

3/03

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Ecole Nationale Polytechnique
Département du Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme
d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Présenté par

M^r : *BAOUCHI Abdelouahab*

Thème

*Contribution à la Purification du Biogaz
Issu des Déjections Bovines*

Proposé et Dirigé par

Dr. : *F. SOUABI*

Pr. : *C.E. CHITOUR*

Promotion

juin 2003

E.N.P. – 10, Avenue Hacén Badi – El Harrach – Alger.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Ecole Nationale Polytechnique

Département du Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme
d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème

Contribution à la Purification du Biogaz Issu des Déjections Bovines

Étudié par

M^r : *BAOUCHI Abdelouahab*

Proposé et Dirigé par

Dr. : *F. SOUABI*

Pr. : *C.E. CHITOUR*

Soutenu le 29 juin 2003 devant le jury :

M^r : *T. AHMED-ZAID*

M.C. ENP (Président)

M^r : *S. IGOUD* Attaché de recherche au C.D.E.R. (Examinateur)

M^{me} : *S. HADDOUM*

C.C. ENP (Examinatrice)

M^{me} : *F. SOUABI*

M.C. ENP (Rapporteuse)

M^r : *C.E. CHITOUR*

Pr. ENP (Rapporteur)

M^r : *S. KEHAL* Chargé de recherche au C.D.E.R. (Membre invité)

Année Universitaire : 2002/2003

الملخص:

يعتبر التخمر الميثاني أو الميثانية الحيوية إحدى طرق تـمـيـن الكتلة الحيوية، للحصول على الغاز الحيوي المتكون أساساً من غازي الميثان وثاني أكسيد الكربون. هذا الأخير يمكن استعماله في عدة مجالات: توليد الحرارة والكهرباء، أو استعماله كوقود، أو ضخه مباشرة في شبكة الغاز الطبيعي. لكن قبل ذلك يجب تنقيته من عناصره غير المرغوب فيها (H_2S , CO_2 ، بخار الماء...). في هذه الدراسة تطرقنا إلى إحدى طرق تنقية الغاز الحيوي المتمثلة في الامتصاص، واستعملنا لذلك محاليل مختلفة ($NaOH$, KOH , H_2O ، الأسيتون و ماء الجير)، للمقارنة فيما بينها، واختيار الطريقة الأنجع لهذه التنقية.

Summary:

Alkaline fermentation or the biomethanisation is one of methods of valorization of the biomass, for the production of the biogas which is primarily made up of the methane and the carbon dioxide. This last can be developed by various ways: production of heat and of electricity, use as fuel or direct injection in the network of natural gas. Before that it should first be purified its undesirable components (CO_2 , H_2S , vapor of water, ...).

In our study we used one of methods of purification which is the absorption, and for this reason we used various absorbents ($NaOH$, KOH , H_2O , the acetone and the whitewash), to be able to compare between them and to choose the most effective method.

Key words:

Biomass, Alkaline fermentation, Biomethanisation, Anaerobic digestion, Biogas, Digester, Purification, Absorption.

Résumé:

La fermentation méthanique ou la biométhanisation est l'une des méthodes de valorisation de la biomasse, pour la production du biogaz qui est constitué essentiellement du méthane et du dioxyde de carbone. Ce dernier peut être valorisé par différentes voies : production de chaleur et d'électricité, utilisation comme carburant ou injection directe dans le réseau du gaz naturel. Avant cela il faut d'abord le purifier de ses constituants indésirables (CO_2 , H_2S , vapeur d'eau, ...).

Dans notre étude nous avons utilisé l'une des méthodes de purification qui est l'absorption, et pour cela nous avons utilisé différents absorbants ($NaOH$, KOH , H_2O , l'acétone et le lait de chaux), pour pouvoir comparer entre eux et choisir la méthode la plus efficace.

Mots clés:

Biomasse, Fermentation méthanique, Biométhanisation, Digestion anaérobie, Biogaz, Digesteur, Purification, Absorption.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre des activités du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, en collaboration avec le Laboratoire de Biomasse du Centre de Développement des Energies Renouvelables de *Bouzaréah*.

Je tiens à remercier tout d'abord D^r M^{me} *SOUAHI* pour son encadrement et ses conseils qui ont rendu ce travail possible. Je remercie aussi mon Professeur M^r *CHITOUR* pour les échanges et les conseils scientifiques qu'il m'a prodigués.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M^r *IGOUD* (attaché de recherche au *C.D.E.R.*) pour son encadrement et pour son aide précieuse lors de la partie expérimentale de ce travail.

Je tiens aussi, tout particulièrement, à remercier toutes les personnes qui ont contribué à la constitution de cette étude. Tout d'abord M^{elle} *SKANDER*, du *C.R.D.-SONATRACH* de *Boumerdès*, qui nous a consacré beaucoup de temps et de patience pour les analyses par CPG des échantillons de gaz, ainsi que ses collègues M^r *REZIGUE* et M^{me} *OUJEDI*. Sans oublier les deux techniciens du *C.D.E.R.* de *Bouzaréah* (*Faycel* et *Nacer*).

Pour finir, je remercie également M^r *AHMED-ZAID* d'avoir accepté de présider le jury, ainsi que M^r *IGOUD*, M^{me} *HADDOUM* et M^r *KEHAL* de faire partie du jury d'examen de ce travail.

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

- *à mes chers parents.*
- *à tous mes frères et sœurs, et en particulier à ma toute petite Safia, à qui je souhaite une très longue vie joyeuse et pleine de santé.*
- *à mes oncles qui m'ont beaucoup aidés à accomplir mes études universitaires avec tant d'encouragement et de soutien.*
- *à toute ma grande famille sans exception.*
- *à tous mes amis de l'Ecole Polytechnique et de la cité universitaire BOURAOUI AMAR, et surtout, à mes amis des beaux souvenirs (promotion BAC 97).*
- *à la mémoire de mes deux frères : Salah et Hacène que j'ai perdu pendant mon cursus universitaire, et enfin à la mémoire de toutes les victimes du dernier séisme du 21 mai 2003.*

Abdelouahab.

Table des matières

Introduction Générale

Introduction.....	1
1. Les différentes formes d'énergie renouvelables.....	2
2. La biomasse.....	2
2.1. La biomasse-énergie.....	3
2.2. Filières de valorisation.....	3

Partie bibliographiques

Chapitre I : Biométhanisation

1. Définition de la biométhanisation.....	5
2. Les étapes de la biométhanisation.....	5
3. Les paramètres influençant la biométhanisation.....	7
3.1. Le substrat.....	7
3.2. La température.....	8
3.3. Le pH et l'oxygène.....	9
3.4. L'agitation.....	9
3.5. La présence des inhibiteurs.....	9
3.6. L'humidité.....	9
4. Caractérisation du biogaz.....	10
4.1. Les caractéristiques moyennes du biogaz.....	10
4.2. La composition moyenne du biogaz.....	10
4.3. Les équivalences énergétiques du biogaz.....	11
5. Les différents procédés possibles de la biométhanisation.....	11
5.1. Les systèmes de digesteur.....	12
5.1.1. Le procédé <i>Batch</i> (en discontinu).....	12
5.1.2. Le système continu infiniment mélangé.....	13
5.1.3. Le système continu avec accumulation de la biomasse active.....	14
5.2. Le choix du type de matériaux.....	14
5.3. Les systèmes de stockage.....	14
5.4. Les systèmes de chauffage et d'agitation.....	15
5.5. Les systèmes d'épuration.....	15
6. Les voies de valorisation du biogaz.....	16
6.1. Les techniques d'épuration.....	16
6.2. Les modes de valorisation.....	18
6.2.1. Produire de la chaleur.....	18
6.2.2. Produire de l'électricité.....	18
6.2.3. Produire du carburant.....	19
6.2.4. Injecter le biogaz dans le réseau.....	21

Chapitre II : Procédés d'épuration & de séparation des mélanges gazeux

1. Techniques de séparation des gaz.....	22
1.1 Séparation par perméation.....	22
1.2 Séparation et épuration par adsorption.....	23
1.2.1 Epuration par adsorption.....	23
1.2.2 Séparation par adsorption.....	25
1.2.2.1 Généralités.....	25
1.2.2.2 Description du procédé.....	25
1.2.2.3 Description de l'installation.....	25
1.3 Séparation et épuration par absorption.....	26
1.4 Séparation par distillation.....	26
1.5 Séparation par condensation fractionnée.....	28
2. Procédés industriels d'élimination du CO ₂	29
2.1 Généralités.....	29
2.2 Classification et choix des procédés.....	30
2.2.1 Présence ou non de soufre.....	31
2.2.2 Degré d'épuration du gaz.....	31
2.2.3 Consommation énergétique.....	32
2.3 Procédés chimiques.....	32
2.3.1 Procédés aux éthanolamines.....	32
2.3.1.1 Réactions chimiques.....	33
2.3.1.2 Choix de l'amine.....	34
2.3.1.3 Schéma de procédé et conditions opératoires.....	35
2.3.2 Procédés aux sels alcalins.....	36
2.3.2.1 Principe.....	36
2.3.2.2 Procédé Benfield.....	36
2.3.2.3 Autres procédés au carbonate.....	38
2.3.3 Technologie.....	38
2.4 Procédés physiques.....	39
2.4.1 Généralités.....	39
2.4.2 Procédé Rectisol.....	40
2.4.3 Procédé Selexol.....	41
2.4.4 Procédé Fluor.....	42
2.5 Procédés physico-chimiques.....	42
2.6 Procédés divers.....	43
3. Cas de la purification du biogaz.....	43

Partie expérimentale

Chapitre III : Processus de digestion anaérobie

1. Dispositif expérimental de la biométhanisation.....	45
1.1. Digesteur.....	45
1.2. Gazomètre à cloche.....	45
1.3. Matériel d'accompagnement.....	46

1.3.1 Système de chauffage du substrat.....	46
1.3.2. Compteur.....	46
2. Méthode de digestion.....	46
3. Résultats et discussions.....	47
3.1. Evolution du pH.....	47
3.1.1. Résultats.....	47
3.1.2 Interprétations.....	48
3.2. Production journalière et cumulée.....	48
3.2.1 Résultats.....	48
3.2.2 Interprétations.....	50

Chapitre IV : Purification du biogaz

1. Les conditions opératoires lors de l'analyse des échantillons.....	51
2. Matériel et Méthode de purification.....	51
2.1. Matériel utilisé.....	51
2.2. Méthode de purification.....	52
3. Résultats et discussions.....	53
3.1. Méthode de détermination des % molaires à partir des chromatogrammes.....	53
3.2. Résultats expérimentaux.....	54
3.2.1. Résultats de la 1 ^{ère} expérience.....	54
3.2.2. Résultats de la 2 ^{ème} expérience.....	55
3.2.3. Résultats de la 3 ^{ème} expérience.....	55
3.2.4. Résultats de la 4 ^{ème} expérience.....	56
3.2.5. Résultats de la 5 ^{ème} expérience.....	56
3.2.6. Résultats de la 6 ^{ème} expérience.....	57
3.2.7. Résultats de la 7 ^{ème} expérience.....	57
3.2.8. Résultats de la 8 ^{ème} expérience.....	58
3.2.9. Résultats de la 9 ^{ème} expérience.....	58
3.2.10. Résultats de la 10 ^{ème} expérience.....	59
3.2.11. Résultats de la 11 ^{ème} expérience.....	59
3.2.12. Résultats de la 12 ^{ème} expérience.....	60
3.3. Discussions et interprétations des résultats.....	63
4. Exemple de calcul du pouvoir calorifique inférieur (PCI).....	64
5. Recommandations.....	66
 Conclusion Générale	 67
 Références Bibliographiques	 68

Annexes

Définitions & Notations

Anaérobie : en l'absence d'oxygène.

PCS : le Pouvoir Calorifique Supérieur d'un gaz (rapporté au volume de gaz sec), est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète du gaz dans l'air, sous une pression constante de 1,01325 bar et à la température constante t_H , d'un volume donné (V) dans des conditions spécifiées (t_v , p_v), toute l'eau formée pendant la combustion étant condensée à la température t_H .

PCI : le Pouvoir Calorifique Inférieur d'un gaz (rapporté au volume de gaz sec), est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète du gaz dans l'air, sous une pression constante de 1,01325 bar et à la température constante t_H , d'un volume donné (V) dans des conditions spécifiées (t_v , p_v), toute l'eau formée pendant la combustion restant dans la phase gazeuse à la température t_H .

Micro-organisme : être vivant animal ou végétal de très petite taille, comme les bactéries.

Nm³ = Normal m³, correspond à un volume occupé par le gaz dans les conditions dites "normales", c'est-à-dire à 273,15 K et 101325 Pa.

K : Kelvin ; $K = ^\circ C + 273,15$.

Pa : Pascal ; $1 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ bar}$.

mbar : millibar = 10^{-3} bar .

kWh : kilowattheure = $10^3 \text{ Wh} = 3600 \cdot 10^3 \text{ J} \approx 860 \text{ kcal}$ ($1 \text{ cal} = 4,1855 \text{ J}$)

PEHD : polyéthylène haute densité.

ADEME : l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie.

GDF : Gaz De France.

EDF : Électricité De France.

F : franc français.

kF : Mille franc = 10^3 F .

MF : Million franc = 10^6 F

ppm : partie par million ; $1 \text{ ppm} = 1 \text{ g/t}$.

MPa : Méga Pascal = $10^6 \text{ Pa} = 10 \text{ bar}$.

MJ : Méga Joule = 10^6 J .

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction

Générale

Introduction :

Il est clair et évident que le développement actuel du monde est basé sur le besoin incontournable de toutes les formes d'énergie. Cette dernière est une source vitale pour le développement technologique et le bien être de l'individu.

Actuellement, l'énergie est disponible en grande quantité, et reste relativement bon marché. Elle permet à de nombreuses populations de jouir de très hauts niveaux de confort, de productivité et de mobilité. L'accès à ces grandes quantités d'énergie et leur exploitation est cependant inégalement repartie entre les régions et les pays.

C'est le cas en Algérie, malgré les richesses en hydrocarbures, l'approvisionnement en combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel,...) reste l'un des problèmes majeurs des régions enclavées et plus particulièrement les régions montagneuses et celles du sud, ce qui a engendré une consommation accrue en bois, une dégradation poussée des forêts, une érosion des sols et une détérioration du climat et de l'environnement.

Pour répondre aux besoins en énergie de notre pays, afin d'assurer sa pérennité, réduire sensiblement la pollution locale et l'effet de serre, pour la préservation de l'environnement ; la prospection et le développement de nouvelles sources d'énergie ont été entrepris notamment l'énergie de la biomasse et plus précisément le biogaz.

Cette forme d'énergie renouvelable largement disponible, peu coûteuse et non polluante est utilisée pour compléter l'énergie fossile non renouvelable.

La valorisation des déchets organiques et principalement les déjections animales pour la production du biogaz pourrait être considérée comme une solution économique, décentralisée et écologique à ces problèmes à travers une autonomie énergétique et un développement agricole durable des zones rurales.

La production d'énergie à partir de la matière organique de diverses origines (matières végétales, déjections animales, sous produits de l'industrie agro-alimentaire, boues des stations d'épuration, ordures ménagères,...) au moyen de procédés de fermentation anaérobie dans des digesteurs appropriés (biométhanisation), permettra une meilleure gestion des déchets, une préservation de l'environnement et un développement ainsi qu'une diversification des ressources énergétiques (énergies alternatives). Par ailleurs, cette matière organique, au niveau local, permettra de produire de l'énergie à moindre coût pour la cuisson, le chauffage, l'éclairage, ... et

des engrais à haut potentiel fertilisant (boues stabilisées) comme amendements pour les terres agricoles.

Le biogaz reste une énergie méconnue en Algérie et même si elle ne fait pas partie de nos traditions socioculturelles et économiques, elle doit représenter la meilleure solution pour les problèmes déjà évoqués. [1]

1- Les différentes formes d'énergie renouvelables : [2]

Une énergie renouvelable est une énergie utile qui provient de la transformation d'une source d'énergie renouvelable (SER). Cette énergie peut se présenter sous différentes formes : électricité, chaleur ou force motrice.

Une source d'énergie est renouvelable si le fait d'en consommer ne limite pas son utilisation future. C'est le cas de l'énergie du soleil, du vent, des cours d'eau, de la terre et généralement de la biomasse humide et sèche. Ce n'est pas le cas pour les combustibles fossiles et nucléaires, ainsi que la part non organique des déchets ménagers.

Ainsi dans la pratique on appelle "énergies renouvelables" ces technologies qui transforment les sources d'énergie renouvelables :

- Eoliennes (vent) ;
- Centrales hydroélectriques, moulins à eau (cours d'eau) ;
- Architecture bioclimatique, solaire thermique, solaire photovoltaïque (soleil) ;
- Géothermie et dans certaines conditions pompes à chaleur (ambiance).
- Chauffage au bois, biométhanisation, gazéification, biocarburants (biomasse-énergie) ;

2- La biomasse : [3]

La biomasse est l'ensemble de la matière organique d'origine végétale ou animale. Cette matière peut avoir des fonctions diverses : industrielle (chimie végétale, papier,...), énergétique (chaleur, électricité, carburant,...), alimentaire, esthétique ou "simplement" participer à l'équilibre écologique.

La biomasse considérée à des fins énergétiques (que nous appellerons désormais biomasse-énergie) englobe des végétaux provenant de cultures et des déchets. Les cultures énergétiques recouvrent des plantes très diverses telles que les oléagineux, les graminées comme le maïs et la canne à sucre (plantes riches en carbone), le bois... Les déchets peuvent être soit solides (industriels, agricoles ou ménagers), soit liquides (eaux usées, déjections animales).

2-1- La biomasse-énergie :

La valorisation énergétique de la biomasse conduit à trois principaux produits, en fonction du type de biomasse et des techniques mises en œuvre. Les trois produits énergétiques utiles de la biomasse sont la chaleur, l'électricité (ou les deux combinées en cas de cogénération) ainsi que le transport (les biocarburants).

Les différents types de biomasse présentent des caractéristiques physiques très variées : solide (paille, copeaux, bûches), liquide (huiles végétales, bioalcool), gazeux (biogaz). L'humidité, la teneur en matière minérale, la granulométrie, la densité sont autant d'autres caractéristiques variables de la biomasse qui conditionnent les filières de conversion énergétique. L'humidité est déterminante, à un point tel que l'on identifie deux filières principales de valorisation énergétique de la biomasse, la voie sèche et la voie humide. [3]

2-2- Filières de valorisation :

**La voie sèche :*

La voie sèche est principalement constituée par la filière thermochimique, qui regroupe les technologies de la combustion, de la gazéification et de la pyrolyse.

La **combustion** est l'oxydation complète du combustible, en général en présence d'un excès d'air, et produit de la chaleur.

La **gazéification** de la biomasse solide est également une décomposition thermique de la matière, mais en atmosphère réductrice (les quantités d'air sont réduites). Cette gazéification est réalisée dans un réacteur spécifique, le gazogène. Le résultat est la transformation complète de la matière solide, hormis les cendres, en un gaz combustible. Ce gaz, après épuration et filtration, est alors brûlé dans un moteur à combustion interne pour la production d'énergie mécanique ou d'électricité.

La **pyrolyse** est la décomposition thermique de la matière carbonée sous vide ou sous atmosphère inerte (absence d'air ou air fortement réduit). Elle conduit à la production d'un solide, le charbon de bois ou le charbon végétal, d'un liquide, l'huile pyrolytique, et d'un gaz combustible. La conduite de la pyrolyse peut être orientée vers la maximisation de la production de charbon (on parle alors volontiers de carbonisation) ou d'huile pyrolytique (distillation ou pyrolyse flash). Une variante de la pyrolyse, la thermolyse, est développée actuellement pour le traitement des déchets organiques ménagers ou des biomasses contaminées. [3]

***La voie humide :**

Certaines techniques de la filière thermochimique (combustion, pyrolyse) peuvent également traiter des biomasses humides. Mais ceci se réalise aux dépens de l'efficacité énergétique. Il peut être plus intéressant avec ces biomasses humides - déchets organiques verts très humides, déchets ménagers, effluents d'élevage, d'industrie agro-alimentaire - de les traiter par voie humide. La principale filière de cette voie est la **biométhanisation**. Celle-ci est une digestion anaérobie de la matière organique réalisée dans un réacteur appelé digesteur. On distingue différentes technologies - procédés continus ou discontinus, digesteurs à deux phases - qui produisent un gaz riche en méthane et à haut pouvoir calorifique. Ce biogaz est brûlé en chaudière pour la production de chaleur ou dans un moteur à combustion interne pour la production d'électricité ; il est également possible de combiner chaleur et électricité (cogénération) à partir d'une installation de biométhanisation. Le résidu solide de la digestion anaérobie peut être utilisé comme amendement organique en agriculture en fonction de sa composition chimique et de ses teneurs éventuelles en métaux lourds ou contaminants. [3]

Partie
Bibliographique

Chapitre I.
Biométhanisation

1. Définition de la biométhanisation [4]

La biométhanisation consiste en une série d'opérations de dégradations biologiques de matières organiques qui se produisent en l'absence d'oxygène (de façon anaérobie). Les produits résultants de la dégradation peuvent être classés en deux catégories, le biogaz et le digestat.

Le biogaz est un mélange gazeux composé essentiellement de méthane (CH_4) et de dioxyde de carbone (CO_2), issu de la fermentation anaérobie de la matière organique contenue dans les déchets. Les proportions relatives de ces gaz dépendent de la nature du substrat fermenté et des conditions de la fermentation. Le biogaz peut être produit spontanément, dans des conditions naturelles (marais, décharges d'ordures ménagères...) ou bien dans des installations spécifiques appelées digesteurs. La digestion est une technique de dépollution et de conditionnement des déchets, qu'ils soient liquides ou solides.

**Les déchets solides :*

- les déchets d'ordures ménagères : le biogaz est produit par méthanisation naturelle "passive" dans les décharges, ou par traitement dans un digesteur.
- les déchets organiques non ménagers : industries agro-alimentaires, restauration collective...
- les déjections animales.
- les boues de stations d'épuration, stabilisées puis conditionnées.

**Les déchets liquides :*

- les effluents domestiques.
- les effluents industriels traités par fermentation anaérobie : industries agro-alimentaires, papetières et certaines industries chimiques.
- les effluents d'élevage, digérés.

Le digestat est le résidu liquide contenant les matières non dégradées, il peut être utilisé comme engrais à haut potentiel fertilisant (boues stabilisées) pour les terres agricoles.

2. Les étapes de la biométhanisation [5]

La biométhanisation se réalise en absence d'oxygène, ce qui permet de stabiliser les matières organiques en les transformant le plus complètement possible en méthane et en dioxyde de carbone inévitable. C'est le résultat d'une activité microbienne complexe qui se divise en quatre étapes principales :

- l'**hydrolyse**, par laquelle les macromolécules organiques se trouvent décomposées en éléments plus simples ; le déchet solide est ainsi liquéfié et hydrolysé en petites molécules solubles, à

l'origine du jus de fermentation ; on parle de «solubilisation » des matières organiques : par exemple, la cellulose est transformée en sucres solubles tels que le glucose ou le cellobiose.

- l'**acidogénèse** : Elle transforme ces molécules simples par l'action de bactéries en acides de faible poids moléculaire, tel l'acide lactique ou des acides gras volatils de 2 à 5 atomes de carbone (acétate, propionate, butyrate ...) ; parallèlement sont produits des alcools de faible poids moléculaire, tel que l'éthanol, du bicarbonate (HCO_3^-) et de l'hydrogène moléculaire (H_2).

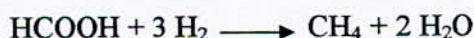
- l'**acétogénèse** : Tous les produits résultants de l'étape de liquéfaction/fermentation autres que l'acétate (CH_3COO^-), le bicarbonate (HCO_3^-) et l'hydrogène moléculaire (H_2) nécessitent une transformation supplémentaire avant de pouvoir effectivement produire du méthane. C'est ici qu'interviennent des bactéries réductrices acétogènes et des bactéries sulfato-réductrices, productrices d'hydrogène, productrices d'hydrogène sulfuré (H_2S).

- la **méthanogénèse** : C'est la phase, au cours de laquelle deux types de bactéries méthanogènes prennent le relais : les premières, acétogènes, réduisent l'acétate (CH_3COO^-) en méthane (CH_4) et en bicarbonate (HCO_3^-). Les secondes, hydrogénotrophiques, réduisent le bicarbonate (HCO_3^-) en méthane (CH_4).

- les acétogènes, productrices de méthane à partir d'acide acétique, de méthanol et de méthylamines : $\text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$



- les hydrogénotrophiques, spécialisées dans la réduction du CO_2 par l' H_2 , et productrices de méthane à partir d'acide formique : $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$



Ces réactions sont lentes et peu exothermiques. Elles génèrent néanmoins 70 % du méthane produit [6]. Il résulte que le biogaz produit est généralement composé :

- de moitié aux trois quarts de méthane (CH_4).
- de un quart à la moitié de dioxyde de carbone (CO_2).

La figure 01 suivante [7], schématise globalement les différentes étapes du processus de dégradation anaérobie des matières organiques au cours de la biométhanisation.

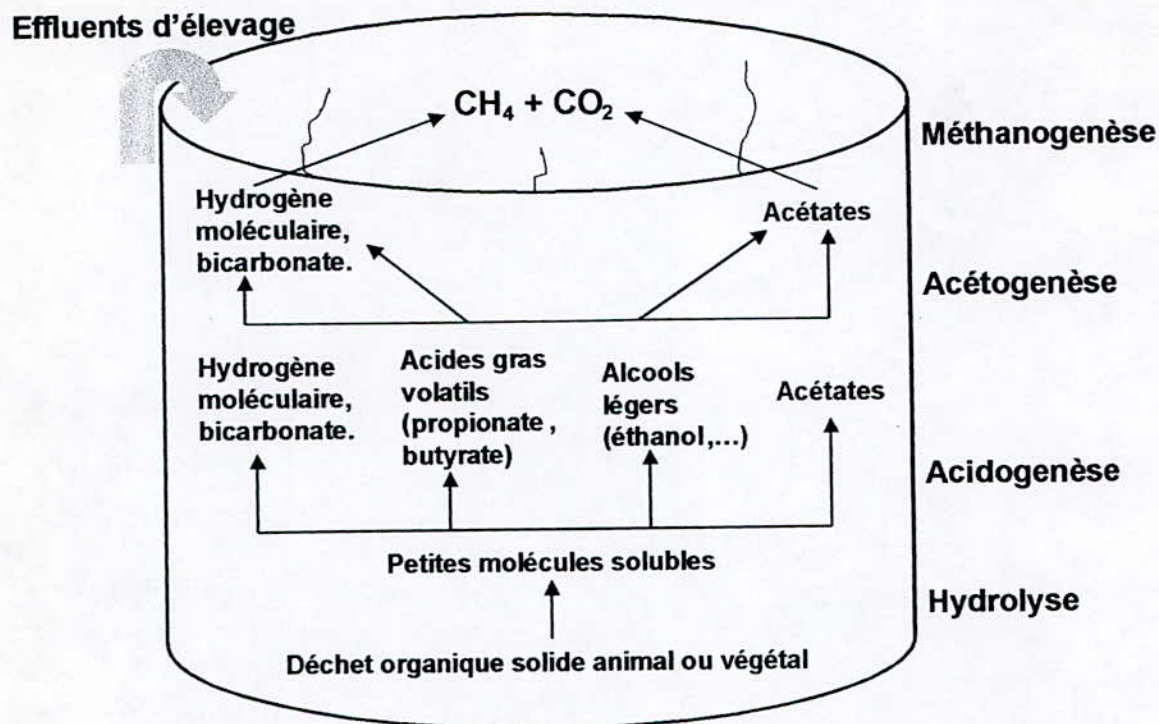


Figure 01: Les étapes de la fermentation anaérobie. [7]

3. Les paramètres influençant la biométhanisation [5, 8]

La méthanisation est un phénomène naturel où les réactions sont connues et peuvent être contrôlées. Toutefois, la production de gaz, ses caractéristiques et l'efficacité de la fermentation nécessitent certaines conditions et peuvent varier selon plusieurs facteurs.

3.1. Le substrat

Le substrat a une influence sur la composition du biogaz et sur le rendement de la réaction. Un lisier de porc ou un effluent de volaille donnera un gaz beaucoup plus riche en méthane qu'un fumier moins riche en azote obtenu à partir d'un élevage de bovins. Ainsi le rapport C/N caractéristique de chaque substrat est un facteur de la composition du biogaz obtenu. Plus celui-ci est petit et plus le gaz résultant est riche en méthane.

Or, la proportion de méthane exerce une grande influence sur le pouvoir calorifique du biogaz. En effet, celui-ci augmente quand cette proportion est plus importante.

Proportion en CH ₄ (%)	PCS (kWh ^(*) / m ³)	PCI (kWh ^(*) / m ³)
50	4,80	4,30
60	5,75	5,25
70	6,70	6,20
80	7,65	7,15
90	8,60	8,10
100	9,55	9,05

Tableau 01 : Pouvoir calorifique du biogaz en fonction de la proportion de méthane [9]

(*) 1 kWh \approx 860 kcal

De plus, selon la qualité du substrat, le gaz obtenu sera plus ou moins riche en hydrogène sulfuré (H₂S) qui est mélangé à l'eau et au dioxyde de carbone rend le biogaz beaucoup plus corrosif, nécessitant pour certains un système de traitement et d'épuration du gaz.

Type de substrat	Proportion de H ₂ S dans le biogaz
Fumier de bovin	Moins de 0,3%
Lisier de porc	De l'ordre de 0,7 %
Fientes de volaille	Proche de 1 %

Tableau 02 : Proportion de H₂S selon le type de substrat [9]

Les caractéristiques du substrat utilisé pour la méthanisation s'avèrent donc être des paramètres importants de la valorisation énergétique de celle-ci. Il ne faut pas non plus oublier que les caractères physiques du substrat (état, température, viscosité... etc.) jouent beaucoup dans l'élaboration du procédé. Il faudra ainsi tenir compte de ces considérations pour le choix du système et adapter celui-ci aux différents paramètres du substrat valorisé.

3.2. La température

La fermentation anaérobie peut s'effectuer selon trois gammes de températures adaptées à trois flores microbiennes différentes :

- Psychrophyle : 15-25°C
- Mésophyle : 25-55°C
- Thermophyle : 55-75°C

La plupart des fermenteurs sont des digesteurs mésophyles et la fermentation thermophile est surtout utilisée pour les grosses unités de méthanisation.

L'intensité de l'activité des micro-organismes est très étroitement liée à la température. Celle-ci est quasiment nulle entre 0 et 15 °C, commence à partir de cette valeur et grandit de façon proportionnelle pour atteindre un optimum vers les 37-40 °C (valeur plus haute pour les réactions thermophyles). La température est donc un facteur prépondérant pour le rendement énergétique d'où la nécessité de placer un thermomètre dans le système d'installation.

3.3. Le pH et l'oxygène

La stricte anaérobiose est indispensable au développement de la flore responsable de la méthanisation, car la présence d'oxygène conduit à la production des gaz indésirables (H_2S , NH_3 , H_2) et le pH optimal est proche de 7.

3.4. L'agitation

Une bonne agitation permet de maintenir les matières solides en suspension, d'éviter la formation de mousse et de croûte, d'accroître la surface d'échange, d'assurer le transfert de chaleur et de faciliter le dégagement des bulles de biogaz.

3.5. La présence des inhibiteurs

La fermentation anaérobie peut parfois être ralentie par la présence d'inhibiteurs. Ces phénomènes sont généralement connus et évitables et sont souvent liés dans les élevages à l'utilisation massive d'antibiotiques et de désinfectants.

Par exemple l'ammoniac peut parfois devenir un élément toxique pour l'activité bactérienne au-delà d'une dose de 3 g/l.

3.6. L'humidité [1]

Comme pour toute activité biologique, la présence d'eau est indispensable. L'humidité des déchets doit être suffisante pour que l'hydrolyse, première étape de la biométhanisation, puisse se dérouler normalement. Si au contraire l'humidité est insuffisante, l'acidification se fait trop vite au détriment de la méthanisation, de ce fait le substrat organique doit être dilué 85 à 90% d'eau avec 10 à 15% de matière sèche.

4. Caractérisation du biogaz

4.1. Les caractéristiques moyennes du biogaz

Dans les conditions normales, c'est à dire à une pression de 101325 Pa et une température de 273,15 K, les caractéristiques moyennes du biogaz sont exprimées par le tableau 03 suivant :

Caractéristiques	Valeurs moyennes	Unités
PCI	9,94	kWh/m ³
Poids spécifiques	0,68	kg/m ³
Densité par rapport à l'air	0,55	-
Limites d'inflammabilité dans l'air	7 à 14	%
Vitesse de déflagration	0,38	m/s
Température de liquéfaction	-161,60	°C

Tableau 03 : Caractéristiques moyennes du biogaz [9]

4.2. La composition moyenne du biogaz

La composition moyenne du biogaz varie selon les conditions physiques et biologiques, et selon les substrats utilisés lors de la biométhanisation. Le tableau 04 suivant donne la composition moyenne du biogaz issu de la fermentation méthanique des bouses de vaches.

Constituants	% molaire
Méthane (CH ₄)	60
Dioxyde de carbone (CO ₂)	35
Azote moléculaire (N ₂)	2
Gaz divers : H ₂ O, NH ₃ , C _n H _{2n} ,...	2
Hydrogène (H ₂)	0,9
Oxygène (O ₂)	0,1

Tableau 04 : Composition moyenne du biogaz [10]

4.3. Les équivalences énergétiques du biogaz [1, 4]

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) d'un Nm³ de biogaz brut qui a une composition moyenne contenant 60% en méthane (CH₄) vaut environ 5,75 kWh et est semblable à celui de :

- 0,4 litre de gaz butane.
- 0,6 litre de gasoil.
- 2 kilogrammes de charbon.
- 5 kilogrammes de bois de chauffe.

Après sa purification (élimination en grande partie du CO₂ et du gaz corrosif H₂S), son pouvoir calorifique supérieur (PCS) peut atteindre les 9,55 kWh/Nm³ ce qui représente l'équivalence de :

- 1,1 litres d'essence.
- 1 litre de gasoil.
- 0,93 litre de gaz butane.

5. Les différents procédés possibles de la biométhanisation

Tout d'abord, on peut représenter schématiquement sur la figure 02, une installation biogaz de la façon suivante :

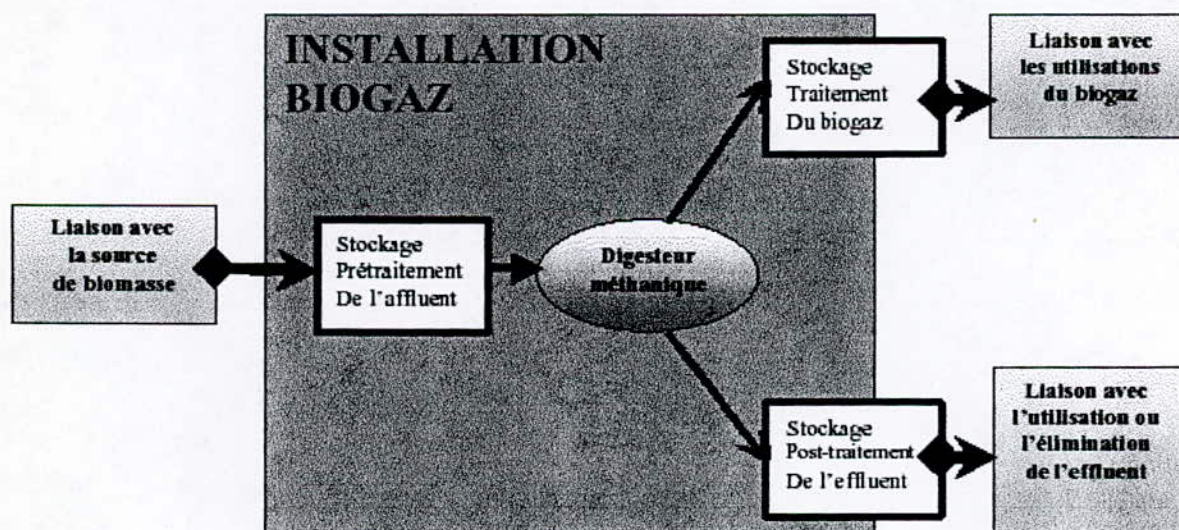


Figure 02 : Schéma d'une installation biogaz. [11]

Une installation biogaz peut donc se diviser en quatre ateliers distincts :

- le stockage et le prétraitement des effluents.
- le réacteur de méthanisation ou le digesteur.
- le stockage du biogaz combustible obtenu.
- le stockage et le traitement de l'effluent.

Il existe de nombreux procédés développés autour de la valorisation de la fermentation anaérobie. Ces derniers varient surtout au niveau du digesteur, et il existe deux grandes familles de réacteurs de fermentation méthanique :

- **les réacteurs dits «à cellules libres »** : Ce sont les réacteurs de première génération. La matière active issue de la biomasse n'est pas redistribuée à l'intérieur du digesteur, ce qui limite l'intensité de l'activité des micro-organismes.
- **les réacteurs dits «à cellules fixées »** : Ce sont les réacteurs de seconde génération. La biomasse active est fixée par le digesteur et est redistribuée avec l'arrivée de la matière fraîche afin de maintenir l'activité bactérienne constante.

Les réacteurs peuvent aussi être continus (le flux de la biomasse reste constant) ou discontinus (la production de biogaz est variable et la matière est apportée de façon discontinue dans le digesteur). [12]

5.1. Les systèmes de digesteur

5.1.1. Le procédé *Batch* (en discontinu)

Le système *Batch* est le plus simple et le plus vieux procédé élaboré. C'est un système à digesteur discontinu surtout utilisé pour les déchets solides de types fumiers. Le déchet à traiter est placé dans une enceinte close pendant une durée comprise entre 8 semaines et 5 mois avec ou sans système d'agitation. La production de biogaz est irrégulière (rapide au début de la fermentation, beaucoup plus lente vers la fin). Ce système nécessite d'autre part beaucoup de main d'œuvre pour le transport de la biomasse et aussi beaucoup d'entretien. [5, 12]

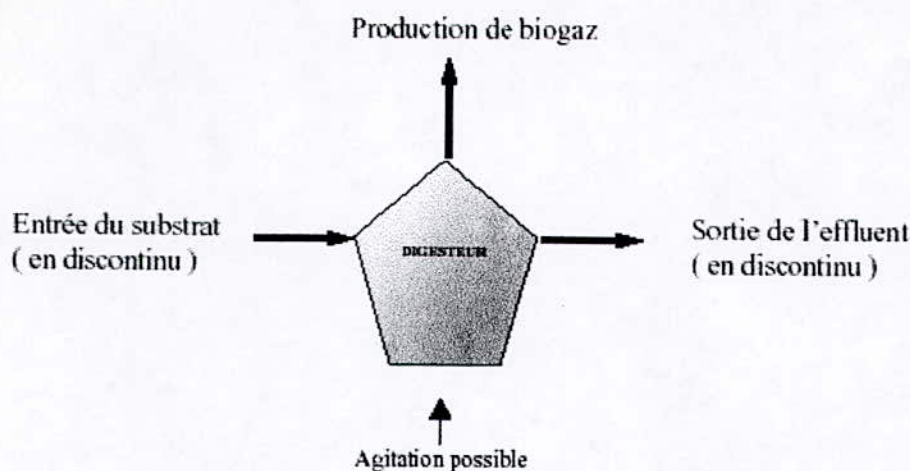


Figure 03 : Schéma du procédé *Batch*. [11]

5.1.2. Le système continu "infiniment mélangé"

Ce système est le procédé le plus utilisé. Son agitation importante permet de conserver une vitesse de production de gaz permanente. La biomasse fraîche est apportée en continu et le résidu liquide de la digestion est éliminé régulièrement.

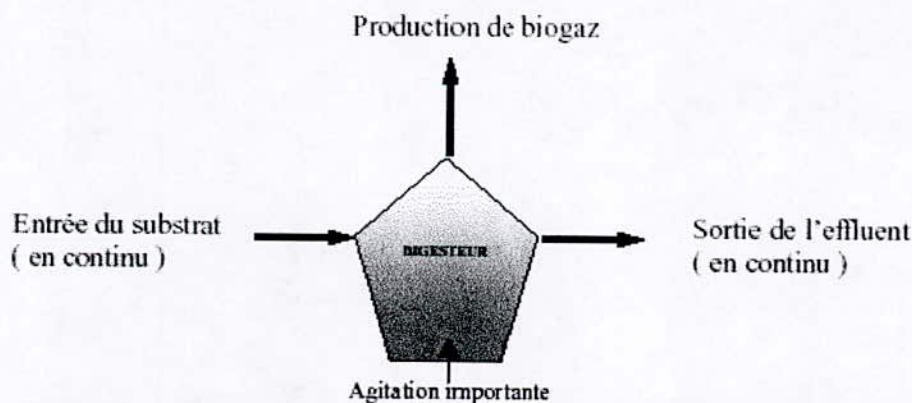


Figure 04 : Schéma du système continu infiniment mélangé. [11]

Ce système est néanmoins soumis à quelques contraintes. Ce procédé ne peut, en effet, accepter des substrats dont la matière sèche est supérieure à 100 kg par kg de biomasse apportée car au-delà de cette limite, les déchets ne sont plus pompables. Ce type de système convient aussi aux lisiers de porcs.

D'autre part, ce système ne permet pas le maintien de la biomasse active car la grande majorité de celle-ci est évacuée à chaque élimination du résidu. Cette limitation de l'activité bactérienne a une influence sur le rendement de la production en biogaz. Elle est généralement

constante mais jamais optimale. Une amélioration de ce phénomène peut être apportée en utilisant une agitation partielle (système continu partiellement mélangé). [5, 12]

5.1.3. Le système continu avec accumulation de la biomasse active

Ce procédé concerne les réacteurs de seconde génération. Il consiste à fixer la matière active à l'intérieur du digesteur afin de la redistribuer à la biomasse fraîche. Celle-ci est donc dès son arrivée dégradée par une flore méthanogène active. La production de biogaz est ainsi améliorée et le temps de séjour de la biomasse écourté.

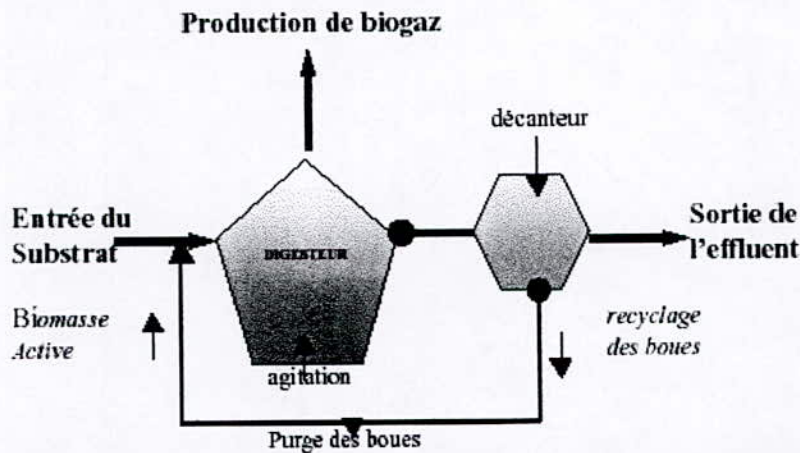


Figure 05 : Schéma du système continu avec accumulation de la biomasse active. [11]

L'effluent sorti du digesteur est placé dans un décanteur pour séparer la matière active du reste des résidus. Cette matière est ensuite redistribuée au substrat qui est directement dégradé. [5, 12]

5.2. Le choix du type de matériaux

En ce qui concerne le choix du type de matériau pour la fabrication du digesteur, les trois matières utilisées sont le béton, l'acier et les constituants polymériques. L'acier et le béton sont néanmoins largement les matériaux les plus couramment utilisés.

Pour l'isolation, on distingue deux types de matériaux utilisés, le premier d'origine synthétique et le second d'origine naturelle. Le premier est le matériau le plus répandu. Il ne faut pas sous estimer dans l'installation l'isolation car son efficacité est nécessaire pour éviter les fuites de gaz et les pertes de chaleur. [5]

5.3. Les systèmes de stockage

Le stockage est indispensable à l'installation. Il doit être bien étanche et d'une distance pas trop éloignée du réacteur. Il existe deux systèmes de stockage : le premier à pression variable et à volume constant et le deuxième à volume variable et à pression constante. C'est le second qui

est généralement le plus utilisé. On observe le plus souvent sur les installations, des ballons (gazomètres) ou bien, des cloches à gaz. L'enceinte de stockage peut parfois se retrouver à l'intérieur du digesteur.

Le stockage peut se faire à plusieurs gammes de pression (entre 4 et 200 mbar) mais le stockage du gaz à haute pression n'est que très rarement utilisé. [13]

5.4. Les systèmes de chauffage et d'agitation

Les systèmes de chauffages des digesteurs sont généralement des systèmes simples qui ne posent pas véritablement de problème. Le chauffage du réacteur est assuré soit par une circulation d'eau chaude, soit par une paroi chauffante ou bien grâce à un serpentin chauffant immergé dans le digesteur.

Pour ce qui concerne le brassage, il peut soit être mécanique, soit être assuré par un bullage à gaz. Les deux procédés donnent tous les deux de bons résultats. Toutefois, le bullage à gaz est plus efficace pour les lisiers de porcs et le brassage mécanique par pompe donne plus de réussite pour les fumiers de bovins. [13]

5.5. Les systèmes d'épuration

Beaucoup d'installations de méthanisation ne possèdent pas de système d'épuration (surtout pour les unités qui ont plus de 15 ans). Toutefois un système de traitement du biogaz avant utilisation peut s'avérer parfois indispensable dans certains cas.

L'eau est un des éléments les plus indésirables du biogaz. Elle peut en effet amorcer des phénomènes de corrosion mais elle peut aussi se condenser. En outre, l'humidité exerce une influence réductrice sur le pouvoir calorifique du biogaz. Celui-ci doit donc être séché avant son utilisation.

Il existe de nombreuses techniques d'assèchement parmi :

- piège à condensation.
- passage sur dessiccants (sels).
- filtration sur anneau de céramique.
- filtration sur gravier, sable.
- séchage par le froid.

D'autres problèmes peuvent être provoqués par les gaz acides que sont le dioxyde de carbone (CO_2) et l'hydrogène sulfuré (H_2S). Selon la concentration de ces gaz, un système de

traitement est plus ou moins recommandé. Ils provoquent non seulement des corrosions mais l'hydrogène sulfuré est soumis à des normes de sécurité.

Il existe là aussi de nombreux procédés, soit par contact gaz-solide (adsorption) ou gazeux (absorption), soit physiques, soit biologiques. L'objectif étant pour chaque technique de provoquer une élimination des gaz acides. [5]

6. Les voies de valorisation du biogaz

Une fois le biogaz capté ou produit, autant le valoriser le plus efficacement possible. Différentes voies sont envisageables : chaleur seule, électricité seule, cogénération, carburant automobile, injection dans le réseau de gaz naturel.

La production de chaleur et d'électricité sont désormais des techniques éprouvées, les deux autres sont encore en phase d'expérimentation et de développement. Le choix entre ces diverses solutions dépend de nombreux critères à la fois techniques et économiques, dans lesquels la nature et la localisation du site de production interviennent pour beaucoup.

Le site peut avoir des besoins internes d'énergie (chaleur pour chauffer le digesteur et des locaux, électricité pour alimenter des machines tournantes) ; s'il n'en a pas, il peut se trouver à proximité d'utilisateurs potentiels de cette énergie (serres, usines, réseaux de chaleur, réseau de transport de gaz, flotte de transport,...) ; il se peut aussi qu'il soit totalement isolé - c'est souvent le cas des décharges - auquel cas, la seule valorisation possible sera la production et la vente d'électricité. [14]

6.1. Les techniques d'épuration

Quel que soit l'usage final du biogaz, il est quasiment impossible de l'utiliser tel qu'il est produit ou récupéré. La seule fraction valorisable est le méthane qu'il contient en proportion plus ou moins grande et les autres composants sont inutiles, gênants, voire nuisibles. Une ou plusieurs étapes d'épuration sont donc nécessaires, comme indiqué ci-dessous.

**Les composants à enlever selon le mode de valorisation [14]*

- La chaleur : Enlever l'eau, Le soufre (H_2S , éventuellement).
- L'électricité, cogénération : Enlever l'eau, le soufre (H_2S), les organo-halogénés (éventuellement).
- Le carburant : Enlever l'eau, le soufre (H_2S), les organo-halogénés (éventuellement), le dioxyde de carbone (CO_2), les métaux (éventuellement).

- Le réseau gaz : Enlever l'eau, le soufre (H_2S), les organo-halogénés (éventuellement), le dioxyde carbone (CO_2), les métaux (éventuellement), l'oxygène (éventuellement).

Il existe de nombreux moyens d'éliminer la vapeur d'eau. Si les contraintes de point de rosée ne sont pas trop strictes, un dévésiculateur suivi d'un séparateur diphasique suffira. Pour l'injection dans le réseau, la teneur en eau doit être inférieure à 30 mg/Nm^3 et l'on fera appel à des techniques comme la cryogénie, l'absorption sur glycols ou encore, la solution la plus courante, comme les tamis moléculaires. Pour l'usage carburant, la concentration en eau doit encore être divisée par deux (point de rosée -25°C) et il faudra se tourner vers le système *PSA (Pressure System Adsorption)*.

Le soufre, présent sous forme de sulfure d'hydrogène (H_2S), s'enlève assez facilement par passage sur de l'oxyde de fer ou sur du charbon actif, ce dernier étant plus facile à régénérer. Mais on peut également effectuer un lavage à l'eau sous pression, qui élimine aussi le CO_2 . Une petite partie du méthane (de l'ordre de 8%) se dissout dans l'eau, mais le pouvoir séparateur est néanmoins important car les solubilités du H_2S et du CO_2 sont respectivement 85 et 30 fois supérieures à celle du méthane.

On se débarrasse des composés organo-halogénés, ainsi que des métaux lourds, par passage sur du charbon actif qui, le plus souvent, est ensuite incinéré. La décarbonatation se réalise par absorption dans l'eau sous pression, mais le tamis moléculaire peut également être utilisé. Quant à l'oxygène, s'il faut vraiment l'éliminer (par exemple pour l'injection en réseau), on le fait par traitement thermique catalytique, qui a l'inconvénient de consommer aussi une partie du méthane.

Ces opérations d'épuration, si elles doivent être couplées, ne se font pas dans n'importe quel ordre. L'hydrogène sulfuré étant un poison pour les catalyseurs, la désulfuration devra précéder le traitement thermique catalytique, qui lui-même précédera la décarbonatation et la déshydratation, puisque la combustion libère du CO_2 et de la vapeur d'eau. Il faudra alors désulfurer sur charbon actif, car le traitement à l'hydroxyde de fer s'effectue après décarbonatation. La compression est également une opération critique du conditionnement du biogaz avant son utilisation, notamment pour l'injection dans le réseau et la transformation en carburant. Il s'opère en une ou deux étapes qui s'intercalent elles-mêmes entre les étapes d'épuration. Le bon choix des matériaux constitutifs des compresseurs, ainsi que des canalisations, vannes, ..., est évidemment primordial au regard des risques de corrosion. [14]

6.2. Les modes de valorisation

6.2.1. Comment produire de la chaleur ?

* *Les conditions opératoires*

Brûler du biogaz sous chaudière ou en four est la voie de valorisation la plus ancienne, la mieux maîtrisée et la plus courante. La teneur en CH_4 du biogaz peut descendre jusqu'à 20% et les contraintes d'épuration sont légères. En général, on peut se contenter d'une déshydratation par dévésiculation et séparation de phases. Une désulfuration peut cependant s'avérer nécessaire si la teneur en H_2S conduit à des rejets soufrés excessifs dans les fumées. Elle s'effectue généralement par passage sur charbon actif ou traitement à l'hydroxyde ferrique, à l'aspiration du surpresseur.

On utilise des brûleurs spéciaux adaptés à la combustion du biogaz, alimentés avec une surpression supérieure ou égale à 300 mbar. Ces brûleurs, qu'on trouve couramment sur le marché, ont des injecteurs de plus grand diamètre que les brûleurs à gaz habituels et leur fonctionnement est moins souple. Mais le problème le plus délicat est celui que posent les risques éventuels de corrosion dus à la présence conjointe de vapeur d'eau, d'hydrogène sulfuré et de composés organo-halogénés. Dans ce cas, il est indispensable de prévoir des canalisations en PEHD et de protéger le surpresseur (aubages en inox, corps revêtu de matériau inerte), ainsi que les purges, les compteurs et les brûleurs.

* *Les conditions économiques*

On considère que la valorisation thermique du biogaz peut être rentable à partir d'un débit de $100 \text{ m}^3/\text{h}$. Voici quelques valeurs caractéristiques fournies en France par l'ADEME et GDF : l'investissement pour une chaudière consommant $500 \text{ m}^3/\text{h}$ de biogaz, située à proximité immédiate de la source, s'élève à environ 900 kF, études et essais compris, et ses frais d'exploitation à environ 225kF/an ; son fonctionnement économisant de l'ordre de 1,4 MF/an de combustibles commerciaux, le temps de retour est particulièrement rapide (moins d'un an). Ce bilan économique se dégrade dès que la distance entre la source de biogaz et son utilisation s'accroît, mais une bonne rentabilité peut encore être atteinte si le débit est supérieur. [7, 14]

6.2.2. Comment produire de l'électricité ?

* *Les conditions opératoires*

La production d'électricité seule ou en cogénération peut s'effectuer avec une chaudière au biogaz, suivie d'une turbine à vapeur. Cette voie très classique pose peu de problèmes techniques et les contraintes d'épuration du biogaz sont celles que réclament les chaudières. L'autre voie,

explorée depuis quelques années, consiste à installer des moteurs à gaz, soit à étincelles, soit dual-fuel. Ces derniers sont plus lents, plus souples, plus durables, mais ils sont aussi environ deux fois plus chers. Les moteurs exigent un biogaz contenant au moins 40% de méthane.

Les premières expériences ont connu quelques déboires, ce qui conduit encore aujourd'hui certains exploitants à préférer la voie traditionnelle, plus éprouvée et qui évite de traiter le biogaz.

Cependant, l'expérience aidant, d'un côté les motoristes ont su adapter leurs engins au nouveau carburant, de l'autre on connaît désormais les spécifications à respecter pour éviter les problèmes, essentiellement liés à la corrosion. Les principales concernent le H₂S (teneur inférieure à 100 mg/Nm³) et l'eau (point de rosée inférieur à 5°C). La teneur en oxygène doit également être inférieure à 4% et les poussières d'une taille inférieure à 5 microns. Enfin, des valeurs limites de 50 mg de chlore, 25 mg de fluor et 30 mg d'ammoniac (par m³ normal) sont à respecter. Les deux premières spécifications impliquent généralement un traitement préalable du biogaz ; les autres peuvent être atteintes en contrôlant les conditions de production ou de captage.

** Les conditions économiques*

On considère que la production d'électricité n'est rentabilisable qu'au-delà d'un débit consommé de 400m³/h. Les économies d'échelle font que la rentabilité s'améliore avec la puissance installée. Le coût d'investissement tombe ainsi de 10 à 6,6 kF/kWh installé lorsque la puissance passe de 150 à 1000 kWh. Si l'on compare deux moteurs, l'un de 500 kWh, l'autre de 1000 kWh, tournant tous deux 4760 heures par an et consommant respectivement 350 et 700 m³/h de biogaz, on aboutit à des temps de retour sur investissement respectifs de 6 ans et 4,5 ans, en tenant compte des frais d'exploitation. Ces évaluations, tirées de la brochure publiée par l'ADEME et GDF, sont à considérer pour l'avenir avec précautions puisque la plus grande incertitude règne actuellement sur la nature des contrats d'achat et la rémunération que pourra proposer EDF (ou un autre acheteur, d'ailleurs) d'ici quelques mois. [7, 14]

6.2.3. Comment produire du carburant ?

** Les conditions opératoires*

Pour cette application, les spécifications de pureté du gaz sont beaucoup plus sévères que pour les précédentes, puisque le biogaz utilisable comme carburant doit contenir un minimum de 96% de méthane. Il faut en outre que le point de rosée soit inférieur à -20°C, ce qui correspond à une teneur en eau inférieure à 15 mg/Nm³. D'autres exigences sont à respecter : teneur en H₂S

inférieure à 100 mg/Nm³, en huile inférieure à 70- 200 ppm, en hydrocarbures liquides inférieure à 1 %, avec une taille de poussières limitée à 40 microns.

La séquence typique de préparation est la suivante : compression à 15- 20 bar désulfuration et décarbonatation par lavage à l'eau sous pression (perte de 8% du méthane environ) ; déshydratation par procédé *PSA (Pressure System Adsorption)* ; déshalogénéation par passage sur charbon actif, généralement perdu (incinéré) ; enfin, compression à 250-350 bar.

La technologie du lavage à l'eau, qui consiste à dissoudre le CO₂ et l'H₂S dans l'eau est sans doute la plus utilisée. La solubilité dans l'eau de ces deux gaz est (à 15 °C, 1 030 mbar) :

- CO₂ : 0,17 g/100 g d'eau

- H₂S : 0,44 g/100 g d'eau

Les néozélandais utilisent l'eau sous pression (20 bar) pour épurer le biogaz [15].

Les performances de la station de Christchurch sont données dans le tableau 05

Composés	Biogaz brut	Biogaz épuré
CH ₄	65%	99,5%
CO ₂	34%	0,2 à 0,5%
H ₂ S	0,05%	< 5 ppm

Tableau 05 : Performances de la station de Christchurch [15]

* *Les conditions économiques*

Dans l'analyse économique de cette application, la "recette" est constituée des économies réalisées en comparaison d'une consommation équivalente de gasoil, sachant qu'un m³ de biogaz rend les mêmes services énergétiques qu'un litre de gasoil. Les économies d'échelle sont ici aussi très importantes. Avec une chaîne de traitement d'une capacité de 50 m³/h, capable d'alimenter 8 bus ou 32 voitures, l'investissement s'élève à un peu plus de 3 MF et les frais d'exploitation à 370 kF/an, ce qui aboutit à un prix de revient du biogaz carburant de 2,11 F/m³, compétitif avec celui du gasoil et permettant d'amortir l'investissement en 10 ans. A 15 m³/h, le prix de revient grimpe à plus de 5 F/m³ et l'opération ne peut pas être rentabilisée ; mais à 100 m³/h, le prix de revient s'établit à 1,50 le m³ et le temps de retour chute à 6 ans.

Ces calculs ne valent que dans l'état actuel de la fiscalité. Or, le biogaz est un carburant particulièrement propre dont la combustion émet beaucoup moins de polluants atmosphériques

que celle du gasoil ou de l'essence : pas de fumées noires ni de particules, imbrûlés sans danger, réduction des émissions de CO (-65%) et de NO_x (-30%), quasi- absence d'hydrocarbures aromatiques et d'aldéhydes, CO₂ qui ne participe pas à l'accroissement de l'effet de serre puisque issu de la biomasse. On peut donc espérer que la future "fiscalité écologique" annoncée par les gouvernements sera de plus en plus favorable au biogaz, ce qui le rendra beaucoup plus attractif. Une des limites de cette valorisation restera néanmoins la distance à parcourir pour que les véhicules viennent s'approvisionner ; une autre le surcoût d'adaptation des véhicules : relativement faible pour les véhicules à essence, il est encore élevé pour les Diesel (on parle de 150 kF pour un bus, avec un objectif de 90 kF à moyen terme). [7, 14]

6.2.4. Injecter le biogaz dans le réseau

*** Les conditions opératoires**

La composition finale du biogaz injectable ainsi que sa pression dépendent évidemment des spécifications imposées par le gestionnaire du réseau. Ces dernières portent principalement sur les teneurs en méthane, en gaz carbonique, en hydrogène sulfuré et en oxygène, avec des contraintes supplémentaires sur la teneur en composés organohalogénés. Le gaz injecté doit en outre être odorisé avant l'injection.

*** Les conditions économiques**

Comme la transformation en carburant, l'injection dans le réseau présente l'avantage d'être une valorisation totale, qui n'est affectée par aucun rendement de combustion. La chaîne de préparation et les canalisations de raccordement représentent néanmoins un investissement très lourd et il est admis que l'opération ne peut trouver de rentabilité qu'à partir d'un débit de biogaz brut d'environ 1 000 m³/h. [7, 14]

Chapitre II.
Procédés d'épuration
& de séparation
des mélanges gazeux

1. Techniques de séparation des gaz

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour la séparation des mélanges gazeux, certaines sans changement d'état, soit à l'ambiante, soit à plus basse température. Cependant, les plus employées dans l'industrie font appel à la liquéfaction, donc aux basses températures ; c'est le cas de la distillation et de la condensation fractionnée.

Une partie des produits de la séparation peut être demandée à l'état liquide. On combine alors séparation et liquéfaction dans une même unité.

De nombreuses techniques s'appuyant sur certaines propriétés physiques ou physico-chimiques des constituants de mélanges gazeux peuvent être mises en œuvre pour les séparer. Parmi celles-ci, nous développerons les plus utilisées industriellement : perméation, adsorption, absorption, distillation et condensation fractionnée. [16]

1.1 Séparation par perméation

Cette technique, de mise en œuvre récente, utilise des **membranes** dites **semi-perméables**, qui ont la propriété d'être traversées plus facilement par certaines molécules que par d'autres (perméation sélective). La sélectivité n'est pas uniquement fonction de la taille des molécules, qui joue cependant un rôle majeur quand les tailles sont très différentes : cas de l'obtention d'hydrogène pur à partir de mélanges contenant N_2 , CH_4 , CO , Ar , etc. L'hydrogène qui a traversé la membrane constitue le *perméat* ; sa pureté peut atteindre 99,9 %.

Les éléments constitutifs du cœur de l'équipement pour la réalisation d'un procédé mis en œuvre par *L'Air Liquide* sont constitués de millions de **fibres creuses en polyamide**, fines comme des cheveux. Les gaz «rapides» diffusent de façon préférentielle à travers la membrane, s'écoulent à l'intérieur de la fibre creuse et sont collectés pour constituer le perméat. Les gaz «lents» s'écoulent autour des parois des fibres et constituent le résidu. Les fibres en grandes longueurs sont tressées et enroulées sur un noyau ; leurs extrémités sont enrobées dans un manchon en résine époxyde qui est ensuite tronçonné, réalisant ainsi la **plaque tubulaire** qui permet de collecter le perméat. Le gaz à traiter s'écoule à l'extérieur des fibres comme le ferait le fluide, côté virole, d'un échangeur tubulaire : le gaz brut entre à une extrémité de la virole, le résidu sort à l'autre extrémité. [16]

Le classement des gaz (pour ce type de membrane), du plus «rapide» au plus «lent», est le suivant : $He > H_2 > H_2O > NH_3 > CO_2 > H_2S > CH_3OH > CO > Ar > N_2 > CH_4 > C_2H_6 > C_3H_8$

L'utilisation de membranes connaît actuellement un développement important pour la **purification de l'hydrogène** ou la séparation de fractions contenant de l'hydrogène tant en raffinerie que dans la pétrochimie, ainsi que pour la production d'azote à partir de l'air.

La perméation est utilisée en concurrence ou en association avec l'adsorption *PSA* et la cryogénie. [17, 20]

1.2 Séparation et épuration par adsorption

Cette technique, déjà ancienne dans son application à l'épuration, est relativement récente dans l'application à la séparation. Elle fait appel à des **adsorbants** (alumine, gels de silice, tamis moléculaires, charbons actifs, etc.) qui se présentent sous forme de cailloux, de billes, de lentilles, de bâtonnets, dont les dimensions se situent, pour ces usages, entre 1 et 4 mm. L'adsorbant est généralement disposé en vrac dans un récipient, entre deux grilles ; il constitue un lit qui sera traversé par le gaz à séparer ou à épurer. L'adsorbant doit être poreux (*macropores*) afin que les molécules du fluide atteignent facilement l'élément actif constitué de micropores, sortes de cavernes microscopiques dont les ouvertures ont des dimensions qui s'apparentent aux *diamètres* des molécules (0,2 à 0,5 nm).

- 0,3 à 1,0 nm pour les **tamis moléculaires** de type 3A, 4A et 5A (ou 13X) la désignation A signifiant angström ;
- 0,5 à 2 nm pour certains **charbons actifs** ;
- 2 à 4 nm pour des **silica-gels** et des **alumine activées**.

Les adsorbants sont sélectionnés en fonction de leur affinité pour certains types de molécules ; la taille de la molécule joue un rôle (la molécule à piéger doit pouvoir pénétrer dans la cavité), mais la sélectivité dépend aussi de bien d'autres propriétés physico-chimiques, la polarité par exemple (c'est ainsi que la molécule d'eau est fortement adsorbée sur la plupart des adsorbants, d'où l'application au séchage des gaz). [18]

1.2.1 Epuration par adsorption

Qu'il s'agisse d'épuration de gaz ou de liquides, les procédés faisant appel à l'adsorption sont utilisés depuis fort longtemps déjà. Le but est d'éliminer, parfois en partie, souvent en totalité, un ou plusieurs constituants présents en faible teneur, comme par exemple la **vapeur d'eau dans le gaz naturel (GN) ou dans l'air** (même à saturation, la teneur en eau dépasse rarement 1 % du fait de la pression du gaz) ; un autre exemple est celui de CO_2 dans l'air dont la teneur se situe vers $4 \cdot 10^{-4}$ (en volume), voire 10^{-3} parfois sous forme de pics dans certaines

zones industrielles, soit donc 0,1 % (dans le GN, la teneur en CO₂ atteint parfois plusieurs pour-cent, c'est pourquoi on n'utilise plus l'adsorption mais l'absorption).

Dans le cas de l'air, l'eau et CO₂ sont arrêtés dans un unique adsorbant ; on emploie soit un seul adsorbant, du tamis moléculaire, soit deux adsorbants disposés en deux lits successifs d'alumine pour l'arrêt de l'eau et de tamis moléculaire pour l'arrêt de CO₂.

Quand le gaz est saturé en humidité, ce qui est souvent le cas après compression, une part importante de l'eau peut être éliminée par simple refroidissement préalable jusqu'au voisinage de 0°C (un refroidissement de + 30 à + 5°C élimine par condensation 80 % de l'eau contenue au départ). De plus, la capacité d'adsorption peut aussi se trouver augmentée du fait de l'abaissement de la température ; ce prérefroidissement est particulièrement utile pour l'arrêt de CO₂ réalisé en aval de celui de l'eau.

L'épuration par adsorption peut aussi être effectuée à très basse température ; c'est ainsi que l'on élimine les dernières traces d'azote dans l'hydrogène avant sa liquéfaction par passage du gaz sur un lit de gel de silice à la température de l'azote liquide.

L'épuration par adsorption permet d'abaisser le taux des impuretés jusqu'à 1 ppm (partie par million) en volume et même bien au-dessous si nécessaire.

L'adsorbant, après un certain temps de fonctionnement en épuration, doit être régénéré ; le fonctionnement est donc cyclique, avec des périodes qui varient de 2 h à quelques heures. La régénération se fait généralement par un écoulement en sens contraire d'un gaz à plus faible pression (souvent la pression atmosphérique) et à plus haute température (le plus souvent comprise entre 80 et 200°C). La quantité de gaz de régénération, exprimée en moles, se situe vers 10 à 20 % de la quantité épurée. [16, 20]

▪ *Épuration du gaz naturel*

Parmi les adsorbants, seuls les tamis moléculaires ont des performances acceptables pour l'arrêt de CO₂ en teneur supérieure à 1 %. Malheureusement, ceux qui sont efficaces pour l'arrêt de CO₂ ont également une forte capacité d'adsorption des molécules d'hydrocarbures en C₂ et plus, présentes dans le GN. Le piégeage de ces molécules, qui n'est pas souhaité, aurait de plus, comme conséquence, une réduction considérable des performances d'arrêt de CO₂ en raison du grand nombre de sites ainsi occupés. Dans le cas du gaz naturel, l'arrêt de CO₂ est effectué par absorption. [20]

▪ Epuration d'air

La capacité des tamis moléculaires à arrêter les hydrocarbures est au contraire mise à profit, précisément pour éliminer les traces de certains d'entre eux qui pourraient provoquer des explosions par concentration dans certaines parties de l'unité de séparation de l'air où la teneur en oxygène est élevée. [20]

1.2.2 Séparation par adsorption

1.2.2.1 Généralités

Dans l'application à la séparation des gaz, l'utilisation industrielle des procédés mettant en œuvre l'adsorption (*PSA* pour *Pressure Swing Adsorption* et *VSA* pour *Vacuum Swing Adsorption*) remonte au début des années 80. Ces procédés sont souvent concurrents de la condensation fractionnée et de la distillation à basse température, mais sont aussi utilisés en combinaison avec celles-ci. Aujourd'hui, ils sont parfois concurrencés par la perméation.

La capacité d'un adsorbant augmente généralement avec la pression partielle du composant et avec l'abaissement de la température. On peut classer les gaz comme suit, en fonction de leur capacité d'adsorption, du moins adsorbé au plus adsorbé : $\text{He} < \text{H}_2 < \text{Ar} < \text{N}_2 < \text{O}_2 < \text{CO} < \text{CH}_4 < \text{C}_2\text{H}_6 < \text{CO}_2 < \text{C}_3\text{H}_8 < \text{C}_2\text{H}_4 < \text{C}_3\text{H}_6 < \text{C}_4\text{H}_8 < \text{C}_5^+ < \text{H}_2\text{S} < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O}$.

Les procédés *PSA* ont d'abord été appliqués à la **séparation de l'hydrogène**, gaz léger, dans des mélanges contenant des gaz plus lourds du type N_2 , CO , Ar , CH_4 , puis ensuite à la séparation des gaz de l'air pour la **production d'oxygène ou d'azote**, mais à des niveaux de pureté peu élevés en comparaison avec ce que l'on obtient généralement par distillation. [16]

1.2.2.2 Description du procédé

Le gaz brut sous pression est introduit dans l'adsorbant où les composants lourds comme l'azote, les hydrocarbures ou les oxydes d'azote sont arrêtés alors que l'hydrogène traverse l'adsorbant. L'adsorbant est régénéré en plusieurs étapes d'abaissement de pression.

On opère de façon cyclique avec au moins trois adsorbants. En utilisant cinq adsorbants, on obtient une production d'hydrogène à débit constant.

Le cycle complet dans le cas de 3 adsorbants peut ne pas dépasser 9 min. [20]

1.2.2.3 Description de l'installation

Elle comprend les éléments principaux ci-après :

- les **adsorbants** au nombre de 3 à 10 en fonction du débit ou du rendement d'extraction requis pour l'hydrogène ;

- des **capacités tampons** pour le stockage et pour la stabilisation des débits et de la composition du produit ;
- un ensemble préfabriqué regroupant toutes les vannes. [20]

1.3 Séparation et épuration par absorption

Le procédé repose sur la propriété qu'ont certains liquides de dissoudre des corps contenus dans un mélange généralement gazeux.

Le liquide de lavage et le gaz sont mis en contact à contre-courant, comme dans une colonne à distiller.

Il s'agit, par exemple, d'un **lavage aux amines** (en fait solution d'amines dans l'eau) qui ramène de quelques pour-cent à 100 ppm en volume la teneur en CO_2 d'un gaz naturel avant sa liquéfaction (CO_2 étant légèrement soluble dans les hydrocarbures liquéfiés, il n'est pas indispensable de pousser plus avant son élimination). On complète par un **lavage à l'eau** pour éliminer les vapeurs d'amine ; on a alors un gaz saturé en vapeur d'eau que l'on séchera par adsorption par passage sur un lit d'alumine. Le gaz sera alors apte à un traitement à basse température. [16]

Avant l'apparition sur le marché des tamis moléculaires (années 60), l'épuration de l'air était réalisée en deux étapes :

- lavage de l'air avec une solution aqueuse de soude pour l'élimination de CO_2 ;
- séchage par passage sur un lit d'alumine, opération parfois précédée d'un prérefroidissement à $+5^\circ\text{C}$.

Une autre technique également mise en œuvre comportait, elle aussi, deux étapes, mais dans un ordre différent :

- séchage sur un lit d'alumine à température ambiante ou à $+5^\circ\text{C}$;
- arrêt de CO_2 en cours de refroidissement, vers -100°C , par passage sur un lit d'alumine. [20]

1.4 Séparation par distillation [16, 20]

Le principe est bien connu : il s'agit de mettre en contact dans une colonne à distiller, à contre-courant, une phase liquide descendante (écoulement par gravité) et une phase vapeur montante (écoulement forcé). Le contact est réalisé :

- par barbotage (bulles à travers un liquide sur des plateaux) ;
- par chute de gouttelettes (écoulement du liquide en pluie dans un espace plus ou moins vide) ;

- par léchage, par le gaz, de parois mouillées par le liquide qui ruisselle (colonne à garnissage en vrac ou structuré).

La phase vapeur, en fond de colonne ou de cuve, est générée par un rebouilleur ou vaporiseur ; elle peut aussi être la conséquence directe d'une alimentation gazeuse en cuve. De même, la phase liquide en tête de colonne est générée par un condenseur, mais elle peut aussi être la conséquence directe d'une alimentation liquide en tête.

Le principe de fonctionnement d'une colonne de distillation est le même à basse température qu'à tout autre température. C'est l'importance grandissante, avec l'abaissement de la température, des « irréversibilités selon Carnot » qui a conduit aux quelques particularités ci-après.

- Les colonnes fonctionnent souvent dans des conditions difficiles :
 - volatilités relatives parfois voisines de l'unité ;
 - reflux voisins du reflux minimal ;
 - grandes puretés requises pour les produits.
- Le nombre d'étages théoriques à installer dans une colonne dépasse parfois la centaine. Les qualités requises pour les plateaux équipant ces colonnes sont contraignantes et, en tout cas, très spécifiques du domaine par comparaison à d'autres domaines, telle la pétrochimie par exemple ; à savoir :
 - écartement des plateaux : le pas va de quelques centimètres à 20 cm au maximum ;
 - pertes de charge : 3 mbar par étage théorique n'est généralement plus acceptable dans les grosses unités actuelles ;
 - rendement de plateau : on vise 60 à 80 % au minimum.
- Avec l'évolution de la taille des unités au cours des années 80, les constructeurs ont dû faire face à un double problème :
 - réduire le diamètre des colonnes ou, tout au plus, le limiter à la valeur déjà atteinte de 6 m (problème de transport). Au-delà, il faut envisager de construire, en partie au moins, sur le site, ce qui est souvent considéré comme risqué pour des éléments qui constituent le cœur même de l'unité ;
 - réduire la dépense d'énergie, donc la perte de charge par étage théorique ; les limites des possibilités offertes par les plateaux à barbotage ont conduit les constructeurs, dès la fin des années 80, à développer d'urgence, pour leurs applications spécifiques, notamment pour les

colonnes à basse pression des grosses unités de séparation d'air, le garnissage structuré de type *ondulécroisé* déjà utilisé ailleurs. La charge spécifique des colonnes a pu être ainsi accrue de 30 % sans modification sensible de leur hauteur, cela avec des pertes de charge réduites dans un rapport pouvant atteindre trois à cinq. En plus, on a pu obtenir une plus grande souplesse de fonctionnement des colonnes en ce qui concerne leur charge.

Un garnissage, pour être performant, doit présenter une grande surface volumique, mais cela n'est pas suffisant pour une utilisation dans des tronçons de colonnes à grand nombre d'étages théoriques, fonctionnant près du taux de reflux minimal. Les qualités fondamentales ci-après sont également requises :

- le garnissage doit présenter une résistance au passage du gaz qui soit parfaitement homogène dans toute la section de la colonne ;
- la distribution initiale du liquide sur le garnissage doit être particulièrement soignée et maintenue ainsi, voire améliorée, tout au long de l'écoulement descendant.

La conception, la réalisation et l'installation dans la virole des distributeurs de liquide et du garnissage concourent au bon fonctionnement de la colonne. Pour cette raison, le fournisseur de l'unité cryogénique préfère réserver à ses propres ateliers l'ensemble des étapes de construction des colonnes de distillation destinées à équiper ses unités.

1.5 Séparation par condensation fractionnée [16]

Dans certains cas, qui concernent souvent des mélanges constitués d'hydrogène, gaz léger, et d'un ensemble de constituants plus lourds, le traitement commence par des étapes de **refroidissement** au cours desquelles **on soutire les fractions condensées**. Cette condensation peut être à contact ou à reflux. Les liquides recueillis à un ou plusieurs niveaux de températures sont détendus dans une vanne et vaporisés en retour pour apporter le froid nécessaire à leur condensation. La fraction gazeuse restante est détendue partiellement dans une turbine avant d'être, elle aussi, réchauffée en retour. Cette **détente avec production d'énergie** (on dit «avec travail extérieur») constitue un appoint frigorifique qui vient en complément de l'effet Joule-Thomson.

Cette fraction gazeuse contient l'essentiel de l'hydrogène de départ. Il arrive cependant que l'on soit amené à consentir une petite perte complémentaire d'hydrogène que l'on injecte dans les condensats, favorisant ainsi leur vaporisation par abaissement de leur pression partielle dans le mélange.

L'**hydrogène obtenu** contient encore quelques pour-cent d'impuretés ; si celles-ci ne sont pas acceptables dans le produit final, on prolonge le traitement soit par distillation, soit par adsorption. Si l'hydrogène est destiné à la synthèse de l'ammoniac, le traitement ultérieur est particulier : il est en effet nécessaire d'éliminer au mieux les constituants comme le méthane ou l'argon, dont la présence lors de la synthèse conduit à des pertes de rendement par les purges qu'elle entraîne (les «incondensables») et d'éliminer totalement le monoxyde de carbone (CO) qui est un poison pour le catalyseur de la synthèse. L'azote est, par contre, accepté jusqu'à 25 % de ($N_2 + 3 H_2$), ce qui permet d'utiliser un procédé dit de **lavage à l'azote liquide**, pour l'élimination des autres impuretés, notamment CO. Au cours du lavage, l'azote prend progressivement dans la phase gazeuse la place de ces autres impuretés, qui sont évacuées en cuve dans la phase liquide. On fait en sorte que la teneur en azote en sortie de tête de colonne soit un peu inférieure aux proportions de la synthèse et l'on fait l'appoint final soit en sortie de colonne, soit en sortie d'unité.

2. Procédés industriels d'élimination du CO_2

2.1 Généralités

Le **dioxyde de carbone**, facilement obtenu dans les réactions de reformage ou d'oxydation partielle d'hydrocarbures ainsi que dans les réactions de conversion du monoxyde de carbone, est un composant inutile, et même nuisible, du gaz de synthèse d'ammoniac : il s'agit donc de **l'extraire du courant gazeux en aval des conversions**. Il en est de même dans les unités de production d'hydrogène ; en revanche, CO_2 sera toléré et même utilisé dans la synthèse du méthanol. [19]

CO_2 est extrait le plus généralement **par lavage avec différents absorbants**, des plus simples et des plus anciens : l'eau ou les solutions alcalines, les amines et le méthanol, aux plus élaborés et plus onéreux : les mélanges de solutions alcalines et de glycine, les mélanges de di(isopropanol)amine et de *Sulfolane*, le carbonate de propylène, la N-méthyl-2-pyrrolidone, etc.

Il existe ainsi de nombreux procédés utilisés industriellement pour éliminer le CO_2 et/ou le H_2S d'effluents gazeux. Certains ne sont plus utilisés du fait de contraintes d'environnement ou d'économie d'énergie. A chaque cas pourra s'adapter un type de procédé suivant un certain nombre de critères de choix que nous allons examiner. Le tableau 1 suivant donne une liste des principaux procédés basés sur l'absorption et la désorption. La plupart de ces procédés font appel

à une réaction chimique rapide ou instantanée, à l'exception des trois derniers du tableau 1, qui sont purement physiques. [21]

	Procédé	Solvant
Solvants réactifs	Alkanolamine Catacarb Giammarco-Vetrocoke Carbonate de potassium Shell Sulfinol	Solution aqueuse d'alkanolamine. Solution chaude de carbonate avec catalyseur. Solution de carbonate avec catalyseur minéral. Solution chaude de carbonate de potassium. Solution d'alkanolamine et de sulfonate.
Solvants non réactifs	Fluor Purisol Rectisol	Carbonate de propylène. N-méthyl-2-pyrrolidone. Acétone.

Tableau 1: Principaux procédés industriels d'absorption du CO₂. [21]

L'avantage des procédés chimiques est de permettre des capacités d'absorption par le liquide beaucoup plus importantes ; un procédé physique ne sera donc valable que si le solvant montre une grande avidité pour le CO₂. Nous donnons ci-dessous, la solubilité de CO₂ à 25°C et 1 atm abs dans divers solvants. [21]

Solvant	Solubilité (Nm ³ /m ³)
Eau.....	0,83
Sulfolane.....	2,60
Carbonate de propylène.....	3,40
N-méthyl-2-pyrrolidone.....	3,70
Acétone.....	6,30

L'avantage des procédés physiques se manifeste surtout à pression élevée, car la solubilité purement physique croît presque proportionnellement avec la pression, alors que la capacité d'une solution réagissant avec le CO₂ ne dépend que faiblement de la pression. [21]

2.2 Classification et choix des procédés [19]

Ne considérant que les cas désormais classiques de production de gaz de synthèse d'ammoniac ou d'hydrogène par reformage (ou par oxydation partielle des hydrocarbures), il ressort un certain nombre de critères permettant de classer les installations de décarbonatation en fonction:

- de la présence ou non de composés du soufre (H_2S) accompagnant CO_2 dans le gaz à purifier;
- du degré souhaité d'épuration en CO_2 ;
- de la consommation énergétique ;
- de l'usage éventuel de CO_2 .

Finalement, les références industrielles des procédés restent l'un des principaux critères de sélection.

2.2.1 Présence ou non de soufre [19]

Ce premier critère, s'appliquant aux unités d'oxydation partielle ou de reformage, permet une première classification.

a)- Oxydation partielle

Seuls peuvent être employés des procédés mixtes utilisant les solutions absorbant à la fois, et parfois sélectivement, H_2S et CO_2 . Parmi ces procédés faisant l'objet de nombreuses références industrielles, citons les procédés:

- aux éthanolamines ;
- *Rectisol* (méthanol ou acétone) ;
- *Purisol* (N-méthyl-2 pyrrolidone) ;
- *Selexol* (éthers de glycol) ;
- *Sulfinol* [di(isopropanol)amine *DIPA* et *Sulfolane*] ;
- *Fluor* (carbonate de propylène) .

Bien que moins répandus pour cet usage, les procédés au carbonate de potassium ont aussi été utilisés.

b)- Reformage

Les procédés précédemment cités sont utilisables pour épurer CO_2 seul, mais on trouve surtout les procédés employant le carbonate de potassium activé. Parmi ceux-là, citons les procédés :

- *Benfield* (carbonate de potassium + éthanolamine).

2.2.2 Degré d'épuration du gaz [19]

Dans les unités classiques de production de gaz de synthèse par reformage et méthanisation finale du gaz, il est d'usage de procéder à une épuration du gaz jusqu'à environ 1000 ppm en volume de CO_2 résiduel, ce qui est habituellement réalisé par les installations de décarbonatation au carbonate de potassium, ce dernier n'étant généralement plus utilisé pour

épurer un gaz à une teneur en CO₂ résiduel inférieure à 500 ppm. Lorsqu'il est nécessaire d'obtenir une épuration plus poussée, par exemple dans le cas des purifications finales de gaz à l'azote liquide où il faut éliminer totalement CO₂ à cause des risques de dépôts de *neige carbonique* aux basses températures, le lavage alcalin ne suffit pas, il faut utiliser les autres types de décarbonatation (éthanolamines, solvants physiques).

2.2.3 Consommation énergétique [19]

Ce troisième critère est apparu depuis les crises pétrolières comme l'un des plus importants dans les choix des procédés de décarbonatation. Il a conduit à abaisser d'une façon sensible la consommation d'énergie thermique requise dans les procédés chimiques (carbonate, amines) par des arrangements originaux (par exemple vaporisation par détente de la solution). De plus, il a permis de promouvoir l'application des procédés physiques non-consommateurs d'énergie thermique, mais dont l'usage reste limité et, plus récemment, de développer l'utilisation des procédés physico-chimiques qui associent les qualités des deux précédentes familles de procédés. On distingue donc trois grands types de procédés de décarbonatation :

- les procédés dits *chimiques* à température élevée ;
- les procédés dits *physiques* à basse température ;
- les procédés *physico-chimiques*.

Les premiers utilisent toujours de l'énergie thermique pour désorber le CO₂ de la solution absorbante (carbonate de potassium, éthanolamines) ; les deuxièmes réalisent la désorption par détente de la liqueur absorbante et stripage (épuisement à la vapeur), les troisièmes associent l'absorption physique et une réaction chimique.

2.3 Procédés chimiques

2.3.1 Procédés aux éthanolamines [22]

Les éthanolamines ont vu leurs applications se développer pour le traitement des gaz acides contenant H₂S et CO₂. La **monoéthanolamine** (MEA) et la **diéthanolamine** (DEA) sont les deux produits le plus couramment utilisés, la triéthanolamine (TEA) n'étant plus guère employée qu'en mélange avec les deux amines précédentes.

Quelques procédés moins répandus emploient la di(isopropanol) amine (DIPA) (procédé *ADIP* et *Sulfinol*) ou bien la méthyl-diéthanol amine (MDEA) ainsi que le hydroxy-β amino-β'éthyl éther connu sous le nom de diglycolamine (DGA).

2.3.1.1 Réactions chimiques [21, 22]

La chimie de l'absorption de H₂S et de CO₂ par les amines peut s'expliquer par différentes réactions.

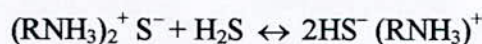
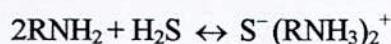
▪ Absorption de H₂S

La réaction de H₂S avec les amines est une réaction globale du type *acide-base*, de cinétique rapide, qui conduit à un hydrosulfure d'amine :



Exemple:

avec la MEA et les amines primaires, on a les réactions intermédiaires suivantes :

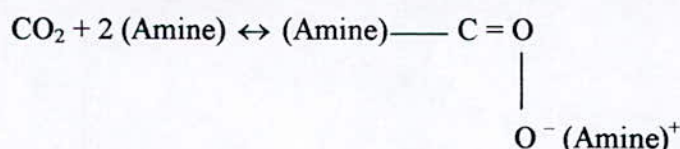


soit globalement : $2\text{RNH}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow 2\text{HS}^- (\text{RNH}_3)^+$

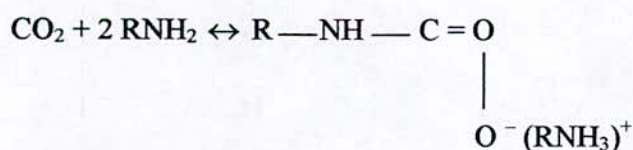
▪ Absorption de CO₂

Plus complexe, elle peut se faire suivant deux types de réactions.

• **Réaction du type carbamate** : les amines primaires et secondaires dont la fonction amine possède des atomes d'hydrogène *labiles* peuvent réagir avec CO₂ pour donner un carbamate :

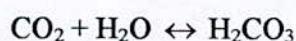


Par exemple :



La cinétique de cette réaction est rapide.

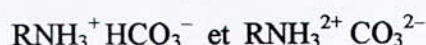
• **Réaction du type acide-base** : il y a d'abord hydrolyse de CO₂, puis dissociation lente de l'acide carbonique formé :



Ce sont les protons qui réagissent ensuite avec les molécules d'amine:



d'où l'obtention, à partir d'une amine primaire RNH_2 , des deux carbonates :



Les amines tertiaires, qui ne donnent pas de réaction directe et rapide du type carbamate avec CO_2 , peuvent être utilisées pour absorber sélectivement H_2S et CO_2 en jouant sur la différence de vitesses des réactions.

2.3.1.2 Choix de l'amine [22]

Ce choix est déterminé par la nature du gaz à traiter, ses conditions de pression et de température.

▪ Solutions aqueuses de monoéthanolamine (MEA)

Elles sont utilisées pour traiter les gaz acides, y compris les gaz à faibles concentrations en H_2S et CO_2 , ne contenant pas de COS et de CS_2 , ou bien pour traiter les gaz contenant uniquement du CO_2 et ce, jusqu'à un taux d'épuration très poussé, inférieur à 500 ppm en volume de CO_2 résiduel dans le gaz épuré.

La faible masse moléculaire de la MEA conduisant à un pouvoir absorbant important pour des solutions de concentrations en masse modérées, ainsi que sa récupération facile à partir de solutions contaminées, sont des avantages qui équilibrent les inconvénients tels que:

- formation de composés stables et irréversibles avec COS et CS_2 ;
- pertes de MEA par évaporation du fait de sa pression de vapeur élevée ;
- corrosivité élevée, particulièrement pour des solutions à plus de 20 % en masse et fortement chargées en gaz acide.

Citons cependant, parmi les développements importants des procédés à la MEA, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion très efficaces (procédé UCAR-Amine Guard de la société américaine *Union Carbide*). Ce procédé permet de fonctionner avec des concentrations d'amine supérieures à 30 % en masse et donc des taux de décarbonatation importants, ce qui diminue le débit de circulation de la solution et la consommation d'énergie thermique, et réduit la taille des équipements tout en résolvant le problème de la corrosion.

▪ Solutions aqueuses de diéthanolamine (DEA)

Elles ont été particulièrement utilisées pour traiter les gaz acides contenant COS et CS_2 , la DEA étant moins réactive à ces produits que les amines primaires. Les produits de la réaction ne sont pas particulièrement corrosifs. La DEA a une faible pression de vapeur qui la fait utiliser pour des épurations à basse pression sans perte significative de produits par évaporation.

2.3.1.3 Schéma de procédé et conditions opératoires [19]

Le schéma simplifié de la figure 01 présente la disposition typique d'une installation de décarbonatation, par une solution de MEA, de gaz de synthèse d'ammoniac produit à partir d'un reformage. Le gaz à épurer contient environ 18 % de CO_2 en volume du gaz sec, sa pression est de 26 bar (2,6 MPa). La pureté requise pour le gaz est inférieure à 0,1 % en volume. La solution véhiculée contient environ de 15 à 20 % en masse de MEA. La température optimale de l'absorption se situe entre 30 et 60°C. La régénération de la solution est effectuée entre 105 et 130°C, la vapeur générée dans le rebouilleur *stripe* la solution du gaz acide qu'elle contient.

L'énergie thermique est fournie soit par le gaz de procédé lui-même, soit par de la vapeur d'appoint. La solution usée contient environ 0,4 à 0,5 mole de CO_2 par mole de MEA. Il est d'usage d'installer un *recupérateur* de MEA qui traite par distillation une faible partie de la solution et permet d'éliminer les produits dégradés.

L'injection d'un produit *antimousse* est nécessaire ; en effet, certaines impuretés contenues dans le gaz ou dans l'installation (graisses) peuvent conduire à des formations importantes de mousses qui, entraînées hors de l'installation, risquent de polluer équipements et catalyseurs.

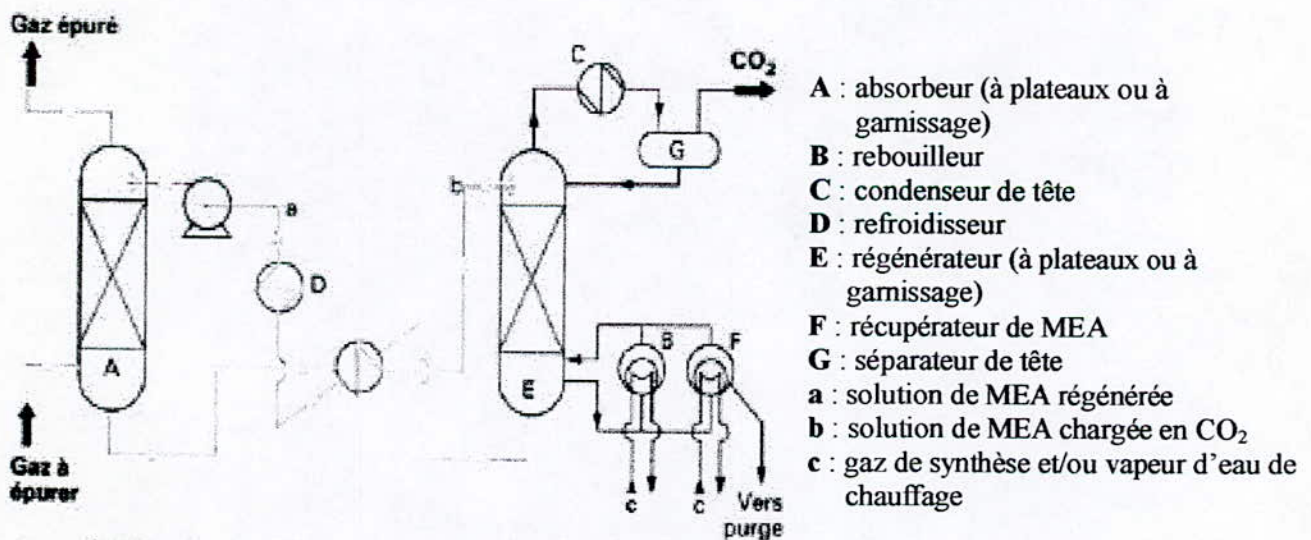


Figure 01 : Schéma type d'une installation de décarbonatation de gaz de synthèse d'ammoniac par une solution de MEA [19]

Les matériaux utilisés sont généralement des aciers ordinaires au carbone et des aciers inoxydables, les premiers pour les colonnes et les parties en contact avec la solution, les seconds pour toutes les parties en contact avec le gaz acide et soumises aux températures élevées (rebouilleurs, sommet du régénérateur, condenseurs sur gaz acide); les plateaux sont généralement en acier inoxydable.

2.3.2 Procédés aux sels alcalins [19]

2.3.2.1 Principe

Les solutions de bases fortes, soude et potasse, présentent une grande affinité pour les gaz acides CO_2 et H_2S . Elles ne permettent cependant pas leur régénération. Aussi, des **sels de ces bases** ont ils été le plus souvent utilisés **en solutions aqueuses** : carbonates, borates, phosphates, arsénites, phénolates de potassium et de sodium. Les solutions contenant des **sels de sodium**, par leur caractère basique plus prononcé, sont plus aptes à absorber H_2S ; en revanche l'utilisation du **carbonate de potassium** s'est généralisée pour absorber CO_2 .

La vitesse d'absorption de CO_2 est relativement lente ; cela est dû à la lenteur de la réaction d'ionisation de CO_2 dissous dans la phase liquide. L'addition de catalyseurs favorisant l'ionisation de CO_2 , tels que alcools, acides aminés, formaldéhyde, oxydes d'arsenic, sels organiques d'acide borique, etc., a été largement utilisée.

Actuellement, les **procédés au carbonate de potassium chaud activé** se sont généralisés, notamment dans les unités de production d'ammoniac.

Ces procédés réalisent l'absorption de CO_2 selon la réaction d'équilibre, à des températures de 60 à 110°C :

$$\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{KHCO}_3$$

Certains additifs augmentent les vitesses d'absorption.

2.3.2.2 Procédé Benfield [19]

Mis au point et développé à l'*US Bureau of Mines* par *Benson et Field*, il y a plus d'une trentaine d'années, ce procédé est vraisemblablement, dans ses nombreuses variantes, le plus utilisé dans le monde. Il est actuellement commercialisé par la société américaine *UOP*.

Les premières installations étaient pratiquement toutes définies selon l'un des schémas de la figure 02. Elles utilisent le **carbonate de potassium activé par une éthanamine**, généralement la DEA. La solution contient environ 30 % (en masse) de carbonate de potassium (soit, exprimé en K_2O , environ 200 g/l) et environ 40 g/l de DEA. Un inhibiteur de corrosion, généralement un oxyde de vanadium (V_2O_5) est ajouté à la solution à raison de 4 à 5 g/l.

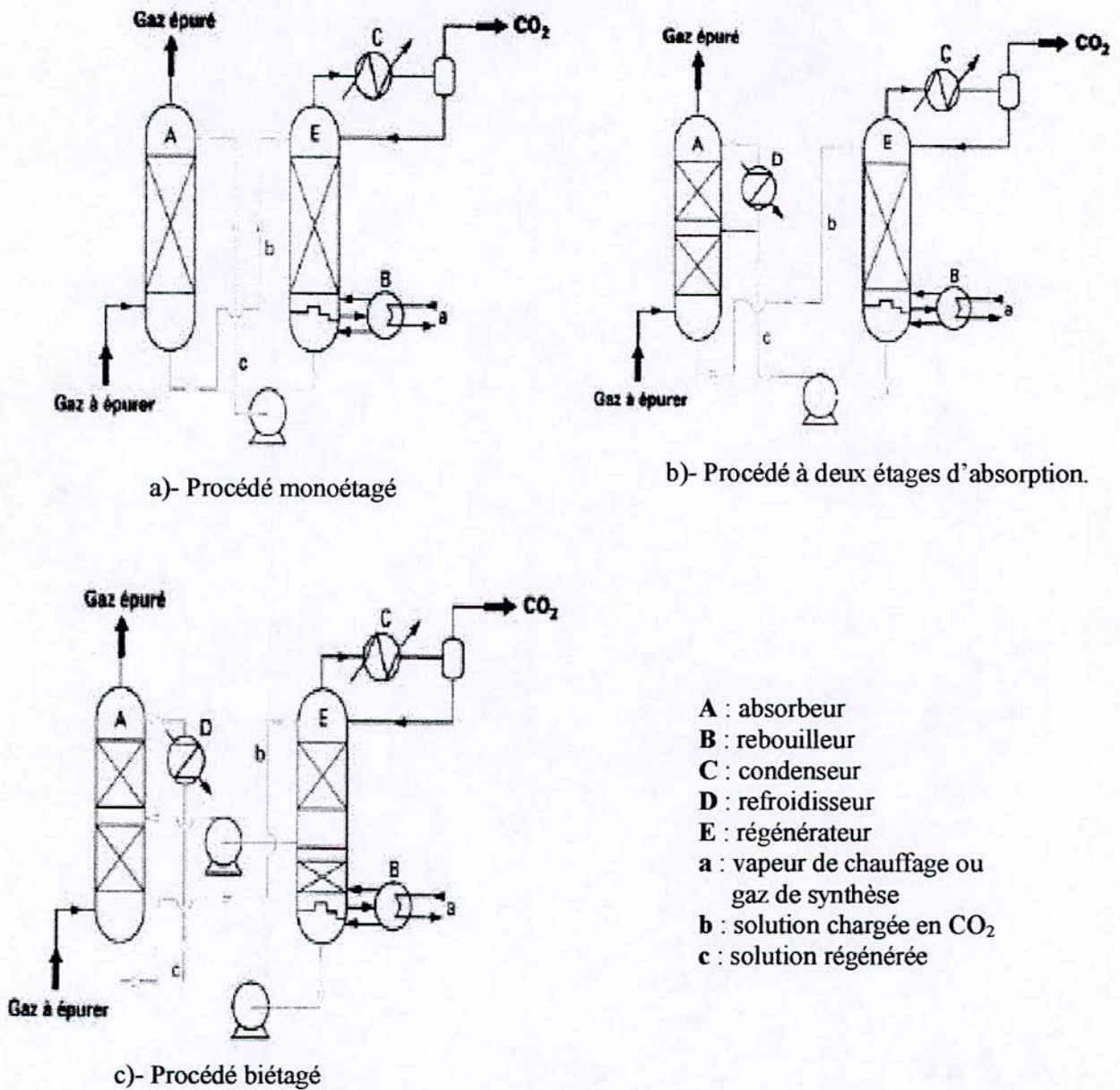


Figure 02 : Schémas types de décarbonation de gaz de synthèse d'ammoniac par le carbonate de potassium chaud [19]

Le procédé Benfield trouve son application dans de nombreux domaines :

- décarbonation des gaz de synthèse d'ammoniac ou de méthanol ;
- fabrication de l'oxyde d'éthylène par oxydation directe ;
- production d'hydrogène dans le traitement du gaz naturel et des gaz réducteurs, mais aussi purification de gaz contenant CO₂ et H₂S, par exemple les gaz issus de gazéification d'hydrocarbures lourds ou du charbon.

Des dispositions particulières ont été choisies pour obtenir un optimum de consommation énergétique, par exemple l'utilisation de l'énergie de détente de la solution ou une meilleure distribution de la chaleur. Les procédés anciens consommaient environ 5 à 6 MJ/Nm³ de CO₂ absorbé. La consommation du procédé Benfield dans les ateliers d'ammoniac des années 80 était de l'ordre de 3,3 MJ/Nm³ de CO₂ absorbé. De nouveaux développements, décrits dans le paragraphe 2.5, ont encore permis d'améliorer la consommation énergétique.

2.3.2.3 Autres procédés au carbonate [19]

Citons pour mémoire les procédés *Giammarco-Vetrocoke* et *Catacarb*, l'un et l'autre n'étant pratiquement plus mis en œuvre.

- Le **procédé Giammarco-Vetrocoke**, très répandu dans les années 1960-1970, utilisait des solutions absorbantes de carbonate de potassium activé par de l'oxyde d'arsenic (As₂O₃) remplacé ensuite, du fait de la toxicité, par de la **glycine** (acide amino-acétique NH₂—CH₂—COOH).
- Le **procédé Catacarb** utilisait des sels d'acide borique comme activateur des solutions de carbonate de potassium.

2.3.3 Technologie [19, 21]

L'**absorption** et la **désorption du gaz acide** s'effectuent **dans des colonnes à plateaux ou à garnissage**. Les plateaux sont plus fréquemment utilisés dans les installations aux éthanamines, tandis que les garnissages sont communément employés dans les installations au carbonate chaud (les garnissages offrent des pertes de charge plus faibles que les plateaux et conduisent à des sections de colonnes plus faibles).

Ces colonnes sont en acier ordinaire, avec cependant un traitement de recuit de détentionnement. Les équipements internes des colonnes (distributeurs, supports de garnissage) sont aussi en acier au carbone. Les plateaux sont généralement en aciers alliés ou inoxydables. Les garnissages utilisés ont été longtemps des selles du type Intalox en céramique.

Ils sont actuellement remplacés par des garnissages et des matériaux beaucoup plus performants : anneaux du type Pall, anneaux en polypropylène **anneaux spéciaux à haute performance**. Leur surface spécifique élevée, leur faible perte de charge conduisent à des dimensions de colonne plus faibles qu'avec les garnissages en céramiques ; de même, leur légèreté diminue considérablement le coût du matériel de supportage du garnissage.

La solution est véhiculée dans l'installation par des pompes centrifuges en acier allié Ni-Cr. En principe, une seconde pompe est toujours prévue en secours de la pompe principale. Dans beaucoup d'installations, on récupère l'énergie de détente de la solution entre l'absorbeur et le régénérateur dans une turbine hydraulique qui participe à l'entraînement des pompes de circulation de solution.

Dans les rebouilleurs de la solution, l'apport extérieur d'énergie thermique par de la vapeur d'eau ou par le gaz de synthèse chaud sert à vaporiser l'eau contenue dans la solution, pour produire la vapeur qui servira au *stripage* de la solution dans le régénérateur. Ces appareils sont généralement en acier inoxydable allié Ni-Cr côté gaz, et en acier au carbone côté solution.

Il est très important de surveiller soigneusement la teneur en inhibiteur de corrosion dans les installations aux éthanolamines aussi bien que dans celles au carbonate chaud. Ces solutions sont très agressives, l'oxyde de vanadium agit généralement sous sa forme trivalente en film protecteur de l'acier. Comme dans le cas des installations aux éthanolamines, il est usuel d'injecter des produits *antimousses* dans les installations au carbonate chaud.

2.4 Procédés physiques [19]

2.4.1 Généralités

Les procédés dits *physiques* mettent en œuvre des produits chimiques qui agissent comme **solvants des gaz acides**. Ces produits sont généralement utilisés à l'état anhydre ou avec de faibles quantités d'eau (quelques pour-cent). Outre les gaz acides (CO_2 , H_2S , COS , SO_2), la plupart des gaz (H_2 , N_2 , NH_3 , hydrocarbures légers) sont solubles à des degrés divers dans ces produits. L'absorption des gaz acides s'effectue à des températures relativement basses (de + 20 à - 60°C) et généralement sous pression (de 1 à 8 MPa, soit 10 à 80 bar). Certains solvants ont un caractère sélectif vis-à-vis de CO_2 et H_2S , lié aux solubilités relatives de ces gaz et à leurs différences de pressions partielles dans le mélange gazeux à traiter.

La désorption des gaz acides s'effectue par détente du solvant usé, suivie parfois d'une régénération plus poussée du solvant **par stripage par un gaz inerte (N_2), par l'air ou par la vapeur d'eau**.

Ces procédés ne sont pratiquement pas consommateurs d'énergie thermique. Dans les conceptions les plus modernes des ateliers d'ammoniac à basse consommation énergétique, les procédés de décarbonatation par solvant physique remplacent les procédés chimiques conventionnels. En effet, la chaleur récupérée dans le gaz de synthèse, utilisée, dans les procédés

chimiques, à la régénération des solutions, est maintenant disponible pour la génération de vapeur servant à entraîner les turbines.

Nous étudierons successivement les procédés Rectisol, Selexol et Fluor, qui sont les procédés physiques les plus connus et les plus utilisés, en particulier dans les unités de production de gaz de synthèse (surtout d'ammoniac), mais aussi dans les installations de purification (élimination de CO_2 et H_2S) du gaz naturel et du gaz de synthèse.

Tous ces procédés *physiques* présentent la particularité de s'adapter à toutes les conditions opératoires : à chaque cas correspond un schéma industriel, avec, selon la nature du gaz à traiter, la pression, le degré d'épuration requis, l'utilisation des gaz acides récupérés. Il y a presque autant de schémas que d'installations.

2.4.2 Procédé Rectisol

Ce procédé a été développé conjointement par les firmes allemandes *Linde* et *Lurgi*. Il utilise le **méthanol** [19] ou l'**acétone** [21] comme solvant à des températures de l'ordre de -40°C à -30°C .

Ce procédé est communément utilisé pour l'élimination de CO_2 et H_2S des gaz de synthèse produits par oxydation partielle de fuels lourds, par reformage de gaz naturel ou par gazéification du charbon, ainsi que pour la purification du gaz naturel.

Les gaz acides H_2S et CO_2 sont très solubles dans le méthanol ou l'acétone. L'affinité du solvant pour H_2S est plus importante que pour CO_2 : par exemple à -30°C , la solubilité de H_2S est de 92 vol./vol. et celle du CO_2 est de 15 vol./vol. L'efficacité de l'épuration par le procédé Rectisol permet d'atteindre des teneurs résiduelles en CO_2 et H_2S respectivement de l'ordre de 50 ppm et 1 ppm.

Le schéma usuel d'une décarbonatation de gaz reformé sera le suivant. Le gaz à traiter, préalablement refroidi par échange avec le gaz épuré, est envoyé dans le fond d'une colonne d'absorption à plateaux où il est mis en contact avec du solvant totalement régénéré en tête de colonne et du solvant partiellement régénéré en milieu de colonne. Le solvant usé sortant de la colonne d'absorption est détendu ; il libère les gaz peu solubles (H_2 , N_2 , CH_4) qui sont recyclés à l'absorption. Ensuite, le solvant détendu est envoyé dans une colonne de stripage à plateaux où, en contact avec un gaz inerte (généralement de l'azote), il est débarrassé du CO_2 . Le solvant totalement régénéré de fond de colonne est envoyé en tête de l'absorbeur. Le solvant partiellement régénéré, soutiré en milieu de colonne, est envoyé en milieu d'absorbeur. Un

maximum d'échanges thermiques entre fluides permet, avec l'appoint d'un groupe frigorifique, d'équilibrer le bilan thermique de l'installation. Le solvant s'enrichissant de l'eau contenue dans le gaz, une fraction de celui-ci est soutirée en permanence de l'installation et envoyée dans une unité de rectification. Il y a une consommation non négligeable de solvant : on admet un taux de remplacement de 700 % en masse par an ; toutefois, le méthanol est un produit abondant et bon marché.

Le solvant n'étant pas corrosif, l'**acier au carbone** est généralement employé pour les équipements ; les températures très basses (-45°C) conduisent cependant à utiliser des aciers spécialement traités pour résister à la fragilisation à basse température.

2.4.3 Procédé Selexol [19]

Mis au point par la compagnie américaine *Allied Chemical Corporation*, ce procédé est commercialisé par la société *Norton*. Le solvant est un composé essentiellement neutre : le **diméthyléther de polyéthylèneglycol** ; normalement utilisé pur, il supporte la présence d'eau et l'on peut admettre que, jusqu'à 5 % en masse d'eau, ses propriétés de solvant ne sont pas modifiées. Il présente une sélectivité de solubilisation très poussée : par exemple, les solubilités relatives de H_2S par rapport à CO_2 dans une solution *idéale* seraient, selon la loi de Raoult, dans le rapport de 3,27 à 1. La valeur réelle de ce rapport dans le solvant du procédé Selexol est de 9,16/1, soit 2,8 fois le rapport *idéal*.

L'absorption s'effectue à des températures comprises entre 5 et 20°C , selon les conditions de pression du gaz. Les degrés d'épuration sont de l'ordre de 1 ppm en H_2S résiduel dans le gaz traité et de 100 ppm en CO_2 (au mieux), selon la présence ou non de H_2S dans le gaz, le solvant ayant une affinité beaucoup plus grande pour H_2S que pour CO_2 .

Une installation de décarbonatation se présente ainsi: le gaz à traiter est mis en contact à contre-courant, dans une colonne d'absorption à plateaux ou à garnissage, avec le solvant régénéré. Le solvant usé sortant de la colonne d'absorption est détendu et libère les gaz peu solubles (H_2 , N_2 , CH_4) qui sont recyclés à l'absorption, une seconde détente est parfois utilisée pour libérer la majeure partie du CO_2 à l'état relativement pur. Le solvant est finalement *stripé* dans une colonne à plateaux ou à garnissage par de l'air ou du gaz inerte (N_2) ou de la vapeur d'eau. L'air n'est pas utilisé lorsqu'il y a présence de H_2S .

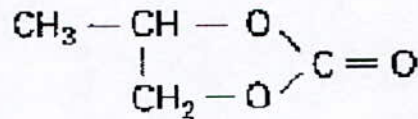
Dans le cas d'un gaz contenant H_2S et CO_2 , on trouve un premier absorbeur à H_2S et un ensemble (ballon de détente de solvant + stripage) produisant un gaz acide d'une teneur en H_2S

admissible, par exemple dans un atelier Claus, pour produire du soufre. L'élimination de CO_2 se faisant ensuite dans un deuxième absorbeur avec un second ensemble (ballon de détente de solvant + stripage).

Le solvant est très stable mais onéreux ; on admet que le taux de remplacement de la charge est de 5 à 10 % en masse par an. Il n'est pas corrosif, les équipements sont généralement en acier au carbone.

2.4.4 Procédé Fluor [19]

Ce procédé mis au point par la firme américaine *Fluor Corporation* utilise comme solvant le **carbonate de propylène** :



Le solvant présente les avantages d'une grande solubilité du CO_2 , d'une faible solubilité des gaz légers, d'une faible pression de vapeur et d'une bonne stabilité chimique. De plus, il n'est pas corrosif. Il est généralement utilisé à des températures comprises entre 0 et -20°C .

Le schéma de l'installation dans son principe est semblable à ceux des procédés précédents : absorbeur et ensemble de ballons de détente avec stripage final du solvant.

2.5 Procédés physico-chimiques [19]

Le principe général des améliorations développées dans les nouveaux ateliers se situe au niveau de la désorption de CO_2 dissous dans la solution chimique absorbante, par l'**utilisation combinée de la désorption physique par détente et la désorption chimique par chauffage**. C'est le cas du procédé *AMDEA* (*Activated MDEA*) de *BASF* et du procédé *BSP* (*Benfield Swing Pressure*) de *UOP*, décrits ci-après, qui sont devenus les plus importants et parmi les plus utilisés.

- Dans le **procédé AMDEA** (figure 03), la solution de **MDEA** (méthyldiéthanolamine) activée réagit comme solvant chimique lorsqu'elle est faiblement chargée en CO_2 et comme solvant physique lorsqu'elle est fortement chargée en CO_2 . Une grande partie de CO_2 est désorbée facilement par simple détente, la partie restante nécessite un *rebouillage* de la solution avec apport de chaleur.

Dans ce schéma, la chaleur nécessaire à la désorption du CO_2 est alors réduite de plus de la moitié par rapport à celle consommée dans les schémas classiques à absorption/désorption

chimique totale, ce qui représente une consommation énergétique de l'ordre de 1,3 MJ par Nm^3 de CO_2 . L'épuration du gaz obtenue est généralement très poussée, de l'ordre de 50 ppm (en volume) de teneur résiduaire en CO_2 .

- Le **procédé BSP**, qui utilise toujours le carbonate de potassium, met en œuvre une disposition (figure 04) assez semblable à celle précédemment décrite, associant à la fois la régénération de la solution absorbante par détente et finissant la régénération par chauffage, avec une consommation énergétique de l'ordre de 1,6 à 1,9 MJ par Nm^3 de CO_2 pour une épuration du gaz à 500 ppm (en volume) de teneur résiduaire en CO_2 .

2.6 Procédés divers [19]

- Nous citerons pour mémoire le procédé physico-chimique Sulfinol de la firme *Shell*, qui utilisait un solvant constitué d'un mélange de *Sulfolane* (dioxy-1,1-tétrahydrothiofène), de di(isopropanol) amine (DIPA) et d'eau, pour l'élimination des gaz acides contenus dans le gaz naturel et dans les gaz de synthèse provenant de l'oxydation partielle de fuels lourds.
- Parmi les autres procédés qui ont des applications plus limitées, citons le **procédé Purisol** de la firme allemande *Lurgi*, qui utilise la N-méthyl-2-pyrrolidone comme solvant.
- La purification du gaz de synthèse **sur tamis moléculaire**, par le **procédé PSA** (*Pressure Swing Absorption*), s'est développée dans la conception des ateliers de petite capacité, notamment pour produire de l'**hydrogène**. Ce procédé n'est économiquement pas adapté aux grandes capacités telles que les grandes unités de production d'ammoniac, qui doivent traiter de 100 000 à 150 000 Nm^3/h de gaz de synthèse, une unité *PSA* étant généralement limitée à 50 000 Nm^3/h .

3. Cas de la purification du biogaz

Comme le biogaz est un mélange gazeux constitué de méthane (CH_4), dioxyde de carbone (CO_2), de la vapeur d'eau (H_2O), d'azote (N_2), d'hydrogène sulfuré (H_2S) et d'autres composés sous forme des traces, donc pour sa purification de ses composés indésirables (CO_2 , H_2S , H_2O ,...) on peut utiliser les mêmes procédés décrits précédemment.

Pour l'élimination du CO_2 du biogaz, il est recommandé d'utiliser les procédés qui font appel à l'absorption avec réaction chimique, car le CO_2 présente une fraction importante dans le mélange gazeux (20 à 40%).

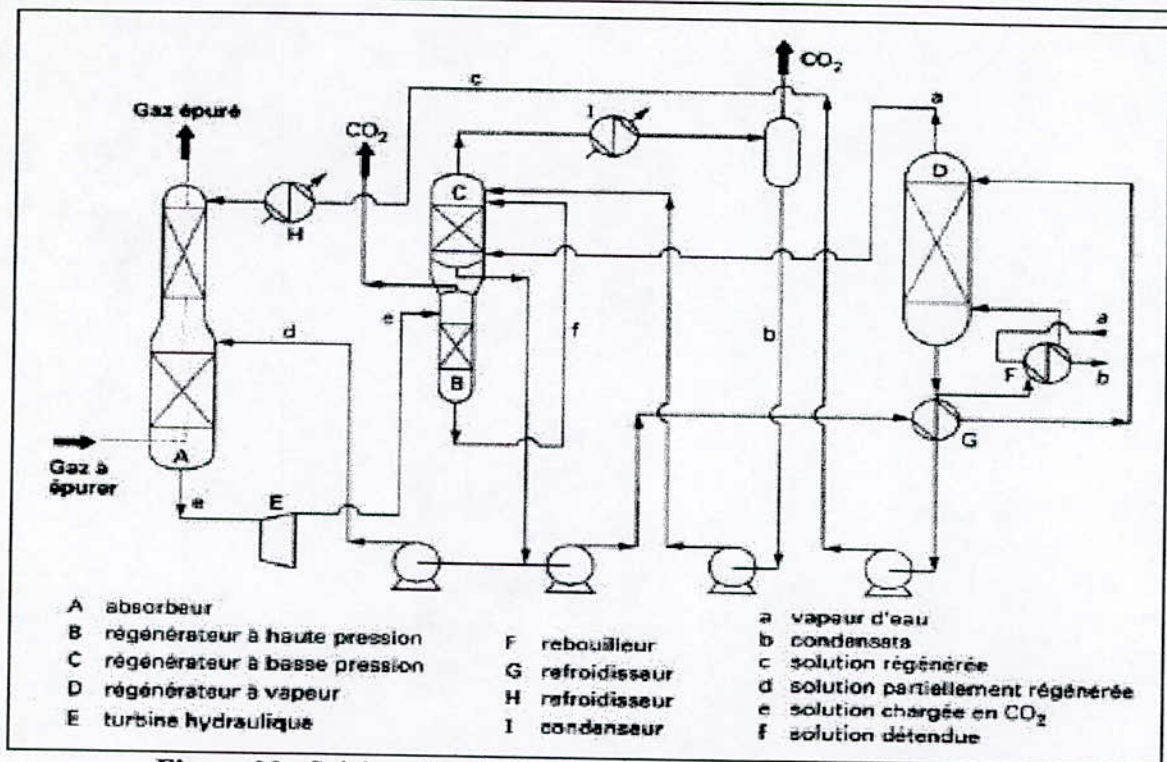


Figure 03 : Schéma de principe du procédé AMDEA de BASF [19]

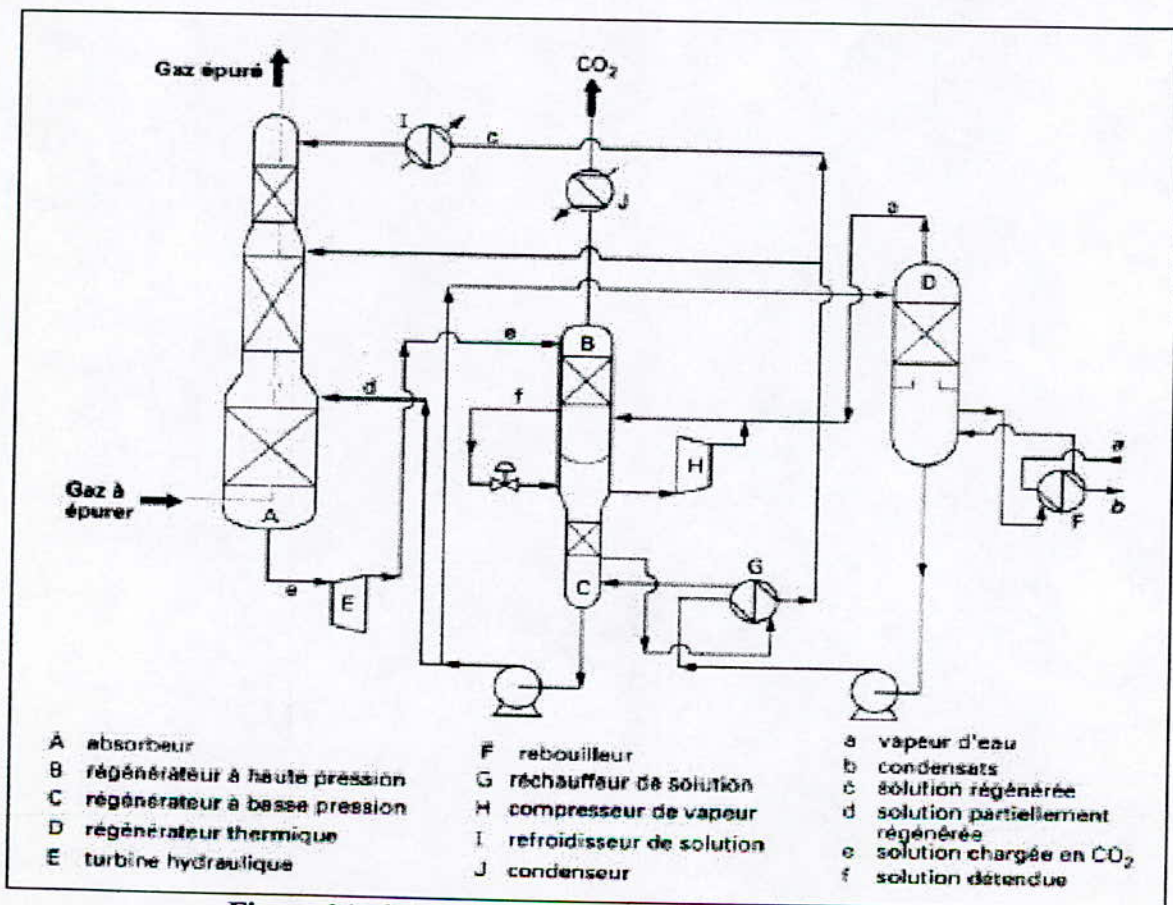


Figure 04 : Schéma de principe du procédé BSP [19]

Partie
Expérimentale

Chapitre III.
Processus de
Digestion Anaérobie

Notre partie expérimentale a été réalisée au Laboratoire de Biomasse du C.D.E.R. (Centre de Développement des Energies Renouvelables) de *Bouzaréah*.

La conception et l'assemblage du dispositif expérimental de la biométhanisation sont entrepris à la Division Bioénergie et Environnement.

1. Dispositif expérimental de la biométhanisation

Le dispositif expérimental se compose de deux parties principales : un digesteur et un gazomètre à cloche (Voir figure 01).

1.1. Digesteur

C'est une enceinte fermée qui est utilisée pour la digestion, en discontinu, de la matière organique ; dans notre cas il s'agit des bouses de vaches.

Le digesteur que nous avons utilisé est une cuve métallique d'une capacité de 70 litres, de forme cylindrique, Elle est utilisée verticalement et elle se caractérise par deux extrémités convexes, sa hauteur est de 95 cm et son diamètre est de 40 cm.

Les deux extrémités convexes de la cuve sont utilisées comme pied de cuve (partie inférieure) et dôme de récupération du biogaz (partie supérieure).

Le digesteur est muni d'un agitateur manuel, horizontal, utilisé pour le brassage du substrat de fermentation ; trois vannes latérales pour le prélèvement des échantillons du substrat pour la mesure du pH ; et repose sur trois pieds de support.

1.2. Gazomètre à cloche

Il est utilisé pour le stockage du biogaz produit, il se compose de deux parties :

- Un bâtis extérieur constitué par une cuve métallique à fond plat d'une hauteur de 125 cm et d'un diamètre de 92 cm. De part et d'autre de la cuve, sont soudées verticalement deux barres de guidage de la cloche d'une longueur de 185 cm chacune. A leur extrémité, une troisième barre horizontale de 130 cm supporte deux poulies qui relient, par l'intermédiaire d'un câble, la cloche gazométrique à un contre poids qui facilitera son déplacement.

- Une cloche gazométrique constituée d'une cuve métallique de hauteur de 120 cm, à fond arrondi, ouverte sur sa base. Elle est munie d'un tuyau d'alimentation doté d'un manomètre et d'un clapet de retenu, également d'un tuyau de sortie de diamètre de 20/27 mm. Un tube en U soudé de part et d'autre de la cloche permettra son coulissage sur les deux barres de guidage.

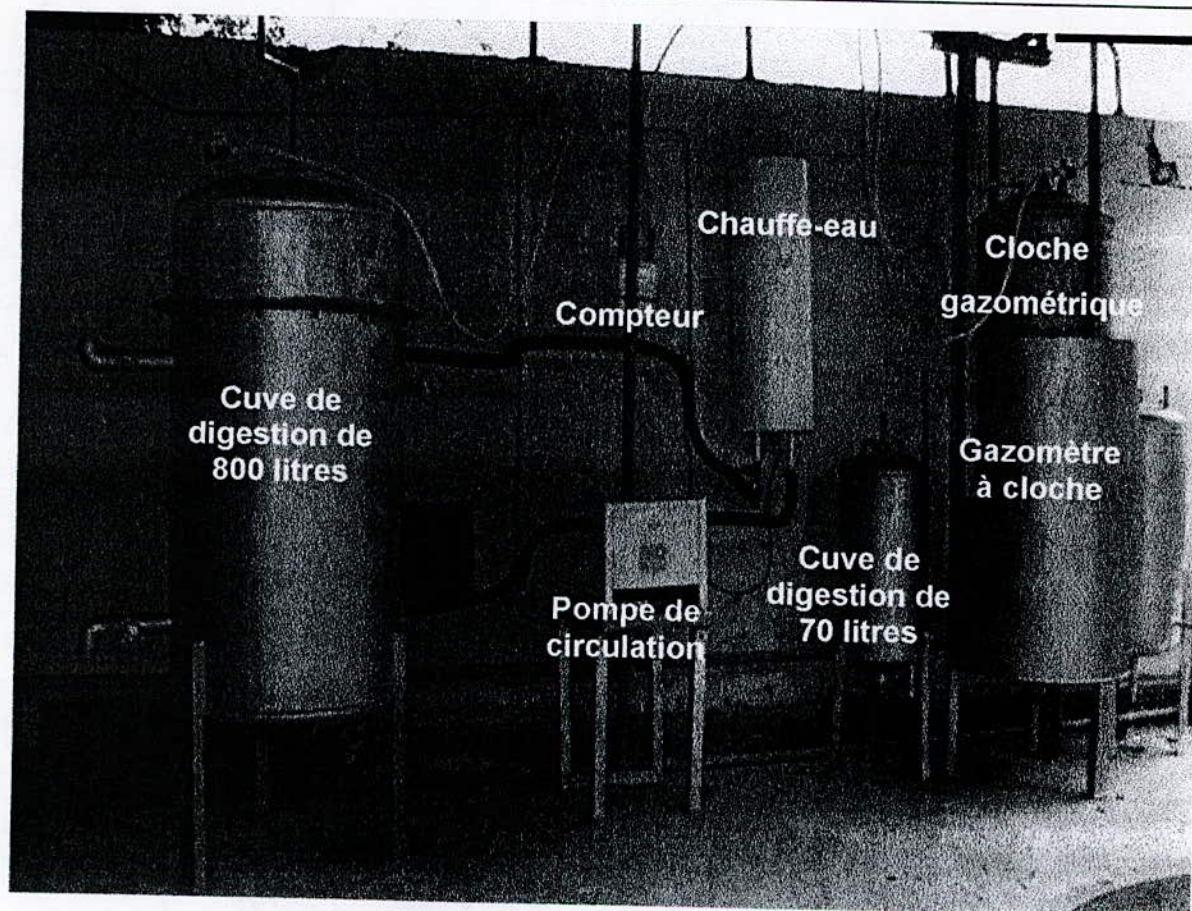


Figure 01 : Dispositif expérimental de biométhanisation. [23]

1.3. Matériel d'accompagnement

1.3.1 Système de chauffage du substrat

Un cumulus (chauffe-eau) d'une capacité de 70 litres et une pompe de circulation d'eau sont reliés à un serpentin en cuivre d'un diamètre de 20/27 mm en circuit fermé, pour assurer le chauffage du substrat, et de le maintenir à une température avoisinant les 35°C (domaine mésophile).

1.3.2. Compteur

Le compteur à gaz nous assure la quantification du biogaz produit avant son stockage dans le gazomètre.

2. Méthode de digestion

Les méthodes de fermentation sont classées suivant certains critères, les plus importants sont : - La nature du biocatalyseur (la microflore peut être immobile ou mobile),

- La méthode d'approvisionnement en substrat qui peut être cyclique (fermentation en continue) ou fermée (fermentation en discontinue),

- La nature du substrat qui peut être homogène ou hétérogène (constitué de plusieurs fractions organiques). [24]

Dans notre cas, la méthode adoptée est caractérisée par :

- Un substrat (bouses de vaches), qui est considéré homogène. La paille, souvent présente dans les bouses, est éliminée,
- Un biocatalyseur mobile (micro-organismes),
- Une alimentation discontinue en substrat (selon le système *Batch*).

L'introduction du substrat dans le digesteur est réalisée avant la biométhanisation, et aucun ajout n'est apporté jusqu'à la fin du processus de la dégradation.

Lors de cette dernière fermentation, nous avons utilisé une quantité initiale en substrat de 43 kg que nous l'avons dilué à raison de 30% avec de l'eau. La température a été fixée aux alentours de 35°C (domaine mésophile).

Le substrat utilisé est les bouses de vaches, provenant d'une ferme située à *Bouzaréah*.

La mesure de certains paramètres physiques est nécessaire pour la caractérisation du biogaz produit.

La mesure du pH se faisait de manière journalière, à l'aide d'un pH-mètre à sonde, en faisant à chaque jour un soutirage du substrat se trouvant dans le digesteur.

Pour la mesure de la température du substrat, la lecture se faisait à l'aide d'un thermomètre plongeant au cœur de la matière fermentée.

Le volume du biogaz produit est comptabilisé, avant son stockage dans le gazomètre, à l'aide d'un compteur à gaz placé en aval du digesteur, d'une précision égale à 10^{-3} m³. Il nous permet également de déterminer la production cumulée et journalière au cours de la biométhanisation.

3. Résultats et discussions

3.1. Evolution du pH

3.1.1. Résultats

Les prises de mesures du pH ont été effectuées durant toute la période de la biométhanisation par l'équipe de recherche Biogaz du C.D.E.R.

Les résultats de ces mesures sont portés en **Annexe A1**. La figure 01 suivante donne la représentation graphique de ces résultats.

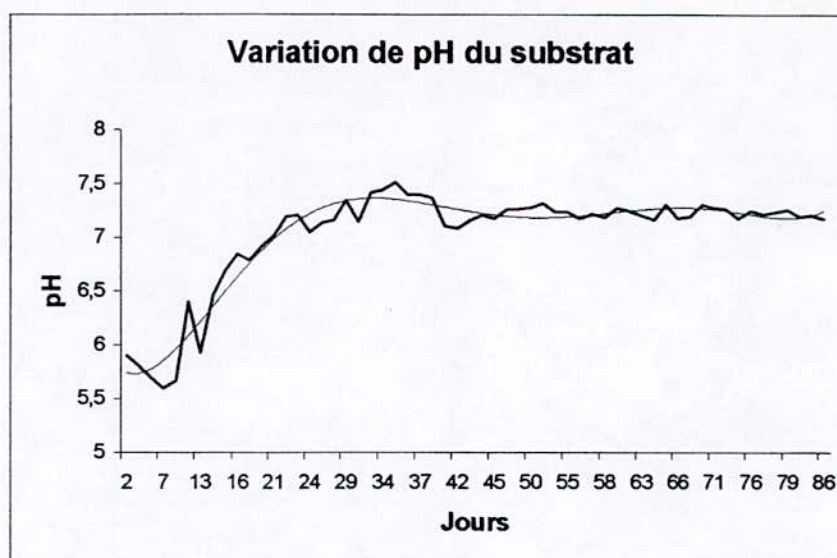


Figure 01 : Evolution du pH du substrat durant la biométhanisation.

3.1.2 Interprétations

Le tracé de la figure 01 exprime l'évolution du pH du substrat durant la biométhanisation.

Cette courbe peut être divisée en trois grandes phases :

Phase 01 : correspond à l'étape de l'acidification du substrat. Elle débute dès le premier jour de la fermeture du digesteur, et continue jusqu'au douzième jour, avec des valeurs du pH variant entre 5,93 et 5,60.

Phase 02 : correspond à l'étape de l'alcalinisation du substrat. Elle est comprise entre le treizième et le vingtième jour de la biométhanisation. Les valeurs du pH, durant cette période, passent de 5,93 à 7,02.

Phase 03 : c'est une phase de stabilisation du pH du substrat. Elle commence le vingt et unième jour et reste stable jusqu'à la fin de la fermentation. Le pH dans cette phase est plutôt neutre variant dans un intervalle étroit compris entre 7,02 et 7,52.

3.2. Production journalière et cumulée

3.2.1 Résultats

A partir des résultats communiqués par l'équipe de recherche Biogaz du C.D.E.R, nous avons suivi la production du biogaz durant les quatre-vingt-six jours de la fermentation des bouses de vaches. Ce qui attire l'attention est la production du biogaz dès le premier jour de la fermeture du digesteur. Cette situation semble être due à la pré-fermentation spontanée des

bouses de vaches avant leur introduction dans le digesteur, et le déroulement des deux premières étapes de la biométhanisation (hydrolyse et acidogenèse) était à l'extérieur du digesteur.

Les valeurs des volumes du biogaz produit ont été relevées du compteur à gaz, placé entre le digesteur et le gazomètre. Elles sont données en **Annexe A2**.

Les deux courbes suivantes, la première (figure 02) représente l'évolution de la production journalière du biogaz, et la seconde (figure 03) celle de la production cumulée du biogaz.

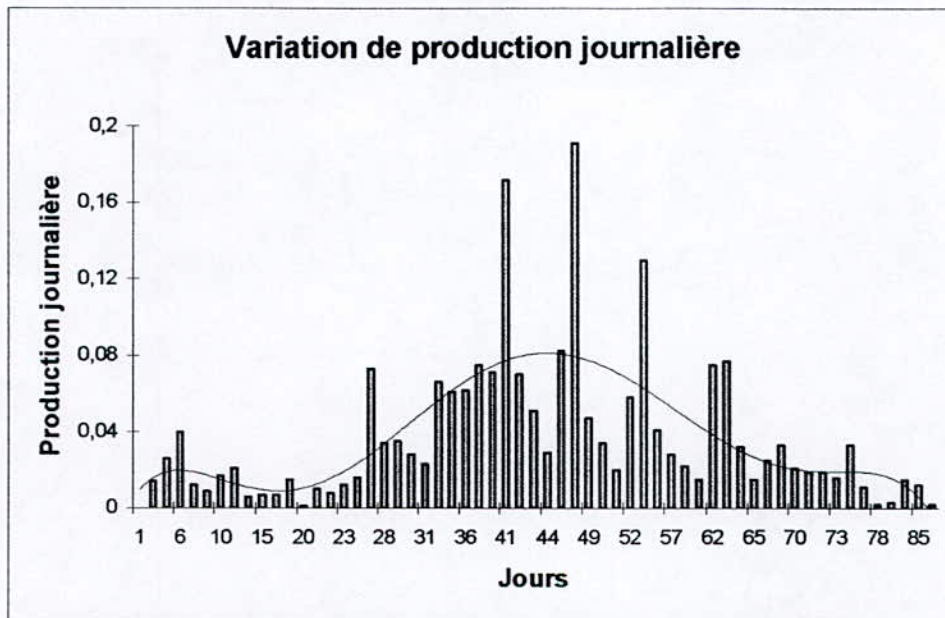


Figure 02 : Variation de la production journalière du biogaz durant la biométhanisation.

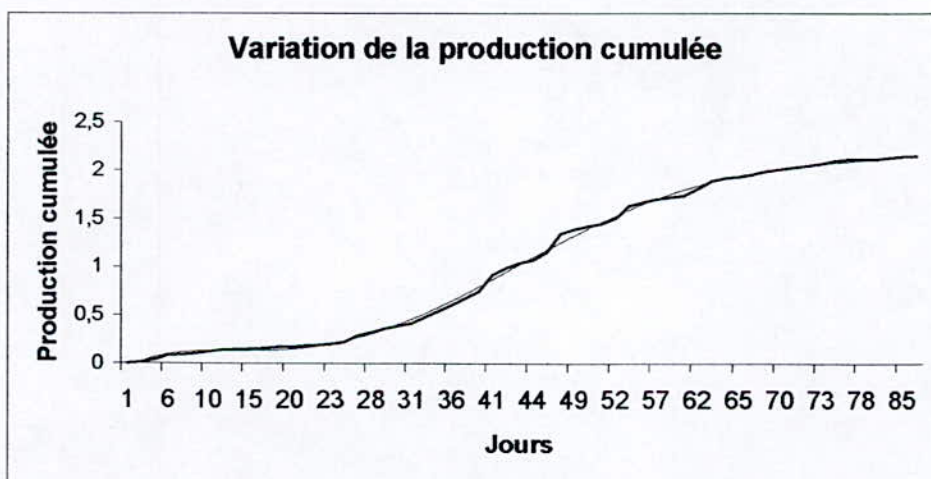


Figure 03 : Variation de la production cumulée du biogaz durant la biométhanisation.

3.2.2 Interprétations

**Production journalière :*

D'après la figure 02 nous constatons, du premier au sixième jour, une production croissante du biogaz ; elle varie entre 0,012 et 0,026 m³. A partir du septième jour, nous remarquons une baisse de production qui se poursuit jusqu'au vingt-troisième jour de la biométhanisation. Les valeurs de la production ne dépasseront pas 0,026 m³ durant toute cette période.

Les pics marquant les maximums de la production du biogaz correspondent à l'accumulation de cette dernière durant les week-ends et les jours fériés. En effet, durant ces périodes, le digesteur est maintenu en activité et le volume du biogaz produit est comptabilisé sans être relevé.

A partir du vingt-sixième jusqu'au soixante-dixième jour, nous constatons une production optimale du biogaz dont le volume ne diminue pas au-dessous de 0,020 m³.

Après le soixante-dixième jour jusqu'à la fin de la fermentation, la production est suivie d'une diminution continue jusqu'à atteindre 0,001m³ (production presque nulle) le quatre-vingt-sixième jour.

**Production cumulée :*

Durant un temps de séjour de 86 jours, la quantité du biogaz produite est évaluée à 2,149 m³. L'évolution de la production cumulée (figure 03) se divise en trois phases principales :

a)- Phase 01 : dite phase de latence, et durant laquelle la production est lente et parfois inexistante. Elle commence à partir du premier jour et se poursuit jusqu'au sixième jour de la biométhanisation, les valeurs de la production cumulée passent de 0,014 à 0,092 m³.

b)- Phase 02 : dite phase exponentielle, elle débute le septième jour et se poursuit jusqu'au soixante-dixième jour de la biométhanisation. Les valeurs de la production cumulée passent de 0,101 à 2,017 m³.

c)- Phase 03 : dite phase de palier, elle débute le soixante-onzième jour et se poursuit jusqu'à la fin de la fermentation. Les valeurs de la production cumulée passent de 2,036 à 2,149 m³.

Chapitre IV.
Purification
du Biogaz

Durant la période de la production du biogaz qui était de 86 jours, plusieurs échantillons de ce dernier ont été prélevés du digesteur, et épurés puis analysés par CPG (Chromatographie en phase gazeuse), au niveau du C.R.D.(Centre de Recherche et de Développement) de *Boumerdès*.

1. Les conditions opératoires lors de l'analyse des échantillons

Le chromatographe utilisé est de type HP 5890 série II, il est équipé :

- d'un détecteur à conductibilité thermique à filaments (TCD : *Thermal Conductivity Detector*),
- d'une colonne remplie par une phase stationnaire (silicone DC 200),
- d'un support (chromosorb P).

Les conditions opératoires réunies lors de l'analyse des échantillons sont :

- Température isotherme de la colonne = 130°C,
- Température du détecteur = 180°C,
- Injection par vanne, et la température de la chambre d'injection = 135°C,
- Un gaz vecteur (Hélium N 60), et de débit = 25 cc/min.

2. Matériel et Méthode de purification

2.1. Matériel utilisé

Nous avons utilisé, pour réaliser nos expériences d'épuration du biogaz, le matériel suivant :

- des poches médicales en plastiques (au moins deux poches : une pour l'alimentation de l'épurateur avec du biogaz brut, et l'autre pour la récupération du biogaz épuré).
- des tuyaux de raccordement pour assurer une bonne circulation du biogaz entre la poche d'alimentation et celle de récupération, en évitant le mieux possible, les fuites du gaz ou les infiltrations d'air à l'intérieur des poches.
- Une fiole en verre d'une capacité de 500 ml.
- Un bouchon avec deux tubes en verre, l'un descend jusqu'à l'intérieur de la solution pour assurer l'introduction du gaz provenant de la poche d'alimentation et le contact gaz-liquide, et l'autre pour recueillir le gaz épuré sortant de la solution vers la poche de récupération.
- différentes solutions chimiques ou solvants physiques, avec différentes concentrations pour l'absorption des constituants indésirables du biogaz (CO₂, H₂S,...).

La figure 02 suivante représente le dispositif expérimental utilisé pour la purification du biogaz produit.

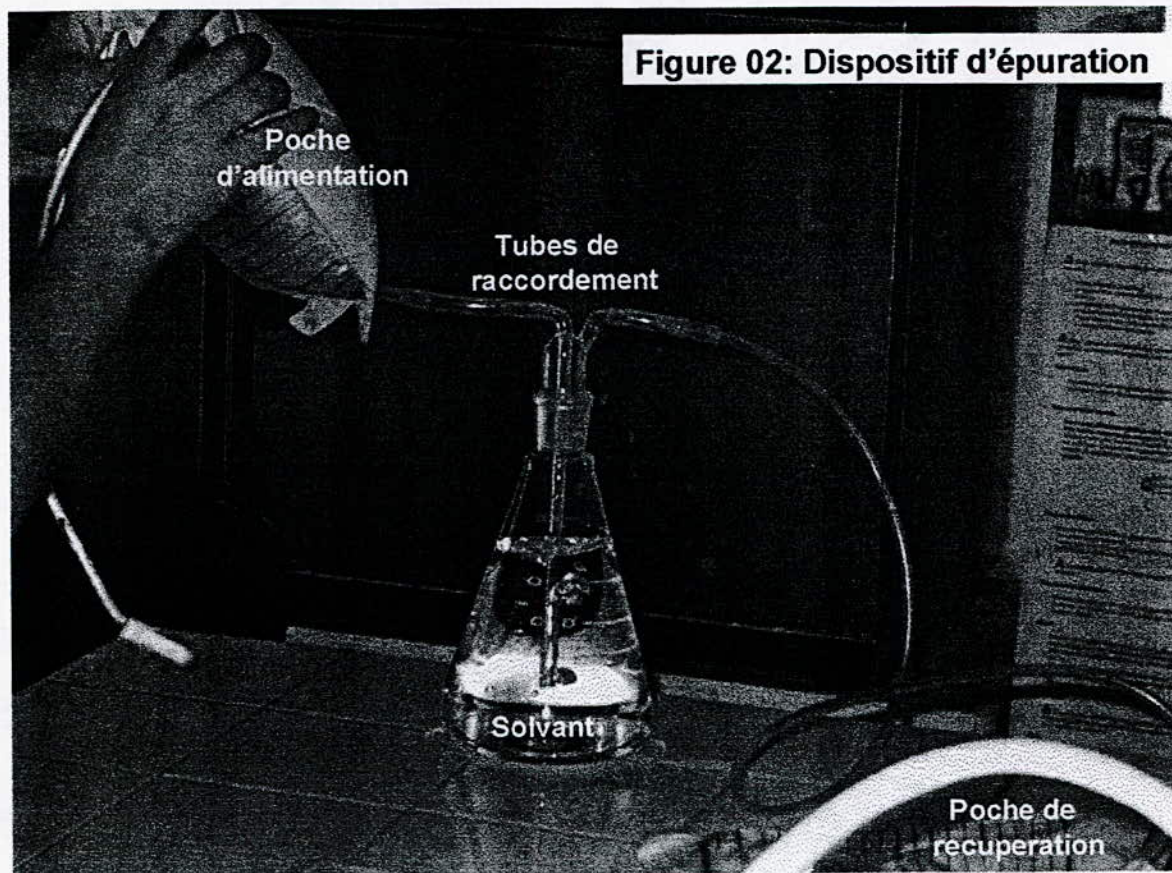


Figure 02 : Dispositif expérimental de l'épuration.

2.2. Méthode de purification

A partir du matériel et des produits mis à notre disposition, nous avons essayé de réaliser un simple procédé d'épuration basé sur le principe d'absorption gaz-liquide, par barbotage direct du gaz dans le liquide. Le biogaz récupéré après le premier passage est ensuite recyclé en plusieurs fois dans la même solution afin d'obtenir un pourcentage en CO_2 , le plus minimum possible.

Du fait des fuites du gaz et des infiltrations d'air à l'intérieur des poches lors des manipulations, nous n'avons pas pu réaliser plus de trois passages du biogaz dans la même solution. Les résultats obtenus des différentes expériences effectuées avec différentes solutions et en plusieurs concentrations sont donnés dans ce qui suit.

3. Résultats et discussions

3.1. Méthode de détermination des % molaires à partir des chromatogrammes

La détermination des % molaires des constituants à partir des chromatogrammes est très simple, elle s'effectue de la manière suivante :

- On lit sur le chromatogramme la surface des pics détectés.
 - On multiplie la surface correspondante à chaque constituant fois son coefficient de correction.
- Les coefficients de correction des constituants sont tabulés sur le logiciel de calcul du C.R.D. (*Boumerdès*). On donne les coefficients de correction des trois constituants présents dans le biogaz (N₂, CH₄, CO₂).

Constituants	Coeff. Corr.
N ₂	6,24. 10 ⁻⁶
CH ₄	8,86. 10 ⁻⁶
CO ₂	5,76. 10 ⁻⁶

- On détermine le % molaire y_i du constituant i par la formule suivante :

$$y_i = \frac{(Surf.)_i \times (Coef. corr.)_i}{\sum_i [(Surf.)_i \times (Coef. corr.)_i]} \times 100$$

Avec : y_i : le % molaire du constituant i ,

$(Surf.)_i$: la surface du pic correspondant au constituant i , lue à partir du chromatogramme,

$(Coef. corr.)_i$: le coefficient de correction du constituant i .

***Exemple :** à partir du chromatogramme donné sur l'**annexe B3**, nous avons :

Constituants	Surface
N ₂	563690
CH ₄	8692928
CO ₂	6884122

Le % molaire des trois constituants (N_2 , CH_4 , CO_2) est donné par :

$$\%N_2 = \frac{563690 \times 6,24 \cdot 10^{-6}}{(563690 \times 6,24 \cdot 10^{-6}) + (8692928 \times 8,86 \cdot 10^{-6}) + (6884122 \times 5,76 \cdot 10^{-6})} \times 100 = 2,9\%$$

$$\%CH_4 = \frac{8692928 \times 8,86 \cdot 10^{-6}}{(563690 \times 6,24 \cdot 10^{-6}) + (8692928 \times 8,86 \cdot 10^{-6}) + (6884122 \times 5,76 \cdot 10^{-6})} \times 100 = 64,1\%$$

$$\%CO_2 = \frac{6884122 \times 5,76 \cdot 10^{-6}}{(563690 \times 6,24 \cdot 10^{-6}) + (8692928 \times 8,86 \cdot 10^{-6}) + (6884122 \times 5,76 \cdot 10^{-6})} \times 100 = 33,0\%$$

3.2. Résultats expérimentaux

Pour faire l'épuration puis l'analyse par CPG du biogaz produit, on prépare d'abord trois solutions identiques et de même concentrations dans trois fioles distinctes de 500 ml, puis on fait le prélèvement de quatre échantillons du digesteur dans des poches médicales en plastique : un premier pour le faire passer en une seule fois dans la solution de la première fiole, un deuxième pour le faire passer en deux fois dans la même solution de la deuxième fiole, un troisième pour le faire passer en trois fois dans la même solution de la troisième fiole et un dernier pour l'analyser directement sans épuration (comme témoin).

3.2.1. Résultats de la 1^{ère} expérience : (Voir annexe B1)

Cette expérience a été effectuée le 23/03/2003, qui correspond au 28^{ème} jour de la fermentation ; la solution absorbante utilisée était une solution aqueuse de NaOH d'une concentration de 2 mol/l.

Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau 01 suivant :

Constituants	% des constituants dans le biogaz avant épuration	% des constituants dans le biogaz après épuration		
	Témoin	1 passage	2 passages	3 passages
N_2	27,4	21,6	26,4	30,1
CH_4	52,3	65,3	68,9	68,3
CO_2	20,3	13,1	4,7	1,6

Tableau 01 : Les résultats d'épuration du biogaz obtenus lors de la 1^{ère} expérience.

3.2.2. Résultats de la 2^{ème} expérience : (Voir annexe B2)

Cette expérience a été effectuée le 08/04/2003, qui correspond au 44^{ème} jour de la fermentation ; la solution absorbante utilisée était l'eau dans les conditions ambiantes de température et de pression.

Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau 02 suivant :

Constituants	% des constituants dans le biogaz avant épuration	% des constituants dans le biogaz après épuration		
	Témoin	1 passage	2 passages	3 passages
N ₂	4,2	13,5	16,9	24,6
CH ₄	60,7	56,3	56,1	50,8
CO ₂	35,1	30,2	27,0	24,6

Tableau 02 : Les résultats d'épuration du biogaz obtenus lors de la 2^{ème} expérience.

3.2.3. Résultats de la 3^{ème} expérience : (Voir annexe B3)

Cette expérience a été effectuée le 15/04/2003, qui correspond au 51^{ème} jour de la fermentation ; la solution absorbante utilisée était une solution aqueuse de NaOH d'une concentration de 3 mol/l.

Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau 03 suivant :

Constituants	% des constituants dans le biogaz avant épuration	% des constituants dans le biogaz après épuration		
	Témoin	1 passage	2 passages	3 passages
N ₂	2,9	15,9	18,9	17,0
CH ₄	64,1	66,7	72,3	76,2
CO ₂	33,0	17,4	8,8	6,8

Tableau 03 : Les résultats d'épuration du biogaz obtenus lors de la 3^{ème} expérience.

3.2.4. Résultats de la 4^{ème} expérience : (Voir annexe B4)

Cette expérience a été effectuée le 20/04/2003, qui correspond au 56^{ème} jour de la fermentation ; la solution absorbante utilisée était une solution aqueuse de NaOH d'une concentration de 4 mol/l.

Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau 04 suivant :

Constituants	% des constituants dans le biogaz avant épuration	% des constituants dans le biogaz après épuration		
	Témoin	1 passage	2 passages	3 passages
N ₂	4,2	13,1	17,4	18,4
CH ₄	62,0	65,3	71,8	75,3
CO ₂	33,8	21,6	10,8	6,3

Tableau 04 : Les résultats d'épuration du biogaz obtenus lors de la 4^{ème} expérience.

3.2.5. Résultats de la 5^{ème} expérience : (Voir annexe B5)

Cette expérience a été effectuée le 23/04/2003, qui correspond au 59^{ème} jour de la fermentation ; la solution absorbante utilisée était une solution aqueuse de NaOH d'une concentration de 1 mol/l.

Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau 05 suivant :

Constituants	% des constituants dans le biogaz avant épuration	% des constituants dans le biogaz après épuration		
	Témoin	1 passage	2 passages	3 passages
N ₂	8,1	17,3	14,9	22,2
CH ₄	59,4	62,0	71,1	69,8
CO ₂	32,5	20,7	14,0	8,0

Tableau 05 : Les résultats d'épuration du biogaz obtenus lors de la 5^{ème} expérience.

3.2.6. Résultats de la 6^{ème} expérience : (Voir annexe B6)

Cette expérience a été effectuée le 27/04/2003, qui correspond au 63^{ème} jour de la fermentation ; la solution absorbante utilisée était une solution d'acétone d'une concentration de 2 mol/l, dans les conditions ambiantes de température et de pression.

Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau 06 suivant :

Constituants	% des constituants dans le biogaz avant épuration	% des constituants dans le biogaz après épuration		
	Témoin	1 passage	2 passages	3 passages
N ₂	15,4	15,3	13,9	23,3
CH ₄	55,0	56,7	58,6	53,9
CO ₂	29,6	28,0	27,5	22,8

Tableau 06 : Les résultats d'épuration du biogaz obtenus lors de la 6^{ème} expérience.

3.2.7. Résultats de la 7^{ème} expérience : (Voir annexe B7)

Cette expérience a été effectuée le 29/04/2003, qui correspond au 65^{ème} jour de la fermentation ; la solution absorbante utilisée était une suspension de lait de chaux d'une concentration de 2 mol/l.

Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau 07 suivant :

Constituants	% des constituants dans le biogaz avant épuration	% des constituants dans le biogaz après épuration		
	Témoin	1 passage	2 passages	3 passages
N ₂	1,9	5,6	18,2	15,9
CH ₄	63,6	65,4	61,3	65,5
CO ₂	34,5	29,0	20,5	18,6

Tableau 07 : Les résultats d'épuration du biogaz obtenus lors de la 7^{ème} expérience.

3.2.8. Résultats de la 8^{ème} expérience : (Voir annexe B8)

Cette expérience a été effectuée le 04/05/2003, qui correspond au 70^{ème} jour de la fermentation ; la solution absorbante utilisée était une suspension de lait de chaux d'une concentration de 1 mol/l.

Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau 08 suivant :

Constituants	% des constituants dans le biogaz avant épuration	% des constituants dans le biogaz après épuration		
	Témoin	1 passage	2 passages	3 passages
N ₂	5,5	12,5	22,7	17,6
CH ₄	64,1	62,5	59,4	65,7
CO ₂	30,4	25,0	17,9	16,7

Tableau 08 : Les résultats d'épuration du biogaz obtenus lors de la 8^{ème} expérience.

3.2.9. Résultats de la 9^{ème} expérience : (Voir annexe B9)

Cette expérience a été effectuée le 06/05/2003, qui correspond au 72^{ème} jour de la fermentation ; la solution absorbante utilisée était une suspension de lait de chaux d'une concentration de 3 mol/l.

Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau 09 suivant :

Constituants	% des constituants dans le biogaz avant épuration	% des constituants dans le biogaz après épuration		
	Témoin	1 passage	2 passages	3 passages
N ₂	3,1	12,6	17,3	20,4
CH ₄	67,0	63,9	64,9	66,3
CO ₂	29,9	23,5	17,8	13,3

Tableau 09 : Les résultats d'épuration du biogaz obtenus lors de la 9^{ème} expérience.

3.2.10. Résultats de la 10^{ème} expérience : (Voir annexe B10)

Cette expérience a été effectuée le 11/05/2003, qui correspond au 77^{ème} jour de la fermentation ; la solution absorbante utilisée était une solution aqueuse de KOH d'une concentration de 1 mol/l.

Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau 10 suivant :

Constituants	% des constituants dans le biogaz avant épuration	% des constituants dans le biogaz après épuration		
	Témoin	1 passage	2 passages	3 passages
N ₂	5,6	18,4	19,4	30,0
CH ₄	70,7	68,2	72,5	65,7
CO ₂	23,7	13,4	8,1	4,3

Tableau 10 : Les résultats d'épuration du biogaz obtenus lors de la 10^{ème} expérience.

3.2.11. Résultats de la 11^{ème} expérience : (Voir annexe B11)

Cette expérience a été effectuée le 18/05/2003, qui correspond au 84^{ème} jour de la fermentation ; la solution absorbante utilisée était une solution aqueuse de KOH d'une concentration de 2 mol/l.

Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau 11 suivant :

Constituants	% des constituants dans le biogaz avant épuration	% des constituants dans le biogaz après épuration		
	Témoin	1 passage	2 passages	3 passages
N ₂	5,5	13,4	21,6	20,0
CH ₄	75,4	78,5	75,2	78,8
CO ₂	19,1	8,1	3,2	1,2

Tableau 11 : Les résultats d'épuration du biogaz obtenus lors de la 11^{ème} expérience.

3.2.12. Résultats de la 12^{ème} expérience : (Voir annexe B12)

Cette expérience a été effectuée le 20/05/2003, qui correspond au 86^{ème} jour de la fermentation ; la solution absorbante utilisée était une solution aqueuse de KOH d'une concentration de 3 mol/l.

Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau 12 suivant :

Constituants	% des constituants dans le biogaz avant épuration	% des constituants dans le biogaz après épuration		
	Témoin	1 passage	2 passages	3 passages
N ₂	4,4	20,3	18,1	19,5
CH ₄	75,6	73,7	79,3	79,9
CO ₂	20,0	6,0	2,6	0,6

Tableau 12 : Les résultats d'épuration du biogaz obtenus lors de la 12^{ème} expérience

Tableau récapitulatif des résultats

Solution	Concentration (mol/l)	Jour de la fermentation	N° de l'expérience	% en CO ₂ dans le biogaz			Taux d'élimination (%)	
				avant épuración	après épuración			
				Témoin	1 passage	2 passages	3 passages	
La soude	1	59	5	32,5	20,7	14,0	8,0	75,5
	2	28	1	20,3	13,1	4,7	1,6	92,3
	3	51	3	33,0	17,4	8,8	6,8	79,4
	4	56	4	33,8	21,6	10,8	6,3	81,4
L'eau	-	44	2	35,1	30,2	27,0	24,6	29,8
L'acétone	2	63	6	29,6	28,0	27,5	22,8	23,0
	1	70	8	30,4	25,0	17,9	16,7	45,1
Le lait de chaux	2	65	7	34,5	29,0	20,5	18,6	46,2
	3	72	9	29,9	23,5	17,8	13,3	55,6
	1	77	10	23,7	13,4	8,1	4,3	81,9
La potasse	2	84	11	19,1	8,1	3,2	1,2	93,8
	3	86	12	20,0	6,0	2,6	0,6	97,0

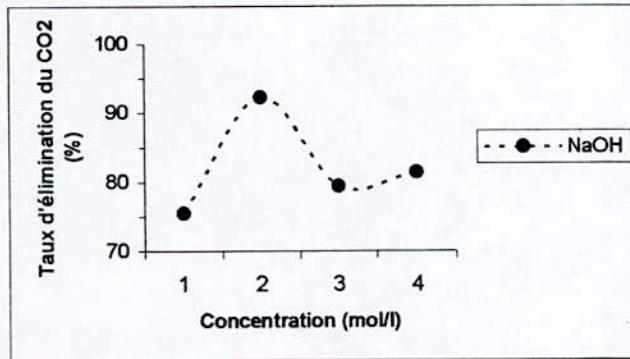


Figure 01 : Evolution du taux d'élimination du CO₂ en fonction de la concentration de NaOH

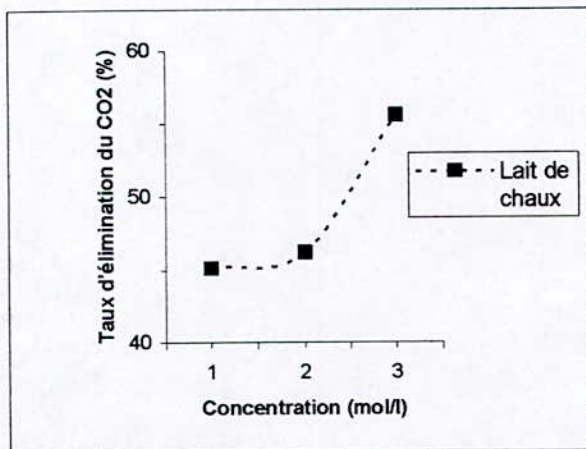


Figure 02 : Evolution du taux d'élimination du CO₂ en fonction de la concentration du lait de chaux

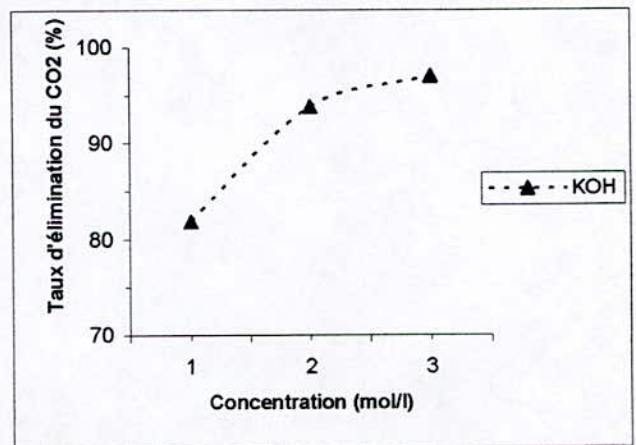


Figure 03 : Evolution du taux d'élimination du CO₂ en fonction de la concentration de KOH

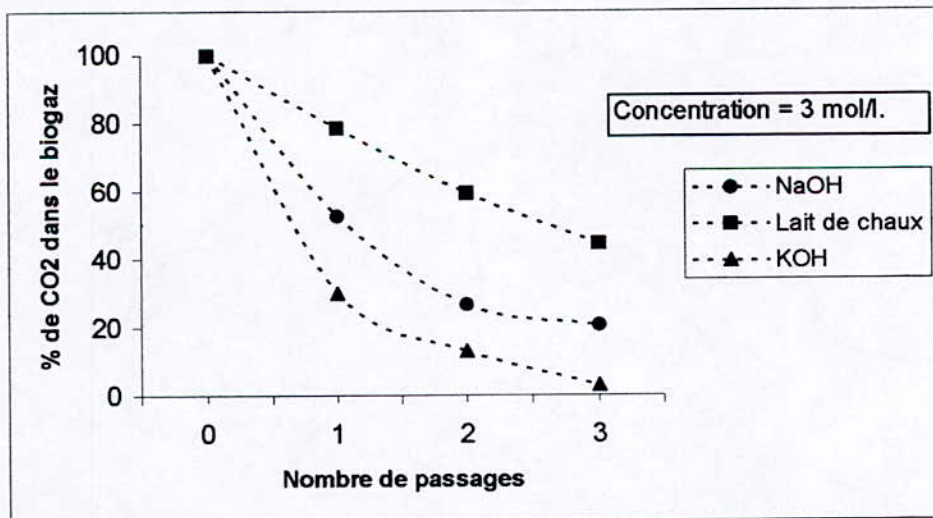


Figure 04 : Evolution du % de CO₂ dans le biogaz en fonction du nombre de passages dans les trois solutions (NaOH, Lait de chaux, KOH) de mêmes concentrations (3 mol/l).

3.3. Discussions et interprétations des résultats

Suite aux infiltrations d'air à l'intérieur des poches utilisées lors des manipulations, malgré toutes les précautions prises, nous avons essayé d'interpréter nos résultats obtenus de l'épuration par rapport à la quantité de CO_2 éliminée ou absorbée par la solution absorbante. Pour cela nous avons introduit un autre critère de comparaison entre les différentes expériences effectuées, il s'agit du taux d'élimination du CO_2 , pour mieux illustrer les sens de variation des résultats obtenus, et de bien comparer entre les différentes solutions utilisées pour choisir la solution la plus efficace parmi elles.

D'après le tableau récapitulatif des résultats et les représentations graphiques précédentes, nous constatons généralement que la quantité de CO_2 présente dans le biogaz diminue d'une façon remarquable, d'une part, avec l'augmentation de la concentration de la solution utilisée ; d'autre part, avec l'augmentation du nombre de recyclages effectués du biogaz dans la même solution.

Pour la solution de la soude (NaOH), on remarque qu'en augmentant la concentration, le taux d'élimination du CO_2 a augmenté, diminué puis augmenté de nouveau. Ceci est dû qu'il s'agit de nos premières expériences où nous n'avons pas encore donné importance au débit du gaz introduit dans le solvant alors que ce facteur joue un rôle prépondérant sur le phénomène d'absorption gaz-liquide. Les taux d'élimination du CO_2 obtenus avec la soude étaient importants, ils varient entre 75 et 92%.

Avec l'eau et l'acétone l'absorption est purement physique, nous n'avons même pas pu atteindre un taux d'élimination en CO_2 de 30%, ceci s'explique par le fait que les procédés d'absorption physiques exigent des conditions opératoires bien spécifiées (pressions élevées, et basses températures), alors que nous avons travaillé dans les conditions ambiantes de température et de pression (20 à 25°C sous 1 atm). D'ailleurs l'eau a été utilisée dans l'industrie pour l'absorption des gaz acides (CO_2 et H_2S), sous une pression de 20 bars et elle a permis d'atteindre des taux d'élimination très importants de ces gaz. Le procédé à l'acétone est reconnu dans l'industrie sous le nom "Procédé *Rectisol*" mais il a été utilisé à des températures de l'ordre de -40 à -30°C.

En ce qui concerne le lait de chaux, nous avons pu atteindre des taux d'élimination en CO_2 avoisinant les 50%, ceci peut être considéré important s'il s'agit d'une valorisation du

biogaz qui n'exige pas une épuration poussée de ce dernier comme c'est le cas de la production de la chaleur, d'électricité ou en cogénération.

Enfin, avec une solution de potasse (KOH), nous avons pu éliminer le CO_2 jusqu'à un taux de 97% avec une concentration de 3 mol/l. Ceci paraît important du fait qu'on a utilisé un procédé de barbotage direct du gaz dans liquide, et nous n'avons même pas assuré le contact entre les deux phases par un garnissage ou des plateaux.

Donc on peut conclure que la solution de potasse (KOH) est la solution la plus efficace parmi celles utilisées pour la purification du biogaz produit lors de la biométhanisation.

4. Exemple de calcul du pouvoir calorifique inférieur (PCI)

Pour le calcul du pouvoir calorifique inférieur (PCI) du biogaz produit, nous avons utilisé la norme internationale ISO 6976. [25]

Prenons comme exemple les résultats d'analyse de la 4^{ème} expérience (Voir tableau 04 et annexe B4). Le calcul du PCI du biogaz produit lors de cette expérience, avant et après épuration, se résume dans le tableau 13 suivant :

Constituant	X_i	PCI_i	d_i/air	ρ_i	$(b_i)^{1/2}$	$X_i \cdot \text{PCI}_i$	$X_i \cdot d_i$	$X_i \cdot \rho_i$	$X_i \cdot (b_i)^{1/2}$
Avant épuration									
N_2	0,042	—	0,9672	1,2498	0,0224	—	0,0404	0,0522	0,0009
CH_4	0,620	35 796	0,5539	0,7157	0,0490	22204,26	0,3436	0,4439	0,0304
CO_2	0,338	—	1,5195	1,9635	0,0670	—	0,5136	0,6637	0,0226
$\Sigma =$						22204,26	0,8976	1,1599	0,0540
Après épuration (3 passages)									
N_2	0,184	—	0,9672	1,2498	0,0224	—	0,1781	0,2301	0,0041
CH_4	0,753	35 796	0,5539	0,7157	0,0490	26950,81	0,4170	0,5389	0,0369
CO_2	0,063	—	1,5195	1,9635	0,0670	—	0,0956	0,1235	0,0042
$\Sigma =$						26950,81	0,6907	0,8924	0,0452

Tableau 13 : Calcul du pouvoir calorifique inférieur (PCI) du biogaz produit, avant et après épuration, selon la norme ISO 6976.

Avec :

X_i : Fraction molaire du constituant i ,

PCI_i : Pouvoir Calorifique Inférieur parfait du constituant i à 25°C (le volume du gaz est à 0°C et sous 1,01325 bar), en (kJ.m⁻³).

d_i : Densité parfaite du constituant i = Masse molaire / Masse molaire de l'air (28,9641 g/mol).

ρ_i : Masse volumique parfaite du constituant i = Masse molaire / Volume molaire du gaz parfait (volume dans les conditions suivantes : 0°C et 1,01325 bar), en (kg.m⁻³).

$(b_i)^{1/2}$: Facteur de sommation.

Calculons d'abord le facteur de compressibilité du mélange gazeux Z_{mix} :

$$Z_{mix} = 1 - \left(\sum_i X_i \cdot (b_i)^{1/2} \right)^2 + 0,0005(2X_H - X_H^2)$$

Donc : - Avant épuration, $Z_{mix} = 1 - (0,0540)^2 = 0,997$

- Après épuration, $Z_{mix} = 1 - (0,0452)^2 = 0,998$

X_H : représente la fraction molaire d'hydrogène dans le mélange gazeux ; dans ce cas $X_H = 0$, car le biogaz ne contient pas d'hydrogène.

Maintenant, passons au calcul du PCI réel du biogaz avant et après épuration :

$$\text{PCI réel du mélange} = \frac{\sum_i X_i \cdot PCI_i}{Z_{mix}}$$

Donc : - Avant épuration, PCI réel du biogaz = $\frac{22204,26}{0,997} = 22269,14 \text{ kJ.m}^{-3}$.

- Après épuration, PCI réel du biogaz = $\frac{26950,81}{0,998} = 27006,06 \text{ kJ.m}^{-3}$.

On remarque que l'épuration a permis d'augmenter le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du biogaz d'une manière non négligeable, environ 5000 kJ.m⁻³.

5. Recommandations

Tout d'abord, il est plus intéressant de changer complètement le dispositif d'épuration et d'essayer de réaliser une petite colonne à garnissage ou à plateaux pour mieux favoriser le contact gaz-liquide donc une absorption plus importante, car le CO_2 présente une fraction importante dans le biogaz (20 à 40%).

Si on garde le même protocole utilisé nous avons proposé les recommandations suivantes :

- Mettre à l'extrémité du tube en verre entrant à l'intérieur de la solution absorbante une buse, pour essayer de former des petites bulles de gaz à l'intérieur de cette solution afin d'assurer une grande surface d'échange gaz-liquide et d'augmenter ainsi l'absorption du gaz par le solvant.
- Orienter la direction des bulles de gaz à l'intérieur de la solution par une forme cylindrique, car d'après la littérature [21], l'absorption sera plus favorisée du point de vue hydrodynamique.
- Installer une conduite du gazomètre vers le laboratoire pour alimenter directement l'épuration du biogaz, afin de bien contrôler le débit introduit et de minimiser les infiltrations d'air.
- Introduire des faibles débits de gaz dans la solution pour augmenter le temps de contact et d'assurer ainsi une réactivité complète ; au lieu de faire plusieurs recyclages du gaz dans la même solution.

Finalement, il resterait à déterminer la limite de saturation de la solution absorbante, et ceci revient à déterminer le temps de séjour nécessaire à une réaction complète entre la phase gazeuse et liquide. Ce temps dépend de plusieurs paramètres influençant le phénomène d'absorption à savoir le débit et la composition de la phase gazeuse, le débit et la concentration de la phase liquide, l'aire interfaciale ou la surface d'échange gaz-liquide, les dimensions et la forme géométrique de l'appareillage utilisé. De ce fait, pour déterminer cette limite de saturation, nous devrions d'abord maîtriser tous ces paramètres, et d'essayer ensuite d'établir un modèle mathématique régissant le système utilisé.

*Conclusion
Générale*

Conclusion Générale

Le but de notre présente étude était de valoriser la biomasse par fermentation méthanique des déchets organiques, et de contribuer à la purification du biogaz produit à partir de ces déchets au cours de la biométhanisation.

Pour cela un dispositif expérimental de digestion a été conçu au niveau du C.D.E.R. de *Bouzaréah*, pour réaliser la fermentation anaérobie des bouses de vaches.

La dernière fermentation mésophile que nous l'avons suivie, a permis de produire une quantité de biogaz de 2,149 m³ durant un temps de séjour de 86 jours.

Le biogaz produit durant toute cette période a été, à chaque fois, prélevé du digesteur pour le purifier puis l'analyser par CPG au niveau du C.R.D. de *Boumerdès*.

La méthode de purification utilisée est basée sur le principe d'absorption gaz-liquide, par barbotage direct du gaz dans le liquide. Le biogaz récupéré après un premier passage, a été ensuite recyclé en plusieurs fois dans la même solution afin d'obtenir un pourcentage en CO₂, le plus minimum possible, en utilisant la même solution pour essayer de l'exploiter jusqu'à sa saturation et d'économiser ainsi la quantité du solvant utilisée.

Différentes solutions ont été utilisées (NaOH, H₂O, Acétone, Lait de chaux, KOH), pour l'absorption du biogaz produit, afin de comparer entre elles, et de choisir la solution la plus efficace pour une absorption meilleure.

Nous avons pu éliminer le CO₂ jusqu'à un taux de 97%, avec une solution de potasse (KOH) d'une concentration de 3 mol/l. Ceci paraît important du fait qu'on a utilisé un procédé de barbotage direct du gaz dans liquide, et nous n'avons même pas assuré le contact entre les deux phases par un garnissage ou des plateaux.

Nous pouvons conclure que la solution de potasse (KOH) est la solution la plus efficace parmi celles utilisées pour la purification du biogaz produit lors de la biométhanisation.

Il reste cependant à déterminer la limite de saturation de la solution absorbante, et ceci revient à déterminer le temps de séjour nécessaire à une réaction complète entre la phase gazeuse et liquide. Ce temps dépend de plusieurs paramètres influençant le phénomène d'absorption à savoir le débit et la composition de la phase gazeuse, le débit et la concentration de la phase liquide, l'aire interfaciale ou la surface d'échange gaz-liquide, les dimensions et la forme géométrique de l'appareillage utilisé. De ce fait, pour déterminer cette limite de saturation, nous devrions d'abord maîtriser tous ces paramètres, et d'essayer ensuite d'établir un modèle mathématique régissant le système utilisé.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : I. TOU, S. IGOUD et A. TOUZI ; « Production du biométhane à partir des déjections animales », Revue des énergies renouvelables, Publication du CDER, juin 2001.
- [2] : C. E. CHITOUR ; « L'énergie : les enjeux de l'an 2000 ; - Panorama des sources d'énergie, - Les sources d'énergie renouvelables », (Vol.1), Édition O.P.U., Alger (1994).
- [3] : B. BENABDALLAH : Guide de Biomasse-Énergie, Publication de l'Institut de l'Énergie des Pays Francophones, 1994.
- [4] : L. ANGELIQUE ; « Biométhanisation », Séminaire sur les métiers de l'énergie, Université de Liège – Haute Ecole Charlemagne – Hemes, avril 2002.
- [5] : M. PIDOUX ; « Agriculture et effet de serre : - Adaptation des pratiques agricoles, - Alternatives énergétiques », Édition D.A. Environnement, ANGERS (2000).
- [6] : J. POULLEAU ; « Caractérisation des biogaz : - Bibliographie, - Mesures sur sites », INERIS Publications, octobre 2002.
- [7] : «Le biogaz et sa valorisation » : ADEME Publications, Paris (1999), 155 pages.
- [8] : J.-F. MAILLARD, Ph. LONCHAMPT ; « Valorisation énergétique des déchets végétaux : Fermentation méthanique » ; Bulletin de liaison des laboratoires des ponts et chaussées, N° 129, janv.-févr. 1984.
- [9] : B. De La FARGE ; « Le biogaz : Procédés de fermentation méthanique », Édition Masson, Toulouse (1995).
- [10] : B. LAGRANGE ; « Biométhane : principes, techniques et utilisations », (Tome 02), Édition Edisud / Énergies Alternatives, 1979.
- [11] : « Installation de biogaz en Europe / Energies renouvelables » : Recherches auprès des communautés européennes, Bruxelles (1983).
- [12] : M. DEMUYNCK et E.-J. NYNS « Installation de biogaz en Europe, un guide pratique de la commission des Communautés Européennes », Paris (1987).
- [13] : J. L. Böhm ; « Cours sur la méthanisation », Ecole Supérieure d'Agriculture, ANGERS (1995).
- [14] : « Biogaz : les voies de valorisation » ; Revue Energie Plus, Edition ATEE, N° 213 du 15 octobre 1998.
- [15] : E. POITRAT ; « Biocarburants », Techniques de l'ingénieur : Article [BE 8550], janvier 1999.

- [16] : P. PETIT ; « Séparation et liquéfaction des gaz », Techniques de l'ingénieur : Article [J 3600], décembre 1995.
- [17] : J. CHARPIN, J.-P. AGOSTINI ; « Perméation gazeuse », Techniques de l'ingénieur : Article [J 2800], septembre 1991.
- [18] : L.-M. SUN, F. MEUNIER ; « Adsorption : Aspects théoriques », Techniques de l'ingénieur: Article [J 2730], mars 2003.
- [19] : J.-P. MAZAUD ; « Production des gaz de synthèse », Techniques de l'ingénieur : Article [J 5480], décembre 2002.
- [20] : J.-P. WAUQUIER ; Le raffinage du pétrole (Tome 02) : « Procédés de séparation », Édition Technip, Paris (1998).
- [21] : P. TRAMBOUZE, H. VAN LANDEGHEM et J.-P. WAUQUIER ; « Les réacteurs chimiques : Conception, calcul et mise en œuvre », Édition Technip, Paris (1984).
- [22] : P. LEPRINCE ; Le raffinage du pétrole (Tome 03) : « Procédés de transformation », Édition Technip, Paris (1998).
- [23] : S. IGOU, I. TOU, S. KEHAL, N. MANSOURI et A. TOUZI : « Première approche de la caractérisation du biogaz produit à partir des déjections bovines », Revue des énergies renouvelables, Publication du CDER, Vol.4 (2002).
- [24] : R. AIT AMEUR : « Contribution à la caractérisation biochimique de la fermentation méthanique des bouses de vaches », Mémoire de fin d'études, Université MOULOUD MAMMERI, TIZI OUZOU (mai 2003).
- [25] : M. DJAOUT : « Contribution à l'épuration du biogaz produit à partir des bouses de vaches », Mémoire de fin d'études, E.N.P. (juin 2002).

Annexes

Annexes A : Les résultats du processus de biométhanisation

Annexe A1 : Résultats des mesures du pH durant le processus de fermentation

Date	Jour de la fermentation	pH
24/02/2003	1	-
25/02/2003	2	5,9
26/02/2003	3	5,8
01/03/2003	6	5,7
02/03/2003	7	5,6
03/03/2003	8	5,67
05/03/2003	10	6,4
08/03/2003	13	5,93
09/03/2003	14	6,46
10/03/2003	15	6,7
11/03/2003	16	6,85
12/03/2003	17	6,79
15/03/2003	20	6,92
16/03/2003	21	7,02
17/03/2003	22	7,2
18/03/2003	23	7,21
19/03/2003	24	7,05
22/03/2003	27	7,14
23/03/2003	28	7,16
24/03/2003	29	7,35
25/03/2003	30	7,15
26/03/2003	31	7,42
29/03/2003	34	7,45
30/03/2003	35	7,52
31/03/2003	36	7,4
01/04/2003	37	7,4
02/04/2003	38	7,37
05/04/2003	41	7,11
06/04/2003	42	7,09
07/04/2003	43	7,16
08/04/2003	44	7,21
09/04/2003	45	7,18
12/04/2003	48	7,26
13/04/2003	49	7,27
14/04/2003	50	7,28
15/04/2003	51	7,32
16/04/2003	52	7,24

Date	Jour de la fermentation	pH
19/04/2003	55	7,24
20/04/2003	56	7,18
21/04/2003	57	7,22
22/04/2003	58	7,19
23/04/2003	59	7,28
26/04/2003	62	7,25
27/04/2003	63	7,21
28/04/2003	64	7,17
29/04/2003	65	7,31
30/04/2003	66	7,18
03/05/2003	69	7,2
04/05/2003	70	7,31
05/05/2003	71	7,28
06/05/2003	72	7,27
07/05/2003	73	7,18
10/05/2003	76	7,25
11/05/2003	77	7,22
12/05/2003	78	7,24
13/05/2003	79	7,26
17/05/2003	83	7,2
19/05/2003	85	7,21
20/05/2003	86	7,18

Source : Equipe de Recherche Biogaz (TOU et TLEMSANI), C.D.E.R. 2003.

Annexe A2 : Résultats de la production cumulée et journalière du biogaz

Date	Jour de la fermentation	Production cumulée du biogaz (m³)	Production journalière du biogaz (m³)
24/02/2003	1	0	0
25/02/2003	2	0,014	0,014
26/02/2003	3	0,04	0,026
01/03/2003	6	0,08	0,04
02/03/2003	7	0,092	0,012
03/03/2003	8	0,101	0,009
05/03/2003	10	0,118	0,017
08/03/2003	13	0,139	0,021
09/03/2003	14	0,145	0,006
10/03/2003	15	0,152	0,007
11/03/2003	16	0,159	0,007
12/03/2003	17	0,174	0,015
15/03/2003	20	0,175	0,001
16/03/2003	21	0,185	0,01
17/03/2003	22	0,193	0,008
18/03/2003	23	0,205	0,012
19/03/2003	24	0,221	0,016
22/03/2003	27	0,294	0,073
23/03/2003	28	0,328	0,034
24/03/2003	29	0,363	0,035
25/03/2003	30	0,391	0,028
26/03/2003	31	0,414	0,023
29/03/2003	34	0,48	0,066
30/03/2003	35	0,541	0,061
31/03/2003	36	0,603	0,062
01/04/2003	37	0,678	0,075
02/04/2003	38	0,749	0,071
05/04/2003	41	0,921	0,172
06/04/2003	42	0,991	0,07
07/04/2003	43	1,042	0,051
08/04/2003	44	1,071	0,029
09/04/2003	45	1,153	0,082
12/04/2003	48	1,344	0,191
13/04/2003	49	1,391	0,047
14/04/2003	50	1,425	0,034
15/04/2003	51	1,445	0,02
16/04/2003	52	1,503	0,058
19/04/2003	55	1,633	0,13
20/04/2003	56	1,674	0,041
21/04/2003	57	1,702	0,028
22/04/2003	58	1,724	0,022

Date	Jour de la fermentation	Production cumulée du biogaz (m ³)	Production journalière du biogaz (m ³)
23/04/2003	59	1,739	0,015
26/04/2003	62	1,814	0,075
27/04/2003	63	1,891	0,077
28/04/2003	64	1,923	0,032
29/04/2003	65	1,938	0,015
30/04/2003	66	1,963	0,025
03/05/2003	69	1,996	0,033
04/05/2003	70	2,017	0,021
05/05/2003	71	2,036	0,019
06/05/2003	72	2,055	0,019
07/05/2003	73	2,071	0,016
10/05/2003	76	2,104	0,033
11/05/2003	77	2,115	0,011
12/05/2003	78	2,117	0,002
13/05/2003	79	2,12	0,003
17/05/2003	83	2,135	0,015
19/05/2003	85	2,147	0,012
20/05/2003	86	2,149	0,002

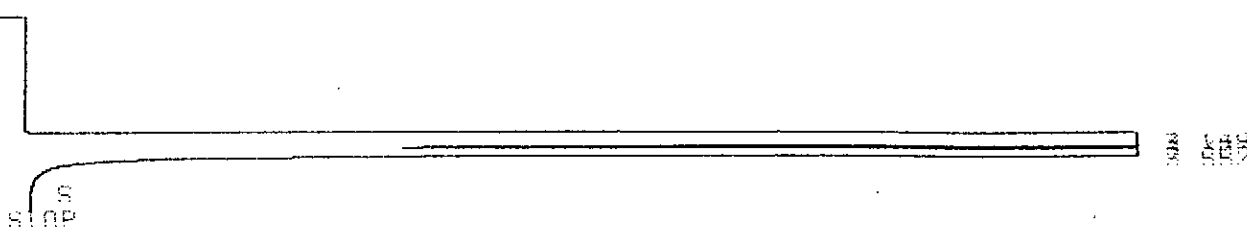
Source : Equipe de Recherche Biogaz (TLEMSANI), C.D.E.R. 2003.

Annexes B : Les chromatogrammes des résultats expérimentaux

Annexe B1 : 1^{ère} série d'expériences

Echantillon témoin : Prélèvement du biogaz effectué le 23/03/2003, qui correspond au 28^{ème} jour du processus de la fermentation.

* RUN # 8 JAN 1, 1901 06:19:16
START



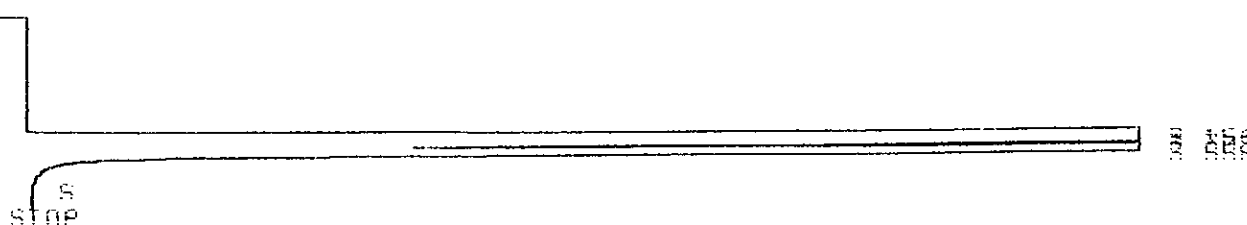
RUN# 8 JAN 1, 1901 06:19:16

AREA

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA
3.148	5000730	SRH	0.91	31 77584 N2
3.303	6049104	SRH	0.93	47 70782 CH
3.557	4101274	TBR	0.95	25 57034 CO2

TOTAL AREA=1.6034E+07
MIN FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 9 JAN 1, 1901 06:25:07
START



RUN# 9 JAN 1, 1901 06:25:07

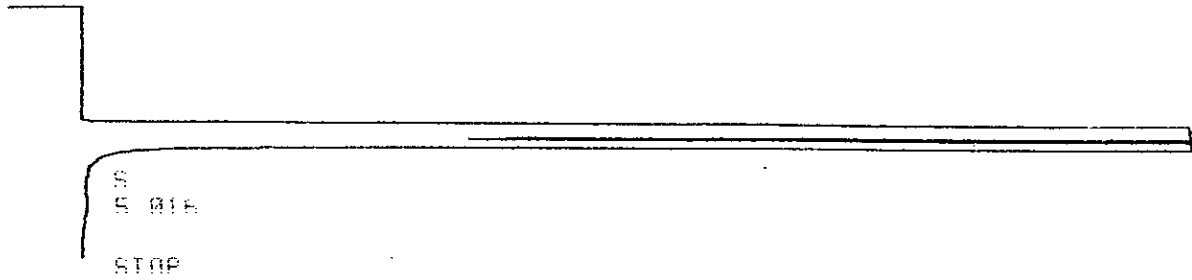
AREA

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA
3.154	5000590	SRH	0.91	31 74906
3.309	5855314	SRH	0.93	47 71139
3.558	4099640	TBR	0.95	25 53876

TOTAL AREA=1.5053E+07
MIN FACTOR=1.0000E+00

Echantillon N°1: Lavage du biogaz une seule fois dans une solution de NaOH (2 mol/l).

* RUN # 10 JAN 1, 1981 06:32:07
START



0.00
0.50
1.00

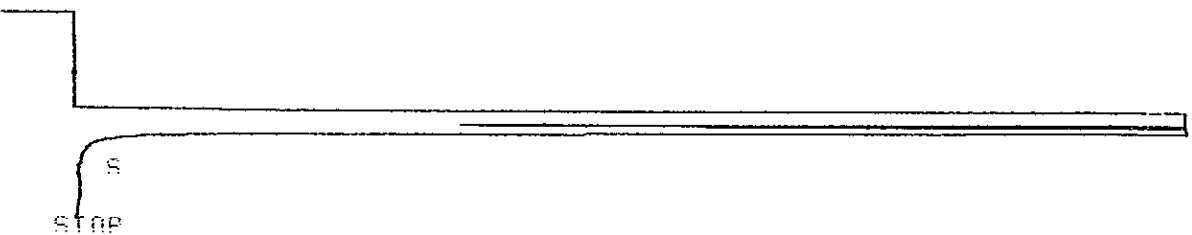
RUN# 10 JAN 1, 1981 06:32:07

AREA

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA
3.094	4046442	PH	0.88	26.41365
3.744	8610848	SHR	0.93	56.20837
3.586	2658138	TBR	0.95	17.35133
5.016	1000	PU	4.51	0.2665

TOTAL AREA=1.5320E+07
MULTI FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 11 JAN 1, 1981 06:39:52
START



0.00
0.50
1.00

RUN# 11 JAN 1, 1981 06:39:52

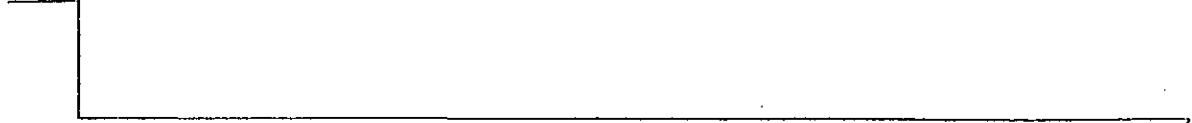
AREA

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA
3.075	4036304	PH	0.88	26.35695
3.726	8625536	SHR	0.93	56.32453
3.488	2652168	TBR	0.95	17.31854

TOTAL AREA=1.5314E+07
MULTI FACTOR=1.0000E+00

Echantillon N°2: Lavage du biogaz dans une solution de NaOH (2 mol/l) avec un seul recyclage dans la même solution.

* RUN # 12 JAN 1, 1981 06:47:29
START



S
5 039
STOP

AREA
TIME
TIME

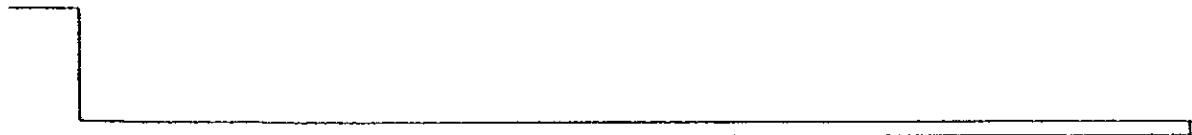
RUN# 12 JAN 1, 1981 06:47:29

AREAX

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREAX
3 165	4987149	SPH	089	32 96997
3 315	9873719	SHR	094	60 62485
3 585	952738	TBR	094	6 39787
5 039	1888	T PR	255	00730

TOTAL AREA=1 4984E+07
MIN FACTOR=1 0000E+00

* RUN # 13 JAN 1, 1981 06:53:55
START



S
5 019
STOP

AREA
TIME
TIME

RUN# 13 JAN 1, 1981 06:53:55

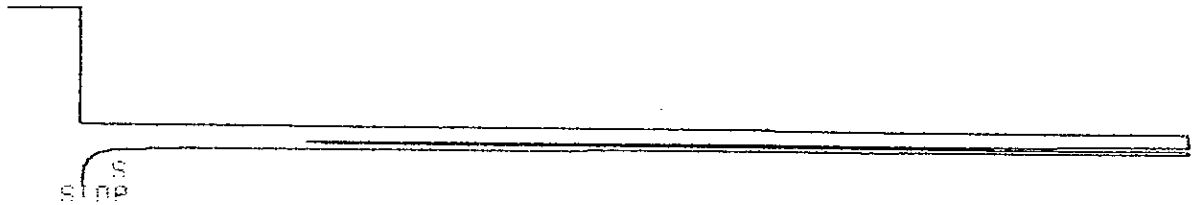
AREAX

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREAX
3 173	4989299	SPH	089	32 98378
3 273	9873859	SHR	094	60 62784
3 544	948998	TBR	094	6 37587
5 019	2000	PU	253	01387

TOTAL AREA=1 4984E+07
MIN FACTOR=1 0000E+00

Echantillon N°3: Lavage du biogaz dans une solution de NaOH (2 mol/l) avec deux recyclages dans la même solution.

* RUN # 14 JAN 1, 1981 07:04:02
START



0.000000
0.000000
0.000000
0.000000

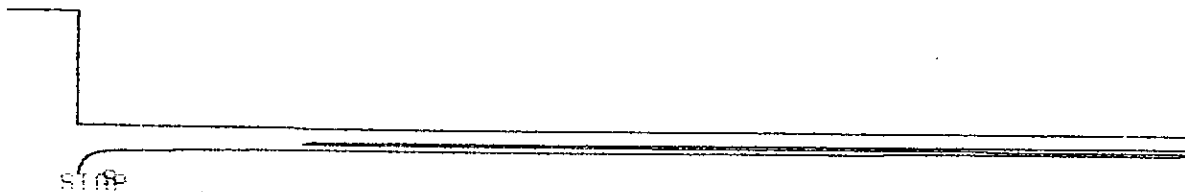
RUN# 14 JAN 1, 1981 07:04:02

AREA

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
1.178	5561363	SPH	0.98	37.54667
1.321	8892748	SHR	0.94	60.23205
1.595	313267	TBR	0.92	2.12128

TOTAL AREA=1.4723E+07
MIN FACTOR=1.0000E+00

* RUN # 15 JAN 1, 1981 07:09:28
START



0.000000
0.000000
0.000000
0.000000

RUN# 15 JAN 1, 1981 07:09:28

AREA

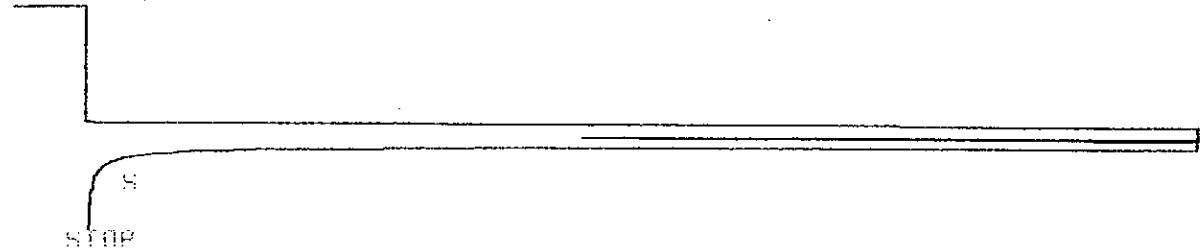
RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
1.178	5571437	SPH	0.98	37.56106
1.372	8908747	SHR	0.94	60.22016
1.595	313446	TBR	0.92	2.11879

TOTAL AREA=1.4794E+07
MIN FACTOR=1.0000E+00

Annexe B2 : 2^{ème} série d'expériences

Echantillon témoin : Prélèvement du biogaz effectué le 08/04/2003, qui correspond au 44^{ème} jour du processus de la fermentation.

```
* RUN# 5      APR  8, 2003  05:35:26
START
```



```
RUN# 5      APR  8, 2003  05:45:26
```

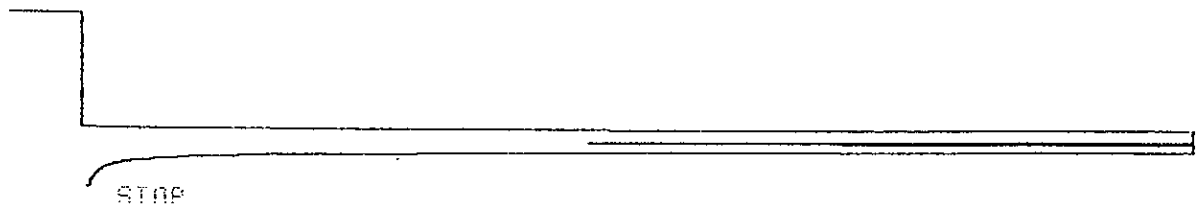
REFRZ

RT	REFR TYPE	WIDTH	REFRZ
3.144	816841 OH	0.06	4.99553
3.289	8273075 SHH	0.04	5.28965
3.531	7511528 SHH	0.04	4.71485

TOTAL REFR=1 63515+07

MIN FACTOR=1 00000+00

```
* RUN# 6      APR  8, 2003  05:43:13
START
```



```
RUN# 6      APR  8, 2003  05:43:13
```

REFRZ

RT	REFR TYPE	WIDTH	REFRZ
3.146	823425 PH	0.06	5.04202
3.294	8711267 SHH	0.04	5.28003
3.533	7296394 LSHH	0.04	4.67797

TOTAL REFR=1 63315+07

MIN FACTOR=1 00000+00

Echantillon N°1: Lavage du biogaz une seule fois dans l'eau.

* RUN # 9 APP R, 2003 06:01:49
 START



0.00
 0.00
 0.00

RUN# 9 APP R, 2003 06:01:49

RRFAX

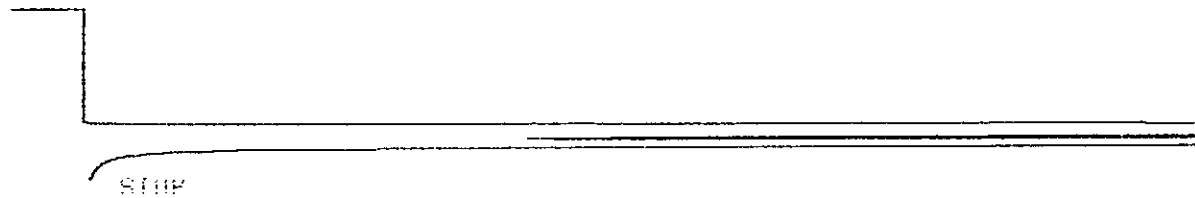
RT	RRFAX	TYPE	UTOTH	RRFAX
3 145	2573686	PH	090	15 74776
3 294	2591544	SHH	090	45 14568
3 538	6277744	LSHH	090	38 10664

TOTAL RRFAX=1 63436+07

MUL FACTOR=1 00000+00

Echantillon N°2: Lavage du biogaz dans l'eau avec un seul recyclage dans la même solution.

* RUN # 10 APP R, 2003 06:09:17
 START



0.00
 0.00
 0.00

RUN# 10 APP R, 2003 06:09:17

RRFAX

RT	RRFAX	TYPE	UTOTH	RRFAX
3 151	3196302	PH	091	19 57210
3 301	2495735	SHH	090	45 13053
3 548	5555352	LSHH	090	34 19738

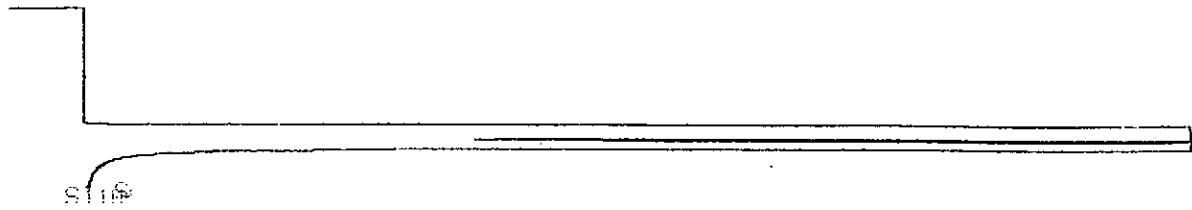
TOTAL RRFAX=1 67486+07

MUL FACTOR=1 00000+00

Echantillon N°3: Lavage du biogaz dans l'eau avec deux recyclages dans la même solution.

* RUN # 7 HPE #, VMMS 05:44:53

START



05:44:53

RUN# 7 HPE #, VMMS 05:44:53

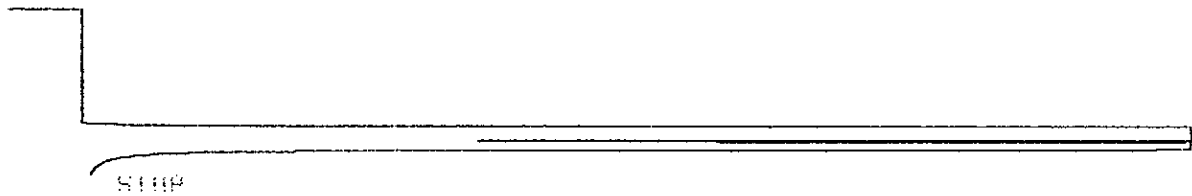
HEHEX

#1	HEHE TYPE	HEHE	HEHE
144	4518197	HH	093 28 28111
247	6707185	SHH	093 81 47347
545	8804777	SHH	093 84 54547

HEHE HEHE=1 55447+87
 SHH HEHE=1 88047+88

* RUN # 8 HPE #, VMMS 05:55:44

START



05:55:44

RUN# 8 HPE #, VMMS 05:55:44

HEHEX

#1	HEHE TYPE	HEHE	HEHE
147	4557875	HH	093 78 44397
245	6718718	SHH	093 81 47077
548	8800018	SHH	093 84 48575

HEHE HEHE=1 55547+87
 SHH HEHE=1 88000+88

Annexe B3 : 3^{ème} série d'expériences

Echantillon témoin : Prélèvement du biogaz effectué le 15/04/2003, qui correspond au 51^{ème} jour du processus de la fermentation.

* RUN # 1 APR 15, 2003 06:53:49
START

STOP

03:03:00

RUN# 1 APR 15, 2003 06:53:49

HRLENZ

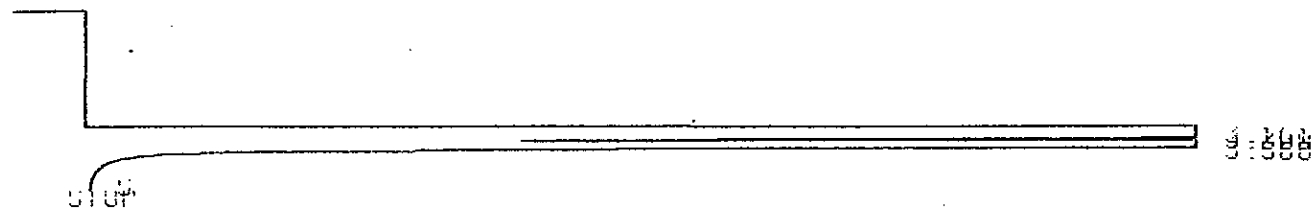
RI	HRLENZ	TYPE	WIDTH	HRLENZ
3.108	003098	PH	.805	3.10227
3.312	0002020	SHB	.808	33.05786
3.508	0004122	SHB	.188	32.05859

TOTAL HRLENZ=1.01411E+07

MOL FRACTION=1.88881E-08

Echantillon N°1: Lavage du biogaz une seule fois dans une solution de NaOH (3 mol/l).

* RUN # 0 HPK 15, 2003 07:07:17
 START



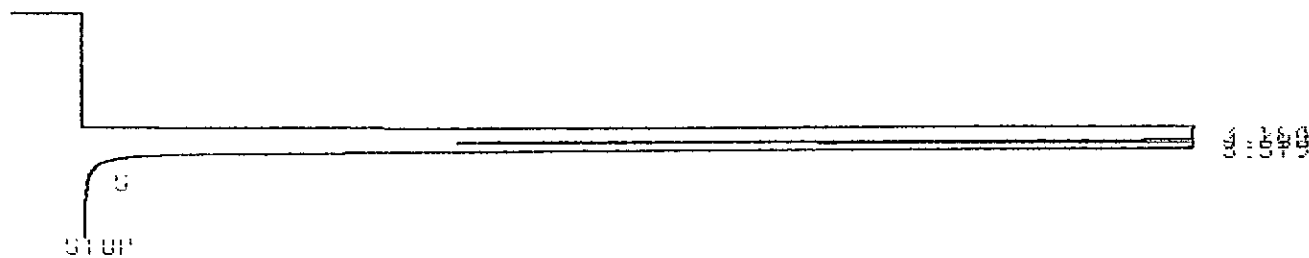
RUN# 0 HPK 15, 2003 07:07:17

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.161	3030270	PH	.000	10.44070
3.380	8000352	SHD	.004	57.53001
3.550	3007722	TSS	.006	23.01161

TOTAL AREA=1.0621E+07
 MOL FRACTION=1.0000E+00

Echantillon N°2: Lavage du biogaz dans une solution de NaOH (3 mol/l) avec un seul recyclage dans la même solution.

* RUN # 0 HPK 15, 2003 07:13:55
 START



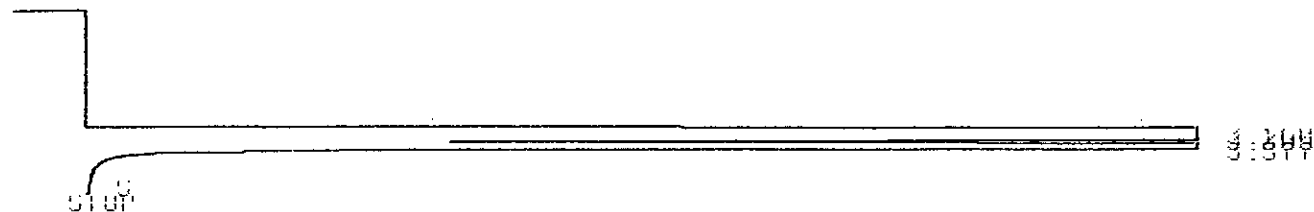
RUN# 0 HPK 15, 2003 07:13:55

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.161	3008100	PH	.000	23.08831
3.318	9009370	SHD	.004	64.22237
3.579	1007002	TSS	.005	11.96929

TOTAL AREA=1.0870E+07
 MOL FRACTION=1.0000E+00

Echantillon N°3: Lavage du biogaz dans une solution de NaOH (3 mol/l) avec deux recyclages dans la même solution.

* RUN # 7 HPR 15, 2003 07:21:43
 START

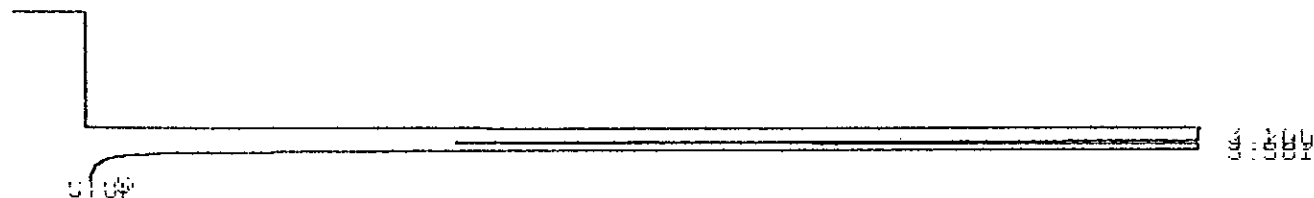


RUN# 7 HPR 15, 2003 07:21:43

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
21.020	3242118	OH	.000	21.02036
3.385	18280720	SHB	.004	68.72336
3.577	1483072	TBB	.004	5.45128

TOTAL AREA=1.40056E+07
 MOL FRACTION=1.00000E+00

* RUN # 8 HPR 15, 2003 07:27:07
 START



RUN# 8 HPR 15, 2003 07:27:07

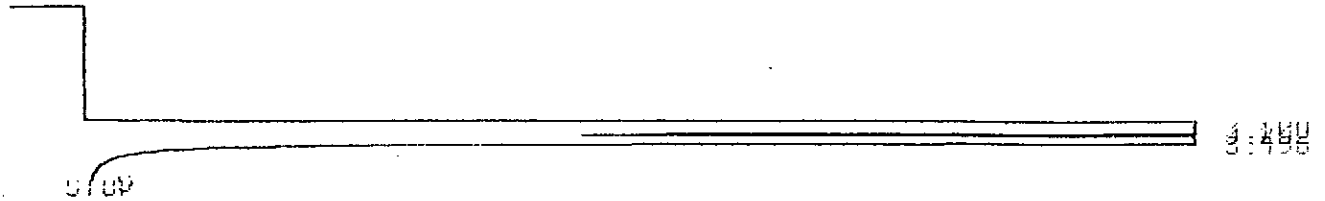
RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
21.038	3240042	OH	.000	21.03789
3.389	18211128	SHB	.004	68.69789
3.581	1486749	TBB	.005	5.46426

TOTAL AREA=1.40041E+07
 MOL FRACTION=1.00000E+00

Annexe B4 : 4^{ème} série d'expériences

Echantillon témoin : Prélèvement du biogaz effectué le 20/04/2003, qui correspond au 56^{ème} jour du processus de la fermentation.

```
* RUN #      2      APR 20, 2003  17:56:17
START
```



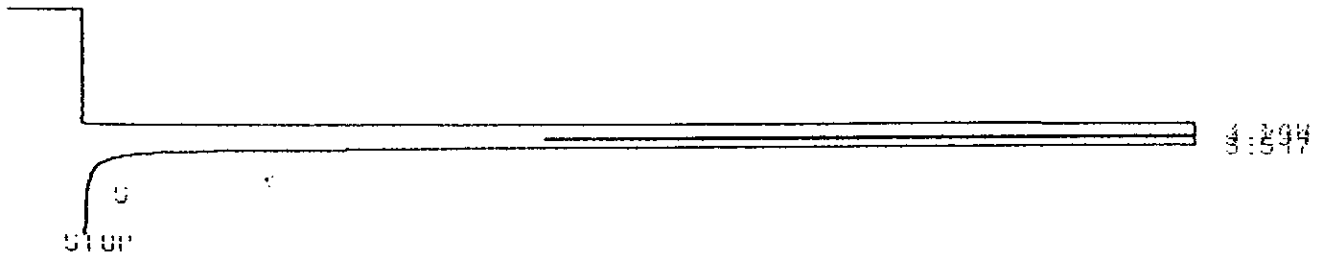
```
RUN#      2      APR 20, 2003  17:56:17
```

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
1.180	881531	OH	.000	4.07711
1.252	8570873	OH	.000	51.71222
1.436	7822506	OH	.000	43.37869

```
TOTAL AREA=1.0283E+07
MUL FACTOR=1.8888E+00
```

Echantillon N°1: Lavage du biogaz une seule fois dans une solution de NaOH (4 mol/l).

```
* RUN #      3      APR 20, 2003  18:03:36
START
```



```
RUN#      3      APR 20, 2003  18:03:36
```

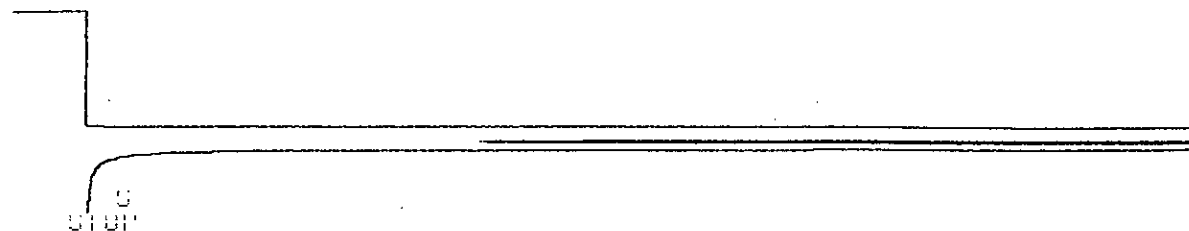
RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
1.178	2883579	TH	.000	15.82696
1.291	8828135	OH	.002	55.76187
1.577	4491275	TH	.006	28.41196

```
TOTAL AREA=1.8018E+07
MUL FACTOR=1.8888E+00
```

Echantillon N°2: Lavage du biogaz dans une solution de NaOH (4 mol/l) avec un seul recyclage dans la même solution.

* RUN# 4 HPR 28, 2003 15:12:31

START



06:00:00

RUN# 4 HPR 28, 2003 15:12:31

HRLEN%

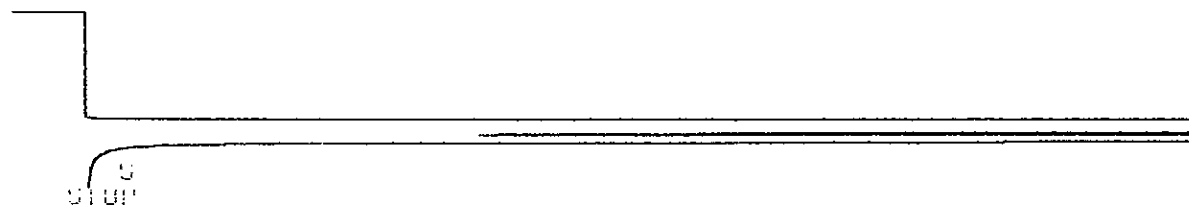
RT	HRLEN	TYPE	WIDTH	HRLEN%
3.144	3315312	PH	.009	21.02005
3.200	9643475	GRB	.003	63.49582
3.553	2220973	TBB	.004	14.67612

TOTAL HRLEN=1.5100E+07

MUL FACTOR=1.8888E+00

* RUN# 5 HPR 28, 2003 15:19:17

START



06:00:00

RUN# 5 HPR 28, 2003 15:19:17

HRLEN%

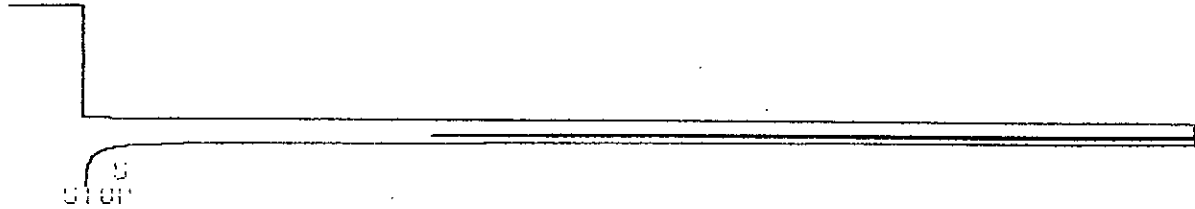
RT	HRLEN	TYPE	WIDTH	HRLEN%
2.036	3316848	PH	.009	21.05470
3.008	9638867	GRB	.002	63.58555
3.345	2221026	TBB	.004	14.63969

TOTAL HRLEN=1.5177E+07

MUL FACTOR=1.8888E+00

Echantillon N°3: Lavage du biogaz dans une solution de NaOH (4 mol/l) avec deux recyclages dans la même solution.

* RUN # 0 HIR 28, 2883 10:20:00
START



RUN# 0 HIR 28, 2883 10:20:00

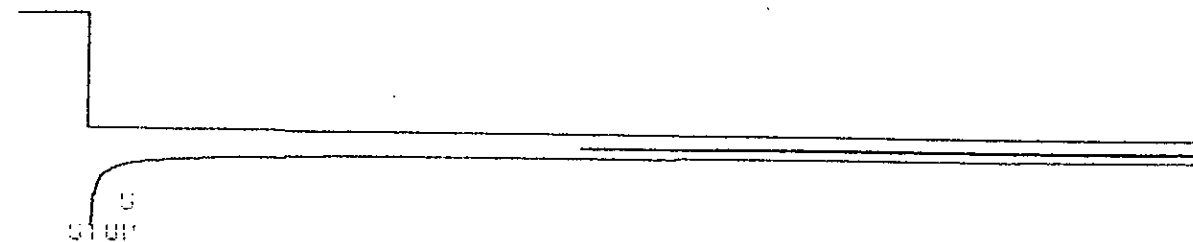
RT	AREA	TYPE	WIDTH	HRLEN%
3.879	3588966	PH	1800	23.02910
3.223	18882200	SUB	1800	67.76877
3.703	1200000	TDB	1800	6.71889

TOTAL HRLEN=1.10700E+07
MUL FACTOR=1.00000E+00

Annexe B5 : 5^{ème} série d'expériences

Echantillon témoin : Prélèvement du biogaz effectué le 23/04/2003, qui correspond au 59^{ème} jour du processus de la fermentation.

* RUN # 1 RUN 23, 2003 13:10:11
START



RUN# 1 RUN 23, 2003 13:10:11

HRLENZ

RT	HRLENZ	TYPE	WIDTH	HRLENZ
3.162	1000000	DR	.000	0.02367
3.389	0000000	DRH	.000	10.00000
3.554	0021000	DRH	.100	11.00000

TOTAL HRLENZ=1.04000E+07
MOL FACTOR=1.00000E+00

Echantillon N°1: Lavage du biogaz une seule fois dans une solution de NaOH (1 mol/l).

* RUN # 0 HPR 23, 2003 13:55:32
START



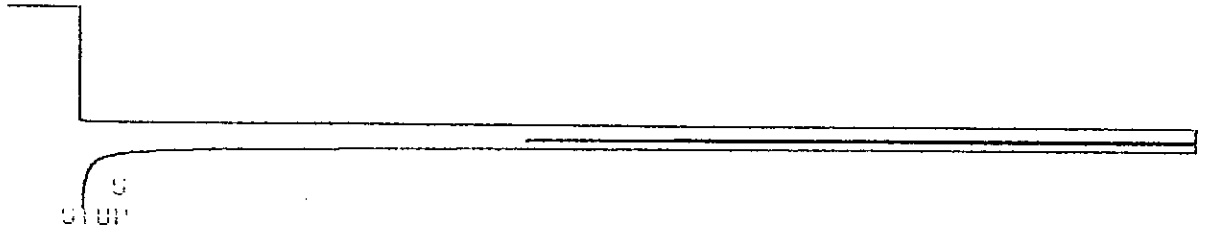
0.00
0.00
0.00

RUN# 0 HPR 23, 2003 13:55:32

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.157	3331144	OH	.891	28.76624
3.385	8391138	SHB	.893	52.13192
3.558	7318573	TBB	.896	26.92185

TOTAL AREA=1.08711E+07
MUL FACTOR=1.88888E+08

* RUN # 0 HPR 23, 2003 14:01:00
START



0.00
0.00
0.00

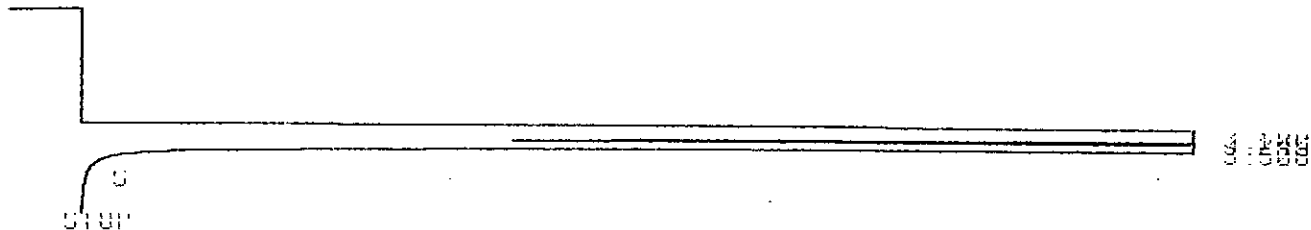
RUN# 0 HPR 23, 2003 14:01:00

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.155	3339518	OH	.898	28.88985
3.383	8482324	SHB	.893	52.13559
3.557	7386483	TBB	.896	26.83435

TOTAL AREA=1.08708E+07
MUL FACTOR=1.88888E+08

Echantillon N°2: Lavage du biogaz dans une solution de NaOH (1 mol/l) avec un seul recyclage dans la même solution.

* RUN # 7 APR 23, 2003 17:00:23
START



RUN# 7 APR 23, 2003 17:00:23

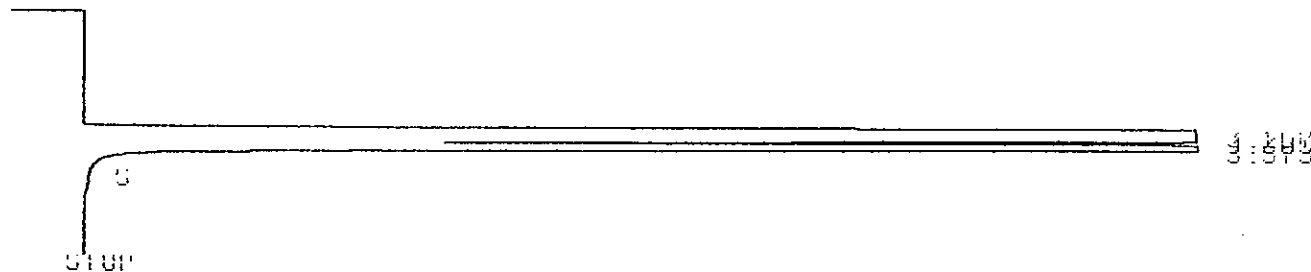
HRLENZ

RT	HRLENZ	TYPE	WIDTH	HRLENZ
3.180	2000200	PH	1000	10.02000
3.245	0021000	SHB	1000	02.11000
3.380	2017000	PH	1000	10.03000

TOTAL HRLENZ=1.0700E+07
MUL FACTOR=1.0000E+00

Echantillon N°3: Lavage du biogaz dans une solution de NaOH (1 mol/l) avec deux recyclages dans la même solution.

* RUN # 8 APR 23, 2003 17:10:12
START



RUN# 8 APR 23, 2003 17:10:12

HRLENZ

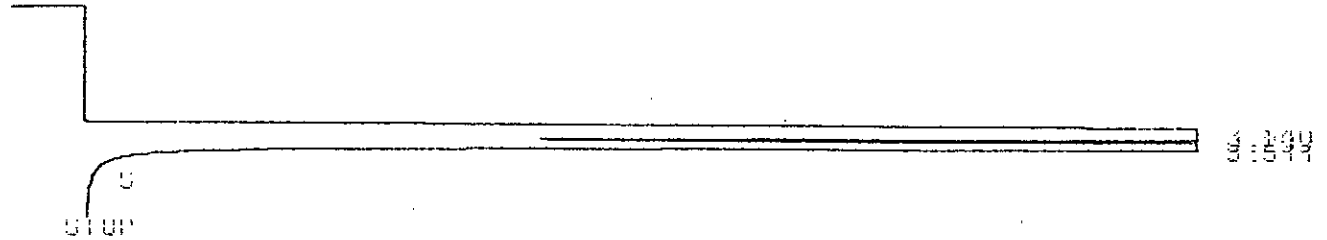
RT	HRLENZ	TYPE	WIDTH	HRLENZ
3.137	9210000	SH	1001	27.70100
3.385	0300200	SHB	1000	01.10000
3.573	1070000	PH	1000	10.00100

TOTAL HRLENZ=1.0220E+07
MUL FACTOR=1.0000E+00

Annexe B6 : 6^{ème} série d'expériences

Echantillon témoin : Prélèvement du biogaz effectué le 27/04/2003, qui correspond au 63^{ème} jour du processus de la fermentation.

```
* RUN #      4      JUN  1, 1981  07:00:30
START
```



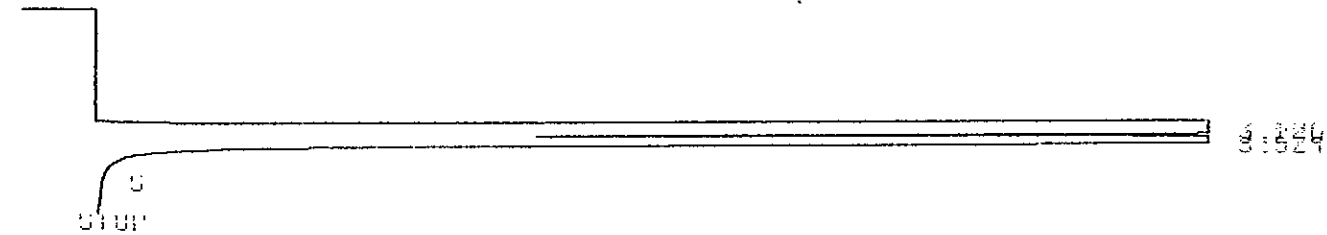
```
RUN#      4      JUN  1, 1981  07:00:30
```

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
1.119	2002210	GH	1.001	17.00007
1.200	7740000	GH	1.000	64.00710
1.344	6140000	GH	1.000	51.17002

```
TOTAL AREA=1.0017E+07
MUL FACTOR=1.0000E+00
```

Echantillon N°1: Lavage du biogaz une seule fois dans une solution d'acétone (2 mol/l).

```
* RUN #      5      JUN  1, 1981  07:10:00
START
```



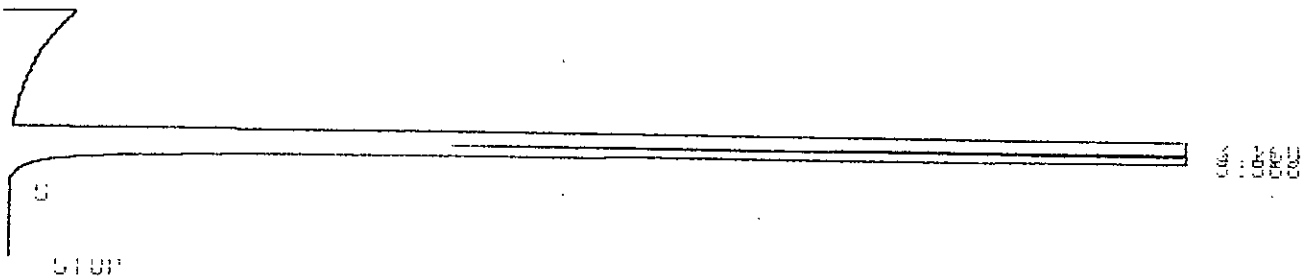
```
RUN#      5      JUN  1, 1981  07:10:00
```

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
1.126	2001100	GH	1.001	17.00009
1.276	7707000	GH	1.001	64.02000
1.324	6000000	GH	1.000	51.00002

```
TOTAL AREA=1.0017E+07
MUL FACTOR=1.0000E+00
```

Echantillon N°2: Lavage du biogaz dans une solution d'acétone (2 mol/l) avec un seul recyclage dans la même solution.

* RUN # 6 JUN 1, 1981 07:27:56
START



RUN# 6 JUN 1, 1981 07:27:56

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.159	2688738	PH	1.801	15.78300
3.319	7720899	SHH	1.801	48.50012
3.566	5566285	SHH	1.800	35.88808

TOTAL AREA=1.50003E+07
MUL FACTOR=1.88888E+00

Echantillon N°3: Lavage du biogaz dans une solution d'acétone (2 mol/l) avec deux recyclages dans la même solution.

* RUN # 7 JUN 1, 1981 07:35:31
START



RUN# 7 JUN 1, 1981 07:35:31

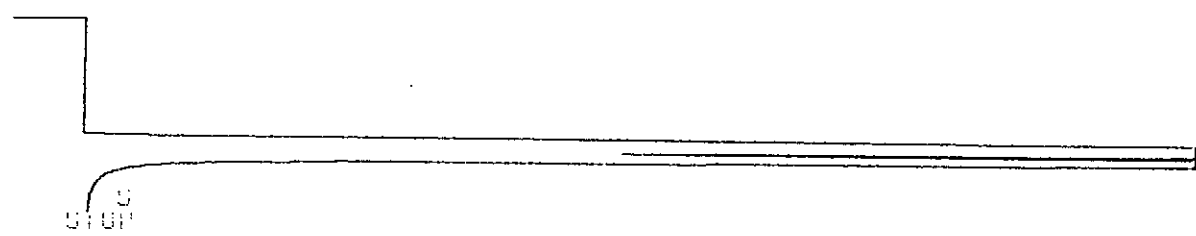
RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.138	4348858	SH	1.804	27.16358
3.385	7866632	SHH	1.803	49.14186
3.553	4593251	SHH	1.806	28.69058

TOTAL AREA=1.58874E+07
MUL FACTOR=1.88888E+00

Annexe B7 : 7^{ème} série d'expériences

Echantillon témoin : Prélèvement du biogaz effectué le 29/04/2003, qui correspond au 65^{ème} jour du processus de la fermentation.

```
* RUN #      1      JUN  1, 1981  07:00:00
*****
```



```
RUN#      1      JUN  1, 1981  07:00:00
```

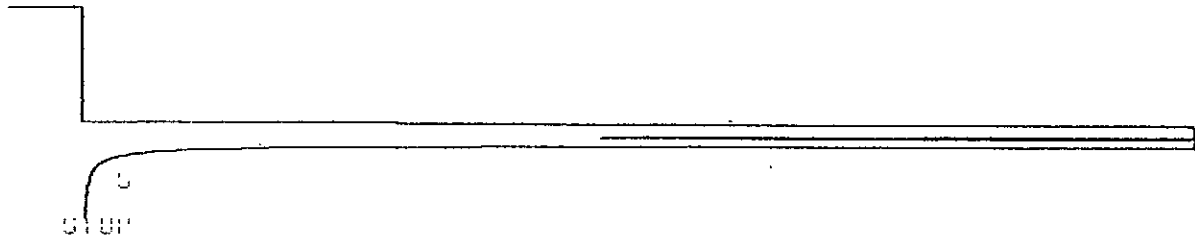
RT	HRLEN TYPE	WIDTH	HRLENZ
3.178	372306 PH	1001	2.127303
3.310	0733182 SHH	1000	53.132080
3.361	7270011 SHH	1101	11.130088

```
TOTHL HRLEN=1.03772187
MOL FACTOR=1.00000100
```

Echantillon N°1: Lavage du biogaz une seule fois dans une solution de lait de chaux (2mol/l).

* RUN # 1 JUN 1, 1981 07:37:10

START



RUN# 1 JUN 1, 1981 07:37:10

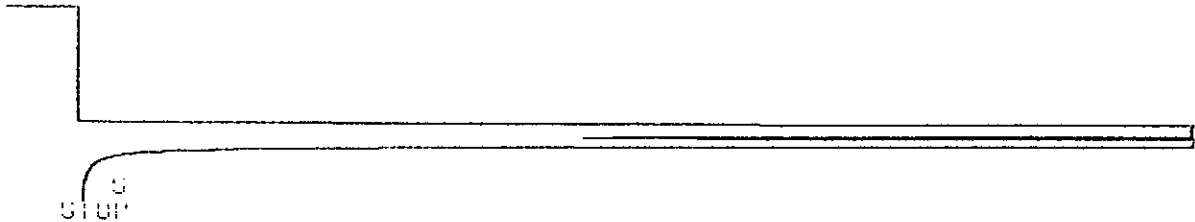
HRLEN%

RT	HRLEN	TYPE	WIDTH	HRLEN%
3.151	1805338	UN	1807	6.72758
3.235	8947507	CHH	1808	55.47838
3.545	6895472	CHB	1809	37.79411

TOTAL HRLEN=1.0120E+07
MUL FACTOR=1.8888E+00

* RUN # 0 JUN 1, 1981 07:41:01

START



RUN# 0 JUN 1, 1981 07:41:01

HRLEN%

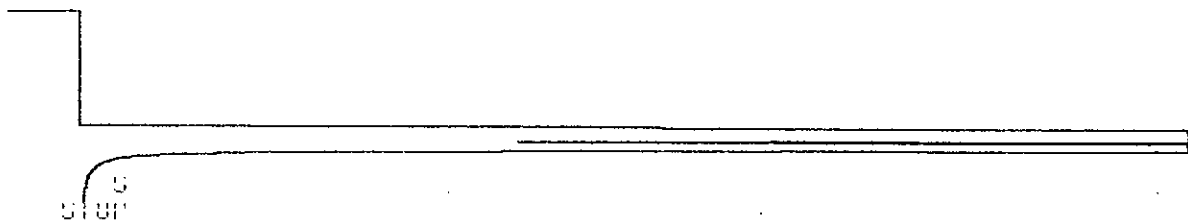
RT	HRLEN	TYPE	WIDTH	HRLEN%
3.141	1804829	UN	1807	6.75188
3.235	8913888	CHH	1808	55.51523
3.535	6858893	CHB	1809	37.73288

TOTAL HRLEN=1.0855E+07
MUL FACTOR=1.8888E+00

Echantillon N°2: Lavage du biogaz dans une solution de lait de chaux (2 mol/l) avec un seul recyclage dans la même solution.

* RUN # 2 JUN 1, 1981 07:16:02

START



0.00
1.00
2.00
3.00

RUN# 2 JUN 1, 1981 07:16:02

HRLEN

RT	HRLEN	TYPE	WIDTH	HRLEN%
3.166	0003717	OH	1892	21.77606
3.316	0023782	OH	1893	51.66168
3.578	1201213	OH	1897	26.56145

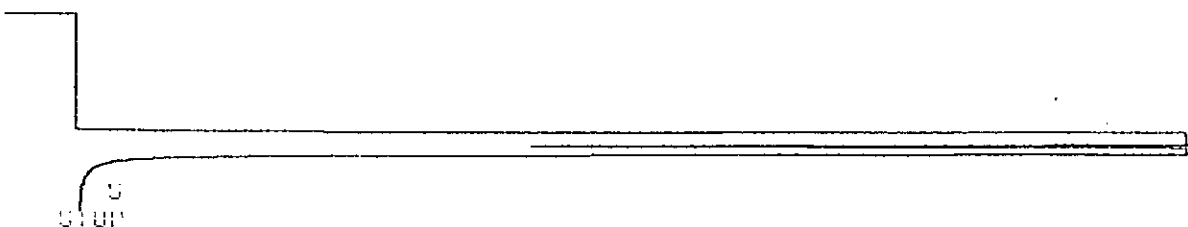
TOTHL HRLEN=1.6111E+07

MUL FACTOR=1.8888E+00

Echantillon N°3: Lavage du biogaz dans une solution de lait de chaux (2 mol/l) avec deux recyclages dans la même solution.

* RUN # 3 JUN 1, 1981 07:20:37

START



0.00
1.00
2.00
3.00

RUN# 3 JUN 1, 1981 07:20:37

HRLEN

RT	HRLEN	TYPE	WIDTH	HRLEN%
3.175	0004888	OH	1891	19.30708
3.323	0028735	OH	1893	56.15728
3.582	0006485	OH	1897	24.53562

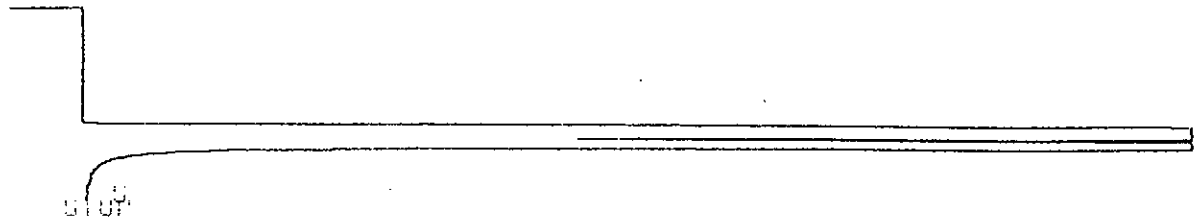
TOTHL HRLEN=1.5879E+07

MUL FACTOR=1.8888E+00

Annexe B8 : 8^{ème} série d'expériences

Echantillon témoin : Prélèvement du biogaz effectué le 04/05/2003, qui correspond au 70^{ème} jour du processus de la fermentation.

```
* RUN #    17      MIN  4, 2003  17:07:10
*****
```



CALC
CUR
CUC
POS

```
RUN#      17      MIN  4, 2003  17:07:10
```

HRLEN%

RT	HRLEN	TYPE	WIDTH	HRLEN%
3.130	1800038	SH	1800	6.55798
3.283	8771325	SHH	1800	54.85888
3.331	6362896	SHB	1800	39.58315

TOTALE HRLEN=1.66178E+07

MUL FACTOR=1.8888E+00

Echantillon N°1: Lavage du biogaz une seule fois dans une solution de lait de chaux (1mol/l).

```
* RUN #    19      MIN  4, 2003  15:11:40
*****
```



CALC
CUR
CUC
POS

```
RUN#      19      MIN  4, 2003  15:11:40
```

HRLEN%

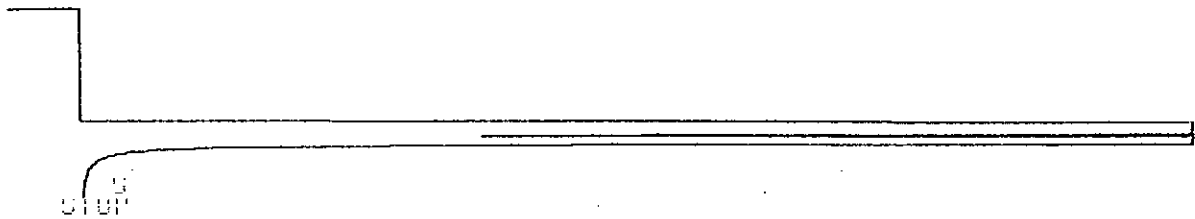
RT	HRLEN	TYPE	WIDTH	HRLEN%
3.132	2481768	SH	1800	14.95814
3.299	8763366	SHH	1800	52.18813
3.331	5288868	SHB	1800	32.85373

TOTALE HRLEN=1.6666E+07

MUL FACTOR=1.8888E+00

Echantillon N°2: Lavage du biogaz dans une solution de lait de chaux (1 mol/l) avec un seul recyclage dans la même solution.

* RUN # 28 MAY 7, 2003 15:19:48
START



LOG
CPS
PMS
PCT

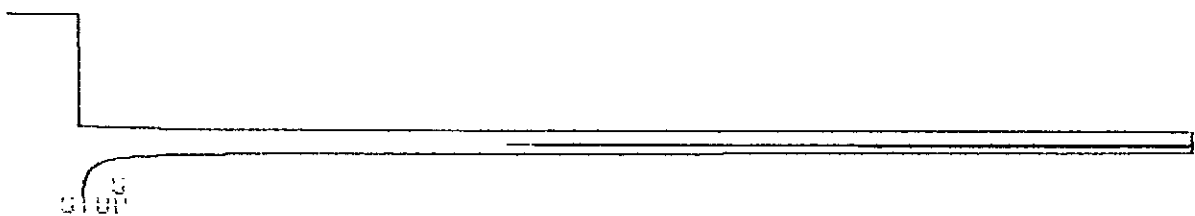
RUN# 28 MAY 7, 2003 15:19:48

RT	HRLEN TYPE	WIDTH	HRLEN
3.180	7327702 PH	1001	27.07080
3.200	7077002 SHB	1000	10.00000
3.510	3000000 TBB	1000	20.00000

TOTAL HRLEN=1.00000E+07
MOL FRACTION=1.00000E+00

Echantillon N°3: Lavage du biogaz dans une solution de lait de chaux (1 mol/l) avec deux recyclages dans la même solution.

* RUN # 10 MAY 7, 2003 15:07:48
START



LOG
CPS
PMS
PCT

RUN# 10 MAY 7, 2003 15:07:48

RT	HRLEN TYPE	WIDTH	HRLEN
3.120	3370170 PH	1000	21.70000
3.270	0000070 SHB	1000	00.00000
3.534	3707010 TBB	1000	22.00000

TOTAL HRLEN=1.07770E+07
MOL FRACTION=1.00000E+00

Annexe B9 : 9^{ème} série d'expériences

Echantillon témoin : Prélèvement du biogaz effectué le 06/05/2003, qui correspond au 72^{ème} jour du processus de la fermentation.

* RUN # 13 MAY 6, 2003 15:15:53
START

STOP

06:05:44

RUN# 13 MAY 6, 2003 15:15:53

HRLENZ

R1	HRLENZ	TYPE	WIDTH	HRLENZ
3.151	038008	PH	.804	3.76212
3.294	0117779	SHH	.808	57.11715
3.544	0214004	SHB	.809	39.12872

TOTAL HRLEN=1.0000E+07

MUL FACTOR=1.0000E+00

Echantillon N°1: Lavage du biogaz une seule fois dans une solution de lait de chaux (3mol/l).

* RUN # 14 MAY 6, 2003 15:23:09
START

STOP

06:05:44

RUN# 14 MAY 6, 2003 15:23:09

HRLENZ

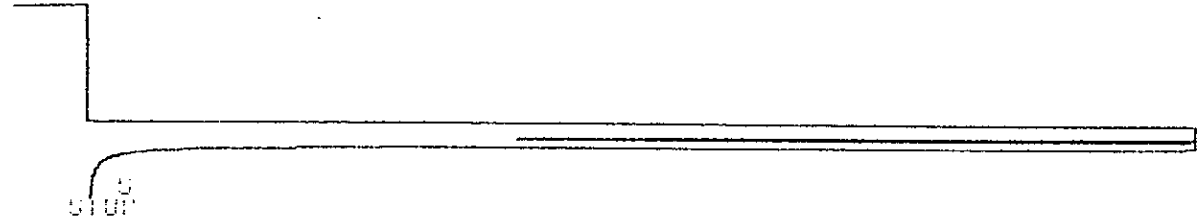
R1	HRLENZ	TYPE	WIDTH	HRLENZ
3.145	2411573	SH	.802	15.16177
3.298	0622547	SHH	.808	54.21875
3.544	4071408	SHB	.808	38.62749

TOTAL HRLEN=1.0000E+07

MUL FACTOR=1.0000E+00

Echantillon N°2: Lavage du biogaz dans une solution de lait de chaux (3 mol/l) avec un seul recyclage dans la même solution.

* RUN # 10 MAY 6, 2005 15:37:44
 START



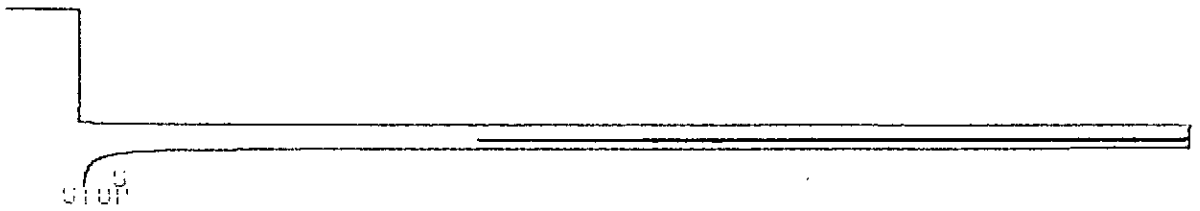
RUN# 10 MAY 6, 2005 15:37:44

RT	HRLEN TYPE	WIDTH	HRLEN
3.145	3386177 OH	.898	28.08729
3.293	8757782 SHB	.893	55.50882
3.558	3698408 TBB	.891	23.72769

TOTAL HRLEN=1.57556187
 MUL FACTOR=1.00000188

Echantillon N°3: Lavage du biogaz dans une solution de lait de chaux (3 mol/l) avec deux recyclages dans la même solution.

* RUN # 15 MAY 6, 2005 15:38:31
 START



RUN# 15 MAY 6, 2005 15:38:31

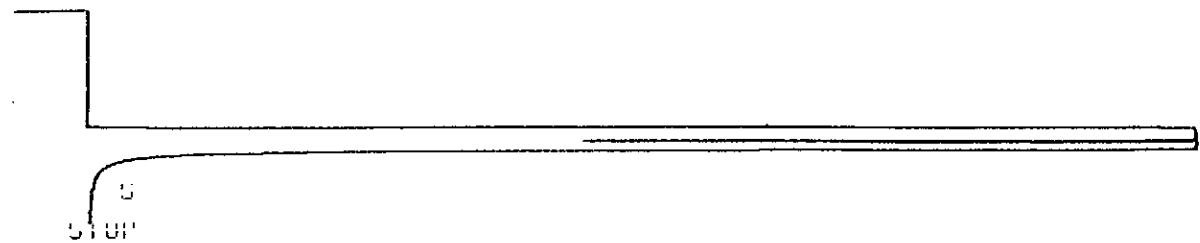
RT	HRLEN TYPE	WIDTH	HRLEN
3.137	3004534 OH	.898	25.82175
3.295	8988051 SHB	.893	57.37867
3.556	2737307 TBB	.895	17.63763

TOTAL HRLEN=1.55232187
 MUL FACTOR=1.00000188

Annexe B10 : 10^{ème} série d'expériences

Echantillon témoin : Prélèvement du biogaz effectué le 11/05/2003, qui correspond au 77^{ème} jour du processus de la fermentation.

```
* RUN #    14      MAY 11, 2003  15:03:19
START
```



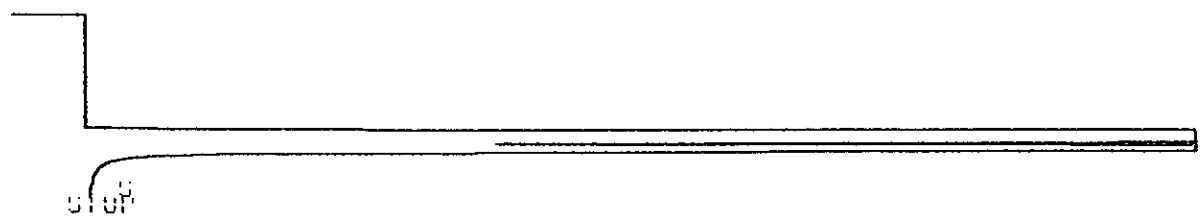
```
RUN#      14      MAY 11, 2003  15:03:19
```

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.163	1001817	SH	1.006	61.91093
3.313	9509283	SH	1.001	61.37086
3.578	4002781	SH	1.188	31.70158

```
TOTAL AREA=1.5626E+07
MUL FACTOR=1.0000E+00
```

Echantillon N°1: Lavage du biogaz une seule fois dans une solution de KOH (1 mol/l).

```
* RUN #    15      MAY 11, 2003  15:18:55
START
```



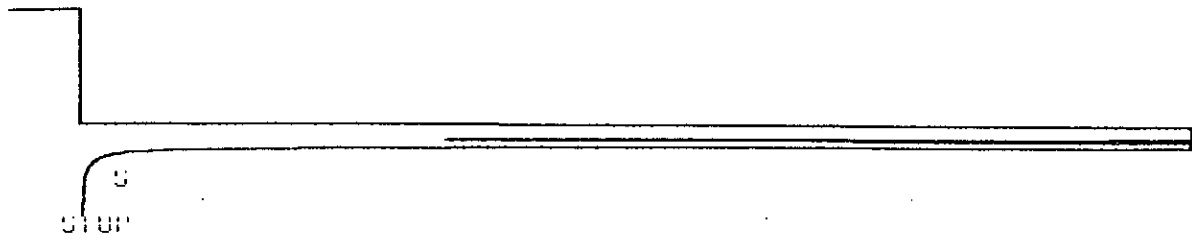
```
RUN#      15      MAY 11, 2003  15:18:55
```

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.163	3400084	SH	1.001	22.77788
3.313	9883478	SH	1.004	66.27076
3.578	2700861	SH	1.006	17.94624

```
TOTAL AREA=1.5626E+07
MUL FACTOR=1.0000E+00
```

Echantillon N°2: Lavage du biogaz dans une solution de KOH (1 mol/l) avec un seul recyclage dans la même solution.

* RUN # 16 MAY 11, 2003 15:10:10



0.000000
 0.000000
 0.000000

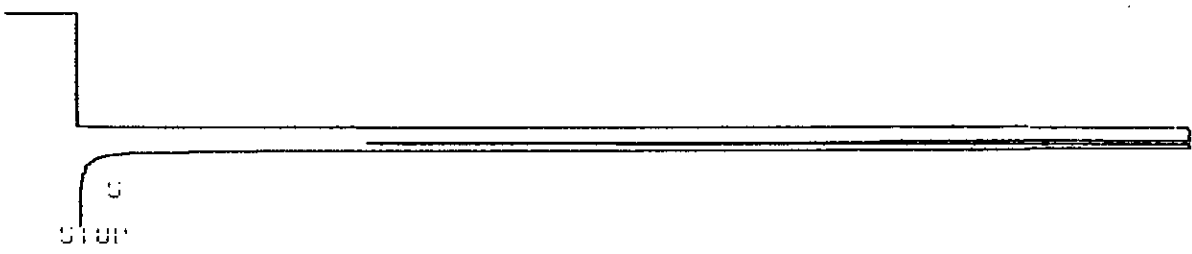
RUN# 16 MAY 11, 2003 15:10:10

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
1.310	3500000	PH	1.008	29.77182
1.315	9780772	SHB	1.004	81.71914
1.504	1627035	TBB	1.005	11.17704

TOTAL AREA=1.70866E+07
 MUL FACTOR=1.00000E+00

Echantillon N°3: Lavage du biogaz dans une solution de KOH (1 mol/l) avec deux recyclages dans la même solution.

* RUN # 17 MAY 11, 2003 15:26:10



0.000000
 0.000000
 0.000000

RUN# 17 MAY 11, 2003 15:26:10

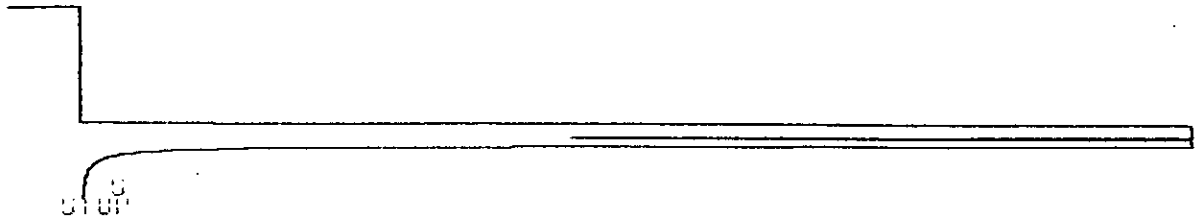
RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
1.310	5591232	PH	1.002	37.18018
1.315	8618765	SHB	1.003	57.17078
1.504	865816	TBB	1.003	5.77113

TOTAL AREA=1.50071E+07
 MUL FACTOR=1.00000E+00

Annexe B11 : 11^{ème} série d'expériences

Echantillon témoin : Prélèvement du biogaz effectué le 18/05/2003, qui correspond au 84^{ème} jour du processus de la fermentation.

```
* RUN #      7      MAY 18, 2003  15:12:20
START
```



00:00:00

```
RUN#      7      MAY 18, 2003  15:12:20
```

HRLEN%

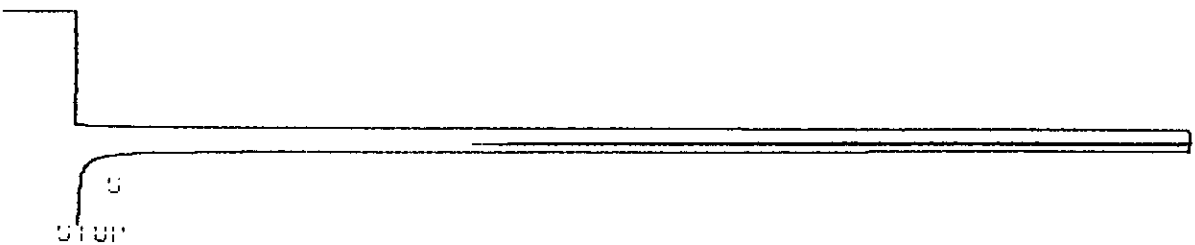
RT	HRLEN	TYPE	WIDTH	HRLEN%
3.162	1888831	PH	1887	6.98389
3.384	18778328	SHB	1893	66.98832
3.566	1858212	PH	1896	26.83588

TOTAL HRLEN=1.5587E+07

MUL FACTOR=1.8888E+08

Echantillon N°1: Lavage du biogaz une seule fois dans une solution de KOH (2 mol/l).

```
* RUN #      9      MAY 18, 2003  15:28:12
START
```



00:00:00

```
RUN#      9      MAY 18, 2003  15:28:12
```

HRLEN%

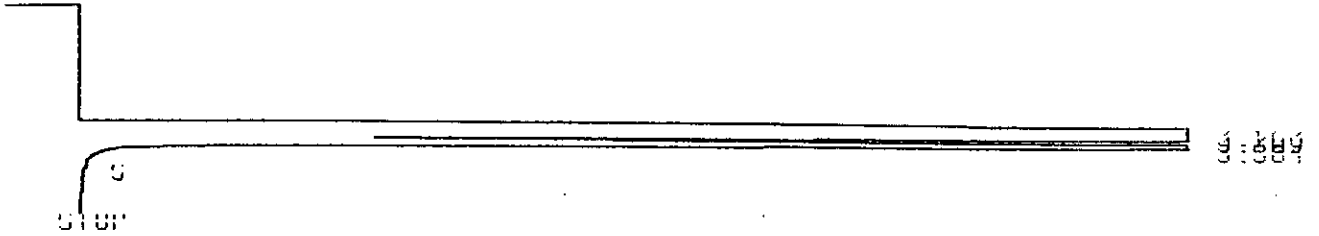
RT	HRLEN	TYPE	WIDTH	HRLEN%
3.198	2888637	PH	1887	17.32131
3.378	18778171	SHB	1893	71.38669
3.614	1899853	PH	1896	11.28899

TOTAL HRLEN=1.5888E+07

MUL FACTOR=1.8888E+08

Echantillon N°2: Lavage du biogaz dans une solution de KOH (2 mol/l) avec un seul recyclage dans la même solution.

* RUN # 10 MAY 18, 2003 15:35:31
 START



RUN# 10 MAY 18, 2003 15:35:31

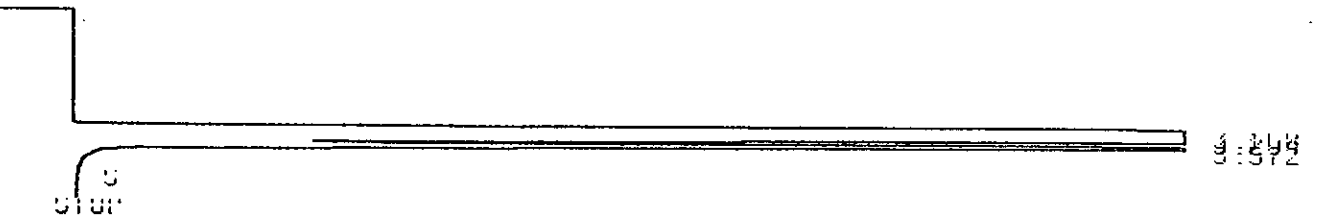
HRLENZ

RT	HRLENZ TYPE	WIDTH	HRLENZ
3.153	4155557 PH	.808	27.63822
3.389	18288824 SHB	.804	67.87114
3.584	8788888 TBB	.803	1.70887

TOTAL HRLENZ=1.08711E+07
 MUL FACTOR=1.88888E+88

Echantillon N°3: Lavage du biogaz dans une solution de KOH (2 mol/l) avec deux recyclages dans la même solution.

* RUN # 0 MAY 18, 2003 15:28:26
 START



RUN# 0 MAY 18, 2003 15:28:26

HRLENZ

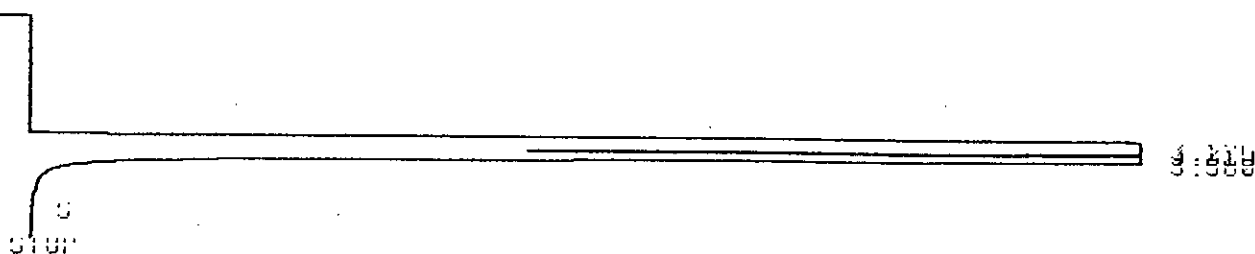
RT	HRLENZ TYPE	WIDTH	HRLENZ
3.158	3877618 PH	.809	26.98928
3.294	18782288 SHB	.804	72.37586
3.572	278298 TBB	.801	1.66495

TOTAL HRLENZ=1.77936E+07
 MUL FACTOR=1.88888E+88

Annexe B12 : 12^{ème} série d'expériences

Echantillon témoin : Prélèvement du biogaz effectué le 20/05/2003, qui correspond au 86^{ème} jour du processus de la fermentation.

```
* RUN #      1      JUN  1, 1981  00:07:00
START
```



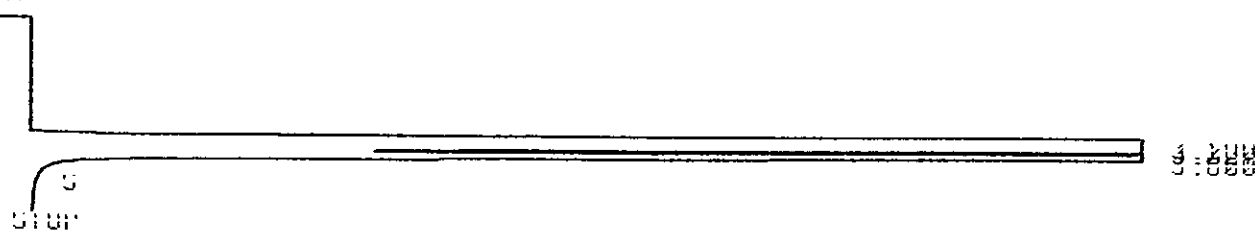
```
RUN#      1      JUN  1, 1981  00:07:00
```

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
1.3170	865989	PH	1.003	91.07022
1.3310	18771232	SHD	1.003	67.88867
1.3088	7278858	PH	1.007	27.136317

```
TOTAL AREA=1.0000E+07
MUL FACTOR=1.0000E+00
```

Echantillon N°1: Lavage du biogaz une seule fois dans une solution de KOH (3 mol/l).

```
* RUN #      2      JUN  1, 1981  00:03:41
START
```



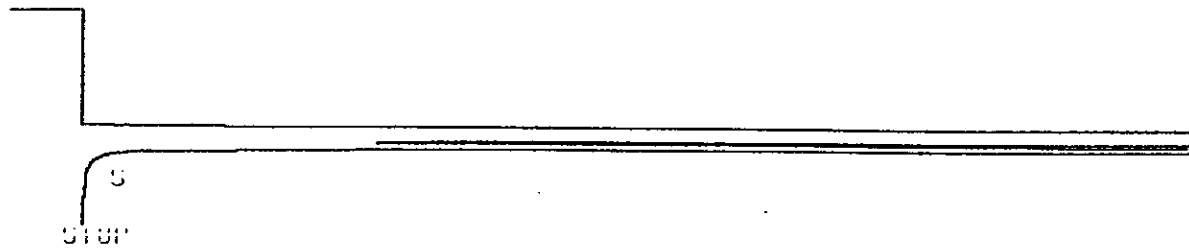
```
RUN#      2      JUN  1, 1981  00:03:41
```

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
1.3188	3926902	PH	1.008	25.182117
1.327	18818912	SHD	1.007	65.89737
1.3088	1209615	PH	1.007	8.120779

```
TOTAL AREA=1.0285E+07
MUL FACTOR=1.0000E+00
```

Echantillon N°2: Lavage du biogaz dans une solution de KOH (3 mol/l) avec un seul recyclage dans la même solution.

* RUN # 3 JUN 1, 1981 00:12:00
START



3.180

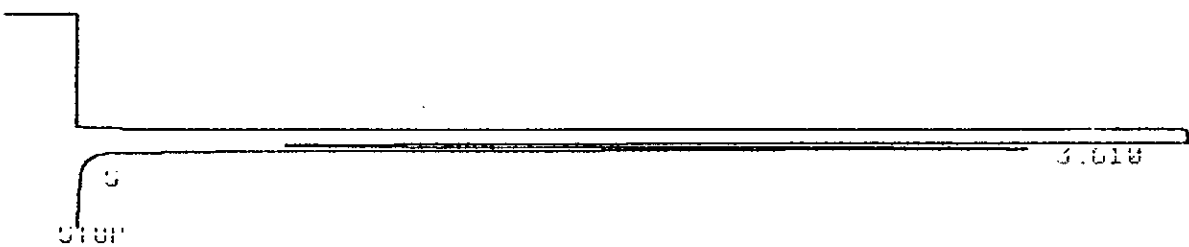
RUN# 3 JUN 1, 1981 00:12:00

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.180	3707750	OH	1.000	23.01201
3.324	10010370	SHB	1.000	72.170000
3.680	500200	TBB	1.000	3.178210

TOTAL AREA=1.4000E+07
MUL FACTOR=1.0000E+00

Echantillon N°3: Lavage du biogaz dans une solution de KOH (3 mol/l) avec deux recyclages dans la même solution.

* RUN # 4 JUN 1, 1981 00:21:00
START



3.610

RUN# 4 JUN 1, 1981 00:21:00

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.180	3707877	OH	1.000	23.120010
3.338	10000000	SHB	1.000	73.000000
3.610	120781	TBB	1.000	0.880000

TOTAL AREA=1.4770E+07
MUL FACTOR=1.0000E+00