

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
*Département de Génie Chimique*

Projet de Fin d'Etudes

*Présenté par* : DJAOUT Meriem

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

*Thème :*

CONTRIBUTION A L'EPURATION DU  
BIOGAZ PRODUIT  
A PARTIR DES BOUSES DE VACHES

*Proposé et dirigé par :* Dr F. SOUAHÍ  
Pr. C. E.CHITOUR.

Juin 2002

ENP – 10 Avenue Pasteur, Hacén Badi – El Harrach – Alger.

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
*Département de Génie Chimique*

Projet de Fin d'Etudes

*Présenté par* : DJAOUT Meriem

المسرة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

*Thème* :

CONTRIBUTION A L'EPURATION DU  
BIOGAZ PRODUIT  
A PARTIR DES BOUSES DE VACHES

*Proposé et dirigé par* :

Dr F. SOUABI  
Pr. C. E. CHITOUR.

Devant le Jury :

Mme S. HADOUM  
Mme F. MEZIANI  
Mr. S. IGOU  
Pr. C. E. CHITOUR  
Dr F. SOUABI  
Mr. BELHAMEL

présidente de jury  
examinatrice  
examinateur  
promoteur  
promoteur  
membre invité

Juin 2002

ENP – 10 Avenue Pasteur, Hacén Badi – El Harrach – Alger.

*A mes parents,  
Mon frère Zinou.  
Mes grands parents (papa Larbi et Mamika)  
Ma grand mère Safia  
Et à tous mes camarades de promo*

*Remerciements.*

*Mes plus sincères remerciements vont*

- *à Mme SOUABI et au Pr.C.E.CHITOUR, pour leurs conseils, leur disponibilité et leur patience dans l'élaboration de ce travail.*
- *à Mr. IGOUD responsable du laboratoire de Biomasse au CDER de Bouzaréah pour son amabilité, son aide précieuse et la mise à notre disposition du matériel nécessaire à la réalisation de nos expériences, sans oublier tous ses collaborateurs.*
- *à Melle SKANDER Nachida, du Centre de Recherche et de Développement — SONATRACH — de Boumèdes, pour sa disponibilité et son aide inconditionnelle dans l'analyse des échantillons de gaz.*
- *à tous les enseignants de l'ENP qui ont participé à ma formation et enfin,*
- *aux membres du jury qui ont accepté de juger ce modeste travail.*

**Résumé :**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

La fermentation méthanique est l'un des procédés de valorisation de la biomasse. C'est la production de biogaz essentiellement constitué de dioxyde de carbone et de méthane à partir de la matière organique (bouse de vaches). Dans le but d'une utilisation optimum de ce dernier, une épuration reste néanmoins nécessaire. Des techniques d'épuration et de séparation, comme celles par perméation gazeuse, par compression, par absorption et par adsorption, existent. Ces deux dernières sont testées dans cette recherche.

**Summary:**

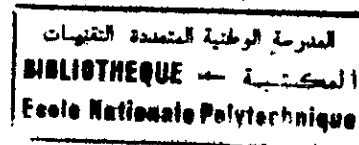
The methanous fermentation is one of processes of valorization of the biomass. It is the production of biogas essentially organized of dioxide of carbon and methane from the organic matter (dung of cows). In the goal of an optimum utilization of this last, purification remains nevertheless necessary. The technique of purification and separation, as those by sparkling "perméation", by compression, by absorption and by adsorption, exist. These two last are tested in this research.

**ملخص**

يعتبر التخمر الميثاني طريقة للحصول على البيوغاز المتكون أساساً من الميثان و الغاز الكربوني. ومن أجل الاستعمال الأحسن، تصفيته تعد لازمة. هناك عدة طرق، نذكر منها الامتصاص، الامتصاص السطحي... في هذا البحث استعملنا هاتين الطريقتين من أجل المقارنة بينهما.

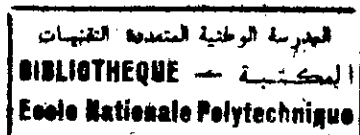
**Mots clés :**

Biogaz – Méthanisation - Fermentation méthanique – Séparation – Purification.



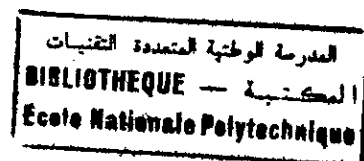
SOMMAIRE

	PAGE
<b>Introduction</b> .....	04
I. Energies non renouvelables.....	04
II. Energies renouvelables .....	05
III. Pollution .....	07
 <b>Chapitre1 : Méthanisation ou fermentation méthanique.</b>	
I. Définition de la biométhanisation .....	10
II. Principe physico-chimique.....	10
III. Les procédés de méthanisation.....	11
IV. Types de fermentation méthanique.....	12
V. Composition du biogaz.....	12
VI. Les voies de valorisation du biogaz.....	13
VI.1. produire de la chaleur.....	13
VI.2. produire de l'électricité.....	14
VI.3. produire de carburant.....	15
VI.4. injecter le biogaz dans le réseau.....	16
VII. Application : La méthanisation à la ferme.....	16
 <b>Chapitre2 : Les techniques d'épuration</b>	
I. <b>Techniques de séparation des gaz.</b> .....	20
I. 1. Séparation et épuration par absorption.....	20
I. 2. Séparation et épuration par perméation gazeuse.....	23
I. 2. 1. Types de modules utilisés pour l'épuration du biogaz.....	25
I. 3. Séparation par adsorption.....	26
I.4. Séparation d'un mélange gazeux par compression. ....	27



Chapitre 3 : Partie expérimentale.

I. Dispositif expérimental pour la production de biogaz.....	29
II. Expérience 1.....	32
1. résultats et paramètres mesurés.....	33
2. Caractérisation du biogaz obtenu .....	37
▪ résultats des analyses par CPG .....	37
▪ Calcul du pouvoir calorifique.....	41
II. Expérience 2 .....	43
1. résultats et paramètres mesurés.....	43
2. Caractérisation du biogaz obtenu .....	46
▪ résultats des analyses par CPG .....	50
▪ Calcul du pouvoir calorifique.....	57
Conclusion .....	59
Bibliographie .....	60
Annexe .....	62



Notations utilisées :

$N_i$  : nombre de moles d'un constituant (i).....(mole).

$P_i$  : pression partielle d'un constituant (i).....(atm ).

$P$  : pression totale .....(atm).

$V$  : volume du mélange gazeux..... (l).

$R$  : constante des gaz parfaits = 0,082 l. atm / K. mole.

$T$  : température .....(K).

k: kilo =  $10^3$ .

M : méga =  $10^6$ .

G : giga =  $10^9$ .

tep : tonne équivalent pétrole

th : thermie =  $10^6$  calories.

kW<sub>e</sub> : kilo Watt électrique = 2,2 th / h.

kW<sub>th</sub> : kilo Watt thermique = 0,86 th / h.

GWh : giga watt heure =  $10^6$  .0,222 tep

kF : kilo franc français =  $10^3$  FF.

(n)m<sup>3</sup> : un mètre cube pris dans les condition normales de pression et de température  
(P=1 atm, T= 0°C).

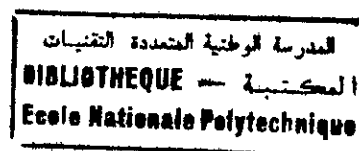
L : enthalpie de vaporisation.....( J/g ).

T<sub>e</sub> : température d'ébullition à la pression de 1,013 bars.

$\rho_L$  : masse volumique du liquide à T<sub>e</sub>.....( g/l )

N<sub>j</sub> : nombre de jours.

ADEME (Agence de l'Environnement et de la maîtrise de l'énergie)



## **INTRODUCTION :**

Les sources énergétiques de remplacement renouvelables permettent de s'affranchir des sources énergétiques fossiles, non renouvelables. Adaptées à des sites où elles se présentent dans des conditions de production et d'utilisation favorable, elles peuvent constituer des apports énergétiques non négligeables et décentralisés.

### **I. Energies non renouvelables ou fossiles [1] :**

Elles ont été jusque là les plus utilisées pour un développement économique et industriel rapide. Les plus importantes sont les suivantes :

#### ▪ **Le pétrole :**

Il est sans doute la source d'énergie la mieux exploitée, les estimations de ses réserves sont à la fois plus stables et plus détaillées que les autres sources primaires.

#### ▪ **Le gaz naturel :**

Le gaz naturel reste la deuxième source d'énergie fossile, à laquelle on porte un intérêt certain. Son large potentiel d'utilisation dans plusieurs domaines, lui confère une place privilégiée sur les marchés de l'énergie.

#### ▪ **L'uranium :**

Après la deuxième guerre mondiale, l'uranium est devenu un élément essentiel dans le domaine de l'énergie et a eu plusieurs applications industrielles. Ses gisements sont largement répandus dans le monde.

#### ▪ **Le charbon :**

Le charbon, lorsqu'il a pu être produit, a constitué une source énergétique favorisée vu son bas prix et sa facilité d'utilisation.



Ces énergies comportent, néanmoins, plusieurs inconvénients pour les années à venir comme le risque de pénurie, qui menace les perspectives économiques et une pollution de plus en plus constatée.

Porter un intérêt aux énergies renouvelables permettra de réduire la dépendance à l'égard de l'énergie fossile et des fluctuations des prix de celle-ci sur le marché énergétique.

## **II. Energies renouvelables [1] :**

Nous pouvons citer parmi ces énergies renouvelables, appelées également *énergies nouvelles* :

### **▪ L'énergie solaire :**

L'énergie solaire offre de grandes possibilités et semble être l'une des options énergétiques les plus prometteuses pour les pays en voies de développement. Elles bénéficient de conditions climatiques favorisant son application. Néanmoins, son coût d'application reste assez élevé.

### **▪ L'énergie hydraulique :**

Vu les variations et troubles climatiques de ces dernières années, l'énergie hydraulique est de moins en moins prise en considération. Néanmoins, sa rentabilité est en progression par rapport aux autres sources énergétiques.

A l'heure actuelle, elle fournit environ 23% de la production d'électricité mondiale.

### **▪ L'énergie éolienne :**

Bien qu'elle soit l'une des énergies les plus anciennes que l'homme a su exploiter, l'utilisation du «vent» est citée aujourd'hui parmi les énergies nouvelles.

Son exploitation peut s'avérer très rentable et économique dans certaines régions ventées. Néanmoins, il reste à considérer le problème de stockage d'un tel type d'énergie.

### **▪ L'énergie géothermique :**

Elle est définie comme une exploitation commerciale de la chaleur stockée dans l'écorce terrestre et ayant comme origine la radioactivité naturelle des roches.

Mais cette énergie n'est récupérable que si le sous-sol contient à la profondeur voulue, un aquifère exploitable. L'existence d'un vecteur de transport de chaleur, tel que l'eau, est nécessaire et doit être d'accès relativement aisé.

▪ **La Biomasse :**

C'est l'ensemble de la matière végétale créée par le mécanisme de la photosynthèse qui transforme l'eau et le gaz carbonique en matière organique ; l'énergie qu'elle contient n'est en fait que celle du rayonnement solaire qui est nécessaire à cette synthèse chimique.

Par extension, le mot «biomasse» recouvre également les déchets d'élevage. Une partie importante est susceptible d'être transformée en énergie : l'exemple de la fermentation méthanique des fumiers représente aujourd'hui pour un pays comme l'Inde, une source d'énergie significative.

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.

**les voies de valorisation de la biomasse [2]**

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 elle produit de la chaleur. Les techniques de combustion de la biomasse solide, et principalement du bois, sont nombreuses ; elles vont des simples poêles à bois individuels jusqu'aux chaudières de petite puissance (40 kWth) pour le chauffage d'ateliers ou de grosse capacité (20 MWth et plus) pour l'industrie. Dans le cas des chaudières, la chaleur est transférée à un médium caloporteur, souvent l'eau. L'eau chaude ou la vapeur ainsi obtenue est utilisée dans les procédés industriels ou dans les réseaux de chauffage urbain. La vapeur peut également être envoyée dans une turbine ou un moteur à vapeur pour la production d'énergie mécanique ou d'électricité, essentiellement. La production combinée de chaleur et d'électricité est la cogénération.

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 puissance des gazogènes varie d'une dizaine de kWe à quelques MWe. La cogénération est également possible avec la technique de la gazéification.

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, et d'un gaz combustible.

#### 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'agro-industrie ) 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 haute valeur 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 en agriculture, comme amendement organique en fonction de sa composition chimique et de ses teneurs éventuelles en métaux lourds ou contaminants.

La méthanisation, s'appliquant de préférence à des déchets organiques très humides (déjections animales, effluents d'élevage, d'industries agro-alimentaires, d'abattoirs, boues biologiques de stations d'épuration), est utilisée pour le traitement des eaux usées des villes et des industries alimentaires.

### **III. Pollution :**

Le changement climatique est une des menaces environnementales les plus sérieuses à laquelle notre société doit faire face. Les événements climatiques catastrophiques de l'année passée nous rappellent malheureusement encore une fois l'urgence du problème.

Nous ne pouvons pas dire avec certitude que de tels événements isolés sont le résultat direct de changements climatiques provoqués par les activités humaines. Mais nous pouvons nous

attendre à ce que des événements climatiques extrêmes deviennent plus fréquents et plus intenses quand la température augmente. Il n'y a pas de doute que notre planète se réchauffe. Globalement, la température s'est élevée de 0,6 °C durant le siècle dernier.

Les climatologues prévoient une augmentation de la température moyenne du globe de 2°C d'ici 2100 en cas de doublement de la concentration de gaz à effet serre dans l'atmosphère. La fonte d'une partie des glaces polaires et le réchauffement des océans entraîneraient une élévation du niveau des mers. Tout ceci aura des conséquences irréversibles pour les écosystèmes, l'économie mondiale et les populations.

Donc, Les émissions de polluants peuvent avoir des conséquences non-négligeables sur notre organisme, mais également sur notre environnement. Nous pouvons nous en apercevoir tous les jours.

Même si certains pays polluent plus que d'autres, chacun d'entre nous contribue à un environnement tel que nous le connaissons actuellement. Bien sur, une large majorité de la pollution urbaine provient des transports, mais il y a également toute une pollution «individuelle et privée» qui est générée dans chaque foyer. Enfin, les industries et centrales électriques ont une responsabilité non négligeable dans l'émission de polluants.

**Sommaire des principaux polluants :** le tableau 1 nous donne une indication sur les principaux polluants dénombrés à ce jour :

<b>Nom</b>	<b>Symbole</b>
Dioxyde de soufre	SO <sub>2</sub>
Sulfure d'hydrogène	H <sub>2</sub> S
Monoxyde de carbone	CO
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>
Dioxyde d'azote	NO <sub>2</sub>
Monoxyde d'azote	NO
Ozone	O <sub>3</sub>
Hydrocarbures (sans le méthane)	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>
Hydrocarbures aromatiques	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>

TABLEAU 1 : principaux polluants [3].

En se basant sur l'évolution de la population et le taux de production des déchets, on peut estimer en milliers de tonnes la projection de la production du méthane par les déchets urbains.

Comme le montre le tableau 2, on remarque que les émissions de méthane vont plus que doubler à l'horizon 2020, si des mesures ne sont pas prises pour remédier à la situation actuelle.

ANNEE	1994	2005	2010	2020
Taux de génération des déchets ( kg /habitants/an)	0,8	0,9	1,0	1,2
Population totale (millions de personnes)	26,7	34,8	38,0	44,3
Méthane (CH <sub>4</sub> ) Milliers de tonnes	238,0	342,4	402,7	582,1

TABLEAU 2 : la projection de la production du méthane par les déchets urbains[2].

Sur la base de ces données, pourquoi ne pas essayer de réduire la pollution à sa source. en essayant de réduire au maximum les émissions de gaz nocifs tels que le méthane. le dioxyde de carbone, entres autres, en utilisant la «méthanisation», comme procédé de transformation des déchets organiques, dans le but de les valoriser en tant que source d'énergie (biogaz), utilisable dans divers contextes (chaleur, électricité, carburant, ...) après épuration.

**Chapitre1 :**

***METHANISATION***

***OU***

***FERMENTATION METHANIQUE.***

### I. Définition de la biométhanisation :

La biométhanisation est la production de biogaz constitué essentiellement de méthane et de dioxyde de carbone à partir de matière organique. Elle est également appelée «fermentation méthanique » ou «méthanisation ».

Il existe plusieurs sources possibles de production de biogaz. Nous citons ci-dessous celles qui donnent un pourcentage élevé en méthane :

➤ Les boues des stations d'épuration. Le biogaz provient des matières organiques contenues dans les eaux. C'est un gaz riche en méthane, en hydrogène sulfuré, mais également en métaux lourds, provenant du recueil des eaux polluées par le lessivage des routes par la pluie.

➤ Secteurs industriels ou agricoles (tels que les industries agro-alimentaires).

➤ Le biogaz de décharge : Les décharges produisent spontanément du biogaz. L'émission peut durer plusieurs dizaines d'années.

### II. Principe physico-chimique[3]

Les micro-organismes actifs sont des bactéries anaérobies. Tous les corps organiques ne se décomposent pas de manière identique : les substances peu polymérisées comme les sucres, les amidons, se décomposent rapidement donnant des acides organiques. L'accumulation de ces acides dans le milieu peut entraîner sa stérilisation : aucune autre étape de la fermentation ne peut alors se produire.

Par contre, les matières fortement polymérisées se décomposent assez lentement pour que les acides formés soient à leur tour décomposés en méthane au fur et à mesure de leur production. On peut alors obtenir du méthane en quantité importante et de façon continue.

La dégradation de la matière végétale s'effectue en plusieurs étapes. La première étape est une liquéfaction : la matière végétale se présente le plus souvent sous forme solide. Elle doit d'abord être "cassée" par les enzymes produites par les bactéries.

Au cours de la deuxième phase, une première population de bactéries transforme la matière organique en acides. Ces acides serviront ultérieurement de nourriture à une deuxième population de bactéries, *les bactéries méthanogènes*. Enfin, dans la troisième phase, ces bactéries méthanogènes entrent en action et décomposent les acides présents dans le milieu, en méthane et gaz carbonique. Un schéma général est donné par la figure 1.

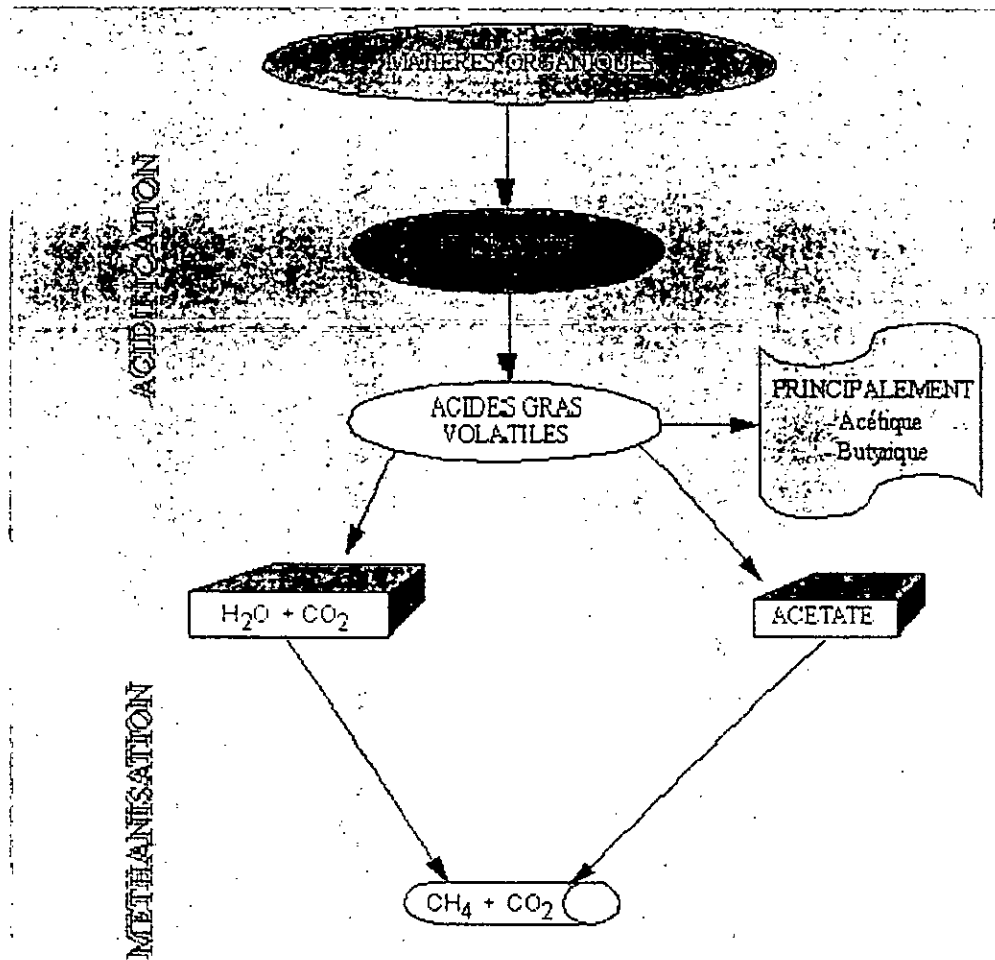


FIGURE1 : schéma général de méthanisation. [3]

### III. Les procédés de méthanisation :

On distingue :

- **Les procédés discontinus** : ils fonctionnent selon des cycles de 10 à 40 jours et sont bien adaptés aux déchets à forte teneur en matière sèche (>15%).
- **Les procédés semi-continus** : on retire périodiquement une fraction du digestat que l'on remplace par du substrat frais. Le temps de séjour varie de 10 à 20 jours.
- **Les procédés continus** : ils sont surtout réservés aux déchets ayant une teneur en matière sèche inférieure à 10%.



#### IV. Types de fermentation méthanique :

On trouve dans la nature trois types de fermentation, définis suivant la température à laquelle cette dernière se déroule :

- La fermentation **THERMOPHILE**, autour de **55°C** (mais pas au-delà de 60°C).
- La **MESOPHILE**, vers **35°C**,
- enfin, la **PSYCHROPHILE**, autour de **18°C**.

Ces trois processus font appel à des familles distinctes de bactéries. Plus la température est élevée, plus la vitesse de fermentation est grande et la productivité importante. Le seul inconvénient, c'est que la production en dioxyde de carbone est plus élevée.

La plupart des méthaniseurs utilisent la voie mésophile, qui est la plus courante et la mieux maîtrisée. On commence cependant à voir apparaître des digesteurs thermophiles, notamment au Danemark.

Quant à la voie psychrophile, elle convient parfaitement aux pays tropicaux puisque la température requise peut y être atteinte sans apport extérieur de chaleur. La durée de fermentation est toutefois longue, ce qui limite la capacité de traitement des installations.

#### V. Composition du biogaz

Le **tableau 3** représente la composition approximative du biogaz obtenu par méthanisation anaérobie. On peut noter que l'intervalle de valeurs donné dépend du type de charge utilisée.

Méthane (CH <sub>4</sub> )	50 à 70 %
Gaz carbonique (CO <sub>2</sub> )	35 à 40 %
Hydrogène (H <sub>2</sub> )	6 %
Oxygène (O <sub>2</sub> )	0,1 à 1%
Gaz divers (H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> ...)	1 à 5%
Azote (N <sub>2</sub> )	0,5 à 3%

**TABLEAU 3** : composition approximative du biogaz [4].

**VI. Voies de valorisation du biogaz [3] :**

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.

Composants à enlever selon le mode de valorisation :

- Valorisation : *chaleur* - enlever eau, soufre ( $H_2S$ ).
- Valorisation : *électricité, cogénération* - enlever eau, soufre ( $H_2S$ ), et éventuellement les organo-halogénés.
- Valorisation : *carburant* - enlever eau, soufre ( $H_2S$ ), carbone ( $CO_2$ ), et éventuellement les organo-halogénés et les métaux.
- Valorisation : *réseau gaz* - enlever eau, soufre ( $H_2S$ ), et éventuellement les organo-halogénés, carbone ( $CO_2$ ), métaux et oxygène.

VI. 1. produire de la chaleur

\* CONDITIONS OPERATOIRES

Brûler du biogaz en four est la voie de valorisation la plus ancienne, la mieux maîtrisée et la plus courante. Les contraintes d'épuration sont légères. 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.

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.

\* EXEMPLES DE VALORISATION

- Fourniture de vapeur industrielle

Aux papeteries Emin-Leydier à Saint Vallier (France), l'eau de procédé ( $2,5 \text{ Mm}^3/\text{an}$ ) est traitée dans un digesteur de  $1975 \text{ m}^3$  qui produit  $2,7 \text{ Mm}^3$  de biogaz chaque année. Ce biogaz est brûlé dans une chaudière qui fournit  $8 \text{ t/h}$  de vapeur 16 bar à l'usine elle-même. La combustion du biogaz représente une économie de 21 GWh qui rentabilise l'opération en moins d'un an.

-Chauffage d'une piscine municipale

À Bayeux (France), la chaufferie de la piscine municipale couverte fonctionne depuis plus de dix ans alternativement au biogaz et au gaz naturel, une opération initiée en 1987 par l'association Biomasse Normandie. Le biogaz provient de la station d'épuration urbaine distante de 300 mètres qui méthanise ses boues résiduelles (80 m<sup>3</sup> de boues par jour produisent 400 à 500 m<sup>3</sup>/j de biogaz). La chaufferie comporte deux chaudières de 580 kW : l'une brûle du gaz naturel, l'autre est équipée d'un brûleur mixte qui lui permet de consommer du biogaz en alternance au gaz naturel. Le biogaz assure ainsi un tiers des besoins de la chaufferie (2,3 GWh/an) pour la mise en température de l'air ambiant, de l'eau sanitaire et de l'eau des bassins. En juillet et août, il couvre même 80 à 90% des besoins.

-Alimentation d'un four métallurgique

À Blaringhem (France), la société Baudalet gère depuis 1982 une importante décharge qui reçoit des ordures ménagères, des déchets industriels et des résidus de broyage automobile. Plutôt que de brûler le biogaz en torchère, Baudalet a installé un four pour fondre en lingots l'aluminium récupéré sur le site. Ce four est alimenté par le biogaz qui est au préalable analysé et linéarisé avec de l'air propané afin de stabiliser le PCI. Il produit en moyenne 300 tonnes de lingots d'aluminium chaque mois. Par rapport à l'utilisation du propane seul, la valorisation du biogaz apporte un gain énergétique de 77%.

- Déshydratation de fourrage

À Soignolles-en-Brie (France), la société AMSA, qui gère la décharge du Mont Saint-Sébastien, a trouvé deux débouchés complémentaires pour le biogaz produit à raison de 17 Mm<sup>3</sup>/an avec un PCI moyen de 5 kWh/(n)m<sup>3</sup>. En 1983, au moment de la mise en place du réseau de captage, le biogaz était brûlé en torchère.

VI. 2. produire de l'électricité

\* CONDITIONS OPERATOIRES

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 environ deux fois plus chers également. Les moteurs exigent un biogaz contenant au moins 40% de méthane.

Les premières expériences ont connu quelques déboires, ce qui a conduit encore de nos jours, 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  $H_2S$  (teneur inférieure à  $100 \text{ mg}/(\text{n})\text{m}^3$ ) et l'eau (point de rosée inférieur à  $5^\circ\text{C}$ ). 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  $\text{m}^3$  normal) sont à respecter.

### \* EXEMPLES DE REALISATIONS

Il existe plusieurs exemples de cogénération ou de production d'électricité à partir de biogaz de diverses origines. Nous pouvons citer cependant certains exemples :

- A Montréal (Québec), la société MEG International, filiale de Gaz de France et d'Hydroquébec, exploite depuis 1996 une centrale de production d'électricité de 25 MW alimentée par le biogaz capté sur la décharge de la ville. Pour éviter la phase d'épuration, le maître d'ouvrage a opté pour la voie classique : chaudière à haute pression et turbine à vapeur. La production électrique (190 GWh/an) est entièrement vendue au réseau, mais l'opération au vu des prix de l'électricité au Québec, n'est rentable que parce que c'est la municipalité qui a investi les 50 millions de dollars, représentant le coût du réseau de captation du biogaz.

### VI. 3. produire du carburant

#### \* CONDITIONS OPERATOIRES

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  $-20^\circ\text{C}$ , ce qui correspond à une teneur en eau inférieure à  $15 \text{ mg}/(\text{n})\text{m}^3$ .

D'autres exigences sont à respecter : teneur en  $H_2S$  inférieure à  $100 \text{ mg}/(n)\text{m}^3$ , avec une taille de poussières limitée à 40 microns.

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

### \* Exemples de réalisations

- A la station d'épuration de Chambéry, 14% du biogaz produit par le digesteur de boues de  $1100 \text{ m}^3$  sont transformés en carburant. Les  $50\,000 \text{ m}^3/\text{an}$  alimentent 12-15 voitures municipales équipées en bicarburation essence/biogaz. La petite taille de cette opération pilote financée par Sinerg n'atteint pas encore le seuil de rentabilité, mais il est prévu d'augmenter à l'avenir sa capacité.

- du biogaz produit par la décharge de déchets municipaux qui est transformé en carburant. Plusieurs alvéoles ont été spécialement aménagées pour garantir sa qualité, notamment une teneur en air inférieure à 0,5%. La ligne de préparation traite 10% du biogaz émis (avec un PCI de  $5 \text{ kWh}/\text{m}^3$ ) et produit environ  $50 \text{ m}^3/\text{h}$  de biogaz carburant, suffisamment pour alimenter une trentaine de voitures des services techniques de la ville de Tours. Le temps de retour brut de l'opération est estimé à 10 ans environ.

### VI. 4. injecter le biogaz dans le réseau

#### \*CONDITIONS OPERATOIRES

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 organo-halogénés. Le gaz injecté doit en outre être odorisé avant l'injection.

### VII. Application :La méthanisation à la ferme

Comme exemple, nous pouvons citer l'expérience du fermier suisse disposant d'une trentaine de vaches qui avait installé une chaîne énergétique qui peut se représenter schématiquement ainsi :

Le fumier produit par les animaux est mis à fermenter dans un digesteur où les bactéries anaérobies extraient du biogaz (contenant environ 60% de méthane et 40% de gaz carbonique, pour l'essentiel). Ce biogaz sert à maintenir la température du digesteur au niveau désiré (36°C), à chauffer la ferme, à faire fonctionner le moteur à combustion interne d'un module énergétique. Celui-ci entraîne un alternateur de 15 kW, un compresseur qui permet de mettre en bouteille le gaz destiné au fonctionnement d'une automobile, tandis que grâce à une isolation thermique particulièrement soignée, les calories produites par le fonctionnement du module sont renvoyées au circuit de chauffage, ce qui assure au moteur un rendement global de près de 90%. Finalement, l'exploitant produit environ 50 000 kWh/an, en consomme 20 000 kWh/an, et revend le reste au réseau. L'effluent de la fermentation est utilisé comme engrais [4].

*Produire du biogaz à la ferme, est-ce vraiment possible ?* C'est le cas en Chine, en Inde, au Népal, où des millions de digesteurs sont en fonctionnement. Il faut dire que la Chine et l'Inde possédaient une culture technique de la méthanisation depuis les années 30 et que les recherches sur ce thème n'y ont jamais été interrompues (le Népal a adopté la technologie indienne). Il faut ajouter que, dans ces trois pays, les gouvernements se sont impliqués en apportant des aides : subventions à l'investissement et prêts à taux préférentiels en Inde et au Népal, allocation de main d'œuvre gratuite en Chine. Le développement de la méthanisation à la ferme s'est pourtant déroulé de façon très différente d'un pays à l'autre.

En Chine, l'affaire a failli tourner court, comme en Europe, et pour la même raison. Les quelques 7 millions d'installations familiales construites au début des années 80 par les paysans eux-mêmes à coût très faible étaient d'une qualité insuffisante et leur durée de vie ne dépassait guère un an ou deux. Depuis la fin des années 80, le gouvernement chinois a rectifié le tir et les digesteurs sont désormais construits par des équipes compétentes. Le programme a pris du retard, mais il se poursuit.

Au Népal, c'est un événement extérieur qui a servi de "starting block". La Banque du développement agricole (ADB/N) avait lancé un programme en 1977 en coopération avec la société gazière locale, la Gabor Gas Company, avec un succès notoire, mais lent.

Mais au début des années 90, une tension politique grave avec l'Inde a raréfié brutalement l'approvisionnement en bouteilles de gaz et en carburant pendant six mois. Le gouvernement des Pays-Bas s'est intéressé au problème et, par le biais de son agence de coopération, la SNV, a cofinancé en 1992 un programme de développement du biogaz à la ferme. L'objectif était la construction de 20 000 unités en 5 ans et il fut largement dépassé.

Durant la même période, la filière industrielle s'est constituée (26 constructeurs privés) et un organisme de contrôle de la qualité des équipements a été mis en place. Ce programme a été reconduit, toujours avec le soutien des Pays-Bas, pour la période 1998-2003, avec cette fois un objectif de 100 000 unités à construire[3].

A partir de ce bref aperçu sur l'état de développement sur l'application de la méthanisation dans le monde, il apparaît clairement que la technologie utilisée a fait ses preuves. Les bonnes raisons ne manquent pas pour lancer le "biogaz à la ferme" si l'on réfléchit en termes de rentabilité, de protection de l'environnement local (suppression des mauvaises odeurs) et de lutte contre l'effet de serre (transformation du méthane en CO<sub>2</sub>).

## **Chapitre2 :**

***TECHNIQUES***

***D'EPURATION DU BIOGAZ***



Dans notre étude, le mélange gazeux obtenu est composé de dioxyde de carbone, azote et méthane. Nous donnons dans ce chapitre les principaux procédés utilisés pour la purification du méthane.

Ces méthodes s'appuient, pour la plupart, sur certaines propriétés physiques ou physico-chimiques des constituants de mélange gazeux qui peuvent être mise en œuvre pour les séparer. Parmi celles-ci, nous développerons les plus utilisés industriellement : perméation, adsorption, absorption, etc.

On appelle gaz : « tout corps qui se présente à l'état de fluide expansible et compressible (état gazeux) dans les conditions de température et de pression normales » [Robert, 1990].

Un gaz permanent est « un gaz qui ne peut se liquéfier par simple augmentation de pression » [Larousse, 1972], sous-entendu à température ambiante, c'est-à-dire sans application de froid.

Nom et symbole	Masse Molaire g/ mol	Point critique		$T_c$ °C	Point triple		$L_0$ J/g	$\rho_l$ g/l
		T °C	P bar		T °C	P bar		
Azote N <sub>2</sub>	28,013	-146,95	34,00	-195,80	-210,00	0,125	198,6	808,61
Air	28,959	-	37,74	-194,35 <sub>3</sub>	-	-	204,1	876,2
			37,66	-191,41 <sub>2</sub>				
Méthane CH <sub>4</sub>	16,043	-82,62	45,96	-161,52	-182,47	0,117	510,0	422,6
Dioxyde de carbone CO <sub>2</sub>	44,010	+31,06	73,82	-78,50	-56,57	5,185	570,9	1562

(2) : début de condensation ( $T_{rosée}$ ).

(3) : fin de condensation ( $T_{ébullition}$ ).

TABLEAU 4 : les caractéristiques physiques de certains gaz [7].

Dix corps répondent à la définition précédemment donnée des gaz permanents :

Sept corps simples : He, H<sub>2</sub>, Ne, N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, Kr ;

Trois corps composés : CO, CH<sub>4</sub>, NO ;

On ajoutera à cette liste trois mélanges de gaz qui concernent tout particulièrement le domaine industriel : l'air, le gaz naturel (GN) et le gaz de synthèse de l'ammoniac (N<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>).

On peut noter que le CO<sub>2</sub> est un gaz liquéfiable par simple augmentation de pression à des températures ambiantes relativement basses (10 à 40°C ) [7].

## I. Techniques de séparation des gaz :

### I. 1. Séparation et épuration par absorption [7] :

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

#### MATERIEL UTILISÉ[8] :

Le liquide de lavage et le gaz sont mis en contact à contre-courant, dans une colonne à garnissage (encore appelé remplissage ou «packing »).

Une colonne à garnissage (en verre car il n'y a pas de raison de travailler sous pression ) réalise un contre-courant à contact continu : les phases sont en contact dans toute la colonne, l'échange des constituants entre les phases se fait d'autant mieux qu'on a une grande surface de contact et une bonne turbulence ; c'est pour cette raison qu'on remplit la colonne d'éléments solides (garnissage) aux formes et aux dimensions judicieusement choisies.

Un garnissage efficace doit être tel que sa surface par unité de volume soit la plus grande possible, que la distribution du liquide et du gaz soit uniforme et que la résistance à l'écoulement (la perte de charge) soit faible. Les caractéristiques essentielles sont la surface spécifique (surface par unité de volume garni ) et la fraction du vide ou porosité.

Les garnissages les plus courants dans l'industrie sont les anneaux Raschig. Ce sont des manchons de cylindre dont la hauteur est égale au diamètre extérieur.

En générale, on utilise des anneaux en céramique ou en porcelaine, bon marché et de plus, résistants à la corrosion. Les anneaux en acier, moins épais, ont une plus grande fraction de vide, ce qui, en dépit de leur prix plus élevé, peut les rendre intéressants pour une distillation sous vide. Les anneaux en carbone sont plus épais et plus fragiles que ceux en céramique, mais plus résistants aux chocs thermiques et plus légers.

Quel que soit le type de garnissage, sa dimension doit être adaptée au diamètre de la colonne : la limite supérieure généralement admise est 1/8 du diamètre de la tour pour les anneaux Raschig, 1/10 pour les anneaux de Pall, 1/15 pour les selles de Berl et Intalox, sinon la distribution des fluides risque d'être mauvaise. Cependant, si on utilise un garnissage trop petit, le débit de liquide peut devenir insuffisant pour que toute la surface puisse être mouillée et la perte de charge a tendance à augmenter.

La hauteur à donner à un tronçon garni dépend du garnissage et de ses dimensions : environ trois fois le diamètre de la tour pour les anneaux Raschig. Il est souvent nécessaire de maintenir le garnissage en place par la grille au sommet de chaque tronçon de façon à éviter tout entraînement par le gaz, ce qui risquerait de provoquer la naissance de chemins préférentiels.

Les dispositifs d'introduction des fluides dans la colonne doivent être soigneusement étudiés si l'on veut éviter une perte d'efficacité qui peut être considérable. Le nombre de points de distribution du liquide par unité de surface doit être d'autant plus grand que le diamètre de la colonne est petit.

### *LES SOLVANTS :*

Il existe différents solvants utilisés pour l'absorption du dioxyde de carbone ainsi que l'hydrogène sulfuré, dont les plus utilisés sont l'eau, les solutions d'amines, la soude en solution aqueuse et le lait de chaux.

#### *• Les solutions d'amine :*

Les solutions aqueuses les plus couramment employées sont la monoéthanolamine (MEA) à 15 ou 20% et la diéthanolamine (DEA) à 20 ou 30%. Le choix entre ces deux solutions dépend de deux paramètres qui sont :

##### **\* La solubilité :**

La solubilité de l' $H_2S$  et du  $CO_2$  dans les solutions de MEA est plus grande que dans les solutions de DEA.

**\* La quantité utilisée :** l'emploi de la MEA permet une quantité de solution en circulation inférieure avec les avantages qui en résultent, à savoir une unité plus petite et des consommations d'utilités inférieures puisque le prix du kilogramme de ces deux éthanolamines est sensiblement le même. D'où l'intérêt du point de vue économique à utiliser le MEA qui, par ailleurs, est plus réactif que le DEA [5].

▪ *L'eau* [9] :

Les néozélandais utilisent l'eau sous pression (20 bars) pour épurer le biogaz. Les performances de la station de Christchurch sont données dans le tableau 5, ci-dessous :

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

**TABLEAU 5** : les performances d'une absorption par l'eau [9].

Vu ses bonnes performances, ce procédé semble le mieux conseillé, dans le cas où le biogaz épuré serait utilisé en tant que carburant.

▪ *Le lait de chaux* :

Comme autre procédé, nous citerons l'absorption par une suspension de chaux, appelée aussi lait de chaux. Il n'est plus utilisé depuis longtemps dans les grandes installations industrielles.

Les solutions aqueuses ou les suspensions de chaux éteinte exigent un appareillage important de manipulation.

Ce procédé peut être envisagé pour l'épuration du biogaz dans la mesure où l'on dispose, dans les pays considérés, de suffisamment de chaux vive.

Les grandes quantités de déchets à l'odeur nauséabonde qu'il produisait ne pouvaient être éliminées de manière satisfaisante.

Néanmoins, Un tel épurateur à chaux a été récemment réalisé en Allemagne pour une grande installation de biogaz produisant à la fois de la chaleur et de l'énergie. Aucune indication n'est cependant disponible sur les résultats à long terme.

▪ *La soude* :

La soude est également considérée comme un bon absorbant. Un simple barbotage du biogaz obtenu dans une solution aqueuse de soude, nous permet de réduire la quantité de dioxyde de carbone présent.

Ce procédé a longtemps été utilisé dans de nombreuses installations industrielles.

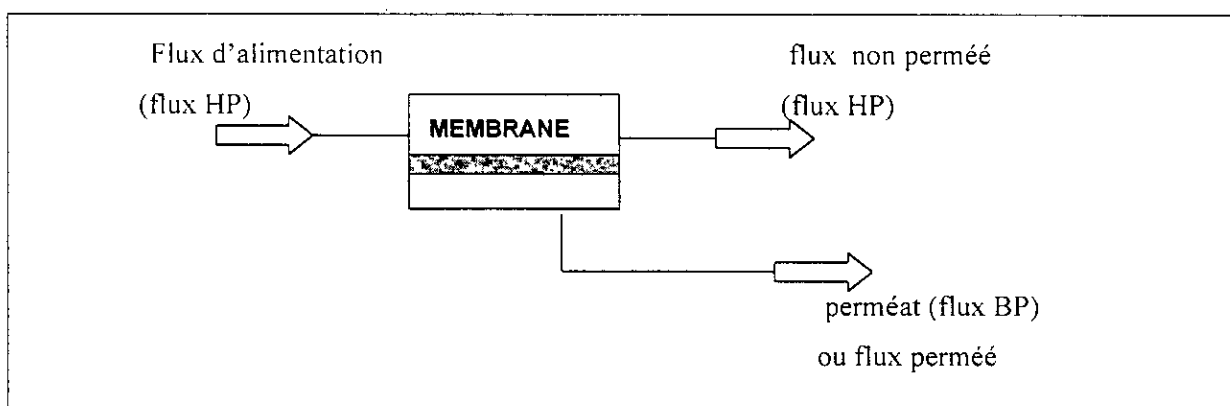
## I. 2. Séparation et épuration par perméation gazeuse[10]

La perméation gazeuse, une des principales techniques de séparation des gaz par membranes, est sans doute, de l'ensemble des procédés à membranes, celui dont la réalité industrielle est des plus récentes.

Dans de nombreux domaines d'application, la perméation gazeuse s'avère très compétitive, comparée aux technologies industrielles telles que la cryogénie, l'adsorption ou l'absorption ; ses avantages sont inhérents aux techniques membranaires et portent principalement sur le rendement énergétique, la compacité et la souplesse des installations, l'automatisation et la sécurité.

L'utilisation des membranes de perméation gazeuse dans le traitement des gaz est en pleine expansion, notamment pour le fractionnement afin d'ajuster la composition des mélanges, ou pour l'épuration.

L'écoulement est continu et tangential, comme cela est explicité dans le schéma suivant :



Le mélange de gaz à traiter, flux entrant ou flux HP (haute pression), se divise au niveau de la membrane en deux flux de compositions différentes :

- Flux perméé (qui passe à travers la membrane) ou flux BP (basse pression) ;
- Flux non perméé (qui est retenu par la membrane) ou flux MP (moyenne pression) ;

Les qualités requises pour les membranes concernent principalement :

- Leur *sélectivité*, qui traduit le passage préférentiel d'une espèce par rapport à l'autre, donc qui doit être la plus élevée possible pour minimiser le nombre d'étages pour la purification du mélange gazeux ;

- Leur *perméabilité*, qui caractérise le flux de gaz traversant la membrane ;
- Leurs *propriétés chimiques et mécaniques*, qui doivent être compatibles avec les fluides et les conditions opératoires du procédé ;
- La *durée de vie* des membranes est un autre paramètre important, dans lequel le coût et les possibilités de régénération entrent en compte.

D'une manière générale, en perméation, on considère :

N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, O<sub>2</sub>, Ar comme des gaz lents ;

H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, He, CO<sub>2</sub> comme des gaz rapides ;

Cela entraîne les séquences de perméabilités suivantes :

O<sub>2</sub> > Ar > N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>

H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> >> CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>

He, H<sub>2</sub> >> CO > CH<sub>4</sub>

La sélectivité ( $\alpha$ ), qui mesure la capacité d'une membrane à séparer deux gaz est donnée par le rapport de leurs perméabilités ( $G_i$ ) :

$$\alpha = G_A / G_B$$

Nature du polymère	G à 25 °C			$\alpha_{A/B} = G_A / G_B$ à 25 °C
	en $10^{10} \text{ cm}^3 (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$			
	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Couple CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>
	Polymères «caoutchoucs » ou ELASTOMERES			
Poly(1-triméthylsilyl-1-propyne).....	2 100	18 000	4 200	4,3
Poly(diméthylsiloxane).....	238	2 700	800	3,4
Caoutchouc naturel.....	8,1	131	30	4,4
Buna-S.....	6,32	124	21	5,9
Caoutchouc butyle.....	0,33	5,18	0,78	6,6
	Polymères «vitreux » ou PLASTOMERES			
Poly(méthylpentène).....	4,5	.....	.....	.....
Poly(oxydiméthylphénylène).....	3,81	75,7	.....	.....
Polystyrène.....	2,55 (*)	23,3 (*)	2,73 (*)	8,5 (*)
Polycarbonate.....	0,300	10 (*)	0,5 (*)	20 (*)
Polysulfone.....	0,19	6,4	0,23	18 (**)
Poly(fluorure de vinyle).....	0,0042	.....	.....	.....

(\*) : 30 °C ; (\*\*) : 35 °C

TABLEAU 6 : perméabilité et sélectivité des polymères «caoutchoucs » et «vitreux», par centimètre d'épaisseur de membrane [10].

### I. 2. 1. Types de modules utilisés pour l'épuration du biogaz

#### □ *Module spirale :*

Les modules spirales sont essentiellement constitués par l'empilement de quatre membranes planes enroulées en spirales autour d'un tube central creux, destiné à collecter le gaz basse pression qui perméé.

#### □ *Modules à fibres creuses*

Ce sont eux qui, pour la perméation, font l'objet des réalisations industrielles les plus importantes.

D'une façon générale, ces modules sont constitués de faisceaux de fibres creuses capillaires (de diamètre externe inférieur à 1mm), placé à l'intérieur d'une enceinte cylindrique en métal.

Le mélange gazeux à séparer (haute pression) circule à l'extérieur des fibres, le gaz perméé circule à l'intérieur des fibres et est collecté à une ou aux deux extrémités des fibres (figure 2- 7,8).

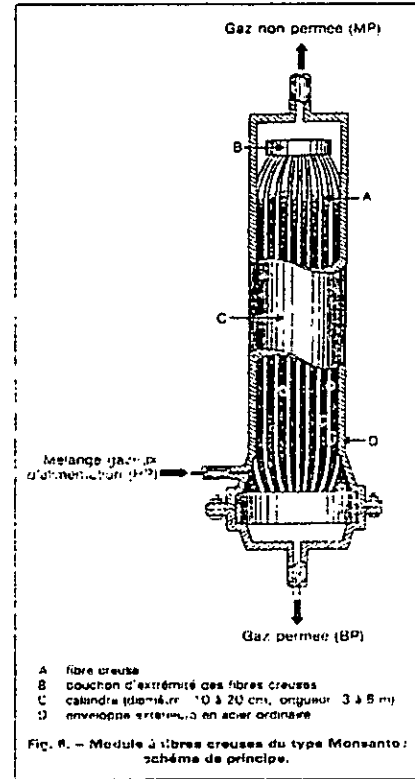
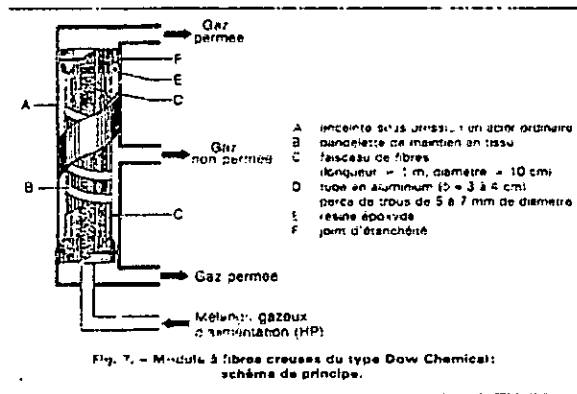
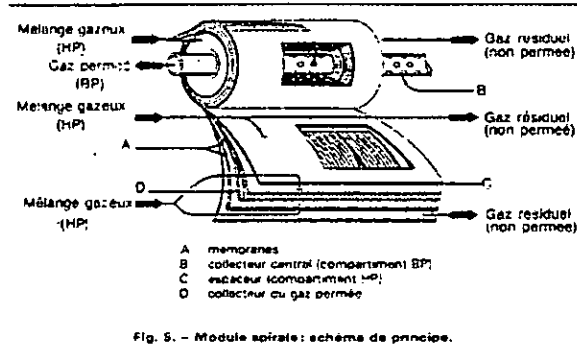


FIGURE 2 : Types de modules utilisés en perméation gazeuse [10].

### 1. 3. Séparation et épuration par adsorption [7]

L'adsorption est un phénomène physique par lequel un solide fixe les molécules d'un corps sur sa surface sous l'action des forces de Van der Waals.

Cette technique est ancienne dans son application à l'épuration. 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.



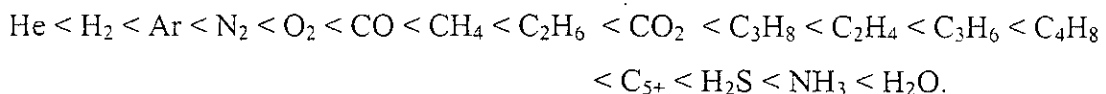
- 0,3 à 1,0 nm pour les *tamis moléculaires* de type 3A, 4A, la désignation A signifiant Angström ;
- 0,5 à 2,0 nm pour certains *charbons actifs* ;
- 2 à 4 nm pour des *silicagels* et des *aluminés activées* ;

Les adsorbants sont sélectionnés en fonction de leur affinité pour certains types de molécules ; la taille de 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, comme 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).

Parmi les adsorbants, seuls les tamis moléculaires ont des performances acceptables pour l'arrêt de CO<sub>2</sub> en teneur supérieure à 1%.

Dans l'application à la séparation des gaz, l'utilisation industrielle des procédés mettant en œuvre l'adsorption (PSA pressure swing adsorption et VSA pour vacuum swing adsorption) remonte au début des années 80. 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 :



#### I. 4. Séparation d'un mélange gazeux par compression :

Pour la séparation d'un mélange gazeux, il est possible de penser à la compression de ce dernier.

La condition nécessaire à l'application d'un tel procédé de séparation est d'avoir des points de liquéfaction parfaitement distincts.

Dans notre cas, deux des composés constituant le biogaz (dioxyde de carbone et l'hydrogène sulfuré) ont des points de liquéfaction différents de ceux du méthane et de l'azote (voir réseau des courbes de pression de vapeur des gaz (figure3)). Donc, on peut penser à une compression pour les éliminer en premier lieu.

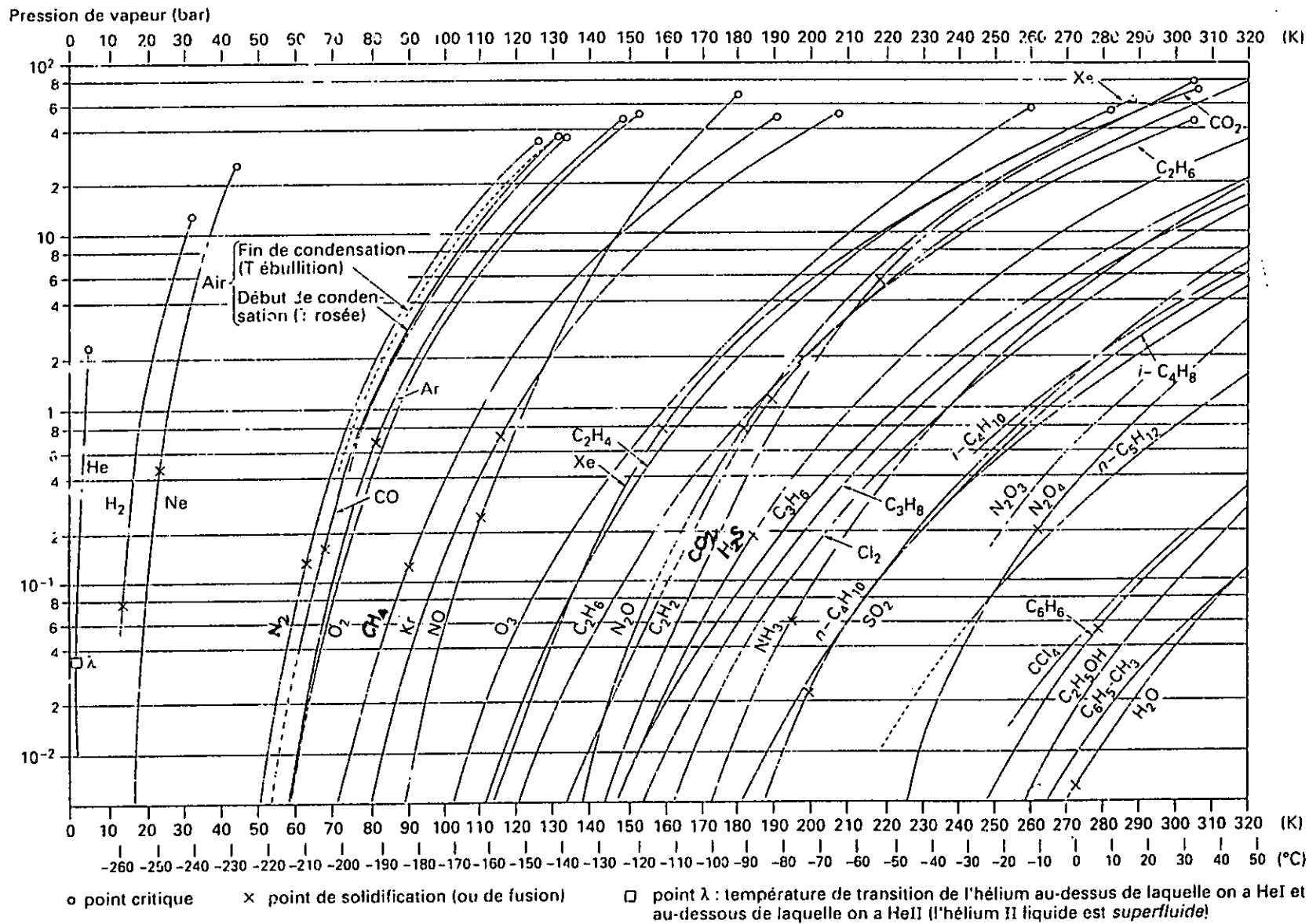


FIGURE 3 : courbes de pression de vapeur des gaz [7]

## **Chapitre 3 :**

### *Partie expérimentale*

Nos expériences ont été réalisées au laboratoire de biomasse du CDER (Centre Des Energies Renouvelables) de Bouzareah. Les analyses, pour la caractérisation du biogaz obtenu, ont été faites au Centre de Recherche et de Développement (CRD) de Boumerdes.

### **I. Dispositif expérimental pour la production du biogaz :**

Le dispositif expérimental est constitué de plusieurs parties :

#### **➤ La cuve de digestion (digesteur) :**

C'est une enceinte fermée dans laquelle les matières organiques sont soumises à l'action des bactéries. Il est constitué de deux parties : le dôme gazométrique et la partie inférieure au digesteur. Ces deux dernières sont ensuite reliées par une virole étanche d'une largeur de 7 cm et d'une épaisseur de 3 mm, fixée par des écrous à 15 cm d'écart.

Le digesteur est muni de trois tuyaux à vannes de 60 cm de diamètre pour l'amélioration en substrat frais et son évacuation une fois digérée en cas d'utilisation en procédé continu, et le troisième pour la vidange totale.

Un cumulus d'une capacité de 70 l et un circulateur seront reliés à un serpentín en cuivre d'un diamètre de 20/27 mm. Celui-ci est porté par un support métallique soude intérieurement à la cuve. Il nous permet d'obtenir une température du substrat égale à 35 C en réglant les paramètres.

#### **➤ Le gazomètre à cloche :**

Il est composé de deux parties :

➤ *Un bâtis extérieur* constitué par une cuve à fond plat d'une hauteur de 1,25 m 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 155 cm chacune.

#### **➤ La cloche gazométrique :**

Constituée une cuve à fond arrondi ouverte sur sa base. Elle est munie d'un tuyau d'alimentation doté d'un manomètre et d'un robinet d'arrêt ainsi que d'un tuyau de sortie mesurant 20/27 mm. de diamètre.

Un tube en « u » soudé de part et d'autre de la cloche permettra son coulissage sur les barres de guidages.

➤ **Système de chauffage du substrat :**

Pour le chauffage du substrat, l'eau est utilisée comme vecteur de transport de la chaleur produite et permet d'atteindre une température avoisinant les 38°C.

➤ **L'agitation :**

L'agitateur est manuel, constitué de trois palettes avec un angle de 120° entre elles.

Au cours de la fermentation, la fréquence d'agitation est de deux fois par semaine jusqu'à liquéfaction du substrat.

L'agitation a pour fonction d'homogénéiser l'ensemble de la matière en fermentation et d'éviter ainsi la décantation et l'accumulation de matière surnageante.

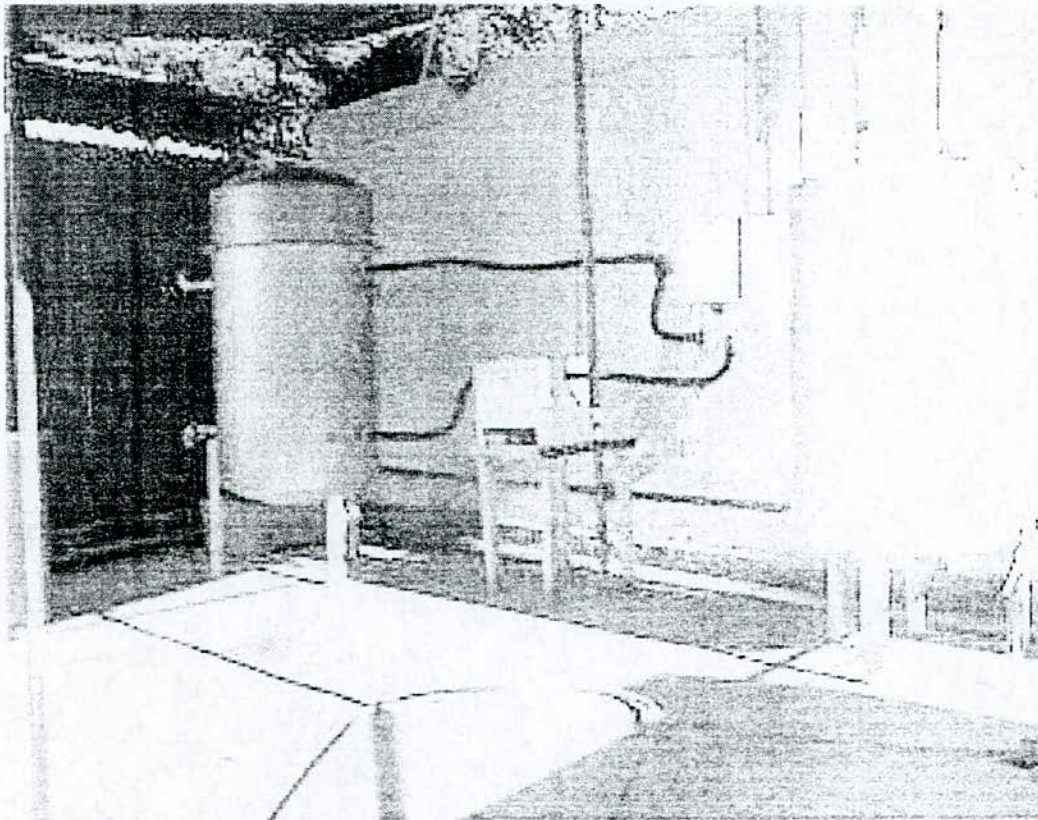


FIGURE 4 : dispositif expérimental utilisé pour la production du biogaz au CDER.

Le schéma du dispositif expérimental utilisé, pour la production du biogaz, est présenté dans la figure 5 :

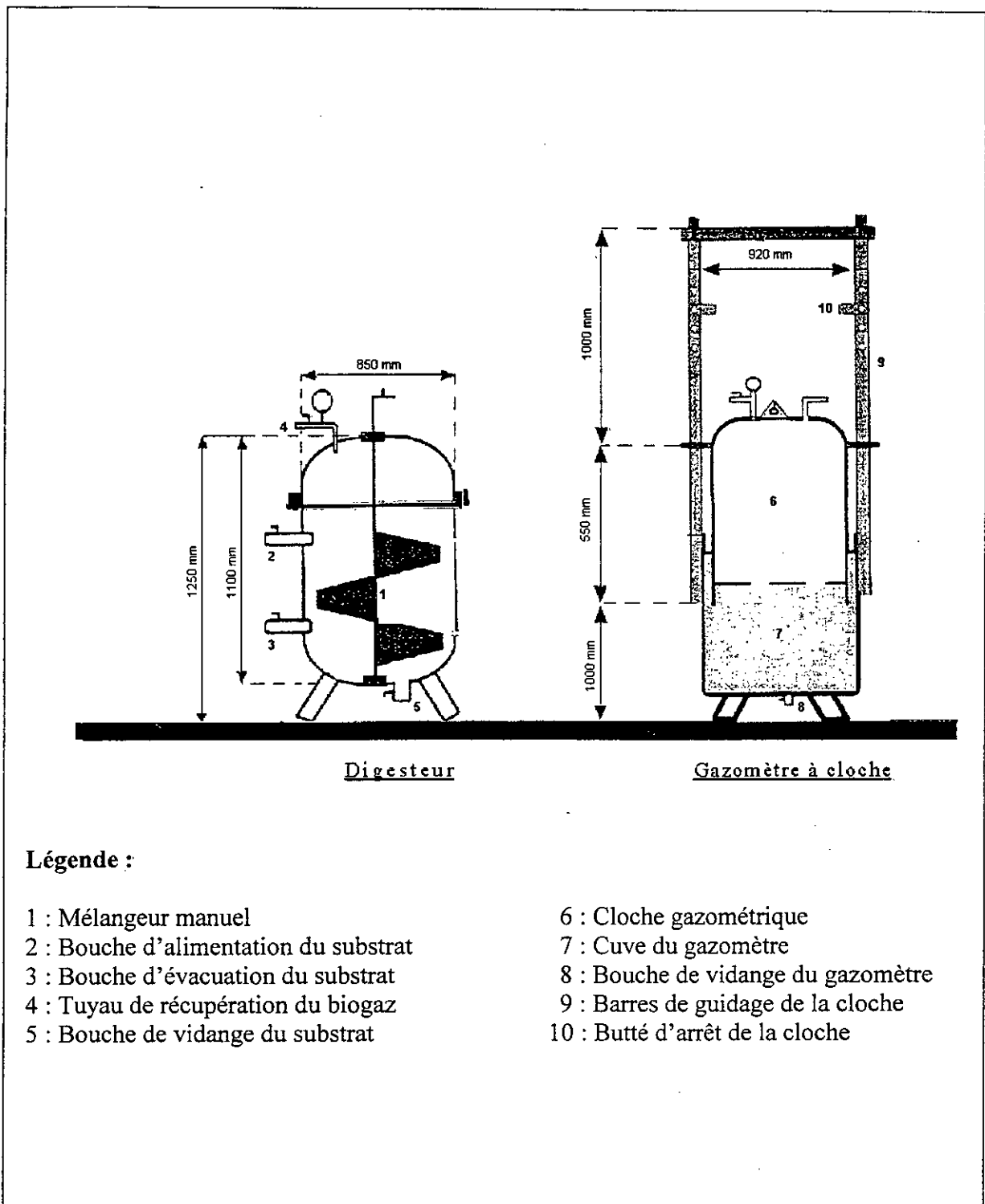


FIGURE 5 : dispositif expérimental de production de biogaz[4].

## II. Première expérience :

Elle a débuté le 21 janvier 2002, avec une quantité initiale en substrat égale à 400 kg, un taux d'humidité de 80 % et une dilution de 30 %. La fermentation est de type mésophile, donc une température avoisinant les 40 °C et le procédé choisi est le procédé discontinu.

La charge utilisée, pour la production de biogaz, est de la bouse de vaches provenant d'une ferme se trouvant à Sidi Boukhris, Draria.

Le taux d'humidification correspond au pourcentage d'eau se trouvant dans le substrat initial. Il a été déterminé en mettant dans l'étuve, à 105°C pendant 24 heures, une certaine quantité de ce dernier et en faisant la pesée à sa sortie.

Le taux de dilution égal à 30%, a été obtenu en considérant la fraction d'eau rajoutée. Pour un volume de substrat, on utilise deux volumes d'eau.

La mesure de certains paramètres physiques est nécessaire pour le suivi de la fermentation. Cela nous permet de corriger ces derniers au fur et mesure de l'avancement de l'expérience.

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

Pour la température du digestat, la lecture se fait à l'aide d'un thermomètre introduit au cœur de la matière fermentée (comme le montre la figure 3).

Le volume du biogaz produit est comptabilisé à l'aide d'un compteur placé en aval du digesteur de précision égale à  $10^{-3}$  m<sup>3</sup>. Il nous permet de déterminer la production journalière à chaque étape de la méthanisation.

Pour cette première fermentation, le biogaz n'a pas été traité faute de moyens : poche d'échantillonnage de gaz, produits, matériels, etc.

**1. Résultats et paramètres mesurés :**

Le suivi de l'expérience nous donne les résultats présentés dans le tableau 4 ci-dessous. Ils nous indiquent l'évolution du milieu (PH, Température du substrat....).

**TABLEAU 7 :** indications des paramètres mesurés lors de la méthanisation.

date	Nbre. Jours	T° subst.	PH	Volume de biogaz au compteur	
				cumulé	journalier
21/01/02	1	15		0,00	0,00
22/01/02	2	37	7,47	0,261	0,261
23/01/02	3	28	7,71	0,306	0,045
26/01/02	6	52	6,98	0,328	0,022
27/01/02	7	45	6,67	0,361	0,033
28/01/02	8	37	6,76	0,417	0,056
29/01/02	9	30	6,66	0,444	0,027
30/01/02	10	35	6,63	0,463	0,019
02/02/02	13	34		0,915	0,029
03/02/02	14	35	6,82	1,166	0,423
04/02/02	15	34	6,63	1,337	0,171
05/02/02	16	34		1,406	0,069
06/02/02	17	35	6,43	1,430	0,024
09/02/02	20	37	6,00	2,980	0,55
10/02/02	21	38	6,20	3,503	0,523
11/02/02	22	40	5,83	4,185	0,682
12/02/02	23	38	6,00	4,785	0,6
13/02/02	24	38	5,97	5,624	0,839
16/02/02	27	37	5,94	8,438	2,814
17/02/02/	28	36	6,31	9,019	0,581
18/02/02	29	35	6,33	10,009	0,99
19/02/02	30	35	6,15	10,712	0,703
20/02/02	31	36	6,88	11,415	0,703
24/02/02	35	37	6,64	13,973	2,558
25/02/02	36	37	7,09	14,623	0,650



date	Nbre. Jours	T° subst.	PH	Volume de biogaz au compteur	
				cumulé	journalier
26/02/02	37	38	7.33	15.344	0.721
27/02/02	38	38	7.33	16.022	0.678
02/03/02	41	37	7.34	17.860	1.838
03/03/02	42	33	7.45	18.333	0.473
04/03/02	43	33	7.46	18.807	0.474
05/03/02	44	3237	7.46	19.112	0.305
06/03/02	45	34	7.37	19.455	0.343
09/03/02	48	36	7.49	20.544	1.089
10/03/02	49	37	7.41	20.908	0.364
11/03/02	50	36	7.48	21.245	0.334
12/03/02	51	36		21.569	0.324
13/03/02	52	35	7.36	21.977	0.408
16/03/02	55	36	7.35	22.832	0.855
18/03/02	57	30	7.44	23.272	0.44
19/03/02	58	31	7.53	23.476	0.204
20/03/02	59	36	7.55	23.738	0.262
23/03/02	62	37	7.61	24.802	1.064
25/03/02	64	35	7.53	25.289	0.487
26/03/02	65	34	7.57	25.471	0.182
27/03/02	66	31	7.55	25.653	0.182
30/03/02	69	30	7.49	26.140	0.487
31/03/02	70	34	7.53	26.271	0.131
01/04/02	71	35	7.52	26.402	0.131
02/04/02	72	34	7.50	26.517	0.115
03/04/02	73	31	7.48	26.615	0.098
06/04/02	76	36		26.898	0.283

—  $V_j = F(N_j)$   
 - - - courbe de tend.  $V_j = F(N_j)$

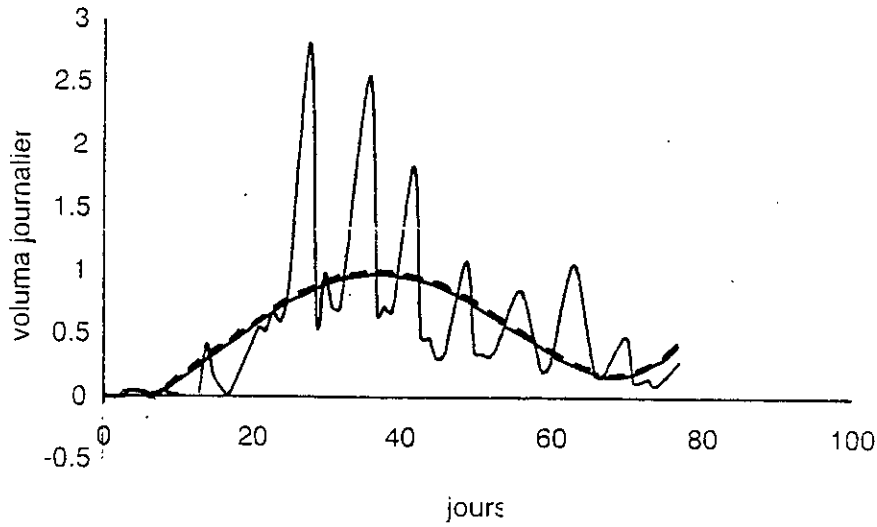


FIGURE 6: Volume journalier ( $m^3$ ) de biogaz recueilli.

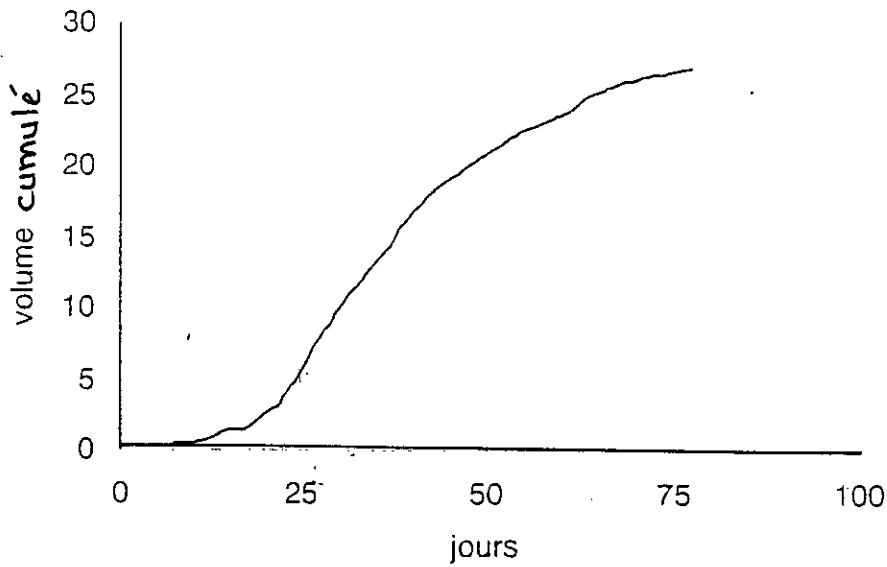


FIGURE 7: Volume cumulé ( $m^3$ ) de biogaz recueilli.

Ces deux courbes nous indiquent la production journalière (fig.6) et cumulée (fig.7) en biogaz pendant 76 jours de suivi.

Le volume total obtenu est de  $26.898 \text{ m}^3$  pour une charge initiale de bouses de vaches égale à 400 kg. On peut ainsi estimer la production par kilogramme de substrat : Elle est égale à  **$0.067 \text{ m}^3/\text{kg}$** .

Le temps d'amorce du processus a duré approximativement 10 jours. On a atteint le maximum de production entre le 21<sup>ème</sup> jour et le 40<sup>ème</sup>.

Sachant que la méthanisation se passe en deux phases, une première qui est l'hydrolyse, le temps d'amorce peut correspondre à cette phase de l'expérimentation.

On peut noter qu'à partir du 21<sup>ème</sup> jour, l'agitation dans le digesteur a été arrêtée car le substrat s'est liquéfié.

La deuxième phase étant la méthanisation proprement dite, la production en volume a atteint son maximum.

Remarque : Le volume journalier obtenu se présente sous forme de pic plus au moins dense, cela est principalement dû au fait qu'il n'y a pas eu prise de note du volume journalier pendant les week-end. Il en résulte un cumul de volume produit pendant trois jours.

On a essayé d'établir une courbe de production moyenne ayant l'allure représentée sur la figure (6).

## 2. Caractérisation du biogaz obtenu :

Une caractérisation du biogaz obtenu s'est effectuée par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Le pouvoir calorifique du gaz a été également calculé, en émettant une hypothèse sur la composition molaire finale de ce mélange gazeux, vu qu'il est stocké dans une même enceinte.

### ■ Résultats des analyses par CPG :

Le chromatographe utilisé est de type HP. Sa colonne est une DC 200 de longueur 19m en silicone. Le volume injecté est 1cc à une température égale à 130°C. Le gaz vecteur est l'hélium et l'injection se fait par vanne.

Nous donnons pour chaque analyse un tableau résumant les résultats de la chromatographie.

Pour chaque échantillon nous effectuons plusieurs analyses. Nous éliminons la première dont les résultats sont erronés à cause d'une utilisation de l'appareil par d'autres chercheurs avec des mélanges gazeux de composition différente.

Les chromatogrammes pour chaque échantillon sont donnés en annexe.

L'**échantillon 1** a été prélevé le mercredi 06 février 2002 correspondant au 17<sup>ème</sup> jour de production.

L'**échantillon 2** a été prélevé le mardi 19 février 2002 correspondant au 31<sup>ème</sup> jour de production.

L'**échantillon 3** a été prélevé le lundi 04 mars 2002 correspondant au 44<sup>ème</sup> jour de production.

L'appareil utilisé pour ces analyses nous donne la surface de chaque pic.

Les spécifications de l'appareil nous donnent des constantes pour le calcul de la composition molaire du biogaz.

Ainsi, pour l'azote, ce coefficient est égal à  $6,24 \cdot 10^{-6}$ ; pour le méthane, il est de  $8,86 \cdot 10^{-6}$  et pour le dioxyde de carbone  $5,76 \cdot 10^{-6}$ .

On obtient les résultats présentés dans les tableaux 5,6,7 ci-dessous :

N° DE L'ANALYSE	CONSTITUANT	SURFACE	COEFF.	SURF.XCOEFF.	$\Sigma$	%MOL.
01	N <sub>2</sub>	2347558	6,24 .10 <sup>6</sup>	14,64876192	65,45754014	22,38
	CH <sub>4</sub>	3823565	8,86.10 <sup>6</sup>	33,8767859		51,75
	CO <sub>2</sub>	2939582	5,76.10 <sup>6</sup>	16,93199232		25,86
02	N <sub>2</sub>	552996	6,24 .10 <sup>6</sup>	3,45069504	66,63946686	5,18
	CH <sub>4</sub>	4341165	8,86.10 <sup>6</sup>	38,4627219		57,72
	CO <sub>2</sub>	4292717	5,76.10 <sup>6</sup>	24,72604992		37,10

TABLEAU 5 : Résultats d'analyses de l'échantillon 1 par CPG.

N° DE L'ANALYSE	CONSTITUANT	SURFACE	COEFF.	SURF.XCOEFF	$\Sigma$	%MOL.
01	N <sub>2</sub>	115762	6,24.10 <sup>6</sup>	0,72235488	64,7226224	1,11
	CH <sub>4</sub>	4831424	8,86. 10 <sup>6</sup>	42,80641664		66,138
	CO <sub>2</sub>	3679488	5,76. 10 <sup>6</sup>	21,19385088		32,74
02	N <sub>2</sub>	118922	6,24.10 <sup>6</sup>	0,74207328	66,74598828	1,11
	CH <sub>4</sub>	4865690	8,86. 10 <sup>6</sup>	43,1100134		64,58
	CO <sub>2</sub>	3683453	5,76. 10 <sup>6</sup>	21,21668928		31,78

TABLEAU 6 : Résultats d'analyses de l'échantillon 2 par CPG.

N° DE L'ANALYSE	CONSTITUANT	SURFACE	COEFF.	SURF.XCOEFF.	$\Sigma$	%MOL.
01	N <sub>2</sub>	238644	6,24 .10 <sup>6</sup>	1,48913856	64,333832	2,31
	CH <sub>4</sub>	4304816	8,86.10 <sup>6</sup>	38,14066976		59,29
	CO <sub>2</sub>	4288893	5,76.10 <sup>6</sup>	24,70402368		38,4
02	N <sub>2</sub>	251144	6,24 .10 <sup>6</sup>	1,56713856	64,8342934	2,42
	CH <sub>4</sub>	4353226	8,86.10 <sup>6</sup>	38,56958236		59,49
	CO <sub>2</sub>	4287773	5,76.10 <sup>6</sup>	24,69757248		38,09

TABLEAU 7 : Résultats d'analyses de l'échantillon 3 par CPG.

où:

COEFF. : coefficient donné pour chaque composé.

SURF. : surface du pic.

%MOL. : composition molaire.

**Exemple de calcul du %MOL pour le CO<sub>2</sub> (tab.7 :analyse 2):**

On lit sur le chromatogramme les surfaces des pics obtenus (SURF.) .

Pour le CO<sub>2</sub> : SURF = 4287773.

$$\text{COEFF.} = 5,76 \cdot 10^{-6} \text{ (donné).}$$

En fait le produit : (SURF .COEFF.)<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 24,69757248.

On fait le même calcul pour les autres composés, on obtient :

$$(\text{SURF.} \cdot \text{COEFF.})_{\text{C}_{11}\text{H}_4} = 38,56958236.$$

$$(\text{SUR.} \cdot \text{COEFF.})_{\text{N}_2} = 1,56713856.$$

La somme de ces trois produits nous donne :

$$\Sigma = 64,8342934.$$

Le pourcentage molaire est égal :

$$(\% \text{MOL}) = (\text{SURF} \cdot \text{COEFF.})_{\text{CO}_2} / \Sigma.$$

On obtient alors : (%MOL)<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 38,09 %.

FIGURE 8 : la production de méthane au cours du temps à partir des bouses de vaches.

La composition en méthane du biogaz a atteint une valeur moyenne de 57% au bout de 17 jours. Elle a augmenté de 8% durant les 14 jours suivants atteignant 65%. Elle a baissé de 6% par la suite, avec une composition molaire moyenne en méthane égale à 59%.

Le maximum a été atteint entre le 21<sup>ème</sup> et le 40<sup>ème</sup> jour, avec un pourcentage en méthane avoisinant les 65%, ce qui correspond aux plus grands volumes journaliers enregistrés. Ce résultat pourrait nous amener à penser, qu'il s'agit là de la période de transformation des acides gras volatils (AGV) en méthane et en dioxyde de carbone.

Nous avons essayé d'établir une courbe de tendance d'équation (en blanc):

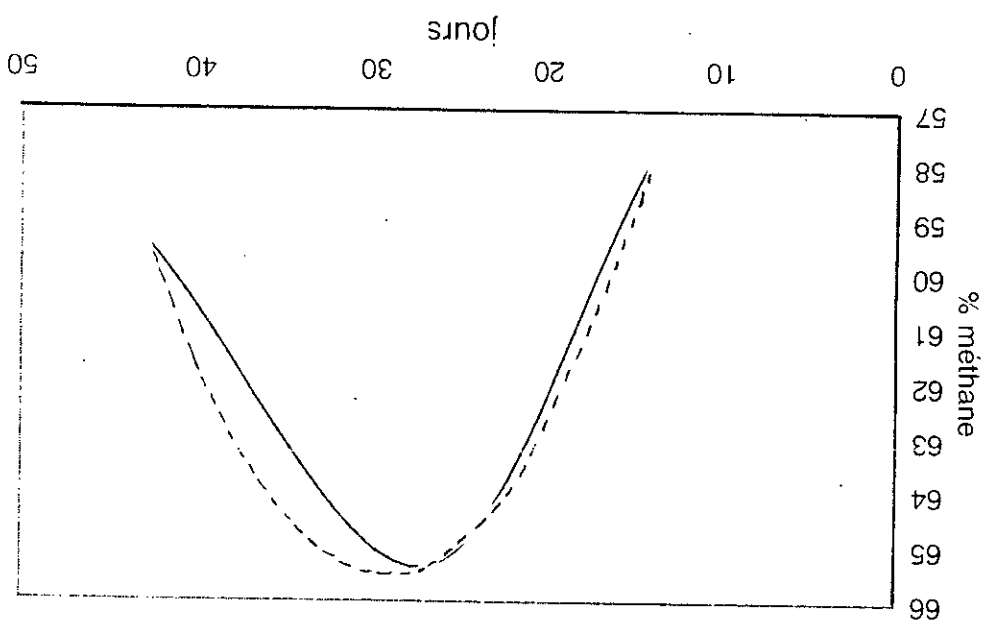
$$\% \text{ méthane} = -0.0327 N_j^2 + 1.9184 N_j + 37.42 \text{ ; avec } R^2 = 1 \text{ (erreur minimale)}$$

Le calcul de la précision:  $\% \text{méthane}_{\text{exp}}$  est lu sur la figure 8.

Pour  $N_j = 17$ , on trouve  $\% \text{méthane}_{\text{cal}} = 60,6\%$ .

$$\text{Donc, } (\% \text{méthane}_{\text{cal}} - \% \text{méthane}_{\text{exp}}) / (\% \text{méthane}_{\text{exp}}) = 6\%$$

On peut ainsi estimer la durée de la fermentation, dans ce cas. Elle égale à 74,108 jours.



$$\% \text{ méthane} = -0.0327 N_j^2 + 1.9184 N_j + 37.42 \quad R^2 = 1$$

--- courbe de tend.  $\% \text{CH}_4 = F(N_j)$   
 —  $\% \text{CH}_4 = F(N_j)$

■ Calcul du pouvoir calorifique inférieur :

Pour le calcul du pouvoir calorifique du biogaz produit, nous utiliserons la norme ISO 6976 : « Gaz naturel : calcul du pouvoir calorifique, de la masse volumique et de la densité » (présentée dans l'annexe).

Du fait du stockage en continu du biogaz produit, dans une même enceinte, nous pouvons émettre l'hypothèse d'une composition finale : 35% pour le CO<sub>2</sub>, 57% pour le méthane et 8% pour l'azote.

En prenant en considération cette hypothèse, on obtient le calcul suivant du PCI :

	X <sub>i</sub>	PCI <sub>i</sub>	d <sub>i</sub>	e <sub>j</sub>	(b <sub>j</sub> ) <sup>1/2</sup>	X <sub>j</sub> · PCI <sub>i</sub>	X <sub>j</sub> · d <sub>i</sub>	X <sub>j</sub> · e <sub>j</sub>	X <sub>j</sub> · (b <sub>j</sub> ) <sup>1/2</sup>
CH <sub>4</sub>	0,57	33 938	0,5339	0,6785	0,0447	19344,66	0,3034	0,3867	0,0255
N <sub>2</sub>	0,08	-	0,9672	1,1848	0,0173	-	0,0774	0,0947	0,0014
CO <sub>2</sub>	0,35	-	1,5195	1,8613	0,0614	-	0,5318	0,6514	0,0215
						19344,66	0,9135	1,1328	0,0484

TABLEAU 8 : Calcul du PCI, selon la norme ISO 6976, du biogaz obtenu.

Avec :

X<sub>j</sub> : Composition molaire du constituant (j).

PCI<sub>j</sub> : Pouvoir calorifique inférieur parfait du constituant (j) à 15°C pour un volume donné à 15°C et à une pression 1.013 bar.. ( kJ · m<sup>-3</sup> ).

d<sub>j</sub> : Densité du constituant (j) (par rapport à l'air).

e<sub>j</sub> : Masse volumique du constituant (j)..... ( kg · m<sup>-3</sup> ).

(b<sub>j</sub>)<sup>1/2</sup> : Facteur de sommation.

Calculant d'abord le facteur de compressibilité du mélange gazeux Z<sub>mix</sub> :

$$Z_{mix} = 1 - (\sum X_j \cdot (b_j)^{1/2})^2.$$

Donc, Z<sub>mix</sub> = 0,998.

Calculant PCI réel du mélange :

$$PCI \text{ réel du mélange} = \sum_i (X_j \cdot PCS_i) / Z_{mix} = 19344,66 / 0,998.$$

$$PCI \text{ réel du mélange} = 19383,43 \text{ kJ} / \text{m}^3.$$

$$d = 0,9135 \cdot 0,99958 / 0,998 = 0,915.$$

$$e = 1,1328 / 0,998 = 1,135 \text{ kg} / \text{m}^3.$$



En considérant le volume total produit qui est égal à  $26,898 \text{ m}^3$  et la valeur calculée du PCI, l'énergie totale obtenue est de  $5,214 \cdot 10^{15} \text{ kJ}$ .

Sachant que le taux d'humidité dans le substrat initial (bouses de vaches) est de 80%, la quantité de matière valorisable par calcination est égale à 80 kg.

Les bouses de vaches, à raison de 5500 kcal/kg, nous procurent une quantité d'énergie égale à 440 000 kcal, ce qui équivaut à  $1,839 \cdot 10^6 \text{ kJ}$ .

Cela nous amène à dire qu'une calcination serait plus intéressante du point de vue énergie fournie. Néanmoins, il faut prendre en considération les différents aspects de la méthanisation : réduction de la pollution, utilisation du digestat comme engrais et une décentralisation en matière de distribution de l'énergie.

**III. Deuxième expérience :**

Une deuxième fermentation a été lancée le 17 avril 2002 au laboratoire de biomasse au CDER. La même nature de substrat a été utilisée de quantité égale à 376kg. Sa provenance est néanmoins différente, la ferme cette fois se trouve à Bouzaréah.

Nous donnons les premiers résultats de cette deuxième fermentation qui est toujours en cours.

**1. Résultats et paramètres mesurés :**

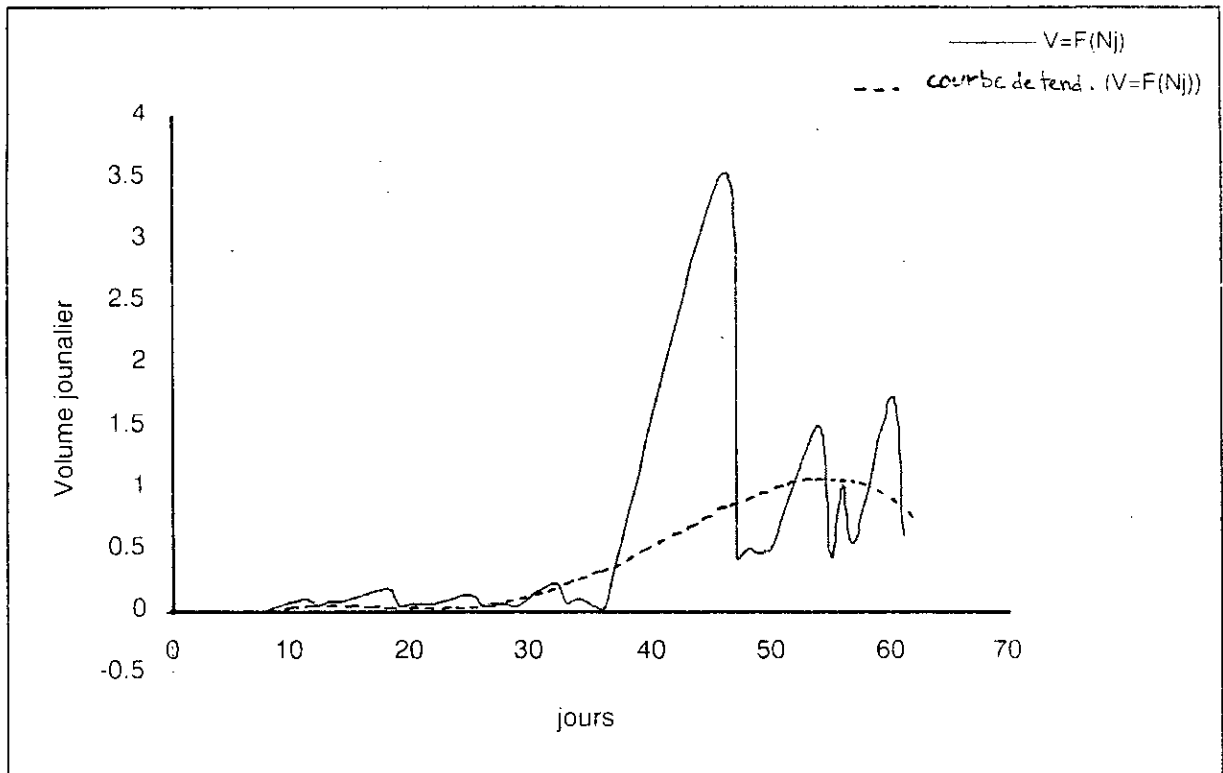
Le suivi de l'expérience nous donne les résultats présentés dans le tableau 4 ci-dessous. Ils nous indiquent l'évolution du milieu (PH, Température du substrat...).

**TABLEAU 9:** indications des paramètres mesurés lors de la méthanisation.

Date	Nbre. de jour	T° Subst.	pH	Volume de biogaz	
				Au compteur	
				cumulé	Journalier
17/04/2002 <b>Remplissage incomplet</b>	1	15	-	-	-
20/04/2002 <b>Fermeture du digesteur</b>	4	15	-	-	-
21/04/2002 <b>Problème de chauffage</b>	5	15	-	-	-
24/04/2002 <b>Chauffage stable</b>	8		6,35	0	0
27/04/2002	11	35	6,20	0,088	0,088
28/04/2002	12	35	5,9	0,114	0,026
29/04/2002	13		6,09	0,182	0,068
30/04/2002	14		6,13	0,247	0,065
04/05/2002	18	30	5,92	0,424	0,177
05/05/2002	19	30	5,99	0,465	0,041
06/05/2002	20		5,98	0,509	0,044
07/05/2002	21	35	5,99	0,554	0,048
08/05/2002	22	35	6,01	0,604	0,050
11/05/2002	25	35	5,83	0,722	0,118
12/05/2002	26	35	5,88	0,757	0,035
13/05/2002	27	-	5,94	0,797	0,040

Date	Nbre. de jour	T° Subst.	pH	Volume de biogaz	
				Au compteur	
				cumulé	Journalier
14/05/2002	28	-	5,83	0,850	0,053
15/05/2002	29	-	5,80	0,892	0,042
18/05/2002	32	-	5,67	1,107	0,215
19/05/2002	33	-	5,63	1,167	0,060
20/05/2002	34	-	5,72	1,252	0,085
21/05/2002	35	-	5,70	1,286	0,034
22/05/2002	36	-	5,77	1,294	0,008
26/05/2002	40	-	5,68	-	-
27/05/2002	41	-	5,69	-	-
28/05/2002	42	-	5,70	-	-
01/06/2002	46	-	-	4,825	3,531
02/06/2002	47	-	6,25	5,242	0,417
03/06/2002	48	-	6,44	5,768	0,488
04/06/2002	49	-	6,36	6,225	0,457
05/06/2002	50	-	6,33	6,730	0,505
09/06/2002	54	-	6,75	8,219	1,489
10/06/2002	55	-	6,85	8,652	0,433
11/06/2002	56	-	6,84	9,672	1,02
12/06/2002	57	-	6,86	10,221	0,549
15/06/2002	60	-	6,81	11,944	1,723
16/06/2002	61	-	6,96	12,549	0,605

On obtient une courbe de production journalière présentée par la figure 9 :



**FIGURE 9** : Volume journalier ( $m^3$ ) de biogaz recueilli.

On peut remarquer, d'après la courbe de production, qu'on soit au début de fermentation. Un problème d'étanchéité ainsi que de chauffage a retardé son lancement.

Remarque : Le volume journalier obtenu se présente sous forme de pic plus au moins dense, cela est principalement dû au fait qu'il n'y a pas eu prise de note du volume journalier pendant les week-end. Il en résulte un cumul de volume produit pendant trois jours.

On a essayé d'établir une courbe de production moyenne ayant l'allure représentée sur la figure (9).

## 2. Caractérisation du biogaz obtenu :

Une caractérisation du biogaz obtenu s'est effectuée par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Le PCI a aussi été calculé pour un échantillon.

Dans le but de purifier le biogaz obtenu, un choix des deux procédés d'épuration du biogaz s'est fait selon le matériel mis à notre disposition : adsorption sur de la chaux éteinte et l'absorption par une solution aqueuse de soude.

La comparaison de ces deux méthodes d'épuration, permet d'avoir une idée sur l'efficacité de chacune d'elles.

Pour déterminer l'efficacité de chaque procédé, nous faisons deux prélèvements : avant et après épuration.

### Utilisation de la chaux éteinte comme adsorbant

**La chaux** [13]: il est nécessaire de définir tout d'abord les différentes formes souvent globalisées, aussi bien du point de vue de l'appellation, que dans les données économiques concernant la chaux :

**Calcaire** :  $\text{CaCO}_3$

**Chaux vive** :  $\text{CaO}$

**Chaux éteinte** :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

**Eau de chaux** : solution aqueuse saturée en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dont la solubilité est de l'ordre de 1g/l en  $\text{CaO}$  à 40°C et décroît à 0,6 g/l lorsque la température s'élève par exemple à 100°C.

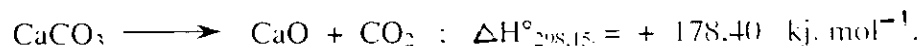
**Lait de chaux** : suspension de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en phase aqueuse.

**Chaux hydraulique** : produit résultant de la cuisson de calcaires naturels plus ou moins argileux. Il s'agit tout simplement d'un ciment pauvre en silice et surtout en alumine.

On utilisera de la chaux éteinte en raison de sa disponibilité.

En l'utilisant comme adsorbant, par voie sèche, on obtient comme produit du *calcaire*.

Ce dernier peut être valorisé par calcination à 1100 – 1200 °C, on obtiendra ainsi de la chaux vive avec un dégagement de dioxyde de carbone suivant la réaction suivante :



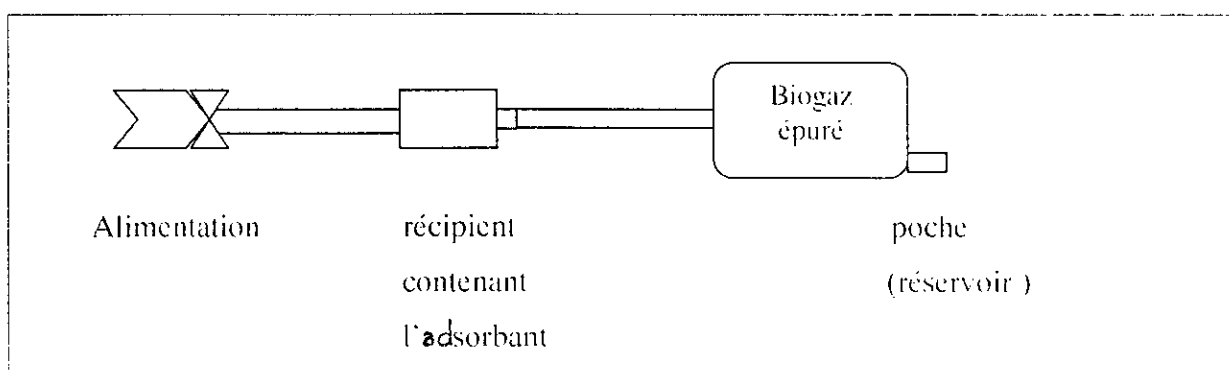
Nous ne pouvons pas utiliser de la chaux éteinte en suspension pour l'adsorption de  $\text{CO}_2$ , car un moteur d'agitation est nécessaire, ce qui n'est pas disponible.

**Description de l'installation [adsorbant : chaux éteinte]:**

Nous avons utilisé pour ces expériences l'installation décrite ci-dessous :

- ✓ Poche en plastique (utilisée dans le domaine médical).
- ✓ Un tuyau d'alimentation de rayon égal à 0.5 cm.
- ✓ Un récipient en plastique de rayon 3.5 cm et 7 cm de longueur.
- ✓ Colle «SICA » pour l'étanchéité de l'installation.

Le schéma de l'installation (figure 9) pour l'épuration du biogaz est représenté ci-dessous :

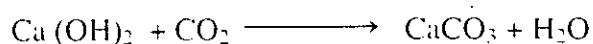


**FIGURE 10** : Schéma de l'installation pour l'adsorption du  $\text{CO}_2$  sur de la chaux éteinte.

On fait passer le mélange gazeux dans le récipient contenant la chaux éteinte, puis récupéré dans la poche en plastique

Pour déterminer la masse à utiliser pour ce test, nous avons rempli le récipient représenté ci-dessus, de telle manière à minimiser le volume d'air dans ce dernier pour ne pas fausser les résultats des analyses. Et on trouve la masse égale à 19 g.

On obtient la réaction suivante :



En considérant la stœchiométrie de la réaction, nous pouvons calculer le volume de biogaz à épurer pour une quantité de chaux égale à 19 g.

Calcul de la concentration de  $\text{CO}_2$  :

Comme hypothèses:

$T = 20^\circ\text{C}$ .

$P = 1 \text{ atm}$  (vu que le débit obtenu est très faible).

$Y_{CO_2} = 35 \%$  (vu les résultats de la première expérience, on peut émettre cette hypothèse).

$$C_i = P_i / R.T = Y_i . P / R.T \dots (1)$$

Où :

$C_i$  : concentration du composé (i) dans le mélange gazeux... (mole/l).

$Y_i$  : composition molaire du composé (i) dans le mélange gazeux.

$P$  : pression totale de mélange gazeux... (atm).

$T$  : température ... (K).

$R$  : constante des gaz parfaits = 0,082 l. atm / mole. K.

En utilisant la relation (1), nous obtenons :

$$C_{CO_2} = 0,35 . 1 / 0,082 . 293 = 0,014 \text{ mole / l}$$

$$\Rightarrow C_{CO_2} = 14 \text{ mole / m}^3.$$

On masse molaire de  $Ca(OH)_2$  est égale à 74g/mole. Pour 19g, on a un nombre de mole égal à 0,257 mole.

Pour un mètre cube de biogaz, on a 14 moles de  $CO_2$ , en faisant une règle de trois :

Dans  $1 \text{ m}^3$  de biogaz  $\longrightarrow$  14 moles de  $CO_2$   $\longrightarrow$  14 moles de  $Ca(OH)_2$ .

Pour  $V$   $\longrightarrow$  0,257 mole.

Donc,  $V$  est égal à  $0,018 \text{ m}^3$ .

#### Utilisation de la soude comme absorbant

##### ✓ La Soude (NaOH) :

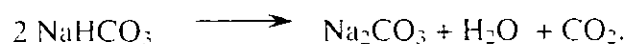
On a utilisé de la soude caustique (solution) de pureté égale à 98%.

La soude a longtemps été utilisée pour l'épuration des mélanges gazeux : l'absorption du dioxyde de carbone et de l'hydrogène sulfuré.

L'absorption suit la réaction suivante :



Le produit peut ainsi être valorisé par une décomposition thermique, qui s'effectue à  $200^\circ C$  dans des séchoirs à tambour tournant, chauffés par des tubes où circule de la vapeur. Ces tubes sont noyés dans la masse à calciner



Pour le choix final de la méthode à utiliser, il faut prendre en considération le matériel disponible à cet effet, ainsi que les résultats obtenus après épuration en fonction de l'utilisation future de biogaz épuré.

**Description de l'installation [absorbant : soude (solution aqueuse)] :**

Nous avons utilisé pour ces expériences l'installation décrite ci-dessous :

- ✓ Poche en plastique (utilisée dans le domaine médical).
- ✓ Un tuyau d'alimentation de rayon égal à 0,5cm.
- ✓ Une fiole en verre de capacité 1000ml.
- ✓ Colle «SICA» pour l'étanchéité de l'installation.
- ✓ Un tube en verre permettant l'introduction du biogaz jusqu'au fond de la fiole et la récupération du biogaz épuré.

On introduit le mélange gazeux dans la fiole, et on le récupère à la sortie de cette dernière dans la poche en plastique. La capacité maximale de la poche utilisée pour l'emmagasinage du biogaz épuré est de  $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ .

Pour l'obtention de la solution de soude ayant la concentration adéquate pour l'épuration du volume de biogaz égal à  $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ , nous faisons les calculs suivants :

Comme hypothèses :

$$T = 20^\circ\text{C}.$$

$$P = 1 \text{ atm (vu que le débit obtenu est très faible).}$$

$$Y_{\text{CO}_2} = 35 \text{ \% (vu les résultats de la première expérience, on peut émettre cette hypothèse).}$$

Donc,  $C_{\text{CO}_2} = 14 \text{ mole / m}^3$ . En considérant la stœchiométrie de la réaction, la masse de soude, correspondante à 14 moles, est égale à :  $560 \text{ g / m}^3$ .

$$\begin{array}{l} 0,56 \text{ g de soude} \longrightarrow 10^{-3} \text{ m}^3 \\ m_{\text{NaOH}} \longrightarrow 0,003 \text{ m}^3 \end{array}$$

$$\text{On obtient : } m_{\text{NaOH}} = 0,003 \cdot 10^3 \cdot 0,56 = 1,68 \text{ g.}$$

En sachant que, le volume de la fiole dans laquelle se passe l'épuration est de 1000 ml, la concentration de la soude utilisée pour l'épuration est de  $0,039 \text{ mole/l}$ .



■ Résultats des analyses par CPG :

Pour chaque échantillon, deux analyses ont été faites dont la première est erronée pour les mêmes raisons qu'auparavant.

L'échantillon 1 a été prélevé le mardi 30 avril 2002 correspondant au 10<sup>ème</sup> jour de production. Aucun test d'épuration n'a été réalisé.

L'échantillon 2 a été prélevé le lundi 13 mai 2002 correspondant au 23<sup>ème</sup> jour de production. Comme procédé d'épuration, seule l'adsorption sur de la chaux éteinte a été réalisée.

L'échantillon 3 a été prélevé le dimanche 02 juin 2002 correspondant au 43<sup>ème</sup> jour de production. Le test des deux procédés a été réalisé.

L'échantillon 4 a été prélevé le lundi 10 juin 2002 correspondant au 51<sup>ème</sup> jour de production. Comme procédé d'épuration, l'absorption par une solution aqueuse de soude à deux concentrations [1 mole/l et 2 mole/l] a été réalisée.

L'échantillon 5 a été prélevé le lundi 17 juin 2002 correspondant au 58<sup>ème</sup> jour de production. Comme procédé d'épuration, l'absorption par une solution aqueuse de soude à deux autres concentrations [2.5 mole/l et 3 mole/l] a été réalisée.

Les résultats sont donnés dans les tableaux ci-dessous :

N° DE L'ANALYSE	CONSTITUANT	SURFACE	COEFF.	SURF*COEFF	$\Sigma$	%MOL.
01	N <sub>2</sub>	198706	6,24 .10 <sup>-6</sup>	1,23992544	51,57315184	2,404
	CH <sub>4</sub>	2267800	8,86.10 <sup>-6</sup>	20,092708		38,960
	CO <sub>2</sub>	5250090	5,76.10 <sup>-6</sup>	30,2405184		58,636
02	N <sub>2</sub>	2209843	6,24.10 <sup>-6</sup>	13,78942032	64,0352408	21,534
	CH <sub>4</sub>	2271632	8,86.10 <sup>-6</sup>	20,12665952		31,431
	CO <sub>2</sub>	5229021	5,76.10 <sup>-6</sup>	30,11916096		47,035

TABLEAU 10 : Résultats d'analyses de l'échantillon 1 par CPG.

N° DE L'ANALYSE	CONSTITUANT	SURFACE	COEFF.	SURF.*COEFF.	$\Sigma$	%MOL.
<b>avant épuration</b>						
01	N <sub>2</sub>	926863	6,24 .10 <sup>-6</sup>	5,78362512	65,67931016	8,806
	CH <sub>4</sub>	2038292	8,86.10 <sup>-6</sup>	18,05926712		27,496
	CO <sub>2</sub>	7263267	5,76.10 <sup>-6</sup>	41,83641792		63,698
02	N <sub>2</sub>	931550	6,24.10 <sup>-6</sup>	5,812872	65,65292406	8,854
	CH <sub>4</sub>	2042481	8,86.10 <sup>-6</sup>	18,09638166		27,564
	CO <sub>2</sub>	7247165	5,76.10 <sup>-6</sup>	41,7436704		63,582
<b>Après épuration (chaux éteinte)</b>						
01	N <sub>2</sub>	657381	6,24 .10 <sup>-6</sup>	4,10205744	66,10872274	6,205
	CH <sub>4</sub>	2070787	8,86.10 <sup>-6</sup>	18,34717282		27,753
	CO <sub>2</sub>	7579773	5,76.10 <sup>-6</sup>	43,65949248		66,042
02	N <sub>2</sub>	659971	6,24 .10 <sup>-6</sup>	4,11821904	66,11313842	6,229
	CH <sub>4</sub>	2072195	8,86.10 <sup>-6</sup>	18,3596477		27,770
	CO <sub>2</sub>	7575568	5,76.10 <sup>-6</sup>	43,63527168		66,001

TABLEAU 11 : Résultats d'analyses de l'échantillon 2 par CPG.

Vu l'incohérence de ces derniers résultats, nous avons refait l'expérience avec la même installation et la même quantité de chaux éteinte, c.à.d : 19 g et pour pouvoir comparer les deux méthodes d'épuration, les expériences ont été réalisées en parallèles. La solution de soude utilisée est de concentration égale à 0,039 mole/l.

N° DE L'ANALYSE	CONSTITUANT	SURFACE	COEFF.	SURF.*COEFF	$\Sigma$	%MOL.
<b>avant épuration</b>						
01	N <sub>2</sub>	407852	6,24 .10 <sup>0</sup>	2,54499648	67,12817024	3,791
	CH <sub>4</sub>	4513184	8,86.10 <sup>0</sup>	39,98681024		59,568
	CO <sub>2</sub>	4270202	5,76.10 <sup>0</sup>	24,59636352		36,641
02	N <sub>2</sub>	411442	6,24.10 <sup>0</sup>	2,56739808	66,95724866	3,834
	CH <sub>4</sub>	4507331	8,86.10 <sup>0</sup>	39,93495266		59,642
	CO <sub>2</sub>	4245642	5,76.10 <sup>0</sup>	24,45489792		36,523
<b>Après épuration</b>						
<b>Avec la soude en solution aqueuse [0,039 mole/l]</b>						
01	N <sub>2</sub>	711753	6,24 .10 <sup>0</sup>	4,44133872	66,7282286	6,656
	CH <sub>4</sub>	5075690	8,86.10 <sup>0</sup>	44,9706134		67,394
	CO <sub>2</sub>	3006298	5,76.10 <sup>0</sup>	17,31627648		25,950
02	N <sub>2</sub>	713983	6,24 .10 <sup>0</sup>	4,45525392	66,68490034	6,681
	CH <sub>4</sub>	5072899	8,86.10 <sup>0</sup>	44,94588514		67,400
	CO <sub>2</sub>	3000653	5,76.10 <sup>0</sup>	17,28376128		25,919
<b>Avec la chaux éteinte</b>						
01	N <sub>2</sub>	551126	6,24 .10 <sup>0</sup>	3,43902624	66,39124386	5,180
	CH <sub>4</sub>	4301907	8,86.10 <sup>0</sup>	38,11489602		57,410
	CO <sub>2</sub>	4312035	5,76.10 <sup>0</sup>	24,8373216		37,411
02	N <sub>2</sub>	554823	6,24 .10 <sup>0</sup>	3,46209552	66,57010894	5,201
	CH <sub>4</sub>	4316173	8,86.10 <sup>0</sup>	38,24129278		57,445
	CO <sub>2</sub>	4317139	5,76.10 <sup>0</sup>	24,86672064		37,354

**TABEAU 12 :** Résultats d'analyses de l'échantillon 3 par CPG.

On peut remarquer que, même si le pourcentage molaire de l'azote a augmenté, celui du méthane est supérieur à celui de l'échantillon témoin. Inversement, celui du gaz carbonique a diminué.

Nous avons continué nos expériences uniquement avec de la soude car la chaux éteinte n'a pas amélioré les résultats. La seule explication possible est que la chaux disponible n'est peut être plus utilisable.

La considération de la stœchiométrie de la réaction, pour le cas de l'absorption, ne nous a pas procuré les résultats escomptés. Donc, nous procéderons par tâtonnement pour la détermination de la valeur optimale de la concentration de la solution aqueuse de soude.

On a fait deux expériences, la première avec une solution 1mole/l et la deuxième de concentration égale 2mole/l. Le volume de la solution aqueuse de soude est égal à 1000 ml, celui du biogaz est de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$  (capacité maximale de la poche utilisée).. pour un temps de passage, à chaque fois, égal à 2 mn 30 s.

On obtient les résultats suivants :

N° DE L'ANALYSE	CONSTITUANT	SURFACE	COEFF.	SURF.*COEFF.	$\Sigma$	%MOL.
<b>avant épuration</b>						
01	N <sub>2</sub>	1076086	$6,24 \cdot 10^{-6}$	6,71477664	69,72078338	9,631
	CH <sub>4</sub>	4295843	$8,86 \cdot 10^{-6}$	38,06116898		54,591
	CO <sub>2</sub>	4330701	$5,76 \cdot 10^{-6}$	24,94483776		35,778
02	N <sub>2</sub>	1079792	$6,24 \cdot 10^{-6}$	6,73790208	69,78795676	9,655
	CH <sub>4</sub>	4306858	$8,86 \cdot 10^{-6}$	38,15876188		54,678
	CO <sub>2</sub>	4321405	$5,76 \cdot 10^{-6}$	24,89129280		35,667
<b>Après épuration</b>						
<b>Avec la soude en solution aqueuse [1 mole/l]</b>						
01	N <sub>2</sub>	847719	$6,24 \cdot 10^{-6}$	5,28976656	70,31797360	7,523
	CH <sub>4</sub>	5959408	$8,86 \cdot 10^{-6}$	52,80035488		75,088
	CO <sub>2</sub>	2122891	$5,76 \cdot 10^{-6}$	12,22785216		17,389
02	N <sub>2</sub>	846805	$6,24 \cdot 10^{-6}$	5,28406320	70,35058444	7,511
	CH <sub>4</sub>	5968042	$8,86 \cdot 10^{-6}$	52,87685212		75,162
	CO <sub>2</sub>	2116262	$5,76 \cdot 10^{-6}$	12,18966912		17,327
<b>Avec la soude en solution aqueuse [2 mole/l]</b>						
01	N <sub>2</sub>	810564	$6,24 \cdot 10^{-6}$	5,05791936	70,22692284	7,202
	CH <sub>4</sub>	6472698	$8,86 \cdot 10^{-6}$	57,34810428		81,661
	CO <sub>2</sub>	1357795	$5,76 \cdot 10^{-6}$	7,82089920		11,137
02	N <sub>2</sub>	816195	$6,24 \cdot 10^{-6}$	5,09305680	70,10230672	7,265
	CH <sub>4</sub>	6464896	$8,86 \cdot 10^{-6}$	57,27897856		81,708
	CO <sub>2</sub>	1342061	$5,76 \cdot 10^{-6}$	7,73027136		11,027

TABLEAU 13 : Résultats d'analyses de l'échantillon 4 par CPG.

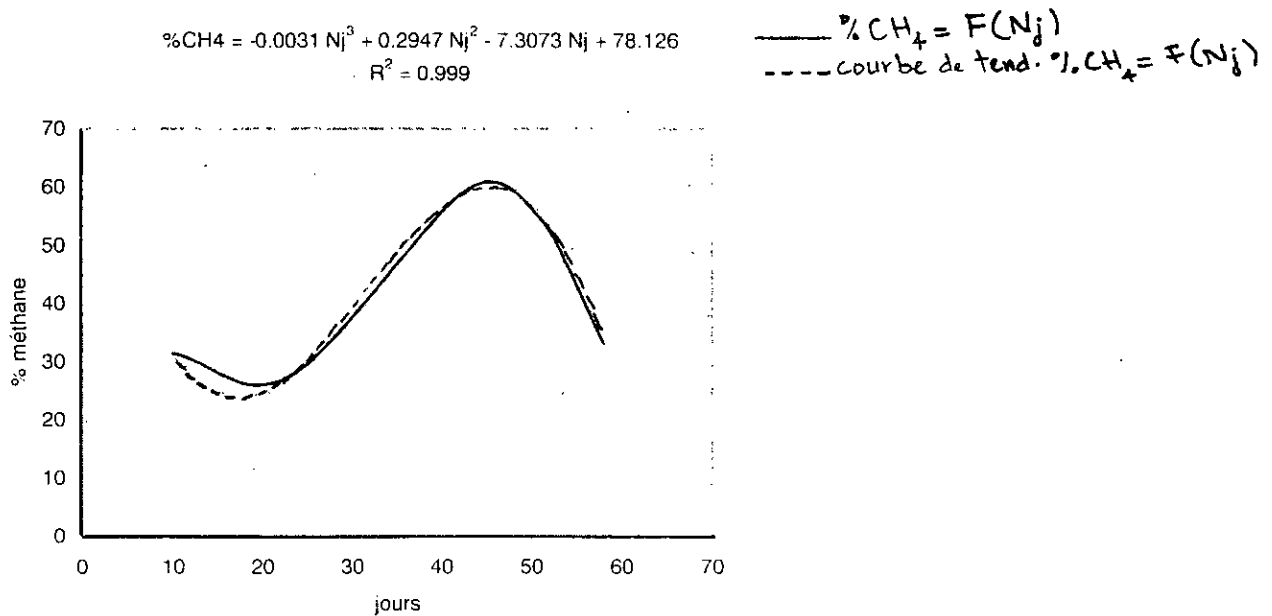
Pour ces concentrations en soude, la composition molaire en méthane a augmenté de 21%, avec une solution de concentration égale à 1mole/l et de 27% avec une solution de concentration égale à 2mole/l.

N° DE L'ANALYSE	CONSTITUANT	SURFACE	COEFF.	SURF.*COEFF.	Z	%MOL.
<b>avant épuración</b>						
01	N <sub>2</sub>	4711987	6,24 .10 <sup>-6</sup>	29.4027989	65.1116878	45.157
	CH <sub>4</sub>	2437184	8,86.10 <sup>-6</sup>	21.5934502		33.164
	CO <sub>2</sub>	2450597	5,76.10 <sup>-6</sup>	14.1154387		21.679
02	N <sub>2</sub>	4743360	6,24.10 <sup>-6</sup>	29.5985664	65.46834492	45.211
	CH <sub>4</sub>	2448762	8,86.10 <sup>-6</sup>	21.69603132		33.140
	CO <sub>2</sub>	2460720	5,76.10 <sup>-6</sup>	14.1737472		21.650
<b>Après épuración</b>						
<b>Avec la soude en solution aqueuse [2,5 mole/l ]</b>						
01	N <sub>2</sub>	699712	6,24 .10 <sup>-6</sup>	4.36620288	68.1000061	6.411
	CH <sub>4</sub>	5729731	8,86.10 <sup>-6</sup>	50.76541660		74.545
	CO <sub>2</sub>	2251456	5,76.10 <sup>-6</sup>	12.96838656		19.043
02	N <sub>2</sub>	701048	6,24 .10 <sup>-6</sup>	4.37453952	68.08912642	6.425
	CH <sub>4</sub>	5735552	8,86.10 <sup>-6</sup>	50.81699070		74.633
	CO <sub>2</sub>	2239166	5,76.10 <sup>-6</sup>	12.89759620		18.942
<b>Avec la soude en solution aqueuse [3 mole/l ]</b>						
01	N <sub>2</sub>	2944482	6,24 .10 <sup>-6</sup>	18.37356770	68.05196478	26.999
	CH <sub>4</sub>	4478877	8,86.10 <sup>-6</sup>	39.68285020		58.313
	CO <sub>2</sub>	1735338	5,76.10 <sup>-6</sup>	9.99554688		14.688
02	N <sub>2</sub>	2961382	6,24 .10 <sup>-6</sup>	18.4790237	68.5480195	26.958
	CH <sub>4</sub>	4513562	8,86.10 <sup>-6</sup>	39.9901593		58.339
	CO <sub>2</sub>	1749798	5,76.10 <sup>-6</sup>	10.0788365		14.703

**TABLEAU 14 :** Résultats d'analyses de l'échantillon 5 par CPG.

Les résultats, tableau 14, ne sont pas exploitables à cause d'une infiltration d'air dans la poche témoin.

On obtient ainsi la courbe de production du méthane au cours du temps, représentée ci-dessous :



**FIGURE 11** : production en méthane au cours du temps.

On remarque, sur la courbe ci-dessus, qu'entre le 10<sup>ème</sup> et le 20<sup>ème</sup> jour, une légère baisse de la production en méthane. Cela est peut du au fait qu'il y a eu infiltration d'air au niveau de l'agitateur. On a atteint le maximum de production entre le 40<sup>ème</sup> et le 50<sup>ème</sup> jour.

On a essayé d'établir l'équation d'évolution de la production en utilisant une courbe de tendance d'équation :

$$\%CH_4 = -0,0031.N_j^3 + 0,2947.N_j^2 - 7,3073.N_j + 78,126. \text{ avec } R^2 = 0,999 \text{ (erreur minimale).}$$

Calcul de précision :

Pour  $N_j = 45$ , on trouve  $\%m\acute{e}thane_{cal} = 63,6\%$ .

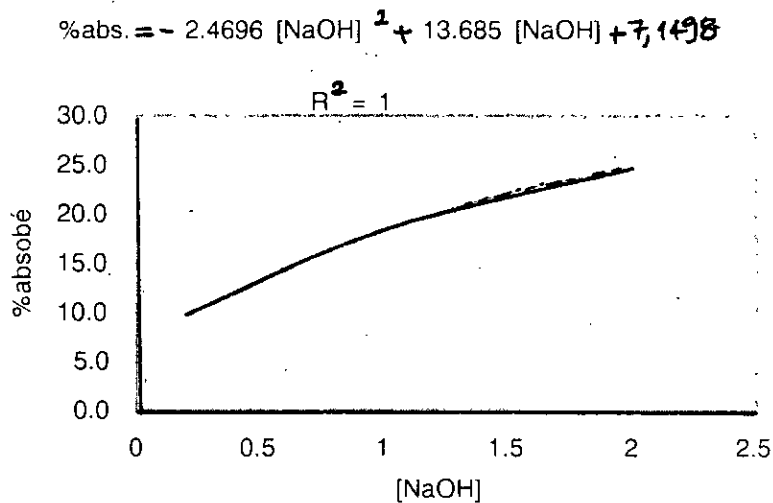
$$\text{Donc, } (\%m\acute{e}thane_{cal} - \%m\acute{e}thane_{exp}) / (\%m\acute{e}thane_{exp}) = 6 \%$$

Où :

$\%m\acute{e}thane_{exp}$  :  $\%m\acute{e}thane$  expérimental lu sur la figure 10.

On peut ainsi estimer la durée de la fermentation par l'équation établie ci-dessus et on trouve une valeur avoisinant les 64 jours.

L'épuration du biogaz obtenu, par la soude en solution aqueuse, nous donne la courbe ci-dessous :



**FIGURE 12 :** le pourcentage de CO<sub>2</sub> absorbé en fonction de la concentration de soude en mole/l.

On a essayé d'établir une relation entre le pourcentage de CO<sub>2</sub> absorbé en fonction de la concentration de soude utilisée en utilisant les courbes de tendance. On a obtenu la relation suivante :

$$\% \text{abs.} = -2.4696 [\text{NaOH}]^2 + 13.685 [\text{NaOH}] + 7.1498, \text{ avec } R^2 = 1 (\text{erreur minimale}).$$

Où : %abs. : % en méthane absorbé.

[NaOH] : concentration de la soude en mole/l .

D'après la relation ci-dessus, on remarque que l'absorption de dioxyde de carbone ne croît pas de manière linéaire avec la concentration de soude utilisée.

Calcul de précision :

Pour [NaOH] = 1 mole/l , on trouve : (%abs.)<sub>cal</sub> = 18,4% et (%abs.)<sub>exp</sub> = 19 % .

Où :

(%abs.)<sub>exp</sub> : valeur expérimentale du pourcentage absorbé de CO<sub>2</sub>.

$$\left[ \frac{(\% \text{abs.})_{\text{exp}} - (\% \text{abs.})_{\text{cal}}}{(\% \text{abs.})_{\text{exp}}} \right] = 3\%$$

A partir d'une concentration de 2.5 mole/l la variation devient négligeable, de l'ordre de  $10^{-2}$  %.

On peut ainsi dire que l'utilisation d'une concentration élevée en soude ne nous permettra pas d'obtenir une meilleure épuration. Il semble plus intéressant de procéder par recyclage, ce qui nous permettra de maximiser l'absorption avec une concentration plus faible.

■ **Calcul du pouvoir calorifique inférieur :**

L'exemple de calcul du PCI du biogaz, avant et après épuration, est résumé dans le tableau 15:

	$X_j$	$PCI_j$	$d_j$	$e_j$	$(b_j)^{1,2}$	$X_j \cdot PCI_j$	$X_j \cdot d_j$	$X_j \cdot e_j$	$X_j \cdot (b_j)^{1,2}$
<b>Avant épuration</b>									
CH <sub>4</sub>	0,55	33 938	0,5339	0,6785	0,0447	18665,9	0,2936	0,3731	0,0245
N <sub>2</sub>	0,09	-	0,9672	1,1848	0,0173	-	0,0870	0,0078	0,0015
CO <sub>2</sub>	0,36	-	1,5195	1,8613	0,0614	-	0,5470	0,1969	0,0221
						18665,9	0,9276	0,5778	0,0481
<b>Après épuration</b>									
CH <sub>4</sub>	0,82	33 938	0,5339	0,6785	0,0447	27829,16	0,4377	0,5564	0,0366
N <sub>2</sub>	0,07	-	0,9672	1,1848	0,0173	-	0,0677	0,0829	0,0012
CO <sub>2</sub>	0,11	-	1,5195	1,8613	0,0614	-	0,1671	0,2047	0,0067
						27829,16	0,6725	0,8440	0,0445

**TABLEAU 15 :** Calcul du pouvoir calorifique inférieur, selon la norme ISO 6976, du biogaz, avant et après épuration.

où :

$X_j$  : Composition molaire du constituant (j).

$PCI_j$  : PCI idéal pour chaque constituant (j).....(  $kJ \cdot m^{-3}$  ).

$d_j$  : Densité du constituant (j) (par rapport à l'air).

$e_j$  : Masse volumique du constituant (j).....(  $kg \cdot m^{-3}$  ).

$(b_j)^{1,2}$  : Facteur de sommation.

Calculant d'abord le facteur de compressibilité du mélange gazeux ( $Z_{mix}$ ) :

$$Z_{mix} = 1 - (\sum X_j \cdot (b_j)^{1,2})^2.$$

Donc,  $Z_{mix} = 0,998$ .



Calculant PCI réel du mélange : **PCI réel du mélange** =  $\sum_j (X_j \cdot PCS_j) / Z_{\text{mix}}$

PCI réel du mélange sans épuration = 18 703,307 kJ . m<sup>-3</sup>.

PCI réel du mélange avec épuration = 27 884,93 kJ . m<sup>-3</sup>.

On remarque que l'épuration augmente le pouvoir calorifique de ce mélange gazeux de manière non négligeable, environ 10 000 kJ . m<sup>-3</sup>.

## Conclusion :

Le but de notre travail est de valoriser la biomasse par fermentation méthanique et de contribuer à l'épuration du biogaz produit.

On a utilisé comme matière première de la bouse de vaches, avec un taux de dilution égal à 30%. L'expérience a été réalisée en deux étapes : une première expérience où l'on a considéré la production seulement avec une caractérisation du biogaz obtenu ; une seconde expérience où l'on a testé une des techniques d'épuration : le barbotage dans une solution aqueuse de soude.

La composition molaire approximative du biogaz produit à partir des bouses de vaches est de 57% pour le méthane, 35% pour le dioxyde de carbone et 8% pour l'azote.

Les tests d'épuration nous ont permis d'atteindre un pourcentage molaire en méthane avoisinant les 81% par utilisation de solutions aqueuses de soude. Il serait peut être intéressant de faire plusieurs passages du gaz à travers la même solution. Ce procédé donnera une meilleure épuration et demeurera économique.

Le recyclage exige un matériel adéquat et complexe que nous n'avons pas pu réaliser avec le matériel mis à notre disposition.

On n'a pas pu faire une étude comparative entre les deux expériences car la quantité et l'origine de la charge initiale sont différentes, et faute également de moyens et de temps suffisants.

La production dépend de plusieurs paramètres parmi lesquels nous pouvons citer la nature du substrat initial, sa quantité, le milieu microbiologique, la fréquence d'agitation, la dilution, le PH, etc.

# Bibliographie

[1] : M. LUNEAU

« **Les énergies nouvelles qu'en espérer ?** »

Edit offset, 1982.

[2] : M.TABET-AOUL

« **Types de traitement des déchets solides urbains - Evaluation des coûts et impacts sur l'environnement** »

Revue des énergies renouvelables, juin 2001.

[3] : Source électronique.

[4] . S.IGOUD et I.TOU , A.TOUZI

«**Production de biométhane à partir des déjections animales** »

Revue des énergies renouvelables, juin 2001.

[5] : B. LAGRANGE.

« **Biométhane, Principes-TechniquesUtilisations** »

Editions. Edisud, 1989.

[6] : Ph. Lagautherie

« **La route et ses possibilités bioénergétiques** »

Editions SETRA-CETE de l'Est, juin 1980.

[7] : P. PETIT

« **Séparation et liquéfaction des gaz** »

Technique de l'ingénieur, décembre 1995.

[8] : P.TRAMBOUSE

« **Le raffinage du pétrole : matériels et équipements** » (tome 4)

Editions technip, 1999.

[9] : E.POIRAT

« **Biocarburants** »

Technique de l'ingénieur, janv.1999.

[10] : J.CHARPIN, J.P.AGOSTINI

« **Perméation gazeuse** »

Technique de l'ingénieur, septembre 1991.

[11] : Robert PERRIN et Jean-pierre SCHARFF

« **Chimie industrielle** »

Edition MASSON, 1997.

Autres auteurs consultés :

[12] : W.PALZ and all.

« **Energy from biomass** », 3<sup>rd</sup> E.C. conference

Elsevier Applied Science Publishers, mars 1985.

[13] : I.VENDRELL

« **Lavage des gaz par des solutions d'amines** »

in : P. Wuithier, : « raffinage du pétrole », tome 1, chapitre 14.

Editions technip, 1972.

[14] : National Research Council

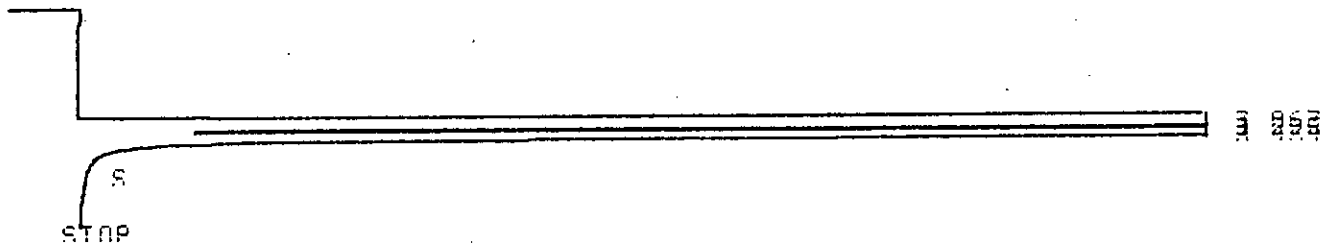
« **Methane generation from human, animal** »

National Academy of Science, 1977.

# **Annexes**

Experience 2: ECHANTILLON 2  
Témoign

\* RIUN# 1 MAY 13, 2002 02:52:44  
START

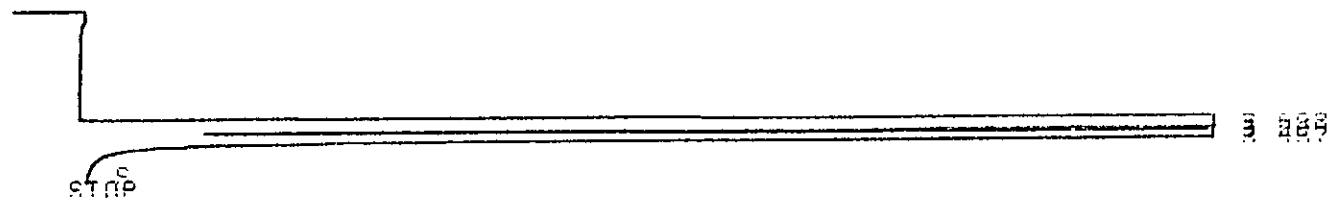


RIUN# 1 MAY 13, 2002 02:52:44

RT	ARFA	TYPE	WIDTH	ARFAZ
3 053	926863	RU	091	9 05154
3 225	2030292	UH	004	19 92773
3 434	2263257	SHR	099	21 01056

TOTAL ARFA-1 0220F+07  
MIN FACTOR-1 0000F+00

\* RIUN# 2 MAY 13, 2002 02:59:54  
START



RIUN# 2 MAY 13, 2002 02:59:54

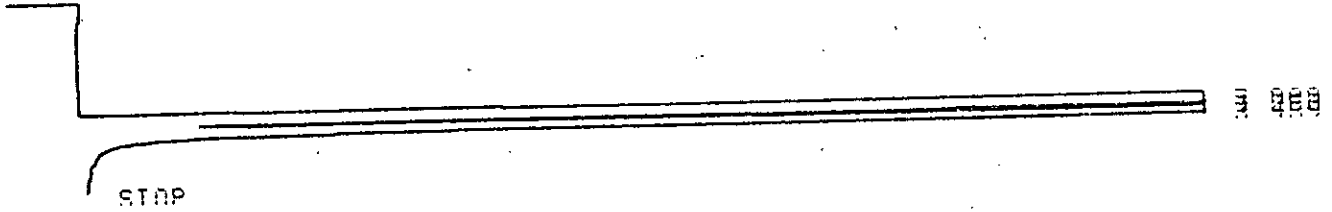
RT	ARFA	TYPE	WIDTH	ARFAZ
3 007	931550	RU	091	9 11391
3 249	2042401	UH	004	19 90200
3 457	2247165	SHR	099	20 90330

TOTAL ARFA-1 0221F+07  
MIN FACTOR-1 0000F+00

Après Epuration

E1 après passage à travers la chaîne

\* RIIM # 3 MAY 13, 2002 03:00:23  
START

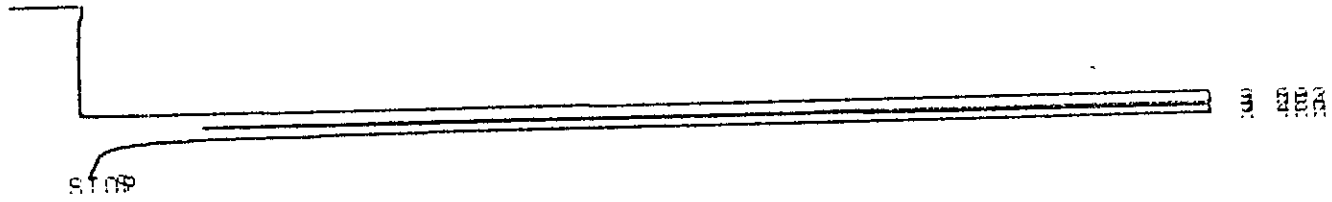


RIIM# 3 MAY 13, 2002 03:00:23

RT	ARFA	TYPE	WIDTH	ARFAZ
3 090	557201	UU	090	5 37743
3 257	2070707	UH	004	20 00924
3 459	7579773	SHR	099	73 53331

TOTAL ARFA-1 0300F+07  
MIN FACTOR-1 0000F+00

\* RIIM # 4 MAY 13, 2002 03:15:17  
START



RIIM# 4 MAY 13, 2002 03:15:17

RT	ARFA	TYPE	WIDTH	ARFAZ
3 092	559971	UU	090	5 40260
3 254	2072195	UH	004	20 10330
3 460	7575550	SHR	099	73 49402

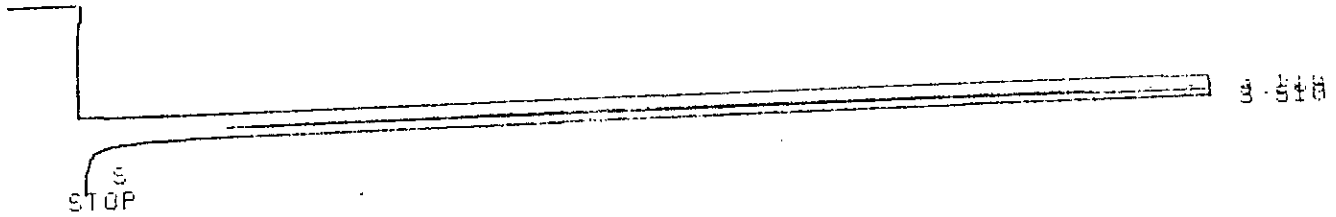
TOTAL ARFA-1 0300F+07  
MIN FACTOR-1 0000F+00



# ECHANTILLON 3

temoin

\* RUN # 3 JAN 1, 1901 00:03:31  
START

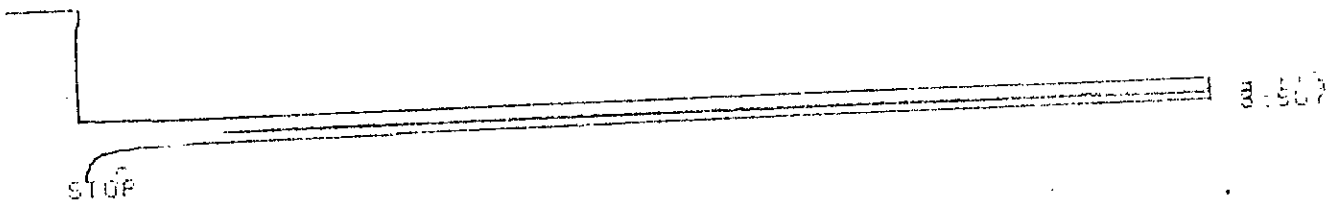


RUN# 3 JAN 1, 1901 00:03:31

AREA#	RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA#
3.116	407852	BH	.089	4.43740	
3.263	4513184	SHH	.087	49.10312	
3.510	4270202	SHB	.097	46.45947	

TOTAL AREA=9.1512E+06  
MUL FACTOR=1.0000E+00

\* RUN # 4 JAN 1, 1901 00:09:31  
START



RUN# 4 JAN 1, 1901 00:09:31

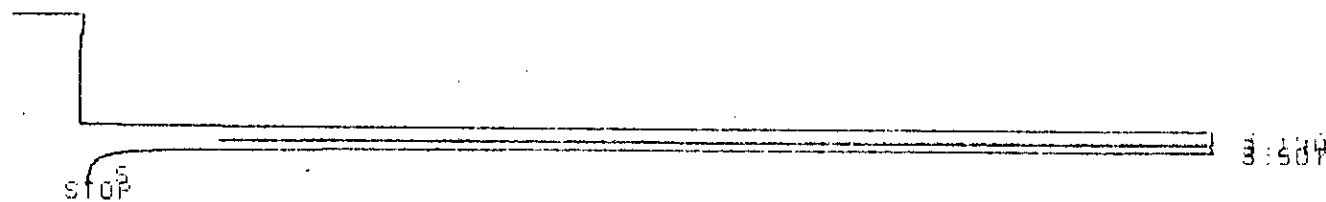
AREA#	RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA#
3.113	411442	BH	.089	4.48956	
3.260	4507331	SHH	.087	49.18298	
3.507	4245642	SHB	.096	46.52747	

TOTAL AREA=9.1644E+06  
MUL FACTOR=1.0000E+00

S

Après épuration : AVEC de la soude

\* RUN # 5 JAN 1, 1901 00:19:08  
START



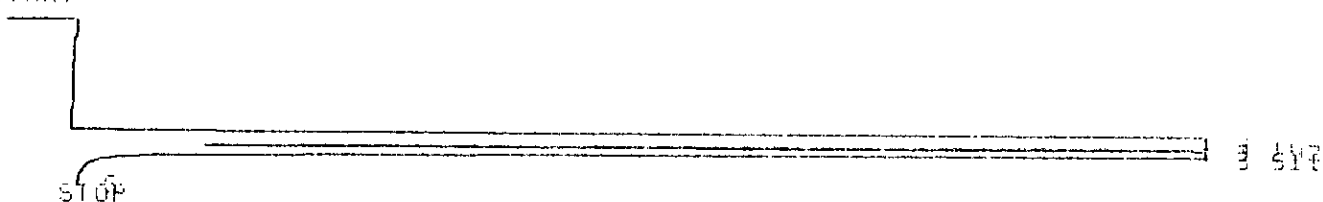
RUN# 5 JAN 1, 1901 00:19:08

AREA#

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA#
3.100	711753	UH	.088	8 89336
3.247	5075690	SHB	.089	57.71938
3.507	3006298	TBB	.094	34 12680

TOTAL AREA=8.7937E+06  
MUL FACTOR=1.0000E+00

\* RUN # 6 JAN 1, 1901 00:24:52  
START



RUN# 6 JAN 1, 1901 00:24:52

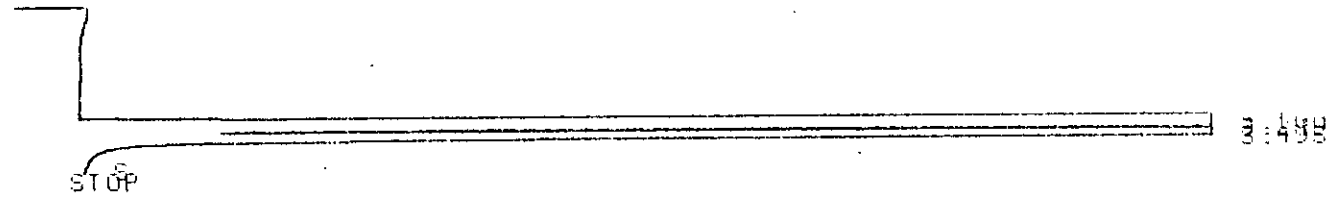
AREA#

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA#
3.105	713983	BH	.088	8.12495
3.252	5072899	SHB	.089	57.72887
3.511	3000655	TBB	.094	34.14670

TOTAL AREA=8.7875E+06  
MUL FACTOR=1.0000E+00

Après epuration : avec de la chaux Eteinte

\* RUN # 7 JAN 1, 1901 00:30:42  
START



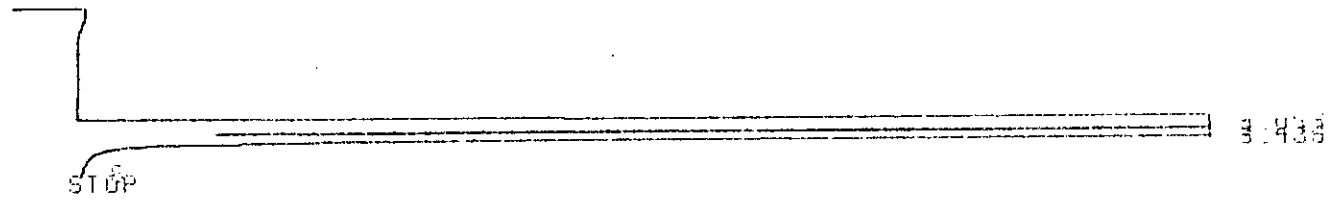
RUN# 7 JAN 1, 1901 00:30:42

AREA:

RT	AREA	TYPE	WIDTH	APCAR
3.100	551126	PH	.009	6.01333
3.249	4301907	SHH	.087	46.193010
3.495	4312035	SHB	.096	47.04058

TOTAL AREA=9.1661E+06  
MUL FACTOR=1.0000E+00

\* RUN # 8 JAN 1, 1901 00:36:16  
START



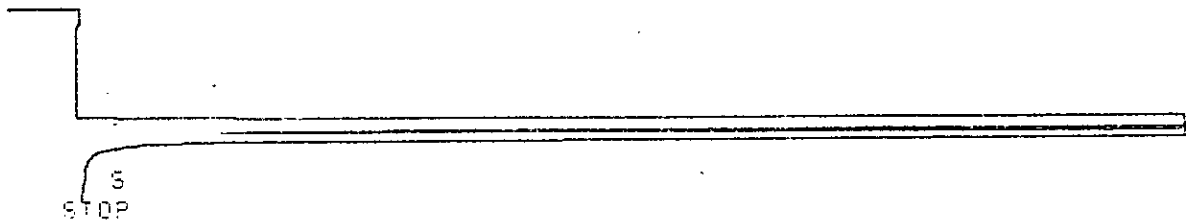
RUN# 8 JAN 1, 1901 00:36:16

AREA:

RT	AREA	TYPE	WIDTH	APCAR
3.093	554823	PH	.089	6.03847
3.242	4316173	SHH	.087	46.197549
3.488	4317139	SHB	.096	46.98603

TOTAL AREA=9.1881E+06  
MUL FACTOR=1.0000E+00

\* RUN # 5 JUN 10, 2002 11:52:15  
START

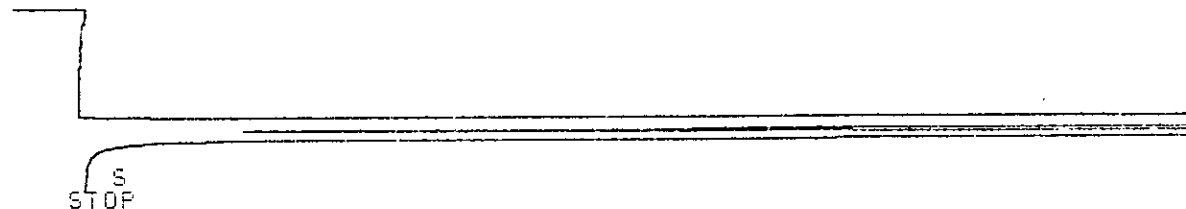


RUN# 5 JUN 10, 2002 11:52:15

AREA#	RT	AREA TYPE	WIDTH	AREA%
3.111	1076086	UH	.091	11.09057
3.265	4295345	SHH	.088	44.27504
3.513	4330701	SHE	.097	44.63430

TOTAL AREA=9.7026E+06  
MUL FACTOR=1.0000E+00

\* RUN # 6 JUN 10, 2002 11:59:25  
START



RUN# 6 JUN 10, 2002 11:59:25

AREA#	RT	AREA TYPE	WIDTH	AREA%
3.116	1079792	PH	.091	11.12364
3.270	4306258	SHH	.090	44.35376
3.517	4321405	SHE	.099	44.51360

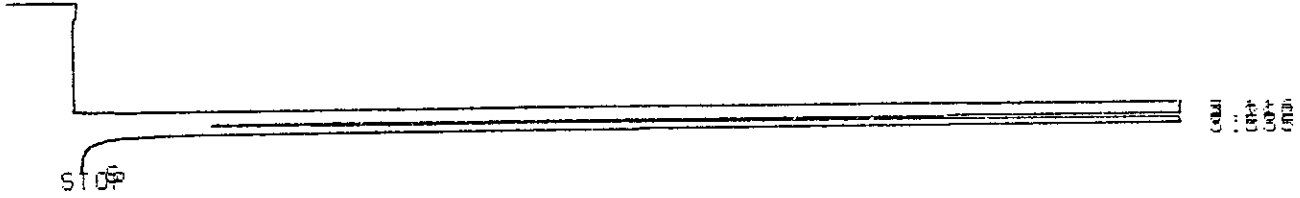
TOTAL AREA=9.7081E+06  
MUL FACTOR=1.0000E+00

*MS*

Après épuration : solution de soude [1 mol/l]

\* RUN # 7 JUN 10, 2002 12:06:04

START



RUN# 7 JUN 10, 2002 12:06:04

AREA#

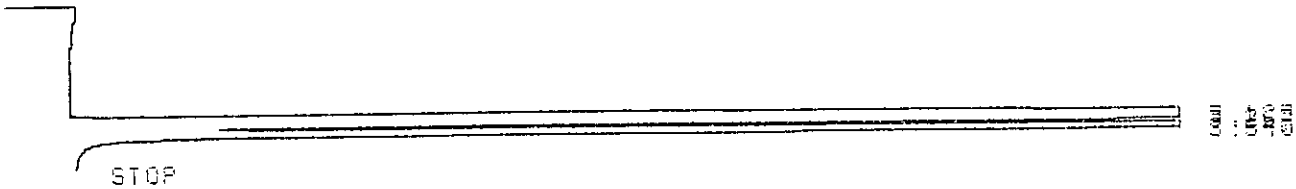
RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.116	847719	PH	.089	9.49292
3.262	5959408	SHH	.091	66.73456
3.535	2122891	TBB	.096	23.77252

TOTAL AREA=8.9300E+06

MUL FACTOR=1.0000E+00

\* RUN # 8 JUN 10, 2002 12:13:46

START



RUN# 8 JUN 10, 2002 12:13:46

AREA#

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.123	846805	PH	.089	9.48152
3.267	5968042	ISHH	.093	66.82307
3.540	2116262	TBB	.096	23.69541

TOTAL AREA=8.9311E+06

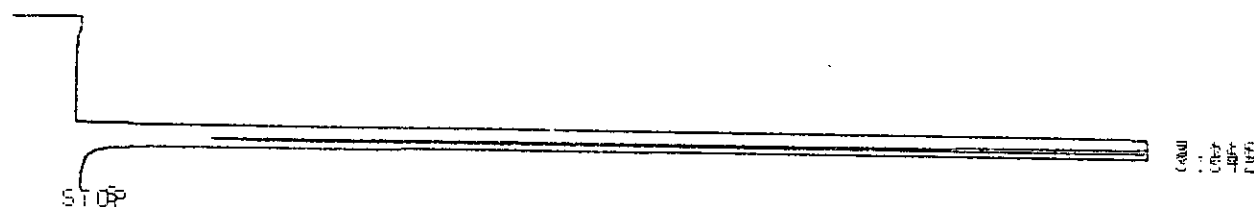
MUL FACTOR=1.0000E+00

*Handwritten signature or initials*

\*

Après épuration : solution de soude [2 mol/l]

\* RUN # 9 JUN 10, 2002 12:20:25  
START



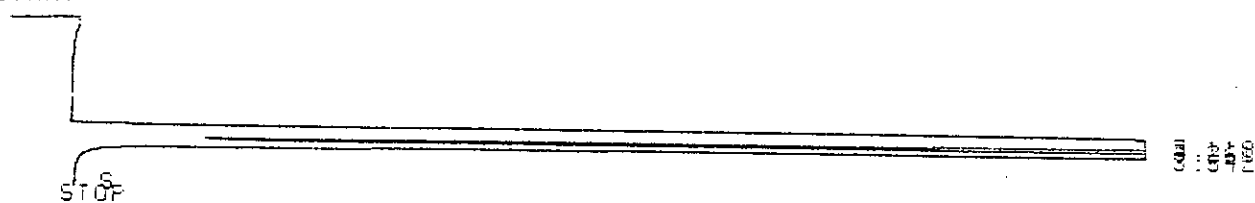
RUN# 9 JUN 10, 2002 12:20:25

AREA%

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.118	810584	PH	.068	9.38038
3.261	6472698	SHE	.092	74.90638
3.542	1357785	TBB	.095	15.71330

TOTAL AREA=8.6411E+06  
MUL FACTOR=1.0000E+00

\* RUN # 10 JUN 10, 2002 12:26:21  
START



RUN# 10 JUN 10, 2002 12:26:21

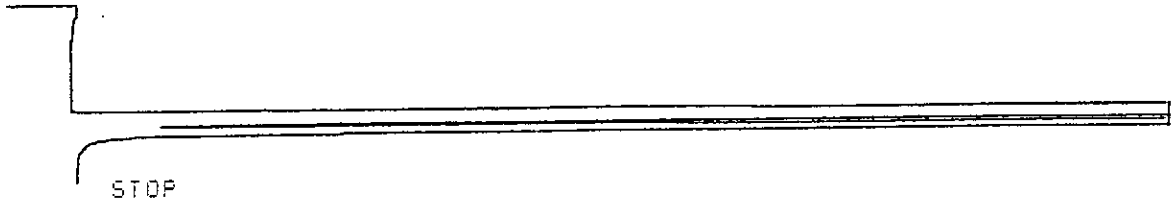
AREA%

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.118	816195	PH	.069	9.46516
3.261	6464896	SHE	.092	74.97136
3.542	1342061	TBB	.095	15.56346

TOTAL AREA=8.6232E+06  
MUL FACTOR=1.0000E+00

TEMON

\* RUN # 11 JAN 1, 1901 06:12:09  
START



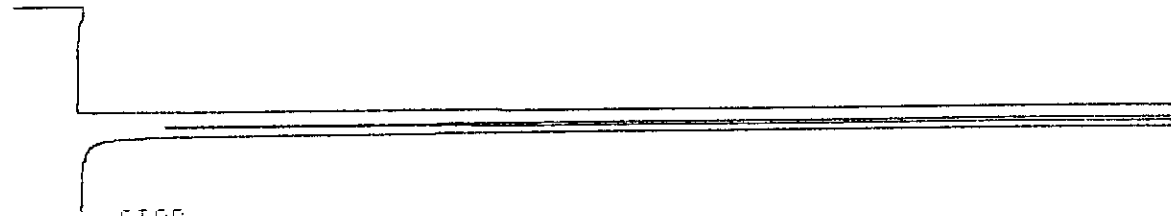
0.00  
0.00  
0.00

RUN# 11 JAN 1, 1901 06:12:09

AREA%	RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.048	4711987	BU	.096	49.08440	
3.217	2437184	UU	.088	25.38795	
3.465	2450597	UB	.094	25.52766	

TOTAL AREA=9.5998E+06  
MUL FACTOR=1.0000E+00

\* RUN # 10 JAN 1, 1901 06:18:07  
START



0.00  
0.00  
0.00

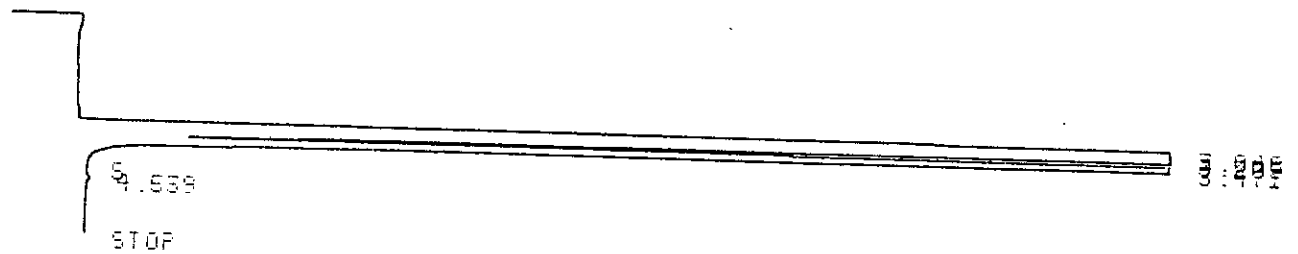
RUN# 10 JAN 1, 1901 06:18:07

AREA%	RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.057	4743360	BU	.096	49.13950	
3.226	2448762	UU	.088	25.36830	
3.474	2460720	UB	.094	25.49218	

TOTAL AREA=9.6508E+06  
MUL FACTOR=1.0000E+00

Après épuration : solution de soude [3 mol/l]

\* RUN # 7 JAN 1, 1901 05:44:13  
START



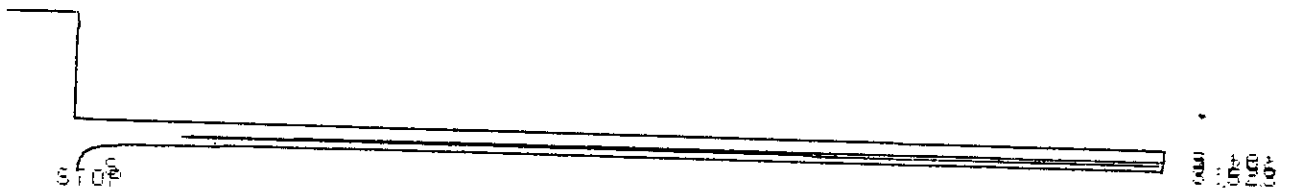
RUN# 7 JAN 1, 1901 05:44:13

AREA%

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.048	2944461	UH	.093	50.14314
3.205	4478877	SHB	.091	48.89316
3.471	1788338	TBB	.094	10.94364
4.539	1524	PU	.181	.00002

TOTAL AREA=5.1506E+06  
MUL FACTOR=1.0000E+00

\* RUN # 8 JAN 1, 1901 05:50:54  
START



RUN# 8 JAN 1, 1901 05:50:54

AREA%

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.101	2951382	PH	.093	32.10251
3.255	4513562	SHB	.091	48.92806
3.523	1749798	TBB	.094	18.96854

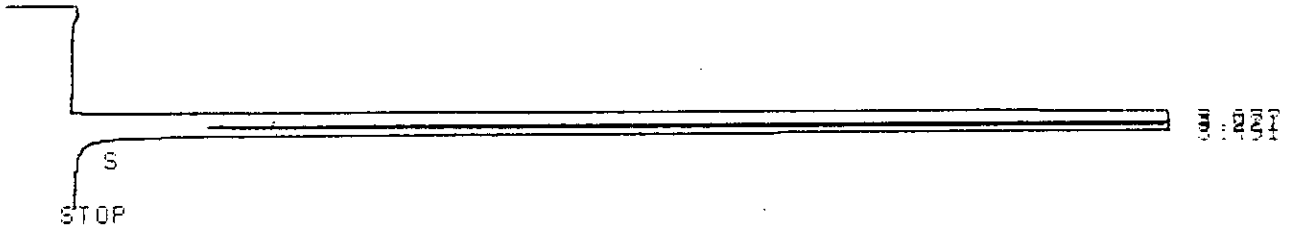
TOTAL AREA=9.2247E+06  
MUL FACTOR=1.0000E+00



Après épuration : solution de soude (2,5 mol/l)

\*

\* RUN # 9 JAN 1, 1991 05:58:52  
 START



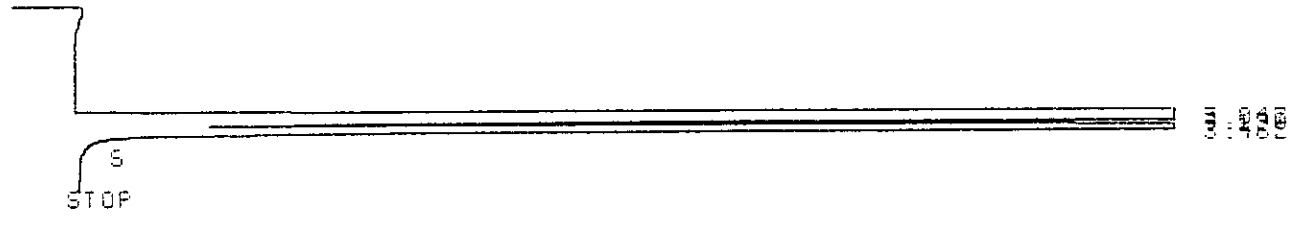
RUN# 9 JAN 1, 1991 05:58:52

AREA%

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.077	699710	SH	.089	9.06036
3.001	6729751	SH	.091	66.00390
3.491	1251455	TSE	.095	25.93574

TOTAL AREA=9.6207E+06  
 MUL FACTOR=1.0000E+00

\* RUN # 10 JAN 1, 1991 06:05:17  
 START



RUN# 10 JAN 1, 1991 06:05:27

AREA%

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
3.047	701048	SH	.089	9.08053
3.190	6735552	SH	.091	66.11008
3.462	2259166	TSE	.095	25.80943

TOTAL AREA=8.6758E+06  
 MUL FACTOR=1.0000E+00

# Norme internationale



# 6976

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

— SONATRACH —  
 Direction du Patrimoine Industriel  
 Service Documentation  
 Cote: \_\_\_\_\_

## Gaz naturel — Calcul du pouvoir calorifique, de la masse volumique et de la densité

*Natural gas — Calculation of calorific value, density and relative density*

Première édition — 1983-12-15

CDU 665.6/2.3 : 531.758 : 536.662

Ref. n° : ISO 6976-1983 (F)

Descripteurs : analyse de gaz, gaz naturel, calcul, masse volumique, pouvoir calorifique.

ISO 6976 3 (F)

Prix basé sur 14 pages

## Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO.

La Norme internationale ISO 6976 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158, *Analyse de gaz*, et a été soumise aux comités membres en juin 1982.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée:

Afrique du Sud, Rép. d'	France	Pays-Bas
Australie	Irlande	Pologne
Belgique	Italie	Royaume-Uni
Égypte, Rép. arabe d'	Mexique	URSS

Les comités membres des pays suivants l'ont désapprouvée pour des raisons techniques:

Allemagne, R.F.  
Tchécoslovaquie

# Gaz naturel — Calcul du pouvoir calorifique, de la masse volumique et de la densité

## 1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie des méthodes de calcul des pouvoirs calorifiques (supérieur et inférieur), de la masse volumique et de la densité du gaz naturel lorsque les valeurs des constantes physiques des constituants purs et la composition du gaz en fraction molaire sont connues.

Elle décrit également la détermination de la fidélité du pouvoir calorifique calculé d'après celle de la méthode analytique.

Référence est faite à toutes les sources de données de base relatives aux constantes physiques. La conversion de ces données de base en valeurs requises aux conditions spécifiées est également donnée.

### NOTES

- 1 Les valeurs de référence seront révisées dès que des valeurs plus nouvelles ou plus précises des constantes physiques provenant de sources acceptées seront disponibles, par exemple données de l'API (American Petroleum Institute).
- 2 Tous les symboles utilisés dans la présente Norme internationale sont explicités dans l'annexe A.
- 3 Si la composition du gaz est donnée en fraction volumique, celle-ci doit être convertie en fraction molaire; voir annexe D.
- 4 Le pouvoir calorifique par unité de volume de gaz ne dépend pas seulement de la température et de la pression mais aussi du degré de saturation en vapeur d'eau. D'autres méthodes de mesurage du pouvoir calorifique, par exemple la calorimétrie, sont fondées sur le fait que le gaz est saturé en vapeur d'eau dans les conditions considérées du volume de gaz.

## 2 Définitions

Dans le cadre de la présente Norme internationale, les définitions suivantes sont applicables.

**2.1 pouvoir calorifique supérieur d'un gaz** (rapporté au volume de gaz sec): Quantité de chaleur dégagée par la combustion complète du gaz dans l'air, sous une pression constante de 1,013 25 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  $t_H$ .

Le pouvoir calorifique supérieur est désigné par

$$H_s [t_H, V(t_V, p_V)]$$

NOTE — Pour le pouvoir calorifique par mole, l'indication  $H_s, t_H$  est suffisante.

**2.2 pouvoir calorifique inférieur d'un gaz** (rapporté au volume de gaz sec): Quantité de chaleur dégagée par la combustion complète du gaz dans l'air, sous une pression constante de 1,013 25 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  $t_H$ .

Le pouvoir calorifique inférieur est désigné par

$$H_i [t_H, V(t_V, p_V)]$$

NOTE — Pour le pouvoir calorifique par mole, l'indication  $H_i, t_H$  est suffisante.

**2.3 masse volumique:** Masse d'un gaz divisée par son volume dans des conditions spécifiées.

**2.4 densité:** Rapport de la masse volumique d'un gaz, à une température et sous une pression données, à la masse volumique de l'air dans les mêmes conditions.

**2.5 facteur de compressibilité:** Rapport du volume réel d'une masse de gaz définie, à une température et sous une pression données, à son volume dans les mêmes conditions, calculé à partir de la loi des gaz parfaits.

## 3 Principe

Présentation des méthodes de calcul du pouvoir calorifique, de la densité et de la masse volumique du gaz parfait à partir de la composition indiquée et des constantes des constituants considérés à l'état parfait. Les valeurs pour le gaz réel sont calculées à partir des valeurs pour le gaz parfait au moyen d'un facteur de compressibilité calculé pour le mélange de gaz.

## 4 Calculs (annexe A)

### 4.1 Pouvoir calorifique, masse volumique et densité du gaz parfait

Calculer le pouvoir calorifique  $H$ , la masse volumique  $\rho$  et la densité  $d$  du gaz parfait au moyen des équations

$$H_{\text{(parfait)}} = \sum X_j H_{j \text{(parfait)}} \quad \dots (1)$$

$$\rho_{\text{(parfait)}} = \sum X_j \rho_{j \text{(parfait)}} \quad \dots (2)$$

$$d_{\text{(parfait)}} = \sum X_j d_{j \text{(parfait)}} \quad \dots (3)$$

où

$H_{j \text{(parfait)}}$  est le pouvoir calorifique (supérieur ou inférieur) du constituant  $j$  parfait; des valeurs en sont données dans les tableaux 3 à 7 pour divers constituants dans des conditions de température et de pression spécifiées;

$\rho_{j \text{(parfait)}}$  est la masse volumique du constituant  $j$  parfait; des valeurs en sont données dans le tableau 2 pour divers constituants dans des conditions de température et de pression spécifiées;

$d_{j \text{(parfait)}}$  est la densité du constituant  $j$  parfait et sa valeur est donnée dans le tableau 2;

$X_j$  est la fraction molaire du constituant  $j$ .

**AVERTISSEMENT** — Les valeurs correspondant à l'état parfait données dans les tableaux 2 à 7 n'ont pas de signification pratique directe pour l'échantillon de gaz et ne doivent être utilisées qu'en relation avec les formules spécifiées ci-dessus.

### 4.2 Facteur de compressibilité

Calculer le facteur de compressibilité,  $z_{\text{mix}}$ , du mélange de gaz au moyen de l'équation (9)

$$z_{\text{mix}} = 1 - \left( \sum_{j=1}^n X_j \sqrt{b_j} \right)^2 + 0,0005 (2X_H - X_H^2) \dots (4)$$

Les facteurs de sommation ( $\sqrt{b}$ ) de chaque constituant, sauf celui de l'azote, sont donnés dans le tableau 8. Ils ont été calculés, à partir des facteurs de compressibilité des constituants, pour l'hélium et le dioxyde de carbone, par la relation  $b = z - z^2$ .

Des pseudo-valeurs ont été calculées pour le dioxyde de carbone et l'hélium. (5, 6, 15)

Les valeurs pour les constituants normalement liquides dans les conditions spécifiées sont obtenues à partir de la formule de calcul pour le gaz théorique. (2, 3, 6, 9, 10a, 10b)

### 4.3 Pouvoir calorifique, masse volumique et densité du gaz réel

Calculer le pouvoir calorifique, la masse volumique et la densité du gaz réel au moyen des équations suivantes: (9)

$$H_{\text{(réel)}} = \frac{H_{\text{(parfait)}}}{z_{\text{mix}}} \quad \dots (5)$$

$$\rho_{\text{(réel)}} = \frac{\rho_{\text{(parfait)}}}{z_{\text{mix}}} \quad \dots (6)$$

$$d_{\text{(réel)}} = d_{\text{(parfait)}} \times \frac{z_{\text{air}}}{z_{\text{mix}}} \quad \dots (7)$$

Un exemple de calcul est donné dans l'annexe E.

Le facteur de compressibilité de l'air,  $z_{\text{air}}$ , calculé selon Hiisenrath *et al.* (7) a les valeurs suivantes:

$$z_{\text{air}} (273,15 \text{ K}) = 0,99941$$

$$z_{\text{air}} (288,15 \text{ K}) = 0,99958$$

## 5 Fidélité<sup>1)</sup>

La fidélité de la méthode est liée à l'analyse. (Un exemple est donné dans l'annexe F.)

### 5.1 Répétabilité

Calculer la répétabilité  $\Delta H$  comme suit:

a) si tous les constituants sont analysés et si les résultats des analyses sont normalisés, utiliser l'équation

$$\Delta H = [\sum (H_{\text{(parfait)}} - H_{j \text{(parfait)}})^2 \cdot \Delta X_j^2]^{1/2} \quad \dots (8)$$

b) si les résultats de l'analyse sont rendus égaux à 100 en calculant la concentration de méthane comme la différence entre 100 % et la somme des concentrations des autres constituants, utiliser l'équation

$$\Delta H = [\sum H_{j \text{(parfait)}}^2 \cdot \Delta X_j^2]^{1/2} \quad \dots (9)$$

où, pour les équations (8) et (9),

$H_{\text{(parfait)}}$  est le pouvoir calorifique du mélange gazeux parfait;

$H_{j \text{(parfait)}}$  est le pouvoir calorifique du constituant  $j$  parfait;

$\Delta X_j$  est la répétabilité de la méthode analytique pour le constituant  $j$ .

1) Dans cette Norme internationale, on néglige les erreurs sur les constantes des constituants pour ce qui concerne les pouvoirs calorifiques et le facteur de compressibilité  $z_{\text{mix}}$ .

En principe, les valeurs du pouvoir calorifique déterminées à partir de couples d'analyses successives, effectuées par le même opérateur, sur le même échantillon de gaz et avec le même instrument sont semblables à  $2 \Delta H$  près dans les limites de 95 % des couples d'essais lorsque  $\Delta X$  est pris égal à un écart-type.

### 5.2 Reproductibilité

La reproductibilité  $\Delta H'$  peut être calculée au moyen des équations (8) et (9), mais avec  $\Delta X'_j$ , la reproductibilité de la méthode analytique pour le constituant  $j$  au lieu de  $\Delta X_j$ .

On considère que la différence entre les valeurs du pouvoir calorifique du gaz parfait, calculées à partir d'analyses réalisées dans divers laboratoires, ne dépasse  $\Delta H'$  que de 5 % pour un nombre élevé de couples d'analyses.

Tableau 1 — Masses moléculaires relatives et constantes calorifiques (par mole de constituants purs)

NOTE — Les masses moléculaires relatives sont fondées sur les masses atomiques relatives pour le carbone de  $12,011 \pm 0,001$  et pour l'hydrogène  $1,0079 \pm 0,0001$ .

Constituant	Formule	Masse moléculaire relative (14)	$H_g$ (25)	$H_l$ (25)	API data sheet (2) datée
			kJ/mol	kJ/mol	
Méthane	CH <sub>4</sub>	16,042 6	890,36	802,32	1955-04-30
			1 559,88	1 427,83	1955-04-30
Éthane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,069 4	2 220,03	2 044,01	1955-04-30
			2 877,09	2 657,05	1955-04-30
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,096 2	2 868,72	2 648,68	1955-04-30
			3 536,15	3 272,10	1955-04-30
Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,123 0	3 528,12	3 264,06	1955-04-30
			3 516,61	3 252,56	1955-04-30
Méthyl-2 propane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	72,149 8	4 194,92	3 886,81	1975-04-30
			4 187,18	3 879,07	1975-04-30
Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72,149 8	4 189,82	3 881,71	1975-04-30
			4 177,89	3 869,78	1975-04-30
Méthyl-2 butane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	86,176 6	4 177,89	3 877,86	1975-04-30
			4 185,97	4 501,44	1975-04-30
Diméthyl-2,2 propane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	86,176 6	4 853,57	4 494,37	1975-04-30
			4 846,49	4 497,76	1975-04-30
Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,176 6	4 849,88	4 497,76	1975-04-30
			5 511,71	5 115,57	1975-04-30
Méthyl-2 pentane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	100,203 4	5 511,71	5 100,38	1975-04-30
			5 496,52		
Méthyl-3 pentane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	100,203 4	3 952,92	3 688,87	1966-10-31
			4 600,64	4 292,57	1966-10-31
Diméthyl-2,2 butane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	100,203 4	3 301,51	3 169,46	1962-04-30
			3 947,94	3 771,82	1962-04-30
Diméthyl-2,3 butane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	114,230 2	285,84	241,83	API (1) 1945-05-3
			5 511,71	282,99	282,99
Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	114,230 2	562,54	518,52	JANAF (12)
Méthyl-2 hexane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	114,230 2			
Méthyl-3 hexane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	84,160 8			
Octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	98,187 6			
Triméthyl-2,2,4 pentane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	78,113 4			
Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	98,187 6			
Méthylcyclohexane	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	92,140 2			
Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,113 4			
Toluène	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92,140 2			
Hydrogène	H <sub>2</sub>	2,015 8			
Monoxyde de carbone	CO	28,010 4			
Sulfure d'hydrogène *	H <sub>2</sub> S	34,076			
Hélium	He	4,002 6			
Argon	Ar	39,948			
Azote	N <sub>2</sub>	28,013 4			
Oxygène	O <sub>2</sub>	31,998 8			
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	44,009 8			
Eau (g)	H <sub>2</sub> O	18,015 2 (11)			
Air		28,964 1 **			

\* Avec du dioxyde de soufre comme agent de combustion.

\*\* Composition standard de l'air (17) (valeurs exprimées en fractions molaires):

- 0,780 9 N<sub>2</sub>
- 0,209 5 O<sub>2</sub>
- 0,009 3 Ar
- 0,000 3 CO<sub>2</sub>

Tableau 3 — Pouvoirs calorifiques (supérieur et inférieur) parfaits à 25 °C (volume du gaz à 0 °C et sous 1,013 25 bar)

Constituant	$H_s(25, V(0;1,013\ 25))$	$H_i(25, V(0;1,013\ 25))$
	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$
Méthane	39 724	35 796
Ethane	69 595	63 704
Propane	99 048	91 195
Butane	128 363	118 546
Méthyl-2 propane	127 990	118 173
Pentane	157 768	145 987
Méthyl-2 butane	157 410	145 629
Diméthyl-2,2 propane	156 896	145 115
Hexane	187 160	173 413
Méthyl-2 pentane	186 814	173 068
Méthyl-3 pentane	186 932	173 185
Diméthyl-2,2 butane	186 400	172 653
Diméthyl-2,3 butane	186 760	173 014
Heptane	216 546	200 835
Méthyl-2 hexane	216 230	200 520
Méthyl-3 hexane	216 381	200 671
Octane	245 909	228 235
Triméthyl-2,2,4 pentane	245 231	227 557
Cyclohexane	176 362	164 582
Méthylcyclohexane	205 261	191 517
Benzène	147 299	141 408
Toluène	176 140	168 285
Hydrogène	12 753	10 789
Monoxyde de carbone	12 626	12 626
Sulfure d'hydrogène	25 098	23 134

Tableau 4 — Pouvoirs calorifiques (supérieur et inférieur) parfaits à 0 °C (volume du gaz à 0 °C et sous 1,013 25 bar)

Constituant	$H_s(0, V(0;1,013\ 25))$	$H_i(0, V(0;1,013\ 25))$
	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$
Méthane	39 829	35 807
Ethane	69 759	63 727
Propane	99 264	91 223
Butane	128 629	118 577
Méthyl-2 propane	128 257	118 206
Pentane	158 087	146 025
Méthyl-2 butane	157 730	145 658
Diméthyl-2,2 propane	157 215	145 153
Hexane	187 528	173 454
Méthyl-2 pentane	187 185	173 110
Méthyl-3 pentane	187 305	173 230
Diméthyl-2,2 butane	186 772	172 698
Diméthyl-2,3 butane	187 135	173 060
Heptane	216 966	200 881
Méthyl-2 hexane	216 652	200 567
Méthyl-3 hexane	216 805	200 721
Octane	246 381	228 286
Triméthyl-2,2,4 pentane	245 705	227 610
Cyclohexane	176 706	164 644
Méthylcyclohexane	205 649	191 577
Benzène	147 464	141 432
Toluène	176 358	168 316
Hydrogène	12 789	10 779
Monoxyde de carbone	12 618	12 618
Sulfure d'hydrogène	25 141	23 130

Tableau 5 — Pouvoirs calorifiques (supérieur et inférieur) parfaits à 15 °C (volume du gaz à 0 °C et sous 1,013 25 bar)

Constituant	$H_s(15, V(0;1,013\ 25))$	$H_i(15, V(0;1,013\ 25))$
	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$
Méthane	39 766	35 802
Ethane	69 661	63 713
Propane	99 135	91 207
Butane	128 469	118 559
Méthyl-2 propane	128 096	118 186
Pentane	157 895	146 002
Méthyl-2 butane	157 537	145 644
Diméthyl-2,2 propane	157 023	145 131
Hexane	187 306	173 429
Méthyl-2 pentane	186 962	173 165
Méthyl-3 pentane	187 080	173 203
Diméthyl-2,2 butane	186 548	172 671
Diméthyl-2,3 butane	186 908	173 031
Heptane	216 713	200 853
Méthyl-2 hexane	216 397	200 538
Méthyl-3 hexane	216 549	200 689
Octane	246 098	228 256
Triméthyl-2,2,4 pentane	245 420	227 578
Cyclohexane	176 499	164 606
Méthylcyclohexane	205 415	191 539
Benzène	147 365	141 418
Toluène	176 227	168 298
Hydrogène	12 767	10 785
Monoxyde de carbone	12 623	12 623
Sulfure d'hydrogène	25 114	23 132

Tableau 6 — Pouvoirs calorifiques (supérieur et inférieur) parfaits à 15 °C (volume du gaz à 15 °C et sous 1,013 25 bar)

Constituant	$H_s(15, V(15;1,013\ 25))$	$H_i(15, V(15;1,013\ 25))$
	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$
Méthane	37 696	33 938
Ethane	66 035	60 397
Propane	93 975	86 459
Butane	121 782	112 387
Méthyl-2 propane	121 428	112 034
Pentane	149 676	138 402
Méthyl-2 butane	149 336	138 062
Diméthyl-2,2 propane	148 850	137 576
Hexane	177 556	164 401
Méthyl-2 pentane	177 230	164 075
Méthyl-3 pentane	177 342	164 187
Diméthyl-2,2 butane	176 837	163 683
Diméthyl-2,3 butane	177 179	164 024
Heptane	205 432	190 398
Méthyl-2 hexane	205 133	190 099
Méthyl-3 hexane	205 276	190 242
Octane	233 287	216 374
Triméthyl-2,2,4 pentane	232 645	215 732
Cyclohexane	167 311	156 037
Méthylcyclohexane	194 722	181 569
Benzène	139 694	134 057
Toluène	167 054	159 537
Hydrogène	12 102	10 223
Monoxyde de carbone	11 966	11 966
Sulfure d'hydrogène	23 807	21 967

Tableau 2 — Densité et masse volumique parfaites

Constituant	Densité parfaite * c	Masse volumique parfaite **	Masse volumique parfaite †
		ρ, 110; 1,013 25i kg·m <sup>-3</sup>	ρ, 115; 1,013 25i kg·m <sup>-3</sup>
Méthane	0,553 9	0,715 7	0,578 5
Ethane	1,038 2	1,341 6	1,271 7
Propane	1,522 4	1,967 4	1,865 0
Butane	2,006 7	2,593 2	2,458 2
Méthyl-2 propane	2,006 7	2,593 2	2,458 2
Pentane	2,491 0	3,219 0	3,051 4
Méthyl-2 butane	2,491 0	3,219 0	3,051 4
Diméthyl-2,2 propane	2,491 0	3,219 0	3,051 4
Hexane	2,975 3	3,844 8	3,647 7
Méthyl-2 pentane	2,975 3	3,844 8	3,644 7
Méthyl-3 pentane	2,975 3	3,844 8	3,644 7
Diméthyl-2,2 butane	2,975 3	3,844 8	3,644 7
Diméthyl-2,3 butane	2,975 3	3,844 8	4,237 9
Heptane	3,459 6	4,470 6	4,237 9
Méthyl-2 hexane	3,459 6	4,470 6	4,237 9
Méthyl-3 hexane	3,459 6	4,470 6	4,831 2
Octane	3,943 9	5,096 5	4,831 2
Triméthyl-2,2,4 pentane	3,943 9	5,096 5	3,559 3
Cyclohexane	2,905 7	3,754 9	4,152 7
Méthylcyclohexane	3,390 0	4,379 5	3,303 7
Benzène	2,696 9	3,485 1	3,896 3
Toluène	3,181 2	4,110 9	0,085 2
Hydrogène	0,069 6	0,089 9	1,184 6
Monoxyde de carbone	0,967 1	1,249 7	1,441 2
Sulfure d'hydrogène	1,176 5	1,520 3	0,169 3
Hélium	0,138 2	0,178 6	1,689 5
Argon	1,379 2	1,782 3	1,184 8
Azote	0,957 2	1,249 8	1,353 3
Oxygène	1,104 8	1,427 6	1,861 3
Dioxyde de carbone	1,519 5	1,963 5	0,761 9
Eau (g)	0,622 0	0,803 8	1,225 0
Air	1,000	1,292 2	

\* Masse molaire/masse molaire de l'air (28,964 1 g/mol).  
 \*\* Masse molaire/volume molaire du gaz parfait (volume dans les conditions suivantes: 0 °C et 1,013 25 bar).  
 † Masse molaire/volume molaire du gaz parfait (volume dans les conditions suivantes: 15 °C et 1,013 25 bar).



Tableau 7 — Pouvoirs calorifiques (supérieur et inférieur)  
parfaits à 15,56 °C (volume du gaz à 15,56 °C et sous 1,013 25 bar)

Constituant	$H_g(15,56; V(15,56; 1,013\ 25))$	$H_i(15,56; V(15,56; 1,013\ 25))$
	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$
Méthane	37 620	33 871
Ethane	65 902	60 278
Propane	93 788	86 291
Butane	121 539	112 168
Méthyl-2 propane	121 186	111 815
Pentane	149 378	138 132
Méthyl-2 butane	149 040	137 794
Diméthyl-2,2 propane	148 553	137 307
Hexane	177 203	164 081
Méthyl-2 pentane	176 877	163 754
Méthyl-3 pentane	176 990	163 868
Diméthyl-2,2 butane	176 486	163 364
Diméthyl-2,3 butane	176 827	163 705
Heptane	205 024	190 027
Méthyl-2 hexane	204 725	189 729
Méthyl-3 hexane	204 870	189 874
Octane	232 823	215 952
Triméthyl-2,2,4 pentane	232 182	215 311
Cyclonexane	166 978	155 732
Méthylcyclonexane	194 336	181 216
Benzène	139 420	133 796
Toluène	166 724	159 226
Hydrogène	12 079	10 205
Monoxyde de carbone	11 942	11 942
Sulfure d'hydrogène	23 760	21 885

Tableau 8 — Facteurs de compressibilité et facteurs de sommation de constituants purs  
à 273,15 K (0 °C), 288,15 K (15 °C) et sous 1,013 25 bar

NOTE — Pour le calcul du facteur de compressibilité, les valeurs critiques et les valeurs des constantes (voir annexe B) ont été prises dans (2). Le facteur acentrique a été pris dans (3).

Constituant	Facteur de compressibilité $z$ à 1,013 25 bar		Source (Voir bibliographie)	Facteur de sommation $\sum \rho$	
	273,15 K	288,15 K		273,15 K	288,15 K
Méthane	0,997 6	0,998 0	[2] (1958-04-30)	0,049 0	0,044 7
Ethane	0,989 7	0,991 4	[2] (1971-04-30)	0,101 5	0,092 7
Propane	0,976 6	0,980 6	[2] (1971-10-31)	0,153 0	0,139 9
Butane	0,955 4	0,963 4	[2] (1972-10-30)	0,211 2	0,191 0
Méthyl-2 propane	0,958 3	0,965 9	[2] (1972-06-30)	0,204 2	0,184 7
Pentane	0,931 9	0,944 0		0,261 0	0,236 8
Méthyl-2 butane	0,939 4	0,949 9		0,246 2	0,223 8
Diméthyl-2,2 propane	0,949 6	0,957 9		0,224 5	0,205 1
Hexane	0,890 0	0,911 5		0,331 7	0,297 8
Méthyl-2 pentane	0,901 0	0,919 8		0,314 6	0,283 0
Méthyl-3 pentane	0,900 2	0,919 3		0,315 9	0,284 7
Diméthyl-2,2 butane	0,915 3	0,930 7		0,291 0	0,263 0
Diméthyl-2,3 butane	0,907 2	0,924 5		0,304 6	0,274 8
Heptane	0,828 5	0,865 3	Calculé selon (10a) et (10b)	0,414 1	0,367 0
Méthyl-2 hexane	0,845 9	0,878 1		0,392 6	0,349 7
Méthyl-3 hexane	0,845 7	0,878 1		0,392 8	0,349 7
Octane	0,737 2	0,798 6		0,512 6	0,448 8
Triméthyl-2,2,4 pentane	0,823 9	0,861 1		0,419 6	0,372 0
Cyclohexane	0,897 7	0,918 3		0,319 8	0,285 8
Méthylcyclohexane	0,848 1	0,881 1		0,389 7	0,344 1
Benzène	0,909 0	0,927 7		0,301 7	0,268 9
Toluène	0,848 7	0,882 4		0,390 1	0,342 9
Hydrogène	1,000 6	1,000 6	[7]	—	—
Monoxyde de carbone	0,999 3	0,999 5	[7]	0,026 5	0,022 4
Sulfure d'hydrogène	0,988 4	0,990 4	[8]	0,107 7	0,098 0
Hélium	1,000 5	1,000 5	[15]	-0,016*	-0,016*
Argon	0,999 0	0,999 2	[7]	0,031 6	0,028 3
Azote	0,999 5	0,999 7	[7]	0,022 4	0,017 3
Oxygène	0,999 0	0,999 3	[7]	0,031 6	0,026 0
Dioxyde de carbone	0,993 2	0,994 3	[7]	0,067 0*	0,061 0
Eau (g)	0,968	0,971	[11]	0,179	0,170
Air	0,999 41	0,999 58	[7]	—	—

\* Pseudo-valeur (voir 4.2).

## Annexe A

## Symboles

Symbole	Désignation	Unité
$b$	Ecart à la loi des gaz parfaits ( $b = 1 - z$ )	
$c_p$	Capacité thermique massique à pression constante	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\rho$	Masse volumique	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$d$	Densité	
$H_s[t_H]$	Pouvoir calorifique supérieur par mole ( $t_H$ est la température de référence (en degrés Celsius))	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$H_s[t_H, V(t_V, p_V)]$	Pouvoir calorifique supérieur par unité de volume ( $t_H$ est la température de référence (en degrés Celsius) du pouvoir calorifique de référence; $V(t_V, p_V)$ est le volume à une température donnée $t_V$ et sous une pression donnée $p_V$ )	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$
$H_i[t_H]$	Pouvoir calorifique inférieur par mole ( $t_H$ est la température de référence (en degrés Celsius))	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$H_i[t_H, V(t_V, p_V)]$	Pouvoir calorifique inférieur par unité de volume ( $t_H$ est la température de référence (en degrés Celsius) du pouvoir calorifique de référence; $V(t_V, p_V)$ est le volume à une température donnée $t_V$ et sous une pression donnée $p_V$ )	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$
$i$	Fraction volumique	
$\Delta H$	Répétabilité du pouvoir calorifique	
$\Delta H'$	Reproductibilité du pouvoir calorifique	
$p$	Pression	bar
$T$	Température thermodynamique	K
$t$	Température en degrés Celsius	°C
$V$	Volume	$\text{m}^3$
$X$	Fraction molaire	
$X_H$	Fraction molaire d'hydrogène	
$z$	Facteur de compressibilité	
$\Delta X_j$	Répétabilité d'une méthode analytique pour le constituant $j$	
$\Delta X'_j$	Reproductibilité d'une méthode analytique pour le constituant $j$	
$T_H$	Température thermodynamique liée au pouvoir calorifique $H$	K
$t_H$	Température, en degrés Celsius, liée au pouvoir calorifique $H$	°C
<b>Indice</b>		
$j$	Constituant $j$	
mix	Mélange	
(parfait)	Parfait	
(réel)	Réel	
$n$	Nombre total de constituants du mélange	
g	Gaz	

## Annexe B

## Valeurs des constantes

Les constantes indiquées dans le tableau 9 ont pour origine API (2), Introduction, pp. 16-21 (1972-06-30).

Tableau 9 — Valeurs des constantes

Désignation	Symbole	Valeur	Unité
Température thermodynamique du point de gelée	$T_c$	273,15	K
Pression atmosphérique normale	$p$	1,013 250	bar
Thermochemical calorie *	$\text{cal}_{th}$	4,184 0	J
Calorie I.T. *	$\text{cal}_{IT}$	4,186 8	J
Volume standard d'une mole de gaz parfait à 273,15 K (0 °C) et sous une pression de 1,013 25 bar	$V(0;1,013 25)$ **	$22,4136 \times 10^{-3}$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante molaire des gaz	$R$	8,314 34	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

\*  $1 \text{ cal}_{th} = 0,999 331 2 \text{ cal}_{IT}$

\*\* A 288,15 K (15 °C) et 1,013 25 bar,  $V(15;1,013 25) = 23,644 4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## Annexe C

### Origine des constantes calorifiques

Les valeurs du pouvoir calorifique supérieur et inférieur, donnés dans le tableau 1, proviennent d'API [1, 2], à l'exception de celui pour le sulfure de carbone qui provient de JANAF [12], et ils sont exprimés pour une température  $t_H = 25$  °C pour 1 mole de substance.

Les valeurs du pouvoir calorifique par mole de substance d'une température de référence ( $t_H$ ) à une autre température ( $t_s$ ) sont obtenues conformément à l'équation de Kirchhoff, par exemple pour la valeur du pouvoir calorifique supérieur :

$$H_s [t_H] - H_s [t_H] = \int_{t_H}^{t_s} (\Delta c_p) dT \quad \dots (10)$$

$$\Delta c_p = \sum c_p (\text{produits}) - \sum c_p (\text{réactifs})$$

La capacité thermique massique à pression constante ( $c_p$ ) pour les gaz et les vapeurs parfaits peut être exprimée avec précision en fonction de la température thermodynamique ( $T$ ) au moyen de l'équation

$$c_p = A + B/T + C/T^2 + D/T^3$$

en la substituant dans l'équation de Kirchhoff, donne

$$H_s [t_H] - H_s [t_H] = \left[ AT + \frac{BT^2}{2} + \frac{CT^3}{3} + \frac{DT^4}{4} \right]_{t_H}^{t_s} + \int_{t_H}^{t_s} c_p (H_2O_{liq}) dT \quad \dots (11)$$

où

$$A = \sum_1^i v_i a_i, \quad B = \sum_1^i v_i b_i, \quad C = \sum_1^i v_i c_i, \quad D = \sum_1^i v_i d_i$$

$v_i$  est le coefficient stochiométrique pour la  $i$ ème espèce.

Les valeurs pour les constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  peuvent être obtenues dans la littérature [11, 12, 13, 15].

Les valeurs des pouvoirs calorifiques calculées pour différentes températures, sur la base des méthodes décrites ci-dessus, sont données dans les tableaux 3 à 7.

NOTE — Il est également possible de convertir les valeurs du pouvoir calorifique pour une température de référence ( $t_H$ ) pour une autre température ( $t_s$ ) par substitution directe dans l'équation

$$H_s [t_H] - H_s [t_H] = \left( \sum \int_{t_H}^{t_s} c_p dT \right)_{(\text{produits})} - \left( \sum \int_{t_H}^{t_s} c_p dT \right)_{(\text{réactifs})} \quad \dots (12)$$

Les valeurs appropriées de  $c_p$  peuvent être obtenues dans les tables API [2], à l'exception des valeurs pour le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de soufre qui peuvent être obtenus dans JANAF [12] et pour l'eau (liquide) dans le Handbook of Chemistry and Physics [13].

## Annexe D

## Conversion des fractions volumiques en fractions molaires

Si la composition est donnée en fractions volumiques, la conversion en fractions molaires peut être effectuée (en première approximation) au moyen de l'équation

$$X_i = \frac{V_i / z_i}{\sum_j^n V_j / z_j}$$

## Annexe E

## Exemple de calcul

S.O 6976-1983 (F)

Constituant	Composition (fraction molaire) $X_j$	Pouvoir calorifique parfait $H_g [25, 1; 10; 1,013 25]]$ kJ.m <sup>-3</sup>	Densité parfaite $d_j$	Masse volumique parfaite $\rho_j$ kg.m <sup>-3</sup>	Facteur de sommeation $\sqrt{b_j}$	Fraction du pouvoir calorifique $X_j H_j$	Fraction de la densité $X_j d_j$	Fraction de la masse volumique $X_j \rho_j$	Facteur de sommeation $X_j \sqrt{b_j}$
Méthane	0,830 2	39 724	0,553 9	0,715 7					
Éthane	0,074 5	69 595	1,038 2	1,341 6	0,049 0	32 979	0,459 8	0,549 2	0,040 7
Propane	0,043 9	99 048	1,522 4	1,967 4	0,101 5	5 185	0,077 3	0,099 9	0,007 6
Butane	0,010 8	120 363	2,006 7	2,593 2	0,152 6	4 348	0,066 8	0,086 4	0,006 7
Méthyl-2 propane	0,008 3	127 990	2,006 7	2,593 2	0,211 2	1 326	0,021 7	0,028 0	0,002 3
Pentane	0,002 5	157 768	2,491 0	3,219 0	0,204 8	1 062	0,016 7	0,021 5	0,001 7
Méthyl-2 butane	0,003 1	157 410	2,491 0	3,219 0	0,261 0	394	0,006 2	0,008 0	0,000 7
Hexane	0,003 0	187 160	2,975 3	3,844 8	0,246 2	488	0,007 7	0,010 0	0,000 8
Hélium	0,000 3	--	0,138 2	0,178 6	0,331 7	561	0,008 9	0,011 5	0,001 0
Azote	0,003 2	--	0,967 2	1,249 8	- 0,016		0,000 0	0,000 0	0,000 0
Dioxyde de carbone	0,020 2	--	1,519 5	1,963 5	0,022 4		0,000 0	0,000 0	0,000 0
Total *	1,000 0				0,067 0		0,003 1	0,004 0	0,000 1
						46 403	0,030 7	0,039 7	0,001 4
							0,698 9	0,903 2	0,063 0

\* Le mélange de gaz ne contient pas d'autres constituants que ceux indiqués.

$$z_{\text{mix}} = 1 - (\sum X_j \sqrt{b_j})^2 + 0,000 5 (2X_H - X_H^2) = 1 - (0,063 0)^2 = 0,996 0$$

$$\text{Pouvoir calorifique supérieur réel du mélange: } \frac{H_g [25, 1; 10; 1,013 25]]}{z_{\text{mix}}} = \frac{46 403}{0,996 0} = 46 589 \text{ kJ.m}^{-3}$$

$$\text{Densité réelle du mélange: } d = 0,698 9 \times \frac{0,999 41}{0,996 0} = 0,701 3$$

$$\text{Masse volumique réelle du mélange: } \rho [10; 1,013 25] = \frac{0,903 2}{0,996 0} = 0,906 8 \text{ kg.m}^{-3}$$

## Annexe F

## Exemple de détermination de la fidélité

Constituant	Composition (fraction molaire) $X_j$	Pouvoir calorifique parfait $H_s(25, 10; 1,013 25)$ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$	$H - H_j$	Répétabilité		Reproductibilité	
				$\Delta X_j$	$[(H - H_j)\Delta X_j]^2$	$\Delta X_j$	$[(H - H_j)\Delta X_j]^2$
Méthane	0,830 2	39 724	6 679	0,001	45	0,002	178
Éthane	0,074 5	69 595	- 23 192	0,000 2	22	0,000 4	86
Propane	0,043 9	99 048	- 52 645	0,000 2	111	0,000 4	443
Butane	0,010 8	128 363	- 81 960	0,000 2	269	0,000 4	1 075
Méthyl-2 propane	0,008 3	127 990	- 81 587	0,000 1	67	0,000 2	266
Pentane	0,002 5	157 768	- 111 365	0,000 1	124	0,000 2	496
Méthyl-2 butane	0,003 1	157 410	- 111 007	0,000 1	123	0,000 2	493
Hexane	0,003 0	187 160	- 140 757	0,000 1	198	0,000 2	793
Hélium	0,000 3	-	46 403	0,000 1	22	0,000 2	86
Azote	0,003 2	-	46 403	0,000 1	22	0,000 2	86
Dioxyde de carbone	0,020 2	-	46 403	0,000 2	86	0,000 4	345
Total	1,000 0				1 089		4 347

$H_s(25, 10; 1,013 25) = 46 403$  (voir annexe E)

Répétabilité =  $(1 089)^{1/2} = 33 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$

Reproductibilité =  $(4 347)^{1/2} = 66 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$



## Bibliographie

- [1] API (American Petroleum Institute). Research Project 44, *Selected Values of Properties of Hydrocarbons*. Government Printing Office, Washington DC (1947).
- [2] API (American Petroleum Institute). Research Project 44, *Selected Values of Properties of Hydrocarbons and related compounds*. Thermodynamic Research Center, Texas A & M University, College Station, Texas. [Looseleaf data sheets, extract: October 31 (1976).]
- [3] API (American Petroleum Institute) *Technical Data Book*, New York (1970).
- [4] ASTM D 3588-77, *Calculating calorific value and specific gravity of gaseous fuels*. American Society for Testing Materials, Philadelphia (1977).
- [5] EAKIN, D.E. and ELLINGTON, R.T., *Application of the B-W-R-Equation to Hydrocarbon-Carbon Dioxide Mixtures*, in Am. Soc. Mech. Engrs., *Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids*, pp. 195-204, McGraw Hill, New York (1959).
- [6] HIRSCHFELDER, J.O., CURTISS, C.F. and BIRD, R.B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, pp. 165-170, John Wiley and Sons, New York (1954).
- [7] HILSENATH, J. *et al.*, *Tables of Thermodynamic and Transport Properties*, Pergamon Press, New York (1960).
- [8] LANDOLT-BORNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie etc.*, 6 Aufl., II Band, Teil 1, Kap. 211122: *Compressibility of H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub>*, Springer, Berlin (1971).
- [9] MASON, D.McA and EAKIN, B.E., *Calculation of Heating Value and Specific Gravity of Fuel Gases*, Inst. of Gas Technology, Chicago (1961).
- [10a] PITZER, K.S. *et al.*, The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids, I Theoretical Basis and Virial Coefficients, II Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**(1955), pp. 3427-3440
- [10b] PITZER, K.S. and CURL, R.F., The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids, III Empirical Equation for the Second Virial Coefficient, *J. Am. Chem. Soc.*, **79** (1957), pp. 2369-2370.
- [11] SCHMIDT, E. *Properties of Water and Steam in SI-units* (edited by Ulrich Grigull), Springer, Berlin-New York (1979).
- [12] STULL, D.R. *et al.*, *JANAF Thermochemical Tables* (Joint Army — Navy Air Force — ARPA — NASA Thermochemical working group), The Dow Chemical Company, Midland Michigan (1965).
- [13] WEAST, R.C. *et al.*, *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th ed., p. D 158, CRC Press Inc., Cleveland, Ohio (1976).
- [14] Commission on Atomic Weights: Atomic Weights of the Elements in 1975, *Pure and Applied Chemistry*, **47**, (1977).
- [15] STROUD, L., MILLER, J.E. and BROUDT, L.W., Compressibility of Helium at  $-10^{\circ}$  to  $130^{\circ}$  F and pressures to 4 000 PSIA, *J. Chem. Eng. Data*, **5** (1960), pp. 51-52.