées en dehors de la cellule, provoquent la rupture de certaines macromolécules comme l'amidon ou la cellulose. L'amylase est l'une des enzymes responsables de la digestion de l'amidon. Une étude effectuée sur l'amidon de pomme de terre a démontré que l'amylase fongique est plus efficace que l'amylase bactérienne dans la dégradation des polyoses [103], [104]. L'utilisation

de l'amidon comme source de carbone dans nos expériences permet de favoriser le développement fongique et de limiter les contaminations bactériennes.

Pour pouvoir quantifier le développement fongique, une échelle visuelle est mise en place. La Figure I-18 représente la croissance de *Trichoderma harzianum* (CD1) sur la perlite en présence des différents milieux de culture.

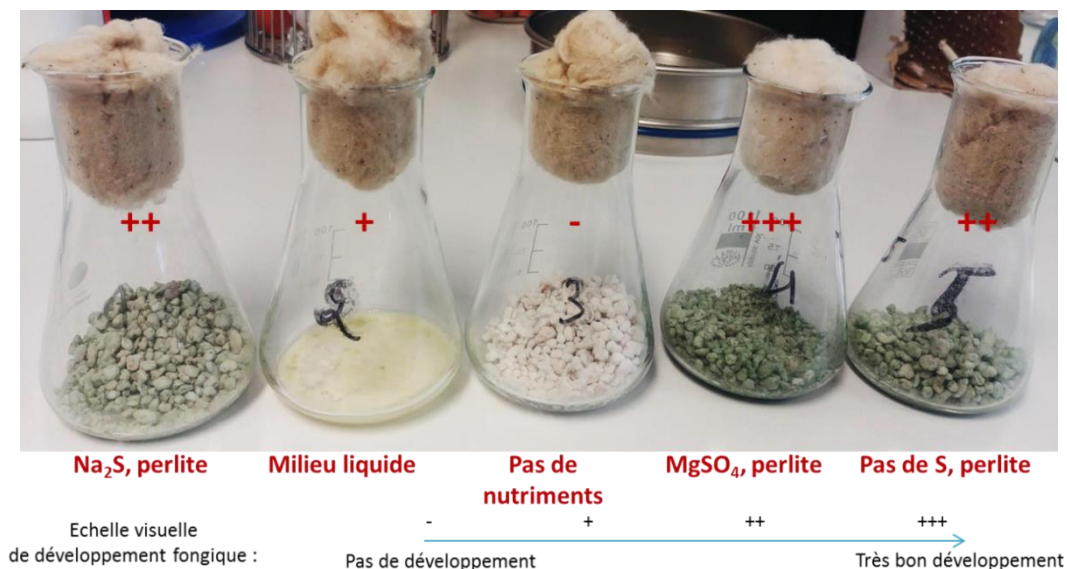


Figure I-18 : Développement de *Trichoderma harzianum* sur perlite

La couleur verte, représentative de *Trichoderma harzianum* est utilisée comme indicateur visuel de son développement. Le milieu SUB 3 (sans nutriments) et le milieu SUB 4 (MgSO<sub>4</sub>) représentent le minimum et le maximum du développement fongique. Les milieux SUB 1 et SUB 5 sont des milieux intermédiaires.

Les résultats de ce test sur perlite montrent que ce champignon s'est bien développé dans le milieu contenant du Na<sub>2</sub>S (milieu SUB 1). La perlite semble être un substrat adéquat à la croissance fongique, en présence de certains nutriments. Cette même expérience est répétée sur les différents substrats en présence des deux champignons sélectionnés (*Absidia glauca* et *Trichoderma harzianum* (CD1)).

Les résultats observés sont présentés dans le Tableau I-11<sup>16</sup>.

**Tableau I-11 : Résultats du test de croissance de *Trichoderma harzianum* et *Absidia glauca* sur support individuel**

	<i>Absidia glauca</i>			<i>Trichoderma harzianum</i>			
	Bois	Pellets	Carton	Bois	Pellets	Carton	
Milieu SUB 1	+	++	+++	++	++	++	Na <sub>2</sub> S
Milieu SUB 2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	Milieu liquide
Milieu SUB 3	-	-	-	-	-	-/+	Pas de nutriments
Milieu SUB 4	+	-	+++	++	++	++	MgSO <sub>4</sub>
Milieu SUB 5	+	++	+++	+	++	++	Pas de soufre
Milieu SUB 6	+	++	+++	+++	+++	+++	Glucose

\* le traitement 2 à titre indicatif est un milieu liquide ne contenant pas de support. Il sert à valider les nutriments introduits dans le milieu nutritionnel.

Il est important de noter que dans le milieu 1, les deux champignons se sont développés sur l'ensemble des substrats. Cela montre que les substrats choisis permettent le développement fongique dans les conditions du biofiltre. De plus, ces résultats valident l'amidon comme source de carbone car les champignons sont capables de l'utiliser pour leur croissance.

### III.2.d Tests sur mélange de substrats

Les expériences précédentes ont permis de valider les quatre substrats comme étant satisfaisants pour l'expérimentation sur biofiltre en présence de H<sub>2</sub>S. Etant donné que chaque substrat semble posséder des avantages par rapport aux autres, il nous a semblé intéressant de conceptualiser un support formé d'un mélange de substrats afin de profiter des caractéristiques de chacun :

- les macropores du carton qui permettent le passage du gaz, ainsi que l'élaboration d'un réseau fongique mycélien complexe à travers les pores.
- la solidité du bois qui pourrait limiter le colmatage.
- les micropores et l'absorbance de la perlite qui permettra d'augmenter la surface de contact entre le gaz et le support, et aussi avec le champignon.

<sup>16</sup> La légende utilisée dans le Tableau I-11 est celle utilisée dans l'échelle visuelle (Figure I-18) : + faible croissance, +++ croissance élevée

- les pellets utilisés pour la production de l'inoculum fongique qui permettront ainsi une bonne répartition de l'inoculum dans le support.

L'intérêt de ces tests est de trouver le mélange idéal qui permette un bon développement fongique et limite le tassement dû au colmatage du support.

Six différentes compositions de support sont donc mises en place afin de choisir la combinaison optimale (Tableau I-6 en page 183). Dans cette expérience, le bois est utilisé en grande quantité (> 60%) car il est décrit dans la littérature comme étant résistant à la chute de pression induite par le colmatage.

Un premier paramètre pris en compte est le colmatage du support. En effet ce phénomène pourrait entrainer l'obstruction de la colonne. Le degré de tassement est déterminé grâce à la hauteur du mélange humide et après 24 h à température ambiante. Les résultats de ce test, présentés dans le Tableau I-12, montrent que les milieux 1 à 5 ont un faible risque de colmatage puisqu'ils ne subissent pas un tassement fort. Le milieu 6 par contre, risque de causer l'obstruction de la colonne vu que le volume global du mélange a fortement rétréci après 24 h. Il est intéressant de remarquer que le tassement semble être proportionnel au pourcentage de carton dans le mélange. Nous allons donc opter pour un tassement relativement faible afin d'éviter le colmatage de la colonne.

**Tableau I-12 : Evaluation du tassement, du développement fongique et du degré de tassement des supports en fonction de leurs compositions**

Numéro Mélange	1	2	3	4	5	6
$h_{sec}$ (cm)	6,8	7,2	6,5	7,3	8,6	8,8
$h_{humide}$ (cm)	9,1	9	9,5	8,9	9,8	10
$h_{24h}$ (cm)	9,1	9,1	9,1	8,5	9,3	8,9
Tassement	0	0	0,4	0,4	0,5	1,1
Développement fongique	+ (fond)	+++	++	+++	+++	+

Grâce à cette expérience, un deuxième paramètre a pu être mis en évidence. Un test d'adhésion effectué après 18 jours d'incubation a permis d'estimer visuellement le développement des champignons. En effet, *Absidia glauca*, le champignon utilisé pour cette expérience, est un champignon filamenteux qui pousse rapidement en formant un mycélium. Ce dernier forme une sorte de colle qui confère de la cohésion au support. La cohésion du support est donc signe d'un bon développement fongique. Après la période d'incubation, les supportsensemencés sont lancés d'une

hauteur de 50 cm. L'état du mélange après choc sur la pailleuse permet de juger le degré de croissance des champignons.

Trois cas se présentent :

+	Le mélange de substrat est complètement détruit. Le champignon ne s'est pas bien développé (Figure I-19 : (3) ; mélanges 1 et 6)
++	Le mélange est partiellement démoli. Le réseau de filaments n'est pas assez développé pour maintenir la cohésion du support (Figure I-19 : (2) ; mélange 3)
+++	Le mélange est resté en un seul bloc. Le champignon s'est donc bien développé, les filaments ont joué le rôle de colle pour maintenir le support (Figure I-19 : (1) ; mélanges 2,4 et 5)

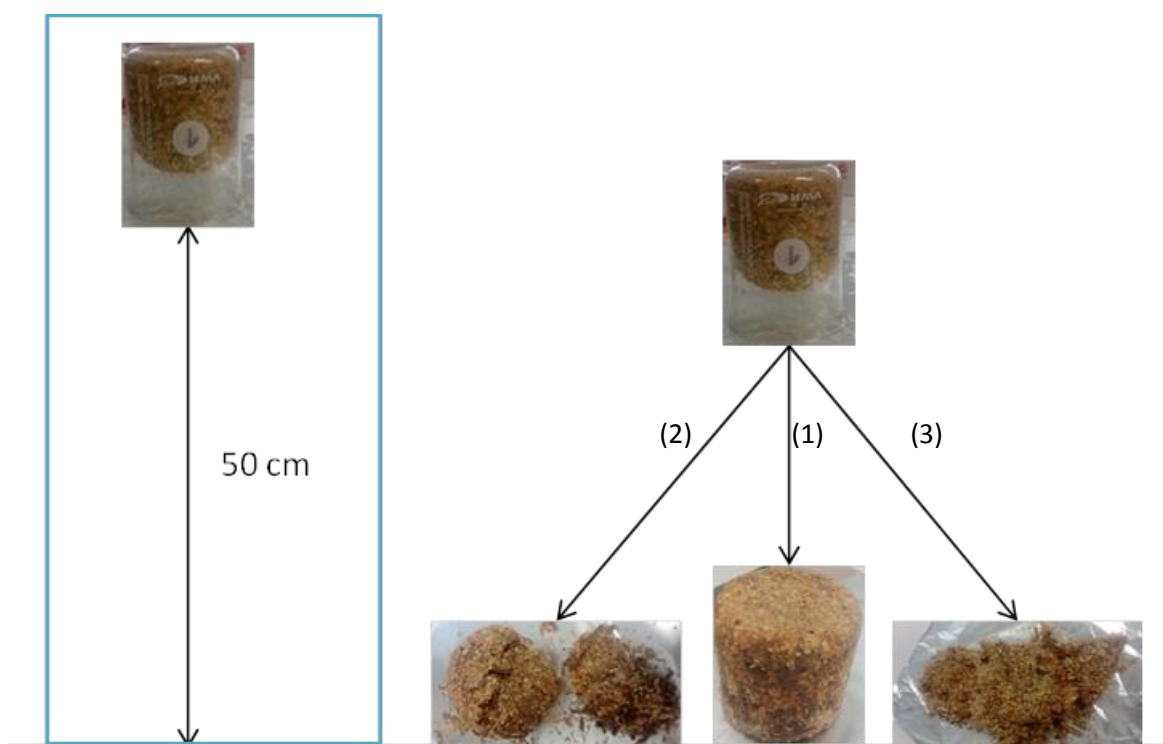


Figure I-19 : Test d'adhésion des mélanges de substrat

Les mélanges 2, 4 et 5 ont montré une haute résistance au choc résultant d'un réseau complexe de mycélium (pour la composition des mélanges, voir Tableau I-6).

Ces compositions de mélange favorisent donc un bon développement fongique. Ces trois mélanges semblent être convenables pour les tests en milieu gazeux. Afin de choisir entre ces trois mélanges, nous nous sommes basés sur l'échelle visuelle établie dans l'expérience précédente. Le réseau de filaments présent dans le mélange 4 est visuellement plus développé que dans les mélanges 2 et 5. Le

mélange 4, contenant une majorité de bois (70%) et de carton (20%) est donc sélectionné pour la suite de l'étude.

En résumé, après avoir sélectionné deux champignons capables de résister à la toxicité du  $H_2S$  et capables de le métaboliser, les substrats sont étudiés en présence de ces champignons. A la suite d'une étude bibliographique, quatre matériaux sont sélectionnés : la perlite, le carton, le bois sous forme de pellets et sous forme d'écorce. La composition et la capacité de rétention d'eau de ces matériaux sont déterminées. Ensuite, un test de croissance sur substrat individuel a montré que tous les substrats favorisent le développement fongique dans les conditions envisagées. Chaque substrat ayant ses avantages, un mélange de ces quatre composés pour être optimal pour le biofiltre est choisi. Le tassement et le développement fongique sur plusieurs mélanges de supports sont étudiés. Cette étude a permis de sélectionner la composition du support à utiliser dans la suite de l'étude. Il sera formé de :

- 70% écorce de bois
- 20% carton
- 5% perlite
- 5% pellets

L'étape qui suit sera de mettre en place le montage du biofiltre en présence des champignons sélectionnés et de mélange choisi.

### **III.3 Tests sur biofiltre**

Le biofiltre est mis en place dans le but d'éliminer le  $H_2S$  présent dans le biogaz. Nous partons donc de l'hypothèse que les champignons ensemencés sur le support vont utiliser le soufre présent dans le biogaz sous forme de  $H_2S$  pour leur métabolisme.

Dans notre expérience, nous avons simplifié les conditions en remplaçant le biogaz par un mélange de gaz contenant de l'oxygène et de l'azote (air), du sulfure d'hydrogène dilué dans de l'argon et de l'eau. Les concentrations d'eau et d'oxygène sont choisies en fonction des besoins des champignons, les champignons étant des microorganismes aérobies. Cela signifie que l'oxygène de l'air est un des éléments nécessaires à leur développement. Une étude a montré qu'en dessous de 4% d'oxygène, la vitesse de croissance des champignons diminue fortement [105]. La concentration de 13% d'oxygène utilisée dans le biofiltre est donc suffisante pour subvenir aux besoins fongiques.

De plus, l'eau du milieu joue un rôle important dans le développement fongique. La présence d'eau en quantité adéquate peut favoriser l'assimilation de l'oxygène. En même temps, une humidité trop haute pourrait saturer le milieu et empêcher le développement des champignons. En général, l'humidité optimale varie selon les espèces fongiques. Alors que certaines espèces préfèrent 70% d'humidité, le

genre *Trichoderma* et *Absidia* semblent mieux pousser dans les milieux avec une humidité entre 30 et 50% [49], [106]–[109], intervalle retenu dans notre expérimentation.

La quantité de H<sub>2</sub>S introduite dans le biofiltre (1700 ppm) est déterminée en fonction de la concentration détectée dans le biogaz brut provenant d’Opale Environnement (Partie 1-V.1.c, page 43). Les dimensions de la colonne en verre sont choisies en fonction des données disponibles dans la littérature (Tableau I-13).

Tableau I-13 : Dimensions des bioréacteurs cités dans la littérature

<b>Longueur (cm)</b>	<b>28</b>	<b>60</b>	<b>35</b>	<b>70</b>	<b>90</b>	<b>70</b>	<b>77</b>
<b>Diamètre (cm)</b>	6	6	10	7,5	8	9.4	10
<b>Volume (cm<sup>3</sup>)</b>	791	1695	2750	2780	4521	4855	6044
<b>Référence</b>	[79]	[110]	Notre étude	[42]	[34]	[45]	[74]

Afin d’éviter la retombée de particules de substrat à travers la porcelaine, des fibres de ouatine recouvrent cette plateforme.

Pour étudier l’efficacité du biofiltre, nous avons suivi plusieurs paramètres pendant les 60 jours de l’expérimentation. Premièrement, les résultats des gaz analysés en sortie du réacteur sont présentés.

- Evolution de la concentration des gaz (H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>)

Le paramètre le plus important est la concentration de H<sub>2</sub>S en sortie du réacteur. Cette concentration est suivie en fonction du temps grâce à une microGC reliée à la sortie du réacteur. Nous avons également suivi l’évolution de la concentration en O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> du gaz en sortie du réacteur (résultats non représentés).

Premièrement, il est important de mentionner que la concentration de H<sub>2</sub>S reste nulle durant les 60 jours de l’expérience. Cela signifie que le H<sub>2</sub>S n’est pas relâché dans le gaz sortant du réacteur.

Durant les 20 premiers jours (J0 à J20), la concentration d’oxygène diminue et la concentration de CO<sub>2</sub> augmente. L’oxygène et le dioxyde de carbone sont deux indicateurs de la croissance fongique. En effet, pour se développer, les champignons ont besoin d’une source de carbone. Dans notre cas, cette source est l’amidon, ou plus simplement le glucose. La dégradation du glucose (ou respiration aérobie) se résume par la réaction suivante (équation III-10) :





Les variations inversement proportionnelles des teneurs en O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> du gaz en sortie du réacteur confirment l'occurrence de la respiration aérobie et donc le développement fongique.

A partir de J20 (entre J20 et J60), la concentration d'oxygène augmente jusqu'à atteindre les valeurs initialement observées. En parallèle, la concentration de CO<sub>2</sub> diminue de façon progressive jusqu'à se stabiliser après 40 jours. Cela pourrait signifier que la biomasse fongique est en train de diminuer ou de diminuer son activité métabolique. Les conditions du biofiltre pourraient ne plus être favorables au développement fongique. Ce phénomène serait soit en raison de facteurs limitants la croissance, par exemple l'épuisement d'un nutriment nécessaire à la croissance des microorganismes ou pH défavorable, soit du fait de la formation d'une ou de plusieurs molécules toxiques au champignon, par exemple déchets du métabolisme.

De ces données, nous pouvons donc conclure que le champignon semble bien se développer durant les trois premières semaines de l'expérimentation. Ensuite, une diminution de la charge fongique (biomasse ou activité) semble avoir lieu. Il sera nécessaire de comprendre les causes de ce ralentissement de croissance.

La croissance fongique visuelle est également un paramètre à suivre. Les champignons utilisés dans le biofiltre sont *Trichoderma harzianum* (CD1) et *Absidia glauca*. *Trichoderma* est caractérisée par une couleur verte, due en particulier au phénomène de sporulation, et *Absidia* est représentée par un réseau de filaments blancs. Ces indicateurs qualitatifs peuvent nous renseigner sur le développement fongique. Nous avons suivi la croissance fongique par trois procédures :

- Observation à l'œil nu

L'observation du changement de couleur du biofiltre a permis de confirmer la présence de champignons qui se développent sur le support. Nous avons observé une coloration verte caractéristique de la présence de *Trichoderma* à la base de la colonne dès J5.

Progressivement, cette couleur verte s'est étendue vers le haut de la colonne durant les 60 jours d'expérience (Figure I-20).

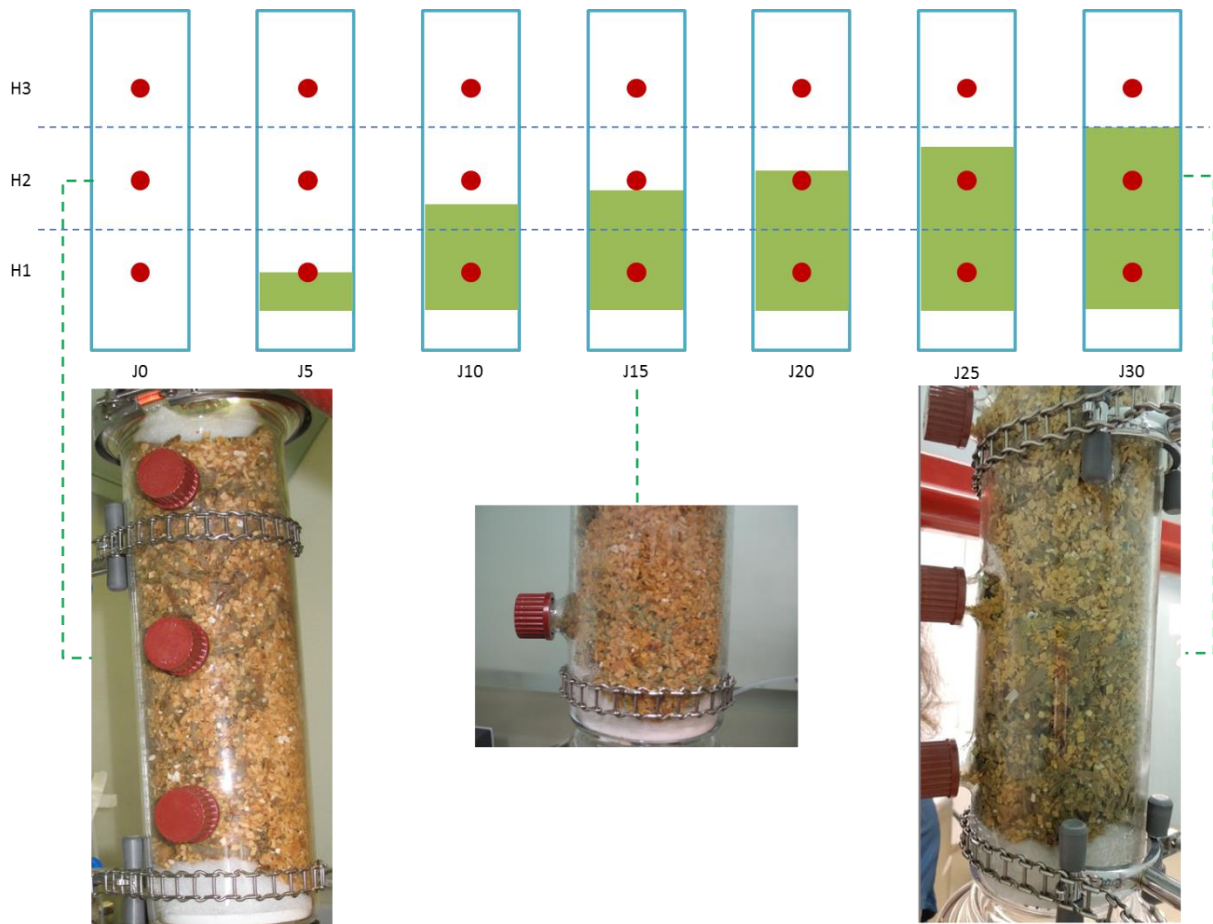


Figure I-20 : Schéma représentant la progression de la couleur verte représentative du développement du champignon *Trichoderma* CD1 en fonction du temps

Remarque : il faut noter qu'après 30 jours, il n'y a plus d'évolution : la couleur verte est restée au même niveau.

Cette simple observation visuelle ne permet pas de conclure si *Absidia* est également présent, il peut être simplement masqué par la couleur verte dominante dans le biofiltre. Seules des analyses en biologie moléculaire réalisées sur des prélèvements faits à la fin de l'expérimentation pourront nous renseigner sur les espèces présentes (expérience en cours). A ce stade, nous pouvons juste conclure que les champignons semblent donc trouver plus de facilité à se développer à la base de la colonne. Cela pourrait être lié à l'absence de contact direct entre les microorganismes et  $H_2S$  puisque le tube par lequel  $H_2S$  est injecté dans le biofiltre n'atteint pas les 15 derniers centimètres de la colonne. Cela pourrait également être lié à un gradient d'humidité avec la base de la colonne qui est plus riche en eau qui s'écoule par gravité. Ce taux d'humidité plus élevé pourrait favoriser le développement des

champignons. Pour répondre à cette hypothèse, il serait intéressant d'effectuer une expérimentation en inversant le sens de circulation du gaz (de bas en haut).

La vitesse de croissance est également un indicateur à suivre. En se basant sur l'intensité de la couleur verte, il est important de noter une progression plus rapide entre 5 et 10 jours qu'entre 10 et 15 jours. Ces observations sont en accord avec la croissance théorique des champignons. En effet, la croissance fongique est formée de plusieurs phases consécutives (Figure I-21).

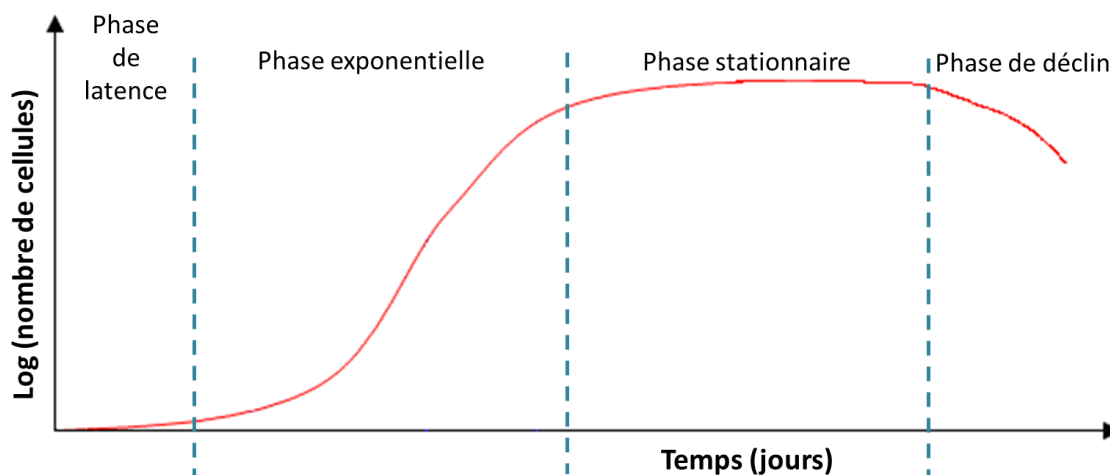


Figure I-21 : Courbe de croissance théorique de champignons dans un milieu liquide

En premier, les spores ensemencées commencent leur germination. Cette phase de latence représente un développement cellulaire faible. Elle a lieu quand les spores se trouvent dans des conditions environnementales favorables. La phase de latence est suivie par une phase exponentielle où la croissance fongique atteint son maximum. Durant cette phase, la biomasse augmente rapidement et consomme beaucoup de nutriments. La croissance est ralentie dès que l'un des éléments indispensables à la croissance fongique est épuisé. Ensuite commence la phase stationnaire. Durant cette phase, la biomasse reste stable. Les nutriments encore disponibles peuvent être utilisés pour une étape de sporulation du champignon. Les spores sont des propagules de survie disponibles pour recommencer un cycle quand les conditions redeviendront favorables. Enfin, si le milieu n'est pas renouvelé, les cellules fongiques entrent en sénescence. La biomasse diminue, c'est la phase de déclin [112]. La durée de ces phases diffère en fonction de la quantité de nutriments, de la nature du milieu (liquide ou solide), des paramètres environnementaux (température, humidité...), des espèces fongiques, etc. [80], [112]–[114]. Il est difficile de comparer les données disponibles dans la littérature, obtenues à partir d'études réalisées en milieu liquide homogène, avec nos travaux. En effet, le biofiltre est considéré comme hétérogène car il se crée des gradients de nutriments entre les zones colonisées (appauvries en nutriments) et les zones non colonisées (plus riches en nutriments). Au fur et à mesure que le champignon épuise son milieu, il se déplace grâce à une croissance apicale des hyphes vers des

zones où les nutriments sont encore disponibles, d'où ce front de migration observé du bas de la colonne vers le haut.

De plus, Il y a plusieurs cycles de culture du champignon selon la hauteur de la colonne. Par exemple, à J10, en bas de colonne, les champignons seraient en phase stationnaire alors qu'en milieu de colonne ils seraient en phase exponentielle. Il est probable que suite au développement des champignons, un élément initialement présent dans le milieu nutritif ait été totalement consommé. Cet élément devient limitant et pourrait perturber la croissance fongique. Si c'est le cas, il est important de déterminer le composé limitant afin de faire face à ce problème. Ce phénomène déjà observé dans la littérature nécessite d'ajouter du milieu minéral au sein de la colonne durant les expériences. Des études ont proposé un modèle de biofiltre plus complexe appelé « biotrickling filter » (BTF). Ce procédé est basé sur un système de double circulation. Un mélange de gaz, contenant la molécule à éliminer, traverse le biofiltre dans un sens, par exemple de bas en haut. En même temps, un mélange liquide contenant le milieu nutritif traverse la colonne en sens inverse, de haut en bas. Ce milieu permet de recharger le support en nutriments nécessaire à la croissance fongique. Ce dispositif réduit les risques d'engendrer des facteurs limitants [27], [72], [75].

- Observation au microscope UV

Nous avons examiné le garnissage à l'aide d'un microscope portable équipé d'un éclairage UV dans le but de visualiser le mycélium directement dans le biofiltre. Les observations au microscope nous ont permis de voir le réseau de filaments qui a poussé sur le support. Entre J10 et J30, nous remarquons une nette augmentation des zones colonisées par le réseau fongique (Figure I-22) :

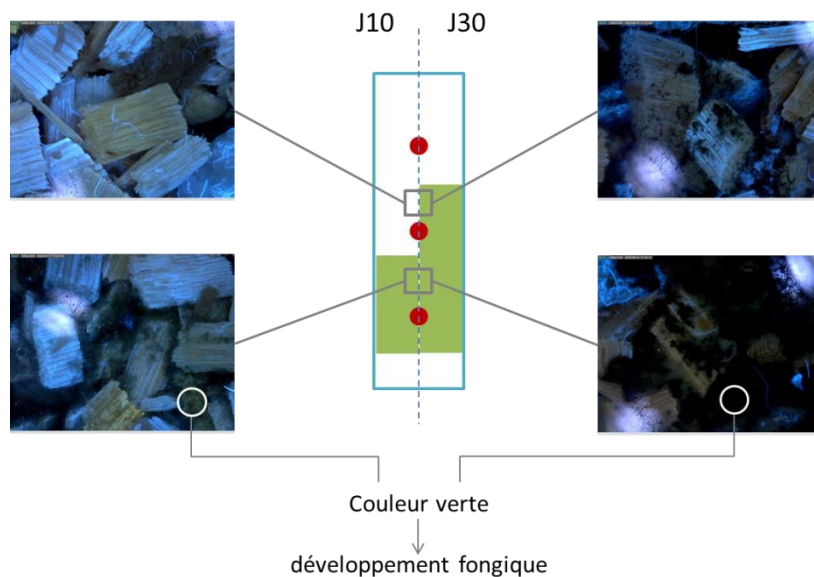


Figure I-22 : Observation au microscope optique à lumière UV à un grossissement x40 du biofiltre aux niveaux H1 et H2 après 10 et 30 jours du début de l'expérience.

L'étude microscopique du développement fongique (Figure I-22) indique un développement de *T. harzianum* assez rapidement après 10 jours de fonctionnement du biofiltre puis progressivement le mycélium a progressé jusqu'au niveau H2 après environ 30 jours de culture. Cette observation renforce l'aspect hétérogène de la courbe de croissance aux différents niveaux du biofiltre.

- Paramètres étudiés en fin d'expérience

Après 60 jours de test, l'expérience est arrêtée. A ce stade, seul un débit d'air passe à travers la colonne dans le but de purger cette dernière d'une éventuelle quantité de H<sub>2</sub>S adsorbé. Après 2 jours de purge, le support est récupéré en séparant les trois niveaux H1, H2 et H3. Plusieurs paramètres sont alors étudiés.

- Analyse élémentaire du garnissage

Afin de démontrer que le soufre est bien piégé à l'intérieur du biofiltre, nous avons quantifié le soufre présent dans le garnissage (mycélium + support) par analyse élémentaire. Il faut bien noter que dû à la nature microscopique des champignons, nous ne pouvons pas séparer le support après test du mycélium fongique. Pour cela, nous prenons en considération la présence de champignons dans l'interprétation des résultats.

En comparant avec l'analyse élémentaire des substrats avant et après test, nous remarquons une différence au niveau du pourcentage de soufre pour tous les substrats (Figure I-23).

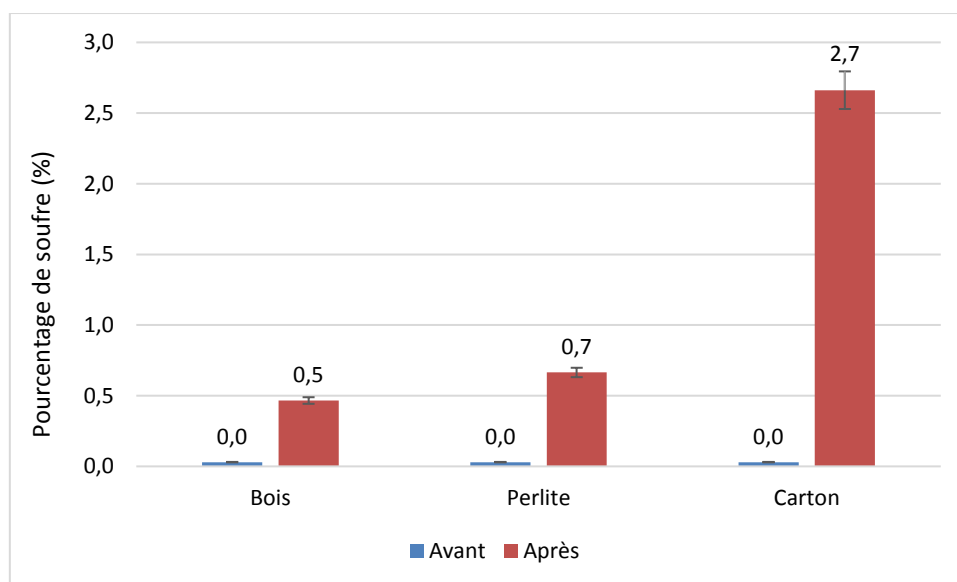


Figure I-23 : Composition élémentaire en soufre du support avant (substrat uniquement) et après utilisation dans le biofiltre (substrat et mycélium)

En effet, la composition élémentaire des substrats analysés avant biofiltre montre que ces composés ne contiennent pas de soufre. Cependant, après biofiltration, la teneur en soufre de ces mêmes

substrats se situe entre 0,3 et 2,7% de la masse totale. Le soufre présent initialement dans le gaz entrant est bien capté à l'intérieur du biofiltre.

- Le pH

Durant l'expérience, nous avons suivi le pH du biofiltre en fonction du temps aux trois niveaux. Des différences au niveau du pH sont remarquées, notamment au niveau H2 (acide) et au niveau H1 (neutre). Le pH du niveau H3 n'a pas pu être mesuré en raison du manque d'humidité. Ces variations ont été évaluées en utilisant un papier pH ce qui ne permet qu'une mesure approximative du pH du milieu. Nous avons également mesuré le pH du filtrat obtenu après mise en solution du support récupéré en fin d'expérience aux trois niveaux. Le pH est acide dans la colonne après 60 jours d'incubation (Tableau I-14).

Tableau I-14 : pH des filtrats récupérés à différents niveaux de la colonne après 60 jours de test

	H1	H2	H3
pH	5,37	3,56	5,06

Comme remarqué au cours de l'expérience, le pH est beaucoup plus acide au niveau H2 qu'aux deux autres niveaux. Plusieurs études effectuées sur des biofiltres bactériens ont montré une diminution du pH en fonction du temps. Ces études effectuées en présence de bactéries sulfato-oxydantes ont relié la diminution du pH à la production d'acide sulfurique et sa diffusion dans le milieu. Ce phénomène peut également avoir lieu en présence de champignons. En effet, nous savons que les cellules eucaryotes peuvent introduire le H<sub>2</sub>S à l'intérieur de la cellule. Au niveau de la mitochondrie, le H<sub>2</sub>S est oxydé en soufre élémentaire [87], [115], [116]. Cette forme de soufre peut être oxydée et former du SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Il est possible que ce phénomène ait eu lieu durant notre expérimentation, ce qui expliquerait l'acidification du milieu.

- Analyses en chromatographie ionique

Pour pouvoir interpréter la diminution du pH, nous avons dosé par chromatographie ionique les anions et les cations présents sur le support du biofiltre comme le SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, le NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, le NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, etc. Cette analyse nous a permis de démontrer une corrélation entre le pH et la teneur en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. En effet, les étages H1 et H3 contiennent une concentration de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> plus faible (respectivement 264 et 389 mg/L) que le niveau H2 (810 mg/L). La présence de cette molécule pourrait être la cause directe de la baisse du pH, causant l'arrêt de la croissance fongique. En effet, bien que les champignons puissent s'adapter aux fluctuations environnementales, un pH égal à 3 est une limite très basse pour tous les êtres vivants. Il est important de noter que dans les conditions de température et de pression utilisées, cette molécule ne peut être produite que par l'action du vivant. Cela veut dire que le(s) champignon(s) est bien en

train de reprendre le H<sub>2</sub>S et de le transformer en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (catabolisme) ou en acide aminé (anabolisme). La présence de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en dehors des cellules est corrélée soit à l'excrétion de cette molécule par les champignons, soit à son relargage suite à une lyse cellulaire.

Afin d'éviter la forte diminution de pH, certains chercheurs ont ajouté une solution de NaOH au milieu expérimental (en solution tampon). Cela permet de rétablir un équilibre et de reprendre les conditions optimales de pH et d'humidité [76], [79]. Cette préconisation pourrait être intéressante à envisager dans une seconde expérimentation du biofiltre.

Nous remarquons également des différences au niveau des teneurs en ions azotés NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. D'après les données obtenues par chromatographie ionique, nous avons calculé la masse de l'azote au niveau des étages H1, H2 et H3. Connaissant la masse initiale d'azote introduite dans le biofiltre (0,228 g), nous avons déterminé le pourcentage d'azote consommé à chaque niveau (Tableau I-15).

Tableau I-15 : Consommation d'azote déterminée par chromatographie ionique

	Concentration NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	Concentration NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Masse azote (g)	Consommation d'azote (%)
<b>H1</b>	9,6	0,6	0,0034	96
<b>H2</b>	2,6	7,6	0,0074	90
<b>H3</b>	38,4	8,0	0,0198	74

Les données obtenues montrent que le nitrate d'ammonium (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) est consommé à tous les niveaux de la colonne. En milieu aqueux, ce composé produit spontanément des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. En revanche, l'utilisation de ces formes ioniques azotées renforce l'hypothèse d'un développement d'une biomasse vivante (très probablement fongique vu le développement visible du mycélium) car l'azote est un élément indispensable à la synthèse des protéines par exemple. Ce résultat peut expliquer l'arrêt de l'activité ou du développement fongique par manque d'azote aux niveaux H1 et H2 de la colonne.

Au niveau H3, nous n'avons pas identifié d'espèce fongique par observation visuelle et au microscope. Par contre, la consommation de 75% du NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> indique la présence de microorganismes. A travers différentes techniques de biologie moléculaire, il serait intéressant de démontrer la présence ainsi que de déterminer la nature des microorganismes à l'origine de la consommation du NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

- Calcul du bilan de soufre

En prenant en compte le débit de 1700 ppm par minute pendant 60 jours, une masse de 2,7 g de soufre est introduite dans le biofiltre. De plus, en supposant que la moyenne de soufre retrouvée par analyse élémentaire dans chaque substrat est représentative de la totalité du substrat respectif, nous avons

calculé en fonction de la masse de bois, perlite et carton initialement introduite dans le mélange (respectivement 280, 20 et 80 g) la quantité de soufre totale présente dans le support contenant du mycélium. Par ce calcul, nous retrouvons 1,9 g de soufre.

Par suite, nous pouvons calculer le rendement d'élimination du soufre en fonction de la quantité de soufre déterminée par analyse élémentaire :

$$R_{(S)} = m_{(S) \text{ final}} / m_{(S) \text{ initial}} * 100 = 1,9 / 2,7 * 100 = 70\%$$

Puisque le gaz en sortie ne contient pas de H<sub>2</sub>S, nous pouvons penser que le soufre est encore à l'intérieur du réacteur (sur le support et/ou à l'intérieur des champignons). Les 0,8 g de soufre manquants pourraient être repris par la vapeur d'eau condensée au niveau du piège à eau. Il serait intéressant dans une prochaine expérience d'analyser cette solution. Cette différence entre les deux masses pourrait être due à l'erreur de la composition élémentaire. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, le support à l'intérieur de la colonne est très hétérogène. Pour avoir une valeur plus fiable, il faudra multiplier les répétitions aux différents niveaux de la colonne. Une autre hypothèse pourrait être que le soufre a été transformé en une molécule gazeuse non détectable par la méthode chromatographique que nous utilisons. Ceci expliquerait les 30% de soufre manquants. Pour cela, nous pourrions dans de prochaines expériences coupler la microGC que nous avons utilisé avec un détecteur FDP conçu spécifiquement pour les composés soufrés.

Grâce aux valeurs obtenues en chromatographie ionique, nous avons calculé la quantité de soufre retrouvée sur le substrat de la colonne. Les données représentent la quantité de soufre récupérée de 10 g de garnissage dans 100 mL d'eau distillée. En moyenne, nous retrouvons 48,1 mg de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans 10 g de support formé de mycélium et du garnissage. A partir de cette valeur, nous avons pu calculer la masse de soufre sous forme de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à 0,639 g.

Cette masse est inférieure à la masse de soufre calculée d'après l'analyse élémentaire (0,639 < 1,9 g). Cela veut dire que le soufre n'est pas uniquement présent sous forme de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. En effet, la différence au niveau des masses peut être corrélée aux différentes formes de soufre non détectées en chromatographie ionique, notamment au soufre organique (acides aminés). Ce type de soufre se trouve à l'intérieur des cellules fongiques. Le reste du soufre non identifié par chromatographie ionique mais quantifié par l'analyse élémentaire (1,9 – 0,639 = 1,26 g) serait donc incorporé dans les champignons. Cette expérimentation, bien qu'elle ait été faite à une seule reprise, montre clairement le rôle que joue le champignon dans la transformation du soufre. Il serait pertinent de développer un protocole expérimental plus complexe et d'augmenter le nombre de répétitions afin d'obtenir des résultats plus exacts et d'identifier les autres formes de soufre.



En résumé, cette première expérience sur le biofiltre nous a permis de tirer plusieurs conclusions. Premièrement, les champignons sélectionnés se sont développés sur le support choisi. Cela valide l'utilisation de ces deux champignons (*Absidia glauca* et *Trichoderma harzianum*) et des quatre substrats (perlite, carton, pellets et écorce de bois) pour le biofiltre fongique. De plus, nous n'avons pas constaté de développement bactérien important. Cette observation confirme que la stratégie d'utiliser de l'amidon comme source de carbone favorise le développement fongique au détriment des bactéries. En plus de cela, le montage est étanche et sécurisé et semble être adéquat aux expériences sur l'élimination du H<sub>2</sub>S gazeux. Durant cette expérience, les paramètres suivis sont le pH, la concentration en H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> du gaz en sortie et le développement fongique par observation visuelle, au microscope UV et échantillonnage sur boîte de Petri. Ces paramètres sont en accord avec ce que nous recherchons mais certains points restent à améliorer. Les variations de pH semblent être importantes pour comprendre les réactions mises en jeu à l'intérieur du biofiltre. Une méthode plus fiable pour l'étude du pH devra être établie. De plus, il serait intéressant de déterminer la composition du condensat en sortie du biofiltre ainsi que d'analyser le gaz en sortie à l'aide de chromatographie spécifique afin de faire un bilan de soufre plus exact. Le suivi de la croissance fongique par des paramètres visuels macroscopiques et microscopique semble être efficace mais non suffisant. Il faudra étudier la concentration de CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> en sortie et confirmer la corrélation entre ces gaz et le développement des champignons. Pour accroître la durée de vie des champignons, nous devons déterminer l'élément potentiellement limitant et augmenter sa concentration en début ou au fur et à mesure de l'expérimentation.

Enfin, pour respecter les temps de résidence retrouvés dans la bibliographie (≈20s) [42], [78], [79], [117], le débit de gaz devrait être augmenté durant les prochaines expériences afin de réduire le temps de résidence à l'intérieur de la colonne.

## IV. Conclusion et perspectives

Dans le cadre de ce projet, nous nous intéressons à la biopurification du H<sub>2</sub>S du biogaz. Pour cela, nous avons mis en place un biofiltre fongique contenant deux champignons ensemencés sur 4 substrats. Notre étude a confirmé qu'un biofiltre contenant des souches de *Trichoderma harzianum* et *Absidia glauca* ensemencés sur un mélange de perlite, bois et carton est efficace dans l'élimination du H<sub>2</sub>S dans les conditions mises en place durant nos expériences. En effet, au cours de notre expérience de 60 jours, l'H<sub>2</sub>S n'est jamais détecté en sortie du réacteur. Plusieurs paramètres sont suivis au cours et la fin de notre expérience (Figure I-24).

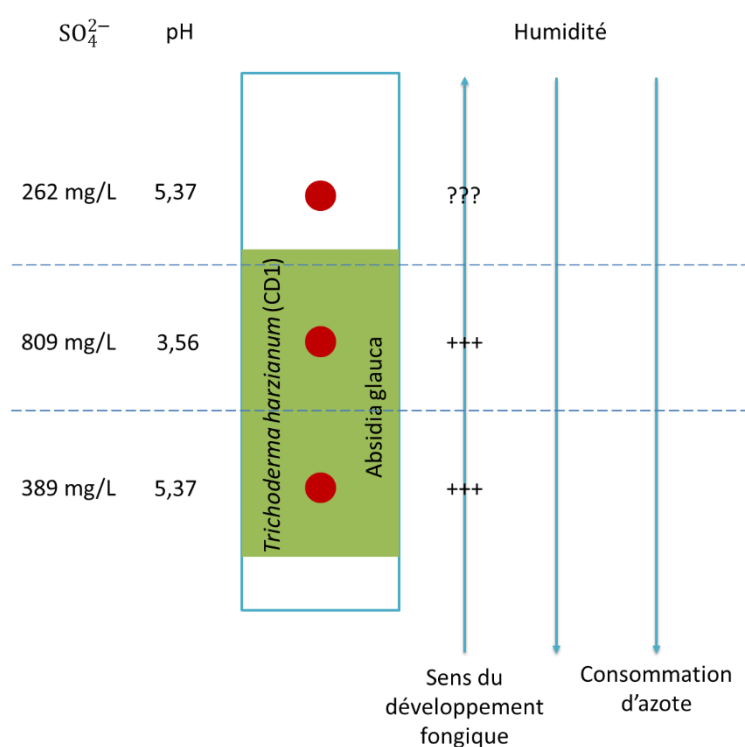


Figure I-24 : Schéma récapitulatif de certains paramètres suivis durant les tests sur biofiltre

Afin de valider nos interprétations et de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans le biofiltre, il est indispensable de faire plus d'expériences. Premièrement, nous savons grâce à nos expériences que le soufre est récupéré dans le biofiltre (analyse élémentaire et chromatographie ionique). Ces deux analyses procurent des résultats très intéressants mais ayant une marge d'erreur assez large (pas assez de répétition). Pour cela, nous avons préparé un protocole expérimental plus compliqué mais homogène et répétable pour ces deux analyses. La chromatographie ionique nous permettra également de valider la déficience en azote au cours des 60 jours de test. Nous pourrions alors mieux comprendre les raisons de l'entrée des microorganismes en phase de déclin après 20 jours de test. Enfin, l'observation visuelle de la colonne nous a permis de suivre la croissance fongique en se basant

sur la couleur verte de *Trichoderma harzianum*. Par contre, la prédominance de cette couleur ne réfute pas la présence d'*Absidia glauca*. Pour cela, une étude plus poussée en biologie moléculaire sera effectuée sur les échantillons récupérés durant l'expérience.

A plus long terme, de nouvelles expérimentations doivent être conduites pour améliorer ces premiers résultats. Dans un premier temps, il faudrait améliorer les conditions de l'expérience afin d'arriver à des conditions envisageables dans un milieu industriel. Il faudra donc augmenter le débit afin d'obtenir un temps de résidence dans la colonne comparable aux temps de résidence actuellement utilisé durant les purifications sur charbon actif. De plus, il est important d'étudier le comportement des champignons en présence d'un gaz contenant du CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. Ces deux composés étant les gaz majoritaires du biogaz, un test en leur présence pourrait donner plus d'indication sur l'efficacité du bioréacteur vis-à-vis de l'élimination du soufre du biogaz réel. Enfin, une expérience peut également être effectuée en présence du biogaz brut provenant du centre d'enfouissement.

## V. Annexes

### Annexe III-1 : Préparation des milieux, composition standard en fonction du pH

Tableau I-16 : Composition des milieux nutritifs de base à 100 mM à pH = 4,5 et pH = 7,5

pH = 4,5		pH = 7,5	
<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (mg/L)</b>	5205	<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (mg/L)</b>	40
<b>NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (mg/L)</b>	3235	<b>NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (mg/L)</b>	7720
<b>KCl (mg/L)</b>	250	<b>KCl (mg/L)</b>	250
<b>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (mg/L)</b>	1000	<b>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (mg/L)</b>	1000
<b>MgSO<sub>4</sub> (mg/L)</b>	240	<b>MgSO<sub>4</sub> (mg/L)</b>	240
<b>Glucose (g/L)</b>	15	<b>Glucose (g/L)</b>	15

La concentration des éléments est déterminée à partir de la composition connue de deux milieux de base.

La substitution des sources de carbone, soufre et magnésium est effectuée de façon à respecter les concentrations atomiques des éléments d'intérêt.

L'ajout de certains composés en solution nécessite une étape préliminaire afin d'assurer leur dissolution. Le glucose et le malt sous forme de poudre sont dissouts en chauffant la solution sous agitation à 60 °C. La solution de Na<sub>2</sub>S forme des cristaux à température ambiante. Avant toute utilisation, cette solution est chauffée à 80 °C et bien agitée afin de redissoudre les cristaux de Na<sub>2</sub>S.

## Annexe III-2 : Mise en place du biofiltre

Nettoyage de la colonne à l'éthanol sous la hotte



Introduction de la ouatine à l'extrémité inférieure de la colonne



Mélange des pellets ensemencés, du support perlite-bois-carton et du milieu nutritif



Remplissage de la colonne par le mélange de substrat



Introduction de la ouatine à l'extrémité supérieure et fermeture de la colonne à l'aide du bouchon et des épingles pour l'étanchéité.



Mise en place du bioréacteur sur le support. Connexion de l'entrée et de la sortie de gaz au mélangeur et à la microGC.



## VI. Références partie 3

- [1] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, "Introduction to biogas," 2013.
- [2] S. Haghghatafshar, H. Kjerstadius, J. L. C. Jansen, and A. Davidsson, "Management of hydrogen sulfide in anaerobic digestion of enzyme pretreated Marine Macro-algae," *Water Manag. Res.*, vol. 68, pp. 265–273, 2012.
- [3] R. I. Mackie, P. G. Stroot, and V. H. Varel, "Biochemical Identification and Biological Origin of Key Odor Components in Livestock Waste," *J. Anim. Sci.*, vol. 76, no. 5, pp. 1331–1342, 1998.
- [4] O. V. Okoro and Z. Sun, "Desulphurisation of Biogas: A Systematic Qualitative and Economic-Based Quantitative Review of Alternative Strategies," *ChemEngineering*, vol. 3, no. 3, p. 76, 2019.
- [5] S. Rasi, *Biogas Composition and Upgrading to Biomethane, 2009* (report).
- [6] C. Tanios, "Caractérisation, évaluation de la toxicité du biogaz issu de déchets ménagers et valorisation par reformage catalytique," Université du Littoral Cote d'Opale, France, 2017 (thèse).
- [7] INRS, "Sulfure d'hydrogène : fiche toxicologique." pp. 1–8, 2016.
- [8] J. B. Vicente, F. Malagrino, M. Arese, E. Forte, P. Sarti, and A. Giuffrè, "Bioenergetic relevance of hydrogen sulfide and the interplay between gasotransmitters at human cystathionine  $\beta$ -synthase," *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.*, vol. 1857, no. 8, pp. 1127–1138, 2016.
- [9] J. Jiang, J. Jiang, A. Chan, S. Ali, A. Saha, K. J. Haushalter, W. L. H. Patel, M. Glasheen and G. R. Boss, "Hydrogen Sulfide-Mechanisms of Toxicity and Development of an Antidote," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. October 2015, pp. 1–10, 2016.
- [10] W. P. Yant and R. R. Sayers, "Hydrogen sulfide as a laboratory and industrial poison," *J. Chem. Educ.*, vol. 4, no. 5, pp. 613–619, 1927.
- [11] S. L. Malone Rubright, L. L. Pearce, and J. Peterson, "Environmental toxicology of hydrogen sulfide," *Nitric Oxide - Biol. Chem.*, vol. 71, no. 412, pp. 1–13, 2017.
- [12] E. Latosov, M. Looits, B. Maaten, A. Volkova, and S. Soosaar, "Corrosive effects of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> on natural gas piping systems manufactured of carbon steel," *Energy Procedia*, vol. 128, pp. 316–323, 2017.
- [13] O. Salvi, S. Delsinne, and S. Evanno, "Biogas - A European Perspective on Safety and Regulation," *J. Risk Anal. Cris. Response*, vol. 1, no. 1, p. 1, 2011.
- [14] M. Argyle and C. Bartholomew, "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review," *Catalysts*, vol. 5, no. 1, pp. 145–269, 2015.
- [15] X. Dou, A. Veska, W. P. Chan, W. Oh, Y. N. Liang, F. Teoh, D. K. B. Mohamed, A. Giannis, G. Lisak and T. T. Lim, "Poisoning effects of H<sub>2</sub>S and HCl on the naphthalene steam reforming and water-gas shift activities of Ni and Fe catalysts," *Fuel*, vol. 241, pp. 1008–1018, 2019.
- [16] L. B. Allegue and J. Hinge, "Biogas upgrading Evaluation of methods for H<sub>2</sub>S removal," *Danish Technol. Inst.*, 2014 (report).
- [17] G. Coppola and D. Papurello, "Biogas Cleaning: Activated Carbon Regeneration for H<sub>2</sub>S Removal," *Clean Technol.*, vol. 1, pp. 40–57, 2018.
- [18] B. Shimekit and H. Mukhtar, "Natural Gas Purification Technologies - Major Advances for CO<sub>2</sub> Separation and Future Directions," *Adv. Nat. Gas Technol.*, pp.235-270, 2012.
- [19] Y. Richardson, M. Drobek, A. Julbe, J. Blin, and F. Pinta, "Biomass Gasification to Produce Syngas." *Recent advances in thermochemical conversion of biomass*, pp. 213-250, 2015.

- [20] M. Arnold, *Reduction and monitoring of biogas trace compounds*, VTT Tiedotteita–Research Notes 2496, vol. 25, 2009.
- [21] N. Abatzoglou and S. Boivin, “A review of biogas purification processes,” *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 6, no. 3, pp. 42–71, 2009.
- [22] A. J. H. Janssen, R. Ruitenbergh, and C. J. N. Buisman, “Industrial applications of new sulphur biotechnology,” *Water Sci. Technol.*, vol. 44, no. 8, pp. 85–90, 2001.
- [23] B. Khoshnevisan, P. Tsapekos, N. A. Borjabad, and I. Diaz, “A review on prospects and challenges of biological H<sub>2</sub>S removal from biogas with focus on biotrickling filtration and microaerobic desulfurization,” *Biofuel Res. J.*, vol. 4, no. 4, pp. 741–750, 2017.
- [24] E. Dumont, “H<sub>2</sub>S removal from biogas using bioreactors: a review,” *Int. J. Energy Environ.*, vol. 6, no. 5, pp. 479–498, 2015.
- [25] J. Paietta, “Regulation of Sulfur Metabolism in Filamentous Fungi,” in *Biochemistry and Molecular Biology*, vol. 47, no. 3, pp. 305–319, 2016.
- [26] E. A. Paul and F. E. Clark, *Soil microbiology and biochemistry*, Second edi. Fort Collins, Colorado, 1996 (book).
- [27] K. Barbusiński and K. Kalembe, “Use of Biological Methods for Removal of H<sub>2</sub>S From Biogas in Wastewater Treatment Plants – a Review,” *Archit. Civ. Eng. Environ.*, vol. 9, no. 1, pp. 103–112, 2016.
- [28] A. M. Traynor, K. J. Sheridan, G. W. Jones, J. A. Calera, and S. Doyle, “Involvement of Sulfur in the Biosynthesis of Essential Metabolites in Pathogenic Fungi of Animals, Particularly *Aspergillus* spp.: Molecular and Therapeutic Implications,” *Front. Microbiol.*, vol. 10, pp. 1–16, 2019.
- [29] R. Ramaraj and N. Dussadee, “Biological purification processes for biogas using algae cultures: A review,” *Int. J. Sustain. Green Energy. Spec. Issue Renew. Energy Appl. Agric. F. Nat. Resour. Technol.*, vol. 4, no. 1, pp. 20–32, 2015.
- [30] L. Meier, D. Stará, J. Bartacek, and D. Jeison, “Removal of H<sub>2</sub>S by a continuous microalgae-based photosynthetic biogas upgrading process,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 119, pp. 65–68, 2018.
- [31] B. Charnnok, T. Suksaroj, P. Boonswang, and S. Chaiprapat, “Oxidation of hydrogen sulfide in biogas using dissolved oxygen in the extreme acidic biofiltration operation,” *Bioresour. Technol.*, vol. 131, pp. 492–499, 2013.
- [32] S. Chaiprapat, R. Mardthing, D. Kantachote, and S. Karnchanawong, “Removal of hydrogen sulfide by complete aerobic oxidation in acidic biofiltration,” *Process Biochem.*, vol. 46, pp. 344–352, 2011.
- [33] G. hui Yu, X. jun Xu, and P. jing He, “Isolates identification and characteristics of microorganisms in biotrickling filter and biofilter system treating H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub>,” *J. Environ. Sci.*, vol. 19, no. 7, pp. 859–863, 2007.
- [34] L. Arellano-García, S. Le Borgne, and S. Revah, “Simultaneous treatment of dimethyl disulfide and hydrogen sulfide in an alkaline biotrickling filter,” *Chemosphere*, vol. 191, pp. 809–816, 2018.
- [35] R. B. Solcia, M. Ramírez, M. Fernández, D. Cantero, and D. Bevilaqua, “Hydrogen sulphide removal from air by biotrickling filter using open-pore polyurethane foam as a carrier,” *Biochem. Eng. J.*, vol. 84, pp. 1–8, 2014.
- [36] K. A. Rabbani, W. Charles, A. Kayaalp, R. Cord-Ruwisch, and G. Ho, “Pilot-scale biofilter for the simultaneous removal of hydrogen sulphide and ammonia at a wastewater treatment plant,” *Biochem. Eng. J.*, vol. 107, no. 2, pp. 1–10, 2016.
- [37] J. H. Kim, E. R. Rene, and H. S. Park, “Biological oxidation of hydrogen sulfide under steady and transient state conditions in an immobilized cell biofilter,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 3, pp. 583–588, 2008.

- [38] C. international B.v., "Bidox - biological desulfurization of gas streams." [Online]. Available: <https://www.energy-xprt.com/products/bidox-biological-desulphurization-of-gas-streams-199413>, [Accessed: 24-Jul-2020].
- [39] D. environmental Technology, "Sulfurex - safely remove the toxic and corrosive H<sub>2</sub>S components." [Online]. Available: <https://www.dmt-et.com/products/sulfurex/>, [Accessed: 24-Jul-2020].
- [40] D. environmental Technology, "BioSulfurex - Biological biogas desulphurization."
- [41] M. J. Hansen, C. L. Pedersen, L. H. Sjøgaard, L. B. Guldborg, A. Feilberg, and L. P. Nielsen, "Removal of hydrogen sulphide from pig house using biofilter with fungi," *Biosyst. Eng.*, vol. 167, pp. 32–39, 2017.
- [42] E. R. René, Y. Jin, M. C. Veiga, and C. Kennes, "Two-stage gas-phase bioreactor for the combined removal of hydrogen sulphide, methanol and -pinene," *Environ. Technol.*, vol. 30, no. 12, pp. 1261–1272, 2009.
- [43] C. Liu, J. Liu, J. Li, H. He, S. Peng, C. Li and Y. Chen, "Removal of H<sub>2</sub>S by co-immobilized bacteria and fungi biocatalysts in a bio-trickling filter," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 91, no. 1–2, pp. 145–152, 2013.
- [44] L. Li and J. Liu, "Study on odors treatment by the combination of bacteria and fungi," *Huan Jing Ke Xue*, vol. 2, pp. 6–22, 2004.
- [45] M. E. López, E. R. René, L. Malhautier, J. Rocher, S. Bayle, M. C. Veiga and C. Kennes, "One-stage biotrickling filter for the removal of a mixture of volatile pollutants from air: Performance and microbial community analysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 138, pp. 245–252, 2013.
- [46] J. W. Van Groenestijn, "Biotechniques for air pollution control : past , present and future trends," *Proc. Biotech. Air Pollut. Control*, vol. 1978, pp. 3–12, 2005.
- [47] Taylor and Stamets, "Implementing Fungal Cultivation in Biofiltration Systems – The Past , Present, and Future of Mycofiltration," *USDA For. Serv. Proc.*, vol. 72, pp. 23–28, 2014.
- [48] M. A. Gock, A. D. Hocking, J. I. Pitt, and P. G. Poulos, "Influence of temperature, water activity and pH on growth of some xerophilic fungi," *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 81, no. 1, pp. 11–19, 2003.
- [49] S. Revah, A. Vergara-fernández, and S. Hernández, "Fungal biofiltration for the elimination of gaseous pollutants from air," *Mycofactories*, no. 186, pp. 109–120, 2011.
- [50] H. Woste and M. Vocht, "Hydrophobins, the fungal coat unravelled," *Biochem. Biophys.*, vol. 1469, pp. 79–86, 2000.
- [51] M. Gospodarek, P. Rybarczyk, A. Brillowska-Dąbrowska, and J. Gębicki, "The use of various species of fungi in biofiltration of air contaminated with odorous volatile organic compounds," *E3S Web Conf.*, vol. 100, pp. 00021, 2019.
- [52] R. Ghasemi, F. Golbabaie and M. R. Pourmand, "A comparison of biofiltration performance based on bacteria and fungi for treating toluene vapors from airflow," *AMB Express*, vol. 10, no. 1, 2020.
- [53] A. Vergara-Fernández, S. Revah, P. Moreno-Casas, and F. Scott, "Biofiltration of volatile organic compounds using fungi and its conceptual and mathematical modeling," *Biotechnol. Adv.*, vol. 36, no. 4, pp. 1079–1093, 2018.
- [54] O. Potin, E. Veignie, and C. Rafin, "Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by *Cladosporium sphaerospermum* isolated from an aged PAH contaminated soil," *FEMS Microbiol. Ecol.*, vol. 51, no. 1, pp. 71–78, 2004.
- [55] C. Rafin, E. Veignie, A. Fayeulle, and G. Surpateanu, "Benzo[a]pyrene degradation using simultaneously combined chemical oxidation, biotreatment with *Fusarium solani* and cyclodextrins," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 12, pp. 3157–3160, 2009.



- [56] A. Reyes-César, Á. E. Absalón, F. J. Fernández, J. M. González, and D. V. Cortés-Espinosa, "Biodegradation of a mixture of PAHs by non-ligninolytic fungal strains isolated from crude oil-contaminated soil," *World J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 30, no. 3, pp. 999–1009, 2014.
- [57] A. Vergara-Fernández, F. Scott, and P. Moreno-Casas, "Biofiltration of volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons," *From Biofiltration to Promis. Options Gaseous Fluxes Biotreat.*, chapter 7, pp. 129–151, 2020.
- [58] L. H. Fu, K. D. Hu, L. Y. Hu, Y. H. Li, L. B. Hu, H. Yan, Y. S. Liu and H. Zhang, "An antifungal role of hydrogen sulfide on the postharvest pathogens *Aspergillus niger* and *Penicillium italicum*," *PLoS One*, vol. 9, no. 8, 2014.
- [59] M. Lisjak, T. Teklic, I. D. Wilson, M. Whiteman, and J. T. Hancock, "Hydrogen sulfide: Environmental factor or signalling molecule?," *Plant, Cell Environ.*, vol. 36, no. 9, pp. 1607–1616, 2013.
- [60] C. R. Thompson and G. Kats, "Effects of Continuous H<sub>2</sub>S Fumigation on Crop and Forest Plants," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 5, pp. 550–553, 1978.
- [61] J. Tang, K. Di Hu, L. Y. Hu, Y. H. Li, Y. S. Liu, and H. Zhang, "Hydrogen sulfide acts as a fungicide to alleviate senescence and decay in fresh-cut sweetpotato," *HortScience*, vol. 49, no. 7, pp. 938–943, 2014.
- [62] *Arrêté du 4 août 1986 relatif aux conditions générales d'emploi de certains fumigants en agriculture et dispositions particulières visant le bromure de méthyle, le phosphore d'hydrogène et l'acide cyanhydrique.* 1986.
- [63] M. Wainwright, "Sulfur Oxidation in Soils," *Adv. Agron.*, vol. 37, no. C, pp. 349–396, 1984.
- [64] C.-G. Phae and M. Shoda, "A new fungus which degrades hydrogen sulfide, methanethiol, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide," *Biotechnol. Lett. Vol*, vol. 13, no. 5, pp. 375–380, 1991.
- [65] H. B. Xu, M. Tsukuda, Y. Takahara, T. Sato, J. D. Gu, and Y. Katayama, "Lithoautotrophical oxidation of elemental sulfur by fungi including *Fusarium solani* isolated from sandstone Angkor temples," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 126, pp. 95–102, 2018.
- [66] E. Antonov, S. Wirth, T. Gerlach, I. Schlembach, M. A. Rosenbaum, M. Regestein and J. Buchs "Efficient evaluation of cellulose digestibility by *Trichoderma reesei* Rut-C30 cultures in online monitored shake flasks," *Microb. Cell Fact.*, vol. 15, no. 1, pp. 1–17, 2016.
- [67] "Absidia corymbifera | Mould Compendium | INSPQ." [Online]. Available: <https://inspq.qc.ca/en/moulds/fact-sheets/absidia-corymbifera>. [Accessed: 24-Jul-2020].
- [68] L. Chen, S. Hoff, L. Cai, J. Koziel, and B. Zelle, "Evaluation of wood chip-based biofilters to reduce odor, hydrogen sulfide, and ammonia from swine barn ventilation air," *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 59, no. 5, pp. 520–530, 2009.
- [69] L. Chen and S. J. Hoff, "A two-stage wood chip-based biofilter system to mitigate odors from a deep-pit swine building," *Appl. Eng. Agric.*, vol. 28, no. 6, pp. 893–901, 2012.
- [70] G. K. Kafle, L. Chen, H. Neibling, and B. Brian He, "Field evaluation of wood bark-based down-flow biofilters for mitigation of odor, ammonia, and hydrogen sulfide emissions from confined swine nursery barns," *J. Environ. Manage.*, vol. 147, pp. 164–174, 2015.
- [71] M. J. Hansen, D. Liu, L. B. Guldborg, and A. Feilberg, "Application of proton-transfer-reaction mass spectrometry to the assessment of odorant removal in a biological air cleaner for pig production," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 60, no. 10, pp. 2599–2606, 2012.
- [72] L. Arellano-García, A. González-Sánchez, G. Baquerizo, S. Hernández-Jiménez, and S. Revah, "Treatment of carbon disulfide and ethanethiol vapors in alkaline biotrickling filters using an alkaliphilic sulfide-oxidizing bacterial consortium," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 85, no. 3, pp. 328–335, 2010.

- [73] F. Gaudin, Y. Andres, and P. Le Cloirec, "Packing material formulation for odorous emission biofiltration," *Chemosphere*, vol. 70, no. 6, pp. 958–966, 2008.
- [74] E. Dumont, L. M. Ayala Guzman, M. S. Rodríguez Susa, and Y. Andrès, "H<sub>2</sub>S biofiltration using expanded schist as packing material: Performance evaluation and packed-bed tortuosity assessment," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 87, no. 6, pp. 725–731, 2011.
- [75] E. Dumont, "Validation of a rapid procedure to determine biofilter performances," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 2668–2680, 2017.
- [76] W. C. Lin, Y. P. Chen, and C. P. Tseng, "Pilot-scale chemical-biological system for efficient H<sub>2</sub>S removal from biogas," *Bioresour. Technol.*, vol. 135, pp. 283–291, 2013.
- [77] Y. C. Chung, K. L. Ho, and C. P. Tseng, "Treatment of high H<sub>2</sub>S concentrations by chemical absorption and biological oxidation process," *Environ. Eng. Sci.*, vol. 23, no. 6, pp. 942–953, 2006.
- [78] R. Zhu, S. Li, X. Bao, and E. Dumont, "Comparison of biological H<sub>2</sub>S removal characteristics between a composite packing material with and without functional microorganisms," *Sci. Rep.*, vol. 7, pp. 1–8, 2017.
- [79] S. Tayar, R. Guerrero, L. Hidalgo, and D. Bevilaqua, "Evaluation of Biogas Biodesulfurization Using Different Packing Materials," *ChemEngineering*, vol. 3, no. 1, p. 27, 2019.
- [80] J. Meletiadis, J. F. G. M. Meis, and J. W. Mouton, "Analysis of Growth Characteristics of Filamentous Fungi in Different Nutrient Media," *J. Clin. Microbiol.*, vol. 39, no. 2, pp. 478–484, 2001.
- [81] G. Species, "Species Fungorum - Trichoderma harzianum." [Online]. Available: <http://www.speciesfungorum.org/GSD/GSDspecies.asp?RecordID=340299>. [Accessed: 10-Sep-2020].
- [82] Y. Elad, I. Chet, P. Boyle, and Y. Henis, "Parasitism of Trichoderma spp in Rhizoctonia solani and Sclerotium rolfsii- Scanning Electro Microscopy and Fluorescence Microscopy," *Physiol. Biochem.*, vol. 73, no. 1, pp. 1–4, 1982.
- [83] G. Species, "Species Fungorum - Absidia glauca." [Online]. Available: <http://www.speciesfungorum.org/GSD/GSDspecies.asp?RecordID=221208>. [Accessed: 10-Sep-2020].
- [84] DoctorFungus, "Absidia species." [Online]. Available: <https://drfungus.org/knowledge-base/absidia-species/>. [Accessed: 15-Aug-2020].
- [85] C. W. Hesseltine and J. J. Ellis, "The Genus Absidia: Gongronella and Cylindrical-Spored Species of Absidia," *Mycologia*, vol. 56, no. 4, pp. 568–601, 1964.
- [86] C. Powel, K. Dillon, and J. Matson, "A Review of Hydrogen Sulfide (H<sub>2</sub>S) Donors: Chemistry and Potential Therapeutic Applications," *Biochem. Pharmacol.*, vol. 149, pp. 110–123, 2018.
- [87] K. R. Olson, "A practical look at the chemistry and biology of hydrogen sulfide," *Antioxidants Redox Signal.*, vol. 17, no. 1, pp. 32–44, 2012.
- [88] "Sulfure d'hydrogene." [Online]. Available: <http://pravarini.free.fr/gaz-H2S.htm>. [Accessed: 15-Mar-2020].
- [89] G. Species, "Species Fungorum - Fusarium redolans." [Online]. Available: <http://www.speciesfungorum.org/Names/GSDSpecies.asp?RecordID=205091>. [Accessed: 10-Sep-2020].
- [90] G. Species, "Species Fungorum - Penicillium crustosum." [Online]. Available: <http://www.speciesfungorum.org/Names/NamesRecord.asp?RecordID=262401>. [Accessed: 10-Sep-2020].
- [91] R. T. Romano and R. Zhang, "Anaerobic digestion of onion residuals using a mesophilic Anaerobic Phased Solids Digester," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 10, pp. 4174–4179, 2011.

- [92] A. E. Cioabla, I. Ionel, G. A. Dumitrel, and F. Popescu, "Comparative study on factors affecting anaerobic digestion of agricultural vegetal residues," *Biotechnol. Biofuels*, vol. 5, no. 1, p. 1, 2012.
- [93] C. Chay Tay, A. A. Suhaimi, S. Abdul-Talib, and S. Kong Yong, "Biosorption of cadmium ions using *Pleurotus ostreatus*: Growth kinetics, isotherm study and biosorption mechanism," *Curr. Sci.*, vol. 100, no. 5, pp. 648–653, 2011.
- [94] J. Zhang and J. J. Elser, "Carbon: Nitrogen: Phosphorus stoichiometry in fungi: A meta-analysis," *Front. Microbiol.*, vol. 8, pp. 1–9, 2017.
- [95] M. Khabazipour and M. Anbia, "Removal of Hydrogen Sulfide from Gas Streams Using Porous Materials: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 49, pp. 22133–22164, 2019.
- [96] V. Blaskov, I. Stambolova, V. Georgiev and T. Batakliiev "Synthesis and Catalytic Activity of Silver-Coated Perlite in the Reaction of Ozone Decomposition," *Ozone Sci. Eng.*, vol. 37, no. 3, pp. 252–256, 2015.
- [97] A. A. Reka, B. Pavlovski, K. Lischkov and A. Jashari "Chemical, mineralogical and structural features of native and expanded perlite from Macedonia," *Geol. Croat.*, vol. 72, no. 3, pp. 215–221, 2019.
- [98] K. P. Contreras, J. M. S. Yáñez, Q. Aguilar-Virgen, P. Taboada-González, and L. Marquez-Benavides, "Potential for methane generation by lignocellulosic household waste," *Sustain.*, vol. 10, no. 10, pp. 1–15, 2018.
- [99] F. Kollmann and W. A. Cote, *Principles of wood science and technology I - Solid wood*. 1968.
- [100] S. Birch, "Chemical Overview of Wood," pp. 1–9. (Cours)
- [101] W. Zhou, Z. Gong, L. Zhang, Y. Liu, J. Yan, and M. Zhao, "Feasibility of lipid production from waste paper by the oleaginous yeast *Cryptococcus curvatus*," *BioResources*, vol. 12, no. 3, pp. 5249–5263, 2017.
- [102] E. Thiffault, J. Barrette, P. Blanchet, Q. N. Nguyen, and K. Adjalle, "Optimizing quality of wood pellets made of hardwood processing residues," *Forests*, vol. 10, no. 7, pp. 1–19, 2019.
- [103] F. Villas-Boas and C. M. L. Franco, "Effect of bacterial  $\beta$ -amylase and fungal  $\alpha$ -amylase on the digestibility and structural characteristics of potato and arrowroot starches," *Food Hydrocoll.*, vol. 52, pp. 795–803, 2016.
- [104] M. Hopek, R. Ziobro, and B. Achremowicz, "Comparison of the effects of microbial  $\alpha$ -amylases and scalded flour on bread quality," *Sci. Pol.*, vol. 5, no. 1, pp. 97–106, 2006.
- [105] D. M. Griffin, "Soil moisture and the ecology of soil fungi," *Biol. Rev.*, vol. 38, pp. 141–166, 1963.
- [106] M. I. Ali, M. M. Yasser, A. S. Mousa, and M. A. Khalek, "Optimization of factors affecting proliferation and flourishment of *Trichoderma harzianum* in Egyptian soil," *J. Basic Appl. Mycol.*, vol. 3, pp. 41–48, 2012.
- [107] A. El-Said and E. Goder, "Effect of moisture contents on the biodiversity of fungi contaminating *Cuminum cyminum* and *Pimpinella anisum* seeds under storage periods and Amylolytic Activity of fungal isolates," *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.*, vol. 3, no. 3, pp. 969–991, 2014.
- [108] D. Tudor, S. C. Robinson, and P. A. Cooper, "The influence of moisture content variation on fungal pigment formation in spalted wood," *AMB Express*, vol. 2, no. 1, p. 69, 2012.
- [109] L. H. Stolzy, G. A. Zentmyer, L. J. Klotz, and C. K. Labanauskas, "Oxygen Diffusion , Water , and *Phytophthora cinnamomi* in Root Decay and nutrition of avocados," *Proc. Am. Soc. Hortic. Sci.*, vol. 90, no. 1771, pp. 67–76, 1967.
- [110] W. Chung and M. Chang, "Review of catalysis and plasma performance on dry reforming of  $\text{CH}_4$  and possible synergistic effects," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 62, pp. 13–31, 2016.

- [112] J. Kung'u, "The phases of fungal growth in indoor environments," [Online], <https://www.moldbacteria.com/mold/the-phases-of-fungal-growth-in-indoor-environment.html>, [Accessed: 15-Mar-2020].
- [113] P. Vrabl, C. W. Schinagl, D. J. Artmann, B. Heiss, and W. Burgstaller, "Fungal Growth in Batch Culture – What We Could Benefit If We Start Looking Closer," *Front. Microbiol.*, vol. 10, no. October, pp. 1–11, 2019.
- [114] A. Campeau-Péloquin, S. Roy, and G. Chabot, "Quatre phases sur une courbe de croissance cellulaire," *Culture cellulaire animale et végétale*, 2019. [Online]. Available: <https://monde.ccdmd.qc.ca/ressource/?id=119551>. [Accessed: 13-Aug-2020].
- [115] T. M. Hildebrandt and M. K. Grieshaber, "Three enzymatic activities catalyze the oxidation of sulfide to thiosulfate in mammalian and invertebrate mitochondria," *FEBS J.*, vol. 275, no. 13, pp. 3352–3361, 2008.
- [116] C. L. Pedersen, "Function and structure of biofilters removing sulfur gasses," p. 112, 2013.
- [117] F. X. Prenafeta-Boldú, J. Illa, J. W. Van Groenestijn, and X. Flotats, *Influence of synthetic packing materials on the gas dispersion and biodegradation kinetics in fungal air biofilters*, vol. 79, no. 2. 2008.

## Conclusion générale et perspectives

---

Dans le contexte de la lutte contre le réchauffement climatique, ce projet de recherche s'inscrit dans le cadre de la production d'énergie propre et renouvelable ainsi que la valorisation des déchets. La problématique générale de la thèse est la valorisation du biogaz en gaz de synthèse à travers la réaction de reformage à sec du méthane en présence de catalyseurs  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_{(6-x-y)}\text{Al}_2$ .

Le biogaz est produit par la méthanisation anaérobie des déchets organiques. Il est formé majoritairement de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  mais contient également certains composés minoritaires comme le  $\text{H}_2\text{S}$ , le  $\text{NH}_3$ , le toluène, etc. Dans le but de valoriser ce biogaz par reformage à sec, nous avons commencé par déterminer sa composition. Nous avons donc effectué des campagnes de prélèvement sur le site d'Opale Environnement, le centre d'enfouissement partenaire au projet. En plus des casiers de stockage où se fait la méthanisation, le site comporte une unité de valorisation de biogaz. Cette unité consiste en plusieurs étapes successives de purification afin d'éliminer les impuretés dans le but d'utiliser la partie majoritaire et valorisable du biogaz. Durant nos analyses, nous avons déterminé la composition du biogaz avant et après chaque étape de purification. De cette manière, nous avons identifié l'étape d'élimination de chacun des composés étudiés, ainsi que la composition du biogaz à chaque étape.

Nous nous sommes intéressés aux composés majoritaires ( $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ ), soufrés, azotés, terpènes, aromatiques et aliphatiques. Le biogaz brut contient une forte concentration de  $\text{H}_2\text{S}$  (2200 ppm) et de  $\text{SO}_2$  (350 ppm) ainsi que d'autres composés soufrés. Il contient également des composés aromatiques (toluène, benzène, éthylbenzène), terpènes (limonène, pinène, etc) et aliphatiques (propane, décane, etc). Par contre, le biogaz traité obtenu après purification contient très peu d'impuretés. Les composés secondaires ont donc bien été éliminés. D'après nos analyses, il semblerait que l'étape de purification la plus importante est celle d'élimination des composés soufrés (première étape de purification). En aval de cette étape, la composition des biogaz analysés varie faiblement.

*En plus de ces composés identifiés et quantifiés, le biogaz contient des composés oxygénés (acides, alcools, ester, éther), des halogènes (composés contenant du brome, chlore, fluore) et des siloxanes. La présence de ces composés au sein du biogaz peut devenir un obstacle à sa valorisation. Pour cela il est important de suivre l'évolution de leurs concentrations respectives au cours de la centrale de purification. Ces résultats nous permettrons de mieux comprendre le comportement catalytique durant les tests en présence de biogaz réel.*

En ayant ces données en tête, nous avons procédé dans le projet en étudiant les catalyseurs à base de cobalt, nickel, magnésium et aluminium synthétisés par coprécipitation à partir de précurseurs hydrotalcites. L'objectif de cette partie est d'optimiser les conditions opératoires et d'aboutir à un système catalytique :

- Actif et stable en reformage à sec avec et sans les impuretés retrouvées dans biogaz
- Résistant à la désactivation par frittage ou dépôt de carbone
- Sélectif à l'hydrogène et au monoxyde de carbone

Nous avons suivi l'activité et la stabilité des catalyseurs pendant 12 h en reformage à sec à trois températures différentes (700, 750 et 800 °C). Cette première étude est effectuée sans la présence d'impuretés dans le mélange réactionnel. Elle nous a permis de déterminer l'effet de la température sur l'efficacité des catalyseurs en fonction de leurs phases actives.

En accord avec la nature endothermique de la réaction, l'augmentation de la température a amélioré la stabilité et l'activité du catalyseur. Les catalyseurs de la série  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_{(6-x-y)}\text{Al}_2$  ayant une faible teneur en magnésium se sont complètement désactivés après 5 h de test aux températures inférieures à 750 °C. Les catalyseurs à forte teneur en Mg sont restés stables à toutes les températures. Les analyses ATD-ATG et MEB-EDX ont permis de remarquer la formation de carbone filamenteux sur le catalyseur. Ce type de carbone provoque l'éloignement des sites actifs et empêche par la suite l'interaction entre les réactifs et les espèces intermédiaires. Le carbone formé par la réaction de craquage du méthane ne sera pas oxydé par l'oxygène adsorbé en surface produit par la dissociation du  $\text{CO}_2$ . De plus, le frittage peut également causer la désactivation du catalyseur. La taille des cristallites déterminée par DRX montre une tendance envers une plus grande taille des cristallites des espèces réduites ( $\text{Ni}^0$  et  $\text{Co}^0$ ) pour les catalyseurs à faible teneur en magnésium. Grâce à ces données, nous avons relié la désactivation des catalyseurs au dépôt de carbone filamenteux, causant le blocage du réacteur. Ce phénomène est vraisemblablement relié à la teneur du catalyseur en magnésium. En effet, ce métal augmente la basicité du matériau et contribue à diminuer la formation de carbone. Ceci engendre une meilleure dispersion des métaux et donc une taille des cristallites plus petite. Il améliore également la résistance des matériaux au frittage en maintenant une taille de cristallites relativement faible après traitement thermique à haute température.

De plus, la basicité du magnésium favorise l'activation du  $\text{CO}_2$ . Ceci augmente l'oxygène adsorbé en surface et permet l'oxydation du carbone déposé. Cette étude a également permis de sélectionner la température de 750 °C pour la suite des travaux.

*Les tests effectués durant notre étude nous donnent une idée sur la stabilité des catalyseurs à relativement court terme. Nous ne sommes pas en mesure de prédire le comportement des catalyseurs à plus long terme. Dans la perspective d'évaluer la stabilité des catalyseurs, il sera intéressant d'effectuer des tests de stabilité de plus longue durée. Ces tests nous permettront de connaître la durée de vie des catalyseurs à haute teneur en magnésium et de mieux comprendre leur mécanisme éventuel de désactivation.*

Après avoir observé le comportement des catalyseurs en milieu « pur » ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{Ar}$ ), nous avons examiné l'effet de la présence de composés secondaires retrouvés dans le biogaz. L'eau et l'oxygène sont quantifiés dans le biogaz à des concentrations entre 0 et 5%. L'ajout de ces molécules au mélange réactionnel a provoqué une diminution de la quantité de carbone formé à la surface des catalyseurs (ATG). Ces molécules ont un pouvoir oxydant supérieur à celui du  $\text{CO}_2$ . Leur présence a conduit à l'oxydation plus rapide du carbone adsorbé sur la surface catalytique. Elles ont donc amélioré la résistance du catalyseur à la désactivation par excès de carbone.

Nous avons également investigué l'effet des composés aromatiques et des terpènes retrouvés dans le biogaz en ajoutant une différente concentration de toluène (molécule modèle des aromatiques) et de limonène (molécule modèle des terpènes) au mélange réactionnel. Les catalyseurs à faible teneur en Mg se sont désactivés au bout de 5 h en présence et en absence de ces hydrocarbures. Leurs désactivations ne peuvent donc pas être reliées exclusivement à l'effet de ces impuretés. Dans le cas des catalyseurs riches en Mg, la présence de ces hydrocarbures n'a pas provoqué une désactivation directe mais a engendré une surproduction de carbone filamenteux en surface.

Vu l'effet contraire de la molécule de toluène et la molécule d'eau, nous nous sommes intéressés à l'effet cumulé de ces deux molécules. En comparant les données obtenues (impuretés individuelles / mélange d'impuretés), les résultats ont montré la prédominance de l'effet de l'eau par rapport à celui du toluène. Non seulement la présence d'eau neutralise l'effet du toluène, elle provoque également une amélioration de la stabilité des catalyseurs, notamment ceux ayant une concentration faible en magnésium.

Enfin, après avoir compris l'effet de chaque impureté étudiée et vérifié qu'elle ne provoque pas la désactivation du catalyseur, nous avons effectué des tests de stabilité en présence de biogaz réel traité (purifié). Ces tests ont montré que non seulement les catalyseurs sont actifs en présence de biogaz, ils sont également plus résistants à la formation du dépôt de carbone (ATG). Par contre, en présence de biogaz non traité, provenant de l'étape avant COV, les catalyseurs se sont désactivés au bout de 3 h sous flux. Ce comportement a été relié à la présence probable de siloxanes ou de composés halogénés

dans le biogaz à ce stade du procédé. Ces molécules sont mentionnées dans la littérature comme pouvant provoquer la désactivation des catalyseurs par empoisonnement.

*Pour valider cette hypothèse, nous pourrions étudier en MEB-EDX dans un premier temps ou en XPS la composition de la surface du catalyseur. De plus, l'analyse de la composition du biogaz en siloxanes et en composés halogénés peut également nous donner des indications sur la cause de la désactivation. Enfin, il serait intéressant d'examiner l'effet des familles de composés non étudiés et retrouvés dans le biogaz comme les composés azotés ( $\text{NH}_3$ ), les alcanes ( $\text{C}_2\text{-C}_6$  : propane,  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$  : décane), les composés halogénés (dichlorométhane), les composés oxygénés (éthanol) et les siloxanes (tétraméthylsilane).*

Le  $\text{H}_2\text{S}$ , également présent dans le biogaz est un composé déjà étudié dans la littérature. Il est connu pour être corrosif et pour provoquer la désactivation totale des catalyseurs par empoisonnement. Pour ce composé, nous avons pris une autre approche : l'élimination en amont de son contact avec le catalyseur. Pour cela, nous avons travaillé sur la mise en place d'un biofiltre fongique permettant la désulfuration du biogaz. En premier, les champignons capables de métaboliser le  $\text{H}_2\text{S}$  et de l'utiliser comme source de soufre sont sélectionnés à partir de la mycothèque de l'UCEIV (champignons déjà identifiés) et à partir du digestat du centre d'enfouissement (identifié par biologie moléculaire). Les champignons sélectionnés pour la suite de l'étude sont *Absidia glauca* et *Trichoderma harzianum*. Nous avons ensuite sélectionné des substrats d'origine naturelle favorisant le développement fongique. Ces substrats sont la perlite (poreuse et absorbante), le carton (poreux et absorbant), l'écorce de bois (résistante au colmatage) et les pellets de bois (stimulateur de développement fongique). Afin de bénéficier des avantages de chacun des éléments choisis, un support formé de plusieurs substrats est établi. Dans le but de faire cette étude en milieu gazeux, nous avons mis en place un montage expérimental formé d'une colonne en verre contenant le garnissage (mycélium et support), d'un mélangeur permettant de constituer un mélange de gaz expérimental ( $\text{Air} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ ) et d'un système d'analyse de gaz pour suivre la composition des effluents en sortie. Plusieurs paramètres sont suivis comme le pH, humidité, aspect macroscopique et microscopique, concentration en  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$ . Les résultats obtenus après 60 jours de test ont montré que les champignons sélectionnés se sont développés sur le support déterminé, et que le  $\text{H}_2\text{S}$  gazeux n'est pas détecté en sortie. Le  $\text{H}_2\text{S}$  a vraisemblablement été piégé à l'intérieur du biofiltre. Dans le but de suivre le chemin du soufre et de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, le garnissage après test est analysé. Le soufre détecté en analyse élémentaire confirme que le  $\text{H}_2\text{S}$  est capté à l'intérieur du biofiltre. Les données obtenues entre 50 et 60 jours sous flux de  $\text{H}_2\text{S}$  montrent que les champignons sont dans la phase de déclin. Nous avons justifié ce phénomène par l'épuisement d'un macronutriment



essentiel au développement fongique. Il est également possible qu'un élément toxique aux champignons soit en train d'être produit durant la biofiltre, provoquant l'arrêt de leur croissance.

*Notre étude sur la biofiltration se trouve actuellement à un stade prometteur mais prématuré. Pour cela, une réflexion plus approfondie ainsi qu'un complément d'analyses biologiques et chimiques devra être réalisé afin d'établir le bilan du soufre. L'identification de la forme du soufre (acide aminé,  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2S$ ) ou l'élément limitant ( $H_2O$ ,  $NH_4NO_3$ , autre) nous permettront de mieux comprendre le mécanisme du captage du soufre dans notre biofiltre. Nous pourrions alors modifier certains paramètres pour améliorer la performance du biofiltre (humidité, ajout de nutriments, charge initiale de microorganismes, etc.). Nous pourrions par la suite étudier la biofiltration du  $H_2S$  en présence d'un mélange réactionnel composé de  $CH_4$ ,  $CO_2$ , air et  $H_2S$  pour mimer l'effet du biogaz réel. Enfin, un essai en présence de biogaz réel est envisageable.*



## Résumé

---

Dans le contexte environnemental et énergétique actuel, beaucoup de recherches sur la production d'énergies renouvelables sont développées. Ce projet s'inscrit dans le cadre de la valorisation des déchets recyclables en collaboration avec un centre d'enfouissement (Opale Environnement).

Dans un premier temps, le biogaz produit par méthanisation est prélevé et analysé. Les composés majoritaires ( $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ ) et les composés minoritaires (soufrés, azotés, aromatiques, terpènes et hydrocarbures) sont identifiés et quantifiés.

Ensuite, la valorisation du biogaz à travers la réaction de reformage à sec du méthane en présence de catalyseurs Co-Ni-Mg-Al est étudiée. L'efficacité de cette série de catalyseurs est suivie en absence ou en présence d'impuretés ajoutées à un mélange synthétique et stœchiométrique de  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ .

Enfin, un biofiltre fongique est développé dans le but d'éliminer le  $\text{H}_2\text{S}$  présent dans le biogaz. La capacité de champignons filamenteux à métaboliser le  $\text{H}_2\text{S}$  gazeux est étudiée via un système de purification biologique.

**Mots clés** : Biogaz, reformage à sec du méthane, syngaz, purification, biofiltre fongique,  $\text{H}_2\text{S}$

## Abstract

---

Because of the current environmental and energy problems, a lot of research on the production of renewable and sustainable sources of energy is being developed. This project is a part of the waste to energy concept in collaboration with a landfill center (Opale Environnement).

First, the biogas produced by anaerobic digestion is sampled and analyzed. Major ( $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$ ) and minor compounds (sulfur, nitrogen, aromatics, terpenes and hydrocarbons) are identified and quantified.

Second, the upgrading of biogas through the dry reforming of methane reaction in the presence of Co-Ni-Mg-Al catalysts is studied. The effectiveness of this series of catalysts is monitored in the absence and presence of impurities identified in biogas, added to a synthetic and stoichiometric mixture of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$ .

Finally, a fungal biofilter is developed in order to eliminate the  $\text{H}_2\text{S}$  present in the biogas. The ability of filamentous fungi to metabolize gaseous  $\text{H}_2\text{S}$  is studied via a biological purification system.

**Keywords** : Biogas, dry reforming of methane, syngas, purification, fungal biofilter,  $\text{H}_2\text{S}$

