



**HAL**  
open science

# Épuration du biogaz à la ferme pour la production de biométhane : développement d'un procédé innovant par lavage à l'eau sous pression

Eliot Wantz

► **To cite this version:**

Eliot Wantz. Épuration du biogaz à la ferme pour la production de biométhane : développement d'un procédé innovant par lavage à l'eau sous pression. Génie des procédés. INSA de Toulouse, 2023. Français. NNT : 2023ISAT0015 . tel-04268403

**HAL Id: tel-04268403**

**<https://theses.hal.science/tel-04268403v1>**

Submitted on 2 Nov 2023

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

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



# THÈSE

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**  
Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de  
Toulouse

---

Présentée et soutenue par  
**Eliot WANTZ**

Le 25 mai 2023

**Épuration du biogaz à la ferme pour la production de  
biométhane : développement d'un procédé innovant par lavage à  
l'eau sous pression**

---

Ecole doctorale : **MEGEP - Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés**

Spécialité : **Génie des Procédés et de l'Environnement**

Unité de recherche :

**TBI - Toulouse Biotechnology Institute, Bio & Chemical Engineering**

Thèse dirigée par

**Gilles HEBRARD et Nicolas DIETRICH**

Jury

Mme Annabelle COUVERT, Rapporteure  
M. Pierre BUFFIERE, Rapporteur  
M. Rainier HREIZ, Examineur  
M. Jérémie PRIAROLLO, Examineur  
M. Gilles HEBRARD, Directeur de thèse  
M. Nicolas DIETRICH, Co-directeur de thèse  
Mme Caroline GENTRIC, Présidente







## Remerciements

Les résultats de ce travail sont issus d'une collaboration entre différents acteurs que je souhaite mettre en avant. Je tiens tout d'abord à remercier l'ADEME, qui a permis le financement de cette thèse, et en particulier Olivier Théobald et Christophe Hévin.

Je suis très reconnaissant à Annabelle Couvert et Pierre Buffière d'avoir accepté de rapporter ce travail. Vos expertises, tant sur la méthanisation que le génie des procédés ainsi que votre bienveillance, ont permis de construire une discussion enrichissante et d'apporter davantage de perspectives à ce travail. Je souhaite également remercier Caroline Gentric, présidente du jury, ainsi que Rainier Hreiz, Jérémie Priarollo et Tristan Rigou, pour avoir accepté d'examiner cette thèse. Vos regards critiques dans des domaines d'expertises variés ont apporté encore plus de profondeur à ce travail.

Gilles Hébrard, Nicolas Dietrich, vous formez un binôme d'encadrement dont on ne pourrait que rêver. N'étant pas très démonstratif, je profite de ces quelques lignes pour vous exprimer ma plus profonde gratitude. Pendant ces trois années et plus passées à vos côtés, j'ai certes appris beaucoup scientifiquement mais surtout humainement. Votre bienveillance, modestie, et plaisir de transmettre vous rendent unique. Merci pour ça. Gilles, je garde d'innombrables souvenirs, le plus douloureux mais surtout heureux sera sûrement ce mythique Run & Bike.

Je remercie également Julien Of, Olivier Malinge, et toutes les équipes d'ADG intervenues sur le projet. Merci pour votre implication, votre disponibilité sur site et votre efficacité. Merci à Epurtek, et surtout à David Benizri, pour ton investissement sur ce projet depuis toutes ces années. Merci également à GRDF, et notamment à Tristan Rigou pour ton regard toujours constructif, ainsi qu'au LCA et à Romain pour l'élaboration de tous ces mélanges. Je remercie également Richard Morisan, pour son accompagnement sur site, ainsi que l'EI Purpan et le personnel de la ferme de Lamothe pour leur accueil. Rainier, tes précieux conseils ont largement contribué à la réussite de ce projet, merci encore.

Je poursuis en remerciant le laboratoire TBI qui a accueilli cette thèse, et particulièrement les équipes 7 et 10, pour ces moments d'échanges scientifiques mais aussi conviviaux malgré la période de covid. Les orages pyrénéens n'auront plus aucun secret pour les plus

téméraires. Merci surtout à Carlos, Ligia et Aras pour leur aide respective en ACV et sur Prosim, et également Alain pour avoir donné de sa personne pour la mécanique des fluides. Je remercie également Nathalie, dont la ténacité nous a permis de travailler dans des conditions de sécurité irréprochables, Ali, pour son aide précieuse sur l'élaboration de nos petits pilotes, Aurélie, pour sa patience avec nos difficultés administratives, et Jean-Luc, pour ses discussions du bout du monde.

Omar et Romain, mes premiers cobayes d'encadrement, vous avez été des stagiaires formidables. Plus globalement, je remercie tous les étudiants qui ont participé à ce projet et qui ont été d'une aide essentielle. Mathis, comme tu as continué avec nous je pense qu'on n'a pas été trop mal. Je me souviendrais de tous ces moments passés ensemble, autant les galères que nos festins méridiens. Je m'arrête là puisque le mieux est l'ennemi du bien. Une mention très spéciale également pour l'équipe historique du bureau 208, Alexandre, Carlos, Maxence, Gaëlle et Maïke. Vous avez ensoleillé ces longues journées au bureau de la convivialité. Gaëlle, ne dit-on pas que le génie des procédés est la science du partage? Je ne suis pas sûr, mais merci d'être là depuis toutes ces années pour en découvrir tous ses mystères. L'histoire dit qu'un jour, je croiserai à nouveau ta route ...

Merci à ma belle-famille, qui m'a accueilli à bras ouverts, et surtout à Léa qui a accepté de partager sa sœur. La team des c. du fond, c'est sûrement à cause de vous que j'en suis arrivé là aujourd'hui. Merci pour tous ces moments de folies passés ensemble. J'ai également une pensée pour d'anciens professeurs, Aline, Jérôme, Julien, Thierry et Annabelle, qui m'ont amené là. Je n'oublie pas ma bande de dalons réunionnais, ainsi que mes camarades de prépa qui auront toujours une place chère dans mon cœur.

Enfin, j'aimerais remercier ma petite famille. Merci à mes parents, de m'avoir toujours poussé et soutenu quand il le fallait, même si j'aime bien me laisser vivre, et de m'avoir donné tout ce dont j'avais besoin. J'ai conscience que ça n'a pas dû être évident, j'espère que vous trouverez dans cet achèvement toute ma reconnaissance pour ce que vous m'avez donné. Merci également à mes deux frères, sources de rivalité mais surtout d'inspiration perpétuelle.

Ces derniers mots seront pour celle qui me soutient au quotidien. Charlotte, merci d'avoir été à mes côtés toutes ces années et d'avoir rendu cette période de ma vie si heureuse. Ton enthousiasme et ta joie de vivre m'ont été indispensables pour y parvenir. Merci







## Résumé

L'épuration du biogaz est une voie de valorisation de la filière méthanisation indispensable à la transition énergétique, permettant la substitution du gaz naturel d'origine fossile par une énergie renouvelable pour diverses applications. Mais la faible rentabilité économique pour de petites échelles de production, typiques d'une installation agricole de taille moyenne, et pourtant plus acceptables sur le plan sociétal et environnemental, représente aujourd'hui un frein à son développement. Ce travail a pour objectif le développement d'un procédé d'épuration, le lavage à l'eau sous pression en colonne d'absorption, permettant de répondre aux exigences de la filière et d'atteindre une rentabilité économique. Des approches de modélisation inédites ont été développées pour identifier des pistes d'améliorations. Ces modélisations prennent notamment en considération l'absorption concomitante du dioxyde de carbone et du méthane et la réduction du débit volumique de gaz qui se produit dans la colonne d'absorption, ainsi que les étapes de régénération de l'eau pour un fonctionnement en circuit fermé. La précision des prédictions obtenues par les simulations a été évaluée par une étude de sensibilité puis les résultats ont été validés par comparaison avec des résultats expérimentaux. Les simulations ont mis en évidence l'importante amélioration de la pureté en méthane lorsque l'eau est régénérée sous un vide primaire plutôt qu'à pression atmosphérique grâce à une désorption accrue du gaz contenu dans l'eau. L'eau présente alors une concentration en gaz dissous plus faible qui se traduit par une absorption plus importante dans la colonne d'absorption, et donc une teneur en méthane plus importante dans le biométhane produit. Des estimations de consommation énergétique ont permis de définir une plage de vide optimale, entre 0,2 et 0,5 bar absolu, permettant d'atteindre les meilleures performances d'absorption pour une consommation énergétique réduite. Par ailleurs, l'intégration d'une désorption de l'eau sous pression intermédiaire, entre la colonne d'absorption et la régénération finale de l'eau sous vide, permet de recirculer une fraction importante du méthane dissous dans la colonne d'absorption et ainsi d'augmenter son taux de récupération, et donc les performances économiques et environnementales de l'installation. Une pression optimale peut être définie, correspondant à un maximum de récupération de méthane ne perturbant pas le fonctionnement de la colonne d'absorption. Cette pression, qui dépend également des autres paramètres opératoires, se situe généralement entre 3 et 4 bars. Cette désorption à pression intermédiaire conduit à la formation d'un mélange gaz-liquide duquel le gaz doit être récupéré. Un GLCC, « Gas Liquid Cylindrical Cyclone », séparateur cyclonique de mélange gaz-liquide, peut avantageusement être mis en œuvre en remplacement des ballons de séparation classiques afin de réduire les coûts du système. Ces innovations ont été intégrées à la fabrication d'un prototype d'épuration à pleine échelle élaboré pendant la

durée du projet avec des partenaires industriels. Le prototype, dimensionné pour l'épuration d'un débit de biogaz de 20 à 40  $Nm^3/h$ , a été mis en place sur le site de méthanisation de la ferme de Lamothe à Seysses, en France, pour une campagne d'expérimentation qui a permis de confirmer les résultats des simulations et valider le fonctionnement du procédé en conditions de fonctionnement réelles. Les innovations ont permis d'obtenir un biométhane respectant les spécifications pour l'injection dans le réseau (et donc aussi la qualité carburant véhicule) avec un taux de méthane supérieur à 97 % pour une consommation énergétique équivalente aux valeurs données dans la littérature. L'optimisation des paramètres opératoires, couplée à l'amélioration du transfert de matière dans la colonne d'absorption grâce à un garnissage évolutif, permet d'atteindre une pureté du biométhane de 97 % et un taux de récupération du méthane de 98 % pour une consommation d'électricité moyenne de 0,25  $kWh/Nm^3$  de biogaz brut. Une étude économique, complétée par une analyse de cycle de vie, a montré la pertinence du procédé développé pour l'épuration du biogaz sur ces petites échelles de production.

## Abstract

Biogas upgrading is a valorization pathway that is essential to the energy transition, allowing the substitution of natural gas of fossil origin by a renewable energy for various applications. But the low economic profitability for small production scales, typical of a medium-sized agricultural installation, restricts its development, whereas these units are the most compatible on the societal and environmental level. The objective of this work is to develop an upgrading process called Epurogaz that uses High Pressure Water Scrubbing, to meet the requirements of the sector and to reach an economic profitability. New modeling approaches have been developed to identify possible improvements. These models consider the concomitant absorption of carbon dioxide and methane and the reduction in gas volume flow that occurs in the absorption column, as well as the water regeneration steps for closed loop operation. The accuracy of the predictions obtained by the simulations was evaluated by a sensitivity analysis and the results were then validated by comparison with the experimental results from the thesis of Benizri (2016). The simulations highlighted the significant improvement in methane purity when the water is regenerated under a primary vacuum rather than at atmospheric pressure due to an increased desorption of the gas contained in the water. This results in a lower dissolved gas concentration in the water, which then translates into higher absorption in the absorption column, and thus a higher methane content in the biomethane produced. Estimates of energy consumption have made it possible to define an optimal vacuum range, between 0.2 and 0.5 bar absolute, allowing to reach the optimal absorption performances for a reduced energy consumption. Moreover, the integration of a desorption of water under intermediate pressure, between the absorption column and the final regeneration of the water under vacuum, allows to recirculate a significant fraction of the methane dissolved in the absorption column and thus to increase its recovery rate, and thus the economic and environmental performances of the installation. At this stage, an optimal pressure can be defined, corresponding to a maximum methane recovery that does not disturb the operation of the absorption column. This pressure, which also depends on the other operating parameters, is generally between 3 and 4 bars. This desorption at intermediate pressure leads to the formation of a gas-liquid mixture requiring the separation of the gas and the liquid. A GLCC, cyclonic gas-liquid mixture separator, can be advantageously implemented in replacement of the classical separation tanks in order to reduce the system costs. These innovations have been integrated into the fabrication of a full-scale upgrading prototype developed during the project with industrial partners. The prototype, designed for the upgrading of a biogas flow of 20 to 40  $Nm^3/h$ , was installed on the anaerobic digestion site of the farm of Lamothe at Seysses, France, for an experimentation campaign that confirmed the results of the simulations and validated the operation of the process

in real operating conditions. The innovations made it possible to obtain a biomethane that complies with the specifications for injection into the network (and therefore also the vehicle fuel quality) with a methane content of over 97 % for an energy consumption equivalent to the values given in the literature. The optimization of the operating parameters, associated with the improvement of the mass transfer in the absorption column thanks to an adaptative packing, allows to reach a biomethane purity of 97 % and a methane recovery rate of 98 % for an average electricity consumption of  $0.25 \text{ kWh/Nm}^3$  of raw biogas. An economic study completed by a life cycle analysis showed the relevance of the developed process for small scale biogas upgrading.

## Communications Scientifiques liées à ce travail

### Articles publiés

Wantz E., Benizri D., Dietrich N., Hébrard G. (2022) Rate-based modeling approach for High Pressure Water Scrubbing with unsteady gas flowrate and multicomponent absorption applied to biogas upgrading. *Applied Energy* 118754. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.118754>.

Wantz E., Lemonnier M., Benizri D., Dietrich N., Hébrard G. (2023) Innovative high-pressure water scrubber for biogas upgrading at farm-scale using vacuum for water regeneration. In press. *Applied Energy* 121781.

### Brevet

Hébrard G., Wantz E., Benizri D., Of J., Dietrich N. (2021) Dispositif et procédé pour la séparation de deux constituants gazeux tels que du méthane et du dioxyde de carbone contenus dans un biogaz. Référence EP21306606

### Communications internationales

Wantz E., Benizri D., Dietrich N., Hébrard G. Gas-Liquid Cylindrical Cyclone used as a flash separation device to improve methane recovery in HPWS for biogas upgrading. 15th *International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering* (GLS), présentation orale, Ottawa, Canada, août 2022.

Wantz E., Benizri D., Dietrich N., Hébrard G. Biogas upgrading at small scale : Performances assessment of High-Pressure Water Scrubbing with water regeneration under rough vacuum. 26th *International Congress of Chemical and Process Engineering* (CHISA), poster, Prague, République Tchèque, août 2022.

Robles-Rodriguez C.E., Wantz E., Hébrard G., Barna L. A process modeling based eco-design framework : application to the production of biomethane and carbone dioxide capture from biogas. 33rd European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE), présentation orale, Athènes, Grèce, juin 2023.

### **Communications nationales**

Wantz E., Benizri D., Dietrich N., Hébrard G. Épuration du biogaz à la ferme pour la valorisation simultanée de  $bioCH_4$  et de  $bioCO_2$ . 18ème *Congrès de la Société Française de Génie des Procédés* (SFGP), présentation orale, Toulouse, France, novembre 2022.

Wantz E., Benizri D., Dietrich N., Hébrard G. Développement et optimisation d'un épurateur de biogaz à la ferme pour la production simultanée de  $bioCH_4$  et  $bioCO_2$ . *Journées Recherche Innovation Biogaz et Méthanisation 2020* (JRI), présentation orale, Toulouse, France, mars 2020.

# Table des matières

Remerciements	iv
Résumé	vii
Abstract	x
Communications scientifiques liées à ce travail	xii
Sommaire	xx
Table des figures	xxvii
Liste des tableaux	xxx
Liste des symboles	xxxvii
Introduction générale	1
<b>I Revue Bibliographique</b>	<b>7</b>
I.1 La méthanisation et le biogaz . . . . .	8
I.1.1 La méthanisation . . . . .	8
I.1.1.1 Aspect biologique de la méthanisation . . . . .	8
I.1.1.2 Aspects techniques . . . . .	10
I.1.2 La valorisation du biogaz . . . . .	11
I.1.2.1 Origine des intrants et composition du biogaz . . . . .	11
I.1.2.2 Valorisation du méthane . . . . .	13
I.1.2.3 Valorisation du dioxyde de carbone . . . . .	16



I.1.3 L'épuration du biogaz . . . . .	17
I.1.4 La filière aujourd'hui . . . . .	23
I.2 Propriétés physicochimiques et modèles thermodynamiques . . . . .	28
I.2.1 Propriétés physicochimiques des composés . . . . .	28
I.2.2 Modèle phase gaz . . . . .	29
I.2.3 Modèle phase liquide . . . . .	30
I.2.4 Modèle d'équilibre de phases et mesures de coefficient de partage . . . . .	31
I.3 Le lavage à l'eau sous pression . . . . .	34
I.3.1 Colonne à garnissage . . . . .	34
I.3.1.1 Généralités et éléments technologiques . . . . .	34
I.3.1.2 Diffusion et transfert de matière entre phases . . . . .	35
I.3.1.3 Hydrodynamiques des colonnes à garnissages . . . . .	37
I.3.1.4 Particularités du lavage à l'eau sous pression pour l'épuration du biogaz . . . . .	44
I.3.2 Techniques de régénération . . . . .	45
I.3.2.1 Détente . . . . .	46
I.3.2.2 Stripping . . . . .	47
I.3.2.3 Séparation de mélange gaz-liquide . . . . .	47
I.3.3 Méthode de dimensionnement et de modélisation . . . . .	53
I.3.3.1 Colonne . . . . .	53
I.3.3.2 Détente et séparation par GLCC . . . . .	57
I.3.4 État de l'art sur l'épuration du biogaz . . . . .	60
I.3.4.1 Approches expérimentales . . . . .	60
I.3.4.2 Approches numériques . . . . .	63
I.4 Régulation et contrôle de procédés . . . . .	67
I.4.1 Régulation de débit . . . . .	67
I.4.2 Régulation de niveau d'eau . . . . .	67
I.4.3 Régulation du GLCC . . . . .	69
I.5 Épuration du bioCO <sub>2</sub> par absorption de méthane . . . . .	71
I.6 Analyse de cycle de vie de la valorisation du biogaz . . . . .	73
I.6.1 Généralités et objectifs . . . . .	74
I.6.2 Analyse de cycle de vie de la valorisation du biogaz . . . . .	75

I.6.3 Synthèse . . . . .	77
I.7 Conclusion du chapitre 1 et objectifs de la thèse . . . . .	78
<b>II Modélisation du lavage à l'eau sous pression pour l'épuration du biogaz</b>	<b>81</b>
II.1 Développement des modèles avec variation du débit de gaz et absorption multiconstituant . . . . .	82
II.1.1 Modèle de transfert de matière basé sur les unités de transfert . . . . .	82
II.1.1.1 Débit de liquide minimum . . . . .	82
II.1.1.2 Modélisation du transfert de matière dans la colonne à garnissage . . . . .	83
II.1.2 Modèle d'équilibre utilisant le logiciel de simulation de procédé ProSim	89
II.2 Validation des modèles . . . . .	93
II.2.1 Étude de sensibilité . . . . .	93
II.2.2 Comparaison avec des résultats expérimentaux . . . . .	96
II.3 Influence des paramètres opératoires sur les résultats de la simulation du modèle de transfert . . . . .	99
II.3.1 Forces motrices et transfert de matière le long du garnissage - Influence du débit et de la qualité du biogaz . . . . .	99
II.3.2 Influence de la pression et de la température . . . . .	102
II.3.3 Influence du débit de liquide et du garnissage . . . . .	104
II.3.4 Influence de la régénération de l'eau . . . . .	106
II.3.5 Ajout d'une désorption intermédiaire . . . . .	107
II.3.6 Analyse énergétique . . . . .	110
II.4 Conclusion du chapitre 2 . . . . .	112
<b>III Epurogaz : prototype industriel pour l'épuration du biogaz</b>	<b>115</b>
III.1 Prototype d'épuration par lavage à l'eau sous pression Epurogaz . . . . .	116
III.1.1 Description du prototype industriel Epurogaz et de sa mise en place sur site . . . . .	116
III.1.1.1 Le Domaine de la ferme de Lamothe . . . . .	117
III.1.1.2 Mise en place du prototype sur le site de méthanisation et circulation des flux de gaz et de liquide . . . . .	118
III.1.1.3 Description du matériel . . . . .	122

III.1.2	Procédure de fonctionnement, automatisation et régulation . . . . .	125
III.1.2.1	Pilotage du procédé . . . . .	125
III.1.2.2	Procédure de mise en route . . . . .	129
III.1.2.3	Automatisation et régulation . . . . .	131
III.1.2.4	Mise en sécurité du procédé . . . . .	133
III.2	Réglementation liée à la sécurité de l'installation . . . . .	134
III.2.1	Maîtrise du risque lié à la pression . . . . .	135
III.2.2	Maîtrise du risque ATEX . . . . .	135
III.3	Méthode d'analyse et de caractérisation . . . . .	139
III.3.1	Analyse en ligne . . . . .	139
III.3.2	Analyse de la phase liquide . . . . .	140
III.3.2.1	Présentation de l'appareil . . . . .	140
III.3.2.2	Protocoles expérimentaux . . . . .	140
III.3.2.3	Méthodes de calcul . . . . .	142
III.3.2.4	Incertitudes de mesure . . . . .	144
III.4	Conduite d'une expérience . . . . .	147
III.5	Description des modèles de régulation . . . . .	149
III.5.1	Régulation du débit d'eau . . . . .	149
III.5.2	Régulation du niveau d'eau de la colonne . . . . .	150
III.5.3	Régulation du niveau d'eau du GLCC . . . . .	151
III.5.4	Couplage entre les régulations . . . . .	151
III.6	Absorption du méthane par molécules biosourcées . . . . .	154
III.7	Conclusion du chapitre 3 . . . . .	156
<b>IV</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>159</b>
IV.1	Mise en service du prototype Epurogaz . . . . .	160
IV.1.1	Régulation du procédé . . . . .	160
IV.1.1.1	Temps d'appel et contrôle des incertitudes des outils de régulation . . . . .	160
IV.1.1.2	Résultats de la simulation sur Simulink . . . . .	161
IV.1.1.3	Résultats expérimentaux de la régulation . . . . .	163
IV.1.1.4	Calcul des paramètres en régime permanent . . . . .	165

IV.1.2	Caractérisation qualitative de la désorption et de la séparation du GLCC . . . . .	166
IV.2	Résultats de la campagne de mesure à la ferme de Lamothe . . . . .	170
IV.2.1	Présentation de la base de données . . . . .	170
IV.2.2	Bilans de matière . . . . .	173
IV.2.3	Répétabilité . . . . .	175
IV.2.4	Tendances globales . . . . .	176
IV.3	Interprétation des résultats expérimentaux . . . . .	178
IV.3.1	Influence des paramètres opératoires usuels sur les performances de l'épuration . . . . .	178
IV.3.1.1	Influence de la température de l'eau . . . . .	178
IV.3.1.2	Influence de la pression d'absorption . . . . .	179
IV.3.1.3	Influence du débit liquide . . . . .	180
IV.3.2	Influence de la régénération sous vide . . . . .	182
IV.3.3	Influence de la hauteur de garnissage . . . . .	184
IV.3.4	Influence de la désorption intermédiaire par le GLCC . . . . .	187
IV.3.4.1	Tendances globales . . . . .	187
IV.3.4.2	Influence sur les paramètres . . . . .	190
IV.3.4.3	Efficacité de la désorption du GLCC . . . . .	191
IV.3.5	Consommation électrique . . . . .	192
IV.3.6	Pistes d'améliorations techniques - Retour d'expérience . . . . .	194
IV.4	Optimisation énergétique du procédé d'épuration Epurogaz . . . . .	197
IV.4.1	Critères de performances et variabilité des entrées . . . . .	197
IV.4.2	Résultats d'optimisation . . . . .	198
IV.5	Étude de l'épuration de la sortie bioCO <sub>2</sub> . . . . .	199
IV.5.1	Mesure des coefficients de partage dans l'eau . . . . .	200
IV.5.2	Recherche d'un candidat à l'absorption du méthane . . . . .	201
IV.6	Conclusion du chapitre 4 . . . . .	205
<b>V</b>	<b>Étude environnementale et économique de l'épuration du biogaz à petite échelle</b>	<b>209</b>
V.1	Évaluation de la rentabilité économique d'une installation de méthanisation agricole à petite échelle . . . . .	210

V.1.1	Présentation du cas considéré . . . . .	210
V.1.2	Présentation des résultats . . . . .	213
V.1.2.1	Modèle économique . . . . .	213
V.1.2.2	Résultats de l'analyse économique des scénarios de base . . . . .	214
V.1.2.3	Résultats de l'analyse économique pour des scénarios alternatifs . . . . .	215
V.2	Étude environnementale d'une filière d'épuration du biogaz par analyse de cycle de vie . . . . .	217
V.2.1	Objectifs et champ de l'étude . . . . .	217
V.2.2	Frontières du système et scénarios étudiés . . . . .	218
V.2.3	Inventaire . . . . .	219
V.2.4	Évaluation de l'impact . . . . .	221
V.2.5	Commentaires et perspectives . . . . .	227
V.3	Conclusion du chapitre 5 . . . . .	228
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>231</b>
	<b>A Nombres adimensionnels</b>	<b>237</b>
	<b>B Évaluation des risques</b>	<b>239</b>
	<b>C Calculs d'incertitudes</b>	<b>247</b>
	<b>D Constantes de Henry</b>	<b>249</b>
	<b>E Inventaire ACV</b>	<b>251</b>

# Table des figures

1 Évolution de la consommation d'énergie primaire dans le monde entre 1800 et 2021 (a) et indice de développement humain selon l'énergie consommée (en GJ) par habitant (b), d'après Smil (2017b) et UNDP (2022). . . . .	2
I.1 Modèle simplifié de la digestion anaérobie par Zeikus (1980). . . . .	9
I.2 Filière de méthanisation agricole avec épuration du biogaz et valorisation du dioxyde de carbone. . . . .	14
I.3 Procédé membranaire pour l'épuration du biogaz, d'après Yang <i>et al.</i> (2014). . . . .	19
I.4 Procédé d'absorption par lavage physique pour l'épuration du biogaz, d'après Miltner <i>et al.</i> (2017). . . . .	20
I.5 Avantages et inconvénients des différentes techniques d'épuration commerciales (Angelidaki <i>et al.</i> (2018); Sahota <i>et al.</i> (2018); Kapoor <i>et al.</i> (2019a); Miltner <i>et al.</i> (2017); Sun <i>et al.</i> (2015); Yang <i>et al.</i> (2014); Sarker <i>et al.</i> (2018); Struk <i>et al.</i> (2020)). . . . .	22
I.6 Évolution du nombre d'unités de méthanisation en France et répartition selon le mode de valorisation (cogénération, injection ou chaleur seule), d'après Observ'ER (2022). . . . .	24
I.7 Répartition des unités de méthanisation en France selon la typologie de l'installation (à la ferme, centralisé, industriel, STEP, couverture de fosse, ou ISDND). . . . .	25
I.8 Distribution des unités de méthanisation en injection France selon le débit d'injection de biométhane sur le réseau de GRDF (Source : Open data GRDF). . . . .	25

I.9	Évolution des constantes de Henry du dioxyde de carbone et du méthane avec la température d'après le modèle de Holder <i>et al.</i> (1980). . . . .	33
I.10	Photographie de différents types de garnissages en vrac : Raschig Super Ring en plastique (a), Raschig Super Ring en acier (b), et anneaux Pall en acier (c). . . . .	34
I.11	Modèle du double-film de Lewis & Whitman (1924) dans le cas de l'absorption.	35
I.12	Évolution de la rétention liquide (a), de la perte de charge linéique (b), et de la HEPT (c) avec l'augmentation de la vitesse superficielle du gaz $U_G$ (en $m/s$ ) (Seader <i>et al.</i> (2011)). . . . .	38
I.13	Exemple de mélangeur statique, Primix (Pays-Bas). . . . .	46
I.14	Schéma de principe d'un ballon de séparation vertical. . . . .	49
I.15	Schéma de principe d'un GLCC en vue de face (a) et en vue de dessus (b).	50
I.16	Carte de GCU en fonction des débits d'entrée, Hreiz (2011) . . . . .	52
I.17	Schéma de fonctionnement du procédé d'épuration et notations utilisées, avec $G_i$ les débits molaires et $x_i, y_i$ les fractions molaires en phase liquide et gaz. . . . .	54
I.18	Détermination graphique du NET à partir de la courbe opératoire et de la courbe d'équilibre, d'après Seader <i>et al.</i> (2011). . . . .	57
I.19	Évolution du $K_v$ de différents types de vannes selon l'ouverture imposée. . . . .	68
I.20	Schéma fonctionnel simplifié de la régulation d'un procédé avec correcteur PID. . . . .	69
I.21	Régulation du niveau du GLCC par vanne liquide et de sa pression par vanne gaz, d'après Wang <i>et al.</i> (2010). . . . .	70
I.22	Formule topologique du squalane, d'après Wang <i>et al.</i> (2010). . . . .	72
I.23	Oligomérisation du phytostérol amphiphile par du carbonate de glycérol, d'après Holmiere <i>et al.</i> (2017). . . . .	73
II.1	Discrétisation en N-étages de la hauteur du garnissage de la colonne. . . . .	84
II.2	Algorithme de résolution appliqué pour le modèle de transfert. . . . .	88
II.3	Modèle multi-étages d'équilibres, Seader <i>et al.</i> (2011) . . . . .	91
II.4	Synoptique du lavage à l'eau sous pression modélisé sur Prosim. . . . .	92

II.5 Variations des résultats de la simulation du modèle de transfert ( $y_{1,CH_4}$ , $Q_1$ , $E_{CO_2}$ et $R_{CH_4}$ ) avec la variation des paramètres opératoires (a) avec le modèle d'équilibre et (b) avec le modèle de transfert. . . . .	95
II.6 Comparaison des résultats de la simulation avec modèle de transfert de matière et modèle d'équilibre avec les données expérimentales de Benizri (2016) pour (a) $Q_1$ , (b) $Q_{1,CH_4}$ et (c) $y_{1,CH_4}$ . . . . .	97
II.7 Modélisation des fractions molaires liquide et des fractions molaires liquide en équilibre avec la phase gaz du $CO_2$ et du $CH_4$ - Évolution le long du garnissage représenté par le nombre d'étages $S^i$ pour trois conditions de débit de biogaz : (a) à $15 Nm^3/h$ , (b) à $30 Nm^3/h$ et (c) à $40 Nm^3/h$ . . .	100
II.8 Évolution de $y_{1,CH_4}$ et $R_{CH_4}$ avec la variation de (a) $Q_4$ (15, 30 et $40 Nm^3/h$ ) et (b) $y_{4,CO_2}$ (0,4, 0,45 et 0,5 ). . . . .	101
II.9 Évolution de $y_{1,CH_4}$ et $R_{CH_4}$ avec la variation de (a) la pression d'absorption (6, 8 et 10 bars) et (b) la température de l'eau (283, 293 et 303 K) pour $Q_0 = 10 m^3/h$ , $y_{CH_4}^0 = 0,55$ et $y_{CO_2}^0 = 0,45$ . . . . .	102
II.10 Évolution de $y_{1,CH_4}$ le long du garnissage avec la variation de (a) la pression d'absorption (6, 8 et 10 bars), (b) la température de l'eau globale (283, 293 et 303 K) et (c) la température de désorption (283, 293 et 303 K). . . . .	104
II.11 Évolution de $y_{1,CH_4}$ le long du garnissage avec (a) la variation de la pression d'absorption (6, 8 et 10 bars) et (b) le changement du garnissage (Raschig-SuperRing et Pall Ring). . . . .	105
II.12 Évolution de $y_{1,CH_4}$ le long du garnissage avec la variation de la pression de régénération de l'eau de 1, 0,5 à 0,1 bar. . . . .	107
II.13 Évolution de $y_{1,CH_4}$ et $R_{CH_4}$ avec la variation de la pression dans la détente à pression intermédiaire pour différents débits de biogaz (a) $40 Nm^3/h$ , (b) $30 Nm^3/h$ et (c) $20 Nm^3/h$ . . . . .	109
II.14 Évolution de $\xi$ , $R_{CH_4}$ et $y_{1,CH_4}$ pour des variations de débit liquide (6, 8, 10, $12 m^3/h$ ), pression d'absorption (8, 12, 16, et 20 bars) et pression de désorption (1, 0,5, 0,2 et 0,1 bar) - Recherche d'un optimum opératoire (Point A, B et C). . . . .	111
III.1 Photographie de l'Epurogaz sur le site de la ferme de Lamothe. . . . .	116
III.2 Photographie aérienne du Domaine de Lamothe à Seysses. . . . .	118



III.3	Synoptique simplifié de l'Epurogaz. . . . .	121
III.4	Photographie du GLCC (a) et du système de régénération au premier plan (tank à lait et cuve sous vide) et de la colonne d'absorption (b). . . . .	122
III.5	Armoires de sécurité (a) et armoire principale (b) de l'Epurogaz dans la zone de commande. . . . .	126
III.6	Ensemble des Grafcet utilisés dans l'automatisation de l'Epurogaz . . . . .	128
III.7	Exemples de parties de ladder utilisées dans l'automatisation du prototype. . . . .	129
III.8	Classement des zones ATEX extrait du DRPE. . . . .	138
III.9	Photographie du dispositif Saturométrie sur site. . . . .	141
III.10	Interface du Saturométrie pendant une mesure de constante de Henry. . . . .	142
III.11	Contributions normalisées des incertitudes initiales à l'incertitude du cal- cul des coefficients de partage. . . . .	145
III.12	Contributions normalisées des incertitudes initiales à l'incertitude du cal- cul des fractions molaires en sortie de colonne $x_{1,i}$ . . . . .	146
III.13	Schéma fonctionnel (a) global de la régulation du débit d'eau modélisée sur Simulink et (b) du module PID détaillé. . . . .	150
III.14	Schéma fonctionnel (a) global de la régulation du niveau d'eau de la co- lonne modélisée sur Simulink, (b) du module PID détaillé, (c) du module f1 détaillé et (d) du module f2 détaillé. . . . .	152
III.15	Schéma fonctionnel (a) global de la régulation du niveau d'eau du GLCC modélisée sur Simulink, (b) du module PID détaillé, (c) du module f1 dé- taillé et (d) du module f2 détaillé. . . . .	153
III.16	Schéma fonctionnel de l'ensemble de la régulation du procédé modélisée sur Simulink. . . . .	154
III.17	Photographies des solutions de particules de « pickering » (a) et des solu- tions micellaires (b) de phytostérols. . . . .	156
IV.1	Résultat de la simulation de la régulation PI du débit d'eau sur Simulink ( $K_p = 8$ , $T_i = 200$ , Consigne de débit de 5 000 L/h). . . . .	162
IV.2	Résultat de la simulation de la régulation PID du niveau d'eau dans la colonne sur Simulink ( $K_p = 4$ , $T_i = 400$ , $T_d = 4$ , $Q_{cons} = 5\,000$ L/h, Hcons = 60 cm). . . . .	163

IV.3 Résultat de la simulation de la régulation PID du niveau d'eau dans le GLCC sur Simulink ( $K_p = 50$ , $T_i = 250$ , $T_d = 10$ ). . . . .	164
IV.4 Résultat de la simulation de l'ensemble de la régulation PID du procédé sur Simulink ( $P_1 = 5$ bars, $P_3 = 2$ bars, $P_5 = 0,5$ bar) avec un jeu de valeurs de $K_p$ , $T_i$ et $T_d$ de 8, 200, et 0 pour la pompe, 4, 400, et 4 pour le niveau d'eau de la colonne, et 50, 250 et 10 pour le niveau d'eau du GLCC. . . . .	165
IV.5 Acquisition des paramètres opératoires au cours d'une expérience type. . . . .	166
IV.6 Photographies de l'entrée du GLCC avec (a) un écoulement annulaire et (b) et (c) un écoulement à bulles dispersées. . . . .	167
IV.7 Photographies du vortex gazeux dans le GLCC pour deux conditions de débits liquides (5 et 8 $m^3/h$ ) et deux hauteurs différentes (70 et 100 cm). . . . .	168
IV.8 Photographies de la sortie du GLCC pour deux conditions de débits liquides (5 et 8 $m^3/h$ ) et deux hauteurs différentes (70 et 100 cm). . . . .	169
IV.9 Résultats expérimentaux obtenus suite à la campagne de mesure à la ferme de Lamothe. . . . .	172
IV.10 Bilan de matière global sur le gaz (a) et humidité et débit d'eau dans la sortie bio $CO_2$ (b) - bilans de matière sur le $CO_2$ (c) et le $CH_4$ (d) avant et après correction. . . . .	174
IV.11 Répétabilité des performances de l'épuration pour deux séries d'expériences dans des conditions opératoires similaires. . . . .	175
IV.12 Matrice du diagramme de dispersion des paramètres opératoires étudiés et des résultats obtenus. . . . .	177
IV.13 Effet de la température de l'eau $T_2$ sur les performances de l'épuration. . . . .	179
IV.14 Effet de la pression d'absorption $P_1$ sur les performances de l'épuration. . . . .	180
IV.15 Effet du débit liquide $Q_0$ sur les performances de l'épuration. . . . .	181
IV.16 Effet de la pression de désorption $P_5$ sur les performances de l'épuration et comparaison avec les résultats de la simulation. . . . .	183
IV.17 Effet de la hauteur de garnissage sur les performances de l'épuration. . . . .	184

IV.18 Évolution de la vitesse du gaz réelle $u_G$ ( $m/s$ ), à l'engorgement $u_{G,Eng}$ ( $m/s$ ) et en charge $u_{G,Lo}$ ( $m/s$ ) et du coefficient de transfert de matière $k_L a^0$ ( $s^{-1}$ ) calculée d'après le modèle de Billet & Schultes (1999) pour une colonne de 0,2 m de diamètre avec (a) un garnissage RSR1 en acier et (b) un garnissage évolutif RSR1, Hiflow25 et RSR0,5 en acier pour un débit de gaz évoluant dans la colonne de 40, 30 à 20 $Nm^3/h$ . . . . .	186
IV.19 Tendances globales de l'influence du GLCC et de la pression $P_3$ sur les performances de l'épuration. . . . .	189
IV.20 Effet du GLCC et de la pression de désorption $P_3$ sur les performances de l'épuration. . . . .	191
IV.21 Effet du GLCC et de la pression de désorption $P_3$ sur la désorption dans le GLCC ( $y_{2,CH_4}$ et $Q_2$ ) et influence sur la désorption sous vide ( $y_{3,CH_4}$ et $Q_3$ ). . . . .	192
IV.22 Comparaison des résultats expérimentaux de (a) $Q_2$ et (b) $y_{2,CH_4}$ avec les valeurs théoriques supposant l'équilibre entre les phases à partir des fractions molaires en phase liquide mesurées par le Saturométrie. . . . .	193
IV.23 Recherche des paramètres opératoires optimaux pour les conditions extrêmes de fonctionnement du procédé Epurogaz, à débit de biogaz de 20 $Nm^3/h$ (a) en été à 30 °C et (b) en hiver à 10 °C et à 40 $Nm^3/h$ (a) en été à 30 °C et (b) en hiver à 10 °C. . . . .	198
IV.24 Mesures expérimentales des constantes de Henry du dioxyde de carbone et du méthane dans de l'eau ultra-pure et dans de l'eau du robinet, réalisées avec le Saturométrie et comparaison avec le modèle de Holder <i>et al.</i> (1980). . . . .	201
IV.25 Comparaison des mesures des coefficients de partage du méthane, du dioxyde de carbone réalisées avec le Saturométrie et calcul de la sélectivité pour différentes phases liquides absorbantes. . . . .	203
V.1 Frontières du système étudié par l'ACV. . . . .	218
V.2 Procédé de lavage aux amines simulé sur le logiciel de simulation ProSim. . . . .	220
V.3 Diagrammes simplifiés du procédé Epurogaz (a) et du lavage aux amines (b). . . . .	221
V.4 Résultats normalisés des impacts pour les trois catégories considérées (PRG, NREP et REI) exprimés en Points selon la méthode Impact 2002+. . . . .	223
V.5 Opérations contribuant au PRG à l'exception du transport. . . . .	224

V.6 Impacts positifs des procédés contribuant au PRG. . . . .	225
V.7 Principales émissions impactant le changement climatique (PRG). . . . .	226
V.8 Émissions et émissions évitées impactant le REI. . . . .	226
V.9 Émissions impactant les énergies non-renouvelables. . . . .	227
E.1 Inventaire de l'analyse de cycle de vie pour le scénario avec utilisation de l'Epurogaz comme procédé d'épuration. . . . .	252
E.2 Inventaire de l'analyse de cycle de vie pour le scénario avec utilisation d'un procédé de lavage aux amines comme procédé d'épuration. . . . .	253



# Liste des tableaux

I.1 Teneurs moyennes des principaux composants du biogaz pour différentes filières de production, d'après Ryckebosch <i>et al.</i> (2011); Persson <i>et al.</i> (2006); Sun <i>et al.</i> (2015); Moletta (2015). . . . .	13
I.2 Spécifications de qualité pour le GNV destiné à la carburation en France, d'après la norme NFEN16723-2 (2017). . . . .	16
I.3 Spécifications de qualité pour l'injection de biométhane dans les réseaux français, d'après la norme NFEN16726+A1 (2018). . . . .	17
I.4 Constantes de Henry en MPa du $CO_2$ , $CH_4$ , $O_2$ et $N_2$ à 283 et 303 K dans l'eau (Roustan (2003)). . . . .	32
II.1 Résultats de la simulation pour la sortie gaz de la détente à pression intermédiaire et du bio- $CO_2$ pour trois conditions de pressions intermédiaires (6, 4 et 2 bars) à des débits de biogaz de 40, 30 et 20 $Nm^3/h$ . . . . .	108
III.1 Caractéristiques des différents garnissages utilisés. . . . .	123
III.2 Caractéristiques des différentes machines de transport des fluides. . . . .	125
III.3 Caractéristiques des vannes proportionnelles. . . . .	133
III.4 Propagation des incertitudes sur la détermination du coefficient de partage à partir des mesures du Saturométrie (grande cellule liquide) et analyse chromatographique. . . . .	144
III.5 Propagation des incertitudes sur la détermination des fractions molaires en sortie de colonne $x_{1,i}$ à partir des mesures du Saturométrie (grande cellule liquide) et analyse infra-rouges (X-Stream). . . . .	146

IV.1 Mesure des fractions molaires liquide pour différentes expériences par le Saturométrie. . . . .	170
IV.2 Incertitudes sur les mesures expérimentales du prototype Epurogaz. . . . .	173
IV.3 Consommation électrique de l'Epurogaz pour deux expériences à 20 et 30 $Nm^3/h$ de débit de biogaz. . . . .	194
V.1 Amortissements et coûts de fonctionnement sur une année exprimés en k€ considérés dans le modèle économique. . . . .	213
V.2 Résultats des indicateurs de l'analyse économique (BACT, DRCI, TRI et IP) pour les trois filières de valorisation envisagées (injection, carburant et cogénération). . . . .	214
V.3 Résultats de l'analyse économique pour les trois scénarios alternatifs 1, 2 et 3.	215
V.4 Résultats des simulations, utilisés dans l'ACV pour l'Epurogaz et le lavage aux amines. . . . .	222
D.1 Constantes de Henry (en $MPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$ ) du méthane et du dioxyde de carbone pour les solutions d'absorption du méthane mesurées avec le Saturométrie. . . . .	249

# Liste des symboles

## Abréviations

ACV	Analyse de Cycle de Vie
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
ADG	Ateliers Des Graves
AFGNV	Association Française du Gaz Naturel Véhicule
CIPAN	Culture Intermédiaire Piège à Nitrates
CIVE	Culture Intermédiaire à Vocation Énergétique
CTBM	Centre Technique national du Biogaz et de la Méthanisation
DV	Déverseur
EV	ÉlectroVanne
EVP	ÉlectroVanne Proportionnelle
GC	Grafcet de Conduite
GCU	Gas Carry Under
GLCC	Gas Liquid Cylindrical Cyclone
GMC	Grafcet de Régulation de Niveau d'eau
GMP	Grafcet de Marche de Préparation
GNC(L)	Gaz Naturel Comprimé (Liquéfié)
GNV	Gaz Naturel Véhicule



GPDC	General Pressure Drop Correlation
GPN	Grafcet de Production Normale
GRDF	Gaz Réseau Distribution France
GRN	Grafcet de Marche de Clôture
GS	Grafcet de Sécurité
HEPT	Hauteur Équivalente à un Plateau Théorique
HET	Hauteur d'un Étage Théorique
HMT	Hauteur Manométrique Totale
HUT	Hauteur d'une Unité de Transfert
INP	Institut National Polytechnique
INRAE	Institut National de Recherche pour l'Agriculture et l'Environnement
INSA	Institut National des Sciences Appliquées
ISDND	Installation de Stockage des Déchets Non Dangereux
LCA	Laboratoire de Chimie Agro-industrielle
LCO	Liquid Carry Over
NADES	Natural Deep Eutectic Solvent
NET	Nombre d'Étages Théoriques
NH(NB)	Niveau Haut (Niveau Bas)
NO(NF)	Normalement Ouvert (Normalement Fermé)
NUT	Nombre d'Unités de Transfert
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur
PID	Proportionnel Intégral Dérivé
PPE	Programmation Pluriannuelle de l'Énergie
PSA	Pressure Swing Adsorption
RSR	Raschig Super Ring

STEP	Station d'Épuration des eaux résiduaires urbaines
TBI	Toulouse Biotechnology Institute, Bio and Chemical Engineering
THT	TétraHydroThiophène
TOR	Tout Ou Rien
TTT	Toulouse Tech Transfer

## Lettres grecques [ ]

$\epsilon_G$	Taux de vide (-)
$\Gamma$	Coefficient de Laplace du gaz
$\mu_{i,g(l)}$	Viscosité dynamique du composé $i$ en phase gaz (ou du liquide) ( $Pa \cdot s$ )
$\nu_{g(l)}$	Viscosité cinématique du gaz (ou du liquide) ( $Pa \cdot s$ )
$\phi_{Lo(Eng)}$	Paramètre de Billet & Schultes en charge (à l'engorgement)
$\rho_{g(L)}$	Masse volumique du gaz (liquide) ( $kg/m^3$ )
$\sigma_{c(L)}$	Tension de surface du matériau (du liquide) ( $N/m$ )
$\theta$	Angle d'injection dans le GLCC ( $^\circ$ )
$\xi$	Consommation électrique ( $kWh/Nm^3$ )
$\zeta_{comp(pompe)}$	Rendement du compresseur (de la pompe) (-)

## Lettres latines

$\Delta P/Z$	Pertes de charges linéiques ( $Pa/m$ )
$\bar{U}_L$	Vitesse effective du liquide ( $m/s$ )
$\bar{y}_i^j$	Fraction molaire normalisée du composé $i$ en phase gaz au point $j$ ( $mol.mol^{-1}$ )
$A$	Facteur d'absorption (-)
$a^*$	Surface spécifique du garnissage ( $m^2/m^3$ )
$a^0$	Surface du garnissage mouillée ( $m^2/m^3$ )
$a_h$	Surface hydraulique du garnissage ( $m^2/m^3$ )

$A_{buse}$	Section de la buse d'entrée du GLCC ( $m^2$ )
$A_{col}$	Section de la colonne ( $m^2$ )
$A_{GLCC}$	Section du GLCC ( $m^2$ )
$A_{Holder}$	Constante de Holder (-)
$B_{Holder}$	Constante de Holder ( $K$ )
$C'_{Lo(Eng)}$	Paramètre de Billet & Schultes en charge (à l'engorgement)
$C_h$	Paramètre de Billet & Schultes
$C_{Lo(Eng)}$	Paramètre de Billet & Schultes en charge (à l'engorgement)
$d_h$	Diamètre hydraulique du garnissage ( $m$ )
$d_p$	Diamètre du garnissage ( $m$ )
$D_{buse}$	Diamètre de la buse d'entrée du GLCC ( $m$ )
$D_e$	Diamètre de l'entrée du GLCC ( $m$ )
$D_{GLCC}$	Diamètre du GLCC ( $m$ )
$D_{i,g(l)}$	Coefficient de diffusion du composé $i$ en phase gaz (liquide) ( $m^2/s$ )
$E_{CO_2}$	Efficacité d'absorption du $CO_2$ ( $mol \cdot mol^{-1}$ )
$e_{g(l)}$	Épaisseur du film gaz (liquide) à l'interface ( $m$ )
$F$	Facteur de garnissage ( $m^2/m^3$ )
$G$	Débit molaire du gaz ( $mol \cdot h^{-1}$ )
$g$	Constante d'accélération de la pesanteur ( $9,81 m/s^2$ )
$G_m$	Débit massique du gaz ( $kg \cdot h^{-1}$ )
$H_i$	Constante de Henry du composé $i$ ( $Pa$ )
$H_{col}$	Hauteur de garnissage ( $m$ )
$H_{g(l)}$	Hauteur de la partie gaz (liquide) du GLCC ( $m$ )
$H_{GLCC}$	Hauteur du GLCC ( $m$ )

$h_{L(Eng)[Lo]}$	Rétention de liquide (à l'engorgement) [en zone de charge] dans la colonne ( $m^3.m^{-3}$ )
$K_{L(G),i}$	Coefficient de transfert de matière global en phase liquide (gaz) du composé $i$ ( $m/s$ )
$k_{L(G),i}$	Coefficient de transfert de matière local en phase liquide (gaz) du composé $i$ ( $m/s$ )
$K_{L(G),i}^0$	Coefficient de transfert de matière global en phase liquide (gaz) du composé $i$ ( $mol.m^2.s^{-1}$ )
$k_{L(G),i}^0$	Coefficient de transfert de matière local en phase liquide (gaz) du composé $i$ ( $mol.m^2.s^{-1}$ )
$L$	Débit molaire du liquide ( $mol.h^{-1}$ )
$L_m$	Débit massique du liquide ( $kg.h^{-1}$ )
$L_W$	Taux de mouillage du garnissage ( $m^2/s$ )
$M_i$	Masse molaire du composé $i$ ( $kg/mol$ )
$m_i$	Constante de Henry normalisée par la pression (-)
$N_i$	Flux de matière du composé $i$ ( $mol.m^2.s^{-1}$ )
$n_i$	Quantité de matière du composé $i$ ( $mol$ )
$n_{i,trans}$	Quantité de matière transférée au liquide dans le Saturométrie ( $mol$ )
$n_{Lo(Eng)}$	Paramètre de Billet & Schultes en charge (à l'engorgement)
$P_1$	Pression d'absorption dans la colonne ( $Pa$ )
$P_3$	Pression de désorption intermédiaire du GLCC ( $Pa$ )
$P_5$	Pression de désorption sous vide ( $Pa$ )
$P_s(in[Eq])$	Pression initiale [à l'équilibre] du gaz dans le Saturométrie ( $Pa$ )
$Q_0$	Débit volumique du liquide ( $m^3.h^{-1}$ )
$Q_1$	Débit volumique du gaz en sortie bio- $CH_4$ ( $Nm^3.h^{-1}$ )
$Q_2$	Débit volumique du gaz en sortie GLCC ( $Nm^3.h^{-1}$ )

$Q_3$	Débit volumique du gaz en sortie bio- $CO_2$ ( $Nm^3.h^{-1}$ )
$Q_4$	Débit volumique du biogaz ( $Nm^3.h^{-1}$ )
$R$	Constante des gaz parfaits ( $= 8,314 J.K.mol^{-1}$ )
$R_{CH_4}$	Rendement de récupération du $CH_4$ ( $mol.mol^{-1}$ )
$R_{CH_4}^{col}$	Rendement de récupération du $CH_4$ de la colonne ( $mol.mol^{-1}$ )
$R_{CH_4}^{glob}$	Rendement global de récupération du $CH_4$ ( $mol.mol^{-1}$ )
$S^i$	Étage $i$ de la colonne d'absorption
$Su$	Constante de Sutherland (-)
$T_1$	Température du gaz ( $K$ )
$T_2$	Température du liquide ( $K$ )
$T_g(in[Eq])$	Température initiale [à l'équilibre] du gaz dans le Saturométrie ( $m^3$ )
$T_m$	Terme de transfert ( $mol/s$ )
$U_{G,Eng}$	Vitesse de passage à l'engorgement du gaz dans la colonne ( $m.s^{-1}$ )
$U_{G,Lo}$	Vitesse de passage au point de charge du gaz dans la colonne ( $m.s^{-1}$ )
$U_G$	Vitesse de passage réelle du gaz dans la colonne ( $m.s^{-1}$ )
$V_{b,i}$	Volume molaire du composé $i$ au point d'ébullition ( $m^3/mol$ )
$V_{g(liq)}$	Volume de la partie gaz (liquide) du Saturométrie ( $m^3$ )
$V_{liq}$	Volume de la partie gaz du Saturométrie ( $m^3$ )
$v_{s,g(l)}$	Vitesse superficielle dans le GLCC ( $m/s$ )
$v_{t,g(l)}$	Vitesse tangentielle dans le GLCC ( $m/s$ )
$X$	Paramètre de Onda (1968) (-)
$x_i$	Fraction molaire en phase liquide du composé $i$ ( $mol.mol^{-1}$ )
$x_i^*$	Fraction molaire en phase liquide du composé $i$ à l'équilibre avec une phase gaz de composition $y_i$ ( $mol.mol^{-1}$ )
$x_i^{int}$	Fraction molaire en phase liquide du composé $i$ à l'interface ( $mol.mol^{-1}$ )

$Y$	Paramètre de Onda (1968) (-)
$y_i$	Fraction molaire en phase gaz du composé $i$ ( $mol.mol^{-1}$ )
$y_i^{(j)}$	Fraction molaire en phase gaz du composé $i$ à l'étage $j$ ( $mol.mol^{-1}$ )
$y_i^*$	Fraction molaire en phase gaz du composé $i$ à l'équilibre avec une phase liquide de composition $y_i$ ( $mol.mol^{-1}$ )
$y_i^{int}$	Fraction molaire en phase gaz du composé $i$ à l'interface ( $mol.mol^{-1}$ )
$y_i(in[Eq])$	Composition initiale [à l'équilibre] du gaz dans le Saturométrie (-)
$z^{(i)}$	Hauteur (d'un étage) de garnissage de la colonne ( $m$ )
BACT	Bénéfice actualisé (€)
DRCI	Délai de Récupération du Capital Investi ( $an$ )
IP	Indice de Profitabilité
MV	Taux de matière volatile par matière sèche (%)
P	Pression du gaz ( $Pa$ )
PM	Potentiel de production de méthane par matière volatile ( $Nm^3/t$ )
T	Température ( $K$ )
TRI	Taux de Rentabilité Interne
TS	Taux de matière sèche par matière brute (%)
V	Volume de gaz ( $m^3$ )



# Introduction générale

Les combustibles fossiles, par la maîtrise de leurs usages et leur abondance sur Terre, représentent un des principaux facteurs expliquant la fulgurante évolution de notre société actuelle. En moyenne, chacun dispose aujourd’hui d’une quantité d’énergie 700 fois supérieure à ce qu’elle était au début du 19<sup>e</sup> siècle, comme illustré figure 1 (a). Cette abondance énergétique a permis des avancées phénoménales pour la condition humaine : en médecine, dans l’amélioration du confort de vie, dans le développement social, pour l’accès à l’éducation et à la culture, ou encore pour une alimentation de qualité (Smil (2017a)). Ces avancées restent toutefois très inégalitaires : de nombreux pays, dont le développement reste encore à venir, auront besoin d’un accès à l’énergie. Sur la base de cette expansion qui s’est amorcée depuis deux siècles, et de l’impact de ces combustibles fossiles sur le réchauffement climatique, des trajectoires dont l’objectif commun est de contenir le réchauffement climatique à un niveau le moins catastrophique possible sont proposées par différentes organisations, notamment par le GIEC (Groupe d’experts Intergouvernemental sur l’Évolution du Climat) (IPCC (2023)).

Sans entrer dans la description détaillée de ces scénarios, l’identité de Kaya (Kaya & Yokobori (1997)) permet d’en comprendre les principaux aspects : le réchauffement climatique est dépendant de la population, de son niveau de vie, de l’efficacité d’utilisation de l’énergie, et de la quantité de gaz à effet de serre rejetée pour produire cette énergie. Les scénarios proposés reposent donc notamment sur un paramètre fondamental, la sobriété, dont le levier principal reste la transformation de nos modes de vie. La figure 1 (b), qui représente l’indice de développement humain par rapport à la quantité d’énergie consommée par habitant, illustre bien que des réductions importantes de consommation d’énergie peuvent être réalisées avec peu d’influence sur la qualité de vie pour certains.



Pour d'autres à l'inverse, un apport énergétique peu important permettrait d'améliorer considérablement la qualité de vie.

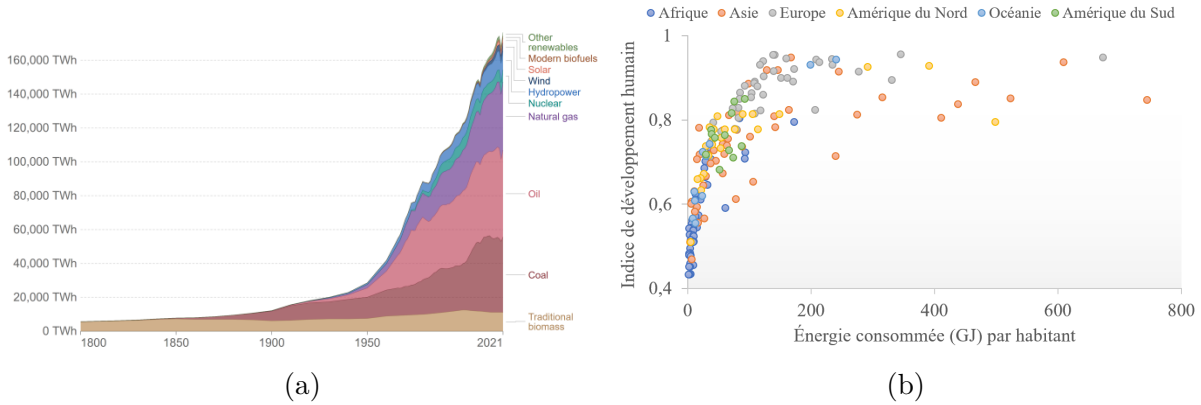


FIGURE 1 – Évolution de la consommation d'énergie primaire dans le monde entre 1800 et 2021 (a) et indice de développement humain selon l'énergie consommée (en GJ) par habitant (b), d'après Smil (2017b) et UNDP (2022).

Si le rôle du scientifique dans la transformation des modes de vie peut se faire essentiellement par la communication et le dialogue public, son rôle dans l'efficacité d'utilisation et de la production d'énergie est fondamental pour répondre aux enjeux climatiques et sociétaux futurs. Le génie des procédés a ici un rôle primordial à jouer en particulier sur le développement des procédés de transformation de l'énergie. Si les combustibles fossiles représentent des millions d'années d'énergie solaire stockée par la biomasse dans le sol, en des substances à très fortes densités énergétiques, nous avons également accès à cette énergie solaire transformée sous forme de matière organique, par photosynthèse. Il s'agit là d'une première bioconversion permettant de concentrer une partie du flux solaire en utilisant le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère. Une grande partie de cette énergie reste néanmoins perdue, sous forme de déchet organique. Une des techniques de récupération de cette énergie est la méthanisation. Il s'agit d'une nouvelle bioconversion, transformation de la matière organique en biogaz par des micro-organismes. Le biogaz, riche en méthane, constitue un vecteur énergétique d'intérêt, permettant de récupérer une fraction de cette énergie résiduelle qui aurait été perdue. Lagrange (1979), dans un contexte de crise énergétique d'ampleur mondiale, démontre déjà l'intérêt de l'utilisation du biométhane issu de la méthanisation pour la production d'énergie, mais surtout sa pertinence dans une logique de développement durable, avec des externalités positives fondamentales. Ce vecteur énergétique est ainsi plébiscité dans la plupart des scénarios

---

de transition énergétique, en France et dans le monde, comme par exemple le scénario Afterres2050 élaboré par Solagro couplé à celui de négaWatt (124 TWh/an issus du biogaz), pour une utilisation en remplacement du gaz naturel dans les réseaux de gaz ou en utilisation comme carburant. L'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie) et les distributeurs de gaz visent ainsi la substitution du gaz naturel fossile par un biométhane d'origine 100 % renouvelable d'ici 2050.

L'épuration du biogaz constitue une des étapes clés pour l'obtention du biométhane. Il s'agit essentiellement de retirer les impuretés contenues dans le biogaz et d'en augmenter la teneur en méthane. Ces technologies sont aujourd'hui peu optimisées pour une adaptation à l'échelle de la production agricole, qui constitue la majorité du gisement de biomasse mobilisable (90 %, d'après ADEME (2013)). Les connaissances de génie des procédés sont donc mises en pratique dans ce travail pour développer un système d'épuration du biogaz à petite échelle, « **l'Epurogaz** », pour optimiser cette étape de la filière de valorisation. Le regard porté sur le sujet dans ce travail est donné par le prisme de la production d'énergie, alors qu'il concerne un sujet bien plus vaste et complexe sur différents aspects : scientifique, pour les questions agronomiques et la gestion des déchets ; social, pour le rôle des agriculteurs dans la filière et leurs liens avec les territoires ; économique, avec la création d'emplois dispersés et non délocalisables ; industriel, avec la refonte d'un système de distribution et de transport de gaz ; géopolitique, avec la souveraineté des territoires producteurs consommateurs et les avantages et inconvénients que cela apporte sur la scène internationale.

Ce projet de thèse est financé par l'ADEME dans le cadre d'un appel à projet Énergie Durable. Le projet est coordonné par le laboratoire Toulouse Biotechnology Institute, Bio & Chemical Engineering (TBI) de l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Toulouse. Les partenaires du projet sont le Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA) de l'Institut National Polytechnique (INP) de Toulouse, la société des Ateliers Des Graves (ADG), Gaz Réseau Distribution France (GRDF) et Epurtek.

Le laboratoire TBI, situé sur le campus de l'INSA de Toulouse, mène des recherches fondamentales et appliquées dans le domaine des biotechnologies, de l'ingénierie enzymatique au génie des procédés. Le projet est suivi par Gilles HÉBRARD, Professeur à l'INSA de Toulouse et Nicolas DIETRICH, Maître de Conférences à l'INSA de Toulouse. Le LCA, situé sur le campus de l'École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts

Chimiques et Technologiques, mène des recherches sur la chimie des agroressources, dans une démarche de chimie durable. Le projet est suivi par Romain VALENTIN, Chargé de Recherche à l'Institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement (INRAE).

Les ADG sont une société de chaudronnerie spécialisée dans la conception et l'intégration d'équipements industriels. Ils interviennent dans plusieurs domaines d'activités, notamment l'aéronautique, la défense, et l'environnement. La société est une PME de moins de 50 salariés, présidée par Julien OF. Le projet est suivi par Olivier MALINGE, responsable de projet chez ADG.

GRDF est une société française et le principal distributeur de gaz en France. Ses principales missions, précisées dans le cadre d'un contrat de service public, sont la construction, l'exploitation et l'entretien du réseau de distribution de gaz. Le projet est suivi par Tristan RIGOU, Directeur de programme R&D en Occitanie et Léo BENICHOU, responsable R&D à la direction biométhane chez GRDF.

Epurtek est une jeune entreprise innovante spécialisée dans les domaines de la méthanisation et du traitement des eaux. Elle accompagne des exploitants et des porteurs de projet sur ces thématiques. Le projet est suivi par David BENIZRI, responsable R&D chez Epurtek.

Ce projet est en développement depuis plus de 10 ans. Il a démarré sur un projet soutenu par la région Midi-Pyrénées en 2009, financé par les fonds de développement régional européen. Le projet s'est poursuivi entre 2013 et 2016 par la thèse de David BENIZRI, soutenu par l'ADEME sur un projet Éco-Innov.

Les objectifs de la thèse visent au développement technique d'un procédé d'épuration du biogaz, par lavage à l'eau sous pression. Il s'agit notamment d'évaluer l'impact, sur les performances du procédé, de l'intégration d'un système de régénération de l'eau sous vide et de l'intégration d'une détente à pression intermédiaire, assurée par un séparateur gaz-liquide de type « Gaz-Liquid Cylindrical Cyclone ». Des phases absorbantes biosourcées doivent également être identifiées pour l'absorption des traces résiduelles de méthane qui subsisteraient dans le gaz d'exhaure du procédé d'épuration, afin d'en limiter le rejet à l'atmosphère. Par ailleurs, une évaluation environnementale et économique doit préciser la pertinence de l'utilisation du procédé mis au point pour le développement de la filière.

---

Le travail de recherche réalisé durant cette thèse est organisé dans ce manuscrit en cinq chapitres.

Le chapitre 1 présente l'état de l'art relatif aux différents sujets abordés pendant ce travail. Le chapitre s'ouvre sur une présentation générale de la filière de la méthanisation, de la dégradation des matières organiques à la valorisation du biogaz, ainsi que les tendances actuelles de développement, notamment en France et en Europe. Les technologies courantes d'épuration du biogaz sont présentées, en particulier celle basée sur le lavage à l'eau sous pression qui présente des perspectives d'améliorations pour une application à petite échelle. Deux axes de travail majeurs sont ainsi identifiés à partir de la revue bibliographique : la réduction des coûts liés à la régénération de l'eau et l'optimisation des processus d'absorption et de transfert de matière dans la colonne à garnissage. Les concepts de génie des procédés, et en particulier de transfert de matière, nécessaires au dimensionnement de ces procédés et à la compréhension des mécanismes de transfert de matière, sont introduits.

Le chapitre 2 propose deux approches de modélisation de l'épuration du biogaz par lavage à l'eau sous pression, considérant deux aspects fondamentaux de cette technologie : l'absorption concomitante du dioxyde de carbone et du méthane dans l'eau ainsi que la réduction conséquente du débit de gaz due à l'absorption dans la colonne à garnissage. Les objectifs des modèles développés sont multiples : mieux comprendre les mécanismes de transfert qui s'opèrent dans la colonne d'absorption, identifier les leviers d'améliorations majeurs du procédé dans un souci d'optimisation énergétique et technico-économique, et permettre un dimensionnement précis du procédé. Les modèles sont validés par comparaison avec des résultats expérimentaux obtenus antérieurement (Benizri (2016)), puis utilisés afin de répondre aux objectifs, notamment par l'évaluation de l'influence des paramètres opératoires.

Le chapitre 3 présente le matériel expérimental développé, notamment à partir des résultats de la simulation. Le prototype Epurogaz intègre notamment un séparateur intermédiaire innovant de type « Gas-Liquid Cylindrical Cyclone » (GLCC) et une régénération de l'eau sous pression de vide. Il a été conçu et fabriqué grâce aux compétences propres à tous les partenaires du projet. Il s'agit d'un prototype à taille réelle, qui a été mis en place sur un site de méthanisation à la ferme, au domaine de Lamothe à Seysses. L'installation du prototype sur site et sa mise en route sont décrites dans ce chapitre,

avec en complément les méthodes et le matériel de caractérisation utilisés afin d'en qualifier les performances. S'agissant d'une installation à taille réelle comportant des dangers potentiels, une étude de risque a été réalisée conduisant à la mise en place de solutions techniques et organisationnelles sur le prototype qui sont précisées. Une présentation détaillée du fonctionnement du procédé est donnée, avec une description circonstanciée de la régulation et de l'automatisation de l'appareil.

Le chapitre 4 rassemble les résultats expérimentaux obtenus suite à la campagne de mesure sur site avec le prototype Epurogaz. Une attention particulière est d'abord portée sur les paramètres optimaux de la régulation, permettant d'obtenir un fonctionnement stable du procédé, et sur le mécanisme de désorption et de séparation du GLCC. Les résultats sont ensuite analysés en étudiant l'influence des paramètres opératoires sur les performances de l'épuration. Les paramètres opératoires étudiés sont la pression d'absorption, la pression de détente intermédiaire, la pression de désorption sous vide, le débit de liquide, la température du liquide, et la hauteur de garnissage. Les performances de l'épuration sont caractérisées par la pureté en méthane du biométhane produit, la capacité d'élimination du dioxyde de carbone, le taux de récupération de méthane, et la consommation énergétique. Les modèles décrits au chapitre 2 sont ensuite utilisés pour déterminer des conditions optimales de fonctionnement du procédé pour obtenir un biométhane d'une pureté minimale de 97 %, avec un taux de récupération supérieur à 98 % tout en minimisant la consommation énergétique.

Enfin, le chapitre 5 présente une évaluation économique de la filière de la méthanisation à petite échelle, dans l'objectif d'identifier une rentabilité pour un porteur de projet. Il ne s'agit pas d'apporter une conclusion générale à la rentabilité de ce type de projet, mais plutôt d'en dégager des points sensibles pouvant fragiliser ou au contraire structurer leur développement sur le territoire. Pour conclure à la viabilité de l'épuration à petite échelle, une étude environnementale est proposée à travers une analyse de cycle de vie. Elle compare deux scénarios d'épuration, dont celui de l'Epurogaz, en incluant les retours d'expériences obtenus durant ces travaux.

# Chapitre I

## Revue Bibliographique

### Introduction

Le principal objectif de ce travail est la mise au point d'un procédé d'épuration du biogaz permettant la valorisation simultanée du biométhane et du dioxyde de carbone qui le compose. En particulier, le procédé doit permettre la rentabilité de l'épuration sur de petites unités de production de biogaz par l'optimisation des processus de séparation mis en jeu. Ce premier chapitre d'état de l'art s'ouvre sur une contextualisation du sujet mettant en avant la place occupée par la méthanisation dans la transition énergétique et la présentation de la filière. Les techniques d'épuration du biogaz, en particulier le lavage à l'eau sous pression, sont présentées en détails pour identifier des pistes d'améliorations visant à développer un procédé rentable économiquement pour des installations de production de biogaz de 20 à 40  $Nm^3/h$ . Le fonctionnement des colonnes à garnissages est ainsi présenté, ainsi que les méthodes de dimensionnement usuellement mises en oeuvre. Les travaux expérimentaux communiqués dans la littérature sont détaillés, ainsi que les différentes approches de modélisation. Les spécificités de l'épuration du biogaz sont également soulignées.

Enfin, les travaux de caractérisation des bénéfices environnementaux de la méthanisation et de l'épuration du biogaz en particulier sont précisés. Les différents objectifs de ce travail de recherche sont finalement développés.

## I.1 La méthanisation et le biogaz

### I.1.1 La méthanisation

#### I.1.1.1 Aspect biologique de la méthanisation

La méthanisation est un processus biologique fermentaire de dégradation de la matière organique par un consortium bactérien complexe (Moletta (2015)). La méthanisation, aussi désignée sous l'appellation digestion anaérobie, conduit à la dégradation partielle des matières organiques et à la formation du biogaz, composé essentiellement de méthane et de dioxyde de carbone. La méthanisation est donc un processus naturel qui peut s'exprimer dans tous les milieux où de la matière organique est présente en l'absence d'oxygène, et dans lesquels les conditions physico-chimiques sont compatibles avec celles du vivant. Dans le milieu naturel, ces phénomènes peuvent se rencontrer notamment dans les marais et les rizières, ou encore dans l'appareil digestif de certains animaux tels que les ruminants, ou certains insectes. Les substances organiques à dégrader sont généralement complexes, composées de carbohydrates, protéines et lipides, conduisant à une diversité importante d'espèces microbiennes ainsi que des transformations associées complexes. Le modèle simplifié développé par Zeikus (1980) et présenté figure I.1 permet de rendre compte de cette transformation. Quatre étapes (l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse) sont décrites dans ce modèle.

- L'hydrolyse : dans cette étape, les macromolécules sont clivées, généralement par des enzymes extra-cellulaires pour former des monomères (oses simples, acides gras, acides aminés ou encore bases azotées).
- L'acidogénèse : au cours de cette étape, les monomères sont métabolisés par des micro-organismes fermentaires pour produire essentiellement des acides gras volatils, mais aussi des alcools, du sulfure d'hydrogène, du dioxyde de carbone et du dihydrogène. La vitesse de cette étape est relativement élevée en comparaison aux étapes suivantes. Ainsi, un apport trop important de matière rapidement biodégradable peut entraîner l'accumulation des intermédiaires notamment le dihydrogène et l'acétate et conduire à des dysfonctionnements importants car ces intermédiaires sont des métabolites inhibiteurs de l'acétogénèse et de la méthanogénèse.
- L'acétogénèse : cette étape transforme les acides gras volatils et les alcools en précurseurs directs du méthane : l'acétate, le dioxyde de carbone et le dihydrogène.

- La méthanogénèse : enfin lors de la méthanogénèse, les substrats obtenus (principalement acétate, dioxyde de carbone et dihydrogène) sont convertis en méthane par des archées. Deux catégories d'archées participent à cette étape finale de transformation : les méthanogènes hydrogénotrophes qui produisent le méthane à partir de la réduction du dioxyde de carbone par le dihydrogène, et les méthanogènes acétoclastes qui produisent près de 70 % du méthane d'un digesteur à partir de l'acétate.

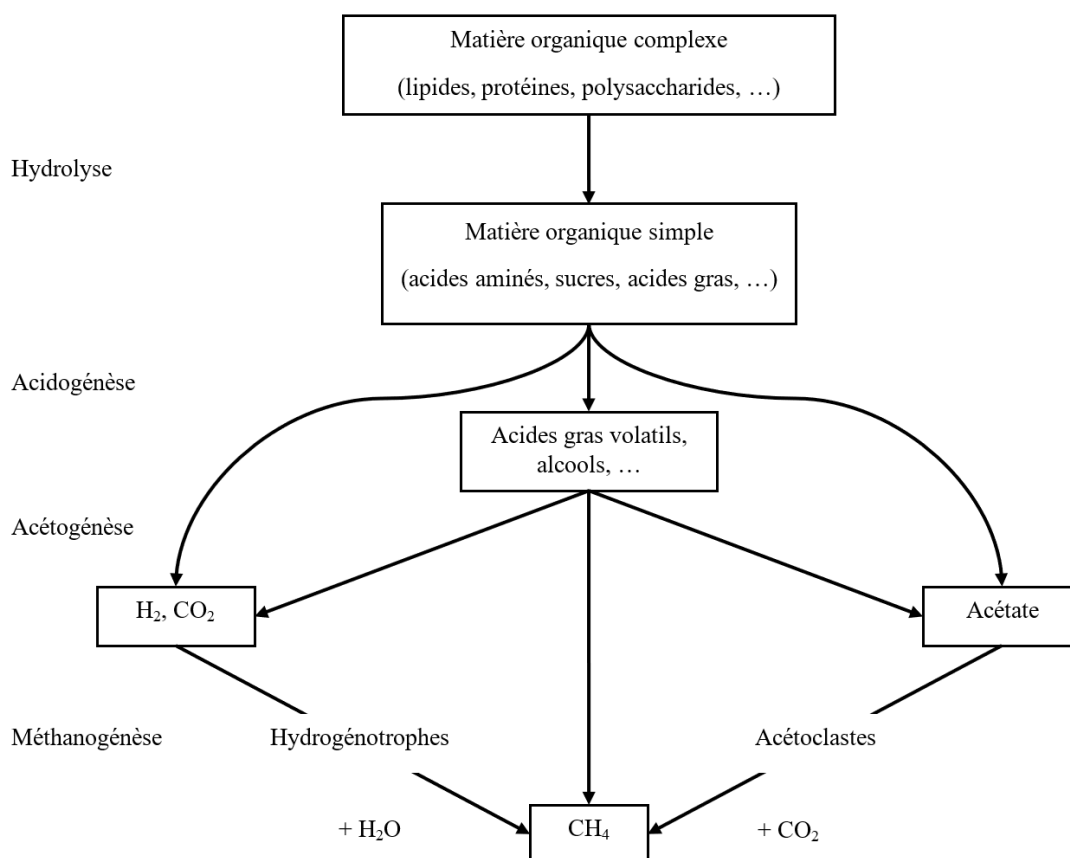


FIGURE I.1 – Modèle simplifié de la digestion anaérobie par Zeikus (1980).

Une dernière population de bactéries pouvant être mentionnée dans cette présentation concerne les bactéries sulfato-réductrices. Ces bactéries sont responsables de la formation du sulfure d'hydrogène dans le biogaz. Elles peuvent rentrer en compétition avec les archées méthanogènes et les bactéries acétogènes en raison des substrats communs qu'elles utilisent. Les sulfures produits sont à l'origine de problèmes de corrosion importants dans les digesteurs et dans la chaîne de valorisation du biogaz si aucun traitement n'est appliqué.

La transformation de la matière organique initiale en biogaz n'est pas totale. La matière



résiduelle qui subsiste après la digestion anaérobie est appelée digestat. Cette matière peut subir ou non un certain nombre de traitements selon ses caractéristiques physico-chimiques et biologiques avant épandage sur des sols cultivés (Escudie & Cresson (2017)). En effet, le digestat est composé de matière organique et est riche en minéraux. L'épandage du digestat constitue ainsi un élément important pour le retour au sol des matières organiques et contribue au recyclage des biodéchets. L'épandage du digestat peut également se substituer aux fertilisants d'origines minérales apportant un gain économique intéressant tout en limitant la déplétion des ressources naturelles (Beghin (2020)). L'épandage constitue également une filière de valorisation évitant le recours à de l'incinération ou à de l'enfouissement de déchets. Des précautions doivent cependant être prises via la réalisation d'un plan d'épandage car le digestat peut présenter des risques pour la santé et l'environnement, dus à la présence potentielle entre autres de composés azotés, de micro-organismes pathogènes, de micro-polluants ou encore de composés métalliques.

L'Homme a su s'approprier ce procédé de transformation de la matière que constitue la méthanisation dans un objectif conjoint de production d'énergie, de traitement des déchets et de production de fertilisant. Dans ce travail, l'orientation est axée sur la production d'énergie, mais le lecteur intéressé pourra se reporter à des ouvrages tel que Moletta (2015), Lagrange (1979) ou Beghin (2020) pour des informations plus détaillées liées aux considérations agronomiques.

### **I.1.1.2 Aspects techniques**

La méthanisation est ainsi mise en oeuvre dans un réacteur biologique afin de réaliser cette digestion anaérobie des matières organiques. Des conditions physicochimiques spécifiques sont toutefois requises, et des aspects techniques importants sont à considérer pour permettre une transformation optimale de la matière selon ses caractéristiques (Escudie & Cresson (2017)).

La température est un paramètre important pour l'activité des micro-organismes. Deux modes de fonctionnement sont principalement utilisés sur les réacteurs : le mode mésophile (autour de 35 °C), le plus courant et le mode thermophile (55 °C), nécessitant un maintien en température (généralement réalisé grâce au méthane produit en autoconsommation). Le mode psychrophile à température ambiante se développe également dans les régions tempérées. Le mode mésophile est plus largement utilisé pour sa faible demande

en chaleur et la stabilité du procédé biologique.

Le fonctionnement peut être continu, avec un apport régulier de matière et un soutirage équivalent, permettant d'automatiser l'installation et d'obtenir une qualité relativement constante du biogaz, ou discontinu, avec généralement une introduction de matière initiale pendant un cycle de fonctionnement, nécessitant une certaine manutention et engendrant une production de biogaz variable dans le temps.

Selon la teneur en matière sèche, la digestion anaérobie peut être réalisée en voie humide ou en voie sèche. Les substrats à faible teneur en humidité peuvent également être introduits dans des réacteurs en voie humide après dilution. Le choix d'une technologie par rapport à une autre peut se faire selon les sources d'intrants utilisées. En voie humide, le mode de fonctionnement est généralement continu. Les substrats peuvent être broyés pour faciliter leur incorporation dans le digesteur et favoriser l'accessibilité des bactéries. Ces réacteurs nécessitent une agitation pouvant être mécanique (pales en rotation) ou par injection du biogaz produit (effet de bullage). Enfin, la digestion peut être réalisée dans un réacteur à une ou deux étapes, afin d'optimiser les conditions des transformations biologiques décrites figure I.1.

### I.1.2 La valorisation du biogaz

#### I.1.2.1 Origine des intrants et composition du biogaz

La variabilité des ressources pouvant être mobilisées pour la méthanisation, couplée à la diversité des conduites de procédés possibles, entraînent des disparités sur la composition des biogaz pouvant être obtenus. Les matières organiques introduites dans le digesteur (ou intrants) peuvent être classées en neuf catégories (SER *et al.* (2022)) :

- les effluents d'élevage, composés des lisiers et des fumiers ;
- les résidus de cultures ;
- les cultures énergétiques dédiées et alimentaires ;
- les cultures intermédiaires à vocation énergétique (CIVE) et les cultures intermédiaires pièges à nitrates (CIPAN) ;
- les coproduits de l'industrie agro-alimentaire ;
- les sous-produits animaux ;
- les déchets ménagers ;
- les déchets verts ;

- les boues de Stations d'Épuration (STEP).

Ces intrants peuvent être caractérisés selon un certain nombre de critères (non exhaustifs), tels que le potentiel méthanogène, le taux de matière sèche et volatile, la demande chimique en oxygène ou encore le carbone organique total, permettant d'anticiper et d'optimiser la production de biogaz et aussi d'orienter vers une technologie de méthanisation selon le ou les intrants qui seront intégrés dans le digesteur (Moletta (2015)). La variabilité des propriétés physico-chimiques de ces intrants, associée à la taille des gisements et leurs localisations, ainsi qu'aux acteurs impliqués dans les projets et à la réglementation, a entraîné la naissance de filières de méthanisation bien définies. Ces filières sont regroupées en six catégories (SER *et al.* (2022)) :

- agricole autonome, projet porté par un ou plusieurs exploitants agricoles ou par une structure agricole, méthanisant plus de 90 % des matières agricoles issues des exploitations agricoles ;
- agricole territorial, projet porté par un agriculteur, un collectif d'agriculteurs ou par une structure agricole, méthanisant plus de 50 % (en masse) de matières issues de la ou des exploitations agricoles et intégrant des déchets du territoire (industrie, STEP, autres...) ;
- industriel territorial, porté par un développeur de projet ou par un ou plusieurs industriels, méthanisant des matières issues ou non d'exploitations agricoles et intégrant des déchets du territoire (industrie, STEP, autres) ;
- déchets ménagers et biodéchets, porté par une collectivité, une agglomération, un syndicat de traitement des déchets, un ou plusieurs industriels, méthanisant les biodéchets collectés sélectivement ou traitant la fraction organique des ordures ménagères triées en usine ;
- boues de STEP, installations de méthanisation associées à un processus de traitement des eaux usées urbaines ou industrielles ;
- les Installations de Stockage des Déchets Non Dangereux (ISDND), qui éliminent les déchets non dangereux qui ne peuvent être valorisés par ailleurs, et réalise le captage du méthane produit par la décomposition des déchets.

Compte tenu de la diversité des filières et des intrants qui existent, il n'est pas possible de donner des valeurs précises de composition de biogaz. Néanmoins, des ordres de grandeur peuvent être donnés pour certains substrats types, comme présenté dans le tableau I.1.

Composant	Biodéchets	Boues de STEP	Résidus agricoles	Biogaz d'ISDND
$CH_4$	55-65	60-70	45-70	35-65
$CO_2$	35-45	30-40	30-55	15-50
$N_2$	0-1	0-0,2	0-5	5-40
$O_2$	0,1-0,5	0-0,1	0-2	0-5
$H_2S$	0,01-0,6	0-0,4	0,005-0,5	0-0,003
$NH_3$	$< 2 \text{ mg/m}^3$	$< 0,05 \text{ mg/m}^3$	$< 2 \text{ mg/m}^3$	0-0,005 %
Siloxanes	$1-2 \text{ mg/m}^3$	$< 50 \text{ mg/m}^3$	$< 1 \text{ mg/m}^3$	$< 140 \text{ mg/m}^3$

TABLEAU I.1 – Teneurs moyennes des principaux composants du biogaz pour différentes filières de production, d'après Ryckebosch *et al.* (2011); Persson *et al.* (2006); Sun *et al.* (2015); Moletta (2015).

Les impuretés contenues dans le biogaz peuvent avoir des effets délétères sur les équipements utilisés. Le biogaz d'ISDND par exemple, contient une forte proportion de siloxanes provenant de polymères de synthèse utilisés dans de nombreux domaines industriels (Rasi *et al.* (2008)). C'est également le cas pour les biogaz issus de STEP, même si la teneur est généralement moindre. La présence de ces substances présente des conséquences sur la chaîne de valorisation. Par exemple, lors de la combustion d'un gaz chargé en siloxanes dans un moteur, un dépôt d'oxyde de silicium peut se former et entraîner des pertes de performances voir altérer la durée de vie du moteur (Ohannessian (2008)). La présence de sulfure d'hydrogène et d'ammoniac peut entraîner des problèmes de corrosion sur les équipements, ainsi que la formation d'oxydes de soufre et d'azote lors de la combustion. Le biogaz d'ISDND contient également intrinsèquement une quantité non négligeable de diazote et dioxygène en raison de la technique d'introduction des déchets dans la zone de stockage (Rasi *et al.* (2008)). Il présente donc un pouvoir calorifique généralement plus faible que d'autres gaz.

### I.1.2.2 Valorisation du méthane

Le biogaz est donc un gaz composé essentiellement de méthane et de dioxyde de carbone, et comprenant des proportions d'impuretés plus ou moins grandes et variées. Le méthane est une substance largement utilisée dans le monde comme combustible et c'est principalement pour cette valorisation qu'il est produit dans le secteur de la méthanisation.

Un exemple de filière basé sur l'intégration de coproduits agricoles est présenté figure I.2.

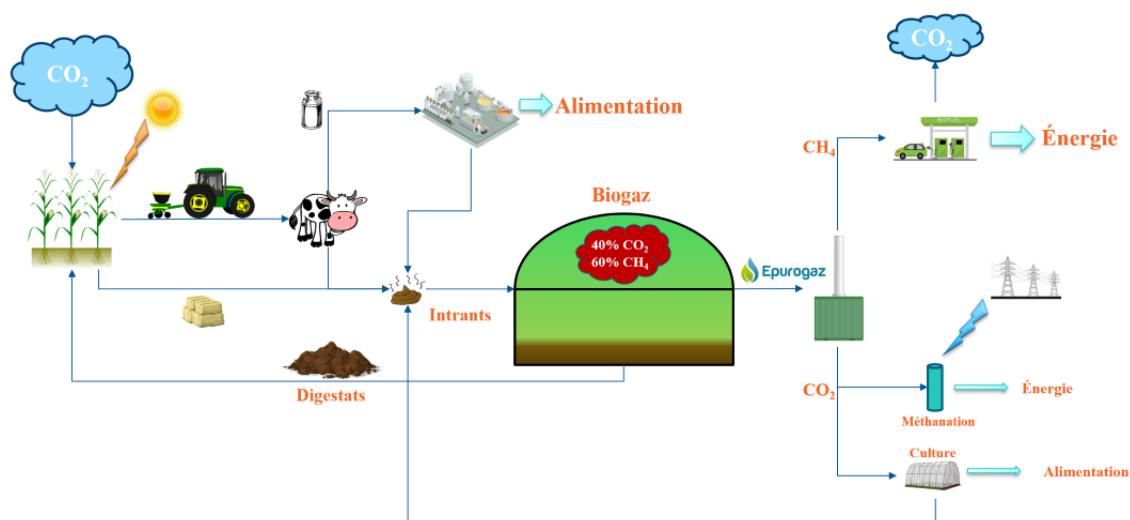


FIGURE I.2 – Filière de méthanisation agricole avec épuration du biogaz et valorisation du dioxyde de carbone.

**Cogénération d'électricité et de chaleur** Historiquement, la valorisation du biogaz sous forme de chaleur est la plus ancienne et la plus simple (Escudie & Cresson (2017)). Cette voie de valorisation consiste à réaliser la combustion du biogaz en chaudière (Lagrange (1979)). Peu de traitements sont requis dans cette filière, si ce n'est de réduire la teneur en eau et en sulfure d'hydrogène du gaz afin de limiter les risques de corrosion. Les débouchés de la chaleur produite sont multiples : chauffage des digesteurs, de bâtiments, usages industriels ou domestiques. Mais les besoins en chaleur sont fortement liés aux saisons ce qui engendre des débouchés trop variables pour cette voie de valorisation. C'est pour cette raison que la production de chaleur seule a rapidement été remplacée par de la cogénération. La cogénération consiste à réaliser la combustion dans un moteur ou une turbine à gaz. Les rendements de production électrique se situent autour des 30 %, l'énergie restante étant dissipée sous forme de chaleur (Goulding & Power (2013)). Le rendement global de la cogénération est donc tributaire de la valorisation de la chaleur produite, pour passer de 30 % à plus de 90 % de rendement selon la quantité de chaleur valorisée (Tian *et al.* (2021); O'Connor *et al.* (2020)). L'électricité produite est généralement revendue sur le réseau de distribution à des tarifs spécifiques, qui dépendent de la puissance produite et de la valorisation de la chaleur. Les débouchés pour la chaleur

peuvent être les mêmes que pour les chaudières, la production électrique permettant de lisser les variations saisonnières.

**Carburant** L'utilisation du gaz comme carburant pour véhicule n'est pas récente (Borgé & Viasnoff (1975)). En France et en Europe pendant la Seconde Guerre mondiale notamment, les difficultés d'approvisionnement en pétrole ont conduit au développement de cette carburation. Son utilisation a ensuite fortement diminué dans le transport en raison des avantages liés notamment à la densité énergétique du pétrole et de la simplicité d'utilisation en comparaison au gaz. Ces dernières années, une filière Gaz Naturel Véhicule (GNV) s'est développée, portée par la Programmation Pluriannuelle de l'Énergie (PPE) 2016-2023 puis confirmée par la PPE 2024-2028 (PPE (2023)). Cette filière vise d'ici 2050 une ambition de 100 % de la distribution de GNV sous forme de bio-GNV, équivalent renouvelable du GNV issu principalement du biogaz. Le déploiement de la filière vise principalement la carburation pour les véhicules lourds et les utilitaires, l'électrification de ces véhicules restant aujourd'hui contrainte par le poids des batteries, comme le souligne l'Association Française du GNV (AFGNV (2021)).

Deux voies d'utilisation peuvent être mises en oeuvre pour la consommation du biogaz en carburant par l'utilisateur : via une infrastructure locale spécifique ou via l'injection dans le réseau de gaz (Boutin & Barbier (2022)). Dans ce dernier cas, la qualité du gaz doit donc respecter à la fois les spécifications pour l'injection dans le réseau et celles pour l'utilisation en carburant et la vente s'effectue via une garantie d'origine permettant de s'assurer de la provenance du gaz. Pour une utilisation locale, seules les spécifications données par la norme NFEN16723-2 (2017) pour la carburation doivent être respectées. Ces spécifications sont présentées dans le tableau I.2. Le gaz peut être sous forme de Gaz Naturel Comprimé (GNC), entre 250 et 300 bars, ou sous forme de Gaz Naturel Liquéfié (GNL).

**Injection réseau** Sur le territoire français, un important maillage de réseau de distribution de gaz s'est développé pour alimenter à la fois les particuliers mais aussi les industriels en gaz naturel. Le gaz naturel distribué est essentiellement dit de type H, à haut pouvoir calorifique. Le gaz est importé de pays producteurs, comme la Norvège, la Russie ou l'Algérie, et sa qualité doit répondre à la norme NFEN16726+A1 (2018). Ces spécificités sont décrites dans le tableau I.3. Dans ce tableau, le PCS (Pouvoir Calorifique

Propriétés	Unité	Limites	
		Min.	Max.
Silicium total	$mg/Nm^3$	0	0,3
H <sub>2</sub>	%	0	2
Point de rosée hydrocarbures à 70 bars	°C	-	-2
O <sub>2</sub>	%	0	1
Teneur en H <sub>2</sub> S + sulfure de carbonyle	$mg/Nm^3$	-	5
Teneur en soufre total	$mg/Nm^3$	0	30
Indice de méthane	%	65	-
Amines	$mg/Nm^3$	0	10

TABLEAU I.2 – Spécifications de qualité pour le GNV destiné à la carburation en France, d’après la norme NFEN16723-2 (2017).

Supérieur) correspond à la chaleur dégagée par la combustion du gaz et la condensation de la vapeur d’eau. Le THT (TétraHydroThiophène) est la molécule utilisée pour l’odori-sation du gaz. En accord avec le droit à l’injection instauré par la loi EGalim de octobre 2018, le gaz issu de méthanisation respectant ces caractéristiques peut être injecté dans les réseaux de transport et de distribution.

### I.1.2.3 Valorisation du dioxyde de carbone

L’autre élément essentiel composant le biogaz pouvant être valorisé est le dioxyde de carbone. Cette valorisation est encore aujourd’hui très peu répandue, malgré un marché de 1,1 million de tonnes de dioxyde de carbone par an en France. Un travail de synthèse a été mené par le Centre Technique national du Biogaz et de la Méthanisation (CTBM) sous forme d’un guide technique « Valorisation du  $CO_2$  de méthanisation » (CTBM (2020)). La production de dioxyde de carbone est aujourd’hui essentiellement assurée par vapo-reformage du gaz naturel dans les raffineries, en tant que coproduit des engrais azotés, ou est capté lors de la fermentation aérobie pour la production de bioéthanol. Les débouchés pour la valorisation du dioxyde de carbone se répartissent essentiellement en deux catégories : ceux devant respecter la norme pour usage alimentaire et le reste. En agriculture, l’injection de  $CO_2$  dans les serres de culture ou en production d’algues peut être réalisée, pour un objectif alimentaire ou pour réintégrer la biomasse au méthaniseur (McKennedy & Sherlock (2015)). En serres agricoles, le  $CO_2$  est renouvelé par apport d’air frais. Mais une adjonction de  $CO_2$  permet d’améliorer les rendements entre 15 et 40 %, avec une consommation pouvant aller jusqu’à 300 t/an/ha. Dans le secteur industriel, les usages sont multiples : fluide réfrigérant, gaz d’inertage, anesthésiant, et dans

Propriétés	Unité	Gaz type H GRDF / RGDS	Gaz type H TEREGA / STORENGY	Gaz type H GRT Gaz
PCS	$kWh/Nm^3$	10,7 à 12,8		
Densité	(-)	0,555 à 0,700		
Point de rosée eau	°C	< -5		
Point de rosée hydrocarbures	°C	< -2		
Teneur en soufre total	$mg/Nm^3$	< 30		
Teneur en H <sub>2</sub> S + sulfure de carbone	$mg/Nm^3$	< 5		
Teneur en soufre mercaptique	$mg/Nm^3$	< 6		
Teneur en CO <sub>2</sub>	%	< 3,5	< 2,5	< 2,5
Teneur en THT	$mg/Nm^3$	15 à 40		
Teneur en O <sub>2</sub>	%	0,01 jusqu'à 0,7 par dérogation		
Teneur en poussières	$mg/Nm^3$	-	< 5	< 5
Teneur en Hg	$\mu g/Nm^3$	< 1		
Teneur en Cl	$mg/Nm^3$	< 1		
Teneur en F	$mg/Nm^3$	< 10		
Teneur en NH <sub>3</sub>	$mg/Nm^3$	< 3		
Teneur en CO	%	< 2		
Température	°C	5 à 35	0 à 50	Selon contrat
Siloxanes	$mg/Nm^3$	-	< 5	< 5

TABLEAU I.3 – Spécifications de qualité pour l'injection de biométhane dans les réseaux français, d'après la norme NFEN16726+A1 (2018).

le milieu agro-industriel, il sert essentiellement à la gazéification de boissons. Dans l'industrie énergétique, une filière en développement est la méthanation, dont l'objectif est la conversion de dioxyde de carbone et d'hydrogène en méthane. L'hydrogène est produit par électrolyse de l'eau, lorsque la production d'électricité est supérieure à la demande. Sa transformation, biologique ou catalytique en méthane par réaction avec le dioxyde de carbone permet ainsi d'en stocker l'énergie plus facilement (Laguillaumie *et al.* (2022); Figueras *et al.* (2023); Fache *et al.* (2020)). Cette filière permet ainsi de convertir l'énergie produite par les énergies renouvelables intermittentes de type photovoltaïque ou éolien en une énergie pilotable, le méthane.

### I.1.3 L'épuration du biogaz

L'épuration du biogaz est un terme qui peut désigner un ensemble d'opérations de traitement permettant d'aboutir à la qualité requise de gaz pour sa valorisation. Ce terme



regroupe donc notamment les traitements d'élimination de certaines impuretés, telles que le sulfure d'hydrogène, les siloxanes ou encore l'humidité, et celui d'enrichissement en méthane, dont l'objectif est d'augmenter la teneur en méthane du gaz, en retirant le dioxyde de carbone ou en transformant celui-ci en méthane.

Une grande variété de technologies existe pour l'épuration du biogaz en vue de son enrichissement. Certaines d'entre elles sont largement déployées et disponibles commercialement, d'autres sont encore émergentes ou au stade de la recherche et développement. L'objectif de l'épuration est donc la séparation du mélange de dioxyde de carbone et de méthane afin d'obtenir un flux de matière riche en méthane. Trois critères sont essentiellement utilisés pour caractériser une technologie d'épuration : le taux de récupération du méthane ( $R_{CH_4}$ ), défini comme la quantité de méthane récupérée dans le biométhane par rapport à la quantité de méthane contenue dans le biogaz brut, l'efficacité d'absorption du dioxyde de carbone ( $E_{CO_2}$ ), définie généralement comme la différence entre la fraction molaire en dioxyde de carbone du biogaz et du biométhane par rapport à celle du biogaz, et la consommation d'énergie associée à l'opération ( $\xi$ , en  $kWh/Nm^3$ ), généralement donnée par  $Nm^3$  de biogaz brut traité. Certaines technologies présentent également des avantages et inconvénients par rapport à d'autres, comme l'épuration conjointe d'impuretés, ou la sensibilité ou non à certains composés. De nombreuses publications synthétisent l'ensemble des technologies disponibles (Yang *et al.* (2014); Sun *et al.* (2015); Angelidaki *et al.* (2018); Kapoor *et al.* (2019a); Sarker *et al.* (2018); Struk *et al.* (2020); Miltner *et al.* (2017)). Toutes les technologies ne seront pas présentées en détails. En particulier, les techniques d'enrichissement *in situ* ne seront pas développées. Le lecteur intéressé pourra se reporter à la littérature spécifique sur le sujet (Fu *et al.* (2021); Sarker *et al.* (2018); Zhao *et al.* (2021)). Une brève présentation des technologies commerciales disponibles sur le marché est donc présentée : séparation membranaire, techniques d'absorption, techniques d'adsorption et cryogénie.

**Les techniques de séparations membranaires** Ces techniques sont basées sur la perméation sélective des composés gazeux à travers une membrane semi-perméable. Dans l'épuration du biogaz, les membranes retiennent préférentiellement le  $CH_4$  et le  $N_2$  tout en permettant la perméation du  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  et  $H_2S$  en raison d'une vitesse de diffusion plus élevée dans la membrane, comme illustré figure I.3 (b) (Yang *et al.* (2014)). Cette séparation se fait sous l'action d'une différence de pression entre l'alimentation et le per-

méat qui constitue la force motrice de la séparation. La pression appliquée est comprise entre 6 et 20 bars. La séparation n'est pas totale au passage sur un module membranaire : un maximum de 92 % de pureté en méthane peut être obtenu. Plusieurs modules sont alors nécessaires, en général trois : sur le rétentat pour augmenter la pureté en  $CH_4$  et sur les perméats afin de recirculer une partie du  $CH_4$  qu'ils contiennent pour améliorer le taux de récupération, comme illustré figure I.3 (a).

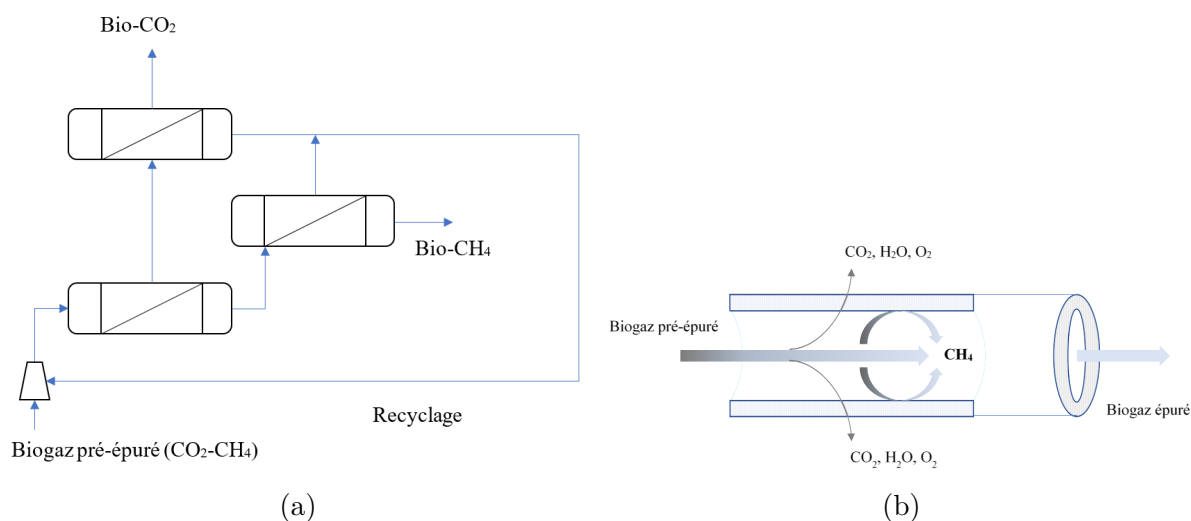


FIGURE I.3 – Procédé membranaire pour l'épuration du biogaz, d'après Yang *et al.* (2014).

**Les techniques d'absorption** Ces techniques utilisent la différence de solubilité des composants du biogaz vis-à-vis d'une phase absorbante (Sahota *et al.* (2018); Miltner *et al.* (2017)). La phase absorbante est mise en contact avec le biogaz dans une colonne à garnissage en fonctionnement à contre-courant, comme illustré figure I.4 (a). La phase absorbante utilisée la plus courante est l'eau : à 25 °C, le  $CH_4$  y est 26 fois moins soluble que le  $CO_2$ . Si la sélectivité est bonne, la capacité d'absorption reste toutefois faible et l'absorption est alors conduite sous pression afin d'augmenter la force motrice. Cette technique constitue donc le lavage à l'eau sous pression.

Une méthode pour améliorer la force motrice consiste à utiliser un solvant présentant une meilleure affinité avec le  $CO_2$ . Les solvants utilisés sont généralement dérivés du polyéthylène glycol, et peuvent présenter des solubilités 3 à 5 fois supérieures à celles de l'eau. Les débits d'absorbant utilisés sont considérablement réduits et la taille des installations également. Une réaction chimique peut également être mise en oeuvre afin d'améliorer la force motrice : le  $CO_2$  dissous réagit avec un composé chimique présent dans l'absorbant. De cette manière, la concentration dans l'absorbant reste faible et donc la

force motrice reste élevée. Les solutions utilisées sont généralement des solutions aqueuses d'amines, et l'absorption est réalisée à pression atmosphérique. Ces solvants présentent néanmoins des inconvénients, principalement pour leur régénération. En effet, toutes les techniques d'absorption comprennent une étape de régénération du solvant pour travailler en circuit fermé. Dans le cadre du lavage à l'eau, une étape de stripping à l'air à pression atmosphérique est réalisée. Pour les autres solvants, la plus forte affinité ou les réactions chimiques qu'ils ont établi vont nécessiter un apport d'énergie pour éliminer le  $CO_2$ . Ainsi, les solvants à base de glycol sont régénérés à pression atmosphérique à des températures de 80 °C et les solutions à bases d'amines sont régénérées à des températures plus élevées, autour des 150 °C, comme illustré figure I.4 (b). La consommation d'énergie thermique est donc non négligeable, même si l'utilisation d'échangeur de chaleur permet de la limiter.

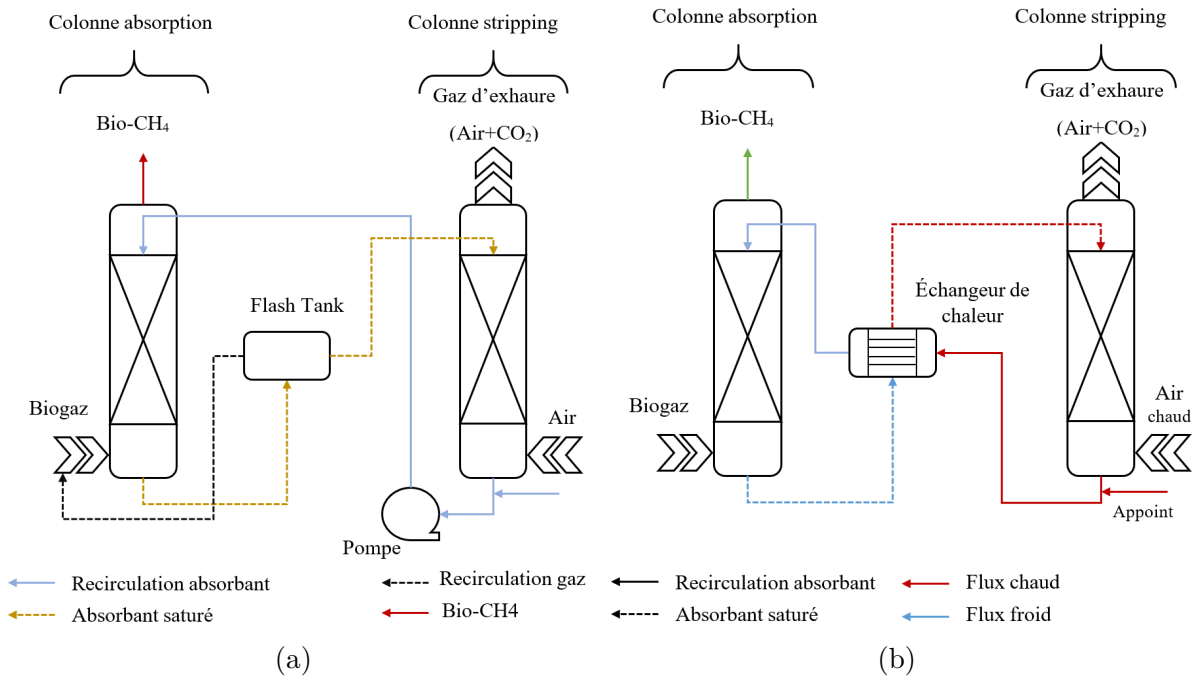


FIGURE I.4 – Procédé d'absorption par lavage physique pour l'épuration du biogaz, d'après Miltner *et al.* (2017).

**Les techniques d'adsorption** Les techniques d'adsorption reposent sur la différence des taux d'adsorption entre les composants du biogaz par rapport à un matériau adsorbant (Angelidaki *et al.* (2018)). Différents matériaux sont utilisés, les plus courants étant les zéolites. La sélection des composés adsorbés est principalement relative à la taille des pores du matériau. Si la taille choisie est adéquate, le méthane de taille moléculaire plus élevée, ne sera pas adsorbé par le média, tandis que le  $CO_2$  de dimension plus faible sera

adsorbé dans les pores du média sous l'effet de la pression. Les pressions appliquées sont généralement de l'ordre de 8 bars, le matériau adsorbe alors du  $CO_2$  jusqu'à saturation. À ce stade, le matériau doit être régénéré : la colonne d'adsorption est ensuite mise sous pression atmosphérique, le gaz extrait contient alors essentiellement du méthane et quelques impuretés, et sera donc recirculé pour une nouvelle adsorption afin d'obtenir une qualité suffisante. La colonne est ensuite mise sous vide afin de désorber les molécules adsorbées dans le matériau. Le gaz contient alors essentiellement du  $CO_2$ , mais aussi du  $N_2$  et de l' $O_2$  selon la qualité du biogaz initial. La colonne est ensuite remise sous pression pour une nouvelle adsorption. La configuration de ce système est techniquement corrélée à une production discontinue, c'est pourquoi plusieurs colonnes fonctionnent généralement en parallèle. Ce système constitue les PSA (Pressure Swing Adsorption). L'adsorption est très sensible à certaines impuretés, telles que le  $H_2S$  et le  $NH_3$  qui se fixent durablement dans les pores du matériau, alors que les molécules d'eau sont en compétition avec l'adsorption des autres molécules. Les recherches sur ces techniques visent essentiellement la mise au point de matériaux plus sélectifs, de capacités supérieures, et plus simples à régénérer.

**Les techniques cryogéniques** La cryogénie permet la séparation des composants du biogaz selon leurs différents points d'ébullition (Baccioli *et al.* (2018)). Le gaz est d'abord comprimé jusqu'à 80 bars à une température de  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  permettant la séparation d'impuretés telles que l'eau, les siloxanes ou encore le  $H_2S$ . La température est ensuite descendue à  $-55\text{ }^\circ\text{C}$ , où le  $CO_2$  est alors liquéfié, puis à  $-85\text{ }^\circ\text{C}$  où les traces restantes de  $CO_2$  sont solidifiées. Les principales limites à ces techniques sont les coûts d'investissement et de fonctionnement très élevés. Toutefois, la technologie peut s'avérer concurrentielle dans le cas d'une valorisation sous forme de gaz liquéfié.

Un tableau récapitulatif des principales caractéristiques de ces techniques d'épuration du biogaz est proposé figure I.5.

Commercialement, des constructeurs proposent des technologies vers des gammes de débits de plus en plus faibles. La société Greenmac a par exemple développé la technologie Bio-Up, basée sur un lavage aux amines pour des installations de 60 à 80  $Nm^3/h$  de biogaz. La société Metener a développé une technologie basée sur le lavage à l'eau sous pression, pouvant aller de 10 à 450  $Nm^3/h$  de biogaz brut traité. La consommation électrique de l'unité n'a pas pu être obtenue et l'épuration semble être développée pour de l'application en carburant.

Technologie	Pureté (%)	Pertes CH <sub>4</sub> (%)	ξ (kWh/Nm <sup>3</sup> )	Avantages	Inconvénients
Lavage à l'eau sous pression	96 – 98	< 4	0,2 – 0,4	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peu sensible aux impuretés</li> <li>• Pas de produits chimiques</li> <li>• Technologie simple et robuste</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Encombrement</li> <li>• Coût à petite échelle</li> </ul>
Lavage physique au glycol	96 – 98	< 4	0,2 – 0,3	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compact</li> <li>• Technologie simple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilisation de produit chimique</li> <li>• Besoins en chaleur</li> </ul>
Lavage aux amines	96 – 99	< 0,5	0,05 – 0,15	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compact</li> <li>• Pertes en méthane faible</li> <li>• Consommation électrique faible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilisation de produit chimique</li> <li>• Besoins en chaleur</li> <li>• Sensibilité aux impuretés</li> </ul>
Séparation membranaire	96 – 98	< 5	0,2 – 0,4	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas de produit chimique</li> <li>• Compact</li> <li>• Facilité mise en route</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Maintenance</li> <li>• Sensibilité aux impuretés</li> <li>• Coût</li> </ul>
PSA	96 – 98	< 4	0,2 – 0,4	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Facilité mise en route</li> <li>• Compact</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sensibilité aux impuretés</li> <li>• Maintenance (matériaux adsorbant)</li> </ul>
Cryogénie	97 – 98	< 2	0,8	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas de produit chimique</li> <li>• Production de GNL</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Consommation énergétique</li> <li>• Coût élevé</li> <li>• Maintenance (encrassement tuyauterie)</li> </ul>

FIGURE I.5 – Avantages et inconvénients des différentes techniques d'épuration commerciales (Angelidaki *et al.* (2018); Sahota *et al.* (2018); Kapoor *et al.* (2019a); Miltner *et al.* (2017); Sun *et al.* (2015); Yang *et al.* (2014); Sarker *et al.* (2018); Struk *et al.* (2020)).

### **I.1.4 La filière aujourd'hui**

La méthanisation est une forme de production d'énergie renouvelable relativement récente. À partir des années 2000, une croissance plus ou moins forte peut s'observer au gré des soutiens des politiques publiques et des avancées technologiques. Une des spécificités dans la production de cette énergie se trouve dans la nécessité de faire intervenir trois acteurs issus de domaines bien distincts : l'agriculture, la gestion des déchets et l'énergie. La réussite d'un projet de méthanisation est donc étroitement liée aux interactions entre différents acteurs d'un même territoire, et l'évolution de la filière est donc assujettie aux spécificités de ce territoire, qu'elles soient sociales, culturelles, politiques ou économiques. La dynamique de la filière de la méthanisation en France a été relativement lente en comparaison à d'autres pays européens tel que l'Allemagne, malgré l'important gisement de biomasse. Une des raisons expliquant ce faible développement est l'orientation des politiques publiques en France à l'utilisation de coproduits agricoles plutôt qu'à l'utilisation de cultures dédiées pouvant se substituer à la production alimentaire (Moletta (2015)). Néanmoins, une accélération du développement de la filière française s'observe depuis le début des années 2010, incitée notamment par les politiques publiques. L'évolution du nombre total d'unités de méthanisation en France est présentée figure I.6, ainsi que la répartition entre les différentes voies de valorisation du biogaz (cogénération, injection ou bien en chaleur seule). Ainsi en France, fin 2021, le territoire comptait 1310 unités de production de biogaz, dont 28 % valorisées en injection dans le réseau (soit 365 sites) (données Observ'ER (2022)). Ces unités sont réparties en différentes typologies d'installations, comme indiqué en figure I.7, d'après Observ'ER (2022). Le plus grand nombre d'installations correspond aujourd'hui à des méthaniseurs à la ferme.

Une nette accélération du nombre de sites en injection s'observe en comparaison aux nombres de sites en cogénération et chaleur seule. La cogénération a en effet été initialement privilégiée pour des raisons pratiques et technologiques. Mais depuis les premières unités en injection en 2010, une tendance exponentielle s'observe. Cette tendance est principalement due à la volonté des politiques publiques à inciter à l'injection dans le réseau de distribution de gaz. Les tarifs d'achat sont en effet garantis au producteur pour une durée de 15 ans, selon la capacité maximale de production de biométhane de l'installation et du type de déchets traités. Ces tarifs sont fixés par l'arrêté du 23 novembre 2011 définissant les conditions d'achat du biométhane injecté dans les réseaux de gaz naturel,

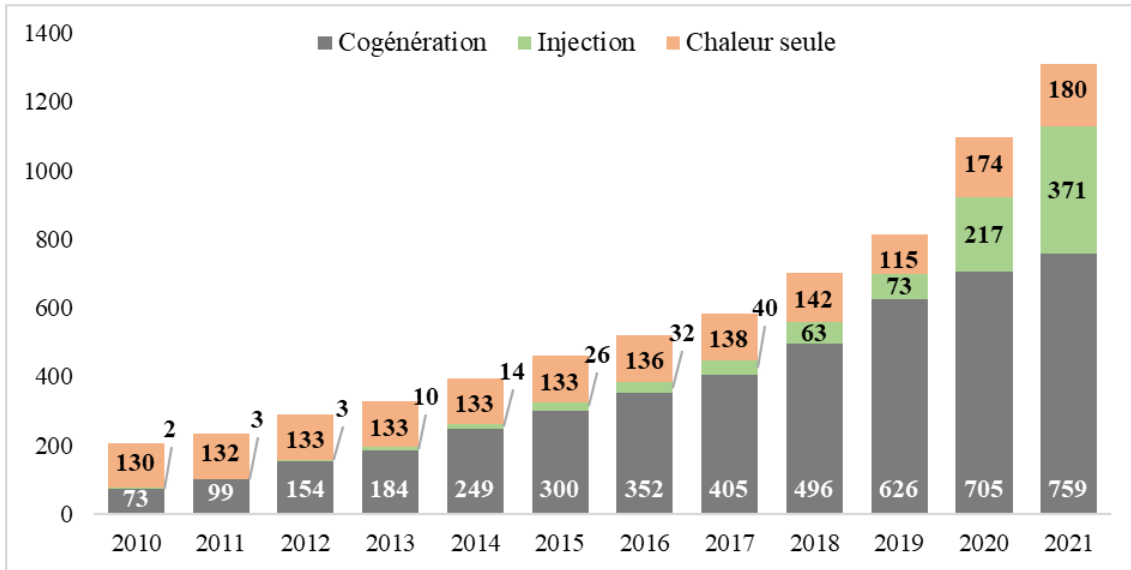


FIGURE I.6 – Évolution du nombre d’unités de méthanisation en France et répartition selon le mode de valorisation (cogénération, injection ou chaleur seule), d’après Observ’ER (2022).

et ont été réévalués dans les arrêtés du 23 novembre 2020 et du 13 décembre 2021, les nouvelles conditions de rachat représentant une baisse du niveau de soutien (SER *et al.* (2022)).

Les stations GNV n’apparaissent pas dans ces données. En effet, selon une récente étude de l’ADEME (Boutin & Barbier (2022)), très peu de stations sont directement liées à un méthaniseur, le gaz étant généralement injecté dans le réseau et consommé de manière délocalisée. À titre d’exemple, Morel Énergie (en Bretagne) dispose d’une installation de méthanisation agricole équipée d’une station bioGNV en aval de l’injection. Dans ce cas, le contrat d’injection n’autorise pas la revente de bioGNV et le gaz ne peut être utilisé qu’en autoconsommation. Seule une installation de méthanisation en France propose exclusivement une valorisation en station bioGNV non connectée au réseau, celle de Eurek’Alias sur l’exploitation de Philippe Colin à Breuvannes-en-Bassigny. La majorité du gaz y est valorisée en cogénération et une fraction est épurée pour être utilisée en bioGNC avec revente et en autoconsommation. Ces installations sont donc minoritaires aujourd’hui, mais l’étude indique que sur plus d’un tiers des projets de stations, une valorisation par cette voie est envisagée et constitue donc un marché potentiel.

Concernant la taille des installations, la puissance moyenne des unités en cogénération est de 327 kWe et la capacité moyenne des unités en injection de biométhane de 169 Nm<sup>3</sup>/h (Observ’ER (2022)). La distribution des unités en injection est présentée

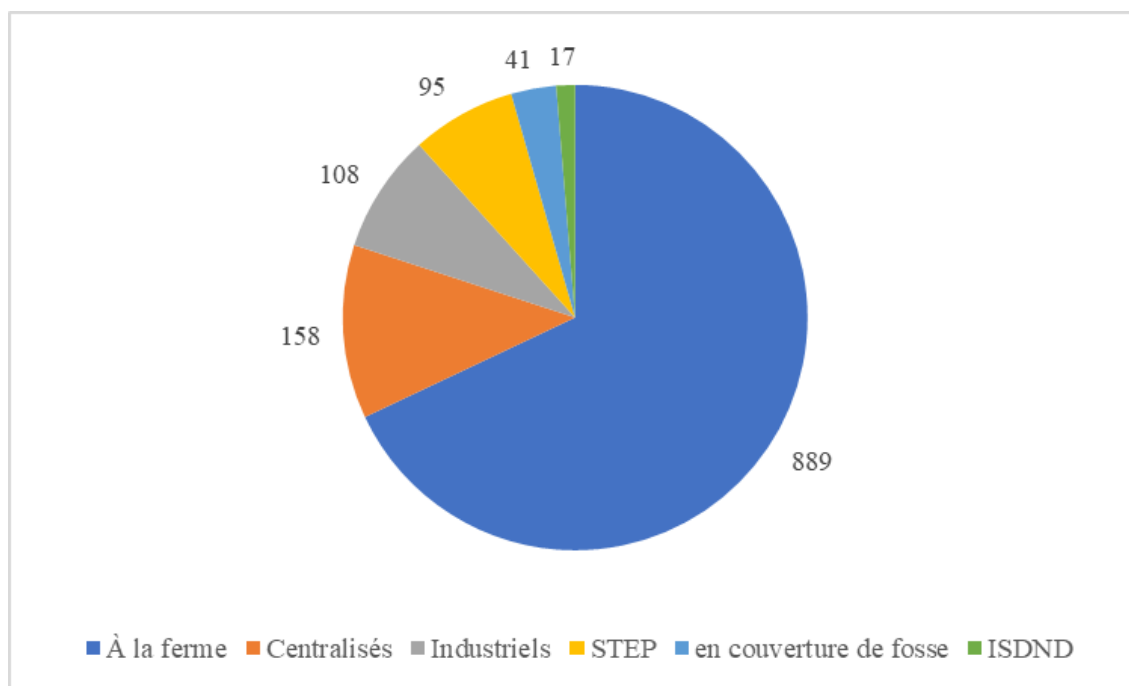


FIGURE I.7 – Répartition des unités de méthanisation en France selon la typologie de l'installation (à la ferme, centralisé, industriel, STEP, couverture de fosse, ou ISDND).

figure I.8. Pour les unités de méthanisation à la ferme, les chiffres sont légèrement inférieurs, respectivement à 213 kWe et 142  $Nm^3/h$ . Ces données illustrent que la dimension moyenne des méthaniseurs en France est plutôt orientée vers la production d'un débit de biogaz relativement important, d'environ 300 à 400  $Nm^3/h$  pour l'injection.

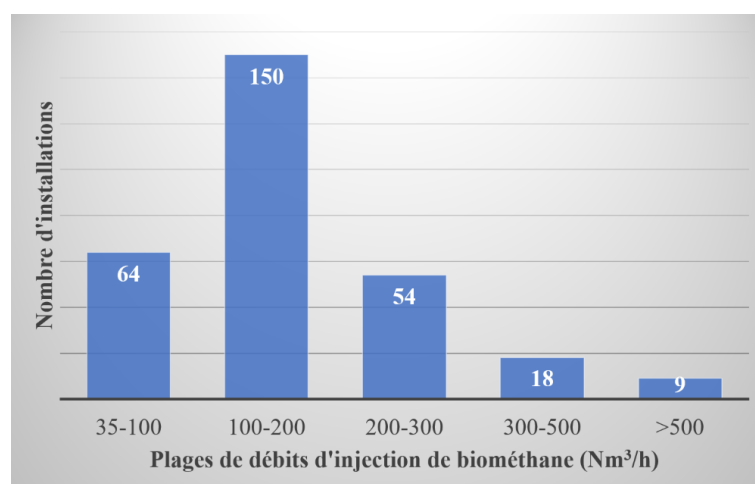


FIGURE I.8 – Distribution des unités de méthanisation en injection France selon le débit d'injection de biométhane sur le réseau de GRDF (Source : Open data GRDF).

Une étude de l'ADEME visant à estimer les gisements potentiels de substrats mobilisables en méthanisation a montré que d'ici 2030, 90 % du gisement mobilisable pourrait



venir du milieu agricole (ADEME (2013)). Or, en Europe et en France notamment, la taille moyenne des exploitations agricoles est faible, environ 16 ha. La production potentielle de biogaz d'une telle exploitation serait selon O'Connor *et al.* (2021) comprise entre 49 et 67 kWe, soit environ entre 20 et 30  $Nm^3/h$  de production de biogaz annuelle. Il y a donc un écart important entre la production moyenne par unité de méthanisation et la production moyenne potentielle d'une ferme. En d'autres termes, seules les installations de tailles relativement importantes ou centralisées, participent aujourd'hui à la production de biogaz. O'Connor *et al.* (2021) dressent le même constat à travers une étude sur la production de biogaz en Europe sur les méthaniseurs de petites dimensions. Ils indiquent que la majorité de la biomasse est issue d'exploitations situées en dehors des frontières usuelles des gisements recherchés, et que cette biomasse « oubliée » pourrait à terme induire une production globale inférieure aux objectifs attendus par les politiques publiques, et donc fragiliser le futur mix énergétique. Les auteurs donnent plusieurs raisons à cela. Tout d'abord, la majorité des recherches se sont concentrées au développement des infrastructures de grandes tailles et ont donc permis d'élaborer des technologies rentables à ces échelles mais moins adaptées à de petites installations. Par ailleurs, la technologie de cogénération appliquée en premier lieu s'est montrée peu rentable, et ce pour deux raisons : le prix de production de l'électricité assez haut concurrencé par les autres énergies renouvelables telles que le photovoltaïque ou l'éolien, et les difficultés de valorisation de la chaleur. Les installations étant localisées en milieu rural, des débouchés stables sur l'année sont en effet très difficiles à mettre en place. Ce constat est affirmé par Brémond *et al.* (2021) dans une étude sur les enjeux et les défis pour le secteur du biogaz en Europe à l'horizon 2030. Dans cette étude, les auteurs indiquent également que les tarifs de rachats avantageux sont amenés à diminuer sur la scène européenne. Cette baisse des tarifs, qui sont pourtant essentiels à la rentabilité économique des installations, notamment à petites échelles, doit être compensée entre autres par l'optimisation des systèmes d'épuration.

Sur le plan européen justement, les tendances d'évolution sont relativement similaires, comme l'indique Scarlat *et al.* (2018). En revanche, la baisse des incitations associée également à des réglementations plus strictes sur l'utilisation des cultures alimentaires a réduit le développement de la filière sur les cinq dernières années (EurObserv'ER (2020)). Comme pour la France, de nombreux pays européens incitent aujourd'hui à la valorisation par l'épuration (Brémond *et al.* (2021)), à travers des tarifs de rachat

préférentiels, ce qui favorise aujourd'hui le développement de cette filière, comme en Italie.

Cette première partie de revue bibliographique a mis en évidence le développement important de la filière de la méthanisation. La valorisation du biogaz en carburant ou en injection, après une étape d'épuration, est aujourd'hui privilégiée par les politiques publiques. Ces technologies d'épuration, matures à larges échelles, ne sont pourtant pas proposées aux petites échelles de production de biogaz, typiques de la majorité des installations agricoles et qui constituent donc l'essentiel du gisement de production. Ces gammes de débits sont typiquement de l'ordre de 20 à 40  $Nm^3/h$ . Ce constat met en avant la nécessité de développer une technique d'épuration moins coûteuse et simple à mettre en place en milieu agricole, permettant d'atteindre une rentabilité économique en valorisant le biogaz produit par l'injection dans le réseau ou en station de carburant. Le lavage à l'eau sous pression présente des atouts pour y parvenir. Selon Sahota *et al.* (2018), la technique ne nécessitant pas de technologie complexe ni de produits chimiques, son développement en milieu rural et pour de petites échelles est envisageable en simplifiant et en optimisant le procédé. Nous avons donc fait le choix de travailler au développement de cette technologie. L'objectif est d'optimiser de manière économique toutes les étapes du procédé de lavage à l'eau sous pression. Dans la suite, les propriétés des composés seront présentées ainsi que le fonctionnement détaillé de la technique de lavage à l'eau sous pression, pour en comprendre les spécificités et les pistes d'améliorations possibles.

## I.2 Propriétés physicochimiques et modèles thermodynamiques

Les composés étudiés dans ce travail, à savoir le dioxyde de carbone et le méthane composant le biogaz, ainsi que l'eau servant à l'absorption dans le cadre du lavage à l'eau sous pression, présentent des propriétés physico-chimiques particulières qui permettent d'aboutir à l'épuration du biogaz. Ces propriétés seront donc présentées dans cette partie, ainsi que les modèles thermodynamiques nécessaires à la compréhension des processus mis en jeu.

### I.2.1 Propriétés physicochimiques des composés

Le méthane est un composé chimique, d'une masse moléculaire  $M_{CH_4}$  de 0,016 *kg/mol*, à l'état gazeux (inodore et incolore) dans les conditions normales de température et de pression. Il est principalement connu pour son utilisation en tant que combustible, comme composant principal du gaz naturel. Ses limites inférieures et supérieures d'inflammabilité dans l'air sont de 4,4 et 17 %, et présente donc des risques d'explosivité à ces teneurs dans l'air. Le Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) du méthane est de 11,05 *kWh/Nm<sup>3</sup>*. Le méthane a également un impact majeur sur le réchauffement climatique. Sa durée de vie dans l'atmosphère est d'un peu plus de 10 ans et il présente un potentiel de réchauffement global supérieur à 80 sur 20 ans et d'environ 28 sur 100 ans. Sa structure électronique le rend chimiquement très stable, il est en particulier apolaire et donc difficile à solubiliser dans l'eau (Perry (2007)).

Le dioxyde de carbone est un composé chimique d'une masse moléculaire  $M_{CO_2}$  de 0,044 *kg/mol*, présent à l'état gazeux (inodore et incolore) dans les conditions normales de température et de pression. Il est indispensable à la croissance des végétaux en participant aux processus de la photosynthèse. C'est une molécule linéaire et stable qui peut être utilisée en synthèse organique grâce à ses propriétés faiblement électrophiles. C'est une molécule apolaire qui présente toutefois la possibilité de réaliser des liaisons hydrogène, entraînant une solubilité dans l'eau plutôt faible mais toutefois supérieure à celle du méthane (Perry (2007)).

## I.2.2 Modèle phase gaz

Un gaz, pur ou en mélange, peut être caractérisé par un certain nombre de propriétés physico-chimiques ainsi que par une équation d'état. L'équation d'état la plus communément rencontrée est celle dite des gaz parfaits, énoncée équation I.1, reliant la pression du gaz  $P$  (en Pa), son volume  $V$  (en  $m^3$ ), sa quantité de matière  $n$  (en mol), sa température  $T$  (K), et la constante universelle des gaz parfaits  $R$  ( $= 8,314 \text{ J/K/mol}$ ) (McCabe *et al.* (1993)).

$$PV = nRT \quad (\text{I.1})$$

Cette loi suppose notamment la réduction des molécules à des points matériels et des interactions entre elles sous forment de chocs purement élastiques. Ces conditions sont classiquement vérifiées pour des pressions de moins de 10 bars et des températures modérées. Pour corriger d'éventuelles non-idéalités, d'autres équations d'état ont été formulées mettant généralement en jeu des facteurs correctifs, telles que pour les équations de Soave Redlich Kwong par exemple. Dans le cas de l'épuration du biogaz, les températures sont proches des températures ambiantes, et les pressions restent inférieures à 10 bars. L'équation des gaz parfaits peut donc judicieusement s'appliquer. Cozma *et al.* (2015) ont d'ailleurs confirmé ce point en comparant différents modèles pour la solubilité du biogaz, et jusqu'à 10 bars, les différences entre les différents modèles sont parfaitement négligeables. Certaines propriétés du gaz sont également dépendantes de la pression, de la température ou encore de la composition du gaz, comme par exemple le coefficient de diffusion, la viscosité ou encore la masse volumique. En considérant un gaz composé de dioxyde de carbone et de méthane, le coefficient de diffusion en phase gaz  $D_g$  (en  $m^2/s$ ) à la pression  $P$  et à la température  $T$  peut être calculé par l'équation I.2 (Fuller *et al.* (1966)).

$$D_{CO_2-CH_4,g} = 0,01 \frac{T^{1,75} \left( \frac{1}{M_{CO_2}} + \frac{1}{M_{CH_4}} \right)^{1/2}}{P \left( V_{b,CO_2}^{1/3} + V_{b,CH_4}^{1/3} \right)^2} \quad (\text{I.2})$$

Dans l'équation I.2,  $V_{b,i}$  (en  $m^3/mol$ ) est le volume molaire du composé  $i$  au point d'ébullition (Thibodeaux & Mackay (2010)) (24,42 et 27,46  $m^3/mol$  pour le méthane et pour le dioxyde de carbone).

La viscosité  $\mu_g$  (en  $Pa \cdot s$ ) d'un mélange gazeux de dioxyde de carbone et de méthane peut également être déterminée. Pour chaque composé, la viscosité du composé  $i$  pur  $\mu_{i,g}$

(en  $Pa \cdot s$ ) à la température  $T$  s'écrit selon l'équation I.3 dite de Sutherland (Haynes (2014)).

$$\mu_{i,g}(T) = \mu_{i,g}(293 \text{ K}) \left( \frac{T}{293} \right)^{Su} \quad (\text{I.3})$$

À 293 K, la viscosité pour le dioxyde de carbone vaut  $1,47 \cdot 10^{-5} Pa \cdot s$  et celle pour le méthane  $1,1 \cdot 10^{-5} Pa \cdot s$ . La constante de Sutherland  $Su$  vaut 0,933 et 0,836 respectivement pour le dioxyde de carbone et le méthane (Haynes (2014)). La viscosité du mélange est ensuite calculée à partir de l'équation I.4 de Herning et Zipperer (1936) donnée par Carr *et al.* (1954).

$$\mu_g = \frac{\mu_{CO_2,g} y_{CO_2} \sqrt{M_{CO_2}} + \mu_{CH_4,g} y_{CH_4} \sqrt{M_{CH_4}}}{y_{CO_2} \sqrt{M_{CO_2}} + y_{CH_4} \sqrt{M_{CH_4}}} \quad (\text{I.4})$$

Dans l'équation I.4,  $y_i$  est la fraction molaire de  $i$  dans le mélange gazeux en  $mol/mol$ .

### I.2.3 Modèle phase liquide

En phase liquide, la température a également une influence sur la viscosité  $\mu_l$  (en  $Pa \cdot s$ ) et le coefficient de diffusion du composé  $i$   $D_i$  (en  $m^2/s$ ). Ces deux paramètres peuvent se calculer selon l'équation I.5, d'après Reid *et al.* (1987) et selon l'équation I.6 d'après Thibodeaux & Mackay (2010).

$$\mu_l = 1,856 \cdot 10^{-11} \exp \left( \frac{4209}{T} + 0,04527 \cdot T - 3,376 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \right) \quad (\text{I.5})$$

$$D_{i,l}(T) = D_{i,l}(298 \text{ K}) \left( \frac{T}{298} \right) \left( \frac{\mu_l(298 \text{ K})}{\mu_l(T)} \right) \quad (\text{I.6})$$

Le coefficient de diffusion à 298 K vaut  $1,92 \cdot 10^{-9}$  et  $1,49 \cdot 10^{-9} m^2/s$  respectivement pour le dioxyde de carbone et le méthane, d'après Cussler (1997).

De manière analogue à un gaz parfait, une solution aqueuse peut être caractérisée par son idéalité, lorsque les interactions entre molécules sont identiques. Ces conditions sont vérifiées lorsque les fractions molaires des composés en phase liquide sont faibles, typiquement de l'ordre de  $10^{-3}$ . Au delà de cette valeur, des coefficients d'activité permettent de corriger les concentrations pour obtenir des activités qui entrent ensuite en jeu dans les équations thermodynamiques. Dans le cas de l'épuration du biogaz, le travail de Cozma *et al.* (2015) a permis de déterminer que pour les absorptions réalisées dans le cadre du lavage à l'eau sous pression, les modèles utilisant les coefficients d'activité ne présentaient

pas de variations significatives par rapport à l'utilisation des concentrations.

### I.2.4 Modèle d'équilibre de phases et mesures de coefficient de partage

En 1803, William Henry observe que pour une température donnée, la pression partielle dans la phase vapeur d'un composé volatil  $i$  ( $y_i \cdot P$ ) s'équilibre et devient proportionnelle à la fraction molaire de ce composé dans une solution liquide  $x_i$  (en *mol/mol*). L'équation qui en découle, dite loi de Henry, est présentée équation I.7.

$$y_i = \frac{H_i(T)}{P} x_i \quad (\text{I.7})$$

Dans l'équation I.7, le terme  $H_i$  (en *Pa*) est appelé constante de Henry ou coefficient de partage et dépend donc de la température. Ce phénomène d'équilibre entre phases est au coeur de tous les échangeurs de matière gaz-liquide. Il peut s'expliquer d'un point de vue thermodynamique par l'égalité des potentiels chimiques à l'état d'équilibre entre deux phases. Cette égalité des potentiels chimiques se traduit par l'égalité des fugacités en phase gaz et liquide, qui en supposant un modèle de gaz parfait et de solution liquide idéale, permet d'obtenir la loi de Henry telle qu'énoncée équation I.7 (Roustan (2003)). L'équation est donc valable lorsque les pressions sont relativement faibles, jusqu'à 10 bars, pour des températures modérées, et pour des solutions liquides peu concentrées. Elle s'applique pour un soluté unique dans un solvant unique, ou lorsque les compositions des autres espèces n'affectent pas son équilibre. Dans le cas contraire, l'équation de Setchenov par exemple permet de prendre en compte la modification de l'équilibre (Lee (1997)). Par ailleurs, lorsque les composés sont hydrolysables ou qu'ils subissent une réaction chimique, les différentes formes du composé sont à prendre en considération. C'est notamment le cas pour le dioxyde de carbone, assujetti aux équilibres calco-carboniques. Le dioxyde de carbone dissous dans l'eau peut alors se présenter sous forme dissoute ou hydratée ( $CO_{2,aq}$  ou  $H_2CO_3$ ) ou alors se dissocier pour former  $HCO_3^-$  ou  $CO_3^{2-}$ . À pH faible, inférieur à 5,5 environ, l'espèce majoritaire est la forme non dissociée et l'équilibre pourra être donné par l'équation de Henry. Ce cas est généralement supposé dans le cadre du lavage à l'eau sous pression puisque l'absorption du dioxyde de carbone conduit à l'obtention d'un pH inférieur à 5,5, comme indiqué par Budzianowski *et al.* (2017). Les travaux de Cozma

*et al.* (2015) ont finalement confirmé la validité de l'application de l'équation de Henry dans le cadre de l'épuration du biogaz.

Des bases de données donnant les valeurs des constantes de Henry pour différents composés sont proposées dans la littérature, majoritairement pour de l'eau mais également pour d'autres phases liquides. Une des plus complètes est donnée par Sander (2015). Comme indiqué par Benizri (2016), la détermination de ces constantes reste relativement complexes, en particulier dans le cas de mélanges de gaz et sous pression. La détermination de ces constantes repose en effet généralement sur l'établissement d'un bilan de matière à un instant initial et à un instant d'équilibre. Ce bilan suppose de connaître avec précision les fractions molaires et les quantités de matière en phase gaz et liquide d'un milieu sous pression. Benizri *et al.* (2017) proposent un appareil permettant une telle mesure. Le principe repose sur la mise en contact d'un gaz sous pression avec un liquide. L'état initial est caractérisé par un volume de liquide connu ne contenant pas les composés cibles et séparé d'un gaz d'une composition connue et sous pression, température et volume connus. L'état d'équilibre final est caractérisé par un gaz sous pression plus faible, à température et volume connus, dont la composition peut être mesurée. La différence entre les deux états du gaz permet de remonter à la quantité transférée vers le liquide, et de remonter à une constante de Henry pour chacun des composés. La détermination précise des constantes de Henry est essentielle dans le dimensionnement des procédés, comme indiqué dans Roustan (2003), et en particulier dans le cas de mélanges complexes, la constante de Henry étant souvent utilisée dans le calcul de concentration en phase liquide à partir de la mesure de composition d'un gaz en équilibre avec celui-ci (Sanchez *et al.* (2022)). Pour indication, les valeurs de constantes de Henry dans l'eau du  $CO_2$ , du  $CH_4$ , du  $N_2$  et de  $O_2$  sont données à 283 et 303 K dans le tableau I.4.

<b>Composé</b>	$CO_2$	$CH_4$	$O_2$	$N_2$
283 K	106	3 000	3 390	6 770
303 K	196	4 550	4 780	9 360

TABLEAU I.4 – Constantes de Henry en MPa du  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$  et  $N_2$  à 283 et 303 K dans l'eau (Roustan (2003)).

Des corrélations sont également proposées dans la littérature pour déterminer les constantes de Henry en fonction de l'évolution de la température. L'une d'elles est par

exemple donnée par Holder *et al.* (1980) formulée selon l'équation I.8 avec H calculée en Pa.

$$H = 10^5 \exp\left(A_{Holder} - \frac{B_{Holder}}{T}\right) \quad (I.8)$$

Les constantes  $A_{Holder}$  et  $B_{Holder}$  dépendent du composé et valent respectivement 15,826277 et 1559,0631 K pour le méthane et 14,2831 et 2050,3265 K pour le dioxyde de carbone. Le tracé des constantes de Henry pour le dioxyde de carbone et le méthane à partir de l'équation de Holder est présenté figure I.9 pour des températures de 273 à 313 K. La sélectivité (rapport de la constante de Henry du méthane sur celle du dioxyde de carbone), est de 28,3 à 273 K et décroît linéairement sur cette plage de température pour atteindre 22,5 à 313 K.

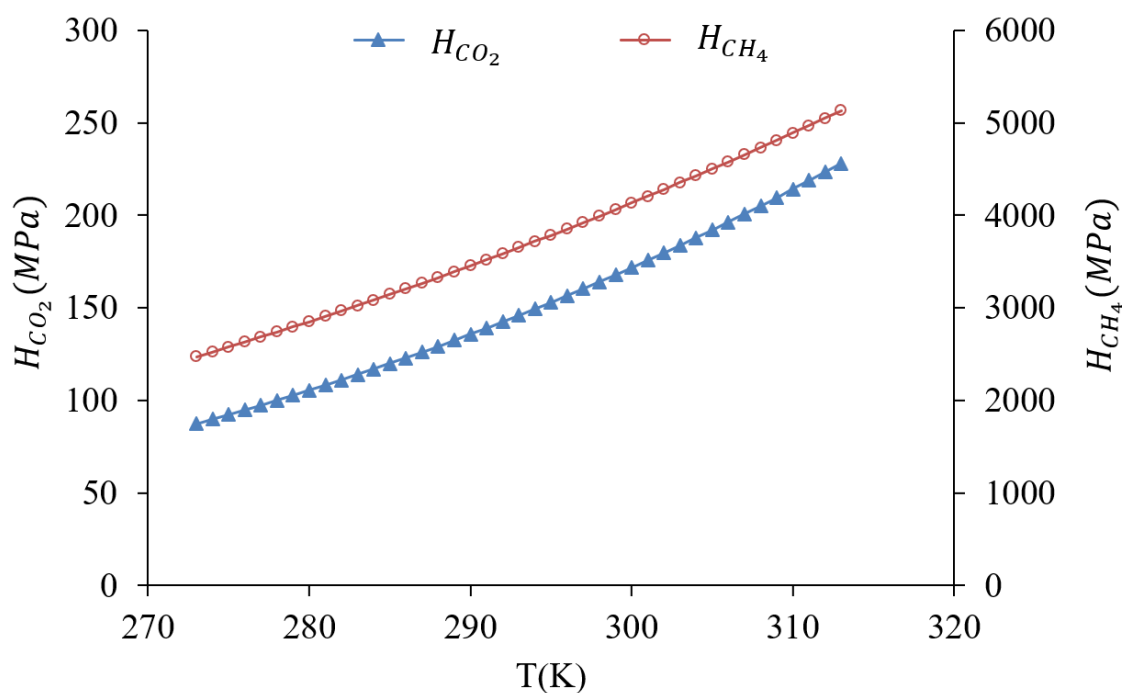


FIGURE I.9 – Évolution des constantes de Henry du dioxyde de carbone et du méthane avec la température d'après le modèle de Holder *et al.* (1980).



## I.3 Le lavage à l'eau sous pression

Le lavage à l'eau sous pression est une technique d'épuration du biogaz déjà bien répandue à l'échelle mondiale. Cette technique d'épuration est basée sur la différence de solubilité entre le méthane et le dioxyde de carbone pour un solvant donné, ici de l'eau.

### I.3.1 Colonne à garnissage

#### I.3.1.1 Généralités et éléments technologiques

Les colonnes à garnissage sont des contacteurs gaz-liquide très répandus dans l'industrie en particulier dans les procédés d'absorption de gaz (Roustan (2003)). Les colonnes à garnissage sont constituées d'un certain nombre d'éléments technologiques plus ou moins développés, permettant d'assurer leur bon fonctionnement. Ainsi, elles sont essentiellement composées d'une tour cylindrique, dans laquelle du garnissage est introduit reposant sur une plaque support. Le liquide est introduit dans la colonne par un distributeur situé en partie haute de la colonne. Le distributeur de liquide est essentiel car il permet de répartir uniformément le liquide sur la surface du garnissage. Parmi ces éléments, le garnissage constitue certainement le plus important. Le garnissage introduit dans une colonne d'absorption peut se présenter en vrac ou sous forme structurée. Le garnissage en vrac est ainsi constitué de petits éléments indépendants disposés en vrac dans la colonne, tel qu'illustré Figure I.10.

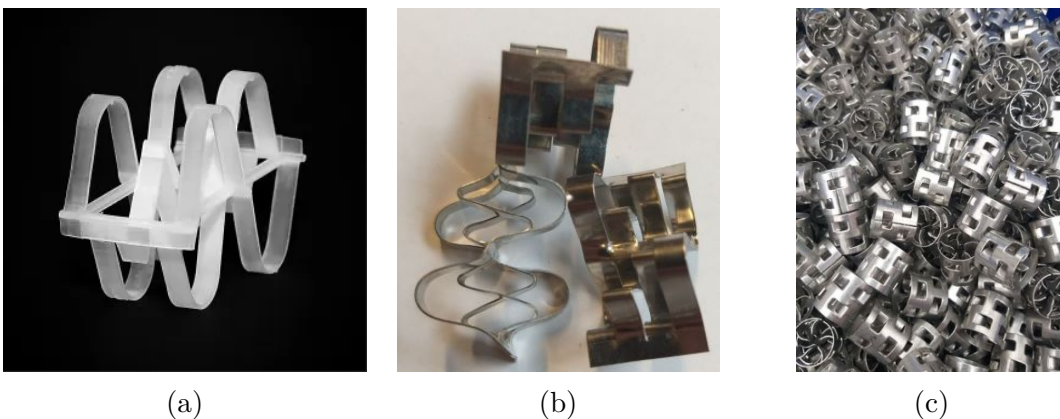


FIGURE I.10 – Photographie de différents types de garnissages en vrac : Raschig Super Ring en plastique (a), Raschig Super Ring en acier (b), et anneaux Pall en acier (c).

De nombreuses recherches sont menées depuis le début des années 1950 sur l'amélioration des performances de ces garnissages et se poursuivent encore aujourd'hui. Ces

garnissages en vrac sont par exemple les anneaux Raschig, les anneaux Pall, IMTP, ou plus récemment les Raschig Super Ring (RSR). Les améliorations visent principalement à augmenter la surface d'échange tout en améliorant le taux de vide et la diminution de la perte de charge. Aujourd'hui, les structures géométriques en 3D sont optimisées par calculs numériques de mécanique des fluides et les structures réalisées en impression 3D, comme par exemple dans Al-Maqaleh *et al.* (2022).

### I.3.1.2 Diffusion et transfert de matière entre phases

Dans les colonnes à garnissages comme dans d'autres contacteurs gaz-liquide, les performances peuvent être appréhendées par le transfert de matière des composés en présence entre les différentes phases gaz et liquide. Dans le cas de l'absorption, c'est le transfert d'un composé du vecteur gazeux vers un liquide absorbant qui sera recherché.

Le transfert de matière entre phases est un phénomène complexe. Dans le cas des écoulements turbulents en colonne à garnissage, le transfert est régi par des mécanismes couplant diffusion moléculaire et convection. Un modèle permettant de rendre compte de ce phénomène est celui du double-film établi par Lewis & Whitman (1924). Une représentation du modèle est proposée Figure I.11.

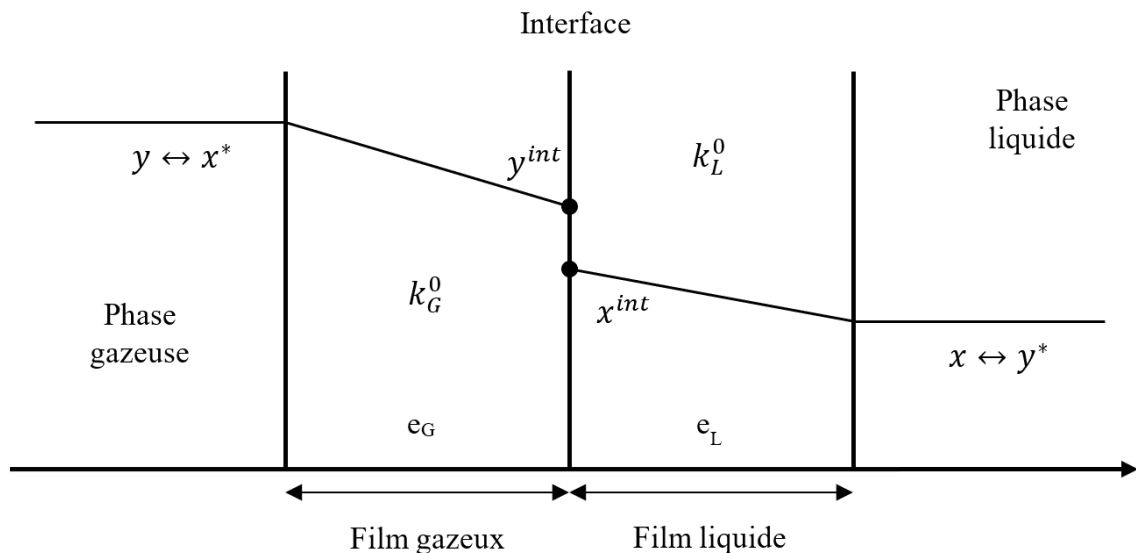


FIGURE I.11 – Modèle du double-film de Lewis & Whitman (1924) dans le cas de l'absorption.

Ce modèle suppose ainsi que les deux phases (gaz et liquide) sont séparées par une interface d'épaisseur nulle où de part et d'autre s'établit un film respectivement gazeux et liquide présentant une certaine épaisseur  $e_G$  et  $e_L$ . Dans chaque film, le transport du

composé  $i$  s'établit par pure diffusion moléculaire, le flux de matière de ce composé  $i$ , noté  $N_i$  (en  $kmol.m^2.s^{-1}$ ), s'écrit donc selon l'équation I.9 à partir de la loi de Fick, les fractions de l'espèce  $i$  dans les phases gaz et liquide en dehors des films étant uniformes et égales à  $y_i$  et  $x_i$ .

$$N_i = k_{L,i}^0(x_i^{int} - x_i) = k_{G,i}^0(y_i - y_i^{int}) \quad (I.9)$$

L'équation I.9 illustre que le transfert de matière dans les films gaz et liquide, est proportionnel à un gradient de concentration (la force motrice, entre la fraction molaire à l'interface  $x_i^{int}$  ou  $y_i^{int}$  et celle dans le film) et un coefficient de transfert de matière respectivement  $k_G^0$  et  $k_L^0$  (en  $kmol.m^2.s^{-1}$ ). Les coefficients de transfert de matière peuvent s'exprimer également en  $m/s$  et s'écrivent alors  $k_L$  et  $k_G$ . Les relations entre  $k_G$  et  $k_G^0$  et entre  $k_L$  et  $k_L^0$  sont données par les équations I.10 et I.11.  $k_G$  correspond au rapport du coefficient de diffusion par l'épaisseur du film gazeux  $e_G$ , exprimée en m, et  $k_L$  au rapport du coefficient de diffusion par l'épaisseur du film liquide  $e_L$ , exprimée en m également.

$$k_G = k_G^0 \frac{RT}{P} \quad (I.10)$$

$$k_L = k_L^0 \frac{M_L}{\rho_L} \quad (I.11)$$

$M_L$  correspond alors à la masse molaire du liquide (en  $kg/mol$ ) et  $\rho_L$  à la masse volumique du liquide (en  $kg/m^3$ ). À l'interface, l'équilibre de Henry est établi pour l'espèce  $i$ , et à l'extérieur des films, les concentrations de l'espèce  $i$  sont uniformes dans chaque phase et essentiellement contrôlées par la convection. En pratique, l'épaisseur des films de même que les concentrations aux interfaces sont difficilement mesurables. Il est donc courant de définir une valeur  $y_i^*$  ( $x_i^*$ ) fictive, correspondant à la fraction molaire à laquelle serait la phase gazeuse (liquide) si elle était en équilibre avec la phase liquide (gazeuse) de composition  $x_i$  ( $y_i$ ). Un coefficient de transfert de matière global, noté  $K_{L,i}^0$  ( $K_{G,i}^0$ ) peut alors être introduit (en  $kmol.m^2.s^{-1}$ ), associé à un potentiel d'échange global. Le flux de matière peut alors s'écrire selon l'équation I.12 (Roustan (2003)).

$$N_i = K_{L,i}^0(x_i^* - x_i) = K_{G,i}^0(y_i - y_i^*) \quad (I.12)$$

À partir de l'égalité des équations I.9 et I.12, les relations entre les coefficients de transferts

globaux et locaux s'expriment selon l'équation I.13.

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_{L,i}^0} &= \frac{1}{k_{L,i}^0} + \frac{P}{H_i k_{G,i}^0} \\ \frac{1}{K_{G,i}^0} &= \frac{1}{k_{G,i}^0} + \frac{H_i}{P k_{L,i}^0} \end{aligned} \quad (\text{I.13})$$

L'accès aux valeurs des coefficients de transfert de matière, globaux et locaux, est alors soumis notamment à la connaissance de l'épaisseur des films gaz et liquide, qui dépend entre autres des conditions hydrodynamiques, ou plus globalement à la connaissance des coefficients de transferts  $k_L^0$  et  $k_G^0$ .

### I.3.1.3 Hydrodynamiques des colonnes à garnissages

L'hydrodynamique des écoulements qui s'établissent dans une colonne à garnissage a une influence directe sur les transferts de matière qui entrent en jeu, et elle permet une absorption plus ou moins efficace dans le contacteur. Elle peut également avoir des incidences techniques et contraindre la plage de fonctionnement du procédé. Plusieurs approches permettent d'évaluer le bon fonctionnement hydrodynamique de la colonne, telles que la détermination des points de charges et d'engorgement, des pertes de charges linéique, de la rétention de liquide, ou encore du taux de mouillage (Rode (2019)).

**Grandeurs caractéristiques et considérations qualitatives** Dans le fonctionnement classique des colonnes à garnissages, le liquide s'écoule par gravité sur le garnissage et le gaz, sous l'effet d'un gradient de pression, monte dans la colonne. Mais cette condition est dépendante du débit de gaz qui est appliqué par rapport au débit de liquide. La Figure I.12 représente l'évolution qualitative de (a) la rétention liquide  $h_L$  ( $m^3/m^3$ ), (b) la perte de charge linéiques ( $\Delta P/Z$ , en  $Pa/m$ ) et (c) la Hauteur Équivalente à un Plateau Théorique (HEPT, en m) en fonction de la vitesse de passage du gaz ( $U_G$ , en  $m/s$ ) (Seader *et al.* (2011)). La HEPT traduit l'efficacité de l'absorption : plus sa valeur est faible, plus l'absorption est efficace par hauteur de garnissage. Ce graphique illustre que, pour de faibles vitesses de gaz, il y a peu d'interactions entre le gaz et le liquide. La perte de charge présente une augmentation constante relativement faible et égale à celle en écoulement de gaz seul. La rétention liquide est constante et faible, indépendante de la vitesse du gaz. La HEPT qui donne une indication sur l'efficacité du transfert, est

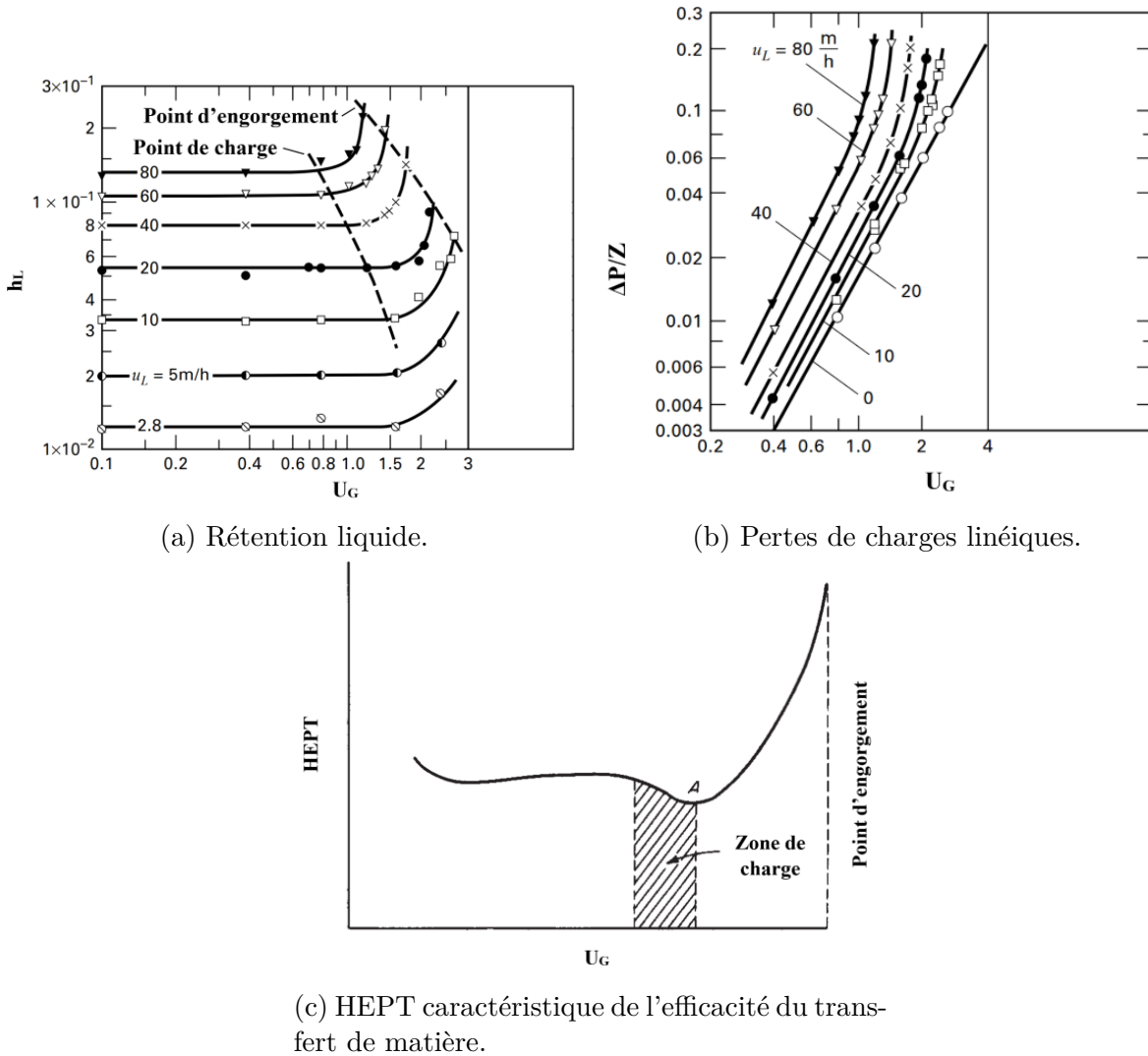


FIGURE I.12 – Évolution de la rétention liquide (a), de la perte de charge linéique (b), et de la HEPT (c) avec l'augmentation de la vitesse superficielle du gaz  $U_G$  (en  $m/s$ ) (Seader *et al.* (2011)).

constante. En augmentant la vitesse du gaz, il se produit à partir d'un certain seuil une augmentation plus importante de la perte de charge associée à l'augmentation de la rétention liquide et à la diminution de la HEPT. Ce point caractérise le point de charge. Au-delà de ce point, l'augmentation de la vitesse du gaz tend à empêcher la descente du liquide, jusqu'à ce que la charge de gaz soit telle qu'elle bloque l'écoulement gravitaire du liquide. C'est le point d'engorgement.

Dans le dimensionnement des colonnes à garnissages, il convient de s'assurer, pour un fonctionnement optimal, de se situer au voisinage de la zone de charge. En effet, en zone de charge, les interactions gaz-liquide sont accrues et donc l'efficacité du transfert gaz-liquide est optimale. Il convient de ne pas se rapprocher du point d'engorgement pour

deux raisons essentielles : les pertes de charges devenant très importantes, les coûts énergétiques associés également. De plus, cela représente un risque pour l'installation. C'est pour cela que la vitesse de travail réelle sera généralement prise entre 60 et 80 % de la vitesse à l'engorgement.

Des phénomènes d'écoulements préférentiels peuvent se produire lorsque la dimension du garnissage n'est pas compatible avec celle de la colonne. En pratique, le rapport du diamètre de la colonne sur le diamètre du garnissage doit être compris entre 10 et 80. Un autre point à considérer est le taux de mouillage. Si le débit de liquide est insuffisant, la surface offerte par le garnissage ne sera pas totalement irriguée et donc l'efficacité des échanges en sera diminuée. En revanche, si le débit est trop élevé, il y a un risque de noyer le garnissage et de proposer un film ruisselant liquide trop important. En pratique, le taux de mouillage  $L_w$  (en  $m^2/s$ ), calculé selon l'équation I.14, doit être compris entre  $2 \cdot 10^{-5}$  et  $5 \cdot 10^{-3} m^2/s$  (Roustan (2003)).

$$L_w = \frac{L_m}{a^* \rho_L A_{col}} \quad (\text{I.14})$$

$a^*$  correspond à la surface spécifique du garnissage (en  $m^2/m^3$ ),  $\rho_L$  à la masse volumique du liquide (en  $kg/m^3$ ),  $A_{col}$  à l'aire de passage de la colonne (en  $m^2$ ), et  $L_m$  au débit massique de liquide (en  $kg/s$ ). De nombreuses corrélations prédictives ont été développées dans la littérature afin d'estimer ces caractéristiques hydrodynamiques, dans un objectif de dimensionnement des colonnes à garnissage. Des synthèses de ces travaux sont présentées dans Wang *et al.* (2005) par exemple, ou plus récemment dans Flagiello *et al.* (2021). Deux types de corrélations ont été retenus dans ce travail : celles de la GPDC (« General Pressure Drop Correlation ») (Rode (2019)) associées aux corrélations de Onda *et al.* (1968) et celles de Billet & Schultes (1999). Les corrélations de la GPDC sont largement utilisées dans diverses applications, mais elles ont été développées antérieurement à l'apparition des garnissages en vrac les plus récents, tandis que les corrélations de Billet & Schultes (1999) ont été construites pour prendre en compte les spécificités de ces garnissages. La précision de ces deux méthodes a notamment été étudiée par Nock *et al.* (2014) en comparaison avec des mesures expérimentales dans le cadre de l'épuration du biogaz en colonne à garnissage. Ces deux méthodes ont montré de meilleures prédictions en comparaison avec d'autres modèles.

**Corrélation GPDC** La méthode GPDC repose sur le calcul de deux paramètres X et Y, calculés selon les équations I.15 et I.16.

$$X = \frac{L_m}{G_m} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \quad (\text{I.15})$$

$$Y = \frac{F}{g} \left( \frac{\rho_{eau}}{\rho_L} \right)^{0,2} \frac{\rho_G}{\rho_L} \left( \frac{\mu_L}{\mu_{eau}} \right)^{0,2} U_{G,Eng}^2 \quad (\text{I.16})$$

$G_m$  est le débit massique du gaz (en  $kg/s$ ),  $\rho_G$  la masse volumique du gaz (en  $kg/m^3$ ), F le facteur de garnissage (en  $m^2/m^3$ ), g constante d'accélération de la pesanteur (en  $m/s^2$ ) et  $U_{G,Eng}$  la vitesse du gaz au point d'engorgement (en  $m/s$ ). La relation entre ces paramètres X et Y est ensuite donnée par l'équation I.17 selon la valeur de X.

$$\begin{aligned} \text{Si } 0,02 < X < 4 : Y &= \exp(-4X^{0,25}) \\ \text{Si } 4 < X < 10 : Y &= 0,684 \exp(-3,61X^{0,286}) \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

Le calcul de X par l'équation I.15 permet donc le calcul de Y par l'équation I.17, puis le calcul de  $U_{G,Eng}$  par l'équation I.16. La vitesse réelle est ensuite prise entre 60 et 80 % de la vitesse  $U_{G,Eng}$ , permettant de proposer un diamètre de colonne et un garnissage adéquat. La perte de charge par mètre de garnissage peut ensuite être déterminée par exemple selon la relation de Prahl et la rétention statique selon l'équation de Otake et Okada (Roustan (2003)).

Les coefficients de transfert  $k_L$  et  $k_G$  (en  $m/s$ ), permettant de déterminer ensuite la hauteur de garnissage, sont calculés selon Onda *et al.* (1968) en utilisant les équations I.18 et I.19.

$$k_L = 0,0051 \left( \frac{\mu_L g}{\rho_L} \right)^{0,333} (a^* d_p)^{-0,27} \left( \frac{a^0}{a^*} \right)^{-2/3} Re_L^{2/3} Sc_L^{-0,5} \quad (\text{I.18})$$

$$k_G = \frac{5,23(a^* d_p)^{-1,7} Re_G^{0,7} Sc_G^{1/3} D_G}{d_p} \quad (\text{I.19})$$

Ces équations nécessitent notamment la connaissance de  $a^0$ , la surface mouillée du garnissage (en  $m^2/m^3$ ),  $d_p$  le diamètre du garnissage (en m).  $a^0$  est calculée selon Onda *et al.* (1968) par l'équation I.20, où  $\sigma_c$  représente la tension de surface associée au matériau du

garnissage en  $N/m$ .

$$\frac{a^0}{a^*} = 1 - \exp\left(-1,45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L}\right)^{0,75} (a^* d_p)^{-0,35} Ga_L^{0,05} We_L^{0,2}\right) \quad (I.20)$$

Ces équations font intervenir les nombres adimensionnels  $Re$ ,  $Sc$ ,  $Ga$  et  $We$ , définis en annexe A.

**Corrélations de Billet et Schultes** Billet & Schultes (1999) ont développé un modèle semi-empirique dans lequel le garnissage est assimilé à des canaux verticaux, l'écart à la verticalité étant pris en compte par des constantes spécifiques aux garnissages. Le modèle permet notamment de caractériser la vitesse superficielle du gaz au point de charge et d'engorgement  $U_{G,Lo}$  et  $U_{G,Eng}$ , les coefficients de transfert de matière volumique liquide et gaz notés  $k_L a^0$  et  $k_G a_0$ , et la rétention de liquide  $h_L$ . Le modèle a été validé sur une base de données prenant en compte des conditions très variables, notamment pour les garnissages en vrac de dernière génération tel que le Raschig Super Ring.

Dans ce modèle, la vitesse du gaz au point de charge  $U_{G,Lo}$  (en  $m/s$ ) est calculée en utilisant l'équation I.21 pour un rapport  $L_m/G_m$  donné, avec  $\epsilon$  le taux de vide du garnissage.

$$U_{G,Lo} = \sqrt{\frac{g}{\phi_{Lo}}} \left[ \frac{\epsilon}{(a^*)^{1/6}} - (a^*)^{1/2} \left( \frac{12\mu_L \cdot U_{L,Lo}}{g \cdot \rho_L} \right)^{1/3} \right] \left( \frac{12\mu_L \cdot U_{L,Lo}}{g \cdot \rho_L} \right)^{1/6} \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}} \quad (I.21)$$

Dans l'équation I.21,  $\phi_{Lo}$  est calculé grâce à l'équation I.22 et  $U_{L,Lo}$  par l'équation I.23.

$$\phi_{Lo} = \frac{g}{(C'_{Lo})^2} \left[ \frac{L_m}{G_m} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \left( \frac{\mu_L}{\mu_G} \right)^{0,4} \right]^{-2n_{Lo}} \quad (I.22)$$

$$U_{L,Lo} = \frac{\rho_G}{\rho_L} \frac{L_m}{G_m} U_{G,Lo} \quad (I.23)$$

Dans l'équation I.22,  $n_{Lo}$  et  $C'_{Lo}$  sont calculés grâce à l'équation I.24.

$$\begin{aligned} Si \frac{L_m}{G_m} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} < 0,4 : n_{Lo} = -0,326 \text{ et } C'_{Lo} = C_{Lo} \\ Si \frac{L_m}{G_m} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} > 0,4 : n_{Lo} = -0,723 \text{ et } C'_{Lo} = 0,695 C_{Lo} \left( \frac{\mu_L}{\mu_G} \right)^{0,1588} \end{aligned} \quad (I.24)$$

$C_{Lo}$  est un paramètre spécifique au garnissage et à sa dimension, donné dans Billet & Schultes (1999) pour certains garnissages. Le calcul de  $U_{G,Lo}$  doit être effectué par itéra-



tion en initialisant  $U_{L,L0}$ .

La vitesse du gaz au point d'engorgement  $U_{G,Eng}$  peut ensuite être déterminée par l'équation I.25.

$$U_{G,Eng} = \sqrt{\frac{2g \cdot h_{L,Eng} \cdot \rho_L (\epsilon - h_{L,Eng})^2}{\phi_{Eng} \cdot \epsilon \cdot a^* \cdot \rho_G}} \quad (I.25)$$

Dans l'équation I.25,  $\phi_{Eng}$  est calculé grâce à l'équation I.26 et  $U_{L,Eng}$  par l'équation I.27.

$$\phi_{Eng} = \frac{g}{(C'_{Eng})^2} \left[ \frac{L_m}{G_m} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \left( \frac{\mu_L}{\mu_G} \right)^{0,2} \right]^{-2n_{Eng}} \quad (I.26)$$

$$U_{L,Eng} = \frac{\rho_G}{\rho_L} \frac{L_m}{G_m} U_{G,Eng} \quad (I.27)$$

Dans l'équation I.26,  $n_{Eng}$  et  $C'_{Eng}$  sont calculés grâce à l'équation I.28.

$$\begin{aligned} Si \frac{L_m}{G_m} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} < 0,4 : n_{Eng} = -0,194 \text{ et } C'_{Eng} = C_{Eng} \\ Si \frac{L_m}{G_m} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} > 0,4 : n_{Eng} = -0,708 \text{ et } C'_{Eng} = 0,6244 C_{Eng} \left( \frac{\mu_L}{\mu_G} \right)^{0,1028} \end{aligned} \quad (I.28)$$

Dans l'équation I.25,  $h_{L,Eng}$ , la rétention liquide au point d'engorgement, est calculée en utilisant l'équation I.29.

$$h_{L,Eng}^3 (3h_{L,Eng} - \epsilon) = \frac{6(a^*)^2 \cdot \epsilon \cdot \mu_L \cdot L_m \cdot \rho_G \cdot U_{G,Eng}}{g \cdot \rho_L \cdot G_m \cdot \rho_L} \quad (I.29)$$

$U_{G,Eng}$  est substitué par son expression de l'équation I.25, afin de n'avoir plus que  $h_{L,Eng}$  comme inconnue. Dans l'équation I.29,  $h_{L,Eng}$  est compris entre  $\epsilon/3$  et  $\epsilon$  où  $\epsilon$  représente le taux de vide du garnissage.

L'efficacité du transfert de matière peut ensuite être déterminée. Les coefficients de transfert de matière volumique, notés  $k_L a^0$  et  $k_G a^0$  pour la phase liquide et gaz respectivement, sont calculés par les équations I.30 et I.31 avec  $d_h$  le diamètre hydraulique du garnissage égal à  $4\epsilon/a^*$  et  $a^0$  l'aire du garnissage mouillé.

$$k_L a^0 = C_L 12^{1/6} \bar{U}_L^{1/2} \left( \frac{D_L}{d_h} \right)^{1/2} a^* \left( \frac{a^0}{a^*} \right) \quad (I.30)$$

$$k_G a^0 = C_G \frac{(a^*)^{3/2} D_G}{(\epsilon - h_L^{1/2}) d_h^{1/2}} \left( \frac{U_G}{a^* \nu_G} \right)^{3/4} \left( \frac{\nu_G}{D_G} \right)^{1/3} \left( \frac{a^0}{a^*} \right) \quad (I.31)$$

Pour des vitesses effectives de gaz en-dessous du point de charge, le rapport  $(a_{Lo}^0/a^*)$  se calcule par l'équation I.32,  $h_L$ , la rétention liquide, par l'équation I.33 et  $\bar{U}_L$  qui est la vitesse effective du liquide est définie par l'équation I.34.

$$\left(\frac{a_{Lo}^0}{a^*}\right) = 1,5(a^*d_h)^{-0,5} \left(\frac{U_L d_h}{\nu_L}\right)^{-0,2} \left(\frac{U_L^2 \rho_L d_h}{\sigma_L}\right)^{0,75} \left(\frac{U_L^2}{g d_h}\right)^{-0,45} \quad (I.32)$$

$$h_L = \left(\frac{12\nu_L U_L (a^*)^2}{g\rho_L}\right)^{1/3} \quad (I.33)$$

$$\bar{U}_L = \frac{U_L}{h_L} \quad (I.34)$$

Pour des vitesses effectives de gaz entre le point de charge et le point d'engorgement, le rapport  $(a^0/a^*)$  est obtenu par l'équation I.35, où  $(a_{Eng}^0/a^*)$  est calculée à partir de l'équation I.36.  $h_L$  est calculée à partir de l'équation I.37 et  $\bar{U}_L$  est calculée grâce à l'équation I.38.

$$\left(\frac{a^0}{a^*}\right) = \left(\frac{a_{Lo}^0}{a^*}\right) + \left(\frac{a_{Eng}^0}{a^*} - \frac{a_{Lo}^0}{a^*}\right) \left(\frac{U_G}{U_{G,Eng}}\right)^{13} \quad (I.35)$$

$$\left(\frac{a_{Eng}^0}{a^*}\right) = 10,5 \left(\frac{\sigma_L}{\sigma_{eau}}\right)^{0,56} (a^*d_h)^{-0,5} \left(\frac{U_L d_h}{\nu_L}\right)^{-0,2} \left(\frac{U_L^2 \rho_L d_h}{\sigma_L}\right)^{0,75} \left(\frac{U_L^2}{g d_h}\right)^{-0,45} \quad (I.36)$$

$$h_L = h_{L,Lo} + (h_{L,Eng} - h_{L,Lo}) \left(\frac{U_G}{U_{G,Eng}}\right)^{13} \quad (I.37)$$

$$\bar{U}_L = \left(\frac{g\rho_G^2 U_G^2}{12\mu_L (a^*)^2 \rho_L}\right)^{1/3} \left(\frac{L_m}{G_m}\right) \left[1 - \left(\frac{U_G - U_{G,Lo}}{U_{G,Eng} - U_{G,Lo}}\right)^2\right] \quad (I.38)$$

La rétention liquide telle que définie précédemment est issue d'un modèle physique dont une des hypothèses est l'appréciation du volume de vide par des canaux verticaux. La rétention liquide réelle qui s'instaure dans la colonne dévie de cette valeur théorique. Une correction a été apportée mettant en jeu la surface hydraulique du garnissage  $a_h$ . Ainsi, les rétentions liquide au point de charge,  $h_{L,Lo}$ , et au point d'engorgement,  $h_{L,Eng}$ , sont déterminées respectivement par les équations I.39 et I.40.

$$h_{L,Lo}^{réel} = h_{L,Lo} \left(\frac{a_h}{a^*}\right)^{2/3} \quad (I.39)$$

$$h_{L,Eng}^{réel} = 2,2 h_{L,Lo}^{réel} \left(\frac{\mu_L \rho_{eau}}{\mu_{eau} \rho_L}\right)^{0,05} \quad (I.40)$$

Dans l'équation I.39,  $a_h/a^*$  est calculé à partir de l'équation I.41.

$$\begin{aligned} Si Re_L < 5 : \frac{a_h}{a^*} &= C_h \left( \frac{U_L \rho_L}{a^* \mu_L} \right)^{0,15} \left( \frac{U_L^2 a^*}{g} \right)^{0,1} \\ Si Re_L > 5 : \frac{a_h}{a^*} &= 0,85 C_h \left( \frac{U_L \rho_L}{a^* \mu_L} \right)^{0,25} \left( \frac{U_L^2 a^*}{g} \right)^{0,1} \end{aligned} \quad (I.41)$$

Finalement, la rétention liquide réelle  $h_L$  peut être calculée à partir de l'équation I.37. Ce modèle sera repris ultérieurement pour l'interprétation des phénomènes de transfert dans la colonne à garnissage.

#### I.3.1.4 Particularités du lavage à l'eau sous pression pour l'épuration du biogaz

Le lavage à l'eau sous pression mis en place dans le cas de l'épuration du biogaz est une application assez spécifique des colonnes à garnissages. Tout d'abord, comme son nom l'indique, l'absorption est réalisée sous pression. Outre l'influence de la pression sur certains paramètres, tels que le coefficient de diffusion ou la viscosité, la question de l'influence de la pression sur l'hydrodynamique peut se poser. Dans la littérature, très peu de publications s'attardent sur les particularités des colonnes à garnissages fonctionnant sous pression. Benadda *et al.* (2000) soulignent la rareté de ces travaux et surtout la différence (ou contradiction) entre les résultats. Tout d'abord, il semble que l'élévation de pression entraîne une diminution des vitesses caractéristiques associées aux point de charge et d'engorgement en raison de l'augmentation de la masse volumique du fluide (Benadda *et al.* (1996)). D'autre part, l'application de modèles de temps de séjour a montré que l'écoulement des fluides se rapproche d'un modèle de type piston avec dispersion axiale lorsque la pression augmente. Concernant le transfert de matière, Benadda *et al.* (2000) ont étudié un système entre 1 et 13 bars à vitesse d'écoulement du gaz constante. Leurs mesures ont montré une augmentation de l'aire interfaciale, associée à une augmentation du «  $k_L a$  » dans les mêmes proportions. L'élévation de pression ne semble donc pas avoir d'influence sur le  $k_L$  mais uniquement sur l'aire interfaciale. Une explication à ce phénomène pourrait être le développement d'une aire interfaciale dite « transportée ». Cette aire interfaciale résulterait de la formation de bulles de gaz dans le film de liquide due à l'augmentation de la dispersion axiale. Wang *et al.* (2006) ont toutefois estimé que les corrélations usuelles s'appliquent avec une marge d'erreur acceptable jusqu'à des pressions comprises entre 7

et 11 bars.

Dans les systèmes usuels d'absorption et de transfert de matière, un unique composant est généralement la cible de l'absorption, contenu dans un flux de gaz supposé inerte. Or dans le cas de l'épuration du biogaz, une fraction non négligeable de méthane est également absorbé par le liquide (Kapoor *et al.* (2019a); Cozma *et al.* (2015)). Selon Couderc *et al.* (2008), deux pistes peuvent être suivies : la première consiste à considérer qu'il n'y a pas d'interactions dans le transfert entre les composés absorbés. Dans ce cas, il convient de considérer une absorption concomitante des composés et d'intégrer à la fois la migration des composés dans les bilans de matière mais également dans les processus de transfert et de dimensionnement mais sans interactions, tel que proposé dans Wantz *et al.* (2021). Cette hypothèse peut être formulée lorsque les fractions molaires dans le liquide restent faibles, inférieures à 0,001. Si ce n'est pas le cas, des théories plus élaborées basées sur les équations de Maxwell-Stefan ont été développées et sont présentées dans Taylor & Krishna (1993).

Enfin, dans l'épuration du biogaz, le débit volumique de gaz entre l'entrée et la sortie de la colonne est réduit, environ de moitié, en raison de l'absorption. Cette particularité n'est pas prise en compte, d'abord dans les méthodes de dimensionnement qui supposent généralement un débit de gaz constant comme il le sera présenté en section I.3.3.1. De plus, la diminution du débit affecte les conditions hydrodynamiques. Un garnissage choisi pour présenter des performances optimales en entrée de colonne peut s'avérer moins efficace en partie haute si l'évolution du débit de gaz le long de la colonne est significative.

### I.3.2 Techniques de régénération

Les techniques de régénération développées dans les travaux suivants sont basées uniquement sur des principes de séparation physique de manière à limiter l'adjonction de produits chimiques. L'objectif de cette étape est donc la séparation du gaz dissous contenu dans le flux liquide sortant de la colonne d'absorption. D'après Seader *et al.* (2011), pour un gaz contenu dans un liquide, deux des méthodes les plus appropriées sont la vaporisation, après détente à pression plus faible dans notre cas, ou par stripping.

### I.3.2.1 Détente

Lorsqu'un liquide est saturé en gaz dissous à une certaine pression, la loi de Henry nous indique qu'une diminution de pression totale conduit au déplacement de l'équilibre en faveur de la libération de ces gaz et ce jusqu'à un nouveau point d'équilibre. Selon la nature des gaz dissous, des approches en cascade peuvent être considérées. Les constantes de Henry pour chaque espèce vont permettre d'identifier des couples de pression-température permettant de récupérer majoritairement l'un ou l'autre des composés. Dans le cas de l'épuration du biogaz, les gaz dissous sont majoritairement le dioxyde de carbone, absorbé préférentiellement à pression élevée dans la colonne d'absorption, mais également le méthane, absorbé en moindre proportion. La récupération de ce méthane dissous est primordiale pour obtenir de bonnes performances économiques et environnementales. Une première détente est donc proposée, à pression modérée, généralement comprise entre 2 et 6 bars permettant de récupérer, selon les autres conditions opératoires, une fraction importante de méthane (Kapoor *et al.* (2017)) recirculée vers la colonne d'absorption. Une deuxième étape de détente est ensuite réalisée à pression atmosphérique, permettant de finaliser la détente et l'élimination du gaz dissous. Le dégazage d'un liquide peut être limité par la cinétique de dégazage. Des promoteurs de turbulence peuvent alors être judicieusement mis en oeuvre afin d'amorcer la nucléation et la coalescence des bulles. Un mélangeur statique peut à ce titre être employé, comme proposé par Benizri *et al.* (2019), afin de promouvoir le dégazage du liquide (Hébrard (2012)). Le mélangeur statique est un élément tubulaire pourvu d'éléments internes fixes. Lors du passage d'un fluide en écoulement dans le mélangeur, les éléments fixes permettent une séparation et recombinaison des flux successifs et donc un mélange et une agitation du flux. Un exemple de mélangeur statique est présenté figure I.13.

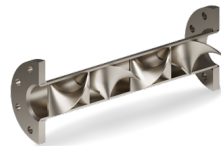


FIGURE I.13 – Exemple de mélangeur statique, Primix (Pays-Bas).

### I.3.2.2 Stripping

Le stripping repose sur le même principe physique, mais dans ce cas, c'est la pression partielle des composés que l'on souhaite éliminer qui est réduite. Pour ce faire, de l'air est alors injecté dans une colonne à garnissage dans laquelle le liquide, chargé en gaz dissous, est injecté à contre-courant. La pression partielle en composés dissous est dans le cas de l'épuration du biogaz (dioxyde de carbone et méthane) quasi nulle dans l'air. Ce système permet donc une élimination très efficace des composés dissous dans l'eau saturée. En revanche, les équipements nécessaires pour ce type de séparation sont, d'après Coulson & Richardson (2005), de dimensions bien supérieures à ceux utilisés pour les détentes classiques. Leur dimensionnement repose sur des principes similaires à ceux pour le dimensionnement de colonnes d'absorption, et des hauteurs similaires à la colonne d'absorption, de 5 à 10 mètres, sont généralement rencontrées (Budzianowski *et al.* (2017)). Par ailleurs, l'injection d'air entraîne également le transfert de matière du gaz vers le liquide, et donc l'apport d'oxygène et d'azote dans le liquide. Ce phénomène pose un certain nombre de problèmes, en particulier la croissance de micro-organismes sur le garnissage des colonnes qui peut conduire à leur engorgement et nécessite donc de la maintenance supplémentaire. Les composés dissous peuvent également être transférés dans la sortie de biométhane produite et conduire à des problèmes de qualité de gaz (Bauer *et al.* (2013)). Enfin, l'injection d'air entraîne la dilution du dioxyde de carbone qui devient de fait difficile à valoriser.

### I.3.2.3 Séparation de mélange gaz-liquide

La formation d'un mélange gaz-liquide après la détente d'un fluide à pression réduite nécessite la mise en place d'un système de séparation gaz-liquide. Les techniques de séparation gaz-liquide lorsque le liquide constitue la phase continue (à l'inverse des aérosols liquides) sont essentiellement basées sur des critères de discrimination de poids, la phase la plus lourde empruntant un chemin différent de la phase la plus légère. La force motrice appliquée peut provenir de phénomènes gravitaires ou centrifuges. Deux techniques seront présentées par la suite : les ballons de séparation ainsi que les Gas-Liquid Cylindrical Cyclone (GLCC).

**Ballons de séparation** Les ballons de séparation sont des récipients de formes cylindriques permettant de réaliser une séparation gravitaire de mélanges gaz-liquide (Rode (2019)). Ils ont été développés essentiellement pour l'industrie chimique et pétrolière. Ils peuvent se présenter sous formes horizontales (lorsque le débit de liquide est important par rapport au débit de gaz) ou verticales (lorsque le débit de gaz est plus important que le débit de liquide). Un schéma de principe d'un ballon vertical est présenté Figure I.14. Dans ces systèmes, le mélange gaz-liquide est introduit dans le ballon, en partie médiane pour un ballon vertical et en partie haute pour un ballon horizontal. Le liquide plus lourd que le gaz, va rejoindre l'interface gaz liquide et sera évacué du ballon en partie basse. Le gaz plus léger sera évacué en partie haute. Pour un débit donné, les ballons verticaux ont un volume plus faible que les ballons horizontaux, mais ces derniers imposent une vitesse superficielle de liquide plus faible et donc une configuration plus propice au dégazage. Les bulles qui se forment dans le liquide pourront remonter à l'interface et rejoindre la fraction de gaz. Comme pour les colonnes à garnissages, les ballons de séparation présentent un certain nombre d'équipements internes permettant d'assurer une bonne séparation du mélange. Un distributeur est généralement utilisé pour optimiser l'injection du mélange dans le ballon, permettant d'initier la séparation du gaz et du liquide. Un dévésiculeur est également placé afin de minimiser les pertes de liquide sous forme de gouttes par la sortie de gaz. Un déflecteur peut aussi être installé à la sortie du liquide de manière à éviter la formation de vortex. Des techniques peuvent être mises en place afin d'améliorer la séparation et/ou de réduire la taille de l'équipement. C'est notamment le cas de l'air lift, à boucle externe dans ce cas, permettant d'augmenter le temps de séjour par un système de recirculation du liquide (Roustan (2003)).

**GLCC** Le GLCC, pour « Gas-Liquid Cylindrical Cyclone », est un séparateur gaz-liquide par effet centrifuge. Le GLCC a été développé pour des applications pétrolières, dans le but d'optimiser la séparation de la production issue des forages pétroliers. La recherche sur le GLCC a été conduite principalement par l'équipe TUSTP de l'Université de Tulsa en Oklahoma depuis les années 1990. Ces recherches sont financées dans l'essentiel par des compagnies pétrolières. D'autres recherches ont ensuite été menées afin de mieux comprendre et décrire les phénomènes de séparation pour améliorer l'efficacité de séparation des GLCC (Shoham & Kouba (1998)).

Le GLCC est un système relativement simple à mettre en place. Sa géométrie est présentée

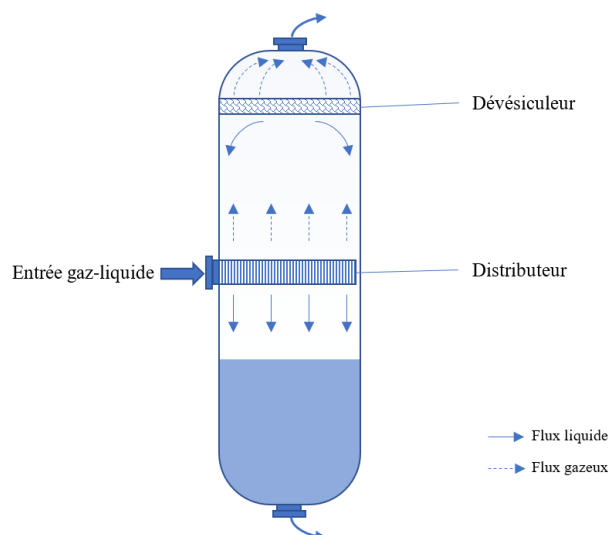


FIGURE I.14 – Schéma de principe d'un ballon de séparation vertical.

figure I.15. Il se compose d'un cylindre vertical étroit présentant une entrée tangentielle par laquelle se fait l'arrivée du système multi-phasique, ainsi que deux sorties de fluides : une en partie supérieure pour l'extraction de la phase gaz, l'autre en partie inférieure pour l'extraction de la phase liquide. L'entrée tangentielle de l'écoulement multiphasique permet d'amorcer un vortex au sein du GLCC. Les forces centrifuges ainsi créées sont responsables de la séparation des phases : le liquide, plus dense, est entraîné vers les parois du cylindre tandis que le gaz, moins dense, se concentre au centre de l'axe. La phase liquide peut ainsi être évacuée en partie basse de la colonne tandis que la phase gazeuse peut être récupérée en partie haute (Hreiz (2011)). Plus précisément, lorsque l'effet de la force centrifuge est suffisant, l'apparition d'un vortex liquide localisé est observé. Dans la partie basse du système, les bulles de dimensions plus élevées regagnent rapidement l'interface, sous l'effet de la poussée d'Archimède. Les bulles de plus petites dimensions sont entraînées vers le bas. Mais sous l'effet du champ de force centrifuge, elles se dirigent radialement vers le centre du vortex et forment un filament de bulles. Ce filament permet ainsi de visualiser le coeur du vortex. Ce filament, qui rejoint l'interface gaz-liquide principale, permet la séparation de ces bulles. Il a été observé que, au centre de la conduite, la vitesse superficielle du liquide est quasi nulle, voire orientée vers le haut. Les bulles peuvent donc remonter et être séparées. Il est possible qu'une partie des bulles soit tout de même entraînée vers la sortie liquide, et dégrade alors les performances de séparation du GLCC. Ce phénomène, appelé GCU pour « Gas Carry Under » doit donc absolument être limité. Il peut avoir plusieurs origines :



- des bulles de tailles trop faibles pour que le champ centrifuge les amène au coeur gazeux ;
- un filament de bulles instable pouvant se rompre et s'échapper par la sortie liquide ;
- des variations brusques du débit liquide, qui engendrent des variations de niveaux et poussent les bulles vers le bas.

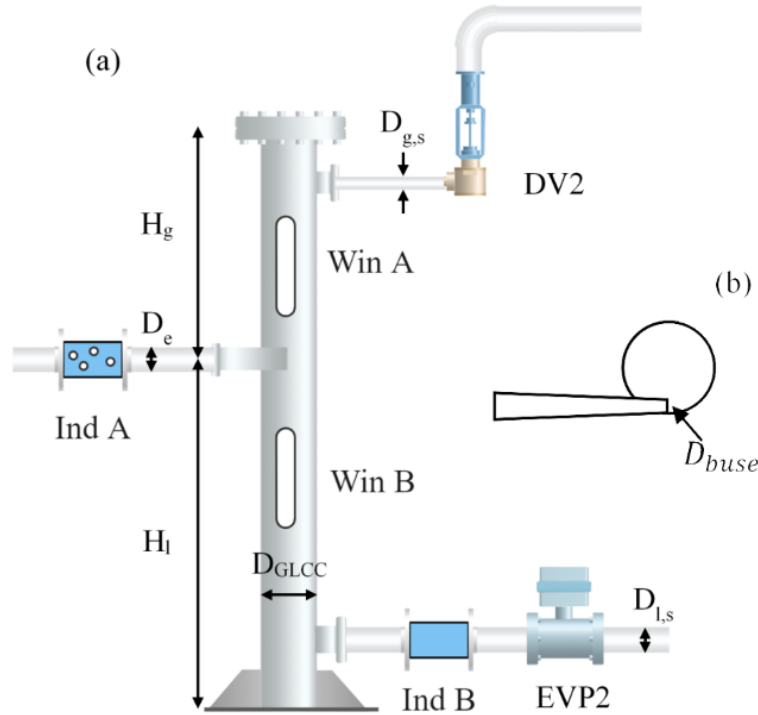


FIGURE I.15 – Schéma de principe d'un GLCC en vue de face (a) et en vue de dessus (b).

Dans la partie supérieure du cylindre, les gouttelettes de liquide sont projetées sur les parois et forment un film liquide qui retombe généralement vers le bas. Du liquide peut toutefois être entraîné par le gaz si sa vitesse dépasse un certain seuil. Ce phénomène est appelé LCO, pour « Liquid Carry Over ». Il peut avoir des conséquences, notamment si la partie aval ne peut pas supporter l'admission d'eau.

La géométrie du GLCC doit être donnée avec précision afin d'obtenir une séparation efficace et éviter les phénomènes de GCU et LCO. Les grandeurs principales du GLCC sont données Figure I.15. En particulier, le diamètre du GLCC  $D_{GLCC}$ , la hauteur de la partie liquide  $H_l$  et donc de l'entrée multi-phasique, la hauteur de la partie gaz  $H_g$  (qui permet d'obtenir la hauteur totale du cylindre  $H_{GLCC}$ ), le diamètre de sortie du gaz  $D_{g,s}$  et du liquide  $D_{l,s}$ , le diamètre de l'entrée multiphasique  $D_e$  et de la buse  $D_{buse}$  doivent être donnés avec précision. Une procédure de calcul, basée sur des résultats théoriques et

expérimentaux, a été développée par l'équipe de TUSTP. Cette procédure sera décrite en partie I.3.3.2.

Un autre point crucial pour la séparation est la position du vortex, ou de l'interface principale gaz-liquide. Si le niveau dépasse celui de l'alimentation, il peut perturber voir rompre le vortex gazeux. Si le taux de gaz est important, celui-ci peut également provoquer une pulvérisation de liquide qui peut déclencher un LCO. Un niveau trop bas de liquide, à l'inverse, peut engendrer une perte de l'intensité du vortex, et les bulles, même les plus grosses, ne pourront pas se désengager et un GCU important pourra alors se produire.

Le vortex peut présenter des formes différentes selon les caractéristiques de l'écoulement.

- Écoulement à bulles : pour de faibles débits de liquide, l'interface est quasiment plane et les forces centrifuges faibles. Des bulles sont présentes dans toute la partie basse du GLCC, mais leur présence diminue au fur et à mesure qu'on se rapproche de la sortie de liquide. Dans ce cas, la séparation se fait essentiellement par gravité. En augmentant le débit de liquide, un filament gazeux instable se matérialise, qui identifie le coeur du vortex qui commence à se former. Au fur et à mesure de l'augmentation du débit liquide, le filament se stabilise.
- Vortex à bulles : à un débit de liquide suffisant, les bulles forment un filament stable. L'interface reste quasi plane.
- Le vortex creusé : pour des débits liquide encore plus élevés, la force centrifuge est suffisante pour observer un creux à l'interface, qui ne dépasse pas les 15 *cm*. Le filament de bulles subsiste de manière intermittente et est relié au creux.
- Le vortex fort : à débit liquide encore plus important, le vortex se creuse sur plusieurs dizaines de centimètres. Peu de bulles sont visibles à l'oeil nu : les forces centrifuges agissent de manière efficace pour les concentrer dans le vortex.

Les formes de ces vortex sont associées à des capacités de séparation des bulles différentes et donc à des GCU plus ou moins élevées, tel que présenté dans la figure I.16. Dans le cas d'écoulements à bulles, lorsque le débit liquide est faible et que la séparation gravitaire qui s'opère est suffisante, un GCU faible est constaté. Au fur et à mesure de l'augmentation du débit liquide, l'efficacité de la séparation gravitaire va diminuer, et une perte d'efficacité va donc être observée avec des GCU de plus en plus importants jusqu'à obtenir un pic. En effet, à partir d'un certain débit liquide, les forces centrifuges vont prendre le pas sur les forces gravitaires et une amélioration de la séparation sera

alors constatée. Un GCU subsiste tout de même en raison de la rupture possible du filament qui est entraîné dans la sortie liquide.

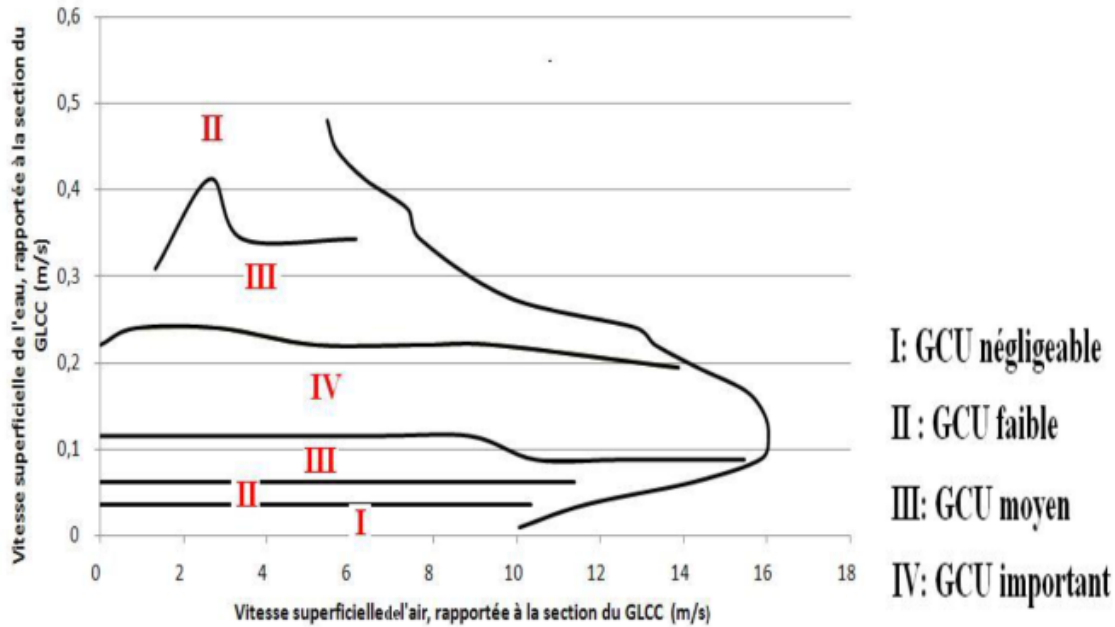


FIGURE I.16 – Carte de GCU en fonction des débits d'entrée, Hreiz (2011)

Le GLCC présente certains avantages en comparaison avec les ballons de séparation. Comme il fonctionne sur un principe de séparation cyclonique, il est bien plus compact que les séparateurs gravitaires. À titre d'exemple, pour une application réelle, Gomez *et al.* (1999) ont établi que le GLCC représentait un sixième du volume d'un ballon vertical et un soixantième d'un ballon horizontal. Hreiz (2011) a estimé que leur GLCC représentait un centième du volume d'un ballon vertical équivalent et un soixantième d'un ballon horizontal. Cette diminution de volume est ainsi associée à un gain d'espace et d'emprise au sol, mais également un gain matière sur la fabrication du séparateur et donc à des gains économiques. En revanche, la diminution du volume est également associée à un temps de passage plus rapide (de quelques minutes pour les ballons à quelques secondes pour un GLCC) qui peut compliquer la stabilité du maintien du niveau de l'interface. Enfin, le GLCC ne présente pas de pièces internes ou mobiles. Ses coûts de construction sont faibles et son fonctionnement ne nécessite que peu de maintenance. Par ailleurs, la chute de pression associée au passage de la colonne vers le GLCC permet de garantir un débit de liquide contrôlé (sous réserve du choix d'une vanne de régulation adéquate) sans apport supplémentaire d'énergie. Ce séparateur est donc un candidat intéressant en

remplacement des ballons de séparation classiques utilisés dans les systèmes de lavage à l'eau sous pression pour l'épuration du biogaz.

### I.3.3 Méthode de dimensionnement et de modélisation

#### I.3.3.1 Colonne

Le dimensionnement d'une colonne à garnissage pour l'absorption, soit notamment la détermination de sa hauteur, son diamètre et le choix du garnissage, doit permettre d'obtenir une certaine fraction molaire sur un composé cible (dans le cas de l'épuration du biogaz, le méthane) à partir de la connaissance du flux de gaz d'entrée (débit de biogaz et composition). Pour ce faire, l'écriture des bilans de matière, associée aux relations thermodynamiques, permet de déterminer le débit liquide à mettre en oeuvre. À partir de là, le dimensionnement de la colonne peut être réalisé pour obtenir des conditions hydrodynamiques favorables, autant sur l'aspect technique que sur le transfert de matière. Ensuite, selon l'efficacité de ce transfert, une hauteur de colonne pourra être proposée. La méthode décrite ici repose sur l'hypothèse d'un débit de gaz constant. Elle est largement utilisée dans la plupart des applications pour lesquelles cette hypothèse peut se justifier (Roustan (2003) ; McCabe *et al.* (1993)). Les notations utilisées sont présentées en figure I.17, avec G et L respectivement les débits molaires gaz et liquide (en *mol/s*).

**Débit de liquide** Le dimensionnement des contacteurs et en particulier des colonnes à garnissages est établi à partir des modèles d'écoulement. Dans le cas des colonnes à garnissages, l'écoulement des deux phases gaz et liquide est considéré comme « piston ». Le bilan matière global et partiel, dans le cas d'une absorption à contre-courant où un composé *i* est transféré vers la phase liquide, est donné par les équations I.42 et I.43. Le débit de gaz  $G_2$  est supposé nul.

$$G_4 + L_3 = G_1 + L_1 \quad (\text{I.42})$$

$$y_{4,i}G_4 + x_{3,i}L_3 = y_{1,i}G_1 + x_{1,i}L_1 \quad (\text{I.43})$$

La fraction molaire en un point de l'échangeur  $y_i$  peut s'exprimer selon l'équation I.44 à partir de la fraction molaire en phase liquide en un point de l'échangeur  $x_i$  et des débits

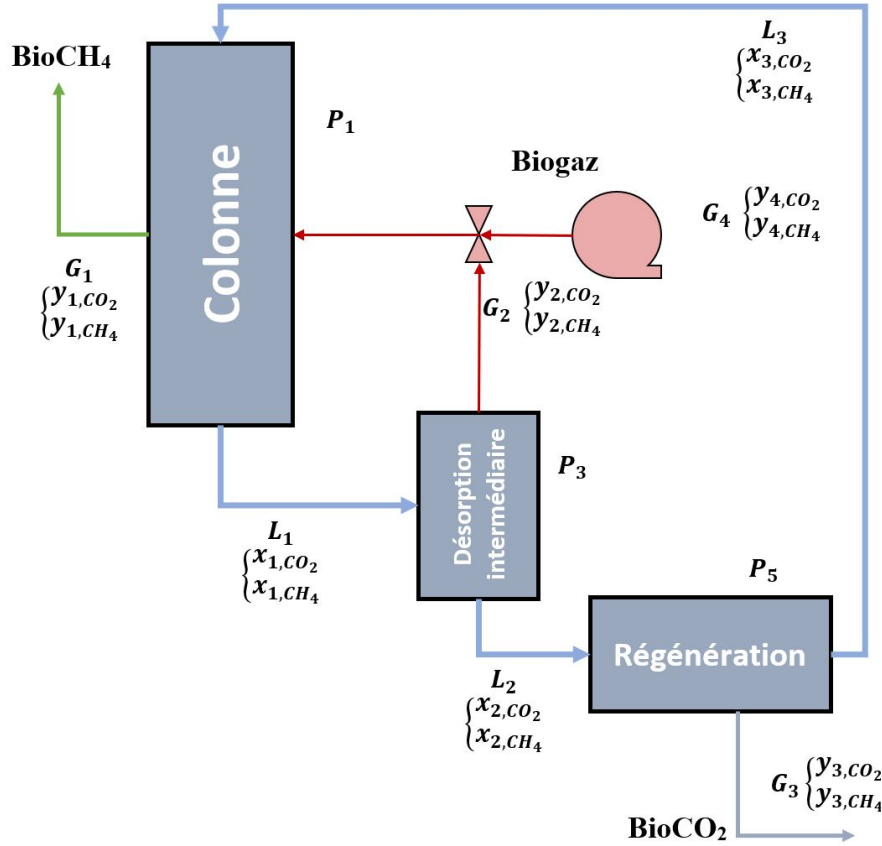


FIGURE I.17 – Schéma de fonctionnement du procédé d'épuration et notations utilisées, avec  $G_i$  les débits molaires et  $x_i, y_i$  les fractions molaires en phase liquide et gaz.

de gaz  $G$  et liquide  $L$ .

$$y_i = \frac{L}{G}x_i + \frac{G_1}{G}y_{1,i} - \frac{L_3}{G}x_{3,i} \quad (\text{I.44})$$

Si  $G_1 = G_4$  (hypothèse du débit de gaz constant dans la colonne), le débit de liquide minimum  $L_{min}$  à instaurer pour obtenir  $y_{1,i}$  peut être calculé d'après l'équation I.45, en supposant que le liquide de sortie est à l'équilibre avec le gaz d'entrée.

$$L_{min} = \frac{y_{1,i} - y_{4,i}}{\frac{P_1 y_{4,i}}{H_i} - x_{1,i}} G \quad (\text{I.45})$$

En pratique, si le débit minimal est mis en place, il faudrait un contacteur de dimension infini pour réaliser l'échange. Un débit supérieur est donc appliqué afin d'abaisser la hauteur de colonne. L'augmentation de la hauteur de colonne étant associée à des coûts supplémentaires, et l'augmentation du débit de liquide à l'augmentation des coûts de pompage, un optimum technico-économique doit être trouvé. En général, celui-ci est obtenu pour un débit liquide entre 1,2 et 2 fois le débit liquide minimum (Roustan (2003)).

**Conditions hydrodynamiques** Le diamètre de la colonne ainsi que le garnissage peuvent ensuite être choisis afin d'obtenir des conditions hydrodynamiques permettant un fonctionnement optimal de la colonne. La procédure peut être décrite comme suit :

- pour un garnissage choisi, calcul de la vitesse d'engorgement à partir des corrélations appropriées, et de la vitesse de travail réelle, suivi du calcul du diamètre de colonne correspondant à partir du débit de gaz d'entrée ;
- vérification du rapport du diamètre de colonne sur celui du garnissage afin d'éviter les écoulements préférentiels ;
- détermination des pertes de charge par hauteur de garnissage à partir des corrélations, celles-ci devant se trouver entre 150 et 500 Pa ;
- vérification du taux de mouillage et calcul de la surface mouillée à partir des corrélations ;
- calcul de la rétention liquide à partir des corrélations.

Une fois les conditions hydrodynamiques validées, il ne reste plus qu'à déterminer la hauteur de colonne nécessaire pour réaliser la séparation.

**Modèle des Unités de Transfert** Le bilan de matière réalisé sur une hauteur différentielle  $dz$  permet d'obtenir l'équation I.46 en supposant que le débit de gaz est constant.

$$y_i G = (y_i + dy_i) G + T_m \quad (\text{I.46})$$

Le terme de transfert de matière  $T_m$  de la phase gazeuse vers la phase liquide s'écrit, sur un élément différentiel de hauteur  $dz$ , à partir de l'équation I.47, avec  $A_{col}$  la section de la colonne.

$$T_m = K_{G,i}^0 (y_i - y_i^*) a^0 A_{col} dz \quad (\text{I.47})$$

La hauteur  $dz$  s'exprime donc selon l'équation I.48,  $K_G^0$  pouvant être calculé à partir des corrélations de Onda *et al.* (1968).

$$dz = - \frac{G dy_i}{K_{G,i}^0 (y_i - y_i^*) a^0 A_{col}} \quad (\text{I.48})$$

Ainsi, en supposant  $G$ ,  $K_{G,i}^0$ ,  $a^0$  et  $A_{col}$  constants le long du garnissage, la hauteur de colonne  $Z$  (en m) peut se calculer par intégration entre  $y_{4,i}$  et  $y_{1,i}$  comme indiqué dans

l'équation I.49.

$$Z = \int_0^Z dz = -\frac{G}{K_{G,i}^0 a^0 A_{col}} \int_{y_{4,i}}^{y_{1,i}} \frac{1}{y - y^*} dy \quad (I.49)$$

L'équation I.49 peut être scindée en un terme appelé HUT (Hauteur d'une Unité de Transfert) et un terme appelé NUT (Nombre d'Unité de Transfert) définis par l'équation I.50.

$$\begin{aligned} NUT_i &= \int_{y_{1,i}}^{y_{4,i}} \frac{1}{y - y^*} dy \\ HUT_i &= \frac{G}{K_{G,i}^0 a^0 A_{col}} \end{aligned} \quad (I.50)$$

Une résolution analytique est alors obtenue pour le calcul de NUT, tel que présenté équation I.52 en injectant l'équation I.44, et en utilisant le facteur d'absorption  $A_i$  défini équation I.51, avec  $m_i$  le rapport  $H_i/P$ .

$$A_i = \frac{L}{m_i G} \quad (I.51)$$

$$NUT_i = \frac{A_i}{A_i - 1} \ln \left( \frac{y_{4,i} - m_i x_{1,i}}{\frac{A_i - 1}{A_i} y_{1,i} + \frac{y_{4,i}}{A_i} - m_i x_{1,i}} \right) \quad (I.52)$$

**Modèle d'équilibre** Une autre méthode de calcul de la hauteur est l'utilisation de modèles d'équilibres. Dans ces modèles, la hauteur de garnissage est alors obtenue par la multiplication de la Hauteur d'un Étage Théorique (HET) avec le Nombre d'Étages Théoriques (NET). Le NET peut être obtenu par exemple à partir de la droite opératoire et de la courbe d'équilibre, comme présenté figure I.18 ou par le calcul. La difficulté de cette méthode réside dans la détermination de la HET. Il n'existe pas d'expressions permettant de calculer sa valeur, qui change notamment en fonction des conditions opératoires. Des ordres de grandeur peuvent être obtenus selon les garnissages, pour des conditions bien spécifiques, mais il se pose alors la question de leur application sur des conditions opératoires différentes. Habituellement, cette méthode permet d'obtenir des résultats intéressants lorsque sur une unité établie, des mesures expérimentales ont permis d'obtenir le NET et donc la HET. Connaissant ces données, les performances d'épuration peuvent être déduites à partir des variations des conditions opératoires, dans la mesure où ces variations restent proches des mesures expérimentales.

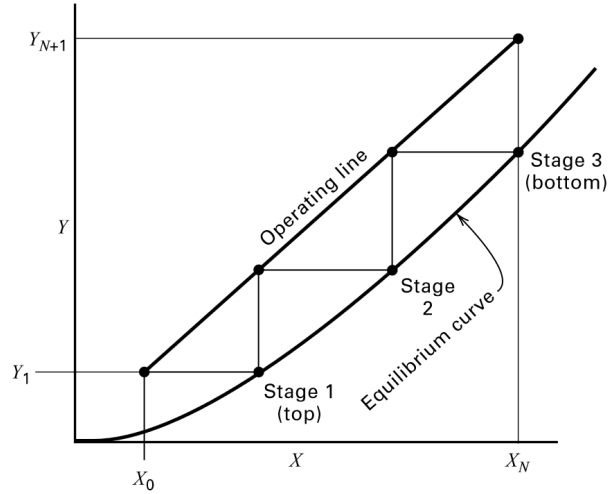


FIGURE I.18 – Détermination graphique du NET à partir de la courbe opératoire et de la courbe d'équilibre, d'après Seader *et al.* (2011).

### I.3.3.2 Détente et séparation par GLCC

Des méthodes de calcul sont proposées pour la détermination des flux résultants d'une détente. Lorsque la détente est à pression et température données, la méthode de calcul est relativement aisée. Elle repose notamment sur l'établissement des équations de bilans matière et sur les équations d'équilibres entre phases. Seules des considérations thermodynamiques sont alors prises en compte.

Par un bilan matière, le flux molaire  $L_1$  entrant dans le GLCC (la désorption intermédiaire) est lié au flux de gaz et de liquide sortant  $G_2$  et  $L_2$  tel que présenté équation I.53.

$$L_1 = L_2 + G_2 \quad (\text{I.53})$$

Les flux matières partiels de chaque espèce  $i$  peuvent également être écrits, tel que présenté équation I.54.

$$x_{1,i}L_1 = x_{2,i}L_2 + y_{2,i}G_2 \quad (\text{I.54})$$

Enfin, la loi de Henry est supposée vérifiée, et donc l'équilibre entre la phase gaz et liquide est établi. En substituant  $L_2$  dans l'équation I.54 par son expression selon l'équation I.53, et en substituant  $x_{2,i}$  par son expression selon la loi de Henry, l'équation I.55 est obtenue.

$$x_{1,i}L_1 = \frac{y_{2,i}}{m_i}(L_1 - G_2) + y_{2,i}G_2 \quad (\text{I.55})$$



$y_{2,i}$  peut être isolée de l'équation I.55, et en appliquant la loi de Dalton, ie  $\sum_i y_{2,i} = 1$ , l'équation I.56, de type Rachford-Rice, est obtenue.

$$\sum_i \frac{x_{1,i} L_1}{G_2 + \frac{L_1 - G_2}{m_i}} = 1 \quad (\text{I.56})$$

Ainsi, connaissant  $x_{1,i}$ ,  $L_1$  et  $m_i$ ,  $G_2$  est l'unique inconnue de l'équation I.56. La procédure de résolution, décrite dans Li *et al.* (2012) et Coulson & Richardson (2005), suggère dans un premier temps la résolution de l'équation I.56, suivie du calcul des  $y_{2,i}$  grâce à l'équation I.55, ainsi que le calcul des  $x_{2,i}$  grâce à la loi de Henry, équation I.7. Le flux molaire liquide peut également être déterminé par l'équation I.53. Cette procédure permet de caractériser les flux de gaz et liquide obtenus à pression et température données, connaissant le flux initial. Le système de séparation doit ensuite être dimensionné.

Une procédure de dimensionnement des GLCC a été proposée par l'équipe de TUSTP et est résumée dans Gomez *et al.* (2000). Elle est basée sur des approches théoriques et expérimentales et a prouvé sa pertinence dans le dimensionnement de plusieurs installations. Le modèle se base sur l'analyse des écoulements à différents endroits du GLCC : à l'entrée, au niveau de la buse, dans la zone de vortex, dans la zone de gouttes, et dans la zone de bulles et permettant d'obtenir une séparation efficace. Les équations et hypothèses du modèle ne seront pas présentées ici, mais le lecteur intéressé pourra se référer à Gomez *et al.* (1999).

**Écoulement d'entrée** Dans notre cas, il a été observé au cours de la thèse de Benizri (2016), lors du dégazage en sortie de colonne, un régime d'écoulement sous forme de bulles dispersées. C'est donc ce type d'écoulement qui sera adopté pour la suite. Une longueur de  $1\ m$  est recommandée afin de stabiliser le flux à l'entrée du GLCC.

**Analyse de la buse d'entrée pour un écoulement en bulles dispersées** Les écoulements en bulles dispersées sont caractérisés par d'importants débits de liquide et une turbulence élevée, permettant la dispersion de la phase gaz sous forme de bulles. La vitesse d'entrée tangentielle dans le GLCC, gaz ( $v_{t,g}$ ) ou liquide ( $v_{t,l}$ ), est égale à celle du mélange et est donnée par l'équation I.57, avec  $Q_0$  le débit volumique du liquide et  $Q_2$  le débit volumique du gaz dans le GLCC, en  $m^3/s$ .

$$v_{t,g} = v_{t,l} = \frac{Q_0 + Q_2}{A_{buse}} \cos\theta \quad (\text{I.57})$$

Dans l'équation I.57,  $A_{buse}$  est la section de la buse (en  $m^2$ ), et  $\theta$  l'angle d'injection dans le GLCC. Gomez *et al.* (1999) ont identifié un angle de  $27^\circ$  entre le flux d'entrée et l'horizontal comme étant le plus propice pour la séparation. La résolution de cette équation suppose de connaître les débits de gaz et de liquide dans le GLCC, qui peuvent donc être déterminés à partir de la pression et température connaissant le flux initial.

La section de la buse doit être suffisamment petite pour assurer une vitesse tangentielle comprises entre  $4,6$  et  $6,1 \text{ m.s}^{-1}$ .

**Diamètre du GLCC** Pour un écoulement présentant une phase liquide dominante, le diamètre du GLCC doit être suffisamment faible pour maintenir l'efficacité de la séparation centrifuge tout en évitant un GCU. Un critère a été établi permettant de s'en assurer, donné par l'équation I.58.

$$30 < \frac{v_{t,l}}{v_{s,l}} < 40 \quad (\text{I.58})$$

Dans l'équation I.58,  $v_{s,l}$  est la vitesse superficielle du liquide dans le GLCC et est calculée par l'équation I.59.

$$v_{s,l} = \frac{Q_0}{A_{GLCC}} \quad (\text{I.59})$$

Le diamètre du GLCC est ensuite déduit de  $A_{GLCC}$ , la section du GLCC.

**Hauteur du GLCC et de l'entrée** La hauteur de la partie gaz doit être suffisamment grande pour éviter un LCO prématuré. C'est notamment le cas pour des débits de gaz importants ou lorsque des écoulements en bouchons se produisent. Il est ainsi recommandé de respecter une hauteur de  $1,2$  à  $1,5 \text{ m}$  pour la partie gaz. La partie liquide doit être suffisamment grande pour permettre un temps de séparation suffisant permettant aux bulles de rejoindre le vortex. La valeur recommandée est de  $1,2$  à  $1,5 \text{ m}$  également, ce qui donne au total une hauteur de  $2,4$  à  $3 \text{ m}$  pour le GLCC et une entrée placée entre  $1,2$  et  $1,5 \text{ m}$  de hauteur.

**Sortie gaz et liquide** Il n'y a pas de recommandations particulières pour les sorties gaz et liquide. Il est toutefois nécessaire de s'assurer que les dimensions permettent d'assurer une bonne régulation des sorties de gaz et de liquide.

### I.3.4 État de l'art sur l'épuration du biogaz

#### I.3.4.1 Approches expérimentales

À ce jour, l'état de l'art fait état de trois groupes de recherche travaillant au développement expérimental du lavage à l'eau sous pression : celui du « Department of Biological Science » de l'Université de Jyväskylä en Finlande en collaboration avec la société finnoise Metener Ltd., celui du « Centre for Rural Development and technology » de l'« Indian Institute of Technology » de Delhi, en Inde, ainsi que celui du Toulouse Biotechnology Institute (anciennement Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés) de l'Université de Toulouse. Ces travaux ont été menés de la fin des années 2000 à la fin des années 2010. Dans l'ensemble des cas, l'absorption se caractérise par un rapport du débit volumique de gaz sur le débit liquide plutôt faible (environ 4) en comparaison avec les installations classiques d'absorption de gaz plutôt solubles dans l'eau. Ce faible ratio est dû à la faible solubilité du dioxyde de carbone, qui nécessite un apport de liquide plus important. Néanmoins, le facteur d'absorption  $A$  reste compris dans des valeurs habituelles d'optimisation technico-économique entre 1,5 et 2.

L'équipe finnoise a travaillé sur l'étude du lavage à l'eau sous pression appliqué au traitement d'un biogaz de décharge pour des débits compris entre 3 et 8  $Nm^3/h$ , comme indiqué dans Rasi *et al.* (2008), Läntelä *et al.* (2012) et Rasi *et al.* (2014). Ils ont d'abord travaillé sur une colonne présentant un faible rapport hauteur sur diamètre (3 : 1 contre habituellement 20 : 1) avec un garnissage de type anneaux Pall. Cette faible hauteur était compensée par une pression plus élevée (30 bars contre environ 10 bars habituellement) associée à des débits d'eau relativement faibles (ratio débit gaz sur débit liquide entre 5 et 20 contre environ 4 habituellement). La désorption est réalisée dans une colonne à garnissage, de la pression atmosphérique jusqu'à très légère dépression (0,7 barA) sans stripping à l'air, mais fonctionnant initialement en eau perdue dans Rasi *et al.* (2008) puis en recyclage dans Läntelä *et al.* (2012). L'étude montre que dans le cas du système fonctionnant en eau perdue, pour un débit de gaz et un débit de liquide donné, l'augmentation de la pression d'absorption se traduit par une augmentation de l'efficacité d'absorption du dioxyde de carbone associée à une augmentation de la pureté du biométhane jusqu'à une valeur de pression seuil (20 bars dans ces conditions pour un débit de gaz de 6  $Nm^3/h$  et un débit d'eau de 0,6  $m^3/h$ ), à partir de laquelle ces paramètres n'évoluent plus (efficacité d'absorption du dioxyde de carbone et pureté du biométhane maximale de 90 %). Une

diminution du débit de liquide de 50 % dans les mêmes conditions de fonctionnement est associée à une chute de l'efficacité d'absorption et donc de la pureté du biométhane nécessitant une pression additionnelle de 10 bars pour maintenir les mêmes performances. Dans ces travaux, les auteurs n'ont pas pu déterminer le taux de récupération du méthane et donc les pertes de méthane. Ils ont néanmoins indiqué une augmentation du taux de méthane dans le gaz d'exhaure avec la pression d'absorption (jusqu'à 15 % à 30 bars). En fonctionnant avec recyclage de l'eau, les auteurs ont constaté que dans des conditions de fonctionnement similaires, l'efficacité d'absorption du dioxyde de carbone et la pureté du biométhane chutent à haut débit d'eau respectivement de 5 % et de 2 %, et à bas débit respectivement de 15 % et de 3 %. Ils ont estimé les pertes de méthane à environ 10 % (composition en méthane du gaz d'exhaure entre 10 et 15 %), avec une consommation d'énergie d'environ  $0,55 \text{ kWh/Nm}^3$  de biogaz brut. Finalement, dans un but de valorisation de gaz de décharge en carburant pour véhicule, les auteurs ont étudié un système original de lavage à l'eau sous très haute pression (jusqu'à 180 bars) fonctionnant avec un système d'alternance de deux colonnes d'absorption mises sous pression par une pompe hydraulique permettant d'éviter une étape de compression supplémentaire (Rasi *et al.* (2014). Les auteurs ont conclu à des capacités d'épuration équivalentes mais n'ont pas pu quantifier les pertes de méthane ainsi que les consommations énergétiques de l'installation.

L'équipe indienne développe un système d'épuration par lavage à l'eau sous pression pour une application en milieu agricole en étudiant notamment la réduction des pertes de méthane (Kapoor *et al.* (2017, 2019b). Le procédé développé est constitué d'une colonne à garnissage de type IMTP d'une hauteur de 3 m pour un diamètre de 0,15 m (ratio 20 : 1) permettant de travailler à des débits de biogaz de  $10 \text{ Nm}^3/h$  et de liquide de  $2 \text{ m}^3/h$  et une pression d'absorption jusqu'à 10 bars. Dans un premier temps, le procédé étudié comprend uniquement un système de désorption à pression atmosphérique pour la régénération de l'eau, puis intègre ensuite un système de désorption sous pression intermédiaire (réglable de 1 à 9 bars) entre la colonne d'absorption et le système de régénération. Dans le premier cas, les auteurs ont mis en évidence une augmentation de la perte de méthane (autour de 10 %) liée à l'augmentation de la pression ou du débit liquide associée à une augmentation de la pureté du biométhane. Mais ils ont également attribué les pertes de méthane à des fuites de biogaz par le pied de colonne, soit sous forme de bulles entraînées

par le liquide, soit par passage direct du gaz en raison d'un problème de contrôle du niveau d'eau. Dans ces conditions, à partir d'un biogaz à 55 % de méthane, une pureté de 95 % est obtenue avec une perte de méthane de 10 % pour une consommation électrique de  $0,25 \text{ kWh/Nm}^3$ . Avec la détente intermédiaire, Kapoor *et al.* (2017) constatent une diminution de la fraction de méthane dans le gaz désorbé et une augmentation du débit de méthane récupéré avec la diminution de pression de détente (de 53 % à 12 % pour la fraction de méthane et de  $0,5$  à  $0,1 \text{ Nm}^3/h$  pour le débit de méthane entre 9 et 2 bars). Cela se traduit par une augmentation du taux de récupération du méthane avec la diminution de la pression de détente, mais les auteurs n'évaluent pas l'influence sur la qualité du biométhane produit.

Enfin, l'équipe de TBI travaille sur le développement d'un système de lavage à l'eau sous pression également pour une valorisation en milieu agricole, ou sur de petites unités de production de gaz (typiquement de  $20$  à  $40 \text{ Nm}^3/h$ ). Le principal objectif étant de proposer une configuration permettant de réduire drastiquement les coûts de fabrication et de fonctionnement du procédé d'épuration (Benizri *et al.* (2019)). Pour cela, le procédé proposé se présente sous la forme d'une colonne à garnissage de type Rashig Super Ring d'une hauteur de  $3 \text{ m}$  pour un diamètre de  $0,3 \text{ m}$  (ratio  $10 : 1$ ) permettant de travailler à des débits de gaz de  $40 \text{ Nm}^3/h$  et de liquide de  $10 \text{ m}^3/h$  avec une pression d'absorption de  $10 \text{ bars}$ . Dans ce cas, la spécificité de la configuration repose sur le système de régénération de l'eau, qui est assurée par l'association d'un mélangeur statique avec une cuve de stockage d'eau présentant un évent à l'atmosphère. Dans cette configuration, une certaine quantité de gaz, dissous dans la colonne à pression élevée, se retrouve en sursaturation à pression atmosphérique. Ce gaz va naturellement désorber du liquide de manière à atteindre l'équilibre de Henry. La désorption est accélérée par le mélangeur statique, et le gaz est séparé du liquide dans la cuve de stockage. Une amélioration sur le taux de récupération est également apportée par l'élargissement du pied de la colonne d'absorption. Cet élargissement induit une diminution de la vitesse de passage de l'eau et donc limite l'entraînement de bulles de gaz vers la sortie d'eau, tel que décrit dans Hébrard *et al.* (2017). Une condition optimale de fonctionnement de ce procédé est établie à un débit de gaz de  $40 \text{ Nm}^3/h$ , un débit d'eau à  $8 \text{ m}^3/h$ , une pression de  $8 \text{ bars}$  et une température de  $285 \text{ K}$ . Dans ces conditions, le biogaz initialement composé de  $45 \%$  de dioxyde de carbone et  $55 \%$  de méthane est enrichi à  $77 \%$  de méthane (soit une efficacité d'élimination du

dioxyde de carbone de 58 %) associé à un taux de récupération de méthane de 94 %. La consommation d'électricité reportée est plutôt faible, à environ  $0,26 \text{ kWh/Nm}^3$ . Aucun apport d'énergie supplémentaire n'est en effet requis pour régénérer l'eau. Néanmoins, pour atteindre une pureté plus élevée en méthane, les auteurs ont identifié qu'une augmentation du débit d'eau, de la pression et une diminution de la température de l'eau étaient nécessaires. Les résultats obtenus dans cette configuration sont bien en-deçà de ce qui aurait été attendu si la régénération de l'eau était totale (une fraction résiduelle en dioxyde de carbone et méthane nulle dans l'eau d'entrée de la colonne). Cette perte d'efficacité s'explique principalement d'un point de vue thermodynamique en regardant l'équilibre de Henry. En effet, l'eau régénérée supposée à l'équilibre avec le gaz désorbé fait face à une pression partielle résiduelle dans le gaz élevée (proche de 1 bar) le gaz désorbé étant principalement constitué de dioxyde de carbone à pression atmosphérique. Une fraction plus élevée en gaz dissous subsiste dans l'eau retournant vers la colonne, présentant des capacités d'absorption réduites. Les auteurs suggèrent donc de chauffer le système de désorption notamment au niveau du mélangeur statique afin de faciliter la désorption ou bien d'appliquer une pression de vide afin de réduire la pression partielle de dioxyde de carbone.

#### I.3.4.2 Approches numériques

Les approches numériques sur l'étude des performances des épurateurs de biogaz par lavage à l'eau sous pression sont essentiellement réparties en deux catégories issues des deux méthodes de dimensionnement présentées en section I.3.3.1 : les modèles d'équilibres (Cozma *et al.* (2015); Magli *et al.* (2018); Wang *et al.* (2020); Gao *et al.* (2020)) et les modèles de transfert (Budzianowski *et al.* (2017); Nock *et al.* (2014); Rotunno *et al.* (2017)).

**Modèles d'équilibres** Cozma *et al.* (2015) sont les premiers à avoir proposé une approche de modélisation pour évaluer l'impact de différents paramètres sur les performances de l'épuration. Ils utilisent le logiciel de simulation de procédé Aspen Plus. Les auteurs ont ainsi pu déterminer à partir des résultats expérimentaux données par Götz *et al.* (2011) le nombre d'étages théoriques de l'installation (7 étages). Dans leur configuration, la désorption est réalisée dans une colonne de stripping à 11 étages, et comprend un système

de désorption à pression intermédiaire. Le débit de biogaz est de  $500 \text{ Nm}^3/h$ .

Les auteurs ont établi certaines conclusions.

- La pureté du biométhane augmente avec le nombre d'étages théoriques jusqu'à une valeur seuil où la pureté stagne. Une hauteur de colonne trop grande est donc associée à des coûts d'investissements superflus. Ils notent toutefois qu'en augmentant la hauteur de colonne, le débit de liquide absorbant peut être réduit. À une pression d'absorption de 8 bars et pour un ratio gaz/liquide de 5, une pureté de près de 97 % en méthane est obtenue à partir d'un biogaz composé à 54 % de méthane et 45 % de  $CO_2$ .
- L'augmentation du débit de liquide engendre une augmentation quasi-linéaire de la pureté du méthane (et de l'efficacité d'élimination du  $CO_2$ ). La perte en méthane augmente faiblement jusqu'à une valeur seuil où une augmentation exponentielle est observée.
- L'augmentation de la pression d'absorption est associée à une augmentation de la pureté en méthane (et de l'efficacité d'absorption du  $CO_2$ ) qui atteint un plateau à partir de 10 bars. Les auteurs ont également observé une diminution des pertes de méthane avec la pression. Ce résultat semble peu cohérent puisqu'une augmentation de pression devrait être associée à une dissolution plus importante du méthane. La recirculation du méthane à partir du système de détente intermédiaire pourrait expliquer ce résultat.
- La variation de la température (dans l'absorbeur uniquement, le reste étant maintenu à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a été évaluée entre 10 et  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dans ce cas, la pureté en méthane diminue faiblement ainsi que l'efficacité d'absorption du  $CO_2$  puis chute fortement à plus de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , tandis que les pertes en méthane augmentent.
- La pression de la détente intermédiaire a été abaissée de 10 à 2 bars : la pureté du biométhane varie peu tandis que les pertes en méthane diminuent jusqu'à 3 bars. La recirculation impacte donc peu l'efficacité d'absorption pour les plus hautes pressions mais permet d'améliorer la récupération du méthane. En revanche en-dessous de 3 bars, la pureté en méthane chute car trop de  $CO_2$  est recirculé.

Magli *et al.* (2018) ont ensuite utilisé une modélisation similaire pour obtenir les solutions de l'optimum de Pareto afin de maximiser le rendement de récupération du méthane et minimiser les coûts totaux de l'installation (investissements et fonctionnement), pour ob-

tenir une pureté de 97 % en méthane. Ils ont utilisé un système de cogénération afin d'alimenter en chaleur le digesteur et en électricité l'épurateur en détournant une partie du biogaz produit. Le rendement de récupération de méthane est ainsi calculé à 90 %, avec un coût total de 1000 €/Nm<sup>3</sup>/h de biométhane produit. La pression dans la colonne a été calculé à 5,5 bars et le ratio gaz-liquide de 4,7. Ce faible ratio est compensé par une hauteur de colonne élevée (10 étages théoriques). Les auteurs montrent qu'il est possible d'obtenir une production de biométhane auto-suffisante en énergie avec un rendement intéressant sans surcoût préjudiciable.

Dans Wang *et al.* (2020), les auteurs ont également utilisé une méthode de modélisation basée sur les équilibres afin d'optimiser l'intégration du procédé d'épuration, notamment en utilisant des échangeurs de chaleur afin d'optimiser les phases d'absorption et de désorption. Ils ont également étudié l'influence du remplacement de l'eau comme liquide absorbant par des liquides ioniques. Finalement, Gao *et al.* (2020) ont utilisé des modèles d'équilibres pour étudier la réponse dynamique des épurateurs à des variations de débit de biogaz, de débit liquide, de pression d'absorption ou encore de température, en implémentant des boucles de régulation.

**Modèles de transfert** Pour les modèles basés sur les considérations de transfert de matière, Nock *et al.* (2014) ont proposé une première approche en se basant sur deux installations expérimentales : la première étant une installation à échelle pilote, la deuxième étant de dimensions plus importantes mais fonctionnant à pression atmosphérique avec un débit de liquide plus important. La première colonne à une hauteur de 3 m sur 0,15 m de diamètre, avec un garnissage IMTP 15 mm, la deuxième mesure plus de 10 m avec un garnissage d'anneaux Pall de 25 mm.

Les auteurs ont comparé quatre corrélations différentes de transfert de matière en colonnes à garnissages, dont celles de Billet & Schultes (1999) et de Onda *et al.* (1968).

- Pour l'installation pilote, les différentes corrélations sont assez proches des résultats expérimentaux pour la pureté du méthane (entre 90,7 pour la corrélation de Billet & Schultes (1999) et 92,6 % pour celle de Onda *et al.* (1968) alors que la mesure expérimentale est de 89 %).
- Pour l'installation industrielle, les résultats sont plus dispersés (entre 84 et 93 % pour une mesure expérimentale à 91 %).

Dans les deux cas néanmoins, les prédictions les plus proches sont obtenues à partir des



corrélations de Billet & Schultes (1999) et Onda *et al.* (1968). Concernant l'approche de modélisation globale, il ne semble pas que les auteurs aient considéré la recirculation de l'eau ; le fonctionnement est donc en eau perdue. Les auteurs n'ont pas étudié en détails l'impact des paramètres sur les performances d'épuration, ils ont en revanche cherché à optimiser les besoins énergétiques à partir de la consommation électrique de chaque élément du procédé pour obtenir une certaine pureté du biométhane. Enfin, les auteurs n'ont pas présenté de résultats de rendement de récupération de méthane ou de considération de variation de débit de gaz le long de la colonne. Cette problématique ne semble donc pas être prise en compte dans la modélisation.

Par la suite, Budzianowski *et al.* (2017) ont développé une approche plus détaillée basée sur le même concept mais utilisant la modélisation par les inertes (débit de méthane supposé constant, Roustan (2003)) et prenant en compte la détente intermédiaire et la régénération par stripping de l'eau qui est ensuite recirculée. La détente est modélisée par un équilibre thermodynamique, le stripping par une approche de transfert similaire à l'absorption. La corrélation utilisée pour le transfert de matière est celle de Onda *et al.* (1968). Les auteurs ont validé leurs résultats en comparant le pourcentage d'élimination du dioxyde de carbone et le pourcentage de dioxyde de carbone dans le biométhane obtenus par les simulations à 23 conditions expérimentales différentes issues de 4 systèmes différents. Ces valeurs considèrent uniquement les pourcentages de dioxyde de carbone, et les auteurs ne présentent pas de résultats sur la variation du débit. Ils ont évalué l'influence des paramètres opératoires sur ces valeurs de sortie. Les auteurs utilisent ensuite le modèle pour comparer différentes configurations, par exemple avec ou sans détente, pour optimiser le rendement énergétique. Rotunno *et al.* (2017) ont également utilisé une approche basée sur des modèles de transfert en considérant que le méthane n'est pas absorbé et en utilisant la théorie des inertes. En revanche, ils ont utilisé l'hypothèse d'un débit de gaz constant. L'objectif de ce travail était d'évaluer, à partir d'une approche économique et énergétique, un fonctionnement optimal d'une installation selon ce modèle, pour une utilisation du biométhane en injection ou en carburant véhicule.

## I.4 Régulation et contrôle de procédés

La régulation dans le Génie des Procédés est une composante majeure permettant d'assurer le fonctionnement optimal d'une installation dans le temps. Un fonctionnement optimal permet d'assurer la qualité du produit obtenu, mais également de respecter les contraintes opérationnelles et d'assurer la sécurité de l'installation et constitue donc un aspect technico-économique fondamental. Des ouvrages entiers y sont consacrés (Rohani & Chhabra (2017)) et ces questions sont régulièrement abordées dans les ouvrages de Génie des Procédés (Coulson & Richardson (2005)).

### I.4.1 Régulation de débit

La régulation d'un débit hydraulique peut être réalisée de différentes manières. Une des méthodes permettant d'adapter constamment la puissance de la pompe aux besoins de l'installation utilise la variation de vitesse du moteur. Cette solution est avantageuse puisqu'elle permet de réduire la consommation électrique de l'installation. Des lois de similitudes permettent de calculer, à partir d'un point caractéristique de la pompe (A) (ou (C)), les variations de fréquence de rotation  $Fr$  associées à des changements de Hauteur Manométrique Totale (HMT) (point (D)), ou débit liquide ( $Q_0$ ) (point (B)) (KSB (2009)). Ainsi, lorsque le débit et la fréquence augmentent de façon linéaire, la HMT augmente avec le carré de la fréquence. Ce comportement se traduit par les équations I.60.

$$\begin{aligned} Q_0(B) &= Q_0(A) \frac{Fr(B)}{Fr(A)} \\ HMT(D) &= HMT(C) \left( \frac{Fr(D)}{Fr(C)} \right)^2 \end{aligned} \tag{I.60}$$

Par connaissance des pressions amont et aval de la pompe, le débit peut donc être adapté à la valeur souhaitée en adaptant la fréquence transmise à la pompe.

### I.4.2 Régulation de niveau d'eau

La régulation du niveau d'eau pour les systèmes de lavage à l'eau sous pression est primordiale. Kapoor *et al.* (2021) indique qu'un mauvais contrôle de ce paramètre peut affecter la production, et donc la rentabilité, en raison de fuite de biogaz par la sortie de liquide notamment. Différentes méthodes de contrôle sont proposées, comme dans Rohani

& Chhabra (2017). La méthode la plus adaptée à notre situation, avec une enceinte sous pression, est l'utilisation d'une vanne de contrôle proportionnelle, commandée par un actionneur (électrique ou pneumatique). Ce type de vanne permet d'obtenir une section de passage du fluide plus ou moins grande selon l'ouverture de la vanne et donc un obstacle à l'écoulement du fluide. Le débit de liquide qui s'écoule dépend alors de la pression en amont et en aval de la vanne et de l'ouverture qui lui est imposée, pouvant varier de 0 (complètement fermée) à 100 % (complètement ouverte). Une valeur  $K_v$  est définie, caractéristique d'une vanne, qui donne le débit s'écoulant à travers la vanne à pleine ouverture et pour une différence de pression de 1 bar. La valeur de ce  $K_v$  est ensuite dépendante de l'ouverture de la vanne. Son profil d'évolution est rarement linéaire et dépend du type d'élément de contrôle utilisé, comme indiqué sur la figure I.19.

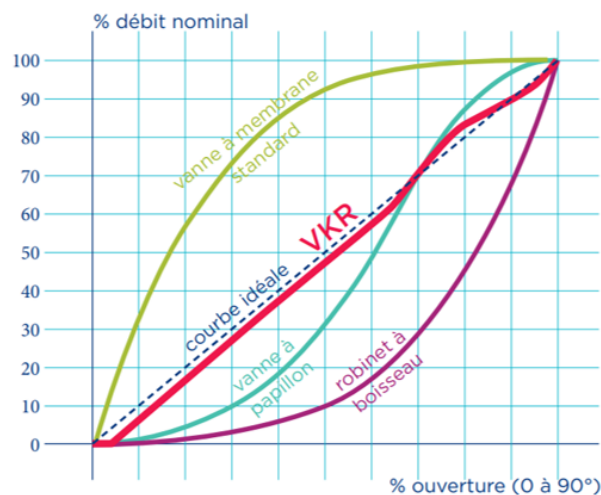


FIGURE I.19 – Évolution du  $K_v$  de différents types de vannes selon l'ouverture imposée.

La variation du niveau dans l'enceinte peut alors être modélisée dans le temps, en fonction des variations du débit d'entrée dans l'enceinte, du débit sortant par la vanne (calculé connaissant son ouverture et les pressions amont et aval), et de son niveau initial, comme indiqué par Rohani & Chhabra (2017). Cette configuration requiert alors une mesure du niveau d'eau, des pressions amont et aval, et du débit entrant dans l'enceinte. L'utilisation d'un correcteur est alors fondamentale afin d'ajuster la commande (ici l'ouverture de la vanne) aux écarts par rapport à la consigne souhaitée, qui peuvent être dus à des changements de consigne ou des perturbations. Un tel correcteur peut être un correcteur dit Proportionnel - Intégral - Dérivé (PID) utilisé en boucle fermée, tel qu'illustré

figure I.20.



FIGURE I.20 – Schéma fonctionnel simplifié de la régulation d'un procédé avec correcteur PID.

À partir d'une mesure du paramètre régulé (ici le niveau) et de la valeur de consigne, une erreur  $E$  est calculée. Le PID calcule ensuite, à partir de cette erreur et en utilisant trois paramètres caractérisant le PID ( $K_p$ ,  $T_i$  et  $T_d$ ), la commande transmise à l'organe de contrôle (ici la vanne). La commande calculée est alors liée à l'amplitude de l'erreur  $E$  de mesure, à sa durée, et à son évolution temporelle. L'équation décrivant cette fonction de transfert est par exemple décrite dans l'équation I.61 dans le cas d'un contrôleur digital, en raison du caractère discontinu des mesures expérimentales réelles, avec  $\Delta t$  l'intervalle d'échantillonnage entre des mesures allant de  $n_1$  à  $n_2$ .

$$Commande = E(t + \Delta t) \cdot K_p + \sum_{i=n_1}^{n_2} \frac{E(i)\Delta t}{T_i} + \frac{T_d(E(t + \Delta t) - E(t))}{\Delta t} \quad (I.61)$$

Les paramètres  $K_p$ ,  $T_i$  et  $T_d$  doivent alors être déterminés pour d'obtenir une réponse robuste, rapide et précise satisfaisant aux contraintes du procédé. De nombreuses méthodes existent pour identifier ces valeurs, basées sur des analyses expérimentales ou théoriques des fonctions de transfert, comme par exemple la méthode de Ziegler-Nichols.

### I.4.3 Régulation du GLCC

La régulation du niveau d'un GLCC repose sur le même principe que pour la régulation du niveau d'eau d'un ballon classique. La spécificité repose sur les différences de temps de séjour du liquide entre les deux installations, de l'ordre de la seconde pour un GLCC contre plusieurs centaines de secondes pour un ballon classique. Des travaux ont été menés depuis le début des années 2000 pour étudier les spécificités de cette régulation. En particulier, Wang (2000) a développé des stratégies de contrôle basées sur l'utilisation d'une vanne proportionnelle contrôlant la sortie liquide et une vanne proportionnelle gaz contrôlant la sortie de gaz, toutes deux commandées par un régulateur PID. L'enjeu

pour les auteurs est d'obtenir une séparation efficace pour des conditions pouvant être fortement différentes d'un cas à l'autre, avec majoritairement du liquide, majoritairement du gaz, un mélange équilibré des deux, ou avec parfois la présence de bouchons pouvant subvenir par intermittence. Les auteurs ont utilisé des modèles physiques pour décrire l'installation, et recherché les paramètres optimaux par simulation sur le logiciel Simulink (Wang *et al.* (2000)). Ils ont identifié que pour des conditions de fonctionnement avec une phase continue liquide et une phase gaz dispersée, le système est idéalement contrôlé par une boucle de régulation sur la vanne liquide et sur la vanne gaz, permettant de contrôler respectivement le niveau et la pression. Un exemple de résultat obtenu, présenté par Wang *et al.* (2010) avec cette méthode, est proposé figure I.21.

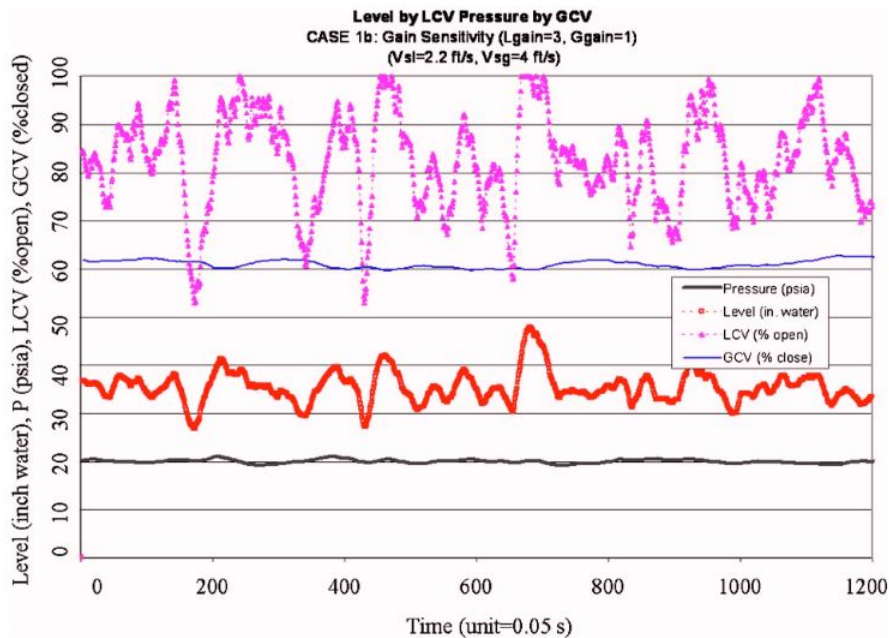


FIGURE I.21 – Régulation du niveau du GLCC par vanne liquide et de sa pression par vanne gaz, d'après Wang *et al.* (2010).

Le niveau de liquide, exprimé en pouces (in), correspond à la courbe rouge et la pression, exprimée en psi, à la courbe noire. Le niveau présente quelques fluctuations, qui restent toutefois autour de la valeur de consigne fixée à 0,9 m ( $\pm 0,2$  m). La pression reste stable, autour de 1 bar. Dans les résultats présentés par Wang (2000), les pressions sont proches des pressions atmosphériques, des élévations de pression ne semblent pas être considérées.

## I.5 Épuration du bioCO<sub>2</sub> par absorption de méthane

La valorisation du dioxyde de carbone de méthanisation est un enjeu majeur pour la compétitivité de la filière. En tant que coproduit, son utilisation pourrait permettre une meilleure rentabilité économique et permettre d'améliorer les performances environnementales de l'installation. Mais l'état de l'art montre que le flux de dioxyde de carbone produit par l'épuration du biogaz contient une quantité encore non négligeable de méthane, de l'ordre de quelques pourcent (Kvist & Aryal (2019)). La récupération de ce méthane peut s'effectuer selon deux objectifs : épurer le flux de dioxyde de carbone pour permettre une valorisation nécessitant une certaine pureté, récupérer le méthane pour le réinjecter dans le flux de biogaz, évitant ainsi son rejet à l'atmosphère et permettant d'améliorer le rendement de récupération.

La captation du méthane contenu dans un flux gazeux diffus représente un défi majeur. Généralement, les recherches se concentrent à réaliser l'épuration du méthane, par captation du dioxyde de carbone (Hadj-Kali *et al.* (2016); Addicks *et al.* (2002)) ou à réaliser sa combustion afin d'éviter son rejet à l'atmosphère, lorsque celui-ci se présente dans un flux suffisamment concentré. Mais les travaux visant à concentrer le méthane dans un flux diffus sont rares. Un absorbant mis en jeu pour réaliser cette opération doit ainsi permettre d'absorber à la fois une grande quantité de méthane par unité de solvant, mais également d'absorber sélectivement plus de méthane que de dioxyde de carbone. Cela se traduit par une constante de Henry du méthane faible et une sélectivité tendant vers 0. Le travail de synthèse de Kim *et al.* (2013) sur le sujet permet de rendre compte de ces difficultés. Les auteurs indiquent que pour des concentrations en méthane inférieures à 40 %, les solutions actuelles ne sont pas rentables et des techniques de captation du méthane doivent être développées. Pour ce faire, des solvants liquides peuvent être mis en jeu. Ces solvants doivent alors proposer une sélectivité (rapport de la constante de Henry du méthane sur celle du dioxyde de carbone) au moins inférieure à 1. Pour rappel, la sélectivité dans l'eau est d'environ 23 à 30 °C (Sander (2015)). Parmi les solvants les plus prometteurs, Kim *et al.* (2013) identifient le pentane, le cyclopentane et l'hexane comme des candidats potentiels. Ces composés ne permettent toutefois pas d'obtenir des sélectivités inférieures à 1, et les capacités d'absorption restent assez faibles pour envisager une application réelle (constante de Henry élevée). Par ailleurs, ces composés sont issus de la pétrochimie. Des alternatives biosourcées permettant d'obtenir des

performances similaires ou améliorées seraient intéressantes pour l'évolution de la filière, en particulier en milieu agricole.

Chappelow & Prausnitz (1974) identifient le squalane comme molécule présentant une certaine affinité avec le méthane. Le squalane est un hydrocarbure de formule brute  $C_{30}H_{62}$ , dont la formule topologique est présentée figure I.22. Il tire son nom de sa provenance historique, présent en grande quantité dans l'huile de foie de requin, et est utilisé pour ses propriétés émoullientes. En 2012, 44 % du marché était encore fourni par l'huile de foie de requin. Une molécule biosourcée présentant des caractéristiques proches au squalane est le phytostérol (Ciriminna *et al.* (2014)), dont la formule topologique est présentée figure I.23. Ces molécules sont naturellement présentes dans les huiles végétales. Les phytostérols se présentent sous forme de poudre, de couleur blanche, et sont insolubles dans l'eau mais solubles dans certains solvants organiques, comme les alcools ou le cyclohexane.

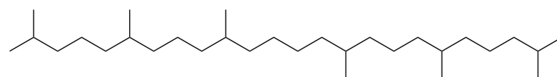


FIGURE I.22 – Formule topologique du squalane, d'après Wang *et al.* (2010).

Afin d'évaluer la capacité d'absorption de ce composé vis-à-vis du méthane et du dioxyde de carbone, ces composés doivent être dispersés dans l'eau. Différentes voies de formulation peuvent être envisagées. La première consiste à fonctionnaliser la molécule pour renforcer son caractère hydrophile et former un phytostérol amphiphile. Une telle méthode est proposée dans Holmiere *et al.* (2017). Elle est basée sur une réaction d'oligomérisation par du carbonate de glycérol. La réaction attendue est illustrée sur la figure I.23. La réaction visée est donc l'ouverture du carbonate de glycérol assistée par la fonction OH présente sur les phytostérols (Holmiere *et al.* (2017)). Ces molécules présentent la capacité de pouvoir former des solutions micellaires pour obtenir une solubilisation sélective du méthane et du dioxyde de carbone. L'autre voie de formulation consiste à réaliser une dispersion des phytostérols sous forme de micro et nanoparticules de « pickering » (Liu & Tang (2014)). Une précipitation par anti-solvant est réalisée : les phytostérols sont solubilisés dans un solvant, par exemple l'éthanol, puis le mélange est ajouté à de l'eau sous agitation. Le mélange obtenu contient alors des particules de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$  (Valentin *et al.* (2019)).

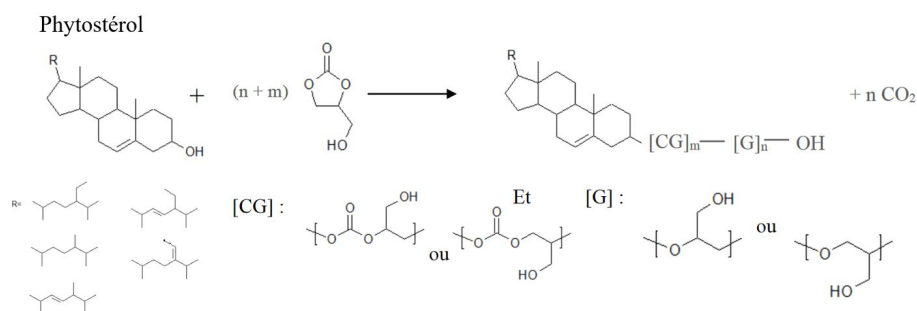


FIGURE I.23 – Oligomérisation du phytostérol amphiphile par du carbonate de glycérol, d'après Holmiere *et al.* (2017).

D'autres composés biosourcés présentant des caractéristiques proches sont les acides gras. L'huile d'olive est identifiée comme un candidat intéressant, sa teneur en squalène étant élevée (Khallouki *et al.* (2003)). L'éthanol a également été identifié comme permettant une bonne réduction de la constante de Henry du méthane tout en maintenant une constante de Henry du dioxyde de carbone relativement stable (García-Aguilar *et al.* (2011); Kim *et al.* (2013)).

## I.6 Analyse de cycle de vie de la valorisation du biogaz

L'Analyse de Cycle de Vie (ACV) est un processus d'évaluation des performances environnementales d'un système sur l'ensemble de son cycle de vie. L'ACV suit une méthode normalisée (ISO 14040/44) comprenant quatre étapes : la définition des objectifs et du champ de l'étude (notamment choix de la méthode d'ACV, définition de l'unité fonctionnelle et du flux de référence), l'inventaire du cycle de vie (détermination de l'ensemble des flux), l'évaluation de l'impact (calcul et catégorisation des impacts selon un ou plusieurs indicateurs, tels que le changement climatique, ou encore l'impact toxicologique) et l'interprétation des résultats. Cette méthode permet donc entre autres d'évaluer et de comprendre l'impact environnemental d'un système dans le but d'en minimiser les effets. L'ACV peut être attributionnelle ou conséquentielle : dans le premier cas, le système étudié ne remet pas en cause l'environnement dans lequel il s'établit alors que dans le deuxième cas, l'ACV considère ces modifications.



### I.6.1 Généralités et objectifs

L'ACV constitue donc une caractérisation fondamentale de la filière de la méthanisation, puisque s'inscrivant pleinement dans la transition énergétique, les bénéfices (ou dommages) environnementaux doivent être évalués en comparaison avec un environnement où la méthanisation ne serait pas mise en place. Des études très globales de ce type ont déjà été réalisées, comme par exemple Poeschl *et al.* (2012) et Esnouf *et al.* (2021). Dans l'étude de Poeschl *et al.* (2012), les auteurs évaluent l'impact environnemental, de la culture des intrants à l'utilisation du biogaz, pour une installation de petite taille et une installation de grande taille. Les auteurs concluent que les impacts environnementaux sont fortement liés au type d'intrants. Les impacts sont minimisés dans le cas d'une valorisation en tri-génération ou en épuration avec cogénération pour l'auto-consommation d'électricité et de chaleur. De plus, la distance de transport des intrants et du digestat intervient également. Pour le maïs d'ensilage par exemple, une distance supérieure à 64 km ne permet pas de maintenir des performances environnementales intéressantes. Dans l'étude de Esnouf *et al.* (2021), le bilan environnemental de deux scénarios de méthanisation agricole (polyculture ou élevage) en comparaison avec un système de référence sans méthanisation, équivalent en termes de fonction et de service (production d'énergie, gestion des effluents et fertilisation des sols), est étudié. Dans ce rapport, l'unité fonctionnelle est relative à la production d'énergie, les autres fonctions en sont déduites. Les résultats de l'étude concluent principalement en faveur de la méthanisation sur la majorité des critères évalués, avec notamment 73 % de réduction d'impact sur le changement climatique. Les résultats montrent que l'épuration reste un des principaux postes d'émissions, notamment en raison de la consommation d'électricité et les auteurs suggèrent de réduire et transférer cette consommation du mix national vers des sources locales et renouvelables. Cette proposition a par ailleurs déjà été étudiée dans une approche de modélisation par Magli *et al.* (2018), où les auteurs ont considéré la cogénération d'électricité et de chaleur à partir du biogaz produit en autoconsommation. Les résultats indiquent un gain jusqu'à 8 % en énergie primaire et une augmentation de 12 % des coûts d'investissement. Mais ces études globales s'appuient généralement sur des valeurs moyennes, comme par exemple pour caractériser les procédés d'épuration. Ainsi, l'étude de Esnouf *et al.* (2021) se base sur l'étude de Verzat *et al.* (2015), elle-même basée sur un rapport de 2013 (TUV (2012)) qui considère une consommation de  $0,3 \text{ kWh}/Nm^3$  de biogaz brut pour une épuration.

ration membranaire. Pour étudier plus spécifiquement les bénéfices des procédés intervenants dans chacune des étapes de la filière de production et de valorisation du biogaz, il pourra être nécessaire de les dissocier. Ainsi, comme l'identifie Hiloidhari & Kumari (2021), les ACV proposées dans la littérature sont essentiellement réparties entre les études globales et celles étudiant la production du biogaz ou la valorisation du biogaz. En tenant compte de la portée de ce travail, seules les études relatives à l'ACV de la valorisation du biogaz seront considérées.

## **I.6.2 Analyse de cycle de vie de la valorisation du biogaz**

Hiloidhari & Kumari (2021) ont conduit une revue de l'ensemble des ACV ayant pour objet la valorisation du biogaz. Ainsi, Florio *et al.* (2019) évaluent les technologies d'épuration les plus courantes en comparaison avec une valorisation en cogénération. Les auteurs concluent à un impact environnemental plus faible de la cogénération par rapport à l'épuration. Ils soulignent néanmoins qu'il est primordial de disposer de données de terrain dans des applications industrielles afin d'obtenir de meilleurs résultats. Comme le montre d'ailleurs Rehl & Müller (2013), l'efficacité de valorisation de la chaleur dans le cas de la cogénération est un point essentiel qui peut amener à des meilleures performances environnementales en comparaison avec l'épuration lorsque la majorité de la chaleur est utilisée ou à de moins bonnes performances (environnementales et économiques) lorsque celle-ci ne trouve pas de débouchés. Les résultats de Florio *et al.* (2019) peuvent donc être nuancés à travers ce constat. Ce résultat est également confirmé par Ravina & Genon (2015) qui étudient un système de lavage à l'eau sous pression pour la production de biométhane en comparaison avec un cogénérateur. Les difficultés de valorisation de chaleur sont notamment soulignées par O'Connor *et al.* (2021). Ravina & Genon (2015) ajoutent que, alors que la cogénération peut être fortement impactée par l'efficacité de valorisation de la chaleur, l'épuration est fortement affectée par les pertes de méthane.

Lombardi & Francini (2020) ont étudié les principales technologies d'épuration dans une approche d'ACV en couplage avec une analyse économique pour une installation de capacité variable de 350 à 2000  $Nm^3/h$  de biogaz. Les résultats ont montré que l'épuration par lavage aux amines présentait les meilleures performances environnementales (lorsqu'un système de récupération de chaleur était mis en place), notamment grâce à de faibles pertes de méthane et des consommations électriques réduites. L'impact sur le ré-

chauffement climatique, dans tous les cas, est majoritairement dû aux pertes de méthane. Les auteurs concluent également que d'un point de vue économique, le lavage à l'eau sous pression présente les meilleures performances. Ardolino *et al.* (2018) ont étudié l'impact environnemental d'un système où l'ensemble du biogaz est valorisé en cogénération, un où l'ensemble du biogaz est valorisé en biométhane, et un système en auto-suffisance où une partie du biogaz produit l'électricité pour le système d'épuration, le reste étant valorisé en biométhane. Le système d'épuration utilisé est membranaire. Les résultats montrent que les émissions, en comparaison à l'utilisation de ressources fossiles, sont ou égales ou très inférieures, notamment pour l'impact sur le réchauffement climatique. Par ailleurs, l'impact sur le réchauffement climatique est inférieur pour les scénarios avec production de biométhane en comparaison avec le scénario de cogénération. Dans Ardolino *et al.* (2021), les auteurs ont ensuite comparé les principales méthodes d'épuration dans une perspective d'injection dans le réseau de gaz italien, en considérant notamment la pression du point d'injection. À nouveau, pour toutes les technologies étudiées, les impacts environnementaux sont nuls ou négatifs en considérant la substitution de l'utilisation de diesel sur le marché, notamment pour le réchauffement climatique et l'épuisement des ressources fossiles. Les quatre technologies présentent des performances équivalentes, sur la plupart des impacts. Les émissions positives sont essentiellement dues à la consommation d'électricité et aux pertes de méthane. Les auteurs étudient ensuite l'influence de la pression au point d'injection, des pertes de méthane, et du mix énergétique. Les auteurs utilisent une pression d'absorption de 14 bars pour les membranes, 4 pour le lavage à l'eau sous pression, 1 pour le lavage chimique et 4 pour le PSA. Avec ces données, ils concluent que l'impact est moins important pour l'injection dans un réseau à pression élevée pour les membranes, mais qu'il est moins important dans le cas d'un réseau à pression faible pour les autres technologies. Ils concluent donc que l'impact d'une technologie est fortement lié à l'environnement du site. Les pertes de méthane ont montré peu d'influence sur les résultats, alors que selon le mix énergétique utilisé, les résultats peuvent avoir un fort impact. Cozma *et al.* (2013) ont étudié un système de lavage à l'eau sous pression. Ils ont identifié que les principaux impacts sur l'environnement et notamment sur le réchauffement climatique étaient dus aux pertes de méthane et à l'émission de dioxyde de carbone dans le gaz d'exhaure et à l'utilisation d'électricité. Les auteurs recommandent donc de proposer des voies de valorisation du dioxyde de carbone en remplacement de

celui d'origine fossile, de réduire les consommations d'électricité et d'utiliser des sources renouvelables, et minimiser les pertes de méthane par traitement destructif. Hiloidhari & Kumari (2021) concluent que dans les études d'ACV réalisées, deux des facteurs contribuant le plus aux impacts environnementaux sont la consommation d'électricité et les fuites de méthane, ainsi que les réactifs et solvants chimiques utilisés dans certains procédés. Dans les cas étudiés, l'impact sur le réchauffement climatique est largement réduit en comparaison avec l'utilisation de combustibles fossiles.

### **I.6.3 Synthèse**

Les études d'ACV réalisées à plus ou moins large portée sur la filière biogaz permettent d'obtenir des conclusions finalement plutôt convergentes. Sur l'ensemble de la filière, les performances environnementales sont étroitement liées à l'intégration de la filière dans son environnement proche. Les débouchés pour la valorisation de la chaleur, la distance des infrastructures (notamment collecte des intrants et distribution du digestat), la distance des points d'injection, ou encore la présence d'un éventuel débouché pour la valorisation du dioxyde de carbone, sont des paramètres qui entrent en jeu dans les performances environnementales de la filière. Une approche holistique est donc souhaitable avec une détermination au cas par cas de la filière optimale à mettre en place. Dans le cas d'une filière de valorisation en biométhane, les principales émissions sont dues à la consommation d'électricité, aux pertes de méthane et aux consommables utilisés. Si un mix énergétique fortement impactant est utilisé, l'utilisation d'une cogénération pour auto-alimenter l'installation pourra être bénéfique aux performances. Plus localement, le choix d'une technologie d'épuration peut également se faire au regard de l'environnement et de la filière à mettre en place, comme par exemple vis-à-vis de la pression d'injection dans le réseau. Dans la majorité des cas, si certaines précautions sont respectées, la méthanisation reste largement bénéfique pour l'environnement en comparaison à une filière équivalente basée sur l'utilisation de ressources fossiles.

Peu de ces ACV s'attachent néanmoins à qualifier de façon précise les émissions d'un procédé d'épuration, notamment par rapport aux matériaux utilisés. Ceux-ci sont en effet souvent absents des inventaires réalisés et il pourrait être intéressant d'en évaluer l'impact par rapport aux autres sources d'émissions. De même, les spécificités d'une installation à petite échelle ne sont pas considérées dans ces approches.

## I.7 Conclusion du chapitre 1 et objectifs de la thèse

La revue bibliographique présentée dans ce chapitre a exposé la nécessité du développement d'une filière basée sur l'épuration du biogaz, adaptée aux petites installations de méthanisation. Ce type d'installation représente actuellement un potentiel de développement important centralisant une grande partie de la production potentielle de biogaz à l'horizon 2030. Mais sur ces gammes de débits, typiquement de 20 à 40  $Nm^3/h$ , de faibles performances économiques et environnementales sont obtenues en cogénération, en raison des faibles débouchés de valorisation de la chaleur. Les techniques d'épuration permettent de produire un biométhane valorisable en injection ou en carburant, présentant de nombreux avantages sur la cogénération et aujourd'hui privilégiées par les politiques publiques. Mais les technologies d'épuration ne sont aujourd'hui pas rentables à petits débits, initialement développées pour les grandes installations de production.

Parmi ces technologies, le lavage à l'eau sous pression présente des perspectives d'améliorations intéressantes pour réduire les coûts de production du biométhane. Cette technologie repose sur l'absorption préférentielle du dioxyde de carbone dans de l'eau, réalisée dans une colonne à garnissage, permettant d'enrichir le gaz en méthane. Pour travailler en circuit fermé, le liquide est d'abord régénéré dans une étape de détente à pression intermédiaire dans un ballon de séparation, permettant de récupérer une fraction du méthane qui s'est dissous dans l'eau. Ensuite, les gaz dissous sont finalement éliminés dans une colonne de stripping. Ce type d'installations, économique et à faible impact environnemental à haut débit, devient onéreux à faibles débits. Des travaux ont montré que les colonnes de stripping pouvaient être avantageusement remplacées par des ballons de séparation pour réaliser une détente à pression atmosphérique. Les avantages sont nombreux : diminution des coûts associés, entrées d'air évitées (problématiques de qualité de gaz et de croissance de biomasse), récupération d'une sortie de bio- $CO_2$  concentrée. Ces installations ne présentent toutefois pas des performances équivalentes aux colonnes de stripping. La détente, réalisée à pression atmosphérique, ne permet pas un dégazage aussi performant en raison de la pression partielle résiduelle en dioxyde de carbone. Par ailleurs, le ballon de séparation intermédiaire pourrait être remplacé par un séparateur cyclonique de type GLCC afin de réduire les coûts de l'installation. Des outils de simulations sont présentés dans la littérature pour permettre d'optimiser les conditions opératoires du procédé. Ces outils ne prennent pas en compte certaines des

spécificités de l'absorption du biogaz, qui sont notamment la diminution du débit de gaz à l'ascension dans la colonne d'absorption, ainsi que l'absorption concomitante du dioxyde de carbone et du méthane. Le développement d'un outil de simulation considérant ces aspects pourrait permettre de mieux appréhender les leviers d'améliorations possibles afin d'optimiser les performances d'une installation d'épuration du biogaz par lavage à l'eau sous pression.

Enfin, l'épuration du bio- $CO_2$  produit par absorption constitue une difficulté majeure. L'absorption du méthane dans un flux diffus est rendue délicate par le manque d'affinité de beaucoup de solvants usuels et surtout le manque de sélectivité par rapport à l'absorption du dioxyde de carbone. L'identification de molécules, notamment les phytostérols et les huiles, laisse entrevoir des perspectives intéressantes. Les phytostérols doivent néanmoins être dispersés dans une phase aqueuse pour pouvoir être mis en oeuvre dans l'absorption du méthane.

Les objectifs de la thèse sont donc le développement d'un procédé innovant d'épuration du biogaz par lavage à l'eau sous pression, adapté aux petits débits de production de biogaz, typiquement de 20 à 40  $Nm^3/h$ , permettant de répondre aux spécificités de la réinjection dans le réseau de gaz naturel, énergétiquement et économiquement viable. En particulier, la boucle de régénération doit être améliorée sur le procédé pour obtenir une efficacité d'absorption plus importante et donc une pureté du biométhane plus élevée. Un système de régénération sous vide peut donc être mis en place en ce sens. Un système de détente à pression intermédiaire, placé entre la colonne d'absorption et la régénération finale de l'eau, et assuré par un GLCC, pourra permettre de réduire les coûts de cette opération, essentielle pour obtenir des taux de récupération du méthane satisfaisants. Pour y parvenir, deux approches rigoureuses de modélisation seront proposées, afin d'appréhender les effets de l'intégration d'une désorption à pression intermédiaire, d'une régénération sous pression de vide, et du transfert de matière dans la colonne à garnissage. Le chapitre suivant décrit ce travail de modélisation, à l'origine de la réalisation du prototype Epurogaz, à échelle réelle, qui sera décrit au chapitre 3.



## Chapitre II

# Modélisation du lavage à l'eau sous pression pour l'épuration du biogaz

La revue bibliographique présentée dans le chapitre précédent a mis en avant la nécessité de proposer des solutions économiquement viables pour des installations de méthanisation à petite échelle. Les démarches proposées visent à développer des configurations astucieuses de procédés, notamment par la simplification des dispositifs de régénération de l'eau. Les résultats expérimentaux obtenus restent toutefois en-deçà de ceux attendus, et les explications permettant de comprendre les résultats manquent. En particulier, les modèles disponibles ne permettent pas de décrire raisonnablement les mécanismes de transfert qui s'établissent dans les colonnes d'absorption ainsi que de proposer des solutions pour améliorer leurs performances. La diminution du débit de gaz dans la colonne ainsi que l'absorption concomitante de deux composés restent entre autres peu considérées.

Dans ce chapitre, deux approches de modélisation sont développées afin de traduire ces particularités, propres à l'épuration du biogaz. L'utilisation des modèles devrait permettre de mieux appréhender les mécanismes de transfert notamment en évaluant l'influence des principaux paramètres opératoires, et ainsi de proposer des solutions innovantes d'améliorations. Ce chapitre a en partie fait l'objet d'une publication scientifique dans la revue *Applied Energy* (Wantz *et al.* (2022)).



## II.1 Développement des modèles avec variation du débit de gaz et absorption multiconstituant

Dans cette partie, deux approches de modélisation sont développées et seront décrites. L'une est basée sur les approches de transfert de matière et l'autre sur des approches d'équilibre. Les spécificités de la variation du débit de gaz dans la colonne ainsi que l'absorption concomitante du dioxyde de carbone et du méthane sont en particulier étudiées. La description du schéma de fonctionnement du procédé est celle déjà illustrée figure I.17 présentant les notations également utilisées dans ce chapitre.

### II.1.1 Modèle de transfert de matière basé sur les unités de transfert

Le modèle utilisant les unités de transfert est adapté dans ce travail afin de prendre en compte la variation du débit de gaz le long de la colonne ainsi que l'absorption concomitante du dioxyde de carbone et du méthane. Une étape préliminaire consiste à déterminer le débit liquide minimal à mettre en oeuvre afin de réaliser l'absorption souhaitée. Ensuite, le modèle doit permettre de déterminer la hauteur de garnissage à mettre en place afin de réaliser l'absorption. Le modèle développé se base en premier lieu sur le travail expérimental de Benizri (2016), dans lequel la désorption intermédiaire illustrée figure I.17 n'est pas présente. Celle-ci sera évaluée dans un deuxième temps, après validation du modèle.

#### II.1.1.1 Débit de liquide minimum

Une présentation de la méthode de détermination du débit liquide minimum a été présentée en partie I.3.3.1. Cette méthode suppose un débit de gaz constant. En considérant un gaz composé de dioxyde de carbone et de méthane, le bilan global s'écrit selon l'équation II.1, et les bilans partiels selon les équations II.2.

$$G_1 + L_1 = G_4 + L_3 \tag{II.1}$$

$$y_{1,CO_2}G_1 + x_{1,CO_2}L_1 = y_{4,CO_2}G_4 + x_{3,CO_2}L_3 \tag{II.2}$$

$$y_{1,CH_4}G_1 + x_{1,CH_4}L_1 = y_{4,CH_4}G_4 + x_{3,CH_4}L_3$$

En considérant que le débit liquide minimum pour obtenir l'équilibre est proposé, la loi de Henry s'applique pour le  $CO_2$  et le  $CH_4$ . Les phénomènes calco-carboniques sont négligés, l'acide carbonique est supposé être l'espèce prédominante. En effet, il a été observé expérimentalement que le pH chute rapidement en-dessous de 5 (Budzianowski *et al.* (2017)). Ainsi,  $G_1$  s'exprime selon l'équation II.3 à partir de la somme des bilans partiels de l'équation II.2, en supposant que le transfert d'eau vers le gaz est négligé et en appliquant la loi de Dalton ( $y_{4,CO_2} + y_{4,CH_4} = y_{1,CO_2} + y_{1,CH_4} = 1$ ).

$$G_1 = (x_{3,CO_2} + x_{3,CH_4}) L_3 + G_4 - (x_{1,CO_2} + x_{1,CH_4}) L_1 \quad (\text{II.3})$$

En substituant  $L_1$  par son expression selon l'équation II.1 et en appliquant la loi de Henry, l'équation II.4 est obtenue, qui permet d'écrire une équation de forme  $G_1 = f(L_3)$ .

$$G_1 = \frac{G_4 + (x_{3,CO_2} + x_{3,CH_4}) L_3 - \left( \frac{y_{4,CO_2}}{m_{CO_2}} + \frac{y_{4,CH_4}}{m_{CH_4}} \right) (G_4 + L_3)}{1 - \left( \frac{y_{4,CO_2}}{m_{CO_2}} + \frac{y_{4,CH_4}}{m_{CH_4}} \right)} \quad (\text{II.4})$$

$G_1$  est ensuite remplacé dans les équations des bilans partiels II.2 pour obtenir les équations II.5.

$$\begin{aligned} y_{1,CO_2} &= \frac{y_{4,CO_2} G_4 + x_{3,CO_2} L_3 - x_{1,CO_2} (G_4 + L_3 - f(L_3))}{f(L_3)} \\ y_{1,CH_4} &= \frac{y_{4,CH_4} G_4 + x_{3,CH_4} L_3 - x_{1,CH_4} (G_4 + L_3 - f(L_3))}{f(L_3)} \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

Les équations II.5 permettent donc de calculer les fractions en phase gaz de sortie ( $y_{1,i}$ ) en faisant varier le débit d'eau d'entrée  $L_3$  sans hypothèse sur le débit de gaz constant. Un solveur approprié permettra d'obtenir la valeur numérique de  $L_3$  pour un débit de gaz entrant  $G_4$  connu. Les fractions molaires  $x_{3,i}$  sont déterminées selon la recirculation du liquide après régénération, dans ce cas par un calcul de détente à pression et température connues.

### II.1.1.2 Modélisation du transfert de matière dans la colonne à garnissage

**Relation hauteur de garnissage et absorption** La prochaine étape est la détermination d'une relation entre la hauteur de colonne et les compositions et débits de sortie de colonne. La méthode analytique usuelle décrite en section I.3.3.1 basée sur les Unités de

Transfert permet de calculer une hauteur de garnissage à partir des performances souhaitées, ou à partir d'une hauteur de garnissage de calculer les performances attendues. Mais ce calcul est possible sous l'hypothèse d'un débit de gaz constant et donc d'un faible flux de matière transféré. Cette hypothèse ne peut être maintenue en l'état pour l'épuration du biogaz puisqu'une très forte diminution du débit (environ 50 %) se produit entre l'entrée et la sortie de la colonne.

La solution proposée dans cette modélisation consiste à discrétiser la hauteur du garnissage en  $N$  étages  $S^i$  avec  $i$  de 1 à  $N$ , telle qu'illustrée figure II.1. À chaque étage  $S^i$ , le débit de gaz est supposé constant. Cette hypothèse permet d'écrire sur un étage  $S^i$  la hauteur  $z^i$  correspondante selon l'équation II.6,  $HUT_j^i$  et  $NUT_j^i$  étant calculés respectivement selon les équations II.7 et II.8 où le paramètre  $j$  est associé au composé considéré (dioxyde de carbone ou méthane). La hauteur de garnissage totale  $Z$  est obtenue par la somme des  $z^i$  pour  $i$  allant de 1 à  $N$ .

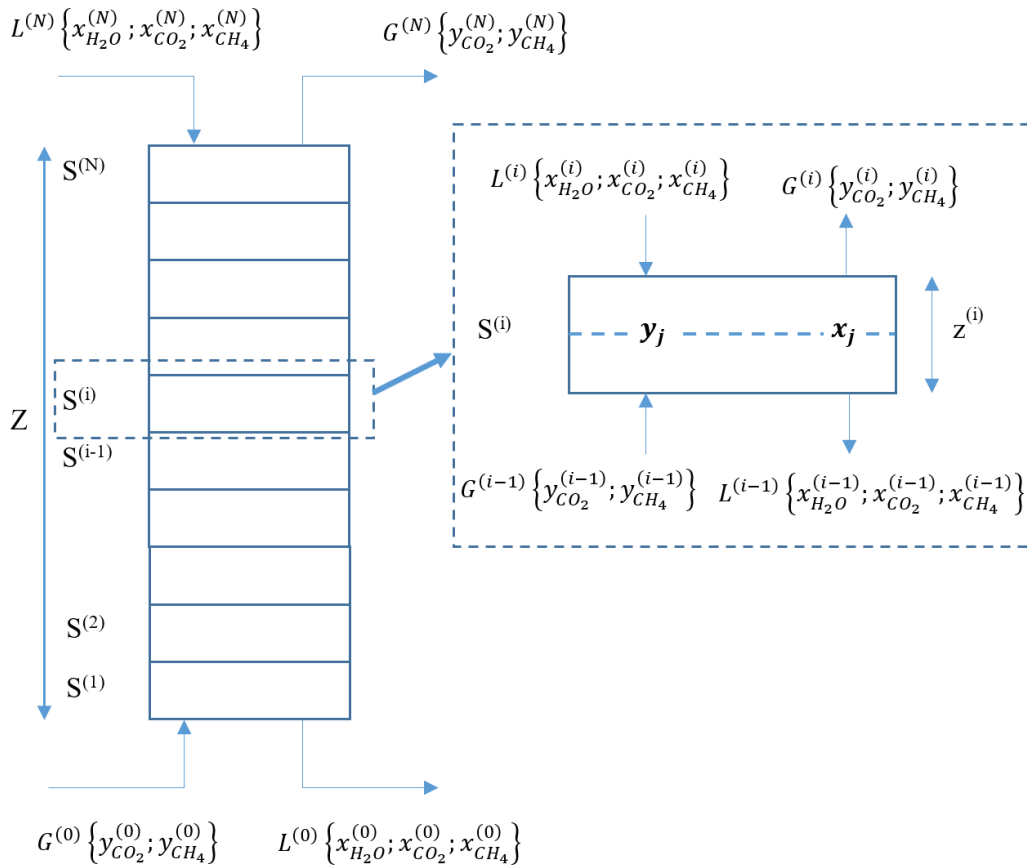


FIGURE II.1 – Discrétisation en  $N$ -étages de la hauteur du garnissage de la colonne.

$$z^i = HUT_j^i NUT_j^i \quad (II.6)$$

$$HUT_j^i = \frac{G^{(i-1)}}{K_{G,j}^{0,(i-1)} a^{0,(i-1)} A_{col}} \quad (\text{II.7})$$

$$NUT_j^i = \int_{y_j^i}^{y_j^{i-1}} \frac{1}{y_j - y_j^*} dy_j \quad (\text{II.8})$$

Dans l'équation II.7,  $K_{G,j}^{0,(i-1)}$  est le coefficient de transfert de matière global côté gaz du composant  $j$  à l'étage  $S^{i-1}$ ,  $a^{0,(i-1)}$  est l'aire interfaciale par unité de volume de garnissage à l'étage  $S^{i-1}$ , et  $A_{col}$  est la section de passage de la colonne.  $K_{G,j}^{0,(i-1)}$  peut ainsi être calculé pour le dioxyde de carbone et le méthane et  $a^{0,i-1}$  à partir des corrélations de Onda *et al.* (1968) décrite en section I.3.1.3. Ces nombres sont calculés notamment à partir des compositions ou des débits des phases, et ils sont donc recalculés à chaque étage pour prendre en compte ces variations.

Une solution analytique peut ensuite être proposée pour calculer  $NUT_j^i$ . La fraction molaire  $y_j$  à l'étage  $S^i$  est ainsi calculée selon l'équation II.9 et  $y_j^*$  selon l'équation II.10, avec  $A_j^{i-1}$ , le facteur d'absorption défini par l'équation II.11.

$$y_j = (x_j - x_j^{i-1}) m_j A_j^{i-1} + y_j^{i-1} \quad (\text{II.9})$$

$$y_j^* = m_j x_j \quad (\text{II.10})$$

$$A_j^{i-1} = \frac{L^{i-1}}{m_j G^{i-1}} \quad (\text{II.11})$$

En injectant dans l'équation II.8 les équations II.9 et II.10,  $NUT_j^i$  s'écrit selon l'équation II.12, avec changement des bornes d'intégration.

$$NUT_j^i = m_j A_j^{i-1} \int_{x_j^i}^{x_j^{i-1}} \frac{1}{(m_j A_j^{i-1} - m_j)x_j + y_j^{i-1} - m_j A_j^{i-1} x_j^{i-1}} dx_j \quad (\text{II.12})$$

L'équation II.12 permet d'obtenir après intégration l'équation II.13.

$$NUT_j^i = \frac{A_j^{i-1}}{A_j^{i-1} - 1} \ln \left( \frac{(m_j A_j^{i-1} - m_j)x_j^{i-1} + y_j^{i-1} - m_j A_j^{i-1} x_j^{i-1}}{(m_j A_j^{i-1} - m_j)x_j^i + y_j^{i-1} - m_j A_j^{i-1} x_j^{i-1}} \right) \quad (\text{II.13})$$

Après simplification au numérateur, et en remplaçant  $x_j^i$  au dénominateur selon l'équation II.9 et après simplification, l'équation II.14 est obtenue.

$$NUT_j^i = \frac{A_j^{i-1}}{A_j^{i-1} - 1} \ln \left( \frac{y_j^{i-1} - m_j x_j^{i-1}}{\frac{A_j^{i-1} - 1}{A_j^{i-1}} y_j^i + \frac{y_j^{i-1}}{A_j^{i-1}} - m_j x_j^{i-1}} \right) \quad (\text{II.14})$$

Pour une hauteur de garnissage donnée  $z^i$ ,  $HUT_j^i$  est donc calculée pour le dioxyde de carbone et le méthane à partir de l'équation II.7.  $NUT_j^i$  est ensuite déduit pour le dioxyde de carbone et le méthane de l'équation II.6 connaissant la hauteur  $z^i$  de l'étage  $i$ . La fraction molaire en phase gaz de sortie de l'étage  $S^i$ ,  $y_j^i$  est finalement obtenue, pour le dioxyde de carbone et le méthane à partir de l'équation II.14,  $A_j^{i-1}$  étant calculé à partir de l'équation II.11.

Le débit de gaz  $G^i$  est ensuite calculé en sortie de l'étage  $S^i$  en retirant la quantité de matière transférée dans l'eau du gaz entrant, tel que défini par l'équation II.15.

$$G^i = (y_{CO_2}^i + y_{CH_4}^i) G^{i-1} \quad (\text{II.15})$$

La fraction molaire  $y_j^i$  est ensuite ré-injectée dans l'étage supérieur  $S^{i+1}$  et est également ajustée ( $y_j^i(adj)$ ) selon l'équation II.16 pour le dioxyde de carbone et le méthane pour prendre en compte le transfert réalisé à l'étage  $S^i$  selon la loi de Dalton.

$$y_j^i(adj) = \frac{y_j^i}{y_{CH_4}^i + y_{CO_2}^i} \quad (\text{II.16})$$

Cet ajustement n'est possible que si les variations entre  $G^i$  et  $G^{i+1}$  sont suffisamment faibles. Des essais préliminaires ont permis de déterminer un nombre d'étage de 120 afin d'obtenir une diminution de débit par étage inférieure à 0,5 %, considérée comme suffisamment faible. C'est ce nombre de 120 étages qui sera ensuite considéré pour les simulations dans la suite.

À chaque étage, des bilans sont réalisés pour tenir compte des variations de débits et de composition des différentes phases grâce aux équations II.1 et II.2. Il est ensuite possible de remonter étage par étage, à la composition du gaz de sortie  $y_j^{(N)}$  à partir du transfert qui a été réalisé à chaque étage. Cette procédure nécessite *a priori* de connaître les fractions molaires du liquide à l'étage 0  $x_j^{(0)}$  afin d'initier le calcul, ce qui n'est pas le

cas. La procédure de résolution décrite dans la suite permet d'obtenir une solution à ce problème. Elle consiste à atteindre, par variation des  $x_j^{(0)}$ , la convergence des  $x_j^{(N)}$  qui sont obtenues à partir des calculs de transferts réalisés par la discrétisation, à ce qui est réellement introduit dans la colonne par le liquide.

**Désorption pour la régénération** Les épurateurs par lavage à l'eau sous pression fonctionnant en boucle fermée, le système de régénération a été intégré à la modélisation. Cette modélisation se base sur une détente à pression et température définies telle que décrit en section I.3.3.2. Le flux d'entrée de la détente est le flux liquide de sortie du pied de colonne. Après résolution, le flux de liquide de sortie de la détente devient le flux d'entrée dans la colonne ( $x_{3,i}$ ).

**Résolution numérique** La simulation est réalisée sur un environnement VBA développé sur le logiciel Excel. La structure de l'algorithme de résolution est illustrée figure II.2. Le programme est ainsi séparé en deux étapes de résolution utilisant chacune un solveur distinct : **le solveur « colonne » et le solveur « désorption »**.

Le solveur « colonne » utilise deux variables, la fraction liquide du dioxyde de carbone et du méthane en sortie de colonne  $x_{CO_2}^{(0)}$  et  $x_{CH_4}^{(0)}$ . Les compositions et débits du gaz et de l'eau à l'entrée de la colonne sont connus. La composition du gaz de sortie à l'étage (N) est ainsi donnée par la variation des conditions initiales  $x_{CO_2}^{(0)}$  et  $x_{CH_4}^{(0)}$  afin d'atteindre l'objectif  $x_{CO_2}^{(N)}$  et  $x_{CH_4}^{(N)}$  donné par la recirculation de la régénération de l'eau. La configuration du solveur utilise la méthode de résolution numérique non linéaire du Gradient Réduit Généralisé.

Le solveur « désorption » utilise comme flux d'entrée le débit d'eau sortant de la colonne. Le solveur utilise comme variable le débit de gaz généré par la désorption  $G_3$ , illustré figure I.17 page 54, et la somme des fractions molaires en dioxyde de carbone et en méthane du gaz comme objectif.

- À partir des conditions opératoires, en supposant que l'eau entrant dans la colonne ne contienne ni de  $CO_2$  ni de  $CH_4$  à l'état initial, la composition de sortie du liquide  $x_j^{(0)}$  est initialisée à 0 pour le dioxyde de carbone et le méthane. La composition varie ensuite pour que, d'après les calculs du modèle HUT-NUT appliqués à chaque étage de la colonne, ce qui est transféré dans la phase liquide permette d'obtenir la composition de ce qui est réellement introduit dans la colonne, à savoir  $x_{CO_2}^{(N)}$

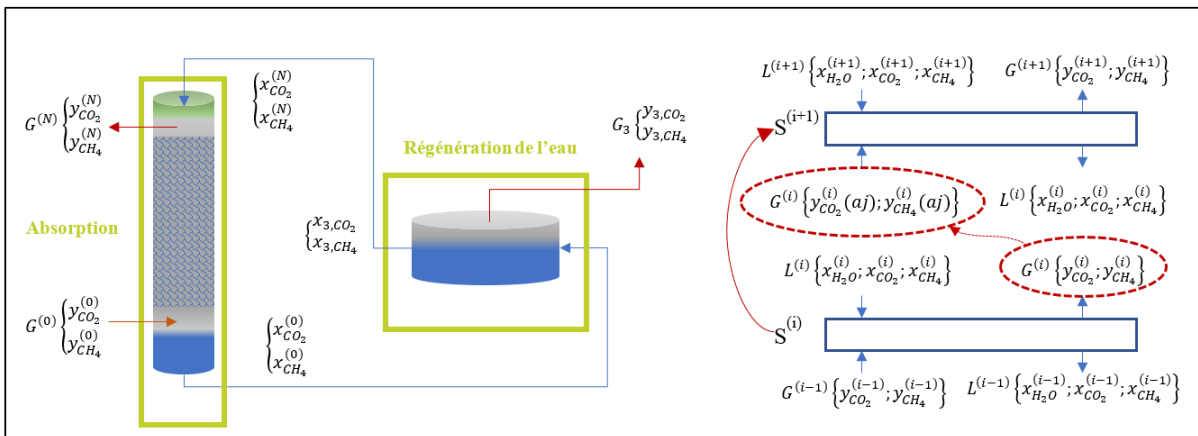
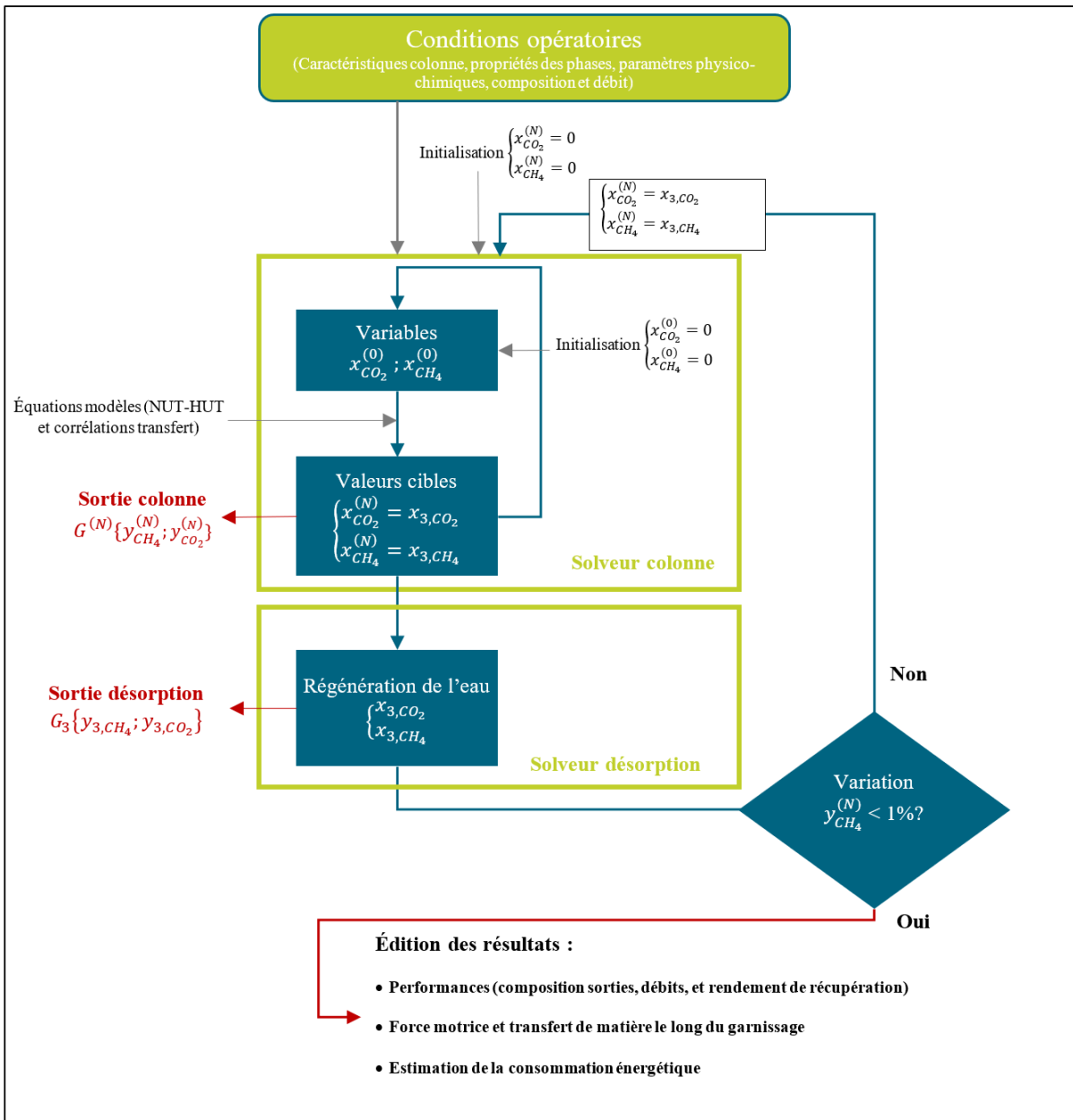


FIGURE II.2 – Algorithme de résolution appliqué pour le modèle de transfert.

- et  $x_{CH_4}^{(N)}$  qui sont connues, car calculées à l'étape de régénération par la détente à pression et température connues. Un bilan matière permet de remonter au débit de gaz de sortie de colonne à l'étage N,  $G^{(N)}$  et sa composition  $y_j^{(N)}$ , ainsi qu'au débit d'eau sortant de la colonne  $L^{(0)}$  et sa composition  $x_j^{(0)}$ .
- Ce débit liquide de sortie de colonne et de composition  $x_j^{(0)}$  connue va ensuite alimenter le solveur « désorption ». Selon la pression appliquée, le débit de gaz désorbé  $G_3$  pourra être obtenu, calculé par l'équation I.56, ainsi que sa composition en dioxyde de carbone et méthane. Un bilan matière permet de remonter ensuite au débit de liquide de sortie et à sa composition en dioxyde de carbone et méthane  $x_{3,CO_2}$  et  $x_{3,CH_4}$ , selon la procédure décrite I.3.3.2.
  - La composition de sortie du solveur « désorption » vient ensuite alimenter le solveur « colonne ». Ainsi,  $x_{3,CO_2} = x_{CO_2}^{(N)}$  et  $x_{3,CH_4} = x_{CH_4}^{(N)}$ . Une nouvelle itération globale est alors réalisée.
  - Si entre deux itérations successives,  $y_{CH_4}^{(N)} < 1\%$ , le système est considéré dans un état stationnaire. Le calcul s'arrête et un rapport contenant les résultats est édité, comprenant notamment les différentes compositions et débits de sortie de colonne, l'évolution de la force motrice et du transfert de matière le long du garnissage ainsi qu'une estimation de la consommation énergétique.

L'ensemble des propriétés physico-chimiques sont calculées soit selon les conditions initiales dans la colonne, telles que les constantes de Henry selon la température et la pression, soit selon les variations de composition et de débit le long de la colonne, comme par exemple pour les coefficients de diffusion en phase gaz, la viscosité, ou encore la masse volumique du gaz. Deux hypothèses sont toutefois formulées : au regard de la pression élevée de plusieurs bars, les pertes de charge le long du garnissage sont négligées et le gaz et le liquide sont à l'équilibre thermique dans la colonne.

## II.1.2 Modèle d'équilibre utilisant le logiciel de simulation de procédé ProSim

**Description du modèle** Une autre approche de résolution utilise le concept d'étages théoriques, comme décrit en section I.3.3.1. Mais la méthode simple décrite dans cette section ne peut pas s'appliquer dans le cas d'une absorption multi-constituant avec réduction du débit de gaz. Des techniques de résolution ont donc été développées afin de



mieux décrire ces situations. Ces techniques sont notamment présentés dans l'ouvrage de Seader *et al.* (2011). La colonne d'absorption dans ce cas est divisée en N-étages théoriques, comme décrit sur la figure II.3. Pour chaque étage, trois hypothèses sont formulées : l'équilibre de phase est obtenu, il n'y a pas de réactions chimiques, et l'entraînement de gouttes dans le gaz et de bulles dans le liquide est négligé.

Un ensemble d'équations peut alors être écrit : bilan de matière à chaque étage, lois d'équilibres entre phases pour chaque composant et application de la loi de Dalton sur les phases liquides et gaz, ainsi que bilan d'enthalpie. Ce modèle conduit à l'écriture d'un système d'équations non-linéaires dont la résolution est possible par des techniques itératives. Ces techniques itératives ont constamment évoluées depuis le début des années 1900 en s'adaptant aux spécificités des méthodes de séparation (absorption, distillation ou encore extraction liquide-liquide) afin de garantir la convergence des résultats. Le système d'équations peut être écrit sous forme d'une matrice tri-diagonale pour laquelle des algorithmes de résolution sont alors employés. Pour l'absorption de systèmes simples, la méthode « Sum-Rate » est généralement employée et dans le cas de système fortement non-idéaux des techniques basées sur la méthode de Newton-Raphson sont utilisées. Chaque logiciel de simulation a aujourd'hui son propre algorithme de résolution.

**Description du synoptique** La simulation utilisant cette méthode de résolution est donc réalisée sur le logiciel ProSim. Le synoptique est présenté figure II.4. Le biogaz brut (courant C1) constitue l'alimentation du procédé. Les fractions molaires en  $CO_2$  et  $CH_4$  ainsi que le débit volumique en  $Nm^3/h$  doivent être donnés. La température et la pression sont alors fixées à 273 K et 1 bar. Un consigneur de température permet ensuite de fixer la température du gaz brut réel, qui a été donnée à 313 K. Le courant 2 entrant dans le compresseur est alors obtenu. Le compresseur dont l'utilisateur doit donner la pression de refoulement (variable, entre 6 et 10 bars) et le nombre d'étages de compression (2 étages) permet d'obtenir le courant C4 entrant dans la colonne.

Le nombre d'étages théoriques de la colonne peut alors être donné par l'utilisateur. Les sorties gaz C5 et liquide 1 sont alors obtenues selon la méthode de calcul exposée précédemment. Un séparateur de constituant permet de retirer l'humidité du gaz de sortie (courant C14) et d'obtenir le courant C13, le bio- $CH_4$  final composé uniquement de dioxyde de carbone et de méthane. La sortie liquide 1 est ensuite envoyée vers le système de régénération, modélisé par une détente à température et pression données. La pression

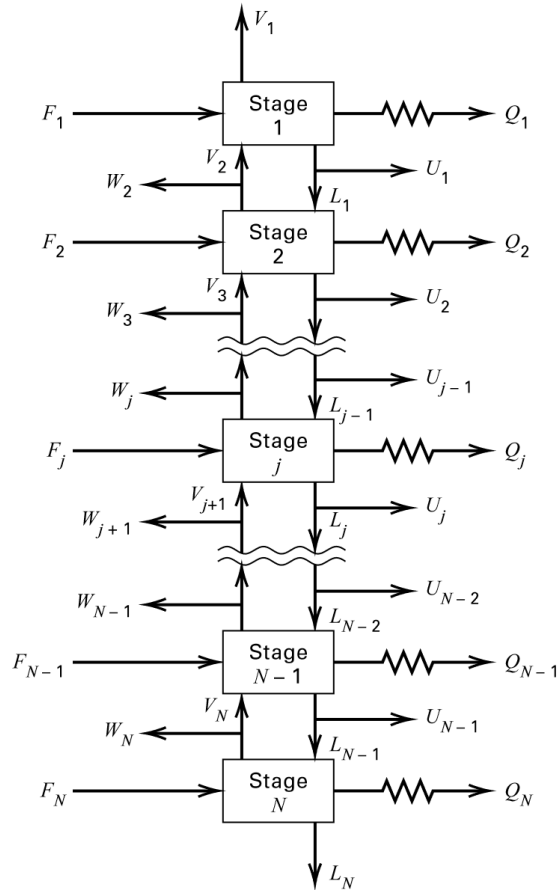


FIGURE II.3 – Modèle multi-étages d'équilibres, Seader *et al.* (2011)

est donnée par l'utilisateur, et la température est celle du courant 1. Le séparateur liquide vapeur permet alors d'obtenir le courant C9 gazeux (l'humidité étant retirée par un séparateur de constituant pour obtenir le courant C11) correspondant à la sortie bio- $CO_2$  et le courant C10 liquide. Le courant C10 est ensuite envoyé sur un mélangeur, où sont adjoint les courants issus des séparateurs C12 et C14 pour donner le courant C15. Ce système permet de travailler en boucle fermée sur le liquide. Un consigneur de température est ensuite utilisé afin de fixer la température, donnée par l'utilisateur, du liquide au courant 9. Une pompe permet ensuite de faire circuler et mettre sous pression (donnée par l'utilisateur) via le courant C17 qui entre ensuite dans la colonne. L'utilisateur initialise le courant C17 en donnant la température initiale du fluide, sa composition et son débit.

**Paramètres physico-chimiques** Les modèles thermodynamiques utilisés par le logiciel doivent être fournis par l'utilisateur. Les investigations préliminaires de Cozma *et al.* (2015) ont montré que la pression jusqu'à 10 bars qui est utilisée ainsi que les concentrations en phase liquide ont peu d'influence sur la plupart des modèles utilisés. Ainsi, le

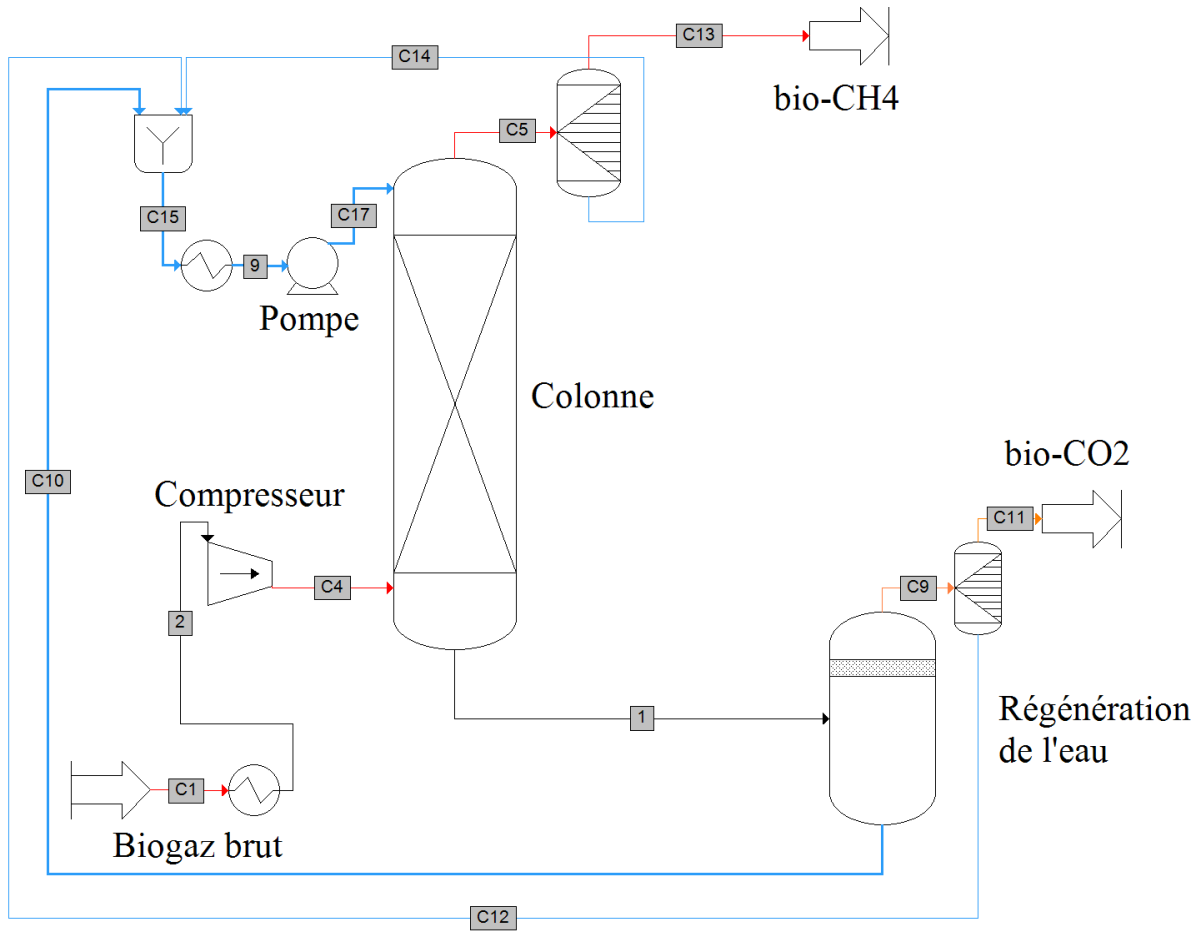


FIGURE II.4 – Synoptique du lavage à l'eau sous pression modélisé sur Prosim.

modèle d'équation d'état des gaz parfaits est utilisé. La fugacité liquide est obtenue par la loi de Henry.

## II.2 Validation des modèles

Les deux modèles utilisés sont validés à partir de plusieurs critères. Tout d'abord, le bilan matière obtenu est respecté pour les deux modèles. Moins de 0,5 % de variations sont constatées entre les quantités totales en entrée et en sortie. Ensuite, afin de tester la robustesse des modèles et d'identifier les liens entre les sorties et entrées des modèles, une analyse de sensibilité est réalisée. Les résultats de simulations sont finalement comparés à des résultats expérimentaux afin de valider les prédictions de ces modèles.

### II.2.1 Étude de sensibilité

Les principaux paramètres opératoires qui interviennent dans ces modèles sont la pression d'absorption, le débit de liquide, la pression de désorption, la température, le débit de biogaz d'entrée et sa composition. Ces paramètres opératoires, mesurés expérimentalement, sont associés à des erreurs de mesure qui peuvent avoir des incidences plus ou moins grandes sur les résultats de la simulation. Afin d'évaluer ce phénomène, une analyse de sensibilité est réalisée sur l'ensemble de ces paramètres opératoires. Une incertitude type pour chacun des paramètres, évaluée selon la précision des appareils de mesure et/ou selon la variabilité observée au cours d'une expérience, est proposée :  $\pm 0,2$  bar pour la pression d'absorption,  $\pm 0,5$   $m^3/h$  pour le débit liquide,  $\pm 0,1$  bar pour la pression de désorption,  $\pm 2$  K pour la température,  $\pm 1$   $Nm^3/h$  pour le débit de biogaz et  $\pm 0,02$  pour la composition des gaz. Les résultats calculés par la simulation sont la composition du gaz de sortie  $y_{1,CH_4}$ , le débit de sortie de gaz  $Q_1$ , le taux d'élimination du dioxyde de carbone  $E_{CO_2}$  et le rendement de récupération du méthane  $R_{CH_4}$ . Ces résultats sont présentés figure II.5 (a) pour le modèle d'équilibre et (b) pour le modèle de transfert, avec  $E_{CO_2}$  et  $R_{CH_4}$  définis par les équations II.17 et II.18.

$$E_{CO_2} = \frac{y_{4,CO_2} - y_{1,CO_2}}{y_{1,CO_2}} \quad (II.17)$$

$$R_{CH_4} = \frac{y_{1,CH_4} Q_1}{y_{4,CH_4} Q_4} \quad (II.18)$$

Les débits volumiques  $Q_i$  (en  $Nm^3/h$ ) correspondent au débits molaires  $G_i$ . Les incertitudes sur les résultats sont représentées par les erreurs relatives obtenues entre les résultats calculés par les simulations, entre une condition nominale (10 bars pour  $P_1$ ,

10  $m^3/h$  pour  $Q_0$ , 1 bar pour  $P_5$ , 293 K pour  $T_2$ , 40  $Nm^3/h$  pour  $Q_4$  et 0,55 pour  $y_{4,CH_4}$ ) et une condition pour laquelle est ajoutée l'incertitude sur un des paramètres. Par exemple, pour  $P_1$ , les simulations sont réalisées à 10,2 et 9,8 bars, les autres conditions restant inchangées.

Les résultats obtenus sont de 0,908, 21,66, 0,795 et 0,894 pour  $y_{1,CH_4}$ ,  $Q_1$ ,  $E_{CO_2}$  et  $R_{CH_4}$  pour les conditions nominales. Ces résultats sont normalisés à 100 % par rapport aux résultats obtenus en conditions nominales et présentés sur la figure II.5, auxquels sont ajoutés les barres d'erreurs.

Ainsi, les incertitudes obtenues sur les résultats des calculs de simulation, dues à la pression d'absorption (de 9,8 à 10,2 bars), sont relativement moyennes pour les deux modèles et sont similaires pour chaque valeur de sortie. Le débit liquide  $Q_0$  et la température ont eux peu d'incidence sur  $y_{1,CH_4}$  et  $E_{CO_2}$  pour le modèle de transfert, mais ont plutôt un effet sur  $Q_1$  et  $R_{CH_4}$ . Pour le modèle d'équilibre, les variations des paramètres ont plus d'incidence sur la précision des valeurs calculées. Pour les deux modèles,  $P_5$  impacte fortement l'ensemble des valeurs de sortie, à l'exception de  $R_{CH_4}$ . Les variations sont toutefois plus importantes pour le modèle d'équilibre.  $Q_4$  et  $y_{4,CH_4}$  impactent très fortement le débit de sortie de gaz pour les deux modèles, mais peu les autres paramètres.

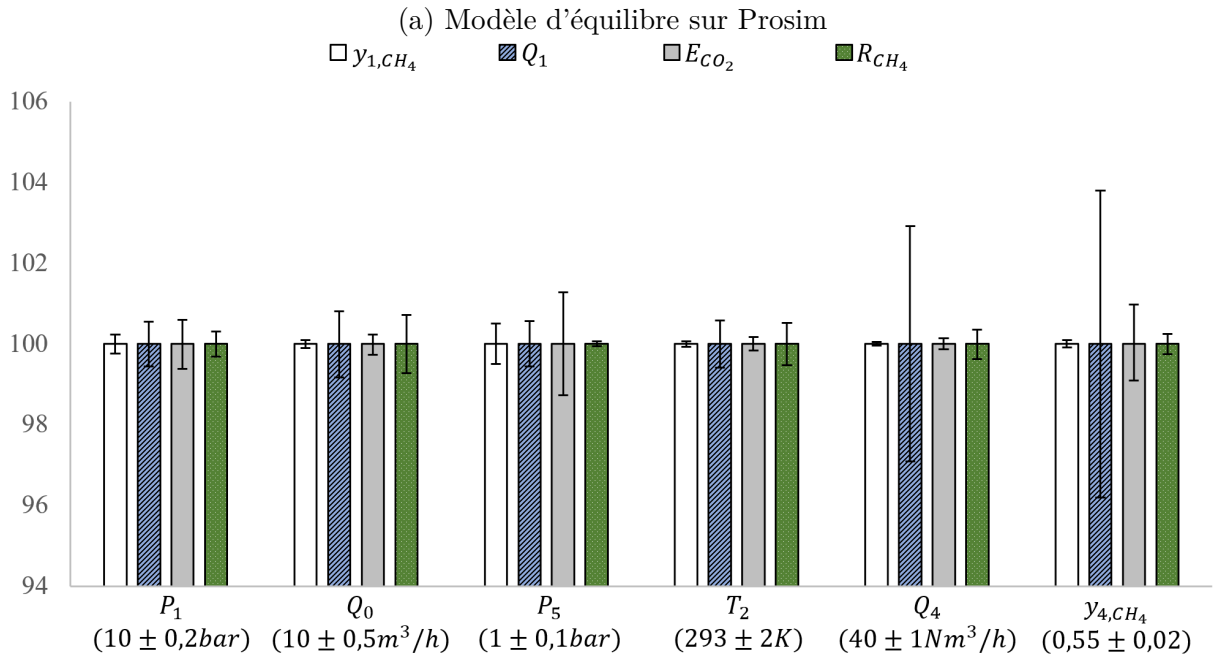
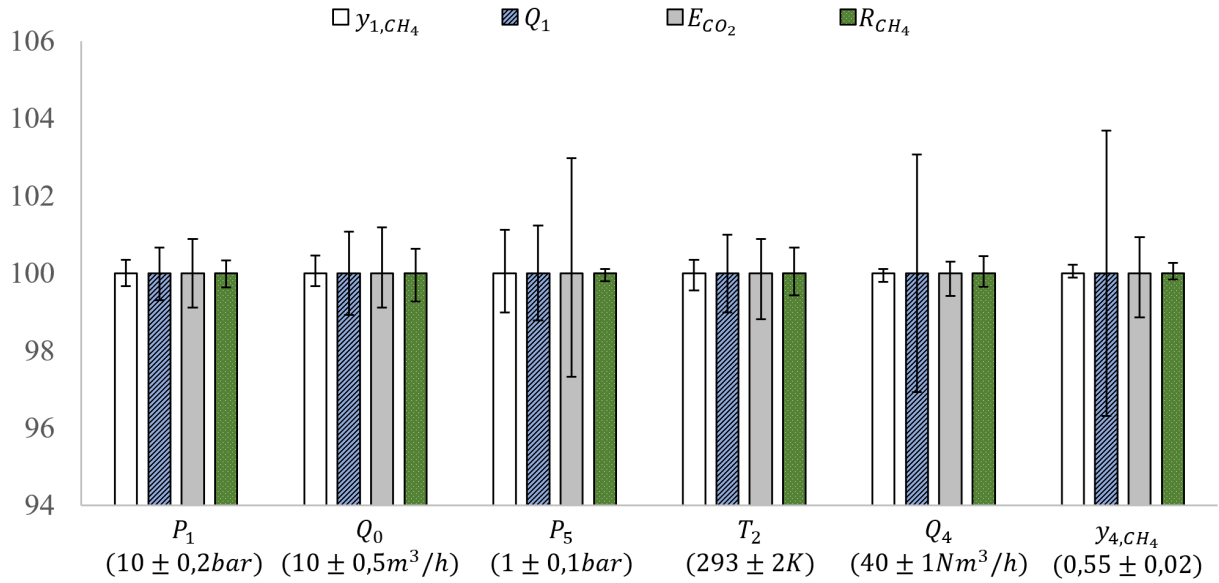


FIGURE II.5 – Variations des résultats de la simulation du modèle de transfert ( $y_{1,CH_4}$ ,  $Q_1$ ,  $E_{CO_2}$  et  $R_{CH_4}$ ) avec la variation des paramètres opératoires (a) avec le modèle d'équilibre et (b) avec le modèle de transfert.

De façon générale, l'incertitude associée à chacun des résultats calculés par les deux modèles est assez peu sensible à l'incertitude sur les paramètres opératoires, précisées précédemment. Un maximum d'incertitude de  $\pm 4\%$  est obtenu sur  $Q_1$  lorsque  $Q_4$  varie. Ce constat renforce donc le niveau de confiance attribué aux valeurs prédites par les deux modèles. Une attention particulière pourra être donnée à la mesure du débit de biogaz et de sa composition, dont l'incertitude impacte le plus les résultats. Une sensibilité de

prédiction est néanmoins conservée puisque chaque variation d'un paramètre opératoire influe sur le résultat des simulations.

## II.2.2 Comparaison avec des résultats expérimentaux

Les modèles de transfert et d'équilibres ont été validés en comparant les valeurs calculées par les modèles avec les résultats expérimentaux obtenus au cours de la thèse de Benizri (2016). Ces résultats expérimentaux sont associés à la variation de plusieurs paramètres, tels que la température de l'eau, la pression d'absorption, le débit de liquide ou encore le débit de gaz, et sont donc appropriés pour évaluer la pertinence des modèles développés. Les comparaisons des résultats simulés et expérimentaux, pour les fractions molaires en méthane en sortie bio- $CH_4$ , pour les débits de méthane en sortie bio- $CH_4$  et pour les débits totaux en sortie bio- $CH_4$  sont présentées sur la figure II.6. Dans cette comparaison, les simulations pour les deux approches de modélisation sont réalisées à pression atmosphérique pour la régénération de l'eau et dans les mêmes conditions opératoires que celles du travail expérimental décrit par Benizri (2016), sans la détente à pression intermédiaire. Le NET a été déterminé à 3.

Pour les trois paramètres étudiés, les prédictions données par les deux modèles (transfert de matière et équilibre) sont tout à fait satisfaisantes. Pour les débits, des écarts inférieurs à 10 % par rapport aux valeurs expérimentales sont constatés. Pour la fraction molaire en méthane, l'écart est un peu plus important mais reste compris entre  $\pm 20$  %. Les tendances montrent que pour les deux modèles, le débit  $Q_1$  est légèrement sous-estimé par les modèles aux débits élevés, alors que  $y_{1,CH_4}$  est très souvent surestimée.

L'écart relatif absolu est calculé pour chaque résultat selon l'équation II.19.

$$EcartRelatif = \frac{|Exp - Sim|}{Exp} \quad (II.19)$$

Les écarts relatifs moyens sont calculés pour chaque paramètre :

- $y_{1,CH_4}$  : 7,7 % pour le modèle de transfert et 4,7 % pour le modèle d'équilibre, avec des écarts maximums respectifs à 14 % et 12 % ;
- $Q_{1,CH_4}$  : 3,5 % pour le modèle de transfert et 3,6 % pour le modèle d'équilibre, avec des écarts maximums respectifs à 12 % et 11 % ;
- $Q_1$  : 6,9 % pour le modèle de transfert et 5,8 % pour le modèle d'équilibre, avec

des écarts maximums de 12 % dans les deux cas.

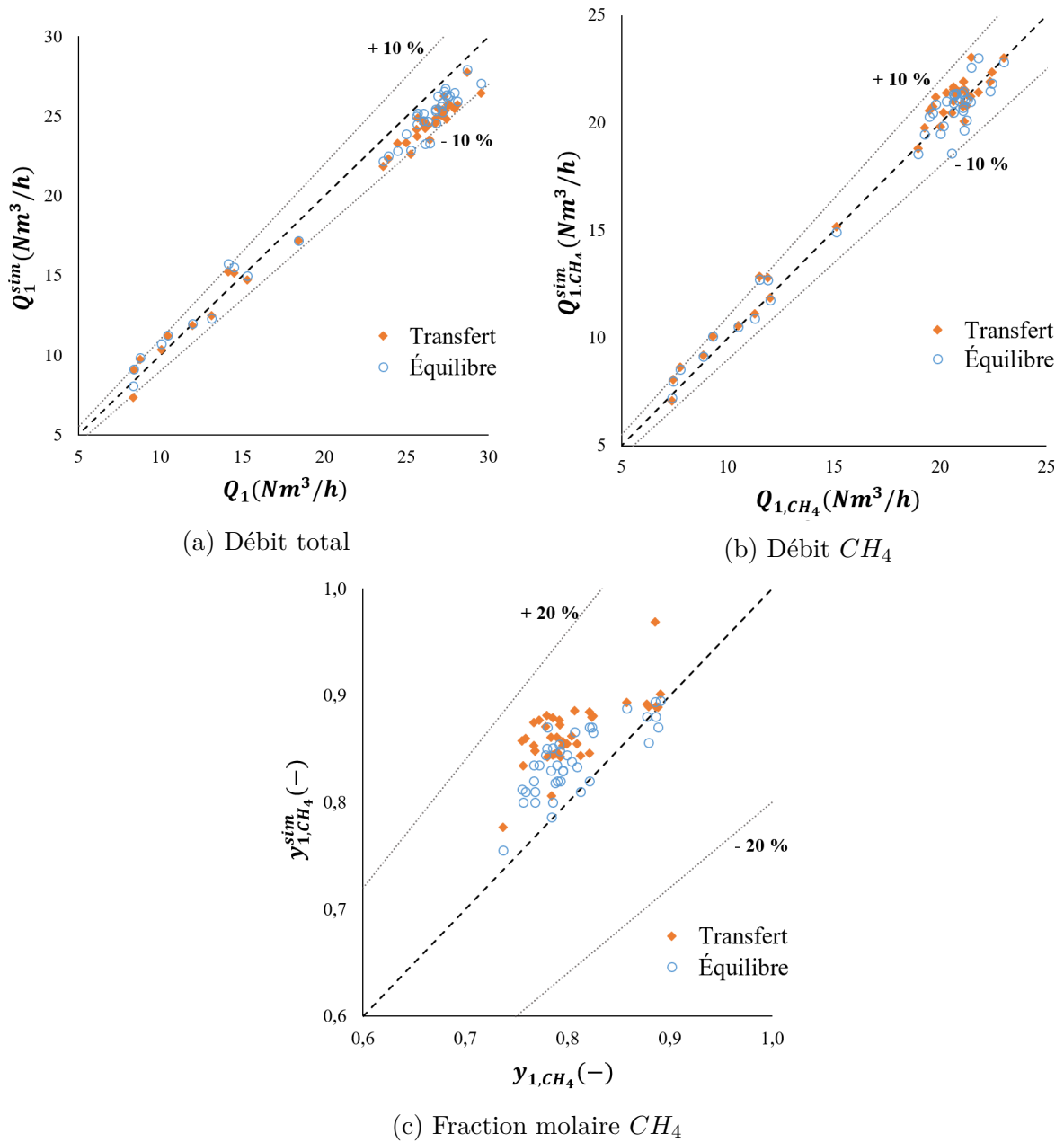


FIGURE II.6 – Comparaison des résultats de la simulation avec modèle de transfert de matière et modèle d'équilibre avec les données expérimentales de Benizri (2016) pour (a)  $Q_1$ , (b)  $Q_{1,CH_4}$  et (c)  $y_{1,CH_4}$ .

Les erreurs obtenues ne doivent pas être attribuées uniquement aux résultats de simulations : les résultats expérimentaux sont également entachés d'erreur. Celles-ci ne sont pas connues pour les mesures expérimentales issues de Benizri (2016) et elles ne sont pas aisées à estimer. En effet, outre la précision des appareils de mesure, l'instabilité des paramètres au cours du fonctionnement du procédé, tels que la pression d'absorption, le débit de liquide ou bien le débit de biogaz brut, peut avoir une incidence non négligeable



en comparaison avec un modèle établi en régime stationnaire.

En conclusion, les deux modèles permettent d'obtenir des résultats proches de l'expérience. Les résultats obtenus à partir des simulations conduites avec le modèle de transfert sont similaires à ceux obtenus à partir du modèle d'équilibre. Le modèle de transfert permet néanmoins d'anticiper les performances que proposerait un épurateur dans des conditions données, ce que ne permet pas le modèle d'équilibre puisque le nombre d'étage théorique optimal a été déterminé à partir de résultats expérimentaux. Il pourra donc être suggéré pour un dimensionnement ou une étude théorique de s'appuyer sur le modèle de transfert, et en conditions de fonctionnement de déterminer le nombre d'étage théorique de l'installation et d'utiliser le modèle d'équilibre à des fins de conduites de procédé.

## II.3 Influence des paramètres opératoires sur les résultats de la simulation du modèle de transfert

### II.3.1 Forces motrices et transfert de matière le long du garnissage - Influence du débit et de la qualité du biogaz

Le transfert de matière est étroitement lié aux forces motrices qui s'établissent entre les phases gaz et liquide. Ces forces sont représentées par la différence entre la fraction molaire du composé qui devrait être solubilisé dans le liquide si il était en équilibre avec la phase gaz ( $x_i^*$ ) et la fraction molaire du composé réellement solubilisé dans le liquide ( $x_i$ ), tel que décrit dans l'équation I.12. Si cette différence est positive, le transfert s'établit du gaz vers le liquide ; si elle est négative, du liquide vers le gaz. Ainsi, la figure II.7 représente l'évolution des valeurs simulées de  $x_{CO_2}^*$ ,  $x_{CO_2}$ ,  $x_{CH_4}^*$ , et  $x_{CH_4}$  le long du garnissage pour trois conditions de débit de biogaz : (a) faible ( $15 Nm^3/h$ ), (b) moyen ( $30 Nm^3/h$ ) et (c) élevé ( $40 Nm^3/h$ ). Le débit d'eau est fixé à  $10 m^3/h$ , la température de l'eau à 293 K, la pression d'absorption à 9 bars, celle de la régénération à 1 bar et les fractions molaires du biogaz sont de 0,55 pour le  $CH_4$  et 0,45 pour le  $CO_2$ . Pour des raisons de lisibilité, le nombre de points représentés sur les graphes a été divisé par 4. Pour rappel, l'étage 0 correspond au bas de colonne et l'étage 120 au haut de la colonne. Dans les trois conditions illustrées figure II.7, la force motrice correspondant au transfert du dioxyde de carbone est élevée en bas de colonne. Elle décroît ensuite au fur et à mesure de l'élévation du gaz dans la colonne. Pour les conditions (a) et (b), un plateau est atteint associé à une condition d'équilibre entre la phase gaz et liquide. Pour la condition (c) à plus haut débit de gaz, le plateau n'est pas atteint en partie haute de colonne. Une hauteur supplémentaire de garnissage serait donc propice à l'absorption d'une quantité plus importante de dioxyde de carbone pour cette condition.

Pour le méthane, l'évolution est plus surprenante. Une inversion dans la direction du transfert se produit lors de l'ascension dans la colonne. En haut de colonne, lorsque l'eau régénérée pauvre en gaz dissous rencontre le gaz riche en méthane, la force motrice est en faveur de l'absorption de celui-ci. En descendant, l'eau se charge en méthane et le gaz s'appauvrit en méthane jusqu'à ce que la force motrice soit en faveur de la désorption du méthane.

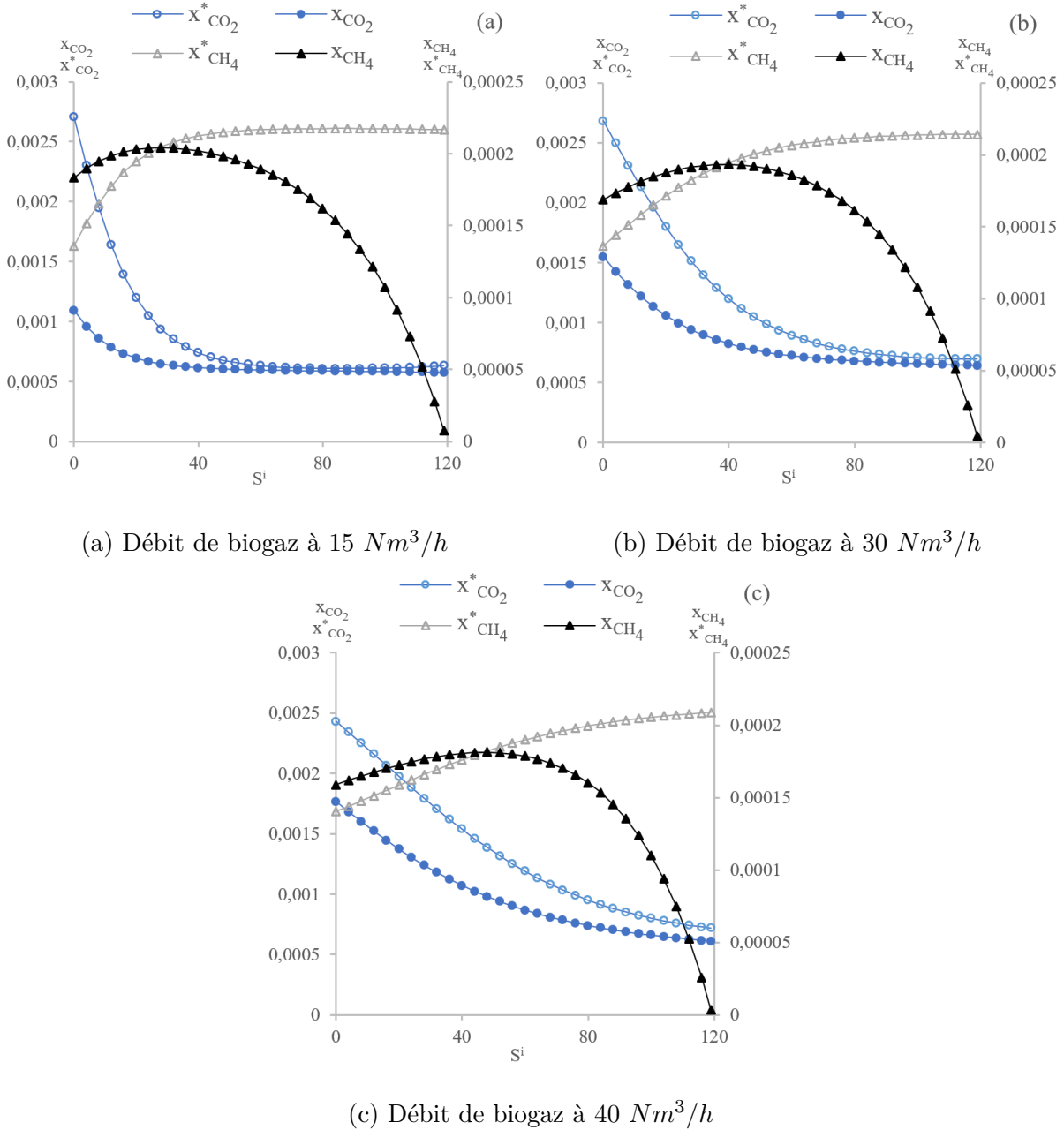


FIGURE II.7 – Modélisation des fractions molaires liquide et des fractions molaires liquide en équilibre avec la phase gaz du  $CO_2$  et du  $CH_4$  - Évolution le long du garnissage représenté par le nombre d'étages  $S^i$  pour trois conditions de débit de biogaz : (a) à 15  $Nm^3/h$ , (b) à 30  $Nm^3/h$  et (c) à 40  $Nm^3/h$ .

Deux remarques intéressantes peuvent être apportées. Tout d'abord, la désorption du méthane qui se produit lorsque l'absorption du  $CO_2$  est maximale peut engendrer des phénomènes de diffusion en sens opposé. Le transfert du méthane dans un sens inverse à celui du dioxyde de carbone peut alors avoir pour conséquence une diminution de l'efficacité du transfert, comme présenté par Mitra *et al.* (2021). Cette diffusion en sens

opposé peut alors amener à des pertes de méthane imprévues, celui-ci se retrouvant en sursaturation dans le liquide dans le pied de colonne et aussi à une moindre efficacité d'absorption du dioxyde de carbone en partie basse. Ce phénomène ne semble se produire qu'à des concentrations élevées : son influence dans le cadre de ce travail n'est donc pas forcément significative et des investigations plus poussées seraient nécessaires. Par ailleurs, une fois l'équilibre atteint en partie haute, une hauteur de garnissage supplémentaire est associée uniquement à de l'absorption de méthane, la force motrice pour le dioxyde de carbone devenant nulle. Une hauteur de garnissage trop importante pourra donc avoir pour conséquence des pertes de méthane supplémentaires sans gain sur la pureté du biométhane.

Pour les mêmes conditions de fonctionnement, les résultats de pureté et de taux de récupération en méthane sont reportés figure II.8 (a) en fonction de  $Q_4$ . Ces résultats illustrent que la diminution de  $Q_4$  permet d'améliorer légèrement la pureté en méthane mais fait chuter très fortement son taux de récupération. Pour maintenir de bonnes performances sur une plage de fonctionnement large, il convient d'adapter les paramètres opératoires au débit à épurer et, en complément, un système de récupération du méthane dissous peut être proposé.

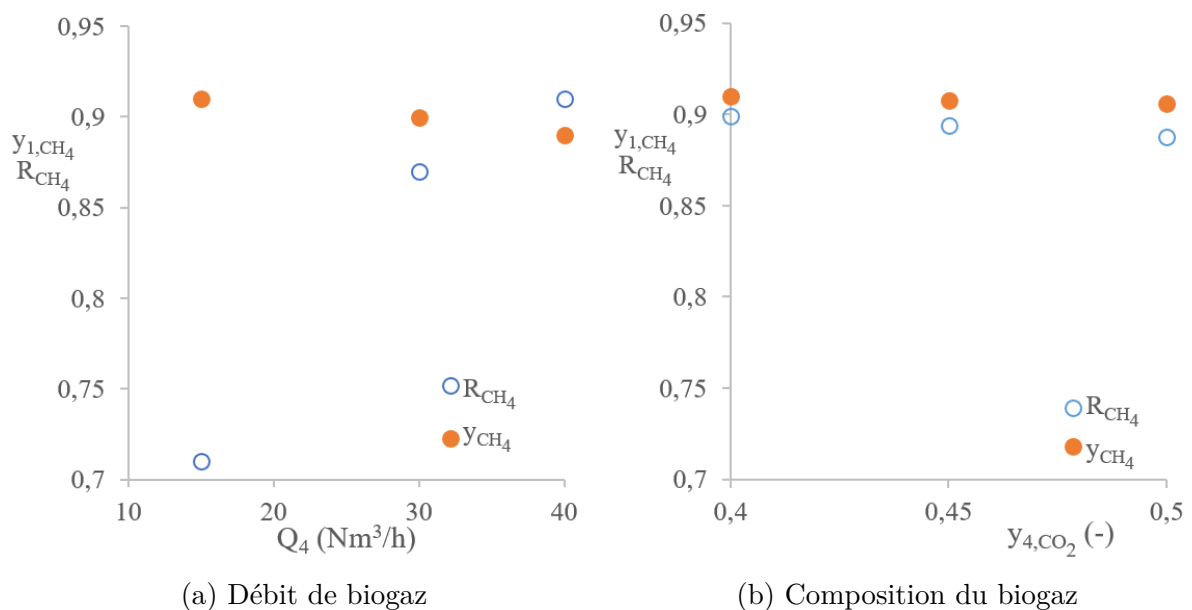


FIGURE II.8 – Évolution de  $y_{1,CH_4}$  et  $R_{CH_4}$  avec la variation de (a)  $Q_4$  (15, 30 et 40 Nm<sup>3</sup>/h) et (b)  $y_{4,CO_2}$  (0,4, 0,45 et 0,5 ).

La fraction en dioxyde de carbone du biogaz brut introduit a ensuite été modifiée de 0,4, 0,45 à 0,5, pour une pression d'absorption de 10 bars, un débit d'eau de  $10 \text{ m}^3/h$ , une température de 293 K, et un débit de biogaz de  $40 \text{ Nm}^3/h$ . Les résultats sont présentés figure II.8 (b). Les variations de pureté du biogaz sur ces intervalles ont peu d'influence sur les performances de l'épuration. La sensibilité des performances de l'Epurogaz devrait donc être faiblement dépendante des variations de teneurs en méthane du biogaz entrant, sur cette gamme de valeurs.

### II.3.2 Influence de la pression et de la température

La pression et la température sont deux paramètres qui affectent directement l'équilibre entre les phases gaz et liquide et qui influencent donc l'efficacité d'épuration. La comparaison des résultats de la simulation pour une variation de pression d'absorption de 6, 8 à 10 bars est présentée figure II.9 (a). La comparaison des résultats de la simulation pour une variation de température d'absorption de 283, 293 à 303 K est présentée figure II.9 (b). Le débit de biogaz est fixé à  $40 \text{ Nm}^3/h$  et est composé de 55 % de  $CH_4$  et de 45 % de  $CO_2$ . Le débit d'eau est de  $10 \text{ m}^3/h$ .

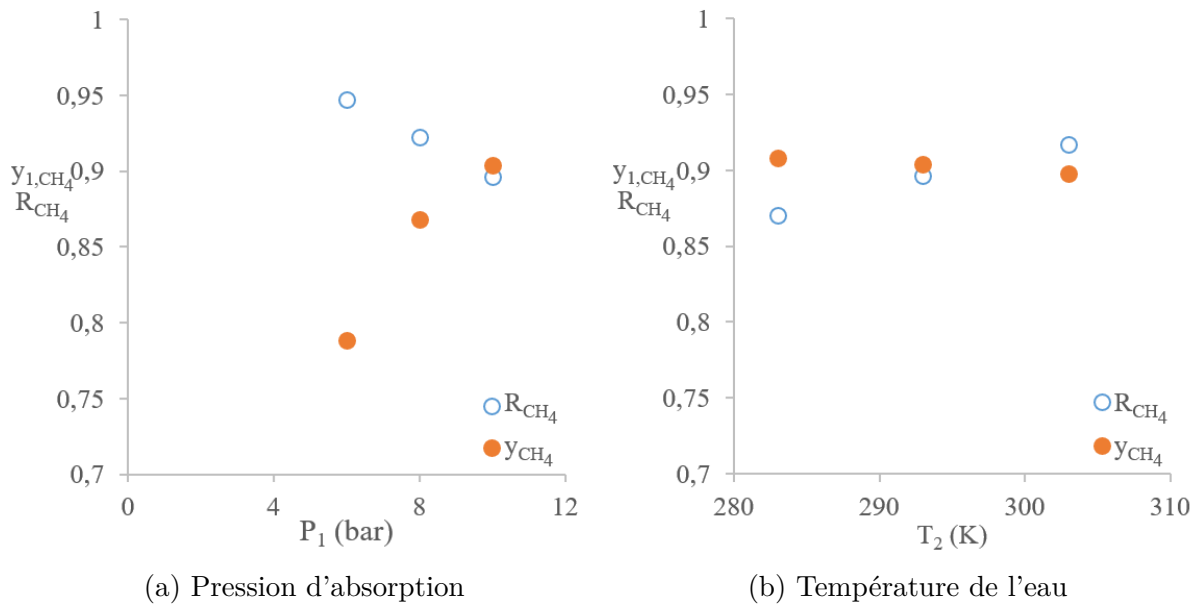


FIGURE II.9 – Évolution de  $y_{1,CH_4}$  et  $R_{CH_4}$  avec la variation de (a) la pression d'absorption (6, 8 et 10 bars) et (b) la température de l'eau (283, 293 et 303 K) pour  $Q_0 = 10 \text{ m}^3/h$ ,  $y_{CH_4}^0 = 0,55$  et  $y_{CO_2}^0 = 0,45$ .

Comme attendu, ces deux paramètres présentent une influence sur l'efficacité d'absorption, comme le décrit la loi de Henry. Concernant la pression d'absorption, une nette augmentation de la pureté en  $CH_4$  est observée entre 6 et 8 bars. Entre 8 et 10 bars, l'augmentation est moins marquée mais reste significative. Pour comprendre ces différences, les variations de  $y_{CH_4}$  le long de la colonne sont représentées figure II.10 (a) pour les trois pressions d'absorption considérées. Ceci illustre qu'à plus haute pression, la hauteur de colonne est suffisante pour atteindre l'équilibre, qui n'est pas atteint aux plus basses pressions. La figure II.9 (a) montre également que le taux de récupération en  $CH_4$  diminue de façon quasi-linéaire avec l'augmentation de pression, puisque d'avantage de  $CH_4$  est absorbé par le liquide. Ce résultat confirme les observations expérimentales de Kapoor *et al.* (2017) et Nock *et al.* (2014). Une solution aux pertes de méthane par solubilisation consiste à intégrer la régénération de l'eau à pression intermédiaire. Une pression suffisante reste toutefois requise pour obtenir une pureté en méthane élevée. Néanmoins, une pression excessive entraîne une consommation d'énergie associée importante, qui ajoutée à l'augmentation des pertes de méthane pourrait être discriminante pour les performances du procédé.

Concernant l'influence de la température de l'eau, la figure II.9 (b) illustre que  $y_{CH_4}$  décroît très faiblement lorsque la température augmente, tandis que  $R_{CH_4}$  augmente. La figure II.10 (b), qui décrit l'évolution de  $y_{CH_4}$  le long de la colonne pour ces variations de température, montre que la cinétique d'absorption est plus rapide à basse température, mais que la hauteur de garnissage est suffisante pour que *in fine* l'efficacité d'absorption soit quasiment égale. Toutefois, ces résultats doivent être considérés au regard de la configuration du modèle, la température d'absorption et de désorption étant la même, une diminution de température va induire une meilleure capacité d'absorption, mais aussi une moins bonne capacité de régénération. En circuit fermé, le modèle indique qu'il est peu opportun de diminuer la température globale pour améliorer la qualité du biométhane, d'autant que le taux de récupération s'améliore avec l'augmentation de la température. Pour étayer ce propos, la température d'absorption a été fixée à 283 K dans le modèle, tandis que la température de désorption a été augmentée de 283 à 293 puis 303 K dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats sont présentés II.10 (c). L'augmentation de la température de désorption permet ainsi d'augmenter légèrement  $y_{CH_4}$ . En revanche, vu le débit d'eau élevé qui circule, il semble peu opportun de chercher à mettre

en place ces variations de température qui demanderaient un apport d'énergie important pour un gain relativement faible sur la pureté et le taux de récupération du méthane.

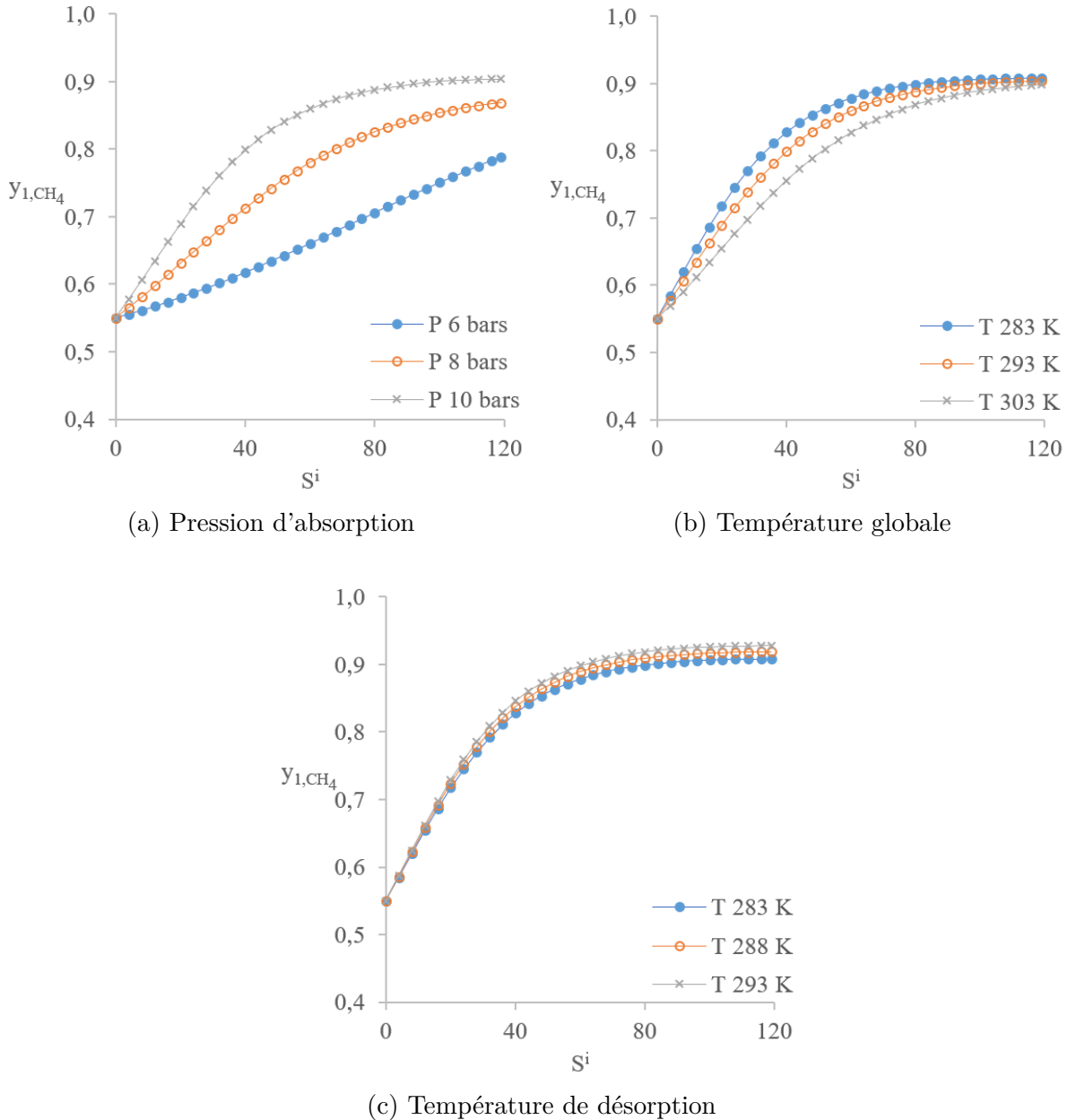


FIGURE II.10 – Évolution de  $y_{1,CH_4}$  le long du garnissage avec la variation de (a) la pression d'absorption (6, 8 et 10 bars), (b) la température de l'eau globale (283, 293 et 303 K) et (c) la température de désorption (283, 293 et 303 K).

### II.3.3 Influence du débit de liquide et du garnissage

Le débit de liquide est le troisième paramètre opératoire qui intervient dans le facteur d'absorption. L'influence de la variation de  $Q_0$  entre 6, 8 et 10  $m^3/h$  sur l'évolution de

$y_{CH_4}$  dans la colonne est donc représentée figure II.11 (a). Les conditions de la simulation sont une pression d'absorption de 10 bars, une température de 283 K, un débit de biogaz de  $40 \text{ Nm}^3/h$ , une pression de régénération de 1 bar et une fraction molaire en  $CH_4$  et en  $CO_2$  de 0,55 et 0,45. Les résultats montrent que l'absorption est plus rapide lorsque le débit augmente. En revanche,  $y_{CH_4}$  se stabilise en haut de colonne, excepté pour le débit le plus faible. Ce résultat montre qu'un excès de débit d'eau n'est pas associé à des performances optimales. Une quantité d'énergie supplémentaire est en effet apportée sans impact sur la pureté du bio- $CH_4$ . Ainsi il sera préférable dans ce cas de travailler à  $8 \text{ m}^3/h$  plutôt qu'à 10. En revanche, si le débit est insuffisant, il reste une possibilité d'absorption non négligeable et donc la pureté du bio- $CH_4$  est diminuée. Pour atteindre une certaine spécification sur le gaz de sortie, le débit de liquide à appliquer est dépendant de la hauteur de garnissage. Une analyse technico-économique doit permettre d'évaluer le rapport optimal entre hauteur de colonne et débit de liquide.

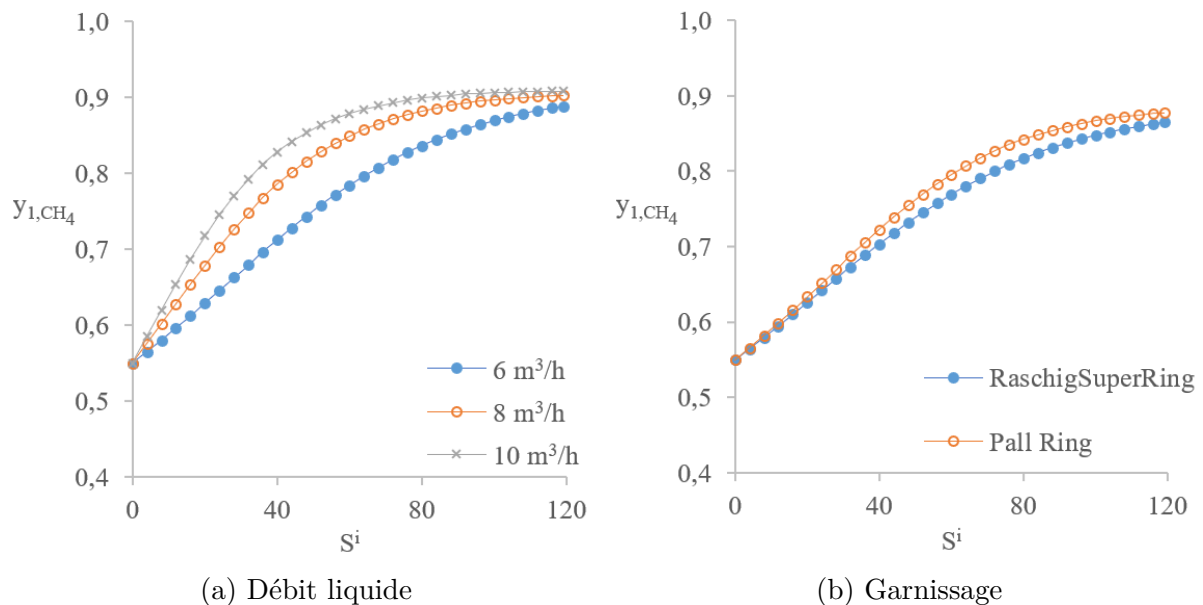


FIGURE II.11 – Évolution de  $y_{1,CH_4}$  le long du garnissage avec (a) la variation de la pression d'absorption (6, 8 et 10 bars) et (b) le changement du garnissage (RaschigSuperRing et Pall Ring).

Le garnissage est l'élément technique clé du transfert de matière, permettant de promouvoir le transfert de matière entre les phases tout en assurant de bonnes conditions hydrodynamiques. Deux garnissages différents sont étudiés ici, le RSR0.6 et le Pall Ring. Alors que le Pall Ring présente une surface d'échange très élevée par rapport au RSR,



il est en revanche moins performant sur la capacité à monter en charge et sera sujet à un engorgement plus précoce. L'évolution de  $y_{1,CH_4}$  est représentée figure II.11 (b). Dans ces conditions, le garnissage Pall Ring permet d'obtenir un échange plus rapide que le RSR puisque des puretés plus élevées sont obtenues plus rapidement dans la colonne. La pureté finale obtenue est légèrement meilleure avec le Pall Ring puisque le RSR n'aura pas permis d'obtenir la même qualité d'échange pour cette hauteur de garnissage. Le choix du garnissage intervient donc également dans l'optimisation technico-économique puisqu'un garnissage plus performant en terme de transfert permettra de réduire la hauteur de colonne. En revanche celui-ci étant plus sujet à l'engorgement, une charge plus faible devra être appliquée.

### II.3.4 Influence de la régénération de l'eau

La revue bibliographique a mis en évidence que dans le cas d'une régénération à pression atmosphérique, la pression partielle de  $CO_2$  était trop élevée pour permettre une bonne régénération et donc une absorption efficace lors de la recirculation de l'eau dans la colonne. Dans ce travail, la possibilité de réduction de cette pression partielle est étudiée, par diminution de la pression totale dans le système de désorption, autrement dit par l'instauration d'un vide dans l'enceinte de désorption. Le déplacement de l'équilibre favorise ainsi le dégazage des composés dissous. L'influence de la mise en place de ce vide est évaluée grâce au modèle de transfert. Des pressions de 0,5 puis 0,1 bar sont comparées à un dégazage à pression atmosphérique. Les résultats sont illustrés figure II.12. Les conditions opératoires sont un débit de biogaz de  $40 Nm^3/h$  avec des fractions de  $CH_4$  à 0,55 et  $CO_2$  à 0,45. La pression d'absorption est à 10 bars, le débit liquide à  $10 m^3/h$  et la température à 283 K.

Les résultats de la simulation montrent une amélioration significative à la fois de la cinétique d'absorption mais aussi de la pureté finale du bio- $CH_4$ . En effet, la force motrice étant plus élevée, le transfert sera plus élevé et *in fine* la capacité d'absorption du liquide est améliorée puisque celui-ci contient initialement moins de composés dissous. Pour des vides primaires peu poussés, la régénération est telle qu'elle permet d'atteindre les normes pour l'injection dans le réseau de gaz ( $> 97\%$ ). Par ailleurs, le taux de récupération est de 0,87, 0,87 et 0,86 pour les pressions de désorption de 1, 0,5 et 0,1 bar. Les résultats de la simulation confirment que la régénération de l'eau sous vide permet d'améliorer

significativement la pureté du méthane tout en maintenant un rendement de récupération du méthane équivalent.

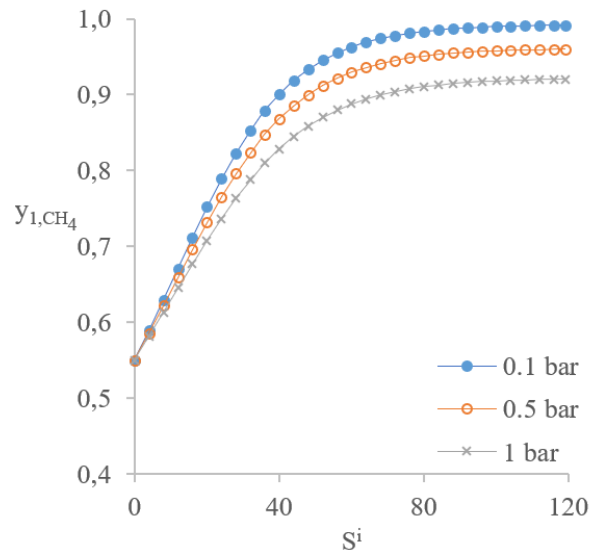


FIGURE II.12 – Évolution de  $y_{1,CH_4}$  le long du garnissage avec la variation de la pression de régénération de l'eau de 1, 0,5 à 0,1 bar.

### II.3.5 Ajout d'une désorption intermédiaire

Un système de régénération intermédiaire a été ajouté au modèle de transfert et d'équilibre comme illustré figure I.17. Ce système est la duplication de l'unité de régénération intercalé entre la colonne et l'unité de régénération. Il est ainsi constitué d'une détente à température et pression données, et suppose donc un équilibre thermodynamique entre les phases et une efficacité de séparation totale entre le gaz et le liquide. L'objectif est d'évaluer l'influence d'un tel système sur les performances globales de l'installation. Trois séries de simulation sont donc réalisées à 20, 30 et 40  $Nm^3/h$  de débit de biogaz avec un débit liquide adapté pour obtenir les mêmes conditions de pureté en méthane en sortie (environ 97 %), lorsque la désorption intermédiaire n'est pas utilisée, soit 6, 8 et 10  $m^3/h$ . Pour chaque série, la pression de désorption intermédiaire varie de 2, 4, à 6 bars et est comparée avec la simulation sans la désorption à pression intermédiaire. Les autres paramètres de la simulation sont une pression de désorption de 0,2 bar, une température de 288 K et une fraction molaire en dioxyde de carbone et en méthane respective de 0,45 et 0,55. Les résultats sont présentés sur la figure II.13.

Ces résultats illustrent que pour des conditions sans désorption intermédiaire, permettant

une valorisation en injection dans le réseau de gaz, l'ajout de cette désorption intermédiaire permet d'améliorer très significativement le taux de récupération du méthane, d'environ + 10 % dans les trois cas, sans affecter significativement la pureté en méthane de sortie. C'est le cas pour les pressions de 6 et 4 bars. En descendant à 2 bars, le débit et la composition du gaz recirculé dégradent les performances d'absorption de la colonne. Les caractéristiques du gaz recirculé depuis la détente à pression intermédiaire sont présentés tableau II.1.

$Q_4$ ( $Nm^3/h$ )	$P_3$ (bar)	$y_{2,CH_4}$ (-)	$Q_2$ ( $Nm^3/h$ )	$y_{3,CO_2}$ (-)	$Q_3$ ( $Nm^3/h$ )
40	/	/	/	0,87	20,2
	6	0,66	2,0	0,93	18,7
	4	0,49	3,91	0,96	17,9
	2	0,06	29,2	0,998	15,9
30	/	/	/	0,86	14,1
	6	0,68	1,46	0,92	13,1
	4	0,52	2,79	0,96	12,5
	2	0,08	17,2	0,996	11,5
20	/	/	/	0,85	9,5
	6	0,68	0,97	0,92	8,7
	4	0,52	1,85	0,96	8,4
	2	0,08	11,5	0,996	7,7

TABLEAU II.1 – Résultats de la simulation pour la sortie gaz de la détente à pression intermédiaire et du bio- $CO_2$  pour trois conditions de pressions intermédiaires (6, 4 et 2 bars) à des débits de biogaz de 40, 30 et 20  $Nm^3/h$ .

Ces données indiquent que plus la pression diminue, plus le gaz désorbé est riche en dioxyde de carbone et plus son débit est élevé. À 2 bars notamment, le débit devient très élevé et la teneur en dioxyde de carbone également. Après mélange avec le biogaz d'entrée, un gaz de débit significativement plus élevé est obtenu et de composition pauvre en méthane pour lesquelles les conditions opératoires initiales ne suffisent plus pour obtenir une capacité d'élimination du dioxyde de carbone satisfaisante. D'autant que pour les conditions à 40  $Nm^3/h$  par exemple, le débit réel admis dans la colonne dépasse

### II.3 Influence des paramètres opératoires sur les résultats de la simulation du modèle de transfert

la condition d'engorgement et ne constitue pas une condition de fonctionnement favorable.

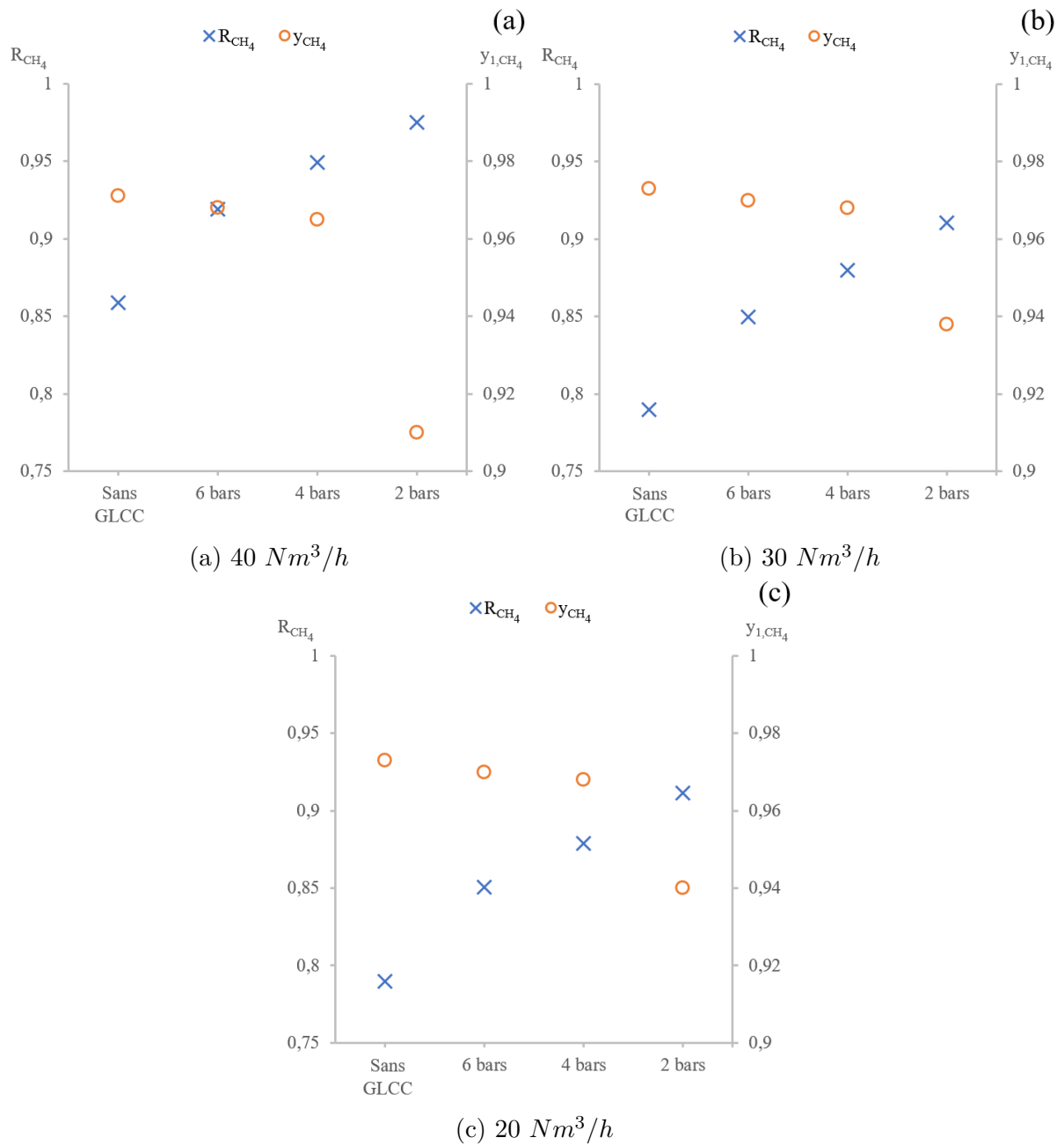


FIGURE II.13 – Évolution de  $y_{1,CH_4}$  et  $R_{CH_4}$  avec la variation de la pression dans la détente à pression intermédiaire pour différents débits de biogaz (a) 40  $Nm^3/h$ , (b) 30  $Nm^3/h$  et (c) 20  $Nm^3/h$ .

Une conséquence secondaire de l'action de la désorption à pression intermédiaire est l'amélioration de la pureté de la sortie bio- $CO_2$  en dioxyde de carbone. Les résultats montrent que plus la pression du GLCC diminue, plus cette pureté augmente. Il s'agit d'une conséquence intéressante pour permettre la valorisation de cette sortie bio- $CO_2$ .

### II.3.6 Analyse énergétique

La régénération de l'eau sous vide permet donc d'après les résultats de simulation, d'atteindre des taux de pureté en  $CH_4$  supérieures à 97 %. Mais d'autres leviers, tels que la pression d'absorption, ou le débit liquide pourraient permettre d'atteindre cet objectif. En revanche, la consommation énergétique et le rendement de récupération en  $CH_4$  pourront varier selon les paramètres choisis et un optimum de fonctionnement peut donc être recherché. Ainsi, la consommation d'énergie, notée  $\xi$  ( $kWh/Nm^3$ ), associée aux trois moteurs électriques ( $\xi_{pompe}$  pour la pompe,  $\xi_{comp}$  pour le compresseur, et  $\xi_{pav}$  pour la pompe à vide, définies par les équations II.20, II.21 et II.22) a été calculée selon les débits et compositions obtenus par la simulation pour différentes conditions (McCabe *et al.* (1993); Hoffman *et al.* (1998)) :

- la pression dans la colonne, augmentée de 8, 12, 16 à 20 bars à un débit liquide de  $10 m^3/h$  et une désorption à 1 bar ;
- le débit liquide, augmentée de 6, 8, 10 à  $12 m^3/h$  à une pression d'absorption de 10 bars et une pression de désorption à 1 bar ;
- la pression de désorption, abaissée de 1, 0,5, 0,2 à 0,1 bar à une pression d'absorption dans la colonne de 10 bars et un débit liquide de  $10 m^3/h$ .

$$\xi_{pompe} = \frac{Q_0 \cdot (P_1 - P_5) \cdot 10^5}{3600 \cdot \zeta_{pompe} \cdot Q_4 \cdot 1000} \quad (II.20)$$

$$\xi_{comp} = \frac{0,371 \cdot T \cdot \Gamma \cdot Q_4}{3600 \cdot (\Gamma - 1) \cdot \zeta_{comp} \cdot Q_4} [P_1^{1-1/\Gamma} - 1] \quad (II.21)$$

$$\xi_{pav} = 3,7 \cdot 10^{-5} \cdot 1,2 \cdot Q_3 \cdot (1 - P_5) \cdot \frac{750}{Q_4} \quad (II.22)$$

$\Gamma$  est le coefficient de Laplace, pris égal à 1,35,  $\zeta_{pompe}$  et  $\zeta_{comp}$  sont les rendements des machines, pris à 0,8 pour le compresseur et 0,6 pour la pompe.  $Q_3$  est exprimé en  $m^3/h$ , et les pressions sont exprimées en bar. Dans les simulations, le débit de biogaz est de  $40 Nm^3/h$ , la température à 293 K et les fractions molaires respectives de 0,55 en  $CH_4$  et 0,45 en  $CO_2$ . Les résultats sont présentés figure II.14.

Dans ces conditions, l'augmentation du débit liquide  $Q_0$  entraîne en premier lieu (de 6 à  $8 m^3/h$ ) une augmentation majeure de la pureté en  $CH_4$ , pour une consommation additionnelle d'énergie faible et une perte en rendement de récupération faible. En revanche, en augmentant encore ce débit, un gain très faible sur  $y_{1,CH_4}$  se produit,

accompagné d'une surconsommation plus importante d'énergie et une baisse plus radicale du rendement de récupération. L'augmentation du débit liquide ne permet donc pas d'atteindre dans des conditions satisfaisantes les objectifs de puretés.

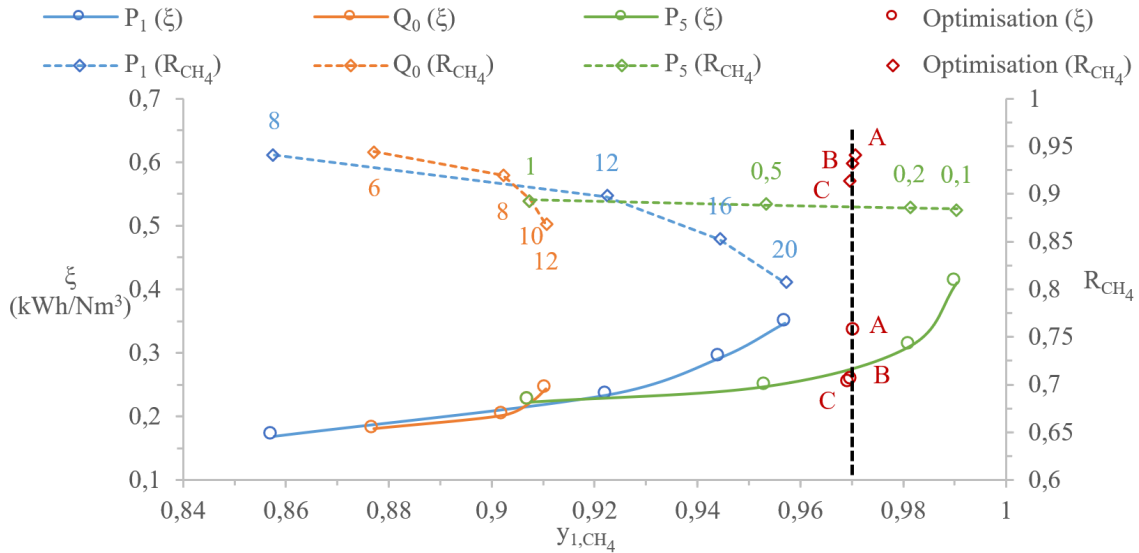


FIGURE II.14 – Évolution de  $\xi$ ,  $R_{CH_4}$  et  $y_{1,CH_4}$  pour des variations de débit liquide (6, 8, 10, 12  $m^3/h$ ), pression d'absorption (8, 12, 16, et 20 bars) et pression de désorption (1, 0,5, 0,2 et 0,1 bar) - Recherche d'un optimum opératoire (Point A, B et C).

L'augmentation de la pression d'absorption  $P_1$  permet d'augmenter également significativement la pureté avec une surconsommation d'énergie qui augmente de plus en plus avec la pression, associée à une baisse de  $R_{CH_4}$ . L'augmentation de pression ne permet toutefois pas d'atteindre les performances recherchées.

La diminution de la pression de régénération  $P_5$  à une tendance similaire, mais le gain en pureté est significativement plus important, notamment pour des dépressions assez faibles (de 1 à 0,5 bar). La consommation d'énergie additionnelle est très faible et  $R_{CH_4}$  est stable. Pour des pressions trop faibles en revanche, la consommation d'énergie augmente très fortement, et il semble donc peu opportun d'atteindre des pressions inférieures à 0,2 bar.

Une recherche d'un jeu de valeurs optimal a été effectuée pour atteindre une pureté de 0,97. Trois points A, B et C ont été reportés. Les conditions pour le biogaz sont identiques, les paramètres opératoires ont été modifiés comme suit :

- point A : pression d'absorption 7,6 bars, débit liquide 8  $m^3/h$  et pression de désorption 0,1 bar ;

- point B : pression d'absorption 8,5 bars, débit liquide  $8 \text{ m}^3/h$  et pression de désorption 0,2 bar ;
- point C : pression d'absorption 10 bars, débit liquide  $8 \text{ m}^3/h$  et pression de désorption 0,3 bar.

Le point A par rapport aux points B et C demande une consommation d'énergie bien plus élevée ( $0,33 \text{ kWh/Nm}^3$  contre 0,25). Le point B permet d'atteindre un rendement de récupération quasiment égal à celui du point B, alors qu'il diminue significativement pour le point C. Le point B présente donc un compromis intéressant entre consommation énergétique et rendement de récupération pour atteindre l'objectif de 97 %. Ce résultat illustre qu'un optimum doit être trouvé selon les conditions opératoires pour atteindre les performances recherchées, et que toutes les conditions opératoires ne sont pas équivalentes.

## II.4 Conclusion du chapitre 2

Dans ce chapitre, deux approches de modélisation de l'épuration par lavage à l'eau sous pression ont été proposées. La première est basée sur les approches de transfert de matière et est implémentée sur le logiciel Excel. La deuxième utilise le modèle d'équilibre et est mise en place sur le logiciel de simulation Prosim. Dans les deux cas, les modèles permettent de rendre compte d'une part de la diminution du débit de gaz qui se produit dans la colonne due à l'absorption, mais également de l'absorption concomitante du dioxyde de carbone et du méthane dans l'eau. Les modèles ont été validés sur la base des résultats expérimentaux de Benizri (2016) avec des écarts relatifs moyens tout à fait satisfaisants. Le modèle de transfert peut être plébiscité dans le cadre d'un dimensionnement puisqu'il ne requiert aucune connaissance préalable de l'installation. Le modèle d'équilibre nécessite la connaissance de certains résultats expérimentaux afin d'établir le nombre d'étages théoriques. Mais plus simple à mettre en oeuvre, il pourra être utilisé avantageusement dans le cadre du suivi opératoire d'une installation.

Le modèle de transfert a ensuite été utilisé pour évaluer l'évolution des fractions molaires le long de la colonne et également l'impact de certains paramètres opératoires, tels que la pression d'absorption, la température, le débit liquide ou encore la pression de régénération, sur les performances d'épuration du procédé. Les simulations indiquent que la mise en place d'un vide primaire pour la régénération de l'eau permet d'améliorer consi-

dérablement les performances de l'absorption, jusqu'à atteindre des puretés en méthane théoriques dans le biométhane supérieures à 96 %, pour des consommations énergétiques faibles (inférieures à  $0,3 \text{ kWh/Nm}^3$ ). Par ailleurs, l'ajout d'un système de désorption à pression intermédiaire entre la colonne d'absorption et la régénération finale de l'eau permet d'améliorer considérablement le taux de récupération du méthane, de près de 10 %, avec peu d'influence sur la pureté du biométhane produit si la pression de désorption n'est pas choisie trop basse, typiquement entre 2 et 4 bars pour les conditions opératoires étudiées.





## Chapitre III

# Epurogaz : prototype industriel pour l'épuration du biogaz

Les modélisations développées dans le chapitre précédent ont amené des pistes d'améliorations concrètes pour l'épuration du biogaz. Certaines idées proposées dans la littérature, notamment issues de la thèse de Benizri (2016), ont ainsi pu être évaluées quantitativement pour permettre de définir des plages de fonctionnement d'un procédé. Ce travail prospectif a conduit au dimensionnement d'un prototype d'épuration à échelle réelle, dont la réalisation et le fonctionnement sont détaillés dans ce chapitre. Certains des aspects fondamentaux du fonctionnement de cet appareil font l'objet des revendications du brevet européen n°EP21306606 intitulé « **Dispositif et procédé pour la séparation de deux constituants gazeux tels que du méthane et du dioxyde de carbone contenus dans un biogaz** » déposé en 2022 suite aux résultats de simulations obtenus. Compte tenu de la dimension de l'appareil, et dans l'objectif d'en proposer une version commercialisable, des travaux portant sur l'automatisation et la régulation du procédé ont été menés et sont aussi présentés dans ce chapitre. Au regard des risques associés à son fonctionnement, une procédure rigoureuse de gestion de la sécurité a été entreprise dès la conception de l'appareil afin d'assurer la maîtrise du risque et l'intégrité de l'opérateur. Le prototype a ensuite été mis en place sur un site de méthanisation à la ferme pour être éprouvé dans des conditions réelles de fonctionnement. L'intégration du prototype sur le site est présentée ainsi que les moyens mis en oeuvre pour en caractériser les performances.

## III.1 Prototype d'épuration par lavage à l'eau sous pression Epurogaz

Sur la base des résultats obtenus par les simulations au chapitre II, le développement d'un nouveau prototype d'épuration du biogaz a été réalisé. Le développement du prototype s'est notamment appuyé sur les retours d'expériences de la thèse de Benizri (2016) pour en proposer une version plus aboutie. En particulier, un système innovant de régénération de l'eau sous vide a été inclus, ainsi qu'une désorption sous pression intermédiaire utilisant le GLCC (« Gas-Liquid Cylindrical Cyclone »).

### III.1.1 Description du prototype industriel Epurogaz et de sa mise en place sur site

Le prototype Epurogaz a été dimensionné, conçu, fabriqué, intégré dans un container maritime de 20 pieds, mis en place et mis en route sur un site de méthanisation à la ferme, au domaine de la ferme de Lamothe à Seysses (France), en collaboration avec la société ADG, Epurtek, et l'INSA de Toulouse. Une photographie de l'Epurogaz sur site est présentée figure III.1.



FIGURE III.1 – Photographie de l'Epurogaz sur le site de la ferme de Lamothe.

Chronologiquement, le dimensionnement et la conception de l'installation ont été me-

nés entre novembre 2019 et septembre 2020. La fabrication des éléments de chaudronnerie et l'intégration dans le container ont été réalisées entre septembre 2020 et juin 2021 par la société ADG, date à laquelle le prototype a ensuite été installé sur site. Après les raccordements aux réseaux de gaz et d'électricité du site, une phase de mise en route en fonctionnement air/eau a été conduite afin de mettre au point la régulation et l'automatisme du procédé et de valider les procédures de sécurité. Cette phase de mise en route s'est conclue en juin 2022, date à laquelle les premières expériences au biogaz ont été réalisées. La campagne de mesure s'est achevée en novembre 2022. Un site internet (<https://www.epurogaz.fr>) a été développé dans l'objectif de communiquer sur le projet et rendre compte des progressions.

### **III.1.1.1 Le Domaine de la ferme de Lamothe**

Le Domaine de la ferme de Lamothe est une exploitation agricole de polyculture-élevage d'une superficie de plus de 200 ha. La partie élevage repose sur l'exploitation d'environ 150 vaches laitières et 6000 poules pondeuses. Le domaine est implanté à Seysses, à 20 km de Toulouse, et il est exploité depuis 1973 par l'École d'Ingénieurs de Purpan. Dans ce cadre, l'exploitation se présente à la fois comme un outil pédagogique pour les étudiants de l'école d'ingénieurs et le monde professionnel, mais également comme un outil de recherche. Dans le cadre de ses expérimentations, le domaine dispose d'une plateforme de micro-méthanisation développée dans le cadre du projet MCube (Villeneuve-Tolosane, France), porté par la société ADG. Ce projet a permis la mise au point d'un système de méthanisation basé sur la couverture de fosses à lisier. Ces fosses, très répandues en France, permettent par leur simple couverture de réaliser un méthaniseur tout en s'affranchissant d'une bonne partie du génie civil nécessaire à la réalisation d'un méthaniseur classique. Elles permettent donc à l'exploitant de bénéficier des avantages de la méthanisation à des coûts très modérés. Une photographie aérienne du site de Lamothe est présentée figure III.2. L'emplacement de l'Epurogaz sur le site est indiqué par une croix rouge. Les intrants envoyés dans la fosse sont essentiellement les lisiers bovins de la ferme. Ils permettent d'obtenir une production de biogaz de 20 à 25  $Nm^3/h$ . La valorisation du biogaz est réalisée par cogénération : la production électrique est revendue sur le réseau et la chaleur est utilisée pour chauffer le méthaniseur et les bâtiments de la ferme. Le volume de gaz disponible sous la bâche est compris entre 300 et 600  $m^3$ . Un système

d'injection d'air est mis en place dans la fosse à lisier pour limiter la formation de  $H_2S$ . Celui-ci est mesuré en continu afin de s'assurer du bon fonctionnement de l'installation, sa teneur dans le gaz étant maintenue inférieure à 50 ppm.



FIGURE III.2 – Photographie aérienne du Domaine de Lamothe à Seysses.

### III.1.1.2 Mise en place du prototype sur le site de méthanisation et circulation des flux de gaz et de liquide

Le prototype a été intégré dans une filière préexistante de méthanisation. La présentation du synoptique simplifié de l'Epurogaz est illustrée figure III.3 et est décrite dans cette section, en utilisant les notations de la figure.

**Acheminement du biogaz brut à l'Epurogaz** Dans le fonctionnement prévu avec la cogénération, le biogaz est aspiré sous la bâche à l'aide d'un surpresseur et est envoyé vers le cogénérateur via une conduite en polyéthylène haute densité de diamètre nominal de 63 mm et d'environ 30 m de longueur. La majorité de la conduite est enterrée afin de refroidir le gaz et condenser une partie de l'eau qu'il contient. Deux pots à condensats sont ainsi disposés sur la ligne. Le gaz passe ensuite sur un filtre à charbon actif pour s'assurer de l'élimination du  $H_2S$  avant d'intégrer le module de cogénération. Le prototype d'épuration « Epurogaz » a été inséré sur le système existant entre le charbon actif et la cogénération par une conduite de dérivation. Un jeu de vannes manuelles permet d'isoler la cogénération ou l'épurateur. Une électrovanne d'arrêt normalement fermée (NF), pilotée

par le système de commande du prototype d'épuration, permet ensuite le passage du gaz vers l'épuration. Dans le fonctionnement avec l'Epurogaz sans la cogénération, le surpresseur est en arrêt et la circulation du biogaz brut depuis le digesteur est assurée par l'aspiration du compresseur, qui sert à la mise sous pression de la colonne.

**La colonne d'absorption** Le biogaz brut est introduit dans la colonne par un point d'injection situé entre le garnissage et le pied d'eau. Sous l'effet d'un gradient de pression induit par le compresseur, le biogaz circule vers le haut de la colonne en passant à travers le garnissage. Le liquide est introduit en partie haute de la colonne par la pompe hydraulique 1. Sous l'effet de la gravité, le liquide s'écoule quant à lui vers le bas de la colonne à travers le garnissage jusqu'au pied d'eau. Lors de son ascension dans la colonne, et favorisé par le garnissage, le gaz va échanger de la matière avec le liquide : le dioxyde de carbone va préférentiellement s'absorber dans l'eau ainsi qu'une faible proportion de méthane. Le biogaz va donc s'enrichir au fur et à mesure de son ascension jusqu'à obtenir le biométhane (ou bio- $CH_4$ ) en tête de colonne.

Le pied de colonne est composé d'un volume tampon d'eau, il permet d'éviter que le biogaz ne s'évacue par la partie basse de la colonne. La sortie du bio- $CH_4$  est située en partie haute de la colonne, au-dessus de l'injection d'eau. Un matelas dévesiculeur permet d'éviter l'entraînement de gouttelettes d'eau. Le maintien en pression de la colonne est assuré par un déverseur (DV1) et trois électrovannes Tout-Ou-Rien (TOR) : EV1 (NF), EV2 (NF), et EV3 normalement ouverte (NO). EV1 et EV2 sont placées en aval de DV1, EV2 étant reliée à l'aspiration en amont du compresseur et EV1 serait connectée au système de valorisation du bio- $CH_4$ . Pour ces essais, le bio- $CH_4$  est renvoyé dans le digesteur. Ainsi lors de la production de bio- $CH_4$ , EV1 est ouverte et EV2 et EV3 sont fermées. EV2 est une vanne de recirculation qui permet de renvoyer le gaz épuré dans la colonne dans les phases de démarrage ou lorsqu'il ne présente pas les spécifications attendues. Dans ce cas, EV2 est ouverte et EV1 et EV3 sont fermées. Enfin, EV3 est une vanne de purge : connectée en amont de DV1, elle est utilisée pour évacuer la pression lors des phases d'arrêt en fonctionnement normal ou bien en cas d'arrêt d'urgence. La purge est également renvoyée vers le méthaniseur afin d'éviter l'envoi de méthane à l'atmosphère. La hauteur d'eau contenu dans le pied de colonne est mesurée par deux capteurs de pression, P1 (localisé dans la phase gaz au-dessus de l'interface) et P2 (localisé en partie basse du pied de colonne), permettant de calculer la pression hydrostatique. La hauteur est régulée

par un correcteur PID agissant sur une électrovanne proportionnelle EVP1, située sur la conduite de sortie liquide, permettant de contrôler l'évacuation de l'eau de la colonne.

**Le GLCC** L'eau contenue dans le pied de colonne en amont de EVP1 est à pression élevée (jusqu'à 10 bars) et est saturée en gaz dissous, essentiellement du dioxyde de carbone ainsi que du méthane en proportion moindre. Au passage dans EVP1, le fluide se retrouve à une pression proche de celle qui s'exerce dans le GLCC, qui en fonctionnement normal est inférieure à celle dans la colonne. Une certaine quantité de matière va donc spontanément dégazer et former un mélange de gaz et de liquide. Sous l'effet d'un différentiel de pression, le mélange va donc s'écouler vers le GLCC où il sera séparé sous l'action des forces centrifuges. De la même manière que dans la colonne d'absorption, un pied d'eau permet d'éviter la sortie directe de gaz par le bas du GLCC, dont la hauteur est mesurée par deux capteurs de pression P3 et P4 et contrôlée par une électrovanne proportionnelle EVP2 commandée par un régulateur PID. La sortie gaz et donc la pression sont maintenues et contrôlées par un déverseur DV2. La sortie de gaz a pu soit être renvoyée directement à l'aspiration du compresseur pour recirculer le gaz directement, soit renvoyée vers le méthaniseur pour être indirectement recirculée.

**La régénération de l'eau** La régénération de l'eau est conduite dans la cuve de séparation couplée à la pompe à vide. De manière analogue à la sortie de la colonne, l'eau va dégazer selon la pression imposée dans la cuve de séparation sous vide au passage dans EVP2. Le dégazage est ici accéléré par l'association d'un mélangeur statique de type PMS50 (Primix, Pays-Bas) en acier inoxydable, qui sous l'effet d'une forte turbulence, va promouvoir la formation des bulles de gaz, comme décrit dans Hébrard (2012). L'utilisation du mélangeur statique permet ainsi de réduire les dimensions de l'installation, tel que décrit par Benizri (2016). Le mélange gaz liquide ainsi formé est séparé dans la cuve de séparation. Le gaz libéré est évacué à l'atmosphère en partie haute de la cuve par une pompe à vide, à laquelle un régulateur de pression a été adjoint de manière à contrôler le vide instauré dans la cuve. Le vide est mesuré par un capteur de pression P5. Le liquide est évacué de la cuve par la pompe hydraulique 2 jusqu'à un stockage d'eau. Un capteur de niveau haut (NH) et un capteur de niveau bas (NB) permettent de connaître le niveau d'eau dans la cuve sous vide. La pompe hydraulique 1 peut ensuite acheminer l'eau du stockage d'eau jusqu'à la colonne pour un nouveau cycle d'absorption/régénération.

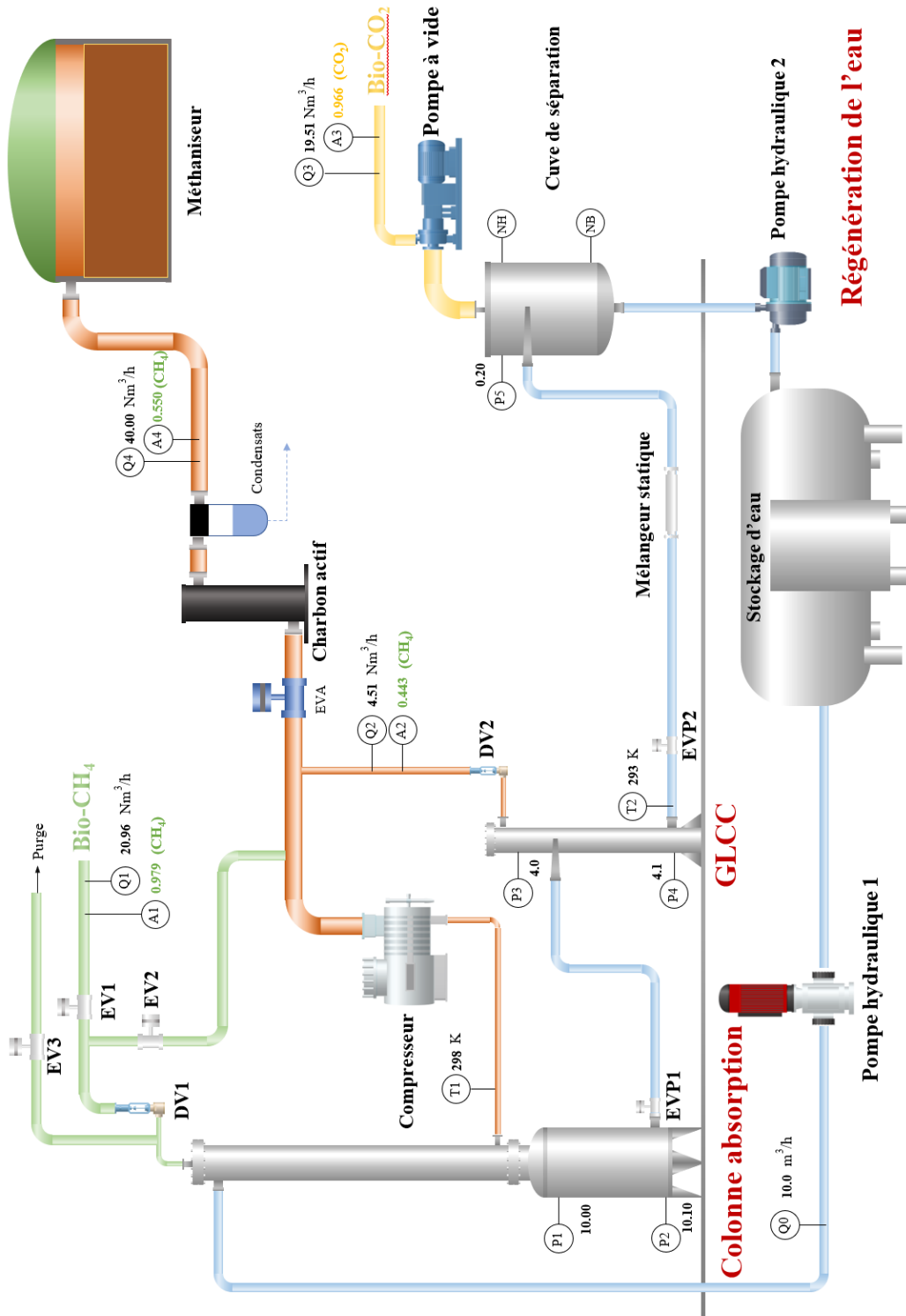


FIGURE III.3 – Synoptique simplifié de l'Epurogaz.



### III.1.1.3 Description du matériel

Le matériel utilisé est décrit plus spécifiquement dans cette partie. Des photographies des éléments majeurs comme la colonne d'absorption, le GLCC et le système de régénération sont présentées figure III.4.

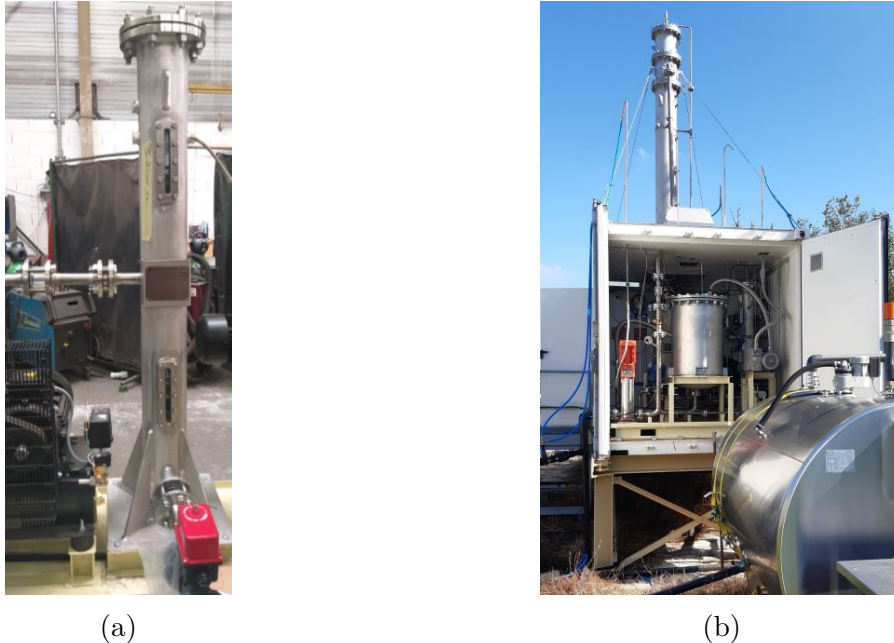


FIGURE III.4 – Photographie du GLCC (a) et du système de régénération au premier plan (tank à lait et cuve sous vide) et de la colonne d'absorption (b).

**Colonne d'absorption** La colonne d'absorption est la partie principale du procédé. Elle est entièrement réalisée en acier inoxydable selon le code de construction des appareils à pression non soumis à la flamme (CODAP 2015) afin d'accueillir un fluide du groupe 1 (le biogaz) à une pression maximale de service de 13,5 bars et pour des températures comprises entre 0 et 100 °C.

L'ensemble mesure près de 6 m de hauteur et est constitué de deux parties : le pied de colonne, partie basse élargie tel que décrit dans Hébrard *et al.* (2017), d'une hauteur de 1,9 m, et qui est surplombé par la colonne, d'une hauteur de 3,9 m. Les deux éléments sont reliés par un système de brides assurant l'étanchéité. Le diamètre du pied est de 0,61 m et celui de la colonne 0,32 m. Quatre chicanes sont installées, disposées à 90° l'une de l'autre, sur toute la hauteur du pied de colonne afin d'éviter la formation de vortex. En partie haute de la colonne, deux canules d'injection du liquide ont été prévues selon la hauteur du garnissage, afin de répartir le liquide uniformément sur le garnissage. Le distributeur utilisé

est à tube perforé. Une grille de support (de type plaque perforée) placée au-dessus de la bride de raccordement permet de maintenir le garnissage. La hauteur entre la plaque et les canules permet de travailler avec une hauteur de garnissage entre 2,65 et 3,35 m. Trois types de garnissages ont été utilisés. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau III.1. 2,65 m de garnissage RSR0,6 sont ainsi disposés, sur lesquelles peuvent être ajoutés une hauteur de 0,4 m de garnissage RSR0,3 et 0,3 m de garnissage anneaux Pall 0,3. Le garnissage RSR0,6 a été sélectionné par utilisation de la méthode de dimensionnement GPDC, comme décrit dans Benizri (2016). Le garnissage RSR0,3 et les anneaux Pall 0,3 ont été sélectionnés car ils présentent une surface d'échange spécifique plus importante et une compacité supérieure permettant de s'adapter à la réduction du débit de gaz dans la colonne. Les conditions hydrodynamiques ont été validées par utilisation de la méthode GPDC.

Garnissage	Matériau	$d_p$ (m)	$a^*$ ( $m^2/m^3$ )	$\epsilon$ (-)
<b>RSR 0,6</b>	Polypropylène	0,015	206	0,93
<b>RSR 0,3</b>	Acier Inox	0,0075	315	0,96
<b>Anneau Pall 0,3</b>	Acier Inox	0,016	315	0,93

TABLEAU III.1 – Caractéristiques des différents garnissages utilisés.

**Le GLCC** Le GLCC a été dimensionné pour réaliser la séparation d'un mélange de gaz et de liquide à des débits maximums respectifs de  $2 m^3/h$  et  $10 m^3/h$ , soit un débit volumique total de  $12 m^3/h$ . La procédure décrite par Gomez *et al.* (1999) a permis de donner les principales dimensions du GLCC. Le diamètre de la buse d'entrée a été calculé à 26 mm pour obtenir une vitesse d'entrée dans le GLCC suffisante. Le diamètre du corps du GLCC a été pris à 17 cm. L'injection du mélange est réalisée à une hauteur de 0,9 m tangentiellement à la paroi et horizontalement. L'injection horizontale a été privilégiée car le débit de gaz attendu est faible et l'inclinaison engendre des contraintes spatiales et techniques supplémentaires. La hauteur de la partie gaz est de 0,8 m, soit une hauteur totale du GLCC de 1,7 m. Cette hauteur a été considérablement réduite, car les débits de gaz attendus étant assez faibles, l'entraînement de liquide par le gaz (LCO) est peu probable. La réduction du volume associée permet de garder l'appareil en catégorie 2 de la Directive des Équipements Sous Pression (DESP) pour un fluide du groupe 1 (le biogaz) à une pression de 6 bars, ce qui engendre des coûts de fabrication moins élevés.

L'appareil a donc été construit suivant le CODAP 2015 en acier inoxydable. À des fins de visualisation, deux fenêtres en verre transparent ont été intégrées dans le cylindre principal, une en partie liquide afin de visualiser la formation du vortex et l'entraînement de bulles, l'autre en partie gaz afin de visualiser un LCO. La sortie de liquide, d'un diamètre de 32 mm, est placée en partie basse perpendiculairement au cylindre principal afin d'éviter la prolongation du vortex à la sortie de liquide et donc un fort GCU. Elle est placée à 10 cm de hauteur et conduit à la vanne EVP2. Une cellule de visualisation en verre pression transparent a été intégrée à la sortie liquide en amont de la vanne EVP2 afin d'observer la présence de gaz dans cette sortie. De même, une cellule similaire a été placée en amont du GLCC et de la zone de rétrécissement à l'injection du mélange multiphasique afin d'évaluer le type d'écoulement formé et de visualiser la désorption du gaz.

**Système de régénération** Le système de régénération est composé de deux parties : le mélangeur statique associé à la cuve de séparation sous vide et la cuve de stockage d'eau. La cuve de séparation est réalisée en acier inoxydable. Son diamètre est de 0,61 m et sa hauteur de 1 m (soit un volume d'environ 300 L). Elle supporte des dépressions allant jusqu'à 0,1 bar et des surpressions allant jusqu'à 1,5 bars. L'injection du mélange se fait par une tuyauterie en inox d'un diamètre 2" tangentielle à la paroi avec une inclinaison de 27° par rapport à l'horizontale. L'épaisseur de la tôle permet de résister à des contraintes associées à des pressions de 0,1 bar. L'évacuation du liquide s'effectue axialement en point bas de la cuve par une sortie en 2". Après les premiers essais en air/eau, des désamorçages répétés de la pompe hydraulique 2 ont été observés, précédés de forts taux de gaz en sortie de pompe. La formation d'un vortex de surface de type 6, tel que défini par la norme ANSI/HI9,8, a été observée après un certain temps de fonctionnement lorsque la pompe fonctionne en régime élevé. Ce type de vortex relie directement le ciel gazeux à l'aspiration de la pompe. L'arrivée tangentielle du liquide associée à la sortie axiale du liquide par le bas est vraisemblablement responsable de ce phénomène. Pour éviter la formation de ce vortex, quatre chicanes ont également été disposées à 90°, l'une d'elle étant disposée à environ 10 cm de l'entrée afin de briser le mouvement tourbillonnaire.

La cuve de stockage d'eau est un tank à lait en acier inoxydable de forme cylindrique (ballon horizontal) d'un volume de 2 m<sup>3</sup>. L'entrée d'eau se fait en partie haute par un

tuyau d'un diamètre de 63 mm, la sortie est en partie basse et du même diamètre. Le tank à lait est équipé d'un groupe froid de 5 kW permettant de contrôler la température du liquide.

**Machines de transport des fluides** Quatre machines de transport des fluides sont utilisées sur ce prototype, qui correspondent à l'essentiel de la consommation électrique. Le compresseur est utilisé dans un double objectif de compression du gaz et de régulation du débit de biogaz d'entrée. Il s'agit d'un compresseur piston à deux étages de compression de type MRL100/10 (Mauguière, France). La pompe hydraulique 1 permet de transporter l'eau du stockage d'eau jusqu'à la tête de colonne d'absorption. Il s'agit d'une pompe centrifuge verticale multicellulaires de type MultiV810 (Salmson, France). La pompe hydraulique 2 permet de transporter l'eau de la cuve de séparation jusqu'au stockage d'eau. Il s'agit d'une pompe centrifuge monocellulaire de type 32-160/2,2 (Ebara, France). Enfin, la pompe à vide permet d'évacuer le gaz désorbé de la cuve de séparation et d'instaurer un vide primaire. Il s'agit d'une pompe à vide à palettes mono-étagée de type LC106 (DVP, Italie). Les caractéristiques sont indiquées tableau III.2.

Machine	Puissance électrique (kW)	Caractéristiques
<b>Compresseur MRL100/10</b>	7,5	78 m <sup>3</sup> /h à 10 bars
<b>Pompe hydraulique 1</b> MultiV810	4	8 m <sup>3</sup> /h à 10 bars
<b>Pompe hydraulique 2</b> 32/160-2,2	2,2	15 m <sup>3</sup> /h à 3 bars
<b>Pompe à vide LC106</b>	2,2	100 m <sup>3</sup> /h à 0,1 bar

TABLEAU III.2 – Caractéristiques des différentes machines de transport des fluides.

### III.1.2 Procédure de fonctionnement, automatisation et régulation

#### III.1.2.1 Pilotage du procédé

Le prototype Epurogaz est supervisé via une interface homme-machine localisée dans la zone commande du container. Cette zone contient une armoire de sécurité, l'armoire électrique principale (illustrées respectivement figure III.5 (a) et (b)) et un moniteur déporté sur bureau.

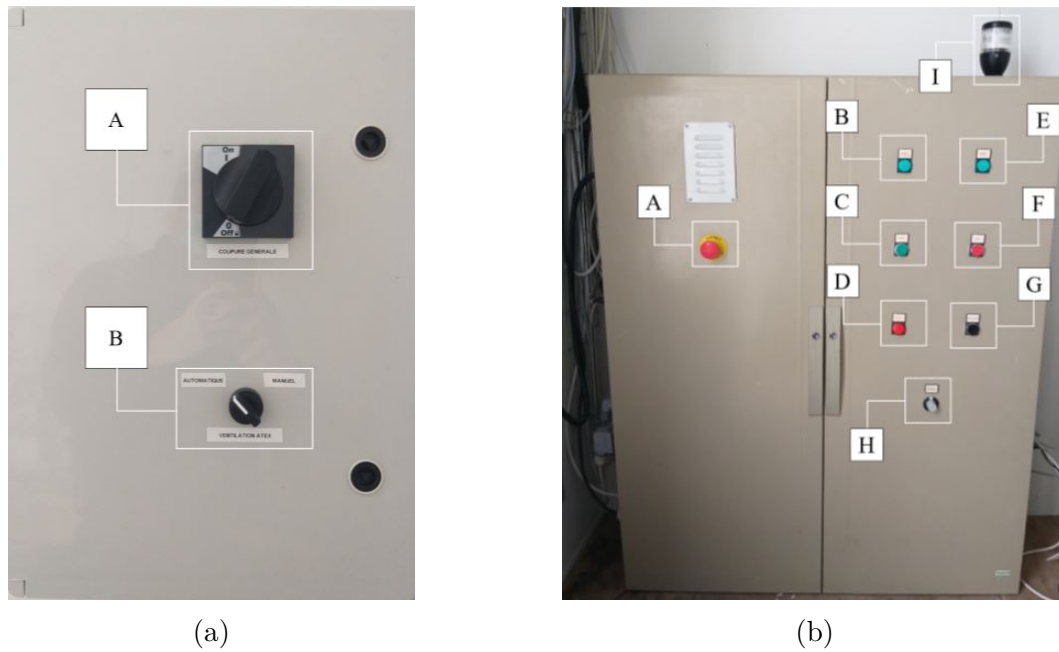


FIGURE III.5 – Armoires de sécurité (a) et armoire principale (b) de l'Epurogaz dans la zone de commande.

La commande du procédé est contrôlée par un programme de commande via un ordinateur industriel édité sur Visual PLC. Ces programmes peuvent être écrits sous différents éditeurs de type Ladder ou Grafcet. Ce sont des langages graphiques utilisés pour la programmation d'automates programmables. Les Grafquets permettent de définir les différentes étapes de fonctionnement du procédé de manière séquentielle tandis que les Ladders permettent des références croisées. Le fonctionnement de ces langages sera explicité dans la suite par des exemples.

**Le Grafcet** Le schéma d'automatisation de l'Epurogaz est construit sur 6 Grafcet :

- le Grafcet de Conduite (GC), qui décompose la séquence générale de mise en route et d'arrêt du procédé ;
- le Grafcet de Marche de Préparation (GMP), qui décompose les étapes de préparation à la mise en route du procédé ;
- le Grafcet de Production Normale (GPN), qui présente les étapes de production de l'appareil ;
- le Grafcet de Marche de Clôture (GMC), qui présente les étapes d'arrêt de l'appareil ;
- le Grafcet de Régulation de Niveau d'eau (GRN), qui enclenche la régulation des niveaux d'eau ;

— le Grafcet de Sécurité (GS), qui permet la mise en sécurité de l'appareil.

Ces Grafcet sont représentés figure III.6. Au démarrage de l'installation, tous les Grafcet sont initialisés (état 0). Ils se lisent de haut en bas et pour passer d'un état  $n$  à un état  $n+1$ , certaines conditions doivent être remplies. Il peut s'agir par exemple de l'intervention d'un opérateur qui souhaite enclencher la marche de clôture par passage de l'état GC[4] à GC[5]. Pour ce faire, il doit simplement enclencher le bouton d'arrêt. Des consignes données par l'automate peuvent également permettre de changer d'état, comme par exemple le passage de GMC[1] à GMC[0].

**Les Ladders** Les ladders utilisent des contacteurs d'entrée qui permettent de lire la valeur d'un bit. Ils peuvent selon les schémas permettre d'écrire des bits de sortie ou de réaliser des fonctions plus avancées en utilisant des modules. L'ensemble des ladders ne sera pas présenté ici, mais deux exemples sont présentés figure III.7. Dans l'exemple (a), l'activation du bit GMP[1] permet l'activation du bit de sortie B1 selon la valeur du module Compar. Dans ce cas, si la valeur PRESSION prend une valeur supérieure ou égale à PCONSIGN et si GMP[1] vaut 1, alors B1 vaut 1. Le bit B1 permet notamment de passer de GMP[1] à GMP[2] dans le Grafcet (figure III.6). Pour l'exemple (b), lorsque GRN[1] est actif, le module REGULATION utilise plusieurs valeurs d'entrées afin d'obtenir une sortie, ici SA2, qui correspond à la commande envoyée à la vanne EVP2. Les valeurs d'entrées sont les trois paramètres du PID, les bornes de la consigne (100 pour une ouverture maximale), et la valeur de consigne de hauteur et celle mesurée qui permet de calculer l'erreur.

Des modules préexistants sont disponibles, et peuvent être modifiés ou peuvent encore être créés entièrement et écrit en langage Pascal. Les fréquences d'appel des ladders et des grafcet peuvent être données indépendamment en ms.

Le programme est ainsi segmenté en 10 ensembles de ladders prenant en charge : les bits relatifs à la mise en sécurité, la régulation des pompes, la régulation de la vanne du GLCC, de la colonne, des sorties de gaz, l'activation et la régulation des machines de transport des fluides, la gestion des bits généraux, la conversion des débits de gaz, la conversion des signaux analogiques, et enfin la mesure des niveaux d'eau.

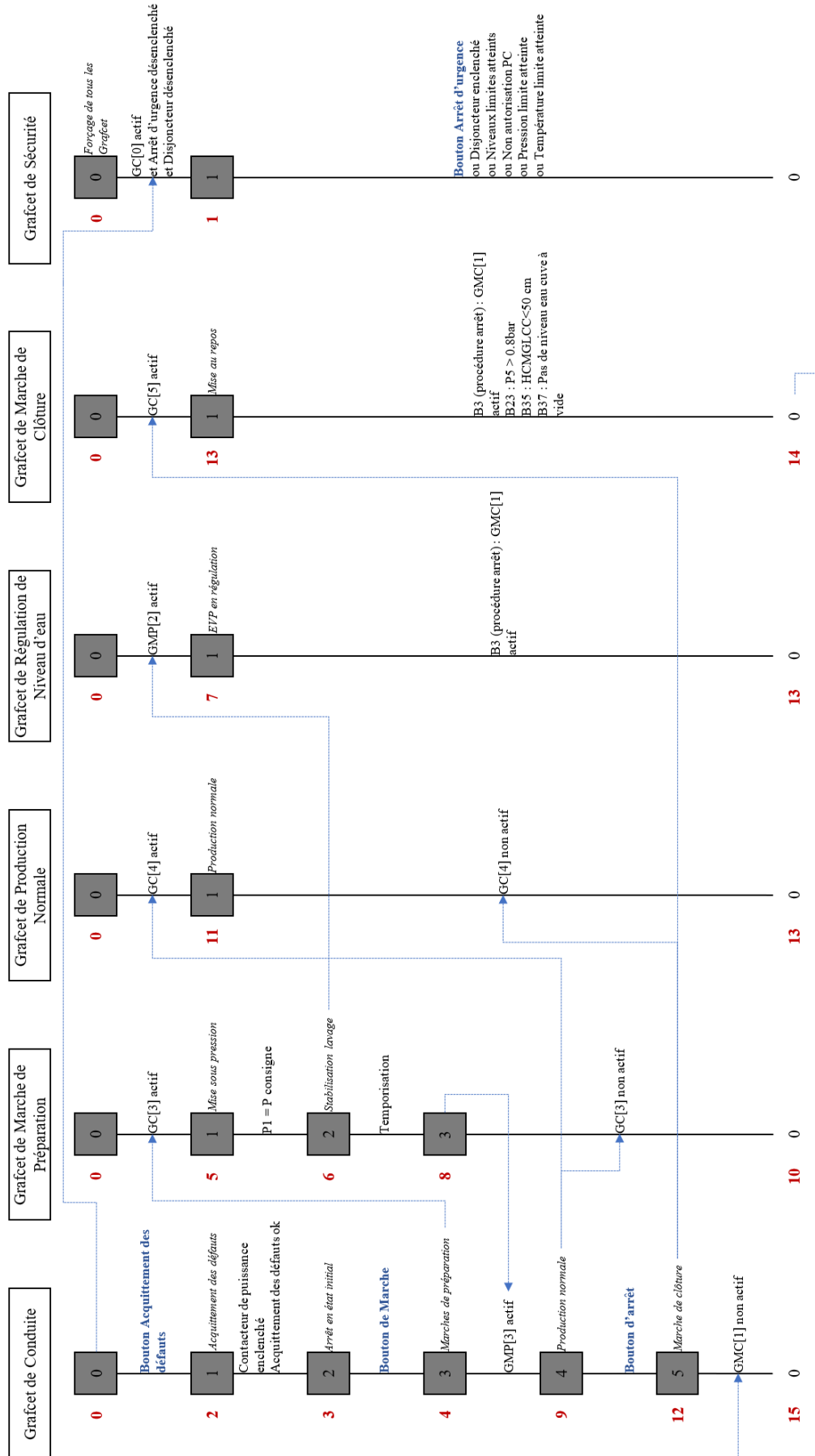
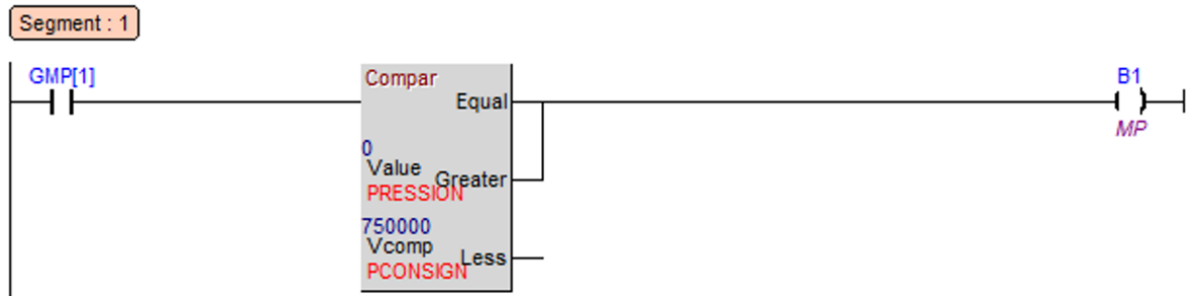
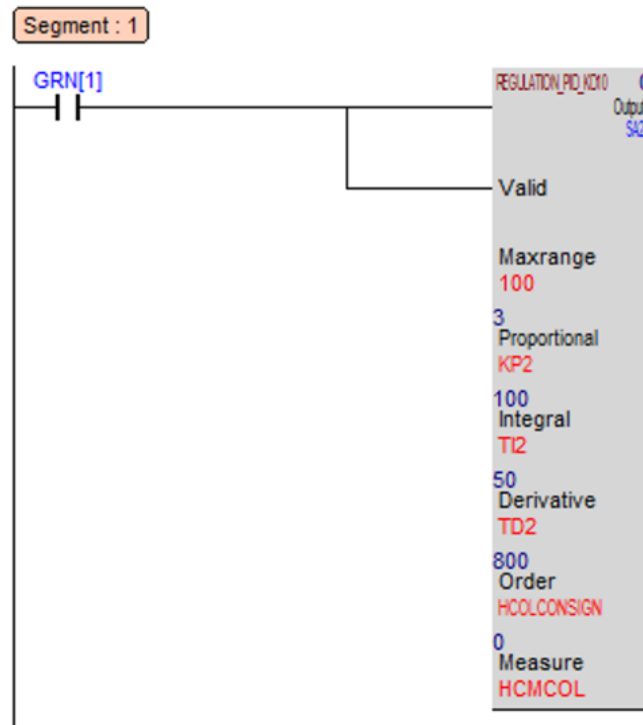


FIGURE III.6 – Ensemble des Grafcet utilisés dans l'automatisation de l'Epurogaz



(a)



(b)

FIGURE III.7 – Exemples de parties de ladder utilisées dans l'automatisation du prototype.

### III.1.2.2 Procédure de mise en route

**Vérifications préliminaires** À l'arrivée dans la salle de commande, la première étape est la mise sous tension de l'armoire de commande (commutateur (B) sur la figure III.5 (a)). Le témoin d'allumage (I) (figure III.5 (b)) permet de vérifier la mise sous tension de l'armoire principale. Le ventilateur d'extraction se met alors en route ainsi que l'ordinateur. Une fois l'ordinateur démarré, les programmes de commande et de visualisation peuvent être lancés. Un ensemble de vérifications préliminaires est alors requis avant de poursuivre (vérifications des vannes, tuyauteries, ou niveaux d'huiles, par exemple). Les déverseurs peuvent également être ajustés à ce moment-là.



**Acquittement des défauts** Une fois ces vérifications préliminaires effectuées et consignées dans un document de suivi, l'utilisateur peut enclencher le bouton d'acquittement des défauts sur l'armoire de commande (G). Son activation entraîne alors l'ouverture de la vanne d'arrêt EVA, la fermeture de la vanne de purge EV3 (voir figure III.3) et la mise en route de la pompe à vide. Si besoin, un certain nombre d'actions se déclenchent afin de préparer le système à la mise en marche. Il s'agira par exemple d'obtenir des niveaux d'eaux adéquats par activation des pompes, compresseurs et/ou vannes proportionnelles. Quand l'acquittement des défauts est réalisé, le système se trouve alors en arrêt en attente de l'instruction de marche.

**Mise en marche** Lorsque le bouton de marche est enclenché (C), le compresseur se met en route (témoin d'allumage (B)) et une phase de mise sous pression de la colonne débute jusqu'à atteindre la pression de consigne définie à 3,5 bars. La vanne de recyclage du gaz EV2 s'ouvre afin de recirculer le gaz dans la colonne. Lorsque la pression de consigne est atteinte, la circulation d'eau se met en marche : les pompes sont activées (témoin d'allumage (E)) selon leurs procédures de régulation et les vannes proportionnelles EVP1 et EVP2 également. Cette phase, nommée « Stabilisation lavage », va permettre la montée progressive de l'installation en pression et l'adaptation progressive des régulations des vannes et pompes à l'augmentation de la pression. Elle permet également la montée en qualité du biométhane produit en recirculant le gaz.

**Phase de production** Suite à cette temporisation, la phase de production est enclenchée automatiquement. La vanne de recyclage se ferme tandis que la vanne de production s'ouvre. Cette phase va ensuite durer l'essentiel du temps d'une expérience, et permettre l'acquisition des puretés des gaz produits.

**Mise en arrêt** Lorsque l'utilisateur décide de l'arrêt de l'expérience, il peut enclencher le bouton d'arrêt (D). Cette action va alors entraîner l'arrêt du compresseur et de la pompe à vide et la fermeture de la vanne de production. Les pompes et les vannes proportionnelles EVP1 et EVP2 restent en régulation jusqu'à atteindre des hauteurs et

pressions de consigne. Une fois les consignes atteintes, la vanne de purge est alors ouverte permettant ainsi la libération de la pression contenue dans la colonne. La vanne d'arrêt se ferme et le système se retrouve alors dans son état initial. L'utilisateur peut ensuite fermer les programmes, enregistrer les données de l'acquisition, et procéder à la mise hors tension de l'ordinateur et de l'installation. Avant de quitter le site, l'utilisateur doit ensuite procéder à la vérification des positions des vannes et le consigner dans le document de suivi.

### III.1.2.3 Automatisation et régulation

**Pression de colonne, GLCC et de vide** L'augmentation de pression dans la colonne est essentiellement due à l'apport de gaz par le compresseur. Sa sortie en partie basse étant bloquée par le pied d'eau, l'évacuation s'effectue en partie haute par le déverseur DV1 de type 417 tGf0 (Goetze, Allemagne). Le déverseur est un dispositif de contrôle de la pression amont. Il est constitué d'un ressort accolé à une membrane permettant l'obstruction partielle, totale ou le passage complet du gaz. Le débit de sortie est alors fonction du coefficient de débit  $K_v$  et de la différence de pression entre l'amont et l'aval du déverseur, défini par l'équation III.1 pour un gaz.

$$K_v = \frac{Q}{257} \sqrt{\frac{\rho_G T}{P}} \quad (\text{III.1})$$

Le  $K_v$  est réglable par une vis de réglage permettant de modifier la raideur du ressort. La différence entre le débit entrant et le débit sortant de la colonne et la quantité de gaz absorbée permet alors d'obtenir des variations de pression. Lorsque le ressort est correctement réglé, il permet ainsi de maintenir la pression cible.

Pour le GLCC, l'apport de gaz est effectué par le liquide entrant qui dégaze. Le principe de régulation est alors le même que pour la colonne en utilisant le déverseur DV2 de type 44-2562 (Tescom, États-Unis). En revanche, là où les variations de niveau d'eau dans la colonne ont un impact assez négligeable, les variations de niveau dans le GLCC vont pouvoir entraîner des phénomènes de compressions et dilatations, et induire des variations de pressions conséquentes dues aux variations de niveau.

Dans la cuve de désorption, la pression de vide est obtenue par l'extraction du gaz par la pompe à vide. La pression de vide minimale pouvant être obtenue par la pompe à

vide est de 0,1 mbar. Cette pression est obtenue en enceinte fermée. Dans le cas d'un système avec des entrées et sorties de matière, l'obtention d'une pression finale définie est délicate puisqu'une cinétique de descente en vide non négligeable entre en jeu. Le choix d'une régulation du vide par un régulateur de vide placé en amont de la pompe à vide a été fait. Le régulateur de vide de type D51 (Emerson, États-Unis) fonctionne d'une manière analogue à un déverseur, mais la différence de pression utilisée pour la régulation est celle entre la pression de la cuve sous vide et l'atmosphère. La membrane va alors obstruer le passage lorsque la pression amont passe en-dessous d'une certaine valeur et s'ouvrir lorsque la pression passe au-dessus de cette valeur. La pompe à vide fonctionne donc toujours en puissance maximale.

**Pompes hydrauliques** Les pompes hydrauliques sont chacune commandées par des variateurs de fréquence. La fréquence délivrée pour la pompe hydraulique 1 est calculée par un PID visant à contrôler le débit  $Q_0$  mesuré par le débitmètre liquide.

La fréquence délivrée pour la pompe hydraulique 2 est calculée différemment. L'objectif de cette pompe est de maintenir un niveau d'eau suffisant dans la cuve sous vide à partir de deux capteurs de niveau, placés en partie haute et basse de la cuve. Le choix a été fait de maintenir un niveau oscillant autour du capteur de niveau haut afin de maintenir un volume d'eau maximal pour parfaire la séparation gaz liquide. Un ladder permet donc de calculer quatre fréquences différentes à partir de la pression de vide, du débit de consigne et du modèle de la pompe défini équation I.60. Chacune de ces fréquences permet d'obtenir respectivement un débit d'évacuation très largement supérieur au débit entrant (afin d'évacuer rapidement l'eau), un débit un peu supérieur au débit entrant (afin d'évacuer plus lentement l'eau), un débit un peu inférieur (afin d'obtenir une légère accumulation), ou un débit très inférieur (afin d'avoir une plus forte accumulation d'eau). Les modes de calculs sont sélectionnés selon l'état du capteur de niveau haut et de sa durée dans un état donné, afin d'éviter d'atteindre l'aspiration de l'eau par la pompe à vide ou d'atteindre le niveau bas, et de ne pas engendrer de variations de pression dues aux variations de niveaux trop brusques.

**Niveau d'eau colonne et GLCC** Le niveau d'eau de la colonne est contrôlé par l'électrovanne proportionnelle EVP1 en acier inoxydable d'un diamètre de 32 mm de type KD10 (Sectoriel, France) montée d'un servomoteur de régulation PSL AMS202. Le

niveau d'eau du GLCC est contrôlé par l'électrovanne proportionnelle EVP2 en PVC de type VE2V M1 d'un diamètre de 32 mm (Bamo, France). Ces matériels sont décrits dans le tableau III.3. Les temps d'ouverture ont été mesurés expérimentalement en appliquant une consigne d'ouverture de 0 à 100 %.

Vanne	Type	Matériaux	Course	Temps d'ouverture
EVP1 KD10	Clapet	Acier Inox	0 - 20 mm	30 s
EVP2 VE2V	Boisseau	PVC	0 - 90°	20 s

TABLEAU III.3 – Caractéristiques des vannes proportionnelles.

**Compresseur** Un variateur de fréquence est utilisé pour commander le compresseur. L'instruction est donnée par un potentiomètre, réglable par l'utilisateur, disposé comme indiqué sur la figure III.5 (b) (H) et le débit de biogaz  $Q_4$  est obtenu par la lecture du débitmètre gaz.

#### III.1.2.4 Mise en sécurité du procédé

Le prototype Epurogaz dispose de plusieurs niveaux de mise en sécurité du procédé. Un premier niveau visant à éviter tout dysfonctionnement est obtenu par l'automatisme. La procédure de mise en sécurité se déclenche par passage à l'état GS[0], comme indiqué sur la figure III.6. Cet état est obtenu en cas de déclenchement du bouton d'arrêt d'urgence (A) illustré sur la figure III.5 (b), ou si un bit de mise en sécurité se déclenche. L'utilisateur peut ainsi lui-même décider de mettre en arrêt le procédé, si il constate un dysfonctionnement, ou bien l'asservissement pourra déclencher cet arrêt. La mise en sécurité déclenche la fermeture de EVA, de EVP1 et EVP2, l'ouverture de la vanne de purge, et l'arrêt des machines. En conséquence, la mise en sécurité stoppe l'arrivée de biogaz, fait chuter la pression de la colonne et stoppe la circulation d'eau. Trois causes peuvent déclencher la mise en sécurité par l'automatisme : la sécurité des niveaux d'eau, la sécurité des pressions, et la sécurité des températures.

**Sécurité des niveaux d'eau** Des problèmes liés à la gestion des niveaux d'eau, sur la colonne, le GLCC ou bien la cuve sous vide peuvent engendrer des conséquences graves sur l'intégrité du procédé. Une analyse des conséquences et des causes liées à l'obtention de niveaux d'eau trop bas ou trop haut a été menée. Pour chacun des niveaux, un premier

seuil d'alerte active l'indicateur de défaut (D) illustré figure III.5 (b). Ce premier seuil s'active si dans la colonne le niveau H1 est mesuré à plus de 80 cm ou moins de 50 cm, pour le GLCC à plus de 100 cm ou moins de 50 cm, et pour la cuve sous vide si le capteur NH ou NB est activé. Un deuxième seuil active ensuite la mise en sécurité. Il se déclenche lorsque dans la colonne le niveau H1 est mesuré à plus de 90 cm ou moins de 30 cm, pour le GLCC à plus de 120 cm ou moins de 30 cm, et pour la cuve sous vide si les capteurs NH ou NB restent activés plus de 15 secondes.

**Sécurité des pressions** Le compresseur est limité à une pression de 11 bars, ce qui constitue déjà une première sécurité pour d'éventuelles surpressions puisque la colonne peut supporter une pression supérieure (13,5 bars). Néanmoins, des problèmes d'engorgement ou d'élévation brusque de niveaux peuvent engendrer des pressions plus importantes. Ainsi, comme pour les niveaux d'eau, des seuils ont été définis. Le premier seuil s'active si dans la colonne la pression P1 est mesurée à plus de 10 bars, pour le GLCC à plus de 6 bars, et pour la cuve sous vide à moins de 0,2 bar. Un deuxième seuil active ensuite instantanément la mise en sécurité. Il se déclenche lorsque dans la colonne la pression P1 est mesurée à plus de 11 bars, pour le GLCC à plus de 7 bars, et pour la cuve sous vide à moins de 0,1 bar.

**Sécurité des températures** Des échauffements des fluides peuvent se produire, réduisant la tenue de certains matériaux à la pression. Ainsi la mesure d'une température liquide T2 supérieure à 40 °C ou d'une température T1 supérieure à 80 °C entraîne la mise en sécurité de l'installation.

## III.2 Réglementation liée à la sécurité de l'installation

Devant les risques potentiels liés à l'utilisation de l'appareil, une évaluation des risques de l'utilisation sur site a été réalisée, avec le soutien du conseiller de prévention du laboratoire, Nathalie DOUBROVINE. Cette évaluation est présentée en annexe B. Par ailleurs, un appareil industriel tel que l'Épurogaz doit respecter un certain nombre de directives européennes, notamment la directive machine, la directive ATEX, et la DESP.

### III.2.1 Maîtrise du risque lié à la pression

Le prototype développé est composé de trois récipients pouvant être concernés par la DESP : la colonne, le GLCC et la cuve sous vide. Pour la cuve sous vide, une soupape de sécurité tarée à 1,5 bar permet de s'extraire du cadre de cette directive. Pour la colonne, une pression de travail jusqu'à 10 bars est recherchée, contenant un fluide du groupe 1 notamment en raison de la présence du méthane inflammable. Le produit pression par volume pour un fluide gazeux du groupe 1 fait entrer la colonne dans la catégorie IV de la DESP. Cette classification entraîne la validation d'un contrôle qualité poussé afin de satisfaire à la réglementation européenne. Ce contrôle est pris en charge dans la fabrication par le fabricant (ADG), et le procédé est notamment équipé d'une soupape de sécurité, tarée à 11 bars, permettant d'évacuer le gaz si une surpression se produisait. Par ailleurs, la pression délivrée par le compresseur étant limitée à 11 bars, les possibilités de surpression sont réduites. Pour le GLCC, le volume du récipient et sa pression nominale inférieure à celle de la colonne le classe dans la catégorie II. Les contrôles sont moins stricts, mais l'équipement reste muni d'une soupape de sécurité, tarée à 6 bars afin d'éviter les surpressions.

### III.2.2 Maîtrise du risque ATEX

Le Document Relatif à la Protection contre les Explosions (DRPE) a été réalisé avec le soutien d'un intervenant spécialisé dans les ATEX. Un classement des zones ATEX est ainsi présenté figure III.8, extrait du DRPE. Dans ce tableau, l'état [2] G symbolise un dégagement sous forme de gaz, le degré de dégagement [1] D est qualifié de secondaire, et le type [3] de ventilation N est dit naturel. Le degré [4] de ventilation faible, moyen ou élevé dépend de l'emplacement de la fuite. Sept sources potentielles de dégagement ont été identifiées et des actions correctives ont été proposées au regard de la probabilité des sources d'inflammation.

- Les sources 4, 5 et 6 ont été canalisées vers l'extérieur au-dessus du container et constituent donc une zone 1.
- Les sources 1 et 7 sont liées à la présence potentielle d'oxygène à l'intérieur des conduites et de la colonne. Afin de déclasser ces zones, il convient de s'assurer que la possibilité d'avoir une admission d'air soit contrôlée. Ainsi, la colonne et l'ensemble des canalisations doivent être purgés à l'azote avant l'admission de biogaz selon

une procédure décrite dans le manuel d'utilisation. De plus, il n'y a pas lieu en fonctionnement normal d'avoir une admission d'oxygène. La teneur en oxygène est toutefois mesurée en continue dans le biogaz afin de s'en assurer.

- Les sources 2 et 3 sont liées à un dégagement par les raccords dans le container en raison de la pression. L'ensemble du container est ainsi classé en zone 1 car la ventilation naturelle y est inexistante. Une ventilation artificielle permettant d'obtenir une vitesse de  $0,2 \text{ m.s}^{-1}$  permettrait toutefois de déclasser ces zones ATEX en zones non dangereuses. Un ventilateur hélicoïdale de paroi a donc été installé en extraction sur le container. Il s'agit d'un ventilateur HXTR 4/630 (Vim, France) permettant de délivrer un débit d'extraction de plus de  $10\,000 \text{ m}^3/h$  à une perte de charge de 130 Pa. Des mesures de vitesses d'air ont été menées sur l'ensemble des points de dégagement afin de s'assurer d'une vitesse d'air supérieure à  $0,2 \text{ m.s}^{-1}$ . Par ailleurs, des tests fumigènes ont été réalisées afin de s'assurer de l'absence de zones mortes et du renouvellement d'air dans le container. Le déclassement de la zone étant conditionné au bon fonctionnement du ventilateur, une expérience ne peut être menée sans la présence de l'utilisateur afin de vérifier son bon fonctionnement. De plus, au cas où une zone ATEX serait amenée à se former malgré l'extraction, ou afin de s'assurer qu'avant sa mise en route, l'atmosphère ne soit pas explosive, un détecteur de méthane fixe Sensepoint M25 XCD RFD (Honeywell, États-Unis) ATEX est installé dans le local et conditionne le fonctionnement de l'installation.

Le dispositif de mise en route du procédé intègre donc ces éléments. En particulier, une armoire électrique de sécurité est placée en amont de l'armoire électrique principale. Cette armoire est équipée d'un coupe-circuit principal (A) sur la figure III.5 (a). Ce commutateur permet donc de mettre l'ensemble hors-tension en cas d'urgence électrique ou pour des opérations de maintenance. Lorsque le commutateur est sur ON, l'armoire électrique alimente le détecteur de gaz fixe ainsi qu'un combiné sonore et lumineux ATEX disposé à l'intérieur de la zone procédé. Un deuxième commutateur illustré par (B) sur la figure III.5 (a) permet d'alimenter ou non l'armoire électrique principale ainsi que l'extracteur. Le détecteur dispose d'un seuil de déclenchement à 10 % de la limite inférieure d'explosivité permettant de couper cette alimentation et de déclencher le combiné pour avertir les utilisateurs. Une conduite à tenir en cas de déclenchement de l'alarme gaz est disposée

sur site.

Par ailleurs, afin de limiter le risque, l'utilisateur doit être équipé de chaussures de sécurité dont la décharge électrostatique répond à la norme EN61340-5-1. Les vêtements de travail peuvent répondre à cette norme également mais doivent à minima être composés à 100 % de coton afin de réduire le risque de décharge. De plus, les appareils électroniques tels que les téléphones portables doivent être éteints et tout matériau incandescent ou flamme nue sont à proscrire. Enfin, toute intervention de maintenance exposant le personnel à la présence de gaz doit être précédée et suivie d'un inertage à l'azote selon la procédure d'inertage décrite dans le manuel d'utilisation. Pour finir, les utilisateurs doivent avoir suivi une formation de sensibilisation aux risques ATEX auprès d'un organisme de formation agréé.



N°	Dégagement				Ventilation			Classement de zone	
	Intitulé de la source de dégage- ment	Etat [2]	Mesures de prévention vis à vis de la formation d'une atmosphère explosive	Degré de dégagement [1]	Type [3]	Degré [4]	Disponibilité	Niveau et Etendue de la zone	Observations
<b>EPURATEUR</b>									
1.	Fuite sur une bride sur le réseau en amont du compresseur : En cas d'arrêt du surpresseur, la pression du réseau correspondra à la pression du circuit de méthanisation soit	G		D	N	Elevée	Bonne	Zone non dangereuse au sens des ATEX	
2.	Fuite sur <b>une bride</b> sur le réseau en aval du compresseur (Pression 10bar, taux de dégagement de fuite 0,25mm <sup>2</sup> (*), section des ouvertures 0,6m <sup>2</sup> )	G	Présence d'une détection de gaz pilotant l'arrêt et la purge du réseau en cas de détection	D	N	Faible	-	Zone 1 à l'intérieur du compartiment	Une ventilation mécanique permettant une vitesse de la ventilation supérieure à 0,2m/s (pour des ouvertures de 0,6m <sup>2</sup> ) assurerait une dilution qualifiée d'élevée. Ainsi, l'intérieur pourra être classé en zone non dangereuse.
3.	Fuite sur un raccord vissé en aval de la compression	G		D	N	Moyenne	Bonne	Zone 2, 20 cm autour des raccords vissés	Une ventilation mécanique permettant une vitesse de la ventilation supérieure à 0,2m/s (pour des ouvertures de 0,6m <sup>2</sup> ) assurerait une dilution qualifiée d'élevée. Ainsi, l'intérieur pourra être classé en zone non dangereuse.
4.	Dégagement de gaz au niveau de la soupape de dégazage du vortex	G		D	N	Moyenne	Bonne	Zone 1, représentée par une sphère de 1m de diamètre autour de l'évent	Event sur l'extérieur
5.	Dégagement de gaz au niveau de la soupape de sécurité du compresseur	G		D	N	Faible	-	Zone 1 à l'intérieur du compartiment	Sortir la soupape de sécurité du contenant
6.	Event du compresseur	G		D	N	Moyenne	Bonne	Zone 1, représentée par une sphère de 1m de diamètre autour de l'évent	Event sur l'extérieur
7.	Intérieur de la colonne d'épuration	G		D	N	Faible	-	Zone 0 à l'intérieur de la colonne	Introduction possible d'air

FIGURE III.8 – Classement des zones ATEX extrait du DRPE.

## III.3 Méthode d'analyse et de caractérisation

### III.3.1 Analyse en ligne

**Débitmètrie** Les quatre débits de gaz (biogaz brut, bio- $CH_4$ , sortie du GLCC et bio- $CO_2$ ) sont mesurés par des débitmètres placés directement sur les conduites appropriées. Le débit de biogaz est mesuré par un débitmètre à ultrasons Optisonic 7300 Biogaz (Krohne, Allemagne) spécialement développé pour les applications biogaz (résistance à la corrosion et mesure directe du taux de méthane). Le principe de mesure repose sur la détermination du temps de transit d'une onde dans le gaz, permettant d'en déduire la vitesse du gaz. La section étant connue, le débit peut être déduit. Le débit normalisé est disponible en option avec l'ajout d'un capteur de pression intégré.

Les trois autres débits (bio- $CH_4$ , GLCC et bio- $CO_2$ ) sont mesurés par des débitmètres massiques thermiques à passage intégral de type Mass-Stream D-6370 (Bronkhorst, Pays-Bas). Le principe de mesure repose sur la détermination du courant électrique nécessaire au maintien d'une différence de température prédéfinie entre deux sondes de mesures de température. L'intensité du courant électrique est proportionnelle au débit massique de passage du gaz, et dépend de sa conductivité thermique et donc de sa composition. Le dioxyde de carbone et le méthane présentent des conductivités thermiques relativement proches et la mesure est donc peu impactée par les variations de composition. Chacun des débitmètres est toutefois calibré pour des compositions se rapprochant des compositions attendues, à savoir 90 % de méthane, 10 % de méthane et 100 % de dioxyde de carbone respectivement pour la sortie bio- $CH_4$ , le GLCC et la sortie bio- $CO_2$ .

Le débit de liquide est mesuré par un débitmètre à turbine en bronze d'aluminium de type DRB1125 (Kobold, Allemagne). Sa plage de mesure s'étend de 1,8 à 21  $m^3/h$  avec une incertitude de mesure de 0,6  $m^3/h$ .

**Composition** La composition du gaz est déterminée par un analyseur à infrarouges de type X-Stream (Emerson, États-Unis). L'analyseur est étalonné selon deux points de mesure (air à 0 % de dioxyde de carbone et méthane) et un mélange étalon à 50 % de chacun des gaz. Un réducteur de pression permet d'abaisser la pression selon les points de piquage pour protéger l'analyseur. Une pompe péristaltique permet ensuite de faire circuler le gaz dans l'analyseur. Un filtre 200  $\mu m$  est utilisé en amont afin de protéger

l'appareil des gouttelettes et particules éventuelles.

### III.3.2 Analyse de la phase liquide

#### III.3.2.1 Présentation de l'appareil

La phase liquide peut être caractérisée en utilisant l'appareil dénommé « Saturométrie », dont la conception a été réalisée par la société Epurtek (Benizri *et al.* (2017)). Initialement prévu pour déterminer des coefficients de partage pour différents composants dans des liquides complexes, son utilisation a été détournée pour permettre également d'analyser la composition d'une phase liquide et d'en déterminer les fractions molaires liquides des composés, en supposant connu le coefficient de partage. L'appareil est décrit schématiquement figure III.9. Il se présente sous la forme d'un ensemble en acier inoxydable avec une cellule gaz (E) d'un volume  $V_g$  de 0,202 L et une cellule liquide (G) d'un volume initial  $V_{liq}$  de 0,243 L avec une possibilité d'extension à 0,487 L, soit un volume total  $V_{tot}$  de 0,445 ou 0,689 L. Les cellules sont séparées par une vanne d'isolement (F). L'ensemble peut supporter des pressions de plus de 10 bars. La cellule gaz est équipée d'une vanne d'entrée/sortie (C) et de purge (A) ainsi que d'un capteur combiné de pression et de température (B). La cellule liquide est également équipée d'un jeu de vannes entrée/sortie (I) et d'un capteur combiné de pH et de température (H). L'ensemble est connecté à un boîtier (D) par un axe, permettant sa mise en rotation et son agitation ainsi que l'acquisition des données fournies par le capteur pression-température (B), par Bluetooth. Les données sont affichables en temps réel sur une interface par connexion wifi ou câble ethernet au boîtier. L'interface est affichée figure III.10. Elle permet d'enregistrer les paramètres initiaux et finaux correspondant à l'équilibre, ainsi que de suivre l'évolution de la pression et température du gaz au cours du temps et d'enclencher la rotation de l'appareil.

#### III.3.2.2 Protocoles expérimentaux

Trois protocoles expérimentaux sont utilisés selon l'objectif visé :

- détermination des fractions molaires liquides pour des liquides fortement chargés en gaz dissous (cas de l'analyse de l'eau en sortie de colonne d'absorption) ;
- détermination des fractions molaires liquides pour des liquides peu chargés en gaz dissous (cas de l'analyse de l'eau en sortie du stockage d'eau régénéré) ;

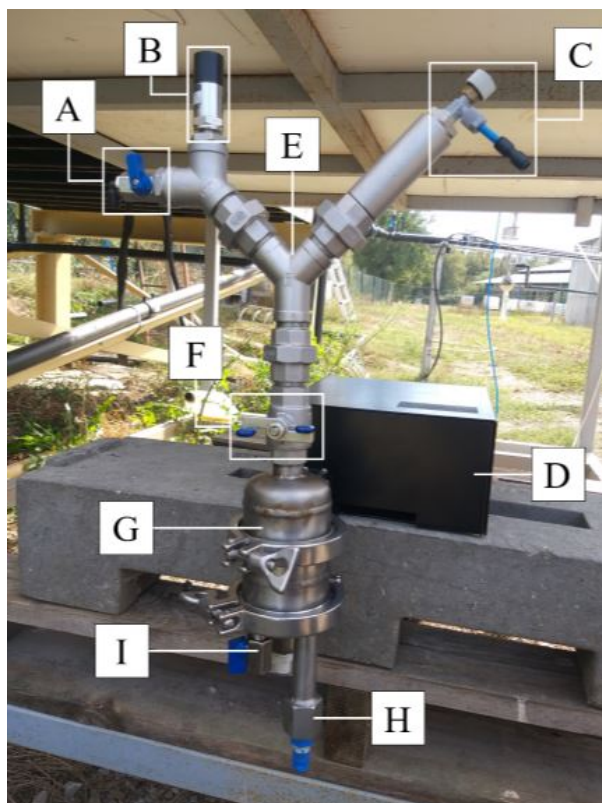


FIGURE III.9 – Photographie du dispositif Saturométrix sur site.

- détermination des coefficients de partage pour des liquides exempts de gaz dissous (cas de l'analyse d'un liquide quelconque ne contenant initialement pas les composés d'intérêt).

Dans le cadre de **l'analyse d'un liquide quelconque**, celui-ci est introduit dans la cellule liquide (G) par la vanne (F) jusqu'à débordement. L'excès est retiré, et la cellule gaz est connectée. La vanne (F) est alors placée en position fermée. Un gaz étalon, conditionné dans une bouteille sous pression, contenant les composés à analyser est alors injecté par la vanne (C). Une purge de 2 minutes est d'abord réalisée afin que la cellule (E) ne contienne que les gaz à analyser. La vanne (A) est alors fermée, puis l'ensemble est mis sous pression grâce à la source de gaz. Une pression d'environ 6 bars est requise afin d'obtenir un transfert significatif, selon les composés à analyser. Le gaz est alors prélevé pour analyse de la composition initiale ( $y_i(in)$ ) par la vanne de prélèvement (C) par une seringue (volume de 30 à 40 mL). Après le prélèvement, la pression et température initiale  $P_s(in)$  et  $T_s(in)$  sont enregistrées. Le pH initial peut également être enregistré. La vanne (F) est ensuite ouverte, puis le système d'agitation est mis en fonctionnement. Une diminution progressive de la pression en raison de l'absorption dans le liquide est



FIGURE III.10 – Interface du Saturométrie pendant une mesure de constante de Henry.

observée. L'agitation est stoppée lorsque la pression se stabilise, signifiant que l'équilibre est atteint. La stabilisation est généralement obtenue après 15 minutes de mise en contact. Le liquide est séparé par gravité, puis la vanne de séparation (F) est fermée. La pression et température finale du gaz ( $P_s(Eq)$  et  $T_s(Eq)$ ) sont enregistrées, ainsi que la température et pH finaux du liquide. Le gaz est ensuite prélevé pour analyse de la composition ( $y_i(Eq)$ ) par la vanne (C). L'ensemble est rincé à l'eau claire entre deux manipulations et séché à l'air.

Pour l'**analyse de l'eau en sortie du stockage d'eau régénéré**, le liquide est introduit par la vanne (I) avec la vanne (F) préalablement fermée. Le prélèvement s'effectue après la pompe hydraulique 1. Le protocole suit ensuite les mêmes étapes que précédemment. Le liquide est pesé après la manipulation car le volume de prélèvement peut varier. Le gaz étalon introduit est le biogaz brut.

Enfin, pour l'**analyse de l'eau en sortie de colonne**, le liquide est introduit comme précédemment depuis un point de prélèvement situé en point bas de la colonne. Les paramètres initiaux sont enregistrés, puis la vanne (F) est ouverte. Une montée en pression associée au dégazage du liquide se produit. Après stabilisation, les paramètres finaux sont enregistrés, puis la vanne (F) est fermée avant d'analyser la composition du gaz final. Selon la quantité de gaz présente initialement dans le liquide et la pression initiale, la valeur de pression d'équilibre est d'environ 3 bars.

### III.3.2.3 Méthodes de calcul

Les méthodes de calcul visent donc à déterminer soit les coefficients de partage soit les fractions molaires initiales du liquide, à partir d'un bilan matière entre l'état initial

et l'état final d'équilibre. Dans le cas de la mesure des coefficients de partage, le liquide est supposé ne contenir aucune trace des composés cibles. Ainsi, la quantité de matière qui a été transférée au liquide  $n_{i,trans}$  correspond à la différence de quantité de matière contenue dans le gaz à l'état initial et celle à l'état final, tel que décrit équation III.2.

$$n_{i,trans} = \frac{y_i(in)P_s(in)V_g}{RT_g(in)} - \frac{y_i(Eq)P_s(Eq)V_g}{RT_g(Eq)} \quad (III.2)$$

La fraction molaire dans le liquide se calcule donc selon le rapport de cette quantité transférée sur la quantité de matière de liquide ( $n_{liq}$ ), supposée égale à celle de l'eau. L'apport de gaz dissous est ainsi négligé face au nombre de moles d'eau. Cette hypothèse reste valide tant que la quantité de matière transférée n'est pas trop importante devant celle du liquide. Par application de la loi de Henry, le coefficient de partage se calcule donc selon l'équation III.3.

$$H_i = \frac{y_i(Eq)P_s(Eq)n_{i,trans}}{n_{liq}} = \frac{y_i(Eq)P_s(Eq)M_{liq}n_{i,trans}}{\rho_{liq}V_{liq}} \quad (III.3)$$

Dans le cas de l'analyse de la composition d'un liquide peu chargé en gaz dissous, le raisonnement est similaire à la différence près que le coefficient de partage est connu et la composition initiale va être déduite du bilan matière. Ainsi, la quantité de matière initiale du composé  $i$  dans le liquide est donnée par l'équation III.4.

$$n_{i,liq}(in) = n_{i,liq}(Eq) + n_{i,g}(Eq) - n_{i,g}(in) \quad (III.4)$$

En appliquant la loi de Henry, et en considérant que le volume de gaz final est le volume total du Saturométrie moins le volume de liquide réellement prélevé, la quantité de matière dans le liquide à l'état initial se calcule selon l'équation III.5.

$$n_{i,liq}(in) = \frac{y_i(Eq)P_s(Eq)m_{liq}}{H_i M_{liq}} + \frac{y_i(Eq)P_s(Eq)(V_{tot} - V_{liq})}{RT_g(Eq)} - \frac{y_i(in)P_s(in)V_g}{RT_g(in)} \quad (III.5)$$

La fraction molaire liquide initiale est ensuite obtenue en divisant cette valeur par le nombre de moles de liquide. Enfin, pour l'analyse de la composition d'un liquide chargé en gaz dissous, il est supposé que initialement, la cellule gaz ne contient initialement pas

les composés cibles. L'équation III.4 permet ainsi d'obtenir l'équation III.6

$$n_{i,liq}(in) = \frac{y_i(Eq)P_s(Eq)M_{liq}}{H_i m_{liq}} + \frac{y_i(Eq)P_s(Eq)(V_{tot} - V_{liq})}{RT_g(Eq)} \quad (III.6)$$

La constante de Henry est prise à la température du liquide, calculée par exemple à partir des équations de Holder *et al.* (1980) pour l'eau ou déterminée expérimentalement par mesure avec le Saturométrie.

### III.3.2.4 Incertitudes de mesure

Le calcul des coefficients de partage et des fractions molaires nécessite la mesure de plusieurs paramètres pouvant entraîner des incertitudes plus ou moins grandes, notamment au regard des quantités de matière transférées. Ces incertitudes ont été quantifiées à partir des incertitudes des appareils de mesure et sont présentées pour chaque cas à travers un exemple.

**Exemple pour la mesure de  $H_i$**  La propagation d'incertitude sur le résultat final est évaluée pour une expérience de mesure de coefficient de partage utilisant la grande cellule liquide du Saturométrie. Les formules utilisées sont présentées en annexe C. L'analyse de gaz est réalisée par chromatographie phase gaz. Les résultats sont présentés tableau III.4.

	$CO_2$		$CH_4$	
Paramètre	Mesure	Incertitude (Relative)	Mesure	Incertitude (Relative)
$P_s(in)$ (Pa)	565900	± 2000 (0,35 %)	565900	± 2000 (0,35 %)
$P_s(Eq)$ (Pa)	353600	± 2000 (0,57 %)	353600	± 2000 (0,57 %)
$T_g(in)$ (K)	290,8	± 0,2 (0,07 %)	290,8	± 0,2 (0,07 %)
$T_g(Eq)$ (K)	290,3	± 0,2 (0,07 %)	290,3	± 0,2 (0,07 %)
$y_i(in)$ (-)	0,498	± 0,0025 (0,5 %)	0,502	± 0,0025 (0,5 %)
$y_i(Eq)$ (-)	0,260	± 0,0024 (0,9 %)	0,740	± 0,0013 (0,18 %)
$V_{liq}$ (L)	0,482	± 0,00004 (0,008 %)	0,482	± 0,00004 (0,008 %)
$V_g$ (L)	0,2016	± 0,00004 (0,02 %)	0,2016	± 0,00004 (0,02 %)
$n_{i,trans}$ (mol)	0,01582	± 0,00016 (1 %)	0,001845	± 0,00022 (12 %)
$H_i$ (MPa)	155,9	± 2 (1 %)	3790	± 450 (12 %)

TABLEAU III.4 – Propagation des incertitudes sur la détermination du coefficient de partage à partir des mesures du Saturométrie (grande cellule liquide) et analyse chromatographique.

Une incertitude de 1 % est obtenue pour la mesure de  $H_{CO_2}$  et 12 % pour celle de

$H_{CH_4}$ . Dans le cas de l'utilisation de la petite cellule liquide, une incertitude d'environ 20 % est obtenue pour le méthane et 2 % pour le dioxyde de carbone. L'incertitude sur la détermination du coefficient de partage du dioxyde de carbone est très satisfaisante. Pour le méthane, l'incertitude obtenue est plus élevée. Pour comprendre d'où proviennent les principales sources d'erreurs, les contributions de chaque paramètre sur le calcul des coefficients de partage ont été calculées. Les résultats sont normalisés par rapport à l'incertitude totale obtenue sur le coefficient de partage et sont présentés figure III.11. Le graphique illustre que plus de 90 % de l'incertitude pour le méthane est due à l'estimation de la quantité de matière transférée. Pour le dioxyde de carbone, l'incertitude est plus équitablement répartie entre la quantité transférée, la mesure de la pression d'équilibre, et la mesure de la composition gazeuse. Compte tenu du matériel utilisé, l'amélioration de la mesure pour le méthane est délicate. Une solution qui permettrait d'améliorer l'incertitude serait d'augmenter la quantité de matière transférée, soit en augmentant le volume de la cellule liquide soit en augmentant la pression initiale.

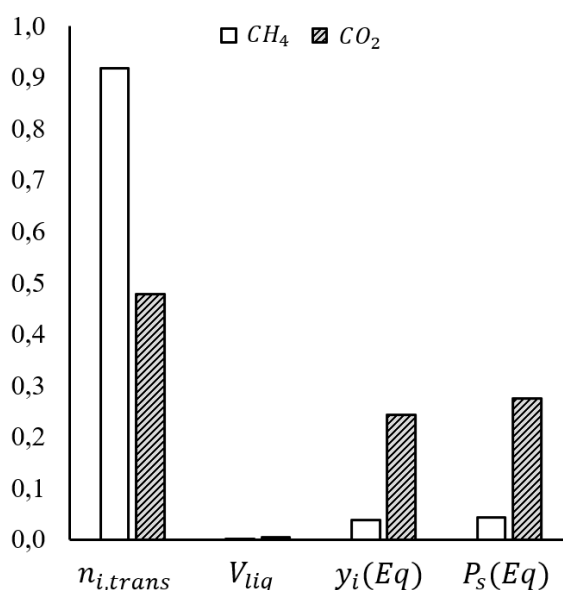


FIGURE III.11 – Contributions normalisées des incertitudes initiales à l'incertitude du calcul des coefficients de partage.

**Exemple pour la mesure des fractions molaires liquides  $x_i$**  La propagation d'incertitude est évaluée sur le résultat final pour la mesure des fractions molaires en phase liquide en sortie de colonne d'absorption  $x_{1,i}$ . Pour cette mesure, la grande cellule liquide est utilisée pour améliorer la précision des résultats. Le prélèvement s'effectuant sur site, l'analyse de gaz est réalisée par infra-rouges. Les résultats sont présentés tableau III.5.



Paramètre	$CO_2$		$CH_4$	
	Mesure	Incertitude (Relative)	Mesure	Incertitude (Relative)
$P_s(Eq)$ (Pa)	351000	$\pm 2000$ (0,57 %)	351000	$\pm 2000$ (0,57 %)
$T_g(Eq)$ (K)	298,3	$\pm 0,2$ (0,07 %)	298,3	$\pm 0,2$ (0,07 %)
$y_i(Eq)$ (-)	0,258	$\pm 0,005$ (1,9 %)	0,089	$\pm 0,005$ (5,6 %)
$V_g$ (L)	0,308	$\pm 0,005$ (1,6 %)	0,308	$\pm 0,005$ (1,6 %)
$H_i$ (MPa)	152	$\pm 3$ (2,0 %)	3760	$\pm 60$ (1,6 %)
$m_{liq}$ (kg)	0,376	$\pm 0,005$ (1,3 %)	0,376	$\pm 0,005$ (1,3 %)
$x_{i,liq}(Eq)$ ( $10^{-4}$ )	5,38	$\pm 0,16$ (3,0 %)	1,86	$\pm 0,1$ (5,4 %)
$\frac{n_{i,gaz}(Eq)}{n_{liq}}$ ( $10^{-4}$ )	5,97	$\pm 0,17$ (2,8 %)	0,083	$\pm 0,005$ (6,0 %)
$x_{i,liq}^{in}$ ( $10^{-4}$ )	11,3	$\pm 0,3$ (3 %)	1,94	$\pm 0,1$ (6 %)

TABLEAU III.5 – Propagation des incertitudes sur la détermination des fractions molaires en sortie de colonne  $x_{1,i}$  à partir des mesures du Saturométrie (grande cellule liquide) et analyse infra-rouges (X-Stream).

Les résultats montrent que l'incertitude est équitablement répartie entre la mesure de  $x_{i,liq}(Eq)$  et le rapport  $\frac{n_{i,gaz}(Eq)}{n_{liq}}$ , pour le dioxyde de carbone et pour le méthane. Des incertitudes respectives de 3 et 6 % sont obtenues. Comme précédemment, pour comprendre l'origine de ces incertitudes, les contributions de chaque paramètre sont évaluées. Les résultats sont présentés figure III.12.

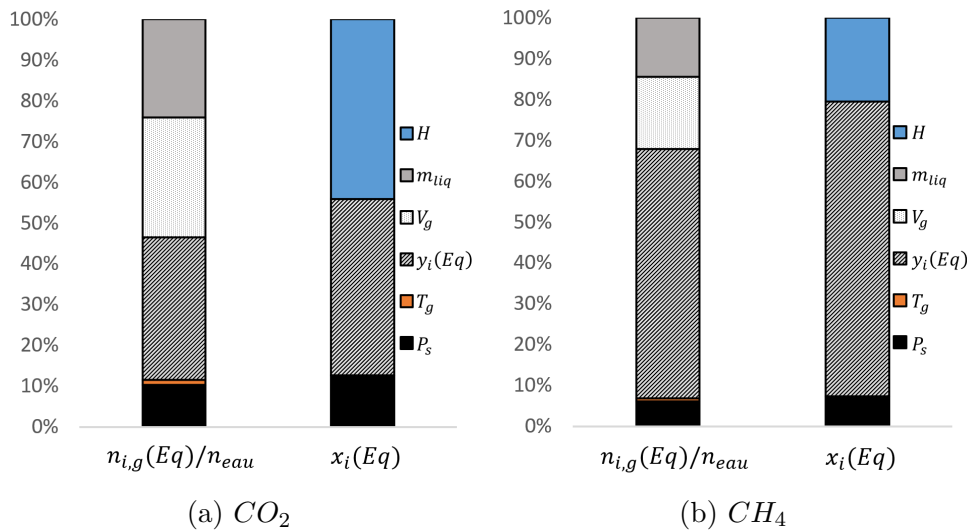


FIGURE III.12 – Contributions normalisées des incertitudes initiales à l'incertitude du calcul des fractions molaires en sortie de colonne  $x_{1,i}$ .

Les résultats indiquent que l'incertitude de mesure est principalement due à l'analyse du gaz, notamment pour le méthane, suivie de la masse de liquide et du volume de gaz. Une

incertitude plus faible pourrait donc être obtenue par l'utilisation d'un matériel d'analyse plus performant telle qu'une chromatographie phase gaz ou des volumes plus importants. L'incertitude reste toutefois satisfaisante et permet d'obtenir des résultats intéressants quant à la qualité de l'absorption réalisée dans la colonne.

## III.4 Conduite d'une expérience

Les expériences sont réalisées selon une procédure bien définie suivie d'une analyse rigoureuse des résultats expérimentaux obtenus. En particulier, les utilisateurs se reportent au « Document de suivi d'expérience », document édité au cours de la procédure de maîtrise des risques. En amont de l'arrivée sur site, les utilisateurs doivent s'équiper des détecteurs portatifs de gaz, prévenir le responsable du site afin de mettre en arrêt le cogénérateur, et réaliser une analyse du gaz à distance grâce à un analyseur en ligne présent sur site. Le document liste ensuite toutes les étapes à effectuer pour mettre en route le procédé dans des conditions optimales de sécurité. Une fois le procédé en production et stabilisé, les utilisateurs peuvent procéder à certaines analyses, et noter les remarques sur le déroulement de l'expérience, tout en assurant un contrôle attentif du procédé. Lorsque les utilisateurs décident de l'arrêt de l'expérience, ils peuvent enclencher la procédure d'arrêt. L'enregistrement des données peut alors être récupéré pour pouvoir en extraire les informations. Les utilisateurs suivent ensuite la procédure de départ avant de quitter le site. Une telle expérience dure généralement une demi-journée afin de s'assurer de l'obtention d'un régime permanent et de réaliser les analyses souhaitées.

L'expérience, datée et numérotée peut ensuite être analysée. Les données brutes sont traitées en utilisant un code développé en langage Python, permettant d'afficher les courbes d'évolution des paramètres au cours du temps. Les données brutes enregistrées utiles à l'analyse du procédé sont notamment :

- les consignes SA0, SA1, SA2 transmises respectivement à la pompe 1, les électrovannes EVP1 et EVP2;
- les hauteurs d'eau  $H_{col}$  et  $H_{glcc}$  de la colonne et du GLCC;
- le débit liquide  $Q_0$  ainsi que les quatre débits de gaz de  $Q_1$  à  $Q_4$ ;
- les pressions  $P_1$ ,  $P_3$  et  $P_5$ ;
- les températures  $T_1$  et  $T_2$ .

Le code permet ensuite de calculer les valeurs des paramètres en régime permanent, en réalisant une moyenne des valeurs sur une durée d'environ 30 minutes. En plus du fonctionnement temporel de l'appareil, ces paramètres en régime permanent permettent ensuite de calculer l'efficacité d'absorption du dioxyde de carbone  $E_{CO_2}$  et le rendement de récupération de méthane  $R_{CH_4}$ . Ces valeurs, en complément de la pureté en méthane de la sortie biométhane, permettent de comparer les expériences entre elles. Pour ces deux paramètres, deux définitions peuvent être données selon les informations recherchées, à savoir la caractérisation de la colonne seule ou bien du procédé dans sa globalité. Pour l'efficacité  $E_{CO_2}$ , le choix a été fait de caractériser la colonne uniquement en considérant le débit de gaz entrant réellement dans celle-ci, qui dépend donc de la configuration du GLCC, tel que défini par l'équation III.7. En effet, une caractérisation globale est redondante avec la donnée de  $y_{1,CH_4}$  et  $R_{CH_4}$  puisque la pureté du biogaz d'entrée varie peu.

$$\begin{aligned} \text{Si GLCC connecté directement } E_{CO_2} &= \frac{y_{4,CO_2}Q_4 + y_{2,CO_2}Q_2 - y_{1,CO_2}Q_1}{y_{4,CO_2}Q_4 + y_{2,CO_2}Q_2} \\ \text{Si GLCC non connecté directement } E_{CO_2} &= \frac{y_{4,CO_2}Q_4 - y_{1,CO_2}Q_1}{y_{4,CO_2}Q_4} \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

Pour  $R_{CH_4}$ , les deux informations ont été conservées pour obtenir les taux de récupération de la colonne  $R_{CH_4}^{col}$  et global  $R_{CH_4}^{glob}$ , définis respectivement par les équations III.8 et III.9 selon la configuration du GLCC.

$$\begin{aligned} \text{Si GLCC connecté directement } R_{CH_4}^{col} &= \frac{y_{1,CH_4}Q_1}{y_{4,CH_4}Q_4 + y_{2,CH_4}Q_2} \\ \text{Si GLCC non connecté directement } R_{CH_4}^{col} &= \frac{y_{1,CH_4}Q_1}{y_{4,CH_4}Q_4} \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

$$\begin{aligned} \text{Si GLCC connecté directement } R_{CH_4}^{glob} &= \frac{y_{1,CH_4}Q_1}{y_{4,CH_4}Q_4} \\ \text{Si GLCC non connecté directement } R_{CH_4}^{glob} &= \frac{y_{1,CH_4}Q_1 + y_{2,CH_4}Q_2}{y_{4,CH_4}Q_4} \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

Un exemple type de cette procédure d'analyse de données sera présenté au chapitre IV.

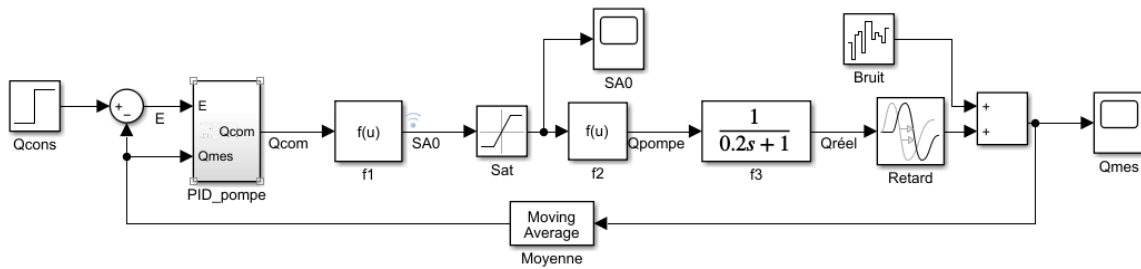
## III.5 Description des modèles de régulation

La fiabilité du fonctionnement du prototype développé est étroitement liée à la qualité de la régulation mise en oeuvre. Les procédures de détermination empirique des paramètres des PID, telles que celles de Ziegler-Nichols, sont difficilement applicables en première intention sur ce système, en raison des risques associés à la mise en instabilité du système. Par exemple, des niveaux d'eau trop haut ou trop bas peuvent induire des détériorations sur les appareils. Pour cette raison, une approche de modélisation prospective a été entreprise afin d'évaluer l'ordre de grandeur des paramètres des PID. La démarche de modélisation est réalisée pour chacune des régulations et se base sur une représentation dynamique des processus physiques mis en jeu. Le correcteur PID utilisé traduit le fonctionnement du module de régulation utilisé dans le programme de commande. Il s'agit donc d'un contrôleur digital dont les paramètres dépendent notamment des fréquences d'acquisition des valeurs mesurées et des fréquences de transmission des commandes. Les modèles sont développés sur le logiciel Simulink, qui permet notamment d'obtenir la variation des paramètres de sortie à partir des variations des paramètres d'entrée.

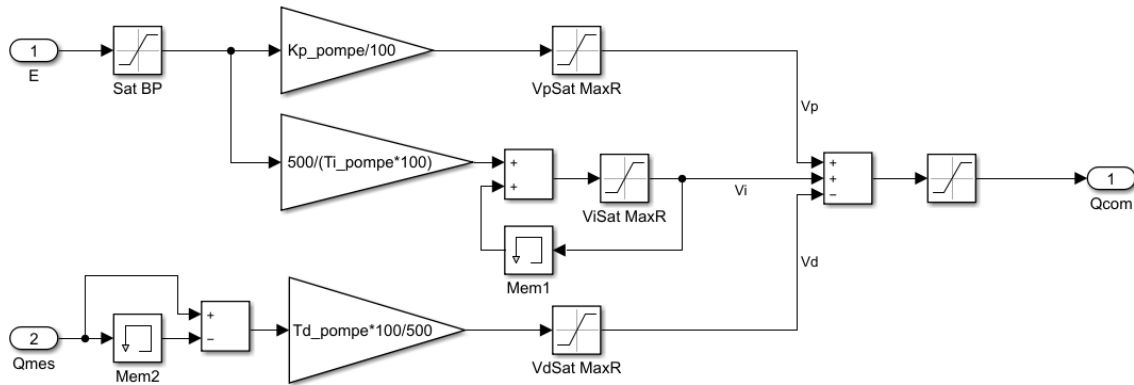
### III.5.1 Régulation du débit d'eau

Le schéma fonctionnel de la pompe est présenté figure III.13 (a) avec le détail du PID figure III.13 (b). La régulation est réalisée en utilisant un correcteur PID discrétisé avec un gain variable permettant d'appréhender la non-linéarité sur une plage de pression et de débit relativement large. Ainsi, le débit mesuré «  $Q_{mes}$  » est soustrait au débit de consigne «  $Q_{cons}$  » (en  $L/h$ ) pour obtenir l'erreur  $E$ . La commande  $SA0$ , comprise entre 0 et 100, est ensuite envoyée au variateur de fréquence où elle sera ensuite convertie en Hertz entre 0 et 50. À partir d'un point de référence obtenu sur la courbe caractéristique de la pompe (10 000  $L/h$ , HMT à 70,53 m, fréquence de 44 Hz), la fonction de transfert  $f1$  est donnée équation III.10, comme présenté équation I.60. 5 m de HMT sont ajoutés pour prendre en compte la hauteur de colonne, et les pertes de charges sont négligées, avec  $P_1$  en bar.

$$f1 = \frac{2 \cdot 44}{10\,000} \sqrt{\frac{5 + 10P_1}{70,53}} \quad (\text{III.10})$$



(a)



(b)

FIGURE III.13 – Schéma fonctionnel (a) global de la régulation du débit d'eau modélisée sur Simulink et (b) du module PID détaillé.

Un saturateur est ensuite utilisé pour maintenir la commande entre 0 et 100. La commande SA0 est ensuite convertie en « Qpompe » par f2 selon le modèle inverse de la fonction f1, qui est ensuite converti en « Qréel » par f3. f3 permet de rendre compte de la manière dont la pompe atteint la consigne qui lui est transmise, notamment le retard dû à la ligne de commande. Le débit « Qréel » obtenu est ensuite lu sur le débitmètre pour obtenir « Qmes ». Un retard moyen de 0,5 s est ajouté pour sa lecture.

### III.5.2 Régulation du niveau d'eau de la colonne

Le schéma fonctionnel de la régulation du niveau d'eau dans la colonne est présenté figure III.14 (a). La régulation est réalisée en utilisant un correcteur PID présenté figure III.14 (b). La différence entre la hauteur de consigne « Hcons\_col1 » et la hauteur mesurée « Hmes » permet d'obtenir l'erreur E. Le code du module est retranscrit sur Simulink comme illustré figure III.14 (b) et permet d'obtenir la consigne SA1 transmise à la vanne EVP1. Le bloc f1 illustré figure III.14 (c) permet ensuite de calculer l'ouverture réelle de la vanne obtenue à partir des caractéristiques de la vanne et notamment de son temps

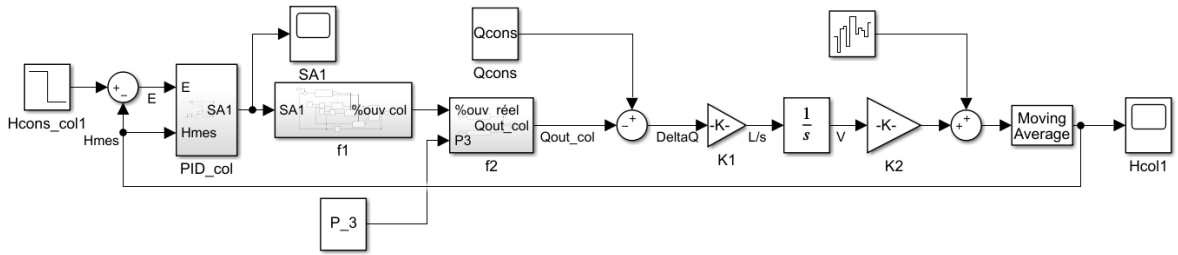
d'ouverture, donné tableau III.3. Le bloc f2 illustré figure III.14 (d) est ensuite utilisé pour calculer le débit de sortie de la colonne « Qout\_col » à partir des caractéristiques du Kv de la vanne en utilisant un modèle exponentiel. Ce débit de sortie est soustrait au débit entrant dans la colonne qui est considéré comme étant le débit de consigne « Qcons » pour obtenir « DeltaQ ». Cette variation de débit est multipliée par K1 pour convertir la valeur en  $L/h$  en  $L/s$ . Une intégration est appliquée à partir du volume initial pour obtenir le volume V, qui permet de calculer la hauteur à partir de la surface du pied de colonne. Un signal de bruit est ajouté afin de retranscrire la variabilité des mesures due aux incertitudes des capteurs de pression. Une moyenne mobile est donc appliquée sur 10 points pour obtenir « Hmes » qui est la valeur mesurée soustraite à la consigne.

### III.5.3 Régulation du niveau d'eau du GLCC

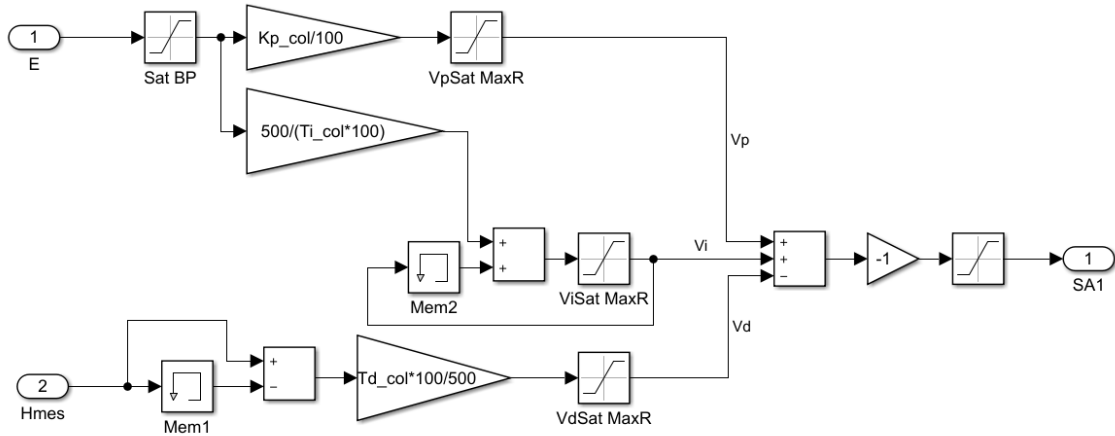
Le schéma fonctionnel de la régulation du niveau d'eau dans le GLCC est présenté figure III.14 (a). Il suit la même logique que pour la régulation du niveau d'eau de la colonne. Cependant, là où les variations de niveaux étaient supposées ne pas affecter la pression, il est ici supposé que les variations de niveau contrôlent la pression par action de compression - décompression. La variation de P3 est donc réalisée telle que décrite figure III.15 (d) à partir des variations de « Hmes ».

### III.5.4 Couplage entre les régulations

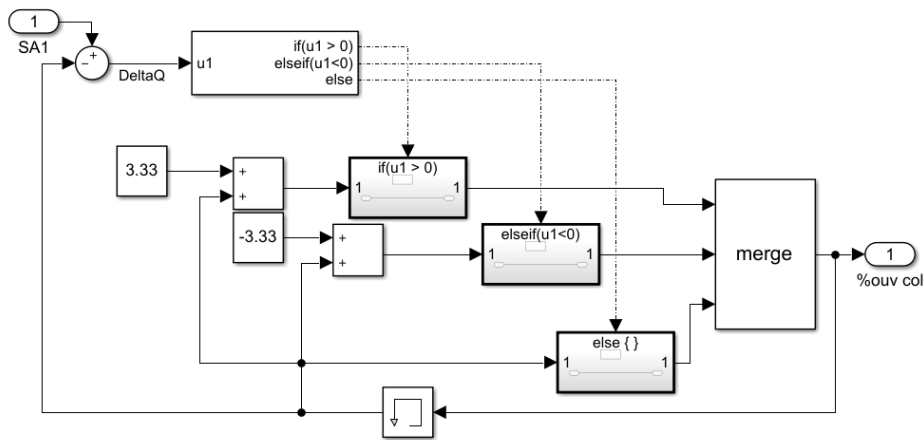
Chaque régulation peut être étudiée indépendamment en considérant que les entrées sont fixes, mais l'imbrication des différentes chaînes de régulation peut aussi être évaluée. Les régulations sont combinées, comme présenté figure III.16. Ainsi, le débit fourni par la pompe vient remplacer « Qcons » dans la régulation du niveau de la colonne. Le débit de sortie de colonne vient quant à lui remplacer « Qcons » dans le GLCC, et les variations de P3 (induites par les variations de niveaux du GLCC), qui modifient le débit effectif de sortie de la colonne pour une ouverture de vanne donnée, sont également prises en compte.



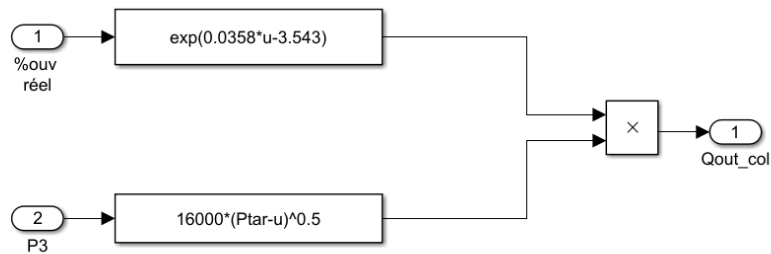
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURE III.14 – Schéma fonctionnel (a) global de la régulation du niveau d'eau de la colonne modélisée sur Simulink, (b) du module PID détaillé, (c) du module f1 détaillé et (d) du module f2 détaillé.

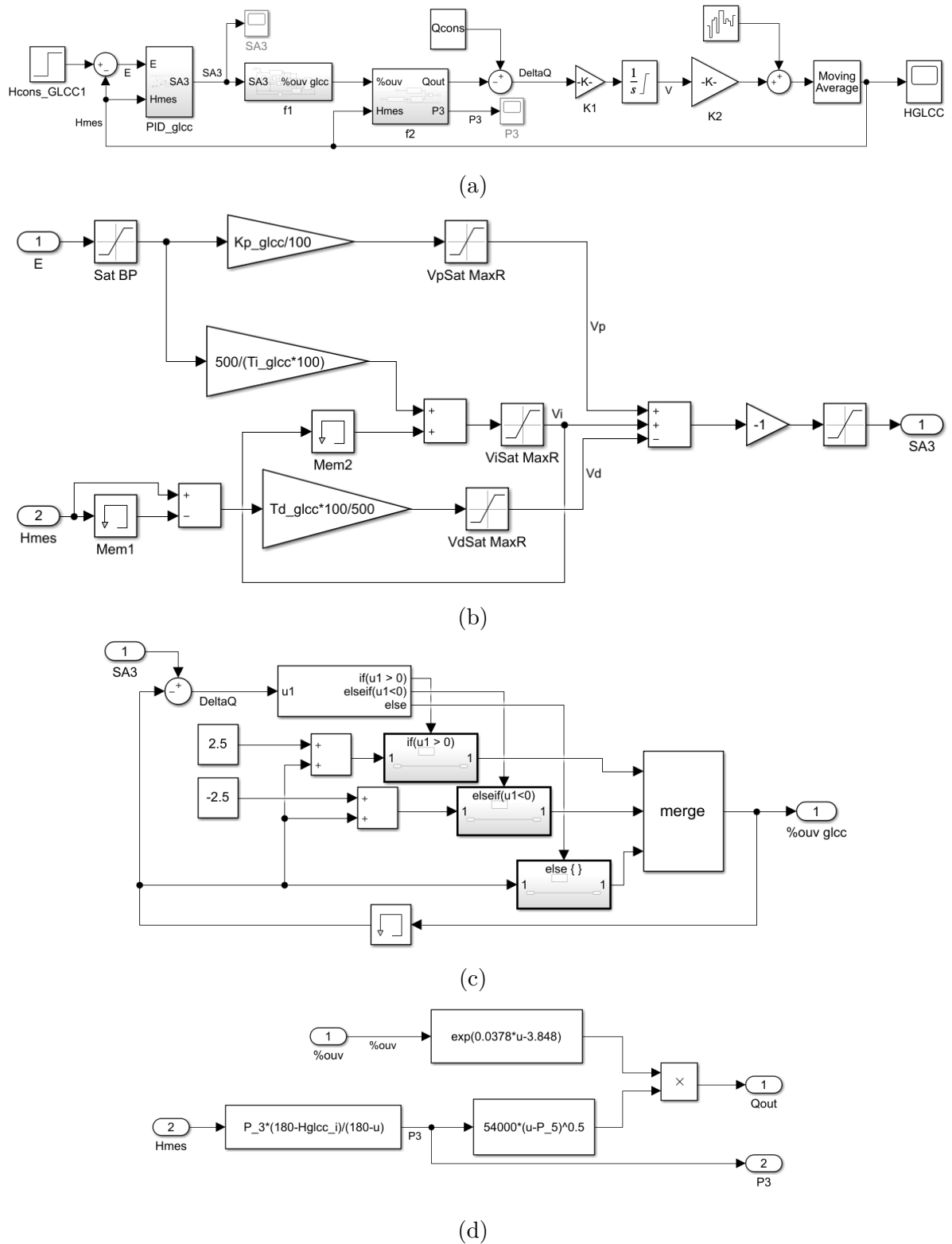


FIGURE III.15 – Schéma fonctionnel (a) global de la régulation du niveau d’eau du GLCC modélisée sur Simulink, (b) du module PID détaillé, (c) du module f1 détaillé et (d) du module f2 détaillé.



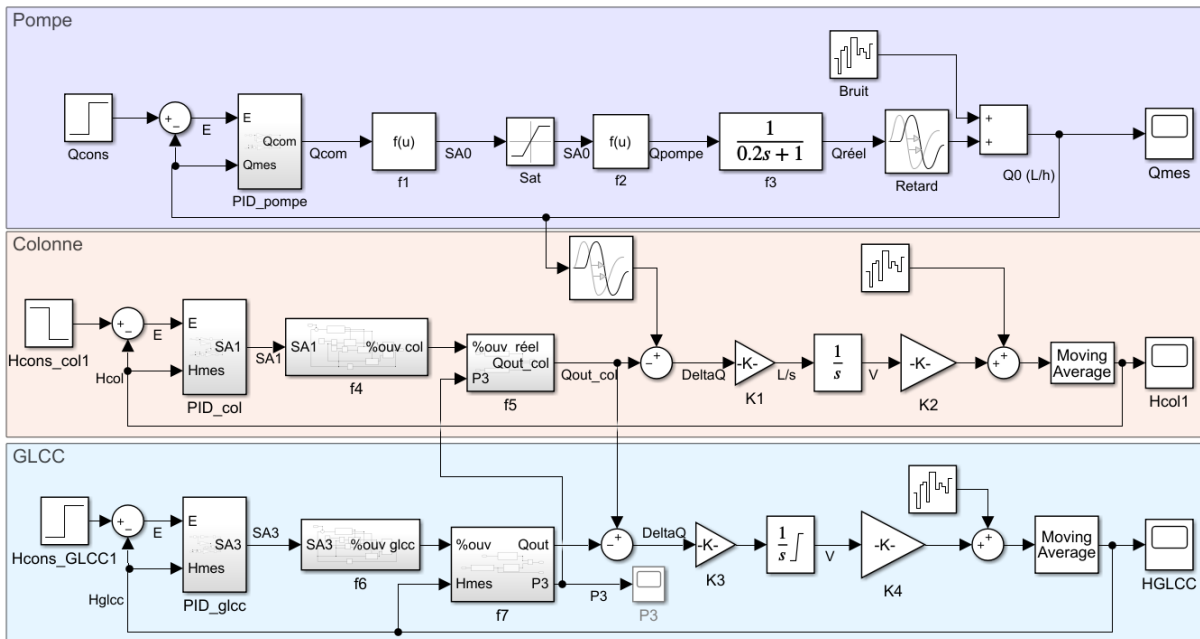


FIGURE III.16 – Schéma fonctionnel de l'ensemble de la régulation du procédé modélisé sur Simulink.

À partir de ces modèles, les réponses obtenues pour des échelons de consigne imposés, en utilisant un jeu de valeurs de  $K_p$ ,  $T_i$  et  $T_d$  pour chaque régulation PID (colonne, GLCC et pompe), permettent d'étudier le fonctionnement pour chaque sous-système et pour l'ensemble de la régulation, et de définir un jeu de valeurs optimales. Les résultats seront présentés au chapitre IV.

### III.6 Absorption du méthane par molécules biosourcées

Ce travail de synthèse et de formulation a été réalisé par Romain VALENTIN, Chargé de Recherche INRAE au Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA) de l'INP de Toulouse. L'objectif est la réalisation de deux voies de formulation des phytostérols en solution aqueuse, par fonctionnalisation des phytostérols et formation d'émulsions ou par formation de particules de « pickering ».

Pour les synthèses suivantes, les réactifs utilisés sont des phytostérols GENEROL 98 RF BASF et du carbonate de glycérol (Hunstman). Pour les synthèses mettant en jeu le carbonate de glycérol, les phytostérols et le carbonate de glycérol sont introduits dans un

réacteur de type Batch de 1 L muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'un indicateur de température. Le réacteur est chauffé par plaques chauffantes à infrarouge et une fois la fusion complète des phytostérols ainsi que la température désirée atteinte, un catalyseur est ajouté ( $ZnSO_4$  ou acide paratoluènesulfonique). L'agitation est maintenue pendant toute la durée de la réaction à 500 tr/min. Une fois la réaction terminée le mélange réactionnel est traité par extraction liquide-liquide. Le solvant organique utilisé est un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle avec des proportions variables selon les réactions. En effet, les phytostérols sont des composés hydrophobes. Ils seront ainsi solubles dans le solvant organique alors que le carbonate de glycérol, ses oligomères ainsi que le catalyseur seront solubles dans l'eau. Les phytostérols amphiphiles sont récupérés de la phase organique après évaporation du solvant sous pression réduite à l'évaporateur rotatif. Les formulations de solutions micellaires et de suspensions Pickering ont été réalisées avec des phytostérols BASF et certains produits issus des réactions décrites précédemment. Pour les solutions micellaires, les phytostérols amphiphiles sont dispersés dans de l'eau distillée, à la concentration désirée, à l'aide d'un broyeur disperseur Silverson L4RT (7 500 rpm, 1 L) pendant 3 min. Ce sont des solutions constituées de micelles et de suspensions de phytostérols. Pour les solutions de « pickering », les phytostérols sont dissous dans de l'éthanol, puis le mélange est ajouté à un volume d'eau en agitation à l'ultra-turax à la concentration désirée. Des informations plus détaillées sur ces étapes de synthèses sont données dans Fernandez (2021). Des photographies des produits obtenus sont présentées figure III.17. Ils ont été testés dans ce travail pour la captation des traces de méthane présentes dans la sortie bio- $CO_2$  par mesures des constantes de Henry grâce au Saturométrie. Les résultats seront présentés au chapitre IV.

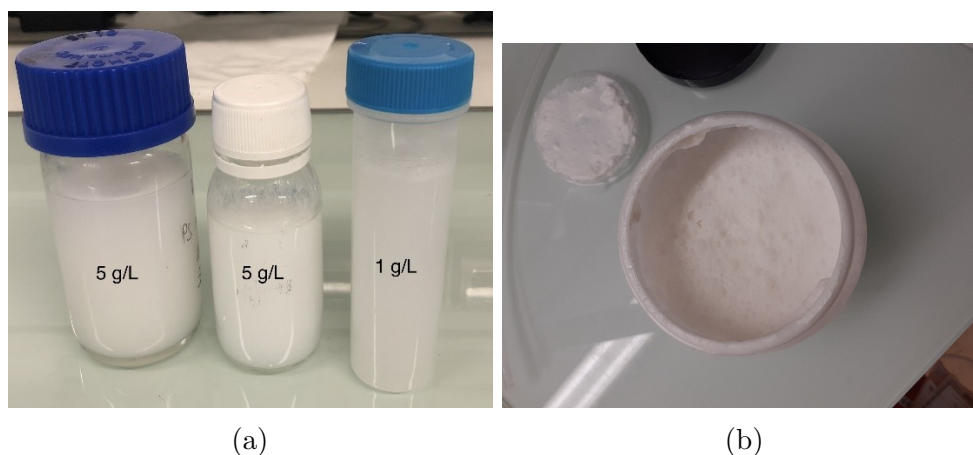


FIGURE III.17 – Photographies des solutions de particules de « pickering » (a) et des solutions micellaires (b) de phytostérols.

### III.7 Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, les étapes du développement du prototype d'épuration ont été présentées. La synergie des différentes entités impliquées dans cette démarche a permis d'élaborer un prototype à échelle réelle et de le mettre en oeuvre dans un environnement industriel existant.

Dans l'objectif d'ouvrir la voie à l'industrialisation du prototype, plusieurs axes de travail ont été approfondis. En particulier, au regard des risques associés au fonctionnement de l'appareil et pour satisfaire à la réglementation applicable à la commercialisation d'un tel appareil, des démarches de sécurité poussées ont été entreprises, notamment concernant le respect des directives liées aux atmosphères explosives et aux équipements sous pression. Un Document Relatif à la Protection contre les Explosions (DRPE) a entre autres été édité. Ce travail doit permettre, en particulier, de garantir à l'utilisateur et à l'environnement à proximité la maîtrise du risque inhérent à l'utilisation du prototype. De plus, un travail d'automatisation et de régulation permettant le fonctionnement en autonomie de l'épurateur a été entrepris.

Afin de valider la pertinence des innovations apportées, le prototype a été installé sur une unité de méthanisation à la ferme. Le dispositif est équipé d'un ensemble d'instruments de mesure et de régulation devant permettre d'en évaluer les capacités épuratoires en conditions réelles de fonctionnement.

Les innovations apportées, dont le dimensionnement a pu être conduit grâce au travail de simulation développé au chapitre II, doivent permettre d'améliorer les performances

de l'épuration par lavage à l'eau sous pression. Ces innovations, qui concerne notamment la régénération de l'eau sous vide ainsi que la désorption intermédiaire assurée par un GLCC, n'ont encore jamais été proposées dans la littérature et sont protégées par le dépôt de brevet n°EP21306606 intitulé « **Dispositif et procédé pour la séparation de deux constituants gazeux tels que du méthane et du dioxyde de carbone contenus dans un biogaz** ». Les résultats obtenus par la mise en oeuvre du prototype Epurogaz sur site et leurs analyses font l'objet du prochain chapitre.



# Chapitre IV

## Résultats expérimentaux

Les dispositifs expérimentaux développés et présentés dans le chapitre précédent ont pu être éprouvés en conditions réelles de fonctionnement sur un site de méthanisation à la ferme. Le présent chapitre a pour objectif de présenter les principaux résultats obtenus suite aux campagnes d'essais.

En premier lieu, des précisions supplémentaires sont apportées sur la mise en service du prototype et sur sa conduite en conditions réelles de fonctionnement. L'accent est mis ensuite sur les principaux mécanismes gouvernant l'épuration du biogaz pour ce procédé d'épuration. En particulier, l'influence des innovations telles que la désorption sous vide et l'influence du GLCC, est évaluée. Les performances de désorption et de séparation du GLCC sont d'abord évaluées qualitativement. L'influence des paramètres opératoires (pressions d'absorption, de désorption intermédiaire et de régénération, débit d'eau, hauteur de colonne, température et débit de biogaz) sur les performances de l'épuration est ensuite quantifiée. Les résultats obtenus dans ce chapitre constituent en partie un article scientifique proposé pour publication dans la revue *Applied Energy*.

Les résultats obtenus permettent alors de dresser un retour d'expérience sur le fonctionnement de l'installation et d'en proposer une version optimisée pour son industrialisation. Un point optimum de fonctionnement est enfin recherché pour permettre de minimiser les coûts énergétiques et économiques.

Les constantes de partage du dioxyde de carbone et du méthane dans différentes matrices liquides, mesurées par l'utilisation du Saturométrie, sont données et les perspectives d'utilisation pour l'absorption du méthane évaluées.

## IV.1 Mise en service du prototype Epurogaz

### IV.1.1 Régulation du procédé

Dans l'objectif de permettre un fonctionnement optimal et autonome du procédé, trois paramètres sont régulés : le débit de liquide  $Q_0$  (mesuré par le débitmètre liquide), le niveau d'eau dans la colonne (mesuré par deux capteurs de pression  $P_1$  et  $P_2$ ), et le niveau d'eau dans le GLCC (mesuré par  $P_3$  et  $P_4$ ). Les consignes permettant de contrôler ces paramètres sont la fréquence de fonctionnement de la pompe principale, l'ouverture de la vanne EVP1 et l'ouverture de la vanne EVP2, tel qu'indiqué dans le chapitre III. La détermination des paramètres des régulations PID est présentée dans cette partie, par une approche de modélisation décrite au chapitre III et la validation des paramètres sur le prototype expérimental.

#### IV.1.1.1 Temps d'appel et contrôle des incertitudes des outils de régulation

Les temps d'appels et d'actions dépendent du type de paramètre régulé et des temps caractéristiques. Généralement, des temps de l'ordre de la seconde sont utilisés pour le contrôle du débit et de 5 s pour les niveaux et pressions. Pour le débit, une action chaque seconde a donc été mise en place. Pour la colonne, le temps de passage du liquide reste relativement faible, et donc il est nécessaire d'avoir une action plutôt fréquente de la vanne EVP1. Une action par seconde a donc été choisie, et pour le GLCC dont les temps sont encore plus faibles, un temps d'action toutes les 0,5 secondes a été retenu.

Pour les appareils de mesure qui contrôlent les paramètres régulés, l'incertitude engendre un bruit plus ou moins important selon l'amplitude du signal de mesure. Afin de limiter ce bruit, qui perturbe les systèmes de régulation, des filtres digitaux ont été mis en place. Ainsi, par exemple, les capteurs de pression présentent une incertitude de 2000 Pa. Cette incertitude se traduit sur la mesure de niveau par une incertitude de 15 cm, ce qui complique fortement le contrôle de ce paramètre hauteur d'eau. Le temps d'appel minimal pour les capteurs de pression est de 10 ms, cette valeur d'échantillonnage permet de travailler à la réduction de l'incertitude à partir du recueil d'un certain nombre de mesures. Ainsi pour la colonne, les pressions sont enregistrées toutes les 10 ms. Une moyenne arithmétique est appliquée sur 20 mesures, permettant d'obtenir une pression moyenne

toutes les 200 ms. Cette pression moyenne permet de calculer une première valeur de  $H_{col}$ . Une moyenne arithmétique est alors réalisée sur le calcul de  $H_{col}$  sur 5 points, permettant alors d'obtenir une valeur moyenne de niveau toutes les secondes. Cette valeur moyenne est alors utilisée lors du calcul de la commande par le PID. De plus, dans le module PID, une moyenne arithmétique glissante de 10 points est ajoutée. Cette série de traitement permet d'obtenir en statique une incertitude d'environ 1 cm sur la hauteur de la colonne. Pour le GLCC, l'action de contrôle est deux fois plus fréquente. Afin de ne pas avoir un retard trop important entre le niveau réel mesuré et la hauteur calculée qui est utilisée dans le PID, la même série de traitement que pour la colonne est appliquée mais seules 10 mesures de pression sont réalisées. Une incertitude de 2 cm est alors obtenue en statique sur la mesure du niveau d'eau dans le GLCC. Finalement pour la mesure du débit, l'incertitude de  $0,6 \text{ m}^3/h$  reste relativement bonne. Seule une moyenne mobile de 10 mesures est réalisée.

#### IV.1.1.2 Résultats de la simulation sur Simulink

**Régulation du débit** Une réponse lente est souhaitée pour la régulation du débit de manière à ce que l'ensemble du procédé puisse se mettre en route sans actions trop brusques, qui pourraient entraîner des ouvertures rapides des vannes et des niveaux d'eau difficilement contrôlables et donc des mises en sécurité précoces. Un correcteur PI est préféré à un PID en raison du bruit présent sur la mesure du débit, celui-ci pouvant entraîner des instabilités plus fortes avec un correcteur PID (Rohani & Chhabra (2017)). Des essais ont permis d'obtenir un jeu de valeur de  $K_p$  et  $T_i$  de 8 et 200. Les résultats de la simulation sont présentés figure IV.1.

L'échelon appliqué de « Qcons » est réalisé à 10 s, de 0 à 5 000  $L/h$ , avec une pression initiale de 3,5 bars. Les résultats de la simulation indiquent que les paramètres du régulateur permettent d'obtenir une réponse lente (temps de réponse à 95 % d'environ 25 s) sans dépassement de la consigne. Par ailleurs, le signal de commande SA0 transmis au variateur de la pompe, présenté figure IV.1, demeure stable dans le temps, ce qui permet de limiter les actions de la pompe, et se stabilise autour des 30 %. Cette régulation semble satisfaisante et pourra donc être mise en pratique sur le procédé.



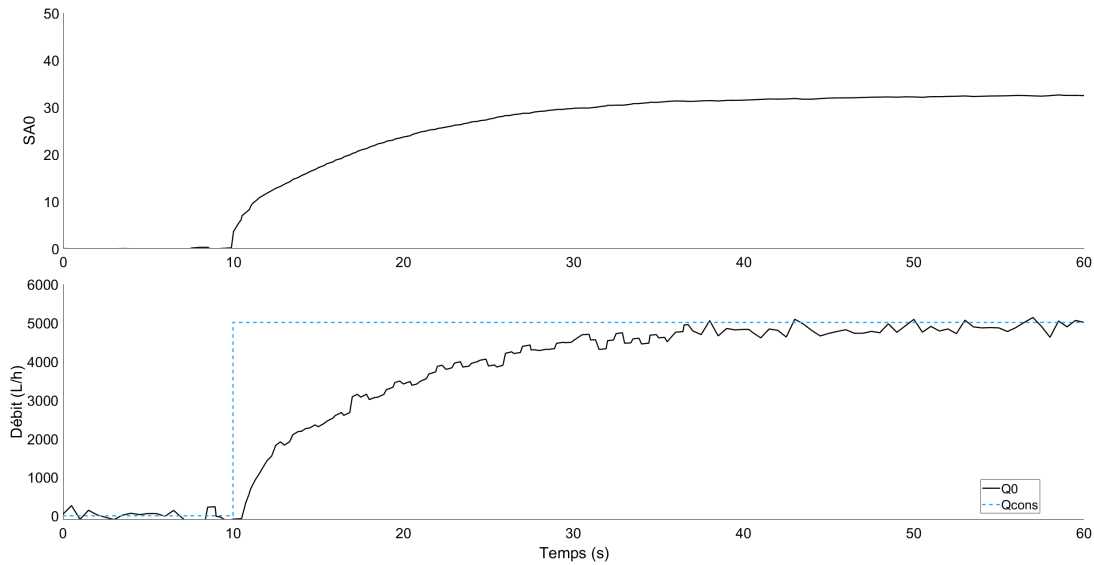


FIGURE IV.1 – Résultat de la simulation de la régulation PI du débit d'eau sur Simulink ( $K_p = 8$ ,  $T_i = 200$ , Consigne de débit de 5 000 L/h).

**Régulation du niveau de la colonne** Pour la régulation du niveau d'eau de la colonne, une réponse plutôt lente est également souhaitée afin de ne pas mettre en difficulté la régulation du GLCC. Par ailleurs, des variations brusques de niveau peuvent induire des variations de pression qui vont alors perturber la régulation du débit d'eau et mettre en difficulté l'évacuation du gaz par le déverseur. Compte tenu des lissages de l'incertitude réalisés par l'utilisation des filtres digitaux, un correcteur PID a été mis en place plutôt qu'un correcteur PI. Des essais ont permis d'obtenir un jeu de valeur de  $K_p$ ,  $T_i$  et  $T_d$  pour le PID de 200, 400 et 4. Les résultats de la simulation sont présentés figure IV.2.

La simulation est conduite avec un niveau initial à 63 cm et une consigne à 60 cm. Les pressions  $P_1$  et  $P_3$  sont de 3,5 et 1 bar, et le débit d'eau « Qcons » de 5000 L/h. Malgré le signal bruité, le régulateur PID permet de stabiliser le niveau de la colonne à 60 cm. Le temps de réponse est long (environ 300 s) et un dépassement de 20 cm se produit. Néanmoins, le dépassement n'entraîne pas d'arrêt du procédé et permet d'obtenir une ouverture progressive de la vanne et donc une montée en débit progressive dans le GLCC, tout un assurant *in fine* une régulation sans erreur statique du niveau d'eau. La commande SA1 commandant l'ouverture de EVP1 se stabilise finalement autour de 55 %.

**Régulation du niveau du GLCC** Une réponse assez rapide est ici souhaitée dans le GLCC compte tenu des temps de passage des fluides faibles, dus au volume réduit du GLCC. Les résultats de la simulation proposée sont présentés figure IV.3. La simulation

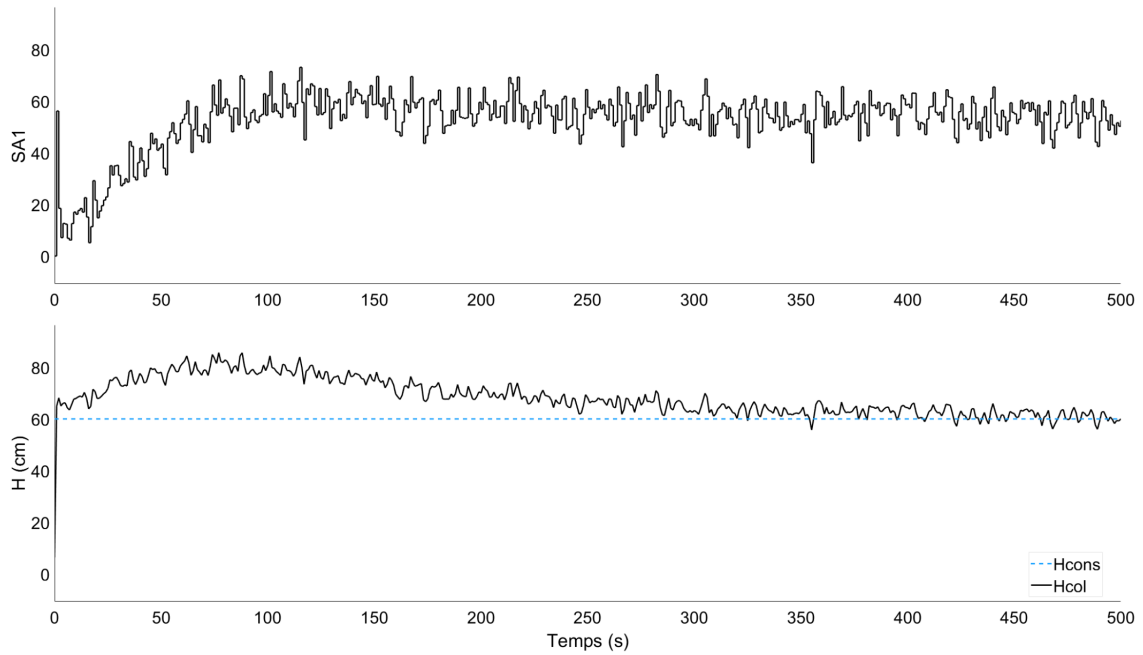


FIGURE IV.2 – Résultat de la simulation de la régulation PID du niveau d’eau dans la colonne sur Simulink ( $K_p = 4$ ,  $T_i = 400$ ,  $T_d = 4$ ,  $Q_{cons} = 5\,000\text{ L/h}$ ,  $H_{cons} = 60\text{ cm}$ ).

est conduite avec une pression initiale  $P_3$  de 3 bars et  $P_5$  à 1 bar. Le débit «  $Q_{cons}$  » est à  $5000\text{ L/h}$ , et le niveau initial à 50 cm. La consigne appliquée est de 70 cm. À nouveau, malgré le signal fortement bruité, le régulateur PID permet d’atteindre la consigne sans erreur statique. Un dépassement se produit, jusqu’à 100 cm, et engendre une surpression à 5,5 bars, mais sans induire d’arrêt de sécurité du procédé qui se déclenche si la hauteur atteint 120 cm. La commande de la vanne SA3, légèrement plus fluctuante que celle de la colonne (SA1) en raison du volume plus faible du GLCC, se maintient toutefois autour des 30 %.

**Régulation couplée** Les résultats des régulations couplées sont présentés figure IV.4. La pression  $P_1$  a été augmentée à 5 bars,  $P_3$  à 2 bars, et  $P_5$  à 0,5 bar. Les résultats indiquent que les perturbations dues aux relations entre les régulations ont finalement peu d’impact sur les performances des régulations. Des résultats similaires aux régulations isolées sont obtenus.

#### IV.1.1.3 Résultats expérimentaux de la régulation

Les paramètres obtenus lors des simulations ont été testés sur le prototype expérimental afin d’en valider la robustesse. Les résultats d’une expérience type sont présentés

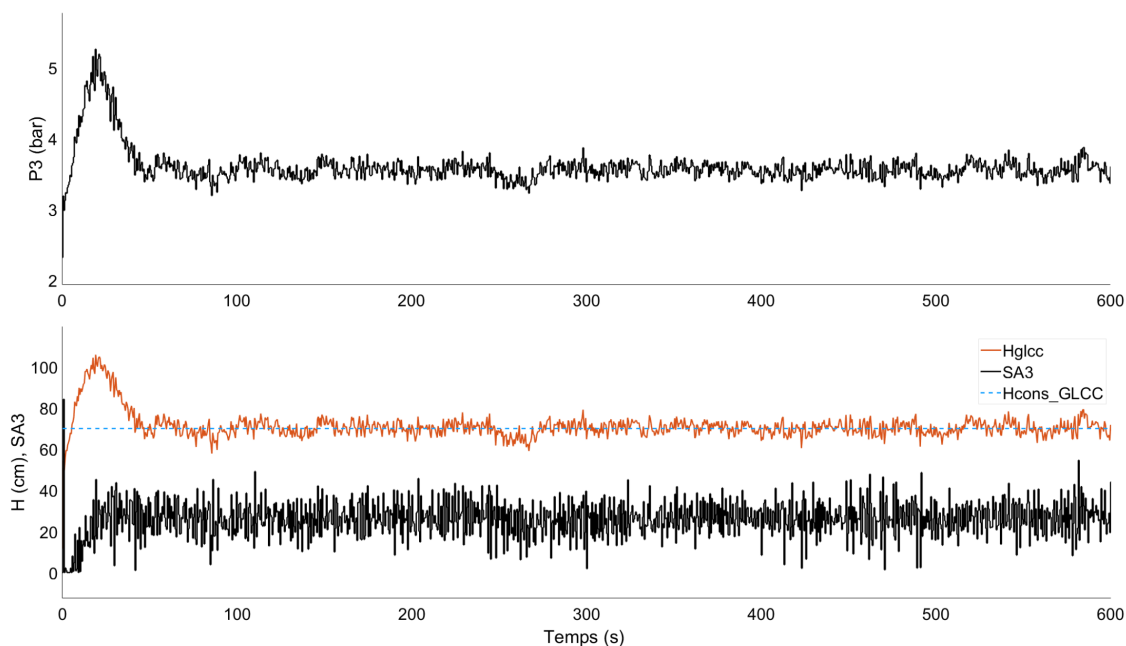


FIGURE IV.3 – Résultat de la simulation de la régulation PID du niveau d'eau dans le GLCC sur Simulink ( $K_p = 50$ ,  $T_i = 250$ ,  $T_d = 10$ ).

figure IV.5 (a) - (d).

D'un point de vue général, les résultats indiquent une bonne stabilité de la régulation : l'expérience a duré plus de deux heures sans que des déviations n'aient été constatées par rapport aux consignes données. Comme prévu par la simulation, des dépassements se produisent au démarrage de l'installation, sans conséquences puisqu'ils n'atteignent pas les valeurs limites de mise en sécurité. Une possibilité pour éviter ces dépassements serait d'effectuer un démarrage avec une consigne sous forme de rampe. Cette solution n'a pas été mise en place puisque la régulation reste fonctionnelle.

Pour analyser plus précisément le comportement du procédé sur des temps caractéristiques correspondant aux régulations, l'acquisition de 0,2 à 0,4 h est représentée figure IV.5 (e) et (f). Malgré la forte incertitude de mesure sur les capteurs initiaux, les filtres appliqués pour les mesures de niveau permettent d'obtenir des mesures stables. La régulation appliquée permet ensuite de maintenir le procédé dans un état de fonctionnement viable. Pour le GLCC comme pour la colonne, il est intéressant de constater que les variations de niveaux sont corrélées aux variations de pression. L'influence semble toutefois plus importante pour le GLCC, en raison de son volume plus faible. Ces variations sont vraisemblablement dues aux effets de compression et décompression tels que mis en place dans le modèle de simulation de la régulation au chapitre III. Il y a donc une nécessité de

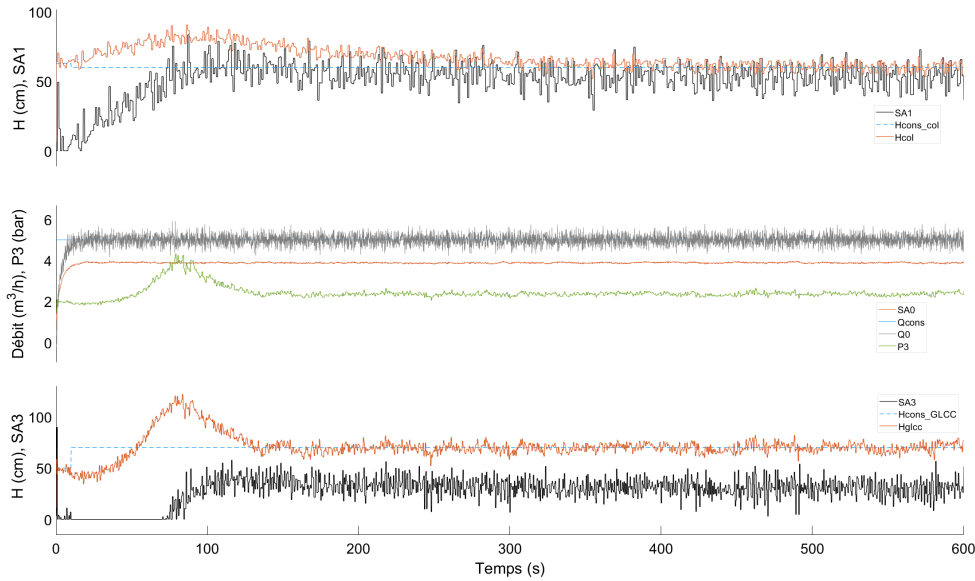


FIGURE IV.4 – Résultat de la simulation de l’ensemble de la régulation PID du procédé sur Simulink ( $P_1 = 5$  bars,  $P_3 = 2$  bars,  $P_5 = 0,5$  bar) avec un jeu de valeurs de  $K_p$ ,  $T_i$  et  $T_d$  de 8, 200, et 0 pour la pompe, 4, 400, et 4 pour le niveau d’eau de la colonne, et 50, 250 et 10 pour le niveau d’eau du GLCC.

maintenir un niveau stable avec un minimum de fluctuations pour garantir une désorption à pression stable. Pour cela, dans l’objectif d’améliorer la robustesse de la régulation, des capteurs de niveau plus précis permettraient d’obtenir des niveaux plus lisses et donc une pression plus stable (et également d’allonger les temps d’actions des vannes afin d’augmenter leur durée de vie). Par ailleurs, l’utilisation de vannes proportionnelles sur la sortie gaz pourrait permettre également d’améliorer la régulation de la pression dans le GLCC. Enfin, les pressions de la colonne ainsi que de la cuve de désorption sous vide présentent peu de fluctuations, de l’ordre de 0,15 et 0,04 bar. Les variations de niveau dans ces deux cuves ont donc peu d’incidence sur le fonctionnement des organes de régulation que sont le déverseur de colonne et le régulateur de vide.

#### IV.1.1.4 Calcul des paramètres en régime permanent

L’acquisition des mesures présentée figure IV.5 permet d’extraire les données caractéristiques des conditions expérimentales instaurées pour cette expérience. Le débit de biogaz est ici de  $20 \text{ Nm}^3/\text{h}$ . Une moyenne des mesures peut être réalisée entre 1,5 et 2 h, avant des augmentations du débit d’eau pour des essais en fin d’expérience. Ainsi, le débit d’eau  $Q_0$  est de  $6,0 \text{ m}^3/\text{h}$ , avec une variabilité de  $\pm 0,2 \text{ m}^3/\text{h}$ . La pression de la colonne  $P_1$  est de 9,0 bars avec une variabilité de  $\pm 0,15$  bar, la pression de désorption intermédiaire

du GLCC de 2,4 bars avec une variabilité de  $\pm 0,25$  bar, et celle de la désorption sous vide de 0,29 bar avec une variabilité de  $\pm 0,04$  bar. Le débit de production du biométhane  $Q_1$  est de  $10,9 \text{ Nm}^3/h$  et celui du GLCC  $Q_2$  de  $4,1 \text{ Nm}^3/h$ , avec des variabilités de  $1,5 \text{ Nm}^3/h$ .

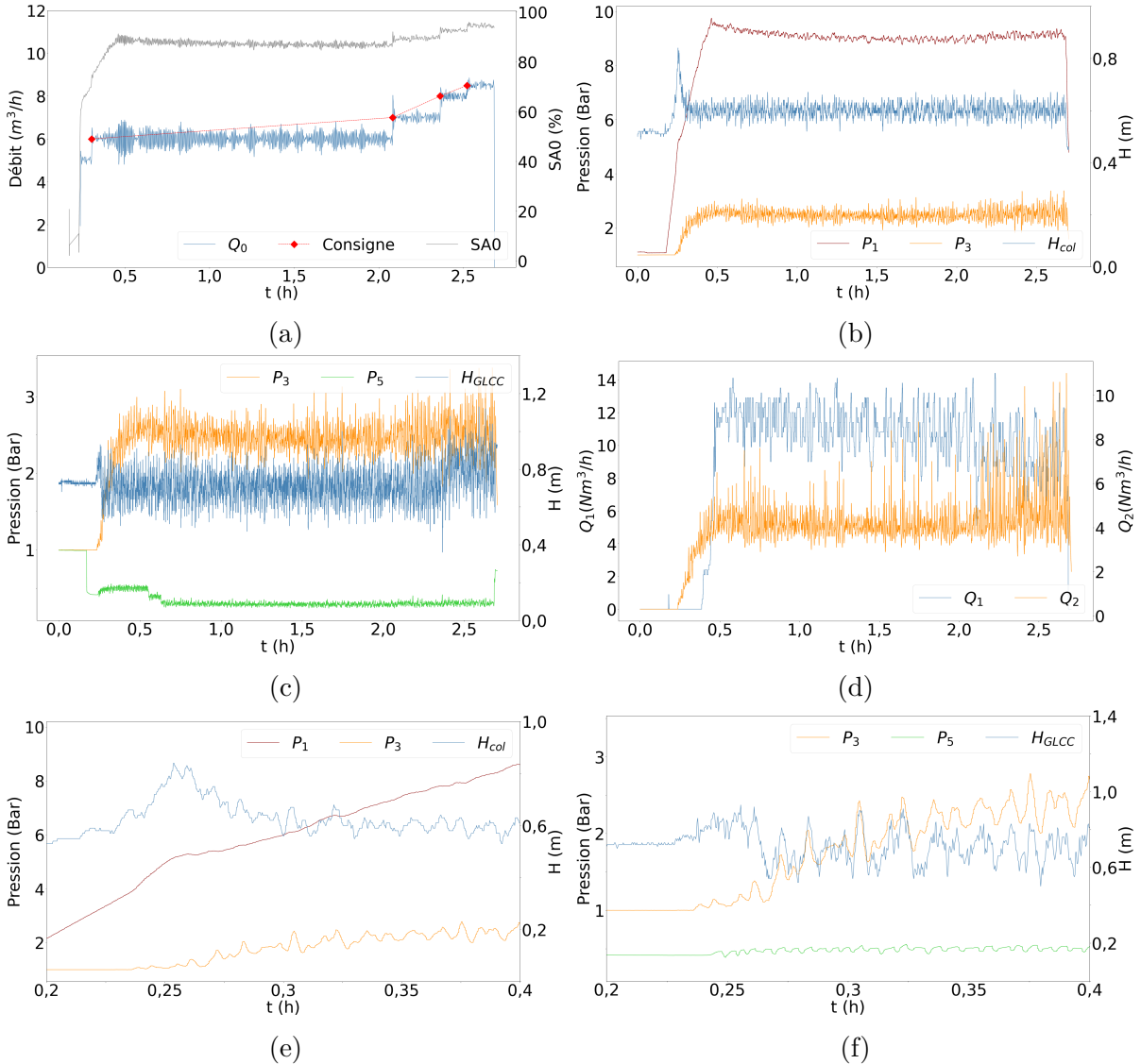


FIGURE IV.5 – Acquisition des paramètres opératoires au cours d'une expérience type.

## IV.1.2 Caractérisation qualitative de la désorption et de la séparation du GLCC

La présence des différentes fenêtres de visualisation en amont et en aval du GLCC ainsi que sur la partie liquide et gaz du GLCC a permis de caractériser qualitativement la désorption et la séparation obtenues par le GLCC. Des photographies ont ainsi été

réalisées pour différents débits de liquide et avec différents niveaux d'eau dans le GLCC, compris entre 70 cm et 100 cm. En raison des conditions de travail difficiles, notamment de la faible luminosité dans le container (en particulier dans le GLCC), des fortes vibrations, des risques liés aux zones ATEX et l'exiguïté, les photographies obtenues sont d'une qualité limitée. Elles permettent néanmoins de dresser des comparaisons qualitatives pertinentes.

**Entrée du GLCC** Pour l'entrée du GLCC (quelques cm en amont), les photographies sont présentées figure IV.6. Dans les expériences réalisées, principalement deux régimes d'écoulement ont été identifiés : un avec la présence d'un taux de bulles important vraisemblablement en régime à bulles dispersées (b) et (c) et un régime transitoire annulaire (a). Ce dernier régime a été observé pour des pressions dans le GLCC plutôt basses. Il semble donc que dans certaines conditions, lorsque le taux de gaz est suffisamment important (donc à des pressions du GLCC plutôt basses) un régime annulaire se met en place. Ce type de régime n'a cependant pas été le plus fréquent. Dans les deux cas, la présence d'un taux de gaz important confirme la forte désorption due au changement de pression qui se réalise entre la sortie de la colonne d'absorption et le GLCC.

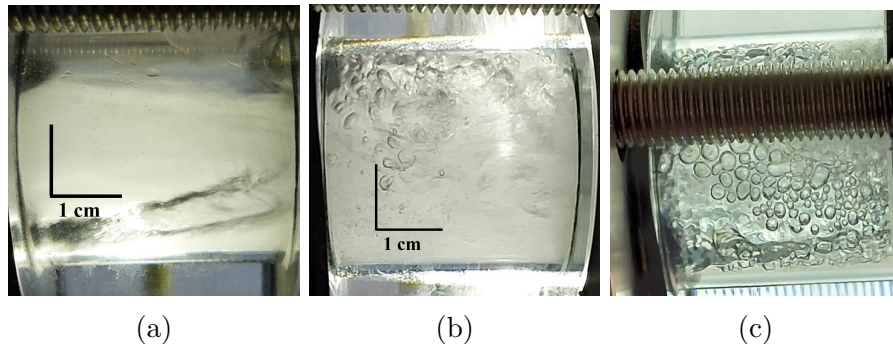


FIGURE IV.6 – Photographies de l'entrée du GLCC avec (a) un écoulement annulaire et (b) et (c) un écoulement à bulles dispersées.

**Le vortex liquide** Des photographies du hublot en partie liquide ont été réalisées dans différentes conditions : à faible débit de liquide ( $5 \text{ m}^3/h$ ) pour deux hauteurs différentes (70 et 100 cm) et à haut débit de liquide ( $8 \text{ m}^3/h$ ) pour deux hauteurs différentes (70 et 100 cm). Les photographies sont présentées figure IV.7. Dans tous les cas présentés, un filament de bulles stabilisé permet d'identifier le coeur gazeux du vortex qui s'est bien établi. Plus précisément, à  $5 \text{ m}^3/h$  et 70 cm de hauteur (b), un vortex de type creusé à fort, tel que défini au chapitre I, se forme avec la présence d'un taux de bulles assez faible

à la queue du vortex. Ces conditions sont généralement caractérisées par une efficacité de séparation moyenne. Lorsque l'on augmente la hauteur à 100 cm (a), le vortex s'affaiblit et devient moins marqué, et l'eau prend un aspect d'eau blanche. La queue du vortex bien définie est située bien plus haut, et un taux de bulles plus important est observé autour du vortex. Un vortex à bulles semble alors caractériser ces conditions, associées à des conditions de séparation plus faibles.

En augmentant le débit à  $8 \text{ m}^3/h$  et en maintenant la hauteur à 100 cm (c), un vortex très marqué est identifié, où très peu de bulles sont visibles à l'oeil nu, et caractérise ainsi un vortex fort. Cette condition permet d'obtenir de très bonnes performances de séparation. En redescendant l'interface à 70 cm (d), un taux de gaz plus important est à nouveau visualisé avec un vortex qui reste marqué. Un retour à un vortex creusé semble se produire, associé à de moins bonnes performances de séparation. Dans ce cas, il est possible que la hauteur ne soit pas suffisante pour que les bulles aient le temps de rejoindre le coeur gazeux. En partie supérieure du GLCC où le gaz est présent, les observations n'ont pas montré d'entraînement de liquide vers le haut. Ces conditions de fonctionnement ne semblent pas propices à l'entraînement de liquide.



(a)  $5 \text{ m}^3/h$ , 100 cm      (b)  $5 \text{ m}^3/h$ , 70 cm      (c)  $8 \text{ m}^3/h$ , 100 cm      (d)  $8 \text{ m}^3/h$ , 70 cm

FIGURE IV.7 – Photographies du vortex gazeux dans le GLCC pour deux conditions de débits liquides ( $5$  et  $8 \text{ m}^3/h$ ) et deux hauteurs différentes (70 et 100 cm).

**Sortie du GLCC** En sortie du GLCC (quelques cm en aval), des photographies ont été prises pour les conditions décrites précédemment. Ces photographies sont présentées figure IV.8. Dans tous les cas, le taux de bulles est visuellement beaucoup moins important

en comparaison à celui de l'entrée. Il y a donc un effet de séparation notable assuré par le GLCC. Plus précisément, dans les conditions de haut débit et niveau haut dans le GLCC, les photographies indiquent la présence de relativement peu de bulles, de dimensions proches du mm. Cette observation confirme la bonne performance de séparation du GLCC lorsque le vortex est fort. En revanche, il a été observé, par intermittence, l'entraînement d'un filet de gaz plus important. Deux explications peuvent expliquer ce phénomène : la rupture momentanée de la queue du vortex ou des variations de niveaux assez rapides entraînant une continuité entre le vortex gazeux et la vanne de sortie. Il n'a pas été possible d'identifier plus précisément la cause, mais une augmentation de la partie liquide pourrait permettre d'éviter ou limiter l'occurrence de ce phénomène, ainsi qu'une meilleure gestion du contrôle de niveau. À plus bas niveau d'eau, les photographies indiquent un taux de bulles plus important, et confirment donc la meilleure capacité de séparation à plus haut niveau d'interface dans le cas d'un débit élevé de liquide.

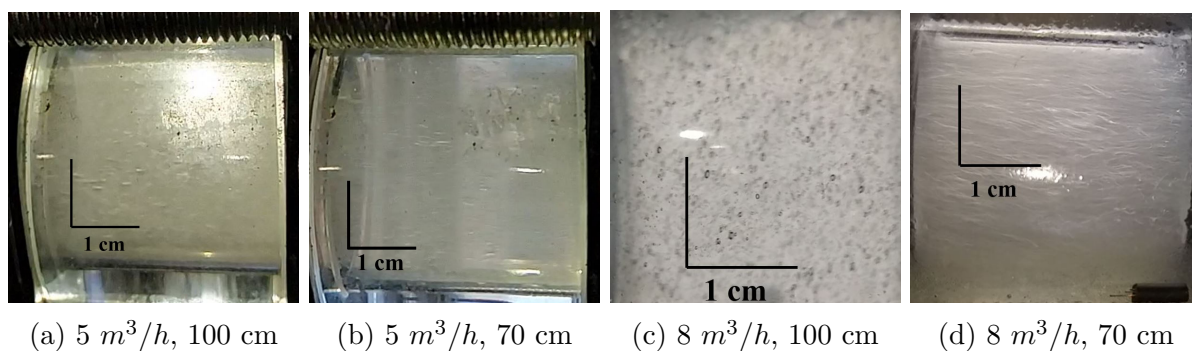


FIGURE IV.8 – Photographies de la sortie du GLCC pour deux conditions de débits liquides ( $5$  et  $8 \text{ m}^3/h$ ) et deux hauteurs différentes (70 et 100 cm).

En conclusion, la stabilité de l'édifice hydraulique construit à l'intérieur du GLCC est nécessaire pour réaliser une bonne séparation du gaz et du liquide. Cette stabilité semble obtenue pour des hauts débits et niveaux hauts dans le GLCC. Pour des débits plus faibles, un niveau plus bas semble préférable pour maintenir une bonne efficacité de séparation. Elle sera aussi renforcée si les variations de niveau sont faibles, donc pour une régulation optimale des électrovannes EVP1 et EVP2.



## IV.2 Résultats de la campagne de mesure à la ferme de Lamothe

### IV.2.1 Présentation de la base de données

La campagne de mesures qui s'est déroulée de fin juin à début novembre 2022 a permis de recueillir une base de données inédite de 36 points expérimentaux. La base de données est présentée figure IV.9. Par ailleurs, des mesures réalisées grâce au Saturometrix ont pu être conduites sur certaines expériences afin d'apprécier les effets d'absorption et de désorption sur l'eau et de comparer avec les bilans en phase gaz. Les résultats sont présentés tableau IV.1.

Dans la figure IV.9, les paramètres opératoires sont d'abord reportés : le débit d'eau  $Q_0$ , sa température  $T_2$ , la pression d'absorption  $P_1$ , la pression du GLCC  $P_3$ , et la pression de désorption sous vide  $P_5$ . Les caractéristiques de compositions et de débits des différents flux gazeux (biogaz, bio- $CH_4$ , gaz issu du GLCC et bio- $CO_2$ ) sont ensuite indiquées. Les résultats obtenus pour chaque expérience sont alors donnés et précisent l'efficacité d'absorption du dioxyde de carbone ( $E_{CO_2}$ ), et le taux de récupération global du méthane ( $R_{CH_4}^{glob}$ ) ou celui de la colonne ( $R_{CH_4}^{col}$ ), comme défini page 148. Enfin, la hauteur de garnissage mise en place est donnée ainsi que l'indication sur le mode de connexion du GLCC : « direct » avec renvoi du gaz du GLCC vers le compresseur ou « indirect » avec renvoi vers le méthaniseur.

Expérience	$P_3$ (bar)	$x_{1,CO_2}$ ( $10^{-4}$ )	$x_{1,CH_4}$ ( $10^{-4}$ )	$P_5$ (bar)	$x_{3,CO_2}$ ( $10^{-4}$ )	$x_{3,CH_4}$ ( $10^{-4}$ )
17	2,5	9,80	2,40	0,51	/	/
18	2,4	9,60	2,40	0,29	3,5	1,8
19	2,6	7,40	2,60	0,27	0,55	-5,1
20	2,9	10,6	5,50	0,60	3,6	0,2
22	4,9	12,0	2,70	0,49	/	/
26	3,1	11,3	1,90	0,52	1,9	-3,7
36	1,8	16,0	3,00	0,24	/	/
Incertitude		0,5	0,1		1	1

TABLEAU IV.1 – Mesure des fractions molaires liquide pour différentes expériences par le Saturometrix.

N	Paramètres					Biogaz			Bio-CH <sub>4</sub>			GLCC			Bio-CO <sub>2</sub>				Résultats			Configuration		
	Q <sub>0</sub> m <sup>3</sup> /h	T <sub>2</sub> K	P <sub>1</sub> bar	P <sub>3</sub> bar	P <sub>5</sub> bar	y <sub>4,CO<sub>2</sub></sub> (-)	y <sub>4,CH<sub>4</sub></sub> (-)	Q <sub>4</sub> Nm <sup>3</sup> /h	y <sub>1,CO<sub>2</sub></sub> (-)	y <sub>1,CH<sub>4</sub></sub> (-)	ȳ <sub>1,CH<sub>4</sub></sub> (-)	Q <sub>1</sub> Nm <sup>3</sup> /h	y <sub>2,CO<sub>2</sub></sub> (-)	y <sub>2,CH<sub>4</sub></sub> (-)	Q <sub>2</sub> Nm <sup>3</sup> /h	y <sub>3,CO<sub>2</sub></sub> (-)	y <sub>3,CH<sub>4</sub></sub> (-)	ȳ <sub>3,CH<sub>4</sub></sub> (-)	Q <sub>3</sub> Nm <sup>3</sup> /h	E <sub>CO<sub>2</sub></sub> (-)	R <sub>CH<sub>4</sub></sub> <sup>glob</sup> (-)	R <sub>CH<sub>4</sub></sub> <sup>col</sup> (-)	H <sub>col</sub> m	GLCC
1	5,0	303	6,8	0,0	0,79	0,38	0,60	18,9	0,20	0,74	0,79	11,5	0,00	0,00	0,0	0,79	0,13	0,14	7,4	0,66	0,80	0,80	2,65	Direct
2	5,0	301	7,1	0,0	0,50	0,37	0,58	19,7	0,13	0,82	0,86	12,1	0,00	0,00	0,0	0,81	0,12	0,13	7,6	0,77	0,92	0,92	2,65	Direct
3	5,0	299	7,0	0,0	0,32	0,37	0,60	18,5	0,10	0,84	0,89	12,4	0,00	0,00	0,0	0,77	0,16	0,17	6,1	0,80	0,99	0,99	2,65	Direct
4	5,0	301	7,1	3,2	0,81	0,37	0,60	19,2	0,19	0,75	0,80	13,8	0,48	0,51	3,3	0,79	0,14	0,15	5,4	0,68	0,96	0,84	2,65	Direct
5	5,0	299	6,9	2,2	0,82	0,36	0,56	19,1	0,24	0,75	0,76	13,6	0,68	0,31	11,2	0,86	0,06	0,06	5,5	0,77	0,97	0,73	2,65	Direct
6	5,0	299	7,1	5,5	0,82	0,35	0,59	20,5	0,19	0,79	0,80	13,7	0,32	0,68	1,0	0,78	0,15	0,16	6,8	0,64	0,91	0,86	2,65	Direct
7	7,0	299	8,7	4,2	0,42	0,37	0,61	19,3	0,11	0,86	0,89	12,0	0,33	0,68	11,9	0,77	0,16	0,17	7,3	0,88	0,91	0,54	2,65	Direct
8	5,0	300	7,0	5,1	0,81	0,37	0,60	19,8	0,22	0,76	0,78	13,0	0,38	0,63	1,3	0,84	0,14	0,14	6,8	0,63	0,85	0,80	2,65	Direct
9	6,0	307	8,8	0,0	0,34	0,37	0,58	19,6	0,06	0,85	0,94	11,3	0,00	0,00	0,0	0,78	0,18	0,18	8,3	0,90	0,93	0,93	2,65	Direct
10	5,0	309	8,9	5,5	0,28	0,36	0,61	19,4	0,06	0,87	0,94	12,0	0,36	0,61	1,2	0,82	0,11	0,12	7,4	0,90	0,95	0,89	2,65	Direct
11	5,0	306	9,1	4,5	0,82	0,37	0,61	17,9	0,14	0,82	0,86	11,7	0,48	0,54	6,7	0,81	0,10	0,11	6,2	0,83	0,92	0,69	2,65	Direct
12	9,0	307	9,0	4,8	0,82	0,39	0,61	18,3	0,14	0,85	0,86	10,6	0,33	0,70	3,5	0,71	0,19	0,21	7,7	0,82	0,82	0,67	2,65	Direct
13	6,0	302	9,0	0,0	0,35	0,39	0,59	21,1	0,12	0,86	0,87	12,3	0,00	0,00	0,0	0,74	0,18	0,20	8,8	0,81	0,87	0,87	2,65	Direct
14	2,9	303	8,9	0,0	0,33	0,39	0,59	21,0	0,15	0,82	0,85	12,8	0,00	0,00	0,0	0,81	0,10	0,11	8,2	0,76	0,87	0,87	2,65	Indirect
15	5,0	290	6,8	0,0	0,50	0,40	0,62	20,4	0,17	0,82	0,83	12,9	0,00	0,00	0,0	0,74	0,16	0,18	7,5	0,73	0,85	0,85	2,65	Indirect
16	5,0	292	6,8	2,2	0,49	0,40	0,61	20,4	0,18	0,82	0,82	12,8	0,35	0,65	2,8	0,80	0,09	0,10	4,8	0,72	0,99	0,84	2,65	Indirect
17	8,0	291	8,8	2,5	0,51	0,40	0,61	20,4	0,09	0,90	0,91	9,9	0,34	0,65	4,7	0,74	0,15	0,16	5,8	0,89	0,97	0,72	2,65	Indirect
18	6,0	287	9,0	2,4	0,29	0,40	0,60	20,4	0,10	0,89	0,90	10,9	0,44	0,58	4,1	0,78	0,13	0,14	5,5	0,87	0,99	0,80	2,65	Indirect
19	8,0	288	9,1	2,6	0,27	0,39	0,60	20,4	0,05	0,91	0,95	10,1	0,33	0,66	4,6	0,75	0,17	0,18	5,8	0,93	1,02	0,78	2,65	Indirect
20	9,0	290	8,9	2,9	0,60	0,38	0,59	20,5	0,09	0,86	0,91	9,9	0,37	0,60	4,7	0,71	0,17	0,20	6,0	0,88	0,98	0,75	2,65	Indirect
21	5,0	288	9,0	4,2	0,23	0,37	0,59	19,4	0,09	0,86	0,91	11,7	0,25	0,72	6,1	0,75	0,15	0,17	1,5	0,85	1,32	0,93	2,65	Indirect
22	8,0	288	9,0	4,9	0,49	0,38	0,63	31,5	0,11	0,89	0,89	17,3	0,29	0,71	2,9	0,75	0,19	0,20	11,3	0,84	0,88	0,78	2,65	Indirect

N	Paramètres			Biogaz			Bio-CH4			GLCC			Bio-CO2			Résultats			Configuration					
	$Q_0$ $m^3/h$	$T_2$ K	$P_1$ bar	$P_3$ bar	$P_5$ bar	$\gamma_{4,CO_2}$ (-)	$\gamma_{4,CH_4}$ (-)	$Q_4$ $Nm^3/h$	$\gamma_{1,CO_2}$ (-)	$\gamma_{1,CH_4}$ (-)	$\bar{\gamma}_{1,CH_4}$ (-)	$Q_1$ $Nm^3/h$	$\gamma_{2,CO_2}$ (-)	$\gamma_{2,CH_4}$ (-)	$Q_2$ $Nm^3/h$	$\gamma_{3,CO_2}$ (-)	$\gamma_{3,CH_4}$ (-)	$\bar{\gamma}_{3,CH_4}$ (-)	$Q_3$ $Nm^3/h$	$E_{CO_2}$ (-)	$F_{CH_4}^{glob}$ (-)	$R_{CH_4}^{col}$ (-)	$H_{col}$ m	GLCC
23	6,0	289	9,3	4,0	0,30	0,38	0,61	20,4	0,07	0,92	0,93	12,1	0,35	0,65	2,7	0,73	0,20	0,22	5,6	0,89	1,05	0,91	2,65	Indirect
24	8,0	289	9,5	3,5	0,29	0,38	0,61	28,9	0,08	0,90	0,92	14,8	0,33	0,65	3,7	0,78	0,16	0,17	10,4	0,89	0,91	0,77	2,65	Indirect
25	8,0	289	8,9	3,5	0,82	0,38	0,61	28,4	0,13	0,85	0,86	16,2	0,44	0,56	3,4	0,73	0,17	0,19	8,8	0,80	0,92	0,81	2,65	Indirect
26	8,0	290	7,0	3,1	0,52	0,38	0,61	29,7	0,14	0,84	0,86	17,0	0,42	0,57	1,3	0,77	0,14	0,15	11,4	0,78	0,85	0,81	2,65	Indirect
27	6,0	289	8,9	3,2	0,29	0,38	0,61	29,1	0,12	0,85	0,88	17,1	0,40	0,59	9,9	0,80	0,12	0,13	2,1	0,81	1,17	0,85	2,65	Indirect
28	6,0	289	9,6	3,4	0,26	0,38	0,62	20,3	0,04	0,95	0,96	10,2	0,34	0,66	7,0	0,79	0,12	0,13	3,1	0,95	1,15	0,78	3,35	Indirect
29	6,0	290	10,0	3,4	0,28	0,39	0,61	20,0	0,04	0,94	0,96	10,5	0,33	0,67	3,9	0,78	0,14	0,15	5,6	0,95	1,04	0,83	3,35	Indirect
30	8,0	291	9,7	3,5	0,27	0,39	0,60	19,9	0,04	0,94	0,96	9,6	0,28	0,71	4,3	0,74	0,18	0,20	6,0	0,95	1,02	0,77	3,35	Indirect
31	7,9	292	9,7	3,7	0,33	0,39	0,60	29,9	0,05	0,92	0,95	15,4	0,31	0,67	4,3	0,81	0,13	0,13	10,2	0,93	0,98	0,82	3,35	Indirect
32	6,0	292	9,6	1,6	0,21	0,39	0,61	19,9	0,03	0,94	0,97	9,2	0,49	0,50	5,3	0,81	0,08	0,09	5,4	0,96	0,95	0,73	3,35	Indirect
33	6,0	287	9,5	3,3	0,23	0,39	0,61	20,5	0,03	0,95	0,97	9,4	0,31	0,67	1,9	0,80	0,11	0,12	9,2	0,96	0,83	0,73	3,35	Indirect
34	6,0	292	9,9	3,5	0,30	0,38	0,60	20,6	0,06	0,91	0,94	11,5	0,33	0,65	5,0	0,79	0,13	0,14	4,1	0,91	1,14	0,87	3,35	Indirect
35	6,0	290	10,0	1,6	0,20	0,39	0,61	19,4	0,03	0,95	0,97	8,9	0,48	0,51	5,5	0,80	0,09	0,10	5,0	0,97	0,96	0,73	3,35	Indirect
36	6,0	289	10,0	1,8	0,24	0,38	0,60	33,5	0,04	0,93	0,95	16,8	0,63	0,34	6,8	0,86	0,05	0,06	9,9	0,94	0,91	0,80	3,35	Indirect

FIGURE IV.9 – Résultats expérimentaux obtenus suite à la campagne de mesure à la ferme de Lamothe.

La fraction en méthane du biométhane produit,  $y_{1,CH_4}$  est normalisée et notée  $\bar{y}_{1,CH_4}$ . Cette normalisation permet de comparer les expériences entre elles en s'affranchissant de l'influence des impuretés, et est définie selon l'équation IV.1.

$$\bar{y}_{1,CH_4} = \frac{y_{1,CH_4}}{y_{1,CH_4} + y_{1,CO_2}} \quad (IV.1)$$

Les incertitudes ont été estimées selon la précision des appareils de mesure et la variabilité des expériences. Les incertitudes absolues sont données tableau IV.2. L'incertitude absolu sur les paramètres opératoires entraîne une incertitude maximale de 0,05 sur le calcul de  $E_{CO_2}$  et de  $R_{CH_4}$ , calculée à partir des équations présentées en annexe C.

Paramètre	$Q_0$	$Q_1$	$Q_2$	$Q_3$	$Q_4$	$P_1$	$P_3$	$P_5$	$y$
Unité	$m^3/h$	$Nm^3/h$	$Nm^3/h$	$Nm^3/h$	$Nm^3/h$	bar	bar	bar	(-)
Incertainitude	0,6	0,6	0,2	0,4	0,2	0,03	0,02	0,01	0,01

TABLEAU IV.2 – Incertitudes sur les mesures expérimentales du prototype Epurogaz.

## IV.2.2 Bilans de matière

Une première validation du fonctionnement du prototype consiste à vérifier les bilans de matière sur l'entrée et la sortie du procédé. L'eau circulant en circuit fermé et les résultats étant pris en régime stationnaire, l'accumulation de dioxyde de carbone et de méthane dans l'eau n'est pas considérée. Cela signifie que les entrées de gaz dans le procédé sont égales aux sorties. Pour les gaz, il s'agit donc de comparer la quantité de matière entrant par le biogaz avec les sorties du prototype, à savoir la sortie bioCH<sub>4</sub>, la sortie bioCO<sub>2</sub> ainsi que la sortie du GLCC selon la configuration. Ainsi, la variation de matière totale sur le gaz ainsi que pour le dioxyde de carbone et le méthane est calculée par  $\Delta Q$ , exprimée en  $Nm^3/h$ . L'évolution de ce bilan matière global est représentée figure IV.10 (a), et celle des bilans de matière du dioxyde de carbone et du méthane sont représentées figure IV.10 (c) et (d) en fonction de la pression  $P_5$  pour l'ensemble des points expérimentaux. En première analyse, il avait été estimé que pour les pressions et températures considérées dans l'enceinte sous vide, la vaporisation de l'eau serait négligeable (la pression étant supérieure à la pression de vapeur saturante de l'eau). Or ces résultats indiquent que pour les pressions proches de l'atmosphère, les bilans de matière sont plutôt satisfaisants

( $\pm 8 Nm^3/h$ ). En revanche, en diminuant la pression  $P_5$ , l'écart est de plus en plus marqué, diminuant jusqu'à  $-18 Nm^3/h$ . Selon la pression appliquée, l'hypothèse initiale n'est plus valide : de l'eau est évaporée par la pompe à vide et se retrouve en sortie bio- $CO_2$ .

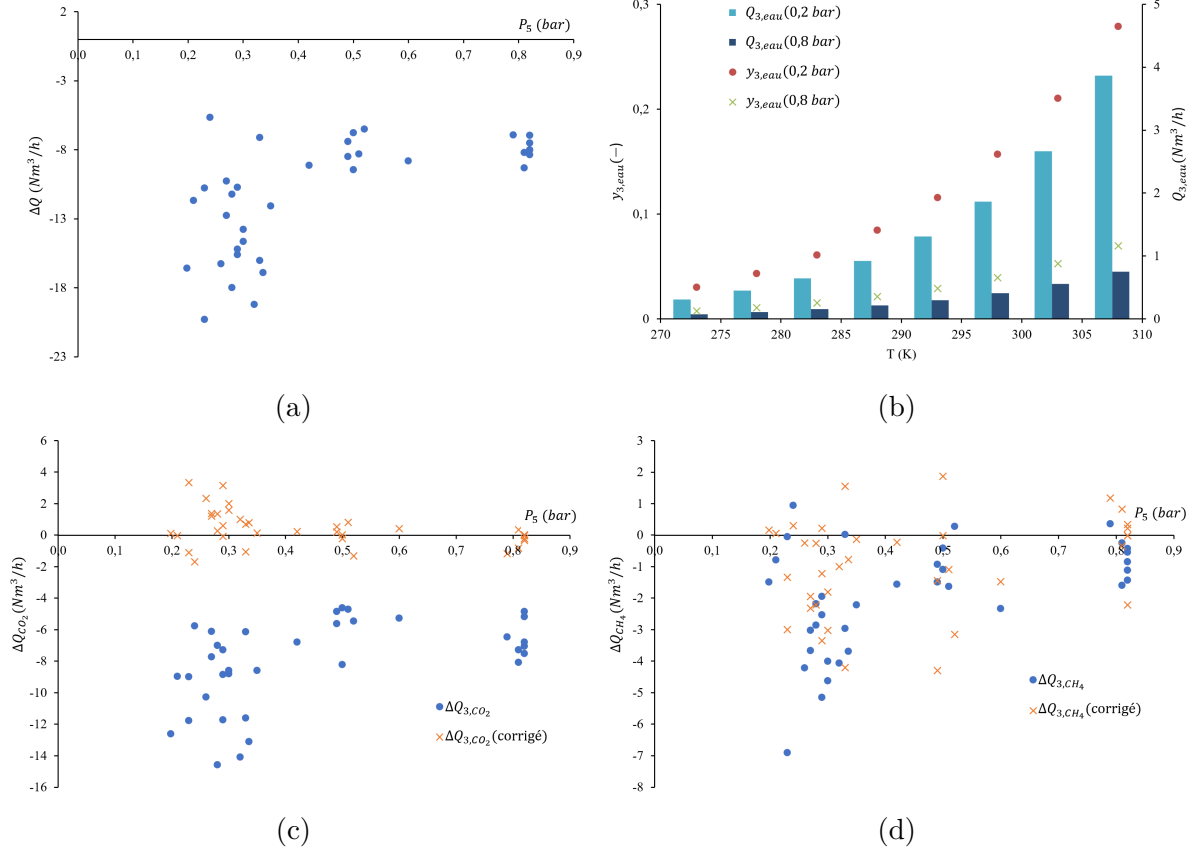


FIGURE IV.10 – Bilan de matière global sur le gaz (a) et humidité et débit d'eau dans la sortie bio $CO_2$  (b) - bilans de matière sur le  $CO_2$  (c) et le  $CH_4$  (d) avant et après correction.

Une estimation du débit d'eau et de sa fraction molaire, contenue dans le bio $CO_2$  est donnée figure IV.10 (b) calculée à partir de la loi d'Antoine donnée équation IV.2 (avec  $P_5$  en bar), en considérant que le gaz est en équilibre avec l'eau pour un débit de gaz sec de  $10 Nm^3/h$ .

$$y_{3,eau} = \frac{1}{P_5} 10^{5,4 - \frac{1839}{T-31,7}} \quad (IV.2)$$

La figure indique que pour les températures des expériences (comprises entre 287 et 309 K), un débit de 1 à 4  $Nm^3/h$  d'eau peut être emporté et ainsi sur-évaluer la mesure réalisée par le débitmètre. À cela peut s'ajouter l'entraînement d'eau et d'huile (nécessaire au fonctionnement de la pompe à vide) sous forme de gouttelettes qui conduisent à accentuer l'erreur de mesure du débitmètre. Par la suite, le choix a donc été fait de corriger ce débit

de sortie bioCO<sub>2</sub>, en considérant que le débit total correspond à la somme des autres débits de sortie (bioCO<sub>2</sub> et GLCC selon sa configuration) auxquels sont soustraits le débit d'entrée. Cette correction permet d'obtenir, comme indiqué sur les figures IV.10 (c) et (d), des bilans de matière plus cohérents, à  $\pm 2 \text{ Nm}^3/h$  pour le dioxyde de carbone et  $\pm 4 \text{ Nm}^3/h$  pour le méthane.

### IV.2.3 Répétabilité

La répétabilité des résultats obtenus dans des conditions opératoires similaires est également évaluée. Les expériences 15 et 16 présentent des conditions équivalentes ( $Q_0$  de  $5 \text{ m}^3/h$ ,  $T_2$  à  $290 \text{ K}$ ,  $P_1$  à  $7 \text{ bars}$ ,  $P_5$  à  $0,5 \text{ bar}$  et  $Q_4$  à  $20 \text{ Nm}^3/h$ ). La hauteur de garnissage est de  $2,65 \text{ m}$  et le GLCC est indirectement connecté. La seule différence est que dans l'expérience 15, le GLCC est by-passé et dans l'expérience 16, une pression de  $2,2 \text{ bars}$  est appliquée. Les expériences 23, 33 et 35 sont également assez proches pour être comparées :  $Q_0$  à  $6 \text{ m}^3/h$ ,  $T_2$  à  $290 \text{ K}$ ,  $P_1$  à  $9,7 \text{ bars}$ ,  $P_5$  à  $0,22 \text{ bar}$  et  $Q_4$  à  $20 \text{ Nm}^3/h$ . La hauteur de colonne est de  $3,35 \text{ m}$  et le GLCC est indirectement connecté. La seule différence est dans la pression appliquée sur le GLCC, dans les expériences 32 et 35 à  $1,6 \text{ bar}$  et dans l'expérience 33 à  $3,3 \text{ bars}$ . Les résultats sont présentés figure IV.11. Les trois

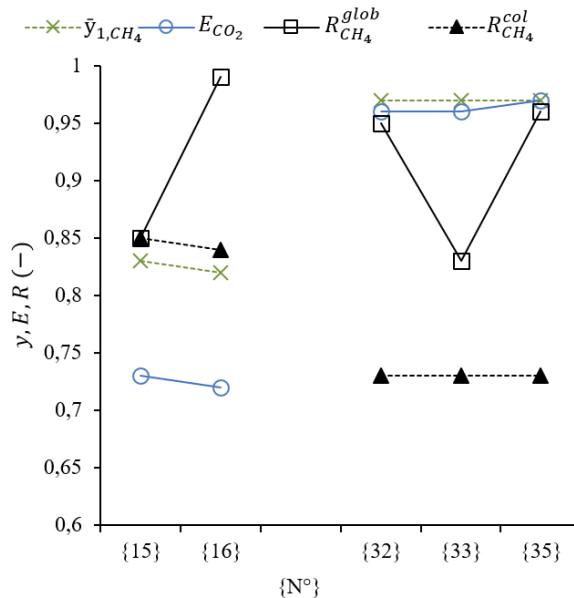


FIGURE IV.11 – Répétabilité des performances de l'épuration pour deux séries d'expériences dans des conditions opératoires similaires.

paramètres  $\bar{y}_{1,CH_4}$ ,  $E_{CO_2}$ , et  $R_{CH_4}^{col}$  présentent des valeurs identiques entre les expériences 15 et 16, et entre les expériences 32, 33 et 35.  $R_{CH_4}^{glob}$  augmente significativement entre les

expériences 15 et 16 en raison de la configuration du GLCC. Dans l'expérience 33,  $R_{CH_4}^{glob}$  en raison de la différence de pression du GLCC, mais sans influence sur les autres paramètres. Dans les deux cas, la configuration du GLCC n'influence pas les autres paramètres. Cette comparaison confirme la répétabilité des performances d'épuration lorsque des conditions opératoires similaires sont utilisées. Davantage de comparaisons pourraient être réalisées pour appuyer cette répétabilité, et pour évaluer la sensibilité des résultats au regard de la variabilité des paramètres opératoires.

#### IV.2.4 Tendances globales

Dans cette étude, sept paramètres opératoires sont évalués : le débit de liquide  $Q_0$ , la température de l'eau  $T_2$ , la pression d'absorption  $P_1$ , la pression du GLCC  $P_3$ , la pression de désorption  $P_5$ , le débit de biogaz  $Q_4$  et la hauteur de garnissage  $H_{col}$ . Trois résultats sont comparés : la fraction de méthane du bio- $CH_4$  normalisée  $\bar{y}_{1,CH_4}$ , le taux d'élimination du dioxyde de carbone  $E_{CO_2}$  et le rendement de récupération du  $CH_4$  de la colonne ( $R_{CH_4}^{col}$ ) ou global ( $R_{CH_4}^{glob}$ ). Devant le nombre de paramètres opératoires qui entrent en jeu, et en raison de l'interconnexion que peuvent avoir ces paramètres entre eux, une première analyse des tendances d'évolutions entre paramètres opératoires et résultats est proposée. Cette analyse est suivie de comparaisons d'expériences où un unique paramètre opératoire est modifié afin d'évaluer plus précisément le rôle de chacun de ces paramètres opératoires sur les résultats de l'épuration. L'ensemble des résultats est ainsi représenté sur la figure IV.12 sous la forme d'une matrice du diagramme de dispersion, permettant d'obtenir une analyse bivariée. L'évolution des résultats selon les paramètres opératoires est ainsi représentée sur le même graphique.  $\bar{y}_{1,CH_4}$  et  $R_{CH_4}^{glob}$  ont été retirés du graphique pour faciliter la lecture, ces derniers présentant des tendances visuelles similaires respectivement à  $E_{CO_2}$  et  $R_{CH_4}^{col}$ . Plusieurs tendances se dégagent de l'observation de cette figure.

- L'augmentation du débit de liquide semble être corrélée à l'augmentation de  $E_{CO_2}$  et une diminution de  $R_{CH_4}^{col}$ .
- Pour la température, il ne semble pas y avoir d'effet marqué sur les résultats.
- L'augmentation de la pression d'absorption semble être liée à une amélioration de  $E_{CO_2}$ . L'influence sur  $R_{CH_4}^{col}$  est plus incertaine.
- Pour  $P_3$ , aucune tendance ne se détache.
- La diminution de pression de désorption  $P_5$  semble être fortement corrélée à l'aug-

- L'augmentation de la hauteur de colonne engendre une forte amélioration de  $E_{CO_2}$  sans influence visible sur  $R_{CH_4}^{col}$ .
- Enfin, l'amélioration de  $E_{CO_2}$  est vraisemblablement associée à la détérioration de  $R_{CH_4}^{col}$ .

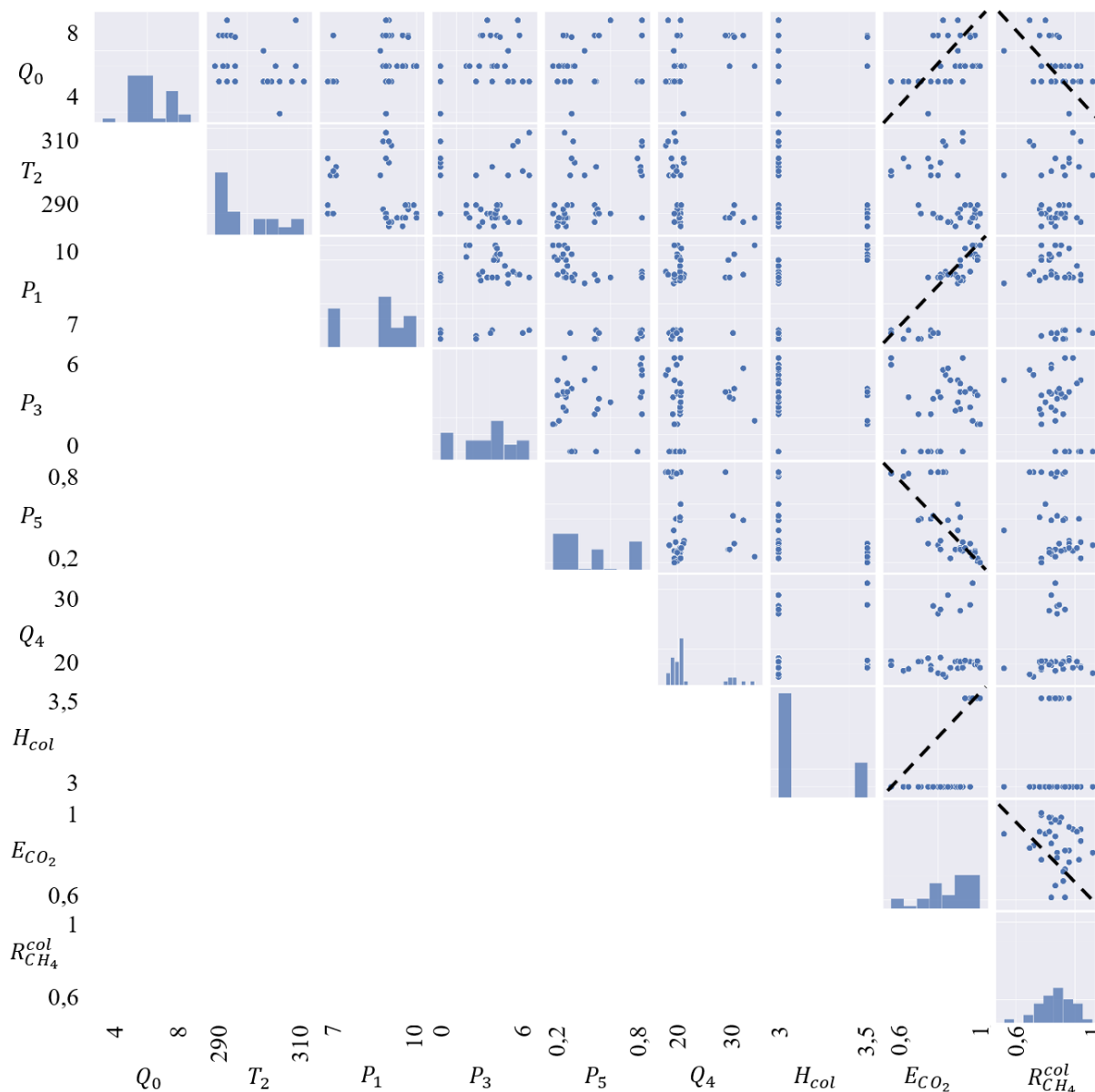


FIGURE IV.12 – Matrice du diagramme de dispersion des paramètres opératoires étudiés et des résultats obtenus.

Par ailleurs, le tableau IV.1 indique une diminution sensible de la fraction molaire en phase liquide à la sortie de la désorption sous vide en comparaison à celle en sortie de la colonne. Elle diminue par exemple de  $9,6 \cdot 10^{-4}$  à  $3,5 \cdot 10^{-4}$  pour le dioxyde de carbone et de  $2,4 \cdot 10^{-4}$  à  $1,8 \cdot 10^{-4}$  pour le méthane pour l'expérience 18, à 0,29 bar de désorption



sous vide. Même si l'incertitude est relativement élevée, en particulier pour le méthane, ces résultats confirment une certaine efficacité de la désorption sous vide.

La figure IV.12 indique également que l'influence de certains paramètres opératoires, par exemple la hauteur de colonne, n'a été évaluée que pour des conditions similaires d'autres paramètres, par exemple à basse pression de vide  $P_5$  et haute pression d'absorption  $P_1$ , *a priori* favorables à de bonnes performances épuratoires. L'évaluation de l'influence de ces paramètres nécessite donc la comparaison des résultats obtenus lorsque les conditions opératoires sont proches, ce qui fait l'objet de la suite de l'analyse de ces résultats.

### IV.3 Interprétation des résultats expérimentaux

Les tendances globales mettent en évidence des relations fortes existantes entre certaines conditions opératoires et les performances de l'appareil. D'autres relations peuvent toutefois être masquées par la variabilité d'un trop grand nombre de paramètres opératoires. C'est dans ce but que seront comparés dans la section qui suit les résultats expérimentaux obtenus selon la variation d'un unique paramètre opératoire.

#### IV.3.1 Influence des paramètres opératoires usuels sur les performances de l'épuration

Les paramètres opératoires généralement étudiés dans la littérature sont la température de l'eau, la pression d'absorption dans la colonne et le débit de liquide. Ces trois paramètres permettent en effet de caractériser le facteur d'absorption, utilisé pour l'évaluation technico-économique d'une colonne d'absorption dans les cas usuels.

##### IV.3.1.1 Influence de la température de l'eau

La température de l'eau est un paramètre qui intervient dans les équilibres thermodynamiques. Elle conditionne directement les constantes de Henry et elle devrait donc avoir une influence sur l'efficacité de l'épuration. Deux jeux de données peuvent être comparés : les expériences 2 et 15 et les expériences 10 et 21. Dans les deux cas, seule la température de l'eau varie, grâce à l'utilisation du groupe froid de la cuve de stockage d'eau. Les autres paramètres opératoires sont fixés. Les résultats sont présentés figure IV.13. Dans les deux cas, la diminution de la température de l'eau n'a pas beaucoup d'influence sur les

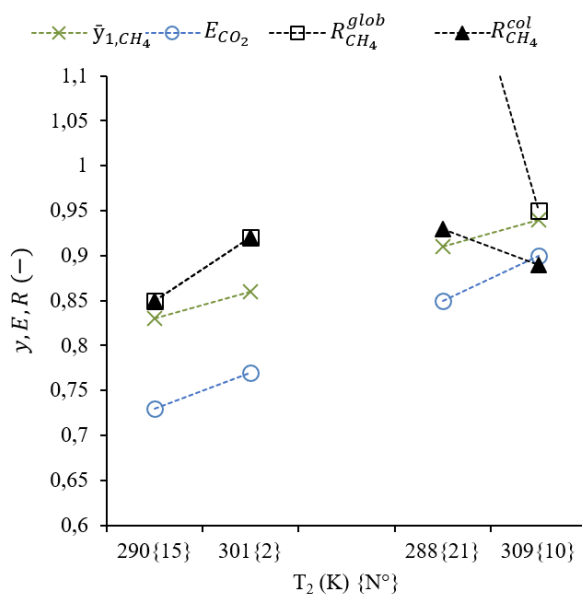


FIGURE IV.13 – Effet de la température de l'eau  $T_2$  sur les performances de l'épuration.

résultats. Les variations de  $\bar{y}_{1,CH_4}$ ,  $E_{CO_2}$ , et  $R_{CH_4}$  dues à la diminution de 11 K pour les expériences 2 et 15 et de 21 K pour les expériences 10 et 21 ne sont pas significatives. Une tendance d'augmentation de  $\bar{y}_{1,CH_4}$  et  $E_{CO_2}$  est même constatée. Cette observation nuance donc les conclusions habituellement rencontrées dans la littérature, où la diminution de la température permet d'améliorer les performances de l'épuration. Une des raisons à ce phénomène, déjà évoquée suite aux résultats de simulation, serait la moins bonne capacité de régénération à plus basse température, qui compenserait la plus forte absorption dans la colonne à garnissage.

### IV.3.1.2 Influence de la pression d'absorption

La pression d'absorption est un paramètre qui impacte directement l'équilibre gaz-liquide illustré par la loi de Henry et intervient dans le facteur d'absorption  $A$ . Trois jeux de données ont pu être comparés, pour lesquels seule la pression d'absorption  $P_1$  varie, les autres paramètres opératoires étant quasiment constants. Ces jeux de données permettent d'évaluer l'influence de la variation de la pression d'absorption. Ces expériences sont :

- les expériences 23 et 29 ;
- les expériences 8 et 11 ;
- les expériences 22 et 26.

Les résultats sont présentés figure IV.14. Dans les trois cas présentés ici, l'augmentation de la pression d'absorption engendre une augmentation de  $\bar{y}_{1,CH_4}$  et de  $E_{CO_2}$ . De meilleures

puretés peuvent donc être obtenues par l'augmentation de pression  $P_1$ . En revanche, les pertes de méthane par la colonne sont également augmentées. Les pertes de méthane par la colonne peuvent toutefois être atténuées par le GLCC qui permet de contrebalancer les pertes de méthane sur l'ensemble de l'installation comme le laisse suggérer l'augmentation de  $R_{CH_4}^{glob}$ . Ce constat sera développé ultérieurement en partie IV.3.4. La pression d'absorption est donc un paramètre opératoire important à considérer, puisque son augmentation permet d'augmenter les performances d'absorption mais entraîne également des pertes de méthane, qui peuvent toutefois potentiellement être compensées par le GLCC.

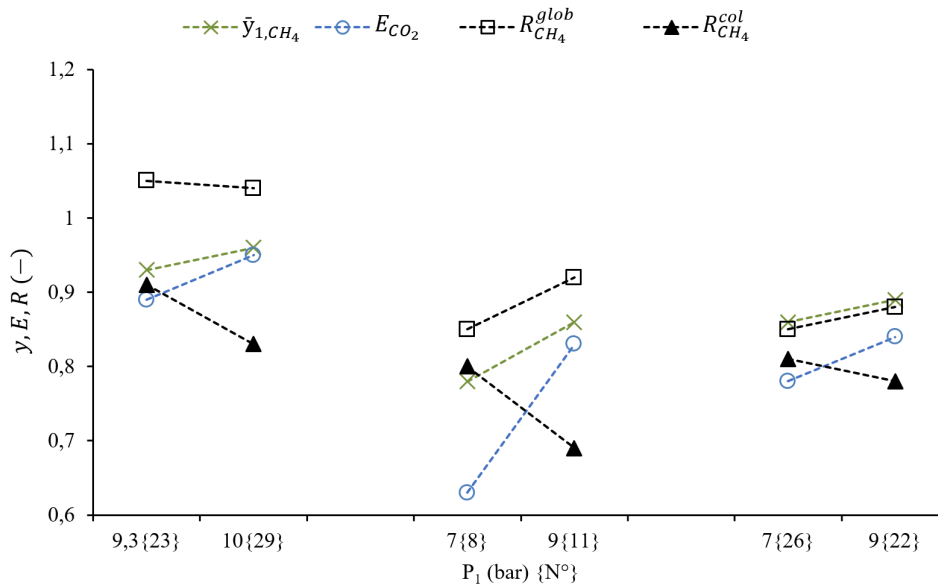


FIGURE IV.14 – Effet de la pression d'absorption  $P_1$  sur les performances de l'épuration.

### IV.3.1.3 Influence du débit liquide

Le débit liquide est le troisième paramètre qui intervient directement dans le facteur d'absorption. Cinq groupes de valeurs isolent l'effet du débit liquide  $Q_0$  et ont donc pu être comparés :

- les expériences 11 et 12 ;
- les expériences 18 et 19 ;
- les expériences 29 et 30 ;
- les expériences 14 et 13 ;
- les expériences 27 et 24.

Les résultats sont présentés figure IV.15. L'influence de ce paramètre est à première vue plus compliquée à évaluer. Globalement, il semble que  $\bar{y}_{1,CH_4}$  et  $E_{CO_2}$  augmentent (ou

stagnent) tandis que  $R_{CH_4}^{col}$  et  $R_{CH_4}^{glob}$  diminuent lorsque le débit d'eau augmente. En s'intéressant de plus près aux autres paramètres distinguant ces jeux de données, des phénomènes intéressants peuvent toutefois être identifiés. En effet, dans les expériences 11 et 12, la régénération est conduite à 0,8 bar amenant donc à une régénération relativement faible. L'eau recirculée présente donc une capacité d'absorption assez faible. En augmentant le débit, seule l'absorption de méthane et donc la diminution de  $R_{CH_4}$  se produit. Dans ces conditions, une augmentation du débit d'eau conduit donc à de moins bonnes performances du procédé (des pertes de méthane accrues et une consommation énergétique plus importante sans gain de pureté).

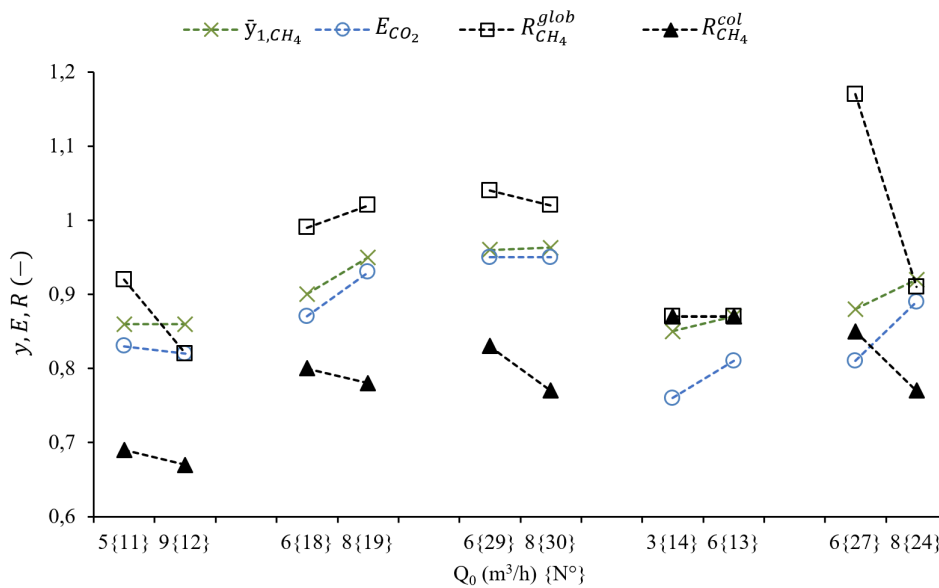


FIGURE IV.15 – Effet du débit liquide  $Q_0$  sur les performances de l'épuration.

Les expériences 18 et 19 sont conduites à 0,3 bar de pression pour la régénération. L'eau recirculée présente donc *a priori* une meilleure capacité d'absorption. L'augmentation du débit de 6 à 8  $m^3/h$  permet donc l'absorption d'une plus grande quantité de dioxyde de carbone et améliore  $E_{CO_2}$  et  $\bar{y}_{1,CH_4}$ . Les expériences 14 et 13 sont conduites dans des conditions similaires de pression de régénération, mais à débits plus faibles, de 3 à 6  $m^3/h$ . La tendance observée est la même. Ces résultats illustrent qu'un débit d'eau optimal doit être proposé afin de maximiser les performances d'absorption tout en limitant les pertes de méthane et la consommation énergétique. Ce choix doit être fait au regard des autres paramètres mis en oeuvre, comme la pression d'absorption  $P_1$  ou la pression de désorption  $P_5$ .

Les expériences 29 et 30 sont similaires aux expériences 18 et 19, mais avec une hauteur

de garnissage plus importante. Dans ces conditions, le débit liquide de  $6 \text{ m}^3/h$  semble être suffisant puisqu'une augmentation à  $8 \text{ m}^3/h$  n'améliore pas les performances. Ce résultat met en évidence l'optimum technico-économique à trouver entre débit liquide et hauteur de colonne, tel que présenté en partie I.3.3.1.

Finalement, les expériences 27 et 24 sont réalisées à débit de biogaz plus élevé ( $30 \text{ Nm}^3/h$ ). La quantité de  $\text{CO}_2$  à absorber étant plus importante, une augmentation du débit d'eau permet donc d'améliorer les performances d'épuration.

En conclusion, les résultats obtenus pour la variation de la température du liquide, de la pression d'absorption et du débit d'eau, qui sont les trois paramètres opératoires intervenant dans le facteur d'absorption, apportent plusieurs informations.

- La température impacte peu les performances. Comme le suggèrent les résultats des simulations, l'amélioration de l'absorption est probablement compensée par une moins bonne désorption à basse température, et inversement.
- L'augmentation de la pression d'absorption améliore  $\bar{y}_{1,\text{CH}_4}$  et  $E_{\text{CO}_2}$  mais diminue  $R_{\text{CH}_4}^{\text{col}}$ . Les pertes de méthane au niveau de la colonne peuvent toutefois être compensées par la détente à pression intermédiaire, mais la consommation énergétique peut être pénalisante puisque davantage de gaz doit être épuré.
- L'augmentation du débit d'eau est généralement liée à l'augmentation de  $E_{\text{CO}_2}$  et une diminution de  $R_{\text{CH}_4}^{\text{col}}$ . Mais cette assertion ne considère pas la régénération de l'eau. Le débit d'eau doit donc être ajusté au regard de l'ensemble des autres paramètres opératoires et notamment la pression de régénération  $P_5$ .

### IV.3.2 Influence de la régénération sous vide

L'influence de la régénération sous vide est un résultat majeur de ce travail, qui n'a jamais été démontré expérimentalement dans le cas de l'épuration du biogaz. La base de données obtenue a permis d'évaluer cette influence sur quatre jeux de paramètres qui isolent l'effet de la pression  $P_5$  :

- les expériences 1, 2 et 3;
- les expériences 11 et 10;
- les expériences 17 et 19;
- les expériences 25 et 22.

Les résultats expérimentaux sont présentés figure IV.16. Ils sont également comparés sur cette figure aux résultats de simulation obtenus par le modèle de transfert décrit au chapitre II.

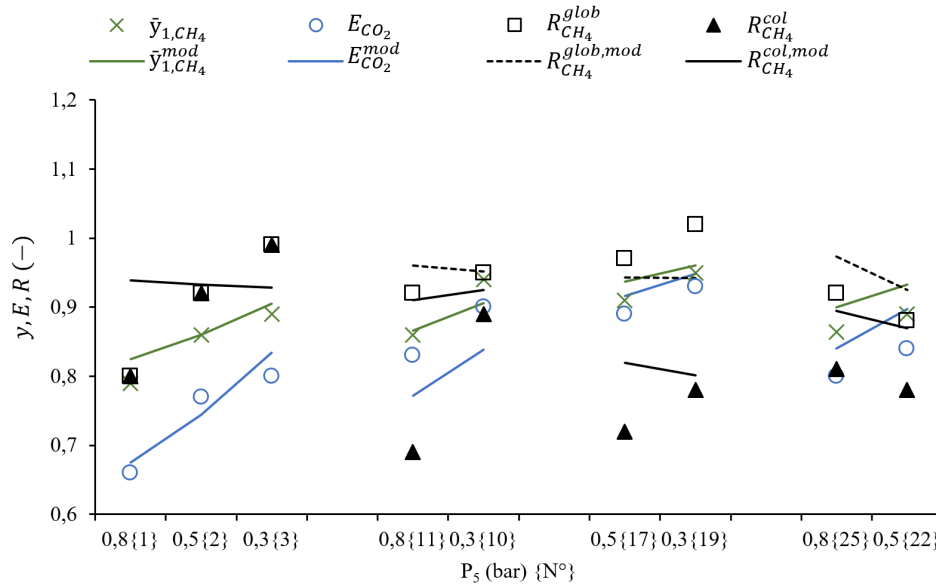


FIGURE IV.16 – Effet de la pression de désorption  $P_5$  sur les performances de l'épuration et comparaison avec les résultats de la simulation.

Les résultats expérimentaux montrent, dans chaque cas, une amélioration significative de  $\bar{y}_{1,CH_4}$  et  $E_{CO_2}$ .  $R_{CH_4}$  est également amélioré, excepté pour les expériences 25 et 22. Pour ces dernières, une explication pourrait être l'écart trop important existant pour la pression du GLCC, respectivement de 3,5 et 4,9 bars pour l'expérience 25 et 22.

Les expériences 1, 2 et 3 ont été spécifiquement réalisées en ne faisant varier que  $P_5$  sans la détente intermédiaire dans le GLCC afin de mettre en évidence de manière précise l'influence de  $P_5$  sans autres interférences. Les résultats expérimentaux obtenus confirment ainsi les tendances données par la modélisation, avec une nette amélioration de  $\bar{y}_{1,CH_4}$  et  $E_{CO_2}$  lorsque  $P_5$  diminue. Les autres jeux d'expériences confirment également l'amélioration de ces paramètres avec la diminution de  $P_5$ . Pour  $\bar{y}_{1,CH_4}$  et  $E_{CO_2}$ , les résultats expérimentaux sont assez bien décrits par les résultats obtenus par la simulation. En revanche, l'évolution de  $R_{CH_4}$  présente une certaine divergence sur les tendances.

Ces résultats expérimentaux confirment l'intérêt d'une désorption sous vide pour optimiser la régénération de l'eau. Le dégazage plus important du liquide est accéléré par les turbulences engendrées par le mélangeur statique, placé en amont de la cuve de sépara-

tion. L'association de conditions thermodynamiques très favorables grâce au vide et d'une accélération du dégazage par le mélangeur statique conduit à une régénération de l'eau permettant d'améliorer très significativement la capacité d'absorption dans la colonne.

### IV.3.3 Influence de la hauteur de garnissage

La hauteur du garnissage est déterminante puisqu'elle conditionne le transfert de matière qui va s'établir dans la colonne. L'influence du garnissage est d'abord évaluée à partir de considérations expérimentales, puis une discussion sur l'optimisation du transfert sera abordée en se basant sur le modèle de transfert développé par Billet & Schultes (1999).

**Performances d'absorption** La hauteur de garnissage a ainsi été augmentée de 2,65 m à 3,35 m. Les expériences 23 et 28 sont ainsi comparées, à un débit de biogaz de  $20 \text{ Nm}^3/h$ , ainsi que les expériences 24 et 31 à un débit de  $30 \text{ Nm}^3/h$ . Les résultats sont présentés figure IV.17.

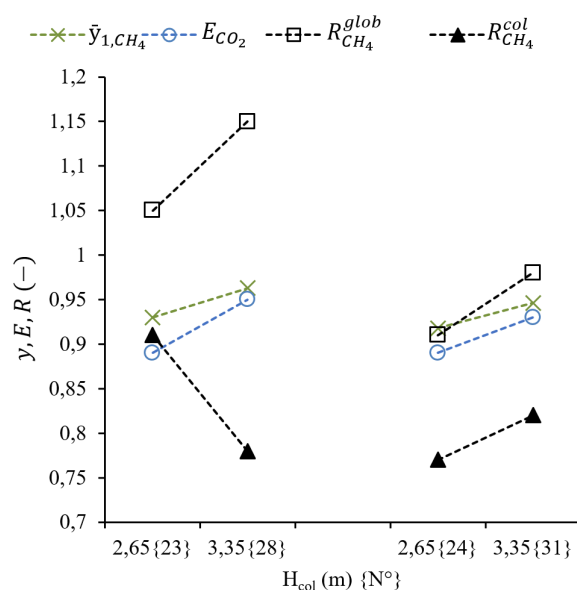


FIGURE IV.17 – Effet de la hauteur de garnissage sur les performances de l'épuration.

Ces résultats montrent l'influence déterminante de la hauteur de garnissage sur le transfert. Quel que soit le débit de biogaz, la faible augmentation de hauteur de garnissage (+ 25 %) permet d'améliorer  $\bar{y}_{1,CH_4}$  et  $E_{CO_2}$ , de 3 et 6 % pour les expériences 23 et 28 et de 3 et 4 % pour les expériences 24 et 31. Une pureté de 97 % en méthane a ainsi

été obtenue grâce à l'augmentation de cette hauteur sur l'expérience 35, pour laquelle la pression d'absorption a été augmentée à 10 bars et la pression de régénération abaissée à 0,2 bar. L'obtention de cette pureté permet dès lors d'envisager une valorisation du biométhane en injection dans le réseau puisqu'elle respecte les exigences de la norme NFEN16726+A1 (2018).

L'augmentation de hauteur est certes associée à des coûts de fabrication plus importants, mais qui restent peu importants par rapport au coût total de l'installation. D'autant que pour cette hauteur, le rapport hauteur sur diamètre de la colonne passe de 8,8 à 11,2, ce qui reste largement en-deçà du rapport de 20 habituellement rencontré dans la littérature. Cette faible augmentation de hauteur doit donc être envisagée puisqu'elle permet d'atteindre ces excellentes performances d'absorption.

Des solutions peuvent toutefois être envisagées afin de réduire la hauteur de colonne, ou tout du moins d'améliorer le transfert de matière en maintenant la même hauteur. En effet, aucune étude visant à décrire l'hydrodynamique dans une colonne à garnissage pour l'épuration du biogaz n'a pu être trouvée dans la littérature. Pour autant, il s'agit d'une application très spécifique, avec des particularités qui peuvent conduire à des ajustements sur les concepts et techniques habituellement employés. Les rapports de débit liquide sur débit de gaz sont relativement élevés, et comme nous l'avons déjà vu, l'absorption multi-constituant affecte le transfert, tout comme la réduction du débit de gaz. Si la variation du débit de gaz le long de la colonne a été prise en compte dans les modèles décrits au chapitre II, son influence sur l'hydrodynamique n'a pas été évaluée. C'est ce que nous proposons d'explorer dans le paragraphe suivant.

**Hydrodynamique** Les corrélations de Billet & Schultes (1999) définies au chapitre I sont utilisées afin de décrire les conditions hydrodynamiques et leur évolution dans la colonne à garnissage ainsi que leur influence sur le transfert de matière. Les paramètres utilisés sont un débit de biogaz injecté de  $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , un débit liquide de  $10 \text{ m}^3/\text{h}$ , et une pression d'absorption de 10 bars. Pour ces calculs, le garnissage RSR1 en acier a été utilisé plutôt que le RSR0,6 rajouté dans la colonne. En effet, il n'existe pas dans la littérature pour le garnissage RSR0,6 les données nécessaires pour l'utilisation du modèle de Billet & Schultes (1999), mais ces deux garnissages présentent des caractéristiques proches. Les résultats obtenus par le modèle de Billet & Schultes (1999) permettent d'obtenir des



informations intéressantes. Tout d'abord, dans ces conditions de fonctionnement, la vitesse d'engorgement du gaz calculée est égale à  $0,035 \text{ m/s}$  et la vitesse de charge à  $0,029 \text{ m/s}$ . La vitesse réelle du gaz dans ces conditions est de  $0,017 \text{ m/s}$ , soit en-dessous du point de charge, avec un coefficient de transfert de matière volumique ( $k_L a^0$ ) de  $0,26 \text{ s}^{-1}$ . La vitesse de travail, généralement choisie entre 60 et 80 % de celle du point d'engorgement (soit entre  $0,021$  et  $0,028 \text{ m/s}$ ), ne permet pas d'atteindre le point de charge. La zone de charge est donc particulièrement étroite. Dans notre cas, un diamètre plus petit pourrait donc être proposé pour la colonne, afin d'augmenter cette vitesse de passage et se rapprocher du point de charge. Par ailleurs, dans le cas d'une colonne fonctionnant à forte charge liquide, ce qui est le cas ici, si le rapport présenté équation I.28 est supérieur à 0,4, la charge liquide est telle que la colonne est opérée dans des conditions où le liquide devient la phase continue. Le liquide remplit alors les espaces entre le garnissage et le gaz devient la phase dispersée en s'écoulant sous forme de bulles dans le liquide.

Afin d'évaluer l'influence de la variation du débit de gaz le long de la colonne, le même calcul est réalisé avec un diamètre de colonne de 0,2 m dans les mêmes conditions, en considérant une variation à  $30 \text{ Nm}^3/\text{h}$  puis à  $20 \text{ Nm}^3/\text{h}$  dans la colonne. Les résultats sont présentés figure IV.18 (a).

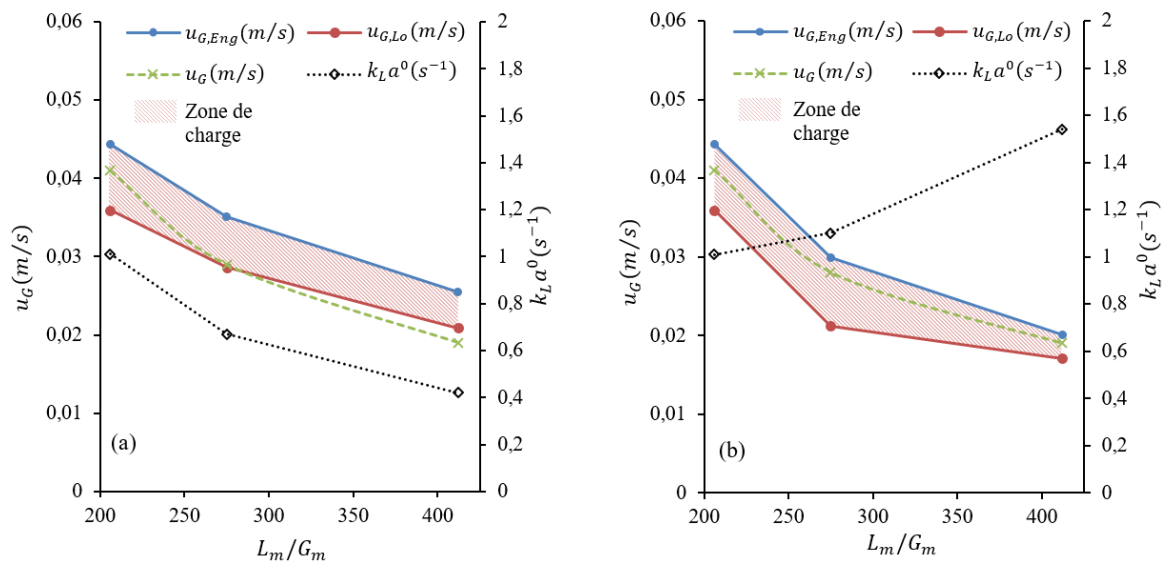


FIGURE IV.18 – Évolution de la vitesse du gaz réelle  $u_G$  (m/s), à l'engorgement  $u_{G,Eng}$  (m/s) et en charge  $u_{G,Lo}$  (m/s) et du coefficient de transfert de matière  $k_L a^0$  (s<sup>-1</sup>) calculée d'après le modèle de Billet & Schultes (1999) pour une colonne de 0,2 m de diamètre avec (a) un garnissage RSR1 en acier et (b) un garnissage évolutif RSR1, Hiflow25 et RSR0,5 en acier pour un débit de gaz évoluant dans la colonne de 40, 30 à  $20 \text{ Nm}^3/\text{h}$ .

Le premier point en bas de colonne ( $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ) se situe bien dans la zone de charge avec un  $k_L a^0$  quatre fois plus élevé que précédemment d'environ  $1 \text{ s}^{-1}$ . Mais avec la diminution du débit volumique de gaz le long de la colonne, et donc l'augmentation du rapport  $L_m/G_m$ , la vitesse du gaz diminue jusqu'à sortir de la zone de charge. En haut de colonne, le coefficient de transfert associé diminue également, à moins de 50 % de sa valeur initiale ( $0,4 \text{ s}^{-1}$ ). Les performances du transfert de matière se réduisent donc à l'ascension dans la colonne. Les calculs ont ensuite été repris avec une adaptation du garnissage selon l'évolution du débit. Ainsi, pour les débits de 40, 30 puis  $20 \text{ Nm}^3/\text{h}$  les garnissages RSR1, Hiflow25 puis RSR0,5 ont été respectivement utilisés dans le calcul. Les résultats sont présentés figure IV.18 (b). Cette configuration anisotropique du garnissage, avec une évolution des propriétés le long de la colonne, permet de maintenir la vitesse réelle du gaz dans la zone de charge. En conséquence, le coefficient de transfert de matière ne diminue plus lors de la montée dans la colonne : il augmente même à une valeur de  $1,54 \text{ s}^{-1}$ . Cette adaptation du garnissage à l'évolution du flux de matière dans la colonne permettrait donc d'accroître les performances d'absorption et de diminuer ainsi la taille de l'installation.

### IV.3.4 Influence de la désorption intermédiaire par le GLCC

#### IV.3.4.1 Tendances globales

En première approche, l'influence globale de la pression de désorption du GLCC sur les paramètres locaux tels que la fraction molaire en méthane en sortie gaz du GLCC  $y_{2,CH_4}$ , son débit  $Q_2$ , la fraction molaire en méthane du gaz désorbé par la pompe à vide  $y_{3,CH_4}$ , et son débit  $Q_3$ , mais également sur  $R_{CH_4}^{glob}$  et  $E_{CO_2}$  est évaluée. Les résultats pour toutes les expériences sont donc présentés figure IV.19. Quelques tendances se dégagent.

- Pour  $E_{CO_2}$ , il semble y avoir une légère tendance à l'augmentation avec la diminution de la pression  $P_3$ . Dans la majorité des expériences, le gaz récupéré du GLCC étant renvoyé dans le méthaniseur, il ne devrait pas y avoir d'influence particulière.
- $R_{CH_4}^{glob}$  semble augmenter lorsque la pression diminue, et augmente par rapport aux expériences conduites sans le GLCC. La recirculation du méthane vers le méthaniseur permettrait ainsi d'en réduire les pertes.
- $y_{2,CH_4}$  diminue et  $Q_2$  augmente lorsque  $P_3$  diminue. Il y a donc une désorption plus importante à basse pression, et en faveur de la désorption du dioxyde de carbone.

Ce constat est en accord avec le modèle de désorption présenté au chapitre II. La diminution de pression, favorable à la récupération de méthane, ne doit pas être trop importante puisque la proportion et la quantité de dioxyde de carbone augmentant, la colonne d'absorption pourrait ne plus être en mesure de maintenir les performances d'épuration souhaitées.

- Enfin,  $y_{3,CH_4}$  et  $Q_3$  diminuent lorsque la pression diminue. Il y aurait donc une amélioration de la pureté en dioxyde de carbone de la sortie bio- $CO_2$ .

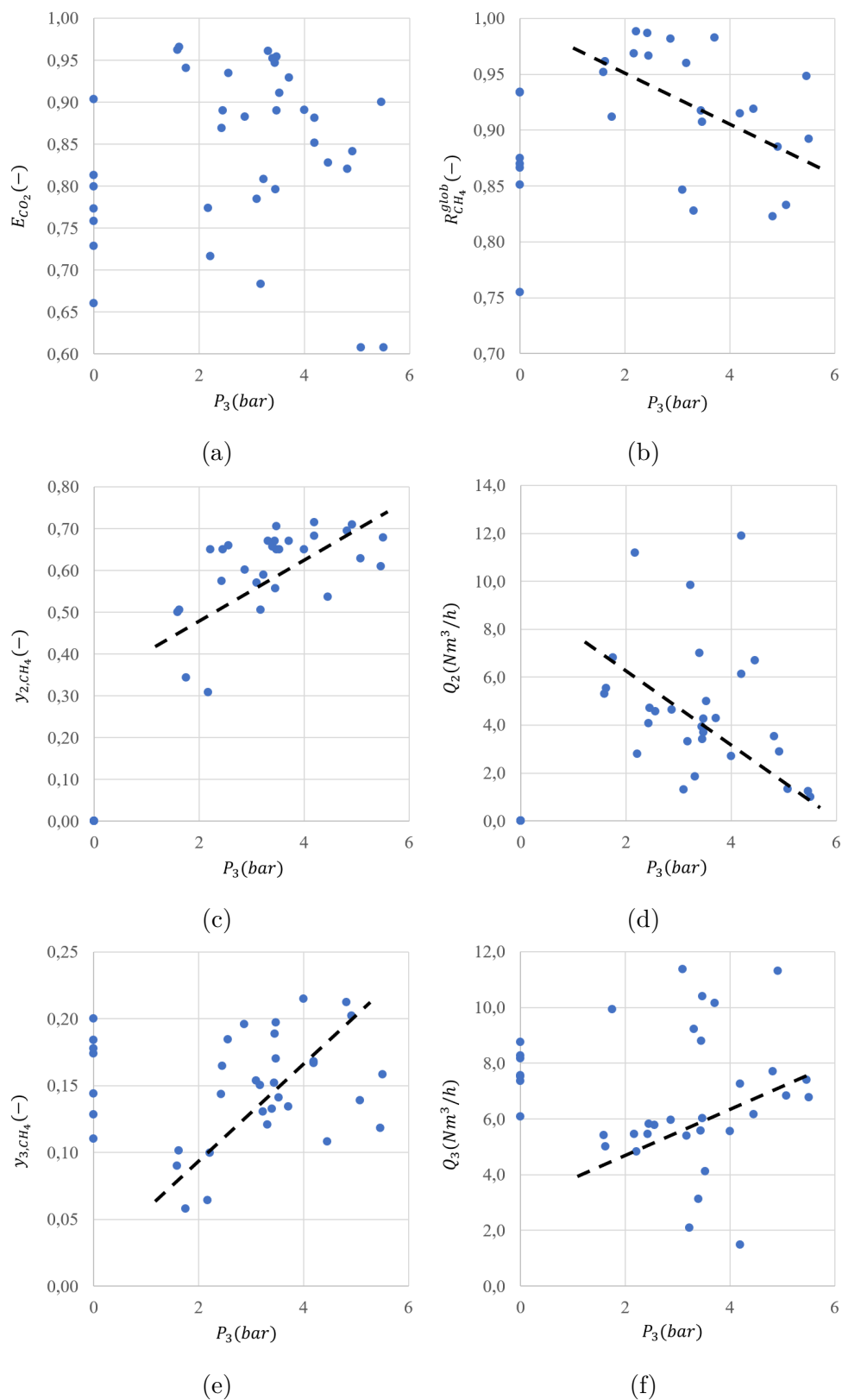


FIGURE IV.19 – Tendances globales de l'influence du GLCC et de la pression  $P_3$  sur les performances de l'épuration.

#### IV.3.4.2 Influence sur les paramètres

Afin de confirmer les résultats des tendances globales, des comparaisons plus précises sont donc proposées dans cette partie. Pour rappel, le GLCC est utilisé selon deux configurations dans ce travail : avec connexion « directe » sur le compresseur pour la sortie gaz et en connexion « indirecte » avec renvoi du gaz vers le méthaniseur. Une première série d'expériences a été réalisée avec connexion « directe » (expériences 1, 4, 5 et 6) afin d'évaluer l'influence selon ce choix de configuration. Une deuxième série (expérience 15 et 16) en connexion « indirecte » peut aussi être comparée. Les résultats sont présentés figure IV.20. Ces résultats décrivent des phénomènes intéressants.

- En comparaison avec l'expérience conduite sans le GLCC, notée  $P_3 = 0$  pour l'expérience 1 (en connexion « directe »), le GLCC permet d'améliorer  $R_{CH_4}^{glob}$  de 0,80 à plus de 0,91 selon la pression appliquée dans les expériences 4, 5 et 6. La diminution de pression dans le GLCC permet ensuite d'améliorer  $R_{CH_4}^{glob}$ , de 0,91 à 0,97 en passant de 5,5 à 2,2 bars. L'amélioration est très importante entre 5,5 et 3,2 bars (de 0,91 à 0,96), puis moins importante entre 3,2 et 2,2 bars (de 0,96 à 0,97). Ce résultat confirme l'intérêt du GLCC pour améliorer le taux de récupération du méthane et ainsi en limiter les pertes. En connexion « indirecte » (expériences 15 et 16),  $R_{CH_4}^{glob}$  est également amélioré grâce au GLCC.
- En revanche,  $R_{CH_4}^{col}$  tend à diminuer, alors que  $E_{CO_2}$  augmente lorsque la pression du GLCC diminue, et  $\bar{y}_{1,CH_4}$  décroît pour la pression la plus basse. Ce résultat peut s'expliquer par le couplage des phénomènes d'augmentation du débit de gaz entrant dans la colonne avec celui de la diminution de la fraction de méthane à l'entrée, avec la diminution de pression. En effet, à 2,2, 3,2 puis 5,5 bars, la fraction molaire en dioxyde de carbone diminue de 0,48, 0,39 à 0,35 alors que le débit de gaz entrant dans la colonne diminue de 30,3, 22,5 à 21,5  $Nm^3/h$ .

L'influence du GLCC et des pressions de désorption  $P_3$  sur les résultats plus locaux, comme la sortie de gaz du GLCC et celle de la désorption sous vide, est également analysée. Les résultats sont présentés figure IV.21. Comme déjà illustré par les tendances globales, le gaz récupéré du GLCC s'appauvrit en méthane ( $y_{2,CH_4}$ ) et son débit  $Q_2$  augmente lorsque la pression de désorption  $P_3$  diminue. La désorption intermédiaire impacte assez peu la composition du gaz issu de la désorption sous vide ( $y_{3,CH_4}$ ) avec ou sans GLCC, excepté à la pression la plus basse, et le débit de gaz libéré par la désorption  $Q_3$  tend à

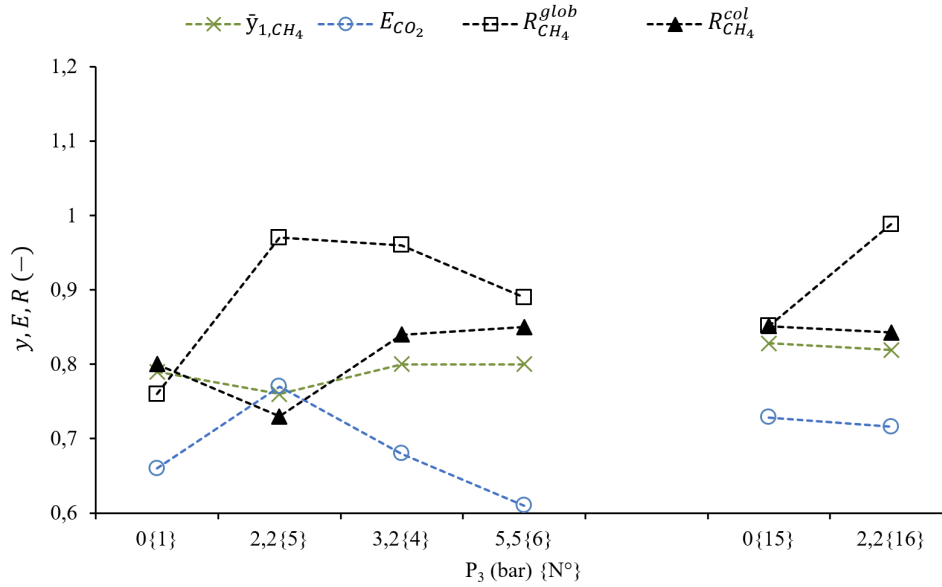


FIGURE IV.20 – Effet du GLCC et de la pression de désorption  $P_3$  sur les performances de l'épuration.

diminuer.

#### IV.3.4.3 Efficacité de la désorption du GLCC

Les mesures réalisées grâce au Saturométrie sur l'entrée de liquide du GLCC permettent d'établir si la désorption approche l'équilibre thermodynamique. En effet, à partir des mesures des fractions molaires en sortie de colonne, et à partir des modèles présentés au chapitre II, il est possible de calculer le débit et la composition du gaz qui serait récupéré du GLCC si l'équilibre était atteint et si l'efficacité de séparation était totale. Les diagrammes de parité de la fraction molaire en méthane en phase gaz en sortie du GLCC  $y_{2,CH_4}$  et du débit  $Q_2$  sont représentés figure IV.22 pour les sept expériences (17, 18, 19, 20, 22, 26, 36) pour lesquelles ces mesures ont été réalisées. Pour  $y_{2,CH_4}$ , les résultats expérimentaux sont en très bonne adéquation avec ce qui est prédit par le modèle. Moins de 20 % d'écart est globalement constaté, et sur la majorité des points moins de 2 %. Pour  $Q_2$ , les valeurs sont un peu plus éloignées, à plus ou moins 30 %. Sur la majorité des points, le débit de gaz expérimental est supérieur au débit prédit par le modèle. Ce résultat est surprenant car il correspondrait à une désorption de gaz plus importante qu'à l'équilibre. Une première cause pourrait être due au prélèvement réalisé sur le Saturométrie avec un léger dégazage du liquide avant son introduction dans le Saturométrie. Une deuxième cause pourrait être l'instabilité de la pression dans le GLCC. En raison des

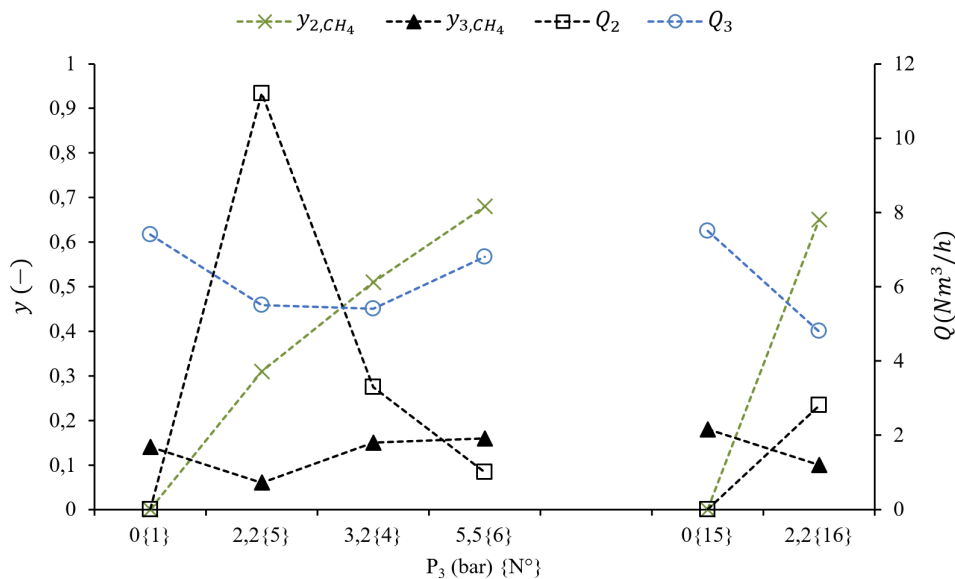


FIGURE IV.21 – Effet du GLCC et de la pression de désorption  $P_3$  sur la désorption dans le GLCC ( $y_{2,CH_4}$  et  $Q_2$ ) et influence sur la désorption sous vide ( $y_{3,CH_4}$  et  $Q_3$ ).

variations de pression, des pics de pressions basses se produisent. Or la désorption semble être un mécanisme plus rapide que l'absorption dans cet écoulement. Il y aurait donc une libération de gaz plus importante que celle attendue à la pression moyenne enregistrée. En conclusion, ces résultats confirment tout de même bien que la désorption dans le GLCC est efficace, tendant vers l'équilibre thermodynamique. Les temps de passage sont suffisants pour que le dégazage s'effectue et que le GLCC réalise la séparation du gaz et du liquide.

### IV.3.5 Consommation électrique

La consommation électrique a été évaluée par l'utilisation d'un compteur électrique placé en amont de l'armoire électrique du site de méthanisation. Les mesures ont été réalisées pour les expériences 31 et 35, respectivement à 30 et 20  $Nm^3/h$  de débit de biogaz sur une heure de fonctionnement. Le talon de consommation a été mesuré nul, la consommation instantanée est donc en totalité attribuée à l'Epurogaz. Les résultats sont présentés tableau IV.3.

Pour l'expérience 31, la consommation électrique de 25 kWh obtenue correspond à la puissance maximale de l'ensemble des machines (21,9 kW) à laquelle peut être ajouté 15 % de consommation pour l'automatisme, soit une consommation totale de 25 kWh, ce qui correspond à la valeur mesurée pour l'expérience 31. Des mesures d'intensité de courant réa-

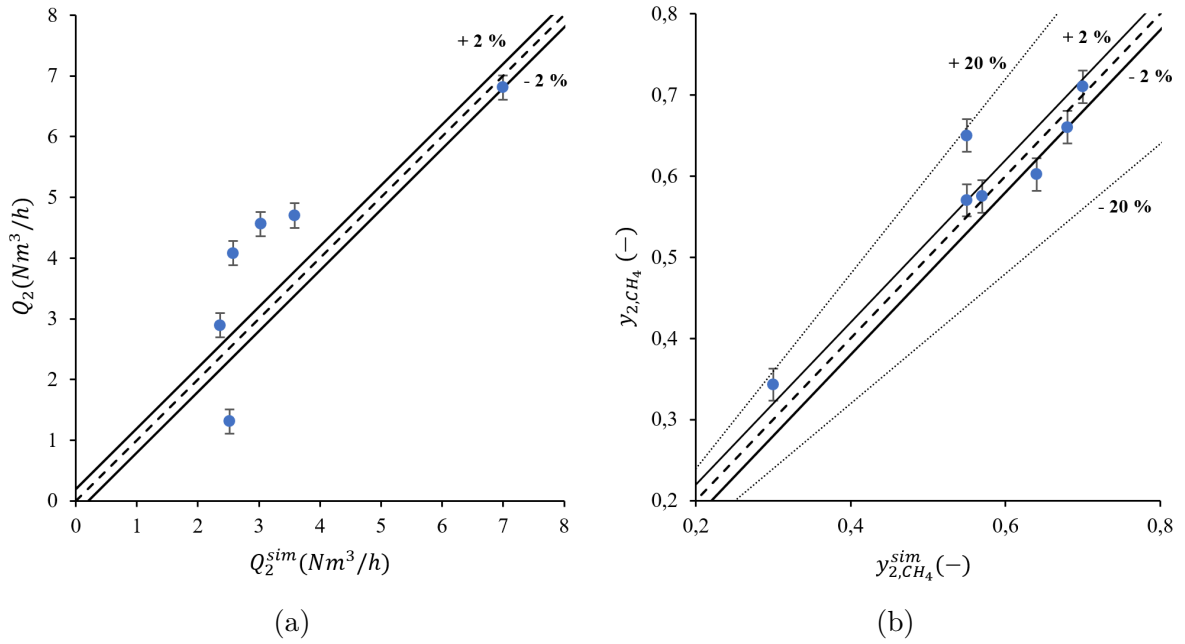


FIGURE IV.22 – Comparaison des résultats expérimentaux de (a)  $Q_2$  et (b)  $y_{2,CH_4}$  avec les valeurs théoriques supposant l'équilibre entre les phases à partir des fractions molaires en phase liquide mesurées par le Saturométrie.

lisées avec une pince ampèremétrique sur chacun des appareils ont permis de calculer pour cette expérience, des consommations électriques correspondant aux consommations nominales des appareils. Ces consommations sont largement supérieures aux valeurs moyennes rencontrées dans la littérature, entre 0,2 et 0,4  $kWh/Nm^3$  (Kapoor *et al.* (2021)). La principale raison expliquant cette surconsommation est la disposition du container sur le site de méthanisation et le mécanisme de circulation du biogaz vers l'installation. En effet, le gaz est acheminé vers la colonne par le compresseur qui aspire celui-ci sur toute la conduite jusqu'au méthaniseur (environ 30 m). Une dépression non-négligeable à l'aspiration du compresseur entraîne donc une perte d'efficacité et une surconsommation. Le compresseur doit pouvoir circuler plus de 78  $Nm^3/h$  à pleine puissance. Une solution technique envisageable serait d'associer un surpresseur, de faible consommation électrique, en début de ligne afin d'acheminer le biogaz jusqu'au compresseur, ou de raccourcir la ligne. D'autres choix de disposition entraînent également des surconsommations : l'utilisation de deux pompes hydrauliques qui pourraient être remplacées par une unique pompe si la cuve sous vide et la cuve de stockage étaient combinées en une cuve de stockage sous vide ; la pompe à vide qui n'est pas associée à un variateur de fréquence et qui est donc constamment en fonctionnement maximal. De plus, les résultats ont montré que la température n'ayant pas un effet significatif sur les performances d'absorption, l'emploi d'un



système réfrigérant pourrait être évité. Un système de conduites enterrées pourrait toute-fois être mis en place afin d'éviter la surchauffe du liquide. Enfin, une meilleure disposition spatiale des zones ATEX permettrait d'éviter l'utilisation du ventilateur d'extraction, par exemple en disposant les brides à l'extérieur. La suppression du ventilateur, du groupe de réfrigération, et l'adaptation de la conduite d'aspiration devrait permettre une réduction conséquente des puissances électriques utilisées.

Expérience	Mesure par compteur (kWh)	$kWh/Nm^3$
31	25	0,8
35	16,6	0,8

TABLEAU IV.3 – Consommation électrique de l'Epurogaz pour deux expériences à 20 et 30  $Nm^3/h$  de débit de biogaz.

### IV.3.6 Pistes d'améliorations techniques - Retour d'expérience

En complément des modèles décrits au chapitre II, les résultats quantitatifs et qualitatifs présentés jusqu'alors ont permis de montrer que les améliorations techniques proposées, notamment la régénération sous vide et la désorption à pression intermédiaire sont fondamentales pour obtenir de bonnes performances d'épuration. Ces résultats ont également permis de comprendre certains mécanismes, à l'origine des bonnes performances obtenues, mais également de mettre en exergue certaines pistes d'améliorations. Ces pistes d'améliorations seront donc décrites dans la suite et argumentées au regard des résultats décrits précédemment.

**Colonne d'absorption** Les résultats expérimentaux ont montré la forte sensibilité des performances d'épuration avec la hauteur de garnissage. **Une augmentation de la hauteur de garnissage** raisonnable pourrait permettre d'obtenir de meilleures performances après une optimisation technico-économique. Cette optimisation sera décrite en partie IV.4. Par ailleurs, les résultats du modèle de Billet & Schultes (1999) ont mis en avant deux points primordiaux dans le fonctionnement de la colonne d'absorption : la forte diminution du coefficient de transfert de matière due à la diminution du débit de gaz à l'ascension dans la colonne et le fonctionnement sous forme de colonne à bulles garnie en raison du rapport élevé de débit d'eau en comparaison au débit de gaz à la pression appliquée. Le modèle a permis de montrer que **la mise en place d'un garnissage**

**évolutif** s'adaptant à la diminution du débit de gaz permettrait à minima de maintenir les performances de transfert par rapport à l'entrée de la colonne, voir de les améliorer. Cette configuration pourrait avantageusement être mise en place afin de réduire la hauteur de garnissage et donc de colonne et permettre de diminuer sensiblement les coûts de fabrication. **Des tests préliminaires en colonne de taille réduite** de mesure des coefficients de transfert de matière selon cette configuration, permettraient de confirmer, en conditions bien contrôlées, ces résultats. De plus, cela permettrait de caractériser les écoulements et l'hydrodynamique s'établissant dans la colonne dans ces conditions spécifiques (à pression élevée, haute charge liquide et à diminution du débit de gaz).

La régulation mise en place sur le niveau d'eau a permis d'obtenir des résultats satisfaisants. Malgré tout, une régulation plus fine du niveau d'eau et donc du débit de sortie de la colonne et entrant dans le GLCC permettrait d'améliorer les performances de séparation de ce dernier. Un **capteur de niveau par mesure directe de différence de pression** permettrait de répondre à ce besoin. En complément, le remplacement du déverseur de contrôle de la pression à réglage manuel par une **électrovanne proportionnelle** à commande électrique permettrait d'une part une régulation plus fine de la pression dans la colonne (et faciliterait la régulation du niveau d'eau) et d'autre part de modifier la consigne de pression à distance.

**Le GLCC** Dans l'installation globale, l'eau circule consécutivement d'un milieu sous pression réduite à un milieu sous pression élevée, nécessitant un apport d'énergie fourni par la pompe. L'énergie est ensuite dissipée et perdue sous forme de pertes de charges essentiellement localisées aux niveaux des vannes de régulation. Des systèmes utilisant des **turbocompresseurs** (« hydraulic pressure booster ») permettent de récupérer une part importante de cette énergie. Dans ces systèmes, le flux sous pression est admis dans une turbine faisant tourner une roue fixée à un arbre. Cet arbre est fixé à une autre roue permettant de retransmettre l'énergie acquise et donc d'induire une surpression au fluide circulant vers la zone sous pression. Par ce biais, la hauteur manométrique nécessaire pour la pompe principale peut être réduite et donc permettre des économies d'énergie. Ce type de système est notamment utilisé en dessalement d'eau de mer par osmose inverse.

Dans le GLCC, la perte de gaz sous forme de rupture de vortex pourrait être évitée en montant la hauteur de l'entrée et en augmentant la hauteur de l'interface en fonctionnement. Ceci engendrerait des difficultés potentielles de gestion du niveau d'eau, mais qui

pourraient être compensées par la mise en place, comme pour la colonne, d'un **système plus précis de mesure et contrôle du niveau** associé à une **électrovanne gaz** pour la gestion de la pression. Cela permettrait de réduire le volume de la partie gaz, puisqu'il n'a pas été observé de LCO lors de son fonctionnement. Une conséquence serait également de réduire les variabilités de taux de gaz dues aux changements de niveaux et de pression. Pour parfaire la séparation et améliorer la récupération du méthane, un système de **pré-séparation du gaz** pourrait être mis en place en amont du GLCC. Un tel système est par exemple étudié par Wang *et al.* (2023). Le système utilise un élément statique sur la conduite d'entrée du GLCC permettant de mettre en rotation le flux dans la conduite horizontale et d'induire la formation d'un coeur gazeux. Avant la buse d'injection, une conduite est imbriquée dans la conduite principale dans laquelle ne passe que l'écoulement central de la conduite, majoritairement le gaz. Ce système serait utile dans le cas de taux de gaz variables. Si ce dernier est stable et connu, un **redimensionnement du GLCC** considérant ce débit de gaz pourrait être suffisant.

**La régénération de l'eau sous vide** Sur l'installation actuelle, la régénération de l'eau est divisée en deux étapes : une séparation sous vide avec un dégazage amplifié par un mélangeur statique puis un stockage à pression atmosphérique. Cette configuration permet d'obtenir un dégazage efficace du liquide, mais pose également trois inconvénients majeurs : si la désorption de l'eau n'est pas achevée dans la cuve sous vide ou si la séparation n'est pas totale, la cuve de stockage sous pression atmosphérique ne permettra pas de poursuivre la désorption et ajoute un risque de resolubiliser du gaz. La cuve de stockage et la cuve sous vide pourraient donc être regroupées sous la forme d'un **ballon de séparation horizontal** supportant les dépressions appliquées. Le volume du ballon doit permettre les variations de niveaux liées à la mise en route et à l'arrêt du système. Ce système permet alors également de s'affranchir d'un système de régulation de niveau supplémentaire, et de combiner les deux pompes hydrauliques en une **pompe unique** de capacité légèrement supérieure. Pour réduire la consommation d'énergie de la pompe à vide, un variateur peut y être adjoint. De plus, un système de pré-séparation du gaz, à pression atmosphérique par exemple, permettrait d'avoir un volume de gaz moins important à évacuer pour la pompe à vide. Ce gaz désorbé à pression atmosphérique contiendrait encore du méthane, qui pourrait être mélangé au biogaz, et améliorerait de fait la pureté de la sortie bioCO<sub>2</sub>.

## IV.4 Optimisation énergétique du procédé d'épuration Epurogaz

Les retours d'expérience acquis sur l'installation permettent de proposer des solutions concrètes pour l'amélioration du procédé. Pour proposer une solution technologique optimale, un travail d'optimisation énergétique est mené. Ce travail se base sur une réappropriation du procédé suite aux retours d'expérience. L'utilisation du logiciel de simulation Prosim est utilisé dans le but d'obtenir une efficacité énergétique maximale pour des coûts de production minimums. La simulation est donc celle présentée au chapitre II, avec un nombre d'étages augmenté de 3 à 6. En supposant qu'un étage correspond à 1 m de garnissage, cela correspond à une hauteur supplémentaire de 3 m, soit un total de 6 m de hauteur. Le surcoût associé est estimé à 20 k€, d'après le fabricant.

### IV.4.1 Critères de performances et variabilité des entrées

Les objectifs à atteindre sont d'abord une pureté en méthane dans le biométhane supérieure à 97 %, valeur permettant de satisfaire à la qualité de gaz pour l'injection dans le réseau de distribution. De plus, le taux de récupération est pris supérieur à 98 % dans le but de minimiser les pertes de méthane. Cette valeur est fixée par l'arrêté du 10 novembre 2009 fixant les règles techniques auxquelles doivent satisfaire les installations de méthanisation soumises à autorisation. La consommation énergétique déduite de la simulation permet d'obtenir un critère de discrimination entre différents résultats qui satisferaient aux deux objectifs. En complément, le calcul de l'efficacité énergétique est également réalisé.

Les paramètres opératoires du procédé sont :

- la pression d'absorption  $P_1$ , dont la valeur varie de 7 à 10 bars par pas de 1 ;
- le débit de liquide  $Q_0$ , dont la valeur varie de 6 à 10 par pas de 2 ;
- la pression de désorption intermédiaire  $P_3$ , dont la valeur varie de 2 à 4 puis 5 bars ;
- la pression de régénération finale sous vide  $P_5$ , dont la valeur varie de 0,8 à 0,5 puis 0,2 bar.

Ces paramètres opératoires sont utilisés pour réaliser la simulation dans différents cas. Tout d'abord, l'épuration d'un débit de biogaz de  $40 Nm^3/h$  composé de 60 % de méthane et 40 % de dioxyde de carbone est considéré. Deux cas d'étude sont alors envisagés, un

cas hiver où la température de l'eau est prise à 10 °C et un cas été où elle est prise à 30 °C. L'étude est ensuite répétée pour un débit à 20 Nm<sup>3</sup>/h dans les mêmes conditions.

### IV.4.2 Résultats d'optimisation

Les résultats obtenus par la simulation utilisant le logiciel Prosim sont présentés figure IV.23. Les valeurs présentées sont les consommations électriques en kWh/Nm<sup>3</sup>. Celles dont la couleur de fond est bleu correspondent à une pureté en méthane supérieure à 97 %, celles en orange à un taux de récupération supérieur à 98 %, celles en vert remplissent ces deux conditions, et celles non colorées aucunes.

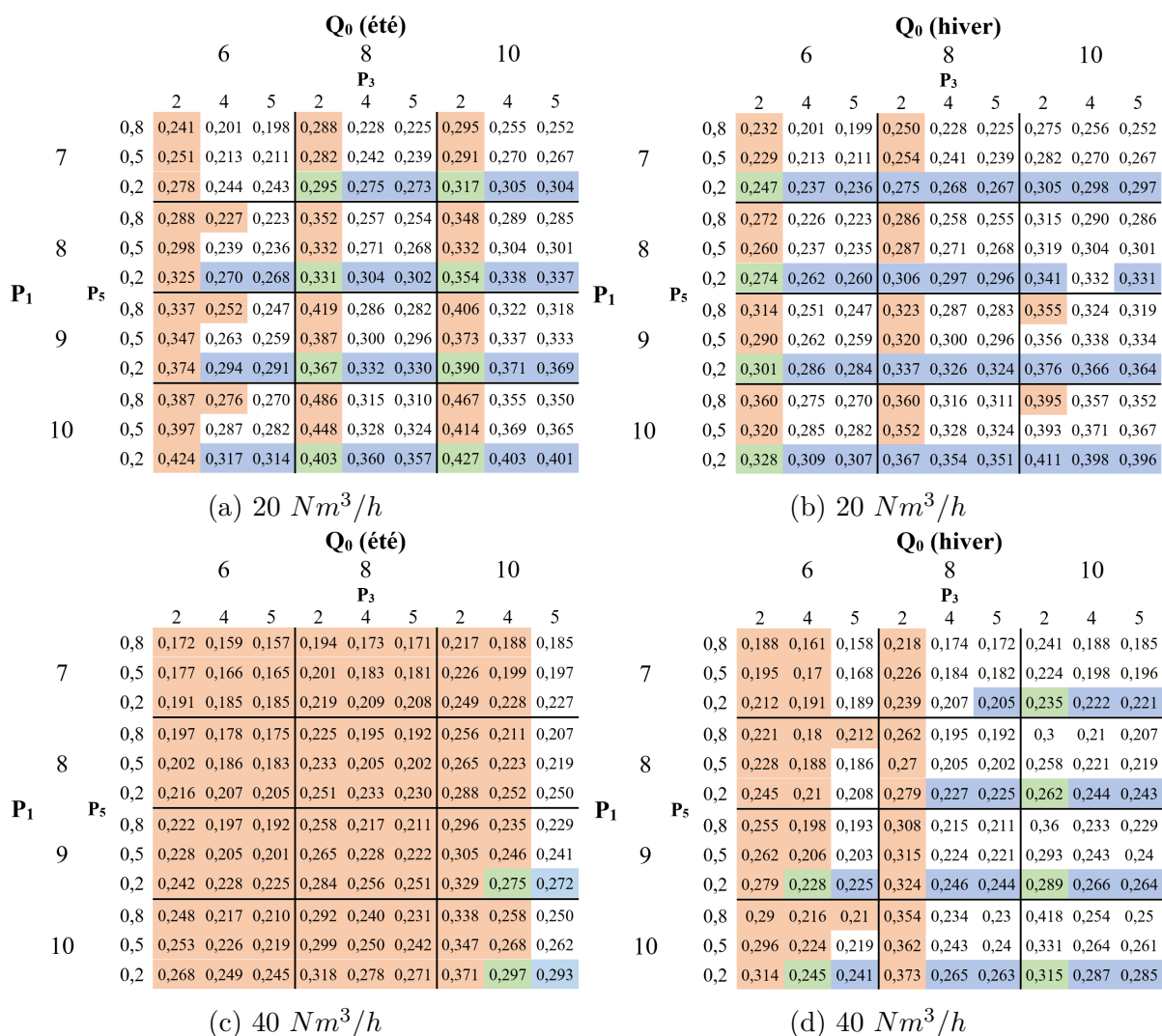


FIGURE IV.23 – Recherche des paramètres opératoires optimaux pour les conditions extrêmes de fonctionnement du procédé Epurogaz, à débit de biogaz de 20 Nm<sup>3</sup>/h (a) en été à 30 °C et (b) en hiver à 10 °C et à 40 Nm<sup>3</sup>/h (a) en été à 30 °C et (b) en hiver à 10 °C.

Dans les quatre conditions extrêmes de fonctionnement du procédé envisagées, des paramètres opératoires permettent de satisfaire aux exigences d'épuration souhaitées. À 40 Nm<sup>3</sup>/h en été, seules deux conditions le permettent, à 10 m<sup>3</sup>/h de débit liquide, 4 bars de désorption intermédiaire et 0,2 bar de régénération sous vide, et des pressions d'absorption de 9 et 10 bars correspondant à des consommations électriques de 0,275 et 0,297 kWh/Nm<sup>3</sup> respectivement. La consommation la plus faible permet d'obtenir une efficacité énergétique, définie comme le PCS/Nm<sup>3</sup> de biométhane obtenu divisé par la somme du PCS/Nm<sup>3</sup> de biogaz traité et de l'électricité consommée par Nm<sup>3</sup> de biogaz traité, de 91 %. Pour le même débit de biogaz en hiver, 6 conditions sont envisageables, avec une consommation pouvant varier de 0,228 à 0,315 kWh/Nm<sup>3</sup>. La consommation la plus faible est ici associée à une efficacité énergétique de 92,3 % contre 90,7 % pour la consommation la plus élevée. Si à 40 Nm<sup>3</sup>/h, le taux de récupération est généralement atteint et la pureté est plus difficile à obtenir, à 20 Nm<sup>3</sup>/h, la pureté est généralement obtenue mais le taux de récupération est plus difficile à atteindre. Une désorption à 2 bars dans le GLCC est alors requise, et en hiver la consommation optimale est de 0,247 et en été de 0,295 kWh/Nm<sup>3</sup>. Les efficacités correspondantes sont de 95,1 et 95,2 %. Dans tous les cas, les efficacités énergétiques sont très intéressantes, légèrement supérieures à celles rencontrées dans la littérature (Rotunno *et al.* (2017)). Ces résultats d'optimisation illustrent l'intérêt de la mise en place de la désorption intermédiaire, de la régénération sous vide, et de l'augmentation de la hauteur de colonne.

## IV.5 Étude de l'épuration de la sortie bioCO<sub>2</sub>

La valorisation de l'ensemble des co-produits de la méthanisation est souhaitable dans le but d'optimiser les performances économiques et environnementales de la filière. Cela nécessite donc de pouvoir valoriser le flux de bio-CO<sub>2</sub> produit lors de l'épuration. Comme l'ont montré les résultats expérimentaux, malgré la mise en place de la désorption intermédiaire dans le GLCC qui permet de diminuer la fraction de méthane dans cette sortie, le bio-CO<sub>2</sub> obtenu ne peut être valorisé en l'état. Une étape de captation du méthane contenu dans le flux gazeux chargé en dioxyde de carbone est donc nécessaire. Cette étape permet également d'éviter le rejet de méthane à l'atmosphère.

Un travail prospectif de recherche est donc entrepris dans cette partie, afin d'identifier un

solvant susceptible de permettre l'absorption de méthane, préférentiellement au dioxyde de carbone, et donc de permettre l'épuration du flux de bioCO<sub>2</sub>. L'identification d'un tel candidat à l'absorption est réalisée par la mesure des constantes de Henry via l'utilisation du Saturométrie.

### IV.5.1 Mesure des coefficients de partage dans l'eau

Afin de valider les mesures réalisées par le dispositif Saturométrie, une première série d'expériences est réalisée sur de l'eau dans le but de caractériser les constantes de Henry. Quatre répétitions sont réalisées avec de l'eau du robinet issue du réseau de distribution d'eau potable du laboratoire, et deux répétitions avec de l'eau ultra-pure. Les résultats sont comparés aux valeurs attendues par le modèle de Holder *et al.* (1980). Les résultats sont présentés figure IV.24. Pour information, les compositions du gaz sont analysées sur chromatographie phase gaz et pour les expériences 3 et 4 avec l'eau du robinet, la grande cellule liquide du Saturométrie est utilisée ; pour les autres, la petite cellule est utilisée. Le gaz considéré est un mélange à 50 % de dioxyde de carbone et 50 % de méthane provenant d'une bouteille étalon. La pression initiale appliquée est d'environ 6 bars. Les incertitudes sont déterminées à partir de la méthode décrite au chapitre III. Les résultats indiquent tout d'abord une bonne répétabilité des mesures, à la fois pour l'eau du robinet et pour l'eau ultra-pure. Pour le coefficient de partage du méthane, les valeurs coïncident avec celles attendues par le modèle de Holder *et al.* (1980), à la fois pour l'eau du robinet et pour l'eau ultra-pure. Il ne semble pas y avoir d'effet entre les deux. Pour le dioxyde de carbone, les valeurs expérimentales sont également en accord avec les valeurs de la littérature et le modèle de Holder *et al.* (1980) pour l'eau ultra-pure, autour de 142 MPa. Une différence s'observe cependant pour l'eau du robinet. Les valeurs expérimentales sont en moyennes à 152 MPa alors que le modèle prévoit une mesure à 136 MPa. Cette différence peut être attribuée aux équilibres calco-carboniques, qui peuvent modifier la quantité de dioxyde de carbone absorbée dans l'eau, tel que décrit dans Budzianowski *et al.* (2017). Ne disposant pas davantage d'informations sur la qualité de l'eau, l'analyse ne sera pas poussée plus loin, d'autant que les écarts restent relativement faibles. Ces résultats confirment la possibilité d'utilisation du Saturométrie pour la mesure des coefficients de partage pour le dioxyde de carbone et le méthane avec des solutions dont les capacités d'absorption ne sont pas connues.

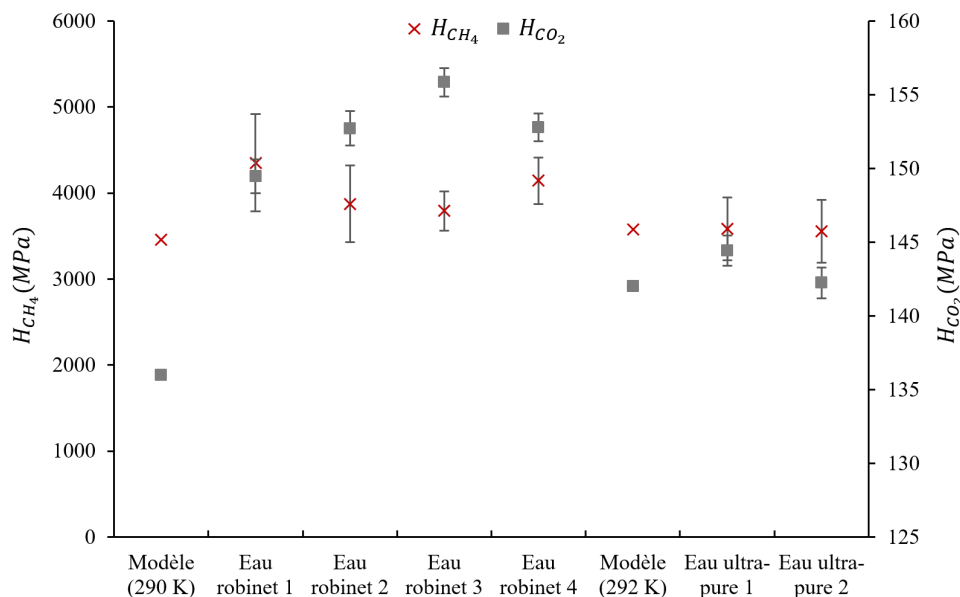


FIGURE IV.24 – Mesures expérimentales des constantes de Henry du dioxyde de carbone et du méthane dans de l'eau ultra-pure et dans de l'eau du robinet, réalisées avec le Saturimetrix et comparaison avec le modèle de Holder *et al.* (1980).

## IV.5.2 Recherche d'un candidat à l'absorption du méthane

Par soucis de comparaison entre des absorbants ne présentant pas les mêmes masses molaires, et parfois même des masses molaires non déterminées, les coefficients de partage sont exprimés en  $Pa.m^3(d'absorbant)/mol(composé\ absorbé)$  selon l'équation IV.3. Cette unité permet également des comparaisons technico-économiques plus aisées, les prix et critères de pompage étant plus accessibles au  $m^3$  qu'à la mole. Pour une valeur de  $y$  donnée, plus la constante  $H$  sera faible, plus le composé sera soluble dans le solvant.

$$y = \frac{HC_{liq}}{P} \quad (IV.3)$$

Les résultats des mesures des coefficients de partage sont présentés figure IV.25 pour le méthane et pour le dioxyde de carbone, ainsi que les valeurs de sélectivité qui en découlent, en comparaison avec de l'eau ultra-pure. Les données sont reportées en annexe D. Les solutions étudiées sont de l'eau ultra-pure, un mélange eau-éthanol à 50 % en volume, une solution d'éthanol pure (EtOH), et trois solutions de « pickering » Pick 1, Pick 5 et Pick 15 à 1, 5 et 15  $g/L$  fournies par le LCA. Ensuite, des solutions de mélange d'eau et de carbonate de glycérol à 10 et 50 % en comparaison avec les solutions micellaires SM12 (à 12 % de phytostérol) et SM16 (à 16 % de phytostérol) fournies par



le LCA sont également étudiées. Enfin, deux huiles sont testées, une (l'huile de soja époxydée) en mélange à 20 % avec de l'eau et l'autre (l'huile d'olive) pure. L'incertitude pour la mesure du méthane est d'environ 2 000 Pa, et celle pour le dioxyde de carbone de 200 Pa.

Pour le dioxyde de carbone, l'ajout d'éthanol modifie peu l'équilibre, la constante se maintenant à une valeur de 2 800  $Pa.m^3/mol$ . C'est également le cas pour les trois solutions de « pickering » à concentrations croissantes, qui engendrent peu de variabilité sur la mesure. Pour l'éthanol pur en revanche, la constante chute à une valeur de 1 000  $Pa.m^3/mol$ . Pour le méthane, cette fois-ci la constante chute pour le mélange d'eau et d'éthanol, de 70 000 à 25 000  $Pa.m^3/mol$ . Les constantes pour les solutions de « pickering » chutent dans les mêmes proportions, sans influence marquée de la concentration en particules. Pour l'éthanol pur, la constante diminue encore jusqu'à 6 200  $Pa.m^3/mol$ . Ces résultats se traduisent par une sélectivité largement améliorée en comparaison à l'eau, chutant de 25 à environ 9 pour les solutions en mélange et 6 pour l'éthanol pur. Pour ces solutions, les particules de « pickering » ne semblent pas avoir d'influences prépondérantes sur l'absorption des composés étudiés. La meilleure sélectivité est obtenue pour l'éthanol pur, avec les constantes de partage les plus basses. L'éthanol pur constitue donc un candidat intéressant pour l'absorption du méthane dans le cadre de l'épuration de la sortie bio- $CO_2$  de l'Epurogaz.

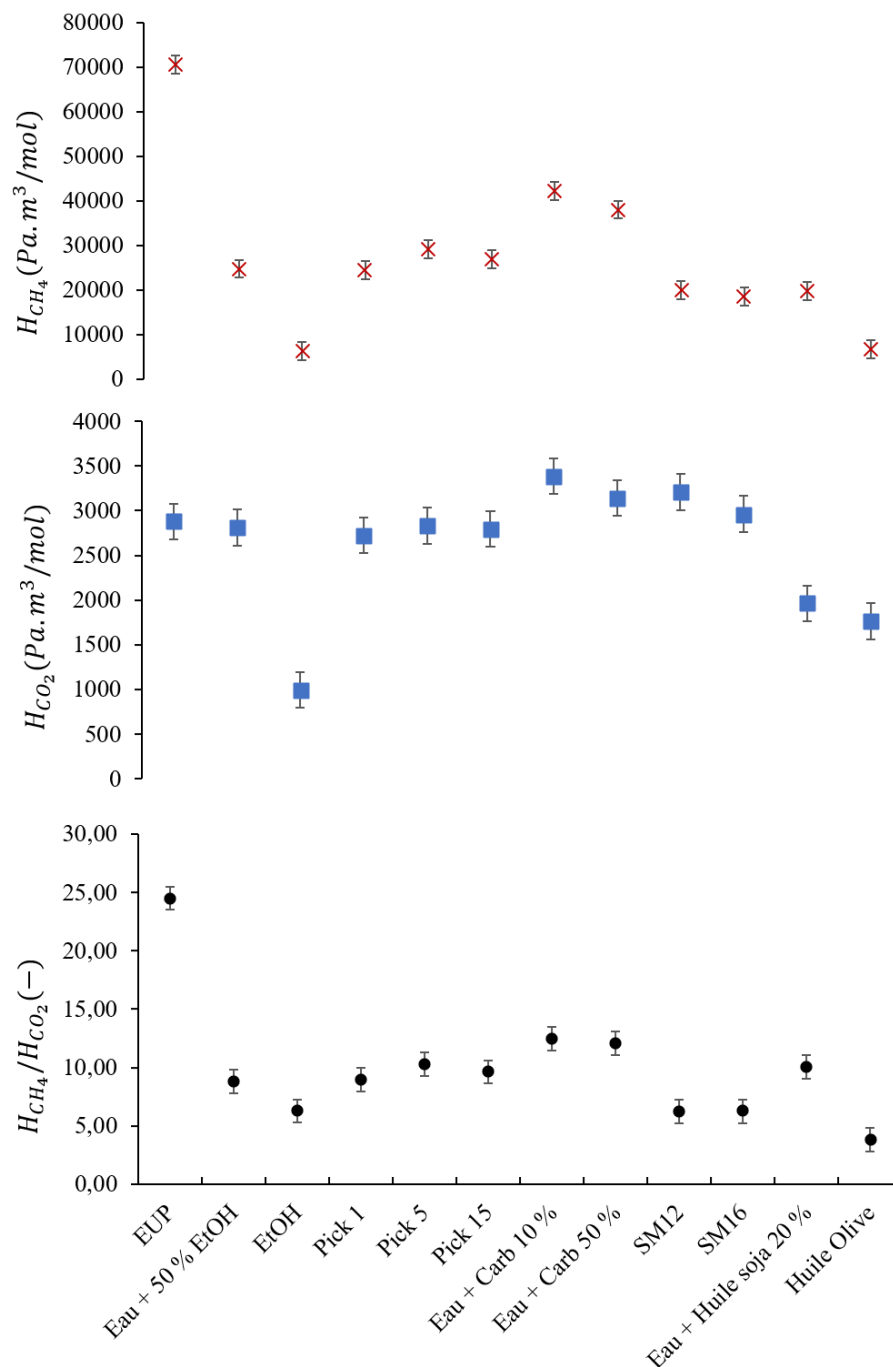


FIGURE IV.25 – Comparaison des mesures des coefficients de partage du méthane, du dioxyde de carbone réalisées avec le Saturométrie et calcul de la sélectivité pour différentes phases liquides absorbantes.

Les solutions micellaires sont ensuite comparées aux solutions d'eau et de carbonate de glycéril. Tout d'abord, le carbonate de glycéril semble limiter l'absorption de dioxyde de carbone, puisque la constante de Henry est légèrement supérieure. Les solutions micellaires présentent des valeurs similaires, autour des 3 000 Pa.m<sup>3</sup>/mol. Pour le méthane, les solutions de carbonate de glycéril permettent une forte diminution des constantes,

avec un effet semble-t-il de la concentration, passant de 70 000 pour l'eau à 42 000 puis 38 000  $Pa.m^3/mol$ . Les solutions micellaires permettent ensuite d'augmenter à nouveau fortement l'absorption du méthane, la constante chutant à environ 20 000  $Pa.m^3/mol$  (sans effet notable toutefois de la concentration). Ces résultats se traduisent par une forte amélioration de la sélectivité, passant de 25 à 12 pour les solutions de carbonate de glycérol puis à 6 pour les solutions micellaires. Ces solutions présentent donc des perspectives intéressantes pour l'absorption du méthane, avec des performances proches en termes de sélectivité de celles de l'éthanol. Les constantes restent toutefois légèrement supérieures en comparaison à ce dernier ; il faudra donc mettre en jeu une quantité légèrement supérieure pour obtenir la même efficacité d'absorption. Une évaluation technico-économique pourrait permettre de privilégier l'un ou l'autre de ces composés, l'éthanol présentant des risques de sécurité et les solutions micellaires des risques potentiels d'encrassement.

Finalement, les deux huiles testées (huile de soja époxydée en mélange à 20 % avec de l'eau et huile d'olive pure) montrent également des perspectives intéressantes. Même si la constante de Henry pour le dioxyde de carbone est réduite à respectivement 1 950 et 1 750  $Pa.m^3/mol$ , la diminution conséquente de celle pour le méthane, à 20 000 et 6 500  $Pa.m^3/mol$ , permet d'obtenir des sélectivités très intéressantes (notamment pour l'huile d'olive) à 10 et 3,8, encore plus faibles que pour l'éthanol et les solutions micellaires. Des émulsions à forte teneur en huile pourraient être utilisées afin de maintenir ces performances tout en réduisant les contraintes techniques.

Ces résultats sont très prometteurs puisqu'ils ont permis d'identifier des candidats présentant des réductions des constantes de Henry pour le méthane d'un facteur 10 tout en obtenant une sélectivité réduite de 25 à 3,8 dans le meilleur cas. Cette sélectivité reste toutefois insuffisante pour l'épuration de la sortie bio- $CO_2$  de l'Epurogaz. En effet, en raison de la pression partielle plus élevée en dioxyde de carbone dans ce flux gazeux, due à la teneur faible en méthane, et à la sélectivité qui reste supérieure à 1, la quantité de dioxyde de carbone absorbée sera supérieure à celle en méthane. En l'état, ces composés ne peuvent pas permettre l'épuration du bio- $CO_2$  pour une valorisation éventuelle. En revanche, ils peuvent permettre de capter une partie du méthane contenu dans ce flux gazeux afin de limiter les impacts environnementaux et économiques liés à son rejet dans l'atmosphère. D'autres solvants pourraient être envisagés pour réaliser cette étape d'épuration par absorption sélective du méthane. Les liquides ioniques, couramment employés à

des fins de séparation de gaz, et surtout les solvants eutectiques profonds naturels (« natural deep eutectic solvents » en anglais, ou NADES) peuvent être développés (Shupek *et al.* (2020)). Les travaux de Altamash *et al.* (2019) par exemple, ont permis d'identifier des solutions permettant d'obtenir une sélectivité inférieure à 1 à pression atmosphérique.

## IV.6 Conclusion du chapitre 4

Ce chapitre a permis de présenter la mise en route du procédé Epurogaz sur le site de méthanisation de la ferme de Lamothe et la base de données obtenue suite à la campagne expérimentale. L'analyse des résultats, riche en enseignements, a mis en évidence le lien entre les paramètres opératoires et les performances d'épuration.

Concernant la mise en route du procédé, les modèles de régulation mis en place ont permis de définir des constantes pour les régulateurs PI et PID. L'utilisation de ces constantes dans l'automate de contrôle du procédé a finalement permis d'obtenir un fonctionnement stable de l'installation sur des durées supérieures à 3 heures, suffisantes à l'obtention d'un régime permanent. La stabilité des mesures a permis d'extraire de chaque expérience des résultats pour la comparaison entre différentes conditions opératoires, notamment par rapport à la pureté en méthane dans la sortie biométhane  $y_{1,CH_4}$ , le taux de récupération du méthane  $R_{CH_4}$ , et la capacité d'élimination du dioxyde de carbone  $E_{CO_2}$ .

Par une approche qualitative d'imagerie, complétée par des analyses quantitatives basées sur des bilans de matière, le fonctionnement du GLCC a été caractérisé. Ainsi, le flux multiphasique entrant dans le GLCC, fortement chargé en gaz, ressort de celui-ci avec un taux de bulles largement inférieur. Le vortex qui s'établit, identifié sur les fenêtres de visualisation, semble offrir, selon sa structure, une certaine efficacité de séparation dépendante des conditions opératoires et notamment du débit de liquide et de la hauteur de l'interface, qui pourront être ajustés selon le débit de liquide qui circule. L'efficacité de désorption du GLCC, mesurée à partir des fractions molaires en phase liquide en sortie de colonne d'absorption, est proche de l'équilibre. Le débit de gaz libéré augmente ainsi que sa teneur en dioxyde de carbone quand la pression du GLCC diminue. Cela se traduit par une amélioration du taux de récupération de méthane, sans grande influence sur la qualité du biométhane produit jusqu'à une certaine pression. En effet, à pression trop faible, la quantité et la qualité du gaz recirculé peuvent affecter les performances d'épuration de la

colonne d'absorption.

Les autres paramètres opératoires étudiés sont la pression d'absorption, le débit de liquide, la température du liquide, la pression de désorption, et la hauteur de colonne. Les variations de température sur la gamme étudiée (288 à 310 K) montrent peu d'influence sur les performances d'épuration. L'influence antagoniste sur la partie absorption et désorption pourrait expliquer ce résultat. L'augmentation de la pression d'absorption sur une plage de 7 à 10 bars permet d'améliorer l'efficacité d'absorption du dioxyde de carbone et donc la pureté en méthane du biométhane. Cette amélioration est néanmoins associée à une augmentation des pertes en méthane. Ces pertes à pressions plus élevées (requis pour atteindre les puretés visées) peuvent toutefois être compensées par l'utilisation du GLCC. L'influence de la désorption sous vide, évaluée dans ce travail, constitue un résultat majeur. L'action du vide déplace l'équilibre thermodynamique en faveur d'une désorption plus importante, accélérée cinétiquement par la présence du mélangeur statique en aval de la cuve sous vide. L'amélioration de la pureté en méthane avec la diminution en pression, jusqu'à 0,2 bar, est expérimentalement démontrée et confirme les résultats des simulations développées au chapitre II. Contrairement à l'augmentation de la pression dans la colonne, la désorption sous vide n'entraîne pas d'augmentation des pertes en méthane.

La hauteur de garnissage a pu être augmentée de 2,65 à 3,35 m. Cette faible augmentation, en association avec le vide instauré pour la désorption, a permis d'accéder à des performances d'épuration comparables à celles rencontrées dans la littérature, avec une consommation énergétique équivalente ( $0,4 \text{ kWh/Nm}^3$  en retirant la surconsommation du compresseur) mais pour des coûts d'investissement inférieurs. Le système de régénération, moins onéreux qu'une colonne de stripping rencontrée sur les installations usuelles, et la colonne d'absorption de taille réduite, ont permis d'obtenir une teneur en méthane dans le biométhane de 97 %, satisfaisant aux exigences de qualité pour la réinjection dans le réseau de distribution de gaz, et donc aussi pour la valorisation en carburant pour véhicule. En complément, l'utilisation des corrélations de transfert de matière a permis d'établir que, pour s'adapter à la réduction du débit volumique de gaz due à l'absorption, la mise en place d'un garnissage anisotropique dans la colonne permet d'améliorer le transfert de matière, et donc potentiellement de réduire la hauteur de garnissage et les coûts inhérents. Le débit liquide est le dernier paramètre étudié, dont l'influence, pour l'épuration d'un débit de gaz dans une colonne de hauteur donnée, est fortement dépendante de la pression

d'absorption et de la pression de régénération. Si sa valeur est trop faible, la qualité du biométhane peut ne pas être atteinte, mais si elle est trop élevée, des pertes en méthane se produisent avec une surconsommation énergétique. Dans un objectif de simplification du procédé, ce paramètre pourrait être utilisé comme variable d'ajustement pour adapter le procédé aux variations de débit de biogaz.

La recherche d'un optimum de fonctionnement par simulation a permis d'identifier des conditions opératoires pour une colonne présentant une augmentation de trois à six étages théoriques, correspondant à une augmentation de la hauteur de garnissage et un choix de celui-ci plus adéquat. À  $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$  de biogaz, une pureté du biométhane de 97 % est obtenue pour un taux de récupération de 98 %. La consommation électrique associée est de  $0,25 \text{ kWh}/\text{Nm}^3$  en moyenne et l'efficacité énergétique de la transformation de 92 %. À  $20 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , les mêmes conditions sont obtenues pour une consommation électrique de  $0,27 \text{ kWh}/\text{Nm}^3$  et l'efficacité énergétique est alors de 95 %. Ces valeurs simulées de consommation électrique sont inférieures à celles mesurées expérimentalement car elles s'affranchissent du maintien en température, regroupent les deux pompes en une, considèrent une meilleure efficacité de la colonne, et supposent que l'aspiration du compresseur est réalisée dans des conditions plus adéquates (à pression atmosphérique).

Enfin, l'étude concernant l'épuration de la sortie de bio- $\text{CO}_2$ , dans un objectif de valorisation en aval du procédé d'épuration ou pour limiter les rejets de méthane, a montré des perspectives intéressantes. Les candidats étudiés, notamment l'éthanol, pur ou en mélange avec de l'eau, les solutions micellaires de phytostérol, l'huile de soja en émulsion dans de l'eau ou encore l'huile d'olive pure, ont permis d'abaisser les constantes de Henry, notamment pour le méthane, conduisant à l'obtention d'une sélectivité d'absorption réduite de 25 pour l'eau pure jusqu'à 3,8 pour l'huile d'olive. Des perspectives d'améliorations avec les NADES peuvent être envisagées.



## Chapitre V

# Étude environnementale et économique de l'épuration du biogaz à petite échelle

Les résultats développés au chapitre IV ont confirmé la pertinence technique du procédé Epurogaz. Les innovations apportées, brevetées et consolidées dans leur fonctionnement lors de la campagne expérimentale, permettraient *a priori* d'améliorer la viabilité économique d'une installation de méthanisation à la ferme. En octroyant la possibilité de valoriser ce biogaz dans une filière complémentaire à la cogénération, l'épuration à petite échelle viendrait renforcer encore ce modèle de production d'énergie territoriale. Mais qu'en est-il réellement de la rentabilité économique de ce système ? Les revenus obtenus par la vente du gaz permettent-ils de compenser les investissements lourds restant pour l'essentiel à la charge de l'agriculteur ? Ce chapitre a pour objectif de donner des éléments de réponse à ces questions à travers une étude économique. Compte tenu de la diversité des situations et de l'évolution permanente de cette filière, les perspectives d'extrapolation seront toutefois à considérer avec précautions.

Par ailleurs, la valorisation du biogaz répondant à la nécessité de substitution des ressources fossiles dans le cadre de la transition énergétique et écologique, l'impact environnemental de cette valorisation est ici évalué à travers une analyse de cycle de vie. Le scénario envisagé est celui de la production de carburant bioGNV par l'Epurogaz ou par un procédé de lavage aux amines, en comparaison avec une filière équivalente basée sur l'utilisation de gaz naturel fossile.



## V.1 Évaluation de la rentabilité économique d'une installation de méthanisation agricole à petite échelle

### V.1.1 Présentation du cas considéré

Les coûts associés à la mise en place d'une unité de méthanisation sont très variables, selon la typologie du projet ou son emplacement. Un cas d'étude fictif est donc proposé ici. Il s'agit d'un projet porté par un agriculteur en polyculture-élevage. L'analyse du gisement mobilisable sur son exploitation a conduit à l'identification de 8 500 t/an de lisier bovin et 545 t/an d'ensilage de maïs. La production moyenne de biogaz de ce gisement peut être évaluée à partir du taux de matière sèche par rapport à la matière brute (TS, en %), respectivement 10 et 30 % pour le lisier et l'ensilage de maïs, du taux de matière volatile par matière sèche (MV en %, respectivement 80 et 96 % pour le lisier et le maïs) et du potentiel de production de méthane par tonne de matière volatile (PM, respectivement 350 et 650  $Nm^3/t$  pour le lisier et le maïs). Le débit moyen de production de méthane est alors donné par l'équation V.1 (Moletta (2015)).

$$Q_{biogaz}^{moy} = TS \times MV \times PM \quad (V.1)$$

Le débit de biogaz moyen obtenu est de 38,8  $Nm^3/h$  sur une année. En considérant un taux de disponibilité de l'installation de 90 % (Cucchiella *et al.* (2015b)), le débit de production réel de l'installation est de 42,6  $Nm^3/h$ . Des pertes en biogaz moyennes de l'ordre de 6 % sont généralement constatées (Smyth *et al.* (2010)), ce qui conduit à l'obtention d'un débit moyen de biogaz valorisable de 36,5  $Nm^3/h$  et un débit de biogaz instantané à valoriser de 40  $Nm^3/h$ . Les intrants permettent d'obtenir un biogaz composé de 60 % de méthane et de 40 % de dioxyde de carbone.

Trois scénarios de valorisation sont envisagés :

- scénario 1 : valorisation en cogénération, avec revente de l'électricité sur le réseau et récupération d'une partie de la chaleur pour maintenir le méthaniseur en température ;
- scénario 2 : valorisation en injection dans le réseau de distribution de gaz ;

- scénario 3 : valorisation en carburant véhicule sous forme d'une station GNC non connectée au réseau de distribution de gaz.

**Le méthaniseur** Le méthaniseur est commun à l'ensemble des scénarios. Un coût d'investissement moyen de 5 000 €/kWe est considéré (Cucchiella & D'Adamo (2016)), prenant en charge les pré-traitements du biogaz. Le kWe est calculé en considérant une énergie de 10,54 kWh/Nm<sup>3</sup> de méthane, une pureté du biogaz de 60 %, un débit réel de 42,6 Nm<sup>3</sup>/h et un rendement de conversion électrique de 30 %, ce qui donne un total de 80,7 kWe (Cucchiella *et al.* (2015a)). Le coût d'investissement du méthaniseur est alors estimé à 403,5 k€. La consommation électrique allouée à la méthanisation est de 0,13 kWh/Nm<sup>3</sup> de biogaz (Bortoluzzi *et al.* (2014)). Le coût de production dû aux intrants est de 10 €/t pour le maïs et 0 € pour le lisier, ce dernier étant considéré comme un co-produit disponible sur place (Bortoluzzi *et al.* (2014)). Le coût du transport du maïs est par ailleurs de 2 €/t (Sgroi *et al.* (2015)).

**Scénario 1 : Cogénération** Dans le cas de la cogénération, un coût d'investissement de 1 500 €/kWe est considéré (Sidler (2009)) prenant en compte le raccordement au réseau, soit un investissement de 122 k€. Le rendement de conversion électrique de la cogénération est de 30 % et constitue la seule source de revenus, la chaleur étant utilisée uniquement pour chauffer le digesteur. Le prix de rachat de l'électricité est de 200 €/MWh en ajoutant une prime à l'effluent.

**Scénario 2 : Injection réseau** Dans ce scénario, un Epurogaz est utilisé afin de réaliser l'épuration du biogaz. Le modèle optimisé développé au chapitre IV permet, pour les conditions d'entrée de biogaz, d'obtenir un gaz d'une pureté en méthane de 97 % avec une consommation électrique pour l'épuration de 0,24 kWh/Nm<sup>3</sup> et pour un rendement de récupération en méthane de 98,6 %. Le débit de biométhane produit est donc de 21,6 Nm<sup>3</sup>/h, ce qui équivaut à un débit de méthane pur de 21,1 Nm<sup>3</sup>/h. Le coût d'investissement de l'épurateur est donné à 300 k€. Dans le cas de l'injection, une partie du biométhane produit est auto-consommée afin de maintenir en température le méthaniseur. Une valeur de 15 % est considérée (Torquati *et al.* (2014)), et le débit de méthane pur réellement injectable est donc de 17,7 Nm<sup>3</sup>/h.

Le coût du poste d'injection ainsi que du réseau de connexion présente une forte incer-

titude étant donné que la distance peut varier fortement selon les projets. Un coût de 150 k€ est considéré dans cette étude (Smyth *et al.* (2010)). À cela s'ajoute un coût fixe d'opération pour l'injection de 25 k€/an. Les revenus dans ce scénario sont ceux obtenus par la revente du gaz. Le prix de base de rachat du biométhane est de 122 €/MWh. À ce tarif est rajouté une prime à la conversion d'effluents de 10 €/MWh et une prime au raccordement de 13 €/MWh, soit un total à l'année de démarrage de 145 €/MWh. Une décote d'environ 2 % par an est ensuite appliquée sur le tarif d'achat (arrêté du 13 décembre 2021 fixant les conditions d'achat du biométhane injecté dans les réseaux de gaz naturel, Légifrance (2021)).

**Scénario 3 : Carburant véhicule** Dans ce scénario, la filière d'épuration est similaire à celle de l'injection. Néanmoins, la qualité du gaz produit peut être inférieure afin de limiter les coûts d'épuration. Une qualité de 90 % est recherchée. Le choix d'une diminution de la hauteur de colonne est proposé (3 m) ce qui engendre une diminution du coût d'investissement estimé à 250 k€ et une consommation électrique de  $0,22 \text{ kWh/Nm}^3$  pour un rendement de 0,996 d'après les calculs de simulation présentés suite à l'optimisation du chapitre IV. L'investissement pour le poste de compression et de distribution est estimé à 150 k€. Il comprend le système de compression du gaz jusqu'à 270 bars pour un débit de  $20 \text{ Nm}^3/\text{h}$  (20 k€), des bouteilles de stockage (total de 1600 L, environ 40 k€), et le système de distribution (environ 70 k€) (Founeau *et al.* (2016); Boutin & Barbier (2022)). Cet investissement est de l'ordre de celui rencontré dans d'autres études pour les mêmes ordres de grandeur (Rotunno *et al.* (2017); Cucchiella *et al.* (2015b); Founeau *et al.* (2016); Boutin & Barbier (2022)). Les revenus considérés dans ce scénario sont ceux obtenus par les économies d'achat de gazole pour les engins agricoles de la ferme ou par la vente à des riverains. Le prix du gazole non routier étant d'environ 1,4 €/L, et un kg de méthane étant équivalent à environ 1,2 L de gazole, le revenu est estimé à 114 €/MWh. Le coût de la maintenance est estimé à 5 % du coût d'investissement (Cucchiella *et al.* (2018)).

Dans les trois scénarios, une main d'oeuvre de 30 k€ est considérée. La durée de l'investissement est prise à 20 ans (Cucchiella *et al.* (2015b)). L'assurance des équipements est considérée à 1 % du coût d'investissement des équipements. Un taux de dépréciation des investissements de 20 % par an de l'amortissement est également pris en compte. L'amortissement ainsi que les dépenses annuelles sont présentés dans le tableau V.1.

V.1 Évaluation de la rentabilité économique d'une installation de méthanisation agricole à petite échelle

Description	Injection	Carburant	Cogénération
Amortissement méthaniseur	20,2	20,2	20,2
Amortissement épurateur	15	12,5	0
Amortissement distribution	7,5	7,5	6,1
Main d'oeuvre	30	30	30
Ensilage	5,5	5,5	5,5
Transport maïs	1,1	1,1	1,1
Maintenance méthanisation	20,2	20,2	20,2
Dépréciation méthanisation	4,0	4,0	4,0
Coût électricité méthanisation	5,4	5,4	5,4
Assurance méthanisation	4,0	4,0	4,0
Maintenance épuration	15	12,5	0
Dépréciation épuration	3,0	2,5	0
Coût électricité épuration	10,0	9,1	0
Assurance épuration	3,0	2,5	0
Coût distribution	25,0	10,0	10
Coût électricité distribution	0	3,7	0

TABLEAU V.1 – Amortissements et coûts de fonctionnement sur une année exprimés en k€ considérés dans le modèle économique.

## V.1.2 Présentation des résultats

### V.1.2.1 Modèle économique

L'analyse économique est basée sur la méthode des flux de trésorerie actualisés, présentée notamment dans Chauvel *et al.* (2001). Les indicateurs utilisés sont tout d'abord le bénéfice actualisé (BACT), qui est défini comme la somme à l'horizon de la durée de l'investissement des différents flux de trésorerie, comme indiqué équation V.2.

$$BACT = -Investissements + \sum_{t=1}^{20} \frac{(Revenus - Dépenses)}{(1 + Actualisation)^t} \quad (V.2)$$

L'actualisation permet de comparer les flux de trésorerie dans le temps en prenant en compte l'évolution de la valeur de l'argent dans le temps. Le taux d'actualisation considéré est de 0,05 (Cucchiella *et al.* (2018)), tel que suggéré par l'Union Européenne pour un projet d'énergie renouvelable biomasse (Cucchiella *et al.* (2015a)).

Le délai de récupération du capital investi (DRCI) est le nombre d'années nécessaires pour que le cumul des flux de trésorerie actualisés compense le capital investi. Il est défini par l'équation V.3.

$$Investissements - \sum_{t=1}^{DRCI} \frac{(Revenus - Dépenses)}{(1 + Actualisation)^t} = 0 \quad (V.3)$$

Le Taux de Rentabilité Interne (TRI), est le taux d'actualisation qui annule le BACT sur la durée du projet. Il est donc défini par l'équation V.4.

$$- Investissements + \sum_{t=1}^{20} \frac{(Revenus - Dépenses)}{(1 + TRI)^t} = 0 \quad (V.4)$$

Enfin, l'Indice de Profitabilité (IP) est la valeur créée par unité d'investissement tel que défini par l'équation V.5.

$$IP = \frac{BACT}{Investissements} \quad (V.5)$$

### V.1.2.2 Résultats de l'analyse économique des scénarios de base

Les résultats de l'analyse économique, dont les indicateurs considérés sont le BACT, le DRCI, le TRI et l'IP, sont présentés tableau V.2.

Indicateurs	Injection	Carburant	Cogénération	Unité
BACT	91	13	-65	k€
DRCI	15	20	>20	ans
TRI	0,065	0,052	0,030	(-)
IP	0,11	0,015	-0,17	(-)

TABLEAU V.2 – Résultats des indicateurs de l'analyse économique (BACT, DRCI, TRI et IP) pour les trois filières de valorisation envisagées (injection, carburant et cogénération).

Un projet peut être considéré comme rentable si le BACT à l'horizon retenu est positif. Ainsi, les filières de valorisation par injection et par carburant peuvent être qualifiées de rentable, avec une meilleure rentabilité pour l'injection, contrairement à celle par cogénération qui est déficitaire, pour les hypothèses retenues. En comparaison à d'autres études, le BACT paraît faible (Cucchiella *et al.* (2017)). Mais ramené au débit de biogaz traité (2 275 €/Nm<sup>3</sup>/h pour l'injection, 325 €/Nm<sup>3</sup>/h pour le carburant et - 1625 €/Nm<sup>3</sup>/h pour la cogénération), les valeurs se rapprochent d'autres études, avec toutefois une rentabilité qui reste inférieure à celles obtenues pour de plus grandes échelles.

Les résultats du DRCI sont cohérents avec ceux du BACT. La récupération du capital est atteinte au bout d'une période assez longue de 15 ans pour l'injection, tout juste obtenue au bout de 20 ans pour le carburant, et n'est pas atteinte sur l'horizon considéré pour la cogénération.

Le TRI indique un projet viable lorsque sa valeur est supérieure au taux d'actualisation (ici pris à 0,05). Le TRI confirme donc les résultats du BACT et du DRCI, avec une valeur de 0,065 pour l'injection, 0,052 pour le carburant, et 0,030 pour la cogénération. Enfin, l'IP indique que la rentabilité est principalement vérifiée pour l'injection, sa valeur étant très faible pour le carburant et négative pour la cogénération.

Les résultats de cette analyse économique orientent donc plutôt en faveur de la valorisation par injection plutôt que par la valorisation en carburant ou en cogénération. Mais les résultats sont très dépendants des paramètres considérés et des hypothèses réalisées. Cucchiella & D'Adamo (2016) ont identifié certaines variables critiques, notamment le prix de vente et la valeur de l'investissement initial.

### V.1.2.3 Résultats de l'analyse économique pour des scénarios alternatifs

Des scénarios alternatifs sont donc proposés pour évaluer leurs influences sur ces trois filières de production. Pour l'injection, l'investissement initial est principalement dépendant de la distance au point d'injection. Un investissement complémentaire à l'investissement initial (100 k€, correspondant à une distance supplémentaire de 600 m au point d'injection, d'après Cucchiella & D'Adamo (2016)) est donc ajouté au scénario de base de l'injection. Ce scénario constitue le scénario alternatif 1. La décote appliquée au tarif de rachat, d'environ 2 % par an, est ensuite prise à 1,5 % sur le scénario de base en injection. Ce scénario constitue le scénario alternatif 2. Enfin, la chaleur valorisée par cogénération est cette fois valorisée à 60 %, par revente sur un réseau local à hauteur de 20 €/MWh, constituant le scénario alternatif 3. Les résultats obtenus sont présentés tableau V.3.

<b>Scénario alternatif :</b>	<b>Injection 1</b>	<b>Injection 2</b>	<b>Cogénération 3</b>	<b>Unité</b>
BACT	-8,9	200,4	125	k€
DRCI	>20	13	15	ans
TRI	0,049	0,081	0,077	(-)
IP	-0,009	0,23	0,24	(-)

TABLEAU V.3 – Résultats de l'analyse économique pour les trois scénarios alternatifs 1, 2 et 3.

Pour le scénario alternatif 1, l'augmentation de distance au point d'injection rend le projet déficitaire. Le BACT devient négatif à -8,9 k€, le DRCI est supérieur à 20 ans,

le TRI inférieur à 0,05 et l'IP est négatif. Pour le scénario alternatif 2, le BACT a plus que doublé avec la réduction de la baisse du coût de rachat du gaz de 2 % par an à 1,5 %, atteignant 200 k€. Le DRCI de 13 ans, le TRI de 0,081 et l'IP de 0,23 renforce la viabilité du projet. Enfin, l'augmentation des débouchés de valorisation de la chaleur de cogénération permet d'obtenir une bonne rentabilité du projet, avec un BACT à 125 k€, pour un DRCI de 15 ans, un TRI à 0,077 et un IP à 0,24.

Ces résultats indiquent une forte dépendance de la rentabilité des projets avec leur environnement direct. Un site dont les débouchés de chaleur sont importants présentera *a priori* la meilleure rentabilité, avec les tarifs de rachat actuels. Une diminution moindre des tarifs de rachat dans le temps, déjà identifiés comme étant primordiaux pour la rentabilité des projets, notamment par l'apport des primes, pourrait permettre de stabiliser les projets de méthanisation à petites échelles. Les tarifs de rachat distinguent aujourd'hui les sites en injections à plus ou moins de 50 Nm<sup>3</sup>/h de biométhane injecté. Une adaptation de ces tarifs aux installations de capacités plus faibles serait ainsi un véritable levier pour leur développement. Les sites en injection sont notamment dépendants de leur distance au point d'injection, qui peut fragiliser leur rentabilité. Avec les hypothèses considérées, les projets en carburant ne présentent pas une rentabilité très forte, mais ne sont pas non plus déficitaires. Ils sont par ailleurs moins dépendants de perturbations extérieures. Ces projets pourraient être en quasi autonomie avec une électricité produite sur place à partir d'énergies renouvelables. Les projets en épuration peuvent également voir leurs revenus augmenter avec l'intégration de la valorisation de dioxyde de carbone. Les retours d'expérience sur ces installations, en particulier à petites échelles, sont encore trop rares mais les enjeux sont importants. Les études de Leong & Chang (2022) et Wang *et al.* (2013) sur la production de microalgues utilisant le dioxyde de carbone d'un méthaniseur existant, illustrent la complémentarité entre les deux systèmes. Une surproduction de près de 10 % de biogaz peut ainsi être envisagée lorsque les microalgues sont injectées dans le méthaniseur.

En conclusion, la rentabilité des projets selon les hypothèses avancées est possible, mais dépend fortement de l'environnement spatial de ces projets. Une adaptation des tarifs de rachat aux productions de faibles débits permettrait de consolider à moyen terme le développement de la filière, par valorisation du gisement de biomasse important présent dans les exploitations agricoles de taille moyenne.

## **V.2 Étude environnementale d'une filière d'épuration du biogaz par analyse de cycle de vie**

L'analyse économique a confirmé le potentiel d'application de l'épuration à petite échelle, permettant d'obtenir une rentabilité selon les conditions. Mais qu'en est-il de l'impact environnemental de ce procédé ? Une analyse de cycle de vie (ACV) du procédé est proposée pour répondre à cette question. Cette ACV est réalisée selon les standards ISO 14040-44 :2006. Dans les parties qui suivent, la méthode et les résultats obtenus seront décrits selon cette norme avec en particulier, la définition des objectifs et du champ de l'étude, l'inventaire de l'ACV, l'évaluation de l'impact et l'interprétation des résultats. Ce travail a été dirigé par Carlos Robles Rodriguez, Chargé de Recherche INRAE à TBI.

### **V.2.1 Objectifs et champ de l'étude**

Cette étude compare les performances environnementales de deux techniques d'épuration du biogaz permettant d'obtenir du biométhane à partir d'un biogaz issu d'un procédé de méthanisation à la ferme à petite échelle. Cette étude est menée afin de quantifier la viabilité environnementale de ces techniques en considérant la consommation énergétique de l'installation, la consommation d'eau et de matériau ainsi que les pertes de méthane et la pureté du biométhane produit. Les deux techniques d'épuration considérées sont le système de lavage à l'eau sous pression Epurogaz, développé dans ce travail, et l'absorption chimique par les amines, qui est une technologie proposée aujourd'hui commercialement pour des débits de biogaz relativement bas. L'analyse proposée cherche également à identifier les points les plus sensibles du procédé d'épuration, associés à des impacts environnementaux élevés, sur lesquels une attention particulière devrait être portée afin d'en réduire les effets sur l'environnement.

L'unité fonctionnelle correspond à l'épuration d'un débit de  $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$  de biogaz, correspondant à une unité de méthanisation de petite capacité typique d'une installation à la ferme. La composition volumique du biogaz brut considéré est de 63 % de méthane et 37 % de dioxyde de carbone.



## V.2.2 Frontières du système et scénarios étudiés

Les scénarios envisagés dans cette étude comparative considèrent la valorisation du biogaz par l'épuration, réalisée par l'Epurogaz ou par lavage aux amines, et la valorisation du biométhane comme carburant pour véhicule léger, tel que présenté figure V.1. Les frontières du système sont définies par une approche « porte à porte », où l'entrée du système est le biogaz brut et la sortie du système l'utilisation du biométhane comme carburant pour véhicule. La teneur en méthane dans le biométhane produit est fixée à plus de 97 %. Le biométhane est compressé à 270 bar et 25 °C, avant un usage en carburant. Les véhicules roulant au gaz naturel peuvent ainsi substituer le gaz naturel par du biométhane participant à la réduction des impacts environnementaux (Hagos & Ahlgren (2018)). Comme indiqué figure V.1, cette ACV ne considère pas la production du biogaz, la filière de production étant la même entre les scénarios comparés. L'utilisation du

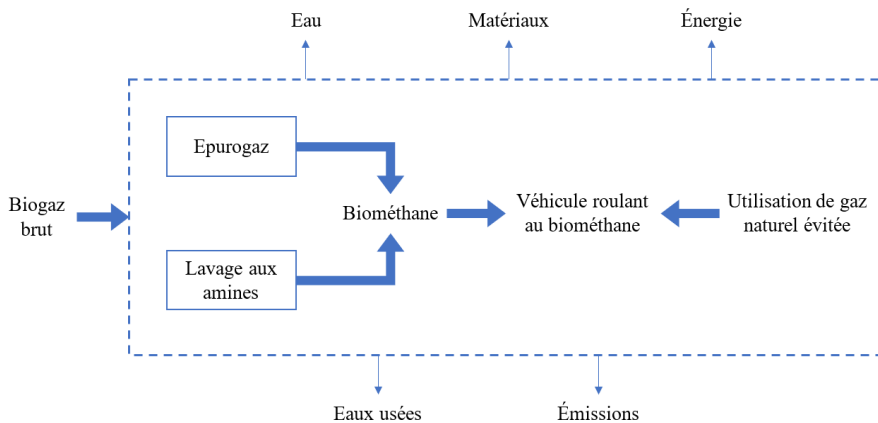


FIGURE V.1 – Frontières du système étudié par l'ACV.

biométhane dans les véhicules remplace celle du gaz naturel fossile. Les propriétés énergétiques du biométhane produit ne sont toutefois pas les mêmes entre les deux scénarios, puisque sa qualité dépend de la technologie d'épuration. Une méthode par allocation et substitution de l'utilisation du gaz naturel dans les véhicules est donc considérée, comme présenté dans Vadenbo *et al.* (2017). Il s'agit d'évaluer précisément la quantité de gaz naturel remplacée par le biogaz produit. Le calcul de la substitution  $\gamma$  d'une production conventionnelle disponible sur le marché, tel que le gaz naturel, par une nouvelle ressource comme le biométhane, est donné par l'équation V.6.

$$\gamma = m_{CH_4} \cdot \alpha^{biométhane:gaz\ naturel} \cdot \pi^{gaz\ naturel} \quad (V.6)$$

Dans l'équation V.6,  $m_{CH_4}$  (kg) correspond à la masse de méthane du biométhane rapportée à l'unité fonctionnelle,  $\alpha^{biométhane:gaz\ naturel}$  (-) à la substituabilité qui dépend de la fonctionnalité du biométhane par rapport au gaz naturel, et  $\pi^{gaz\ naturel}$  (-) à l'acceptabilité du marché. Dans notre cas,  $\alpha^{biométhane:gaz\ naturel}$  est considérée comme le rapport du pouvoir calorifique inférieur par kg biométhane et le rapport du pouvoir calorifique inférieur par kg de gaz naturel multipliée par la distance parcourue avec un kg de gaz naturel. La substituabilité compare donc la quantité des deux carburants nécessaire pour parcourir la même distance (en km). L'équation V.6 donne donc la distance parcourue par l'utilisation du biométhane et évitant ainsi l'utilisation du gaz naturel. Cette méthode de calcul est basée sur les travaux antérieurs présentés notamment dans Ardolino *et al.* (2021) sur des installations à plus larges échelles.

### V.2.3 Inventaire

Les données permettant d'établir l'inventaire de l'ACV sont réparties en deux catégories : les données d'arrière-plan, comme par exemple les infrastructures ou les différentes ressources, et celles de premier plan comprenant notamment les données des procédés étudiés. Les données de premier plan sont issues des simulations des procédés sur le logiciel ProSim. La simulation du procédé de lavage aux amines est présentée figure V.2. Elle est issue de travaux antérieurs, et a déjà été appliquée pour d'autres ACV (Ardolino *et al.* (2021); Lombardi & Francini (2020); Vilardi *et al.* (2020); Leonzio (2016)). Un compresseur à trois étages est ajouté avec refroidissements intermédiaires pour comprimer le biométhane à la pression souhaitée (Rotunno *et al.* (2017)). La simulation du procédé Epurogaz considérée est celle déjà utilisée précédemment suite aux résultats d'optimisation du chapitre IV, à laquelle a été ajoutée le même système de compression pour atteindre les 270 bars. La pression d'entrée est toutefois plus importante, puisque l'Epurogaz fonctionnant sous pression, le biométhane produit peut être récupéré déjà sous une certaine pression. Les diagrammes ont été simplifiés comme illustré figure V.3 pour rassembler les différentes opérations unitaires dans le but d'identifier les opérations les plus impactantes. Les simulations pour les deux voies d'épuration sont donc réalisées sur ProSim. Les résultats sont présentés tableau V.4.

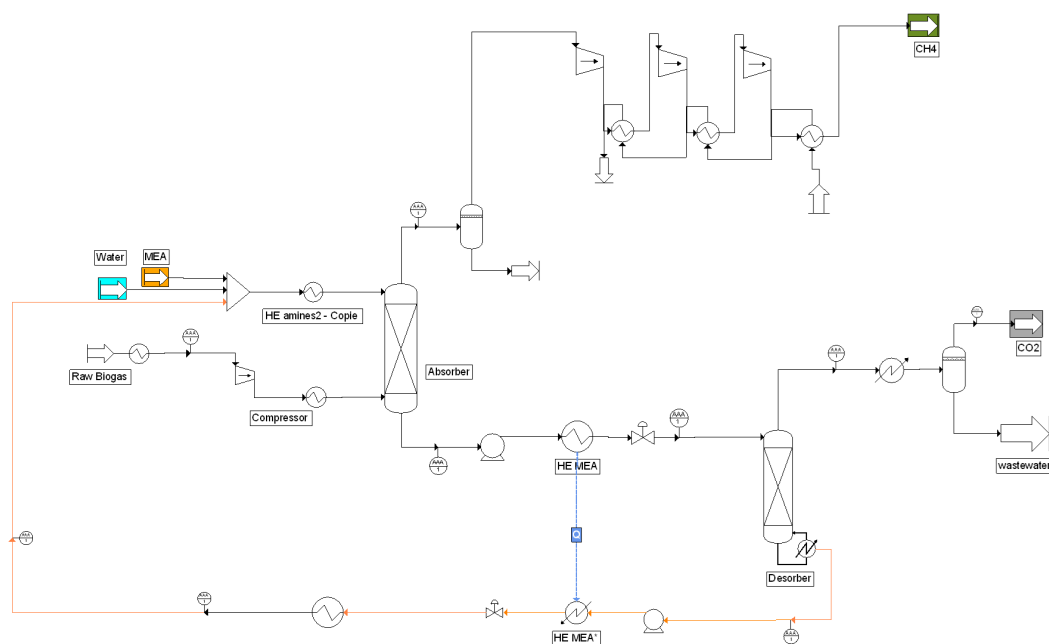


FIGURE V.2 – Procédé de lavage aux amines simulé sur le logiciel de simulation ProSim.

Les résultats indiquent qu'une plus grande quantité de biométhane est produite par le lavage aux amines, le taux de récupération du méthane étant plus important. La sortie ne contient pas de  $CO_2$ , uniquement une petite quantité d'eau. Le lavage aux amines nécessite néanmoins un apport de chaleur et d'énergie électrique, alors que l'Epurogaz ne nécessite qu'un apport d'énergie électrique (plus élevé néanmoins que le lavage aux amines). En raison du taux de récupération en méthane important pour le lavage aux amines, les pertes de méthane dans le flux de bio- $CO_2$  sont quasi nulles. Mais l'utilisation d'amines et l'apport de chaleur peuvent contrebalancer ces avantages par rapport à l'Epurogaz où seulement de l'eau et des pressions élevées sont requises.

Les données d'arrière-plan considèrent l'électricité, l'eau, et l'apport de chaleur pour les procédés. Les infrastructures sont considérées, notamment pour les compresseurs, les pompes, et les colonnes. Les données sont adaptées à la durée de vie estimée des équipements. Pour les compresseurs, une durée de vie de 100 000 heures et pour la pompe hydraulique une durée de vie de 10 ans sont considérées. Pour les matériaux de construction, les masses d'acier utilisées pour la construction sont comptabilisées à partir des données de la construction de l'Epurogaz. Les données détaillées de l'inventaire sont présentées en annexe E.

La distance parcourue en km par un véhicule roulant au gaz est calculée par rapport à la distance parcourue en utilisant du gaz naturel. La consommation d'un tel véhicule roulant

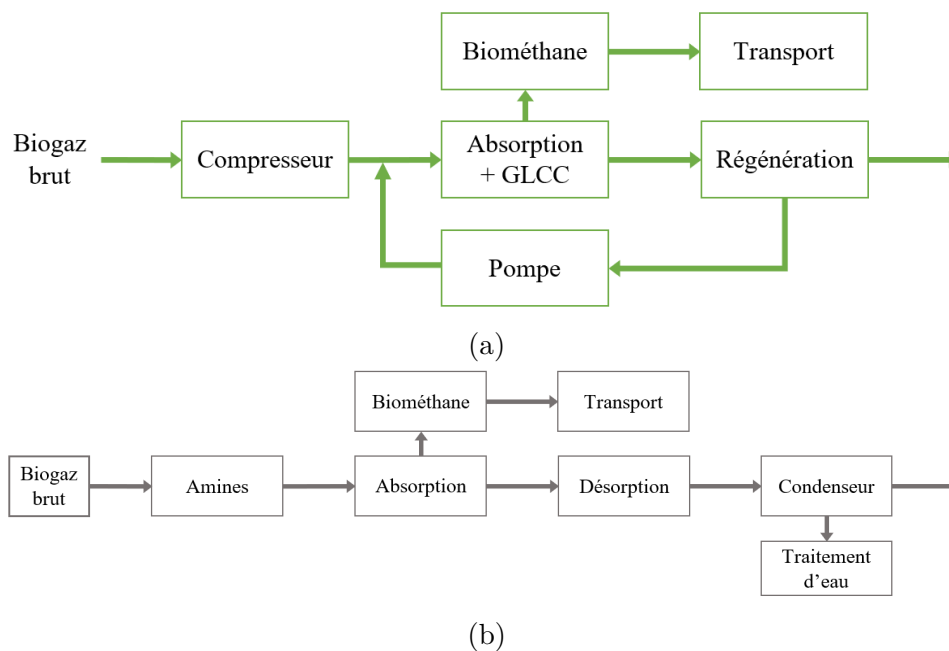


FIGURE V.3 – Diagrammes simplifiés du procédé Epurogaz (a) et du lavage aux amines (b).

avec un gaz naturel à 98 % de méthane est de 3,74 kg/100 km (Hagos & Ahlgren (2018)).  $\pi^{gaz\ naturel}$  dans l'équation V.6 est considérée égale à 1 (marché totalement substituable).  $\alpha^{biométhane:gaz\ naturel}$  est donc pris égal à 1 (même pouvoir calorifique inférieur entre le biométhane et le gaz naturel) pour les deux systèmes d'épuration. La distance parcourue avec 1 kg de biométhane est donc estimée à 23,4 km. La consommation de gaz naturel pour parcourir 23,4 km est donc de 0,0045  $m^3$  en considérant que le gaz naturel est délivré aux mêmes conditions de température et de pression que le biométhane.

## V.2.4 Évaluation de l'impact

La méthode d'évaluation des impacts adoptée est la méthode Impact 2002+ (Jolliet *et al.* (2003)). Les catégories d'impact retenues sont les effets respiratoires dus aux substances inorganiques (« human health respiratory inorganic ») (REI), le potentiel de réchauffement global (« global warming potential ») (PRG), et la déplétion des énergies fossiles (« non-renewable energy potential ») (NREP), comme indiqué par Ardolino *et al.* (2021). Ces impacts sont ceux les plus associés au système considéré. Le logiciel Brightway2 est utilisé pour le calcul de l'ACV. Le logiciel a été couplé avec le logiciel ProSim pour permettre un calcul automatisé des impacts lorsque l'inventaire est modifié. Les résultats normalisés des calculs d'impacts de l'ACV sont présentés figure V.4. Le

	Unités	Epurogaz	Amines
<b>Entrées</b>			
Biogaz	$Nm^3/h$	40	40
Composition	$CH_4/CO_2$ (%)	63/37	63/37
Eau	$kg/h$	2,53	54,43
Amines	$kg/h$	-	0,709
Énergie thermique	$MJ/h$	-	298,8
Énergie électrique	$kW$	13,93	6,02
<b>Sortie</b>			
Biométhane	$kg/h$	18,20	18,43
Composition	$CH_4/CO_2/H_2O$ (%)	97,9/1,7/0,4	97,3/0/2,7
$R_{CH_4}$	%	96,7	99,0
Pression	bar	270	270
Température	°C	25	25
Bio- $CO_2$	$kg/h$	31,02	28,38
Composition	$CH_4/CO_2/H_2O$ (%)	4,5/78,6/16,9	0/97,8/2
Eau usées	$kg/h$	-	54,99
Récupération du $CO_2$	%	97,1	97,7
Pression	bar	1	2
Température	°C	135	28

TABLEAU V.4 – Résultats des simulations, utilisés dans l'ACV pour l'Epurogaz et le lavage aux amines.

scénario relatif au lavage aux amines est noté CA et celui pour l'Epurogaz HPWS. L'unité d'impact utilisée est le Point, représentant l'impact moyen d'une personne pendant un an en Europe. Les opérations associées à chaque catégorie d'impact sont également reportées. Les impacts négatifs correspondent à des impacts évités, qui auraient notamment été engendrés par le transport de passagers dans un véhicule roulant au gaz naturel, ainsi qu'à l'utilisation du gaz naturel.

Globalement pour le REI, les impacts positifs et négatifs par rapport au transport sont quasiment opposés. Les impacts évités par les véhicules roulant au gaz naturel sont compensés par les véhicules roulant au biométhane, et les deux filières sont donc équivalentes sur cette catégorie.

Pour le NREP, l'impact négatif, donc évité, est principalement dû à la non-utilisation du gaz naturel. Le biométhane, en tant que combustible renouvelable, ne contribue pas à l'impact dans cette catégorie. En revanche, un impact positif est engendré, dû à la consommation de ressources pour la production de l'électricité, et pour les infrastructures de transport. Les impacts négatifs sont toutefois largement supérieurs aux impacts positifs, environ trois fois plus importants, et l'utilisation du biométhane est donc globalement

bénéfique pour l'environnement en comparaison à l'utilisation du gaz naturel.

Concernant le PRG, les impacts négatifs (- 0,013 Points pour HPWS et CA) sont beaucoup plus importants que les impacts positifs (inférieurs à 0,001 Points). Ce résultat illustre que le remplacement du gaz naturel par le biométhane contribue fortement à la réduction des impacts sur le changement climatique.

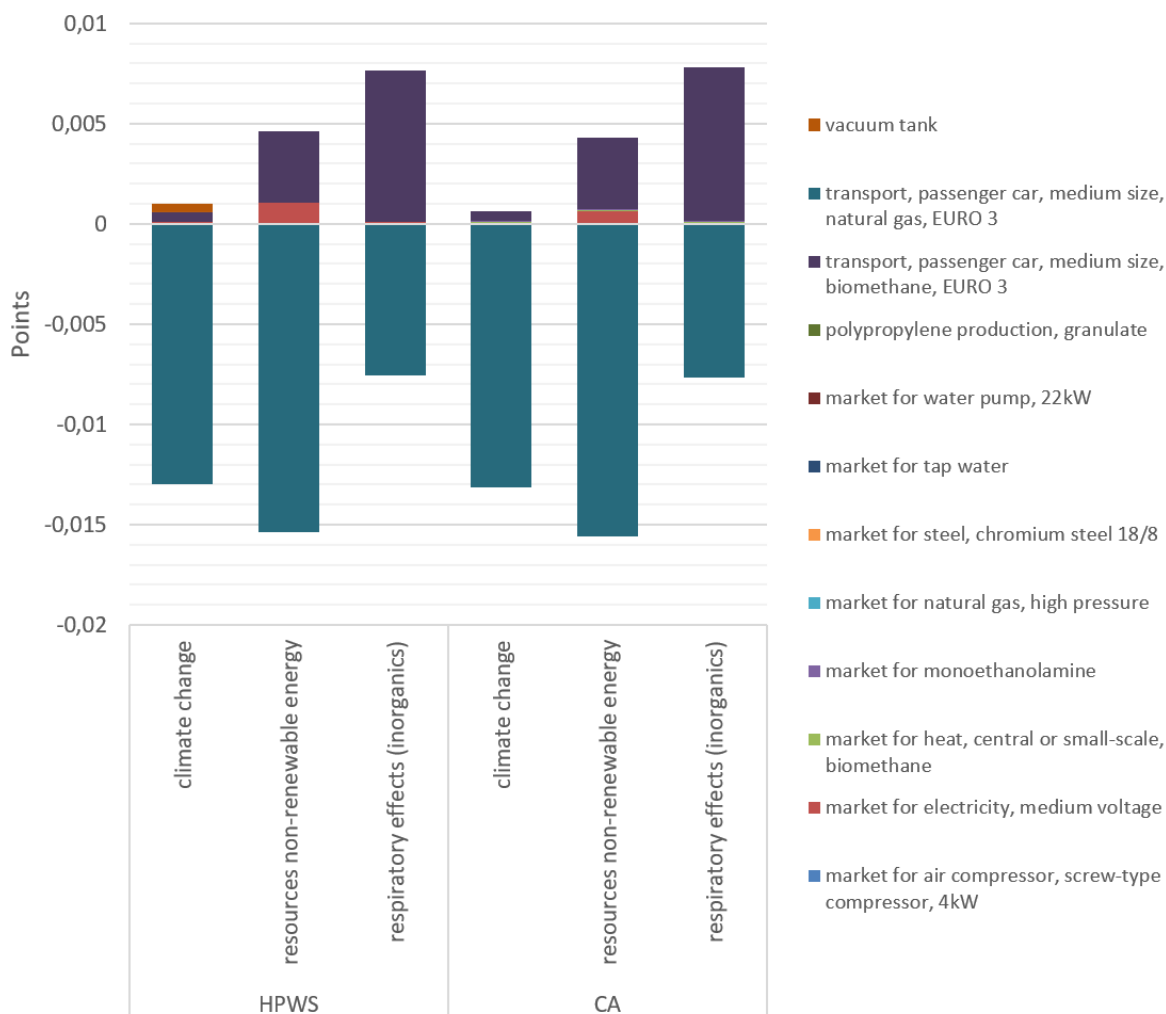


FIGURE V.4 – Résultats normalisés des impacts pour les trois catégories considérées (PRG, NREP et REI) exprimés en Points selon la méthode Impact 2002+.

Globalement, l'utilisation du biométhane en substitution au gaz naturel permet de réduire fortement l'impact sur le réchauffement climatique et sur l'épuisement des ressources fossiles. L'impact sur les effets respiratoires est similaire. Des émissions sont toutefois engendrées par les processus de transformation, et bien qu'elles soient nettement inférieures pour la catégorie réchauffement climatique et épuisement des ressources fossiles, il est intéressant d'en déterminer les sources principales afin d'en

réduire encore davantage l'impact.

Pour identifier les opérations présentant le plus d'impacts positifs, les impacts liés au transport ne sont pas affichés dans la figure V.5. Le procédé Epurogaz contribue légèrement plus au changement climatique que le lavage aux amines. Les deux sources d'impact pour l'Epurogaz sont issues principalement des fuites de méthane dans le bio- $CO_2$  (0,0004 Points) et en moindre proportion de la consommation électrique (0,0001 Points). Pour le lavage aux amines, les impacts sont plus équitablement répartis entre l'utilisation de chaleur, la consommation électrique, et l'utilisation des amines autour de 0,00005 Points. Même si les infrastructures ont été considérées (seulement la production des matériaux, pas la production des équipements), les impacts sont négligeables devant ceux engendrés par le fonctionnement du procédé.

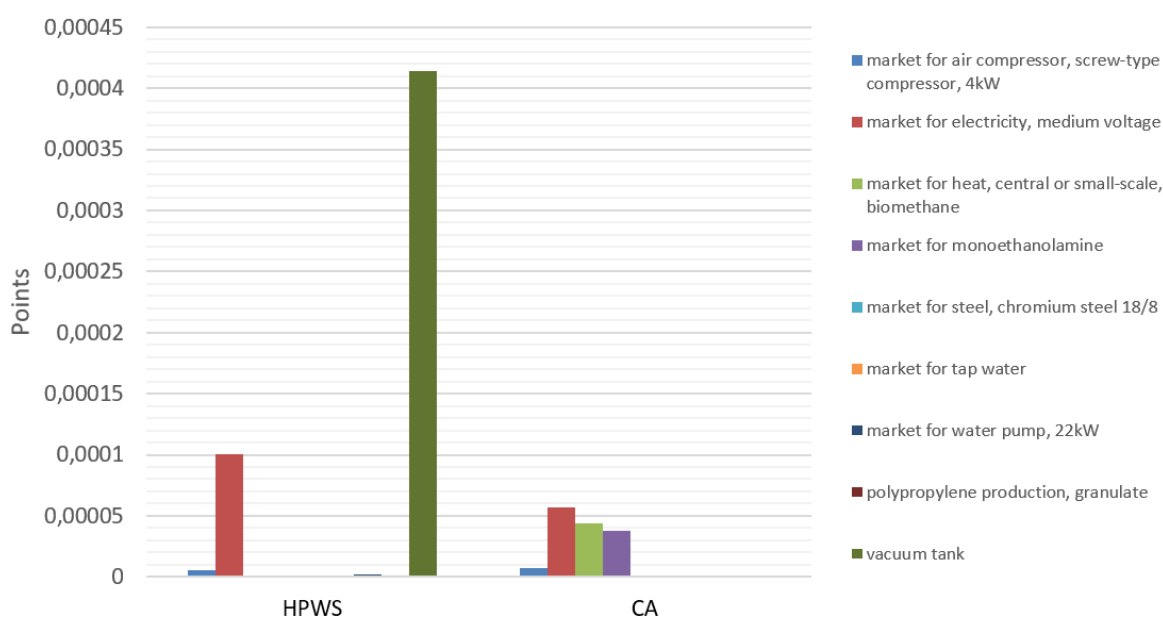


FIGURE V.5 – Opérations contribuant au PRG à l'exception du transport.

Les émissions positives générées par les deux procédés qui contribuent au PRG sont présentées figure V.6. Le méthane non fossile représente l'essentiel du PRG, et correspond aux fuites de méthane sur les procédés envoyées à l'atmosphère. Le dioxyde de carbone fossile est principalement généré par les activités d'arrière-plan. Le dioxyde de carbone non-fossile n'intervient pas dans cet impact puisqu'il était initialement présent dans l'atmosphère.

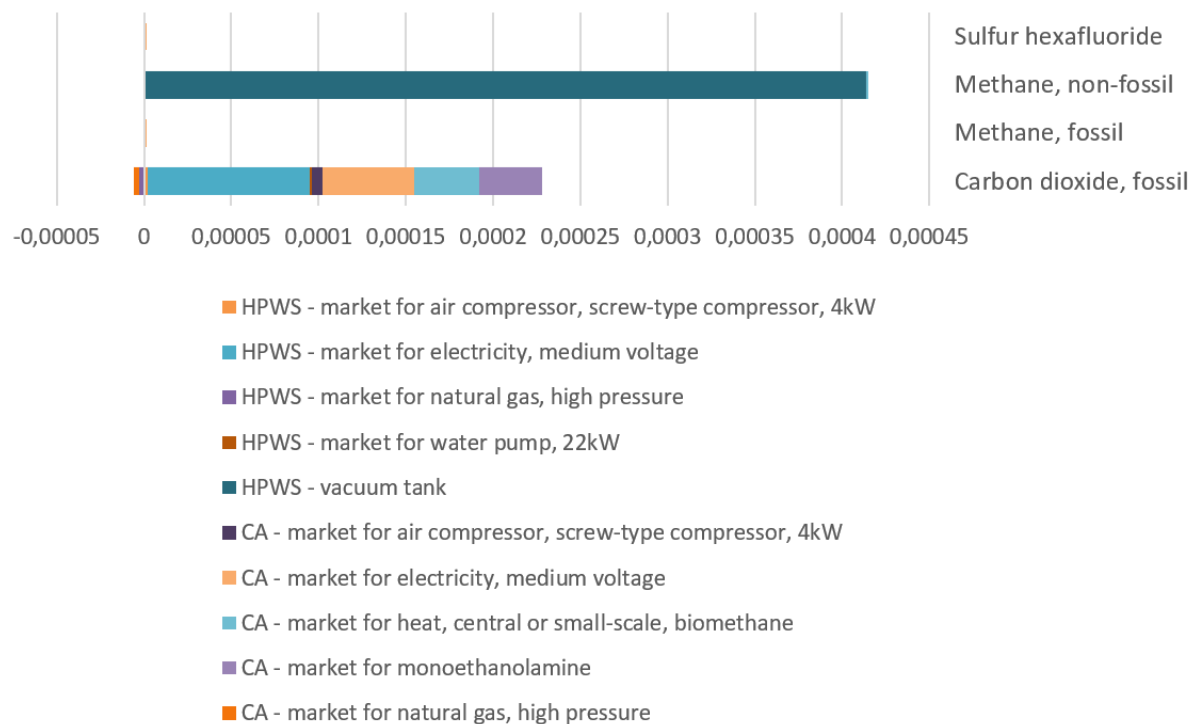


FIGURE V.6 – Impacts positifs des procédés contribuant au PRG.

La figure V.7 présente les émissions générales sur le PRG, positives et négatives. La figure indique que la substitution du gaz naturel fossile par le biométhane réduit fortement le dioxyde de carbone fossile produit par la combustion du gaz par l'utilisation du véhicule, ainsi que le méthane fossile renvoyé à l'atmosphère. Ce résultat est attendu puisque l'inventaire inclut la substitution du gaz naturel fossile par du biométhane dans l'utilisation du véhicule. Les émissions évitées compensent très largement les émissions induites par la mise en place des procédés, et l'utilisation du biométhane sur un système de cette taille reste donc très prometteuse pour la réduction du PRG.

L'impact sur la santé humaine est considéré à travers la catégorie REI. Les résultats sont présentés figure V.8 pour les deux scénarios. La contribution du monoxyde de carbone est compensée en raison du passage d'une émission d'origine fossile à non-fossile. Pour les autres contributions, le scénario par lavage aux amines est le plus impactant sur cette catégorie, en raison des procédés d'arrière-plan, notamment pour la production d'électricité, de chaleur et d'amines.



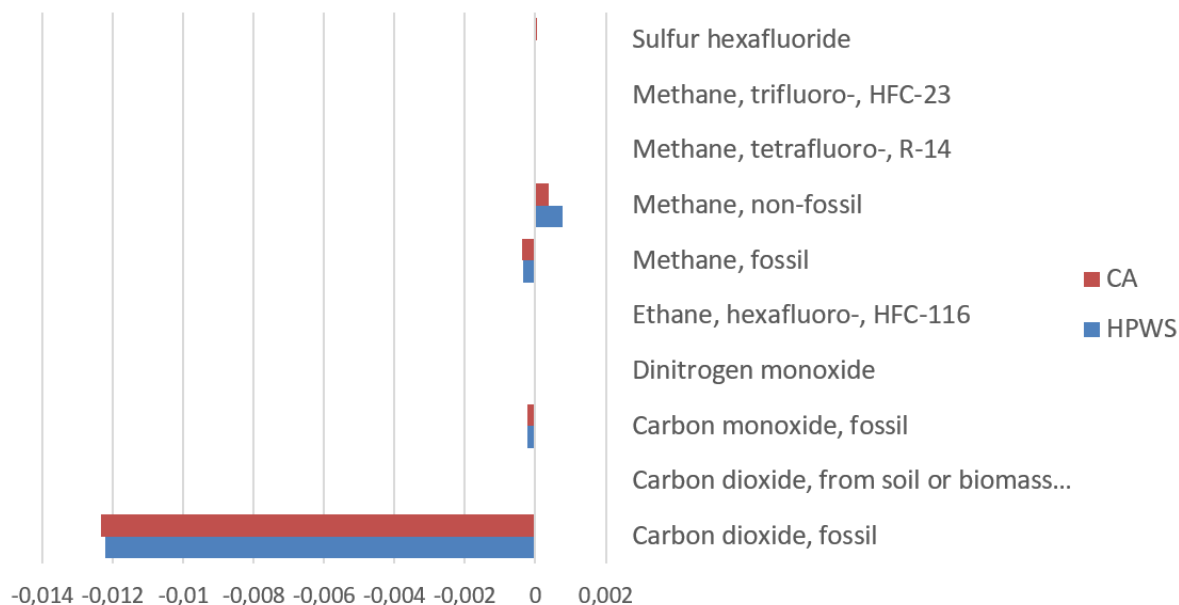


FIGURE V.7 – Principales émissions impactant le changement climatique (PRG).

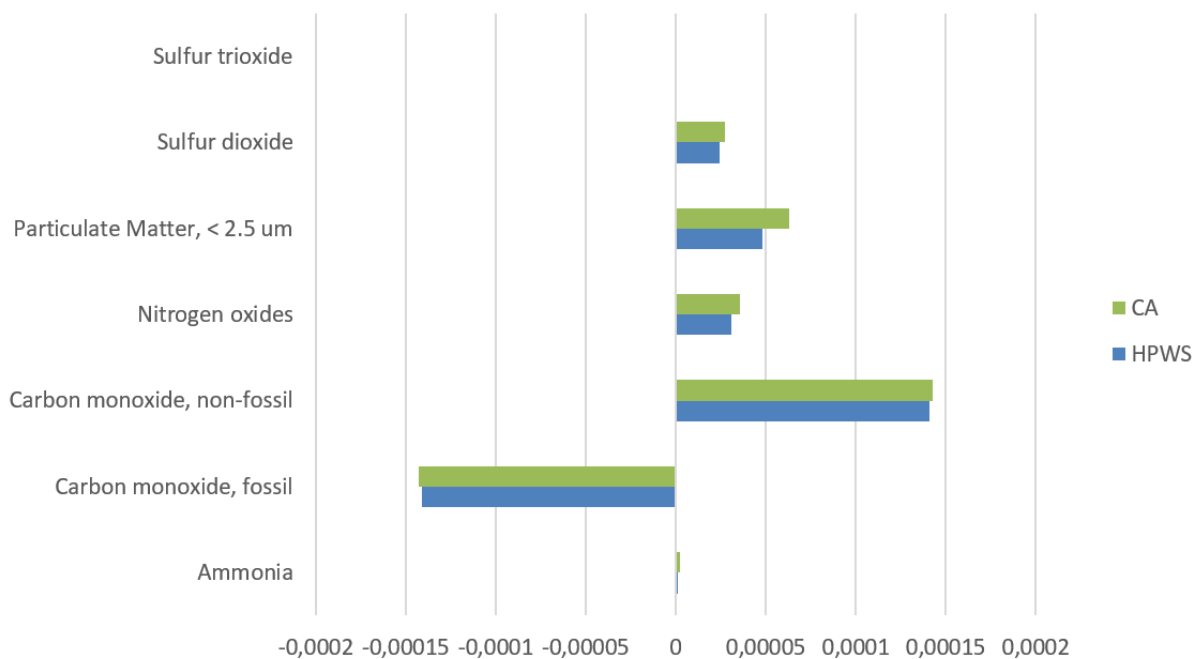


FIGURE V.8 – Émissions et émissions évitées impactant le REI.

Enfin, l'impact sur les énergies non-renouvelables est présenté figure V.9. Les impacts sont issus de l'utilisation d'électricité et de chaleur. L'uranium est la ressource la plus affectée, puisque le mix énergétique considéré (français) est essentiellement issu de l'énergie nucléaire. L'Epurogaz nécessitant plus d'électricité que le lavage aux amines, la demande en uranium est donc plus importante.

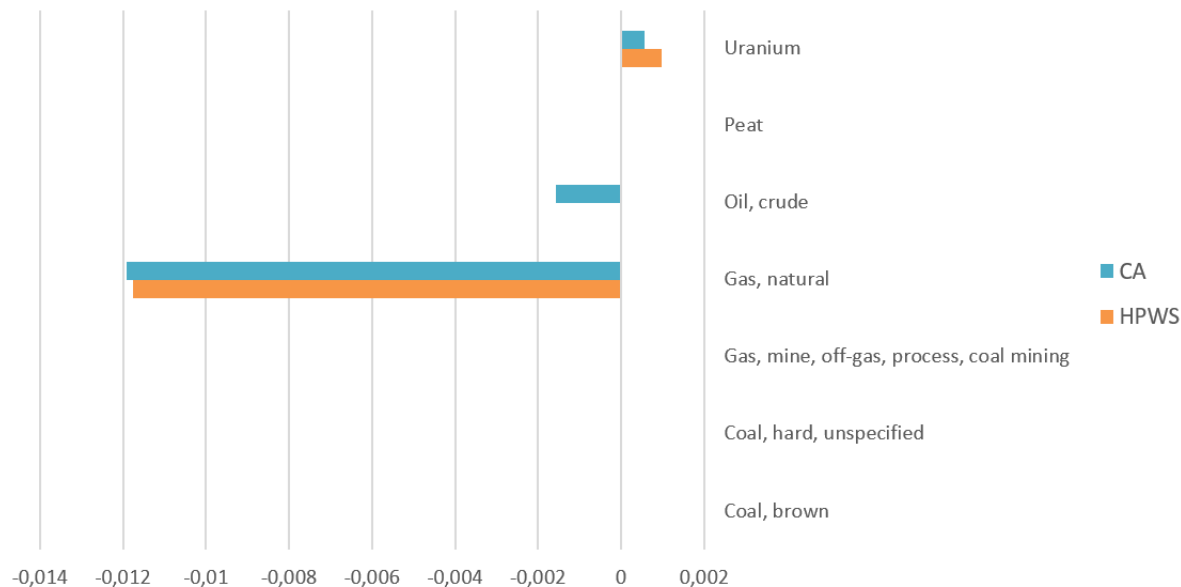


FIGURE V.9 – Émissions impactant les énergies non-renouvelables.

## V.2.5 Commentaires et perspectives

Les deux scénarios envisagés présentent des impacts négatifs sur les trois catégories d'impacts évaluées (les effets respiratoires dus aux substances inorganiques, le réchauffement climatique et les ressources fossiles). Ces bonnes performances sont dues à la substitution du gaz naturel par le biométhane produit. L'utilisation du biométhane constitue donc un bénéfice majeur sur l'environnement, et en particulier sur le réchauffement climatique qui permet de réduire très fortement l'impact par rapport à l'utilisation du gaz naturel, et ce même en considérant les émissions dues au fonctionnement du procédé et à sa fabrication.

De nouveaux impacts sont toutefois engendrés, par l'émission de carbone non-fossile, qui contribue néanmoins au réchauffement climatique (mais dans une moindre mesure comparativement aux ressources fossiles). L'émission de ce dioxyde de carbone biogénique pourrait être considérée et son utilisation dans un procédé en aval (conversion par production de microalgues, injection sous serres, méthanation, ou encore minéralisation sous formes de carbonates) permettrait d'améliorer encore les performances environnementales de l'installation.

Le principal contributeur pour les procédés sont les fuites de méthane dans la sortie dioxyde de carbone. Ces résultats sont en accord avec ceux déjà présentés dans la littérature à plus grande échelle (Ardolino *et al.* (2021); Collet *et al.* (2017)). L'optimisation

du procédé d'épuration Epurogaz, permettant de minimiser l'absorption du méthane, et l'épuration de la sortie de dioxyde de carbone par un traitement d'absorption avec des composés biosourcés, tel que décrit au chapitre IV, permettrait de diminuer cet impact.

L'amélioration pour le procédé de lavage aux amines est liée essentiellement à un usage de la chaleur optimisé, qui peut être obtenu par une analyse de pincement et l'utilisation de pompes à chaleur. L'utilisation des amines est aussi un facteur de contribution majeur, et un procédé de récupération des amines plus efficace permettrait d'en réduire la consommation. Leur durée de vie limite toutefois leur utilisation dans le temps.

Pour le procédé Epurogaz, l'amélioration du taux de récupération du méthane et l'utilisation d'une énergie renouvelable (cogénération du biométhane produit par exemple) permettrait d'optimiser l'impact environnemental. Les procédés étudiés présentent néanmoins de très bonnes performances environnementales, en comparaison à une filière équivalente basée sur l'utilisation du gaz naturel d'origine fossile.

### V.3 Conclusion du chapitre 5

Dans ce chapitre, une évaluation de la rentabilité d'une filière d'épuration du biogaz à petite échelle a été proposée, ainsi qu'une évaluation des impacts environnementaux quantifiés à travers une analyse de cycle de vie.

Les résultats ont montré qu'une rentabilité économique était obtenue pour une filière d'épuration à un débit de production de  $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$  de biogaz dans le cas d'une méthanisation à la ferme. Les scénarios en injection et en cogénération sont impactés par la localisation de l'installation. Un poste d'injection proche du méthaniseur permettra une meilleure rentabilité, tandis qu'une valorisation de la chaleur plus importante permettra d'obtenir une rentabilité pour la cogénération. Le scénario en injection est fortement influencé par le tarif de rachat dégressif du biométhane dans le temps. Une réévaluation de ces tarifs à la hausse, pour ces unités particulières de microméthanisation, permettrait de garantir aux porteurs de projet une rentabilité dans le temps et de structurer le développement de cette filière sur le territoire. La filière de valorisation en carburant est moins impactée par d'autres facteurs extérieurs. Comme elle ne bénéficie pas de tarifs de rachat favorisés, la rentabilité n'est pas très importante. Elle permet en revanche à l'agriculteur une certaine autonomie pour le fonctionnement

de son exploitation qui n'est donc plus soumis entre autres au cours du marché du pétrole.

L'analyse de cycle de vie a montré, par la méthode d'évaluation Impact 2002+, que la filière biométhane considérée était bénéfique pour l'environnement en comparaison à une filière équivalente au gaz naturel. En particulier, les impacts évités pour le réchauffement global et pour l'épuisement des ressources fossiles sont respectivement 13 et 3 fois plus importants que les impacts émis. Les impacts émis par le procédé Epurogaz sont légèrement supérieurs à ceux émis par un lavage aux amines, qui nécessite néanmoins l'utilisation de produits chimiques et qui complique donc son utilisation en milieu agricole. Les émissions de l'Epurogaz sont essentiellement dues aux pertes de méthane et à la consommation électrique, l'infrastructure ayant peu d'impact sur la durée de vie de l'installation. Néanmoins, ces émissions restent bien inférieures à celles évitées si du gaz naturel avait été utilisé, et une filière de valorisation par l'épuration du biogaz à cette échelle reste pertinente dans un objectif de limitation du réchauffement climatique. Pour compléter l'étude, l'extension du système étudié notamment par la prise en compte de la culture au champ et de l'unité de méthanisation, permettrait de renforcer les conclusions. Par ailleurs, la valorisation du bio- $CO_2$  produit permettrait d'améliorer le bilan environnemental de la filière, par stockage de carbone par exemple. La réaction de ce dioxyde de carbone avec des cendres de biomasse par exemple constitue une piste d'étude. La valorisation du dioxyde de carbone peut également permettre d'apporter une source de revenus complémentaires et renforcer davantage le modèle économique.



# Conclusion et perspectives

Le travail de recherche conduit dans le cadre de cette thèse contribue au développement d'une filière de production d'énergie renouvelable, la méthanisation, visant à atteindre un mix énergétique décarboné. Le procédé développé, l'Epurogaz, est un système d'épuration du biogaz par lavage à l'eau sous pression adapté aux petites unités de production de biogaz, typiquement de l'ordre de 20 à 40  $Nm^3/h$ . L'objectif de ce travail était d'obtenir, par l'apport d'innovations technologiques et l'optimisation du procédé, la réduction des coûts associés à la production d'un biométhane de qualité réinjectable. Ces coûts constituent aujourd'hui un des principaux freins au développement sur le territoire de la microméthanisation à la ferme. Ces innovations technologiques visaient notamment la mise en place d'une régénération de l'eau sous vide, couplée à un mélangeur statique, et une désorption à pression intermédiaire assurée par un GLCC. À l'issue de cette thèse, nous pouvons considérer que ces objectifs ont été atteints.

Les approches de modélisation, développées pour mieux appréhender les performances du procédé, ont été comparées avec succès à des résultats expérimentaux. La diminution du débit de biogaz à l'ascension dans la colonne et l'absorption concomitante du dioxyde de carbone et du méthane en particulier sont bien prises en compte. Les modèles ont permis d'évaluer l'influence des paramètres opératoires (pression d'absorption, pression de détente intermédiaire, pression de régénération sous vide, débit d'eau, température, type de garnissage, débit et composition du biogaz) sur les performances du procédé. L'augmentation de la pression d'absorption et du débit d'eau sont associés à des vitesses d'absorption et des puretés en méthane plus élevées, mais également à des taux de récupération plus faibles. L'évolution de la force motrice le long de la colonne indique

qu'à partir d'une certaine hauteur, le transfert du dioxyde de carbone du gaz vers le liquide devient négligeable, alors qu'il augmente considérablement pour le méthane. Ce phénomène s'explique notamment par la forte pression partielle en tête de colonne en méthane, due à l'augmentation de sa fraction molaire. La hauteur de colonne, en relation avec les autres paramètres opératoires, doit donc être déterminée avec précision afin de limiter les pertes de méthane. La température a un effet moins important qu'attendu. À basse température, le gain d'absorption induit par la diminution des constantes de Henry est vraisemblablement compensé par une désorption moins performante, favorisée plutôt par une température plus élevée. La pression de régénération sous vide permet d'augmenter fortement la qualité du biométhane, avec une fraction en méthane augmentée de 90 à 97 % par diminution de la pression de 1 à 0,1 bar. Le taux de récupération du méthane reste stable. Les résultats de la simulation indiquent également une amélioration du taux de récupération lorsque la détente intermédiaire est considérée. Ce taux de récupération augmente avec la diminution de la pression, entre 6 et 2 bars. Le biométhane produit reste d'une qualité stable, mais chute lorsque la pression devient trop faible. Un compromis doit donc être trouvé entre taux de récupération et qualité du biométhane. Par ailleurs, l'utilisation de la détente intermédiaire améliore la qualité du bio- $CO_2$  produit.

Un prototype industriel à échelle réelle a donc été fabriqué sur la base des résultats de ces simulations. Il intègre une détente à pression intermédiaire avec un GLCC ainsi qu'une boucle de régénération de l'eau sous vide. Son installation sur le site de méthanisation de la ferme de Lamothe, à Seysses, a été réalisée avec succès. En particulier, sa mise en route, dans le respect de la réglementation sécuritaire en vigueur, ainsi qu'une procédure de régulation et d'automatisation bien définie ont permis de réaliser une campagne de mesure de plusieurs mois. Cette campagne de mesure a permis d'évaluer l'influence des paramètres opératoires sur les performances de l'Epurogaz, pour des débits de 20 et 30  $Nm^3/h$ . L'influence est évaluée de façon globale, sur l'ensemble des points expérimentaux, mais également avec une comparaison paramètre par paramètre.

Les performances de désorption et de séparation du GLCC ont d'abord été étudiées. Des observations qualitatives ont permis de retenir des conditions de séparation optimales

---

du gaz et du liquide. À haut débit de liquide ( $8 \text{ m}^3/h$ ), le niveau d'eau doit préférentiellement être relevé pour que les bulles aient le temps de rejoindre le coeur du vortex et être séparées. À plus bas débit ( $5 \text{ m}^3/h$ ), le niveau doit être plutôt abaissé, proche de l'entrée, pour maintenir un vortex suffisamment défini. Les mesures des fractions molaires en phase liquide en sortie de la colonne, réalisées à l'aide du dispositif « Saturométrie », ont permis d'évaluer quantitativement la performance de séparation du GLCC par bilan de matière. Le débit sortant du GLCC, ainsi que sa composition, correspondent à ce qui est attendu par le calcul d'équilibre, ce qui traduit un état proche de celui-ci. Les tendances confirment les résultats attendus par les simulations, avec un compromis entre pureté du biométhane et rendement de récupération.

Les paramètres opératoires usuels (pression d'absorption, température et débit d'eau) confirment également les résultats de la simulation. La pression de régénération sous vide a été évaluée de 0,8 à 0,2 bar, et permet d'améliorer considérablement l'efficacité d'absorption dans la colonne et donc la qualité du biométhane. Le déplacement de l'équilibre induit par l'instauration du vide primaire, peu consommateur d'énergie, associé au mélangeur statique qui permet d'obtenir un dégazage rapide et efficace, permet d'obtenir une régénération de l'eau à moindre coût permettant de très bonnes efficacités d'absorption du dioxyde de carbone (jusqu'à 97 %).

L'augmentation de la hauteur de garnissage, d'environ 30 %, a permis d'améliorer fortement l'efficacité d'absorption. Une pureté de 97 % a ainsi été obtenue à  $20 \text{ Nm}^3/h$ , confirmant les performances de l'Epurogaz pour obtenir un biométhane de qualité injectable. La consommation énergétique associée a été mesurée à  $0,8 \text{ kWh/Nm}^3$ , consommation très élevée principalement en raison d'un défaut d'aspiration du compresseur (réduite à  $0,4 \text{ kWh/Nm}^3$  en considérant une aspiration à pression atmosphérique). Un calcul d'optimisation a permis de définir les paramètres opératoires permettant de minimiser la consommation électrique pour obtenir une pureté du biométhane de 97 % et un taux de récupération supérieur à 98 %. À  $40 \text{ Nm}^3/h$ , la consommation électrique moyenne est alors de  $0,25 \text{ kWh/Nm}^3$  et à  $20 \text{ Nm}^3/h$  de  $0,27 \text{ kWh/Nm}^3$ .

L'utilisation des corrélations de Billet & Schultes (1999) a permis de mettre en évidence l'influence de la réduction du débit volumique de gaz dans la colonne sur l'hydrodynamique et l'efficacité du transfert de matière. Les résultats ont montré qu'une disposition anisotropique du garnissage, dont les caractéristiques évoluent entre le bas et le haut



de la colonne, en s'adaptant à la réduction de la vitesse de gaz, permet de maintenir la même efficacité tout le long de la hauteur de la colonne. La littérature ne fait pas état de ce phénomène dans le lavage à l'eau sous pression pour l'épuration du biogaz, qui constituerait une piste d'amélioration majeure pour la réduction de la taille des colonnes. Les solutions d'absorption du méthane pour la récupération du méthane contenu dans la sortie bio- $CO_2$  ont été caractérisées grâce au Saturométrie. Les constantes de Henry calculées ont permis d'identifier l'éthanol, l'huile d'olive, l'huile de soja, ainsi que les solutions micellaires de phytostérols comme des candidats potentiels. La sélectivité a été réduite de 25 pour l'eau à 4 pour l'huile d'olive pure.

L'analyse économique réalisée a finalement démontré la possible rentabilité de l'épuration du biogaz à petite échelle par l'utilisation de l'Epurogaz. Pour renforcer cette rentabilité, et permettre un déploiement plus rapide et structuré de la micro-méthanisation sur le territoire, un mécanisme de soutien plus favorable spécifique à cette échelle devrait être envisagé. Les bénéfices économiques sont soutenus par les bénéfices environnementaux. L'analyse de cycle de vie, en comparaison à une filière gaz naturel équivalente, a montré que sur cette échelle et pour le système considéré, l'impact sur le réchauffement climatique est très largement réduit, ainsi que sur l'utilisation de ressources fossiles.

### **Perspectives**

Les résultats expérimentaux et ceux issus des simulations ont apporté quantité d'informations pour l'amélioration technique du procédé d'épuration. Cependant, des améliorations peuvent encore être proposées. En particulier, les connaissances sur les colonnes à garnissages en fonctionnement sous pression et à taux de liquide élevé pourraient être approfondies. Des essais à échelle réduite en colonne transparente et dans des conditions hydrodynamiques similaires permettraient de répondre à ces questions. L'influence d'un garnissage évolutif, dont les caractéristiques sont adaptées à la réduction du débit de gaz, pourrait particulièrement être évaluée précisément et les résultats obtenus être comparés aux résultats attendus par les corrélations.

Techniquement, la stabilité du procédé sur de longues périodes de fonctionnement doit encore être évaluée. Un transfert du système de régulation développé doit être réalisé sur un matériel standardisé avec notamment un contrôle des niveaux plus précis, et un

contrôle de l'installation à distance. Des essais d'épuration à plus haut débit de gaz, 40  $Nm^3/h$ , voir 50  $Nm^3/h$  pour évaluer ses performances en surcharge, permettraient de consolider la plage de fonctionnement du procédé. La synergie entre les différents procédés doit également être évaluée, notamment pour les procédés en aval de l'Epurogaz (poste d'injection ou station de compression carburant).

Le modèle économique et environnemental pourrait également être renforcé par la valorisation du bio- $CO_2$  produit. Un procédé de valorisation du dioxyde de carbone, d'un niveau de maturité technologique équivalent adjoint à cette sortie, pourrait en ce sens être mis en place. Les essais d'absorption du méthane contenu dans cette sortie pourraient aussi être poursuivis afin d'en améliorer les performances. Le projet « Méthaspray », projet de thèse mené par Jeanne GALLARD en collaboration entre le LCA et le TBI, soutenu par le Carnot 3BCAR, a débuté en ce sens en 2022.

Enfin, la réalisation d'une première unité industrielle, prenant en compte les retours d'expériences décrits au cours de ce travail, permettrait d'amorcer un déploiement de la technologie sur le territoire. Une étude de marché devrait être conduite afin d'identifier quelle(s) stratégie(s) commerciale(s) adopter. Un programme de co-maturation entre les ADG et Toulouse Tech Transfer (TTT), la société d'accélération du transfert de technologies de Toulouse, s'est mis en place début 2023. Ce programme doit notamment permettre de finaliser le développement industriel de l'Epurogaz.



# Annexe A

## Nombres adimensionnels

Dans cette annexe, les nombres adimensionnels utilisés dans les procédures de dimensionnement et de caractérisation du transfert de matière sont présentés.

**Nombre de Galilé**

$$Ga = \frac{d^3 \cdot \rho^2 \cdot g}{\mu^2}$$

**Nombre de Reynolds**

$$Re = \frac{\rho \cdot U \cdot d}{\mu}$$

**Nombre de Schmidt**

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$$

**Nombre de Sherwood**

$$Sh = \frac{k \cdot d}{D}$$

**Nombre de Weber**

$$We = \frac{d \cdot L_m^2}{\rho \cdot \sigma \cdot A^2}$$



# Annexe B

## Évaluation des risques

Les tableaux présentés dans cette annexe concernent l'évaluation des risques liées au prototype Epurogaz et à son utilisation par des opérateurs. Ces informations constituent une partie du document unique du procédé Epurogaz.

G = Gravité

4	4	8	12	16	Priorité 1	P
3	3	6	9	12	Priorité 2	
2	2	4	6	8	Priorité 3	
1	1	2	3	4		
	1	2	3	4		

F =  
Occurrence  
ou Fréquence  
d'apparition

IDENTIFICATION RISQUE	Situation dangereuse	Risque	Évaluation			Réduction/Maîtrise du risque	Évaluation		
			G	F	P	Action	G	F	P
<b>Déplacement / chute</b>									
EXPLOITATION	Le conteneur est surélevé	Risque de chute	3	2	6	Mise en place d'une plateforme d'accès avec garde-corps devant les deux portes d'entrée	3	1	3
EXPLOITATION	Obstacles dans l'unité de travail : bac de rétention au sol	Risque de chute : possibilité de se prendre le pied sous le bac de rétention	2	3	6	Mise en place plaque pleine	0	3	0
EXPLOITATION	Surface glissante	Risque de chute : présence de liquide sur le bac de rétention	2	3	6	- dispositif de vidange du bac de rétention - port de chaussures de sécurité - vidange du bac suivie d'un séchage	2	1	2
EXPLOITATION	Obstacle existant sur le cheminement d'accès au pilote	Risque de chute	2	1	2	Port de chaussures de sécurité	2	1	2
<b>Risque électrique</b>									
EXPLOITATION	Installation alimentée en basse Tension	Risque d'électrocution par contact direct ou indirect	4	2	8	Installation électrique conçue et réalisée conformément à la réglementation installation contrôlée par un organisme agréé (vérification initiale et vérification périodique) Absence de pièces nues sous tension Mise à la terre Protection contre les contacts indirects Dispositif de coupure d'urgence Signalisation et balisage du risque Information sur le risque électrique Affichage des consignes relatives aux premiers soins à donner aux électrisés	1	1	1
EXPLOITATION	Armoire électrique de contrôle présente dans la zone de commande	Risque d'électrocution si contact avec pièces nues sous tension	4	4	16	Armoire électrique fermée à clef non accessible aux personnels ne disposant pas d'une habilitation électrique Les opérateurs n'ont pas besoin d'accéder à l'intérieur de l'armoire électrique, Les interventions sur l'armoire sont réalisées par une personne habilitée Affichage consigne sur armoire électrique	4	1	4
<b>Equipements de travail</b>									
EXPLOITATION	Les équipements présentent des surfaces chaudes (Compresseur, pompe à vide...)	Risque de brûlure	3	2	6	- identification des surfaces chaudes (balisage) - si besoin , mettre des gants de protection contre la chaleur lors d'une intervention dans la partie process à proximité des surfaces chaudes	3	1	3

EXPLOITATION	Pièces en mouvement (pompe, compresseur)	Risque de blessures de l'opérateur lié à des parties d'équipements en mouvement : compresseur	2	2	4	La courroie du compresseur est équipée d'un garde-courroie Les interventions pour panne ou maintenance sont réalisées par des entreprises habilitées	2	1	2
EXPLOITATION	Présence d'un capteur pression sur la cuve de l'epurogaz dans le passage	Risque de heurt	2	3	6	le capteur est protégé pour ne pas de blesser	2	1	2
<b>Installation sous pression de gaz et de liquide</b>									
CONCEPTION	La pression est supérieure au seuil limite Eclatement/rupture d'un des éléments du procédé	Endommagement des vannes, tuyauteries Risque de projection de liquide ou de matériau	3	1	3	- Présence de soupapes de sécurité S1, S2 et S3 à différents emplacements du process, soupapes tarées à 10 bars - La pompe et le compresseur ont une pression max de fonctionnement de 10 bars	3	1	3
CONCEPTION	Rupture d'une vanne, d'une canalisation, etc.	Risque de projection de liquide ou de matériau	3	4	12	Equipement et choix des matériaux dimensionnés pour résister à la pression Marquage CE	3	1	3
EXPLOITATION	fuite sur une vanne, un raccord, etc.	Risque de projection de liquide	3	1	3	- vérification de l'état de l'installation - Port de lunette de sécurité - Balisage "port lunette de sécurité" - présence d'un arrêt coupant l'alimentation électrique côté process - procédure d'arrêt d'urgence - conduite à tenir en cas de projection dans un oeil et présence d'un rince oeil portatif	3	1	3
EXPLOITATION	Attaque chimique des matériaux du fait de la composition du biogaz	Risque de fuite de liquide	3	2	6	- vérification de l'état de l'installation - Port de lunette de sécurité obligatoire - Balisage "port lunette de sécurité" - procédure d'arrêt d'urgence - respect de la maintenance et des durées de vie des équipements	3	1	3
MAINTENANCE	Pression résiduelle dans l'appareil	Risque de rejet de gaz sur l'opérateur lors de maintenances	3	2	6	- procédure de mise en marche et d'arrêt de l'installation - formation des utilisateurs- Intégration de vannes de purge.- purge du biogaz et mise à l'air avant intervention	3	1	3
EXPLOITATION	Exploitation d'un équipement sous pression		3	1	3	- vérification de l'étanchéité lors de la mise en service puis en fonction des préconisations d'ADG et après toute intervention susceptible d'affecter ces assemblages - respect des opérations de maintenance indiquées sur la notice d'instruction - respect des périodicités des inspections périodiques et requalification - essai périodique des dispositifs de sécurité	3	1	3
<b>Risque chimique d'intoxication lié aux composés du biogaz (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, etc)</b>									
EXPLOITATION	Fuite de gaz dans le conteneur "process". Le biogaz pouvant contenir jusqu'à 100 ppm environ d'H <sub>2</sub> S (normalement compris entre 0 et 20 ppm)	Inhalation d'H <sub>2</sub> S par l'opérateur lors de l'intervention dans le compartiment "process"	3	2	6	- biogaz alimentant l'epurogaz est épuré en amont par un charbon actif, la concentration en sortie du charbon est comprise en 0 et 20 ppm. Un suivi de la concentration est réalisé, le charbon est remplacé au maximum quand la concentration atteint 80 ppm. - information des opérateurs sur le risque H <sub>2</sub> S - entrée en zone process en portant un capteur gaz portatif - déclenchement d'une alarme en cas de dépassement du seuil de détection - ventilateur en fonctionnement permanent en zone process - conduite à tenir en cas de déclenchement de l'alarme est rédigée, affichée et portée à la connaissance des opérateurs - procédure de vérification et étalonnage du capteur et respect des périodicités	3	1	3
CONCEPTION	Les compartiments "PROCESS" et "CONTRÔLE" ne sont pas parfaitement étanches -		4	1	4	- ventilation naturelle par grille passive - porte d'accès maintenue ouverte - rendre étanche les passages de câble entre les 2 compartiments	1	1	1



EXPLOITATION	Autres composés du biogaz (monoxyde de carbone ou ammoniac)	Risque d'intoxication	4		0	-vérifier la composition du biogaz présence de CO et NH <sub>3</sub> - définir mesures complémentaires en fonction composition du biogaz			0
EXPLOITATION	Biogaz composé de dioxyde de carbone	Lors d'une fuite dans le compartiment "process", l'opérateur peut inhaler des quantités importantes de CO <sub>2</sub> . Les premières manifestations apparaissent lors de l'inhalation d'une atmosphère contenant 2 % de CO <sub>2</sub>	4	2	8	- fuite détectée par le capteur CH <sub>4</sub> fixe ou le détecteur portatif : 1er seuil 10 % LIE soit 0,4 % CH <sub>4</sub> soit env 0,3 % CO <sub>2</sub> - 2ième seuil 25 %LIE soit 1,1 % CH <sub>4</sub> et 0,9 % CO <sub>2</sub> . - entrée en zone process en portant un capteur gaz portatif - déclenchement d'une alarme en cas de dépassement du seuil de détection - ventilateur en fonctionnement permanent en zone process - procédure d'arrêt de l'installation - information des utilisateurs sur les risques liés aux différents gaz présents dans l'installlation	4	1	4
EXPLOITATION	Production d'un flux de gaz constitué de CO <sub>2</sub> pur	Inhalation de CO <sub>2</sub> par l'opérateur dans la partie process lors d'une fuite au niveau de la cuve à vide ou de la sortie de la cuve	4	2	8	VME atteinte pour une fuite sur ligne bio CO <sub>2</sub> de 86 litres La conduite de CO <sub>2</sub> n'est pas sous pression - ventilateur en fonctionnement permanent en zone process - procédure d'arrêt de l'installation - information des utilisateurs sur les risques liés aux différents gaz présents dans l'installlation			0
EXPLOITATION	Production d'un flux de gaz constitué de CO <sub>2</sub> pur	BioCO <sub>2</sub> rejeté à l'extérieur via un évènement au-dessus du container Débit 20 Nm3/h, gaz lourd qui risque de retomber sur le container avec risque d'inhalation pour les personnels	4	4	16	- la sortie du BIO CO <sub>2</sub> est déportée à distance du container, - identification par marquage	4	1	4
<b>Risque d'anoxie</b>									
CONCEPTION EXPLOITATION	Fuite de gaz dans la partie PROCESS dans le conteneur	L'opérateur est en contact avec le BIOGAZ, constitué potentiellement de 100ppm d'H <sub>2</sub> S, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> : Risque d'asphyxie par chute de la concentration en oxygène	4	4	16	- l'alarme CH <sub>4</sub> à 10 % et 25 % de LIE seront déclenchées avant que le seuil de 18% d'oxygène dans le container soit atteint (très faible impact sur le taux d'oxygène qui reste supérieur à 20 %)- accès en zone process avec port détecteur O <sub>2</sub> portable - déclenchement alarme sonore et visuelle en cas de dépassement du seuil d'alarme - interdiction d'accéder à la zone process en cas de déclenchement alarme- formation des opérateurs- conduite à tenir en cas de déclenchement d'alarme est rédigée, affichée et portée à la connaissance des opérateurs- zone process ventilée en continue- procédure de vérification et étalonnage du capteur et respect des périodicités	4	1	4
EXPLOITATION	Inertage de l'installation avec de l'azote	Risque d'anoxie	4	2	8	- Le volume de l'installation sera balayée à l'azote lors de la première mise en service.- Mise en oeuvre d'une bouteille d'azote B50 (9m3 azote)- Intertage réalisée avec l'ensemble des accès en position ouverte.- port d'un détecteur O <sub>2</sub> portable- ventilation en continu de la partie process	4	1	4
<b>Incendie</b>									
EXPLOITATION	Incendie d'origine électrique					- présence d'extincteur approprié (mise à disposition par INSA d'un extincteur CO <sub>2</sub> ) - formation à la manipulation d'extincteur - interdiction de fumer - conduite à tenir en cas de départ de feu est rédigée, affichée et portée à la connaissance des opérateurs			

EXPLOITATION	Gaz inflammable	Départ de feu lié à la présence de méthane dans le biogaz				- arrêt immédiat de l'installation - interdiction de fumer dans la zone d'exploitation du pilote -affichage des consignes du site			
<b>Ambiance de travail</b>									
EXPLOITATION	Les équipements émettent des bruits supérieurs à 65 dB (Compresseur, pompe à vide)	Risque pour les l'audition de l'opérateur	3	2	6	-Compartment "process" séparé du compartiment "commande" -Casque antibruit obligatoire pour l'opérateur dans la zone de process -Indiquer port du casque obligatoire sur la porte d'accès à la zone "process" - Prévoir de réaliser des mesures de bruit à l'aide du matériel INSA pour évaluer le risque lié aux bruits des équipements A faire dans la partie process et dans la partie commande	3	1	3
EXPLOITATION	Travail par forte chaleur	Risque de malaise lié à un coup de chaleur	4	3	12	-Aménager les Horaires pour permettre de travailler en période de moindre chaleur - Accès à un point d'eau ou mise à disposition de bouteille d'eau - Accès à un lieu rafraichi - mise en place d'un climatiseur mobile - information des opérateurs sur les symptômes liés à un coup de chaleur - information sur les mesures de prévention et la conduite à tenir en cas de coupe de chaleur (voir affiche inserm communiquée par INSA) - surveillance mutuelle des opérateurs, travail isolé à éviter			
EXPLOITATION	Travail pouvant exposé au froid	Fatigue accrue, perte de dextérité... Le froid peut avoir des répercussions sur la qualité du travail et provoquer directement ou indirectement des accidents (glissades, perte de dextérité...) - Gélures,				- éviter ou à limiter le temps de travail au froid. - organisation du travail par demi-journée - fournir des équipements de travail et des protections vestimentaires adaptés - possibilité de pause dans les locaux chauffés			
EXPLOITATION	Aération/assainissement	l'espace de travail exigü qui doit recevoir 2 personnes en simultané	3	3	9	- mise en place d'une ventilation mécanique pour apporter de l'air neuf (cf code du travail : local à pollution spécifique soit 45m3/h et par personne)			
EXPLOITATION	Covid	Risque de contracter le covid lors d'une situation de travail nécessitant une proximité physique entre plusieurs personnes du fait de l'exigüité de la zone de commande	4	3	12	- situations sont à éviter au maximum. - respect des gestes barrières - envisager de remplacer le masque chirurgical par un masque ffp2. - en cas de doute, réaliser un auto-test avant le début de la journée de travail - en l'absence de point d'eau : mise à disposition de SHA			
EXPLOITATION	Gestion d'un accident / d'un incident	Aggravation du faite de la non connaissance de consignes de sécurité du site			0	-mise consignes de sécurité - liste des SST - mettre à disposition une trousse de secours - moyen de communication (téléphone portable en zone commande)			
EXPLOITATION	Sanitaire / salle de pause / vestiaire				0	- voir les utilités mises à disposition des personnes travaillant sur le site Mise à disposition de gel hydroalcoolique			

Déplacement routier									
EXPLOITATION	Nombreux déplacements routiers en l'INSA et le lieu d'installation du pilote	Risque d'accident	4	3	12	- respect du code de la route - interdiction de téléphoner au volant - être en possession d'un ordre de mission			
EXPLOITATION	Covoiturage	Partage véhicule lors des déplacements entre l'INSA et le site de LamotheCOVID	4	3	12	- Ne pas dépasser le nombre de 3 passagers dans le véhicule.- Porter un masque FFP2 à partir de deux personnes dans le véhicule.- Aérer régulièrement le véhicule.- Respecter l'interdiction de fumer dans le véhicule.- Ne pas boire, ne pas manger dans le véhicule.- Déposer ses déchets dans un sac poubelle (ex : mouchoirs). Celui-ci sera évacué par la personne qui les a produits à la fin de son service.- Nettoyer le poste de conduite à chaque changement de conducteur, ou le véhicule dans son ensemble après chaque personne transportée.			
Travail isolé									
EXPLOITATION	Situation de travail dans laquelle une personne ne peut être vue ou entendue directement par d'autres personnes, et où la probabilité de visite est faible.	Situation de travail qui multiplie les contraintes de travail et augmente la difficulté de secourir lorsqu'un incident ou un accident survient.	4	4	16	- compte-tenu de la situation, l'installation ne pourra être mise en fonctionnement et maintenue en service qu'en présence simultanée de 2 personnes - travail isolé interdit même pour une courte période : formation et sensibilisation des utilisateurs			
Autres risques présents sur le site									
EXPLOITATION	Le site ou est installé le pilote est une unité de production de biogaz à partir d'une fosse à lisier et de génération d'électricité	Traverser d'une zone identifiée comme une zone ATEX	4	4	16	- respecter les consignes affichées en entrée de zone dont interdiction des téléphones portables - passage derrière le container pour limiter proximité zone atex - utilisateur formé au risque ATEX			
EXPLOITATION	Le site ou est installé le pilote est une unité de production de biogaz et de génération d'électricité	Conduite à tenir en cas d'incident sur l'installation de biogaz			0	- voir consigne sécurité site - mise à disposition des consignes			
EXPLOITATION	Le site ou est installé le pilote est une unité de production de biogaz et de génération d'électricité	Autres risques pouvant avoir un impact sur les personnels INSA			0	- respect des consignes de sécurité liées à la zone - information du responsable du site en cas de besoin			
EXPLOITATION	Zone inondable : présence de flaques gênant l'accès au site					Utilisation de l'entrée côté co-génération Ou accès "normal" avec surbottes			

EXPLOITATION	L'installation est située dans le périmètre du méthaniseur. Le biogaz est produit à partir de lisier, Il contient des micro-organismes pouvant être à l'origine de maladies plus ou moins grave pour l'homme (infection, allergie, intoxication)	risque biologique par contact avec des surfaces souillées ou par inhalation de poussières ou d'aérosol	3	4	12	- tenue vestimentaire dédiée (vêtement et chaussures) - appliquer des mesures d'hygiène : lavage régulier des mains au savon ou à l'aide d'une solution hydroalcoolique et de façon systématique avant de quitter le site - ne pas boire, ni manger sur la zone de l'epurogaz - les tenues de travail et les chaussures sont mis (et retirés) sur place et transportés dans des contenants (bac, sac plastique ) pour éviter toute contamination des véhicules utilisés - les vêtements sont régulièrement nettoyés en utilisant les machines à laver du laboratoire - En cas de blessures, rettoyer et désinfecter rapidement la plaie et la protéger avec un pansement ou des gants selon sa gravité	3	2	6
<b>Défaillance de l'installation</b>									
CONCEPTION	Coupure générale d'alimentation	Plus de retour d'information des éléments de régulation : Pas de gestion de défaillances	4	1	4	Lors d'une coupure des énergie, on laisse s'échapper le gaz sous pression par la vanne de purge : EV2 normalement ouverte : Le biogaz est mis à l'atmosphère. EV1 normalement fermée isole le méthaniseur.	2	1	2
CONCEPTION EXPLOITATION	Coupure générale d'alimentation	Formation d'une zone ATEX	4	1	4	Le compresseur est éteint Le méthaniseur est isolé par la vanne normalement fermée EV1 Le biogaz sous pression présent dans le système s'évacue via l'évent de purge (EV2). L'éventuelle zone ATEX est formée par les fuites dans le conteneur (négligeable car on est à la pression atmosphérique). La ventilation naturelle dans le conteneur permet de diluer les rejets durant la détente de la colonne : Grille de ventilation en partie basse et positionnement de l'extracteur en point haut --> Alerter les utilisateurs pour ne pas qu'ils rentrent dans le conteneur avant le rétablissement de l'électricité : borne d'éclairage lors de présence elec	2	1	2
CONCEPTION	Défaillance du compresseur E1	Déséquilibre de pression, de l'eau (poussée par la pompe E2) remonte vers le compresseur : Endommagement de E1	2	2	4	Mise en place de AR1	2	1	2
CONCEPTION	Défaillance de la pompe E2	Déséquilibre de pression, du biogaz remonte vers la pompe : Endommagement pompe E2	2	2	4	Mise en place de AR2	3	1	3
CONCEPTION EXPLOITATION	Les vannes VM3 et VM5 sont fermées + défaillance pompe	Mise en pression de la cuve de stockage	4	2	8	Etablir une procédure de maintenance / vérification avant mise en route du process Mise en place d'une soupape sur la cuve de stockage : S3	3	1	3
CONCEPTION	Toute la tuyauterie, du pied de colonne au mélangeur statique est remplie de gaz	Endommagement des vannes EVP1, EVP2, tuyauteries	3	2	6	EVP1 INOX PN16 et EVP2 PN16, soupape S2 Capteur de température T2 pour s'assurer qu'on reste dans la courbe de température max de la vanne	3	1	3
CONCEPTION	La température est supérieure au seuil limite	Endommagement des différents éléments du système	3	2	6	Mise en place de capteurs de température qui éteint le système, T1 , T2	3	1	3



# Annexe C

## Calculs d'incertitudes

Cette annexe rappelle la méthode de calcul des incertitudes relatives et absolues utilisée dans cette thèse.

Pour une valeur  $K$ , définie par  $K = \prod_i \kappa(i)$ , la propagation d'incertitude est calculée comme suit :

$$\Delta K = K \sqrt{\sum_i \left( \frac{\Delta \kappa_i}{\kappa_i} \right)^2}$$

$\Delta K$  et  $\Delta \kappa_i$  sont les incertitudes relatives des valeurs  $K$  et  $\kappa_i$ .

Pour une valeur  $K$ , définie par  $K = \sum_i \kappa(i)$ , la propagation d'incertitude est calculée comme suit :

$$\Delta K = \sum_i (\Delta \kappa_i)$$

$\Delta K$  et  $\Delta \kappa_i$  sont les incertitudes absolues des valeurs  $K$  et  $\kappa_i$ .



# Annexe D

## Constantes de Henry

Cette annexe précise les valeurs des constantes de Henry présentées au chapitre IV pour les solutions d'absorption biosourcées visant à récupérer les traces de méthane dans la sortie de bio- $CO_2$ . Les valeurs sont données en  $MPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$ , mesurées par l'utilisation du Saturométrie, avec les incertitudes associées.

Absorbant	$CH_4$		$CO_2$	
	Mesure	Incertitude (Relative)	Mesure	Incertitude (Relative)
Eau + 50 % EtOH	24,8	$\pm 1,5$ (6,0 %)	2,8	$\pm 0,090$ (3,2 %)
EtOH	6,2	$\pm 0,15$ (2,4 %)	1,0	$\pm 0,014$ (1,4 %)
Pick 1	24,5	$\pm 1,7$ (6,9 %)	2,72	$\pm 0,03$ (1,1 %)
Pick 5	29,1	$\pm 0,4$ (1,37 %)	2,83	$\pm 0,02$ (0,7 %)
Pick 15	26,9	$\pm 1,7$ (6,3 %)	2,8	$\pm 0,07$ (2,5 %)
Eau + Carb 10 %	42,2	$\pm 5,7$ (13 %)	3,39	$\pm 0,055$ (1,6 %)
Eau + Carb 50 %	38,0	$\pm 4,5$ (11,8 %)	3,15	$\pm 0,052$ (1,7 %)
SM12	20,0	$\pm 1,35$ (6,8 %)	3,21	$\pm 0,052$ (1,6 %)
SM16	18,5	$\pm 2,0$ (10,8 %)	2,96	$\pm 0,11$ (3,7 %)
Eau + Huile de soja 20 %	19,7	$\pm 1,5$ (7,6 %)	1,96	$\pm 0,03$ (1,5 %)
Huile d'olive	6,72	$\pm 0,25$ (3,7 %)	1,76	$\pm 0,023$ (1,3 %)

TABLEAU D.1 – Constantes de Henry (en  $MPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$ ) du méthane et du dioxyde de carbone pour les solutions d'absorption du méthane mesurées avec le Saturométrie.





# Annexe E

## Inventaire ACV

Dans cette annexe sont données les détails de l'inventaire réalisé pour l'analyse de cycle de vie présenté au chapitre V. La figure E.1 regroupe l'ensemble des données utilisées pour le scénario basé sur l'utilisation de l'Epurogaz comme procédé d'épuration, et la figure E.2 celles pour le scénario de lavage aux amines.

Process	Activity	Units	Value
Compressor	compressor	kilogram	5,14E+01
	Biogas input	kilogram	4,67E+01
	HPWS	kilogram	4,67E+00
	market for electricity, medium voltage	kilowatt hour	3,97E+00
Biogas input	market for air compressor, screw-type compressor, 4kW	unit	1,14E-05
	Biogas input	kilogram	4,67E+01
	transport BioCNG	unit	1,00E+00
Transport	bio ch4	kilogram	1,00E+00
	transport, passenger car, medium size, natural gas, EURO 3	kilometer	-2,34E+01
	market for natural gas, high pressure	cubic meter	-4,50E-03
	transport, passenger car, medium size, biomethane, EURO 3	kilometer	2,34E+01
bio CH4	bio ch4	kilogram	1,82E+01
	Water	cubic meter	0,00E+00
	Carbon dioxide, non-fossil	kilogram	0,00E+00
	HPWS	kilogram	1,82E+01
HPWS	market for electricity, medium voltage	kilowatt hour	3,64E+00
	market for air compressor, screw-type compressor, 4kW	unit	4,55E-05
	HPWS	kilogram	1,32E+04
	compressor	kilogram	5,14E+01
vacuum tank	pump	kilogram	1,31E+04
	polypropylene production, granulate	kilogram	3,20E-04
	market for steel, chromium steel 18/8	kilogram	1,98E-03
	vacuum tank	kilogram	1,31E+04
pump	HPWS	kilogram	1,32E+04
	market for electricity, medium voltage	kilowatt hour	1,79E+00
	Water	cubic meter	2,46E-03
	Carbon dioxide, non-fossil	kilogram	2,80E+01
pump	Methane, non-fossil	kilogram	5,88E-01
	market for air compressor, screw-type compressor, 4kW	unit	2,24E-05
	market for steel, chromium steel 18/8	kilogram	6,85E-04
	pump	kilogram	1,31E+04
vacuum tank	vacuum tank	kilogram	1,31E+04
	market for electricity, medium voltage	kilowatt hour	4,54E+00
	market for tap water	kilogram	2,53E+00
	market for water pump, 22kW	unit	1,96E-05

FIGURE E.1 – Inventaire de l'analyse de cycle de vie pour le scénario avec utilisation de l'Épurogaz comme procédé d'épuration.

Process	Activity	Units	Value
	transport BioCNG	unit	1,00E+00
	bio ch4	kilogram	1,00E+00
Transport	transport, passenger car, medium size, natural gas, EURO 3	kilometer	-2,34E+01
	market for natural gas, high pressure	cubic meter	-4,50E-03
Biogas input	transport, passenger car, medium size, biomethane, EURO 3	kilometer	2,34E+01
	Biogas input	kilogram	4,67E+01
	amines mix	kilogram	3,58E+02
	market for monoethanolamine	kilogram	7,09E-01
Amines mix	market for electricity, medium voltage	kilowatt hour	7,64E-02
	market for water pump, 22kW	unit	1,98E-07
	market for tap water	kilogram	5,44E+01
	market for heat, central or small-scale, biomethane	megajoule	5,69E+01
	Desorber	kilogram	3,03E+02
	water treatment	unit	-5,50E+01
Water treatment	treatment of wastewater, average, wastewater treatment	cubic meter	5,50E-02
	Condenser	kilogram	5,50E+01
	Absorber	kilogram	4,05E+02
	Biogas input	kilogram	4,67E+01
Absorber	market for electricity, medium voltage	kilowatt hour	1,18E-05
	market for air compressor, screw-type compressor, 4kW	unit	1,14E-05
	amines mix	kilogram	3,58E+02
	market for steel, chromium steel 18/8	kilogram	1,52E-03
	bio ch4	kilogram	1,84E+01
	Water	cubic meter	0,00E+00
bio CH4	Carbon dioxide, non-fossil	kilogram	0,00E+00
	market for electricity, medium voltage	kilowatt hour	7,89E+00
	market for air compressor, screw-type compressor, 4kW	unit	7,31E-05
	Absorber	kilogram	1,84E+01
	Desorber	kilogram	3,87E+02
	Absorber	kilogram	3,87E+02
Desorber	market for steel, chromium steel 18/8	kilogram	1,29E-03
	market for heat, central or small-scale, biomethane	megajoule	2,01E+02
	market for water pump, 22kW	unit	4,37E-07
	market for electricity, medium voltage	kilowatt hour	1,01E-01
	Condenser	kilogram	5,50E+01
	Desorber	kilogram	8,34E+01
Condenser	Water	cubic meter	2,38E-04
	Carbon dioxide, non-fossil	kilogram	2,81E+01
	Methane, non-fossil	kilogram	1,72E-03
	market for heat, central or small-scale, biomethane	megajoule	1.48E+02

FIGURE E.2 – Inventaire de l'analyse de cycle de vie pour le scénario avec utilisation d'un procédé de lavage aux amines comme procédé d'épuration.



# Bibliographie

- Addicks, Jan, Owren, Geir A., Fredheim, Arne O., & Tangvik, Kirsti. 2002. Solubility of Carbon Dioxide and Methane in Aqueous Methyldiethanolamine Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **47**(4), 855–860.
- ADEME. 2013. *Estimation des gisements potentiels de substrats utilisables en méthanisation*.
- AFGNV. 2021. *Panorama bioGNV 2021*.
- Al-Maqaleh, Yousef, Di Miceli Raimondi, Nathalie, Fletcher, David F., Rouzineau, David, & Meyer, Michel. 2022. Experimental and numerical investigation of dry pressure drop of 3D-printed structured packings for gas/liquid contactors. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, **175**(May), 108912.
- Altamash, Tausif, Amhamed, Abdulkarem I., Aparicio, Santiago, & Atilhan, Mert. 2019. Combined Experimental and Theoretical Study on High Pressure Methane Solubility in Natural Deep Eutectic Solvents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **58**(19), 8097–8111.
- Angelidaki, Irini, Treu, Laura, Tsapekos, Panagiotis, Luo, Gang, Campanaro, Stefano, Wenzel, Henrik, & Kougias, Panagiotis G. 2018. Biogas upgrading and utilization : Current status and perspectives. *Biotechnology Advances*, **36**(2), 452–466.
- Ardolino, F., Cardamone, G. F., Parrillo, F., & Arena, U. 2021. Biogas-to-biomethane upgrading : A comparative review and assessment in a life cycle perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **139**(Apr.), 110588.
- Ardolino, Filomena, Parrillo, Francesco, & Arena, Umberto. 2018. Biowaste-to-biomethane or biowaste-to-energy? An LCA study on anaerobic digestion of organic waste. *Journal of Cleaner Production*, **174**(Feb.), 462–476.
- Baccioli, A., Antonelli, M., Frigo, S., Desideri, U., & Pasini, G. 2018. Small scale bio-LNG plant : Comparison of different biogas upgrading techniques. *Applied Energy*, **217**(May), 328–335.
- Bauer, Fredric, Hulteberg, Christian, Persson, Tobias, & Tamm, Daniel. 2013. Biogas upgrading – Review of commercial technologies. Jan.

- Beghin, Robin. 2020. *Etude des conséquences de la digestion anaérobie du maïs sur ses caractéristiques amendantes : devenir des matières organiques, stockage du carbone, vie microbienne, capacité d'adsorption et stabilité structurale de l'horizon de surface de Luvisols cultivés*. Ph.D. thesis, Université de Toulouse.
- Benadda, B., Otterbein, M., Kafoufi, K., & Prost, M. 1996. Influence of pressure on the gas/liquid interfacial area and the coefficient  $kLa$  in a counter-current packed column. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, **35**(4), 247–253.
- Benadda, B., Kafoufi, K., Monkam, P., & Otterbein, M. 2000. Hydrodynamics and mass transfer phenomena in counter-current packed column at elevated pressures. *Chemical Engineering Science*, **55**(24), 6251–6257.
- Benizri, David. 2016. *Epuration du biogaz à la ferme : EPUROGAS, une solution énergétique et économique d'avenir. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé d'absorption de dioxyde de carbone avec de l'eau sous pression à une échelle industrielle*. Ph.D. thesis, Université de Toulouse, Toulouse. Publisher : Toulouse, INSA.
- Benizri, David, Dietrich, Nicolas, & Hébrard, Gilles. 2017. Experimental characterization of multi-component absorption in complex liquid : New method and apparatus. *Chemical Engineering Science*, **170**, 116–121. Publisher : Elsevier Ltd.
- Benizri, David, Dietrich, Nicolas, Labeyrie, Pierre, & Hébrard, Gilles. 2019. A compact, economic scrubber to improve farm biogas upgrading systems. *Separation and Purification Technology*, **219**(July), 169–179.
- Billet, R., & Schultes, M. 1999. Prediction of Mass Transfer Columns with Dumped and Arranged Packings : Updated Summary of the Calculation Method of Billet and Schultes. *Chemical Engineering Research and Design*, **77**(6), 498–504.
- Borgé, Jacques, & Viasnoff, Nicolas. 1975. *Les véhicules de l'Occupation*. FeniXX.
- Bortoluzzi, G., Gatti, M., Sogni, A., & Consonni, S. 2014. Biomethane Production from Agricultural Resources in the Italian Scenario : Techno-Economic Analysis of Water Wash. *Chemical Engineering Transactions*, **37**(June), 259–264.
- Boutin, Delphie, & Barbier, Mathilde. 2022. *BioGNV agricole et territorial*. Tech. rept. ADEME.
- Brémond, Ulysse, Bertrandias, Aude, Steyer, Jean-Philippe, Bernet, Nicolas, & Carrere, Hélène. 2021. A vision of European biogas sector development towards 2030 : Trends and challenges. *Journal of Cleaner Production*, **287**(Mar.), 125065.
- Budzianowski, Wojciech M., Wylock, Christophe E., & Marciniak, Przemysław A. 2017. Power requirements of biogas upgrading by water scrubbing and biomethane compression : Comparative analysis of various plant configurations. *Energy Conversion and Management*, **141**(June), 2–19.

- Carr, Norman L., Kobayashi, Riki, & Burrows, David B. 1954. Viscosity of Hydrocarbon Gases Under Pressure. *Journal of Petroleum Technology*, **6**(10), 47–55. Publisher : Society of Petroleum Engineers (SPE).
- Chappelow, C. C., & Prausnitz, J. M. 1974. Solubilities of gases in high-boiling hydrocarbon solvents. *AIChE Journal*, **20**(6), 1097–1104. \_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aic.690200606>.
- Chauvel, Alain, Fournier, Gilles, & Raimbault, Claude. 2001. *Manuel d'évaluation économique des procédés*. Paris : Technip.
- Ciriminna, Rosaria, Pandarus, Valerica, Béland, François, & Pagliaro, Mario. 2014. Catalytic Hydrogenation of Squalene to Squalane. *Organic Process Research & Development*, **18**(9), 1110–1115.
- Collet, Pierre, Flottes, Eglantine, Favre, Alain, Raynal, Ludovic, Pierre, Hélène, Capela, Sandra, & Peregrina, Carlos. 2017. Techno-economic and Life Cycle Assessment of methane production via biogas upgrading and power to gas technology. *Applied Energy*, **192**(Apr.), 282–295.
- Couderc, Jean-Pierre, Gourdon, Christophe, & Liné, Alain. 2008. *Phénomènes de transfert en génie des procédés*. Tec & doc edn. *Traité de Génie des Procédés*. Lavoisier.
- Coulson, John M., & Richardson, J. F. 2005. *Chemical engineering. 6 : Chemical engineering design*. 4. ed edn. Amsterdam Heidelberg : Elsevier.
- Cozma, Petronela, Ghinea, Cristina, Mămăligă, Ioan, Wukovits, Walter, Friedl, Anton, & Gavrilăscu, Maria. 2013. Environmental Impact Assessment of High Pressure Water Scrubbing Biogas Upgrading Technology. *CLEAN – Soil, Air, Water*, **41**(9), 917–927. \_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/clen.201200303>.
- Cozma, Petronela, Wukovits, Walter, Mămăligă, Ioan, Friedl, Anton, & Gavrilăscu, Maria. 2015. Modeling and simulation of high pressure water scrubbing technology applied for biogas upgrading. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **17**(2), 373–391.
- CTBM. 2020. *Guide technique Valorisation du dioxyde de carbone de méthanisation*.
- Cucchiella, Federica, & D'Adamo, Idiano. 2016. Technical and economic analysis of biomethane : A focus on the role of subsidies. *Energy Conversion and Management*, **119**(July), 338–351.
- Cucchiella, Federica, D'Adamo, Idiano, & Gastaldi, Massimo. 2015a. Financial analysis for investment and policy decisions in the renewable energy sector. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **17**(4), 887–904.
- Cucchiella, Federica, D'Adamo, Idiano, & Gastaldi, Massimo. 2015b. Profitability Analysis for Biomethane : A Strategic Role in the Italian Transport Sector. *International Journal of Energy Economics and Policy*, **5**(2), 440–449. Number : 2.



- Cucchiella, Federica, D'Adamo, Idiano, & Gastaldi, Massimo. 2017. Biomethane : A Renewable Resource as Vehicle Fuel. *Resources*, **6**(4), 58. Number : 4 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Cucchiella, Federica, D'Adamo, Idiano, Gastaldi, Massimo, & Miliacca, Michela. 2018. A profitability analysis of small-scale plants for biomethane injection into the gas grid. *Journal of Cleaner Production*, **184**(May), 179–187.
- Cussler, E.L. 1997. *Diffusion : Mass transfer in fluid systems*. New York : Cambridge University Press. Publisher : Wiley.
- Escudie, Renaud, & Cresson, Romain. 2017. Méthanisation de la biomasse. *Techniques de l'ingénieur*, **BIO5100 V2**.
- Esnouf, A., Brockmann, D., & Cresson, R. 2021. *Analyse du cycle de vie du biométhane issu de ressources agricoles - Rapport d'ACV*. Tech. rept. INRAE Transfert.
- EurObserv'ER. 2020. *Baromètre biogaz*.
- Fache, Axel, Marias, Frédéric, & Chaudret, Bruno. 2020. Catalytic reactors for highly exothermic reactions : Steady-state stability enhancement by magnetic induction. *Chemical Engineering Journal*, **390**(June), 124531.
- Fernandez, Margaux. 2021. *Épuration de biogaz par des systèmes complexes biosourcés*.
- Figueras, J., Benbelkacem, H., Dumas, C., & Buffiere, P. 2023. Syngas biomethanation : Study of process performances at high syngas flow rate in pressurized stirred column. *Bioresource Technology*, **376**(May), 128936.
- Flagiello, Domenico, Parisi, Arianna, Lancia, Amedeo, & Di Natale, Francesco. 2021. A Review on Gas-Liquid Mass Transfer Coefficients in Packed-Bed Columns. *ChemEngineering*, **5**(3), 43. Number : 3 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Florio, Ciro, Fiorentino, Gabriella, Corcelli, Fabiana, Ulgiati, Sergio, Dumontet, Stefano, Güsewell, Joshua, & Eltrop, Ludger. 2019. A Life Cycle Assessment of Biomethane Production from Waste Feedstock Through Different Upgrading Technologies. *Energies*, **12**(4), 718. Number : 4 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Founeau, Marion, Borroni, Valérie, & Ronzon, Dominique. 2016. *Guide pour la mise en place d'une station-service bioGNC agricole*. Tech. rept. RAEE.
- Fu, Shanfei, Angelidaki, Irini, & Zhang, Yifeng. 2021. In situ Biogas Upgrading by CO<sub>2</sub>-to-CH<sub>4</sub> Bioconversion. *Trends in Biotechnology*, **39**(4), 336–347.
- Fuller, Edward N., Schettler, Paul D., & Giddings, J. Calvin. 1966. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial and Engineering Chemistry*, **58**(5), 18–27. Publisher : American Chemical Society.

- Gao, Shida, Bo, Cuimei, Li, Jun, Niu, Chao, & Lu, Xiaohua. 2020. Multi-objective optimization and dynamic control of biogas pressurized water scrubbing process. *Renewable Energy*, **147**(Mar.), 2335–2344.
- García-Aguilar, Balbina P., Ramirez, Antonio Avalos, Jones, J. Peter, & Heitz, Michèle. 2011. Solubility of methane in pure non-ionic surfactants and pure and mixtures of linear alcohols at 298 K and 101.3 kPa. *Chemical Papers*, **65**(3), 373–379.
- Gomez, L. E., Mohan, R. S., Shoham, O., Marrelli, J. D., & Kouba, G. E. 1999. Aspect Ratio Modeling and Design Procedure for GLCC Compact Separators. *Journal of Energy Resources Technology*, **121**(1), 15–23.
- Gomez, L. E., Mohan, R. S., Shoham, Ovadia, & Kouba, G. E. 2000. Enhanced Mechanistic Model and Field-Application Design of Gas/Liquid Cylindrical Cyclone Separators. *SPE Journal*, **5**(02), 190–198.
- Goulding, D., & Power, N. 2013. Which is the preferable biogas utilisation technology for anaerobic digestion of agricultural crops in Ireland : Biogas to CHP or biomethane as a transport fuel? *Renewable Energy*, **53**(May), 121–131.
- Götz, Manuel, Köppel, Wolfgang, Reimert, Rainer, & Graf, Frank. 2011. Optimierungspotenzial von Wäschen zur Biogasaufbereitung. Teil 1 - Physikalische Wäschen. *Chemie Ingenieur Technik*, **83**(6), 858–866.
- Hadj-Kali, Mohamed Kamel, Mokraoui, Salim, Baudouin, Olivier, Duval, Quentin, & Richon, Dominique. 2016. Modeling of gaseous hydrocarbons solubility in aqueous-amine systems by VTPR model. *Fluid Phase Equilibria*, **427**(Nov.), 539–548.
- Hagos, Dejene Assefa, & Ahlgren, Erik O. 2018. Well-to-wheel assessment of natural gas vehicles and their fuel supply infrastructures – Perspectives on gas in transport in Denmark. *Transportation Research Part D : Transport and Environment*, **65**(Dec.), 14–35.
- Haynes, William M. 2014. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press.
- Hiloidhari, Moonmoon, & Kumari, Shilpi. 2021. Chapter 15 - Biogas upgrading and life cycle assessment of different biogas upgrading technologies. *Pages 413–445 of : Aryal, Nabin, Mørck Ottosen, Lars Ditlev, Wegener Kofoed, Michael Vedel, & Pant, Deepak (eds), Emerging Technologies and Biological Systems for Biogas Upgrading*. Academic Press.
- Hoffman, Dorothy, Singh, Bawa, & Thomas, John. 1998. *Handbook of Vacuum Science and Technology*. Academic press edn. Elsevier.
- Holder, G. D., Corbin, G., & Papadopoulos, K. D. 1980. Thermodynamic and Molecular Properties of Gas Hydrates from Mixtures Containing Methane, Argon, and Krypton. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **19**(3), 282–286. Publisher : American Chemical Society.

- Holmiere, Sébastien, Valentin, Romain, Maréchal, Philippe, & Mouloungui, Zéphirin. 2017. Esters of oligo-(glycerol carbonate-glycerol) : New biobased oligomeric surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, **487**(Feb.), 418–425.
- Hreiz, Rainier. 2011. *Etude expérimentale et numérique de séparateurs gaz-liquide cylindriques de type cyclone*. Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Hébrard, Gilles. 2012 (Sept.). *Device, useful in an installation for recovery of methane and carbon dioxide from liquid and biogas under pressure, comprises a degassing tank, a degassing unit, and a reservoir containing a pressurized liquid*.
- Hébrard, Gilles, Benizri, David, Labeyrie, Pierre, & Dietrich, Nicolas. 2017 (Jan.). *Device for Separating Gas Components Contained in a Gas Mixture, and Use Thereof for Separating Methane and Carbon Dioxide from a Biogas*.
- IPCC. 2023. SYNTHESIS REPORT OF THE IPCC SIXTH ASSESSMENT REPORT (AR6).
- Jolliet, Olivier, Margni, Manuele, Charles, Raphaël, Humbert, Sébastien, Payet, Jérôme, Rebitzer, Gerald, & Rosenbaum, Ralph. 2003. IMPACT 2002+ : A new life cycle impact assessment methodology. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, **8**(6), 324.
- Kapoor, Rimika, Subbarao, P. M. V., Vijay, Virendra Kumar, Shah, Goldy, Sahota, Shivali, Singh, Dhruv, & Verma, Mahesh. 2017. Factors affecting methane loss from a water scrubbing based biogas upgrading system. *Applied Energy*, **208**(Dec.), 1379–1388.
- Kapoor, Rimika, Ghosh, Pooja, Kumar, Madan, & Vijay, Virendra Kumar. 2019a. Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives : a review. *Environmental Science and Pollution Research*, **26**(12), 11631–11661.
- Kapoor, Rimika, Subbarao, P. M. V., & Vijay, Virendra Kumar. 2019b. Integration of flash vessel in water scrubbing biogas upgrading system for maximum methane recovery. *Bioresource Technology Reports*, **7**(Sept.), 100251.
- Kapoor, Rimika, Ghosh, Pooja, & Vijay, Virendra Kumar. 2021. Chapter 4 - Factors affecting CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> separation during biogas upgrading in a water scrubbing process. *Pages 73–91 of* : Aryal, Nabin, Mørck Ottosen, Lars Ditlev, Wegener Kofoed, Michael Vedel, & Pant, Deepak (eds), *Emerging Technologies and Biological Systems for Biogas Upgrading*. Academic Press.
- Kaya, Yoichi, & Yokobori, Keiichi (eds). 1997. *Environment, Energy, and Economy : Strategies for Sustainability*. Tokyo : United Nations University Press.
- Khallouki, F., Younos, C., Soulimani, R., Oster, T., Charrouf, Z., Spiegelhalder, B., Bartsch, H., & Owen, R. W. 2003. Consumption of argan oil (Morocco) with its unique profile of fatty acids, tocopherols, squalene, sterols and phenolic compounds should confer valuable cancer chemopreventive effects. *European journal of cancer prevention : the official journal of the European Cancer Prevention Organisation (ECP)*, **12**(1), 67–75.

- Kim, Jihan, Maiti, Amitesh, Lin, Li-Chiang, Stolaroff, Joshua K., Smit, Berend, & Aines, Roger D. 2013. New materials for methane capture from dilute and medium-concentration sources. *Nature Communications*, **4**(1), 1694. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- KSB. 2009. *Régulation et automatisation de pompes*.
- Kvist, Torben, & Aryal, Nabin. 2019. Methane loss from commercially operating biogas upgrading plants. *Waste Management*, **87**(Mar.), 295–300.
- Lagrange, Bernard. 1979. *Biométhane 1. Une alternative crédible*. Édisud edn. Technologies douces.
- Laguillaumie, Léa, Rafrafi, Yan, Moya-Leclair, Elisabeth, Delagnes, Delphine, Dubos, Simon, Spérandio, Mathieu, Paul, Etienne, & Dumas, Claire. 2022. Stability of ex situ biological methanation of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> with a mixed microbial culture in a pilot scale bubble column reactor. *Bioresource Technology*, **354**(June), 127180.
- Lee, Lloyd L. 1997. A molecular theory of Setchenov's salting-out principle and applications in mixed-solvent electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilibria*, **131**(1), 67–82.
- Leong, Yoong Kit, & Chang, Jo-Shu. 2022. Integrated role of algae in the closed-loop circular economy of anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, **360**(Sept.), 127618.
- Leonzio, Grazia. 2016. Upgrading of biogas to bio-methane with chemical absorption process : simulation and environmental impact. *Journal of Cleaner Production*, **131**(Sept.), 364–375.
- Lewis, W. K., & Whitman, W. G. 1924. Principles of Gas Absorption. *Industrial & Engineering Chemistry*, **16**(12), 1215–1220. Publisher : American Chemical Society.
- Li, Yinghui, Johns, Russell T., & Ahmadi, Kaveh. 2012. A rapid and robust alternative to Rachford–Rice in flash calculations. *Fluid Phase Equilibria*, **316**(Feb.), 85–97.
- Liu, Fu, & Tang, Chuan-He. 2014. Phytosterol Colloidal Particles as Pickering Stabilizers for Emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **62**(22), 5133–5141. Publisher : American Chemical Society.
- Lombardi, Lidia, & Francini, Giovanni. 2020. Techno-economic and environmental assessment of the main biogas upgrading technologies. *Renewable Energy*, **156**(Aug.), 440–458.
- Läntelä, J., Rasi, S., Lehtinen, J., & Rintala, J. 2012. Landfill gas upgrading with pilot-scale water scrubber : Performance assessment with absorption water recycling. *Applied Energy*, **92**(Apr.), 307–314.
- Légifrance. 2021. *Arrêté du 13 décembre 2021 fixant les conditions d'achat du biométhane injecté dans les réseaux de gaz naturel*.

- Magli, Francesco, Capra, Federico, Gatti, Manuele, & Martelli, Emanuele. 2018. Process selection, modelling and optimization of a water scrubbing process for energy-self-sufficient biogas upgrading plants. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, **27**(June), 63–73.
- McCabe, Warren L., Smith, Julian C., & Harriott, Peter. 1993. *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw-Hill.
- McKennedy, Janet, & Sherlock, Orla. 2015. Anaerobic digestion of marine macroalgae : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **52**(Dec.), 1781–1790.
- Miltner, Martin, Makaruk, Alexander, & Harasek, Michael. 2017. Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions. *Journal of Cleaner Production*, **161**(Sept.), 1329–1337.
- Mitra, Shirsendu, Ermakov, A. A., Ermakov, S. A., Shevchenko, E. A., Rusinova, Z. R., Melnik, I. S., & Pattader, Partho Sarathi Gooh. 2021. Multicomponent counter mass transfer in liquid-liquid extraction in presence of spontaneous interfacial convection. *Materials Today : Proceedings*, **46**(Jan.), 6304–6311.
- Moletta, René. 2015. *La méthanisation*. Tec & doc edn. Paris : Lavoisier.
- NFEN16723-2. 2017. *Gaz naturel et biométhane pour l'utilisation dans le transport et biométhane pour injection dans les réseaux de gaz naturel - Partie 2 : Spécifications du carburant pour véhicules automobiles*.
- NFEN16726+A1. 2018. *Infrastructures gazières - Qualité du gaz - Groupe H*.
- Nock, William J., Walker, Mark, Kapoor, Rimika, & Heaven, Sonia. 2014. Modeling the Water Scrubbing Process and Energy Requirements for CO<sub>2</sub> Capture to Upgrade Biogas to Biomethane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**(32), 12783–12792.
- Observ'ER. 2022. *Chiffres clés du parc d'unités de méthanisation en France au 1er janvier 2022*.
- O'Connor, S., Ehimen, E., Pillai, S. C., Black, A., Tormey, D., & Bartlett, J. 2021. Biogas production from small-scale anaerobic digestion plants on European farms. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **139**(Apr.), 110580.
- Ohannessian, Aurélie. 2008. *Composés organiques volatils du silicium : un frein à la valorisation énergétique des biogaz "Genèse et mécanismes de formation"*. Ph.D. thesis.
- Onda, Kakusaburo, Takeuchi, Hiroshi, & Okumoto, Yoshio. 1968. Mass Transfer Coefficients Between Gas and Liquid Phases in Packed Columns. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **1**(1), 56–62.
- O'Connor, Sean, Ehimen, Ehiase, Pillai, Suresh C., Lyons, Gary, & Bartlett, John. 2020. Economic and Environmental Analysis of Small-Scale Anaerobic Digestion Plants on Irish Dairy Farms. *Energies*, **13**(3), 637. Number : 3 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

- Perry, Robert. 2007. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. McGraw-hill edn.
- Persson, Margareta, Jönsson, Owe, & Wellinger, Arthur. 2006. Biogas Upgrading to Vehicle Fuel Standards and Grid Injection. 19.
- Poeschl, Martina, Ward, Shane, & Owende, Philip. 2012. Environmental impacts of biogas deployment – Part II : life cycle assessment of multiple production and utilization pathways. *Journal of Cleaner Production*, **24**(Mar.), 184–201.
- PPE. 2023. *Programmation pluriannuelle de l'énergie*.
- Rasi, S., Läntelä, J., Veijanen, A., & Rintala, J. 2008. Landfill gas upgrading with countercurrent water wash. *Waste Management*, **28**(9), 1528–1534.
- Rasi, S., Läntelä, J., & Rintala, J. 2014. Upgrading landfill gas using a high pressure water absorption process. *Fuel*, **115**(Jan.), 539–543.
- Ravina, Marco, & Genon, Giuseppe. 2015. Global and local emissions of a biogas plant considering the production of biomethane as an alternative end-use solution. *Journal of Cleaner Production*, **102**(Sept.), 115–126.
- Rehl, T., & Müller, J. 2013. CO<sub>2</sub> abatement costs of greenhouse gas (GHG) mitigation by different biogas conversion pathways. *Journal of Environmental Management*, **114**(Jan.), 13–25.
- Reid, Robert C., Sherwood, Thomas Kilgore, Prausnitz, J. M., Poling, Bruce E., & Poling, Bruce E. 1987. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill.
- Rode, Sabine. 2019. *Opérations polyphasiques en génie des procédés - Hydrodynamique, transferts, réactions, séparations mécaniques*. Ellipses edn.
- Rohani, Sohrab, & Chhabra, Raj. 2017. *Coulson and Richardson's Chemical Engineering*. Butterworth-heinemann edn. Vol. 3B : Process Control.
- Rotunno, Paolo, Lanzini, Andrea, & Leone, Pierluigi. 2017. Energy and economic analysis of a water scrubbing based biogas upgrading process for biomethane injection into the gas grid or use as transportation fuel. *Renewable Energy*, **102**(Mar.), 417–432.
- Roustan, Michel. 2003. *Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux*. Tec & doc edn. Paris : Lavoisier.
- Ryckebosch, E., Drouillon, M., & Vervaeren, H. 2011. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, **35**(5), 1633–1645.
- Sahota, Shivali, Shah, Goldy, Ghosh, Pooja, Kapoor, Rimika, Sengupta, Subhanjan, Singh, Priyanka, Vijay, Vandit, Sahay, Arunaditya, Vijay, Virendra Kumar, & Thakur, Indu Shekhar. 2018. Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives. *Bioresource Technology Reports*, **1**(Mar.), 79–88.

- Sanchez, Lucie, Carrier, Morgane, Cartier, Jim, Charmette, Christophe, Heran, Marc, Steyer, Jean-Philippe, & Lesage, Geoffroy. 2022. Enhanced organic degradation and biogas production of domestic wastewater at psychrophilic temperature through submerged granular anaerobic membrane bioreactor for energy-positive treatment. *Bioresource Technology*, **353**(June), 127145.
- Sander, R. 2015. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **15**(8), 4399–4981.
- Sarker, Shiplu, Lamb, Jacob J., Hjelme, Dag R., & Lien, Kristian M. 2018. Overview of recent progress towards in-situ biogas upgradation techniques. *Fuel*, **226**(Aug.), 686–697.
- Scarlat, Nicolae, Dallemand, Jean-François, & Fahl, Fernando. 2018. Biogas : Developments and perspectives in Europe. *Renewable Energy*, **129**(Dec.), 457–472.
- Seader, J. D., Henley, Ernest J., & Roper, D. Keith. 2011. *Separation process principles : chemical and biochemical operations*. Third edition edn. Chichester : John Wiley & Sons.
- SER, GRDF, GRTgaz, SPEGNN, & TERÉGA. 2022. *Panorama des gaz renouvelables en 2021*.
- Sgroi, Filippo, Di Trapani, Anna Maria, Foderà, Mario, Testa, Riccardo, & Tudisca, Salvatore. 2015. Economic performance of biogas plants using giant reed silage biomass feedstock. *Ecological Engineering*, **81**(Aug.), 481–487.
- Shoham, Ovadia, & Kouba, Gene. 1998. State of the Art of Gas/Liquid Cylindrical-Cyclone Compact-Separator Technology. *Journal of Petroleum Technology*, **50**(07), 58–65.
- Sidler, Karin. 2009. *Analyse des coûts d'investissement en méthanisation agricole - Comparaison France et Allemagne*. Tech. rept. ADEME.
- Smil, Vaclav. 2017a. *Energy and Civilization : A History*. Cambridge : The MIT Press.
- Smil, Vaclav. 2017b. *Energy Transitions : Global and National Perspectives*. Santa Barbara : ABC-CLIO, LLC.
- Smyth, Beatrice M., Smyth, Henry, & Murphy, Jerry D. 2010. Can grass biomethane be an economically viable biofuel for the farmer and the consumer? *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, **4**(5), 519–537. \_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/bbb.238>.
- Struk, Martin, Kushkevych, Ivan, & Vítězová, Monika. 2020. Biogas upgrading methods : recent advancements and emerging technologies. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **19**(3), 651–671.
- Sun, Qie, Li, Hailong, Yan, Jinying, Liu, Longcheng, Yu, Zhixin, & Yu, Xinhai. 2015. Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **51**(Nov.), 521–532.

- Słupek, Edyta, Makoś, Patrycja, & Gębicki, Jacek. 2020. Theoretical and Economic Evaluation of Low-Cost Deep Eutectic Solvents for Effective Biogas Upgrading to Bio-Methane. *Energies*, **13**(13), 3379. Number : 13 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Taylor, Ross, & Krishna, R. 1993. *Multicomponent Mass Transfer / Wiley*. Wiley.
- Thibodeaux, Louis J., & Mackay, Donald. 2010. *Handbook of Chemical Mass Transport in the Environment*. Boca Raton : CRC Press.
- Tian, Hailin, Wang, Xiaonan, Lim, Ee Yang, Lee, Jonathan T. E., Ee, Alvin W. L., Zhang, Jingxin, & Tong, Yen Wah. 2021. Life cycle assessment of food waste to energy and resources : Centralized and decentralized anaerobic digestion with different downstream biogas utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **150**(Oct.), 111489.
- Torquati, Biancamaria, Venanzi, Sonia, Ciani, Adriano, Diotallevi, Francesco, & Tamburi, Vincenzo. 2014. Environmental Sustainability and Economic Benefits of Dairy Farm Biogas Energy Production : A Case Study in Umbria. *Sustainability*, **6**(10), 6696–6713. Number : 10 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- TUV. 2012. *Biogas to biomethane technology review*. Tech. rept. TU Wien.
- UNDP. 2022. *Human Development Report 2021-22*.
- Vadenbo, Carl, Hellweg, Stefanie, & Astrup, Thomas Fruergaard. 2017. Let's Be Clear(er) about Substitution : A Reporting Framework to Account for Product Displacement in Life Cycle Assessment. *Journal of Industrial Ecology*, **21**(5), 1078–1089. \_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/jiec.12519>.
- Valentin, Romain, Vasquez, Francisco, Mouloungui, Zephirin Z., Tapin-Lingua, Sandra, Perez, Denilson da Silva, Capron, Isabelle, & Saelices, Clara Jimenez. 2019 (Oct.). *ÉMULSION ET ÉMULSION MULTIPLE DE PICKERING AVEC DES PARTICULES DE BOIS*.
- Verzat, Benoît, Vargas-Gonzalez, Marcial, Graveaud, Fabiola, & Carlu, Elieta. 2015. *Évaluation des impacts GES de l'injection de biométhane dans les réseaux de gaz naturel*. Tech. rept. Quantis ENEA Consulting.
- Vilardi, Giorgio, Bassano, Claudia, Deiana, Paolo, & Verdone, Nicola. 2020. Exergy and energy analysis of three biogas upgrading processes. *Energy Conversion and Management*, **224**(Nov.), 113323.
- Wang, G. Q., Yuan, X. G., & Yu, K. T. 2005. Review of Mass-Transfer Correlations for Packed Columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**(23), 8715–8729.
- Wang, G. Q., Yuan, X. G., & Yu, K. T. 2006. A method for calculating effective interfacial area of structured packed distillation columns under elevated pressures. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, **45**(8), 691–697.



- Wang, Honglin, Ma, Chunyan, Yang, Zhuhong, Lu, Xiaohua, & Ji, Xiaoyan. 2020. Improving high-pressure water scrubbing through process integration and solvent selection for biogas upgrading. *Applied Energy*, **276**(Oct.), 115462.
- Wang, Qiang-qiang, Chen, Jia-qing, Wang, Chun-sheng, Ji, Yi-peng, Shang, Chao, Zhang, Ming, Shi, Yi, & Ding, Guo-dong. 2023. Design and performance study of a two-stage inline gas-liquid cyclone separator with large range of inlet gas volume fraction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **220**(Jan.), 111218.
- Wang, Shoubo. 2000. *Dynamic simulation, experimental investigation and control system design of gas -liquid cylindrical cyclone separators*. Ph.D. thesis, University of Tulsa.
- Wang, Shoubo, Mohan, Ram S., Shoham, Ovadia, Marrelli, Jack D., & Kouba, Gene E. 2000. Control System Simulators for Gas-Liquid Cylindrical Cyclone Separators. *Journal of Energy Resources Technology*, **122**(4), 177–184.
- Wang, Shoubo, Gomez, Luis, Mohan, Ram, Shoham, Ovadia, Kouba, Gene, & Marrelli, Jack. 2010. The State-of-the-Art of Gas-Liquid Cylindrical Cyclone Control Technology : From Laboratory to Field. *Journal of Energy Resources Technology*, **132**(3).
- Wang, Xiaoqiang, Nordlander, Eva, Thorin, Eva, & Yan, Jinyue. 2013. Microalgal biomethane production integrated with an existing biogas plant : A case study in Sweden. *Applied Energy*, **112**(Dec.), 478–484.
- Wantz, Eliot, Kane, Abdoulaye, Lhuissier, Margaux, Amrane, Abdeltif, Audic, Jean-Luc, & Couvert, Annabelle. 2021. A mathematical model for VOCs removal in a treatment process coupling absorption and biodegradation. *Chemical Engineering Journal*, **423**(Nov.), 130106.
- Wantz, Eliot, Benizri, David, Dietrich, Nicolas, & Hébrard, Gilles. 2022. Rate-based modeling approach for High Pressure Water Scrubbing with unsteady gas flowrate and multicomponent absorption applied to biogas upgrading. *Applied Energy*, **312**(Apr.), 118754.
- Yang, Liangcheng, Ge, Xumeng, Wan, Caixia, Yu, Fei, & Li, Yebo. 2014. Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **40**(Dec.), 1133–1152.
- Zeikus, J G. 1980. Chemical and Fuel Production by Anaerobic Bacteria. *Annual Review of Microbiology*, **34**(1), 423–464. \_eprint : <https://doi.org/10.1146/annurev.mi.34.100180.002231>.
- Zhao, Jing, Li, Yu, & Dong, Renjie. 2021. Recent progress towards in-situ biogas upgrading technologies. *Science of The Total Environment*, **800**(Dec.), 149667.