



HAL
open science

Etude et conception de réacteurs polyphasés en vue de la désulfuration de biogaz en pré- et post- combustion

Iran David Charry Prada

► **To cite this version:**

Iran David Charry Prada. Etude et conception de réacteurs polyphasés en vue de la désulfuration de biogaz en pré- et post- combustion. Génie des procédés. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. NNT : 2019PSLEM019 . tel-02386432

HAL Id: tel-02386432

<https://pastel.hal.science/tel-02386432>

Submitted on 29 Nov 2019

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

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



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à MINES ParisTech

**Etude et conception de réacteurs polyphasés en vue de la
désulfuration de biogaz en pré- et en post- combustion**

Soutenue par

Iran David CHARRY PRADA

Le 4 Juillet 2019

Ecole doctorale n° 432

**SMI-Sciences de Métiers de
l'ingénieur**

Spécialité

Energétique et Procédés



Composition du jury :

M. Yves, ANDRES Professeur, IMT Atlantique	<i>Président</i>
Mme. Diane, THOMAS Professeur, Université de Mons	<i>Rapporteur</i>
Mme. Isabelle MABILLE Maître de Conf. (HDR), Sorbonne Université	<i>Rapporteur</i>
M. Sébastien, DUVAL Docteur, R&D Saudi Aramco	<i>Examineur</i>
M. Rodrigo, RIVERA-TINOCO Chargé de recherche, MINES ParisTech	<i>Examineur</i>
M. Chakib, BOUALLOU Professeur, MINES ParisTech	<i>Directeur de thèse</i>

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon Dieu et toutes les personnes qui ont contribué de façon professionnelle et personnelle à ce que je puisse mener cette thèse à son terme.

Je voudrais remercier dans un premier temps mon directeur de thèse, M. Chakib BOUALLOU et mon encadrant, M. Rodrigo RIVERA-TINOCO, pour leur apport scientifique et leur professionnalisme vitaux à l'aboutissement d'un tel projet.

Je remercie Mme. Diane Thomas, professeur de l'Université de Mons, ainsi que Mme. Isabelle MABILLE, enseignant-chercheur à Sorbonne Université, qui ont accepté la charge de rapporteurs en consacrant une partie de leur temps et de leur énergie à la relecture et à l'évaluation précise de ce manuscrit.

Je remercie également M. Yves ANDRES, professeur de l'IMT Atlantique, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie spécialement M. Sébastien A. DUVAL, responsable du programme de recherche en traitement des gaz au sein de la compagnie pétrolière Saudi Aramco, pour avoir accepté de juger ce travail et pour avoir étoffé de son approche scientifique et industrielle les différents débats sur ma recherche.

Je tiens à remercier particulièrement Alexis, Julie et Nathalie JOINET pour les longues heures consacrées à la relecture et à la correction de mon manuscrit, également épaulés dans leur démarche par Marie FRAPIN et Alice L'HOSTIS. Leur soutien et leur disponibilité à toute épreuve m'ont permis de garder une certaine confiance en moi dans la rédaction.

Mes derniers remerciements sont consacrés à mes parents, qui m'ont soutenu face à des moments difficiles mais déterminants dans ma vie professionnelle.

SOMMAIRE GENERAL

LISTE DES FIGURES	5
LISTE DES TABLEAUX.....	8
INTRODUCTION GENERALE	11
OBJECTIFS SCIENTIFIQUES	14
CHAPITRE 1	
ETAT DE L'ART.....	15
1.1 NOMENCLATURE DU CHAPITRE.....	15
1.2 PROPRIÉTÉS DU BIOGAZ.....	15
1.3 OPPORTUNITES POUR LE BIOGAZ.....	17
1.4 PROCEDES DE TRAITEMENT DU GAZ ET LEURS APPLICATIONS DANS LE CAS DU BIOGAZ.....	19
1.5 PROCÉDÉS D'ELIMINATION DE GAZ ACIDES EN PRÉCOMBUSTION	23
1.5.1 Elimination simultanée des gaz acides	23
1.5.2 Elimination sélective de H ₂ S.....	29
1.5.3 Elimination de l'eau, des siloxanes et des Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM).....	32
1.6 PROCÉDÉS DE DESULFURATION EN POSTCOMBUSTION	33
1.7 ANALYSE ET CONCLUSIONS	37
CHAPITRE 2	
TRAITEMENT DU BIOGAZ EN PRECOMBUSTION PAR UN MELANGE SUPERACIDE.....	44
2.1. NOMENCLATURE DU CHAPITRE.....	44
2.2. INTRODUCTION.....	45
2.2.1 Description des « Superacides ».....	46
2.3 ETUDE DES PHENOMENES D'ABSORPTION OU DE REACTION	48
2.3.1 Etude thermochimique d'une possible réaction directe	49
2.3.2 Etude de l'effet isolé de l'absorption physique	51
2.4. CONCEPTION DES REACTEURS POLYPHASÉS À BARBOTAGE UTILISANT UNE SOLUTION SUPERACIDE	55
2.4.1 Paramètres de conception.....	55
2.4.2 Résultats et discussions.....	70
2.5. COMPARAISON ENTRE LE PROCEDE D'ABSORPTION AVEC LE SUPERACIDE 9/1 ET D'AUTRES PROCEDES INDUSTRIELS	78
2.5.1 Comparaison avec un procédé équivalent au Rectisol® (absorption physique avec méthanol)	79
2.5.2 Comparaison avec l'absorption chimique en utilisant la Monoéthanolamine (MEA _(aq))	83
2.5.3 Comparaison globale.....	87
2.6. CONCLUSIONS.....	89
CHAPITRE 3	
DESULFURATION DE BIOGAZ EN POSTCOMBUSTION AVEC DU BICARBONATE DE SODIUM.....	91
3.1 NOMENCLATURE DU CHAPITRE.....	91

3.2. INTRODUCTION.....	92
3.3. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE ENTRE LE SO ₂ ET LE NaHCO _{3(s)}	93
3.3.1 Etude thermochimique des réactions.....	93
3.3.2 Etude des cinétiques de réaction.....	95
3.4. CONCEPTION DES RÉACTEURS POLYPHASÉS À LIT FIXE.....	99
3.4.1 Paramètres de la conception.....	99
3.4.2 Modèle numérique.....	108
3.4.3 Résultats et discussions.....	111
3.5 IMPACT TECHNOLOGIQUE.....	117
3.5.1 Récupération de chaleur et de matière.....	117
3.5.2 Comparaison avec le système conventionnel de charbon actif.....	119
3.6. CONCEPTION ET CONSTRUCTION D'UN PROTOTYPE DU RÉACTEUR POLYPHASÉ GAZ-SOLIDE À LIT FIXE.....	122
3.6.1 Description du banc d'essai.....	123
3.6.2 Méthodologie expérimentale.....	130
3.6.3 Résultats et discussions.....	133
3.7. CONCLUSIONS.....	146
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	148
BIBLIOGRAPHIE.....	150
ANNEXE A1	
Propriétés physico-chimiques des composés, des écoulements et d'équipements d'intérêt.....	157
ANNEXE A2	
Simulation et validation des colonnes d'absorption similaires au procédé Rectisol®.....	170
ANNEXE A3	
Simulation et validation des colonnes d'absorption en utilisant la MEA _(aq)	171
ANNEXE A4	
Résultats de la désulfuration en postcombustion à l'aide d'un réacteur à lit fixe de NaHCO ₃	174
ANNEXE A5	
Liste détaillée des parties structurelles du système a.d.e.s.....	177
ANNEXE A6	
Photos des parties structurelles du banc d'essai.....	179
ANNEXE A7	
Calibrations du système A.D.E.S.....	181
ANNEXE A8	
Résultats expérimentaux de l'élimination du SO ₂ avec NaHCO _{3(s)}	184

LISTE DES FIGURES

Figure I.	Représentation schématique de l'étude de désulfuration du biogaz par les réacteurs polyphasés proposés dans le cadre de cette thèse.	12
Figure 1.1.	Possibles voies de traitement du biogaz en pré- ou en post- combustion en fonction de l'utilisation finale du gaz	19
Figure 1.2.	Schéma général de : A). Procédé d'absorption physique, B). Procédé d'absorption chimique, C). Pressure Swing Adsorption (PSA), et D). Modules de membranes commerciales pour le traitement des gaz	21
Figure 1.3.	Cartographie générale des procédés de désulfuration et d'élimination de siloxanes du biogaz	23
Figure 1.4.	Propriétés rapportées pour diverses membranes polymères pour le traitement de gaz acides	28
Figure 1.5.	Procédés de désulfuration des fumées produits en postcombustion du biogaz	34
Figure 1.6.	La constante de la loi d'Henry pour l'absorption de l'H ₂ S en certains solvants liquides : l'absorption chimique (en bleu), l'absorption physique (en rouge) et l'absorption hybride (en pourpre).	38
Figure 1.7.	Schéma du procédé actuel de production de biométhane (biogaz avec 300-400 ppmv en H ₂ S) réalisé par VERDEMOBIL (partenaire industriel). Simulation en Aspen Plus V8.6	40
Figure 1.8.	Schéma du procédé actuel du traitement de biogaz avec une teneur en H ₂ S égale ou supérieure à 1000 ppmv	42
Figure 2.1.	Méthodologie d'étude des phénomènes physico-chimiques entre les gaz acides dans le biogaz et le solvant avec des propriétés superacide	46
Figure 2.2.	Propriétés du mélange H ₂ SO ₄ + CH ₃ COOH : A). Mécanisme réactionnel de 1/1 en rapport molaire de H ₂ SO ₄ /CH ₃ COOH ; B). Mécanisme réactionnel de 3/2 en rapport molaire de H ₂ SO ₄ /CH ₃ COOH et C) Spectre infrarouge des solutions du mélange en fonction du rapport molaire	47
Figure 2.3.	Analyse thermodynamique de la réaction proposée pour le traitement des gaz acides avec AA _{C(aq)} (R 2.2) : A). $\Delta G_{\text{réaction}}$ et la constante Ke B). L'avancement de réaction et des fractions molaires à l'équilibre.	50
Figure 2.4.	Etude sur la possible implémentation d'une colonne d'absorption physique dans le procédé de production de biogaz actuel : S1 (biogaz brut), S2 (après la compression et séchage), et S3 (après le PSA)	51
Figure 2.5.	Résultats de l'absorption physique de soufre à l'équilibre en différents emplacements dans le procédé du traitement du biogaz, en fonction du SO ₂ produit à la sortie du procédé : A). S1 (biogaz brut), B). S2 (après la compression), et C). S3 (après le « PSA »)	53
Figure 2.6.	Schéma d'une colonne à barbotage en co-courant.	56
Figure 2.7.	Schémas des procédés pour la purification de biogaz par réactions polyphasées avec le mélange Superacide 9/1 : A) Emplacement S1, B) Emplacement S2 et C) Emplacement S3	57
Figure 2.8.	Hydrodynamique d'une colonne à barbotage verticale en co-courant : A). Schéma de la distribution des bulles ; B). Régimes de flux selon la U _L et le rapport Q _G /Q _L ; C). Diamètre des bulles, d _b , selon la U _G ; D). Vitesse de montée des bulles, U _b , selon leur diamètre, d _b	62
Figure 2.9.	Propriétés des colonnes à barbotage à l'échelle d'équipement : A). Gaz holdup et Vitesse superficielle du gaz ; B). Vitesse superficielle du gaz et le coefficient de transfert de masse	65
Figure 2.10.	Diagramme de stabilité des bulles dans des solutions aqueuses	69
Figure 2.11.	Profils de concentration en SO ₂ dans les fumées et en H ₂ S à la sortie du réacteur polyphasé après l'utilisation du mélange Superacide 9/1 pour la désulfuration du biogaz, selon son emplacement dans le procédé et la teneur en H ₂ S d'alimentation (base sèche) : A). 400 ppmv, B). 1000 ppmv et C). 1500 ppmv	72
Figure 2.12.	Simulation (Aspen Plus V8.6) du procédé équivalent au Rectisol® appliqué au biogaz. Emplacement de la colonne d'absorption en S2 dans le procédé de purification	80
Figure 2.13.	Simulation (Aspen Plus V8.6) du procédé pour l'implémentation d'une absorption chimique avec MEA _(aq) 17 %mas. appliqué au biogaz. Emplacement de la colonne d'absorption en S2 dans le procédé de purification	84

Figure 2.14.	Comparaison générale des procédés de désulfuration en prétraitement du biogaz : débit de 500 Nm ³ /h biogaz avec 400 ppmv nominaux en H ₂ S et emplacement de procédé de traitement en S2	87
Figure 3.1.	Méthodologie d'étude des phénomènes physico-chimiques pour la désulfuration des fumées avec NaHCO _{3(s)}	93
Figure 3.2.	Analyse thermodynamique des réactions entre le SO ₂ et le NaHCO ₃	95
Figure 3.3.	Conversion de NaHCO _{3(s)} avec un diamètre de 140 μm exposé à un écoulement de gaz avec 2,45 % en SO _{2(g)}	97
Figure 3.4.	Conversion de NaHCO _{3(s)} en fonction des diamètres des particules exposées à un écoulement de gaz avec 2,145 % en SO _{2(g)} et des températures égales à : A). 394 K ; B). 450 K et C). 505 K températures égales à : A). 394 K ; B). 450 K et C). 505 K	98
Figure 3.5.	Classification de Geldart pour les types de particules selon leur fluidisation	99
Figure 3.6.	Schéma d'un réacteur piston à lit fixe (changement des solides par lots)	100
Figure 3.7.	Point de fluidisation minimale : A). Vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) ; B). Limites pour le régime de fluidisation (Re vs Ar).	104
Figure 3.8.	Propriétés des flux du gaz dans un lit de solides : A). Rapport des coefficients ($E_{DG}/D_{SO_2,app}$) et (Pe_{lit}) pour des amas de particules non-consolidés ; B). (Pe_{lit}) en fonction du (Re_{lit})	107
Figure 3.9.	Approximation à une fonction exponentielle du temps de sulfatation (τ_{sf}) du NaHCO _{3(s)}	108
Figure 3.10.	Description des étapes pour la conception d'un réacteur polyphasé gaz-solide pour la désulfuration des fumées avec NaHCO _{3(s)}	109
Figure 3.11.	Résultats de la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) dans le lit de NaHCO _{3(s)} , en fonction de la température d'opération et de la taille moyenne des particules dans le réacteur	113
Figure 3.12.	Profils de concentration pour le traitement avec NaHCO _{3(s)} à 423 K des fumées avec une teneur nominale en SO ₂ de : A). 463 ppm, B). 1120 ppm et C). 1678 ppmv	116
Figure 3.13.	Profils de la perte de charge du réacteur en fonction du rangement des solides	117
Figure 3.14.	Courbe de la température des fumées (en rouge) avec une teneur de 400 ppmv base sèche en SO ₂ , durant leur refroidissement dans un échangeur de chaleur avec de l'eau (en bleu).	118
Figure 3.15.	Schémas simplifiés de : A). Un système de traitement par aspersion du gaz et B). Un réacteur polyphasé à lit fixe. C). Courbes des températures dans un échangeur de chaleur en contre-courant, pour les fumées après différents traitements de désulfuration.	119
Figure 3.16.	Schéma de principe du banc d'essai pour la validation de performances du réacteur polyphasée gaz-solide pour le traitement de SO ₂ dans les fumées.	124
Figure 3.17.	Photographie du système de filtration des solides par tamis	125
Figure 3.18.	Photographies du système A.D.E.S., ainsi que l'unité de caractérisation de gaz (NDIR) et la ventilation générale mise en place dans le laboratoire.	125
Figure 3.19.	A). Schéma (en SolidWorks®) du réacteur polyphasé. Réacteur constitué de : B). un compartiment pour les tests de fluidisation ; C). un compartiment en acier galvanisé pour les réactions à haute température	126
Figure 3.20.	Schéma de l'aménagement du prototype de système de désulfuration des fumées A.D.E.S.	126
Figure 3.21.	Diagramme électrique construit pour le fonctionnement du prototype du système de traitement des fumées A.D.E.S.	129
Figure 3.22.	Mesures de sécurité additionnelles pour la manipulation de SO ₂ : A). Système de ventilation générale et enclos d'isolation en polycarbonate ; B). Masque de protection avec filtre spécial ; C). Détecteurs de SO ₂	130
Figure 3.23.	Description en photos de la méthode expérimentale de la méthode d'évaluation du phénomène de fluidisation	132
Figure 3.24.	Méthode d'analyse des données expérimentales et de paramétrage du modèle numérique	134
Figure 3.25.	Résultats expérimentaux de la vitesse de fluidisation des particules (U_{mf}) en fonction de la taille des particules (d_p)	138
Figure 3.26.	Résultats de l'expérience « J » pour l'élimination de SO ₂ , en fonction du temps d'opération total (t) pour : A) P_0 , P_L et Q_m ; B). T_0 et Q_m ; C). T_0 et X_{SO_2}	140
Figure 3.27.	Profils de la perte de charge dans le réacteur obtenus par le modèle numérique (expérience « J » du Tableau 3.14) avec un flux d'air, pour : A). $T = (293,7 \pm 0,1)$ K (étape No 1) ; B) $T = (421,4 \pm 0,1)$ K (étape No 3)	141

Figure 3.28.	Profils de concentration et de la perte de charge du réacteur, obtenus par le modèle numérique (expérience « J » du Tableau 3.14) pour la désulfuration du $\text{SO}_{2(g)}$ avec $\text{NaHCO}_{3(s)}$, par rapport à la première donnée expérimentale de $\text{C}_{\text{SO}_2}^L$.	143
Figure 3.29.	A) Régression linéaire pour la constante de réaction K_2 , pour le sulfatage du $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$ (R 3.3)	144
Figure 3.30.	A) Données expérimentales et B). Résultats numériques du modèle en « pseudo-stationnaire », pour la désulfuration du $\text{SO}_{2(g)}$ avec $\text{NaHCO}_{3(s)}$ (expérience « J » du Tableau 3.14)	145
Figure A1.1.	Diagrammes de sélection du procédé pour traiter : A). L'élimination simultanée de H_2S et CO_2 ; B). L'élimination sélective de H_2S en fonction du débit et de la quantité du soufre ; et C). L'élimination sélective de H_2S en fonction de la quantité du soufre dans le gaz naturel. D) Diagramme de sélection du procédé pour le traitement des siloxanes	158
Figure A1.2.	Constante de la loi de Henry pour l'absorption de CO_2 en solvants liquides : l'absorption chimique (en bleu), l'absorption physique (en rouge), l'absorption hybride (en pourpre) et l'absorption avec des acides (en orange)	160
Figure A6.1.	Photo de la cage en polycarbonate, équipée des ventilateurs, du système A.D.E.S.	179
Figure A6.2.	Photo de la hotte de ventilation et du ventilateur principal	179
Figure A6.3.	Photo du cylindre de SO_2 et son placement à côté d'A.D.E.S.	179
Figure A6.4.	Photo du bouton d'arrêt d'urgence et des boîtes électriques d'A.D.E.S.	179
Figure A6.5.	Photo du système de prétraitement pour l'analyse de la composition, ainsi que de l'analyseur NDIR	179
Figure A6.6.	Photo des parties structurelles d'A.D.E.S. : PI-01 et XV-01	180
Figure A6.7.	Photo des parties structurelles d'A.D.E.S. : VS-01 (bouton rouge), VP-02 et XV-01	180
Figure A6.8.	Photo des parties structurelles d'A.D.E.S. : VP-02, FIC-01 et XV-01	180
Figure A6.9.	Photo des parties structurelles d'A.D.E.S. : FC-02 (émetteur – boîte grise), TIC-04 (boîte rouge) et réacteur modulaire	180
Figure A6.10.	Photo du système de refroidissement de l'échantillon de gaz : P-01, HX-03, V-2	180
Figure A6.11.	Photo des systèmes d'alimentation d'air : compresseur et la ligne du réseau d'utilité d'air	180
Figure A7.1.	Système de calibration de l'analyseur infrarouge (NDIR) : A). Schéma des systèmes requis pour la calibration ; B). Photo du récipient et d'instruments de mesure spécifiques à la calibration	181
Figure A7.2.	Calibration du débitmètre FI-02 du prototype A.D.E.S., en fonction de la perte de charge dans le réacteur	182
Figure A8.1.	Résultats expérimentaux en fonction du temps (t) et Résultat du modèle numérique pour le profil de concentration à différentes valeurs de moments. Expérience « E »	184
Figure A8.2.	Résultats expérimentaux en fonction du temps (t) et Résultat du modèle numérique pour le profil de concentration à différentes valeurs de moments. Expérience « F »	185
Figure A8.3.	Résultats expérimentaux en fonction du temps (t) et Résultat du modèle numérique pour le profil de concentration à différentes valeurs de moments. Expérience « G »	186
Figure A8.4.	Résultats expérimentaux en fonction du temps (t) et Résultat du modèle numérique pour le profil de concentration à différentes valeurs de moments. Expérience « H »	187
Figure A8.5.	Résultats expérimentaux en fonction du temps (t) et Résultat du modèle numérique pour le profil de concentration à différentes valeurs de moments. Expérience « I »	188
Figure A8.6.	Résultats expérimentaux en fonction du temps (t) et Résultat du modèle numérique pour le profil de concentration à différentes valeurs de moments. Expérience « K »	189
Figure A8.7.	Résultats expérimentaux en fonction du temps (t) et Résultat du modèle numérique pour le profil de concentration à différentes valeurs de moments. Expérience « L »	190
Figure A8.8.	Résultats expérimentaux en fonction du temps (t) et Résultat du modèle numérique pour le profil de concentration à différentes valeurs de moments. Expérience « M »	191
Figure A8.9.	Résultats expérimentaux en fonction du temps (t) et Résultat du modèle numérique pour le profil de concentration à différentes valeurs de moments. Expérience « N »	192

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1.	Propriétés des différents types de biogaz en fonction de leur source, et les effets principaux sur des procédés de chaque composé chimique contenu dans le biogaz	16
Tableau 1.2.	Réactions des principales amines pour le traitement des gaz acides	24
Tableau 1.3.	Procédés d'absorption chimique des gaz acides différents aux amines applicables au biogaz	25
Tableau 1.4.	Principaux procédés d'absorption physique des gaz acides applicables au biogaz	26
Tableau 1.5.	Principaux procédés d'adsorption des gaz acides applicables au biogaz	27
Tableau 1.6.	Procédés alternatifs pour le traitement des gaz acides	29
Tableau 1.7.	Procédés d'adsorption et d'absorption sélective de H ₂ S avec du potentiel pour le traitement du biogaz	30
Tableau 1.8.	Réactions entre le H ₂ S et le H ₂ SO ₄	30
Tableau 1.9.	Procédés de réaction directe de l'H ₂ S viables pour le traitement du biogaz	31
Tableau 1.10.	Procédés d'élimination de l'eau, des siloxanes et des COVNM dans le biogaz	33
Tableau 1.11.	Procédés de désulfuration de fumées par absorption chimique	34
Tableau 1.12.	Sélectivité de certaines membranes sélectives à la séparation de SO ₂	36
Tableau 1.13.	Procédés réactifs de désulfuration de fumées.	37
Tableau 1.14.	Bilan et conditions opératoires du procédé de traitement du biogaz actuel avec 400 ppmv en H ₂ S dans l'alimentation. Rapport des résultats de simulation du procédé en Aspen Plus V8.6.	40
Tableau 1.15.	Comparaison des résultats obtenus pour le traitement du biogaz avec des résultats réels provenant du procédé par VERDEMOBIL (partenaire industriel)	41
Tableau 1.16.	Conditions du biogaz brut, dans la ligne de production de biométhane, ainsi que des fumées considérées	43
Tableau 2.1.	Types de superacides le plus représentatifs	47
Tableau 2.2.	Propriétés thermodynamiques de la possible réaction directe (R 2.2) entre H ₂ S, CO ₂ et CH ₃ COOH décrite par Ben Brahim, A.	49
Tableau 2.3.	Estimation des pertes de matière et besoins énergétiques dans le cas d'une éventuelle absorption physique à différents emplacements dans la ligne de production du biogaz avec 400 ppmv (base sèche) en H ₂ S	54
Tableau 2.4.	Réactions entre les gaz acides et les solutions de superacides de H ₂ SO _{4(aq)} + CH ₃ COOH	58
Tableau 2.5.	Paramètres cinétiques (loi d'Arrhenius) et conversion des réactions irréversibles entre les gaz acides et les solutions des superacides	59
Tableau 2.6.	Estimation des propriétés physico-chimiques du (CH ₃) ₂ Si(HSO ₄) ₂ obtenue avec le simulateur en ligne ChemRTP®, basé sur la méthode de « relation quantitative structure à activité (QSAR) »	60
Tableau 2.7.	Propriétés considérées pour la conception d'un réacteur chimique polyphasé à barbotage : phénomènes à l'échelle des bulles	63
Tableau 2.8.	Propriétés considérées pour la conception d'un réacteur chimique polyphasé à barbotage : phénomènes à l'échelle d'équipements	66
Tableau 2.9.	Propriétés considérées pour la conception d'un réacteur chimique polyphasé à barbotage : phénomènes à l'échelle industrielle et des instabilités hydrodynamiques	67
Tableau 2.10.	Propriétés considérées pour la conception d'un réacteur chimique polyphasé à barbotage : Les nombres adimensionnels	69
Tableau 2.11.	Résultats pour la conception des colonnes à barbotage pour la désulfuration de biogaz selon l'emplacement dans le procédé et la teneur en H ₂ S d'alimentation, avec le solvant : « Superacide 9/1 »	70
Tableau 2.12.	Résultats d'opération des colonnes à barbotage sans considérer l'oxydation de H ₂ S en milieu aqueux (R 2.14). Solvant : Superacide 9/1 (graphique à droite de la variation de SO ₂ dans les fumées)	73
Tableau 2.13.	Résultats des propriétés hydrodynamiques des colonnes à barbotage utilisant le Superacide 9/1 pour la désulfuration de biogaz	74
Tableau 2.14.	Résultats des propriétés des colonnes à barbotage (à l'échelle industrielle et ces instabilités) en utilisant le Superacide 9/1 pour la désulfuration de biogaz selon son emplacement dans le procédé et la teneur en H ₂ S	76
Tableau 2.15.	Comparaison des procédés de désulfuration : un équivalent au procédé Rectisol® (avec une utilité froide) et un réacteur avec le Superacide 9/1. Traitement de 500	82

Nm³/h de biogaz avec 400 ppmv base sèche en H₂S à l'emplacement du traitement en S2

Tableau 2.16.	Comparaison des procédés de désulfuration : une colonne d'absorption chimique avec MEA _(aq) et une colonne avec le Superacide 9/1. Procédés conçus pour le traitement du biogaz avec 400 ppmv base sèche en H ₂ S et l'emplacement du procédé en S2	86
Tableau 3.1.	Propriétés thermodynamiques des réactions entre le SO ₂ et le NaHCO ₃	94
Tableau 3.2.	Paramètres cinétiques des réactions entre le SO _{2(g)} et le NaHCO _{3(s)}	95
Tableau 3.3.	Variables utilisées dans le modèle de décomposition de NaHCO _{3(s)} avec de SO _{2(g)}	97
Tableau 3.4.	Dimensions nominales de NaHCO ₃ commerciaux	101
Tableau 3.5.	Propriétés nominales considérées pour la conception du réacteur fourni d'un lit de solides pour le modèle de réaction entre le SO _{2(g)} et le NaHCO _{3(s)}	103
Tableau 3.6.	Critères d'évaluation de stabilité et de condition de régime « pseudo stationnaire »	105
Tableau 3.7.	Valeurs initiales pour le dimensionnement du réacteur à lit fixe selon le diamètre de particules du garnissage	108
Tableau 3.8.	Résultats de dimensionnement des réacteurs à lit fixe pour le traitement de 500 Nm ³ /h des fumées avec 463,2 ppmv en SO ₂ et en utilisant NaHCO _{3(s)} de taille de 140 µm et 270 µm	112
Tableau 3.9.	Résultats de dimensionnement du réacteur à lit fixe pour le traitement de 500 Nm ³ /h des fumées avec différentes concentrations en SO ₂ et en utilisant NaHCO _{3(s)} de taille de 270 µm à 423,15 K	115
Tableau 3.10.	Quantité de SO ₂ adsorbée par différents types de charbon actif, selon la composition du gaz	120
Tableau 3.11.	Résultats de performances pour la comparaison entre un système d'absorption physique avec du charbon actif et un réacteur à lit fixe avec du bicarbonate de sodium	121
Tableau 3.12.	Utilités requises pour l'opération du prototype de désulfuration A.D.E.S.	127
Tableau 3.13.	Paramètres à valider expérimentalement dans le prototype du réacteur polyphasé gaz-solide	131
Tableau 3.14.	Matrice d'expériences avec le prototype du réacteur polyphasé gaz-solide pour le traitement de d'un écoulement gazeux avec une teneur en SO ₂ comprise entre 1100 et 1600 ppmv.	132
Tableau 3.15.	Résultat de l'analyse granulométrique du NaHCO _{3(s)} commercialisé par la Compagnie du Bicarbonate® (diamètre des particules 270-500 µm). La Figure à droite représente la courbe granulométrique équivalente aux résultats	136
Tableau 3.16.	Valeurs mesurées de la densité des particules de NaHCO _{3(s)} avant et après l'élimination du SO _{2(g)} et les valeurs du taux de vide correspondantes	137
Tableau 3.17.	Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques de U _{mf} , pour des particules de NaHCO _{3(s)}	139
Tableau 3.18.	Résultats de la validation du modèle numérique (expérience « J » du Tableau 3.14) par rapport à la perte de charge du réacteur avec l'air	140
Tableau 3.19.	Comparaison des résultats obtenus via le modèle numérique (expérience « J » du Tableau 3.14) par rapport à la première donnée expérimentale de X _{SO₂} ^L durant l'élimination du SO ₂	142
Tableau 3.20.	Résultats de la validation du modèle numérique (expérience « J » du Tableau 3.14) par rapport à la première donnée expérimentale de X _{SO₂} ^L	145
Tableau A1.1.	Caractéristiques du gaz naturel de vente et pour son utilisation directe, ainsi que les propriétés des unités d'utilisation du gaz de combustion	157
Tableau A1.2.	Propriétés physico-chimiques des alkanolamines et conditions opératoires des procédés pour le traitement des gaz acides	159
Tableau A1.3	Autres procédés d'absorption chimique des gaz acides, moins applicables pour le traitement du biogaz	160
Tableau A1.4	Procédés d'adsorption et d'absorption sélective de H ₂ S, moins applicables au cas du biogaz	162
Tableau A1.5	Procédés de désulfuration de fumées (ils ne sont plus commercialisés)	162
Tableau A1.6.	Propriétés physico-chimiques des écoulements d'alimentation aux colonnes à barbotage, pour le procédé Superacide 9/1	163
Tableau A1.7	« Constante de Henry » pour la solubilité des gaz acides (H ₂ S et CO ₂) en divers types de liquides	164
Tableau A2.1.	Résultats des validations des colonnes d'absorption physique avec méthanol, par	170

	rapport aux données expérimentales rapportées	
Tableau A3.1.	Réactions entre les gaz acides et l'alkanolamine MEA en solution aqueuse	171
Tableau A3.2.	Résultats des validations des colonnes d'absorption chimique avec MEA _(aq) , par rapport aux données expérimentales rapportées	173
Tableau A4.1.	Dimensionnement du réacteur à lit fixe pour le traitement de 500 Nm ³ /h de fumées avec 463,22 ppm en SO ₂ , en utilisant NaHCO _{3(s)}	174
Tableau A4.2.	Dimensionnement du réacteur à lit fixe pour le traitement de 500 Nm ³ /h de fumées avec 1120,71 ppm en SO ₂ , en utilisant NaHCO _{3(s)}	175
Tableau A4.3.	Dimensionnement du réacteur à lit fixe pour le traitement de 500 Nm ³ /h de fumées avec 1678,36 ppm en SO ₂ , en utilisant NaHCO _{3(s)}	176
Tableau A5.1.	Parties structurelles du banc d'essai A.D.E.S.	177
Tableau A8.1.	Résultats du modèle en régime stationnaire. Expérience « E »	184
Tableau A8.2.	Résultats du modèle en régime « pseudo-stationnaire ». Expérience « E »	184
Tableau A8.3.	Résultats du modèle en régime stationnaire. Expérience « F »	185
Tableau A8.4.	Résultats du modèle en régime « pseudo-stationnaire ». Expérience « F »	185
Tableau A8.5.	Résultats du modèle en régime stationnaire. Expérience « G »	186
Tableau A8.6.	Résultats du modèle en régime « pseudo-stationnaire ». Expérience « G »	186
Tableau A8.7.	Résultats du modèle en régime stationnaire. Expérience « H »	187
Tableau A8.8.	Résultats du modèle en régime « pseudo-stationnaire ». Expérience « H »	187
Tableau A8.9.	Résultats du modèle en régime stationnaire. Expérience « I »	188
Tableau A8.10.	Résultats du modèle en régime « pseudo-stationnaire ». Expérience « I »	188
Tableau A8.11.	Résultats du modèle en régime stationnaire. Expérience « K »	189
Tableau A8.12.	Résultats du modèle en régime « pseudo-stationnaire ». Expérience « K »	189
Tableau A8.13.	Résultats du modèle en régime stationnaire. Expérience « L »	190
Tableau A8.14.	Résultats du modèle en régime « pseudo-stationnaire ». Expérience « L »	190
Tableau A8.15.	Résultats du modèle en régime stationnaire. Expérience « M »	191
Tableau A8.16.	Résultats du modèle en régime « pseudo-stationnaire ». Expérience « M »	191
Tableau A8.17.	Résultats du modèle en régime stationnaire. Expérience « N »	192
Tableau A8.18.	Résultats du modèle en régime « pseudo-stationnaire ». Expérience « N »	192

INTRODUCTION GENERALE

Le biogaz est une source d'énergie, produite à partir de la fermentation de matières organiques, telles que les résidus agricoles (primaires et secondaires), les déchets industriels et ménagers, les boues de station d'épuration et les décharges. Une teneur importante en méthane dans le biogaz brut, normalement supérieure à 40 %, permet son utilisation soit après sa purification intensive pour l'injection au réseau gazier (avec au moins 95 % en méthane – biométhane), soit comme gaz de combustion partiellement purifié afin d'alimenter directement d'autres systèmes, tels que les moteurs, les turbines et les chaudières.

L'exploitation du biogaz présente des difficultés notamment à cause de la variation des teneurs en gaz acides (H_2S et CO_2), de la présence d'autres polluants tels que les COVNM (composés organiques volatils non méthaniques) et les siloxanes, de sa disponibilité à basse pression (environ 202,65 kPa absolus), et d'un faible débit (en moyenne inférieur à 500 Nm^3/h) fourni par les unités de production comparativement aux autres sources de méthane [1], [2]. Afin de pouvoir utiliser l'énergie contenue dans le biogaz sans endommager les équipements, ni émettre de gaz nocifs pour l'environnement, il faut au minimum éliminer les principaux composés chimiques contenant du soufre, soit H_2S dans le biogaz brut, soit SO_2 provenant de sa combustion. Actuellement, l'adsorption physique non-régénérative avec du charbon actif est le procédé le plus utilisé pour le traitement desdits composés contenus dans le biogaz. Cependant, lorsque le biogaz présente une teneur élevée en H_2S – ou équivalent en soufre (autour de 1000 mg/Nm^3), le renouvellement du charbon devient très fréquent. Cette augmentation de fréquence rend le procédé non attractif économiquement pour les entreprises. Il est à noter que l'épuration par charbon actif est un procédé qui génère des déchets non réutilisables, nécessitant un traitement spécifique avant leur mise en décharge.

Au-delà des aspects purement opératoires, l'élimination des composés soufrés s'inscrit dans le respect des limites réglementaires d'émissions de gaz, dont : H_2S max. 4 ppmv et SO_2 max. entre 4 et 133 ppmv. Le seuil d'émissions tolérées établi dans la réglementation française est fixé selon la source du gaz et son utilisation (par exemple en tant que gaz de ville, ou bien de gaz prévu pour la combustion ou pour la production électrique directe [3]).

Cette thèse a pour objectif d'étudier les systèmes polyphasés capables d'apporter de nouvelles solutions techniques qui pourraient favoriser la valorisation du biogaz, particulièrement par l'élimination, de manière durable et rentable, des composés soufrés dans le biogaz – à savoir, des procédés de désulfuration et la possibilité d'éliminer simultanément les siloxanes dans le biogaz brut. En ciblant de nouvelles voies de valorisation de matière et de chaleur pour un procédé de désulfuration de biogaz, deux options sont étudiées dans cette thèse, schématiquement résumées dans la Figure I. Elles sont axées sur la conception de réacteurs polyphasés. La première permettrait de conduire la désulfuration en précombustion, c'est-à-dire, la désulfuration du biogaz et l'élimination des siloxanes avant la combustion du gaz dans les chaudières sur site. La deuxième permettrait, quant à elle, la désulfuration des fumées des chaudières dont les composés polluants seraient désormais sous forme oxydée (SO_2).

Les réacteurs polyphasés sont des systèmes à réactions chimiques entre plusieurs composants, étant à la fois présents en deux, voire trois, états de la matière différents (phases liquide, gazeuse ou solide). Au-delà des réactions chimiques, la conception de ce type de réacteurs requiert la prise en compte des phénomènes de diffusion, de transfert de masse, ainsi que d'écoulement aux conditions opératoires choisies. Il faut noter que les réactions polyphasées peuvent avoir lieu notamment lors de la dispersion d'un gaz dans un liquide (via des colonnes

à garnissage, à barbotage ou agitées mécaniquement), ou bien lors de la dispersion d'un liquide dans un gaz (via des systèmes de pulvérisation de liquide), mais également lors de la dispersion d'un gaz dans un solide (via des réacteurs à lit fixe ou fluidisé).

L'utilisation de réacteurs polyphasés est étudiée pour la désulfuration du biogaz (Figure I) de la façon suivante :

- un réacteur gaz-liquide (utilisant un nouveau solvant) pour la voie en précombustion et qui permettrait la solubilisation sélective et la conversion chimique des composés indésirables du biogaz (H_2S , siloxanes et COVNM) ;
- un réacteur gaz-solide pour la voie en postcombustion qui serait basé sur le principe de sorption sèche de SO_2 – dispersion des fumées dans un lit solide fixe.

Des modèles numériques ont été développés pour étudier les deux réacteurs envisagés quant à leurs performances de transfert de masse, leur stabilité hydrodynamique et leur capacité à traiter notamment le soufre contenu dans le gaz à traiter. Ensuite, un prototype du réacteur gaz-solide a été conçu et construit pour la désulfuration en postcombustion afin de valider expérimentalement le modèle de réacteur développé, ainsi que pour clarifier des dissensions avérées dans l'état de l'art.

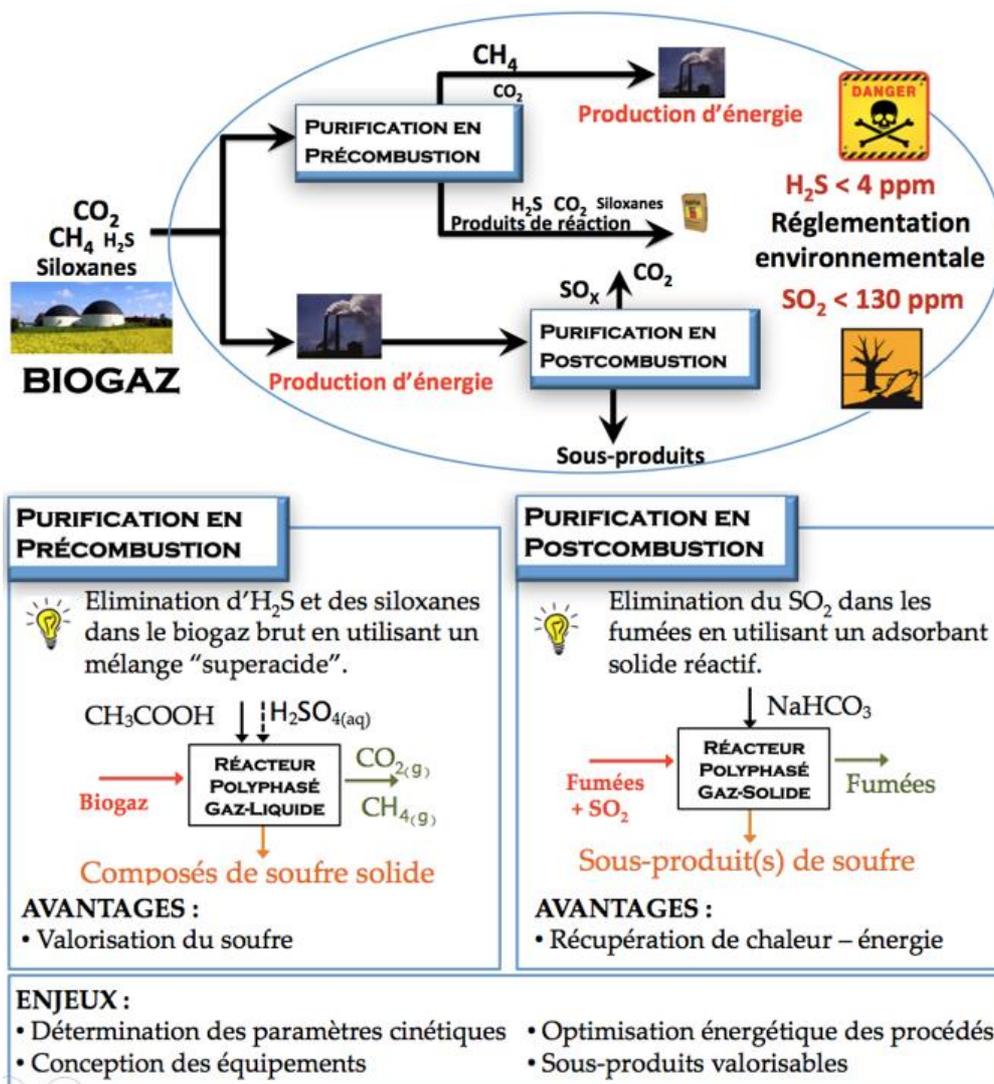


Figure I. Représentation schématique de l'étude de désulfuration du biogaz par les réacteurs polyphasés proposés dans le cadre de cette thèse.

Cette thèse est organisée en trois chapitres : un premier chapitre porte sur l'état de l'art des technologies de désulfuration en pré- et en post- combustion, un deuxième chapitre est consacré à une nouvelle voie de désulfuration en précombustion, et finalement, le dernier chapitre décrit la voie de désulfuration en postcombustion.

La revue bibliographique, présentée dans le premier chapitre, détaille les opportunités industrielles de valorisation du biogaz, les différents procédés disponibles et utilisés actuellement pour la purification du biogaz, ainsi que leurs avantages et inconvénients. L'analyse des procédés existants a permis de positionner les deux types de réacteurs sur lesquels s'est développé ce travail de recherche.

L'élimination en précombustion du soufre contenu dans le biogaz, présentée dans le deuxième chapitre, est conduite en utilisant un nouveau solvant liquide qui permet l'absorption chimique. Ce solvant est un mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique concentré en milieu aqueux. Il s'agit d'un solvant « superacide » qui élimine le H_2S contenu dans le gaz brut en formant un système acide faible (H_2S) - acide fort (superacide). Jusqu'à un certain degré, ce solvant permet également d'absorber de façon sélective du CO_2 et de procéder à la dégradation chimique des siloxanes du biogaz brut en composés simples et séparables de silice. Cette étude reste encore théorique pour les effets couplés qui interviennent dans le réacteur, mais les études de procédés ont permis de proposer ce solvant pour éliminer H_2S dans le biogaz à des teneurs comprises entre 400 et 1500 ppmv, à l'aide d'un réacteur polyphasé à barbotage (gaz-liquide). La viabilité opérationnelle du nouveau réacteur a été analysée par rapport à d'autres systèmes actuellement utilisables pour le traitement du biogaz.

La désulfuration en postcombustion, présentée dans le dernier chapitre, utilise du bicarbonate de sodium dans un réacteur polyphasé à lit fixe (gaz-solide) pour éliminer le SO_2 rejeté dans les fumées issues de la combustion des gaz pauvres. Ces derniers résultent de l'épuration du biogaz et sont principalement composés de CO_2 . Ce procédé de sorption sèche permet de convertir les composés soufrés pour les réutiliser ultérieurement sous la forme de sulfites, et de récupérer la chaleur émanant des fumées. Le modèle mathématique de ce réacteur a été développé en considérant un régime opératoire « pseudo-stationnaire », afin de tenir compte de la dégradation progressive du garnissage après avoir été exposé aux fumées, ainsi que de la variation des profils de concentration du gaz pour ce procédé. Les phénomènes de fluidisation du garnissage, de perte de charge et de transfert de masse avec des réactions chimiques, ont été considérés puis validés expérimentalement. Cette validation a été conduite à l'aide d'un système entièrement conçu et construit pendant le travail de thèse, pour le traitement des fumées d'environ $7 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Les résultats de la validation expérimentale, ainsi que l'étude de viabilité technico-économique sont exposés dans ce dernier chapitre.

Le développement industriel des deux systèmes de désulfuration de biogaz proposés serait possible, soit pour les nouveaux sites de production de biogaz, soit pour l'amélioration des sites existants. C'est dans ce cadre que se situent les travaux réalisés dans cette thèse. En effet, les partenaires industriels du projet (Verdemobil et Hygenat) en collaboration avec l'ADEME ont fait part des besoins de nouvelles voies d'élimination de soufre, en particulier dans les sites de décharges (H_2S) et des sites de biogaz avec des difficultés liées à des émissions de SO_x .

OBJECTIFS SCIENTIFIQUES

- Etudier et proposer des nouveaux systèmes (procédés, techniques et/ou optimisations opérationnelles) pour la purification du biogaz, soit avant sa combustion (en précombustion), soit après sa combustion (en postcombustion).
- Développer les connaissances sur les mécanismes et les cinétiques de systèmes réactionnels acides fort (superacide) - faible (H_2S) pour le traitement du biogaz brut.
- Améliorer le transfert de masse dans un réacteur polyphasé gaz-liquide, à barbotage (utilisant un solvant superacide) en vue du traitement en précombustion du soufre contenu dans le biogaz.
- Développer les méthodologies de calcul permettant de préciser les effets de transfert de masse et de réactions chimiques sur la conception et la stabilité hydrodynamique du réacteur à barbotage gaz-liquide.
- Comparer à d'autres systèmes conventionnels la performance d'élimination du soufre (H_2S) et l'efficacité énergétique atteints lors de l'utilisation du nouveau solvant superacide dans le réacteur à barbotage pour le traitement du biogaz.
- Elargir les connaissances sur les mécanismes de réaction entre le bicarbonate de sodium solide et le SO_2 des fumées, afin de conduire à la désulfuration du biogaz, après sa combustion.
- Concevoir un réacteur polyphasé gaz-solide à lit fixe de bicarbonate de sodium solide pour le traitement des fumées, provenant du biogaz, en assurant également la stabilité hydrodynamique du réacteur.
- Concevoir, dimensionner et construire un prototype, de taille représentative, d'un réacteur polyphasé gaz-solide pour le traitement des fumées, pour un débit moyen entre 6,5 et 7,5 Nm^3/h .
- Comparer à d'autres systèmes conventionnels la performance d'élimination d'oxyde de soufre (SO_2) et l'efficacité énergétique du procédé de traitement des fumées utilisant le bicarbonate de sodium.

CHAPITRE 1

ETAT DE L'ART

1.1 NOMENCLATURE DU CHAPITRE

Acronymes			
AGRO	Déchet agricoles	MDEA	Méthyl-diéthanolamine
AMP	2-Amino-2-méthylpropanol	MEA	Monoéthanolamine
scf (scfd)	Pied cubique standard par jour	N₂	Diazote
CAPEX	Dépenses en capital ou coûts d'investissement	NaHCO₃	Bicarbonate de sodium
LPG	Gaz de pétrole liquéfié	O₂	Dioxygène
MMscfd	Millions de pieds cubes standards par jour	SiO₂	Silice (particules solides)
MOFs	« Metal Organic Frameworks » ou Structures de squelette organométallique	Lettres Grecques	
OPEX	Coûts d'exploitation	$\alpha_{i/j}$	Sélectivité du gaz-i par rapport à celle du gaz-j (-)
PDMS	Polydiméthylsiloxane (polymère)	ρ_i	Gravité spécifique du gaz par rapport à l'air (-)
PEUU	Poly(etherurethane urea) (polymère)	Variables	
pH	Potentiel hydrogène	C_{e,mp}	Concentration du gaz à l'équilibre pour le modèle d'adsorption physique avec matériaux poreux (mg/m ³)
ppm ppmv	Partie par million (mg/kg) Partie par million volumétrique (ml/m ³)	C_i	Concentration du composé-i (unités indiquées)
PSA	« Pressure Swing Absorption » ou absorption à pression modulée	E_j	Puissance énergétique de l'équipement-j (kW/h)
PSf	Polyethersulfone (polymère)	H_{i/solvant}	Constante de Henry du composé-i dans le solvant spécifique (mol/(L.MPa))
RSH	Mercaptanes	H_{sup,G}	Pouvoir calorifique supérieur du gaz (kWh/Nm ³)
STEP	Stations d'épuration des eaux usées	K_{mp}	Constante du modèle d'adsorption avec matériaux poreux (mg ^{1-1/n} .m ^{3/n} .g ⁻¹)
TSA	« Temperature Swing Absorption » ou absorption à température modulée	1/n	Constante du modèle d'adsorption avec matériaux poreux (-)
Composés Chimiques		P	Pression (kPa)
Ar	Argon	q_e	Capacité d'adsorption avec matériaux poreux (mg/g)
CH₃COOH	Acide acétique	T	Température (K)
CH₄	Méthane	t	Temps (h)
CO₂	Dioxyde de carbone	V_{digesteur}	Volume du digesteur du biogaz (m ³)
COS	Sulfure de carbonyle	W_{sup,i}	Indice de Wobbe (kWh/Nm ³)
CS₂	Disulfure de carbone	Indices	
COVMN	Composés organiques volatils hors méthane ou non-méthaniques	abs.	Relative au procédé d'absorption
D_i	Siloxanes de structures cycliques (i = numéro d'atome de silicium)	ads.	Relative au procédé d'adsorption physique
D4	Octaméthylcyclotetrasiloxane	opér.	Relative aux conditions opératoires du procédé
DEA	Diéthanolamine	réac.	Relative aux conditions de la réaction
DGA	Diglycolamine	rég.	Relative à l'étape de régénération
DIPA	Diisopropylamine		
H₂S	Sulfure d'hydrogène		
H₂SO₄	Acide sulfurique		
L_i	Siloxanes de structures linéaires (i = numéro d'atome de silicium)		

1.2 PROPRIÉTÉS DU BIOGAZ

Le biogaz est le gaz produit par la digestion anaérobie de la matière organique (procédé de méthanisation), étant le méthane (CH₄) et le dioxyde de carbone (CO₂) majoritaires dans sa composition. Le méthane provenant du biogaz est considéré comme une source renouvelable d'énergie.

La composition globale du biogaz varie en fonction de la source de la matière organique. Ceci ne concerne pas seulement les composés majoritaires du biogaz, mais également ses impuretés. Le Tableau 1.1 montre la composition nominale du biogaz en fonction de la source du gaz et des effets provoqués par ses composés sur des équipements de procédés chimiques. Il

existe quatre groupes principaux de sources du biogaz : l'AGROS (provenant des déchets agricoles), le STEP (provenant des stations d'épuration des eaux usées), le groupe provenant des décharges et des déchets ménagers, et enfin celui provenant des déchets industriels.

Tableau 1.1. Propriétés des différents types de biogaz en fonction de leur source, et les effets principaux sur des procédés de chaque composé chimique contenu dans le biogaz

Compositions						Effets sur les procédés	Réf.
Composés	Unités	Déchets agricoles (AGRO)	Stations d'épuration des eaux usées (STEP)	Décharges et déchets ménagers	Déchets industriels		
CH ₄	% vol.	50 – 80	50 – 60	50 – 80	50 – 70	Composé le plus important et à purifier, Source principale de pouvoir calorifique.	[4]
CO ₂	% vol.	30 – 50	19 – 33	20 – 50	30 – 50	Diminution de la capacité calorifique, Promoteur de corrosion avec de l'eau, Dégradation pour les piles à combustible alcalines.	[4]–[6]
N ₂	% vol.	0 – 1	0 – 1	1 - 40	0 – 1	Diminution de la capacité calorifique, Augmentation de l'effet cliquetis des moteurs.	[4]–[6]
O ₂	% vol.	0 – 1	< 0,5	0 – 1	0 – 1	nr	[4]
H ₂ S	mg/Nm ³	3000 – 10000	1000 - 4000	100 – 900	400 - 800	Corrosif pour les pièces métalliques, Source de SO ₂ lors de la combustion, Poison de catalyseurs.	[4]–[7]
H ₂ O	% vol.	~ 6 (à 40 °C)	~ 6 (à 40 °C)	~ 6 (à 40 °C)	~ 6 (à 40 °C)	Promoteur indirect de corrosion, Cause de condensation dans l'instrumentation,	[4]–[6]
COV /COVNM	mg/Nm ³	< 2500	< 1500	< 2500	< 2500	Voir H ₂ O et Siloxanes	[5]
Indice Wobbe	kWh/Nm ³	5,0 – 6,1	5,5 – 8,2	4,4	6,6 – 8,2	--	[5], [6], [8]
Siloxanes (Valeurs nominales basées sur des centaines d'installations)							
L2	µg/Nm ³	< 5	~ 40	280 – 6000	< 5	Abrasion des turbines et d'autres équipements après combustion par formation de cristaux de SiO ₂ , Diminution de l'efficacité des catalyseurs, Altération du fonctionnement des systèmes à combustion et réduction de l'efficacité de transfert de chaleur.	[5], [9], [10]
D3	µg/Nm ³	< 30	~ 30	30 – 500	~ 20		
L3	µg/Nm ³	< 5	~ 110	< 5	< 5		
D4	µg/Nm ³	< 15	~ 1110	~ 12530	~ 130		
L4	µg/Nm ³	< 10	~ 100	< 10	~ 10		
D5	µg/Nm ³	< 10	~ 12000	~ 2500	~ 890		
L5	µg/Nm ³	< 30	~ 240	< 30	~ 60		
D6	µg/Nm ³	< 5	~ 860	~ 15	~ 30		
L2 (Hexaméthylsiloxane) ; L3 (Octaméthyltrisiloxane) ; L4 (Décaméthyltétrasiloxane) ; L5 (Dodecaméthylpentasiloxane) ; D3 (Hexaméthylcyclotrisiloxane) ; D4 (Octaméthylcyclotétrasiloxane) ; D5 (Décaméthylcyclopentasiloxane) ; D6 (Dodécaméthylcyclohexasiloxane) nr : non référencé							

Le biogaz est qualifié de biométhane si ses teneurs en méthane sont supérieures à 95 %. En tant qu'indicateur de la qualité d'un gaz combustible, l'Index Wobbe représente la relation entre le pouvoir calorifique supérieur ($H_{sup,G}$) et la racine carrée de la densité relative de l'air- comme décrit dans l'éq 1.1 [6]. La valeur de cet indice permet de comparer deux gaz carburants et d'apprécier leur performance relative à la combustion. Si l'indice Wobbe est similaire entre deux gaz, la performance de la combustion est quasi inchangée. Les valeurs nominales de l'indice de Wobbe pour les différents types de biogaz brut sont montrées dans le Tableau 1.1. Pour le biogaz brut, une valeur basse de cet indice indique le besoin opérationnel de le purifier, afin de rapprocher cette valeur de celle du gaz naturel, comprise dans un intervalle entre 14,50 kWh/Nm³ et 14,72 kWh/Nm³ [6], [11].

$$W_G = \frac{H_{sup,G}}{\sqrt{\rho_G}} \quad (\text{éq 1.1})$$

En général, le biogaz possède une faible teneur en diazote (N_2) et en sulfure d'hydrogène (H_2S), et une forte teneur en CO_2 . En revanche, le gaz naturel sans traitement présente généralement environ 4 – 35 % de N_2 , moins de 10 % de CO_2 et une concentration en H_2S allant jusqu'à 30% [12].

En général, tout composé différent du méthane dans le biogaz a un effet négatif sur les équipements industriels, sur la qualité de la combustion et de ses fumées, ou sur l'environnement, comme indiqué dans le Tableau 1.1. Il faut donc réduire leurs quantités dans le gaz, voire les éliminer totalement. Néanmoins, il est important de prendre conscience que la différence de compositions et de pressions partielles, ainsi que le débit de méthane produit dans un site, changent complètement d'échelle entre les systèmes pour le traitement du biogaz par rapport à ceux utilisés dans l'industrie de gaz naturel. Normalement, les technologies pour le traitement des gaz acides (H_2S et CO_2) existent dans le cas du gaz naturel, mais ne sont malheureusement pas adaptées à celui du biogaz.

La présence exclusive des siloxanes et des composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) dans le biogaz, en comparaison avec le gaz naturel, rend nécessaire un prétraitement supplémentaire pour les éliminer. Les siloxanes sont des produits d'origine non-naturelle, car ils sont issus de produits industriels, tels que les produits hygiéniques et cosmétiques, les additifs alimentaires et autres produits artificiels. Dans leur définition chimique, les siloxanes sont des composés constitués de silicium, d'oxygène et de groupes alkyles. Il y a plusieurs types de siloxanes, tous réunis respectivement dans la notation L_i pour des structures linéaires et D_i pour des structures cycliques. Les siloxanes notés D4 et D8 sont normalement rapportés comme les plus fréquemment détectés dans le biogaz [13], [14]. L'oxydation par combustion des siloxanes donne lieu à la formation de particules de silice (SiO_2) avec une distribution de tailles comprise entre 4 et 500 nm, selon le degré d'agrégation et la température de la flamme de combustion [14]. Les particules agrégées tendent à précipiter dans la chambre de combustion et la cheminée (températures inférieures à 1200 K) ; seulement une petite portion de particules solides est dispersée dans l'écoulement gazeux près de la formation de la flamme (températures supérieures à 1700 K) et finit par rester dans les fumées [14]. Les particules qui restent en phase gazeuse provoquent, sur les organismes vivants, des problèmes affectant les poumons, le foie et le système nerveux central [14].

Le niveau de purification du biogaz dépend de l'utilisation envisagée. Les spécifications du gaz requises pour les différents types d'utilisation, de même que les principaux procédés de purification du biogaz actuellement disponibles pour y parvenir, sont détaillés dans les sections suivantes.

1.3 OPPORTUNITES POUR LE BIOGAZ

En Europe, la production de biogaz a fortement augmenté et a été encouragée depuis 2006, au point que l'Agence Européenne pour l'Environnement a défini officiellement ce type de gaz comme une source d'énergie renouvelable avec un bon potentiel pour le futur [15]. Le rapport rédigé en 2017 par l'EBA « European Biogas Association » montre un total de 17 626 usines de biogaz en Europe pour une capacité électrique, provenant du biométhane, de 9 985 MWe fin 2016. Pour comparaison, en 2010, l'Union Européenne (UE) ne comptait que 10 508 unités de production biogaz pour 4 158 MWe [16]. A la date du dernier rapport de l'EBA (2017), 12 496 unités correspondent au type AGRO, 2 838 au type STEP, 1 604 aux décharges, et 688 à

d'autres types de déchets. Parmi les 9 985 MWe (2016), la France contribuait à hauteur de 393 MWe (entre 2015 et 2016, cette capacité avait augmenté de 28 MWe). Il est également estimé, lors d'une réunion/atelier de l'EBA en 2017, que le biogaz correspondra à au moins 1,5 % de l'énergie primaire utilisée par l'UE en 2020 [17]. Dans ce même rapport, la France est classée le troisième plus grand producteur de biogaz en Europe avec 873 usines – 330 de type AGRO, 88 de type STEP, 351 liées aux décharges, et le reste lié aux autres types de déchets [16]. Jusqu'en 2015, 50 % du biogaz français provenant des décharges était brûlé en torchère sans aucune valorisation [18] et il n'a été autorisé l'injection du biométhane sur le réseau gazier qu'en 2011. Depuis, cette autorisation, les subventions publiques ont motivé la création de 40 usines de biométhane, toutes connectées au réseau national de distribution du gaz, entre 2011 et 2017. Cela a induit une augmentation de production électrique passant de 125 GWh en 2010 à 141 GWh en 2011, pour atteindre 224 GWh fin 2015 [16]. La loi sur « la transition énergétique pour la croissance verte », loi No 2015-992 du 17 août 2015, propose que le biométhane représente 10 % de la consommation totale du gaz en 2030, contre 1 % actuellement [19], [20] et a permis un déploiement plus important de la filière biogaz.

Compte tenu du panorama décrit de la filière biogaz, un schéma général montre les voies possibles pour son utilisation (Figure 1.1). Ces informations sont accompagnées des valeurs en lien avec les réglementations de plusieurs pays concernant les gaz de combustion et d'émissions – Tableau A1.1 de l'Annexe A1.

Théoriquement, le gaz traité peut être injecté dans le réseau de gaz naturel ou utilisé pour produire directement de l'énergie. La teneur en impuretés dans le méthane pour son injection au réseau de gaz naturel dépend de la réglementation du pays, tandis que la production énergétique dépend de la robustesse et de la performance des équipements disponibles. Une étude technico-économique suédoise développée en 2010 par le Swedish Gas Center aboutit à des coûts de traitements du biogaz compris entre 15 et 40 €/MWh lorsque l'on souhaite obtenir un biométhane de qualité suffisante pour son injection dans le réseau de gaz naturel. La rentabilité de la filière d'injection de biogaz dans le réseau de gaz naturel est donc en passe d'être atteinte pour les installations qui arrivent à diminuer le coût de purification [5].

La Figure 1.1 montre les étapes qui peuvent être nécessaires au traitement du biogaz en précombustion ou en postcombustion en fonction de l'utilisation finale du gaz traité. Il faut noter qu'une chaudière est le seul type de procédé pouvant conduire une combustion à des concentrations d'impuretés élevées. Cependant, il est nécessaire de traiter les fumées afin de rester conforme à la réglementation environnementale applicable pour les divers composés chimiques émis. Il est évident que pour la plupart des utilisations envisagées du biogaz, il faut toujours éliminer les siloxanes pour éviter les dégradations des performances et des équipements en aval par la formation de silicates. Le besoin d'élimination des composés acides peut varier selon l'application finale. Tout aussi important que l'élimination du CO₂ (totale ou partielle), l'élimination efficace et rentable des composés soufrés représente l'enjeu technologique et économique le plus important actuellement dans divers sites de biogaz. Le travail de cette thèse se concentre principalement sur le traitement de soufre et le potentiel d'élimination des siloxanes.

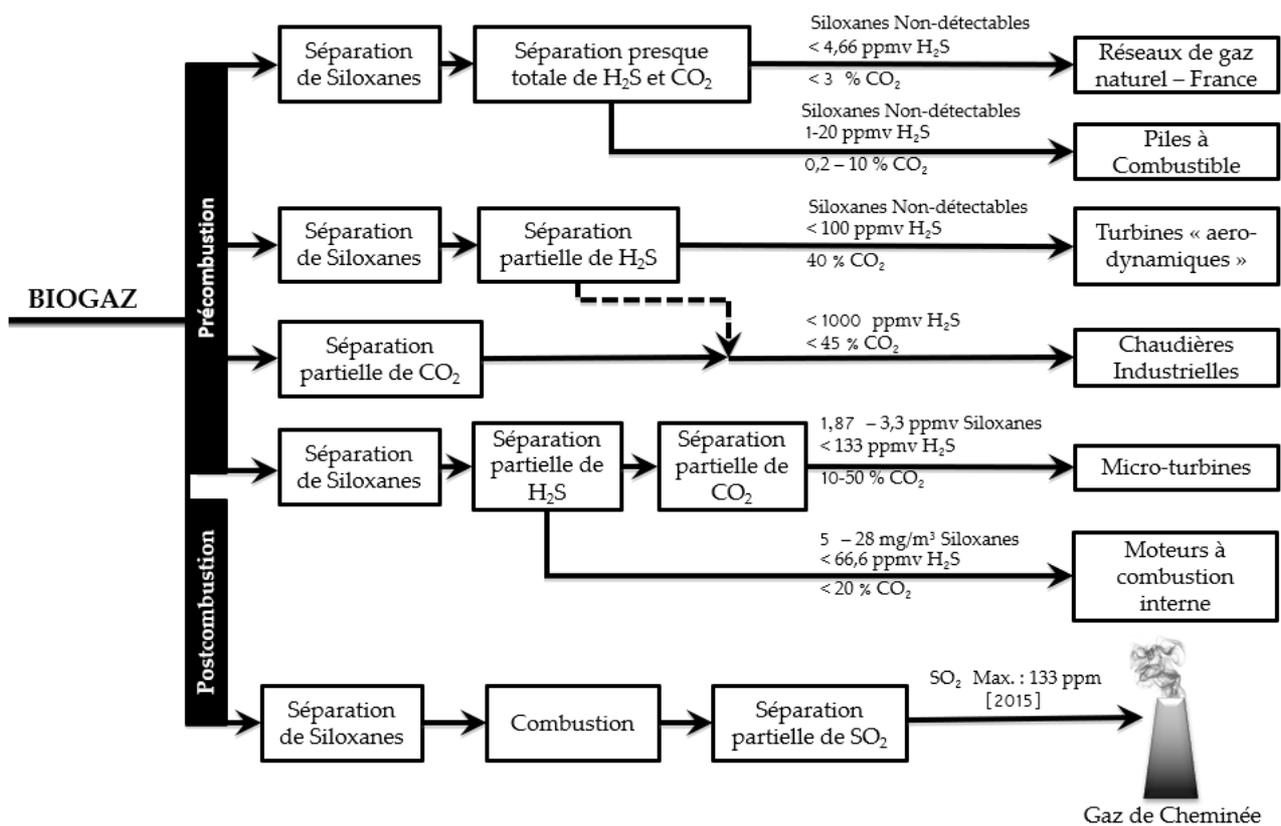


Figure 1.1. Possibles voies de traitement du biogaz en pré- ou en post- combustion en fonction de l'utilisation finale du gaz (cf. Tableau A1.1 de l'Annexe A1)

1.4 PROCÉDES DE TRAITEMENT DU GAZ ET LEURS APPLICATIONS DANS LE CAS DU BIOGAZ

Les différents procédés disponibles pour le traitement des gaz acides contenus dans le gaz naturel, et destinés à produire du gaz de réseaux, sont bien connus et optimisés depuis des décennies. Généralement, l'élimination sélective des gaz acides, dont les composés soufrés (H₂S), à partir d'un courant gazeux pourrait se faire par les procédés décrits ci-après. Afin de cadrer les travaux de recherche en vue du développement de nouveaux systèmes pertinents et adéquats pour le traitement du soufre du biogaz, une analyse détaillée des procédés utilisés est également présentée dans les sections suivantes.

A). LE PROCÉDÉ THERMIQUE OU « QUENCHING » : Ce procédé assure la réduction instantanée de la température du gaz, jusqu'à la formation des phases liquide et gazeuse en équilibre permettant la séparation des composés facilement condensables et plus solubles. La séparation des phases se réalise dans une colonne de « séparation flash », où les produits sont en état de saturation.

Dans un courant de biogaz, un « quenching » pourrait être utilisé pour réduire la teneur en eau et en composés plus solubles, comme les siloxanes et le H₂S. Cependant, la perte du méthane ne pourrait pas être contrôlée en raison de sa solubilité dans l'eau. De plus, la grande demande énergétique et la pauvre sélectivité du procédé ne rendent pas ce dernier propice à une utilisation simple : il faut qu'il devienne partie d'un ensemble d'étapes d'épuration.

B). PROCÉDÉS D'ABSORPTION : Ce sont des procédés qui permettent la séparation de composés spécifiques dans un courant gazeux, soit par solubilité avec un solvant (absorption physique ou lavage), soit par la formation des liaisons chimiques (absorption chimique). Ces procédés sont utilisés pour l'élimination sélective des gaz acides et des composés minoritaires organosoufrés ; par exemple : les mercaptans (RSH), ainsi que le sulfure et le disulfure carbonyle (COS et CS₂ respectivement).

Le traitement du gaz par absorption physique est amélioré par les hautes pressions du gaz. Celui-ci est donc initialement comprimé et préférablement mis en contact à contre-courant avec la solution liquide, ou solvant, dans une colonne à garnissage. Ensuite, la régénération du liquide a lieu dans une colonne de désorption [21]. Le schéma général du procédé d'absorption physique est donné dans la Figure 1.2-A.

En revanche, le traitement du biogaz par absorption chimique est réalisé par des solvants, très réactifs et fortement dépendants de la température opératoire. La pression opératoire est proche de la pression de gisement, il y a donc un moindre besoin de comprimer le gaz d'alimentation, Figure 1.2-B.

En général, l'absorption chimique a démontré son efficacité pour des séparations à pression et à température plutôt basses ou modérées, mais elle est limitée par la réactivité des composés chimiques. L'absorption physique donne lieu à une séparation sélective, non limitée par la réactivité, mais proportionnelle aux pressions partielles des composés à séparer [22]. Fréquemment, l'élimination des impuretés du gaz est plus efficace avec le procédé chimique, malgré un coût plus élevé [21].

Du point de vue physico-chimique, en analysant la solubilité des gaz acides, la constante de la loi de Henry ($H_{i/solvant}$) permet de quantifier la capacité d'absorption physique d'un gaz dans un liquide et donc de déterminer la possibilité d'utiliser un solvant, sans considérer les réactions chimiques dans l'interface gaz-liquide, ou au sein du liquide. La constante de Henry représente le coefficient de partition du gaz dans les phases gazeuse et liquide, et donc la capacité de dilution du solvant à solution infinie, en fonction de l'équilibre des phases [23]. Conventionnellement, la définition de la constante de Henry, correspondant au nombre de moles d'un composé en phase liquide rapporté à la pression partielle du gaz à l'équilibre, peut être décrite comme « Constante de Henry de solubilité » ; par contre, l'inverse correspond à la « Constante de Henry de volatilité » [24]. La relation adoptée dans cette thèse correspond à la constante de solubilité, appelée couramment constante de Henry, éq 1.2.

$$H_{i/solvant} = C_{i,liquid}/P_i \quad (\text{éq 1.2})$$

Lorsqu'un procédé utilise un mélange de solvants chimique et physique, il s'agit d'un procédé d'absorption hybride. Ce procédé fonctionne à des pressions élevées et il combine les avantages des deux types d'absorption décrits précédemment [22], [25].

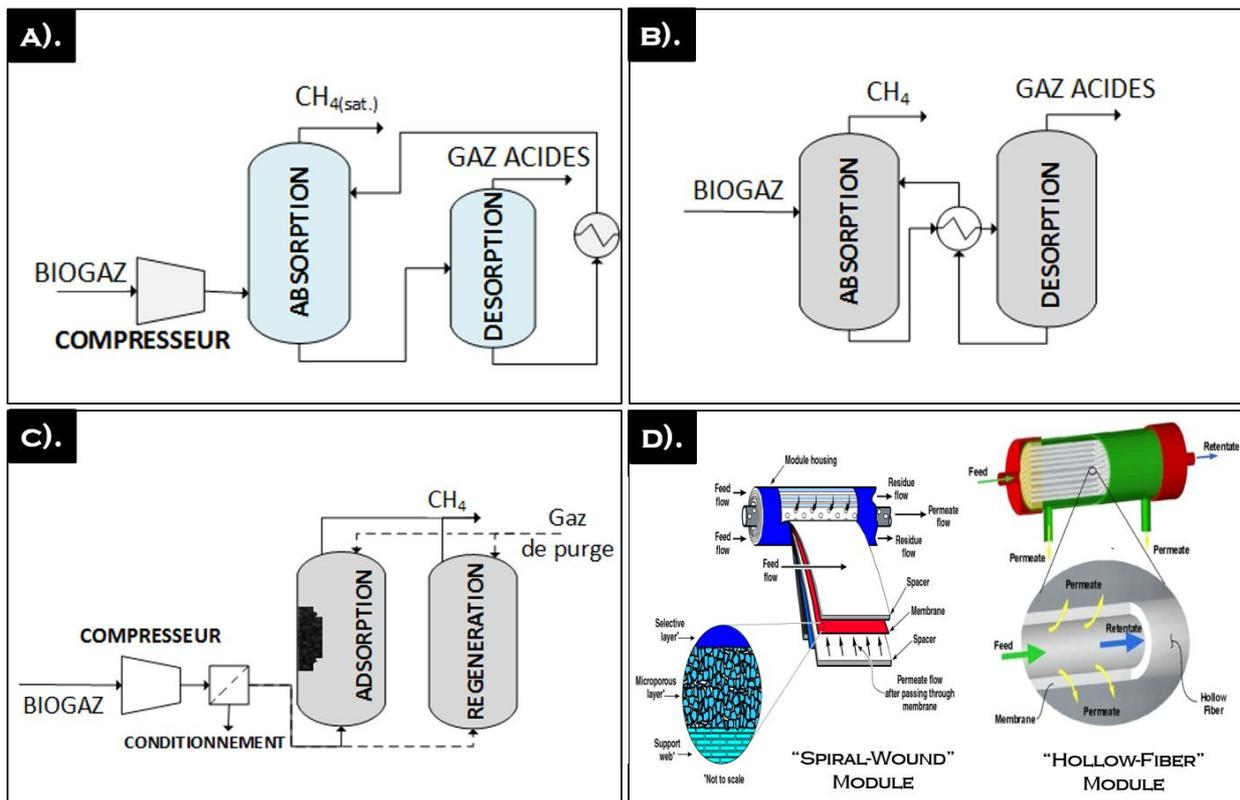


Figure 1.2. Schéma général de : A). Procédé d'absorption physique, B). Procédé d'absorption chimique, C). Pressure Swing Adsorption (PSA), et D). Modules de membranes commerciales pour le traitement des gaz [26]

C). PROCÉDÉS D'ADSORPTION : Ce sont des procédés qui font la séparation des composés spécifiques du gaz sous pression, selon les propriétés moléculaires et l'affinité du composé pour un adsorbant solide. Si le procédé opère à température ambiante et à une pression élevée, la régénération est faite par réduction de pression ; ce procédé est connu comme unité d'adsorption modulée en pression ou « Pressure Swing Adsorption (PSA) ». Par contre, si ce procédé est opéré à des températures plus faibles que la température ambiante avec une régénération conduite par augmentation de la température du procédé ; il est connu comme unité d'adsorption modulée en température ou « Temperature Swing Adsorption (TSA) » [21]. Le schéma général du procédé d'adsorption est montré dans la Figure 1.2-C.

D). PROCÉDÉS À MEMBRANES : Ce type de procédés effectue la séparation physique des composés selon la solubilité et la diffusivité de chaque composé du gaz, au travers d'une mince couche solide (membrane). Cette membrane peut être composée de différents matériaux structurels, par exemple : polymères, céramiques, composites, entre autres. D'un point de vue industriel, les membranes faites à base de polymères sont les plus répandues, en raison de leurs stabilités chimique et mécanique. Les deux types de modules industriels utilisés sont le « Spiral-Wound » et le « Hollow-Fibers ». Un schéma général de ces derniers est présenté dans la Figure 1.2-D.

Les membranes réalisent une séparation étagée de gaz acides. La complexité et la conception d'un procédé utilisant des membranes dépendent du gaz d'alimentation, du produit désiré et du matériau structurel de la membrane. La séparation résulte d'une différence de potentiel chimique qui peut se produire, soit par la différence de pression entre l'alimentation et le produit, soit par la différence de concentration. C'est le cas, par exemple, du procédé de balayage des membranes pour deux phases gazeuses (membrane sweeping) et des contacteurs à membrane pour les phases liquide-gazeux et liquide-liquide (membrane contactors) [26].

E). LES SYSTÈMES DE RÉACTIONS MONODIRECTIONNELLES SANS DÉSORPTION : Dans cette catégorie, il est possible de regrouper tous les procédés non-réversibles et non-régénératifs réagissant avec des composés spécifiques présents dans le gaz. La conception du procédé dépend de chaque application, mais il est possible d'avoir des réactions en phase gazeuse, en phase liquide (avec du gaz solubilisé) et avec des matériaux solides. Les propriétés réactives des gaz acides, lorsqu'elles sont soumises à des conditions spécifiques, permettent leur élimination. Ces spécificités sont décrites dans les sections suivantes.

F). LES SYSTÈMES HYBRIDES : En raison des propriétés spécifiques de chaque composant du gaz et des différentes performances de certains procédés, il est possible d'utiliser plus d'un procédé pour obtenir le produit désiré. L'intensification des procédés pourrait être réalisée par différentes briques technologiques, disposées en série ou en parallèle, dans une seule étape ou par recyclage. Certaines applications ont démontré l'intérêt des procédés hybrides utilisant à la fois des membranes et des colonnes d'adsorption/absorption pour réduire les coûts et la taille des équipements [26], [27].

Par rapport au choix et à la conception des procédés d'élimination des polluants dans un écoulement gazeux, il existe des diagrammes permettant de sélectionner le traitement des gaz acides dans le gaz naturel en fonction des pressions partielles des impuretés et la quantité de composés soufrés initialement contenue dans le gaz, comme indiqué, par exemple, dans la Figure A1.1-A, -B et -C de l'Annexe A1. Il existe également les mêmes types de diagrammes pour les procédés de traitement des siloxanes, comme présenté par la Figure A1.1-D (Annexe A1). Toutes ces figures ne considèrent pas la présence simultanée des gaz acides et des siloxanes dans l'écoulement gazeux, et ne sont pas représentatives des conditions opératoires des procédés d'exploitation du biogaz. Par conséquent, ces diagrammes ne représentent pas nécessairement l'option optimale du procédé à choisir pour une unité de biogaz quelconque, entre autres car :

- En général, la pression totale du biogaz brut à traiter est faible (d'environ 101,32 à 405,3 kPa abs.). De plus, les concentrations élevées des gaz acides suggèrent l'utilisation d'amines pour ce traitement, selon les Figures A1.1-A et -C. Cependant, à l'échelle de production du biogaz (plus ou moins de 500 m³/h), le traitement aux amines n'est pas compétitif.
- D'autre part, en fonction de la quantité de soufre que peut contenir le biogaz, et étant donnée la production à petite échelle, une solution serait d'utiliser des matériaux solides et liquides (adsorption ou absorption), comme montré dans la Figure A1.1-B. Il faut noter que le Sulferox® est un procédé de Shell® qui utilise des Chélates de fer, tandis que le Thiopaq®, développé par Paques®, utilise la soude caustique régénérée biologiquement [28]. En règle générale, en France, les producteurs de biogaz préfèrent l'adsorption avec du charbon actif. Néanmoins, le remplacement fréquent des matériaux saturés par les gaz acides et les siloxanes (qu'il faut éliminer en même temps) et la nécessité d'augmenter la pression, font que ce type de procédé est moins intéressant économiquement.
- Le traitement sélectif des siloxanes requiert une condensation, une adsorption ou une absorption, en tant que procédés pertinents pour le traitement d'un écoulement du biogaz nominal d'environ 500 m³/h (voir Figure A1.1-D).

Afin de rassembler les informations concernant les divers procédés, un résumé plus détaillé sur les technologies spécifiques de traitement de gaz acides est présenté dans les sections 1.5 et 1.6 de ce chapitre. L'objectif de ce résumé est de préciser les avantages et les inconvénients des procédés pour mieux cibler le développement des nouveaux systèmes polyphasés de désulfuration pour le biogaz.

1.5 PROCÉDÉS D'ÉLIMINATION DE GAZ ACIDES EN PRÉCOMBUSTION

Les procédés connus et les plus utilisés sur le plan industriel sont montrés dans la Figure 1.3. Ils sont classifiés selon leur sélectivité par rapport aux composés à éliminer dans le gaz.

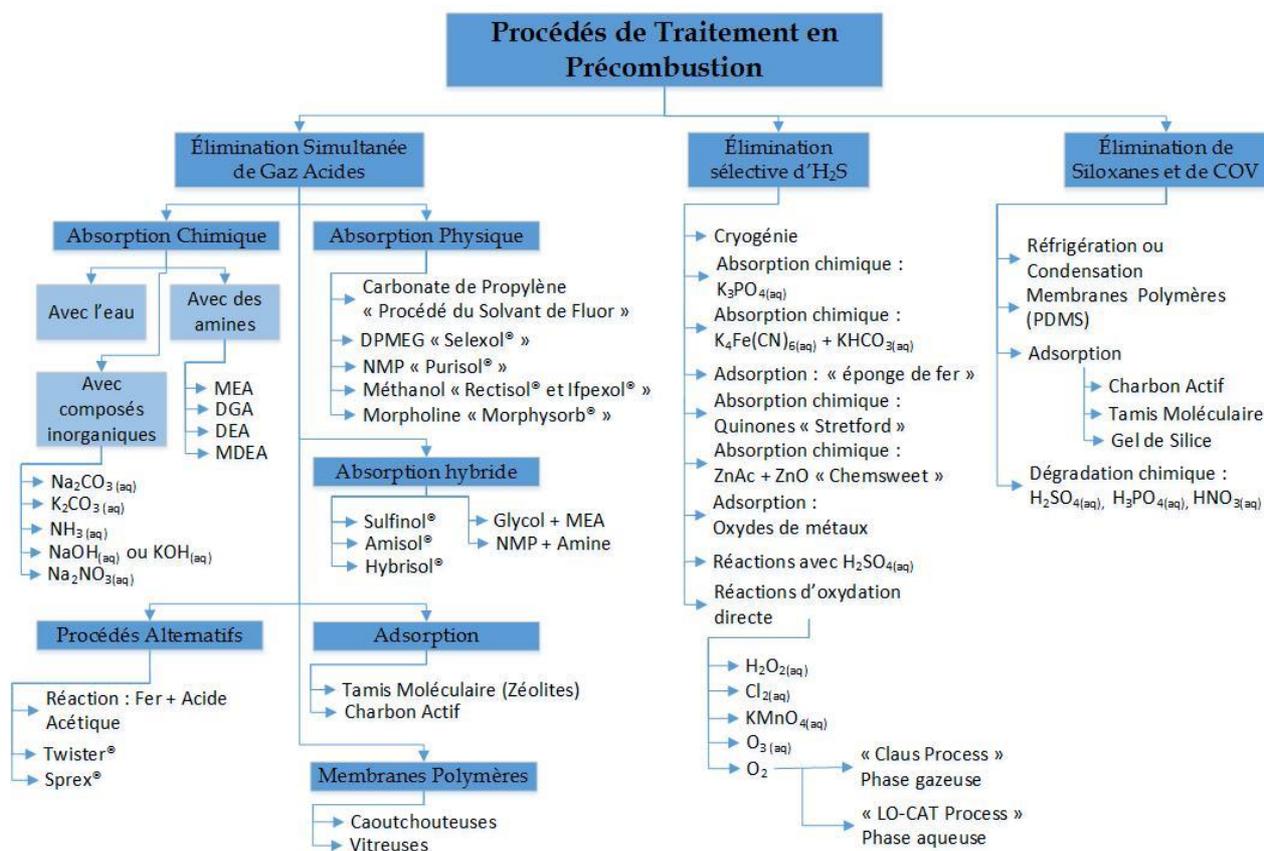


Figure 1.3. Cartographie générale des procédés de désulfuration et d'élimination de siloxanes du biogaz

1.5.1 ÉLIMINATION SIMULTANÉE DES GAZ ACIDES

A). ABSORPTION AVEC DE L'EAU

L'eau est un solvant non volatil (non-inflammable), non corrosif, stable et non moussant utilisé pour l'élimination des gaz acides par absorption chimique. Au sens strict, l'eau peut être aussi classée comme un solvant physique, parce qu'elle permet également la dissolution des composés du gaz. Cependant, l'eau n'absorbe pas sélectivement les gaz acides, en comparaison avec les composés d'hydrocarbures, qui sont, eux aussi, très solubles en milieu aqueux. Les valeurs des Constantes de Henry pour les principaux composés du biogaz sont de 0,013 mol/(L.MPa) pour CH_4 , 0,986 mol/(L.MPa) pour H_2S et 0,368 mol/(L.MPa) pour CO_2 , aux conditions standards de 298 K et 101,325 kPa [29]–[31]. L'utilisation de l'eau a lieu généralement après une combustion ou une séparation d'hydrocarbures [32]. Plusieurs détails sur les phénomènes de transfert sont donnés par *Kohl, A et Nielsen, R* [33]. La capacité d'absorption de l'eau pour les gaz acides est faible pour avoir un intérêt industriel majeur [34].

B). ABSORPTION CHIMIQUE AVEC DES AMINES

Les amines sont dérivées de l'ammoniac grâce à la substitution d'une molécule d'hydrogène par un radical alkyle. Plusieurs amines sont commercialisées pour le traitement des gaz acides, dont les plus utilisées sont : Monoethanolamine (MEA), Diethanolamine (DEA),

Methildiethanolamine (MDEA), Diglycolamine (DGA) [4]. Normalement elles sont utilisées en solution aqueuse pour le traitement des gaz acides : H₂S et CO₂. Ce sont des procédés d'absorption régénératifs.

En général, il n'y a pas de restriction sur le contenu minimal des gaz acides dans l'alimentation d'un procédé utilisant des amines (sauf pour la DGA). Elles réduisent presque totalement la teneur de ces impuretés, jusqu'à environ < 4 ppmv. Les conditions générales pour leur utilisation et leurs propriétés sont résumées dans le Tableau 1.2 et présentées de façon plus exhaustive dans le Tableau A1.2 dans l'Annexe A1.

Tableau 1.2. Réactions et propriétés des principales amines pour le traitement des gaz acides

Amine	Réactions et paramètres	Propriétés des solvants et caractéristiques des procédés	Réf.
MEA	$RNH_2 + H_2S \leftrightarrow RNH_3HS$ (R 1.1)	<p>« Avantages »</p> <ul style="list-style-type: none"> Il permet d'éliminer de façon sélective le H₂S sans CO₂ ou le CO₂ sans H₂S. Il peut solubiliser facilement des hydrocarbures aromatiques. <p>« Désavantages »</p> <ul style="list-style-type: none"> Possible présence de composés COS et CS₂. Leurs produits de réaction conduiraient à la formation de sels aminés indésirables stables à la chaleur. Le procédé a besoin de températures élevées de régénération du solvant dans le rebouilleur, conduisant alors à une forte corrosivité des métaux et à une importante consommation énergétique. 	[25], [33]
	$2RNH_2 + CO_2 \leftrightarrow RNHCOORNH_3$ (R 1.2)		
	$RNH_2 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow RNH_3CO_3$ (R 1.3)		
	R = C ₂ H ₄ OH (R 1.4)		
DGA	Même groupe de réactions que pour la MEA (R 1-3) avec la condition suivante :	<p>« Avantages »</p> <ul style="list-style-type: none"> Ce solvant est similaire à la MEA, cependant il peut être utilisé à des concentrations élevées et à des pressions de fonctionnement inférieures. Il a montré une réduction de coûts CAPEX et OPEX par rapport au MEA. <p>« Désavantages »</p> <ul style="list-style-type: none"> La teneur en gaz acides alimentés dans le procédé doit être au moins 1,5 – 2 %. Il a besoin d'un apport important de chaleur de régénération. 	[25], [33]
	R = C ₂ H ₄ OH – C ₂ H ₄ O (R 1.5)		
DEA	$R_2NH + H_2S \leftrightarrow R_2NH_2HS$ (R 1.6)	<p>« Avantages »</p> <ul style="list-style-type: none"> Il n'est pas sélectif entre le H₂S et le CO₂. Il n'y a pas de seuil minimal de composition des gaz acides dans l'alimentation de gaz. Il a une très faible réactivité avec le COS et le CS₂ et ses produits ne sont pas corrosifs, donc il est très utilisé par les entreprises du pétrole. <p>« Désavantages »</p> <ul style="list-style-type: none"> La régénération de la DEA peut nécessiter une distillation sous vide afin d'éviter des pertes d'amine. La formation des composés corrosifs avec le CO₂ est possible. Donc, ce n'est généralement pas recommandé pour des hautes concentrations de CO₂ dans le courant d'alimentation gazeux. 	[25], [33]
	$2R_2NH + CO_2 \leftrightarrow R_2NCOOR_2NH_2$ (R 1.7)		
	$R_2NH + CO_2 + H_2O \leftrightarrow R_2NH_2CO_3$ (R 1.8)		
	Pour la DEA, R – est défini comme montré dans (R 1.4)		
MDEA	$R_2NCH_3 + H_2S \leftrightarrow R_2NHCH_3HS$ (R 1.9)	<p>« Avantages »</p> <ul style="list-style-type: none"> Ces solutions aqueuses permettent l'absorption sélective de l'H₂S même lorsque la composition est élevée en CO₂. Il peut donc être utilisé pour les procédés de « Claus Offgas Treatment (SCOT) » ou de gazéification de charbon. La MDEA est très résistante à la dégradation thermique et chimique. <p>« Désavantages »</p> <ul style="list-style-type: none"> La constante cinétique de la MDEA est lente, par rapport aux autres amines (cf. Tableau A1.2 de l'annexe A). Le coût de ce réactif est plus élevé que les autres amines. 	[25], [33]
	$R_2NCH_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow R_2NHCH_3HCO_3$ (R 1.10)		
	Pour la MDEA, R – est défini comme montré dans (R 1.4)		

Concernant les architectures des procédés, il en existe plusieurs variantes. Cependant, en général, le schéma du procédé d'absorption est celui montré dans la Figure 1.2-B. Les réactions chimiques entre l'amine et les gaz acides se produisent dans une colonne d'absorption, puis le solvant reprend son état initial à travers la colonne de régénération. La colonne d'absorption fonctionne sous une pression légèrement supérieure à 202,65 kPa et à des températures comprises entre 383 et 403 K. Lorsque le gaz traité sort par le haut de la colonne, la solution riche en gaz acides, sortant par le fond de celle-ci, est chauffée par une solution pauvre en gaz acides en provenance de la colonne de régénération. Cette solution riche est introduite au sommet de la colonne de régénération pour séparer les gaz acides [33], [35], [36]. L'hydroxyde

de sodium (ou soude caustique) est souvent ajouté (2 – 10 % mas) aux solutions DEA et MDEA pour neutraliser les sels organiques stables à la chaleur et pour réduire la corrosion prématurée des équipements. Des contaminants tensio-actifs et des solides en suspension peuvent être retirés de la solution par filtration mécanique en continu d'un courant latéral sur charbon activé, distillation semi-continue, échange d'ions et électrolyse [33].

Au niveau de leur compétitivité, les procédés avec des amines sont très utilisés et intéressants à grande échelle, c'est le cas notamment de l'épuration du gaz naturel. Pour les procédés à plus petite échelle, tels que ceux traitant le biogaz, et avec une composition en H₂S inférieure à 1 % - Figure A1.1 de l'Annexe A1 - l'épuration par les amines n'est pas compétitive. Elle nécessite beaucoup d'énergie (rebouilleur, pompe de recirculation, échangeurs de chaleur, entre autres) et un coût élevé d'investissement pour éliminer principalement le CO₂. Après le traitement avec des amines, la combustion du courant contenant les gaz acides est nécessaire dans un incinérateur isolé, soit il est nécessaire de faire subir à ces gaz acides un traitement de Claus si le volume de gaz est pertinent. Il est important de préciser que l'élimination préalable des silanes/siloxanes est nécessaire pour assurer la performance des amines. Même si l'absorption avec des amines n'est actuellement que peu attractive dans l'industrie du biogaz, des travaux de recherche sont cependant reportés pour cette application [37].

C). ABSORPTION CHIMIQUE UTILISANT DES COMPOSÉS DIFFÉRENTS DES AMINES

Tableau 1.3. Procédés d'absorption chimique des gaz acides différents aux amines applicables au biogaz

Réactif	Réactions et paramètres	Propriétés des procédés	Réf.
<i>K₂CO₃</i>	<p>« Procédés Benfield » :</p> $K_2CO_{3(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \xrightleftharpoons{K_1} 2KHCO_{3(aq)} \quad (R\ 1.11)$ $K_2CO_{3(aq)} + H_2S_{(g)} \leftrightarrow KHCO_{3(aq)} + KHS_{(aq)} \quad (R\ 1.12)$ $KHCO_{3(aq)} \leftrightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} + K_2CO_{3(aq)} \quad (R\ 1.13)$ $KHS_{(aq)} \rightarrow K_2S_{(s)} + H_2S_{(g)} \quad (R\ 1.14)$ <p>« Absorption en phase aqueuse » $C_{K_2CO_3} \leq 40\%$ (~30 % optimale) $T_{abs.} = 383-389\ K$; $P_{abs.} = 1723 - 2730\ kPa$</p> <p>« Régénération partielle » $P_{rég.} = 110 - 170,25\ kPa\ abs$; $T_{rég.} \sim 383-394\ K$</p>	<ul style="list-style-type: none"> Parmi les variantes de ces procédés se trouvent : <ul style="list-style-type: none"> « Procédé Hot Potassium Carbonate (Benfield) » Procédés « Benfield LoHeat » et « Benfield HiPure » par UOP. Il peut produire un gaz avec des conditions : < 1 ppmv H₂S et 10 – 500 ppmv CO₂ Catasorb/Catacarb : avec un catalyseur (seulement pour H₂S), lequel peut produire un gaz avec des conditions : < 4 ppmv H₂S et < 300 ppmv CO₂ Giammaro Vetricoke : avec des composants d'arsenic. Il peut produire un gaz avec conditions : < 0,2 – 0,5 % CO₂ Flexsorb (par Exxon RetD), avec « sterically hindered amine » comme un activateur. Normalement, ces procédés ont besoin d'un inhibiteur de corrosion pour le H₂S. Il est un procédé d'absorption plus sélectif au H₂S qu'au CO₂ ; mais il a besoin de CO₂ dans le gaz 	[33], [38], [39]
<i>NH₃</i>	$2NH_{3(g)} + H_2S_{(g)} \rightarrow (NH_4)_2S_{(aq)} \quad (R\ 1.15)$ $NH_{3(g)} + H_2S_{(g)} \rightarrow (NH_4)HS_{(aq)} \quad (R\ 1.16)$ $2NH_{3(g)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow (NH_4)_2CO_{3(aq)} \quad (R\ 1.17)$ $2NH_{3(g)} + CO_{2(g)} \rightarrow NH_4CO_2NH_{2(aq)} \quad (R\ 1.18)$ <p>« Absorption en phase aqueuse » $T_{abs.} = 305-315\ K$</p> <p>« Procédé Régénératif »</p> <p>NOTE : NH₄CO₂NH₂ est formé plus en phase solide, mais certain pourcentage est aussi solubilisé en phase liquide</p>	<ul style="list-style-type: none"> Le procédé d'absorption de l'H₂S est rapide. Il est régi par la résistance du gaz-film. Il est donc renforcé par la turbulence dans la phase gazeuse. D'autre part, l'absorption de CO₂ est régie par la résistance de liquide-film et donc renforcée par la turbulence dans la phase liquide. Actuellement, son utilisation est plus limitée à la désulfuration de gaz de fours à coke et l'élimination de CO₂ de gaz de synthèse. Une meilleure sélectivité pour le H₂S est obtenue dans une colonne en spray avec un court temps de contact. Normalement, la soude caustique est ajoutée aux colonnes de régénération pour enlever l'ammoniac en forme de sel d'acide non volatile : <ul style="list-style-type: none"> Procédé Still Otto, Procédé Krupp Wilputte DIAMOX (Mitsubishi Ind.) : 98% élimination de l'H₂S 	[33]
<i>NaOH</i> et <i>KOH</i>	$H_2S + NaOH \rightarrow NaSH + H_2O \quad (R\ 1.19)$ $NaSH + NaOH \rightarrow Na_2S + H_2O \quad (R\ 1.20)$ $H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + 2H_2O \quad (R\ 1.21)$ $CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \quad (R\ 1.22)$ $RSH + NaOH \rightarrow RNa + H_2O \quad (R\ 1.23)$ <p>« Absorption en phase aqueuse » $C_{NaOH} = 1 - 2\%$; $T_{abs.} \sim 298\ K$ $10 < pH < 12$ pour contrôler l'efficacité du contacteur. « Procédé Non-régénératif »</p>	<ul style="list-style-type: none"> Ces composés permettent d'éliminer le H₂S, le CO₂, le CS₂ et les RSH (mercaptans) mais avec une vitesse de réaction lente. Ces composés peuvent être utilisés pour l'étape d'affinage de purification du gaz. Les solutions caustiques usées sont considérées comme des déchets dangereux. Il peut produire un gaz avec 80 – 100 ppmv en H₂S à partir de 1000 ppmv en H₂S et 3,5 % en CO₂ Le « Procédé NCA » par Dow Chemical est une variante qui utilise un mélange de NaOH et Ca(OH)₂ 	[32], [33], [39]

A part les amines, les composés les plus connus, pouvant être utilisés pour éliminer simultanément les gaz acides (H_2S et CO_2) par une absorption réactive pour le traitement du biogaz, sont présentés dans le Tableau 1.3. Les procédés, en général, semblent similaires à celui montré dans la Figure 1.2-B. Généralement, une étape d'absorption supplémentaire est nécessaire pour obtenir la meilleure séparation ou qualité de gaz possible.

Des procédés alternatifs utilisant, soit le Na_2CO_3 , soit le $NaNO_2$, sont décrits dans le Tableau A1.3 de l'Annexe A1, à titre indicatif. Cependant, le procédé concernant le Na_2CO_3 n'est plus commercialisé et celui utilisant le $NaNO_2$ n'est pas recommandé pour les écoulements gazeux humides, tel que le biogaz brut.

D). ABSORPTION PHYSIQUE ET HYBRIDE

Plusieurs absorbants physiques ont été testés en laboratoire ou en unités de démonstration pour le traitement des gaz acides, quelques exemples de procédés applicables au cas du biogaz sont détaillés dans le Tableau 1.4. La plupart des solvants physiques possèdent une solubilité plus élevée pour le H_2S , qui est utile dans le cas d'un ratio élevé du CO_2 par rapport au H_2S . Cependant, une pression d'alimentation élevée est nécessaire dans le procédé (une étape de compression est nécessaire, comme montrée dans la Figure 1.2-A).

Tableau 1.4. Principaux procédés d'absorption physique des gaz acides applicables au biogaz

Procédé – Solvant	Conditions du procédé	Propriétés du procédé	Réf.
Carbonate de Propylène	$T_{abs.} = 273 - 338$ K $P_{abs.} \sim 6893$ kPa	<ul style="list-style-type: none"> Procédé industriel connu comme procédé « Fluor Solvent », qui appartient à Fluor Daniel, Inc. (1960). Ce solvant est actuellement utilisé pour le traitement du gaz naturel, du Syngas et de l'ammoniac. Procédé avantageux si le contenu de H_2S est faible dans l'écoulement gazeux à traiter Le solvant se dégrade à températures élevées Ce procédé peut produire une capacité de séparation telle qu'un gaz contenant 53 % en CO_2 et 5-15 % en H_2S passe à 12,6 ppmv en H_2S et 0,1 % en CO_2 	[33]
SELEXOL® - DMPEG	$T_{abs.} = 273 - 448$ K $P_{abs.} \sim 6893$ kPa $P_{dés.} \sim 1378$ kPa	<p>SOLVANT : réactifs du même type que diméthyl éther et polyéthylène glycol.</p> <ul style="list-style-type: none"> Industriellement développé par Allied Chemical Corp (1982) et plus récemment par UOP Ce solvant présente une grande capacité d'absorption de H_2S, CO_2, COS, mercaptans et d'autres impuretés. Il présente aussi une solubilité similaire au propane comme au CO_2, laquelle sera plus élevée pour les hydrocarbures les plus lourds. Pour la régénération en présence du H_2S, il faut un gaz inerte ou de la chaleur. Ce procédé peut atteindre une capacité de séparation telle qu'un gaz contenant 3,5-43 % en CO_2 et 15-126 ppmv en H_2S passe à 0,29 – 3,50 % en CO_2 et 3,0 – 4,0 ppmv en H_2S Le Selexol® a démontré son utilité pour le traitement de gaz d'enfouissement pour un produit à fort pouvoir énergétique (gaz de ville). 	[33]
PURISOL® - NMP	$T_{abs.} = 273 - 288$ K $P_{abs.} \sim 4263$ kPa $P_{dés.} \sim 138$ kPa	<p>SOLVANT : N-Méthyl-2-pyrrolidone</p> <ul style="list-style-type: none"> Procédé industriel développé et commercialisé par Lurgi GmbH de Frankfurt (1996). La grande solubilité des gaz acides dans le NMP, par rapport aux hydrocarbures, a démontré une bonne capacité à traiter les gaz acides. PURISOL® a démontré une capacité de séparation telle qu'une alimentation de 8-26 % en CO_2 et 1-10 % en H_2S passe à 6 – 20 % en CO_2 et 4,0 ppmv – 0,2 % en H_2S 	[33]
RECTISOL® et IFPEXOL® - Méthanol	$T_{abs.} = 199 - 213$ K $P_{abs.} = 2735 - 7961$ kPa abs.	<ul style="list-style-type: none"> Procédé industriel connu comme « Rectisol ». Il a été développé et commercialisé par Lurgi GmbH de Frankfurt (1989). Par contre, la variante « Ifpexol » a été développée par l'Institut Français du Pétrole (IFP). Ce solvant est implémenté dans les procédés de gazéification du charbon ou du pétrole. Puisque le procédé se conduit à faible température, il a besoin d'une réfrigération intense. Ce procédé a démontré une capacité de séparation telle qu'une alimentation de 34-39 % en CO_2 et 0,25-0,35 % en H_2S passe à 5 ppm – 1,5 % en CO_2 et 0,1 – 0,2 ppmv en H_2S 	[33]

Les impuretés et les hydrocarbures sont normalement solubles dans les solvants organiques pour l'absorption physique [33]. En effet, une unité d'absorption physique est exploitée à températures basses (Tableau 1.4), ce qui augmente la solubilité des gaz acides et réduit celle des hydrocarbures légers. Toutefois, la température d'opération est limitée par la viscosité et la capacité de transfert de chaleur et de masse du solvant [33]. Les conditions

extrêmes de température et de pression nécessaires rendent l'utilisation de ces procédés pour la désulfuration du biogaz limitée.

D'autre part, l'utilisation d'un mélange de solvants physiques et chimiques est intéressante dans la recherche sur le traitement des gaz acides. En effet, les mélanges d'alkanolamines (solvant chimique) avec un autre solvant, généralement organique (solvant physique), ont démontré une meilleure capacité d'absorption des gaz acides en raison de la combinaison des propriétés des solvants [40]. En général, pour les solvants hybrides, l'absorption chimique est stœchiométrique, alors que pour le solvant physique elle est proportionnelle à la pression partielle des gaz. Certains procédés sont déjà utilisés dans l'industrie gazière et pétrolière (Tableau A1.3 de l'Annexe A1), mais il faut noter que leur utilisation dans le cas du biogaz n'est pas connue à ce jour.

E). ADSORPTION

Les principaux composés solides poreux utilisés pour l'adsorption des gaz acides et leurs procédés, applicables au cas du biogaz, sont montrés dans le Tableau 1.5. Il existe d'autres matériaux, au stade de recherche, qui ont été développés comme les structures organométalliques (MOF) ou les résines échangeuses d'ions. L'inconvénient de ces deux derniers est leur nécessité d'un gaz d'alimentation complètement sec, qui n'est pas le cas du biogaz brut.

Tableau 1.5. Principaux procédés d'adsorption des gaz acides applicables au biogaz

Substrat	Conditions du procédé	Propriétés du procédé	Réf.
Charbon actif	$T_{ads.} = 291,6 - 573 \text{ K}$ $t_{ads.} = 1 - 12 \text{ h}$ Régénération : PSA	<ul style="list-style-type: none"> Il permet l'élimination de l'H₂S, des siloxanes et des composés organiques volatils non méthaniques (COVNM). Il est utilisé normalement à petite échelle (débit de gaz < 700 m³/h). Il peut réduire les concentrations entre 97% et 99% des gaz acides, de NO₂ et de HCl. La capacité d'adsorption de CO₂ est d'environ 1,5 – 2 mol de CO₂/kg de charbon actif, et environ 0,12 g de H₂S/cm³ de charbon actif. Sur le marché, il existe de nombreux fournisseurs de charbon actif, avec différents réactifs chimiques alcalins (comme les Na₂CO₃, NaOH, etc) imprégnés pour améliorer ses capacités d'adsorption et sa sélectivité, comme par exemple : <ul style="list-style-type: none"> Chemviron ENVIRONCARB® AP4-50 (imprégné) : Sélectif aux siloxanes Chemviron CENTAUR® (non-imprégné) : Sélectif au H₂S DESOTEC ou AIRPEL® Activated Carbon : Sélectif au H₂S Chemsorb 1202 : Sélectif aux gaz acides 	[33], [41], [42]
Tamis Moléculaire (Zéolithes)	$P_{ads.} \sim 5276 \text{ kPa abs.}$ $t_{ads.} = 6 - 8 \text{ h}$ Régénération : PSA $t_{rég.} = 6 - 8 \text{ h}$ $T_{rég.} = 590 \text{ K}$	<ul style="list-style-type: none"> Les zéolithes commerciales sont disponibles, soit sous forme de matériaux synthétiques cristallins ou poreux, soit sous forme de pastilles cylindriques, ou encore de poudres. Elles sont majoritairement commercialisées par Linde Division of Union Carbide, Davison Chemical Co. et Air Liquide. Il existe différents types basiques de tamis moléculaires selon le diamètre de leurs pores. Ils se nomment 3A, 4A, 5A et 13X. Les types 4A, 5A et 13X peuvent adsorber les gaz acides. Le 5A est le plus utilisé pour le traitement du biogaz ou du gaz naturel. Les tamis moléculaires sont souvent utilisés pour l'élimination du CO₂ et, dans une moindre mesure, de l'H₂S. Un filtre à poussière en aval des lits d'adsorption est nécessaire pour protéger ces derniers des particules fines. Le traitement des gaz acides avec ces matériaux peut produire, en principe, du gaz traité avec une concentration en H₂S inférieure à 4 ppmv. La capacité d'adsorption de l'H₂S pur est d'environ 0,15 lb de H₂S/lb de Tamis Mol., et pour le CO₂ d'environ 3 mol de CO₂/kg de Tamis Mol. La capacité d'adsorption est inverse à la température et proportionnelle au contenu de l'H₂S dans le gaz d'alimentation. En moyenne, les tamis moléculaires ont le double de la capacité d'adsorption du charbon actif. 	[32], [33], [39]

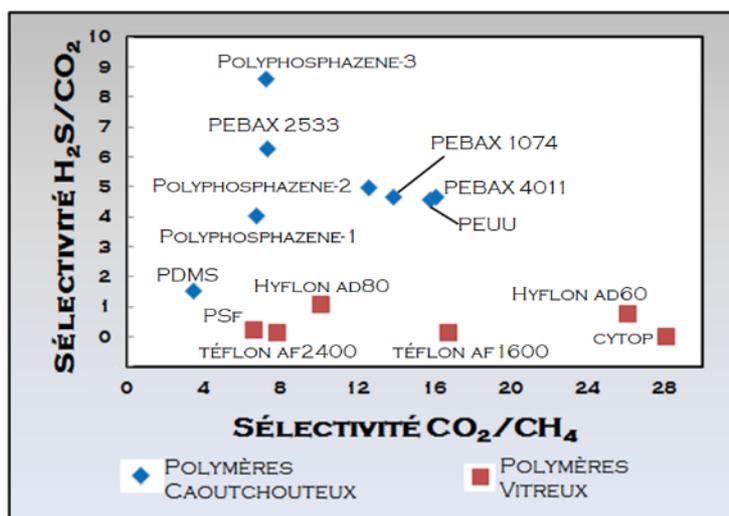
Normalement, les composés solides poreux (adsorbants) sont utilisés pour le traitement des courants présentant de concentrations faibles ou moyennes en H₂S et mercaptans (à savoir inférieures à 1 %). Ils sont plus sélectifs à l'adsorption des composés soufrés, en comparaison au CO₂. L'élimination des gaz acides et de l'eau par adsorption est réalisée soit au moyen de

liaisons physico-chimiques, soit à travers une réaction. Il existe deux modes d'opération : l'adsorption par PSA « Pressure Swing Adsorption », laquelle est souvent utilisée pour produire du CH₄ pur, avec des impuretés inférieures à 0,1 mg/Nm³ ; l'adsorption par TSA « Temperature Swing Adsorption », laquelle est, en revanche, plus rarement utilisée car elle nécessite plus d'énergie [6]. Ces procédés opèrent de manière discontinue (batch) [32].

La régénération des solides, ainsi que les traitements des déchets gazeux riches en H₂S, issues de cette dernière, réduisent la compétitivité de ces procédés pour leur utilisation à long terme [33]. En effet, ces déchets soufrés ont besoin d'un traitement *a posteriori* pour réduire leur impact sur l'environnement.

F). SÉPARATION MEMBRANAIRE

La séparation des gaz acides du biogaz par des procédés de membranes est non-intensive, c'est-à-dire, qu'il est nécessaire d'avoir plus d'une étape pour les séparer. Une revue bibliographique des matériaux à base de polymères, viables pour la purification des gaz acides, est présentée schématiquement dans la Figure 1.4. Ces matériaux peuvent être soit caoutchouteux soit vitreux. Parmi ces matériaux, les membranes composées de matériaux vitreux fluorés, Cytop et Téflon par exemple, présentent une bonne perméabilité et sélectivité aux gaz acides par rapport au méthane [43]. Cependant la faible sélectivité de ces matériaux entre H₂S et CO₂ rend son application limitée pour la désulfuration du biogaz. Certaines entreprises commencent à développer des membranes spécifiques à l'épuration du biogaz, en utilisant au moins 2 voire 3 étapes de séparation (modules). Les matériaux caoutchouteux présentent, par contre, une bonne sélectivité entre H₂S et CO₂, mais faible entre CO₂ et CH₄, limitant ainsi leur application pour le traitement du biogaz. La séparation en amont des siloxanes est obligatoire lors de l'utilisation des membranes.



A noter : La sélectivité entre deux gaz ($\alpha_{i/j}$) est le résultat du rapport, soit entre leurs perméabilités, soit entre leurs perméances (flux normalisés par la pression), à savoir :

$$\alpha_{i/j} = \frac{\text{Permeabilité de } i}{\text{Permeabilité de } j} = \frac{\text{Permeance de } i}{\text{Permeance de } j} \quad (\text{éq 1.3})$$

Figure 1.4. Propriétés rapportées pour diverses membranes polymères pour le traitement de gaz acides [44]–[51]

En ce qui concerne la conception du procédé de séparation par membranes, la basse pression du biogaz brut rend également nécessaire l'utilisation d'un système de compression en amont, afin de séparer les gaz acides via un différentiel de pression. Leur faible teneur dans le biogaz ne favorise pas non plus leur séparation par différentiel de potentiel chimique à travers un contacteur à membrane.

Afin de réduire la taille de certains équipements, les systèmes à membranes pourraient être utilisés efficacement en amont à d'autres unités de purification, par exemple, d'une colonne d'absorption ou d'adsorption [26], [52], [53].

G). PROCÉDÉS ALTERNATIFS

Des procédés alternatifs sont rapportés dans la littérature technique pour le traitement des gaz acides. L'importance de ces procédés réside, soit dans la possible affinité chimique pour les gaz acides (systèmes de réaction de corrosion), soit dans les propriétés physico-chimiques des composés du gaz (la distillation et les systèmes spécifiques de condensation). Quelques exemples sont présentés dans le Tableau 1.6. Il faut noter que leurs implémentations industrielles sont limitées.

Tableau 1.6. Procédés alternatifs pour le traitement des gaz acides

Composés ou Procédé	Réactions et paramètres	Propriétés du procédé	Réf.
Fer + Acide Acétique - Mécanisme de corrosion	$Fe_{(s)} \rightarrow Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ (R 1.24)	<ul style="list-style-type: none"> Il s'agit d'un mécanisme de corrosion en milieu aqueux acide. L'acide acétique est un agent catalyseur qui permet de doubler la vitesse du mécanisme de corrosion, en maintenant le pH aux conditions de corrosion optimales. Un diagramme d'équilibre des phases pour la formation de solides de fer, rapporté par <i>H. ter Maat et al</i> [54], permet de prévoir pour le cas d'un courant de biogaz, avec 30 % CO₂ et 0.1 % H₂S, la formation de : FeCO_{3(s)} pH > 2,55 ; la formation de FeS_(s) à pH > 3,00 et la formation de Fe(OH)_{2(s)} à pH supérieur de 6,0 	[54], [55]
	$FeSO_{4(aq)} \rightarrow Fe_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$ (R 1.25)		
	$Fe_{(aq)} + H_2S \xrightarrow{K_{H_2S}} FeS_{(s)} + H_2$ (R 1.26)		
	$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_{3(aq)}$ (R 1.27)		
	$H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrow H_{(aq)}^+ + CO_{3(aq)}^{2-}$ (R 1.28)		
	$Fe_{(aq)}^{2+} + CO_{3(aq)}^{2-} \xrightarrow{K_{pFeCO_3}} FeCO_{3(s)}$ (R 1.29)		
Twister® Tech.	La condensation et la séparation des gaz acides sont conduites à une vitesse supersonique	<ul style="list-style-type: none"> Il s'agit d'une pièce d'ingénierie qui fait la séparation des composés, entre eux, en modifiant la pression totale, par une réduction des canaux à travers lesquels le gaz circule. Elle est intolérante aux matériaux solides et à l'eau dans le gaz et donc ne convient pas au traitement du biogaz avec des siloxanes. Ces derniers peuvent précipiter et boucher l'équipement. 	[56]
SPREX®	Procédé de distillation cryogénique	<ul style="list-style-type: none"> Procédé développé conjointement par l'IFP, TOTAL et PROSERNAT. Il permet la séparation non-intensive des gaz acides (en bas de la colonne) et d'un courant partiellement traité du gaz (au-dessus de la colonne). Il nécessite un prétraitement pour déshydrater le gaz. 	[57]

1.5.2 ELIMINATION SÉLECTIVE DE H₂S

L'élimination de l'H₂S peut s'effectuer, soit par les phénomènes d'adsorption ou d'absorption, soit par les capacités de réactions spécifiques de certains composés chimiques.

A). L'ADSORPTION ET L'ABSORPTION

Le Tableau 1.7 montre les caractéristiques de certains procédés d'absorption et d'adsorption représentatifs et applicables pour le traitement du biogaz. D'autres procédés moins viables pour le traitement du biogaz sont présentés dans le Tableau A1.4 de l'Annexe A1 pour référence.

Tableau 1.7. Procédés d'adsorption et d'absorption sélective de H₂S avec du potentiel pour le traitement du biogaz

Procédés – Composés	Réactions et paramètres	Propriétés du procédé	Réf.
Minerai ou Eponge de Fer - Fe ₂ O ₃	« Adsorption sèche »	<ul style="list-style-type: none"> C'est un procédé en discontinu. Le plus ancien et le plus utilisé pour le traitement des gaz acides. Il faut maintenir les niveaux de pH, de température et de contenu dans les lits, en ajoutant de l'eau ou de NaOH Pour le lit de Fe₂O₃ consommé, il est obligatoire de le régénérer ou de le changer : <ul style="list-style-type: none"> La régénération du lit, avec l'air, est inférieure ou égale à 60 %. Manipuler le lit est aussi dangereux, car le Fe₂S₃ est pyrophore. Alors, il peut faire une combustion spontanée. Il faut mouiller le lit avant de le changer. Pour plus de 10 tonnes/jour de soufre, il faut utiliser en amont une étape d'absorption chimique. Le soufre produit n'est pas de qualité suffisante pour être vendu. Une estimation de coût a montré que le procédé avec MEA est environ 1,2 fois plus cher que celui de l'éponge de fer [32]. 	[32], [39], [56]
	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (R 1.30) $2\text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{S}$ (R 1.31) T _{opé.} = 283 – 322 K P _{opé.} = 172,3 – 8273,4 kPa abs. L'oxyde de fer hydraté est imprégné sur des copeaux de bois.		
Chemsweet - ZnAc ₂ + ZnO	« Absorption chimique en phase aqueuse »	<ul style="list-style-type: none"> Procédé développé par Natco's trademark. Le procédé s'effectue dans un contacteur vertical de bulles. Le procédé a été utilisé pour des courants gazeux entre 93 et 223,18 Nm³/s et il peut produire moins de 4 ppmv en H₂S Le coût élevé des réactifs a limité l'accès à ce procédé. 	[32], [33]
	$\text{ZnAc}_2 + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{ZnS} + 2\text{Hac}$ (R 1.32) $\text{ZnO} + 2\text{Hac} \leftrightarrow \text{ZnAc} + 2\text{H}_2\text{O}$ (R 1.33) pH ≥ 6		

B). LES RÉACTIONS DE H₂S AVEC DES SOLUTIONS DE H₂SO₄

Les possibilités de réaction entre H₂S et H₂SO₄ aqueux sont connues depuis 1858. Cependant, il existe peu d'informations sur leurs conditions optimales et leurs applications dans les procédés utilisant un mélange de gaz. Wang, H. *et al.* [58]–[60] ont étudié les possibles réactions entre H₂S pur et les solutions aqueuses d'acide sulfurique. Ils ont déterminé comme possibles réactions celles qui sont montrées dans le Tableau 1.8. Pour ce mécanisme réactionnel, les auteurs ont remarqué que les réactions (R 1.36) et (R 1.37) sont indépendantes et suffisantes pour décrire le système [58]. Toutes les réactions sont spontanées aux conditions standards pour l'acide en solution aqueuse.

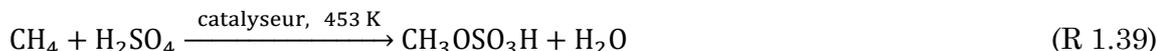
Jusqu'à présent, la réaction (R 1.37) a été réalisée dans des unités de conversion du procédé de Claus pour le traitement du gaz naturel. Celle-ci a lieu en phase gazeuse et sur un catalyseur d'alumina à une température avoisinant les 630 K. Dans ce même procédé, elle a partiellement lieu dans le four de réaction à une température comprise entre 1250-1350 K [38], [61]. La réaction (R 1.36), quant à elle, est aussi connue sous le nom de Réaction de Wackenroder en phase liquide. Celle-ci est très lente en milieu liquide non-aqueux, mais plus rapide en milieu aqueux à température ambiante [58]. Au niveau expérimental, les auteurs ont noté, qu'à des conditions standards (Tableau 1.8), le procédé est exothermique.

Tableau 1.8. Réactions entre le H₂S et le H₂SO₄ [58]

Réaction	$\Delta G_{\text{react}}^{\circ}$ (KJ/mol)	$\Delta H_{\text{react}}^{\circ}$ (KJ/mol)	
$\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow 3\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-429,49	-288,63	(R 1.34)
$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow 4\text{SO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-27,52	352,42	(R 1.35)
$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-68,93 ^(a) -122,93 ^(b)	39,17 ^(a) -37,26 ^(b)	(R 1.36)
$2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-179,27	-234,92	(R 1.37)
$3\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow 4\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-248,20 ^(a) -302,20 ^(b)	-195,75 ^(a) -272,18 ^(b)	(R 1.38)
Les propriétés étaient calculées sous condition standard, à 298,15 K.			
^(a) En considérant le H ₂ SO ₄ en solution aqueuse. Les propriétés de l'acide sulfurique qui étaient utilisées sont en solution aqueuse [62]			
^(b) En considérant le H ₂ SO ₄ en état liquide.			

En plus, il est important d'éviter la possible sous-réaction entre H₂SO₄ et CH₄. L'oxydation de CH₄ avec H₂SO₄ pour produire le bisulfate de méthyle est montrée dans la réaction (R 1.39).

Cette réaction a besoin d'une concentration de 100 % d'acide et d'un catalyseur de Hg(II) (c.à.d. Hg(OSO₃H)₂) à une température de réaction 453 K environ pour obtenir une efficacité de 85 %. Le CH₃OSO₃H par hydrolyse deviendrait alors méthanol [63]. D'autres catalyseurs possibles sont le MgO, qui pourrait assurer aussi l'oxydation directe [64], ainsi qu'un complexe de platine « (n-2-(2,2'-bipyrimidyl))-platinum(II) », qui peut convertir le méthane en bisulfate de méthyle et en SO₃ dans une solution concentrée en H₂SO₄ à 493 K [65]



Les teneurs élevées en H₂S (généralement supérieures à 1-2 % moles), ainsi que le volume important du gaz naturel à l'échelle industrielle, rendent le procédé de purification avec le H₂SO₄ concentré impossible à manipuler ; tandis que, pour son application à l'échelle industrielle du biogaz, il présente un grand intérêt (teneurs en H₂S inférieures ou égales à 4000 ppmv). Il n'y a pas d'informations sur l'absorption des autres composés comme le CO₂ dans la solution acide, mais elle devrait être faible en raison des caractéristiques chimiques des composés.

C). LES RÉACTIONS D'OXYDATION DIRECTE DE H₂S

Les réactions d'oxydation directe de H₂S sont une alternative qui pourrait être utilisée après la séparation des composés des gaz acides du courant des hydrocarbures, par exemple avec des membranes. Cependant, les agents oxydants pour H₂S pourraient affecter même les hydrocarbures pour produire CO₂ et H₂O. Le Tableau 1.9 montre quelques réactions importantes pour l'oxydation directe de H₂S, normalement dans un milieu aqueux.

Tableau 1.9. Procédés de réaction directe de l'H₂S viables pour le traitement du biogaz

Réactif	Réactions et paramètres	Propriétés du procédé	Réf.
H ₂ O ₂	a). $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{K_1} 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}^0$ pH < 7,5 (R 1.40) b). $\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{K_2} \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ pH > 7,5 (R 1.41) $K_1 = 0.5 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$; $K_2 = 29.0 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$	<ul style="list-style-type: none"> Le mécanisme de réaction n'est pas complètement connu. Ces réactions sont utilisées pour réduire l'odeur des eaux usées. Les réactions sont stoechiométriques avec une efficacité de 100 % pour le H₂S dissous. Le peroxyde est un fort agent oxydant des hydrocarbures, mais de vitesse lente. Le fer est un catalyseur pour la formation de sulfate. Ce mélange s'appelle le réactif de Fenton (pH = 3 – 5) 	[66]– [69]
KMnO ₄	a). $3\text{H}_2\text{S} + 2\text{KMnO}_4 \rightarrow 3\text{S}^0 + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ pH < 7,5 et 3,3 gKMnO ₄ /mol H ₂ S (R 1.47) b). $3\text{H}_2\text{S} + 8\text{KMnO}_4 \rightarrow 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ pH > 7,5 et 13,2 gKMnO ₄ /mol H ₂ S (R 1.48)	<ul style="list-style-type: none"> Réaction utilisée pour réduire l'odeur dans les eaux usées. La vitesse d'oxydation est relativement lente. 	[66]
Cl ₂	a). $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{OCl}^- + \text{Cl}^-$ (R 1.42) $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2(\text{OCl})^-$ (R 1.43) $\text{NaOCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OCl}^-$ (R 1.44) b). $\text{H}_2\text{S} + \text{OCl}^- \rightarrow \text{S}^0 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$ (R 1.45) pH < 7,5 et 5,2 mol Cl ₂ /mol H ₂ S c). $\text{H}_2\text{S} + 4\text{OCl}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 4\text{Cl}^-$ (R 1.46) pH > 7,5 et 5 mol Cl ₂ /mol H ₂ S	<ul style="list-style-type: none"> Réaction utilisée pour réduire l'odeur dans les eaux usées. En pratique, ce procédé peut obtenir un rendement d'élimination de H₂S supérieur à 99,8 %. 	[66], [70]
O ₃	« Réactions en phase aqueuse » $\text{HS}^- + 3\text{O}_3 \rightarrow \text{HSO}_3^- + 3\text{O}_2$ (R 1.49) $\text{HSO}_3^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{O}_2$ (R 1.50) « Réactions en phase gazeuse » $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (R 1.51) $d[\text{SO}_2]/dt = 22,8 e^{(-6500/RT)} [\text{H}_2\text{S}]^{0.5} [\text{O}_3]^{1.5}$ (éq 1.4) avec $[\text{SO}_2] = (\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min}))$	<ul style="list-style-type: none"> Réaction utilisée pour réduire l'odeur dans les eaux usées. L'ozone doit être préparé <i>in-situ</i>, donc le procédé est très cher. L'ozonation est 100 % efficace pour la conversion au sulfate. Réaction homogène. Absence de catalyse des parois dans les réacteurs de Pyrex selon les auteurs de cette recherche. Réaction exothermique. 	[70] [71]

Continuation du Tableau 1.9. Procédés de réaction directe de l'H₂S viables pour le traitement du biogaz

Réactif	Réactions et paramètres	Propriétés du procédé	Réf.
O ₂ + Catalyseur de Fer	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + 2\text{Fe}^{3+}\text{Chélatant}^{n-} \rightarrow \text{S}^0 + 2\text{H}^+ + 2\text{Fe}^{2+}\text{Chélatant}^{n-}$ (R 1.52)	<ul style="list-style-type: none"> Ce procédé est connu comme LO-CAT. Ce procédé n'est pas encore industrialisé. L'IFP a développé aussi un procédé d'oxydation en phase liquide avec le tri-éthylène glycol à 403 K environ. Il peut obtenir jusqu'à 99,9 % d'efficacité d'élimination pour une alimentation entre 4-9% en H₂S. Le catalyseur est un agent « chélatant » avec du fer. Il peut être utilisé et régénéré partiellement. Le sulfure solide produit est séparé dans un oxydant. Le coût du procédé dépendra directement de la quantité et de la concentration du H₂S dans l'alimentation. 	[72], [73]
	$\text{O}_2 + 4\text{Fe}^{2+}\text{Chélatant}^{n-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^- + 4\text{Fe}^{3+}\text{Chélatant}^{n-}$ (R 1.53)		
	T _{opé.} = 293 – 333 K ; pH=4-8 1–1,2 Chélatant/iron ; Chélatants : EDTA, HEDTA, NTA, DTPA		
O ₂ + Catalyseur (Al ₂ O ₃)	« Réactions en phase gazeuse »	<ul style="list-style-type: none"> L'oxydation gazeuse du H₂S est une réaction du procédé de Claus. Procédé à températures élevées, il donne lieu donc à la combustion de quelques hydrocarbures du gaz d'alimentation. Les étapes du procédé sont les suivantes : <ul style="list-style-type: none"> Un incinérateur/four, puis un condenseur pour récupérer le sulfure liquide (S₈). 2 ou 3 convertisseurs catalytiques (C_{conv,i}) en série avec un condenseur pour récupérer le sulfure (S₈) Normalement, la conversion totale du sulfure est : Incinérateur = 45-62 % ; C_{conv,1}~89 % ; C_{conv,2}~95 % et C_{conv,3}~98 % 	[61], [74]
	$\text{H}_2\text{S} + 3/2 \text{O}_2 \xrightarrow{\text{Kp}} \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (R 1.54)		
	$2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \xrightleftharpoons{\text{K1/K2}} 3/2 \text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (R 1.55)		
	- Incinérateur :		
	$\text{Kp}(\text{T}) = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{S}}^{3/8}}{P_{\text{H}_2\text{S}}^2 P_{\text{SO}_2}}$ (éq 1.5)		
- Convertisseurs :	$r = K_1 P_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{SO}_2}^{0.25} - K_2 P_{\text{H}_2\text{O}}$ (éq 1.6)		
	$K_i = k_i \cdot \exp\left(\frac{E_i}{RT}\right)$ (éq 1.7)		

1.5.3 ELIMINATION DE L'EAU, DES SILOXANES ET DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS NON MÉTHANIQUES (COVNM)

L'élimination de l'eau est requise pour tous les gaz, parce qu'elle est responsable des phénomènes de corrosion, de condensation indésirable dans les équipements et de leur endommagement direct. Les Composés Organiques Volatils Non Méthaniques – COVNM (hydrocarbures linéaires et aromatiques, halogénés, alcools et carbonyles) sont produits en général à partir de la matière organique, soit par émission directe, soit par formation après dégradation des systèmes bactériens. Dans tous les cas, il est nécessaire de les éliminer pour maintenir les spécifications du gaz produit. Il est important de noter que certains COVNM sont éliminés avec l'eau ; tandis que d'autres, de nature hydrophobique, requièrent des traitements supplémentaires [5].

D'autre part, à cause de l'origine anthropogénique des siloxanes, ils se trouvent fréquemment dans le biogaz produit à partir de déchets. Il convient donc de les séparer du gaz produit pour éviter la formation de SiO₂ ou silicates pendant le processus de combustion, lequel donne lieu également à la formation d'eau dans l'écoulement gazeux. La combustion totale des siloxanes conduit à la formation de SiO₂ avec une efficacité de 80 % environ : l'oxydation de l'octaméthylcyclotetrasiloxane (D4), qui est normalement majoritaire dans le biogaz de décharge et de STEP, est montrée ci-dessous comme exemple [5], [14] :



Les procédés les plus utilisés pour l'élimination sélective de l'eau et des siloxanes sont donnés dans le Tableau 1.10. Normalement, les solvants organiques permettent l'élimination des siloxanes avec une efficacité entre 95-99 % comme le Selexol®, le méthanol/Rectisol® et les amines [75]. Cependant, en raison du coût d'opération très élevé pour la seule opération de séparation spécifique des siloxanes, ils ne sont pas utilisés pour une séparation sélective.

Tableau 1.10. Procédés d'élimination de l'eau, des siloxanes et des COVNM dans le biogaz

Procédé – Composé	Conditions du procédé	Propriétés du procédé	Réf.
Réfrigération - Condensation	$T_{\text{opération}} < 273 \text{ K}$ $P_{\text{opération}} \sim 5 \text{ bar}$	<ul style="list-style-type: none"> Ils permettent la déshumidification du biogaz, mais il faut comprimer le gaz d'alimentation. Ils permettent l'élimination des COVNM et siloxanes en fonction de la température d'opération. Elles peuvent alors montrer une capacité d'élimination de 88 % à $T \sim 268 \text{ K}$; 95 % à $T \sim 244 \text{ K}$; et 99 % à $T \sim 203 \text{ K}$. Pour toutes températures supérieures à 273 K, l'abattement des siloxanes se révèle très faible, soit d'environ 50 % à $T \sim 277 \text{ K}$. 	[5], [33], [76], [77]
Matériaux poreux - Adsorption physique	Capacité d'adsorption : $q_e = K_{\text{mp}} C_{\text{e,mp}}^{1/n_{\text{mp}}}$ (éq 1.8) Les matériaux le plus utilisés sont rapportés par <i>C. Rojas Devia</i> [78]	<ul style="list-style-type: none"> Pour le traitement du biogaz, la capacité d'adsorption de siloxanes pour les matériaux poreux peut être classée comme suit : Charbon Actif < Tamis Moléculaire < Gel de Silice. Le gel de silice a démontré une meilleure capacité d'adsorption pour les siloxanes linéaires, L2, que le charbon actif. Le charbon actif granulaire est une méthode privilégiée pour le traitement des COVNM. L'humidité et la température du gaz affectent la capacité d'adsorption des matériaux. Le charbon actif ne tolère pas l'eau et il a besoin de gaz un peu froid, tandis que le gel de silice et le tamis moléculaire n'ont rencontré aucun problème avec l'eau. En général ces procédés ont besoin de deux colonnes : pour l'adsorption, et pour la régénération. En plus, le procédé hybride avec la condensation est souvent utilisé. L'élimination des siloxanes est entre 90-99 % ; mais la capacité d'adsorption est perdue à chaque procédé de régénération. La régénération est possible, soit avec la désorption thermique, soit avec des solvants. Mais les matériaux poreux sont souvent jetés ou incinérés. 	[13], [76], [78]
$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$ $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ - Dégradation chimique	$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} > 48 \text{ \% vol.}$ $C_{\text{HNO}_3} = 65 \text{ \% vol.}$	<ul style="list-style-type: none"> Les solutions des acides $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$, $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$ et $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ ont démontré une élimination d'environ 95 % pour les siloxanes L2 et D5. Cette efficacité dépend fortement de la concentration et de la température des solutions aqueuses. Les solutions d'$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ ont démontré une élimination des siloxanes comme suit : <ul style="list-style-type: none"> ○ Efficacité = 56 – 70% à 298,15 K et $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ \%}$, ○ Efficacité = 95% à 333,15 K et $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 48 \text{ \%}$, ○ Efficacité = 99% à 333,15 K et $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ \%}$. 	[13], [79], [80]
Membranes à polymères de PDMS - Séparation des vapeurs et des gaz	$\text{Perm}_{\text{H}_2\text{O}/\text{PDMS}} = 4000 \text{ Barrer}$ 1 Barrer $= 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$ $\text{Perm}_{\text{siloxanes}/\text{PDMS}} = 0,5 - 3,1 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}}$	<ul style="list-style-type: none"> Les systèmes membranaires sont intéressants pour la séparation des COVNM de types monomères d'hydrocarbure (alcools, aromatiques, chlore et diazote). Le matériel le plus utilisé pour la déshumidification est le poly-diméthyl siloxane (PDMS). Les noms commerciaux des procédés/matériaux sont VaporSep®, PermSelect®. L'utilisation d'une membrane pour traiter les siloxanes reste à l'échelle de laboratoire. Les expériences avec le PDMS pour le traitement des siloxanes ont démontré que : <ul style="list-style-type: none"> ○ Un système par balayage aurait des pertes de méthane plus faibles qu'avec un système par différence de pression pour la séparation du CO_2. ○ Soit un rapport de pression inférieur à 5 dans des membranes de séparation par pression, soit un rapport de flux d'alimentation dans un système de balayage inférieur à 0,1, permet presque la même élimination de siloxanes. 	[5], [75], [81] - [83]
$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})}$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_{2(\text{s})}$ - Catalyse	$T_{\text{opération}} = 523 - 673 \text{ K}$	<ul style="list-style-type: none"> Il s'agit d'un procédé de décomposition catalytique à haute température, d'au moins 24 %mas pour les siloxanes et presque totalement pour tous les COVNM. La présence d'eau (gaz humidifié) peut réduire la décomposition des siloxanes à 5 %mas. Ces catalyseurs se désactivent régulièrement et irréversiblement. 	[77]

1.6 PROCÉDÉS DE DESULFURATION EN POSTCOMBUSTION

Les procédés en postcombustion sont en général orientés vers l'élimination du dioxyde de soufre (SO_2), résultant de la combustion de H_2S dans le courant gazeux (Figure 1.5). Sachant que les siloxanes sont, soit séparés avant la combustion, soit précipités dans les chaudières, ils ne sont plus considérés durant le traitement en postcombustion.

Les procédés en postcombustion sont importants de par leur capacité à réduire la teneur en SO_2 sous les seuils règlementaires, et à permettre la récupération de la chaleur émanant des fumées de combustion. En général, les fumées contiennent moins de 0,5 % en volume de SO_2 et il serait possible de retrouver, soit une petite quantité de trioxyde de soufre (SO_3) – produit de l'oxydation du SO_2 , soit de la vapeur d'acide sulfurique produite par la réaction de SO_3 avec l'eau [33]. La production de SO_3 par oxydation complète du SO_2 a besoin normalement d'un catalyseur métallique de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à des températures supérieures à 723,15 K [84]. Ces conditions sont déjà très éloignées des conditions opératoires de post-traitement envisagé du soufre et ne seront pas étudiées dans le cadre de cette thèse.

La réglementation environnementale sur l'émission de SO₂ dépend du pays et des sources d'émissions ; la restriction moyenne par certains pays est décrite dans Tableau A1.1 (Annexe A1). La Figure 1.5 présente quelques procédés pour la désulfuration des fumées.

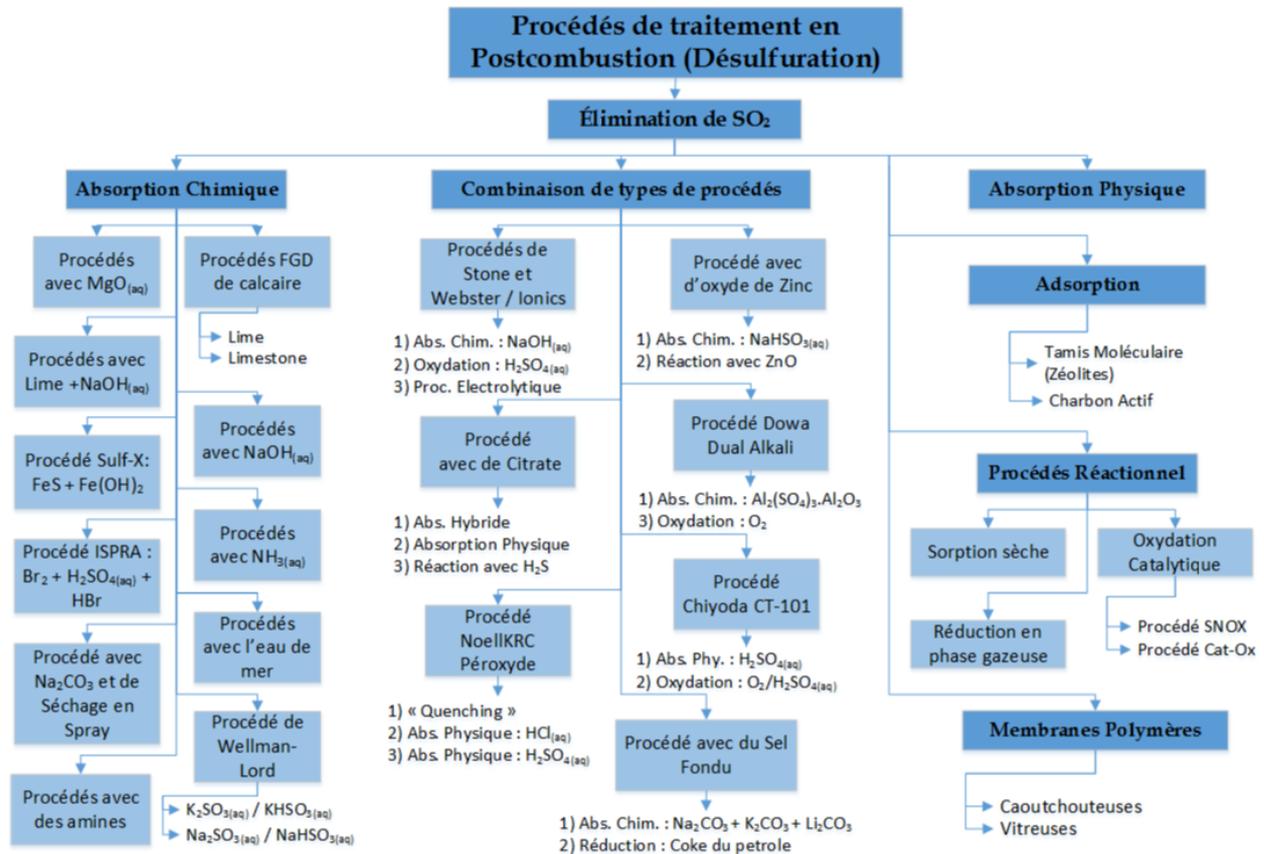


Figure 1.5. Procédés de désulfuration des fumées produits en postcombustion du biogaz

A). PROCÉDÉS D'ABSORPTION CHIMIQUE EN SOLUTIONS AQUEUSES

Les procédés basés sur les phénomènes d'absorption les plus représentatifs et encore commercialisés sont détaillés dans le Tableau 1.11. Ceux qui ne sont plus commercialisés, ou ceux qui n'ont pas atteint une maturité industrielle, sont présentés dans le Tableau A1.5 de l'Annexe A1.

Tableau 1.11. Procédés de désulfuration de fumées par absorption chimique

Procédé – Composé	Réactions et paramètres	Propriétés du procédé
Procédés d'absorption chimique [33], [85]–[87]		
Procédés FDG Limestone / Lime - Ca(OH)₂(s) ou CaCO₃(s)	$SO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H^+ + HSO_3^-$ (R 1.57)	<ul style="list-style-type: none"> Ce sont les procédés les plus utilisés dans les centrales électriques pour faire l'épuration des effluents gazeux. Ces procédés sont classifiés en fonction de leurs sous-produits, comme : <ul style="list-style-type: none"> Oxydation naturelle : formation de sulfate et sulfite de calcium. Pour des oxydations supérieures à 15-20 %, le gypse se produit et fait des obstructions internes dans les équipements. Oxydation forcée : le procédé effectue le barbotage de l'air pour la formation du sulfate de calcium via une oxydation d'environ 90-95 %. Oxydation inhibée : Des composés chimiques sont ajoutés pour la formation de sulfite de calcium. Elle présente une plus faible consommation électrique que le procédé forcé. Environ 5 % de MgO peuvent être utilisés comme additif pour améliorer son efficacité. En plus, les acides organiques (200-1500 ppm) augmentent souvent l'efficacité du procédé de « limestone ».
	$HSO_3^- \leftrightarrow H^+ + SO_3^{2-}$ (R 1.58)	
	$Ca(OH)_{2(aq)} \leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$ (R1.59)	
	$CaCO_{3(aq)} + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$ (R 1.60)	
	$Ca^{2+} + HSO_3^- \leftrightarrow CaSO_3(aq) + H^+$ (R 1.61)	
	$Ca^{2+} + SO_3^{2-} \leftrightarrow CaSO_3(aq)$ (R 1.62)	
Procédés avec des alkalis - NaOH	$HSO_3^- + \frac{1}{2} H_2O \leftrightarrow SO_4^{2-} + H^+$ (R 1.63)	<ul style="list-style-type: none"> Ce type de procédés est recommandé pour une petite quantité de SO₂ dans le courant gazeux, en raison de son faible coût. Le procédé avec NaOH peut produire un courant de 6 ppmv en SO₂ à partir d'une alimentation de 1400 ppmv du même composé. Normalement, l'efficacité du procédé est d'environ 92 %.
	$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow CaSO_4(aq)$ (R 1.64)	
	$2NaOH_{(aq)} + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2$ (R 1.65)	

Continuation du Tableau 1.11. Procédés de désulfuration de fumées par absorption chimique

Procédé – Composé	Réactions et paramètres	Propriétés du procédé
Procédés d'absorption chimique [33], [87]–[89]		
Procédé dual alkali – NaOH + lime	<p>Réaction (R 1.81)</p> $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CO}_2 \quad (\text{R 1.66})$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHSO}_3 \quad (\text{R 1.67})$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CaCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} \quad (\text{R 1.68})$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 0.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \quad (\text{R 1.69})$	<ul style="list-style-type: none"> Ce procédé, en général, est similaire au procédé de limestone. Cependant, une étape intermédiaire permet la séparation complète du SO₂. Dans ce procédé, la régénération est rendue difficile par la présence de sulfite et sulfate de sodium. Les avantages de ce procédé sont reportés comme suit : <ul style="list-style-type: none"> Grande résistance aux changements des conditions d'opération, Fonctionnement sur un grand intervalle du pH, Bonne absorption, parce qu'il n'y a pas des solides dans ce procédé.
Procédés avec NH₃	<p>$\text{SO}_2 + \text{NH}_3 \text{ (28 \%m)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_3 \text{ (aq,s,vap)} \quad (\text{R 1.70})$</p> <p>Régénération avec bisulfate :</p> $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + 3\text{NH}_4\text{HSO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 \quad (\text{R 1.71})$ <p>Sous-réaction :</p> $\text{NH}_4\text{HSO}_3 \text{ (aq)} \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_4\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{R 1.72})$ <p>T_{absorption} = 308 – 363 K ; pH = 4,1 – 6,4</p>	<ul style="list-style-type: none"> Plusieurs procédés à partir d'ammonium sont commercialisés. En général, ces procédés font l'absorption physique du SO₂ avec une solution d'ammonium, puis ils peuvent notamment : <ul style="list-style-type: none"> Produire de l'engrais à base d'ammonium, ou Faire la désorption avec un acide fort, ou Faire la réduction chimique afin de produire de soufre avec du charbon chaud, ou Faire l'oxydation, soit en solution, soit en vapeur, conduisant à la forme SO₃, ou Faire la désorption/régénération avec de la chaleur ; mais cela peut conduire à la perte de l'ammonium en vapeur. Une version récente du procédé a été commercialisée par General Electric, AST Technolgy™ et Walther (1993)
Procédés avec l'eau de mer	<ul style="list-style-type: none"> Procédé Flakt-Hydro : Il utilise une L/G typique entre (6,8 – 25 m³/h) / (1699 m³/h), avec aération Procédé Bechtel Seawater : Il utilise une L/G d'environ (7,7 m³/h) / (1699 m³/h), sans aération Procédé Bischoff Seawater : Il utilise du limestone et l'aération 	<ul style="list-style-type: none"> Ces types de procédés ont montré une efficacité jusqu'à 99 %. Il existe deux types de procédés qui utilisent l'eau de mer, soit en utilisant ses propriétés alkalis, soit en ajoutant de la lime. Ce procédé utilise l'alcalinité du bicarbonate dans l'eau de mer pour neutraliser le SO₂, puis pour produire le sulfite ou le sulfate. Ces derniers étant déjà présents dans l'eau de mer. Des expériences en pilotage ont montré qu'il n'y a pas de répercussions négatives pour l'environnement au niveau du procédé. Les versions commerciales les plus connues de ces procédés sont : <ul style="list-style-type: none"> Procédé Flakt-Hydro : il produit des sulfates à partir des sulfites. Procédé Bechtel Seawater : il utilise aussi de la lime pour produire du sulfate de calcium. Le coût du procédé est environ 25 % inférieur à celui du procédé utilisant seulement le limestone. Procédé Bischoff Seawater : il a montré une efficacité moyenne de 95 %.
Procédé ISPRA – Br₂+H₂SO₄+HBr	<p>$\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr} \quad (\text{R 1.73})$</p> <p>Concentrations = 15 %mas en H₂SO₄, 0,5 %mas en Br₂ et 15 %mas en HBr.</p>	<ul style="list-style-type: none"> Le procédé est actuellement disponible pour le traitement de gaz de combustion. Dans le procédé, le gaz de combustion passe à travers deux concentrateurs du H₂SO₄ puis après le procédé fait l'élimination de SO₂ avec le Br₂.
Procédé de séchage en spray / pulvériseur	<p>Même réactions que les systèmes avec la lime ou le limestone, (R 1.57 – 1.64)</p> <p>En plus, il utilise le Na₂CO₃(aq), (R 1.66)</p>	<ul style="list-style-type: none"> Le SO₂ est éliminé par le contact avec une solution de lime ou de carbonate de sodium atomisée par pulvérisation. Après les réactions conventionnelles avec le carbonate, le procédé produit une fine poudre d'absorbant usée. La poudre peut être un mélange de sels de sulfate et sulfite. Il a besoin d'un séparateur électrostatique pour les sels et les réactifs qui n'auraient pas réagi. L'avantage de ce procédé est que le phénomène de corrosion par le gaz n'a pas lieu. Procédé utilisé aux USA, en montrant une efficacité d'environ 90 %.
Combinaison de types de procédés basés sur l'absorption principalement [33], [87]		
Procédé de Stone & Webster/ Ionics – Procédé électrolytique	<p>Les réactions (R 1.81) et (R 1.83)</p> $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \quad (\text{R 1.74})$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{R 1.75})$ $2\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \quad (\text{R 1.76})$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{élect}} 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \quad (\text{R 1.77})$	<ul style="list-style-type: none"> Procédé développé par l'entreprise du même nom (1970). Procédé qui fait l'absorption réactive avec le NaOH, ensuite avec l'acide sulfurique pour produire le sulfate de ce métal. Il utilise une cellule électrolytique pour convertir le sulfate dans un absorbant actif du SO₂. Des expériences en pilotage ont montré une efficacité de 85 – 95 %. Le principal problème du procédé est la précipitation des sous-produits dans la cellule électrolytique.
Procédé Noell-KRC Peroxyde	<p>« Quenching avec de l'eau »</p> <p>« Absorption physique HCl_(aq) »</p> <p>« Absorption chimique pour produire H₂SO₄ »</p>	<ul style="list-style-type: none"> Développé pour récupérer les acides hydro-chlorhydrique et sulfurique à partir d'un écoulement de gaz de combustion provenant des chaudières (1992). Le procédé produit de l'H₂SO₄ de niveau commercial.

B) PROCÉDÉS D'ABSORPTION PHYSIQUE ET D'ADSORPTION

Les procédés à base de solvants physiques sont recommandés pour l'élimination de SO₂ dans un écoulement gazeux, même quand le gaz présente une pression élevée ou quand la concentration du SO₂ est également très élevée, contrairement au biogaz après sa combustion (avec une pression normalement inférieure ou égale à 205 kPa). Néanmoins, le procédé d'absorption physique, commercialement disponible, le plus important et le plus connu est le procédé « Solinox® » qui fait la séparation de SO₂ avec solution de tetraglyme (tétraéthylène glycol diméthyléther), à l'aide d'un absorbeur typique en contre-courant et d'un stripper. Le procédé Solinox® fait un lavage à l'eau en amont la colonne d'adsorption afin de réduire la température d'alimentation du gaz et d'éliminer des impuretés qui puissent contaminer le solvant [33], [90].

D'autre part, l'adsorption de SO₂ est faisable, soit à l'aide du charbon actif, soit à l'aide de zéolites. Cependant, seul le charbon actif est utilisé industriellement, surtout en France. Néanmoins, les coûts d'opération élevés liés aux remplacements fréquents des solides et sa mise en décharge disposition finale rendent le procédé coûteux. Le charbon actif en présence d'oxygène devient un catalyseur de l'oxydation et peut produire l'acide sulfurique avec le SO₂. Puis, la régénération de ce charbon est possible, soit par lavage à l'eau, soit par calcination réduisant l'acide en SO₂. L'efficacité du procédé est supérieure à 90 % [33], [91], [92].

C). PROCÉDÉS DE SÉPARATION MEMBRANAIRE

Dans le cas du SO₂, la plus grande solubilité du composé se reflète aussi dans une plus grande sélectivité et perméabilité par rapport aux gaz acides pour la séparation membranaire [33], [52], [53]. Une revue bibliographique sur les sélectivités de SO₂ par rapport au CO₂ (α_{SO_2/CO_2}), de certains matériaux présentant un grand intérêt, est présentée dans le Tableau 1.12.

Tableau 1.12. Sélectivité de certaines membranes sélectives à la séparation de SO₂

Matériau	Sélectivité (α_{SO_2/CO_2})	Réf.
PEBAX® 1657	336,81	[93]
PEI/ PEBAX® 1657	264,23	[93], [94]
Polyvinylidene fluoride (18 %mas. sulfone)	215,00	[95]
TEG-DME supporté sur Acétate de cellulose	95,24	[96]
Triacétate de cellulose	48,21	[95]
Polyacrylate (PA-35)	20,41	[95]
Liquide Ionique [emin][BF ₄] sur polyethersulfone	19,48	[97], [98]
Liquide Ionique [N ₂₂₂][dimalonate] sur polyethersulfone	18,00	[97], [98]

L'utilisation des membranes pour traiter le SO₂ est viable pour des gaz à haute pression ou avec une utilisation ultérieure de ce composé dans la ligne de production, comme c'est le cas pour le traitement de gaz naturel [52], [99].

Dans le cas de la combustion de biogaz, la basse pression des fumées (environ 202,65 kPa) rend ce type de procédé non viable économiquement le coût de compression est élevée. Au même titre, l'utilisation d'un contacteur à membrane produirait soit une dilution du gaz soit un besoin de traitement d'un gaz de balayage.

D). PROCÉDÉS RÉACTIFS GAZ-SOLIDE

Le Tableau 1.13 présente des procédés réactifs pour le traitement de SO₂ dans les fumées.

Tableau 1.13. Procédés réactifs de désulfuration de fumées.

Procédé – Composé	Réactions et paramètres	Propriétés du procédé
Procédés réactionnels [33], [87]		
Procédés de sorption sèche	« Sorption chimique » Régénératif : MgO, CuO ou NaAlO ₂ Non-Régénératif : Lime, CaCO ₃ , NaOH, NaHCO ₃ , ou Na ₂ CO ₃	<ul style="list-style-type: none"> • Procédés qui font une réaction chimique entre un courant gazeux et un solide sec. • Ils peuvent devenir « régénératif » ou « non-régénératif », en fonction des matériaux et type de contact, donc : <ul style="list-style-type: none"> ○ Régénératif : lit fluidisé, lit mobile ou lit fixe ○ Non-régénératif : Par injection dans un four ou au travers d'un conduit. • En général, les procédés non-régénératifs sont moins chers en raison des matériaux utilisés ; donc ils sont disponibles au niveau commercial. • En général, les procédés régénératifs sont chers en raison des matériaux utilisés et des coûts d'opération. Mais, ils produisent du matériel qui peut se vendre ensuite. • Ces types de procédés ont montré une efficacité de l'ordre de 90 à 95 %.
	Réactions pour le procédé avec de CuO : $\text{CuO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \xrightarrow{T=723 \text{ K}} \text{CuSO}_4 \quad (\text{R } 1.78)$ $\text{CuSO}_4 \xrightarrow{T=923 \text{ K}} \text{CuO} + \text{SO}_3 \quad (\text{R } 1.79)$ $\text{CuSO}_4 + \frac{1}{2} \text{CH}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{R } 1.80)$	
Procédés d'oxydation catalytique	« Réaction Chimique Non-régénérative » $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \xrightarrow{\text{catalyseur}} \text{SO}_3 \quad (\text{R } 1.81)$ T _{opé.} > 311 K Procédés : <ul style="list-style-type: none"> • Procédé SNOX • Procédé Cat-Ox Catalyseurs : Pt/Al ₂ O ₃ ou V ₂ O ₅ /Si ₂ O ₂ ou	<ul style="list-style-type: none"> • Ils sont une adaptation du procédé de contact catalytique pour la production de l'H₂SO₄ : le SO₂ est oxydé en SO₃ pour produire le H₂SO₄. • Ces principaux problèmes sont : la contamination du catalyseur par les impuretés, la corrosion par l'acide et la difficulté à maintenir la température optimale du procédé. • Les procédés commerciaux les plus importants et connus sont : <ul style="list-style-type: none"> ○ Procédé SNOX : il fait la réduction chimique simultanée du SO₂ et des NOx avec une efficacité supérieure à 95 %. ○ Procédé Cat-Ox : il utilise après l'oxydation, un économiseur tubulaire et une chaudière avec de l'air pour la régénération. Il a montré avec l'expérience en pilotage une efficacité de l'ordre de 90 à 95 %.
	Réduction en phase gazeuse	

1.7 ANALYSE ET CONCLUSIONS

Le biogaz constitue une source d'énergie renouvelable intéressante, soit pour son exploitation directe comme gaz de combustion, soit pour son utilisation dans la génération de chaleur. L'Europe, et plus particulièrement la France qui développe des mécanismes de valorisation et d'épuration du biogaz, le définit comme « source d'énergie renouvelable avec un bon potentiel pour le futur » (Agence Européenne pour l'Environnement, 2006). Ainsi, la France a intensifié ses efforts à travers la loi de la transition énergétique pour la croissance verte en 2010. Cette loi promeut, entre autres, l'utilisation du biométhane – de biogaz purifié au regard de la réglementation d'injection au réseau de gaz de ville – pour atteindre 10 % de la consommation totale du gaz français en 2030 (1 % actuellement). Ces efforts ont permis à la France d'augmenter d'environ 80 % la production d'électricité à partir du biogaz de 2010 à 2016. Néanmoins, les spécificités du biogaz : une basse pression (inférieure à 202,65 kPa), une échelle de production réduite (environ 500 Nm³/h) et la présence des impuretés de siloxanes et d'importantes teneurs en soufre sous la forme de H₂S, rendent sa purification non efficace énergétiquement parlant et onéreuse. Ce travail vise à concevoir des procédés efficaces pour la désulfuration ; soit dans le biogaz brut (avec l'élimination des siloxanes en parallèle), soit dans les fumées issues de sa combustion.

L'état de l'art permet de confirmer que l'absorption à base de solvants présente un intérêt dans le cas du biogaz brut, puisque les gaz acides (H₂S et CO₂) et les siloxanes sont à une pression de vapeur inférieure à celle du méthane et ont une attraction chimique forte pour la formation des liaisons covalentes en solution. Par comparaison aux autres technologies qui

offrent une séparation partielle, ces composés polluants peuvent être éliminés ou grandement réduits dans le biogaz par l'absorption, soit par solubilité physique, soit par réaction dans un solvant réactif. En analysant la solubilité des gaz acides et spécialement celle de H₂S, qui est déterminante pour l'absorption des composés gazeux dans les liquides, la constante de la loi d'Henry est considérée pour la comparaison des différents solvants selon leur capacité d'absorption et pour cadrer la problématique de purification en précombustion. La valeur de cette constante pour l'absorption de H₂S dans certains solvants, en mole de gaz absorbé dans le liquide et normalisée par la pression, est présentée dans Figure 1.6). Ces données sont le résultat d'une revue bibliographique exhaustive faite lors du travail de cette thèse (cf. Tableau A1.7 de l'Annexe A1).

D'après les données de la Figure 1.6, il semble qu'un système de réaction polyphasé utilisant un mélange de solvants basé sur les effets couplés d'absorption physique et chimique entre les phases liquide et gazeuse, serait plus avantageux pour le traitement de H₂S. L'utilisation de l'acide sulfurique (H₂SO₄) comme premier solvant, permet le déroulement des réactions avec H₂S telles que décrites de R 1.34 à R 1.38 – section 1.5.2-B. Ce même solvant permet également de transformer chimiquement les siloxanes pour leur élimination, comme décrit dans la section 1.5.3. Le deuxième composant du mélange choisi est l'acide acétique (CH₃COOH). Celui-ci permet d'absorber physiquement du CO₂ et également d'engendrer avec H₂SO₄ un système acide fort – acide faible, avec des propriétés spécifiques dans le cadre des composés appelés « superacides ». Cette qualité superacide affecte positivement les propriétés physicochimiques du mélange en réduisant sa viscosité par rapport aux acides purs, comme il est expliqué dans le Chapitre 2 de ce manuscrit. Le caractère superacide affecte aussi chimiquement les propriétés du mélange en produisant des bases conjuguées du H₂SO₄ stabilisant ainsi la phase liquide. En ce qui concerne l'absorption du CO₂, il est important de remarquer que les deux acides présentent séparément une certaine capacité d'absorption, comme il est montré dans la Figure A.1.2 de l'annexe A1. L'étude et la conception d'un réacteur polyphasé à barbotage est justifiée car ce type de réacteur représente un équilibre adéquat entre les capacités de réaction et d'absorption physique des composés chimiques soufrés, des siloxanes et du solvant. Cette étude est détaillée dans le Chapitre 2.

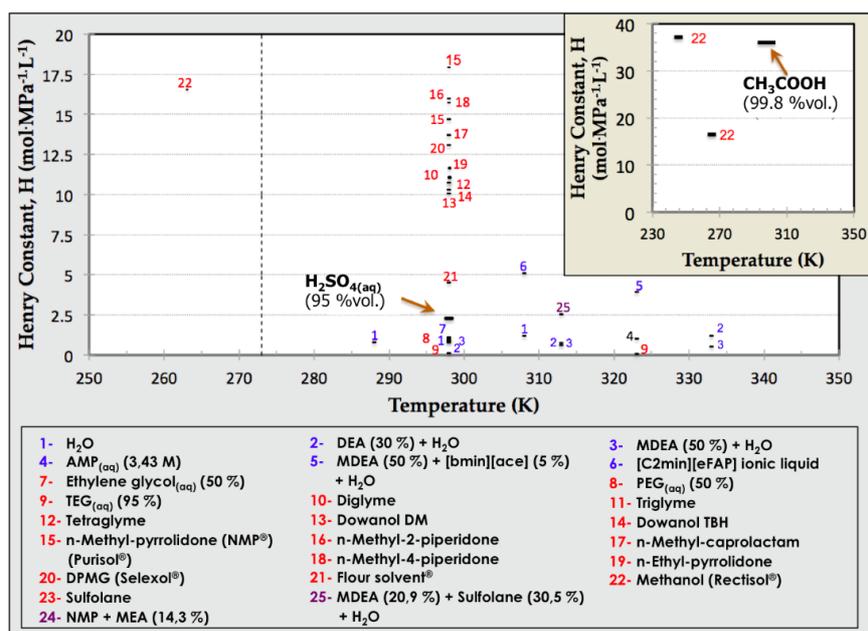


Figure 1.6. La constante de la loi d'Henry pour l'absorption de l'H₂S en certains solvants liquides : l'absorption chimique (en bleu), l'absorption physique (en rouge) et l'absorption hybride (en pourpre). (cf. Tableau A1.7 de l'Annexe A1)

La désulfuration des fumées, issues de la combustion du biogaz est également étudiée. En considérant les procédés présentés pour l'élimination de SO_2 , les systèmes de réaction sèche permettent davantage la récupération de la chaleur contenue dans les fumées à traiter, et évitent des émissions nocives dans l'atmosphère. Cette récupération est possible puisqu'une fois le SO_2 séparé, à haute température, le risque de formation de rosées acides avec la vapeur d'eau durant le refroidissement des fumées est moindre. Parmi les procédés existants, la réaction polyphasée gaz-solide, du type de sorption sèche avec du bicarbonate de sodium (NaHCO_3), est intéressante en raison de la manipulation facile des solides et l'opportunité de produire des sulfites comme sous-produits. Ces derniers sont utilisés dans diverses applications, reportant donc une possible valorisation sur le marché. Il a été décidé de développer et de valider un modèle numérique pour déterminer la consommation du NaHCO_3 en régime transitoire, afin de prévoir la fréquence de remplacement du lit de solides utilisés et étudier sa pertinence. Une unité de désulfuration, à une échelle d'environ $7 \text{ Nm}^3/\text{h}$, a été conçue, construite et utilisée afin de valider ce modèle. L'étude de la sorption sèche du SO_2 est présentée dans le Chapitre 3.

Les deux procédés explorés dans la thèse peuvent être implémentés sur deux étapes différentes du procédé de traitement du biogaz : en pré- et en post- combustion de manière séparée ou de manière associée. Leur développement pourrait être envisagé soit dans la conception de nouvelles unités de traitement du biogaz, soit dans le réaménagement des unités de production existantes. Ces deux voies de traitement sont d'autant différentes par rapport aux limites de désulfuration à atteindre, puisque le biométhane requiert une teneur maximale en H_2S de 4 ppmv, contrairement aux émissions de SO_2 dans les fumées pouvant atteindre un maximum de 130 ppmv par rapport aux réglementations environnementales. Ces valeurs ont donc été utilisées comme valeurs de référence dans les cas d'étude, sauf pour l'étude en postcombustion, pour laquelle une teneur maximale plus contraignante de 100 ppmv en SO_2 dans les fumées a été considérée comme base d'étude.

Le cas d'un procédé de production et de purification réel du biogaz a été considéré comme cas de base. Il correspond à un débit de $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$, taille standard d'un procédé de biogaz en France, comme rapporté par les partenaires industriels (Verdemobil et Hygenat). Selon la teneur en H_2S , il existe deux types principaux de biogaz en France. Ceux-ci sont détaillés afin de cadrer les études à effectuer sur la désulfuration en pré et en post combustion :

A). BIOGAZ AVEC UNE TENEUR EN H_2S ENTRE 100 ET 400 PPMV

Une teneur en H_2S comprise entre 100 et 400 ppmv indique que le biogaz est issu probablement de décharges et des déchets ménagers. Généralement, le traitement de ce type de biogaz brut est effectué en utilisant du charbon actif, suivi d'une épuration du CO_2 dans une unité de PSA et un four de combustion sans flamme pour les gaz pauvres (rejets de l'épuration) produisant ainsi, le biométhane et la chaleur provenant du gaz pauvre (sous-produit). Cette dernière est utilisée pour maintenir la température du digesteur. Le but de l'étude des nouvelles unités de désulfuration pour ce type de biogaz est de pouvoir remplacer l'utilisation du charbon actif non valorisable.

Le schéma de référence du procédé de production du biométhane sans unité de désulfuration implémentée est montré dans la Figure 1.7. Les résultats de la simulation de ce procédé, réalisée à l'aide du logiciel Aspen Plus V8.6, sont présentés dans le Tableau 1.14. Le modèle thermodynamique NRTL a été choisi afin de bien tenir en compte de la solubilisation des composés gazeux aux différentes pressions et températures du procédé. Ce modèle permet

également de simuler la précipitation de la silice solide dans la cheminée comme conséquence du refroidissement des parois en contact avec l'air extérieur. L'octaméthylcyclotétrasiloxane – nommé D4 - a été sélectionné pour représenter la famille des siloxanes, étant donnée sa présence à une teneur supérieure à 60 % par rapport à tous les siloxanes - selon les données réelles fournies par le partenaire industriel. Le pentane a, quant à lui, été choisi pour représenter les COVNM, car il constitue plus de 84 % du total de ce type de composés.

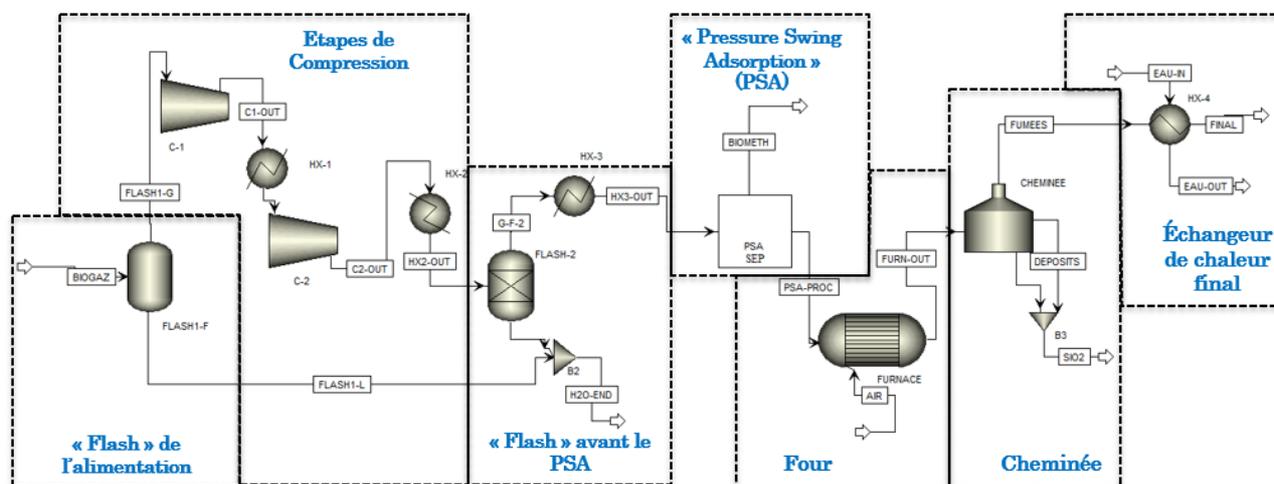


Figure 1.7. Schéma du procédé actuel de production de biométhane (biogaz avec 300-400 ppmv en H₂S) réalisé par VERDEMobil (partenaire industriel). Simulation en Aspen Plus V8.6

Tableau 1.14. Bilan et conditions opératoires du procédé de traitement du biogaz actuel avec 400 ppmv en H₂S dans l'alimentation. Rapport des résultats de simulation du procédé en Aspen Plus V8.6.

	BIOGAZ	FLASH1 - GAZ	HX1 - OUT	HX2 - OUT	HX3 - OUT	H2O - END	PSA - GAZ	PSA - PROC	AIR	SiO ₂	FUMÉES	EAU - IN	EAU - OUT	FINAL
Température (K)	313,1	277,1	297,5	288,1	288,1	279,0	288,1	288,1	293,1	423	423	318,1	328,1	349,7
Pression (kPa)	101,325	101,325	300	861,26	861,263	101,325	851,13	101,325	101,325	204,7	204,7	101,33	101,33	204,7
Fraction de vapeur	0,988	1	1	1	1	0,133	1	1	1	0	1	0	0	1
Débit (kmol/h)	22,321	21,332	21,332	21,332	21,218	1,103	8,734	12,484	6,892	<0,001	19,387	60	60	19,387
Fraction molaire														
CH ₄	0,407	0,425	0,425	0,425	0,428	897 ppmv	0,999	0,028	--	--	--	--	--	--
CO ₂	0,287	0,293	0,293	0,293	0,295	0,131	0,001	0,500	300 ppmv	0,003	0,343	--	--	0,343
H ₂ S	383 ppmv	400 ppmv	400 ppmv	400 ppmv	402 ppmv	10 ppmv	--	683 ppmv	--	--	--	--	--	--
H ₂ O	0,044	0,006	0,006	0,006	867 ppmv	0,867	--	0,001	0,013	0,007	0,045	1	1	0,045
O ₂	0,016	0,017	0,017	0,017	0,017	16 ppmv	--	0,029	0,207	115 ppm	0,052	--	--	0,052
N ₂	0,239	0,250	0,250	0,250	0,250	179 ppmv	--	0,424	0,77	703 ppm	0,549	--	--	0,549
SO ₂	--	--	--	--	--	--	--	--	--	18 ppm	440 ppmv	--	--	440 ppmv
Ar	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	6 ppmv	--	0,012	0,009	24 ppm	0,011	--	--	0,011
D4 (Siloxanes)	5 ppmv	45 ppb	45 ppb	45 ppb	46 ppb	109 ppmv	--	77 ppb	--	trace	10 ppb	--	--	10 ppb
SiO ₂	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,99	trace	--	--	trace
C ₅ (COVNM)	338 ppmv	368 ppmv	368 ppmv	370 ppmv	402 ppmv	737 ppm	--	629 ppmv	--	--	--	--	--	--

L'unité PSA a été modélisée pour atteindre une teneur allant jusqu'à 2 % en CO₂ dans le biométhane produit et une perte d'environ 4 % de CH₄ dans le gaz pauvre, ainsi que

l'élimination totale des autres composés accompagnant le méthane, tels que les COVNM, H₂S et N₂. L'unité est constituée d'un prétraitement (trempe à l'eau), suivi de 4 colonnes (au maximum) d'adsorption qui produisent du biométhane avec une perte de charge de 10 à 14 kPa et un courant pauvre en méthane (résiduel) avec une pression d'environ 10-20 kPa absolus. Ce courant est envoyé vers une pompe à vide pour élever la pression à la valeur atmosphérique, afin d'être envoyé au four. Ce sont des conditions opératoires standards pour ce type d'unités [6], [33], [100]. Les réactions considérées dans le four sont : l'oxydation de H₂S à SO₂ (R 1.54), l'oxydation complète du méthane (R 1.82), l'oxydation complète du pentane, C₅H₁₂ (R 1.83) et l'oxydation du D4 (R 1.56). Cette dernière réaction possède une efficacité égale à 80 % pour la formation de silice [14]. La combustion a normalement lieu avec un excès en dioxygène pour une concentration à la sortie du four d'environ 1 %. Les résultats du Tableau 1.14 montrent également que la silice provenant de la combustion des siloxanes précipite (en phase solide) et seulement des « traces » s'échapperaient dans l'écoulement gazeux.



Les résultats de la simulation du procédé ont été validés avec des conditions opératoires réelles – fournies par le partenaire industriel VERDEMOBIL – et également présentées dans le Tableau 1.15. Ces résultats correspondent à la production du biométhane avec une qualité de l'ordre de 99,9 % en méthane, engendrant une perte du méthane dans le gaz pauvre d'environ 3,85 % du total alimenté (équivalent au 2,8 % de teneur en CH₄ dans l'écoulement). La combustion de H₂S dans le gaz pauvre donne lieu à une quantité équimolaire de SO₂ dans les fumées.

Tableau 1.15. Comparaison des résultats obtenus pour le traitement du biogaz avec des résultats réels provenant du procédé par VERDEMOBIL (partenaire industriel)

	Conditions	Unités	Simulation	Données de VERDEMOBIL
Alimentation (Condition sèche à 313 K)	Débit	Nm ³ /h	500	400-500
	CH ₄	% vol.	42,52	40,1-44,3
	CO ₂	% vol.	30,0	30,0-33,6
	H ₂ S	ppmv	400	400
	O ₂	% vol.	1,7	1,7-3,2
	N ₂	% vol.	25,0	18,3-25,0
	Ar	% vol.	0,7	0,7-0,8
	Siloxanes	mg/Nm ³	70	34-70
	COVNM	mg/Nm ³	1200	900-1200
Eau produite	Rapport Débit	g H ₂ O/ m ³ biogaz	39,71	~45
Gaz pauvre après le PSA	Débit	Nm ³ /h	287,80	170 – 300
	CH ₄	% vol.	2,8	7-9
Biométhane produit après le PSA	Débit	Nm ³ /h	195,64	--
	CH ₄	% vol.	99,91	99,9
Gaz produit par la Combustion	Débit	Nm ³ /h	434,26	--
	CO ₂	% vol.	34,3	--
	N ₂	% vol.	54,9	--
	H ₂ O	% vol.	4,5	--
	SO ₂	ppmv	440	300 – 600

En ce qui concerne ce procédé, une valeur du « Specific-gas-production » serait d'environ 0,58 m³/kg de matière source, comme c'est le cas pour les déchets [101]. Au même titre, l'alimentation des digesteurs de déchets ménagers requiert une relation du volume entre les déchets et l'eau égale à 1:1 respectivement, pour un fonctionnement moyen de 30 jours. Le

digesteur aurait également besoin d'être chauffé légèrement, pour un $\Delta T = 20 \text{ K}$, de 210 kW/m^3 [102]. Le calcul de l'énergie requise par le digesteur avec celle donnée par le gaz dans l'échangeur final du procédé, Figure 1.7, montre qu'il faut probablement apporter beaucoup plus de chaleur pour contrôler la température du digesteur – calculs détaillés ci-dessous. Il serait donc avantageux de récupérer et d'utiliser la chaleur provenant des fumées sans promouvoir la formation de rosée acide par la présence de SO_2 . Ceci indique implicitement que le traitement des composés soufrés en postcombustion aurait un impact positif sur l'efficacité énergétique des unités de biogaz.

$$V_{\text{digesteur}} = (500 \text{ m}^3/\text{h}) * (24 \text{ h/j}) * (\text{kg source}/0,58 \text{ m}^3) * 2]_{\text{rapport vol.}} = 1241,4 \text{ m}^3$$

$$E_{\text{digesteur}} = 1241,4 \text{ m}^3 * (210 \text{ kW/m}^3) * (1/30 \text{ j}) * (1 \text{ j}/24 \text{ h}) = 360 \text{ kW/h}$$

$$E_{\text{échangeur final}} = 13,6 \text{ kW/h}$$

B). BIOGAZ AVEC UNE TENEUR EN H_2S SUPÉRIEURE OU ÉGALE À 1 000 PPMV

Une concentration de H_2S supérieure ou égale à 1000 ppmv indiquerait une production du biogaz à partir des produits d'une source AGRO, STEP ou décharge. Cette teneur élevée en H_2S rendrait difficile la désulfuration du gaz en vue de la production de biométhane. En effet, si le débit de gaz est important, en plus d'une concentration élevée en H_2S , l'épuration deviendrait onéreuse. La Figure 1.8 présente donc une voie alternative de valorisation de ce type de biogaz par une utilisation directe dans un moteur avec une étape de pré-conditionnement au charbon actif. Ce procédé n'est pas forcément rentable industriellement parlant, étant donné le remplacement fréquent de ce charbon (durée de vie opérationnelle inférieure à 6 mois – plus de détails sont donnés dans le Chapitre 3) affectant ainsi la vie utile des moteurs car une partie des composés soufrés entrent dans les pistons et génèrent de la corrosion.

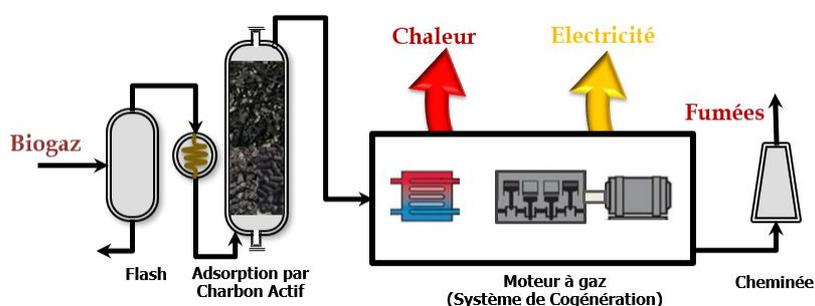


Figure 1.8. Schéma du procédé actuel du traitement de biogaz avec une teneur en H_2S égale ou supérieure à 1000 ppmv

Compte tenu des différentes teneurs en H_2S du biogaz brut produit en France, il a été décidé d'étudier la faisabilité des procédés de désulfuration en précombustion proposés pour trois conditions d'alimentation nominales : 400 ppmv, 1000 ppmv et 1500 ppmv (nominales ou base sèche à 298,15 K) en H_2S et à différents emplacements sur la ligne de traitement du biogaz (cf. Chapitre 2).

L'étude de la désulfuration en postcombustion a été réalisée en tenant compte des concentrations des fumées pouvant être produites par la combustion des rejets d'épuration (cf. Chapitre 3).

Il est à noter que le biogaz brut, produit par les procédés de fermentation, est saturé en vapeur d'eau, avec une humidité relative supérieure à 40 %. Ce qui correspond à une concentration en H_2O comprise entre 4 et 6 % à 313,15 K (cf. Tableau 1.1). L'étude et la conception des systèmes de traitement des fumées ont été également fixées pour un débit

d'alimentation de 500 Nm³/h. Le Tableau 1.16 présente les compositions du biogaz brut, celles des divers courants dans le procédé (Figure 1.7), ainsi que celles des fumées sortant de la chaudière gaz-pauvres.

Tableau 1.16. Conditions du biogaz brut, dans la ligne de production de biométhane, ainsi que des fumées considérées

Alimentation avec 400 ppm en H ₂ S				
Propriété	Biogaz brut-1 (S1 ^(a))	Après les compresseurs (S2 ^(a))	Après le « PSA » (S3 ^(a))	Fumées (S4 ^(a))
Température (K)	313,15	288,15	288,15	423,15
Pression (kPa)	101,325	861,260	101,325	204,7
Débit (kmol/h)	22,321	21,218	12,848	19,387 22,321 ^(c)
CH ₄ (%)	40,66	42,77	2,83	--
CO ₂ (%)	28,70	29,50	50,00	34,30
H ₂ S (ppmv)	382,53	401,92	683,11	--
H ₂ O	4,37 %	867,73 ppmv	0,15 %	4,50 %
O ₂ (%)	1,63	1,71	2,91	5,20
N ₂ (%)	23,91	25,15	42,75	54,90
SO ₂ (ppmv)	--	--	--	440
Ar (%)	0,67	0,70	1,20	1,10
D4 – siloxanes	5,45 ppmv	46,5 ppb	77,4 ppb	10 ppb ^(b)
SiO ₂ (ppm)	--	--	--	Trace ^(b)
C ₅ – COVNM (ppm)	338	402	629	--
Alimentation avec 1000 ppmv en H ₂ S		Alimentation avec 1500 ppmv en H ₂ S		
Propriété	Biogaz brut (S1 ^(a))	Fumées (S4 ^(a))	Biogaz brut (S1 ^(a))	Fumées (S4 ^(a))
Température (K)	313,15	423,15	313,15	423,15
Pression (kPa)	101,325	204,7	101,325	204,7
Débit (kmol/h)	22,321	22,321 ^(c)	22,321	22,321 ^(c)
CH ₄ (%)	40,60	--	40,55	--
CO ₂ (%)	28,69	34,20	28,70	34,20
H ₂ S (ppmv)	956,33	--	1434,90	--
H ₂ O (%)	4,37	4,60	4,37	4,6
O ₂ (%)	1,63	5,10	1,63	5,00
N ₂ (%)	23,91	54,90	23,91	54,90
SO ₂ (ppmv)	--	1120,7	--	1678,4
Ar (%)	0,67	1,10	0,67	1,1
D4 – siloxanes	5,45 ppmv	10 ppb ^(b)	5,45 ppmv	10 ppb ^(b)
SiO ₂	--	Trace ^(b)	--	Trace ^(b)
C ₅ – COVNM (ppm)	338	--	338	--

^(a) Conditions d'étude considérées dans la thèse (en référence à la Figure 2.4 spécialement)
^(b) Concentrations négligées dans l'étude de désulfuration en postcombustion
^(c) Débit d'alimentation nominal utilisé pour l'étude de désulfuration en postcombustion
ppb (parties per billions, 1000 ppb = 1 ppm)

CHAPITRE 2

TRAITEMENT DU BIOGAZ EN PRECOMBUSTION PAR UN MELANGE SUPERACIDE

2.1. NOMENCLATURE DU CHAPITRE

Acronymes	
AAc	Acide Acétique (CH ₃ COOH)
AS	Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)
COP	Coefficient de Performance Energétique
COVNM	Composés organiques volatils sans méthane
ELECNRTL	Modèle des propriétés thermodynamique basée sur le NRTL mais en présence d'électrolytes
INTX	Provenant au type du garnissage Intalox
NRTL	Modèle de calculs de propriétés thermodynamiques « Non-Random Two-Liquid Model »
PC-SAFT	Modèle EoS de calculs de propriétés thermodynamiques « Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory »
SRK	Equation d'état pour les calculs de propriétés thermodynamique de « Soave-Redlich-Kwong »

Lettres Grecques	
\mathcal{D}_{gl}	Diffusivité du gaz dans le liquide (m ² /s)
β_0	Coefficient de traînée en état stationnaire (kg/m ³ /s)
ϵ_r	Avancement d'une réaction chimique d'équilibre (-)
\mathcal{E}	Holdup (-)
τ	Temps de séjour dans le réacteur (s)
ρ	Densité du fluide (kg/m ³)
k	Viscosité cinématique (St)
μ	Viscosité dynamique (Pa.s)
\emptyset	Taux de vide (-)
ϕ	Rapport de temps d'une colonne à barbotage (s/s)
σ	Tension superficielle (N/m)

Variables	
$\Delta G_{réaction}$	Energie libre Gibbs de réaction (kJ/mol)
$\Delta H_{réaction}^0$	Enthalpie de réaction à condition standard (298 K) (kJ/mol)
$\Delta H_{réaction}$	Enthalpie de réaction (kJ/mol)
$\Delta S_{réaction}$	Entropie de réaction (kJ/(mol K))
a_{eff}	Surface transv. effective du réacteur ou de la colonne d'absorption (m ²)
a_i	Surface interfaciale (m ² /m ³)
AR_b	Rapport d'aspect ou rapport de forme des bulles (m/m)
AR_c	Rapport d'aspect ou rapport de forme de la colonne à barbotage (m/m)
A_0	Facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius (mol s ⁻¹ m ⁻² Pa ⁻¹)
Bo	Nombre adimensionnel de Bodestein (-)
Bd	Nombre adimensionnel de Bond (-)
C_{AS}	Concentration de H ₂ SO _{4(aq)} (%mas.)
C_{vm}	Coefficient virtuel de masse volumétrique (-)
D	Diamètre du réacteur ou de la colonne d'absorption (m)
d_o	Diamètre de l'orifice d'injection du gaz (m)
d_b	Diamètre des bulles (m)
Da	Nombre de Damköhler d'un réacteur (-)
DA_c	Dégré d'agitation de la colonne à barbotage (m ³ /m ² /min)
D_H^*	Diamètre hydraulique d'une colonne à barbotage (m)
E_a	Energie d'activation (kJ/mol)
E_{DL}	Coefficient de dispersion axiale du liquide (m ² /s)
E_{DG}	Coefficient de dispersion axiale du gaz (m ² /s)
$EffP_L$	Efficacité de la pompe à liquide (%)
E_o	Nombre adimensionnel d'Eötvös (-)

Indices et Exposants	
ΔP	Différence de pression
aq	En solution aqueuse
b	Relative aux bulles
G	Phase gazeuse
gl	Relative à l'interaction entre les phases gazeuse et liquide
L	Phase liquide
$min.$	Condition minimale
o	Relative à l'orifice d'injection du gaz (pour le barbotage)
slg	Relative au mouvement de glissement

f_l	Facteur de stabilité d'une dispersion gaz-liquide (-)
F	Débit du gaz dans la colonne à barbotage (kmol/s)
Fr	Nombre adimensionnel de Froude (-)
g	Force gravitationnelle (9,8 m/s ²)
h_L	Hauteur du liquide dans la colonne à barbotage (m)
I_f	Facteur fonction de la force ionique (-)
I	Force ionique (g/L)
Ke	Constante d'équilibre de réaction (-)
K_L	Coefficient de transfert de masse du liquide (m/s)
Mw	Masse molaire (kg/kmol)
Pe	Nombre adimensionnel de Peclet (-)
P_i	Pression partielle du composant i dans le gaz (Pa)
P_k	Facteur de garnissage (m ² /m ³)
Pw_G	Puissance d'alimentation pour le gaz (W_e)
Pp_L	Puissance de la pompe à liquide (W_e)
Q	Débit volumique (m ³ /s)
Q_m	Débit massique (g/s)
r_i	Vitesse de la réaction de l'i-composé (mol m ⁻² s)
T	Température (K)
tr_G	Temps de séjour du gaz dans une colonne à barbotage (s)
R	Constante universelle des gaz parfaits (8,314 m ³ .Pa.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Re	Nombre adimensionnel de Reynolds (-)
U	Vitesse axiale (m/s)
We	Nombre adimensionnel de Weber (-)
z	Longueur du réacteur ou de la colonne d'absorption (m)

2.2. INTRODUCTION

Une nouvelle approche est proposée pour l'élimination de siloxanes et la désulfuration en précombustion du biogaz brut. Elle repose sur l'utilisation d'un réacteur polyphasé avec un solvant de type « superacide ». Celui-ci est composé d'un mélange d'acides liquides présentant des propriétés physico-chimiques nouvelles et intéressantes pour la purification d'un écoulement de biogaz à une échelle industrielle, petite ou moyenne. L'objectif est de modéliser les phénomènes physico-chimiques, ainsi que l'hydrodynamique de la dispersion d'un courant de biogaz dans le solvant liquide. Ainsi, seront décrites toutes les étapes d'analyse du système d'absorption, en tenant compte de l'interaction physico-chimique entre les gaz acides ($H_2S + CO_2$) et le mélange d'acides « superacides » en phase liquide. Le mélange superacide étudié ($H_2SO_4 + CH_3COOH$) est très peu rapporté dans la littérature ouverte et son utilisation est inédite pour le traitement des gaz acides.

La conception d'un réacteur polyphasé de type « colonne à barbotage » est proposée pour le traitement d'un débit de biogaz de $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$, avec une teneur initiale en H_2S comprise entre 400 et 1500 ppmv en base sèche. En ce qui concerne le H_2S non traité, il faut noter que sa combustion est considérée dans la chaudière gaz pauvres et qu'il est impératif de respecter la réglementation qui impose une concentration maximale de SO_2 dans les fumées de combustion inférieure à 130 ppmv dans les sites d'exploitation industrielle du biogaz en France. Par conséquent, l'étude et la conception du procédé ont été réalisées pour une concentration maximale de 100 ppmv en SO_2 à la sortie du procédé de traitement du biogaz. Cette marge permet de répondre à d'éventuelles fluctuations des conditions opératoires à l'échelle industrielle et d'éviter d'endommager les équipements et d'affecter l'environnement. Il est important de remarquer qu'afin d'obtenir une élimination totale des composés soufrés du gaz brut pour atteindre une teneur inférieure à 4 ppmv en H_2S dans le biométhane, une étape supplémentaire de désulfuration pourrait être envisagée si le réacteur polyphasé proposé n'est pas suffisamment performant.

Une méthodologie a été développée et suivie lors de l'étude du nouveau solvant pour le traitement du biogaz brut. Celle-ci est présentée schématiquement dans la Figure 2.1. et commence par l'évaluation de l'absorption physique des composés soufrés dans divers solvants, suivie par une étude approfondie de l'absorption par des superacides, puis elle se termine par une étape de comparaison de la faisabilité du procédé avec le nouveau solvant de désulfuration par rapport aux procédés avec des solvants industriels existants : la MEA (par absorption chimique avec MonoEthanolAmine) et le Rectisol® (absorption physique avec le méthanol). Ces deux systèmes sont considérés comme viables pour le traitement du biogaz. La comparaison a été basée sur la capacité de désulfuration des procédés, ainsi que sur l'évaluation de la consommation énergétique de chacun des procédés. Les méthodes de conception et de simulation des procédés de traitement conventionnels utilisés pour la comparaison ont été, dans un premier temps, validées en référence aux données expérimentales rapportées dans la littérature.

Il est à noter que l'existence d'un mécanisme réactionnel dans le cadre de la corrosion (cf. Tableau 1.6) ne représente pas d'intérêt en ce qui concerne la purification du biogaz. Cependant, ce mécanisme devrait être considéré dans la prise de décision concernant la métrologie et le choix des matériaux, dans l'optique de la construction d'une colonne réelle pour l'implémentation du réacteur proposé.

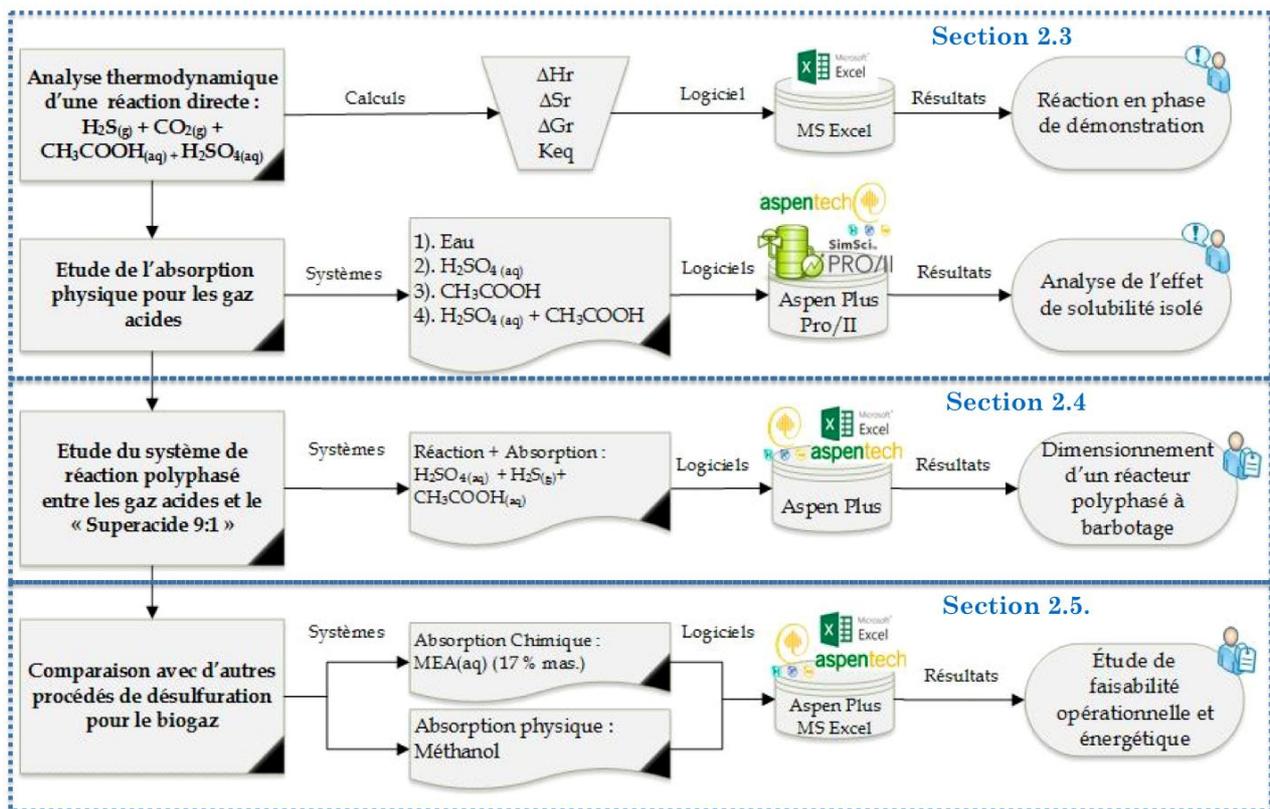


Figure 2.1. Méthodologie d'étude des phénomènes physico-chimiques entre les gaz acides dans le biogaz et le solvant avec des propriétés superacide

2.2.1 DESCRIPTION DES « SUPERACIDES »

La définition des « superacides » date de 1927. Donnée par les chimistes *N. F. Hall et J. B. Conant*, dans un article publié au *Journal of American Chemical Society*, ces derniers décrivent que : avec l'acide acétique glacial, les acides sulfurique et perchlorique purs produisent des solutions acides au lieu des sels en présence de l'eau. Ces solutions d'acides montrent un potentiel acide très fort et sont capables de réagir avec des bases très faibles alors que l'acide sulfurique ne le peut pas [103]–[105]. Divers travaux de recherche ont permis d'identifier et de classer d'autres acides, mélanges et matériaux avec des propriétés similaires, comme il est montré dans le Tableau 2.1. Actuellement, les superacides sont plutôt utilisés comme catalyseurs de réactions organiques pour les protolyses carbone-carbone et carbone-hydrogène, ainsi que pour l'isomérisation et l'alkylation d'alcane [104].

Même si les propriétés décrites pour les superacides font référence aux solutions non-aqueuses à la base, pour le cas du mélange $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$, il est possible d'utiliser des solutions aqueuses très concentrées d'acide sulfurique supérieures à 95 % vol. (dénomé AS_(aq)) avec l'acide acétique glacial 99.8 % vol. environ (dénomé AAc) en gardant des propriétés superacides [106]. La réaction (R 2.1) décrit l'équilibre chimique entre les acides, avec un rapport molaire 1/1, qui produit la base conjuguée HSO_4^- et l'espèce ionique $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ qui est plus acide que H_3O^+ et qui donne ainsi le caractère superacide. Cependant, à la même condition équimolaire de la solution, l'interaction entre les acides, décrite comme similaire à celle des liaisons d'hydrogène, conduirait à la formation d'agrégats moléculaires réticulés du type polymérique, comme décrit dans la Figure 2.2-A [104], [106]. La formation des agrégats engendrerait une augmentation de la viscosité de la solution par rapport aux solutions acides initiales, comme expérimentalement démontré par *Kotov et al.* [106]. Les rapports molaires

d'au moins 3/2 de H₂SO₄/CH₃COOH permettent la formation d'ions superacides et éliminent également la possibilité de formation de chaînes polymériques au travers de l'atome d'oxygène du carbonyle, en réduisant ainsi la viscosité du système [106]. Le mécanisme réactionnel du rapport molaire 3/2 de H₂SO₄/CH₃COOH est présenté dans la Figure 2.2-B, ainsi que l'analyse par spectroscopie infrarouge, qui montre l'apparition des bandes de l'espèce superacide à 1635 et 1570 cm⁻¹, Figure 2.2-C. [106]. Une quantité plus élevée d'acide acétique par rapport à l'acide sulfurique n'apporte pas des changements dans le spectre de l'acide acétique, Figure 2.2-C, ni aucune formation additionnelle des sites actifs de type « superacide ».

Tableau 2.1. Types de superacides les plus représentatifs [103]–[105]

Type et description		Exemples
Superacides primaires		
Brønsted	Ce sont des acides (ou mélanges) qui ont la capacité de donner des protons. Puis, leur capacité acide est supérieure à celle d'une solution de 100 % H ₂ SO ₄ (pKa ≤ -12).	H ₂ SO ₄ + CH ₃ COOH ; HClO ₄ + CH ₃ COOH ; HSO ₃ F ; CF ₃ SO ₃ H ; HSO ₃ Cl ; HF ; Carbonate-superacides (H(CB ₁₁ HR ₅ X ₆))
Lewis	Ce sont des acides (ou mélanges) qui ont la propriété d'accepter d'électrons, mais avec une capacité supérieure à celle de l'AlCl ₃ .	SbF ₅ ; AsF ₅ ; PF ₅ ; TaF ₅ ; NbF ₅ ; BF ₃
Superacides binaires		
Combinaisons de deux superacides Brønsted		HF-HSO ₃ F ; HF-CF ₃ SO ₃ F ; HB(HSO ₄) ₄
Combinaisons des superacides conjugué Brønsted - Lewis		Brønsted : [H ₂ SO ₄ ; HSO ₃ F ; CF ₃ SO ₃ H]
		Lewis : [SO ₄ ; SbF ₅ ; PF ₅ ; TaF ₅ ; NbF ₅ ; BF ₃]
Acides conjugués de Friedel Crafts		HBr-AlBr ₃ ; HCl-AlCl ₃
Superacides ternaires		
HF-HSO ₃ F-SbF ₅ ; HF-HSO ₃ F-CF ₃ SO ₃ F ; HSO ₃ F-SbF ₅ -SO ₃		
Superacides solides		
Il y a différents types de solides superacides. Généralement, ils possèdent des sites Brønsted ou Lewis, lesquels permettent la formation d'un complexe chimique avec un acide Lewis		Acides zeolitiques ; Acides sulfonique en résine polymérique, etc.

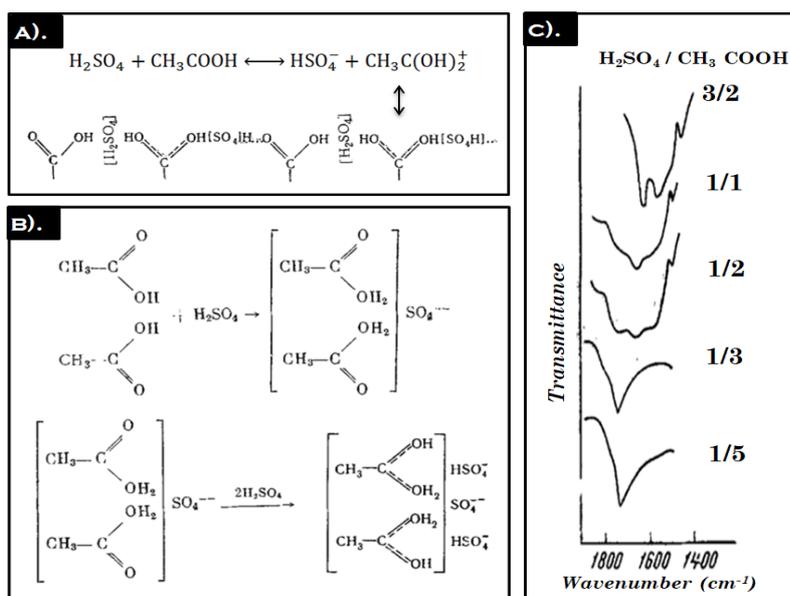


Figure 2.2. Propriétés du mélange H₂SO₄ + CH₃COOH : A). Mécanisme réactionnel de 1/1 en rapport molaire de H₂SO₄/CH₃COOH ; B). Mécanisme réactionnel de 3/2 en rapport molaire de H₂SO₄/CH₃COOH et C) Spectre infrarouge des solutions du mélange en fonction du rapport molaire [106].

L'utilisation d'un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$, à des conditions spécifiques de « superacide », est inédit pour le traitement de biogaz. Les considérations les plus importantes qui ont conduit à proposer l'utilisation de ce solvant pour le traitement du biogaz sont :

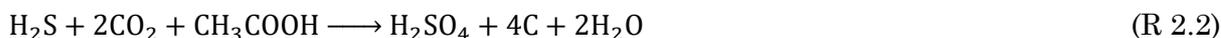
- Les acides purs présentent déjà une absorption physique intéressante pour le traitement des gaz acides. Le CH_3COOH pur a une constante de la loi d'Henry pour le CO_2 égale à $1,857 \text{ mol.MPa}^{-1}\text{L}^{-1}$ à 288 K ou de $0,320 \text{ mol.MPa}^{-1}\text{L}^{-1}$ à 313 K pour le cas d'une solution aqueuse 4 M [23], [31]. De même, le $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ (95,00 %mas.) a une constante de la loi d'Henry de $0,279 \text{ mol.MPa}^{-1}\text{L}^{-1}$ pour le CO_2 à 298 K [107]. Les valeurs de la constante d'Henry pour le H_2S , le CH_3COOH (99,8 % vol.) montre une valeur égale à $36,044 \text{ mol.MPa}^{-1}\text{L}^{-1}$ à 298K ; tandis que celle de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ (95,0 %mas.) est égale à $2,266 \text{ mol.MPa}^{-1}\text{L}^{-1}$ à la même température. Les valeurs de la constante d'Henry correspondant à l'absorption du H_2S ont été obtenues via des simulations des propriétés des écoulements avec le logiciel Aspen Plus V8.6 et avec le modèle thermodynamique ELECNRTL, en considérant ainsi les propriétés des espèces ioniques dans les solutions. Toutes les valeurs mentionnées sont comparées à celles d'autres solvants, dans la Figure 1.6 pour le cas de H_2S et dans la Figure A1.2 (cf. Annexe A1) pour le cas de CO_2 .
- L'acide H_2SO_4 permet des réactions chimiques réductrices de H_2S en soufre. Le mécanisme réactionnel entre ces composants, considérant les réactions de Claus en phase liquide, est décrit en détail dans la section 1.5.2-B.
- Les solutions aqueuses de H_2SO_4 peuvent digérer les siloxanes (cf. section 1.5.3). Ces solutions permettent approximativement un abattement de 98 % des siloxanes à $T \sim 298 \text{ K}$ et $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 56 - 70 \%$; un abattement de 95 % à $T \sim 333 \text{ K}$ et $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 48 \%$ et un abattement de 99 % à $T \sim 333 \text{ K}$ et $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \%$ [13], [79].
- La propriété superacide du mélange permet d'envisager la possible réduction des gaz acides par réaction avec la base conjuguée Brønsted du système (HSO_4^-), formée respectivement aux conditions du rapport molaire supérieur à 3/2 de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$. Cette base conjuguée permettrait également de stabiliser le H_2SO_4 , en favorisant les réactions de Claus en phase liquide.
- La réduction de la viscosité du liquide résultant du mélange d'acides, à la condition de superacide, devrait améliorer le transfert de masse entre les phases gazeuse et liquide.
- Le mélange choisi présente des avantages quant à sa disponibilité des réactifs sur le marché. En outre, le solvant choisi évite la protonation indésirable du méthane contrairement à certains superacides mentionnés, c'est le cas notamment de $\text{HSO}_3\text{F-SbF}_5$ (à $T = 413 \text{ K}$) et le HF-SbF_5 [105].

2.3 ETUDE DES PHENOMENES D'ABSORPTION ET DE REACTION

Il existe différentes études rapportées dans la littérature scientifique concernant le traitement des gaz acides ($\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$) par chacun des composés du mélange du superacide proposé. Il n'existe cependant pas des informations d'études qui utilisent le mélange pour le traitement des gaz acides. Une étude des phénomènes isolés d'absorption physique et de cinétique chimique est alors proposée ci-après. L'objectif est de vérifier le facteur limitant dans le transfert de masse et du traitement des gaz acides.

2.3.1 ETUDE THERMOCHEMIQUE D'UNE POSSIBLE RÉACTION DIRECTE

La possibilité d'une réaction directe entre les acides en phase liquide et gazeuse (CH_3COOH sous forme liquide en présence de H_2SO_4 , et $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ sous forme de gaz) apparaît actuellement dans la demande de brevet européen EP-2-918-327-A1 de 2015 [108]. Celui-ci fait état de la réaction chimique (R 2.2) [108]. L'analyse thermochimique de cette réaction a été conduite afin de vérifier sa faisabilité.



RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les calculs des propriétés thermodynamiques de l'énergie libre de Gibbs standard de réaction ($\Delta G_{\text{réaction}}^0$), de l'enthalpie standard de réaction ($\Delta H_{\text{réaction}}^0$) et de l'entropie standard de réaction ($\Delta S_{\text{réaction}}^0$) pour R 2.2 sont donnés dans le Tableau 2.2.

La valeur de $\Delta G_{\text{réaction}}^0$ permet d'identifier si la réaction est spontanée aux conditions standard. Pour les résultats du Tableau 2.2, il faut noter que même si la valeur de $\Delta G_{\text{réaction}}^0$ est négative en considérant l'acide sulfurique du réactif en solution aqueuse, elle est considérablement faible. Ensuite, la valeur de celle-ci change notablement, en oscillant entre des valeurs positives et négatives lorsque l'état est défini comme un liquide pur ou en solution aqueuse pour l'acide sulfurique. Pour rappel, le calcul des propriétés thermodynamiques de la réaction à l'équilibre ne décrit pas de cinétique chimique.

Tableau 2.2. Propriétés thermodynamiques de la possible réaction directe (R 2.2) entre H_2S , CO_2 et CH_3COOH décrite par Ben Brahim, A. [108]

COMPOSANT	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{l})}$	$\text{CO}_2_{(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{laq})}$	$\text{C}_{(\text{s})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
Coefficients molaires (R 2.1)	1	1	2	1	4	2
H_2SO_4 en phase liquide						
$dH_{\text{formation}}^0$ (kJ/mol)	-19,96	-483,15	-393,51	-811,30	0,00	-285,83
	-19,96	-483,15	-787,02	-811,30	0,00	-571,66
$\Delta H_{\text{réaction}}^0$ (kJ/mol)	-92,83					
$S_{\text{formation}}^0$ (kJ/mol.K)	0,21	0,16	0,21	0,15	0,005	0,07
	0,21	0,16	0,42	0,15	0,02	0,13
$\Delta S_{\text{réaction}}^0$ (kJ/mol.K)	-0,478					
$\Delta G_{\text{formation}}^0$ (kJ/mol)	-33,56	-389,90	-394,35	-690,00	0,00	-237,10
	-33,56	-389,90	-788,70	-690,00	0,00	-474,20
$\Delta G_{\text{réaction}}^0$ (kJ/mol)	47,96					
H_2SO_4 en solution aqueuse						
$dH_{\text{formation}}^0$ (kJ/mol)	-19,96	-484,50	-393,51	-887,73	0,00	-285,83
	-19,96	-484,50	-787,02	-887,73	0,00	-571,66
$\Delta H_{\text{réaction}}^0$ (kJ/mol)	-167,91					
$S_{\text{formation}}^0$ (kJ/mol.K)	0,21	0,16	0,21	0,16	0,006	0,07
	0,21	0,16	0,43	0,16	0,02	0,14
$\Delta S_{\text{réaction}}^0$ (kJ/mol.K)	-0,47					
$\Delta G_{\text{formation}}^0$ (kJ/mol)	-33,56	-389,90	-394,35	-744,00	0,00	-237,10
	-33,56	-389,90	-788,70	-744,00	0,00	-474,20
$\Delta G_{\text{réaction}}^0$ (kJ/mol)	-6,04					

Etant données les oscillations des valeurs de $\Delta G_{\text{réaction}}$, calculées pour un intervalle de température compris entre 287 et 315 K, la réaction R 2.2 a été analysée plutôt comme une réaction d'équilibre chimique. La constante d'équilibre de réaction (K_e) a donc été calculée dans le but d'obtenir la conversion atteignable par la réaction en fonction de la température (à l'aide de la relation de Van't Hoff à partir de $\Delta H_{\text{réaction}}$, éq 2.1). Il faut noter qu'en général, une valeur de K_e supérieure ou égale à 10^3 démontre que les produits prédominent dans le mélange de réaction. Par contre, si K_e tend vers 1, les réactifs et les produits sont présents en quantités comparables [109]. Dans le cas de la réaction R 2.2, la valeur est proche de 1 (Figure 2.3-A).

Une analyse faite sur l'avancement de réaction (ε_r) permet de conclure que la concentration et la consommation de l'acide sulfurique (AS) et de l'acide acétique (AAc) respectivement, sont faibles à l'équilibre de la réaction. Le polynôme obtenu pour ε_r est montré dans l'éq 2.2. Tous les résultats pour les concentrations d'AS et d'AAc, à l'équilibre, sont montrés dans la Figure 2.3-B.

$$\frac{d \ln K_e}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{réaction}}^0}{R.T^2} \quad (\text{éq 2.1})$$

$$K_e = \frac{\varepsilon_r(4\varepsilon_r)^4(2\varepsilon_r)^2}{(1-\varepsilon_r)^2(1-2\varepsilon_r)^2} \quad (\text{éq 2.2})$$

Les résultats obtenus mettent en évidence que :

- $\Delta G_{\text{react.}}^0$ est négatif pour $T < 308 \text{ K}$, la réaction est alors spontanée ;
- La conversion vers les produits est réduite notamment lors de l'augmentation de la température de la réaction. Ceci est illustré par la pente négative de ε_r pour l'intervalle de température évaluée ;
- Les valeurs faibles de la constante de réaction montrent une stabilité en faveur des réactifs, plutôt que des produits ;
- La conversion maximale de la réaction par rapport au H_2SO_4 est de 0,15 mol H_2SO_4 /mol H_2S . Elle est même plus faible si plus de H_2SO_4 est ajouté, comme recommandé dans le brevet analysé [108], car il déplace l'équilibre vers les réactifs (principe de Le Chatelier). Ceci démontre également que les produits de R 2.2 seraient instables.

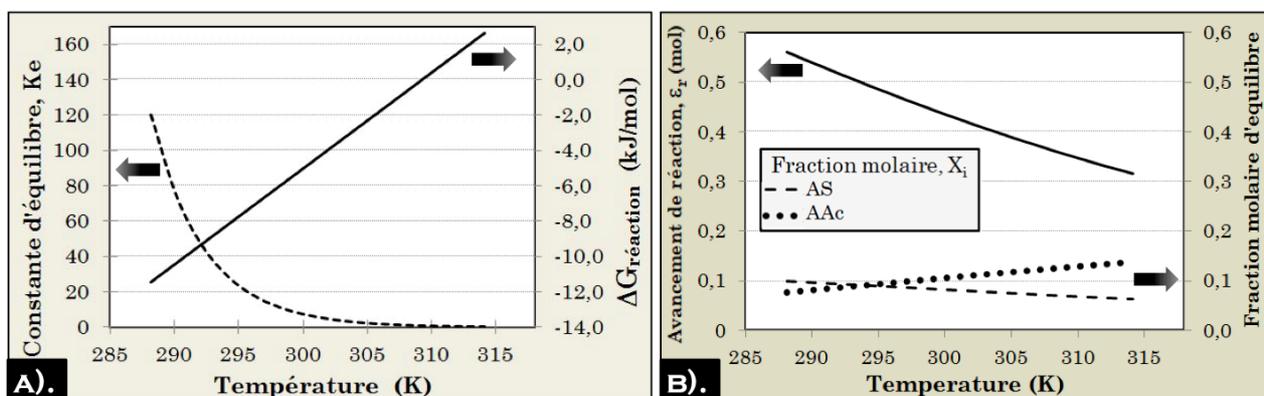


Figure 2.3. Analyse thermodynamique de la réaction proposée pour le traitement des gaz acides avec $\text{AAc}_{(\text{aq})}$ (R 2.2) [108] : A). $\Delta G_{\text{réaction}}$ et la constante K_e B). L'avancement de réaction et des fractions molaires à l'équilibre.

En conclusion, à partir de l'analyse développée, la réaction directe (R 2.2), ne peut pas être considérée comme thermodynamiquement faisable. Ainsi, l'étude des mécanismes réactionnels

des « superacides » avec les gaz acides contenus dans le biogaz devient très importante dans l'évaluation du solvant et réacteur proposé.

2.3.2 ETUDE DE L'EFFET ISOLÉ DE L'ABSORPTION PHYSIQUE

Une étude est conduite pour analyser la capacité de transfert de H_2S et éventuellement de CO_2 , de la phase gazeuse vers la phase liquide, dans un premier temps sans réactions chimiques. Ces dernières sont négligées afin d'estimer l'impact isolé de la solubilité des composés dans le liquide.

L'absorption physique est étudiée en se basant sur les valeurs des constantes de la loi d'Henry (section 2.2.1) - pour l'absorption avec de l'eau, avec une solution aqueuse d'acide sulfurique ($AS_{(aq)}$ 95,0 %mas.) et avec l'acide acétique glaciale (AAc 99,8 % vol.). Les solutions d'acides sont commercialement disponibles [106]. Deux concentrations de superacides sont également évaluées : une solution avec un rapport molaire de $AS_{(aq)}/AAc$ égale à 3/2 et une autre avec un rapport de $AS_{(aq)}/AAc$ égale à 9/1. Ces rapports sont intéressants pour la réaction avec H_2S , au titre qu'ils réduisent l'impact de l'augmentation de la viscosité du solvant à des hautes concentrations d'AS (cf. section 2.2.1).

L'analyse d'une éventuelle absorption uniquement physique est conduite à différents emplacements sur la ligne de production du biogaz, lesquels sont symbolisés par la lettre « S » (Figure 2.4). La modélisation de ce phénomène est effectuée, dans un premier temps, jusqu'à la condition d'équilibre pour tous les solvants utilisés, à savoir, en fonction de la quantité à utiliser et non des conditions opératoires nécessaires pour conduire le transfert de masse (« rating » de l'équipement). Cette analyse permet de déterminer la capacité maximale d'absorption de chaque solvant pour l' H_2S et pour les autres composés du gaz, ainsi que, la quantité minimale du solvant nécessaire pour l'absorption requise.

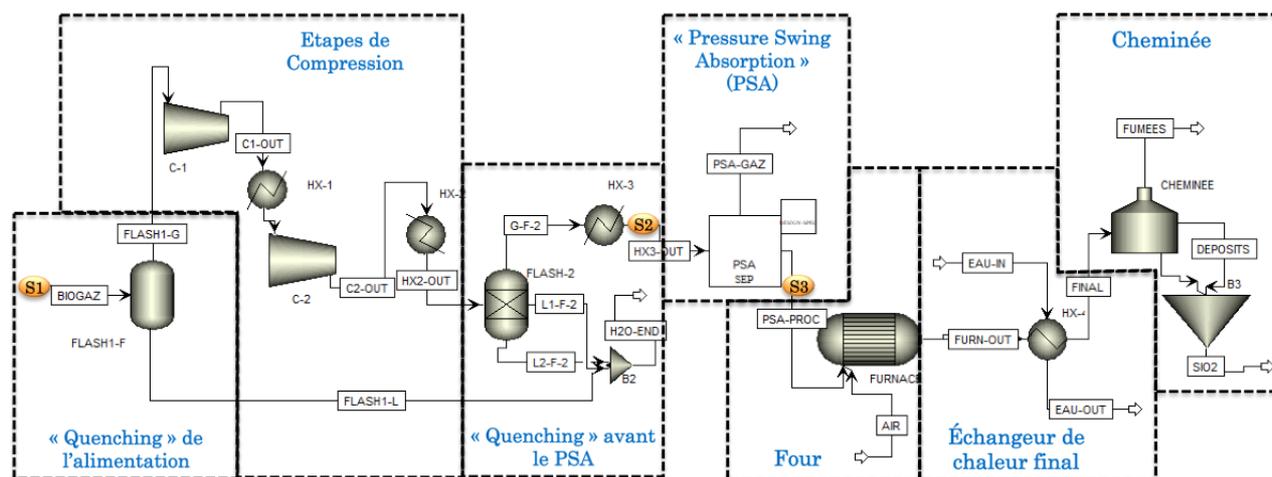


Figure 2.4. Etude sur la possible implémentation d'une colonne d'absorption physique dans le procédé de production de biogaz actuel : S1 (biogaz brut), S2 (après la compression et séchage), et S3 (après le PSA)

L'évaluation menée en considérant que le système atteint l'équilibre, a été conduite pour un débit de biogaz brut de $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$, avec 400 ppmv en H_2S (base sèche), cf. Tableau 1.14. D'autres teneurs supérieures en H_2S n'ont pas été jugées nécessaires à évaluer, cela a uniquement été prévu pour les solvants qui ont montré une bonne capacité d'absorption à l'équilibre.

L'absorption physique maximale est évaluée pour H₂S et CO₂. Les pertes maximales du CH₄ provenant du biogaz sont également évaluées ; au même titre que les pertes en acides du solvant (AAc et/ou AS) - emportées par la phase gazeuse de sortie après la séparation dans la colonne d'absorption.

La simulation de l'absorption physique a été conduite à l'aide du logiciel Aspen Plus V8.6 en utilisant le module RadFrac (« equilibrium-based »), sans condenseur ni rebouilleur. Le modèle thermodynamique NRTL est retenu pour tous les cas. La contribution des constantes de la loi d'Henry est spécifiquement imposée pour les composés gazeux : H₂S, CO₂, CH₄, O₂ et SO₂.

Les besoins énergétiques, après l'installation d'une éventuelle colonne d'absorption physique, sont également déterminés. Ils correspondent à : (1) la puissance thermique requise pour un possible refroidissement du biogaz brut jusqu'à 277 K, ainsi que (2) l'énergie nécessaire à une pompe à liquide pour l'alimentation du solvant. Cette dernière est calculée en fonction de l'énergie permettant d'atteindre la hauteur du garnissage de la colonne (Pp_{L,min}), et de celle nécessaire pour porter la pression du liquide à la pression du gaz (Pp_{L,ΔP}), spécifiquement pour l'emplacement S2, qui présente la plus haute pression opératoire. Lorsque l'absorption à l'équilibre dépend uniquement du débit molaire du liquide, l'énergie de la pompe est donc normalisée par ce débit. L'équation générale de la puissance de la pompe à liquide est montrée (éq 2.3). L'efficacité de la pompe (Eff_{P_L}) a été fixée à 85 % en accord avec les performances observées pour ce type d'équipement.

$$Pp_L = Pp_{L,\Delta P} + Pp_{L,min} = Pp_{L,\Delta P} + \left(\frac{Q_L}{Q_L + Q_G} \right) \frac{Q_L g \rho_L}{\text{Eff}_{P_L}/100} (h_c) \quad (\text{éq 2.3})$$

Dans le procédé (Figure 2.4), le PSA sépare le biométhane – des gaz acides qui sortent dans le gaz pauvre. Ce dernier est envoyé avec de l'air, pour la combustion du méthane résiduel dans le four. La comparaison des procédés d'épuration de H₂S dans la solution acide est réalisée sur la base de la concentration finale en SO₂ obtenue dans les fumées et issues de cette combustion. Le procédé sans aucune unité de traitement de 382,5 ppmv (équivalent à 400 ppmv base sèche) en H₂S produit des fumées avec 440,0 ppmv en SO₂.

Suite à l'étude de l'absorption à des conditions idéales d'équilibre, une analyse sur l'absorption physique limitant la surface de l'interface de contact entre les phases gaz et liquide à a_i = 72,18 m²/m³ a été effectuée. Cette valeur correspond à celles considérées lors de la conception d'équipements d'absorption physique, notamment des colonnes à garnissage [36].

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats concernant l'étude de l'absorption physique à l'équilibre sont montrés dans la Figure 2.5. Ils sont présentés en affichant la réduction de la teneur en SO₂ en sortie du procédé de traitement du biogaz (fumées), en fonction du rapport molaire liquide-gaz (Q_m^L/Mw_L)/(Q_m^G/Mw_G) entrant dans la colonne. Les conditions du gaz d'alimentation aux colonnes correspondent à celles des courants présentés dans Tableau 1.14. La température et la pression d'alimentation du solvant ont été fixées à celles du gaz d'alimentation.

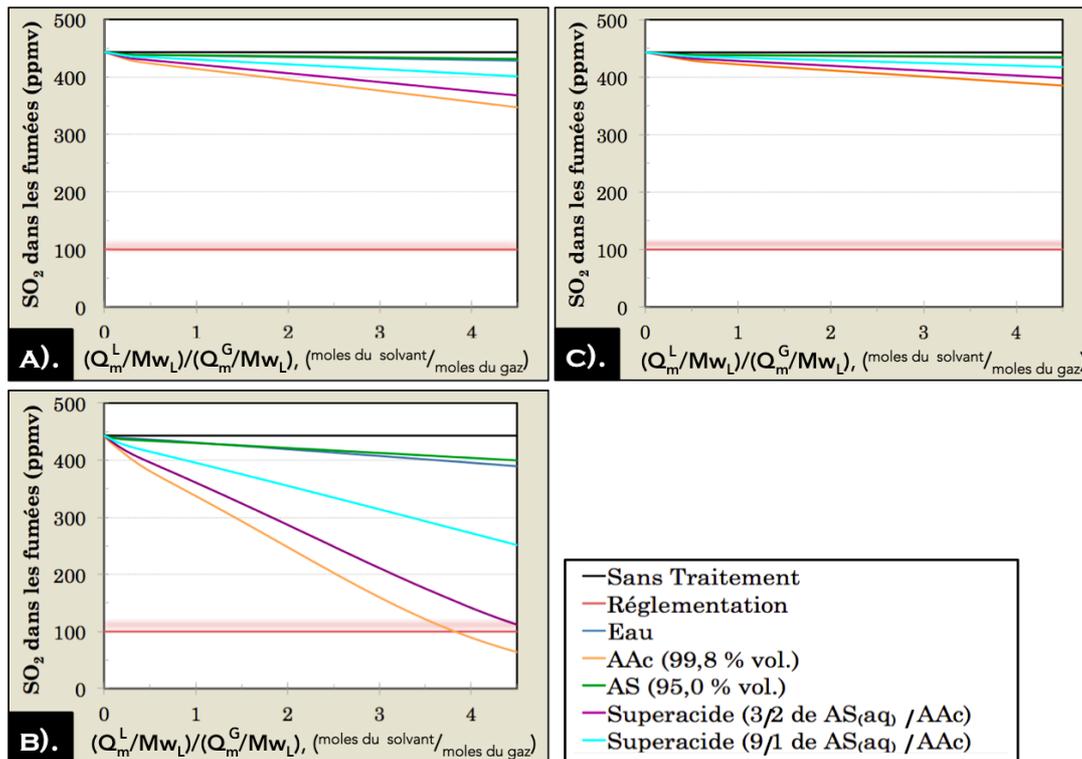


Figure 2.5. Résultats de l'absorption physique de soufre à l'équilibre en différents emplacements dans le procédé du traitement du biogaz, en fonction du SO_2 produit à la sortie du procédé : A). S1 (biogaz brut), B). S2 (après la compression), et C). S3 (après le « PSA »)

Les résultats de la Figure 2.5, démontrent que :

- L'absorption physique à pression atmosphérique ne permet pas de capturer suffisamment de H_2S contenu dans le biogaz alimenté dans le procédé (emplacement S1). Au regard de la réglementation sur la teneur maximale en SO_2 dans les fumées, aucun des solvants considérés ne permet de la respecter (Figure 2.5-A et -C). Néanmoins, les capacités d'absorption des acides sulfurique ($\text{AS}_{(\text{aq})}$) et acétique (AAc) sont plus élevées que celles de l'eau, notamment pour l'AAc. Cette capacité d'absorption obtenue pour les acides liquides correspond aux valeurs des constantes de la loi d'Henry spécifiées dans la description de superacides, section 2.2.1. Les mélanges superacides ont gardé une capacité d'absorption supérieure à l'eau, qui augmente proportionnellement à la teneur en AAc dans le mélange.
- L'absorption physique à haute pression (à 851,1 kPa sur l'emplacement S2) (Figure 2.5-B) permettrait, aux conditions d'équilibre, une absorption physique de H_2S nécessaire pour produire des fumées avec une valeur en SO_2 respectant la valeur fixée réglementairement, en utilisant l'AAc. Ceci serait possible à partir d'une teneur dans le biogaz en H_2S de 400 ppmv base sèche et avec au moins un rapport molaire de $(Q_m^L/Mw_L)/(Q_m^G/Mw_G)$ égal à 3,8.
- Pour le cas de l'absorption de H_2S , même si l'absorption physique avec des solutions d'acide sulfurique est supérieure à celle composée d'eau (surtout à haute pression), l'absorption physique avec des solutions concentrées d' $\text{AS}_{(\text{aq})}$ n'est pas suffisante pour atteindre la purification d'un écoulement de biogaz respectant la teneur en soufre requise.

Dans le Tableau 2.3 sont montrés les résultats des colonnes d'absorption à l'équilibre concernant les besoins énergétiques, ainsi que les pertes maximales du solvant entraînées par le gaz de sortie. Les puissances des pompes à liquide requises ont été normalisées par le débit molaire du solvant. Les résultats du Tableau 2.3 montrent que les pertes au niveau des acides

du solvant (AAc et/ou AS_(aq)) seraient négligeables pour l'AS_(aq), quelle que soit la pression d'opération de la colonne. Par contre, pour l'AAc, ces pertes seraient inférieures à 0,38 % pour des pressions supérieures à 851 kPa (ce qui ne représente pas un problème en soit). Ces pertes atteindraient 5,5 % à une pression atmosphérique (cela demanderait d'une attention particulière au moment de la conception du procédé). Concernant l'absorption simultanée de H₂S et de CO₂, jusqu'à 20 % de CO₂ serait absorbé avec l'AAc. Pour les mélanges superacides, cette valeur de 20 % diminue proportionnellement à la concentration en AAc.

Tableau 2.3. Estimation des pertes de matière et besoins énergétiques dans le cas d'une éventuelle absorption physique à différents emplacements dans la ligne de production du biogaz avec 400 ppmv (base sèche) en H₂S

Solvant	Perte max. de CH ₄ (%)	Elimination max. de CO ₂ (%)	Pertes d'AAc (%)	Pertes d'AS (%)	Puissance de la pompe à liquide normalisée par le débit du liquide		Refroidissement de l'alimentation à 277 K	
					$\frac{P_{L,\Delta P}}{Q_m^L / M_{wL}} \times 10^{-4}$ ($\frac{W_e}{\text{kmol/h}}$)	$\frac{P_{L,\min}}{Q_m^L / M_{wL}} \times 10^{-4}$ ($\frac{W_e}{\text{kmol/h}}$)	Energie requise (W _{ab} /(kmol/h))	
S1	EAU	0,03	0,80	-	-	-	3,52	833,33
	AAc	0,03	13,63	5,53	-	-	3,29	
	AS	0,03	0,17	-	0,00	-	4,45	
	Superacide (3/2 : AS/AAc)	0,03	3,23	3,80	0,00	-	3,99	
	Superacide (9/1 : AS/AAc)	0,03	0,17	3,19	0,00	-	4,34	
S2	EAU	0,52	17,15	-	-	5,10	2,95	-
	AAc	0,34	97,17	0,12	-	15,69	27,40	-
	AS	0,31	3,57	-	0,00	14,53	37,10	-
	Superacide (3/2 : AS/AAc)	0,31	88,98	0,38	0,00	14,92	33,28	-
	Superacide (9/1 : AS/AAc)	0,31	30,19	0,33	0,00	14,63	36,17	-
S3	EAU	-	10,82	-	-	-	0,58	-
	AAc	-	97,53	0,28	-	-	5,44	-
	AS	-	3,67	-	0,00	-	7,35	-
	Superacide (3/2 : AS/AAc)	-	85,20	0,24	0,00	-	6,60	-
	Superacide (9/1 : AS/AAc)	-	28,42	0,20	0,00	-	7,17	-

A noter : Les pertes ont été calculées par rapport aux débits molaires d'entrées et de sorties.

Les résultats du Tableau 2.3 servent aussi à démontrer qu'il existe un potentiel d'absorption physique entre les solvants acides et le CO₂ qui pourrait être davantage amélioré sous l'effet d'une haute pression, de 851 kPa environ.

En considérant que le phénomène d'absorption physique dépend de la température d'opération, un refroidissement du courant de biogaz brut (emplacement S1) de 313 K à 277 K pourrait améliorer l'absorption de H₂S en général, jusqu'à un maximum de 2 %. Cependant, la demande énergétique pour refroidir le débit d'alimentation est d'environ 833,33 W_{th}/(kmol.h⁻¹).

Compte tenu des résultats intéressants pour une absorption sur l'emplacement S2 (Figure 2.5-B), la modélisation d'une colonne d'absorption physique limitant la surface de l'interface à $a_i = 72,18 \text{ m}^2/\text{m}^3$ a été conduite en utilisant l'AAc comme solvant. D'après les résultats, la colonne aurait besoin d'un diamètre de l'ordre de 0,25 m et d'une hauteur minimale de 15 m afin d'éliminer de l'H₂S jusqu'à produire des fumées avec une teneur inférieure ou égale à 100 ppmv en SO₂. Une augmentation de la concentration de H₂S dans l'alimentation implique également une augmentation de la quantité du solvant (AAc), puis une augmentation des

dimensions de la colonne requise. Ces dimensions ne rendent pas viable la construction de l'équipement. Ainsi, il est attendu que l'effet couplé de l'absorption avec les réactions chimiques puisse contribuer à la conception d'un absorbeur de taille raisonnable.

2.4. CONCEPTION DES REACTEURS POLYPHASÉS À BARBOTAGE UTILISANT UNE SOLUTION SUPERACIDE

Afin de consolider les résultats obtenus, il est nécessaire de concevoir un système de désulfuration applicable au traitement du biogaz. Le mélange « superacide » de l'acide sulfurique (AS) et de l'acide acétique (AAc) présente des propriétés physico-chimiques intéressantes. En effet, les rôles de l'absorption physique (engendrée par les solutions d'acides concentrées en milieu aqueux) ainsi que des réactions chimiques (décrites succinctement dans le Chapitre 1) permettraient la purification partielle du biogaz brut. Chaque phénomène est complémentaire pour permettre d'éliminer H₂S, siloxanes, COVNM et partiellement CO₂.

La conception d'un réacteur polyphasé de type colonne à barbotage avec un superacide comme solvant est donc conduite. La modélisation cinétique et hydrodynamique du réacteur est faite afin d'étudier l'impact de l'effet couplé des réactions chimiques et du transfert de masse entre les phases gazeuse et liquide sur la purification du biogaz brut. Le choix initial d'une colonne à barbotage est justifié car [36], [110] :

- Ce type de colonnes est réputé comme le meilleur équipement de transfert de masse en présence de réactions chimiques ;
- Ces colonnes sont recommandées lorsque la vitesse de réaction globale du système est plus grande que la constante de transfert de masse (l'effet de cette dernière serait notamment accentuée par la formation des bulles dans la phase liquide) ;
- La corrosivité élevée du liquide, laquelle ne permet pas l'installation d'équipements internes pour mélanger les phases, suggère également l'utilisation du système à barbotage ;
- La simplicité d'opération et de construction, ainsi que la possibilité de manipuler des solides (très avantageux pour l'application étudiée dont les réactions chimiques produisent du soufre solide) rendent également ce choix pertinent.

2.4.1 PARAMÈTRES DE CONCEPTION

Le réacteur polyphasé à barbotage à concevoir est constitué d'une colonne verticale avec : l'alimentation du gaz arrivant par le bas, à travers un injecteur/distributeur ; ainsi que l'alimentation du liquide en co-courant (Figure 2.6). Ce mode d'opération facilite le transfert de masse entre les phases, tout en permettant d'avoir une vitesse de réaction globale importante.

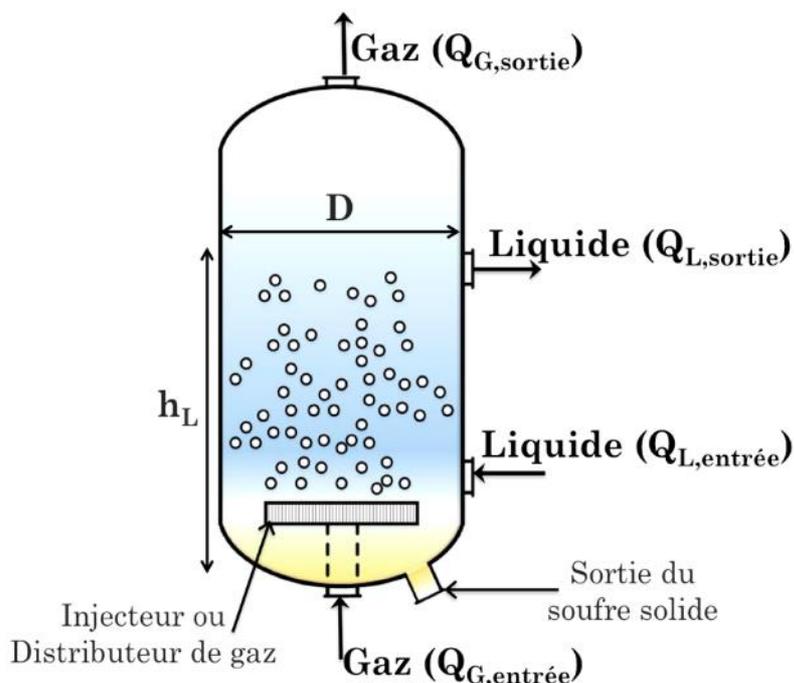


Figure 2.6. Schéma d'une colonne à barbotage en courant.

La conception du système est faite avec le module de RadFrac, sur Aspen-Plus V8.6, afin d'évaluer l'interaction entre les conditions opératoires, les vitesses des réactions et la hauteur de la colonne. Pour la conception de la colonne à barbotage, une équivalence avec une colonne d'absorption munie d'un garnissage a été supposée afin de contrôler les phénomènes d'absorption physique et les propriétés chimiques du système, en s'assurant également que les paramètres opératoires et phénoménologiques correspondent à ceux d'une colonne à barbotage. Le garnissage sélectionné pour l'étude est le Mellapak™ (vendeur Sulzer, matériau Plastique), de dimension 250Y. Il offre un facteur de garnissage suffisamment faible de $72,18 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ainsi qu'un taux de vide (\emptyset) de 0,8787 – base des données du logiciel Aspen Plus V8.6, qui seraient semblables aux propriétés de surface de contact dans une colonne à barbotage.

Le réacteur à barbotage serait disposé dans trois emplacements S1, S2 et S3 potentiels (Figure 2.4). Dans la simulation du procédé de biogaz, une unité de réaction (REACTION) par conversion stœchiométrique est implémentée directement après l'alimentation des solvants (Figure 2.7). Dans cette unité sont modélisées les réactions de formation du superacide, compte tenu des conditions décrites dans la section 2.2 du manuscrit. Celles-ci sont détaillées ci-après. Des compresseurs de gaz et/ou pompes de liquide sont ajoutés, selon l'emplacement de la colonne, pour le conditionnement des écoulements d'alimentation du réacteur. Une analyse énergétique est faite pour chaque cas d'étude. Les conditions d'alimentation du procédé et d'alimentation du système d'absorption sont montrées dans le Tableau 1.16.

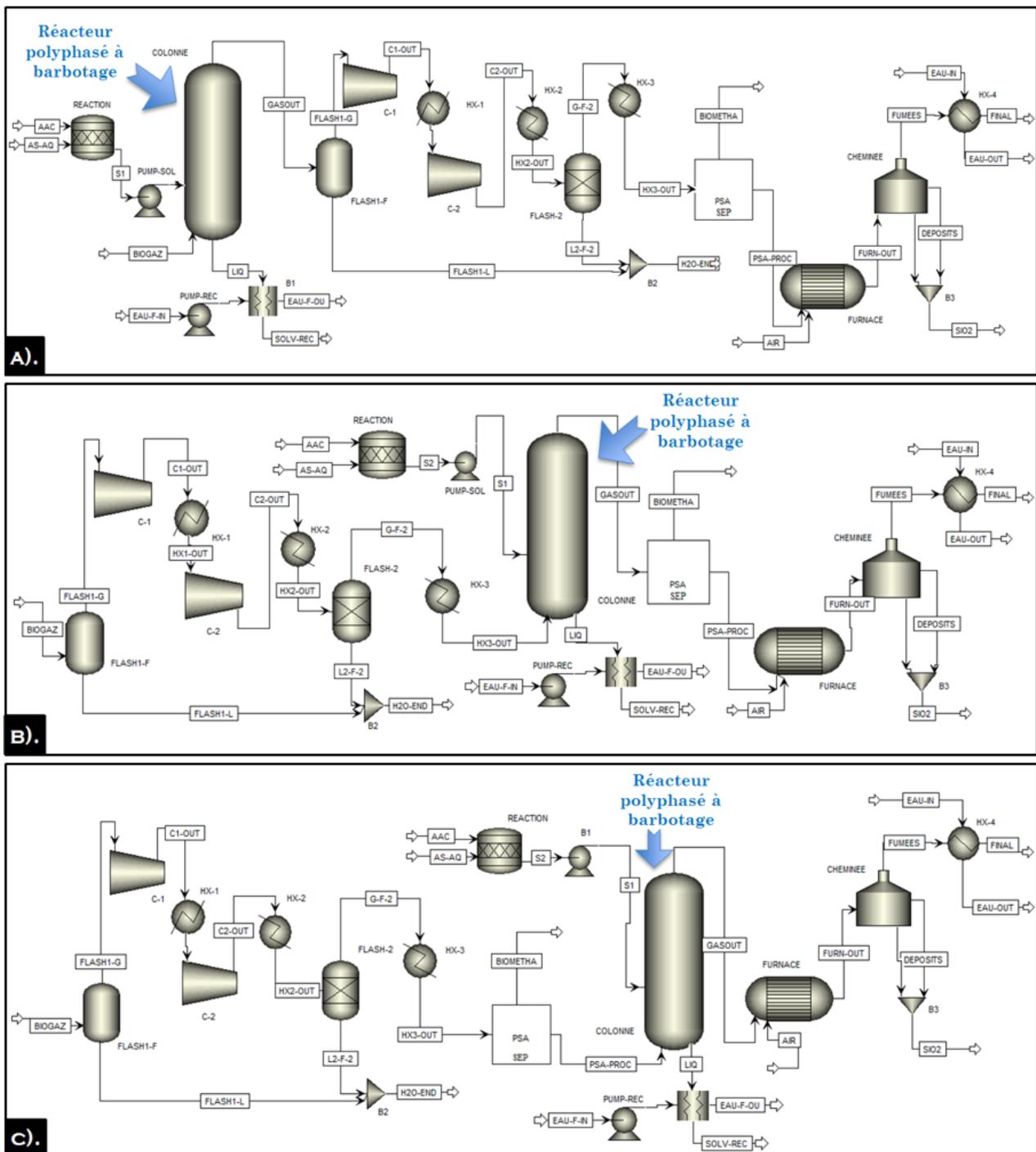


Figure 2.7. Schémas des procédés pour la purification de biogaz par réactions polyphasées avec le mélange Supercacide 9/1 : A) Emplacement S1, B) Emplacement S2 et C) Emplacement S3 (cf. Figure 2.4)

La modélisation de la colonne à absorption réactive exige la prise en compte de plusieurs phénomènes, dont [36], [110]–[112]:

- Phénomènes à l'échelle moléculaire, concernant les capacités d'absorption physique et les paramètres cinétiques des réactions chimiques.
- Phénomènes à l'échelle des bulles, relatifs à la dispersion des phases et à la vitesse du gaz dans le liquide.

- c) Phénomènes à l'échelle de l'équipement, considérant le dimensionnement de la colonne, ainsi que la dynamique contrôlée par le gaz holdup et le transfert de masse entre les phases liquide et gazeuse.
- d) Phénomènes à l'échelle industrielle, relatifs à la présence des instabilités données par la grande taille de l'équipement, ainsi que les possibles effets de la corrosion, entre autres.

Les simulations conduites afin de dimensionner les colonnes à barbotage, pour atteindre le degré fixé de purification du gaz, sont réalisées à l'aide du logiciel Aspen-Plus V8.6. Les propriétés hydrodynamiques et de fluidisation sont analysées séparément et simultanément via des équations mathématiques décrites ci-après codées sur MS Excel / VBA.

A) PHÉNOMÈNES À L'ÉCHELLE MOLÉCULAIRE

La conception du réacteur polyphasé à barbotage prend en considération toutes les réactions chimiques envisageables dans le système. Les réactions de dissociation dans le milieu liquide, ainsi que les réactions chimiques des composés du gaz - avec les acides du liquide - considérées dans le système, sont montrées dans le Tableau 2.4. Toutes les réactions ont lieu seulement dans la phase liquide.

Tableau 2.4. Réactions entre les gaz acides et les solutions de superacides de $H_2SO_{4(aq)} + CH_3COOH$

Réactions de formation de superacide		Réf.
$2CH_3COOH + 3H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2HSO_4^- + SO_4^{2-} + 6H_3O^+$	(R 2.3)	(ce travail)
Réactions de dissociation (ou d'équilibre)		Réf.
$2H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$	(R 2.4)	[113]
$CO_2 + 2H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$	(R 2.5)	[113]
$HCO_3^- + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{2-}$	(R 2.6)	[113]
$H_2S + H_2O \Leftrightarrow HS^- + H_3O^+$	(R 2.7)	[113], [114]
$HS^- + H_2O \Leftrightarrow S^- + H_3O^+$	(R 2.8)	[113], [114]
$H_2SO_4 + H_2O \Leftrightarrow HSO_4^- + H_3O^+$	(R 2.9)	[115]
$HSO_4^- + H_2O \Leftrightarrow SO_4^{2-} + H_3O^+$	(R 2.10)	[115]
$CH_3COOH + H_2O \Leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$	(R 2.11)	[116]
Réactions entre les composants et les espèces ioniques		Réf.
$2H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$	(R 2.4)	[113]
$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$	(R 2.12)	[113]
$HCO_3^- + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{2-}$	(R 2.6)	[113]
$HCO_3^- \rightarrow CO_2 + OH^-$	(R 2.13)	[113]
$H_2S + H_2O \Leftrightarrow HS^- + H_3O^+$	(R 2.7)	[113], [114]
$HS^- + H_2O \Leftrightarrow S^- + H_3O^+$	(R 2.8)	[113], [114]
$H_2S + H_2SO_4 \Leftrightarrow S + SO_2 + 2H_2O$	(R 1.36)	[59]
$2H_2S + SO_2 \Leftrightarrow 3S + 2H_2O$	(R 1.37)	[60]
$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O$	(R 2.14)	[117], [118]
$C_8H_{24}O_4Si_4 + 12H_2SO_4 \rightarrow 4(CH_3)_2Si(HSO_4)_2 + 4HSO_4^- + 4H_3O^+$	(R 2.15)	[115], [119]

En outre, les paramètres cinétiques de la loi d'Arrhenius et la conversion des réactions irréversibles sont présentés dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5. Paramètres cinétiques (loi d'Arrhenius) et conversion des réactions irréversibles entre les gaz acides et les solutions des superacides

Réaction	Energie d'activation, E_a (KJ mol ⁻¹)	Facteur Pré-exponentiel, A_0 (mol . s ⁻¹ m ⁻² Pa ⁻¹)	Conversion (mol/mol)	Réf.
(R 2.3)	---	---	0,85	[113]
(R 2.12)	55,434	$4,32 \times 10^{13}$	---	[113]
(R 2.13)	123,256	$2,38 \times 10^{17}$	---	[113]
(R 1.36)	$-178 + 2,23C_{AS}$	$e^{(-116+1,18C_{AS})}$	---	[59]
(R 1.37)	59,02	$526,33^{(1)}$	---	[60]
(R 2.14)	---	---	0,415 (83 g S/g O ₂)	[118]
(R 2.15)	---	---	0,70	[77]
C_{AS} : Concentration de l'H ₂ SO _{4(aq)}				
⁽¹⁾ Valeur en supposant 1 mole/22,4 L du gaz				

Compte tenu des propriétés de dissociation et de solubilisation des ions, le système thermodynamique utilisé pour modéliser la colonne à barbotage est ELECNRTL. Celui-ci permet de considérer les réactions entre les espèces ioniques.

Les réactions présentées dans le Tableau 2.4 correspondent à :

- La réaction de formation du superacide par le mélange H₂SO_{4(aq)} + CH₃COOH, afin d'engendrer la base conjuguée (HSO₄⁻), R 2.3. L'espèce ionique (HSO₄⁻) permettrait surtout de stabiliser l'acide sulfurique pour ensuite réagir directement avec H₂S. C'est pourquoi le rapport molaire du mélange d'acides du solvant a été fixé à 9/1 de H₂SO₄/CH₃COOH respectivement.

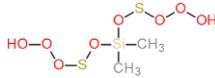
La réaction R 2.3 est implémentée directement sur l'écoulement liquide avant d'alimenter la colonne. Le manque de données expérimentales pour les propriétés physicochimiques du superacide, ainsi que la capacité limitée des logiciels disponibles pour la simulation moléculaire d'ions, n'ont pas permis d'utiliser directement le composé superacide sur le logiciel Aspen Plus V8.6. Cependant, compte tenu du mécanisme de réaction décrit par *Kotov et al.* [106] : l'espèce superacide provient de la formation de l'ion « onium » (CH₃COOH₂⁺), résultat d'une protonation nucléophile de l'ion « acétate » (CH₃COO⁻), donnant lieu à la formation du conjugué superacide. De plus, l'ion onium est connu pour donner très facilement ses protons (H₃O⁺) [116]. Par conséquent, la réaction utilisée est celle du précurseur initial, acétate, en conservant le même rapport molaire pour les ions sulfatés.

- Les réactions de dissociation des espèces chimiques avec l'eau (présentes dans le liquide) sont définies séparément (au niveau du logiciel) de celles associées aux interactions cinétiques entre les composés (R 2.4 – R 2.11). Cependant, les réactions d'équilibre donnant lieu à des espèces faisant partie des réactions cinétiques, doivent être déclarées pour les deux groupes (Tableau 2.4).
- Le mécanisme de réaction proposé par *Wang et al.* [58]–[60] pour H₂S_(g) et H₂SO_{4(aq)}, R 1.36 et R 1.37 (cf. section 1.5.2-B). Les expériences en laboratoire de *Wang, H. et al.* [58]–[60] présentent des conditions optimales pour les réactions (R 1.36) et (R 1.37). Les réactions sont du premier ordre et se produisent au niveau de l'interface et à une température inférieure à 333 K pour H₂S gazeux pur. De la même manière, *Da Silva-Nuncio, P.* [120] a déterminé les valeurs expérimentales des paramètres de ces réactions à des températures comprises entre 393 – 433 K et des concentrations élevées d'acide sulfurique aqueux. Il n'y

a donc pas de restriction d'usage pour les concentrations d'acide supérieures à 96 %mas (cf. Tableau 2.5). Cependant, afin de promouvoir la conversion totale du soufre à basses température et concentration en H₂S, il faudrait distinguer deux étapes discontinues avec des concentrations différentes d'acide.

- La réaction générale de H₂S_(g) avec de l'oxygène en solution, R 2.14. Cette réaction est due à la présence de dioxygène dans le courant gazeux et représente la réaction globale de précipitation du soufre dans les réservoirs de gaz acidifiés. La réaction R 2.14 est de surcroît améliorée par la présence des microorganismes pour des valeurs de pH d'environ 7. D'ailleurs, cette réaction est naturellement produite, dans les eaux usées et les égouts, par des interactions chimiques dans des milieux acides, avec un pH inférieur à 4,0 [6], [117], [118]. Cette dernière condition correspond au cas spécifique du système de réaction de la thèse. Des réactions secondaires sont également rapportées entre H₂S et O₂. À l'issue de ces réactions se forment des espèces ioniques de thiosulfates, parmi lesquelles se trouvent le SO₃²⁻ et le S₂O₃²⁻ [117], [118], [121] ou encore des espèces provenant de « l'auto-hydratation » de l'acide sulfurique, tels que le S₂O₇²⁻ et le HS₂O₇⁻ [115]. La décomposition facile de ces espèces est rapportée pour des milieux très acides, notamment avec l'acide sulfurique, soutenant ainsi l'hypothèse de ne considérer que la réaction globale R 2.14 [58]. Une présence significative d'oxygène dans le biogaz peut être constatée lorsque la source du gaz est une décharge non compactée et mal isolée.

Tableau 2.6. Estimation des propriétés physico-chimiques du (CH₃)₂Si(HSO₄)₂ obtenue avec le simulateur en ligne ChemRTP® [122], basé sur la méthode de « relation quantitative structure à activité (QSAR) »

Propriété physico-chimique	Unité	Valeur
Structure moléculaire		
 dimethyl-1,3,5,7 tetraoxa-2,6-dithia-4-silaheptane-diperoxol		
Masse moléculaire	g/mol	252,296
Volume molaire du liquide au point d'ébullition	m ³ /kmol	0,3077
Point d'ébullition	K	293,776
Volume de liquide standard (298,15 K et 1 bar)	m ³ /kmol	0,156
Température critique	K	498,349
Pression critique	kPa	3788,37
Volume critique	m ³ /kmol	0,6107
Facteur acentrique		0,5754
Facteur de compressibilité critique		0,5583
Enthalpie de formation Standard (298,15 K et 1 bar)	kcal/mol	-409,488
Entropie absolue Standard (298,15 K et 1 bar)	cal/(mol.K)	133,796
Energie libre de formation de Gibbs Standard (298,15 K et 1 bar)	kcal/mol	-449,379

- La réaction résultant de la dégradation chimique des siloxanes par l'acide sulfurique concentré, R 2.15. Il est à noter que les siloxanes sont ici représentés par l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4), étant donnée sa teneur prédominante dans le cas du biogaz français. La réaction R 2.15 représente un clivage facile, résultant du coupage du cyclotétrasiloxane, suivi par une substitution nucléophile. Ce mécanisme de réaction est validé grâce à des résultats expérimentaux de cryoscopie et de conductimétrie, confirmant la production du non-électrolyte (CH₃)₂Si(HSO₄)₂ [115], [119]. L'implémentation de cette réaction pour la modélisation de la colonne a nécessité la création d'un nouveau composé

sur le logiciel Aspen-Plus V8.6 : $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{HSO}_4)_2$. Ce composé est nommé dans la thèse « Diperoxol ». Les propriétés physico-chimiques et/ou structurales de ce dernier sont rapportées dans le Tableau 2.6. Elles ont été estimées avec le simulateur en ligne ChemRTP® [122] ; pour lequel les méthodes de calculs sont basées sur la méthode de « la relation quantitative structure à activité (QSAR) » à partir d'extractions moléculaires.

B) PHÉNOMÈNES À L'ÉCHELLE DES BULLES

La distribution homogène des bulles de gaz dans le liquide est primordiale pour un système de dispersion par barbotage. Il est donc nécessaire de contrôler la taille des bulles, ainsi que les conditions d'écoulement du gaz, au même titre que son système d'injection dans le liquide, favorisant ainsi le transfert de masse entre les phases [36], [111], [123].

Le transfert de masse entre la phase liquide et la phase gazeuse dépendent fortement du modèle d'écoulement obtenu (ou régime) dans la colonne, notamment car il conduit à un type et à une taille spécifique de bulles. Les types de modèle de flux gaz-liquide les plus conventionnels, pour une opération en co-courant dans une colonne verticale, sont montrés dans la Figure 2.8-A. Ces régimes sont limités par les vitesses superficielles (axiales) du liquide et du gaz en dispersion. La Figure 2.8-B développe une estimation des limites des régimes de flux selon la vitesse du liquide (U_L) et selon le rapport volumétrique du gaz et du liquide d'alimentation de la colonne (Q_G/Q_L). Ces valeurs sont importantes lors de la conception de la colonne à barbotage. Pour cette même colonne, la distribution de taille des bulles change également en fonction de la vitesse du gaz (U_G) comme démontré par *Sarrafi et al.* [124] (Figure 2.8-C).

Une dispersion homogène des bulles avec une distribution de taille assez constante est normalement obtenue avec un régime de flux « bubbly » (Figure 2.8-A et -B). Un flux de gaz de type « bubbly » permet un transfert de masse via un mélange relativement doux, sans coalescence ni oscillations axiales ou radiales majeures de la part du gaz. Dans ce régime, la recirculation interne du liquide est également négligeable, en raison du mélange adéquat, ce qui permet de contrôler ensuite le temps de séjour pour un système réactionnel. Une augmentation du débit ou de la vitesse du gaz engendre normalement un régime intermittent ou de transition (régime de flux « slug »), avec une distribution non-uniforme des bulles – surtout en direction radiale - en raison de la coalescence, jusqu'à occuper la surface totale de la colonne. Puis, une augmentation encore supérieure du débit ou de la vitesse du gaz rendent les systèmes de dispersion complètement hétérogènes, relevant du régime de flux « Chung ». Celui-ci est caractérisé par une densité des bulles élevée, une forte coalescence, des dispersions radiales élevées des phases liquide et gazeuse et une recirculation interne du liquide importante. Ces derniers phénomènes engendrent une distribution aléatoire du transfert de masse dans la colonne. Enfin, le régime de flux de type annulaire ou « annular » est caractérisé par le phénomène d'élévation de quelques gouttes du liquide entraînées par le gaz ascendant [110]–[112], [125].

Concernant la conception du réacteur polyphasé à barbotage, le contrôle des conditions d'opération du système cible l'établissement d'un régime « bubbly » permanent.

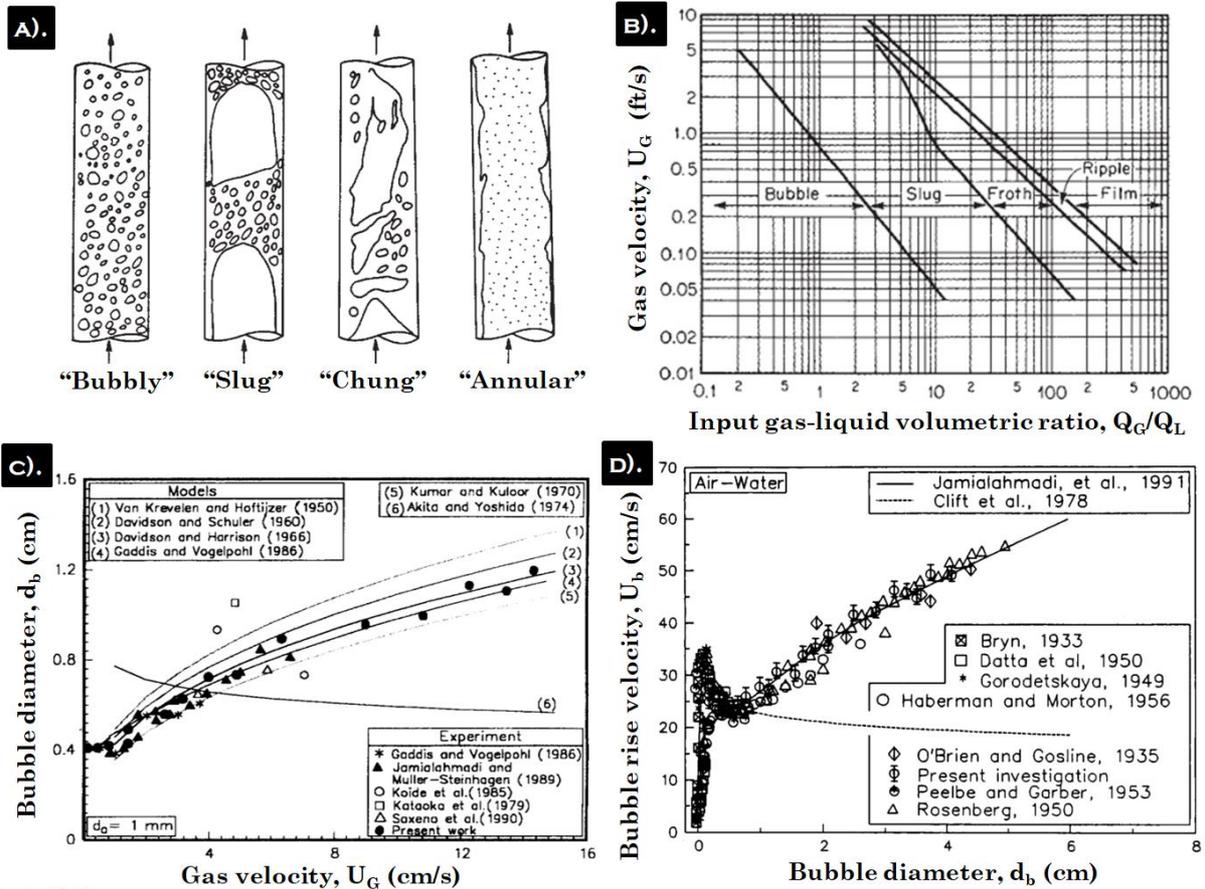


Figure 2.8. Hydrodynamique d'une colonne à barbotage verticale en co-courant : A). schéma de la distribution des bulles [112] ; B). Régimes de flux selon la U_L et le rapport Q_G/Q_L [112] ; C). Diamètre des bulles, d_b , selon la U_G [124] ; D). Vitesse de montée des bulles, U_b , selon leur diamètre, d_b [126]

Les équations des paramètres considérés à l'échelle des bulles sont données dans le Tableau 2.7. Certains de ces paramètres dépendent d'abord des propriétés de la phase liquide, notamment sa viscosité et sa nature chimique. En effet, une viscosité dynamique (μ_L) du liquide inférieure à 100 cP (centipoise) n'a aucun impact sur le volume des bulles ; tandis que si la viscosité est supérieure à 1000 cP, le volume des bulles augmente de manière irrégulière, ainsi que la surface de contact entre les phases [36]. De plus, la présence d'ions ou d'électrolytes (comme cela est le cas du système de réactions polyphasées à barbotage) aide à stabiliser le régime de débit homogène. Cette dernière stabilité est produite puisque d'une part les électrolytes provenant de l'acide inorganique seraient attirés par la surface des bulles en réduisant la tension superficielle de l'interface, provoquant ensuite la suspension de coalescence; et d'autre part, les ions provenant de l'acide organique seraient repoussés loin de l'interface, en évitant également la coalescence [111].

Plusieurs équations sont proposées pour estimer les propriétés des bulles ainsi que leurs différents intervalles de valeurs assurant un régime « bubbly » du réacteur polyphasé à barbotage. Les équations des propriétés considérées dans la conception du réacteur sont pour la plupart des corrélations empiriques. Elles sont présentées dans le Tableau 2.7 et sont également liées à la Figure 2.8, qui reprend les écarts de vitesse superficielle du gaz et du liquide (U_G et U_L), de la vitesse de montée des bulles (U_b) et du diamètre moyen des bulles (d_b). En ce qui concerne d_b , l'équation de *Wilkinson et al.* (éq.2.17) est cependant référencée comme la corrélation mathématique la plus crédible pour déterminer sa valeur [127].

Tableau 2.7. Propriétés considérées pour la conception d'un réacteur chimique polyphasé à barbotage : phénomènes à l'échelle des bulles

Propriété	Equation		Intervalles d'intérêt et (restrictions)	Réf.
Phénomènes à l'échelle des bulles				
a_{eff}	Surface effective	$a_{eff} = (\pi/4 D^2 z) \emptyset$	(éq 2.4)	
U_G	Vitesse superficielle du gaz	$U_G = \frac{U_{G,entrée} + U_{G,sortie}}{2}$	(éq 2.5)	U _G < 0,04 - 0,06 m/s Pour (D > 0,15 m)
		$U_{G,i} = \left(\frac{F_{g,i}}{a_{eff}} \right) \left(\frac{MW_L}{\rho_{g,i}} \right) \left(\frac{Q_G}{Q_G + Q_L} \right) \Big _{i=entrée\ et/ou\ sortie}$	(éq 2.6)	
U_L	Vitesse superficielle du liquide	Zehner (1986) : $U_L = 0,737 (U_G D)^{1/3}$	(éq 2.7)	(Figure 2.8-B)
		Riquarts (1981) : $U_L = 0,21 (g D)^{1/2} (U_G^3 \rho_L / g \mu_L)^{1/3}$	(éq 2.8)	
U_{slg}	Vitesse de glissement	Lapidus & Elgin (1957) : $U_{slg} = \frac{U_G}{\epsilon_G} - \frac{U_L}{1 - \epsilon_G}$	(éq 2.9)	[110], [112],
		Hills (1976) : $U_{slg} = 0,24 + 4,0 \epsilon_G^{1,72}$	(éq 2.10)	[124]
U_b	Vitesse finale de montée des bulles non-sphériques	Marruci (1965) : $U_b = \frac{U_{slg}(1 - \epsilon_G^{5/3})}{(1 - \epsilon_G)}$	(éq 2.11)	(D > 0,15 m) (Figure 2.8-D)
		Lockett & Kirkpatrick (1975) : $U_b = \frac{U_{slg}}{(1 - \epsilon_G)^{1,39} (1 + 2,55 \epsilon_G^3)}$	(éq 2.12)	
		Jamialahmadi et al. (1991) : $U_b = \frac{U_{bs} U_{bw}}{\sqrt{U_{bs}^2 + U_{bw}^2}}$	(éq 2.13)	
		$U_{bs} = \frac{1}{18} \frac{\rho_L - \rho_G}{\mu_L} g d_b^2 \frac{3\mu_L + 3\mu_G}{2\mu_L + 3\mu_G}$	(éq 2.13 A)	
		$U_{bw} = \sqrt{\frac{2 \sigma_L}{d_b(\rho_L - \rho_G)} + \frac{g d_b}{2}}$	(éq 2.13 B)	
D.-Darmana et al. (2005) : $U_b = \left(\frac{4(\rho_L - \rho_G) \sigma_L g}{\rho_L^2} \right)^{1/4}$	(éq 2.14)			
d_b	Diamètre des bulles	Miller (1974) : $d_b = \left[\frac{6 \sigma_L d_0}{g(\rho_L - \rho_G)} \right]$	(éq 2.15)	d _b < 1 cm. (Figure 2.8-C)
		Moo-Young (1981) : $d_b = 0,19 d_0^{0,48} Re_0^{0,32}$	(éq 2.16)	
		Wilkinson et al. (1994) : $d_b = \left[8,8 \left(\frac{\sigma_L}{g \rho_L} \right) \left(\frac{U_G \mu_L}{\sigma_L} \right)^{-0,04} \left(\frac{\sigma_L^3 \rho_L}{g \mu_L^4} \right)^{-0,12} \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{0,22} \right]^{1/2}$	(éq 2.17)	
AR_b	Ratio d'aspect des bulles	$AR_b = \frac{1}{1 + 0,0553 E_0^{0,266}}$	(éq 2.18)	[111]

Les bulles avec $d_b < 0,2$ mm prennent normalement une forme de sphères rigides, celles avec $0,2$ mm $< d_b < 2$ m sont préférablement de type ellipsoïdes, et enfin, avec $d_b > 1$ cm les bulles prennent une forme de lentilles [36]. Une autre estimation sur la forme des bulles est également obtenue en fonction du ratio d'aspect (AR_b), éq 2.18, signifiant le rapport moyen entre les dimensions de l'axe mineur et de l'axe principal des bulles, puis une valeur égale à l'unité confirme la sphéricité des bulles (Tableau 2.7) [111]. D'ailleurs, il est également rapporté que pour des viscosités du liquide inférieures à 70 cP environ, on observe souvent la formation de grosses bulles sphériques [131].

D'autre part, la vitesse de glissement (U_{slg}), éqs 2.9 et 2.10, ainsi que la vitesse finale de montée des bulles (U_b), éqs 2.11-2.14, permettent de définir la relation directe entre les vitesses du gaz et du liquide (Tableau 2.7). La Figure 2.8-D montre la variation de U_b avec le diamètre moyen des bulles (d_b), à partir des données compilées par *Jamialahmadi et al.* [126] pour différents systèmes à écoulement « bubbly ».

C). PHÉNOMÈNES À L'ÉCHELLE DE L'ÉQUIPEMENT

La conception d'une colonne à barbotage requiert de contrôler à la fois la bonne distribution des bulles, ainsi que le contact entre les phases liquide et gazeuse afin d'offrir un transfert de masse le plus efficace possible. Les équations des paramètres considérés à l'échelle d'équipement, ainsi que les intervalles des valeurs assurant un régime « bubbly » du réacteur polyphasé à barbotage, sont données dans le Tableau 2.8. Elles peuvent être décrites en fonction des aspects suivants, à prendre en compte pour une distribution efficace du gaz dans l'équipement.

- **Le système d'injection du gaz :** Il correspond normalement à un diffuseur, soit de type « tuyau perforé », soit de type « plateau perforé ». Il s'agit d'un système conçu et dimensionné séparément du reste de l'équipement, car il n'est pas soumis aux mêmes propriétés des fluides. Cependant, les diamètres correspondant aux orifices du système (d_0) inférieurs ou égaux à 1 mm (appelés « distributeurs fins ») permettent un régime homogène, mono-dispersé et stable, même avec des valeurs d' U_G élevées. Lorsque d_0 augmente jusqu'aux valeurs comprises entre 1,5 et 3 mm, un régime pseudo-homogène peut-être ainsi établi, surtout à l'échelle industrielle dans les cas où U_G possède des valeurs faibles. Ensuite, des gros diamètres d'orifices, allant entre 3 et 15 mm, peuvent être également utilisés pour assurer un régime hétérogène pour toutes les valeurs d' U_G [36], [111], [124]. Pour la conception du réacteur polyphasé à barbotage, un distributeur standard avec un diamètre d'orifices de 3 mm a été choisi. Pour celui-ci, la faible viscosité du liquide, inférieure à 100 cP ($\mu_L = 0,0169$ Pa·s, cf. Tableau A1.6 de l'annexe A1) aide autant à la stabilité des bulles qu'à la stabilité du régime [36].
- **La quantité de gaz par rapport à la quantité de liquide dans la colonne :** Le rapport entre ces variables est établi en fonction du paramètre « holdup ». Le gaz holdup (\mathcal{E}_G) est défini comme la fraction volumétrique occupée par les bulles dans la phase liquide [36], [130]. Différentes équations sont rapportées pour définir \mathcal{E}_G dans une colonne à barbotage ; trois équations représentatives sont montrées dans le Tableau 2.8 en fonction des différentes propriétés, soit de la phase gazeuse, soit de la phase liquide (éqs 2.19-2.21). L'équation de *Hikita et al. (1980)*, éq 2.21, présente un grand intérêt, car elle est la seule à considérer l'interaction des espèces ioniques, en affirmant une précision jusqu'à 4 % supérieure par rapport aux autres équations [111], [124]. Même si la plupart des équations ont été développées pour des solutions aqueuses, une extrapolation pour d'autres mélanges gaz-liquide est toujours applicable, en raison de leurs formulations à partir des propriétés intrinsèques des phases, telles que : la densité, la viscosité, la tension superficielle, entre autres. La limite pour atteindre un régime homogène est fixé pour $\mathcal{E}_G \leq 15\%$ pour tout diamètre d'orifice d'injection, d_0 (Figure 2.9-A). Le gaz holdup entraîne la circulation du liquide et il détermine ainsi en grande partie le contact au niveau de l'interface entre le gaz et le liquide (a_i), éqs 2.22 et 2.23, puis le transfert de masse associé. Ce dernier permet d'améliorer, par conséquent, les vitesses des réactions, normalement limitées par le transfert de masse entre les phases [127]. *Middleton et al.* [132] ont également proposé une valeur nominale de $a_i \sim 20$ m²/m³ pour les colonnes à barbotage à partir d'expériences menées sur des équipements réels.

Plusieurs équations sont également rapportées pour déterminer le coefficient de transfert de masse dans la phase liquide (K_L). Quelques équations représentatives pour K_L sont données dans le Tableau 2.8, éqs 2.24 et 2.25, en fonction des propriétés des fluides et de la colonne. La tendance généralisée de la valeur de $K_L a_i$ par rapport à U_G est aussi montrée

dans la Figure 2.9-B pour des solutions aqueuses avec des sels. Les valeurs de cette figure sont également extrapolables à différentes solutions. La Figure 2.9-B est en accord avec l'intervalle nominale de $K_L a_i$ entre $0,005 - 0,02 \text{ s}^{-1}$ donnée par *Middleton et al.* [132] pour des colonnes à barbotage.

Compte tenu de la formation de soufre solide produit par les réactions entre H_2S et le solvant superacide, la présence des particules de tailles inférieures à $50 \mu\text{m}$ représentant jusqu'à 15 % mas. de la masse totale n'a pas d'effet significatif sur la valeur de $K_L a_i$ [131]. Par conséquent, puisque les concentrations de soufre dans le système sont très basses ($< 3 \%$ mas.), l'effet du soufre solide dans l'hydrodynamique du réacteur est négligé dans la modélisation.

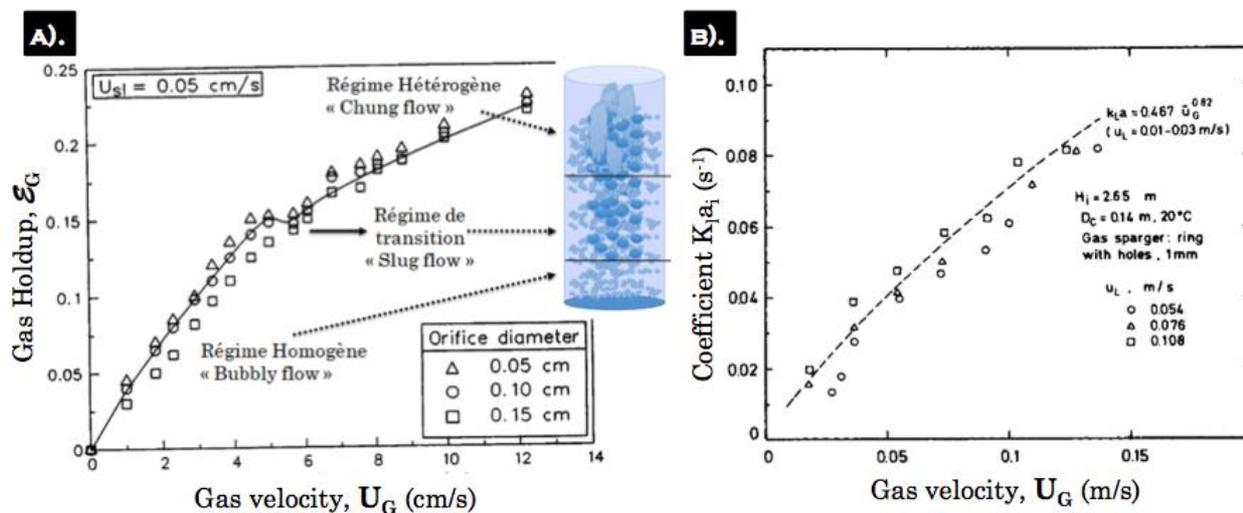


Figure 2.9. Propriétés des colonnes à barbotage à l'échelle d'équipement : A). Gaz holdup et Vitesse superficielle du gaz [111], [126] ; B). Vitesse superficielle du gaz et le coefficient de transfert de masse [133]

- **Le transfert de matière entre les phases gazeuse et liquide :** Celui-ci est spécialement limité par le temps de séjour du gaz dans la phase liquide (τ_G), le rapport entre le temps de mélange entre les phases et le temps de séjour de réaction (ϕ_c), ainsi que par la constante de transfert de masse dans le liquide (K_L). Il faut noter que la variable τ_G correspond au temps de séjour des bulles dans la dispersion liquide.

Lorsque le type du réacteur polyphasé modélisé est une colonne à barbotage, le temps de séjour du gaz dépend du type de régime, de la vitesse du gaz et du gaz holdup, comme montré dans l'éq 2.26 (Tableau 2.8). Parallèlement, la puissance ou l'énergie potentielle requise pour que le gaz puisse circuler axialement de bas en haut est calculé à partir de l'éq 2.28 (Tableau 2.8). Le liquide, quant à lui, requiert également de l'énergie pour son alimentation dans la colonne, grâce à une pompe à liquide. L'énergie de cette dernière est déterminée mathématiquement en fonction de l'énergie de pompage pour surmonter la pression de l'écoulement ($P_{p,L,\Delta P}$) - spécifiquement pour le cas d'emplacement S2 - et de l'énergie du pompage pour atteindre la hauteur du liquide souhaitée dans le réacteur ($P_{p,L,Z}$), éq 2.29 (Tableau 2.8).

- **Les conditions opératoires, notamment la température et la pression :** Une augmentation de ces conditions stabilise le régime homogène du barbotage. Elles réduisent la taille et la densité des bulles, à savoir les valeurs de d_b et de ϵ_G respectivement, en engendrant une atténuation de la coalescence du système [111].

Tableau 2.8. Propriétés considérées pour la conception d'un réacteur chimique polyphasé à barbotage : phénomènes à l'échelle d'équipements

Propriété	Equation		Intervalles d'intérêt et (restrictions)	Réf.
Phénomènes à l'échelle de l'équipement				
ε_G	Holdup du gaz	Hughmark (1967) : $\varepsilon_G = \frac{1}{2 + \left(\frac{0,35}{U_G}\right) \left(\frac{\rho_L \sigma_L}{\mu_L}\right)^{1/3}}$ (éq 2.19)	$(\varepsilon_G < 0,15)$ (Figure 2.9-A) <i>Hughmark (1967)</i> : $(U_G = 0,4 - 45 \text{ cm/s})$ $(D > 0,01 \text{ m})$ <i>Joshi et Sharma (1979)</i> : (Régime homogène pétillant) <i>Hikita et al. (1980)</i> : $(U_G < 10 \text{ cm/s})$	[111], [124], [134]
		Joshi & Sharma (1979) : $\varepsilon_G = \frac{U_G}{0,3+2 U_G}$ (éq 2.20)		
		Hikita et al. (1980) : $\varepsilon_G = 0,627 I_f \left(\frac{\mu_G \mu_L}{\sigma_L}\right)^{0,578} \left(\frac{\mu_L^4 g}{\rho_L \sigma_L^3}\right)^{-0,131} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0,062} \left(\frac{\mu_G}{\mu_L}\right)^{0,107}$ (éq 2.21)		
		$I_f = \begin{cases} 10^{0,04141} \dots \text{si } 0 < I < 1 \text{ g/L} \\ 1,1 \dots \text{si } I > 1 \text{ g/L} \end{cases}$ (éq 2.21 A)		
a_i	Surface de l'interface	$a_i = \frac{6 \varepsilon_G}{d_b}$ (éq 2.22)	$a_i \sim 20 \text{ m}^2/\text{m}^3$ Akita & Yoshida (1974) : $(\varepsilon_G < 0,14)$	[111], [132]
		Akita & Yoshida (1974) : $a_i = \frac{1}{3D} \left(\frac{g D^2 \rho_L}{\sigma_L}\right)^{0,5} \left(\frac{g D^3 \rho_L^2}{\mu_L^2}\right)^{0,1} \varepsilon_G^{1,13}$ (éq 2.23)		
K_L	Coefficient de transfert de masse du liquide	Shah et al. (1982) : $K_L a_i = 0,467 U_G^{0,82}$ (éq 2.24)	$K_L a_i = 0,005 - 0,02 \text{ s}^{-1}$ (Figure 2.9-B)	[111], [132], [133]
		Kang et al. (1999) : $K_L a_i = 10^{-3,08} D \left(\frac{D U_G \rho_G}{\mu_L}\right)^{0,254}$ (éq 2.25)		
tr_G	Temps de séjour du gaz	$tr_G = \frac{h_L \varepsilon_G}{(1-\varepsilon_G) U_G}$ (éq 2.26)		[131]
ϕ_c	Rapport de temps	$\phi_c = \frac{\text{temps mélange}}{\text{temps de transfert de masse}} = \frac{h_L^2 / (1-\varepsilon_G) E_{DL}}{1/K_L a_i}$ (éq 2.27)		[135]
Pw_G	Puissance du gaz d'alimentation	$Pw_G = (\pi/4 D^2 h_L) \rho_L g U_G$ (éq 2.28)		[131]
Pp_L	Puissance d'une pompe à liquide	$Pp_L = Pp_{L,\Delta P} + Pp_{L,Z} = Pp_{L,\Delta P} + \frac{Q_L h_L g \rho_L}{EffP_L/100}$ (éq 2.29)	$EffP_L = 70 - 85 \%$ pour des pompes à liquide	[123]

La modélisation des colonnes avec le module RadFrac du logiciel Aspen Plus V8.6 requiert d'imposer le temps de séjour du gaz dans la phase liquide. En réponse, une itération basée sur le temps de séjour du gaz (tr_G) à partir de l'équation par Kirk et al.[131], éq 2.26 (Tableau 2.8), a permis d'établir ce temps de séjour pour chaque étape dans la conception du réacteur polyphasé. Le calcul initial de l'itération considère la relation de $1/K_L a_i \sim 1/0,013 \text{ s}$ comme temps de séjour, en considérant la valeur moyenne de $K_L a_i$ suggérée par *J. C. Middleton et al.* [132] pour des colonnes à barbotage (Tableau 2.8). Puis, le temps réel de séjour (tr_G) est calculé aux conditions fixes d'alimentation de la colonne. Ce temps (tr_G) est, quant à lui, défini par les propriétés d'interaction des phases : U_G, ε_G et h_L . L'itération sur la variable de $K_L a_i$ a été faite jusqu'à obtenir une variation entre deux valeurs consécutives inférieures à 5 %, pour chaque modélisation.

D). PHÉNOMÈNES À L'ÉCHELLE INDUSTRIELLE

Pour la mise à l'échelle industrielle, il faut prendre en compte les unités d'opération et conditionnement nécessaires pour assurer une opération en continue de taille industrielle, au même titre que des instabilités et des variations qui peuvent apparaître sur l'hydrodynamique du réacteur à barbotage, en raison de la grande taille de l'équipement.

Dans un premier temps, pour une implémentation industrielle du réacteur polyphasé à barbotage, il est important d'assurer la recirculation du solvant pour sa réutilisation (cf. Figure

2.7 – écoulement « SOLV-REC ») ce qui requiert un système de refroidissement d'environ 2 – 4 K. Afin d'assurer ce refroidissement, une pompe à liquide (PUMP-REC) - Figure 2.7) pour la recirculation d'eau froide alimentée à 293 K est utilisée. La variation de température pour le transfert de chaleur entre les écoulements est fixée à 3 K. Dans ce système, l'énergie à dépenser pour le refroidissement provient alors de la consommation électrique de cette pompe à liquide.

Tableau 2.9. Propriétés considérées pour la conception d'un réacteur chimique polyphasé à barbotage : phénomènes à l'échelle industrielle et des instabilités hydrodynamiques

Propriété	Equation		Intervalles d'intérêt et (restrictions)	Réf.	
Phénomènes à l'échelle industrielle et Instabilités					
d_b^{max}	Diamètre de bulle maximal	Ishii & Kojasoy (1993) : $d_b^{max} = 40 \sqrt{\frac{\sigma_L}{g(\rho_L - \rho_G)}}$	(éq 2.30)	$(d_b \leq d_b^{max})$	[111]
D_H^*	Diamètre hydraulique	Instabilité de Rayleigh-Taylor : $D_H^* = \frac{D}{\sqrt{\sigma_L/g(\rho_L - \rho_G)}}$	(éq 2.31)	$(D_H^* < 52 h_L)$	[111]
AR_c	Rapport d'aspect de la colonne	$AR_c = \left(\frac{h_L}{D}\right)(1 - \varepsilon_G)$	(éq 2.32)	$(AR_c < 5)$ « Adimensionnel »	[111]
DA_c	Dégré d'agitation	$DA_c = \frac{240 Q_G}{\pi D^2}$	(éq 2.33)	$DA_c \sim 0,0066 \frac{m^3}{m^2 \cdot min}$ Modérée $DA_c \sim 0,0132 \frac{m^3}{m^2 \cdot min}$ Complet $DA_c \sim 0,032 \frac{m^3}{m^2 \cdot min}$ Violent	[36]
f_I	Facteur de Stabilité Critère de J.B Joshi et al. (2001)	$f_I = 1 - \frac{[B_1(B_6/B_5) - B_2/2]^2}{B_1(B_4 - B_3) + B_2^2/4}$ $B_1 = \frac{\rho_G}{\rho_L} + \left(\frac{1+Cv}{1-\varepsilon_G}\right) - 1$ $B_2 = 2 \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} + C_{vm}\right) \left(\frac{U_{slg}+U_G}{\varepsilon_G}\right) + 2 \left(\frac{\varepsilon_G}{1-\varepsilon_G}\right) C_{vm} \left(\frac{U_G}{1-\varepsilon_G}\right)$ $B_3 = \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} + C_{vm}\right) \left(\frac{U_{slg}+U_G}{\varepsilon_G}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_G}{1-\varepsilon_G}\right) C_{vm} \left(\frac{U_G}{1-\varepsilon_G}\right)^2$ $B_4 = \frac{\beta_0}{\rho_L} \left(\frac{E_{DL}}{1-\varepsilon_G} + \frac{E_{DG}}{\varepsilon_G}\right)$ $B_5 = \frac{\beta_0}{\rho_L} \left(\frac{1}{1-\varepsilon_G} + \frac{1}{\varepsilon_G}\right)$ $B_6 = \frac{\beta_0}{\rho_L} \left(\frac{U_{slg}+U_G}{\varepsilon_G} + \frac{U_G}{1-\varepsilon_G}\right) + \frac{\beta_0}{\rho_L} U_{slg} + g \frac{(\rho_G - \rho_L)}{\rho_L}$ $\beta_0 = \frac{(\rho_G - \rho_L) \varepsilon_G g}{U_{slg}}$	(éq 2.34) (éq 2.34 A) (éq 2.34 B) (éq 2.34 C) (éq 2.34 D) (éq 2.34 E) (éq 2.34 F) (éq 2.34 G)	$f_I < 0$ Instable $f_I > 0$ Stable	[36], [111], [125]
No. adimensionnels	Bd / We ; Bo _L / Bo _G ; Fr _L / Fr _G ; Pe _G , Pe _L				

La stabilité hydrodynamique du réacteur peut être perturbée en raison des fluctuations de pression et de température, de la stratification de la viscosité et de la densité, ainsi que du profil de vitesse des phases. Les relations mathématiques concernant l'étude des instabilités qui pourraient avoir lieu dans une colonne à barbotage sont présentées dans le Tableau 2.9.

Lorsqu'une dispersion radiale des phases commence à apparaître, le fonctionnement de la colonne à une grandeur industrielle est normalement rendu plus instable [111]. Un état de fonctionnement suffisamment homogène peut être assuré grâce aux intervalles d'opération et de dimensionnement montrés pour les variables du Tableau 2.9. La définition du diamètre hydraulique (D_H^*) est proposée dès lors que la taille de la colonne est grande (éq 2.31). Normalement, pour des valeurs de D_H^* supérieures à 52 fois la valeur de la hauteur du liquide (h_L), les bulles séparées n'existent plus en raison de la coalescence entraînée par l'accélération du gaz vers le liquide le long de la surface du réacteur. Celle-ci est reconnue sous le nom d'instabilité de Rayleigh-Taylor en systèmes « bubbly ». De la même manière, *Ishi & Kojasoy (1993)* ont proposé une valeur de diamètre des bulles maximale (d_b^{max}) partant de l'instabilité décrite par Kelvin-Helmholtz, pour laquelle la différence des vitesses à l'interface pourrait causer des fluctuations de pression, mais aussi des collisions et des ruptures des bulles, éq 2.20

[111]. Concernant le rapport d'aspect de la colonne (AR_c), défini par l'éq 2.32, des travaux expérimentaux ont démontré qu'à des valeurs supérieures à 5, pour des opérations en discontinu ou en co-courant, la dispersion radiale aurait lieu et la distribution de taille des bulles serait très hétérogène [111]. Le degré d'agitation (DA_c) défini par *Fair et al.* [36] (à partir de validations expérimentales pour des colonnes à barbotage avec une hauteur du liquide supérieure ou égale à 0,9 m) permet d'établir le degré de mélange ou d'agitation entre les phases liquide et gazeuse. Normalement, il faut au moins une agitation de type « modérée » ($DA_c \geq 0,0066 \text{ m}^2/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$) pour permettre un transfert de masse adéquat entre les phases du mélange.

La définition du paramètre de stabilité hydrodynamique (f_l) donnée par *Joshi et al. (2001)* [110], [125], décrite par les éqs 2.34-A à 2.34-G (Tableau 2.9), est basée sur l'analyse de perturbations possibles sur la diffusivité, le transfert de masse et les tensions de Reynolds. Ces derniers notant les fluctuations de la vitesse durant le mouvement. Pour la définition du paramètre f_l , les perturbations ont été numériquement appliquées sur l'équation de transfert de quantité de mouvement. Cela permet ainsi de déterminer la stabilité de la dispersion du gaz dans le liquide imposé sur le régime permanent, en fonction des coefficients de dispersions axiales du gaz et du liquide. Au sujet des coefficients de dispersion, il est également important de noter qu'ils sont tous les deux (pour la phase-liquide, E_{DL} et pour la phase-gazeuse, E_{DG}) indépendants des propriétés du liquide et ils sont définis dans le Tableau 2.10. Puis, afin d'éviter une recirculation interne du liquide importante, il est donc nécessaire de s'assurer que les effets dispersifs sont plus importants dans la phase gazeuse que dans la phase liquide ($E_{DG} > E_{DL}$) dans le réacteur [136], [137]. Le coefficient virtuel de masse (C_{vm}) qui intervient dans la définition de f_l est également un critère important pour caractériser les bulles, éq 2.35 (Tableau 2.10). Il représente l'inertie du flux du liquide induit par les bulles, puis sa valeur est fonction de la forme moyenne des bulles [138], [139].

Une analyse basée sur les nombres adimensionnels est également proposée pour la conception du réacteur polyphasé à barbotage afin d'évaluer la stabilité du régime d'écoulement « bubbly ». Les nombres adimensionnels et les critères spécifiques sont présentés dans le Tableau 2.10. D'abord, l'étude présentée par *W. D. Deckwer* [136] a utilisé le nombre de Peclet des phases (Pe_G et Pe_L), éqs 2.45 et 2.46, pour relativiser l'effet des valeurs de dispersions axiales élevées pour des réacteurs à barbotage à grande échelle. Compte tenu du fait que $Pe = 0$ représente un remélange de phase complet et $Pe \rightarrow \infty$ un flux complet axial, il est important donc d'assurer que ($Pe_G > Pe_L$) [136]. La possibilité d'une recirculation de la phase liquide dans une colonne à barbotage est toujours aggravée par l'augmentation du diamètre de la colonne et l'intensité de ce phénomène est normalement diminuée du haut vers le bas de la colonne [137]. La définition du nombre de Froude du liquide (Fr_L) rapporté par *Tilton* [112] permet d'établir la hauteur du liquide minimale pour éviter la séparation physique des phases, éqs 2.43 et 2.44. Puis, la relation entre les nombres de Bond (Bd) et de Weber (We) (définis par les éqs 2.37 et 2.49) permet, quant à elle, d'établir la région de stabilité des bulles ; dans le but d'éviter leur éclatement, comme montré dans la Figure 2.10 - diagramme développé par Berghmans [133].

En outre, lors de l'implémentation industrielle du procédé basé sur l'utilisation du superacide, une étude supplémentaire serait toujours nécessaire afin de définir le matériel structurel du réacteur. Des aciers avec une teneur élevée en molybdène et nickel (normalement utilisés dans l'industrie de l'acide phosphorique), ainsi que des nouvelles résines époxydiques, disposent d'une résistivité chimique à la corrosion d'intérêt pour cette application.

Tableau 2.10. Propriétés considérées pour la conception d'un réacteur chimique polyphasé à barbotage :
Les nombres adimensionnels

Propriété	Equation	Intervalles d'intérêt et (restrictions)	Réf.	
Nombres adimensionnels et d'autres propriétés				
C_{vm}	Coefficient virtuel de masse Lance & Bataille (1991) : $C_{vm} = \frac{1}{2} \left(1 + 2,7 \frac{Q_G}{Q_G + Q_L} \right)$	(éq 2.35)	« Bubbly » : $C_{vm} = 0,15$ (bulles sphériques) $C_{vm} = 0,70 - 1,52$ (bulles ellipsoïdes)	[138], [139]
\mathfrak{D}_{gl}	Diffusivité de Knudsen $\frac{1}{\mathfrak{D}_{gl}} = \sum_j \frac{x_j}{\mathfrak{D}_{jl}}$; j : Composés dans l'écoulement gazeux	(éq 2.36)		[140]
Bd	Nombre de Bond $Bd = \frac{\rho_L g d_b^2}{4\sigma_L}$	(éq 2.37)	(Figure 2.10)	[133]
Eo	Nombre d'Eötvös $Eo = \frac{g \rho_L d_b^2}{\sigma_L}$	(éq 2.38)		[111]
E_{DG}	Dispersion axiale du gaz $E_{DG} = 56,4 D^{1,33} \left(\frac{U_G}{\varepsilon_G} \right)^{3,56}$	(éq 2.39)		[36]
E_{DL}	Dispersion axiale du liquide $E_{DL} = 0,35 U_G D \left(\frac{g D}{U_G^2} \right)^{1/3}$	(éq 2.40)		[36], [137]
	Hikita & Kikukawa (1974) : $E_{DL} = \left(0,114 + 0,523 U_G^{0,77} \right) D^{1,25} \left(\frac{1}{\mu_L} \right)^{0,12}$	(éq 2.41)		
Fr_G	Nombre de Froude du gaz $Fr_G = \frac{U_G^2}{g D}$	(éq 2.42)		[128]
Fr_L	Nombre de Froude du liquide $Fr_L = \frac{U_L}{\sqrt{g(\rho_L - \rho_G) D / \rho_L}}$	(éq 2.43)	$\left[Fr_L \leq \left(\frac{h_{L,min}}{D} \right)^2 \right]$ (éq 2.44)	[112]
Pe_G	Peclet du gaz $Pe_G = \frac{h_L U_G}{\varepsilon_G E_{DG}}$	(éq 2.45)	$(Pe_L < Pe_G)$ $Pe = 0$: Rétromélange	[136], [137]
Pe_L	Peclet du liquide $Pe_L = \frac{h_L U_L}{(1 - \varepsilon_G) E_{DL}}$	(éq 2.46)	$Pe \rightarrow \infty$: Fluidisation complète axiale	[136], [137]
Re_G	Reynolds du gaz $Re_G = \frac{D U_G (\rho_L - \rho_G)}{\mu_L}$	(éq 2.47)		[128]
Re_o	Reynolds de l'orifice $Re_o = \frac{4 Q_G \rho_G}{\pi d_o \mu_G}$	(éq 2.48)		[130]
We	Nombre de Weber $We = \frac{\rho_L U_b^2 d_b^2}{2\sigma_L}$	(éq 2.49)	(Figure 2.10)	[133]

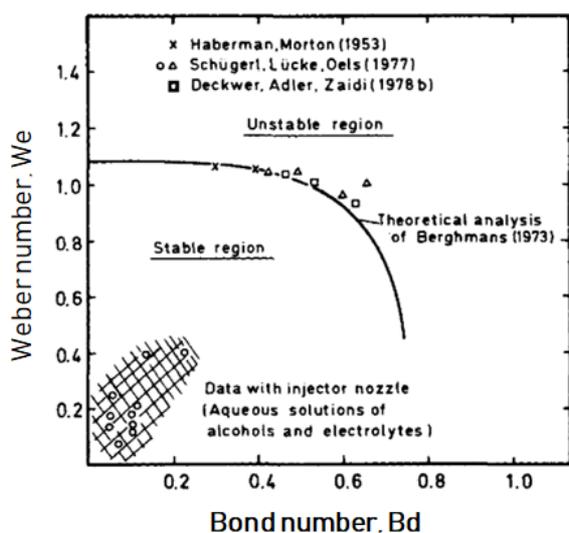


Figure 2.10. Diagramme de stabilité des bulles dans des solutions aqueuses [133]

2.4.2 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

A). DIMENSIONNEMENT DES RÉACTEURS À BARBOTAGE

La modélisation et la conception du réacteur de désulfuration du biogaz en précombustion sont réalisées en utilisant un solvant superacide 9/1 (moles $AS_{(aq)}$ /moles AAc). Les résultats obtenus de son implémentation sur la ligne de production classique du biogaz (S1, S2 et S3 de la Figure 2.7) aux conditions opératoires des colonnes sont montrés dans le Tableau 2.11. Ces conditions opératoires ont été obtenues en considérant tous les intervalles d'opération établis précédemment, ainsi que les critères de stabilité hydrodynamique (cf. section 2.4.1). Ces résultats concernent l'efficacité globale du réacteur aux trois teneurs en H_2S étudiées : 400, 1000 et 1500 ppmv (en base sèche).

Tableau 2.11. Résultats pour la conception des colonnes à barbotage pour la désulfuration de biogaz selon l'emplacement dans le procédé et la teneur en H_2S d'alimentation, avec le solvant : « Superacide 9/1 »

Concentration nominale en H_2S d'alimentation	400 PPMV			1000 PPMV			1500 PPMV		
Emplacement dans le procédé du biogaz	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
Conditions opératoires des colonnes									
Type de régime	Barbotage « bubbly »			Barbotage « bubbly »			Barbotage « bubbly »		
Température, T (K)	298,15	288,15	288,15	298,15	288,15	288,15	298,15	288,15	288,15
Pression, P (kPa)	101,33	861,26	101,33	101,33	861,26	101,33	101,33	861,26	101,33
Débit du solvant, Q_L (L/s)	74,30	10,23	40,90	137,70	18,75	61,21	171,78	23,39	71,58
Q_G/Q_L (vol./vol.)	2,14	1,71	1,98	1,15	0,93	1,33	0,93	0,75	1,14
Hauteur du liquide, H_L (m)	5,55	3,20	4,50	5,00	3,20	4,50	5,00	3,20	4,50
Rapport H_L/D	2,64	3,37	2,37	2,38	3,37	2,37	2,38	3,37	2,37
Efficacités des procédés									
H_2S éliminé dans la colonne (%)	82,79	83,50	83,74	93,96	94,31	93,79	96,29	96,41	96,17
CO_2 absorbé dans la colonne (%)	55,30	58,28	56,14	75,71	77,78	73,95	82,12	83,50	80,52
Siloxanes absorbés dans la colonne (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
COVNM absorbés dans la colonne (%)	100	100	100	100	100	99,99	99,98	100	100
SO_2 dans les fumées - sortie du procédé (ppmv)	99,5	99,0	95,5	102,6	100,1	101,2	101,0	101,0	102,3
Perte de CH_4 avec le solvant (%)	4,07	4,74	4,56	7,20	8,77	6,85	8,85	9,54	8,16
Perte de(s) solvant(s) volatile dans le gaz (%)	0,0025	0,0023	0,0021	0,0011	0,0011	0,0011	0,0009	0,0008	0,0008
Pompe à liquide pour l'alimentation du solvant									
Efficiéce (%)	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85	85,0	85,0	85,0
Puissance, P_{pL} (W _e)	8189,8	9791,2	3656,3	13672	18505	5471,9	17055	22997	6397,9
Pompe de recirculation pour refroidir le solvant									
Débit d'eau à 293,15 K (l/s)	150,4	17,54	91,48	315,8	47,12	137,8	401,0	51,62	161,4
Efficiéce, (%)	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0
Puissance, P_{pL} (W _e)	1769,2	206,4	1076,2	3715,2	554,3	1621,7	4717,7	607,41	1898,9

Les résultats du Tableau 2.11 confirment d'abord que l'emplacement S2 (après le système de compression du gaz jusqu'à 861,23 kPa) est le plus pertinent pour l'installation d'un réacteur polyphasé avec le superacide 9/1, indépendamment de la teneur initiale en H_2S dans le biogaz. La pression élevée à cet emplacement facilite l'absorption physique du gaz, mais également les réactions chimiques dans la phase liquide. Par rapport aux emplacements S1 et S3 (à pression atmosphérique), une colonne à l'emplacement S2 nécessite un débit de solvant

entre 3 fois inférieurs par rapport à (S1) et 9 fois inférieurs par rapport à (S3), ainsi que des dimensions du réacteur toujours inférieures

Un critère avantageux et important concernant l'utilisation d'une colonne à barbotage pour cette application a été mis en évidence lors de l'analyse des résultats du Tableau 2.11. Il s'agit du dimensionnement fixe du réacteur qui permet, en changeant le débit du solvant et légèrement la hauteur du liquide, de palier les variations de teneur en H₂S dans l'alimentation. Par exemple, un débit entre 10 et 172 L/s du solvant Superacide 9/1 permettrait le traitement de 500 Nm³/h de biogaz brut avec une teneur en H₂S entre 400 et 1500 ppmv (base sèche). Ce traitement est réalisé à l'aide d'un réacteur présentant une H_L/D = 3,37 et une H_L = 3,2 m, sur l'emplacement S2.

En ce qui concerne l'efficacité du procédé montrée dans le même Tableau 2.11, le solvant Superacide 9/1 montre des dimensionnements de colonnes réalistes pour un déploiement dans les sites de traitement de biogaz. Ces procédés montrent également une capacité d'élimination de H₂S suffisante pour la production de 100 ppmv en SO₂ dans les fumées (à savoir une efficacité d'élimination supérieure à 82 %). Cette capacité, résulte des effets couplés entre les phénomènes de réaction et d'absorption physique du mélange de solvants. Ce procédé montre également une capacité d'absorption de CO₂ dans la colonne supérieure à 55 %, par rapport au débit du solvant (lié à la concentration de H₂S d'alimentation).

Pour les composés minoritaires dans le biogaz, tels que les COVNM et les siloxanes, l'utilisation du solvant Superacide 9/1 permet l'absorption de COVNM ainsi que l'élimination des siloxanes jusqu'à 100 % dans la colonne, pour tous les cas étudiés (Tableau 2.11).

D'autre part, les pertes de méthane, absorbé par le solvant dans la colonne, sont estimées entre 4,1 et 9,6 % ; nonobstant celles-ci ne représentent pas les pertes totales du méthane dans le procédé, puisqu'il en existe également au niveau des séparateurs flashes et au niveau du système PSA. Les pertes totales de méthane, provenant des réacteurs et des autres unités opératoires, sont estimées à moins de 5 % dans la globalité des procédés évalués. Les pertes du solvant (mélange AS et AAc) dans la colonne, associées à la vaporisation dans la phase gazeuse résultant du barbotage, sont, quant à elles, estimées inférieures à 0,003 % (Tableau 2.11).

Concernant les besoins énergétiques des systèmes conçus, l'énergie nécessaire provenant de la pompe à liquide d'eau de refroidissement est fonction directe de la quantité du solvant nécessaire pour la séparation dans la colonne (Tableau 2.11). Elle est, alors, plus élevée pour les cas des teneurs supérieures en H₂S à traiter dans le courant gazeux. Cette énergie est également inférieure pour les réacteurs conçus dans les emplacements S2, bien qu'ils soient opérés aux pressions plus élevées.

Les profils de concentration en H₂S à la sortie du réacteur polyphasé, ainsi que les profils de concentration en SO₂ dans les fumées, après la désulfuration produite par le mélange Superacide 9/1, sont montrés dans la Figure 2.11. Pour H₂S, les concentrations obtenues pour l'emplacement S3 sont presque doublées par rapport aux autres emplacements. Un réacteur en S3, correspondant au traitement après la production du biométhane dans le PSA, produit également un flux gazeux pauvre en méthane - ou enrichi en gaz acides et en d'autres impuretés.

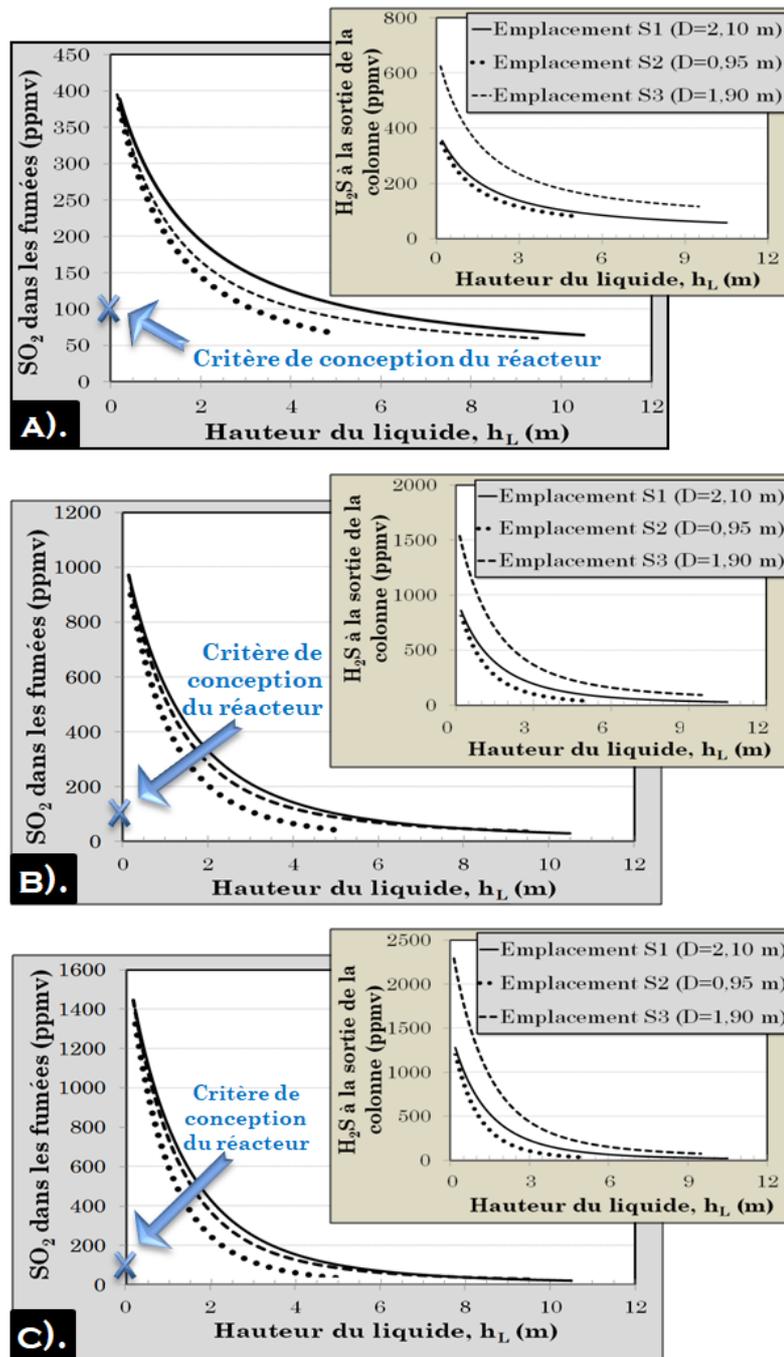
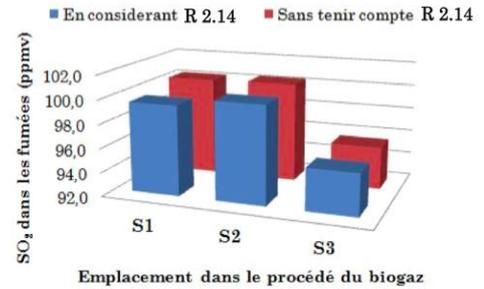


Figure 2.11. Profils de concentration en SO₂ dans les fumées et en H₂S à la sortie du réacteur polyphasé après l'utilisation du mélange Supercide 9/1 pour la désulfuration du biogaz, selon son emplacement dans le procédé et la teneur en H₂S d'alimentation (base sèche) : A). 400 ppmv, B). 1000 ppmv et C). 1500 ppmv

Les résultats de la Figure 2.11 illustrent également l'influence de la pression d'opération sur la performance du réacteur et sur l'efficacité du procédé, quelle que soit la concentration du gaz d'alimentation. Les profils de SO₂ dans les fumées sont montrés en fonction de la hauteur des réacteurs pour les divers emplacements S1, S2 et S3. Le traitement sur l'emplacement S2 donne des profils de SO₂ moins asymptotiques et des dimensions de réacteurs généralement inférieures. Tous les profils ont été évalués pour un intervalle de hauteur du liquide réalisable dans la colonne (h_L) : La hauteur maximale des colonnes est estimée à partir de la limite d'instabilité en fonction du nombre de Froude du liquide (Fr_L), éq 2.44 ; tandis que la hauteur minimale est estimée à partir de la définition d'une valeur critique pour le ratio d'aspect de la colonne, AR_c < 5, éq 2.32.

Tableau 2.12. Résultats d'opération des colonnes à barbotage sans considérer l'oxydation de H₂S en milieu aqueux (R 2.14). Solvant : Superacide 9/1 (graphique à droite de la variation de SO₂ dans les fumées)

Concentration nominale en H ₂ S d'alimentation	400 PPMV		
Emplacement dans le procédé du biogaz	S1	S2	S3
Efficacités des procédés			
H ₂ S éliminé dans la colonne (%)	82,68	82,99	83,72
CO ₂ absorbé dans la colonne (%)	55,30	55,99	56,14
Siloxanes absorbés dans la colonne (%)	100	100	100
COVNM absorbés dans la colonne (%)	100	100	100
SO ₂ a la sortie du procédé (ppmv)	100,3	100,4	95,7
Perte de CH ₄ avec le solvant, dans la colonne (%)	4,07	4,75	4,56
Perte de solvant volatile (%)	0,0025	0,0027	0,0021
Charge de H ₂ S (mol H ₂ S/mol solvant) x 10 ⁻⁶	1,67	14,30	3,06
Charge de CO ₂ (mol CO ₂ /mol solvant) x 10 ⁻³	0,84	7,06	1,49
Pompe à liquide pour le solvant			
Efficacité (%)	85,0	85,0	85,0
Puissance, P _{pL} (W _e)	8193	7800,9	3662
Pompe de recirculation d'eau pour refroidir le solvant			
Débit d'eau à 293,15 K (l/s)	150,4	17,5	91,5
Efficacité (%)	85,0	85,0	85,0
Puissance, P _{pL} (W _e)	1769,5	206,9	1077,1



A l'échelle moléculaire, les réactions utilisées pour représenter le système de réactions entre les gaz acides et Superacide 9/1 (cf. Tableau 2.4) permettent de décrire le phénomène de désulfuration du biogaz en précombustion. La réaction d'oxydation du H₂S en milieu aqueux, R 2.14, possède une importance supplémentaire, puisqu'elle est rarement incluse dans les systèmes d'absorption liquide de H₂S. Compte-tenu du fait que certains types de biogaz détiennent normalement de l'oxygène parmi ses composés, une analyse de l'impact de cette réaction a été conduite afin de mesurer son importance. Les variations de la performance et de l'efficacité du procédé de désulfuration avec le Superacide 9/1, sans considérer R 2.14, peuvent être remarquées à partir des résultats du Tableau 2.12 pour des simulations avec du biogaz contenant 400 ppmv base sèche en H₂S. Les variations sur la concentration de SO₂ dans les fumées, sans considérer R 2.14, sont estimées à environ + 0,2 ppmv pour tous les cas étudiés (allant jusqu'à 1,6 % O₂ dans le biogaz). Aucune variation significative n'a été identifiée dans les propriétés hydrodynamiques de la colonne. R 2.14 n'est donc pas une réaction primaire, mais elle permet de considérer l'effet de l'oxygène sur le procédé de traitement.

B). HYDRODYNAMIQUE DES RÉACTEURS À BARBOTAGE

Les résultats concernant la stabilité hydrodynamique des réacteurs à barbotage, sont présentés dans le Tableau 2.13. Les propriétés physico-chimiques des écoulements d'alimentation des colonnes, obtenus via des simulations à l'aide du logiciel Aspen Plus V8.6, ont été utilisées pour calculer les paramètres hydrodynamiques. Elles sont données dans le Tableau A1.6 de l'Annexe A1.

Ainsi, l'estimation des propriétés à l'échelle des bulles permet de conditionner et de démontrer l'existence d'un régime d'écoulement « bubbly » dans toutes les conditions évaluées. Les valeurs de vitesse du gaz $U_G < 0,04$ m/s accompagnées des valeurs de vitesse du liquide $U_L < 0,06$ m/s (0,02 ft/s), pour les rapports $Q_G/Q_L < 2,14$, permettent de confirmer ce régime (cf. Figure 2.8-B). Concernant les résultats d' U_L , l'équation de *Zhener (1986)*, éq 2.7, a conduit à des valeurs supérieures à celles obtenues par l'équation de *Riquarts (1981)*, éq 2.8.

Cependant, le régime « bubbly » a été toujours confirmé par les résultats obtenus par l'utilisation de ces deux équations.

Tableau 2.13. Résultats des propriétés hydrodynamiques des colonnes à barbotage utilisant le Superacide 9/1 pour la désulfuration de biogaz

Concentration nominale en H ₂ S d'alimentation		400 PPMV			1000 PPMV			1500 PPMV		
Emplacement dans le procédé		S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
Variable	Equation									
Phénomènes à l'échelle des bulles										
U_G (m/s)	(éq 2.5)	0,030	0,016	0,018	0,022	0,011	0,014	0,020	0,010	0,023
U_L (m/s)	Riquarts (1981)	0,054	0,060	0,051	0,040	0,027	0,026	0,035	0,023	0,044
	Zhener (1986)	0,294	0,198	0,252	0,217	0,186	0,231	0,291	0,182	0,220
U_{slg} (m/s)	Lapidus & Elgin (1957)	0,328	0,242	0,303	0,297	0,191	0,243	0,284	0,182	0,290
U_b (m/s)	Hills (1976)	0,290	0,291	0,287	0,277	0,263	0,264	0,272	0,260	0,281
	Jamialahmadi et al (1991)	0,125	0,087	0,120	0,126	0,089	0,123	0,126	0,090	0,121
	Darmana (2005)	0,190	0,190	0,190	0,190	0,190	0,190	0,190	0,190	0,190
d_b (m)	Miller (1974)	0,0039	0,0039	0,0039	0,0039	0,0039	0,0039	0,0039	0,0039	0,0039
	Moo-Young (1981)	0,0016	0,0016	0,0014	0,0016	0,0016	0,0014	0,0016	0,0016	0,0014
	Wilkinson et al. (1994)	0,0013	0,0010	0,0013	0,0013	0,0011	0,0013	0,0013	0,0011	0,0013
AR_b (-)	(éq 2.18)	0,605	0,606	0,605	0,605	0,606	0,605	0,605	0,606	0,605
Phénomènes à l'échelle d'équipements										
ε_G (-)	Hughmark (1967)	0,068	0,056	0,061	0,052	0,026	0,033	0,046	0,023	0,054
	Joshi et Sharma (1979)	0,084	0,070	0,076	0,065	0,034	0,042	0,058	0,029	0,067
	Hikita et al. (1980)	0,078	0,079	0,075	0,066	0,050	0,051	0,061	0,046	0,069
a_i (m ² / m ³)	Akita & Yoshida (1980)	24,832	20,505	22,105	17,870	8,615	10,879	15,448	7,356	19,015
K_La_i (s ⁻¹)	Shah et al (1982)	0,0266	0,0221	0,0241	0,0207	0,0114	0,0140	0,0185	0,0101	0,0215
	Kang et al. (1999)	0,0025	0,0015	0,0023	0,0023	0,0012	0,0020	0,0022	0,0012	0,0022
tr_G (s)	(éq 2.26)	15,575	14,825	13,602	15,744	15,372	17,504	16,581	16,284	14,337
φ_c (-)	(éq 2.27)	1,415	2,093	1,0	0,976	0,796	0,706	0,909	0,738	0,926
Pw_G (W)	(éq 2.28)	9845,2	1218,6	5782,9	6536,4	415,3	2995,8	5710,1	358,7	5029,1

Concernant les propriétés des bulles, les solutions du Superacide 9/1 montrent des valeurs de μ_L inférieures à 16,89 cP (cf. Tableau A1.6 de l'Annexe A1), conduisant ainsi à la conclusion que la viscosité du liquide n'a aucun effet sur la formation de bulles, ainsi que sur leur taille (cf. section 2.4.1-B). Les calculs du diamètre moyen des bulles (d_b) montrent des valeurs similaires à basse pression pour les équations de *Moo-Young (1981)*, éq 2.16, et celle de *Wilkinson et al. (1994)*, éq 2.17 (Tableau 2.13). Ces valeurs ont été utilisées pour décrire d_b et sont en accord avec la tendance générale du d_b dans un régime d'écoulement « bubbly » par rapport aux valeurs de U_G , c.-à-d., avec $d_b \leq 0,4$ cm (cf. Figure 2.8-C). Cependant, l'équation de *Wilkinson et al. (1994)*, éq 2.17, est la seule qui conduit à un changement significatif du d_b en fonction de la pression du système, puis à décrire la taille des bulles en fonction de la pression. Il est important de rappeler que pour une colonne à barbotage à haute pression (cas de l'emplacement S2), la pression aide à la stabilisation des bulles, notamment en réduisant la coalescence, puis leur taille [111]. Par contre, l'équation de Miller (1974), éq 2.15, conduit à des valeurs plus élevées pour d_b , pouvant être expliquées par le fait que cette équation a été développée pour décrire le comportement d'une bulle isolée résultant de l'équilibre de flottabilité de celle-ci et de la tension superficielle du liquide [36]. Cette dernière équation n'était donc pas pertinente pour décrire le système complexe avec plusieurs bulles.

En outre, compte tenu des valeurs de d_b obtenues et des calculs sur la vitesse de montée des bulles (U_b), les équations de *Jamialahmadi et al* (1991), éqs 2.13, et celles de *D. Darmana et al. (2005)*, éq 2.14, conduisent à des valeurs comparables et de l'ordre de 10-20 cm/s (Figure 2.8-D) pour un régime « bubbly ». Les autres équations également présentées pour estimer U_b sont obtenues à partir de la définition de la vitesse de glissement (U_{slg}) pour un milieu aqueux ; par conséquent, elles ne conviennent pas pour être utilisées avec le Superacide 9/1.

Concernant la forme des bulles, le calcul du rapport d'aspect des bulles (AR_b), éq 2.18, confirme une forme de bulles d'ellipsoïdes ($0,2 \text{ mm} < d_b < 2,0 \text{ mm}$). Le coefficient virtuel de masse (C_{vm}), éq 2.35 (cf. Tableau 2.10) donne également des informations sur la forme moyenne d'ellipsoïde des bulles pour un régime d'écoulement « bubbly ». Les valeurs de C_{vm} sont données dans le Tableau 2.14 (Tableau expliquée dans la section suivante).

Compte tenu du fait que le paramètre du gaz holdup (\mathcal{E}_G) représente l'estimation réaliste du volume de bulles dans le liquide, il permet de contrôler l'interaction entre les phases liquide et gazeuse. Trois équations, parmi les plus utilisées et les plus rapportées pour déterminer \mathcal{E}_G sont évaluées dans la thèse, éqs 2.19-2.21 (cf. Tableau 2.8). Les valeurs obtenues avec chacune d'entre elles sont comparables pour le cas de base : teneur d'alimentation de 400 ppmv en H_2S (base sèche). Cependant, en augmentant la pression partielle de H_2S dans l'alimentation, l'équation proposée par *Hikita et al. (1980)*, éq 2.21, conduit à des variations significatives. Celle-ci est la seule qui prend en compte les déviations provenant des espèces ioniques en solution (en fonction de la force ionique, I_f) ; par conséquent elle serait la plus appropriée pour décrire l'interaction entre les gaz acides et le Superacide 9/1. Les valeurs obtenues par l'utilisation de cette équation sont en accord avec les résultats de la Figure 2.9-A (en fonction de la vitesse du gaz dans l'équipement), à savoir, une valeur d' $\mathcal{E}_G \leq 0,15$. Les variations du diamètre d'orifice du distributeur du gaz (d_o) ont un effet négligeable sur les valeurs du paramètre \mathcal{E}_G .

De la même manière, il existe différentes corrélations pour déterminer le coefficient du transfert de masse d'une dispersion de gaz en liquide (K_L) ; les plus utilisées sont données dans le Tableau 2.8. Parmi elles, la corrélation de *Kang et al. (1999)*, éq 2.25, est la seule à fournir des valeurs de $K_L a_i$ en accord avec la tendance illustré dans la Figure 2.9 – B par rapport à U_G , et comprises dans l'intervalle proposé par *J. C. Middleton et al. [132]*, $K_L a_i = 0,005 - 0,02 \text{ s}^{-1}$, pour une colonne à barbotage en régime « bubbly ». Enfin, pour estimer la valeur de la surface d'interface (a_i), l'équation de *Akita & Yoshida (1974)*, éq 2.23, a fourni des valeurs correspondant à l'ordre prévu pour le système d'étudié, à savoir $a_i \sim 20 \text{ m}^2/\text{m}^3$ [132], .

Le calcul du rapport entre le temps de mélange et le temps de transfert de masse (ϕ_c) permet d'identifier le phénomène limitant, pour chaque cas évalué. Les résultats de ϕ_c démontrent que, pour des concentrations faibles en H_2S (400 ppmv base sèche), le temps de mélange est dominant ; tandis qu'en augmentant la teneur en H_2S et donc la disponibilité d'ions dans la solution, le transfert de masse devient dominant (Tableau 2.13).

C). LA MISE À L'ÉCHELLE INDUSTRIELLE DES RÉACTEURS

La conception des réacteurs à barbotage, envisagées pour une mise à l'échelle industrielle, nécessite de déterminer les valeurs critiques pour les diamètres des bulles, ainsi que pour le diamètre de la colonne ; mais également les possibles facteurs d'instabilité entre les phases. Ces instabilités pourraient rendre le barbotage, soit désorganisé et chaotique, soit presque inexistant dans la colonne. Les paramètres utilisés pour cette étude sont donnés dans le Tableau 2.14.

Tableau 2.14. Résultats des propriétés des colonnes à barbotage (à l'échelle industrielle et ces instabilités) en utilisant le Superacide 9/1 pour la désulfuration de biogaz selon son emplacement dans le procédé et la teneur en H₂S

Concentration nominale en H ₂ S d'alimentation		400 PPMV			1000 PPMV			1500 PPMV		
Emplacement dans le procédé		S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
Variable	Equation									
Phénomènes à l'échelle industrielle et Instabilités										
d_b^{max} (m)	Ishii & Kojasoy (1993)	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074
D_H^* (m)	Rayleigh-Taylor	0,66	0,30	0,60	0,66	0,30	0,60	0,66	0,30	0,60
h_L^{max} (m)	(éq 2.31)	11,39	11,24	11,18	5,16	5,00	4,98	10,27	10,01	10,21
h_L^{min} (m)	(éq 2.44)	0,158	0,137	0,150	0,136	0,092	0,108	0,127	0,085	0,140
AR_c (-)	(éq 2.32)	2,64	4,42	2,37	2,38	3,37	2,37	2,38	3,37	2,37
DA_c (m ³ /m ² /min)	(éq 2.33)	0,216	0,117	0,129	0,181	0,073	0,088	0,168	0,067	0,119
f_i (stabilité)	(éq 2.34)	0,973	0,930	0,965	0,958	0,769	0,909	0,949	0,718	0,957
Nombres adimensionnels et d'autres propriétés										
C_{vm} (-)	(éq 2.35)	1,420	1,400	1,398	1,223	1,151	1,270	1,149	1,077	1,218
Bd (-)	(éq 2.37)	0,522	0,325	0,495	0,528	0,336	0,508	0,531	0,338	0,497
Eo (-)	(éq 2.38)	10656,6	10631,0	10655,2	10656,6	10631,0	10655,2	10656,6	10631,0	10655,2
E_{DG} (-)	(éq 2.39)	4,023	0,806	2,757	2,543	0,241	1,027	2,075	0,193	2,236
E_{DL} (-)	(éq 2.40)	0,628	0,203	0,528	0,568	0,155	0,424	0,543	0,147	0,504
	Hikita & Kikukawa (1974)	0,617	0,220	0,532	0,586	0,199	0,486	0,575	0,197	0,521
$Fr_G \times 10^{-5}$ (-)	(éq 2.42)	4,48	6,32	3,88	2,43	1,27	1,04	1,86	9,44	2,93
Fr_L (-)	(éq 2.43)	0,012	0,020	0,012	0,009	0,009	0,006	0,008	0,008	0,010
Pe_G (-)	(éq 2.45)	0,534	1,604	0,584	0,668	2,914	1,188	0,774	3,414	0,679
Pe_L (-)	(éq 2.46)	0,517	1,352	0,470	0,375	0,584	0,296	0,341	0,527	0,426
Re_G (-)	(éq 2.47)	6494,4	2362,6	5198,7	4786,0	1056,8	2693,2	4181,0	912,8	4521,0
$Re_o \times 10^6$ (-)	(éq 2.48)	4,80	4,67	3,34	4,80	4,67	3,34	4,80	4,67	3,34
$We \times 10^{-4}$ (-)	(éq 2.49)	9,59	5,96	9,09	9,71	6,16	9,33	9,76	6,19	9,14

La définition du diamètre maximal des bulles (d_b^{max}) proposée par *Ishii et Kojasoy (1993)*, éq 2.30, correspond à la condition de rupture des bulles en raison des instabilités de l'interface entre les fluides. Ces types d'instabilités provient d'un gradient de vitesse ou d'une contrainte de cisaillement entre les phases [111]. Les valeurs de d_b^{max} obtenues pour toutes les colonnes conçues ont toujours montré un diamètre tel que $d_b < d_b^{max}$.

D'autre part, la taille des équipements à l'échelle industrielle rend difficile le contrôle des variations de la vitesse du gaz et celles du régime du liquide, en donnant lieu au phénomène nommé Instabilité de Rayleigh-Taylor [111]. Cette instabilité de l'interface entre le gaz et le liquide, dont les densités sont évidemment différentes, résulte de la poussée du fluide le plus dense (liquide) sur le fluide le moins dense (gaz). Afin de limiter ce phénomène, une valeur critique du diamètre de la colonne ou diamètre hydraulique ($D_H^* < 52h_L$), éq 2.31, est proposée pour les systèmes à barbotage. Les résultats obtenus pour les réacteurs polyphasés à barbotage ont toujours montré des valeurs appropriées pour D_H^* . D'un point de vue analogique, *Besagni et al.* [111] ont proposé, à partir des données expérimentales, une valeur critique pour le rapport d'aspect de la colonne, éq 2.32 ($AR_c \sim 5$). Des valeurs supérieures à ce dernier déstabilisent le régime d'écoulement puisque lors de leur dispersion, les bulles mettent davantage de temps pour remonter la hauteur du liquide, ce qui favorise leur coalescence. Les

valeurs obtenues dans les procédés conçus sont toujours inférieures à la valeur critique d' AR_c (Tableau 2.14).

L'estimation du degré de mélange (DA_c), éq 2.33, permet de confirmer que, si le régime de la dispersion est à barbotage « bubbly », l'excès de gaz par rapport au liquide permettrait, pour tous les cas étudiés, un mélange suffisamment fort pour un contact et un transfert de masse adéquats entre les phases gazeuse et liquide (cf. conditions dans le Tableau 2.9).

Compte tenu des possibles perturbations sur la diffusivité, sur le transfert de masse et sur les tensions de Reynolds entre les phases lors du fonctionnement des réacteurs à barbotage, la stabilité de chacun des équipements modélisés est, dans un premier temps, assurée grâce aux valeurs positives du facteur de stabilité (f_l) données dans le Tableau 2.14. D'autre part, l'évaluation de la stabilité des colonnes est également effectuée à partir du calcul des nombres adimensionnels et des paramètres de dispersion. Ces résultats sont également donnés dans le Tableau 2.14 et sont analysés de la façon suivante :

- Les deux équations utilisées pour le calcul du paramètre de dispersion du liquide (E_{DL}), éqs 2.40 et 2.41, donnent des résultats similaires pour tous les cas évalués. Ces valeurs sont toujours inférieures à celles du paramètre de dispersion du gaz (E_{DG}), éq 2.39. Ce comportement permet d'affirmer que les bulles seraient bien dispersées dans le liquide, tout le long de la surface du réacteur polyphasé à barbotage.
- Les résultats pour les calculs des nombres de Peclet du liquide (Pe_L) et du Peclet du gaz (Pe_G), éqs 2.45 et 2.46, sont en accord avec la condition de stabilité $Pe_G > Pe_L$ (proposée par *W. D. Deckwer* [136]. Il n'y aura donc pas une recirculation interne significative du liquide compte tenu des grands diamètres des colonnes, puis la phase liquide sera stable.
- Les résultats du critère de Bond (Bd), inférieurs à 0,55, et du critère de Weber (We) inférieurs à 1×10^{-3} correspondent normalement à une condition de stabilité par rapport au possible éclatement des bulles dans les régimes d'écoulement « bubbly » (cf. Figure 2.10). Les résultats obtenus, pour le cas du système proposé avec le Superacide 9/1, se situent dans l'intervalle des données rapportées pour des solutions d'électrolytes avec $d_o < 3$ mm, ce qui correspond aux conditions du système à barbotage considéré.
- Le calcul du nombre de Froude correspondant au liquide (Fr_L) permet de calculer la hauteur minimale du liquide dans les colonnes pour lesquelles la recirculation interne du liquide n'aurait pas lieu éqs 2.43 et 2.44 (cf. Tableau 2.10).

En résumé, la conception et la modélisation d'un réacteur polyphasé à barbotage sont proposées pour l'utilisation du mélange Superacide 9/1 pour la désulfuration du biogaz brut. Le Superacide 9/1 correspond à un mélange avec un rapport molaire 9/1 d'acide sulfurique (AS, 98 % vol.) et d'acide acétique glaciale (AAc) respectivement. Les résultats ont montré que le meilleur emplacement du réacteur se situe après les compresseurs, dans la ligne de traitement conventionnelle du biogaz (emplacement S2), l'efficacité de traitement et l'efficacité énergétique sont optimales. D'autre part, les critères hydrodynamiques pour un régime permanent à barbotage « bubbly » sont également considérés. Ces critères ont été pris en compte afin de prévoir une stabilité à l'échelle des bulles, puis à l'échelle de l'équipement. Parallèlement, une étude a également été conduite pour analyser les possibles instabilités d'opération des réacteurs, particulièrement à grande échelle. Le calcul du paramètre d'instabilité générale (f_l) prédit, pour le fonctionnement des réacteurs, un comportement stable face aux perturbations pendant l'opération de l'unité. L'estimation des nombres adimensionnels permet également de confirmer la stabilité de l'équipement, en tenant compte

de l'absence d'une recirculation interne du liquide, la dispersion axiale est plus élevée pour le gaz que pour le liquide et l'éclatement des bulles dans la solution est évité.

2.5. COMPARAISON ENTRE LE PROCÉDE D'ABSORPTION AVEC LE SUPERACIDE 9/1 ET D'AUTRES PROCÉDES INDUSTRIELS

Afin d'évaluer la pertinence du procédé de désulfuration en précombustion en utilisant le Superacide 9/1, une étude comparative est conduite par rapport à deux procédés de traitement conventionnels applicables au cas du biogaz : le procédé Rectisol® et le procédé d'absorption à base de MEA (monoéthanolamine). La comparaison des technologies est basée sur l'implémentation de l'unité de désulfuration à l'emplacement S2 (cf. Figure 2.4 et Figure 2.7-B). Toutes les simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel Aspen Plus V8.6.

La simulation du procédé Rectisol®, utilisant le méthanol comme solvant pour l'absorption physique, prend en compte un groupe froid pour la recirculation du solvant. Le procédé Rectisol® est intéressant ici car la pression élevée du gaz d'alimentation du système de traitement, situé sur l'emplacement S2, faciliterait et justifierait le recours à une absorption physique pour la désulfuration. En effet, le procédé Rectisol® nécessite des pressions opératoires élevées et un moindre besoin de compression au point S2, par rapport à S1 et S3 (cf. Figure 2.4), favorisant ainsi les économies d'énergie. De plus, le méthanol permet normalement d'absorber physiquement des impuretés, telles que les siloxanes et les COVNM (cf. section 1.5.3).

D'autre part, la possible utilisation de l'alkanolamine MEA en milieu aqueux ($MEA_{(aq)}$) est suggérée pour le traitement du biogaz, par différents auteurs, tels que : *N. Tippayawong et al.* (2010) [37] et *F.R.H. Abdeen et al.* (2016) [141]. L'absorption chimique avec des alkanolamines est toujours considérée comme le procédé le plus efficace pour éliminer les gaz acides d'un courant gazeux. Dans les alkanolamines, la MEA est la plus abordable (Tableau A1.2 de l'Annexe A1). L'utilisation de la $MEA_{(aq)}$ permettrait de purifier le biogaz de façon rapide et efficace (cf. section 1.5.1-B).

Pour le procédé de purification du biogaz en précombustion, l'idée serait donc d'implémenter les unités de désulfuration avant le PSA qui terminerait l'élimination partiellement du CO_2 provenant du biogaz brut, réduisant ainsi la charge d'opération du PSA, typiquement lors du démarrage des unités. Dans certains cas, il serait nécessaire de se dispenser d'unités spécifiques, tels que l'unité d'élimination des siloxanes en amont du PSA pour assurer son fonctionnement.

Les nouvelles unités des procédés comprendront des échangeurs de chaleur, pour les flux d'alimentation de la colonne d'absorption ; une pompe, pour le liquide d'alimentation ; et éventuellement un compresseur, pour le gaz d'alimentation.

Les unités de traitement sont conçues pour atteindre une purification des fumées avec une teneur maximale de 100 ppmv en SO_2 . Les conditions d'opération considérées pour la conception de chaque unité, ainsi que les résultats obtenus pour leurs comparaisons par rapport à l'utilisation du réacteur polyphasé avec le Superacide 9/1 sont détaillées ci-après.

Les comparaisons entre les procédés ont été orientées sur quatre spécificités liées aux ensembles d'unités de traitement :

- a) Les propriétés du solvant lors de l'alimentation et celles obtenues à la sortie de la colonne (ou réacteur) de désulfuration, (e.g., débits et les pertes du solvant dans la colonne).

- b) Les propriétés des courants gazeux en entrée et en sortie du réacteur de désulfuration, mais aussi au niveau des fumées (e.g., débits et les concentrations des composés).
- c) Les propriétés de l'unité de séparation utilisée. Par rapport à son fonctionnement : le type et les dimensions de la colonne (soit à garnissage, soit à barbotage) et respectivement les propriétés du garnissage ou du régime des bulles. Par rapport à l'efficacité de l'équipement, les pertes de solvant associées et les pourcentages des composés absorbés sont étudiées.
- d) Les consommations des systèmes additionnels nécessaires pour le fonctionnement adéquat de la colonne de séparation : pompes à liquide ou compresseurs.

L'analyse énergétique des unités opératoires autour du réacteur, ou colonne d'absorption, a nécessité l'estimation du coefficient de performance énergétique réel (COP). Celui-ci est considéré pour les cas où le refroidissement est infaisable avec les utilités gratuites (air/eau). Le COP dénote l'efficacité énergétique vis-à-vis de la puissance électrique à partir d'une source thermique. L'efficacité observée dans les machines réelles par rapport aux performances du COP théorique est d'environ 45 % (efficacité de Carnot des machines thermiques), éq 2.50. Pour les utilités à des températures inférieures à la température ambiante (considérée à 298 K) et jusqu'à 273 K, le COP des machines commercialement disponibles est considéré égal à 5 (COP = 5).

$$\text{COP} = 0,45 \left(\frac{T_{\text{froide}}}{T_{\text{chaude}} - T_{\text{froide}}} \right) \quad (\text{éq 2.50})$$

Etant donné que les échangeurs de chaleur nécessaires font partie des systèmes de refroidissement, la température froide à atteindre par un cycle thermodynamique (T_{froide}) serait égale à la température de consigne souhaitée pour le fluide à refroidir, moins un pincement égal à 5 K ; la température chaude (T_{chaude}) serait égale à la température ambiante de 298,15 K plus un pincement égal à 5 K.

2.5.1 COMPARAISON AVEC UN PROCÉDÉ ÉQUIVALENT AU RECTISOL® (ABSORPTION PHYSIQUE AVEC MÉTHANOL)

L'implémentation directe du procédé complet de Rectisol® deviendrait onéreuse pour le traitement d'un courant de biogaz, étant donnée la nécessité d'intégrer plusieurs étapes de stripping pour renouveler le solvant. En principe, ce procédé utilise normalement plusieurs soutirages et injections de fluides dans la colonne d'absorption [6], [33]. Il a été donc envisagé une colonne d'absorption physique, qui opère comme celle du Rectisol® - mais mécaniquement simplifiée, couplée à un groupe froid afin de conditionner le solvant pour son recyclage. Une colonne mécaniquement simplifiée fait référence à une structure solide, de diamètre fixe et dotée seulement d'une entrée et d'une sortie pour le gaz et pour le liquide.

Le schéma du procédé (simulation sur Aspen Plus V8.6) est montré dans la Figure 2.12. Le procédé nécessite l'installation d'unités opératoires additionnelles à la colonne d'absorption physique, afin de garantir la stabilité de fonctionnement par rapport aux conditions d'opération requises (cf. Tableau 1.4). Les conditions opératoires du procédé sont optimisées itérativement pour maximiser la séparation du gaz acide et minimiser la perte de solvant.

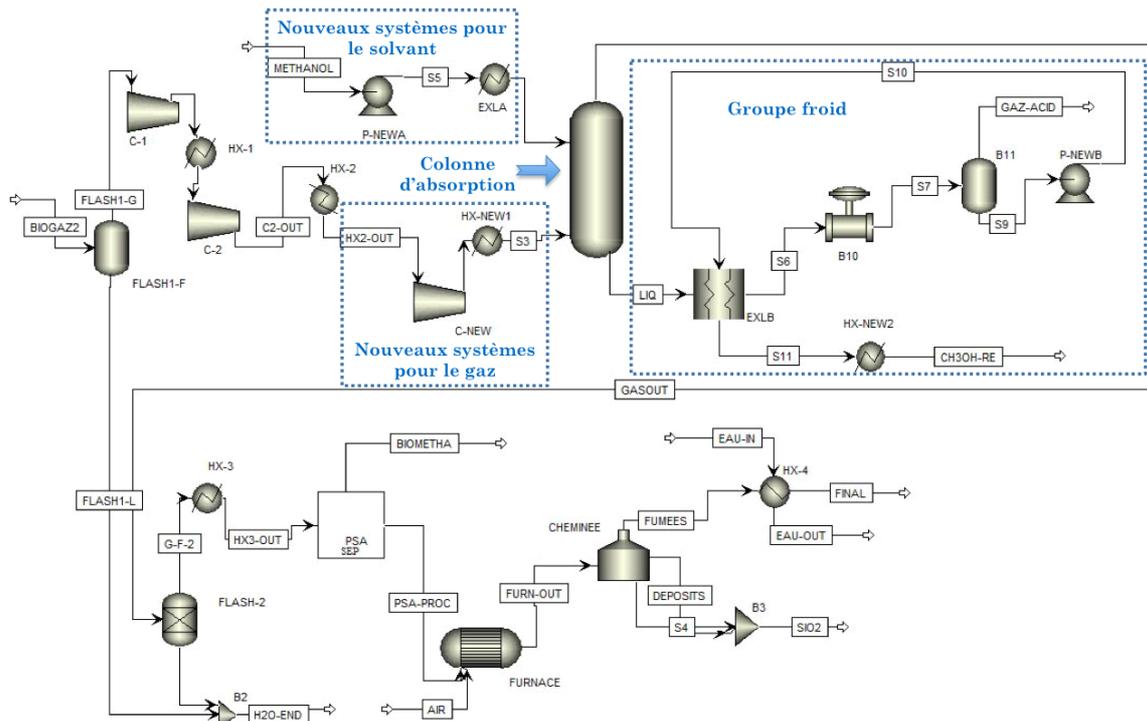


Figure 2.12. Simulation (Aspen Plus V8.6) du procédé équivalent au Rectisol® appliqué au biogaz. Emplacement de la colonne d'absorption en S2 dans le procédé de purification

Les opérations unitaires additionnelles sont (Figure 2.12) :

- Unités pour le conditionnement du gaz d'alimentation de la colonne, dont le compresseur (C-NEW) pour augmenter la pression jusqu'à 2735,8 kPa. Cette pression opératoire est établie comme la pression minimale d'opération du procédé Rectisol® (cf. Tableau 1.4). Le compresseur C-NEW est suivi par l'échangeur de chaleur (HX-NEW1), pour refroidir le gaz jusqu'à l'alimentation de 278,15 K. Cette température a été considérée, dans un premier temps, pour assurer l'état gazeux du biogaz à purifier, face à une éventuelle condensation d'eau au point de rosée ; et dans un second temps, pour éviter le possible entraînement du solvant par la phase gazeuse, résultant d'une vaporisation du gaz à hautes températures.
- Opérations unitaires pour l'alimentation du solvant dans la colonne, dont une pompe à liquide, pour augmenter la pression jusqu'à 2735,8 kPa. Cette dernière est suivie par une unité d'échange de chaleur (EXLB + HX-NEW2) pour le refroidir jusqu'à 205 K. Cette température est optimisée pour une perte minimale de solvant (moins de 3 %) et pour atteindre une efficacité plus élevée de séparation de H₂S. Cette optimisation a été conduite à partir des simulations de la colonne d'absorption en utilisant le module RadFrac sur Aspen Plus V8.6. à différentes températures d'opération. Les opérations unitaires de transfert de chaleur EXLB et HX-NEW2 correspondent à un seul et même échangeur. Elles sont simulées séparément et permettent d'estimer la puissance énergétique électrique à apporter au groupe froid.
- Opérations unitaires d'un groupe froid, permettant de conditionner le solvant sortant de la colonne, dans le but de pouvoir recycler une grande partie de celui-ci. Ce groupe froid est équipé d'une vanne d'expansion (B10), d'un séparateur flash adiabatique (B11), d'une pompe et d'échangeurs de chaleur. L'échangeur EXLA correspond aux échangeurs EXLB + HX-NEW2. Les pompes P-NEWA et P-NEWB correspondent au même équipement dans le procédé. Cette paire d'équipements est simulée et représentée séparément pour permettre d'analyser et de décrire le procédé général. Dans ce groupe froid, le méthanol chargé en gaz

acides et sortant de la colonne est ensuite réchauffé dans l'échangeur EXLB par le méthanol non chargé, obtenu par une expansion isenthalpique jusqu'à une pression de 500 kPa. Cette étape équivaut à la première colonne de stripage du procédé industriel Rectisol®. L'expansion permet de séparer les gaz acides absorbés par le solvant, puis de recycler ce dernier jusqu'à la colonne. Une partie de la chaleur d'EXLA est obtenue via EXLB entre les écoulements du solvant avant et après son utilisation, l'énergie thermique à fournir dans le procédé équivaut à la chaleur échangée en HX-NEW2. L'énergie électrique pour le pompage du liquide correspond à celle de la pompe P-NEWA.

Pour la conception du procédé Rectisol® - adapté pour le cas du biogaz, la simulation de l'ensemble des opérations unitaires à l'aide du logiciel Aspen Plus V8.6, est conduite en considérant les hypothèses suivantes :

- Le type de colonne choisi est dit « à garnissage ». Ce type de colonne est couramment utilisé pour le procédé Rectisol® [33].
- Le modèle thermodynamique utilisé est basé sur l'équation d'état PC-SAFT (Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory), en imposant sur le logiciel l'effet de la Constante de la loi d'Henry pour les composés gazeux solubles dans le solvant. Le modèle PC-SAFT est notamment recommandé pour l'absorption physique avec méthanol [142], étant donné le caractère polaire des solutions. Des détails supplémentaires sur le choix de celui-ci sont spécifiés dans l'Annexe A2.
- La modélisation de la colonne d'absorption sur le module RadFrac (mode opératoire Rated-based) du logiciel Aspen Plus V8.6 a considéré : 7 étages théoriques et le modèle de flux à contre-courant avec une résistance des phases de film (Film).
- Une validation préliminaire des paramètres de conception de la colonne d'absorption, ainsi que la précision du modèle thermodynamique – par rapport aux résultats de l'absorption, a été réalisée par comparaison avec des données expérimentales [142]–[144]. Les détails de cette validation ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans l'Annexe A2.
- Pour la simulation du groupe froid, le modèle thermodynamique choisi est basé sur l'équation d'état SR-POLAR, à savoir l'équation de Schwarzenuber et Renon. Ce modèle est d'abord une extension de l'équation de Soave-Redlich-Kwong pour les fluides polaires notamment. Le modèle SR-POLAR est tout autant recommandé pour des opérations sous hautes températures et hautes pressions, jusqu'à 5000 kPa [145].
- Pour les opérations unitaires autres que celles opérant avec du méthanol, le modèle thermodynamique utilisé est l'ELECTNRL (cf. section 2.4.1), ce modèle thermodynamique permet d'évaluer les propriétés des espèces ioniques en solution.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats obtenus pour la modélisation du système de traitement équivalent au Rectisol®, ainsi que sa comparaison avec l'utilisation d'un réacteur polyphasé sont montrés dans le Tableau 2.15. Ces résultats montrent que le débit du méthanol nécessaire pour une absorption physique est faible par rapport à la quantité du solvant Superacide 9/1. Ceci est expliqué par l'utilisation du méthanol à des températures beaucoup plus faibles, ainsi qu'à des pressions plus élevées, qui favorisent le transfert de masse. Les pertes du méthanol lorsqu'il est utilisé comme solvant (en raison de son évaporation à la phase gazeuse dans la colonne d'absorption) sont supérieures aux pertes d'acides lorsque le Superacide 9/1 est utilisé comme

solvant. Les dimensions du réacteur pour le Superacide 9/1 représentent un équipement plus volumineux que la colonne d'absorption pour le méthanol.

Tableau 2.15. Comparaison des procédés de désulfuration : un équivalent au procédé Rectisol® (avec une utilité froide) et un réacteur avec le Superacide 9/1. Traitement de 500 Nm³/h de biogaz avec 400 ppmv base sèche en H₂S à l'emplacement du traitement en S2

Propriétés	Absorption avec Méthanol			Procédé avec Superacide9/1		
	Alimentation	Sortie Colonne	Fumées	Alimentation	Sortie Colonne	Fumées
	Solvant			Solvant		
Type	Méthanol			Superacide 9/1		
Débit (l/min)	44,00	64,95		613,51	615,13	
Concentration (%mol)	100	96,26		77,6	76,9	
Pertes du solvant avec le gaz (%)		5,49 x 10 ⁻³			2,27 x 10 ⁻³	
Température (K)	205,0	248,83		298,52	303,15	
Pression (kPa)	2735,78	2735,78		861,26	861,26	
	Courant gazeux			Courant gazeux		
Débit (kmol/h)	21,33	18,47	16,89	21,33	15,59	14,47
Température (K)	278,15	240,41	388,92	310,00	304,01	382,77
Pression (kPa)	2735,78	2735,78	204,70	861,26	861,26	382,77
CH ₄ (%)	42,54	47,68		42,54	55,16	
CO ₂ (%)	29,34	20,85	24,80	29,34	16,75	21,33
H ₂ S (ppmv)	399,77	92,68		399,8	90,27	
H ₂ O (%)	0,63	0,00	4,62	0,63	0,00	5,30
O ₂ (%)	1,70	1,92	6,44	1,70	2,23	7,58
N ₂ (%)	25,01	28,72	62,85	25,01	25,31	64,74
SO ₂ (ppmv)			100,1			100,1
Ar (%)	0,70	0,80	1,25	0,70	0,45	0,96
Pentane - COVNM (ppmv)	386,25	7,26		386,25	0,01	
Diperoxol - Siloxane (ppmv)	3,52 x 10 ⁻⁵	3,27 x 10 ⁻⁷		3,52 x 10 ⁻⁵	8,54 x 10 ⁻¹⁸	
H ₂ SO ₄ (ppmv) / CH ₃ COOH (ppmv)					0,009 / 856,7	
CH ₃ OH (ppmv)		219,3				
	Colonne			Colonne		
Type	A garnissage contre-courant			Colonne à barbotage en co-courant		
Q _m ⁱ /Q _m ^c (mas./mas.)	2,00			91,45		
Garnissage (m ² /m ³) ou Régime	INTX Saddle Plastic 25 mm (984 m ² /m ³)			Régime Bubbly (20,50 m ² /m ³)		
Hauteur, H _c ou H _L (m)	1,47			3,20		
Hauteur/Diamètre, H/D	1,18			3,37		
CO ₂ absorbé (%)	38,47			58,28		
H ₂ S éliminé (SO ₂ équiv.) (%)	79,93			83,50		
Perte de CH ₄ avec le solvant (%)	2,97			4,74		
Taux de charge (mol H ₂ S / mol Solvant)	9,23 x 10 ⁻⁵			1,22 x 10 ⁻⁵		
Siloxanes absorbés (%)	99,20			100		
	Besoins énergétiques additionnels			Besoins énergétiques additionnels		
Pompe(s) pour le(s) liquide(s) ^(a)	Efficiéce (%)	85		85		
	Puissance, P _{pL} (W _e)	2250		9997,6		
Compresseur pour le gaz	P _{discharge} /P _{alimentation}	3,18		-		
	Efficiéce polytropic(%)	75		-		
	Puissance (W _e)	26609		-		
Echangeur de chaleur pour le gaz	Puissance thermique (W _{th})	39059		-		
	COP (-)	5,0		-		
	Puissance électrique (W _e)	7812		-		
Echangeur de chaleur pour le solvant ^(b)	Puissance thermique ^(b) (W _{th})	20978		-		
	COP (-)	0,92		-		
	Puissance électrique (W _e)	22878		-		

(a) Pour l'absorption avec le méthanol, le liquide est le solvant d'alimentation de la colonne. Par contre, pour le cas du procédé avec le Superacide 9/1, les liquides correspondent au solvant d'alimentation de la colonne et l'eau de refroidissement.

(b) En considérant l'utilité froid de recirculation du solvant

En ce qui concerne les résultats pour le gaz traité, les deux colonnes conçues permettent une élimination comparable de H₂S, de l'ordre de 80 % (Tableau 2.15). La valeur du taux de charge de H₂S dans le solvant sortant de la colonne est cependant supérieure pour le procédé utilisant du méthanol. Les deux procédés montrent toutefois différentes performances de séparation pour les autres composés gazeux. L'absorption de CO₂ est égale à 58,28 % avec le Superacide 9/1. Elle est inférieure dans le cas du méthanol avec une absorption égale à 38,47 % ce qui engendre ensuite une charge plus importante pour le PSA. En ce qui concerne les impuretés minoritaires (COVNM et siloxanes), les deux procédés disposent des méthodes différentes pour leur élimination, particulièrement pour les siloxanes : absorption physique avec le méthanol et absorption chimique avec le superacide. Les résultats concernant leur traitement montrent une élimination convenable mais inférieure pour le procédé utilisant le méthanol.

A propos des besoins énergétiques additionnels pour l'opération de chaque colonne de traitement, le procédé équivalent au Rectisol® requiert plus d'utilités d'eau et d'énergie afin de conditionner les écoulements d'alimentation de la colonne. Ces besoins proviennent des unités de refroidissement, ainsi que du compresseur de gaz et de la pompe à liquide. Malgré la récupération de chaleur via l'échangeur EXLB, l'opération à des températures inférieures à 273,15 K rend le système de refroidissement du liquide énergivore. Ceci se traduit par une consommation énergétique pour l'absorption avec le méthanol de 30,69 kW_e requise par les échangeurs de chaleurs et de 28,86 kW_e requise par les pompes et compresseurs ; tandis que la consommation énergétique du réacteur polyphasé à barbotage est de 10,00 kW_e pour la pompe de recirculation pour le refroidissement du solvant (Tableau 2.15).

Par conséquent, les besoins énergétiques du procédé d'absorption à base de méthanol sont beaucoup plus élevés que ceux du procédé proposé utilisant un réacteur polyphasé à barbotage et le solvant Superacide 9/1, pour la désulfuration du biogaz. De plus, il est nécessaire de prendre en compte l'ajout d'un traitement supplémentaire afin de réduire H₂S en soufre, car les gaz acides, résultant de l'absorption avec le méthanol, doivent être impérativement traités. En revanche, le réacteur polyphasé utilisant le Superacide 9/1, conçu dans la thèse, cible quant à lui la réduction *in situ* de H₂S en soufre.

2.5.2 COMPARAISON AVEC L'ABSORPTION CHIMIQUE EN UTILISANT LA MONOÉTHANOLAMINE (MEA_(AQ))

Les résultats obtenus, à partir de la simulation d'une colonne d'absorption avec la MEA, sont comparés à ceux obtenus par l'utilisation du réacteur polyphasé opéré avec le Superacide 9/1 comme solvant, afin d'obtenir le même degré de désulfuration. Le schéma du procédé (simulation sur Aspen Plus V8.6), qui utilise la colonne d'absorption opérée avec la MEA_(aq), est montré dans la Figure 2.13.

Les équipements additionnels à considérer pour le bon fonctionnement de la colonne d'absorption sont :

- Une pompe à liquide pour le solvant afin de l'injecter dans la colonne, avec une pression de 861,26 kPa.
- Un échangeur de chaleur pour garantir l'alimentation du solvant à 321,22 K.

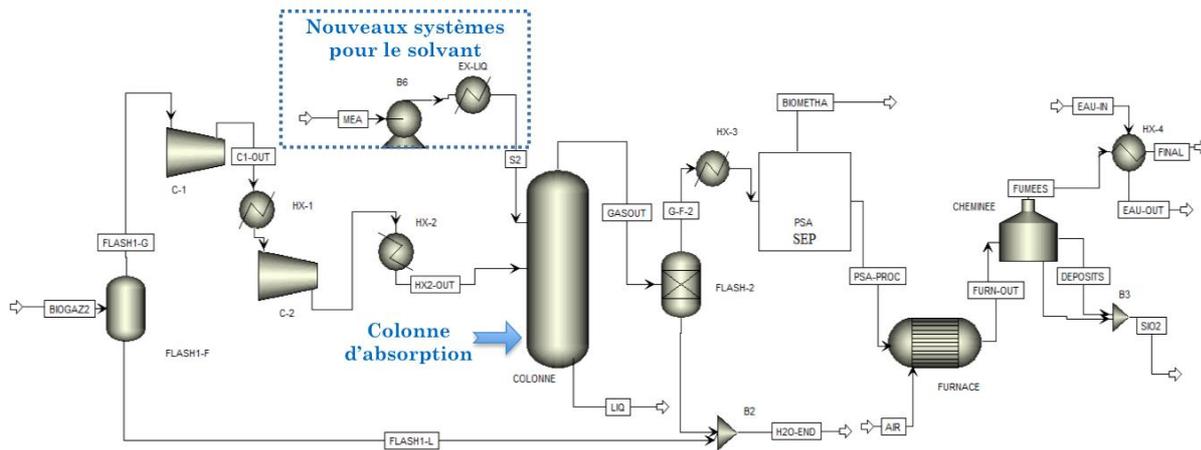


Figure 2.13. Simulation (Aspen Plus V8.6) du procédé pour l'implémentation d'une absorption chimique avec $MEA_{(aq)}$ 17 %mas. appliqué au biogaz. Emplacement de la colonne d'absorption en S2 dans le procédé de purification

Dans le cadre de la conception du procédé avec la $MEA_{(aq)}$ - adapté pour le cas du biogaz, la simulation de l'ensemble des opérations unitaires est conduite en considérant les hypothèses suivantes :

- Une colonne à garnissage est choisie pour l'absorption chimique. Ce type de colonne fonctionne souvent avec les alkanolamines pour l'absorption. Elle limite les fuites de CO_2 ou des gaz acides avec le solvant en comparaison aux colonnes à plateaux [33]
- Le modèle thermodynamique considéré pour la colonne est l'ELECNRTL, en imposant l'effet de la Constante de la loi d'Henry pour les composés gazeux solubles dans le solvant. Ce modèle permet de considérer les effets et les interactions ioniques du solvant avec les composés du gaz. Des détails supplémentaires justifiant ce choix sont donnés dans l'Annexe A3.
- La modélisation de la colonne d'absorption sur le module RadFrac (mode opératoire Rated-based) du logiciel Aspen Plus V8.6 a été réalisée en considérant les propriétés suivantes : 7 étages théoriques, le modèle de flux « Mixed » avec des résistances des phases de films réactionnels (Filmrxn), et avec le critère d'absorbeur activé pour un minimum de 200 itérations par calcul.
- Le modèle thermodynamique AMINES est utilisé pour la pompe d'alimentation du solvant, ainsi que pour l'échangeur de chaleur du même écoulement. Le modèle AMINES est basé sur les équations de Kent-Eisenberg qui reposent sur une méthode empirique permettant de calculer les fugacités des composés dans la phase liquide à partir des constantes d'équilibre [145].
- La simulation de l'absorption chimique des gaz acides avec la $MEA_{(aq)}$ a nécessité de prendre en compte les réactions d'équilibre des espèces avec l'eau, aussi bien que les réactions cinétiques ou d'équilibre entre tous les composés du système. Ces réactions sont détaillées dans le Tableau A3.1 de l'Annexe A3.
- Une validation préliminaire des paramètres de conception, ainsi que la précision du modèle thermodynamique (en considérant les résultats de l'absorption) a été réalisée en fonction des données expérimentales disponibles pour des procédés industriels existants : un prototype de laboratoire (petite taille), une unité de pilotage (taille moyenne) et une usine de gaz naturel (taille industrielle). Les détails de cette validation sont présentés dans le Tableau A3.2 de l'Annexe A3.

- La concentration de l'amine est fixée à 17 % mass. Cette valeur est aussi recommandée pour le travail avec la MEA (cf. Tableau A1.2 de l'Annexe A1).

Le procédé complet d'élimination des gaz acides à l'aide d'alkanolamines requiert une étape de régénération à haute température pour le solvant. Cette régénération est énergétiquement coûteuse et elle demande également l'installation d'au moins une colonne supplémentaire dans le système de traitement. Par conséquent, l'implémentation du procédé de traitement avec la MEA_(aq), pour le traitement partiel du biogaz, est limitée à la simple utilisation d'une colonne d'absorption et au remplacement périodique du solvant, évitant ainsi l'étape de régénération du solvant. Cette décision est en accord avec le système pilote proposé, évalué et rapporté par *N. Tippayawong et al.* [37] pour la purification spécifique du biogaz.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats obtenus pour le procédé avec la MEA_(aq), ainsi que ceux concernant le procédé basé sur l'utilisation du Superacide 9/1, sont donnés dans le Tableau 2.16. Ces résultats montrent que le débit optimal du solvant requis pour le procédé avec la MEA_(aq) est inférieur à celui du procédé avec le Superacide 9/1. Néanmoins, les pertes du solvant, liées à l'évaporation et à l'entraînement par l'écoulement gazeux, sont assez importantes dans le cas de l'alkanolamine (égales à 11,22 %) et presque négligeables pour le solvant Superacide 9/1 (< 10⁻³ %). Les valeurs de concentration du solvant perdu dans la phase gazeuse en sortie de colonne sont quasiment 8 fois plus élevées pour la MEA que pour le Superacide (AAc + AS). Les résultats montrent également que le taux de charge de H₂S dans le solvant est supérieur pour l'alkanolamine par rapport au Superacide 9/1.

Il est important de remarquer l'humidification du gaz en sortie de la colonne avec la MEA_(aq) : une concentration en H₂O égale à 9,77 % à la sortie de la colonne (Tableau 2.16) ce qui indique une perte en eau du solvant. Ce phénomène n'a pas lieu quand le Superacide 9/1 est utilisé comme solvant.

En ce qui concerne l'absorption de CO₂, l'alkanolamine permet d'éliminer plus de CO₂ contenu dans le gaz comparativement au Superacide 9/1, respectivement 70 % pour la MEA_(aq) et 58,28 % pour le Superacide 9/1 (Tableau 2.16). Ce comportement est l'exact contraire de ce qui se produit avec les composés minoritaires, tels que les COVNM et les siloxanes. Ces derniers sont complètement absorbés par le Superacide 9/1, alors qu'ils ne le sont que partiellement par la MEA_(aq).

Les colonnes d'absorption avec la MEA_(aq) sont moins hautes et moins volumineuses que celles de la colonne à barbotage avec le Superacide 9/1. Ces valeurs correspondent à la quantité volumétrique des solvants utilisés (Tableau 2.16).

En ce qui concerne les besoins énergétiques, le procédé avec la MEA_(aq) requiert environ 39,98 kW_{th} pour l'échangeur de chaleur du solvant et 459 W_e pour la pompe à liquide d'alimentation de la colonne ; tandis que le Solvant Superacide 9/1 requiert 10,00 kW_e pour la pompe de recirculation servant au refroidissement du solvant (Tableau 2.16).

Tableau 2.16. Comparaison des procédés de désulfuration : une colonne d'absorption chimique avec MEA_(aq) et une colonne avec le Supercide 9/1. Procédés conçus pour le traitement du biogaz avec 400 ppmv base sèche en H₂S et l'emplacement du procédé en S2

	Absorption avec MEA _(aq)			Procédé avec Supercide 9/1		
	Alimentation	Sortie Colonne	Fumées	Alimentation	Sortie Colonne	Fumées
	Solvant			Solvant		
Type	MEA _(aq)			Supercide 9/1		
Débit (l/min)	29,94	34,96		613,51	615,13	
Concentration (%mol)	4,95	5,03		77,6	77,0	
Pertes du solvant avec le gaz (%)		11,22			2,27 x 10 ⁻³	
Température (K)	321,22	359,01		298,52	303,15	
Pression (kPa)	861,26	851,13		861,26	861,26	
	Ecoulement gazeux			Ecoulement gazeux		
Débit (kmol/h)	21,33	18,62	14,40	21,33	15,59	14,47
Température (K)	310,00	368,40	380,89	310,00	304,01	382,77
Pression (kPa)	861,26	851,00	204,70	861,26	861,26	382,77
CH ₄ (%)	42,54	48,71	0,00	42,54	55,16	
CO ₂ (%)	29,34	10,09	11,62	29,34	16,75	21,33
H ₂ S (ppmv)	399,8	79,8	0,0	399,8	90,27	0,0
H ₂ O (%)	0,63	9,77	5,68	0,63	0,00	5,30
O ₂ (%)	1,70	1,95	7,39	1,70	2,23	7,58
N ₂ (%)	25,01	28,66	73,84	25,01	25,31	64,74
SO ₂ (ppmv)			99,85			100,1
Ar (%)	0,70	0,79	1,45	0,70	0,45	0,96
Pentane - COVNM (ppmv)	386,25	322,75	0,00	386,25	0,01	
Diperoxol - Siloxane (ppmv)	3,52 x 10 ⁻⁵	4,14 x 10 ⁻¹²		3,52 x 10 ⁻⁵	8,85 x 10 ⁻¹⁸	
H ₂ SO ₄ (ppmv) / CH ₃ COOH (ppmv)					0,009 / 847,6	
MEA (ppmv)		6357,98				
	Colonne			Colonne		
Type	A garnissage contre-courant			Colonne à barbotage en co-courant		
Q _m ^L / Q _m ^G (mas/mas)	2,00			91,45		
Emballage (m ² /m ³) ou Régime	INTX Saddle Plastic 25 mm (984 m ² /m ³)			Régime bubbly (20,50 m ² /m ³)		
Hauteur, H _c ou H _L (m)	1,9			3,20		
Hauteur/Diamètre, H/D	4,80			3,37		
CO ₂ éliminé (%)	70,0			58,28		
H ₂ S éliminé (SO ₂ équiv.) (%)	82,6			83,50		
Perte de CH ₄ avec le solvant (%)	0,09			4,74		
Taux de charge (mol H ₂ S / mol solvant)	2,01 x 10 ⁻⁵			1,22 x 10 ⁻⁵		
Siloxanes absorbés (%)	89,75			100		
	Besoins énergétiques additionnels			Besoins énergétiques additionnels		
Pompe pour le liquide d'alimentation de la colonne	Efficiéce, %	0,85		85		
	Puissance, P _{PL} (W _e)	458,80		9997,6		
Echangeur de chaleur pour le solvant	Puissance thermique (W _{th})	39979		-		

2.5.3 COMPARAISON GLOBALE

En considérant l'ensemble de résultats obtenus pour les différents procédés de désulfuration de biogaz en précombustion, une comparaison générale de leurs performances de séparation et de leurs performances énergétiques est réalisée.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats regroupés des Tableaux 2.15 et 2.16 sont résumés dans la Figure 2.14. Il est possible de faire une comparaison relative aux performances de séparation, en fonction des profils d'élimination de soufre dans les fumées ; mais également en rapport à leurs besoins énergétiques. Ces besoins sont représentés par des flèches rouges, pour l'énergie électrique ou thermique nécessaire pour chauffer un ou plusieurs courants de chaque procédé, et par des flèches jaunes, pour l'énergie électrique requise par les machines tournantes additionnelles dans les procédés, telles que les pompes et les compresseurs.

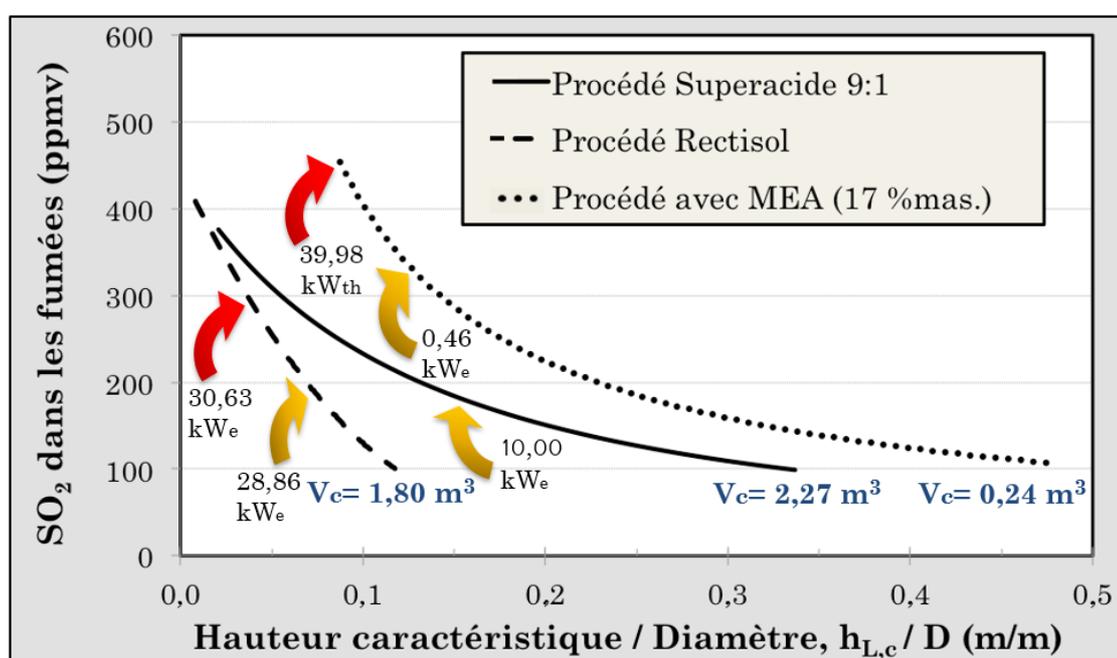


Figure 2.14. Comparaison générale des procédés de désulfuration en prétraitement du biogaz : débit de 500 Nm³/h biogaz avec 400 ppmv nominaux en H₂S et emplacement de procédé de traitement en S2. Les besoins énergétiques sont représentés par les flèches rouges (énergie électrique ou thermique) et par les flèches jaunes (énergie électrique requise par les machines tournantes)

Les profils de teneur en SO₂ des fumées produites par la combustion de biogaz, pour les trois unités de désulfuration étudiées (Figure 2.14), sont présentés en fonction du rapport entre la hauteur des colonnes (à garnissage pour le méthanol et la MEA_(aq), à barbotage avec des réactions polyphasées pour le Superacide 9/1) et leur diamètre respectif. Ce rapport caractéristique permet d'analyser la compacité de chaque unité. Les résultats permettent de classer chaque unité de désulfuration de la plus compacte à la plus ample :

Compacité : Méthanol > Superacide 9/1 > MEA_(aq).

Il faut noter que la compacité n'est pas directement liée au volume de chaque unité. Le classement par rapport au volume de celles-ci est :

Voluminosité : Superacide 9/1 > Méthanol > MEA_(aq).

D'autre part, les besoins énergétiques pour chaque unité présentée sont classés du plus énergivore au moins énergivore, à partir de la somme des valeurs correspondant aux besoins d'énergie électrique ou thermique pour chauffer des écoulements ou pour opérer les machines tournantes. Le classement est le suivant :

Besoin d'énergie : Méthanol > MEA_(aq) > Superacide 9/1

Ces résultats permettent d'identifier les avantages du nouveau réacteur polyphasé utilisant le Superacide 9/1 :

- Le réacteur polyphasé avec le Superacide 9/1 montre une compacité et des dimensions réalistes pour une implémentation industrielle, la hauteur maximale de ce réacteur ne dépassera pas 3,2 m. Cette propriété est intéressante dans la comparaison avec le procédé à base de MEA_(aq). Une compacité plus importante serait possible si la colonne opérait avec un écoulement gaz-liquide à contre-courant, afin d'améliorer le transfert de masse ; cependant, il n'existe pas de relations mathématiques ni de données expérimentales permettant d'assurer une stabilité hydrodynamique pour ce type de réacteur.
- Le procédé utilisant le Superacide 9/1 est le seul à ne pas avoir besoin de sources d'énergie provenant d'un groupe froid pour refroidir les courants d'alimentation du réacteur. L'eau à température ambiante, utilisée pour le refroidissement, permettrait d'atteindre les températures nécessaires pour les écoulements d'alimentation de la colonne.
- Les utilités requises d'eau et d'énergie pour le procédé utilisant le Superacide 9/1 sont des plus simples : deux pompes à liquide, l'une pour la recirculation du solvant et l'autre pour la recirculation d'eau de refroidissement du solvant. La puissance énergétique totale des pompes est d'environ 10,0 kW_e. Par contre, le procédé à base de MEA_(aq) nécessite un échangeur de chaleur avec une puissance thermique d'environ 40 kW_{th} et une pompe pour conditionner le solvant d'alimentation avec une consommation électrique égale à 0,46 kW_e. Pour le procédé à base de méthanol, un groupe froid, une pompe à liquide, un échangeur pour le solvant, un compresseur, ainsi qu'un échangeur pour le gaz d'alimentation de la colonne sont nécessaires. Ce dernier procédé requiert environ 59,5 kW_e au total pour son opération.
- Le procédé utilisant le Superacide 9/1 est celui dont les pertes de solvant sont les plus faibles (en pourcentage et en quantité massique).
- Le procédé utilisant le Superacide 9/1 est le seul à éliminer complètement les siloxanes et les COVNM du biogaz brut.

Les inconvénients du procédé utilisant le Superacide sont :

- La corrosivité associée aux acides AS et AAc, ainsi que leur volatilité à hautes températures, rendent contraignants la manipulation et le stockage des solvants. Le stockage doit être fait à des températures inférieures à leur point de vaporisation à pression atmosphérique : AS (< 393 K pour des solutions > 50 % mas) et AAc (~391 K). Au même titre, des conditions de métrologie spécifiques et de sélection de matériaux de construction sont nécessaires lors de la conception du réacteur polyphasé et de la tuyauterie.
- Le procédé avec le Superacide 9/1 possède les pertes de méthane dans la colonne les plus élevées. Cependant, ces pertes restent inférieures à 5 % dans la colonne, ce qui est une limite conventionnelle de tolérance des pertes dans la plupart des procédés.

- Le réacteur pour l'utilisation du Superacide 9/1 est un système volumineux, mais avec une flexibilité de variation opératoire des débits et des concentrations du gaz à traiter, contrairement aux autres systèmes conventionnellement utilisés.
- Le procédé à base de Superacide 9/1 a été conçu pour une élimination partielle des gaz acides, dans la limite du possible pour son application aux petites échelles du biogaz (décharges et STEPs). Des études supplémentaires de faisabilité technico-économique seraient nécessaires pour une élimination complète de H₂S et de CO₂.

En résumé, les comparaisons d'un nouveau procédé utilisant le Superacide 9/1 avec d'autres procédés également recommandés pour la désulfuration du biogaz, tels que ceux opérant avec le méthanol et l'alkanolamine MEA_(aq), ont montré les avantages pour le nouveau réacteur opérant avec le Superacide 9/1 quant à sa compacité et son efficacité énergétique. Les inconvénients majeurs du nouveau procédé sont liés aux propriétés de corrosivité et de volatilité des solvants qui requièrent une attention particulière pour leur manipulation et leur stockage.

2.6. CONCLUSIONS

Une méthodologie a été proposée pour étudier la faisabilité du traitement de gaz acides, COVNM et siloxanes présents dans un le biogaz brut en tenant compte des aspects physico-chimiques, techniques et opérationnels d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide acétique. Les gaz acides contenus dans le biogaz sont partiellement solubles dans les acides du mélange en phase liquide, ce qui est important pour leur absorption physique. Le mélange en solution aqueuse concentré pour l'acide sulfurique (AS) avec l'acide acétique glacial (AAc) forme une solution avec des propriétés connues comme « superacide ». De plus, l'acide sulfurique est aussi connu pour réduire directement le H₂S en soufre, et pour éliminer les siloxanes. Cette idée consistant à utiliser un superacide pour le traitement du biogaz brut est totalement innovante.

Tout d'abord, une analyse thermodynamique a démontré que la réaction directe entre le mélange d'acides en phase liquide et les gaz acides du biogaz conduisant à la formation du charbon solide, proposée dans certains documents de l'état de l'art, n'est pas possible. Il est démontré que l'énergie libre de Gibbs de réaction ($\Delta G_{\text{réaction}}$) oscille entre des valeurs positives et négatives, la viabilité de la réaction oscille donc également. Par conséquent, il a été proposé dans le cadre de la thèse un système de réactions en phase liquide entre le H₂S et l'acide sulfurique, en présence d'acide acétique.

Les effets de l'absorption physique et des réactions chimiques entre les phases liquide et gazeuse ont été ensuite étudiés. Le solvant superacide aide à l'oxydation chimique de H₂S avec la base conjuguée du superacide, à la stabilisation de l'acide sulfurique de la solution, ainsi qu'à l'absorption physique des espèces contaminant le gaz (une absorption partielle pour le CO₂ et complète pour les COVNM et les siloxanes). Le rapport de concentration molaire à utiliser pour le mélange d'acides dans le solvant a été fixé à 9/1 pour les acides du solvant (AS/AAc respectivement), afin de garantir les propriétés superacides souhaitées. Ce solvant est donc nommé Superacide 9/1.

L'utilisation du Superacide 9/1 pour la désulfuration du biogaz a été proposée dans des colonnes réactives polyphasées à barbotage. Le choix de cet équipement de transfert de masse est basé sur l'effet remarquable de la vitesse de réaction globale par rapport au transfert de masse à travers des phénomènes diffusif et convectif. Le but du réacteur polyphasé est de

réduire en dessous des valeurs réglementaires la concentration finale en SO_2 dans les fumées sortant du procédé. Cette réduction va jusqu'à 100 ppmv, à partir d'une alimentation de biogaz pouvant contenir entre 400 et 1500 ppmv en H_2S (nominales ou base sèche).

En outre, l'étude a permis d'identifier l'emplacement le plus pertinent de l'unité de désulfuration, à savoir entre le système de compression et le PSA, dans des unités de biogaz existantes (emplacement S2). Cet emplacement permet également d'éliminer simultanément les composés minoritaires spécifiques au biogaz, tels que les COVNM et les siloxanes.

Le dimensionnement des réacteurs polyphasés à barbotage a été basé, dans un premier temps, sur les contraintes des réactions chimiques de la conversion de H_2S en SO_2 et en soufre solide, ainsi que sur les limitations de solubilités des composés soufrés. Il a donc été tenu compte de toutes les réactions possibles, ainsi que des contributions de la loi d'Henry pour les composés gazeux transférables dans la phase liquide. Dans un second temps, l'évaluation de la stabilité hydrodynamique a été prise en compte afin d'assurer le régime bubbly ainsi que la stabilité opérationnelle de la colonne à bulles à l'échelle des bulles, à l'échelle de l'équipement et à l'échelle industrielle. L'outil de dimensionnement et de modélisation des réacteurs du type colonne à barbotage, ainsi que des procédés de purification du biogaz, était Aspen Plus couplé à VBA/Excel. Une attention particulière a été portée aux modèles thermodynamiques utilisés dans chaque opération unitaire du procédé. Le modèle thermodynamique ELECNRTL a été choisi afin de considérer les effets des espèces ioniques en solution. Différents modèles ont été également utilisés en fonction de la modélisation en cours, tels que le PC-SAFT pour les interactions d'espèces polaires (méthanol) ; ainsi que le modèle AMINES, pour des systèmes de comparaison établis avec les alkanolamines.

Les résultats sur le dimensionnement du réacteur polyphasé opérant avec le Superacide 9/1 ont démontré sa faisabilité technique, dans l'emplacement S2, pour un équipement d'un diamètre de 0,95 m et d'une hauteur du liquide de 3,2 m. Un débit entre 10 et 172 L/s du solvant permettrait le traitement de 500 Nm^3/h de biogaz brut avec une teneur en H_2S entre 400 et 1500 ppmv (base sèche).

L'analyse de possibles instabilités dans le fonctionnement de la colonne a été conduite numériquement par l'estimation du paramètre f_i . Celui-ci a démontré que les possibles perturbations de transfert de masse en régime permanent sont négligeables. Puis, les valeurs obtenues pour les nombres adimensionnels caractéristiques de la colonne réactive (Re , Fr , Pe et We), ainsi que la relation entre eux, ont également permis de définir les conditions opératoires nécessaire au bon fonctionnement du réacteur à barbotage (surtout concernant la dispersion axiale du gaz, plus importante que celle du liquide, pour éviter la recirculation interne de ce dernier). Finalement, lors de la comparaison entre le procédé de désulfuration avec le Superacide 9/1 et les procédés traditionnels rapportés pour le traitement du biogaz (dont l'absorption avec la $\text{MEA}_{(aq)}$ et celle avec le méthanol), des avantages et des inconvénients ont été constatés. Les propriétés les plus avantageuses du nouveau procédé sont : la compacité et la simplicité globales du système, une demande énergétique plus faible pour son opération, la capacité d'adapter la performance de séparation avec le débit du solvant pour une dimension fixe optimisée, la capacité d'éliminer les siloxanes et les COVNM simultanément, et la capacité d'absorber partiellement le CO_2 . Les inconvénients du système sont associés à la corrosivité et à la volatilité des solvants lors de leur manipulation et de leur stockage, ainsi qu'à une perte en méthane du biogaz supérieure aux autres procédés mais inférieure à 5 %, dans les conditions de dimensionnement optimales.

CHAPITRE 3

DESULFURATION DE BIOGAZ EN POSTCOMBUSTION AVEC DU BICARBONATE DE SODIUM

3.1 NOMENCLATURE DU CHAPITRE

Acronymes	
A.D.E.S.	Prototype de désulfuration des fumées basé sur la sorption sèche. « Adsorption-based desulfurization engineering system »
DAQ	Système d'acquisition des données de laboratoire sur LabView
EPI	Équipement de protection individuelle
NDIR	Analyseur infrarouge pour la composition de SO ₂ dans l'écoulement gazeux « Non-dispersive infrared analysis »
Composés Chimiques	
H₂O	Eau
CO₂	Dioxyde de carbone
Na₂CO₃	Carbonate de sodium
Na₂SO₃	Sulfite de sodium
Na₂SO₄	Sulfate de sodium
SO₂	Dioxyde de soufre
Lettres Grecques	
ℱ_{SO2}	Diffusivité du SO ₂ de gaz dans le solide (m ² /s)
α	Symbole mathématique de proportionnalité (Annexe A7) (éq A7.3) (-)
β	Fraction de NaHCO ₃ que se décompose par R 3.1 (mol/mol)
β₀	Coefficient de traînée en état stationnaire (kg/m ³ /s)
γ	Constante diélectrique (-)
Ω	Constante de proportionnalité entre ΔP et Q _m pour la calibration du débitmètre FI-02 (Annexe A7) (éq A7.3) (g. s ⁻¹ bar ^{-0.5})
τ	Temps de séjour du réacteur (s)
τ_B	Temps pour la décomposition per particule de NaHCO _{3(s)} (s)
τ_{Decomp.}	Temps de décomposition du garnissage (s)
τ_p	Temps d'obstruction des pores (s)
τ_{sf}	Temps de sulfatation (s)
ρ	Densité (kg/m ³)
σ_{sol.}	L'écart-type de la distribution des tailles des particules (-)
μ	Viscosité dynamique du flux (Pa s)
∅	Taux de vide (-)
ϖ	Tortuosité d'un lit solide (-)
θ_{lit}	Conversion du lit de solides (mol/mol)
Variables mathématiques	
ΔG_{réaction}	Energie libre Gibbs de réaction (kJ/mol)
ΔH_{réaction}	Enthalpie de réaction (kJ/mol)
ΔS_{réaction}	Entropie de réaction (kJ/(mol K))
ΔP	Différence de pression d'entrée et sortie du réacteur (kPa)
a	Section transversale du réacteur (m ²)
Ar	Nombre d'Archimède (-)
B_{i=1-6}	Coefficients de l'équation de stabilité du réacteur (éqs 3.45) (-)
C_{SO2}	Concentration de SO ₂ (mol/m ³ pour les modèles numériques ou ppmv pour le prototype)
C_{vm}	Coefficient virtuel de masse volumétrique (-)
D	Diamètre du réacteur (m)
Dp	Diamètre des pores d'un lit solide (m)
Da	Nombre de Damköhler d'un réacteur
dp	Diamètre de particules de NaHCO ₃ (m)
dpμ	Diamètre de la particule (NaHCO ₃) en (μm)
ℱ_{SO2}	Diffusivité de SO ₂ (m/s)
ℱ_{SO2,app}	Diffusivité apparente de SO ₂ (m/s)
E_{DC}	Coefficient de dispersion axiale du gaz (m ² /s)
F	Débit à l'entrée du réacteur (Nm ³ /s)
f₁	Facteur de stabilité d'une dispersion gaz-solide (-)
g	Force gravitationnelle (9,8 m/s ²)
G₀	Débit massique à travers du réacteur (kg/(m ² .s))
K₁	Constante de réaction - éq 3.1 (m/s)
K_{d,1}	Constante de réaction de décomposition - éq 3.2 (mol/(m ² .s))
K_{d,2}	Constante de réaction de décomposition - éq 3.3 (m/s)
K₂	Constante la réaction - éq 3.4 (m/s)
L	Longueur totale du réacteur (m)
M	Mass (g)
Mw	Masse moléculaire (g/mol)
Mρ	Densité molaire (mol/m ³)
N_{Na2SO3-Ri}	Débit de production de Na ₂ SO ₃ , selon le temps d'exposition au gaz, à partir de la réaction R-i (mol/m ³)
N_R	Débit de production total de Na ₂ SO ₃ (mol/m ³)
Pe	Nombre adimensionnel de Peclet (-)
Pe_{lit}	Peclet dans un lit de solides (-)
P*	Constante de blockage (kmol s m ⁻³)
P₀ et P_L	Pressions du gaz à l'entrée et sortie du réacteur (Pa)
P_k	Facteur de garnissage ou lit de solides (m ³ /m ²)
Q	Débit volumétrique (m ³ /s)
Q_m	Débit massique (g/s)
R	Constante de gaz parfait (8,314 m ³ .Pa mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Re	Nombre de Reynolds
Re_{lit}	Reynolds du garnissage avec des particules
r_i	Vitesse de la réaction de l'i-composé (unité indiquée)
T	Température (K)
t	Temps d'expérimentation (s)
TV	Tension électrique (V)
U	Vitesse axiale ou superficielle (m/s)
V	Volume du réacteur (m ³)
x_i	Concentration de l'i-composé (mol/mol)
Z	Longueur du réacteur (m)
Étiquettes du procédé (Prototype A.D.E.S.)	
C	Compresseur (-)
FI	Débitmètre (g/s)
FIC	Vanne électronique pour le contrôle du débit (% ouverture)
FX	Filtre à particules et à coalescence (-)
HX	Echangeur de chaleur (-)
MX	Filtre des composés acides et d'aérosols pour des fumées (-)
P	Pompe à liquide (-)
PI	Indicateur local de pression (bar/psi)
PIT	Indicateur de pression par signal au DAQ (-)
TI	Indicateur de température par signal au DAQ (-)
TIC	Contrôleur et Indicateur de température par signal au DAQ (°C ou K)
SCC-E	Pompe d'alimentation du gaz à l'analyseur NDIR
V	Conteneur de liquide (-)
VA	Clapet anti-retour (-)
VP	Vanne à pointeau (-)
VS	Soupape proportionnel (-)
VX	Vanne de 4-routes en téflon (-)
X	Port d'analyse de la composition de SO ₂ (mA/ ppmv)
XG	Tamis ou maille de protection du réacteur (25 μm)
XV	Cylindre du mélange des gaz (-)
Indices et Exposants	
aq	En solution aqueuse
Exp.	Donnée(s) expérimentale(s)
Sim.	Donnée(s) obtenue(s) par simulation numérique
Theo.	Donnée(s) théorique(s) rapportées(s)
G	Phase gazeuse
S	Phase solide
max	Condition maximale
mf	Relatif au phénomène de fluidisation
lit	Relatif au lit de solides dans le réacteur
0	Relatif à l'alimentation du réacteur Z=0
L	Relatif à la sortie du lit de solides Z=L
rxn	Relatif à la réaction

3.2. INTRODUCTION

Afin de réduire le SO_2 rejeté avec les fumées, produit par la combustion de H_2S contenu dans le biogaz brut ou provenant des gaz - pauvres en méthane - issus de l'épuration du biogaz, il a été étudié la possibilité de l'utilisation du bicarbonate de sodium (NaHCO_3) dans un réacteur polyphasé gaz-solide. En effet, ce procédé de sorption sèche permet de convertir les composés soufrés et de réutiliser ultérieurement leurs sous-produits, sous la forme de sulfates et de sulfites de sodium. Il permet également de récupérer la chaleur émanant du gaz avec un moindre risque de formation de condensats acides, engendrés par les réactions entre les composés soufrés et l'eau à basse température.

Ce chapitre a donc pour objectif d'étudier le réacteur de désulfuration en postcombustion qui pourrait être proposé et son impact technologique, environnemental et économique. Cette étude est basée sur la modélisation, la conception et la construction d'un prototype du système de réaction polyphasé gaz-solide à lit fixe (SO_2 - NaHCO_3). Les essais menés ont pour but l'amélioration du modèle numérique développé. Une particulière attention est portée sur l'influence de la taille des particules, sur la performance de désulfuration et sur la perte de pression dans le réacteur.

La méthodologie suivie pour cette étude et le plan de présentation des sections composant ce chapitre sont résumés schématiquement dans la Figure 3.1. Le modèle mathématique a été développé à l'aide des logiciels Matlab, Aspen Plus V8.6 et MS Excel et prend en compte les phénomènes de diffusion et de convection dans le réacteur, ainsi que les changements des compositions du garnissage solide et du courant gazeux à travers celui-ci ; ce qui constitue un apport scientifique original. Le modèle estime les temps de fonctionnement du réacteur avant que le remplacement du lit fixe soit nécessaire. Il considère un régime « pseudo-stationnaire » afin d'inclure la variation des profils de concentration du gaz et la dégradation progressive du garnissage après avoir été exposé aux fumées. Le modèle permet de dimensionner et d'optimiser la performance du réacteur en fonction des paramètres suivants : le diamètre du réacteur, le diamètre des particules solides et le taux du vide du lit de solides. La validation du modèle - quant à la cinétique chimique et aux paramètres utilisés - a été conduite à l'aide des données rapportées par d'autres chercheurs. Les équations de bilan de matière de Navier-Stokes, sur lesquels le modèle a été fondé, ont été également validées. Finalement, une étude de viabilité technico-économique est présentée en comparant le système proposé avec celui qui utilise le charbon actif pour l'adsorption du SO_2 .

Dans un second temps, les expériences en laboratoire ont permis d'améliorer le modèle numérique et de proposer des corrélations mathématiques pour décrire le fonctionnement du réacteur. La dernière section du chapitre présente donc les détails sur le prototype d'expérimentation conçu et construit intégralement dans le cadre de la thèse. Le prototype est constitué principalement d'une unité de mélange et de pré-conditionnement des écoulements gazeux, une unité de réaction modulaire, un système de mesure de la composition du SO_2 basé sur la technique d'infrarouge non-dispersif (NDIR), et un scrubber des gaz pour les gaz sortants du banc d'essai. Cette section décrit également la méthode de traitement des données expérimentales provenant du prototype.

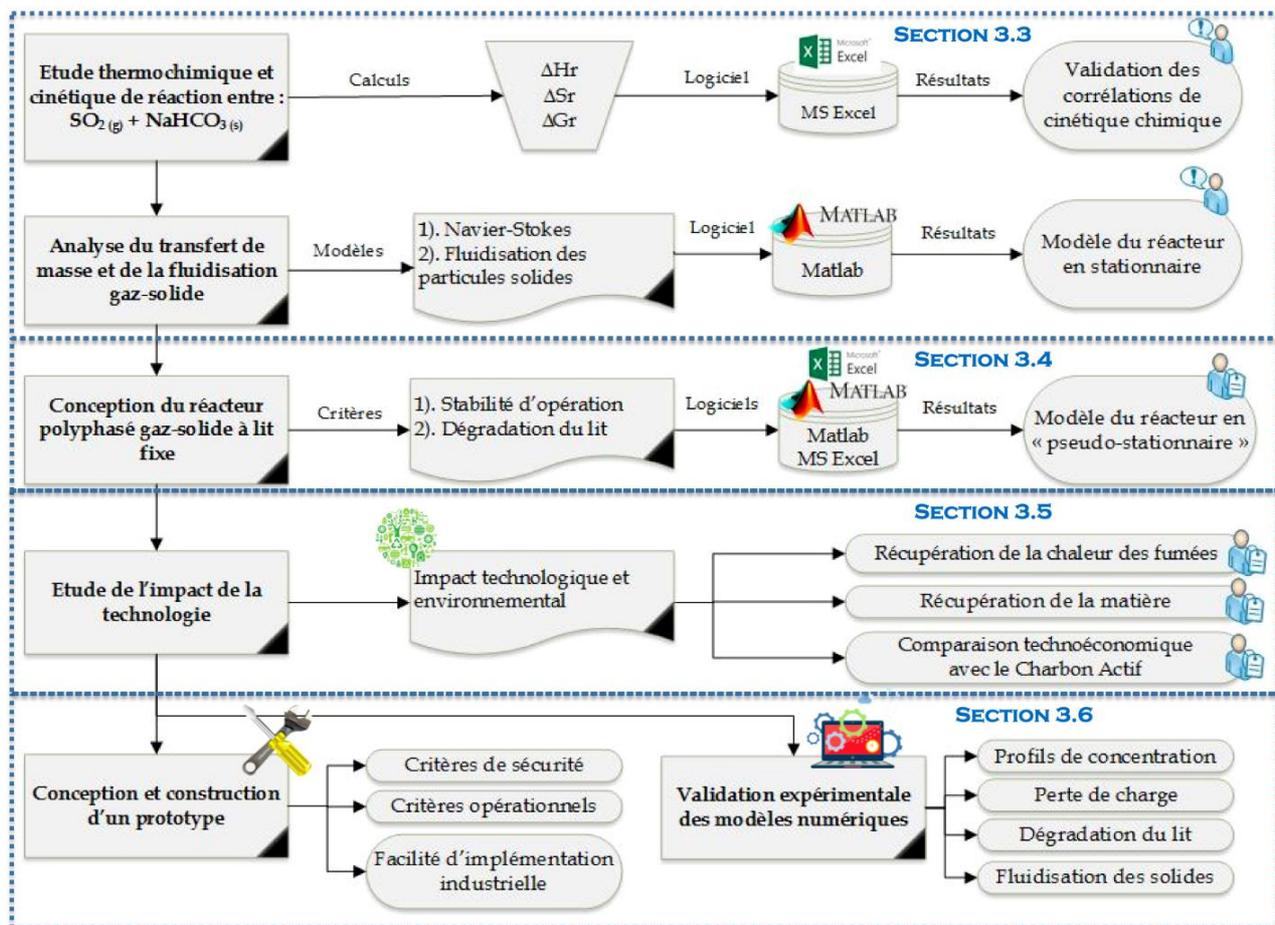


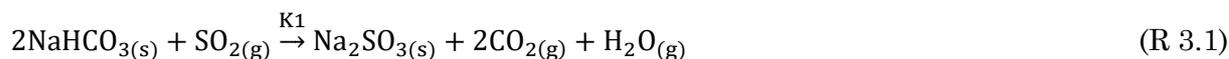
Figure 3.1. Méthodologie d'étude des phénomènes physico-chimiques pour la désulfuration des fumées avec $\text{NaHCO}_3(s)$

3.3. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE ENTRE LE SO_2 ET LE $\text{NaHCO}_3(s)$

Les mécanismes de réaction entre le bicarbonate de sodium solide ($\text{NaHCO}_3(s)$) et l'écoulement gazeux contenant du dioxyde de soufre ($\text{SO}_2(g)$), utilisés dans cette étude, sont rapportées par *Keener et al.* [146], [147] et analysés avant utilisation dans les modèles numériques.

3.3.1 ÉTUDE THERMOCHIMIQUE DES RÉACTIONS

Les mécanismes de réaction entre le $\text{NaHCO}_3(s)$ et le $\text{SO}_2(g)$ rapportés par *Keener et al.* [146], [147] ont été développés pour une température comprise entre 393 et 449 K. Le modèle cinétique suppose que le bicarbonate de sodium se décompose, soit directement en sulfite par la réaction (R 3.1), soit en carbonate et puis en sulfite par les réactions (R 3.2 – R 3.4).



RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

L'analyse des propriétés thermochimiques pour ces réactions est présentée dans le Tableau 3.1. Celle-ci a été basée sur le calcul des valeurs de $\Delta G_{\text{réaction}}$, $\Delta H_{\text{réaction}}$ et $\Delta S_{\text{réaction}}$ aux conditions standards (298,15 K et 101,325 kPa). Une valeur positive de $\Delta G_{\text{réaction}}$ pour la conversion de bicarbonate au carbonate (R 3.2), démontre que cette réaction n'est pas thermodynamiquement favorable aux conditions standards.

Tableau 3.1. Propriétés thermodynamiques des réactions entre le SO_2 et le NaHCO_3

	$\text{NaHCO}_{3(s)}$	$\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{Na}_2\text{SO}_{3(s)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$dH_{\text{formation}}^0$ (kJ/mol)	-950.8	-1130.8	-296.8	-1096.78	-393.5	-241.8
$S_{\text{formation}}^0$ (kJ/mol K)	101.7	138.8	248.8	146	213.8	188.8
$\Delta G_{\text{formation}}^0$ (kJ/mol)	-851.9	-1048	-300	-1002	-394.4	-228.5
	$\text{NaHCO}_{3(s)}$	$\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{Na}_2\text{SO}_{3(s)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
Coefficients molaires (R 3.1)	-2	0	-1	1	2	1
$\Delta H_{\text{réaction}}^0$ (kJ/mol)	72.82					
$\Delta S_{\text{réaction}}^0$ (kJ/mol.K)	310.2					
$\Delta G_{\text{réaction}}^0$ (kJ/mol)	-15.5					
	$\text{NaHCO}_{3(s)}$	$\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{Na}_2\text{SO}_{3(s)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
Coefficients molaires (R 3.2)	-2	1	0	0	1	1
$\Delta H_{\text{réaction}}^0$ (kJ/mol)	135.5					
$\Delta S_{\text{réaction}}^0$ (kJ/mol.K)	338					
$\Delta G_{\text{réaction}}^0$ (kJ/mol)	32.9					
	$\text{NaHCO}_{3(s)}$	$\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{Na}_2\text{SO}_{3(s)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
Coefficients molaires (R 3.3)	0	-1	-1	1	1	0
$\Delta H_{\text{réaction}}^0$ (kJ/mol)	-62.68					
$\Delta S_{\text{réaction}}^0$ (kJ/mol.K)	-27.8					
$\Delta G_{\text{réaction}}^0$ (kJ/mol)	-48.4					

Dans la Figure 3.2, la variation de $\Delta G_{\text{réaction}}$ en fonction de la température est présentée. Les résultats montrent que la température minimale nécessaire pour la formation de bicarbonate de sodium ($\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$) est d'environ 395 K. Par conséquent, cette température est définie comme la température minimale d'opération du système. D'ailleurs, les résultats présentés dans la Figure 3.2 permettent également de confirmer les analyses de laboratoire pour la dégradation du NaHCO_3 rapportées par *L. Dei & G. Guarini* [148]. Ces auteurs expliquent que les possibles changements des divers échantillons de NaHCO_3 commerciaux à températures entre 353 et 378 K seraient dus à la perte d'eau et de CO_2 absorbés dans les matériaux.

En ce qui concerne la température maximale d'opération du réacteur, le Na_2CO_3 souffre de variations de structure à des températures supérieures à 1123 K. Ces variations peuvent être dues à la formation de Na_2O ou simplement à la fusion du solide [148], [149]. En conséquence, la température de 1100 K est établie comme température maximale du réacteur.

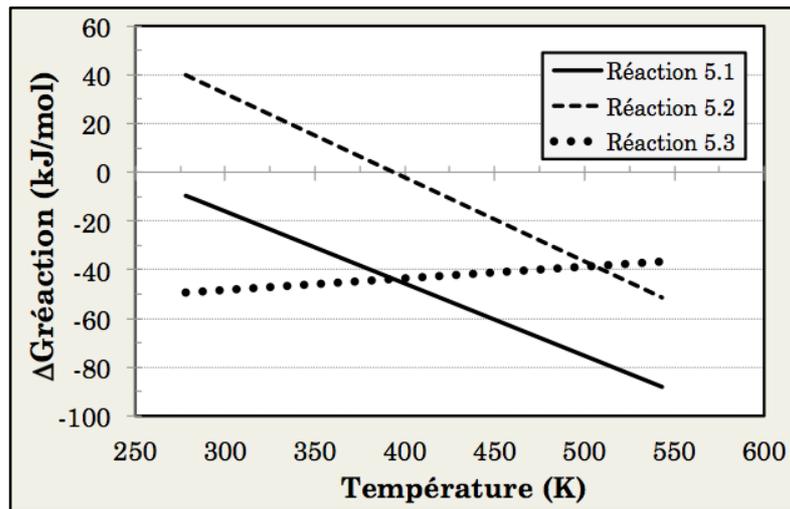


Figure 3.2. Analyse thermodynamique des réactions entre le SO₂ et le NaHCO₃

3.3.2 ETUDE DES CINÉTIQUES DE RÉACTION

Le mécanisme de réaction établi par *Keener et al.* [146], [147] a été validé pour une température de réaction comprise entre 393 et 449 K et pour des concentrations élevées en SO₂, supérieures à 2,45 %vol. Ces auteurs ont limité la fourchette d'application du modèle aux diamètres des particules de NaHCO_{3(s)} de 51, 87 et 140 μm [146], [147]. Les paramètres cinétiques de ces réactions sont présentés dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2. Paramètres cinétiques des réactions entre le SO_{2(g)} et le NaHCO_{3(s)}

Réaction	Vitesse de la réaction	Coefficient de réaction	Notation	Réf.
(R 3.1)	$r_{\text{SO}_2} = -K_1 C_{\text{SO}_2}$	$K_1 = 2,2625 \times 10^4 e^{(-56534,21/R.T)}$	(éq 3.1)	[146]
(R 3.2)	$r_{\text{NaHCO}_3} = -K_d$	$K_{d,1} = 5,84 e^{(-83680/R.T)}$	(éq 3.2)	[146]
	$r_{\text{NaHCO}_3} = -K_d C_{\text{NaHCO}_3}$	$K_{d,2} = 10^{11,5} e^{(-130000/R.T)}$	(éq 3.3)	[150]
(R 3.3)	$r_{\text{SO}_2} = -K_2 C_{\text{SO}_2} e^{(-t/\tau_p)}$	$K_2 = 587 e^{(-30643,62/R.T)}$	(éq 3.4)	[146]

Le modèle cinétique suppose que la conversion directe du bicarbonate de sodium en sulfite de sodium (Na₂SO_{3(s)}) est du premier ordre par rapport à la concentration de SO₂ (éq 3.1). Par contre, la réaction de carbonate à sulfite de sodium est décrite à partir d'un modèle semi-empirique (éq 3.4), comme une fonction exponentielle du temps de contact entre le composant Na₂CO₃ produit et le SO₂ provenant du gaz (t) et de la constante de temps d'obstruction des pores du carbonate (T_p) [146], [151]. Cette expression exponentielle traduit le phénomène de conversion chimique des surfaces des pores de l'absorbant par le produit de la réaction, engendrant ainsi un ralentissement de la vitesse de réaction jusqu'au moment de leur conversion/colmatage. Même si ce modèle propose un matériau dense, tel que le NaHCO₃, les produits issus de la réaction, et formés à l'extérieur des particules solides, sembleraient équilibrer la dégradation et la réduction de taille de ces particules [146], [152].

La validation des équations cinétiques permet de reproduire le modèle de consommation du garnissage de NaHCO₃ par le SO₂ en considérant les éqs 3.1, 3.2 et 3.4 respectivement, conformément aux réactions de *Keener et al.* [146]. Leur modèle est basé sur le principe d'opération par lots jusqu'aux conditions de conversion maximale des solides, sans donner

d'information sur les changements à l'intérieur de ceux-ci. L'éq 3.3, quant à elle, décrit une cinétique du premier ordre par rapport à la concentration de bicarbonate, mais elle n'est pas pertinente dans le cadre de cette thèse où la modélisation est faite en fonction de la concentration du gaz. Il est donc défini, en premier lieu, la quantité de NaHCO_3 qui se décompose grâce à la réaction éq 3.1 (β) ; puis, la durée pour la décomposition complète d'une particule de NaHCO_3 en Na_2CO_3 (τ_B). Ensuite, la production de Na_2SO_3 , selon le temps d'exposition au gaz, est définie, soit par l'éq 3.1 ($N_{\text{Na}_2\text{SO}_3-\text{R3.1}}$), soit par l'éq 3.4 ($N_{\text{Na}_2\text{SO}_3-\text{R3.3}}$).

Le modèle mathématique de *Keener et al.* [146], [147] est basé sur la formulation des débits de production de Na_2SO_3 en équations différentielles et intégrales, en fonction du temps (t) et de τ_B . Les équations rapportées par les auteurs ainsi que leurs solutions polynomiales (utilisées dans cette thèse) sont montrées ci-après. Les équations pour les variables constitutives utilisées, ainsi que les intervalles de ses valeurs numériques également reportées par d'autres chercheurs sont montrées dans le Tableau 3.3. Les équations décrivant le modèle sont données par les équations (éq 3.5 – éq 3.13) :

$$\frac{\partial N_{\text{Na}_2\text{SO}_3-\text{R3.3}}}{\partial t} = 4. \pi. \left(\frac{dp}{2}\right)^3 \int_{u=0}^{u=t} K_2 C_{\text{SO}_2} e^{(-(t-u)/\tau_P)} \left[\frac{3\beta}{\tau_B} \left(1 - \frac{u}{\tau_B}\right)^2 \right] du \quad (\text{éq 3.5})$$

- Pour les conditions de $0 \leq t \leq \tau_B$, les équations pour $N_{\text{Na}_2\text{SO}_3-\text{R3.1}}$ et $N_{\text{Na}_2\text{SO}_3-\text{R3.3}}$ sont :

$$N_{\text{Na}_2\text{SO}_3-\text{R3.1}} = \frac{M\rho_{\text{sol.}}}{2} \left(1 - \left(1 - \frac{t}{\tau_B}\right)\right) (1 - \beta) \quad (\text{éq 3.6})$$

$$N_{\text{Na}_2\text{SO}_3-\text{R3.3a}} = 4. \pi. \left(\frac{dp}{2}\right)^3 \frac{K_2 \cdot C_{\text{SO}_2} \cdot \tau_P}{\tau_B^3} \left[\left(2. \tau_P^2 \cdot t + 2. \tau_P \cdot \tau_B \cdot t - \tau_P \cdot t^2 + \tau_B^2 \cdot t - \tau_B \cdot t^2 + \frac{t^3}{3}\right) + \tau_P (2. \tau_P^2 + 2. \tau_P \cdot \tau_B + \tau_B^2) \left(e^{-t/\tau_P} - 1\right) \right] \quad (\text{éq 3.7})$$

$$N_{\text{Na}_2\text{SO}_3-\text{R3.3b}} = 0 \quad (\text{éq 3.8})$$

- Pour les conditions de $t \geq \tau_B$ les équations pour $N_{\text{Na}_2\text{SO}_3-\text{R5.1}}$ et $N_{\text{Na}_2\text{SO}_3-\text{R5.3}}$ sont :

$$N_{\text{Na}_2\text{SO}_3-\text{R3.1}} = \frac{M\rho_{\text{sol.}}}{2} (1 - \beta) \quad (\text{éq 3.9})$$

$$N_{\text{Na}_2\text{SO}_3-\text{R3.3a}} = 4. \pi. \left(\frac{dp}{2}\right)^3 \frac{K_2 \cdot C_{\text{SO}_2} \cdot \tau_P}{\tau_B^3} \left[\left(2. \tau_P^2 \cdot \tau_B + 2. \tau_P \cdot \tau_B^2 - \tau_P \cdot \tau_B^2 + \frac{\tau_B^3}{3}\right) + \tau_P (2. \tau_P^2 + 2. \tau_P \cdot \tau_B + \tau_B^2) \left(e^{-\tau_B/\tau_P} - 1\right) \right] \quad (\text{éq 3.10})$$

$$N_{\text{Na}_2\text{SO}_3-\text{R3.3b}} = 4. \pi. \left(\frac{dp}{2}\right)^3 \frac{K_2 \cdot C_{\text{SO}_2} \cdot \tau_P}{\tau_B^3} \left[\left(-2. \tau_P^3 \left(e^{(\tau_B-t)/\tau_P} - e^{\tau_B/\tau_P}\right)\right) + \tau_P \cdot (2. \tau_P^2 + 2. \tau_P \cdot \tau_B + \tau_B^2) (e^{\tau_P} - 1) \right] \quad (\text{éq 3.11})$$

Donc, la conversion du garnissage est définie comme suit :

$$X_R = \frac{2 \cdot N_R}{M\rho_{\text{sol.}}} \quad (\text{éq 3.12})$$

$$N_R = N_{\text{Na}_2\text{SO}_3-\text{R3.1}} + N_{\text{Na}_2\text{SO}_3-\text{R3.3a}} + N_{\text{Na}_2\text{SO}_3-\text{R3.3b}} \quad (\text{éq 3.13})$$

Les paramètres utilisés et leurs corrélations sont précisés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3. Variables utilisées dans le modèle de décomposition de $\text{NaHCO}_3(s)$ avec de $\text{SO}_2(g)$

Propriété	Equation	Ecart de valeur et conditions	Réf
τ_p Temps d'obstruction des pores	$\tau_p = \frac{P^*}{c_{\text{SO}_2}} \quad (\text{éq 3.14})$ $P^* = a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 \quad (\text{éq 3.15})$ $a_1 = 5,82 \times 10^{-5} (1/dp) + 9,2 \times 10^{-8}; \quad a_2 = 1,52 \times 10^{-7} (1/dp) + 3,02 \times 10^{-8}$ $a_3 = 1,21 \times 10^{-10} (1/dp) - 2,565 \times 10^{-13};$ $a_4 = -7,66 \times 10^{-3} (1/dp) + 2,454 \times 10^{-4}$ <p>A noter : Pour l'éq 3.15 la valeur de dp [=] cm</p>	La valeur de P^* des carbonates est de l'ordre : $(8 \times 10^{-5} - 2,45 \times 10^{-4}) \text{ mol.s/cm}^3$	[146], [151]
β Fraction de NaHCO_3 qui se décompose (éq 3.1)	$\beta = \frac{K_d}{2K_1 c_{\text{SO}_2} + K_d} \quad (\text{éq 3.16})$		[146], [151]
τ_B Temps pour la décomposition par particule de NaHCO_3	$\tau_B = \beta \cdot \left(\frac{M \rho_{\text{sol}} (dp/2)}{K_d} \right) = \frac{M \rho_{\text{sol}} (dp/2)}{2K_1 c_{\text{SO}_2} + K_d} \quad (\text{éq 3.17})$		[146], [151], [153]
ρ_{sol} Densité molaire du solide NaHCO_3	$M \rho_s = \rho_s / \text{Mass Molaire} = 2,2 \text{ g.cm}^{-3} / 84 \text{ g.mol}^{-1} \quad (\text{éq 3.18})$	0,0263 mol/cm ³	[146]
A noter que ces auteurs utilisent une densité du solide égale à 2,2 g/cm ³ [146], [147] ; d'autres références rapportent un densité égale à 1,2 g/cm ³ [154]			

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

La validation du modèle a été réalisée sur la base de deux séries de données : une première en fonction de la température opératoire et une deuxième en fonction de la taille des particules de solide dans le réacteur.

Premièrement, les données provenant des expériences de laboratoire pour des particules de $\text{NaHCO}_3(s)$ de 140 μm , une concentration en SO_2 constante de 2,45 %, un intervalle de température compris entre 394 et 616 K, et un débit de gaz de $4,81 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ sont étudiées [147]. Les résultats obtenus de la conversion des particules, en utilisant le modèle décrit, sont présentés dans la Figure 3.3 en fonction du temps d'opération du réacteur et des températures d'essai. Ces résultats montrent un écart significatif entre les données expérimentales et les résultats de la simulation. Ce type d'écart a été également rapporté de façon similaire par les auteurs du modèle.

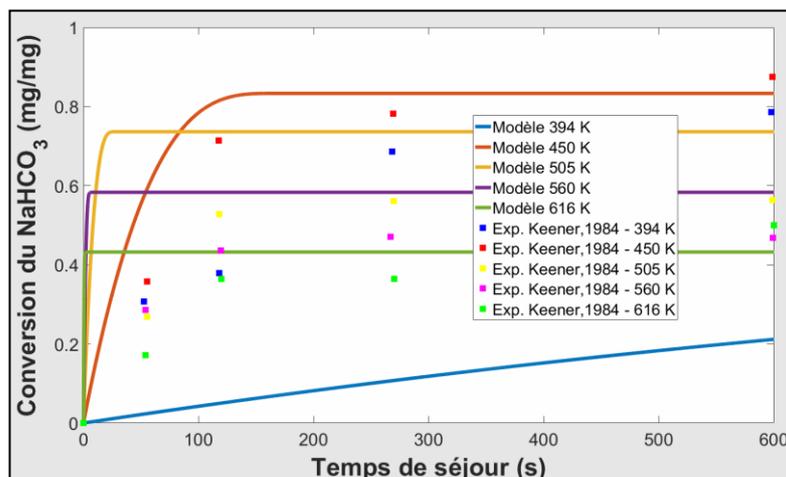


Figure 3.3. Conversion de $\text{NaHCO}_3(s)$ avec un diamètre de 140 μm exposé à un écoulement de gaz avec 2,45 % en $\text{SO}_2(g)$

Deuxièmement, la conversion de $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ avec $\text{SO}_2(\text{g})$ est étudiée en fonction des diamètres des particules et de la température opératoire. Les données collectées et les résultats obtenus à partir du modèle décrit sont comparés dans la Figure 3.4. Pour tous les cas évalués, un écart est également constaté entre les résultats obtenus des conversions chimiques et les données expérimentales, probablement causé par des déviations dans le calcul de la vitesse de réaction de R 3.3 ou de temps d'obstruction des pores (τ_p). Les valeurs de conversion maximale, calculées à des températures supérieures ou égales à 450 K, sont les plus élevées pour tous les diamètres évalués des particules de solide. Le modèle cinétique parvient cependant à représenter de façon approximative la conversion maximale du garnissage.

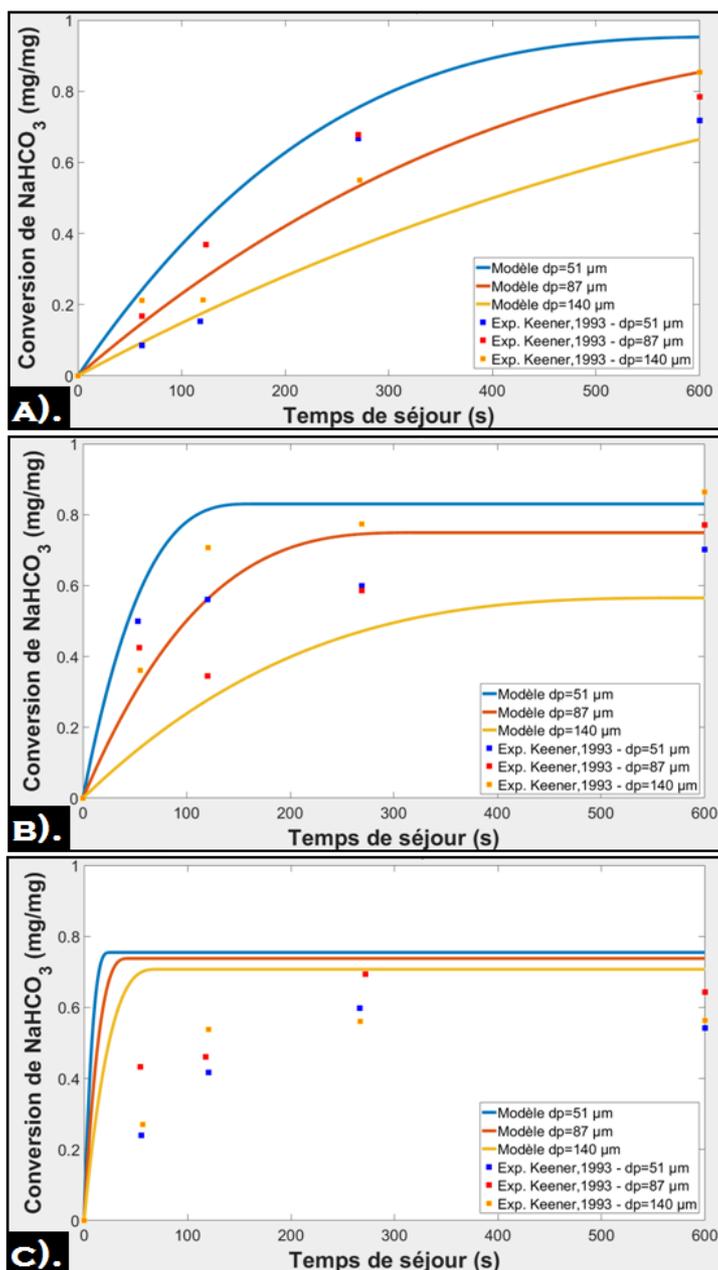


Figure 3.4. Conversion de $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ en fonction des diamètres des particules exposées à un écoulement de gaz avec 2,145 % en $\text{SO}_2(\text{g})$ et des températures égales à : A). 394 K ; B). 450 K et C). 505 K

Les importants écarts observés entre les données expérimentales et calculées dans ce travail, et également mentionnés par divers auteurs, motivent l'étude approfondie de l'impact de la granulométrie, des équations cinétiques et de la dynamique du réacteur sur les performances de la sorption sèche du SO_2 .

3.4. CONCEPTION DES RÉACTEURS POLYPHASÉS À LIT FIXE

3.4.1 PARAMÈTRES DE LA CONCEPTION

Afin de déterminer le meilleur type de réacteur pour le système polyphasé gaz-solide décrit, les résultats rapportés par *Keener et al.* [155] concernant la modélisation d'un procédé de désulfurisation par injection dans un conduit ont été également considérés. Les résultats de ces auteurs ont démontré que même si les systèmes d'injection des solides en poudre (lit fluidisé pulsé) peuvent augmenter le taux de vide du système, la conversion la plus importante et représentative aura lieu seulement à la fin du conduit avec la formation du gâteau de filtration du solide [152]. D'ailleurs, l'utilisation d'un lit fluidisé ne convient pas à notre étude, car il risque d'une réduction de la taille des particules par leur possible effritement dans le réacteur. En outre, dans les sites de biogaz, il est préférable d'éviter toute émission de poudres pouvant changer la chimie du sol, et de limiter la surface disponible pour implémenter le traitement du soufre.

En analysant les propriétés des particules solides de NaHCO_3 et les propriétés des fumées, il s'avère que les particules auront une tendance à se comporter comme celles du « Group B », de la classification empirique de *Geldart (1973)* (Figure 3.5) [156], [157]. Cela signifie qu'une fois ces particules fluidisées, leur écoulement se fera de façon instable en produisant leur attrition et, en conséquence, l'éluatriation de poudres fines. La réduction de la taille des particules produirait une augmentation indésirable de la perte de charge dans le réacteur.

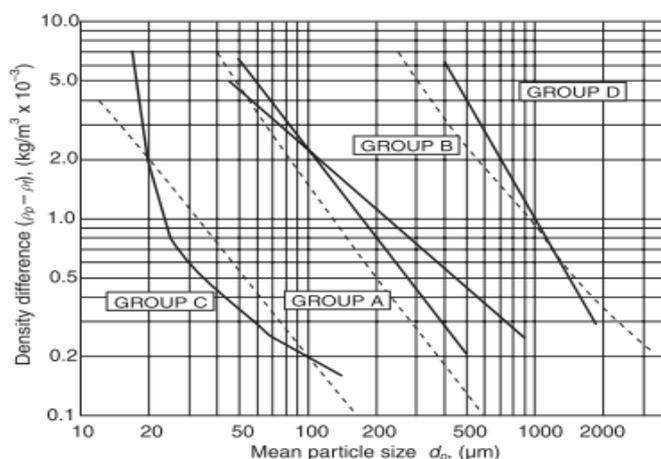


Figure 3.5. Classification de Geldart pour les types de particules selon leur fluidisation avec l'air [157]

Il est donc décidé de développer un réacteur à lit fixe qui éviterait également la consommation énergétique des systèmes mécaniques pour l'aspersion de poudre ou pour la fluidisation des solides dans le réacteur. La Figure 3.6 montre un schéma simplifié d'un réacteur piston à lit fixe opérant par lots, ressemblant à un système à cartouches de solides. Celui-ci constitue la version simplifiée du réacteur proposé et celle considérée lors de la modélisation. Le modèle mathématique développé dans la thèse permet de prédire les profils de SO_2 le long du réacteur et la dégradation du lit en fonction du temps. Le choix des systèmes de remplacement des solides ne sera pas examiné dans cadre de cette thèse, tout comme :

- L'utilisation de plusieurs buses d'injection de gaz ;
- L'installation de chicanes à l'intérieur du réacteur ;

- L'utilisation d'un système d'alimentation par un convoyeur fermé pour des poudres de NaHCO_3 et granules, ainsi qu'un système de décharge avec des sacs volumineux et spéciaux ;
- La conception de réacteurs modulaires qui peuvent être remplacés directement par un opérateur.

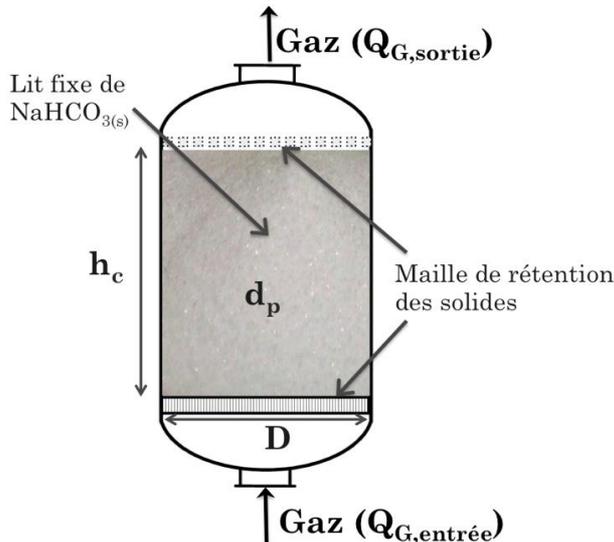


Figure 3.6. Schéma d'un réacteur piston à lit fixe (changement des solides par lots)

La modélisation du réacteur a été réalisée avec le logiciel Matlab en considérant les conditions et hypothèses suivantes :

- Le réacteur utilise un garnissage solide de NaHCO_3 sec. Une étude de sensibilité sur le diamètre des particules de 140, 270, 350 et 500 μm est conduite. Ce type de particules est commercialement disponible (Tableau 3.4) ;
- Le débit des fumées, produites à partir de la combustion du biogaz brut, est considéré égal à 500 Nm^3/h . Ce débit est ajusté selon la pression et la température d'opération du système par l'éq 3.30 du Tableau 3.5 pour obtenir les caractéristiques des fumées réelles ;
- Le modèle considère des phénomènes de diffusion (selon la « Loi de Fick ») et de convection, c.-à-d., en fonction de la vitesse linéaire du flux à travers le garnissage solide ;
- Deux types de solides ou garnissages ont été considérés en fonction de leurs propriétés : garnissage lâche et garnissage serré [158]. Cette condition détermine deux valeurs de fraction du vide à évaluer (Tableau 3.5) ;
- En fonction du nombre de Reynolds obtenu, la perte de charge dans le réacteur est estimée. Un écoulement en régime laminaire est toujours ciblé ;
- La modélisation du comportement dynamique du réacteur est faite à partir de l'hypothèse d'opération en « pseudo-stationnaire ». Les profils des concentrations des composés sont calculés à travers le garnissage en considérant la dégradation réactionnelle progressive du garnissage et les changements de concentration du gaz à travers de celui-ci ;
- Le réacteur est considéré en opération isotherme.

La stabilité hydrodynamique du réacteur polyphasé gaz-solide à lit fixe, vers des possibles perturbations de transfert pendant son opération, est assurée grâce au calcul de Facteur de Stabilité (f_1) proposé par *Joshi et al. (2001)* [110], [125]. Les nombres adimensionnels représentatifs sont également calculés (cf. Tableau 3.6). Les détails du calcul sont présentés ci-après.

Tableau 3.4. Dimensions nominales de NaHCO₃ commerciaux

Diamètre des particules (µm)	Taille nominale ou standard	Répartition cumulée par Ro-Tap (%)	Propriété de taille	Distributeur commercial	Prix approximatif
51	--	--	Poudre	--	--
87	USP #5 (Mesh 170) Grade 2	90-100 (pureté 99-101 %)	Poudre	Gehring-Montgomery, Inc (TER group)	US\$ 89,75 / 22,68 kg
140	100 USS (Mesh 100)	55-100 (+99%) (pureté 99-101 %)	Poudre	Church & Dwight Co. Inc.	US\$ 89,75 / 22,68 kg
130 - 270	90% des grains dans l'intervalle	(pureté 99,0 %)	Granulaire	Compagnie du Bicarbonate	\$ 54,94 euros/ 25 kg [159]
270 - 500	90% des grains dans l'intervalle	(pureté 99,0 %)	Granulaire	Compagnie du Bicarbonate	\$ 54,94 euros/ 25 kg [159]

A). MODÉLISATION EN RÉGIME STATIONNAIRE

Le bilan de matière a été établi en utilisant l'équation de Navier-Stokes pour le flux de SO₂ dans le garnissage solide [160], puis les concentrations des autres composés du système ont été définies par rapport au SO₂.

$$\frac{\partial C_{SO_2}}{\partial t} = -\nabla \cdot N_{SO_2} - \left(\frac{K_1}{P_k} + \frac{K_2 e^{(-\tau_B/\tau_p)}}{P_k} \right) C_{SO_2} \quad (\text{éq 3.19})$$

$$N_{SO_2} = -D_{SO_2} \nabla \cdot C_{SO_2} + v_0 \cdot C_{SO_2} \quad (\text{éq 3.20})$$

$$\frac{d^2 C_{SO_2}}{dz^2} - \frac{U_G}{D_{SO_2}} \frac{dC_{SO_2}}{dz} - \left(\frac{K_1}{D_{SO_2} P_k} + \frac{K_2 e^{(-\tau_B/\tau_p)}}{D_{SO_2} P_k} \right) C_{SO_2} = 0 \quad (\text{éq 3.21})$$

La solution générale de l'équation différentielle du deuxième ordre, éq 3.21, intégrant les conditions aux limites est donnée par :

$$C_{SO_2} = C1 (e^{r1.z}) + C2 (e^{r2.z}) \quad (\text{éq 3.22})$$

Afin de réduire les problèmes de convergence avec les conditions aux limites, provenant de la racine négative, des fonctions hyperboliques ont été considérées. L'éq 3.22 est donc redéfinie en fonction de nouvelles variables mathématiques établies pour le système φ , ω , F , et E , puis en fonction d'arrangements mathématiques :

$$C_{SO_2} = e^{\varphi.z} [C1 (e^{\omega.z}) + C2 (e^{-\omega.z})] = e^{\varphi.z} [F. \sinh(\omega.z) + E. \cosh(\omega.z)] \quad (\text{éq 3.23})$$

$$\varphi = \frac{U_G}{2 D_{SO_2}} \quad (\text{éq 3.24})$$

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{U_G}{D_{SO_2}} \right)^2 + \left(\frac{K_1}{D_{SO_2} P_k} \right) + \left(\frac{K_2 e^{(-\tau_B/\tau_p)}}{D_{SO_2} P_k} \right)} \quad (\text{éq 3.25})$$

- Condition aux limites en $z = L$ (longueur du réacteur)

$$\frac{dC_{SO_2}}{dz} = 0 \quad (\text{éq 3.26})$$

- Condition aux limites en $z = 0$

$$U_0 C_{SO_{2,0}} = -D_{SO_2} \frac{dC_{SO_2}}{dz} + U_G C_{SO_2} \quad (\text{éq 3.27})$$

Ces conditions aux limites sont connues comme les conditions de *Danckwerts* pour un réacteur à garnissage solide [161], [162]. La première condition est définie en raison des réactions irréversibles puis, quand $z \rightarrow \infty$, la consommation du réactif conduit à un gradient de concentration nul. La deuxième condition est définie à l'entrée du réacteur où le flux convectif à l'entrée du tuyau et avant de rentrer dans le garnissage est égal aux flux diffusif et convectif au point de contact avec le garnissage solide. Cette condition considère l'effet de recirculation interne du gaz. Ensuite, en utilisant les conditions limites sur la solution de l'équation différentielle (éq 3.23) et compte-tenu des arrangements mathématiques nécessaires, les solutions pour ces coefficients sont :

$$E = \frac{C_{SO_2,0} [\varphi \cdot \tanh(\omega \cdot L) + \omega]}{\left(\left(\frac{K_1}{U_G P_k} \right) + \left(\frac{K_2 e^{(-\tau_B / \tau_p)}}{U_G P_k} \right) \right) \tanh(\omega \cdot L) + \varphi \cdot \tanh(\omega \cdot L) + \omega} \quad (\text{éq 3.28})$$

$$F = \frac{-C_{SO_2,0} [\varphi + \omega \cdot \tanh(\omega \cdot L)]}{\left(\left(\frac{K_1}{U_G P_k} \right) + \left(\frac{K_2 e^{(-\tau_B / \tau_p)}}{U_G P_k} \right) \right) \tanh(\omega \cdot L) + \varphi \cdot \tanh(\omega \cdot L) + \omega} \quad (\text{éq 3.29})$$

Ensuite, les changements de concentration de CO_2 et de H_2O sont déterminés à partir de la stœchiométrie de R 3.1-3.3. Un diamètre du réacteur minimal a été établi de façon à ce qu'il conduise à une vitesse surfacique du flux gazeux (U_G) inférieure à la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}). De même, une boucle itérative sur la longueur du réacteur est effectuée afin de déterminer la longueur totale du réacteur et de percevoir ainsi la préconception du système. Le critère d'arrêt pour définir la longueur du réacteur est une perte de charge inférieure ou égale à 20 kPa de façon à permettre d'éviter l'utilisation d'un surpresseur à l'entrée du réacteur. Le calcul de la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) permet d'éviter l'entraînement des poudres en dehors du réacteur, (cf. Tableau 3.5). Après avoir établi les dimensions et les conditions d'opération du réacteur, le temps de remplacement du lit est déterminé par le modèle en régime en « pseudo-stationnaire ». Ce dernier implique une boucle itérative de calcul des changements des propriétés du gaz et du lit, avec un critère d'arrêt défini par une concentration en SO_2 en sortie égale à 100 ppmv (cf. section 3.4.1-C).

La modélisation d'un réacteur avec un lit de solides exige de considérer la porosité de la phase solide (à savoir, le taux du vide \emptyset). En général, celle-ci peut être considérée, soit lâche (éq 3.31-A), soit serrée (éq 3.31-B), en fonction des propriétés des matériaux. Ces corrélations ont été proposées par *A.C. Hoffmann & H.J. Finkers* [158] en fonction des analyses statistiques sur différents types de solides et elles sont utilisées pour développer le modèle numérique. Néanmoins, en se basant sur la définition de \emptyset et pour obtenir des valeurs expérimentales, l'éq 3.32 (Tableau 3.5) est proposée pour définir la densité apparente des solides. Des mesures expérimentales ont été réalisées et sont montrées dans la section 3.6.3-B.

Différentes corrélations associées à la diffusivité du $SO_{2(g)}$ dans des carbonates solides sont rapportées dans la littérature scientifique, quelques-unes sont montrées dans le Tableau 3.5. Les deux premières corrélations, éqs 3.37-A et -B, correspondent à la sulfonation directe du $CaCO_{3(s)}$ [163]. Le $CaCO_{3(s)}$ et le $Na_2CO_{3(s)}$ présentent des propriétés physico-chimiques comparables étant donnée la nature des composés. En revanche, la corrélation de l'éq 3.37 C correspond au meilleur ajustement mathématique proposé par *G. Maule et J. Cameron* [164] lors d'expériences en laboratoire pour la réaction de sulfonation de $Na_2CO_{3(s)}$. Il a été choisi la

corrélation de l'éq 3.37-A puisqu'elle donne la plus haute résistivité au transfert de masse, et la plus basse conversion vers le produit. Ceci représente un cas pessimiste des performances attendues du système. Lorsque l'écoulement d'un gaz à travers un garnissage solide peut produire de petites fluctuations de la vitesse dans la surface des particules, il se produit un type d'agitation dans les pores et donc une augmentation de la diffusion moléculaire, noté comme une diffusion effective ou apparente ($D_{SO_2,app}$), éq 3.38 (Tableau 3.5).

Tableau 3.5. Propriétés nominales considérées pour la conception du réacteur fourni d'un lit de solides pour le modèle de réaction entre le $SO_{2(g)}$ et le $NaHCO_{3(s)}$

Propriété		Equation		Intervalle d'intérêt et (restrictions)	Réf.
Propriétés du lit des solides					
F_{gaz}	Débit du gaz	$Q_G = Q_{G,normal} * \left(\frac{101325 Pa}{P}\right) * \left(\frac{T}{288 K}\right)$	(éq 3.30)	$Q_{G,normal} = 500 \text{ Nm}^3/h$	[165]
$\phi_{lâche}^{Théo.}$	Taux de vide lâche (théorique)	$\phi_{lâche}^{Théo.} = 1 - \left\{1 - \left[(1 - 0,416) \exp(-0,0142 \cdot (\rho_s/\rho_{eau}) \cdot d\mu) + 0,416\right] \exp(-0,829 \sigma_c) \psi^{0,862}\right\}$	(éq 3.31 A)	Pour le $NaHCO_3$: $\sigma_s = 0,131$; $\psi = 0,47$ $\rho_s = 1,1g/cm^3$ pour poudres. $\rho_s = 2,13g/cm^3$ pour granules.	[158]
$\phi_{serré}^{Théo.}$	Taux de vide serré (théorique)	$\phi_{serré}^{Théo.} = 1 - \left\{1 - \left[(1 - 0,320) \exp(-0,0371 \cdot (\rho_s/\rho_{eau}) \cdot d\mu) + 0,320\right] \exp(-1,72 \cdot \sigma_c) \psi^{0,848}\right\}$	(éq 3.31 B)		
$\phi^{Exp.}$	Taux de vide expérimental	$\phi^{Exp.} = 1 - \frac{\rho_s^{Exp.}}{\rho_s^{Théo.}}$	(éq 3.32)	A partir de la définition de ϕ	
ρ_{eau}	Densité de l'eau	$\rho_{eau} = 0,14395 \times 10^{-3} / \left(0,0112 \left(1 + (1 - (T/649,727)^{0,05107})\right)\right)$	(éq 3.33)	Etat liquide.	[166]
a	Surface de flux	$a = \pi/4 (D)^2$	(éq 3.34)		[160]
U_G	Vitesse superficielle	$U_G = \frac{Q_G}{a} \cdot \phi$	(éq 3.35)	Pour $D/d_p > 30$ les variations vitesse sont négligeables.	[165], [167]
τ	Temps de séjour	$\tau = V/Q_G$ A noter que $V = a \cdot L$	(éq 3.36)	Normalement, $\tau = 0,5 \text{ s} - 1 \text{ h}$	[165]
D_{SO_2}	Diffusivité de SO_2	$D_{SO_2} = 7,07 \times 10^{-2} \times e^{(166,97/R.T)}$	(éq 3.37 A)		[163],
		$D_{SO_2} = 6,96 \times 10^{-4} \times e^{(146,54/R.T)}$	(éq 3.37 B)		[164]
		$D_{SO_2} = 9,315 \times 10^{-13}$	(éq 3.37 C)		
$D_{SO_2,app}$	Diffusivité apparente	$D_{SO_2,app} = \frac{D_{SO_2}}{\frac{3}{Pe_{lit}} \left(\frac{1}{\tanh(Pe_{lit})} - \frac{1}{Pe_{lit}}\right)}$	(éq 3.38)	Propriété dans un garnissage solide	[131]
Propriétés de fluidisation					
U_{mf}	Vitesse Minimale de fluidisation	$U_{mf} = \frac{Re_{mf} \mu_G}{d_p \rho_G}$	(éq 3.39)	(Figure 3.7)	[156], [168]
		$Re_{mf} = (1135,7 + 0,0408 Ar)^{0,5} - 33,7$	(éq 3.40)		
Ar	Nombre d'Archimède	$Ar = \frac{d_p^3 \rho_G (\rho_s - \rho_G) g}{\mu_G^2}$	(éq 3.41)	(Figure 3.7)	[156], [157]

Par rapport au régime de fluidisation des particules, la Figure 3.7 montre les critères généralisés à prendre en compte lors de la conception du réacteur. Les équations qui définissent le phénomène de la fluidisation à travers un lit de solides correspondent aux éqs 3.39 - 3.41 et sont aussi montrées dans le Tableau 3.5.

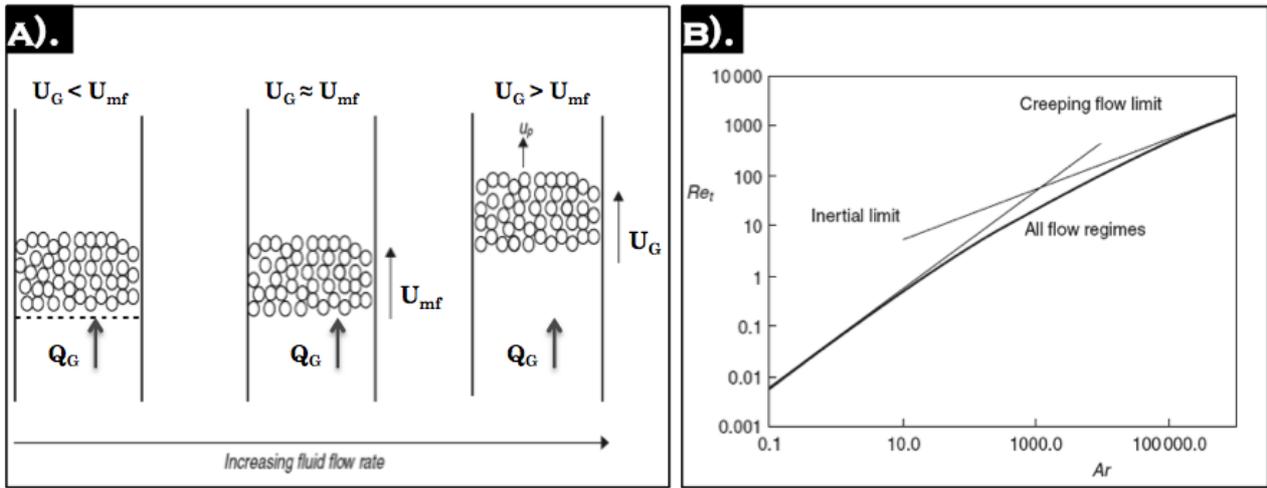


Figure 3.7. Point de fluidisation minimale [157] : A). Vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) ; B). Limites pour le régime de fluidisation (Re vs Ar).

Par ailleurs, comme la perte de charge est un paramètre important pour la conception du réacteur fourni avec un lit de solide, celle-ci a été déterminée avec le modèle de « tube bundle » lequel considère l’emballage du solide statistiquement uniforme (sans canalisation) pour des diamètres de particules trop petits par rapport au diamètre du réacteur [160]. Ce modèle considère le coefficient de frottement en fonction du nombre de Reynolds égal à $f_{tube} = 100/3 Re_h$ pour un régime d’écoulement laminaire ($Re_h < 2100$) lequel permettrait des réactions homogènes en directions axiale et radiale, puis la perte de charge est décrite par l’équation de Blake – Kozeny, éq 3.42, pour une longueur (L) du réacteur et une valeur de $(dp \cdot G_0 / \mu_{gaz}(1 - \phi)) < 10$ (à noter que $G_0 = \rho_G \cdot U_0$) [160].

$$\frac{P_0 - P_L}{L} = 150 \cdot \left(\frac{\mu_G \cdot U_0}{dp^2} \right) \frac{(1 - \phi)^2}{\phi^3} \quad (\text{éq 3.42})$$

Pour l’éq 3.42, les valeurs de la densité et de la viscosité du gaz ont été déterminées par rapport à la moyenne des conditions d’entrée du gaz et des sorties du procédé selon le changement de pression. Les fonctions qui décrivent le changement de ces variables par rapport à la pression et aux compositions ont été déterminées à partir de la base des données du logiciel Aspen Plus V8.6.

B). STABILITÉ HYDRODYNAMIQUE DES RÉACTEURS

De manière similaire à l’étude de stabilité hydrodynamique du réacteur à barbotage (section 2.4.1-D), le facteur de stabilité (f_i) a été calculé pour le réacteur polyphasé gaz-solide à lit fixe. Dans la formulation du paramètre f_i , le coefficient virtuel de masse (C_{vm}) est exprimé [169] en fonction de la masse de la phase dispersé-gaz (m_G) et celle de la phase continue-solide (m_S), éq 3.43. L’ensemble des équations qui décrivent f_i , éqs 3.45, ainsi que les équations concernant les nombres adimensionnels caractéristiques, est montré dans le Tableau 3.6.

Le calcul de f_i intègre indirectement le paramètre de dispersion effective du gaz (E_{DG}), connu également sous le nom de coefficient de dispersion d’Aris-Taylor, éq 3.44 [165]. Il donne une indication sur les mécanismes de diffusion axiale et radiale pour un débit de gaz, en régime laminaire dans un lit fixe.

Tableau 3.6. Critères d'évaluation de stabilité et de condition de régime « pseudo stationnaire »

Propriété	Equation		Intervalles d'intérêt et (restrictions)	Réf.
Critères d'instabilités				
C_{vm}	Coefficient virtuel de masse	$C_{vm} = \varnothing \left(\frac{M_G}{M_S} + 1 \right) - 1 = \varnothing \left(\frac{\tau Q_G \rho_G}{\rho_S (\pi/4 D^2 Z) (1-\varnothing)} + 1 \right) - 1$ (éq 3.43)		[169]
E_{DG}	Dispersion axiale du gaz	Coefficient de dispersion d'Aris-Taylor : $E_{DG} = \mathcal{D}_{SO_2,app} + \frac{U_G^2 D^2}{192 \mathcal{D}_{SO_2,app}}$ (éq 3.44)		[165]
f_i	Facteur de Stabilité – Critère de J.B Joshi et al. (2001)	$f_i = 1 - \frac{[B_1(B_6/B_5) - B_2/2]^2}{B_1(B_4 - B_3) + B_2^2/4}$ (éq 3.45)		f _i < 0 Instable f _i > 0 Stable [125]
		$B_1 = 1 + \frac{\rho_G}{\rho_S} \left[\left(\frac{1+C_{vm}}{\varnothing} \right) - 1 \right]$ (éq 3.45 A)		
		$B_2 = 2 \left(\frac{1-\varnothing}{\varnothing} \right) \frac{\rho_G}{\rho_S} (1 + C_{vm}) \left(\frac{U_G}{\varnothing} \right)$ (éq 3.45 B)		
		$B_3 = \left(\frac{1-\varnothing}{\varnothing} \right) \frac{\rho_G}{\rho_S} (1 + C_{vm}) \left(\frac{U_G}{\varnothing} \right)^2$ (éq 3.45 C)		
		$B_4 = \frac{\beta_0}{\rho_S} \left(\frac{E_{DG}}{\varnothing} \right)$ (éq 3.45 D)		
		$B_5 = \frac{\beta_0}{\rho_S} \left(\frac{1}{1-\varnothing} + \frac{1}{\varnothing} \right)$ (éq 3.45 E)		
		$B_6 = \frac{\beta_0}{\rho_S} \left(\frac{U_G}{\varnothing} - \frac{U_G}{\rho_S} \right) + g \frac{(\rho_S - \rho_G)}{\rho_S}$ (éq 3.45 F)		
		$\beta_0 = \frac{(\rho_S - \rho_G)(1-\varnothing)g}{U_{mf}}$ (éq 3.45 G)		
No. adimensionnels	Pe _G , Pe _{lit} , Re _{lit}			
Nombres adimensionnels				
Re	Reynolds	$Re_{tube} = \frac{U_G D \rho_G}{\mu_G}$ (éq 3.46)	1 < Re < 2100 pour un régime laminaire à l'entrée du réacteur. (Figure 3.8)	[165]
Re_{lit}	Reynolds du lit avec des particules	$Re_{lit} = \frac{U_G dp \rho_G}{\mu_G}$ (éq 3.47)	Re _{lit} < 0,1, pour un régime d'écoulement de type « creeping flow »	[170]
		$Re_{lit} = \frac{2\varnothing}{3(1-\varnothing)} \frac{U_G dp \rho_G}{\mu_G}$ (éq 3.48)		[160]
Pe	Peclet du gaz	$Pe_G \equiv \frac{U_G Z}{Da}$ (éq 3.49)	Pe ≅ 1 si Re → ∞.	[167]
Pe_{lit}	Peclet dans un lit de solides	$Pe_{lit} = \frac{dp U_G}{(1-\varnothing) \mathcal{D}_{SO_2}}$ (éq 3.50)	Également connu comme le Pe de la diffusion moléculaire.	[131], [171]
Da	Damköhler	$Da = \frac{-r_{SO_2} V}{N_{SO_2,0}} = \frac{(K_{R3.1} + K_{R3.3} e^{(\tau/\tau_p)}) \tau}{P_k}$ (éq 3.51)	Da ≤ 0.1 : conversion inférieure à 10 % Da ≥ 10 : Conversion supérieure à 90 %	[165]
Critères pour l'évaluation du modèle « pseudo-stationnaire »				
Θ_{lit}^{max}	Conversion maximale du lit de solides	$\Theta_{lit}^{max} = \frac{P^* M_{wS}}{\tau_{sf} \rho_S}$ (éq 3.52)		[152]
τ_{Decomp.}	Temps de décomposition du lit de solides	$\tau_{Decomp,i} = \frac{(M_{NaHCO_3}/M_{wNaHCO_3}) \cdot \Theta_{lit}^{i,R}}{2 \cdot Q_m \left(\frac{C_{SO_2}^0}{M_{wG}^0} - \frac{C_{SO_2}^L}{M_{wG}^L} \right)}$ C _{SO₂} en unité de fraction molaire (éq 3.53)		--
τ_{sf}	Temps de sulfatation	$\tau_{sf} = \lambda (P^* \cdot dp)^x$ λ = 3,541 * 10 ⁻¹⁹ ; χ = -2,328 (éq 3.54)	(Figure 3.9)	--
Θ_{lit}^{i,D}	Conversion du lit de solides	$\Theta_{lit}^{i,D} \Big _{t+\Delta t} = \frac{\Delta z}{L} \Big _{t+\Delta t}$ (éq 3.55)	En considérant la dégradation progressive du lit	--

Les possibles changements de direction axiale ou radiale du gaz dans le lit de solides engendrent un effet sur la performance du réacteur, spécialement sur la conversion de SO₂ dans le lit et le temps de séjour du gaz. Les changements de direction permettent d'occuper complètement les pores du lit, de réduire la résistivité au transfert de masse (ou diffusivité) et

Iran David CHARRY PRADA

d'augmenter les collisions des particules de gaz avec les parois des pores. Ceci conduit à une augmentation de la vitesse et de la conversion de réaction globale du SO_2 . Dans le cas contraire, un changement fort et soudain des directions de flux donne lieu à une augmentation de la vitesse de l'écoulement et à une réduction du temps de séjour du gaz au détriment de la conversion de SO_2 . Par conséquent, l'écoulement doit être contrôlé pour atteindre une désulfuration des fumées. Pour ce faire, les réacteurs à lit fixe sont généralement choisis, car en augmentant la résistance de flux le long du système, une meilleure dispersion radiale peut être atteinte [172]. Le grand inconvénient des réacteurs à lit fixe est la création d'une perte de charge dans le système qui peut conduire au besoin d'utilisation de surpresseurs et de ventilateurs.

Dans le but de maintenir les propriétés d'écoulement et de réaction du réacteur de désulfuration à des échelles plus importantes, l'analyse des grandeurs adimensionnelles est également conduite. Les équations correspondantes et les intervalles des valeurs nominales attendues et recommandées pour un réacteur avec un garnissage solide sont rapportés dans le Tableau 3.6. L'évaluation du nombre adimensionnel de Peclet (Pe_{lit}), pour le gaz et pour le lit de solides, a aidé à identifier les possibilités de dispersions longitudinales ou axiales dans le réacteur. Cependant, puisque la structure du garnissage est irrégulière, l'évaluation du Pe_{lit} est plutôt statistique et basée sur les propriétés moyennes d'écoulement dans le réacteur, éq 3.50 [167], [171].

Le nombre de Reynolds (Re) a été déterminé par rapport à un canal vide – à l'entrée du réacteur, éq 3.46, et en fonction des propriétés du garnissage – dans le lit de solides [171]. En fait, le Reynolds du lit (Re_{lit}) peut être calculé, soit directement en fonction du diamètre des particules (éq 3.47), soit en fonction du taux de vide du garnissage (éq 3.48) (Tableau 3.6). Ces critères sont du même ordre de grandeur pour tous les cas étudiés, avec une déviation inférieure à 10 %.

Le régime de flux du gaz par rapport au nombre de Peclet pour des amas de particules aléatoires non-consolidés est montré dans la Figure 3.8-A. Dans cette figure, l'abscisse est le nombre de Peclet moléculaire (ou du lit des solides) et l'ordonnée est la dispersion adimensionnelle (le rapport entre le coefficient de dispersion axiale et le coefficient de diffusion moléculaire). Comme le rapport $D/d_p > 15$ pour le flux à travers le garnissage de solides, on s'attend à ce que les variations des propriétés sur la position radiale, la porosité et les coefficients de dispersion soient négligeables [167]. De même, lorsque $D/d_p > 30$, les variations de la vitesse à travers le garnissage pourraient être aussi négligées pour tous les cas évalués [167].

La relation entre le nombre de Peclet et le nombre de Reynolds pour les garnissages solides est également montrée dans la Figure 3.8-B. Celle-ci permet de confirmer les intervalles de valeurs des nombres adimensionnels (Pe_{lit} et Re_{lit}) pour un garnissage solide par rapport à l'écoulement du gaz dans le réacteur [170]. Un autre nombre adimensionnel évalué est le nombre de Damköhler (Da) qui décrit physiquement le rapport entre la vitesse de la réaction et le taux de transfert de masse par convection pour un composé donné dans un gaz (éq 3.51) (Tableau 3.6) [165].

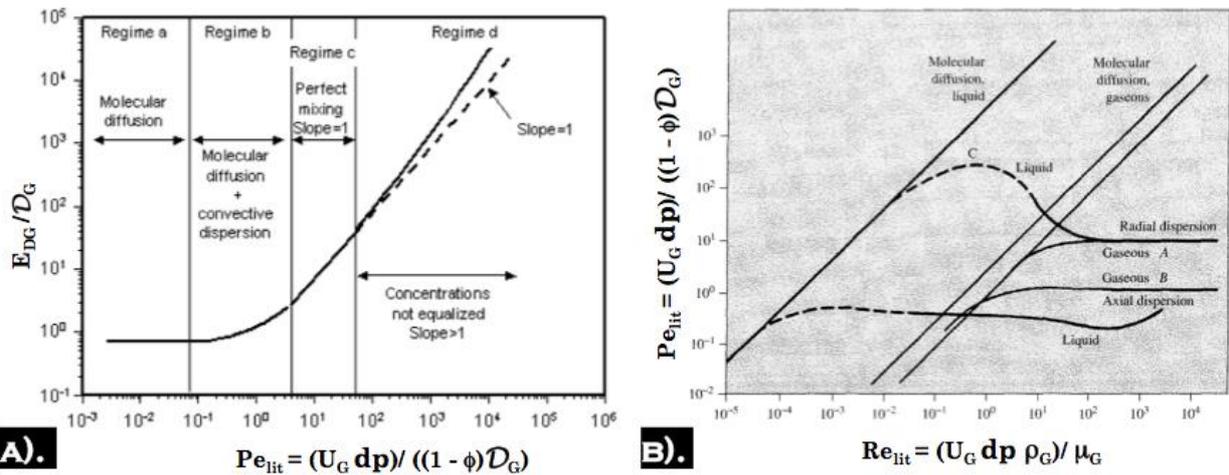


Figure 3.8. Propriétés des flux du gaz dans un lit de solides : A). Rapport des coefficients ($E_{DG}/D_{SO_2,app}$) et (Pe_{lit}) pour des amas de particules non-consolidés [171] ; B). (Pe_{lit}) en fonction du (Re_{lit}) [170]

C). MODÉLISATION EN RÉGIME « PSEUDO-STATIONNAIRE »

Le modèle en régime « pseudo-stationnaire » est basé sur la description de la phénoménologie hydrodynamique et des réactions dans le réacteur, résultant d'une séquence d'états stationnaires. Cela veut dire qu'il prend en compte la dégradation du lit par rapport au temps de fonctionnement du réacteur. Dans ce contexte, la physique et la résolution mathématique du problème considèrent la solution du système stationnaire d'un état précédent pour converger vers la nouvelle solution. Par conséquent, les profils de concentration de SO_2 sont obtenus pour le lit discrétisé, dans la direction de l'écoulement ($z + \Delta z$) et pour un intervalle de temps (Δt). Les hypothèses majeures sont que le flux du gaz est homogène à la surface du solide en entrée du réacteur et que la dégradation du lit est graduelle par rapport à la direction de l'écoulement (z). Cette hypothèse est soutenue lorsque le gaz dans le réacteur est en régime laminaire. En considération de cette hypothèse, l'éq 3.55 (cf. Tableau 3.6) est proposée pour calculer la conversion du lit pour un ($t + \Delta t$) pour chaque volume de discrétisation.

D'ailleurs, *Keener et al.* [146] ont essayé une approche de modélisation similaire à celui proposé dans cette thèse. Elle n'était pas pertinente pour décrire la décomposition du garnissage avec des particules solides des diamètres de particules supérieures à $140 \mu m$. En plus, leur modèle exprimé en fonction des intégrales numériques de débit de Na_2SO_3 produit (cf. section 3.3.2) manque de résultats expérimentaux. Les valeurs obtenues pour la conversion maximale (θ_{lit}^{max}) pour des diamètres de particules supérieures à $140 \mu m$ étaient supérieures à un (1). Une équation générale de conversion, proposée par le même auteur, a été utilisée (eq 3.52), elle requiert de connaître la valeur de la variable « temps de sulfatation (τ_{sf}) ». Le temps de sulfatation est une constante caractéristique qui dépend de la réactivité chimique, de la taille des particules, des propriétés de pores et de la concentration de l'absorbant [151], [173]. En conséquence, une extrapolation numérique d'ordre exponentiel est proposée pour la thèse, à partir des données rapportées ; elle est montrée dans la Figure 3.9 et elle est exprimée en fonction du diamètre des particules (dp) et du temps d'obstruction des pores (τ_p). La variable τ_p est fonction de la concentration du gaz et de la température. Cette relation mathématique a été un sujet de vérification expérimentale à l'aide du prototype conçu et détaillé dans section 3.6.3. Une nouvelle méthode d'estimation est également proposée à partir de diverses données

récupérées lors des expériences en laboratoire. Les équations utilisées dans l'analyse numérique théorique sont celles auparavant montrées dans le Tableau 3.6.

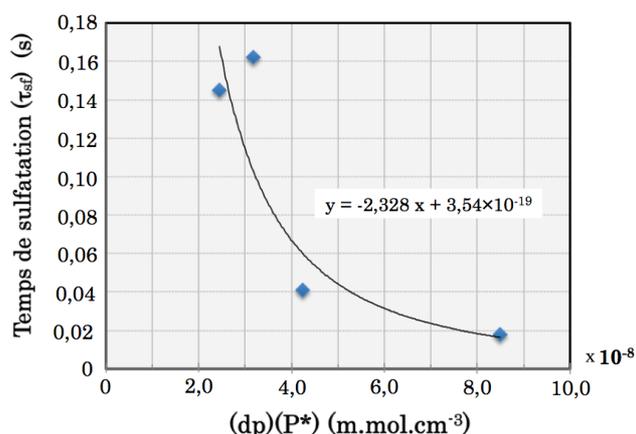


Figure 3.9. Approximation à une fonction exponentielle du temps de sulfatation (τ_{sf}) du $\text{NaHCO}_3(s)$

3.4.2 MODÈLE NUMÉRIQUE

Le modèle numérique, développé dans le logiciel Matlab permet de résoudre les équations du bilan de matière et de la perte de charge en 1D, à partir de la discrétisation par rapport à la longueur du réacteur et en considérant $\Delta z \sim 1 \times 10^{-5}$ m. Les étapes de calcul associées au modèle sont résumées dans la Figure 3.10. Ce modèle peut à la fois être utilisé pour la conception d'un réacteur polyphasé à lit fixe aux conditions spécifiques, ou pour l'analyse des paramètres d'un réacteur réel dans le cadre d'expériences en laboratoire.

Pour que ce modèle fonctionne, il a besoin des propriétés correspondant au gaz d'alimentation, aux particules solides et au réacteur. Pour ce dernier, le modèle permet de définir les dimensions principales : diamètre (D) et longueur (L) viables pour l'opération du réacteur itérativement à partir d'une valeur initiale (L_{max} et D_{min}). Le diamètre, doit engendrer une vitesse de gaz - dans le lit - inférieure à la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) ; tandis que la longueur doit conduire à une perte de charge inférieure à 20 kPa – afin d'éviter l'utilisation d'un surpresseur. Les valeurs limites de D et ΔP en fonction du diamètre des particules servent à définir les dimensions initiales du réacteur pour le modèle, dans le cadre de la conception d'un nouveau réacteur. Des valeurs initiales de calcul pour L_{max} et D_{min} en fonction des diamètres de particules sont proposés dans le Tableau 3.7. Les variations de température entre 393 et 443 K montrent des effets négligeables sur les valeurs de L_{max} et D_{min} .

Tableau 3.7. Valeurs initiales pour le dimensionnement du réacteur à lit fixe selon le diamètre de particules du garnissage

Condition limite	$U_g = U_{mf}$	$\Delta P = 20 \text{ kPa}$
dp (μm)	Diamètre minimal D_{min} (m)	Longueur maximale L_{max} (m)
140	1,90	1,35
270	0,75	1,55
350	0,59	1,72
500	0,42	1,65

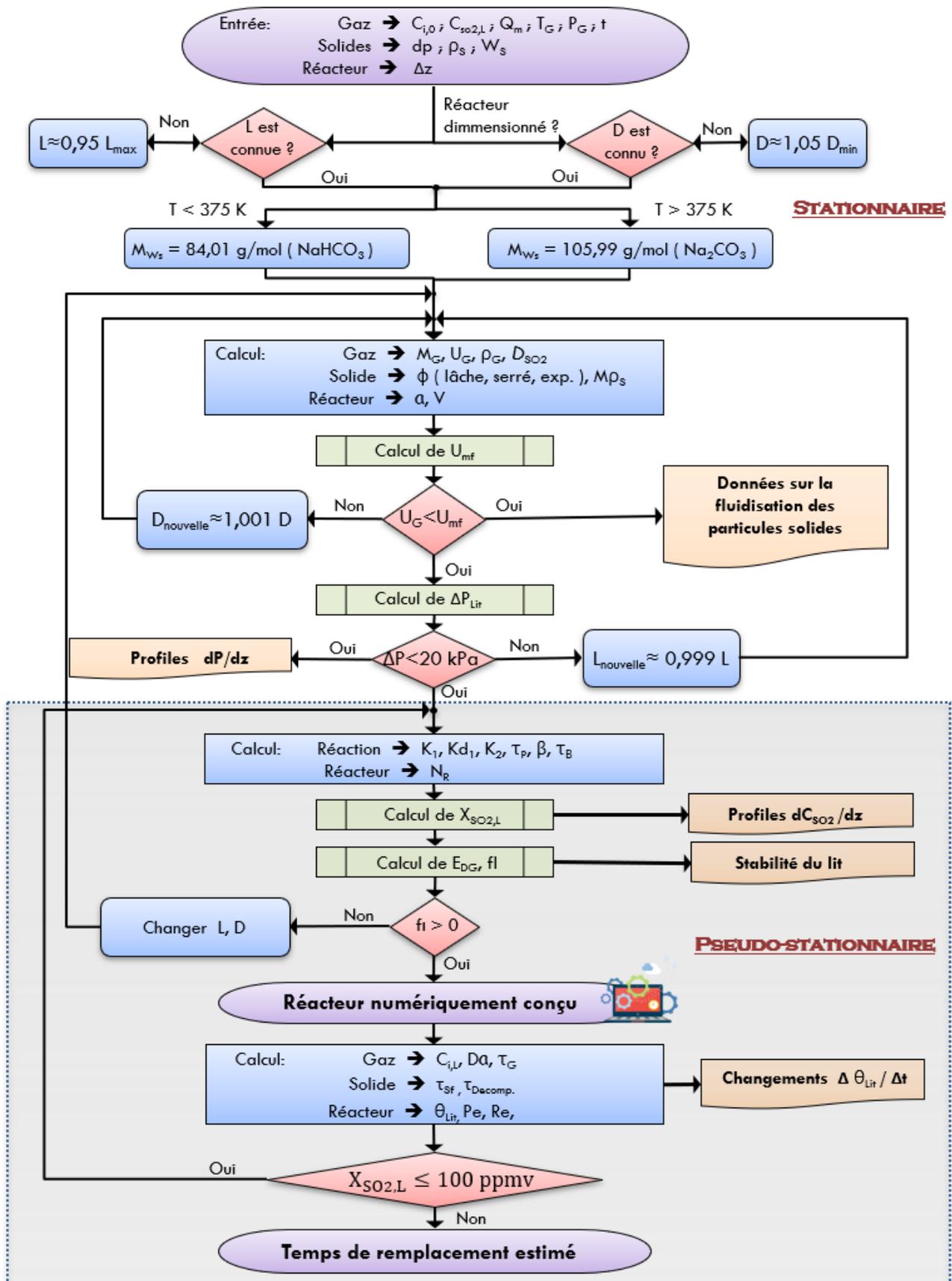


Figure 3.10. Description des étapes pour la conception d'un réacteur polyphasé gaz-solide pour la désulfuration des fumées avec $\text{NaHCO}_3(s)$

Il est également essentiel de définir la concentration maximale en SO_2 attendue à la sortie du réacteur à la fin de la période de vie du lit ($X_{\text{SO}_2,L}$). Celle-ci est égale à 100 ppmv par défaut (valeur limite utilisée pour les émissions de SO_2). En ce qui concerne la température d'opération du réacteur, deux conditions ont été imposées au modèle : lorsque la température est inférieure à 375 K, le lit est composé de bicarbonate de sodium ; lorsque la température est supérieure à 375 K, le lit se décompose entièrement en carbonate de sodium (R 3.2). Cette hypothèse est soutenue par différentes études thermogravimétriques conduites à l'aide d'échantillons de NaHCO_3 commerciaux, rapportées dans la littérature scientifique. Ces études ont démontré : que les échantillons perdent l'eau et le CO_2 piégés dans leurs structure à des températures comprises entre 353 et 375 K et que la décomposition du NaHCO_3 en Na_2CO_3 a lieu à partir de 375 K [148], [153]. De façon similaire, des expériences de laboratoire, conduites dans le cadre de la thèse et ayant pour but d'optimiser la valeur du taux de vide (\emptyset) en fonction de la température d'opération, ont confirmé la conversion rapide de NaHCO_3 en Na_2CO_3 à la température de décision du modèle numérique (375 K). En comparaison aux modèles existants, il est important de préciser que le modèle développé dans le cadre de la thèse prend, pour la première fois, en compte la température d'opération pour définir le changement de nature des solides. Ce critère de conception influence de façon significative les propriétés d'opération du réacteur. Les expériences en laboratoire qui ont permis d'élaborer cette conclusion sont détaillées dans la section 3.6.3-D.

Le modèle permet de calculer ensuite les propriétés dépendantes de la température opératoire du système pour le gaz, les solides et le réacteur. Ces propriétés permettent, dans un premier temps, de calculer la vitesse minimale de fluidisation des particules (U_{mf}). Des facteurs de correction sur le calcul de la valeur d' U_{mf} pour les tailles des particules granulaire ($d_p > 140 \mu\text{m}$) sont proposés dans la section 3.6.3-C à partir des résultats expérimentaux. Puis, dans un second temps, le modèle permet de calculer la perte de charge, le long du réacteur, en fonction de la valeur du taux de vide choisi : soit à partir des valeurs théoriques estimées pour des garnissages lâches ou serrés, soit à partir des données expérimentales (pour la validation du modèle, cf. sections 3.6.3-E et -F).

Les valeurs des pressions et des propriétés du gaz, obtenues le long du réacteur, permettent de calculer les paramètres cinétiques des réactions chimiques. Ces dernières facilitent le calcul des profils de concentration de SO_2 pour chaque Δz , comme résultat de la solution de l'équation de concentration de Navier-Stokes.

La stabilité du lit est confirmée à l'aide de f_j . Une valeur négative de cette dernière indique un fonctionnement instable de l'équipement et de possibles perturbations dans le mouvement axial du gaz. Il devient donc nécessaire de revoir les dimensions du réacteur jusqu'à assurer également la stabilité hydrodynamique.

Finalement, les concentrations de SO_2 et d'autres variables sont également calculées : les concentrations des autres composés dans le gaz, les nombres adimensionnels caractéristiques et les propriétés du lit après avoir été exposé au SO_2 . Ces dernières correspondent à la conversion du lit (θ_{lit}) et au temps de sulfatation (τ_{sf}). Ils permettent d'estimer le temps de décomposition du lit ($\tau_{Decomp.}$) à travers le bilan de matière par rapport au temps d'utilisation du lit et la concentration du gaz.

3.4.3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats de modélisation du système de réactions pour l'élimination de $\text{SO}_{2(g)}$ considérant un réacteur polyphasé rempli d'un lit de solide de $\text{NaHCO}_{3(s)}$ sont évalués afin de montrer l'effet des différents paramètres sur le comportement du réacteur et de valider expérimentalement les résultats obtenus.

A). RÉGIME STATIONNAIRE

La vitesse du gaz a été limitée par la possible fluidisation des solides et permet l'existence d'un régime d'écoulement de type « creeping flow / stokes flow » (cf. Figure 3.7). Ainsi, les forces inertielles très faibles par rapport aux forces visqueuses permettent un écoulement naturel qui suit les contours des particules [157]. Ce type d'écoulement aide les phénomènes de diffusion à l'intérieur des particules, surtout pour les diamètres granulaires. Cependant, un diamètre de réacteur trop élevé pourrait entraîner des problèmes de recirculation du gaz. Le diamètre optimal d'opération choisi est donc légèrement supérieur au diamètre minimal requis, entre 5 % et 10 %.

Les résultats pour la modélisation et la conception du réacteur à lit fixe pour réduire le $\text{SO}_{2(g)}$ dans les fumées à une teneur de 463,2 ppmv jusqu'à 100 ppmv sont présentés dans le Tableau 3.8. Les résultats correspondent aux températures extrêmes de validité du modèle cinétique (393 et 449 K respectivement), ainsi qu'à deux tailles des particules dans le réacteur : 140 μm (taille de poudre) et 270 μm (taille granulaire). En complément à ce tableau, dans l'Annexe A4 sont présentés également l'ensemble des résultats pour des fumées avec une teneur de 1120 et 1678 ppmv en SO_2 . Les calculs ont été conduits pour des diamètres de particules de 140, 270, 350 et 500 μm .

Les modélisations ont été réalisées pour deux types de garnissage ou arrangement des particules dans le lit fixe : garnissage lâche ou serré, selon la valeur du taux de vide choisie. Les dimensions des réacteurs – diamètre et longueur - ne dépendent que des propriétés de fluidité de l'écoulement dans le lit. Les valeurs de densité et de viscosité du gaz en alimentation ont été aussi considérées, mais elles montrent un impact insignifiant sur les dimensions du réacteur. Par rapport à l'estimation du taux de vide (\emptyset), la méthode numérique en fonction des propriétés du $\text{NaHCO}_{3(s)}$ reste une approximation plutôt statistique qui a été le sujet d'une validation expérimentale.

L'ensemble des résultats obtenus pour le réacteur avec un lit de solides de NaHCO_3 et/ou Na_2CO_3 montrent que le choix de garnissage lâche ou serré a l'impact le plus important sur la perte de charge. A des conditions d'alimentation et à de dimensions du réacteur et de taille de particules identiques, un lit avec des solides serrés produirait une perte de charge au moins deux fois plus grande qu'un garnissage lâche.

Concernant la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}), la Figure 3.11 présente la variation générale de cette vitesse en fonction de la température des gaz et des diamètres des particules. Les variations dues à l'effet du taux de vide sont négligeables, comme résumé dans l'Annexe A4. La taille des particules a une forte influence sur l'hydrodynamique du réacteur puisque, soit elle limite les conditions opératoires du débit des fumées à traiter, soit elle limite les dimensions du réacteur à concevoir (Figure 3.11). Dans les deux cas, il est recommandé de considérer un surdimensionnement d'au moins 10 % sur le débit des fumées à traiter, afin de limiter une haute vitesse du gaz dans le réacteur.

Tableau 3.8. Résultats de dimensionnement des réacteurs à lit fixe pour le traitement de 500 Nm³/h des fumées avec 463,2 ppmv en SO₂ et en utilisant NaHCO_{3(s)} de taille de 140 µm et 270 µm

Diamètre des particules	dp = 140 µm				dp = 270 µm			
Conditions de conception et d'opération des réacteurs								
P ₀ (kPa)	204,72				204,72			
Z (m)	1,5				1,5			
D (m)	1,9				0,8			
X _{SO₂} alimentation (ppmv)	463,22				463,22			
X _{SO₂} sortie (ppmv)	100				100			
T (K)	393,15		449,15		393,15		449,15	
Variables cinétiques des réactions (présentées dans la section 3.3.1)								
K ₁ (m/s)	7,00 × 10 ⁻⁴		6,00 × 10 ⁻³		7,00 × 10 ⁻⁴		6,00 × 10 ⁻³	
K ₂ (m/s)	4,98 × 10 ⁻²		1,60 × 10 ⁻¹		4,98 × 10 ⁻²		1,60 × 10 ⁻¹	
K _{d,1} (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	0		1,10 × 10 ⁻³		0		1,10 × 10 ⁻³	
Propriétés du lit de solides (présentées dans la section 3.4.1-A)								
U ₀ (m/s)	0,033		0,038		0,187		0,213	
ϕ _{lâche} ^{Théo.} ϕ _{Serré} ^{Théo.} (-)	0,699	0,608	0,696	0,608	0,673	0,608	0,673	0,608
τ (s)	35,1	30,5	30,6	26,7	5,4	4,9	4,7	4,3
D _{SO₂} (m ² /s)	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074
D _{SO₂,app} (m ² /s)	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074	0,075	0,074	0,074
Perte de Charge et Propriétés de Fluidisation (présentées dans la section 3.4.1-A)								
ΔP (kPa)	2,626	7,788	3,853	11,012	6,068	13,182	7,729	16,787
U _G (m/s)	0,047	0,054	0,054	0,062	0,277	0,307	0,317	0,351
U _{mf} (m/s)	0,063		0,057		0,447		0,403	
Ar (-)	161,3	161,3	113,3	113,3	2243,3	2243,3	1575,5	1575,5
Critères de Stabilité et Nombres Adimensionnels (présentés dans la section 3.4.1-B)								
C _{vm} (-)	1,954	1,114	0,169	0,300	10,895	8,044	0,357	0,121
E _{DG} (m ² /s)	0,075	0,075	0,074	0,075	0,078	0,079	0,018	0,080
f _l (-)	1,000	0,999	1,000	0,999	0,990	0,987	0,989	0,985
Re _{lit} - (éq 3.47) (-)	0,007	0,008	0,006	0,008	0,083	0,092	0,074	0,082
- (éq 3.48) (-)	0,011	0,009	0,010	0,008	0,114	0,095	0,102	0,085
Pe _{lit} (-)	0,00029	0,00026	0,00030	0,00071	0,00031	0,00028	0,00035	0,00033
Da (-)	25,4	22,6	32,7	30,2	5,2	4,9	7,5	7,1
Critères du modèle « pseudo-stationnaire » et dégradation du matériel du lit (présentés dans la section 3.4.1-C)								
τ _{Decomp.} (jours)	47,74	62,39	54,47	70,68	17,05	20,46	19,58	23,74
τ _p (s)	21658		1324,8		41770		2555	
τ _B (s)	11097,0		11935,0		9391,4		1,0026	
τ _{sf} (s)	0,0446		0,0513		0,0143		0,0167	
θ _{lit} ^{max} - éq 3.52 (mole/mole)	0,552		0,451		0,754		0,602	
θ _{lit} ^{max} - éqs 3.5 - 3.13 (mole/mole)	0,558		0,574		-		-	

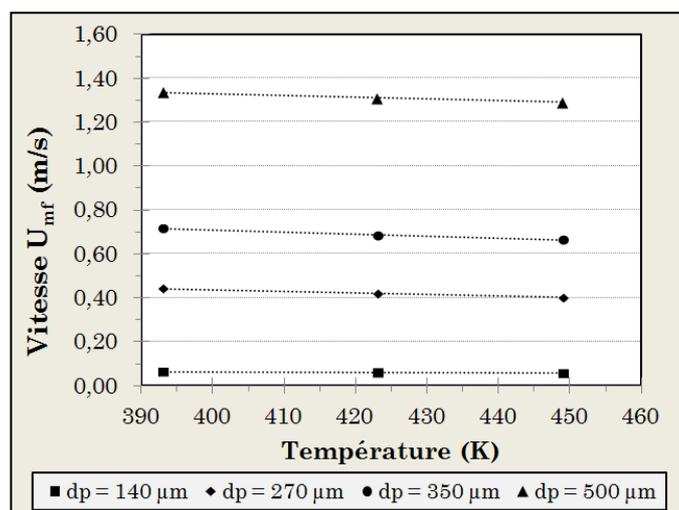


Figure 3.11. Résultats de la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) dans le lit de $\text{NaHCO}_{3(s)}$, en fonction de la température d'opération et de la taille moyenne des particules dans le réacteur

Au sujet des valeurs des cinétiques de réaction (Tableau 3.8 et ceux de l'Annexe A4), la constante cinétique K_2 pour la décomposition de carbonate à sulfite (éq 3.4) de R 3.3, est négligeable. Par contre, la vitesse de réaction pour la conversion de bicarbonate en carbonate (éqs 3.2 – 3.3) de R 3.2, est plus importante que la conversion directe de bicarbonate à sulfite, R 3.3. A cette température, la prédominance de la conversion en carbonate démontre une limitation de l'utilisation du bicarbonate pour réduire la teneur en SO_2 , puisqu'il existe une compétition entre la conversion de NaHCO_3 en carbonate à partir de 375 K et la conversion de NaHCO_3 en sulfite. Par conséquent, une température d'opération d'au moins 420 K est recommandée.

Lors des étapes de calcul, il s'est avéré que les équations intégrales pour déterminer la conversion du garnissage solide, (éqs 3.5 – 3.13), ne sont plus valables pour des diamètres supérieurs à 140 μm . En revanche, l'utilisation de l'équation de conversion en fonction du temps de sulfatation (τ_{sf}) a été valable jusqu'aux diamètres de 270 μm (obtenue des valeurs de la Figure 3.9). Les calculs avec un diamètre de 500 μm ont donné des conversions supérieures à un ; ce qui montre la limitation de l'expression obtenue pour le temps de sulfatation. Par contre, il semblerait que l'expression du temps de sulfatation n'ait pas de limitation lorsqu'on étudie des diamètres de particules inférieurs à 140 μm . Une validation expérimentale est cependant nécessaire.

Les valeurs obtenues pour le nombre de Damköhler (Da), sont supérieures à l'unité et montrent une tendance de conversion supérieure à 90 % pour le SO_2 selon la cinétique de réaction utilisée dans le système. Ces valeurs rassurent sur la possibilité de réduire la concentration de SO_2 à la sortie du procédé à presque zéro. Ensuite, progressivement, on observe la dégradation du garnissage et l'augmentation de la concentration de SO_2 en sortie jusqu'à la valeur réglementaire comprise entre 100-130 ppm. A cette valeur de la concentration de SO_2 , le garnissage devra être remplacé.

B). STABILITÉ HYDRODYNAMIQUE DES RÉACTEURS

L'évaluation de la stabilité hydrodynamique des réacteurs à lit fixe a été vérifiée à l'aide du facteur (f_j). Des valeurs obtenues positives et proches de 1 signifient que de possibles légères perturbations, engendrées dans le fonctionnement du système, ne déstabilisent pas l'opération et le transfert de masse dans celui-ci (Tableau 3.8 et l'Annexe A4).

Les résultats de temps de séjour du gaz dans le réacteur (τ) et de décomposition du garnissage ($\tau_{Decomp.}$) démontrent que les solides avec un arrangement lâche se décomposent plus rapidement que les solides avec un garnissage serré. Ceci conduirait à un remplacement de solides plus fréquent en cas d'industrialisation d'un tel système de désulfuration. Les valeurs des nombres adimensionnels et de la diffusivité du gaz dans le garnissage restent dans le même ordre de grandeur que pour les deux valeurs théoriques considérées pour le taux de vide.

Une étude de sensibilité sur la valeur de la diffusivité du SO_2 dans le $NaHCO_3$ a été conduite à partir des diverses valeurs théoriques disponibles. Cette analyse a montré que, par exemple, une réduction de 50 fois la valeur de (D_{SO_2}) pour un courant avec 463 ppmv en SO_2 ainsi que l'utilisation des particules de 350 μm augmenterait le temps total d'utilisation du garnissage de 9,2 à 12,8 jours pour un garnissage lâche et de 11,1 à 15,3 jours pour un garnissage serré. Cette augmentation est due à la consommation des particules solides approchant les 100%. En effet, la diffusion a un impact sur le transfert du réactant dans les pores du solide qui permet une consommation totale des carbonates.

Les valeurs obtenues pour les différents nombres adimensionnels, dont le Reynolds (Re) entre 0,007 et 0,5 et le Peclet (Pe) entre $2,67 \times 10^{-4}$ et $1,6 \times 10^{-2}$, ont permis de confirmer le régime d'écoulement laminaire avec des phénomènes importants de diffusion et de convection (cf. Figure 3.8).

Lorsque le $NaHCO_{3(s)}$ de taille granulaire, commercialement disponible, présente non pas une taille spécifique, mais un intervalle granulométrique, la taille des particules entre 270 et 500 μm est choisie pour la conception du réacteur à lit fixe. Les diamètres granulaires ($d_p > 140 \mu m$) réduisent la perte de charge, conduisant ainsi à une conversion maximale (θ_{lit}^{max}) plus proche d'un (1) et une production supérieure de sulfite de sodium $Na_2SO_{3(s)}$. A la suite de ces arguments et comme le diamètre de 270 μm produit la perte de charge la plus significative pour l'intervalle de taille choisi, la valeur $d_p = 270 \mu m$ est la condition choisie pour la conception du réacteur.

C). RÉGIME « PSEUDO-STATIONNAIRE »

Dans le Tableau 3.9 sont présentés les résultats pour la conception des réacteurs pour des fumées avec une teneur de 463, 1120 et 1678 ppmv en SO_2 , opérées à une température moyenne de 423 K et un diamètre de particules de 270 μm . Ce tableau permet de percevoir l'effet de la concentration d'alimentation de SO_2 sur les caractéristiques du réacteur, ainsi que sur la dégradation du lit. La température moyenne de 423 K est admise comme conventionnellement obtenue pour les fumées du procédé de biogaz par le partenaire industriel.

Les résultats du Tableau 3.9 montrent que le traitement de 500 Nm^3/h de fumées avec des particules de $NaHCO_{3(s)}$ des diamètres compris entre 270 et 500 μm à 423 K pourrait être conduit en utilisant un seul réacteur de 0,8 m de diamètre et 1,5 m de longueur en produisant au maximum 20 kPa de perte de charge.

A partir des résultats du Tableau 3.9, la Figure 3.12 présente les profils de concentration de SO_2 le long du lit pour différentes valeurs de concentration de SO_2 en entrée du réacteur. Pour chaque valeur de concentration de SO_2 en entrée, les deux types de garnissage des solides (lâche-en noire et serré-en bleu) sont considérés. Il est important de préciser que l'évolution

des courbes de ces deux types de garnissage est quasiment similaire, ce qui les rend difficiles à départager.

Tableau 3.9. Résultats de dimensionnement du réacteur à lit fixe pour le traitement de 500 Nm³/h des fumées avec différentes concentrations en SO₂ et en utilisant NaHCO_{3(s)} de taille de 270 μm à 423,15 K

Concentrations nominales de SO ₂ d'alimentation au réacteur	463 ppmv		1120 ppmv		1678 ppmv	
Conditions de conception et d'opération des réacteurs						
P ₀ (kPa)	204,72		204,72		204,72	
Z (m)	1,50		1,50		1,50	
D (m)	0,80		0,80		0,80	
C _{SO₂} ^{alimentation} (ppmv)	463,22		1120,71		1678,36	
C _{SO₂} ^{sortie} (ppmv)	100		100		100	
T (K)	423,15		423,15		423,15	
Variables cinétiques des réactions (présentées dans la section 3.3.1)						
K ₁ (m/s)	2,40 × 10 ⁻³		2,40 × 10 ⁻³		2,40 × 10 ⁻³	
K ₂ (m/s)	9,68 × 10 ⁻²		9,68 × 10 ⁻²		9,68 × 10 ⁻²	
K _{d,1} (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	3,00 × 10 ⁻⁴		3,00 × 10 ⁻⁴		3,00 × 10 ⁻⁴	
Propriétés du lit de solides (présentées dans la section 3.4.1-A)						
U ₀ (m/s)	0,201		0,201		0,201	
ϕ _{lâche} ^{Théo.} ϕ _{serré} ^{Théo.} (-)	0,673	0,608	0,673	0,608	0,673	0,608
τ (s)	5,0	4,5	5,0	4,5	5,0	4,5
D _{SO₂} (m ² /s)	0,0741	0,0741	0,0741	0,0741	0,0741	0,0741
D _{SO₂,app} (m ² /s)	0,0742	0,0742	0,0742	0,0742	0,0741	0,0741
Perte de Charge et Propriétés de Fluidisation (présentées dans la section 3.4.1-A)						
ΔP (kPa)	6,933	15,059	6,950	15,096	6,951	15,097
U _G (m/s)	0,299	0,331	0,299	0,331	0,299	0,331
U _{mf} (m/s)	0,422		0,421		0,415	
Ar (-)	1855,3		1860,9		3566,4	
Critères de Stabilité du lit et Nombres Adimensionnels (présentés dans la section 3.4.1-B)						
C _{vm} (-)	2,0548	1,398	1,3254	0,8496	2,1803	1,4924
E _{DC} (m ² /s)	0,0782	0,0791	0,0782	0,0791	0,0782	0,0791
f ₁ (-)	0,9893	0,9859	0,9893	0,9859	0,9896	0,9863
Re _{lit} - (éq 3.47) (-)	0,078	0,087	0,079	0,087	0,151	0,167
- (éq 3.48) (-)	0,107	0,089	0,108	0,090	0,207	0,172
Pe _{lit} (-)	3,30 × 10 ⁻³	3,10 × 10 ⁻³	3,30 × 10 ⁻³	3,10 × 10 ⁻³	3,30 × 10 ⁻³	3,10 × 10 ⁻³
Da (-)	6,5	6,0	9,3	8,7	10,6	9,8
Critères du modèle «pseudo-stationnaire» et dégradation du matériel du lit (présentés dans la section 3.4.1-C)						
τ _{decomp.} (jours)	18,67	22,54	7,95	9,62	5,25	6,35
τ _p (s)	9771,4		4038,8		2696,9	
τ _B (s)	8840,5		6085		4812,8	
τ _{sf} (s)	0,0154		0,0154		0,0154	
θ _{lit} ^{max} - éq 3.52 (mole/mole)	0,674		0,674		0,674	

Sur la Figure 3.12, la courbe la plus à gauche correspond au profil obtenu à t= temps de séjour du gaz dans le réacteur (τ). Les autres profils de concentration ont été obtenus en considérant l'état pseudo-stationnaire et la dégradation progressive du garnissage. Cette dégradation résulte de l'exposition aux concentrations plus élevées au début de la section transversale de particules réactives. Le modèle développé recalcule les concentrations pour l'état pseudo-stationnaire jusqu'à la limite de 100 ppmv en SO₂ - dernières courbes. A titre

d'exemple, les profils du SO_2 liés à la consommation de la moitié de solides par rapport à la concentration réglementaire sont également affichés et ils correspondent aux courbes au milieu de la figure.

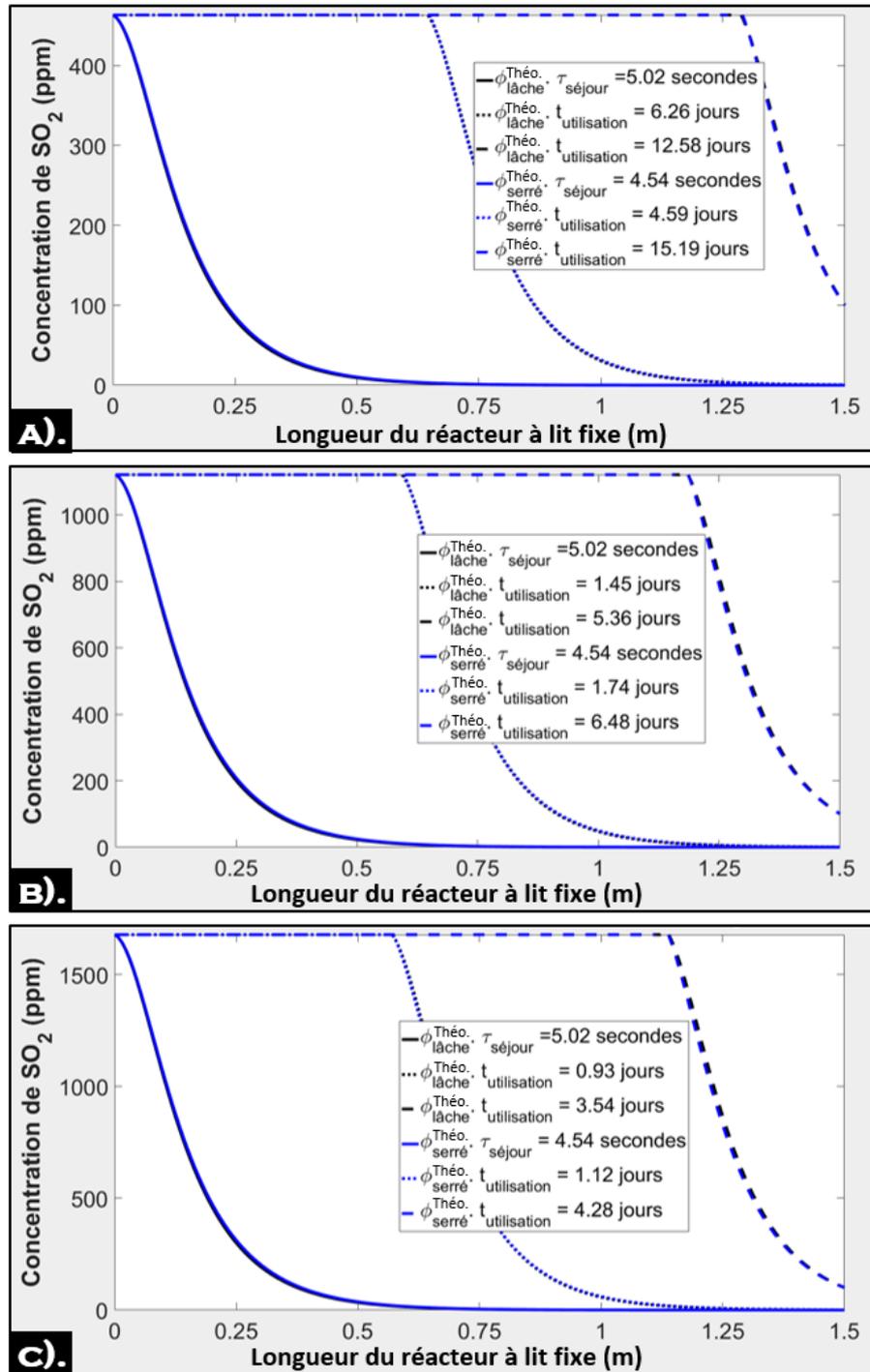


Figure 3.12. Profils de concentration pour le traitement avec NaHCO_3 à 423 K des fumées avec une teneur nominale en SO_2 de: A). 463 ppm, B). 1120 ppm et C). 1678 ppmv

La Figure 3.13 présente les profils de pertes de charge en fonction du type de garnissage dans le réacteur. Ces profils sont identiques quelle que soit la concentration de SO_2 en entrée du réacteur. Ce calcul permet de déterminer les conditions aux limites par rapport aux pertes de charge.

Enfin, en ce qui concerne le fonctionnement du réacteur dans une unité de biogaz, il faudrait remplacer les solides périodiquement. Cette période peut s'étendre de 4 à 15 jours selon l'emballage des particules et la concentration d'entrée du SO_2 dans les fumées.

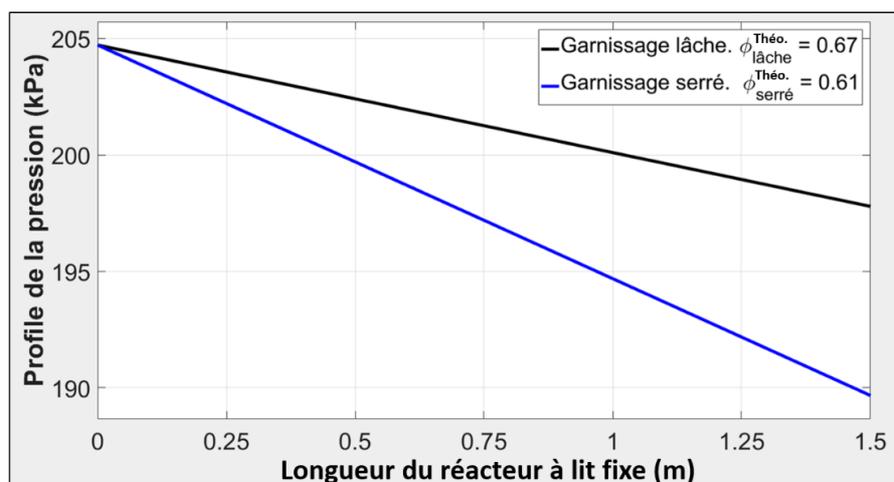


Figure 3.13. Profils de la perte de charge du réacteur en fonction du rangement des solides

3.5 IMPACT TECHNOLOGIQUE

L'utilisation du réacteur polyphasé gaz-solide, du type sorption sèche $\text{SO}_2/\text{NaHCO}_3$, présente un intérêt technologique quant à la possibilité de récupération de la matière et de la chaleur provenant du gaz. En outre, ce réacteur présente des avantages en comparaison au procédé conventionnellement utilisé d'adsorption avec du charbon actif.

3.5.1 RÉCUPÉRATION DE CHALEUR ET DE MATIÈRE

L'intérêt du réacteur proposé est fondé sur la valorisation du soufre indésirable contenu dans les fumées (sous la forme de $\text{SO}_{2(\text{g})}$), en produisant du Sulfite de Sodium ($\text{Na}_2\text{SO}_{3(\text{s})}$). Le $\text{Na}_2\text{SO}_{3(\text{s})}$ présente un intérêt commercial pour beaucoup d'applications parmi lesquelles [174]–[176] :

- Industrie alimentaire : agent de traitement de farines, antioxygène et conservateur. Il est considéré comme l'inhibiteur le plus efficace contre la détérioration des fruits secs et permet également la conservation de la viande.
- Industrie textile et du papier : agent de blanchiment.
- Industrie de la photographie : agent pour la fixation et pour la préservation des films contre la décoloration.
- Industrie chimique : inhibiteur de corrosion et agent antitartre ; agent de placage et de traitement des surfaces ; solvant (pour le nettoyage et le dégraissage).
- Industrie de traitement des eaux usées : agent pour neutraliser les traces de chlore ou d'oxygène.
- Application militaire : agent actif dans le procédé de purification de la dynamite (TNT), à travers la réaction donnant lieu à la formation du NaNO_2 .

D'autre part, la présence de Na_2CO_3 dans le solide à valoriser après les réactions (résultat de la conversion partielle du garnissage) ne limite pas son utilisation dans les industries alimentaires, de la photographie et du traitement des eaux usées. Dans l'industrie alimentaire,

le Na_2CO_3 est également un additif antiagglomérant et régulateur du pH ; dans la photographie, il est un agent alcali du papier ; dans le traitement des eaux usées, il est un agent de neutralisation – aidant ainsi à la production des eaux potables [30].

Parallèlement, en ce qui concerne la possible récupération de la chaleur provenant des fumées, le réacteur empêche la formation de rosées (ou condensats) acides à basses températures. Une analyse du point de rosée des fumées, avec une teneur en H_2O d'au moins 5 % vol. (cf. Tableau 1.16), est conduite par des simulations effectuées à l'aide du logiciel Aspen Plus V 8.6, en considérant l'utilisation d'un échangeur de chaleur en contre-courant avec de l'eau. Les simulations considèrent un pincement de 5 K pour un écoulement de fumées à 423 K et d'eau à 318 K ; ainsi qu'un rapport molaire de flux de gaz et d'eau égale à 0,40. Les profils des températures des courants gazeux (fumées) et liquide (eau) dans l'échangeur sont montrés dans la Figure 3.14. La courbe associée aux fumées montre un point de rosée égale à 331 K, décrit par le point d'inflexion du profil de température. A des températures inférieures au point de rosée, l'eau et les composés solubles, dont le SO_2 , commencent à condenser ; puis à réagir parallèlement jusqu'à la formation d'acides sulfuriques et sulfureux, par le mécanisme montré en R 3.4 et R 3.5 [177]. La formation inattendue de ces acides donne lieu à de forts problèmes de corrosion localisée dans les équipements, et à des dégâts environnementaux occasionnés par ces émissions. Par conséquent, une éventuelle récupération de la chaleur contenue dans les fumées non traitées est limitée à une température beaucoup plus importante que celle du point de rosée. Finalement, un traitement de désulfuration à forte température serait le plus avantageux, à la fois pour tenir les engagements liés à la réglementation, mais aussi pour récupérer un maximum de chaleur contenue dans le gaz.

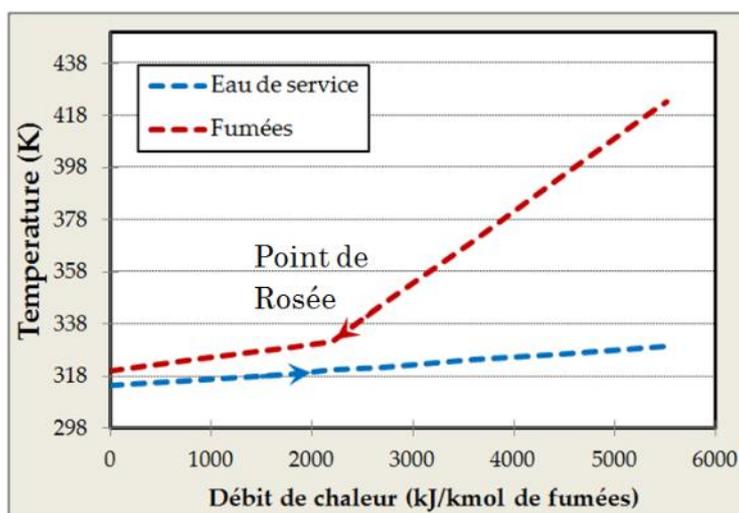


Figure 3.14. Courbe de la température des fumées (en rouge) avec une teneur de 400 ppmv base sèche en SO_2 , durant leur refroidissement dans un échangeur de chaleur avec de l'eau (en bleu).

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Bien qu'il existe divers systèmes pour la désulfuration des fumées, le choix d'un système de traitement sec ou humide est motivé par la possible récupération de la chaleur provenant du gaz. Les procédés de traitement humides éliminent le SO_2 par le contact direct avec des solvants ou des solutions en boue de sels, soit via une colonne à garnissage, ou via une colonne

à barbotage (cf. Figure 2.6), ou encore via une colonne d'aspersion de la phase liquide (Figure 3.15-A). En revanche, les traitements secs correspondent aux systèmes d'adsorption, comme celui avec du charbon actif (Figure 3.15-B).

La Figure 3.15-C présente le profil de température caractéristique dans un échangeur de chaleur, utilisé pour récupérer de la chaleur en provenance des fumées, après qu'un traitement de désulfuration soit implémenté. Ces profils sont également obtenus via des simulations effectuées à l'aide du logiciel Aspen Plus V 8.6, en considérant l'utilisation d'un échangeur de chaleur à contre-courant avec de l'eau ; ainsi qu'un pincement égal à 5 K et un rapport molaire de flux de gaz et d'eau égal à 0,40.

Les résultats de la Figure 3.15-C démontrent qu'un traitement de désulfuration humide réduit obligatoirement la température du gaz à une valeur similaire à celle de l'eau, éliminant ainsi la possibilité de récupérer la chaleur à la température initiale des fumées. Pourtant, une infime partie de cette chaleur pourrait être récupérée en fonction du débit de liquide utilisé. D'autre part, cette figure démontre également qu'un traitement sec, à la température des fumées, permet de récupérer la chaleur du gaz traité jusqu'à des températures basses – limitées par le pincement de 5 K.

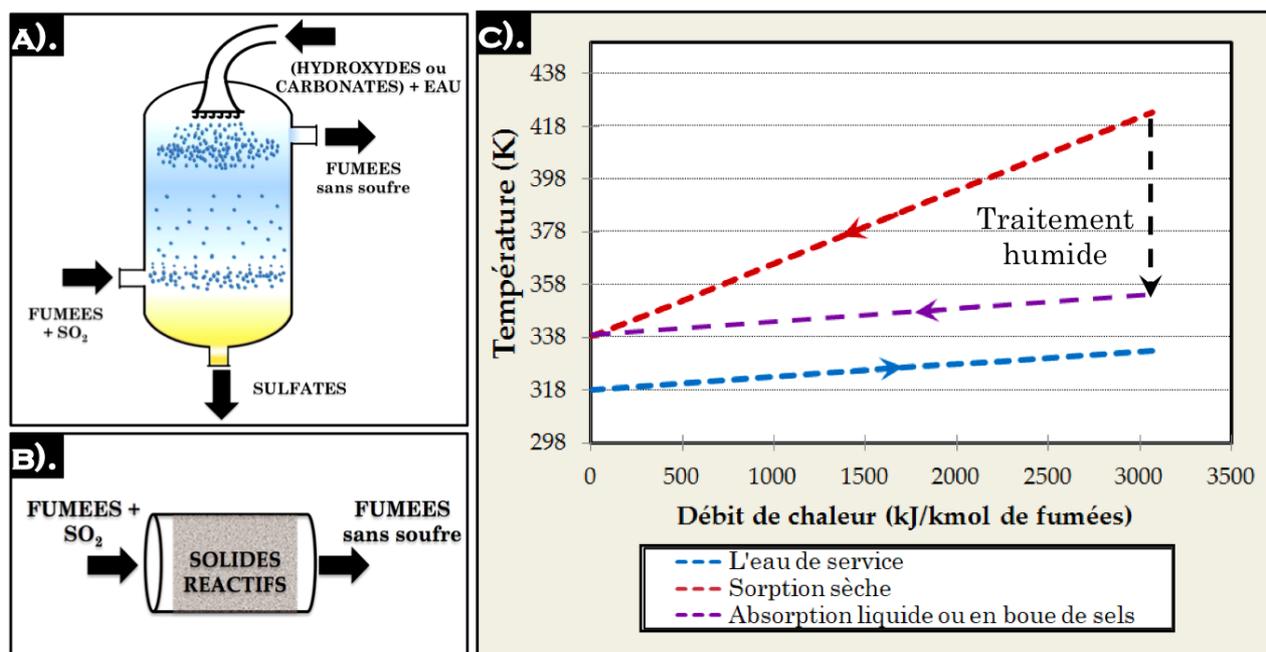


Figure 3.15. Schémas simplifiés de : A). Un système de traitement par aspersion du gaz et B). Un réacteur polyphasé à lit fixe. C). Courbes des températures dans un échangeur de chaleur en contre-courant, pour les fumées après différents traitements de désulfuration.

3.5.2 COMPARAISON AVEC LE SYSTÈME CONVENTIONNEL DE CHARBON ACTIF

L'utilisation d'un réacteur polyphasé gaz-solide SO₂/NaHCO₃ proposée dans cette thèse, rivalise avec l'utilisation du charbon actif qui a prouvé, en plus d'avoir été globalement bien répandue au niveau commercial, l'efficacité des traitements de désulfuration (pour le H₂S, mais aussi pour le SO₂). Celui-ci est le procédé le plus utilisé actuellement en France pour les unités de production de biométhane. Néanmoins, pour l'adsorption du SO₂, le charbon actif présente des coûts d'installation et d'opération élevés, associés à des colonnes de taille importante, ainsi qu'à des remplacements fréquents du lit. De plus ces remplacements doivent s'effectuer par des sous-traitants autorisés à collecter le charbon chargé de polluants. L'adsorption avec du

charbon actif, quelle que soit sa méthode de préparation (avec de la vapeur, avec du CO₂, ou avec de l'air, entre autres) offre une capacité d'élimination des composés soufrés inférieure aux procédés de sorption réactive avec des solides [6], [33].

Par rapport aux propriétés physico-chimiques, le Tableau 3.10 montre des données expérimentales représentatives pour l'adsorption du SO₂ pur, ou accompagné d'autres composés gazeux, à des températures comprises entre 283 – 343 K. On peut constater que la capacité d'adsorption du SO₂ dans le charbon dépend à la fois des propriétés de l'échantillon, mais également de la composition du gaz à traiter. Des résultats expérimentaux obtenus par d'autres auteurs indiquent, dans un premier temps, que l'O₂, concentré dans le gaz à hauteur de 1 à 2 %, peut réduire de 1,3 à 3 fois la capacité d'adsorption du lit [178], [179]. Dans un second temps, la présence de CO₂ dans le gaz, quant à elle, ne montre pas d'effet significatif sur l'adsorption du SO₂ [180]. Finalement, la présence des siloxanes dans le biogaz pourrait réduire l'adsorption de soufre en raison de la saturation des matériaux et du blocage des pores par la formation des couches de dépôts d'oxyde de silicium.

Tableau 3.10. Quantité de SO₂ adsorbée par différents types de charbon actif, selon la composition du gaz

Quantité adsorbée de SO ₂ [mmol. (g de charbon) ⁻¹]						
Matériaux ou nom d'échantillon	Condition du gaz	SO ₂ pur	(% de O ₂)	(% de CO ₂)	Mélange (% de A); (% de B)	Réf.
Basic-C850 (activé avec du CO _{2(g)})		0,28	-	-	-	[181]
Basic-S850 (activé avec de la vapeur)		0,26	-	-	-	[181]
IBC-102 (activé à 1173 K, 0,5 h)		-	0,11 (0,5 %)	-	-	[178]
IBC-102 (activé à 1173 K, ou avec H ₂ O à 1133 K ou HNO ₃ à 1198 K)		-	4,48 (0,5 %)	-	-	[178]
IBC-102 (activé à 1173 K, ou avec H ₂ O à 1133 K ou HNO ₃ à 1198 K)		-	1,42 (5,9 %)	-	-	[178]
Calgon F-400		-	3,22 (0,5 %)	-	-	[178]
Calgon F-400 (activé avec HNO ₃ à 798 K)		-	1,82 (5,9 %)	-	-	[178]
K-IAC (activé chimiquement avec 9,96 % K)		-	0,744 (21 %)	-	-	[91]
FE-100-600		0,10	0,34 (5 %)	-	2,3 (5 %O ₂ ; 10% H ₂ O)	[179]
FE-200-800		0,18	0,56 (5 %)	-	3,8 (5 %O ₂ ; 10% H ₂ O)	[179]
FE-300-800		0,13	0,26 (5 %)	-	2,7 (5 %O ₂ ; 10% H ₂ O)	[179]
Charbon actif imprégné avec MgO/CaO		0,33-0,45	-	0,32 (~0,2 %)	0,325 (28 mg CO ₂ ; 2 mg H ₂ O(g ⁻¹))	[180]

Les déchets soufrés produits par les lits usagés de charbon actif constituent un problème au niveau environnemental, même si, à la base, il est possible de régénérer le charbon actif. La régénération est effectuée de deux manières : la première, à l'aide de l'eau afin de produire, soit une solution d'acide sulfurique, soit directement du SO₂ [33]. Ces sous-produits nécessitent des traitements d'épuration spéciaux. La deuxième est effectuée à T > 573 K - régénération thermique. Celle-ci dégrade progressivement la capacité d'adsorption et la résistance mécanique du lit. Puis, à la fin de sa vie utile, le charbon a également besoin d'avoir des conditions spécifiques règlementées avant d'être disposés [33], [182].

Une comparaison technico-économique est proposée entre ces deux technologies. Elles sont détaillées ci-après.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Une étude comparative est conduite dans le but de déterminer les quantités moyennes de solides à fournir aux colonnes (soit du charbon actif, soit de NaHCO_3). La comparaison est basée sur le traitement de $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de fumées avec 400, 1000 et 1500 ppmv base sèche en SO_2 , permettant de déterminer la fréquence de remplacement du lit des solides.

Des dimensions standards de colonnes, ainsi que des conditions opératoires courantes, sont utilisées pour évaluer le charbon actif. Une colonne commerciale est utilisée comme référence. Avec un volume de $37,68 \text{ m}^3$, elle est recommandée pour le traitement d'un débit de gaz compris entre 400 et $4000 \text{ m}^3/\text{h}$. Les propriétés du lit considérées, utilisant le charbon actif, sont [183] :

- Densité de particules = $700 - 750 \text{ kg/m}^3$. Une valeur de 725 kg/m^3 a été utilisée ;
- Densité en vrac ou masse volumétrique apparente $\sim 650 \text{ kg/m}^3$;
- Densité densifiée = $0,91 \times$ Densité en vrac = $591,5 \text{ kg/m}^3$.

La valeur du taux de vide du charbon est obtenue à partir de la définition de \emptyset , éq 3.32. Les données sont présentées dans le Tableau 3.10, deux valeurs de la capacité moyenne d'adsorption de SO_2 , sont retenues pour l'analyse : le charbon FE-200-800 en présence d' O_2 et en présence d' $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Ces valeurs ont été choisies car elles présentent les plus grandes capacités d'adsorption répertoriées pour le cas d'un mélange de gaz. La comparaison entre les carbonates et le charbon actif est réalisée sur la base du temps de consommation moyen du lit et donc, sa fréquence de remplacement (coûts).

Pour le cas du réacteur au bicarbonate de sodium, les calculs de dimensionnement ont été effectués pour un garnissage de type serré et de type lâche.

Tableau 3.11. Résultats de performances pour la comparaison entre un système d'absorption physique avec du charbon actif et un réacteur à lit fixe avec du bicarbonate de sodium

Propriétés	Adsorbant	Charbon Actif		NaHCO_3 (g)	
		FE-200-800 en présence d' O_2	FE-200-800 en présence de H_2O et d' O_2	Lit de solides lâches	Lit de solides serrés
Débit des fumées (Nm^3/h)		500		500	
EQUIPEMENT	Dimensions (h x d) (m^2)	7,80 x 2,48		1,5 x 0,8	
	Taux de vide, \emptyset (-)	0,20		0,67	0,61
	Capacité d'adsorption ($\text{mmol SO}_2/\text{g Charbon}$)	0,56	3,80	-	-
	Quantité d'absorbant à utiliser (tonnes/année)				
FUMÉES	400 ppmv en SO_2 base sèche	162,05	23,88	10,85	8,99
	1000 ppmv en SO_2 base sèche	392,59	57,86	25,49	21,06
	1500 ppmv en SO_2 base sèche	587,94	86,64	38,59	31,91
Fréquence de remplacement de l'absorbant (fois/année)					
FUMÉES	400 ppmv en SO_2 base sèche	8	1	19	16
	1000 ppmv en SO_2 base sèche	20	3	44	36
	1500 ppmv en SO_2 base sèche	29	4	67	55
Prix de l'absorbant (USD/tons)		480-1800		120-250	
Valeur au marché du sous-produit du traitement		NON		OUI	

Les résultats des deux technologies de désulfuration sèches présentés dans le Tableau 3.11 démontrent que :

- Un réacteur garni de $\text{NaHCO}_{3(s)}$ serait un équipement plus compact qu'une colonne garnie de charbon actif.
- Le réacteur garni de $\text{NaHCO}_{3(s)}$, dès lors qu'il est un équipement plus compact, requiert une quantité massique inférieure de solides (compte tenu des propriétés des solides : \emptyset et ρ_s) et donc des remplacements plus fréquents. Néanmoins, cela ne représenterait pas un coût d'opération (OPEX) plus élevée étant donné les prix des solides. De plus, le remplacement du lit de $\text{NaHCO}_{3(s)}$ peut être effectué par l'opérateur directement. La fourchette de prix de chaque matériau est également présentée dans le même tableau [42], [183].
- Les sous-produits du charbon actif usagés (gaz ou matériaux du lit) ont un impact négatif fort pour l'environnement. Par contre, le sulfite produit dans le réacteur proposé permet une valorisation commerciale sur le marché.

3.6. CONCEPTION ET CONSTRUCTION D'UN PROTOTYPE DU RÉACTEUR POLYPHASÉ GAZ-SOLIDE À LIT FIXE

Des conditions optimales d'opération et de conception ont été obtenues grâce à la modélisation du réacteur. Une analyse a été également conduite sur les variables nécessitant une validation expérimentale. Cette dernière est concrétisée grâce à un prototype conçu et construit dans le cadre de la thèse, décrit dans cette section.

Les caractéristiques détaillées de ce prototype et du banc d'essai, ainsi que la validation expérimentale du modèle numérique, sont présentées dans cette section du manuscrit. Des nouveaux paramètres et propriétés (hydrodynamiques ou de réaction) décrivant le fonctionnement du réacteur seront proposés grâce aux données expérimentales obtenues.

Les objectifs spécifiques du prototype sont :

- Déterminer les vitesses de fluidisation des particules de $\text{NaHCO}_{3(s)}$ dans un réacteur à lit fixe pour pouvoir faire fonctionner le réacteur à une vitesse inférieure à la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) pour diverses tailles des particules ;
- Estimer l'effet du type de rangement des particules solides dans le lit (garnissage lâche ou serré) ; ainsi que l'influence du type de particules (soit du réactif, soit du produit) sur les propriétés hydrodynamiques du réacteur. Cette évaluation permettrait de valider les calculs de la perte de charge pour les solides avant et après la réaction, à des températures comprises entre 393 et 449 K ;
- Estimer les valeurs de la diffusivité massique du SO_2 dans $\text{NaHCO}_{3(s)}$, ainsi que des constantes de réaction concernant l'élimination de SO_2 ;
- Valider et améliorer le modèle développé pour les conditions « pseudo-stationnaires » afin de déterminer la relation entre la consommation du lit de solides et le temps d'exposition au gaz avec du SO_2 .

3.6.1 DESCRIPTION DU BANC D'ESSAI

Le prototype d'expérimentation est conçu pour permettre la désulfuration des gaz à un débit entre 6 et 8 Nm³/h. Ce banc d'essai de désulfuration permet de produire, dans un premier temps, des courants de gaz avec différents teneurs en SO₂, à partir d'un ensemble d'unités de conditionnement de divers gaz d'alimentation. Ces dernières sont suivies par le réacteur à lit fixe, lequel a été conçu et construit en considérant les conditions opératoires maximales (débit, pression et température) et les tolérances mécaniques des matériaux composant sa structure. Enfin, un système intégré d'acquisition de données et de contrôle des paramètres opératoires, fonctionnant en continue et sur l'ensemble du banc d'essai, est mis en place à travers une interface sur le logiciel LabView.

A). SCHÉMA DE PRINCIPE

Le banc d'essai et le réacteur sont dimensionnés pour permettre l'opération à une température des gaz inférieure à 453 K et à une pression inférieure à 350 kPa absolus. Le débit gazeux doit permettre un régime d'écoulement laminaire à l'intérieur du réacteur. Les unités de chauffage nécessaires pour atteindre la température du gaz en alimentation du réacteur ont une puissance de 1,50 kW. Les conduits de gaz sont dimensionnés pour une vitesse de gaz maximale de 20 m/s. La liste détaillée de tous les éléments composant le banc d'essai est fournie dans l'Annexe A5. La Figure 3.16 montre le schéma du banc d'essai baptisé A.D.E.S. ou « Adsorption-based Desulfurization Engineering System ». Il est constitué des parties suivantes :

A). Le système de pré-conditionnement et de chauffage du gaz d'alimentation du réacteur. Celui-ci permet d'approvisionner ce dernier en air et en SO₂/CO₂ afin de préparer des mélanges de gaz à différentes concentrations. Ensuite, le mélange du gaz est chauffé avant d'alimenter le prototype du réacteur polyphasé.

B). L'unité de réaction polyphasée. Celle-ci est constituée du prototype du réacteur et de son système de contrôle de température par câbles chauffants.

C). Le nettoyeur ou scrubber de gaz constitué d'une solution aqueuse de NaOH. Celui-ci permet d'absorber le SO₂ dans les sortants du banc d'essai. La solution de NaOH_(aq) est préparée avec un pH initial de 11,0. Une valeur de pH inférieure à 4,0 indique une réduction de la vitesse d'absorption du gaz, nécessitant donc un remplacement ou un ajout d'hydroxyde.

D). Le système d'acquisition des données (DAQ) de Q_m, T, P, et X_{SO₂}. Il est constitué de différents instruments pour collecter les données, ainsi que d'une interface d'enregistrement et de contrôle du banc d'essai. L'interface DAQ a été développée sur le logiciel LabView. Il est important de remarquer que les unités utilisées dans l'interface DAQ sur LabView sont : température (°C), pression (bar absolus), concentration du gaz (ppmv) et débit massique (g/s). Ces mêmes unités de mesure sont utilisées pour représenter graphiquement les données expérimentales.

Ensuite, des blocs de conditionnement et d'analyse de gaz sont ajoutés à l'extérieur du système A.D.E.S :

E). L'unité de refroidissement et celle de filtration de l'échantillon de gaz de la sortie du réacteur. Après ce dernier, le gaz est dirigé vers l'analyseur infrarouge NDIR. Le refroidissement est fait à l'aide d'eau de recirculation froide à 291 K (18 °C) dans le récipient

V-2. Ce refroidissement a pour but de protéger l'analyseur, lequel tolère 313 K (40 °C) comme température maximale du gaz d'alimentation.

F). L'ensemble d'unités permettant d'analyser la concentration molaire de SO₂ par infrarouge, système NDIR pour « Non-Dispersive Infrared Analysis ». Cet ensemble est constitué des unités de filtration des particules et de séparation d'eau avant l'analyseur. L'analyseur lui-même est constitué du module URAS14, lequel est équipé principalement d'un photomètre à double faisceau sans éléments dispersifs, d'une source infrarouge, d'une chambre pour le gaz d'analyse et d'une autre pour le gaz de référence, ainsi que d'un détecteur infrarouge à condensateur à membrane. Le balayage d'air pour le nettoyage du système est effectué périodiquement à l'aide d'un compresseur, permettant ainsi de garantir le bon fonctionnement de l'analyseur.

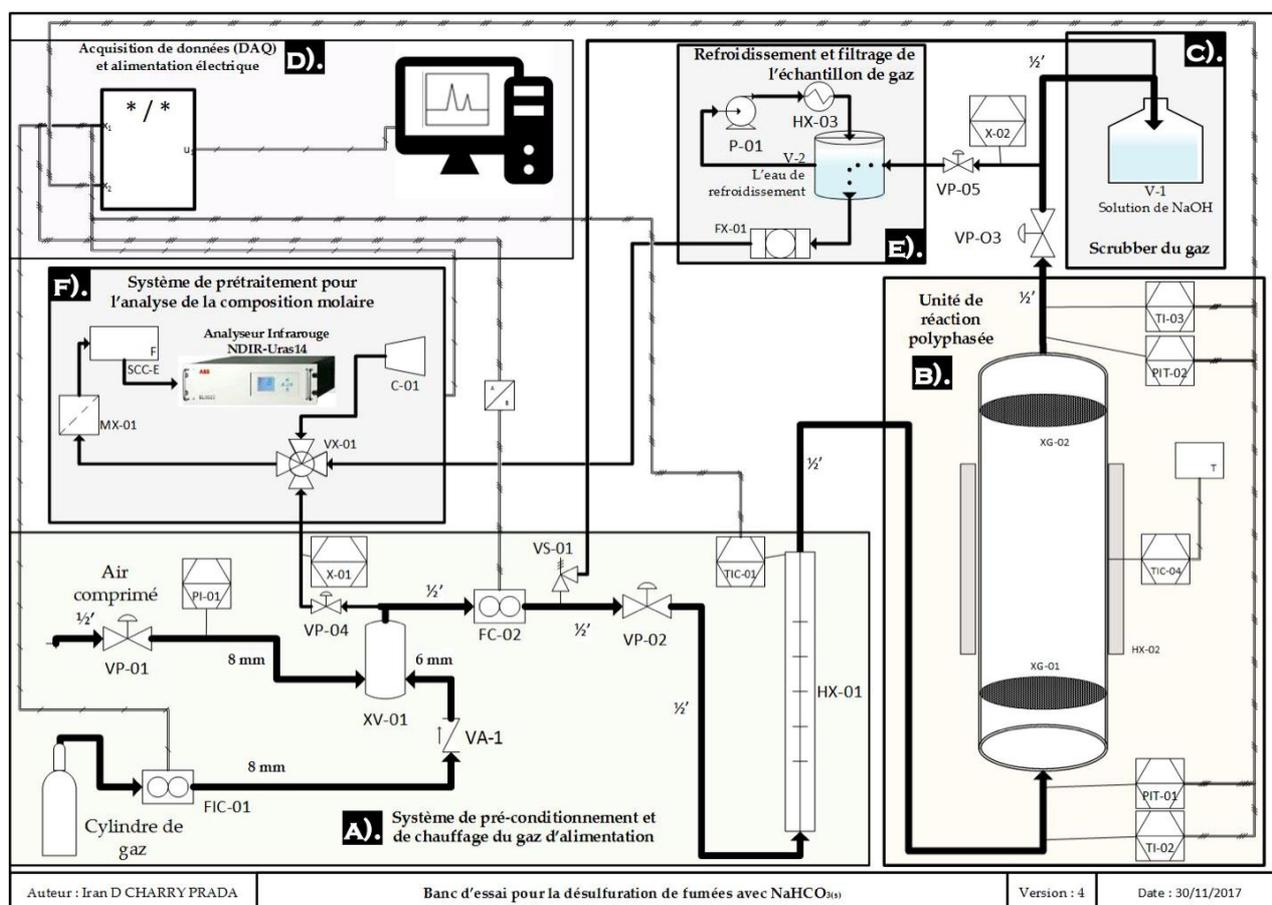


Figure 3.16. Schéma de principe du banc d'essai pour la validation de performances du réacteur polyphasé gaz-solide pour le traitement de SO₂ dans les fumées.

En dehors des systèmes présentés dans la Figure 3.16, un système de filtration des solides par tamis est utilisé pour effectuer la séparation granulométrique du NaHCO₃. Celui-ci permet d'obtenir des particules à utiliser pour les réactions, comme il est montré dans la Figure 3.17.

La Figure 3.18 rassemble des photographies du banc d'essai A.D.E.S, des unités de refroidissement, de l'unité d'analyse de concentration et de l'unité de ventilation. Des photographies de chaque section du prototype A.D.E.S. sont également présentées dans l'Annexe A5.

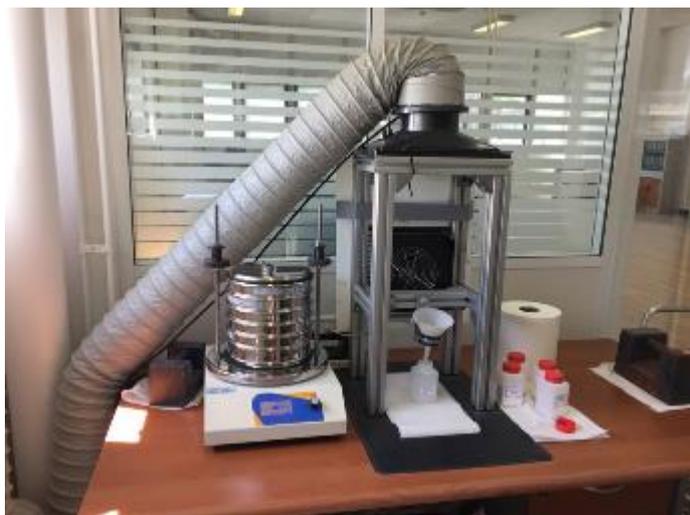


Figure 3.17. Photographie du système de filtration des solides par tamis



Figure 3.18. Photographies du banc d'essai A.D.E.S., de l'unité de caractérisation de gaz (NDIR) et de la ventilation générale mise en place dans le laboratoire.

Le réacteur polyphasé, quant à lui, est conçu et construit de manière modulaire, afin de pouvoir d'une part contenir les solides, d'autre part limiter ses pertes éventuelles par balayage - résultat de la vitesse du courant de gaz. A cette fin, des tamis ont été installés à l'entrée et à la sortie du gaz (avec une taille de tamis égale à $25\ \mu\text{m}$). Ces tamis sont également recouverts avec de la laine de verre. Deux compartiments centraux différents et échangeables ont été également construits, selon le type d'expérience au laboratoire à effectuer. La Figure 3.19 présente les organes internes du réacteur et les deux compartiments conçus.

- Un compartiment de polycarbonate, pour déterminer les conditions opératoires limites de fluidisation des différentes tailles de particules. Celui-ci permet de réaliser des essais à des températures opératoires inférieures ou égales à 313 K.
- Un compartiment d'acier galvanisé, pour conduire des expériences de réaction chimique à des hautes températures. Celui-ci n'a pas de restrictions opératoires de température et de pression comparativement à celles imposées à l'unité entière.

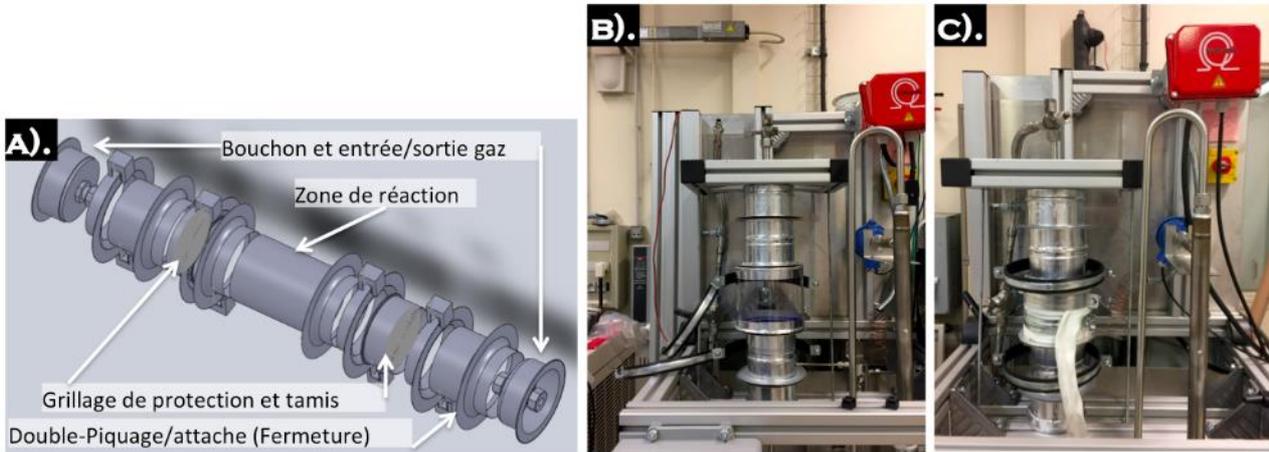


Figure 3.19. A). Schéma (en SolidWorks®) du réacteur polyphasé. Réacteur constitué de : B). un compartiment pour les tests de fluidisation ; C). un compartiment en acier galvanisé pour les réactions à haute température

B). CONDITIONS D'INSTALLATION

La Figure 3.20 présente un schéma simplifié du prototype avec les systèmes d'alimentation et de conditionnement du gaz. Les utilités et les consommables requis pour l'installation et le fonctionnement du banc d'essai et du réacteur prototype sont présentées dans le Tableau 3.12.

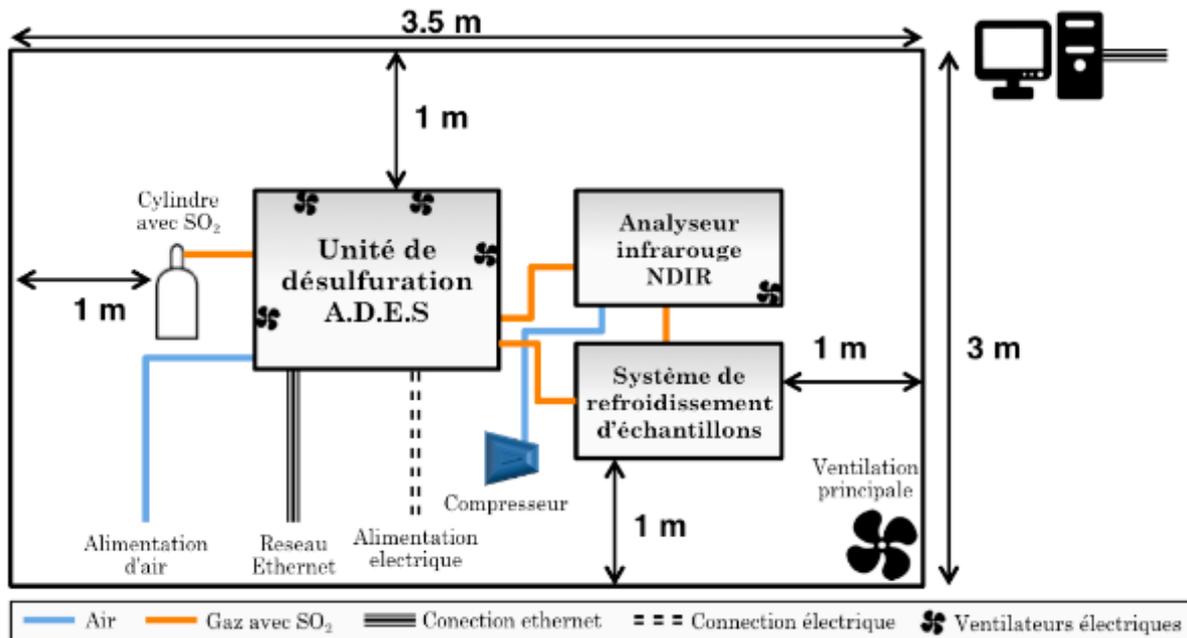


Figure 3.20. Schéma de l'aménagement du prototype de système de désulfuration des fumées A.D.E.S.

Tableau 3.12. Utilités requises pour l'opération du prototype de désulfuration A.D.E.S.

Utilité	Nombre	Spécifications	Connexion
Unité de désulfuration A.D.E.S			
Puissance électrique	2	230/250 V AC – 50 Hz.	(1) Directement sur les prises du châssis d'A.D.E.S. (1) Multiprise électrique pour les ventilateurs internes séparé d'A.D.E.S.
Air pressurisé	1	Ligne d'air : avec un détendeur pour une pression d'environ 303,98 kPa	Alimentation d'air du système
Cylindre contenant de SO ₂	1	Mélange FON 100 d'Air liquide	Alimentation du gaz avec SO ₂ dans le système
Analyseur Infrarouge NDIR			
Puissance électrique	1	230/250 V AC – 50 Hz.	Directement sur une prise électrique séparée d'A.D.E.S.
Air pressurisé	1	Compresseur : 230/250 V AC – 50 Hz. 0,34 kW -2,4 A – 2900 rpm. Pression d'air de 111,40 kPa	Alimentation d'air du système
Système de refroidissement d'échantillons			
Puissance électrique	2	220/240 V – 50 Hz – ¼ HP	Directement sur les prises du châssis d'A.D.E.S.
Ventilation générale			
Puissance électrique	1	Monophasé 220-240 V – 50/60 Hz	Directement sur une prise électrique séparée d'A.D.E.S.

C). MODE OPÉRATOIRE

Le mode d'opération du système A.D.E.S suit régulièrement les étapes suivantes :

- a). L'air, provenant de la ligne générale du laboratoire, est alimenté au système à une pression de 233,05 kPa à travers la vanne VP-01. La pression est localement surveillée à l'aide du PI-01.
- b). La température d'alimentation du gaz dans le réacteur est fixée au moyen de HX-01 et surveillée sur TIC-01.
- c). **[En opération avec SO₂]** : Une fois la température de consigne de TI-02 atteinte et constante, le cylindre contenant du gaz avec SO₂ est ouvert et son débit est fixé en contrôlant le pourcentage d'ouverture de la vanne électrique FIC-01. Le contrôle est fait à l'aide de l'interface développée sur LabView.
- d). **[En opération avec SO₂]** : Les flux d'air et celui enrichi en SO₂ sont mélangés dans le réservoir XV-01 de manière continue.
- e). Un échantillon du débit d'alimentation du réacteur est envoyé vers l'analyseur NDIR, à l'aide de la vanne manuelle VP-04, afin d'analyser la teneur en SO₂. A l'intérieur de l'enclos pour l'analyseur, l'échantillon à analyser est choisi manuellement grâce à la vanne de 4-ports VX-01.
- f). Le débit du gaz d'alimentation du réacteur est surveillé, soit directement sur FC-02, soit sur le module d'acquisition des données en LabView.
- g). Le gaz ensuite continue de circuler dans le tuyau de ½ in (1,27 cm), en traversant la soupape VS-01. Celle-ci limite la pression du système à un maximum de 303,98 kPa. Un excès de pression conduirait directement au déversement dans V-1 qui contient la solution de NaOH_(aq).
- h). L'écoulement du gaz principal arrive ensuite au système de chauffage HX-01, pour le conditionnement de la température de réaction, à fixer entre 393 et 449 K.

- i). L'alimentation en gaz chaud du réacteur se fait en considérant que la température et la pression sont mesurées à l'entrée et à la sortie de celui-ci. L'isolation thermique du réacteur est assurée par l'utilisation d'un ruban chauffant TIC-04 enroulé autour du réacteur et contrôlé par un boîtier électrique externe avec un réglage de la température de chauffage. Une couche d'isolation d'environ 3 cm, à base de laine de verre, a été placée autour des tuyaux entre la sortie de l'échangeur de chaleur HX-01 et le réacteur. Celle-ci correspond à l'enveloppe couleur argenté brillant dans la photo de la Figure 3.18. Une éventuelle perte de solides est minimisée par l'utilisation des tamis de 25 μm à l'entrée et à la sortie du réacteur modulaire.
- j). Le flux du gaz sortant du réacteur passe à travers la vanne VP-03 qui contrôle le débit du gaz et permet ainsi de vérifier l'étanchéité du système avant chaque manipulation, avec de l'air jusqu'à une pression de 280 kPa environ.
- k). Un échantillon du gaz est envoyé vers l'analyseur NDIR. Il est défini grâce à la vanne de 4-ports VX-01 à l'intérieur de l'enclos pour l'analyseur. L'échantillon de gaz qui sort à haute température du réacteur passe, avant d'entrer dans l'analyseur NDIR, à travers le système d'eau de refroidissement fourni avec P-01 et HX-03, ainsi que d'un filtre à particules FX-01.
- l). Finalement, le flux principal du gaz est déchargé dans la solution de $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ en V-01, afin d'absorber chimiquement le SO_2 encore dans l'écoulement.

D). MESURES DE SÉCURITÉ

Une analyse de risques de type HAZOP (« Hazard and Operability Analysis ») a été effectuée lors de la phase de conception du banc d'essai. Cette étude a considéré tous les possibles risques liés à la manipulation de celui-ci, permettant ainsi de prévoir plusieurs mesures de sécurité pour la conception du système et pour la manipulation en laboratoire du SO_2 , tels que :

- Le réacteur est conçu en considérant les critères de tolérance mécanique, par rapport à la pression maximale d'opération permise pour un récipient sous pression, comme défini par la norme ASME VIII Div. 1 UG-27 [184]. Cette norme permet d'établir que le prototype du diamètre externe égale à 0,1 m (construit à partir des pièces et des tuyaux commerciaux en acier galvanisé, avec une épaisseur égale à 0,5 mm) tolère jusqu'à 3651,5 kPa absolus (de pression par l'action des forces radiales), et jusqu'à 10756,6 kPa (par l'action des forces axiales), avec une efficacité de joints de 5 % du réacteur (les colliers de fermeture ayant été collés au corps avec de la silicone spéciale, tolérant $P < 1.7 \text{ MPa}$ et $T < 473 \text{ K}$).
- Le système électrique d'A.D.E.S est équipé d'un bouton d'arrêt d'urgence (Figure 3.21) qui permet d'arrêter le banc d'essai en cas de problème, sauf pour les disjoncteurs associés à l'affichage de la température du gaz d'alimentation du réacteur (AJ3) et ceux du système DAQ (AJ4 et AJ5).
- Un système de ventilation constitué d'un ventilateur et d'une hotte de ventilation (Figure 3.22-A) qui permet de remplacer complètement le gaz de la chambre de travail, au moins 5 fois par heure. Trois ventilateurs placés dans diverses zones du prototype sont également opérés afin de favoriser le brassage d'air à proximité des tubes.
- A.D.E.S. est équipé d'une cage en polycarbonate servant d'enclos. L'unité entière est également équipée de 5 ventilateurs internes qui permettent l'évacuation rapide du gaz vers la hotte d'extraction placée au-dessus de l'enclos en polycarbonate (Figure 3.22-A).

- Afin d'éviter l'éventuel entraînement des particules solides par la vitesse du gaz et éviter la condensation d'eau provenant du réacteur dans l'analyseur NDIR, un filtre à particules et à coalescence a été installé pour l'échantillon de gaz de sortie (labelle FX-01 de la Figure 3.16). Ce filtre est de référence PC 1410 E, avec la certification NACE-MR0175-98 pour travailler à haute pression et à haute température.

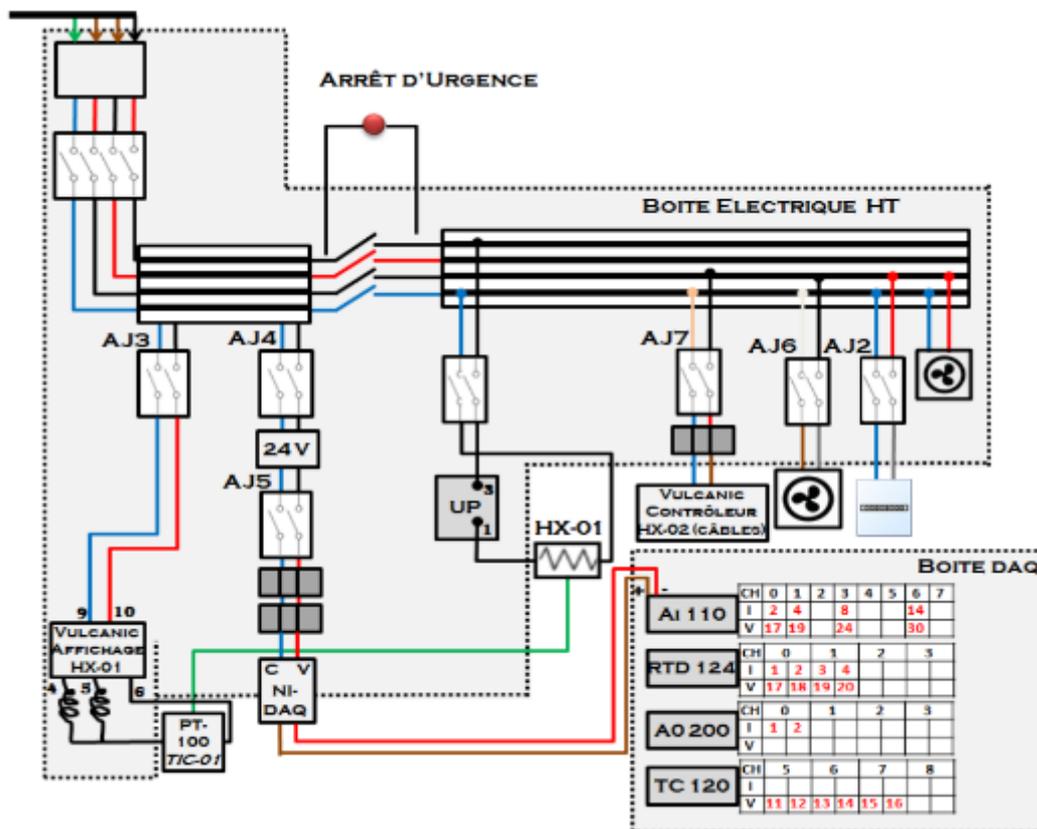


Figure 3.21. Diagramme électrique construit pour le fonctionnement du prototype du système de traitement des fumées A.D.E.S.

- Lors de chaque manipulation, l'analyseur NDIR est nettoyé avec de l'air pendant 12 h afin d'éviter une éventuelle saturation du système, réduisant ainsi les risques de mesures erronées. Lors de la mesure de la concentration du gaz, si celle-ci présente une valeur supérieure à la précédente, un balayage intermédiaire, pendant 1 minute avec de l'air, est également effectué.
- Des détecteurs spéciaux pour le SO₂ sont utilisés en continu : un premier qui reste fixe à côté du réacteur et le second qui est porté par l'opérateur du banc d'essai (Figure 3.22-B). Ces détecteurs ont été programmés pour des alarmes à 2 et 4 ppmv en SO₂ (Figure 3.22-C).
- En plus de l'équipement de protection individuel (EPI) standard, des masques de respiration spéciaux sont utilisés lors des essais. Ceux-ci sont en accord avec la norme EN 141 – référence A2B2E2, équipés d'un filtre de capacité d'adsorption MEDIUM pour le SO₂ (0,5 % vol.).



Figure 3.22. Mesures de sécurité additionnelles pour la manipulation de SO₂ : A). Système de ventilation générale et enclos d'isolation en polycarbonate ; B). Masque de protection avec filtre spécial ; C). Détecteurs de SO₂

3.6.2 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

A). MATÉRIAUX ET ÉQUIPEMENTS ADDITIONNELS

Les cylindres de SO₂ utilisés pour les réactions de désulfuration sont fournis par Air Liquide® sous la référence de FON 100 (Bouteilles de 8,6 Nm³ du mélange 5 %vol de SO₂ en CO₂).

Le bicarbonate de sodium solide (NaHCO₃) est fourni par la Compagnie-du-bicarbonate®, sous la référence de Bicarbonate alimentaire GROS GRAINS (granulométrie élevée 270 – 500 µm). L'analyse granulométrique en laboratoire et l'obtention des tailles des particules spécifiques sont effectués au moyen d'un tamiseur électronique marque CISA de référence BA 200 N.

Le pesage des solides utilisés, soit pour l'analyse granulométrique, soit pour la formation du lit de réaction, ainsi que du gaz durant la calibration de l'analyseur NDIR (cf. Annexe A7) est réalisé au moyen d'une balance de marque Mettler Toledo ID7-24V-Base, calibrée pour une masse maximale égale à 10 kg et avec une incertitude de ± 0,001 kg.

B). CONDITIONNEMENT DES SOLIDES

L'outil utilisé est un tamiseur électronique équipé d'une série de tamis pour des tailles de particules de : 125 µm, 140 µm, 250 µm, 280 µm et 500 µm. La séparation par différence des tailles est conduite à une amplitude de secousses de 0,5 mm durant 30 minutes, pour un lot de solide d'environ 300 g. Cette étude granulométrique a été effectuée pour un total de 6 échantillons de solides, pris sur deux sacs différents de NaHCO_{3(s)} et à différents emplacements dans chaque sac. La taille de particule caractéristique (dp), retenue pour définir le diamètre des particules de chaque expérience, correspond au diamètre de la maille retenant les solides après la séparation granulométrique.

La densité moyenne du NaHCO₃ est également mesurée pour chaque taille de particules, ainsi que pour le mélange commercial. Cette détermination expérimentale est conduite à partir des mesures de volume et de masse, à 5 reprises afin d'estimer l'erreur expérimentale.

C). EXPÉRIMENTATION

Les paramètres opératoires et leurs expressions mathématiques respectives nécessitant une validation expérimentale sont présentés dans le Tableau 3.13. Les données obtenues lors des essais expérimentaux permettent, soit de les valider, soit de les corriger.

Tableau 3.13. Paramètres à valider expérimentalement dans le prototype du réacteur polyphasé gaz-solide

Fonction à valider		Variables indépendantes	Variables à mesurer	Paramètres à estimer
Fluidisation des particules (éq 3.39 - 3.41)	U_{mf} $U_{mf} = f(dp)$	$dp ; T ; Q_G$	<ul style="list-style-type: none"> • Z • U_G • ρ_{NaHCO_3} 	U_{mf} \emptyset
Perte de charge (éq 3.42)	$\frac{dP}{dz}$	$dp ; T ; Q_G ;$ $M_{NaHCO_3} ; U_0$	<ul style="list-style-type: none"> • ρ_{NaHCO_3} • $\rho_{produits}$ • P_0 et P_L • U_G 	\emptyset Nature des composés.
Profils de concentration (éqs 3.19-3.29)	$\frac{dC_{SO_2}}{dz}$ $\frac{dC_{SO_2}}{dt} _{z_i \text{ constante}}$	$dp ; T ; Q_G ;$ $\rho_{NaHCO_3} ; X_{SO_2,0} ;$ $P_0 ; P_L ; U_0 ; U_G ;$	<ul style="list-style-type: none"> • $X_{SO_2,0}$ • $X_{SO_2,L}$ 	D_{SO_2} $K_{1,2,d1}$
Modèle de dégradation du lit de solides (éq 3.52-3.55)	$\tau_{Decomp.}$	$dp ; T ; Q_G ; \rho_{NaHCO_3}$ $; X_{SO_2,0} ; P_0 ; P_L ; U_0 ;$ $U_G ; M_{NaHCO_3}$	<ul style="list-style-type: none"> • $X_{SO_2,0}$ • $X_{SO_2,L}$ • t 	\emptyset^{lit} $\tau_{Decomp.}$

Dans un premier temps, les conditions de fluidisation sont identifiées pour les tailles de particules utilisées à des températures comprises entre 293 et 423 K. Puis, une nouvelle estimation de la valeur du taux de vide, compte tenu de la comparaison de la perte de charge entre les données expérimentales et le modèle numérique, permet également de confirmer les hypothèses sur la présence de carbonate ou de bicarbonate de sodium par rapport à la température opératoire. Ensuite, la validation et la reformulation des paramètres cinétiques et de diffusivité moléculaire dans le modèle mathématique donnent lieu aux profils des concentrations de SO_2 pour toute la longueur du réacteur, le tout en fonction du temps d'opération. Ces variations en fonction du temps permettent également d'établir la conversion maximale du lit et la progression de sa dégradation en raison des réactions chimiques, en permettant de valider ainsi le modèle pseudo-stationnaire.

Les teneurs en SO_2 des écoulements d'entrée ($X_{SO_2,0}$) et de sortie ($X_{SO_2,L}$) du réacteur sont mesurées via l'analyseur infrarouge NDIR. Comme celui-ci possède une seule chambre d'analyse, des changements manuels et périodiques du courant à analyser sont faits au moyen de la vanne VS-01 (cf. Figure 3.16). Les mesures correspondant à $X_{SO_2,0}$ sont effectuées pour des périodes d'environ 5 minutes, suivies par celles correspondant à $X_{SO_2,L}$ pour des périodes d'environ 30 minutes. Cette alternance de mesure est effectuée pour la durée totale de l'essai.

Le Tableau 3.14 présente la matrice d'expériences réalisées pour la caractérisation de la fluidisation des particules et de la désulfuration.

Tableau 3.14. Matrice d'expériences avec le prototype du réacteur polyphasé gaz-solide pour le traitement de d'un écoulement gazeux avec une teneur en SO_2 comprise entre 1100 et 1600 ppmv.

Etiquette	dp (μm)	T (K)	Z (m)
Expériences de fluidisation (réacteur en polycarbonate)			
A	125	298	~ 0,002

B	140	298	~ 0,002
C	250	298	~ 0,002
D	280	298	~ 0,002
Expériences de désulfuration (réacteur en acier galvanisé)			
E	125	423	0.01
F	140	423	0.01
G	140	423	0.02
H	140	423	0.03
I	250	423	0.01
J	250	423	0.02
K	250	423	0.03
L	Mélange ^(a)	395	0.03
M	Mélange ^(a)	423	0.03
N	Mélange ^(a)	443	0.03
<small>^(a) Le mélange correspond aux échantillons de NaHCO_{3(s)} commercial, pris en vrac, sans avoir été séparés par granulométrie</small>			

Pour la fluidisation (expériences A-D), 4 tailles des particules sont évaluées : 2 dans l'intervalle de diamètres de particules correspondant aux poudres et 2 dans l'intervalle correspondant aux granules. L'évaluation du phénomène de fluidisation est conduite sur une couche mince de solides d'environ 2 mm dans le réacteur afin de déterminer visuellement le débit du gaz requis pour atteindre le déplacement de particules. La hauteur correspondant aux régions de mouvement dans la couche des solides est mesurée à plusieurs reprises à l'aide d'un pied à coulisse digital (Figure 3.23).



Figure 3.23. Description en photos de la méthode expérimentale de la méthode d'évaluation du phénomène de fluidisation

Les expériences nécessaires afin d'évaluer le phénomène de désulfuration (expériences E-N) sont programmées de façon à minimiser le temps d'utilisation de SO₂ dans le laboratoire :

- Le groupe d'expériences E, F, I et L permet d'évaluer l'effet du diamètre des particules sur les résultats de désulfuration.
- Le groupe d'expériences L, M et N permet d'évaluer l'effet de la température sur les résultats de désulfuration.
- Les groupes d'expériences F, G, H et I, J, K permettent de valider le modèle de dégradation du lit en fonction du temps d'opération ; ainsi que les profils de concentration de SO₂ par rapport à la longueur du réacteur et au temps d'opération. Cette analyse est donc

développée pour deux tailles moyennes de particules : 125 μm (poudre) et 250 μm (granules).

- Les expériences de laboratoire pour la caractérisation de l'élimination de SO_2 , sont développées sur un écoulement de gaz d'alimentation du réacteur d'environ 1 g/s, avec une teneur en SO_2 comprise entre 1100 et 1600 ppmv. La masse des solides avant et après les réactions est également mesurée.
- Il faut également noter que le fonctionnement des pièces mécaniques et des instruments électroniques composant les unités du système de laboratoire construit, ainsi que du prototype de désulfuration A.D.E.S. ont été caractérisés. Les courbes et les équations résultant des calibrations sont décrites dans l'Annexe A7.

3.6.3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

A). MÉTHODE D'ANALYSE DES DONNÉES

La Figure 3.24 présente les principales étapes de calcul considérées lors du couplage entre les valeurs expérimentales obtenues et le modèle numérique. La méthode présentée dans cette figure, au même titre que le modèle numérique, est applicable, soit pour l'évaluation de la fluidisation des particules dans le lit du réacteur - sous l'action d'un écoulement d'air, soit pour prédire la performance sur la désulfuration des fumées et la dégradation du lit après un temps d'usage.

Le paramétrage du modèle numérique à partir des données expérimentales est effectué en considérant les résultats obtenus pour une expérience spécifique (cf. Tableau 3.14), dans un premier temps, pour caractériser la perte de charge (ΔP) dans le lit de solides et la vitesse minimale de fluidisation des particules (U_{mf}). La caractérisation de ΔP est basée sur l'estimation du taux de vide ajusté (\emptyset). Pour l'obtenir, sa valeur initiale peut être attribuée au modèle, soit en calculant $\emptyset_{\text{Théo}}^{\text{lâche}}$ (éq 3.31-A), soit à partir des mesures expérimentales de la densité permettant de calculer \emptyset_{Exp} . (éq 3.32). Une itération sur la valeur de \emptyset est alors effectuée jusqu'à obtenir une erreur inférieure à 3 %, entre les pertes de charge expérimentales et celles calculées par le modèle. Une fois la valeur de \emptyset ajustée à partir des données expérimentales, la fluidisation des particules est caractérisée par le calcul de U_{mf} qui correspond à la vitesse du gaz spécifique nécessaire pour mettre en mouvement une hauteur de couche de particules donnée. L'ensemble des valeurs de U_{mf} , correspondant aux différentes tailles de particules, est analysé *a posteriori* en permettant de formuler la correction de la valeur de U_{mf} pour les valeurs de d_p comprises entre 250 et 280 μm . Ces résultats sont détaillés dans la section 3.6.3-B. Il est à noter que lorsque les essais montrent un changement de température, la valeur de \emptyset est une nouvelle fois optimisée par rapport aux valeurs de ΔP_{Exp} .

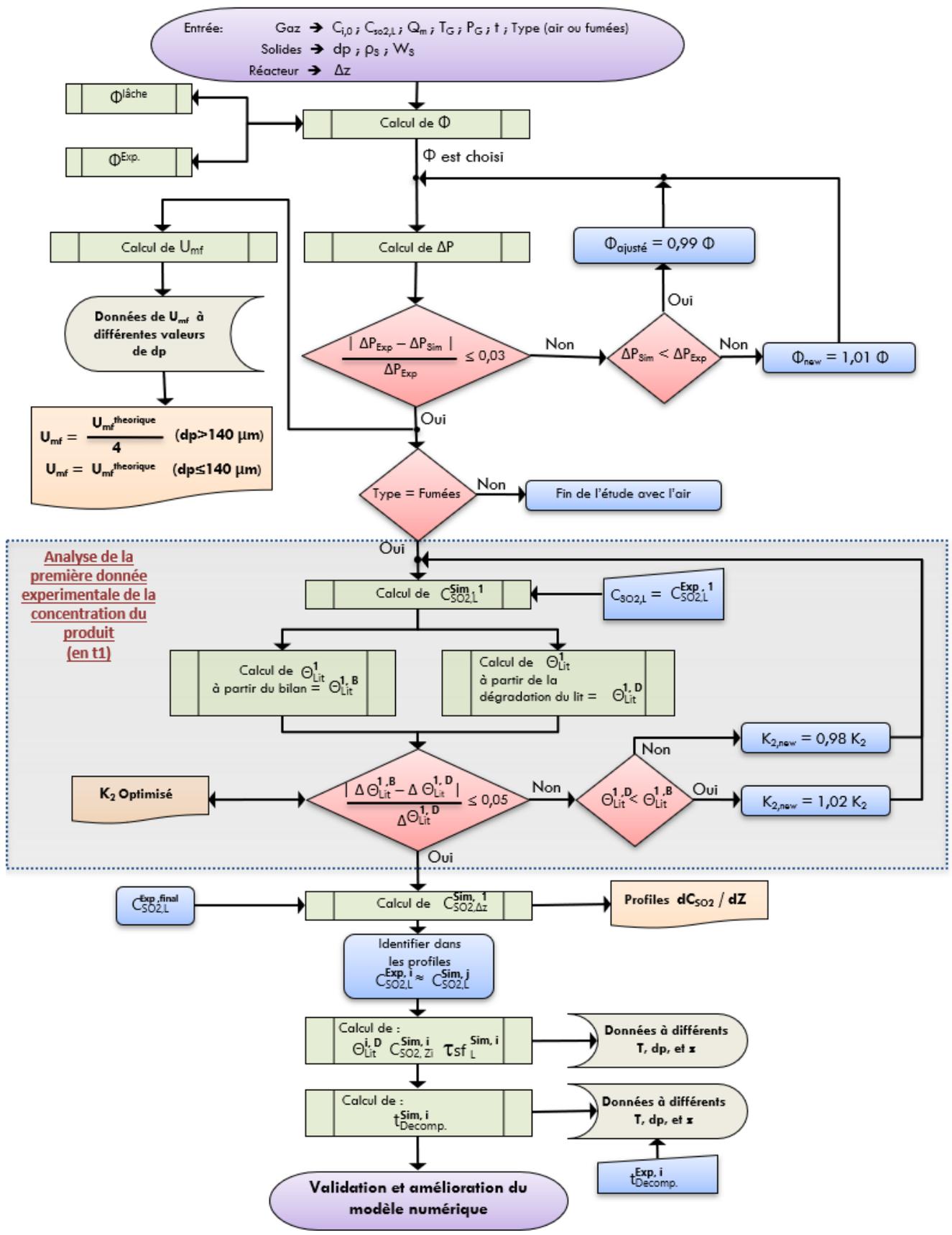


Figure 3.24. Méthode d'analyse des données expérimentales et de paramétrage du modèle numérique

Dans un second temps, pour les études de désulfuration, le paramétrage du modèle numérique se poursuit par le calcul du profil de concentration du SO₂ à la sortie du réacteur en état stationnaire. Ce paramétrage est effectué à partir du résultat expérimental concernant la première donnée acquise pour la concentration du SO₂ dans le gaz produit. Pour cette donnée, la conversion du lit correspondante est calculée au moyen de deux méthodes différentes : une première considérant le bilan de matière et le temps d'opération expérimentale (à partir de l'éq 3.53, pour $\tau_{Decomp.}$ égale au temps d'opération) – nommée $\Theta_{Lit}^{1,B}$ et la deuxième en considérant la dégradation progressive du lit de solides par le flux de gaz en régime laminaire (eq 3.55) – nommée $\Theta_{Lit}^{1,D}$. Le paramétrage est donc basé sur la détermination des valeurs optimales pour la diffusivité du SO₂ dans le NaHCO_{3(s)} (\mathfrak{D}_{SO_2}) et pour les constantes de vitesse de réaction (K_1, K_d ou K_2).

En ce qui concerne la diffusivité \mathfrak{D}_{SO_2} , la valeur optimale est égale à la valeur minimale, permettant les réactions entre le SO₂ et le NaHCO_{3(s)} pour tous les diamètres de particules évalués. \mathfrak{D}_{SO_2} est donc égale à $8,499 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, dont la valeur est similaire à celle rapportée pour le sulfatage direct du CaCO_{3(s)} (eq 3.37-B) [163]. \mathfrak{D}_{SO_2} est considérée constante pour l'ensemble des résultats obtenus lors des essais. Cette hypothèse est justifiée car la diffusivité dépend en théorie des contributions d'une part de la nature du gaz et du solide en contact (ou au sein de l'écoulement gazeux, $\mathfrak{D}_{SO_2,sein}$), et d'autre part de la taille des pores du lit solide (connue comme la diffusivité de Knudsen, $\mathfrak{D}_{SO_2,Knudsen}$), décrite par l'éq 3.56 est négligeable. En effet, la contribution maximale par $\mathfrak{D}_{SO_2,Knudsen}$, induite par un diamètre des pores égale au diamètre des particules solides et par une tortuosité égale à $\emptyset^{-0,5}$ (eq 3.57), est environ 5 fois plus petite que la contribution de la diffusivité au sein de l'écoulement pour tous les diamètres des particules utilisées. Alors, $\mathfrak{D}_{SO_2,Knudsen}$ n'impacte pas la valeur de \mathfrak{D}_{SO_2} . Cependant, Il faut noter que le modèle numérique utilise une valeur de diffusivité effective ($\mathfrak{D}_{SO_2,app}$), liée au Pe_{lit} spécifique à chaque essai (eq 3.38).

$$\frac{1}{\mathfrak{D}_{SO_2}} = \frac{1}{\mathfrak{D}_{SO_2,sein}} + \frac{1}{\mathfrak{D}_{SO_2,Knudsen}} \quad (\text{eq 3.56})$$

$$\mathfrak{D}_{SO_2,Knudsen} = \frac{\emptyset}{\varpi} \left[\frac{Dp}{3} \left(\frac{RT}{\pi Mw_{SO_2}} \right)^{1/2} \right] = \emptyset^{1,5} \left[\frac{Dp}{3} \left(\frac{RT}{\pi Mw_{SO_2}} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{eq 3.57})$$

Une fois \mathfrak{D}_{SO_2} fixe, la concentration de SO₂ le long du lit de solides varie seulement en fonction des valeurs des constantes de réaction (K_1, K_d et/ou K_2) et des diamètres des particules solides. Les résultats obtenus démontrent également que la conversion de NaHCO_{3(s)} à Na₂CO_{3(s)} est très rapide. Donc, le seul paramètre de vitesse qui varie en fonction du diamètre de particules est K_2 . Il faut noter que la vitesse de réaction utilisant K_2 , associée au sulfatage du Na₂CO_{3(s)}, a été modélisée par *Kenner et al.*[146] à partir de la dégradation d'une particule solide isolée (cf. eq 3.4 et section 3.3.2). Ce modèle ne serait donc pas suffisamment précis pour un lit fixe de solides. Des variations sur le paramètre de réaction K_2 permettent ainsi de calculer le paramètre $\Theta_{Lit}^{1,D}$. Une itération sur K_2 est ensuite effectuée jusqu'à obtenir une valeur montrant un écart inférieur à 5 % entre les valeurs de $\Theta_{Lit}^{1,B}$ et de $\Theta_{Lit}^{1,D}$.

Finalement, une fois la valeur de K_2 ajustée, les valeurs de $\Theta_{Lit}^{1,D}$, ainsi que celle du temps de sulfatation (τ_{sf}^{sim}) sont déterminées, pour les conditions donnant des concentrations de SO₂ à la sortie du réacteur similaires à celles acquises à différents moments de la manipulation.

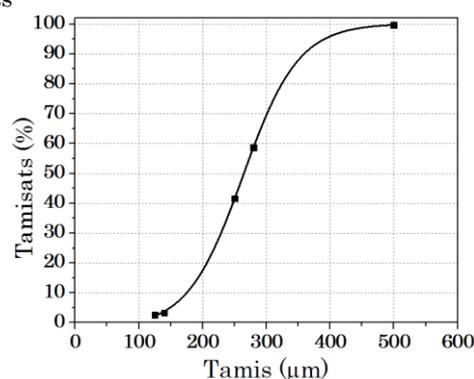
Les temps de décomposition du lit, associé dans un premier temps à la valeur mesurée – nommée $t_{\text{Decomp}}^{\text{Exp}}$, sont donc comparés aux valeurs obtenues via l'éq 3.53. En ce qui concerne les valeurs expérimentales considérées pour l'étude, des variations périodiques (du type dents de scie) sont visibles pour les mesures prises pour le débit et les pressions à l'entrée et à la sortie du réacteur. Elles correspondent aux variations de la pression du réseau d'air principal, utilisé pour l'opération d'A.D.E.S. L'air provenant du réseau principal du laboratoire est toujours utilisé, soit pur (pour les études de fluidisation), soit mélangé *in situ* avec le gaz contenant du SO₂. Par conséquent, des valeurs moyennes des variables mesurées sont utilisées lors de l'analyse des résultats expérimentaux.

B). CARACTÉRISATION DES SOLIDES

Les résultats concernant l'analyse granulométrique du NaHCO_{3(s)} commercial sont présentés dans le Tableau 3.15. Ces résultats montrent que 96,70 % de la masse totale des solides commerciaux possèdent un diamètre compris entre 140 et 500 µm. Cependant, la distribution de taille montre qu'environ 38,24 % mas. correspond aux diamètres entre 125-140 µm, tandis qu'environ 41,03 % mas. correspond aux diamètres entre 280 et 500 µm, et seulement 17,17 % mas. correspond à un diamètre compris entre 250 et 280 µm. La courbe granulométrique caractéristique est également présentée à côté du Tableau 3.15. Cette dernière permet de caractériser le NaHCO_{3(s)} commercial par rapport à d'autres matériaux solides avec des tailles de particules similaires (en accord avec les normes européennes EN 12620 et EN 13285 définies pour les granulats avec $0 < dp < 4,0 \text{ mm}$ [185], [186]). Le NaHCO_{3(s)} commercial peut être défini comme un matériau continu et de taille similaire au sable moyen (ni grossier ni fin), puis avec les propriétés des granules du « Group B » de la classification de Geldart (1973) (cf. Figure 3.5).

Tableau 3.15. Résultat de l'analyse granulométrique du NaHCO_{3(s)} commercialisé par la Compagnie du Bicarbonate® (diamètre des particules 270-500 µm). La Figure à droite représente la courbe granulométrique équivalente aux résultats

Cote mailles tamis (µm)	M _s (g)	Solides refus (%)	Refus cumulés (g)	Refus cumulés (% mas)
500	0.72 ± 0,04	0.24%	0.72	0.24%
280	123.09 ± 1,11	41.03%	123.81	41.28%
250	51.51 ± 1,89	17.17%	175.31	58.45%
140	114.71 ± 2,22	38.24%	290.02	96.70%
125	1.95 ± 0,09	0.65%	291.97	97.35%
< 125	7.95 ± 0,22	2.65%	299.92	100.00%



Les résultats concernant la densité moyenne des solides avant et après leur utilisation pour les réactions de désulfuration sont exposés dans le Tableau 3.16. Ceux-ci indiquent que la densité dépend de la taille de particules du lot, mais cette densité est également fortement réduite après réaction. A partir des résultats des essais « E » jusqu'à « K », il est évident que la densité des solides avant réaction augmente lorsque les valeurs de dp augmentent ; tandis que, la densité des solides « produits » par les réactions diminue lorsque les valeurs de dp augmentent. On constate aussi que les variations de la densité des solides entre les particules (avant et après réaction) à une température opératoire de 423 K, sont d'environ 13 % pour $dp = 125 \text{ µm}$, de 25 % pour $dp = 140 \text{ µm}$ et de 29 % pour $dp = 250 \text{ µm}$. L'ensemble de ces résultats

indique, à première vue, une conversion supérieure des solides lorsque des particules plus grandes sont utilisées dans le réacteur.

Tableau 3.16. Valeurs mesurées de la densité des particules de $\text{NaHCO}_{3(s)}$ avant et après l'élimination du $\text{SO}_{2(g)}$ et les valeurs du taux de vide correspondantes (éq 3.32)

dp (μm)	Réactif (Solides avant la réaction)		Produit (Solides après la réaction)			
	$\rho_s^{\text{Exp.}}$ (kg/m^3)	$\phi_{\text{NaHCO}_3}^{\text{Exp.}}$ (-)	Expérience	$\rho_s^{\text{Exp.}}$ (kg/m^3)	$\phi_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\text{Exp.}}$ (-)	$\phi_{\text{Na}_2\text{SO}_3}^{\text{Exp.}}$ (-)
125	1081 ± 20	0,508	E	942 ± 10	0,099	0,411
140	1152 ± 52	0,476	F	864 ± 10	0,173	0,460
			G	851 ± 10	0,186	0,468
			H	861 ± 10	0,175	0,461
250	1159 ± 49	0,475	I	819 ± 10	0,216	0,488
			J	836 ± 10	0,200	0,478
			K	810 ± 10	0,225	0,494
280	1165 ± 21	0,471	-	-	-	-
Mélange ^(a)	1078 ± 27	0,510	L	1045 ± 20	<0,001	0,347
			M	821 ± 10	0,214	0,487
			N	791 ± 10	0,243	0,506

^(a) Le mélange correspond aux échantillons de $\text{NaHCO}_{3(s)}$ commercial, sans avoir été séparés par granulométrie
Les valeurs de densité théoriques utilisées sont : $\rho_{\text{NaHCO}_3} = 2,2 \text{ g}/\text{cm}^3$; $\rho_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1,045 \text{ g}/\text{cm}^3$ et
 $\rho_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 1,6 \text{ g}/\text{cm}^3$ [154]

En ce qui concerne la densité des solides avant et après la réaction, à différentes températures opératoires et avec un dp fixe (expériences L, M et N), les résultats montrent une variation de la densité presque négligeable pour l'expérience « L », à une température de réaction d'environ 395 K. Celle-ci est toujours définie comme la température minimale de réaction. Par contre, la variation des valeurs de la densité avant et après la réaction est importante pour l'expérience « N », correspondant à une température de réaction de 443 K. Ces résultats indiquent une faible conversion des solides dans le réacteur à 395 K, alors que la conversion est majoritaire en augmentant la température de la réaction jusqu'à 443 K.

L'estimation du taux de vide à partir des données expérimentales de la densité (ϕ^{Exp}) (éq 3.32), est présentée dans le Tableau 3.16 pour les solides avant et après leur utilisation dans le réacteur. Compte tenu des changements de la nature des particules, en raison des variations de température et des réactions chimiques, ϕ^{Exp} est calculé en considérant les particules constituées de $\text{NaHCO}_{3(s)}$, de $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$ et de $\text{Na}_2\text{SO}_{3(s)}$. L'estimation des différentes valeurs de ϕ^{Exp} , en considérant les trois types des solides possibles dans le lit, est très importante car elle permet d'établir qualitativement la nature réelle des solides après les réactions. Cette dernière est établie grâce à la comparaison avec la valeur de ϕ ajustée au moyen de la méthode itérative décrite en 3.6.3-A.

C). FLUIDISATION DES PARTICULES DANS LE RÉACTEUR

La caractérisation de la fluidisation des particules de $\text{NaHCO}_{3(s)}$ est faite afin de limiter la vitesse du gaz et de contrôler ainsi le caractère de lit fixe du réacteur.

La vitesse minimale de fluidisation des particules (U_{mf}) est égale à la vitesse (minimale) du gaz (U_G) donnant lieu à un mouvement des particules dans le lit. Elle est définie par l'éq 3.58 à partir des variables mesurables dans le système A.D.E.S. et considère la loi des gaz parfaits et la pression moyenne du réacteur définie en fonction des données mesurées et

utilisées dans l'éq 3.59. Les essais concernant U_{mf} sont cependant limités à une température opératoire inférieure à 323 K en raison de la résistance thermique/mécanique du module du réacteur avec les parois en plastique (cf. section 3.6.1-A).

$$U_G = \frac{(Q_m/Mw_G)RT}{((P_0+P_L)/2)_a} = \frac{2,1158 Q_m T}{Mw_G (P_0+P_L) D^2} \quad (\text{éq 3.58})$$

$$U_G = 2,7416 \times 10^{-4} \frac{(\Delta P - \Delta P_{vide/chargé})^{1/2} T}{Mw_G (P_0+P_L) D^2} \quad (\text{éq 3.59})$$

Les résultats obtenus pour U_{mf} varient en fonction du diamètre des particules (d_p) et sont montrés dans la Figure 3.25. Ces résultats correspondent aux essais à température ambiante, mais aussi à une température allant jusqu'à 323 K sans observer de variations significatives.

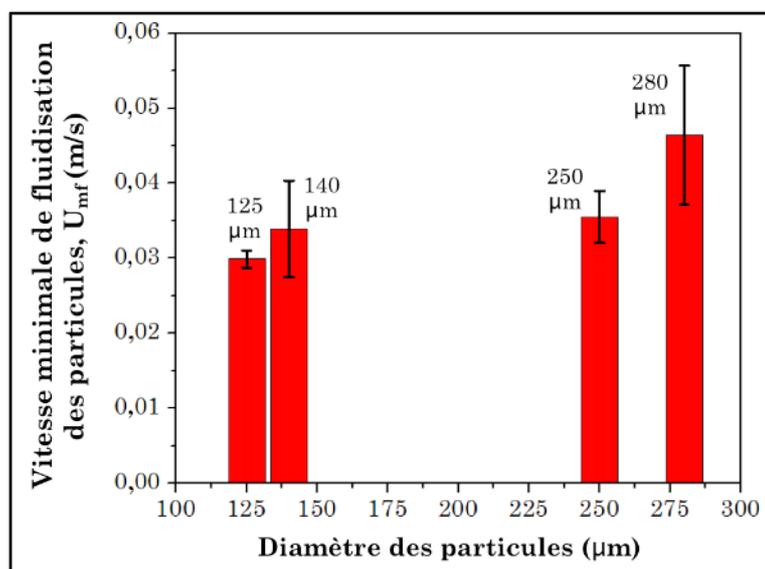


Figure 3.25. Résultats expérimentaux de la vitesse de fluidisation des particules (U_{mf}) en fonction de la taille des particules (d_p)

Une comparaison entre les valeurs de U_{mf} pour des particules de $\text{NaHCO}_{3(s)}$, théoriques (éqs 3.39-3.41) et les données expérimentales, est présentée dans le Tableau 3.17. Le calcul de U_{mf} pour chaque expérience a permis de valider la stabilité aérodynamique du réacteur à travers le calcul du paramètre $f_1 > 0$ (éq 3.45 -A à -G). Les résultats du Tableau 3.17 montrent une bonne prédiction de U_{mf} par les équations théoriques pour les diamètres des particules de poudre (125 et 140 μm) ; tandis que, les résultats varient lorsque le réacteur est garni de particules de taille granulaire (250 et 280 μm). Pour les particules de taille granulaire, les valeurs de U_{mf} à partir des éqs 3.39-3.41 sont environ 4 fois plus grandes que les valeurs expérimentales.

Compte tenu de ces résultats, le modèle numérique est modifié pour prendre en compte cette correction de facteur 4 sur les valeurs de U_{mf} , pour les cas d'un garnissage avec des diamètres de particules compris entre 250 et 280 μm . En revanche, les résultats pour les diamètres de particules compris entre 125 et 140 μm sont considérés conformes aux valeurs théoriques.

Tableau 3.17. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques de U_{mf} , pour des particules de $\text{NaHCO}_{3(s)}$

Etiquette Exp.	d_p (μm)	U_{mf} expérimentale (m/s)	U_{mf} (éqs 3.39 – 3.41) (m/s)	Facteur de Stabilité f_1 (éqs 3.45) (-)
A	125	$0,0299 \pm 0,0012$	0,0366	$0,993 \pm 0,006$
B	140	$0,0339 \pm 0,0064$	0,0478	$0,952 \pm 0,014$
C	250	$0,0355 \pm 0,0035$	0,1474	$0,354 \pm 0,247$
D	280	$0,0464 \pm 0,00924$	0,1859	$1,740 \pm 0,192$

D). PERTE DE CHARGE DANS LE RÉACTEUR

L'analyse de la perte de charge (ΔP) pour chaque essai est effectuée grâce aux données expérimentales acquises pendant la durée totale de chaque expérience (cf. Tableau 3.14). Ces données correspondent aux valeurs de pression à l'entrée et à la sortie du réacteur (P_0 et P_L respectivement), en assurant en amont une température stable (T_0). La Figure 3.26-A montre les profils caractéristiques de P_0 et P_L . Rappelons que, le banc d'essai a été caractérisé *en amont* avec l'utilité d'air et il présente des variations périodiques de pression. Celles-ci sont également visibles dans les résultats obtenus pour les expériences. Par conséquent, des valeurs moyennes sont utilisées lors de l'étude. Tous les profils de la Figure 3.26 correspondent à l'expérience « J », mais ils servent également d'exemple pour caractériser toutes les autres expériences. Les résultats de la totalité des expériences sont présentés dans l'Annexe A.8.

L'étude de ΔP est effectuée pour les données utilisant de l'air à 293,7 K, 379,1 K et 421,4 K (respectivement 1, 2 et 3 dans les Figures 3.26-A, -B et -C). Lorsque ΔP , éq 3.42 (cf. section 3.4.1-A), ne dépend pas de la nature des solides du lit, mais uniquement du diamètre des particules (d_p) et du taux de vide (\emptyset) (sans compter les propriétés du gaz), la valeur de \emptyset est ajustée dans le modèle numérique (Figure 3.24). Les résultats de cet ajustement sont montrés dans le Tableau 3.18.

Les résultats du Tableau 3.18 montrent, pour $d_p = 250 \mu\text{m}$ (expérience J – Tableau 3.14), la réduction de la valeur du taux de vide ajustée ($\emptyset_{\text{ajusté}}$) lorsque la température opératoire augmente. En comparant ces résultats avec ceux de \emptyset dans le Tableau 3.16, la valeur $\emptyset_{\text{ajusté}}$ à température ambiante (étape No 1) est identique à la valeur pour le $\text{NaHCO}_{3(s)}$ ($\emptyset_{\text{NaHCO}_3}^{\text{Exp.}}$) ; tandis qu'en augmentant la température du réacteur, les valeurs de $\emptyset_{\text{ajusté}}$ se rapprochent des valeurs correspondant au $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$ ($\emptyset_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\text{Exp.}}$). Cette variation de \emptyset permet de confirmer l'hypothèse d'une décomposition rapide du bicarbonate en carbonate à des températures supérieures à 375 K, compte tenu du fait que chaque étape dans le Tableau 3.18 correspond à un temps d'opération de l'ordre de 3 à 8 minutes à condition isotherme. Le même comportement est observé lors des autres essais, indépendamment du diamètre des particules utilisées (Annexe A.8).

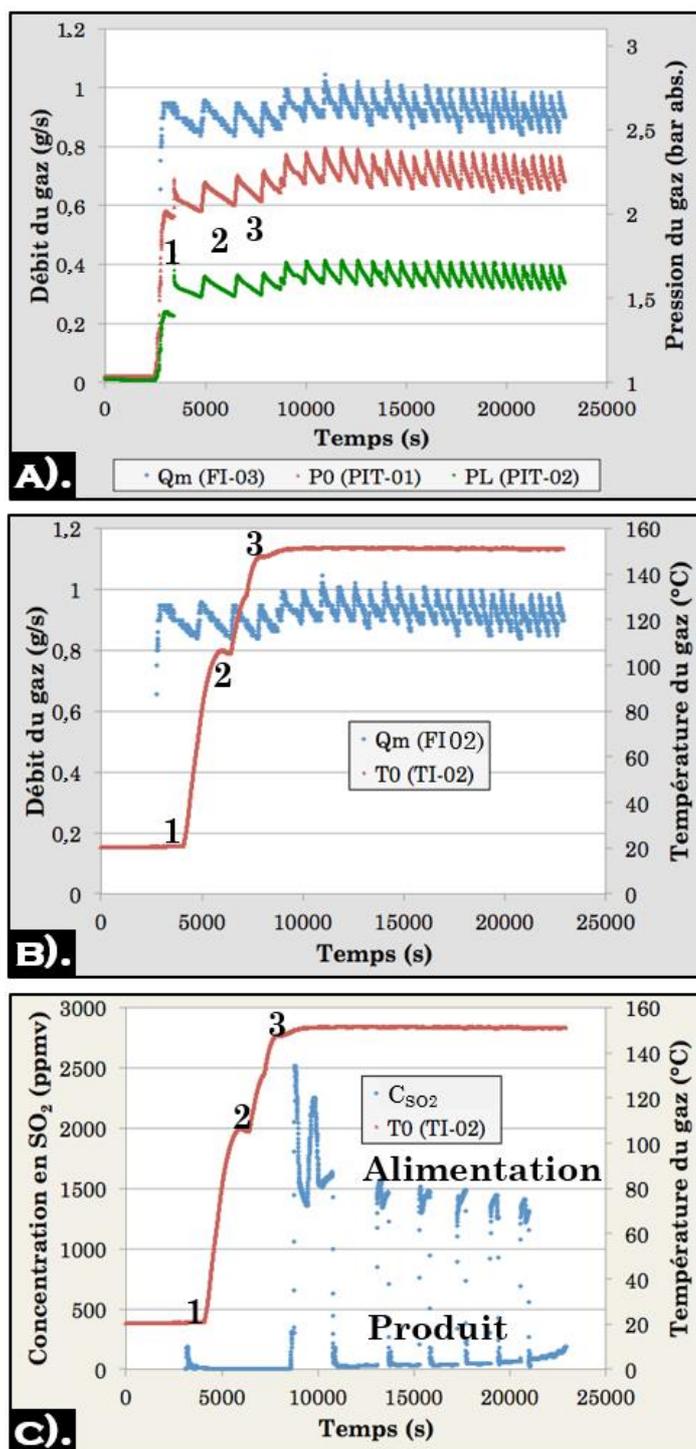


Figure 3.26. Résultats de l'expérience « J » pour l'élimination de SO₂ (cf. Tableau 3.14), en fonction du temps d'opération total (t) pour : A) P₀, P_L et Q_m ; B). T₀ et Q_m ; C). T₀ et X_{SO₂}

Tableau 3.18. Résultats de la validation du modèle numérique (expérience « J » du Tableau 3.14) par rapport à la perte de charge du réacteur avec l'air

Etape No	T (K)	Q _m (g/s)	Validation Perte de charge						
			P ₀ (kPa)	ΔP _{Exp.} (kPa)	ΔP _{Sim.} (kPa)	Erreur (%)	Ø _{ajusté} (-)	f ₁ (-)	
Sans Réaction (Air)									
1	293,7	0,974	203,55	2,54	2,47	2,70	0,475	1,019	
2	379,1	0,860	207,74	4,91	4,91	0,03	0,284	0,996	
3	421,4	0,890	217,45	7,17	7,21	0,45	0,273	0,996	

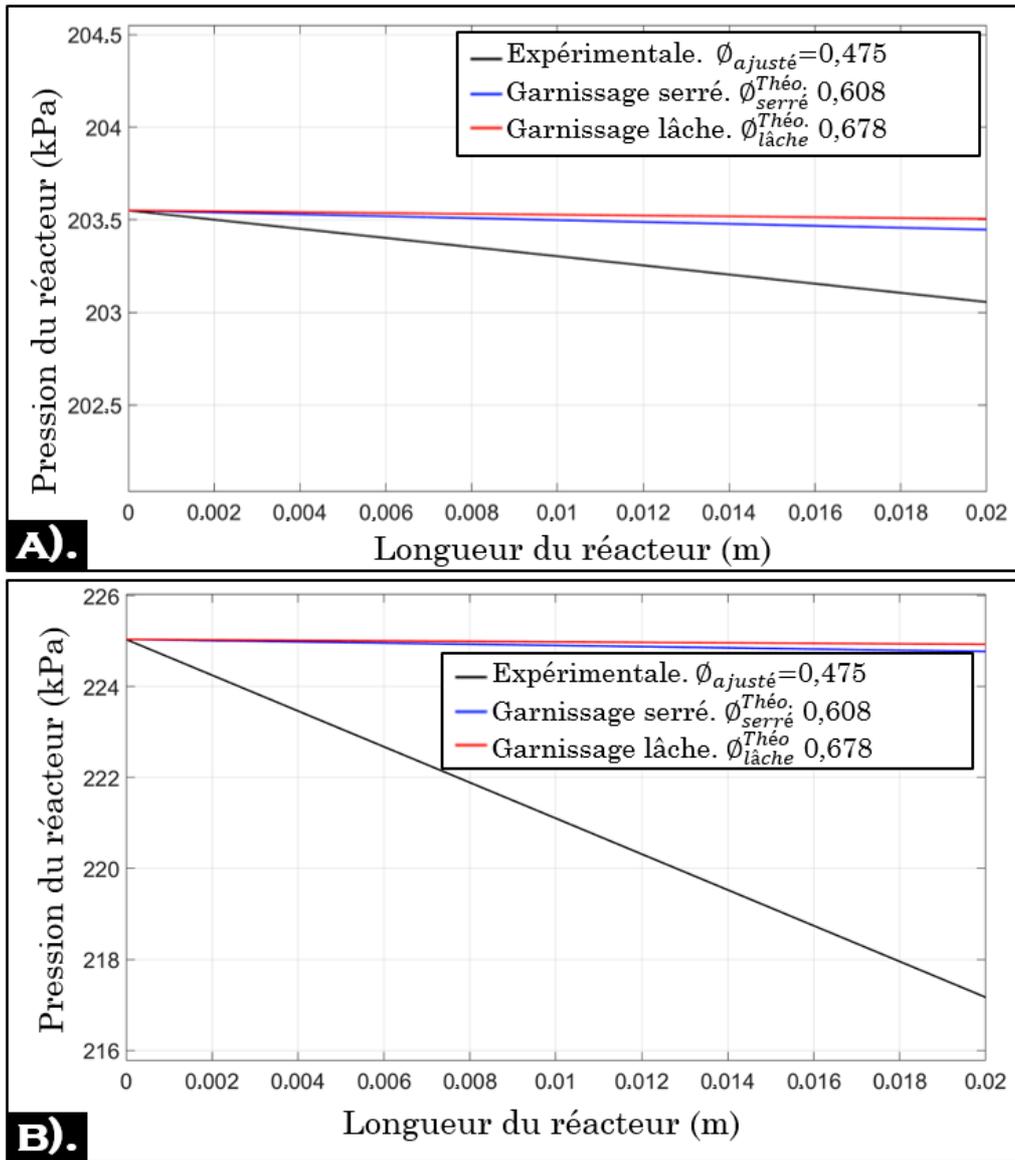


Figure 3.27. Profils de la perte de charge dans le réacteur obtenus par le modèle numérique (expérience « J » du Tableau 3.14) avec un flux d'air, pour : A). $T = (293,7 \pm 0,1) \text{ K}$ (étape No 1) ; B) $T = (421,4 \pm 0,1) \text{ K}$ (étape No 3)

Les équations théoriques utilisées pour estimer la valeur de \emptyset , en supposant un garnissage lâche ou serré (éqs 3.31 -A et -B du Tableau 3.5), montrent des déviations importantes sur le calcul de ΔP par rapport aux résultats obtenus avec la valeur de \emptyset ajustée. Les profils de pression tout au long du réacteur, associés à chaque valeur de \emptyset mentionnée pour les étapes No 1 et 3 de l'expérience « J » (Tableau 3.18), sont montrés dans la Figure 3.27. Il faut noter que les équations théoriques ont été utilisées, au départ, par manque de données expérimentales pendant la conception théorique du réacteur de désulfuration. Cependant, la déviation montrée entre les valeurs expérimentales et théoriques indique que ces dernières ne sont pas les plus recommandées lors de la conception du réacteur polyphasé à lit fixe étudié dans le cadre de la thèse. Il est donc préférable d'utiliser les valeurs obtenues à l'aide de l'éq 3.32 pour le $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$ ($\emptyset_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\text{Exp.}}$), basée sur des valeurs des densités réelles (mesurées expérimentalement ou densités en vrac) et théoriques. Les déviations montrées entre les valeurs de \emptyset ajustée et de \emptyset théorique sont similaires pour l'ensemble des essais réalisés.

E). RÉGIME STATIONNAIRE

Compte tenu de la conversion rapide du bicarbonate de sodium en carbonate de sodium à $T > 375 \text{ K}$, les propriétés associées au $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$ ont été considérées plutôt que celles associées au $\text{NaHCO}_{3(s)}$ dans le modèle numérique, contrairement aux modèles de la littérature qui considèrent toujours les propriétés du bicarbonate comme réactif primaire du système réactionnel. Ainsi, les variables affectées directement par la prise en compte du réactif $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$ sont : M_{W_s}, ρ_s, P_K et τ_{sf} et la réaction associée au sulfatage du Na_2CO_3 (R 3.3) devient prépondérante pour décrire le système réactionnel.

Compte tenu du fait que la valeur de la diffusivité $\mathcal{D}_{\text{SO}_2}$ a été ajustée à une valeur égale à $\mathcal{D}_{\text{SO}_2, \text{app}} = 8,525 \times 10^{-4}$ pour caractériser la totalité d'expériences (cf. section 3.6.3-A), la valeur de K_2 est donc ajustée jusqu'à une différence inférieure à 5 % entre les valeurs de conversion obtenues, par le bilan de matière ($\theta_{\text{Lit}}^{1,B}$ - éq 3.53) et par l'hypothèse de dégradation graduelle du lit ($\theta_{\text{Lit}}^{1,D}$ - éq 3.55) (cf. Figure 3.24).

Tableau 3.19. Comparaison des résultats obtenus via le modèle numérique (expérience « J » du Tableau 3.14) par rapport à la première donnée expérimentale de $C_{\text{SO}_2}^L$ durant l'élimination du SO_2

	Modèle utilisant des données expérimentales	Modèle utilisant les valeurs théoriques de ϕ^{Theo} , $\mathcal{D}_{\text{SO}_2}^{Theo}$ et K_2^{Theo}	
Conditions de conception et d'opération des réacteurs			
P_0 (kPa)		225,04	
Z (m)		0,02	
D (m)		0,099	
T (K)		424,4 ± 0,1	
dp (µm)		250	
M_{NaHCO_3} (g)		177,909	
Q_m (g/s)		0,928 ± 0,01	
$C_{\text{SO}_2}^0$ (ppmv)		1551,11	
$\phi_{\text{lâche}}^{Theo} \parallel \phi_{\text{serré}}^{Theo}$ (-)	-	0,676	0,608
$\phi_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{Exp}$ (-)	0,266	-	
$C_{\text{SO}_2}^L$ (ppmv) à $t = \tau$	7,931	1507,4	1507,5
Variables cinétiques des réactions (présentés dans la section 3.3.2)			
K_1 (m/s)	0,0025	0,0025	
K_2 (m/s)	1,1814	0,0993	
$K_{d,1}$ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	0,0003	0,0003	
Propriétés du lit de solides (présentés dans la section 3.4.1-A)			
$\mathcal{D}_{\text{SO}_2, \text{app}}$ (m ² /s)	$8,525 \times 10^{-4}$	0,0741	
U_0 (m/s)	0,0633	0,0633	
τ (s)	0,1168	0,2135	0,192
Perte de Charge et Propriétés de Fluidisation (présentés dans la section 3.4.1-A)			
ΔP (kPa)	7,81	0,037	0,082
U_G (m/s)	0,238	0,094	0,104
U_{mf} (m/s)	0,260 (pour Z=L)	0,0179	0,0132
Critères de Stabilité du lit et Nombres Adimensionnels (présentés dans la section 3.4.1-B)			
C_{vm} (-)	2,497	18,555	13,6428
E_{DG} (m ² /s)	0,005	0,074	0,074
f_1 (-)	0,962	0,999	0,994
Re_{lit} - (éq 3.47) (-)	0,0638	0,0187	0,0208
- (éq 3.48) (-)	0,0105	0,0260	0,0215
Pe_{lit} (-)	0,117	$9,75 \times 10^{-4}$	$8,96 \times 10^{-4}$
Da (-)	4,739	2,293	2,062

Les résultats obtenus pour la modélisation de l'expérience « J » et pour la condition de ($t = \tau$) sont montrés dans le Tableau 3.19. Ces résultats concernent le modèle numérique après l'ajustement des paramètres ($\Phi, \mathcal{D}_{SO_2,app}$ et K_2), et les résultats purement théoriques – soulignées en gris dans le Tableau 3.19. La différence principale est la concentration à la sortie du réacteur ($X_{SO_2,L}$), laquelle est liée à la capacité de désulfuration du réacteur. Les résultats obtenus à partir des paramètres ajustés réduisent la teneur en SO_2 jusqu'à moins de 10 ppmv ; tandis que les résultats obtenus à partir des variables théoriques atteignent une réduction d'environ 40 ppmv sur la teneur initiale ou du gaz d'alimentation au réacteur. Cette différence de résultats provient des valeurs plus importantes de la constante de réaction K_2 après ajustements, rendant ainsi le réacteur globalement plus efficace pour l'élimination du SO_2 , mais ceci indique également une consommation plus rapide du lit pour le même cas.

Les résultats du Tableau 3.19 donnent également un ΔP différent entre les deux cas évalués, en raison des valeurs différentes de Φ . Les nombres adimensionnels Re_{lit} et Pe_{lit} sont également différentes pour les deux cas mais correspondent toujours un écoulement du gaz en régime laminaire, ainsi qu'un transfert de masse contrôlé par la diffusion moléculaire.

La Figure 3.28 donne les profils de concentration pour la condition de $t = \tau$ et pour la première donnée expérimentale ; au même titre elle affiche également le profil de la perte de charge dans le réacteur, pour l'expérience « J ».

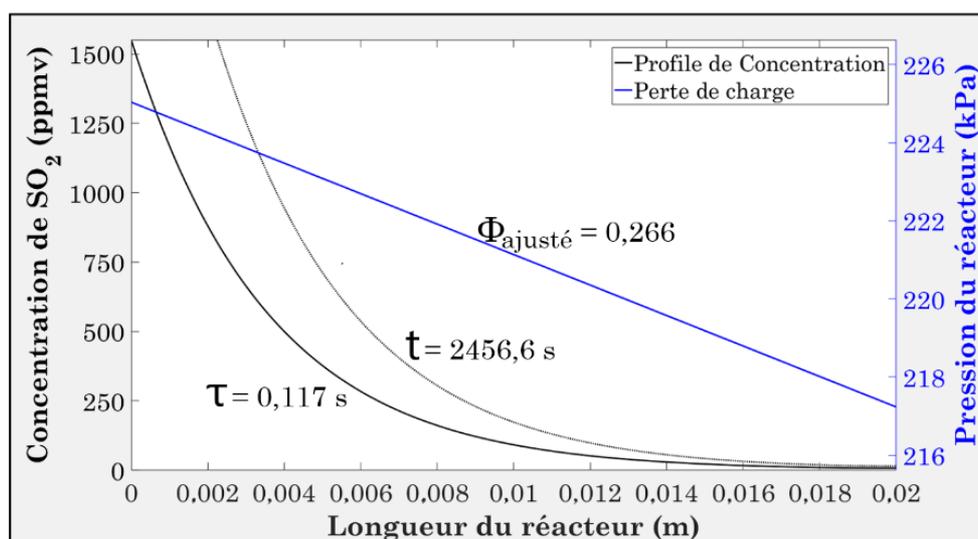


Figure 3.28. Profils de concentration et de la perte de charge du réacteur, obtenus par le modèle numérique (expérience « J » du Tableau 3.14) pour la désulfuration du $SO_{2(g)}$ avec $NaHCO_{3(s)}$, par rapport à la première donnée expérimentale de $X_{SO_2}^L$.

En ce qui concerne l'ajustement de la constante de réaction K_2 , les valeurs obtenues montrent une augmentation lorsque le diamètre de particules (dp) augmente. Une formulation empirique de K_2 est proposée sous la forme d'une fonction linéaire dépendant du diamètre des particules à une température égale à $(424,4 \pm 0,5)$ K (éq 3.60) ; celle-ci donne une constante de détermination R^2 égale à 0,96 (Figure 3.29). Une attention particulière doit être portée lors de l'utilisation de l'éq 3.60, car elle a été validée uniquement pour un intervalle de dp du $NaHCO_{3(s)}$, comme réactif initial, compris entre 140 et 250 μm et pour une température fixe. Des études cinétiques complémentaires sont recommandées, en dehors du travail de la thèse, afin de décrire physiquement les variations de K_2 .

$$K_2 = (-8035,64) dp + 3,219 \quad (\text{éq 3.60})$$

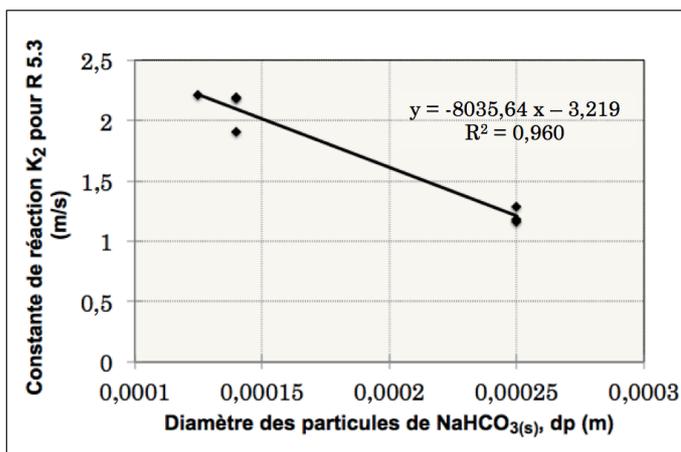


Figure 3.29. Régression linéaire pour la constante de réaction K_2 , pour le sulfatage du $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$ (R 3.3)

La variation de la valeur de K_2 par rapport à l'augmentation de la température d'opération (expériences « L », « M » et « N ») est négligeable ; tandis qu'elle diminue à une température proche de la température minimale de réaction égale à 395 K (cf. Annexe A8). Des études complémentaires à celles conduites dans cette thèse, sont suggérées pour caractériser en détail les propriétés de la réaction dans un lit fixe à différentes températures.

F). RÉGIME « PSEUDO-STATIONNAIRE »

La dégradation dynamique des solides de bicarbonate a été étudiée afin de valider la modélisation en régime « pseudo-stationnaire ». Le profil de concentration du SO_2 à la sortie du réacteur en fonction du temps d'opération, pour l'expérience « J » (cf. Tableau 3.14) est montré dans la Figure 3.30-A. Celui-ci montre une augmentation progressive de la concentration de SO_2 en fonction du temps d'opération. Les résultats concernant l'ensemble des expériences sont également donnés dans l'Annexe A.8, lesquels montrent une tendance similaire à celle décrite pour les profils de concentration relatifs à l'expérience « J ».

Les profils de concentration du gaz dans le lit, obtenus par l'utilisation du modèle numérique ajusté - représentant les temps d'opération spécifiques (ou numéro d'étape dans la Figure 3.30-A) - sont affichés dans la Figure 3.30-B. Ceux-ci sont en accord avec l'hypothèse d'une dégradation progressive du lit en régime laminaire ; ils ne montrent pas une diminution de la teneur du composé sulfuré dans le gaz lorsque la distance du lit ($z + \Delta z$) est dégradée par la conversion du carbonate de sodium en sulfite (Na_2SO_3).

Le Tableau 3.20 donne les résultats obtenus pour chaque temps de réaction considéré et énuméré dans les Figures 3.30-A et -B. Etant donné que la définition d'une conversion maximale est redéfinie lors du paramétrage du modèle numérique, comme celle faisant référence à l'intégralité du lit de solides pour un temps d'opération spécifique (éq 3.55), le calcul du temps de sulfatation (τ_{sf}) varie également en fonction de la conversion instantanée du lit ; puis elle est calculée pour chaque étape (ou pas de temps d'opération de l'étude). Ensuite, le calcul du t_{Decomp} , à partir du bilan de matière (éq 3.53) montre des différences par rapport aux valeurs expérimentales, lesquelles augmentent avec le temps d'opération pour toutes les expériences. L'ensemble des données et des résultats pour les expériences réalisées est présenté dans l'Annexe A.8. Les écarts entre $t_{\text{Decomp}}^{\text{Exp.}}$ et $t_{\text{Decomp}}^{\text{Sim.}}$ sont dues, dans un premier temps, aux variations de la teneur en SO_2 du gaz d'alimentation. Ces variations résultent des fluctuations de la pression d'air de la ligne d'alimentation du laboratoire. Autre hypothèse est que les propriétés des solides dans le lit (par exemple la structure des pores et le changement

de la nature des solides après les différentes réactions chimiques) engendrent des écarts entre $t_{Decomp.}^{Exp.}$ et $t_{Decomp.}^{Sim.}$

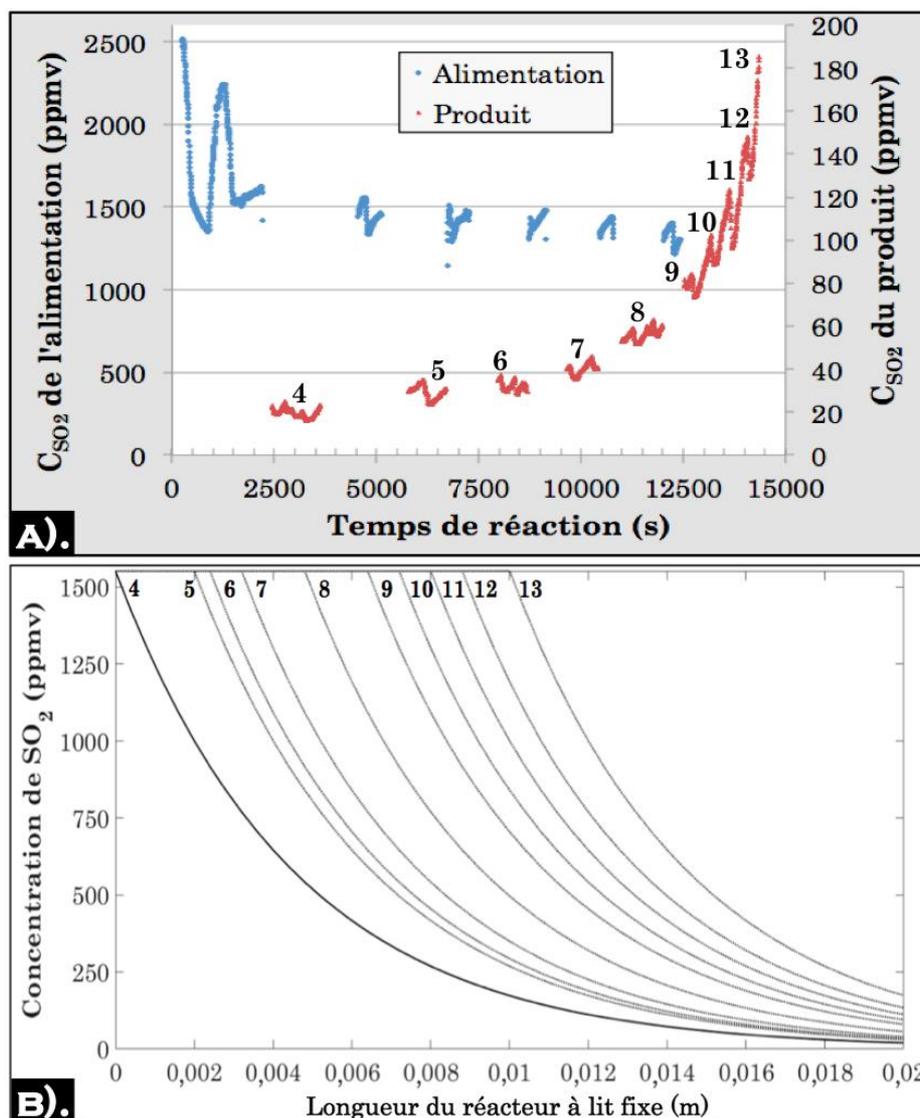


Figure 3.30. A) Données expérimentales et B). Résultats numériques du modèle en « pseudo-stationnaire », pour la désulfuration du SO_{2(g)} avec NaHCO_{3(s)} (expérience « J » du Tableau 3.14)

Tableau 3.20. Résultats de la validation du modèle numérique (expérience « J » du Tableau 3.14) par rapport à la première donnée expérimentale de $X_{SO_2}^L$

Étape No	$C_{SO_2}^{Exp.}$ (ppmv)	$C_{SO_2}^{Sim.}$ (ppmv)	θ_{lit} (mas/mas)	$\tau_{sf}^{Sim.}$ à partir de θ_{lit} (s)	$t_{Decomp.}^{Exp.}$ (s)	$t_{Decomp.}^{Sim.}$ (s)
4	19,64 ± 2,02	19,67	0,110	0,0046	2456,6	2449,4
5	29,33 ± 3,12	29,43	0,188	0,0077	5769,0	4102,8
6	32,08 ± 2,11	32,33	0,205	0,0084	7977,0	4492,4
7	40,16 ± 2,65	40,08	0,245	0,0100	9657,0	5390,9
8	56,34 ± 2,78	56,06	0,308	0,0126	11003,0	6824,2
9	79,11 ± 2,95	78,42	0,370	0,0151	12529,0	8313,0
10	92,85 ± 2,29	92,13	0,400	0,0164	13049,0	9056,7
11	115,30 ± 2,69	115,75	0,443	0,0181	13820,0	10153,0
12	134,65 ± 6,14	134,17	0,470	0,0192	13891,0	10905,0
13	177,35 ± 5,02	177,85	0,523	0,0214	14356,0	12448,0

3.7. CONCLUSIONS

Une étude a été conduite afin d'évaluer la viabilité technico-économique d'implémenter un réacteur à lit fixe pour l'élimination du $\text{SO}_{2(g)}$ contenu dans les fumées et issu de la combustion du biogaz. Cette étude se situe dans le contexte actuel des sites d'épuration de biogaz (surtout en France) demandant des technologies efficaces pour le traitement de composés soufrés après la combustion du gaz pauvre en méthane, ainsi que l'intégration énergétique du procédé de désulfuration afin de récupérer la chaleur des fumées.

Un traitement efficace de SO_2 doit, dans un premier temps, permettre de respecter les limites réglementaires d'émissions de soufre (allant jusqu'à 130 ppmv pour les sites industriels), mais également réduire la production de déchets produits par la désulfuration. L'étude a privilégié les procédés à hautes températures afin de réduire le risque de formation des condensats acides après la réduction de la température des fumées. La formation des rosées acides est la conséquence du point de rosée à des températures d'environ 331 K, comme démontré pour un écoulement représentatif de fumées d'un procédé de biogaz (avec une teneur en H_2O d'environ 5 %). L'intérêt pour la récupération de la chaleur des fumées a donc incité à prioriser les procédés de désulfuration secs, lesquels permettraient d'éliminer le SO_2 sans la destruction de l'exergie de l'écoulement gazeux.

En considérant les arguments précédents, la conception d'un réacteur à lit fixe, garni de bicarbonate de sodium ($\text{NaHCO}_{3(s)}$) et opéré à la température des émissions de fumées, est donc proposée pour sa désulfuration. Le NaHCO_3 présente des avantages liés à sa facilité d'achat, mais aussi au fait qu'il produit du sulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{SO}_{3(s)}$) lors de la réaction avec le SO_2 . Le Na_2SO_3 , pur ou encore mélangé avec Na_2CO_3 après la réaction, permet d'orienter le procédé de désulfuration vers une économie circulaire, étant donné sa possible réutilisation dans le digestat, ainsi que sa valeur sur le marché avec diverses applications pour les industries : alimentaire, textile, de papier, chimique et militaire, entre autres.

La première étape de l'étude a été axée sur le développement d'un modèle mathématique, permettant de décrire la performance du réacteur en ce qui concerne la désulfuration et la dégradation du lit, en fonction du temps d'opération du système. L'évaluation de la dégradation progressive du lit grâce au profil de concentration de SO_2 le long du réacteur est originale pour une application de ce type. Cette approche est très importante car elle permet de prévoir le temps de décomposition du lit (τ_{Decomp}) et d'estimer la conversion des solides (Θ_{lit}). Le modèle numérique a donc été développé en tenant compte d'un régime opératoire « pseudo-stationnaire » hypothétique (séquence d'états stationnaires), et en couplant les phénomènes hydrodynamiques et chimiques dans le réacteur. Les équations constitutives du modèle ont été validées par rapport à des données de la littérature. Ce modèle considère l'évaluation des propriétés hydrodynamiques, telles que la perte de charge (ΔP) et la vitesse minimale de fluidisation des particules (U_{mf}). Cette dernière a été considérée afin de limiter la fluidisation des particules dans le lit de solides. Puis, le modèle considère un mécanisme réactionnel composé de trois réactions : la réaction de sulfatage du $\text{NaHCO}_{3(s)}$ par le $\text{SO}_{2(g)}$, la réaction de décomposition du $\text{NaHCO}_{3(s)}$ à $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$ et la réaction de conversion du $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$ à $\text{Na}_2\text{SO}_{3(s)}$. L'équation générale de transfert de masse du système est proposée à partir de l'équation de Navier-Stokes en 1D, en considérant les phénomènes de diffusion et de convection du gaz dans le solide. D'autre part la stabilité hydrodynamique, face aux possibles perturbations sur la quantité de mouvement, a été validée par le calcul du facteur de stabilité proposé par *Joshi et al. (2001)* [110], [125] et égale à ($f_1 > 0$). Les premières validations ont permis d'identifier le

diamètre minimal de particules ($d_p = 140 \mu\text{m}$) afin de minimiser la perte de charge et d'identifier les températures opératoires minimale (395 K) et maximale (1123 K) correspondant respectivement à la formation de Na_2CO_3 dans le réacteur et la possible fusion des solides.

Les résultats concernant la conception d'un réacteur à lit fixe pour le traitement d'un débit des fumées de $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ avec une teneur en SO_2 de 463 ppmv, 1120 ppmv ou 1678 ppmv, à partir des données purement théoriques, ont démontré la viabilité du réacteur. Un réacteur avec un diamètre de 0,80 m et une longueur de 1,50m permettrait d'éliminer le SO_2 jusqu'aux concentrations, à la sortie du réacteur, inférieures à 100 ppmv. Celui-ci permettrait une opération en continu pour un temps de vie du lit des solides, variant en fonction du diamètre des particules (d_p) et du taux de vide (\emptyset) de ceux-ci. Alors, pour un $d_p = 250 \mu\text{m}$, le système devrait pouvoir opérer selon les temps suivants : entre 18 et 23 jours pour un débit de gaz avec 463 ppmv en SO_2 , entre 8 et 9 jours pour un débit de gaz avec 1120 ppmv et entre 5 et 6 jours pour un écoulement avec 1678 ppmv. L'analyse des résultats du modèle par rapport aux différentes tailles de particules a permis également de suggérer $d_p = 250 \mu\text{m}$ en raison de la bonne performance à propos de ΔP et de τ_{Decomp} .

L'étude numérique a également permis de définir les corrélations ou les propriétés du modèle nécessitant une validation expérimentale. Un prototype du réacteur polyphasé gaz-solide a été complètement conçu, construit et testé dans le cadre de la thèse. Parallèlement à la conception du banc d'essai, une méthode d'analyse de données a été proposée et suivie afin de distinguer les divers phénomènes qui ont lieu pendant l'opération du réacteur.

Le travail expérimental conduit sur le réacteur à lit fixe a permis de proposer, dans un premier temps, des améliorations sur la méthode de calcul de la vitesse minimale de fluidisation dans le lit. Les corrélations mathématiques existantes pour U_{mf} sont valables pour les particules de taille de poudres ($d_p \leq 140 \mu\text{m}$) ; tandis qu'elles donnent des valeurs 4 fois plus grandes de U_{mf} pour les tailles granulaires. Dans un second temps, ce travail a permis d'ajuster les valeurs des propriétés pour le système de réactions à lit fixe par rapport à des données réelles, telles que la diffusivité ($D_{\text{SO}_2} = 8,499 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$) et la constante de réaction pour la conversion du $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$ en $\text{Na}_2\text{SO}_{3(s)}$ en fonction du d_p - augmentant entre 10 et 25 fois sa valeur, par rapport la cinétique de réaction rapportée. Cette dernière analyse a donné lieu à la formulation d'une corrélation empirique pour les valeurs de d_p comprises entre $125 \mu\text{m}$ et $250 \mu\text{m}$ à une température d'opération de 424 K. Les essais réalisés ont également confirmé la formation rapide du Na_2CO_3 dans le lit, ce qui a nécessité de revoir toutes les propriétés. Finalement, ce travail a permis la validation d'un modèle « pseudo-stationnaire » pour décrire la dégradation du lit des solides et les variations de concentration à la sortie du réacteur.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La production du biogaz, source d'énergie renouvelable avec un bon potentiel pour le futur en Europe a fortement augmenté et a été encouragée depuis 2006. En France, la loi sur « la transition énergétique pour la croissance verte », proposée en 2015, encourage la consommation du biométhane pour atteindre 10 % de la consommation totale du gaz en 2030, contre 1 % actuellement.

Afin de pouvoir utiliser l'énergie contenue dans le biogaz sans endommager les équipements, ni émettre des gaz nocifs pour l'environnement, l'élimination des composés soufrés est fondamentale. Au-delà des aspects purement opérationnels, leur élimination s'inscrit dans le respect des limites réglementaires d'émissions de gaz, dont : H_2S max. 4 ppmv et SO_2 max. entre 4 et 133 ppmv.

En réponse à ces exigences, deux nouvelles approches technologiques ont été conçues et étudiées dans le cadre de cette thèse pour la désulfuration du biogaz : une première pour l'élimination de l' H_2S (accompagné des siloxanes) dans le biogaz brut – en précombustion, et une deuxième pour l'élimination de SO_2 provenant de la combustion du biogaz – en postcombustion. Ces deux voies technologiques s'inspirent de réacteurs polyphasés, fonctionnant à travers des réactions chimiques entre plusieurs composants, faisant à la fois partie de deux, voire trois, états de matière différents (phases liquide, gazeuse ou solide).

Le procédé en précombustion étudié est un réacteur polyphasé à barbotage gaz-liquide qui utilise un nouveau mélange d'acide sulfurique ($\text{AS}_{(\text{aq})}$) et d'acide acétique (AAc), avec un rapport de concentration molaire de 9/1 pour les acides AS/AAc , engendrant des propriétés correspondant à celles des « superacides ». La modélisation chimique et hydrodynamique du réacteur, intégré après les compresseurs du procédé de traitement du biogaz (partenaire industriel), a donné des résultats prometteurs pour le déploiement de cette technologie. Une comparaison de celle-ci à différents procédés traditionnels, dont l'absorption avec l'alkanolamine $\text{MEA}_{(\text{aq})}$ et l'absorption avec le méthanol, présente des avantages liés à la compacité et à la simplicité globale du système. La nouvelle technologie proposée est moins énergivore que les procédés traditionnels. En outre, cette technologie permet d'éliminer simultanément les siloxanes et les composés organiques volatils (COVNM), et d'absorber partiellement le CO_2 . En revanche, cette nouvelle technologie présente des inconvénients associés à la corrosivité et à la volatilité des solvants pendant leur manipulation et leur stockage, et à une perte de méthane inférieure à 5 % mais supérieure à celle des autres procédés.

Les perspectives de recherche pour cette voie de désulfuration doivent être orientées vers une validation expérimentale des phénomènes couplés de l'absorption physique et des réactions entre les gaz acides, les siloxanes et la solution superacide. L'évaluation du procédé en régime non-stationnaire permettrait aussi de décrire en détail l'effet de la dégradation chimique, de la charge et des changements de viscosité du solvant pendant son utilisation, en vue d'optimiser les conditions opératoires du système.

Concernant la désulfuration en postcombustion, le procédé proposé dans le cadre de cette thèse est basé sur l'utilisation d'un réacteur polyphasé à lit fixe gaz-solide. Celui-ci, garni de bicarbonate de sodium ($\text{NaHCO}_{3(\text{s})}$), permet d'éliminer le $\text{SO}_{2(\text{g})}$ contenu dans les fumées et issu de la combustion du biogaz à hautes températures. Il permet aussi de réduire le risque de formation de condensats acides et de récupérer la chaleur provenant des fumées. Le NaHCO_3 présente également des avantages liés au fait qu'il produit le sulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{SO}_{3(\text{s})}$) lors

de la réaction avec le SO_2 . Le Na_2SO_3 (pur ou mélangé avec le Na_2CO_3) permet d'orienter le procédé de désulfuration vers une économie circulaire, étant donnée sa possible utilisation dans le digestat, ainsi que sa valeur sur le marché, avec diverses applications pour les industries : alimentaire, textile, de papier, chimique et militaire, entre autres. Le modèle numérique, quant à lui, a été conçu en régime « pseudo-stationnaire », en se basant sur la description des phénomènes hydrodynamiques et chimiques dans le réacteur comme résultat d'une succession d'états stationnaires. Cette nouvelle conception du réacteur permet d'estimer la conversion des solides (Θ_{lit}) en temps réel, et de prévoir le temps de décomposition du lit (τ_{Decomp}) afin de prévoir le remplacement du lit de solides.

Enfin, un travail expérimental a été conduit pour l'évaluation du réacteur polyphasé à lit fixe, à l'aide d'un système d'essai complètement conçu et construit dans le cadre de la thèse. Celui-ci équipé d'un nouveau prototype de réacteur modulaire permet de traiter 6,5-7,5 Nm^3/h de fumées. Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de proposer des améliorations du modèle numérique pour décrire la dégradation du lit des solides et les variations de concentration à la sortie du réacteur, à partir des données expérimentales.

Les perspectives de recherche pour le procédé en postcombustion doivent être orientées, quant à elles, vers une extension de l'étude expérimentale pour diverses variables du procédé telles que le diamètre des particules du $\text{NaHCO}_3(s)$ et son effet sur la performance du procédé lors des changements de température.

A partir des deux procédés proposés dans le cadre de cette thèse, il est désormais possible de tirer profit de tous les avantages offerts par le biogaz à travers la valorisation de la matière et de la chaleur provenant du gaz. Le déploiement à l'échelle industrielle de ceux-ci permettrait également, aux sites d'exploitation du biogaz en France, de respecter les réglementations imposées aux émissions du gaz de combustion et d'améliorer les procédés existants pour la production du biométhane.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Clément, "Traitement du Biogaz: solutions , résultats et intérêt économique," *ATEE*, 2016. [Online]. Available: http://atee.fr/sites/default/files/ATEE/Fichiers/9-_1_clement_verdesis.pdf. [Accessed: 15-Dec-2016].
- [2] Vienna University of Technology, "Du Biogaz Au Biomethane Revue Technique," *Rapport dans le cadre du Projet European Bio-méthane regions et du programme Energie Intelligente Europe*. Intellignet Energy Europe, Vienna, Austria, pp. 1–17, 2012.
- [3] European Commission, "ENVIRONMENT - Air Quality Standards," 2015. [Online]. Available: <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>. [Accessed: 12-Feb-2016].
- [4] J. I. Huertas, N. Giraldo, and S. Izquierdo, "Removal of H₂S and CO₂ from Biogas by Amine Absorption.," in *Mass Transfer in Chemical Engineering Processes*, 1st ed., J. Markoš, Ed. Rijeka, Croatia: InTech, 2011, pp. 133–150.
- [5] B. Boulinguez and P. Le Cloirec, "Purification de biogaz. Élimination des COV et des siloxanes," *Énergies / Ressources énergétiques et stockage - Réf. BE8560*. Techniques de l'ingénieur, France, pp. 1–26, 2011.
- [6] D. Deublein and A. Steinhäuser, *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction*, 2nd ed. Deggendorf, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2010.
- [7] Naskeo Environment, "Biogas Renewable Energy - Information website on biogas," 2009. [Online]. Available: <http://www.biogas-renewable-energy.info/index.html>. [Accessed: 01-Jan-2016].
- [8] Swedish Gas Centre, "Basic Data On Biogas," *Swedish Gas Technology Centre Ltd (SGC)*. Malmo, Sweden, pp. 719–739, 2012.
- [9] K. Arrhenius, B. Magnusson, and E. Sahlin, "Impurities in biogas: Validation of methodology of analysis for siloxanes," *Rapport SGC 243.1102-7371*. Svenskt Gastekniskt Center (SGC), 2011.
- [10] M. García, D. Prats, and A. Trapote, "Presence of Siloxanes in the Biogas of a Wastewater Treatment Plant Separation in Condensates and Influence of the Dose of Iron Chloride on its Elimination," *Int. J. Waste Resour.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–6, 2015.
- [11] D. A. Eimer, *Gas treating. Absorption theory and practice*, 1st ed., vol. 2. Chichester, United Kingdom: WILEY, 2014.
- [12] A. Rojey, *Le Gaz Naturel. De la production aux marchés*, 1st ed. Paris, France: Association Française du Gaz (afg), Editions Technip, 2013.
- [13] G. Soreanu *et al.*, "Approaches concerning siloxane removal from biogas - A review," *Can. Biosyst. Eng. / Le Genie des Biosyst. au Canada*, vol. 53, 2011.
- [14] B. Tansel and S. C. Surita, "Oxidation of siloxanes during biogas combustion and nanotoxicity of Si-based particles released to the atmosphere," *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 37, no. 1, pp. 166–173, 2014.
- [15] S. Ford, *Advances in Biogas*, vol. 44, no. 0. Surrey, UK: Pira International Ltd, 2007.
- [16] European Biogas Association (EBA), "Annual Statistical Report 2017," Brussels, Belgium, 2017.
- [17] B. Deremince and S. Königsberger, "Biogas & Biomethane," in *Workshop on the Supply Potentials and Renewable Gases for TYNDP 2018*.
- [18] Association Nationale des Industries Alimentaires (ania), "Biogas and the French Food and Drink Industry," 2015. [Online]. Available: http://european-biogas.eu/wp-content/uploads/2015/09/5_National-situation_France.pdf. [Accessed: 13-Apr-2016].
- [19] V. Collen, "Gaz vert: le gouvernement donne un coup d'accélérateur," *LesEchos.fr*, Paris, France, France, 26-Mar-2018.
- [20] BiogasWorld, "Le biogaz au cœur de la transition énergétique de l'Europe," *INFOLETTRE*, 2017. [Online]. Available: <https://www.biogasworld.com/fr/news/le-biogaz-au-coeur-de-la-transition-energetique-en-europe-2/>. [Accessed: 08-Aug-2017].
- [21] Q. Zhao, E. Leonhardt, C. MacConnell, C. Frear, and S. Chen, "Purification Technologies for Biogas Generated by Anaerobic Digestion," *Climate Friendly Farming*. CSANR Research Report, 2010.
- [22] I. D. Charry-Prada, R. Rivera-Tinoco, and C. Bouallou, "Methyl Mercaptan Absorption Study into a Hybrid Solvent Mixture Composed of Diethanolamine/Methanol/Water at Temperatures from 313.9 to 353.0 K," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 49, pp. 14410–14418, 2017.
- [23] C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters. A User's Handbook*, 2nd ed. New York: CRC Press, 2007.
- [24] R. Sander, "Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 4399–4981, 2015.
- [25] TOTAL FINA ELF, "Gas Sweetening Processes. Oil and gas processing plant design and operation training course. Excerpt from PRODEM," 2002. [Online]. Available: <http://www.pogc.ir/portals/0/news/890623-2.pdf>. [Accessed: 20-Jan-2016].
- [26] I. D. Charry-Prada, S. A. Duval, M. M. Vaidya, and J.-P. Ballaguet, "Membrane based optimization for acid gas removal from natural gaz," in *"Gas separation membranes" at 10th Intern. Congress on Membranes and Membrane Processes – ICOM2014*, 2014.
- [27] B. D. Bhide, A. Voskericyan, and S. A. Stern, "Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas," *J. Memb. Sci.*, vol. 140, no. 1, pp. 27–49, 1998.
- [28] S. Mokhatab, W. A. Poe, and J. Y. Mak, *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing: Principles and Practices*, 3rd ed. Oxford, UK: Elsevier Inc., 2015.
- [29] Y.-K. Li and L. X. Nghiem, "Phase Equilibria of Oil, Gas and Water/Brine Mixtures from a Cubic Equation of State and Henry's Law," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 64, no. 3, pp. 486–496, 1986.
- [30] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Internet Version <<http://www.hbcpnetbase.com>>, Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2005.
- [31] B. Rumpf, J. Xia, and G. Maurer, "Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions Containing Acetic Acid or Sodium

- Hydroxide in the Temperature Range from 313 to 433 K and at Total Pressures up to 10 MPa," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 5, pp. 2012–2019, 1998.
- [32] R. N. Madox, *Gas Conditioning and Processing*, 3rd ed., vol. 4. Norman, Oklahoma 73069, U.S.A.: Campbell Petroleum Series, 1982.
- [33] A. Kohl and R. Nielsen, *Gas Purification*, 5th ed. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 1997.
- [34] R. J. MacGregor and A. E. Mather, "Equilibrium solubility of H₂S and CO₂ and their mixtures in a mixed solvent," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 69, pp. 1357–1661, 1991.
- [35] Nexant-Chem systems, *Gas Processing and NGL Extraction PERP 04/05S8*, Process Ev. New York 10601, USA: Nexant PERP REPORT, 2006.
- [36] J. R. Fair, D. E. Steinmeyer, W. R. Penney, and B. B. Crocker, "Section 14: Gas Absorption and Gas-Liquid System Design," in *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., McGraw-Hill Companies, Inc., 1999, pp. 14.1-14.98.
- [37] N. Tippayawong and P. Thanompongchart, "Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor," *Energy*, vol. 35, no. 12, pp. 4531–4535, 2010.
- [38] A. H. Younger, *Natural Gas Processing Principles and Technology - Part II*, vol. 49, no. April. 2004.
- [39] Gas Processors Suppliers Association (GPSA), *Engineering Databook. Section 21: Hydrocarbon Treating*, 12th ed., no. 12. Tulsa, OK: Gas Processors Suppliers Association ("GPSA"), 2004.
- [40] F. J. Tamajon, E. Alvarez, F. Cerdeira, and D. Gomez-Diaz, "CO₂ absorption into N-methyldiethanolamine aqueous-organic solvents," *Chem. Eng. J.*, vol. 283, pp. 1069–1080, 2016.
- [41] DESOTEC Activated Carbon, "Hydrogen sulfide removal from biogas," 2016. [Online]. Available: <http://www.desotec.com/carbonology/hydrogen-sulfide-removal-from-biogas-part-2/4723/>. [Accessed: 26-Feb-2016].
- [42] S. Scott and F. Turra, "Six reasons to dry biogas to a low dewpoint before combustion in a CHP engine," *Parker Products*, 2013. [Online]. Available: [http://www.parker.com/literature/United Kingdom/PAR6841_Whitepaper_v3.pdf](http://www.parker.com/literature/United%20Kingdom/PAR6841_Whitepaper_v3.pdf). [Accessed: 15-Dec-2015].
- [43] T. C. Merkel and L. G. Toy, "Comparison of Hydrogen Sulfide Transport Properties in Fluorinated and Nonfluorinated Polymers," *Macromolecules*, vol. 39, no. 22, pp. 7591–7600, Oct. 2006.
- [44] K. Amo *et al.*, "Low-Quality Natural Gas Sulfur Removal / Recovery. Final Report," Menlo Park, Etats Unis, 1998.
- [45] H. R. Mahdavi, N. Azizi, M. Arzani, and T. Mohammadi, "Improved CO₂/CH₄ separation using a nanocomposite ionic liquid gel membrane," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 46, pp. 275–288, 2017.
- [46] B. Bikson, Y. Ding, J. Le Roux, and J. K. Nelson, "Gas separation using membranes formed from blends of perfluorinated polymers," EP1 378 285 A2, 2004.
- [47] J. Hao, P. A. Rice, and S. A. Stern, "Upgrading low-quality natural gas with H₂S- and CO₂-selective polymer membranes. Part II. Process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams," *J. Memb. Sci.*, vol. 320, no. 1–2, pp. 108–122, 2008.
- [48] B. S. Turk *et al.*, "Novel Technologies for Gaseous Contaminants Control. Final Report for the Base Program," Morgantown, Etats Unis, 2001.
- [49] K. Berean *et al.*, "The effect of crosslinking temperature on the permeability of PDMS membranes: Evidence of extraordinary CO₂ and CH₄ gas permeation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 122, pp. 96–104, 2014.
- [50] C. J. Orme and F. F. Stewart, "Mixed gas hydrogen sulfide permeability and separation using supported polyphosphazene membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 253, no. 1–2, pp. 243–249, 2005.
- [51] R. W. Baker and K. Lokhandwala, "Acid gas fractionation process," US005558698A, 1996.
- [52] J.-P. Ballaguet, M. M. Vaidya, I. D. Charry-Prada, and S. A. Duval, "Enhancement of Claus Tail Gas Treatment by sulfur dioxide-selective membrane technology and sulfur dioxide-selective absorption technology," US Patent number: 10106411B2, 2018.
- [53] J.-P. Ballaguet, M. M. Vaidya, I. D. Charry-Prada, and S. A. Duval, "Enhancement of Claus Tail Gas treatment by sulfur dioxide-selective membrane technology," US Patent number: 10106410B2, 2018.
- [54] H. Ter Maat, J. a. Hogendoorn, and G. F. Versteeg, "The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent: Part I. the absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 43, no. November, pp. 183–197, 2005.
- [55] M. Singer, B. Brown, A. Camacho, and S. Nešić, "Combined Effect of Carbon Dioxide, Hydrogen Sulfide, and Acetic Acid on Bottom-of-the-Line Corrosion," *Corrosion*, vol. 67, no. 1, pp. 015004-1-015004–16, 2011.
- [56] Gas Technology Products LLC, "Gas Processes Handbook - 2004," *Hydrocarbon Processing's*, 2004. [Online]. Available: http://www.aims-gt.com/technicalpapers/GasProcessesHandbook_2004.pdf. [Accessed: 23-Feb-2016].
- [57] IFP group technologies, "SPREX," *Prosernat - Heurtey Petrochem.* [Online]. Available: <http://www.prosernat.com/en/solutions/upstream/gas-sweetening/sprex.html>. [Accessed: 12-Apr-2016].
- [58] Q. Zhang, I. G. D. Lana, K. T. Chuang, and H. Wang, "Reactions between Hydrogen Sulfide and Sulfuric Acid: A Novel Process for Sulfur Removal and Recovery," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 7, pp. 2505–2509, 2000.
- [59] H. Wang, I. G. D. Lana, and K. T. Chuang, "Kinetics and Mechanism of Oxidation of Hydrogen Sulfide by Concentrated Sulfuric Acid," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 26, pp. 6656–6662, 2002.
- [60] H. Wang, I. G. D. Lana, and K. T. Chuang, "Kinetics of Reaction between Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide in Sulfuric Acid Solutions," *Distribution*, no. 6, pp. 4707–4713, 2002.
- [61] H. G. Paskall and J. A. Sames, *Sulphur Recovery*, Eighth Edi. Calgary, Canada, Canada: Calgary, Alta.: Western Research, 2003.
- [62] J. M. Smith, H. C. Van Ness, and M. M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 7th ed. New York, NY 10020: Mc Graw-Hill's Chemical Engineering Series, 2005.
- [63] X. Sun, *Organic Mechanisms: Reactions, Methodology, and Biological Applications*, First Edit. Hoboken, New Jersey,

USA: John Wiley & Sons Inc., 2013.

- [64] P. Schwach, "Oxidative activation of methane over MgO model catalysts." Doctoral Thesis, Technical University of Berlin, Berlin, Germany, 2014, pp. 1–141, 2015.
- [65] American Association for the Advancement of Science, "Direct oxidative activation of methane," *Science*, vol. 280, no. 5363, p. 493, 1998.
- [66] F. Cadena and R. W. Peters, "Evaluation of chemical oxidizers for hydrogen sulfide control," *J. Water Pollut. Control Fed.*, vol. 60, no. 7, pp. 1259–1263, 1988.
- [67] USP Technologies, "Sulfide oxidation using hydrogen peroxide," *Technical Bulletin. Refinery*, 2015. [Online]. Available: <http://www.h2o2.com/industrial/applications.aspx?pid=105&>. [Accessed: 20-Jan-2016].
- [68] A. Lewkiewicz-Malysa, R. Rogowska-Kwas, and B. Winid, "Reduction of hydrocarbon contaminations in the chemical oxidation process," *Czas. Tech.*, pp. 249–256, 2008.
- [69] M. R. Hoffmann, "Kinetics and Mechanism of oxydation of Hydrogen Sulfide by Hydrogen Peroxide in Acidic Solution," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 1, pp. 61–66, 1977.
- [70] J. Bernard, "Traitement des effluents sulfurés," *Web page: PROCESS'S*. [Online]. Available: <http://processs.free.fr/Pages/VersionClassique0.php?page=6213>. [Accessed: 29-Jan-2016].
- [71] J. M. Hales, J. O. Wilkes, and J. L. York, "The rate of reaction between dilute hydrogen sulfide and ozone in air," *Atmos. Environ.*, vol. 3, no. 6, pp. 657–667, 1969.
- [72] Nexant Inc. and National Renewable Energy Laboratory (NREL), "Survey and Down-Selection of Acid Gas Removal Systems for the Thermochemical Conversion of Biomass to Ethanol with a Detailed Analysis of an MDEA System," 2009. [Online]. Available: <http://www.nrel.gov/docs/fy11osti/50482.pdf>. [Accessed: 03-Feb-2016].
- [73] G. M. Deshmukh, and A. Shete, "Oxidative Absorption of Hydrogen Sulfide using Iron-chelate Based Process: Chelate Degradation," *J. Anal. Bioanal. Tech.*, vol. 03, no. 03, 2012.
- [74] R. Abedini, M. Koolivand Salooki, and S. Ghasemian, "Modeling and simulation of condensed sulfur in catalytic beds of CLAUS process: rapid estimation," *Chem. Eng. Res. Bull.*, vol. 14, no. 2, pp. 110–114, 2010.
- [75] I. Angelidaki *et al.*, "Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives," *Biotechnol. Adv.*, vol. 36, no. 2, pp. 452–466, 2018.
- [76] E. Wheless and J. Pierce, "Siloxanes in landfill and digester gas update," in *27th Annual SWANA LFG Symposium*, 2004, pp. 1–10.
- [77] G. Ruiling, C. Shikun, and L. Zifu, "Research progress of siloxane removal from biogas," *Int. J. Agric. Biol. Eng.*, vol. 10, no. 1, pp. 30–39, 2017.
- [78] C. Rojas Devia, *Biogaz en vue de son utilisation en production d'énergie: séparation des siloxanes et du sulfure d'hydrogène*. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nantes, HAL archives-ouvertes.fr, 2013.
- [79] D. Ricaurte Ortega, "Étude Du Traitement Des Siloxanes Par Adsorption Sur Matériaux Poreux: Application Au Traitement Des Biogaz," PhD Thesis Dissertation (Thèse de Doctorat en Génie des Procédés), Université de Nantes, France, Nantes, France, 2009.
- [80] D. Harber, A. Holt, and W. P. Jarvie, "The reactions of cyclic siloxanes with acidic and basic reagents," *J. Organomet. Chem.*, vol. 38, pp. 255–259, 1972.
- [81] X. He and M. B. Hägg, "Membranes for environmentally friendly energy processes," *Membranes (Basel)*, vol. 2, no. 4, pp. 706–726, 2012.
- [82] M. Ajhar *et al.*, "Siloxane removal using silicone-rubber membranes," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 89, pp. 234–244, 2012.
- [83] M. Ajhar and T. Melin, "Siloxane removal with gas permeation membranes," *Desalination*, vol. 200, no. 1–3, pp. 234–235, 2006.
- [84] I. D. Charry-Prada, L. M. Gonzalez, and C. Montes de Correa, "Characterization by temperature programmed techniques of spent and acid treated vanadium catalysts," *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, no. 57. Medellin, Colombia, pp. 31–37, 2011.
- [85] P.-K. R. Chan, "CaCO₃ Dissolution in SO₂ scrubbing solution mass transfer enhanced by chemical reactions," University of Texas at Austin, 1981.
- [86] T. Shimizu *et al.*, "Capture of SO₂ by limestone in a 71 MWe pressurized fluidized bed boiler," *Therm. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 17–31, 2003.
- [87] R. R. Lunt and A. D. Little, *Profiles in Flue Gas Desulfurization*, 1st Ed. New York, USA: American Institute of Chemical Engineers (AIChE), 2000.
- [88] C. Cox, C. Pasel, M. Luckas, and D. Bathen, "Absorption of SO₂ in different electrolyte solutions, seawater and brine," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 402, pp. 89–101, 2015.
- [89] A. G. Clarke and M. Radojevic, "Oxidation rates of SO₂ in sea-water and sea-salt aerosols," *Atmos. Environ.*, vol. 18, no. 12, pp. 2761–2767, 1984.
- [90] S. Puricelli, "Regenerative SO₂ Capture: Recovering the Future," *MECS DUPONT*, 2013. [Online]. Available: http://www.dupont.com/content/dam/assets/country-config/images_tool_dss_asktheexpert/SolvR_SIAMM_2013.pdf. [Accessed: 20-Nov-2018].
- [91] Y. W. Lee, J. W. Park, J. H. Choung, and D. K. Choi, "Adsorption characteristics of SO₂ on activated carbon prepared from coconut shell with potassium hydroxide activation," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 5, pp. 1086–1092, 2002.
- [92] E. Atanes, A. Nieto-Márquez, A. Cambra, M. C. Ruiz-Pérez, and F. Fernández-Martínez, "Adsorption of SO₂ onto waste cork powder-derived activated carbons," *Chem. Eng. J.*, vol. 211–212, pp. 60–67, 2012.
- [93] X. Ren, J. Ren, and M. Deng, "Poly(amide-6-b-ethylene oxide) membranes for sour gas separation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 89, pp. 1–8, Mar. 2012.
- [94] K. Kim, P. G. Ingole, J. Kim, and H. Lee, "Separation performance of PEBAX/PEI hollow fiber composite membrane for

- SO₂/CO₂/N₂ mixed gas," *Chem. Eng. J.*, vol. 233, pp. 242–250, Nov. 2013.
- [95] D. L. Kuehne and S. K. Friedlander, "Selective Transport of Sulfur Dioxide through Polymer Membranes. 1. Polyacrylate and Cellulose Triacetate Single-Layer Membranes," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 19, no. 4, pp. 609–616, Oct. 1980.
- [96] W. J. Ward, "Liquid membrane for sulphur dioxide extraction (US 3503186 A)," United States Patent Office (USPO), 1970.
- [97] Y. Jiang, Y. Wu, W. Wang, L. Lei, Z. Zhou, and Z. Zhang, "Permeability and Selectivity of Sulfur Dioxide and Carbon Dioxide in Supported Ionic Liquid Membranes," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 17, no. 4, pp. 594–601, Jan. 2009.
- [98] Y.-Y. Jiang, Z. Zhou, Z. Jiao, L. Li, Y.-T. Wu, and Z.-B. Zhang, "SO₂ Gas Separation Using Supported Ionic Liquid Membranes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 19, pp. 5058–5061, May 2007.
- [99] J.-P. Ballaguet, M. M. Vaidya, F. Hamad, S. A. Duval, and I. D. Charry-Prada, "Enhancement of claus tail gas treatment with membrane and reducing step," US Patent number: US9943802B1, 2018.
- [100] M. Feng, T. Andrews, and E. Flores, *Hydrocarbon Processing - 2012 Gas Processes Handbook*. Gulf Publishing Company, 2012.
- [101] Seai, "Gas Yields Table," *SEAI - Sustainable Energy Authority of Ireland*, 2015. [Online]. Available: http://www.seai.ie/Renewables/Bioenergy/Bioenergy_Technologies/Anaerobic_Digestion/The_Process_and_Techniques_of_Anaerobic_Digestion/Gas_Yields_Table.pdf. [Accessed: 15-Mar-2016].
- [102] Energypedia, "Digester Heating," *March*, 2016. [Online]. Available: https://energypedia.info/wiki/Digester_Heating. [Accessed: 15-Mar-2016].
- [103] N. F. Hall and J. B. Conant, "A study of superacid solutions. I. The use of the chloranil electrode in glacial acetic acid and the strength of certain weak bases," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 49, no. 12, pp. 3047–3061, 1927.
- [104] World of Chemistry, "Superacids," *Gale, 2000. Science in Context*, 2013. [Online]. Available: link.galegroup.com/apps/doc/CV2432500687/SCIC?u=dc_demo&xid=ddb4a6a8. [Accessed: 25-Jul-2017].
- [105] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, Á. Molnar, and J. Sommar, *Superacid Chemistry*. 2009.
- [106] A. V. Kotov, V. A. Zarinskii, and V. M. Bokina, "Mechanism of the interaction of concentrated sulfuric acid and glacial acetic acid," *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, vol. 18, no. 6, pp. 1319–1322, 1969.
- [107] A. E. Markham and K. Kobe, "The solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sulfuric and perchloric acids at 25°," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 63, no. 4, pp. 1165–1166, 1941.
- [108] A. Ben Brahim, "Procédé d'épuration d'effluents gazeux par élimination sélective des polluants qu'ils contiennent," Demande de Brevet Européen EP 2 918 327 A1. Date de publication : 16.09.2015, 2015.
- [109] P. W. Atkins, *Éléments de chimie physique*, 2ème editi. Belgique: Oxford University et DeBoeck Université, 1998.
- [110] S. K. Majumder, *Hydrodynamics and Transport Processes of Inverse Bubbly Flow*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Inc., 2016.
- [111] G. Besagni, F. Inzoli, and T. Ziegenhein, "Two-Phase Bubble Columns: A Comprehensive Review," *ChemEngineering*, vol. 2, no. 2, p. 13, 2018.
- [112] J. N. Tilton, "Section 6: Fluid and Particle Dynamics," in *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., McGraw-Hill Companies, Inc., 2008, pp. 6.1-6.54.
- [113] Aspen Technology Inc., "Rate-Based Model of the CO₂ Capture Process by DEA using Aspen Plus," Bedford, MA, USA, 2013.
- [114] B. Tribollet, J. Kittel, A. Meroufel, F. Ropital, F. Grosjean, and E. M. M. Sutter, "Corrosion mechanisms in aqueous solutions containing dissolved H₂S. Part 2: Model of the cathodic reactions on a 316L stainless steel rotating disc electrode," *Electrochim. Acta*, vol. 124, pp. 46–51, 2014.
- [115] S. N. Borisov, E. M. G. Voronkov, and Y. Lukevits, "Chapter 2: Organosilicon Derivatives of Sulfur," in *Organosilicon Derivatives of Phosphorus and Sulfur*, 1st ed., Springer US, 1971, pp. 157–343.
- [116] J. B. Conant and N. F. Hall, "A study of superacid solutions. II. A chemical investigation of the hydrogen-ion activity of acetic acid solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 49, no. 12, pp. 3062–3070, 1927.
- [117] R. A. Marriott, P. Pirzadeh, J. J. M. H. S. Raval, and R. A. Marriott, "Hydrogen Sulfide Formation in Oil and Gas," *Can. J. Chem.*, vol. 94, no. 4, pp. 406–413, 2016.
- [118] A. H. Nielsen, J. Vollertsen, and T. Hvitved-Jacobsen, "Kinetics and stoichiometry of aerobic sulfide oxidation in wastewater from sewers-effects of pH and temperature.," *Water Environ. Res.*, vol. 78, no. 3, pp. 275–283, 2006.
- [119] R. H. Flowers, R. J. Gillespie, and E. A. Robinson, "The sulphuric acid solvent system: Part V. Solutions of some organosilicon compounds," *Can. J. Chem.*, vol. 41, no. 10, pp. 2464–2471, 1963.
- [120] P. Da Silva Nuncio, "Study on Reaction between H₂S and Sulfuric Acid for H₂ Production From a H₂S Splitting Cycle," Master of Science Thesis. University of Saskatchewan, SK, Canada, 2010.
- [121] H. Y. Siang, N. M. Tahir, A. Malek, and M. A. M. Isa, "BREAKDOWN OF HYDROGEN SULFIDE IN SEAWATER UNDER DIFFERENT RATIO OF DISSOLVED OXYGEN / HYDROGEN SULFIDE," *Malaysian J. Anal. Sci.*, vol. 21, no. 5, pp. 1016–1027, 2017.
- [122] ChemEssen-Inc., "Predicted properties of C₂H₈O₈S₂Si - ChemRTP (Chemical Real-Time Predictor for Extensive Chemical Properties)." [online computer software], Houston, Texas, USA, 2017.
- [123] S. M. Wallas, *Chemical process equipment: selection and design*. 2005.
- [124] A. Sarrafi, "Gas holdup in homogeneous and heterogeneous gas—liquid bubble column reactors," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 77, pp. 11–21, 1999.
- [125] J. . Joshi, N. . Deshpande, M. Dinkar, and D. . Phanikumar, "Hydrodynamic stability of multiphase reactors," in *Advances in Chemical Engineering. Volume 26*, 1st ed., Mumbai, India: Academic Press, 2001, pp. 1–130.
- [126] M. Jamialahmadi and H. Muller-Steinhagen, "Effect of electrolyte concentration on bubble size and gas hold-up in bubble columns," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 68, no. 2, pp. 16–31, 1990.

- [127] S. Nedeltchev, "Theoretical prediction of mass transfer coefficients in both gas-liquid and slurry bubble columns," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 157, pp. 169-181, 2017.
- [128] Y. Wu and M. H. Al-Dahhan, "Prediction of axial liquid velocity profile in bubble columns," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, no. 3, pp. 1127-1130, 2001.
- [129] D. Darmana, N. G. Deen, and J. A. M. Kuipers, "Detailed modeling of hydrodynamics, mass transfer and chemical reactions in a bubble column using a discrete bubble model," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, no. 12, pp. 3383-3404, 2005.
- [130] N. Kantarci, F. Borak, and K. O. Ulgen, "Bubble column reactors," *Process Biochem.*, vol. 40, no. 7, pp. 2263-2283, 2005.
- [131] R. E. Kirk, D. F. Othmer, M. Grayson, and D. Eckroth, "Mass Transfer," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed., New Jersey, USA: Wiley-Interscience. John Wiley & Sons Inc., 2000, pp. 1-75.
- [132] J. C. Middleton, N. Harnby, A. W. Nienow, and M. F. Edwards, "Chapter 15: Gas-liquid dispersion and mixing," in *Mixing in the Process Industries*, 2nd ed., vol. 75, no. 1, Oxford, UK, UK: Butterworth-Heinemann, 1997, p. 432.
- [133] Y. T. Shah, B. G. Kelkar, S. P. Godbole, and W.-D. Deckwer, "Design parameters estimations for bubble column reactors," *AIChE J.*, vol. 28, no. 3, pp. 353-379, 1982.
- [134] H. Hikita, S. Asai, K. Tanigawa, K. Segawa, and M. Kitao, "Gas hold-up in bubble columns," *Chem. Eng. J.*, vol. 20, no. 1, pp. 59-67, 1980.
- [135] W. D. Deckwer and A. Schumpe, "Improved tools for bubble column reactor design and scale-up," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 48, no. 5, pp. 889-911, 1993.
- [136] W.-D. Deckwer, "Design and Simulation of Bubble Columns," in *Chemical Reactor Design and Technology. Series E: Applied Sciences - No. 110*, NATO ASI S., H. I. de Lasa, Ed. Ontario, Canada: Martinus Nijhoff Publishers, 1985.
- [137] Y. T. Shah, G. J. Stiegel, and M. M. Sharma, "Backmixing in gas-liquid reactors," *AIChE J.*, vol. 24, no. 3, pp. 369-400, 1978.
- [138] M. Lopez de Bertodano, R. T. Lahey, and O. C. Jones, "Phase distribution in bubbly two-phase flow in vertical ducts," *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 20, no. 5, pp. 805-818, 1994.
- [139] N. I. Kolev, "Drag, lift, and virtual mass forces," in *Multiphase Flow Dynamics 2. Mechanical interactions*, 4th ed., Herzogenaurach, Germany, Germany: Springer Berlin Heidelberg, 2005, pp. 31-86.
- [140] J. Knudsen, H. C. Hottel, A. F. Sarofim, P. C. Wankat, and K. S. Knaebel, "Section 5: Heat and Mass Transfer," in *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., McGraw-Hill, 1999, pp. 5.1-5.80.
- [141] F. R. H. Abdeen, M. Mel, M. S. Jami, S. I. Ihsan, and A. F. Ismail, "A review of chemical absorption of carbon dioxide for biogas upgrading," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 24, no. 6, pp. 693-702, 2016.
- [142] L. Sun and R. Smith, "Rectisol wash process simulation and analysis," *J. Clean. Prod.*, vol. 39, pp. 321-328, 2013.
- [143] H. Weiss, "Rectisol wash for purification of partial oxidation gases," *Gas Sep. Purif.*, vol. 2, no. 4, pp. 171-176, 1988.
- [144] R. M. Kelly, R. W. Rousseau, and J. K. Ferrell, "Design of packed, adiabatic absorbers: physical absorption of acid gases in methanol," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 23, no. 1, pp. 102-109, 1984.
- [145] Aspen Technology Inc, "Aspen Physical Property System," *Software Engineering Documentation*, no. 11.1, pp. 1-436, 2001.
- [146] T. C. Keener and S. J. Khang, "Kinetics of the sodium bicarbonate-sulfur dioxide reaction," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 48, no. 16, pp. 2859-2865, 1993.
- [147] T. C. Keener and W. T. Davis, "Study of the Reaction of SO₂ with NaHCO₃ and Na₂CO₃," *J. Air Pollut. Control Assoc.*, vol. 34, no. 6, pp. 651-654, 1984.
- [148] L. Dei and G. G. T. Guarini, "The thermal decomposition of NaHCO₃. Renewed studies by DSC, SEM and Fr-IR," *J. Therm. Anal.*, vol. 50, pp. 773-783, 1997.
- [149] J. W. Kim and H. G. Lee, "Thermal and carbothermic decomposition of Na₂CO₃ and Li₂CO₃," *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 32, no. 1, pp. 17-24, 2001.
- [150] A. K. Galwey and M. E. Brown, *Studies in physical and theoretical chemistry 86. Thermal decomposition of ionic solids*, Elsevier, 1999.
- [151] D. C. Lee and C. Georgakis, "A single, particle-size model for sulfur retention in fluidized bed coal combustors," *AIChE J.*, vol. 27, no. 3, pp. 472-481, 1981.
- [152] T. C. Keener and P. Biswas, "A dry scrubbing model for SO₂ removal," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 81, no. 1, pp. 97-108, 1989.
- [153] T. C. Keener, G. C. Frazier, and W. T. Davis, "Thermal Decomposition of Sodium Bicarbonate," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 33, pp. 93-105, 1985.
- [154] Solvay America Inc., "Product Safety Summary - Compounds (Sodium Dicarboxate, Sodium Carbonate and Sodium Sulfite)," 2013. [Online]. Available: <https://www.solvay.us/en/binaries/>. [Accessed: 13-Oct-2017].
- [155] C. Wu, S. J. Khang, T. C. Keener, and S. K. Lee, "A model for dry sodium bicarbonate duct injection flue gas desulfurization," *Adv. Environ. Res.*, vol. 8, no. 3-4, pp. 655-666, 2004.
- [156] M. Pell and J. B. Dunson, "Section 17: Gas-Solid Operations and Equipment," in *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., McGraw-Hill Companies, Inc., 2008, pp. 17.1-17.60.
- [157] L. G. Gibilaro, *Fluidization-dynamics: The formulation and applications of a predictive theory for the fluidized state*, 1st ed. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 2001.
- [158] A. C. Hoffmann and H. J. Finkers, "A relation for the void fraction of randomly packed particle beds," *Powder Technol.*, vol. 82, no. 2, pp. 197-203, 1995.
- [159] "Compagnie du Bicarbonate - Prix de bicarbonate en France," 2017. [Online]. Available: <http://www.compagnie-bicarbonate.com/bicarbonate-de-sodium-sac-de-25-kg.html>. [Accessed: 20-Jan-2017].
- [160] R. Byron Bird, Warren E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Second Edi. John Wiley & Sons Inc., 2007.

- [161] J. R. A. Pearson, "A note on the 'Danckwerts' boundary conditions for continuous flow reactors," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 10, pp. 281–284, 1959.
- [162] H. V. Mott and Z. A. Green, "On Danckwerts' Boundary Conditions for the Plug-Flow with Dispersion/Reaction Model," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 202, no. 6, pp. 739–745, 2014.
- [163] M. Rahmani and M. Sohrabi, "Direct sulfation of calcium carbonate using the variable diffusivity approach," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 29, no. 12, pp. 1496–1501, 2006.
- [164] G. P. Maule and J. H. Cameron, "Reaction of Na₂CO₃ fume particles with SO₂ and O₂," *IPC Technical Paper Series*, no. 317. The Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin, pp. 1–32, 1989.
- [165] H. S. Fogler, *Elements of Reaction Engineering*, 4th ed. Ann Arbor, USA: Prentice Hall PTR, Inc., 2006.
- [166] Dortmund Data Bank, "Density of Water," *DDB Explorer Edition*. [Online]. Available: http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/DEN_C174.php. [Accessed: 08-Aug-2016].
- [167] J. M. P. Q. Delgado, "A critical review of dispersion in packed beds," *Heat Mass Transf. und Stoffuebertragung*, vol. 42, no. 4, pp. 279–310, 2006.
- [168] N. Harnby; A. W. Nienow; M. F. Edwards;, "Mixing in the Process Industries: Second Edition," p. 432, 1997.
- [169] B. U. Felderhoft, "Virtual mass and drag in two-phase flow," *J. Fluid Mech.*, vol. 225, pp. 177–196, 1991.
- [170] E. M. Davis and R. J. Davis, *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, vol. 43, no. 9. 2003.
- [171] S. Kantzas, Apostolos; Bryan Jonathan; Taheri, *Fundamentals of Fluid Flow in Porous Media*. 2015.
- [172] C. S. Yoo and A. G. Dixon, "Maldistribution in the radial-flow fixed bed reactor," in *Chemical Reactor Design and Technology. Series E: Applied Sciences - No. 110*, NATO ASI S., H. I. de Lasa, Ed. Ontario, Canada: Martinus Nijhoff Publishers, 1985, pp. 749–758.
- [173] P. Basu and S. A. Fraser, *Circulating fluidized bed boilers. Design and operations*. Butterworth-Heinemann, Reed Publishing (USA) Inc, 1991.
- [174] General Standard for food additives (GSFA) - Online, "Renseignements détaillés sur l'additif alimentaire : Sulfite de sodium (221)," 2018. [Online]. Available: <http://www.fao.org/gsfaonline/additives/details.html?id=227>. [Accessed: 20-Oct-2017].
- [175] PubChem, "Sodium Sulfite. compound summary for CID 24437," *PubChem OPEN Chemistry Database*, 2018. [Online]. Available: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sodium_sulfite#section=Top. [Accessed: 15-Oct-2018].
- [176] USDOD (US Department of Defence), "Military explosives - Technical manual (TM 9-1300-214)," Washington, DC 20460, USA, 1990.
- [177] B. A. Averill and P. Eldredge, "Principles of General Chemistry: The Chemistry of Acid Rain," 2012. [Online]. Available: <https://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s08-07-the-chemistry-of-acid-rain.html>. [Accessed: 07-Oct-2017].
- [178] A. A. Lizziol and J. A. Debarrv, "The mechanism of SO₂ removal by carbon," *Energy Fuels*, vol. 11, no. 2, pp. 284–291, 1997.
- [179] R. Chand, B. M. Goyal, R. C. Bansal, and M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press, 2005.
- [180] A. Czyzewski, J. Kapica, D. Moszyński, R. Pietrzak, and J. Przepiórski, "On competitive uptake of SO₂ and CO₂ from air by porous carbon containing CaO and MgO," *Chem. Eng. J.*, vol. 226, pp. 348–356, 2013.
- [181] Y. Zhu *et al.*, "Preparation of activated carbons for SO₂ adsorption by CO₂ and steam activation," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 43, no. 1, pp. 112–119, 2012.
- [182] A. M. Rubel and J. M. Stencel, "NO_x and SO₂ adsorption on carbon," *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.*, vol. 41, no. 1, pp. 184–187, 1996.
- [183] DESOTEC Activated Carbon Co., "Carbonology: Activated Carbon," 2017. [Online]. Available: <https://www.desotec.com/en/carbonology/carbonology-academy>. [Accessed: 10-Jul-2017].
- [184] The America Society of Mechanical Engineers, "Section VIII - Div. 1: Rules for Construction of Pressure Vessels," in *ASME BOILER AND PRESSURE VESSEL CODE - INTERNATIONAL CODE*, New York, USA: ASME, 2000, p. UG 9-106.
- [185] Directive Produits de Construction, *Norme Européen EN 13285 2010-12 (Graves non traités - Spécifications)*. La Plaine Saint-Denis, France, France: Association Française de Normalisation (AFNOR), 2010.
- [186] Directive Produits de Construction, *Norme Européen EN 12620 +A1 (Granulat pour béton)*. France: Association Française de Normalisation (AFNOR), 2008.
- [187] Invensys Systems Inc., "PRO/II Simulation Software." SimSci by Schneider Electric, 2014.
- [188] S. M. Zicari, "Removal of Hydrogen Sulfide From Biogas Using Cow-Manure Compost," Master of Science Thesis, Cornell University. New York, NY, USA, 2003.
- [189] Narragansett Bay Commission, "Bucklin Point Renewable Biogas Energy. Feasibility Study," no. December. Partially Funded by a Grant from the Rhode Island State Office of Energy Resources, 2009.
- [190] J. M. Klinkenbijnl, M. L. Dillon, and E. C. Heyman, "Gas pre-treatment and their impact on liquefaction processes," *Proceedings, Annu. Conv. - Gas Process. Assoc.*, pp. 299–307, 1999.
- [191] UOP - Honeywell Company, "UOP Amine Guard TM FS Technology for Acid Gas Removal," *Commercial flyer*, 2009. [Online]. Available: <http://www.uop.com/?document=uop-amine-guard-technology-for-acid-gas-removal-technical-presentation&download=1>. [Accessed: 15-Jan-2016].
- [192] Ö. Yildirim, A. a. Kiss, N. Hüser, K. Leßmann, and E. Y. Kenig, "Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities," *Chem. Eng. J.*, vol. 213, pp. 371–391, 2012.
- [193] J. Polasek and J. a Bullin, "Process Considerations in Selecting Amine," *GPA Reg. Meet. Sept. 1994*, pp. 1–9, 1994.
- [194] Invensys Systems Inc., "PRO/II - Reference Manual." SimSci by Schneider Electric, 2014.

- [195] E. J. Stewart and R. A. Lanning, "Reduce amine plant solvent losses," *Hydrocarb. Process.*, vol. 73, no. 5, pp. 67–81, 1994.
- [196] Uhde GmbH, "Morphysorb/Genosorb flyer. Physical solvents for acid gas removal." [Online]. Available: https://procurement.uhde-web.de/cgi-bin/byteserver.pl/archive/upload/uhde_brochures_pdf_en_14.00.pdf. [Accessed: 05-Feb-2016].
- [197] N. (Raj) Palla and D. Leppin, "Technical and Operating Support for Pilot Demonstration of Morphysorb Acid Gas Removal Process," *GTI Project 61166. Contract Number: DE-FC26-01NT41028*. Gas Technology Institute, Morantown, U.S.A., pp. 1–30, 2004.
- [198] R. Cadours, C. Pierre-Louis, P. Mougin, P. Broutin, and P. Boucot, "Procédé de capture du dioxyde de carbone contenu dans des fumées," (Demande de Brevet d'invention) FR 2 863 910-A1, 2003.
- [199] F. Murrieta-Guevara and A. Trjo Rodriguez, "Solubility of Carbon Dioxide, Hydrogen Sulfide, and Methane in Pure and Mixed Solvents," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 29, no. 456–460, 1984.
- [200] L. Crapanzano, "Polymorphism of sulfur: Structural and Dynamical Aspects Polymorphism of Sulfur: Structural and Dynamical Aspects," Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008.
- [201] O. M. Suleimenov and R. E. Krupp, "Solubility of hydrogen sulfide in pure water and in NaCl solutions, from 20 to 320°C and at saturation pressures," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 58, no. 11, pp. 2433–2444, 1994.
- [202] E. B. Rinker and O. C. Sandall, "Physical solubility of hydrogen sulfide in several aqueous solvents," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 78, no. 1, pp. 232–236, Feb. 2000.
- [203] T. T. Teng and A. E. Mather, "Solubility of H₂S, CO₂ and their mixtures in an AMP solution," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 67, pp. 846–850, 1989.
- [204] A. Haghtalab and A. Afsharpour, "Solubility of CO₂+H₂S gas mixture into different aqueous N-methyldiethanolamine solutions blended with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 406, pp. 10–20, 2015.
- [205] M. Moshfeghian, "Solubility of Acid Gases in TEG Solution," *PetroSkills - Public Courses.*, 2012. [Online]. Available: <http://www.jmcampbell.com/tip-of-the-month/2012/06/solubility-of-acid-gases-in-teg-solution/>. [Accessed: 21-Nov-2015].
- [206] S. F. Sciamanna and S. Lynn, "Solubility of Hydrogen Sulfide, Sulfur Dioxide, Carbon Dioxide, Propane, and n-Butane in Poly(glycol ethers)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 27, no. 3, pp. 492–499, 1988.
- [207] L. Zong and C. C. Chen, "Thermodynamic modeling of CO₂ and H₂S solubilities in aqueous DIPA solution, aqueous sulfolane-DIPA solution, and aqueous sulfolane-MDEA solution with electrolyte NRTL model," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 306, no. 2, pp. 190–203, 2011.
- [208] A. H. Jalili, M. Shokouhi, G. Maurer, and M. Hosseini-Jenab, "Solubility of CO₂ and H₂S in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 67, no. OCTOBER, pp. 55–62, 2013.
- [209] A. Yasunishi and F. Yoshida, "Solubility of carbon dioxide in aqueous electrolyte solutions," *J. Chem. Eng.*, vol. 24, no. 7, pp. 13–16, 1979.
- [210] A. V. Rayer, A. Henni, and P. Tontiwachwuthikul, "High pressure physical solubility of carbon dioxide (CO₂) in mixed polyethylene glycol dimethyl ethers (Genosorb 1753)," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 90, no. 3, pp. 576–583, 2012.
- [211] A. I. Papadopoulos and P. Seferlis, *Process Systems and Materials for CO₂ Capture Modelling, Design, Control and Integration*, 1st ed. Thessaloniki, Greece: WILEY, 2017.
- [212] R. Notz, H. P. Mangalapally, and H. Hasse, "Post combustion CO₂capture by reactive absorption: Pilot plant description and results of systematic studies with MEA," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 6, pp. 84–112, 2012.

ANNEXE A1

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSES, DES ÉCOULEMENTS ET D'ÉQUIPEMENTS D'INTÉRÊT

Tableau A1.1. Caractéristiques du gaz naturel de vente et pour son utilisation directe, ainsi que les propriétés des unités d'utilisation du gaz de combustion

Propriétés du gaz pour réutilisation au réseau de gaz naturel (précombustion) [33], [35], [187]										
Caractéristique	Unités	Limite	France	Italie	UK	Canada (GNT System)	USA (Californie)	Japon	L'Arabie Saoudite	Produits de GNL
H ₂ S	ppmv	Max.	3,33-4,66 ^(a)	4,40	3,33	4,00	4,00	0,67 – 3,33	4,00	3 – 3,50
CO ₂	% Vol.	Max.	3	3	2	2	3	n/a	7-8	50 ppmv
H ₂ O	Point de rosée	Max	288 K	-5 à 70 bar	-10 bar	4 lbs/MMscfd (84 ppmv)	7 lbs/MMscfd (147 ppmv)	-10 à 80 bar	nr	1 ppmv
Total Sulfure	mg/Nm ³	Max.	75	150	50	240	18	8 – 30	nr	30
Sulfure de Mercaptans	mg/Nm ³	Max.	16,9	15,5	n/a	n/a	7,3	nr	nr	nr
Siloxanes et Silanes	ppmv	Max.	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	Éliminé
Pouvoir Calorifique Inferieur	MJ/m ³	Min.	36,89–43,22	32,97 – 42,66	39,79	37,07	39,68 – 41,73	38,37	34,65	90,54 – 93,15
Propriétés de fumées de combustion à émettre dans l'atmosphère (postcombustion) [3], [33]										
Caractéristique	Unités	Limite	France	Italie	UK	Canada (GNT System)	USA (Californie)	Japon	L'Arabie Saoudite	Produits de GNL
SO ₂	ppmv	Max.	-133 [2015] - 0,125 (24 h) [2012]	140 (après [1990]) 0,125 (24 heures) [2012]		70 [1990]	250 (Petro) 650 (fonderies) [1990] 200-400 [2013]	8 – 190 [1990]	240-400 [2014]	nr
Utilisation directe de gaz										
Caractéristique	Unités	Limite	Chaudières[13], [188]	Moteurs à combustion interne [5], [78], [188]	Turbines Spéciales ^(b) [5]	Micro -turbines [78], [188], [189]	Piles à combustible [5], [188]	Moteurs Stirling [188], [189] [9]		
H ₂ S	ppmv	Max.	1000 (Industriel) 10 (Cuisinière)	66,6 - 100	nr	133 - 70000	Éliminé (PEM) 20 (PAFC) ; 10 (MCFC) ; 1 (SOFC)	1000		
CO ₂	% vol.	Max.	45	20	40	nr	0,02 (PEM) ; 10 (PAFC) ; 25 (PEMFC)	nr		
H ₂ O	% vol.	Max.	nr	nr	nr	nr	Température de rosée < 288 K	nr		
Siloxanes et Silanes	mg/m ³	Max.	Pas nécessaire	5-28	10	0,03-0,06	0,1 (or 100 ppm)	nr		
Pouvoir Calorifique Inferieur	MJ/m ³	Min	~ 24,59	nr	11,18-29,81	13,04	12,76 (à partir de H ₂)	nr		
Efficiency	%	Moyenne	~ 37,5 - 41,5	31-35 Electrique 45 Thermique	51,3-51,8 ^(b1)	25-29 Electrique 48-50 Thermique	40 - 70	30 - 40		

nr : non référencé
Nm³ = Normaux mètres-cubes à 0 °C et 101,325 kPa
Max = maximum ; Min = minimum
^(a) Valeur moyenne de 8 jours
^(b) Turbines Spéciales sont de type « aero-derivative ». Elles sont conditionnées pour pouvoir calorifique faible et moyen d'environ 300-350 BTU/scf. Parmi d'exemples de ce type de turbines se trouvent : ALSTOM (modèle GT11N2- efficacité thermique de 45% et le modèle KA11N2 LBTU- efficacité de 51,3-51,8 %), GE (modèles 7EA et 9E), ainsi que MHI (modèle M701S)
^(b1) ALSTOM. Modèle KA11N2 LBTU

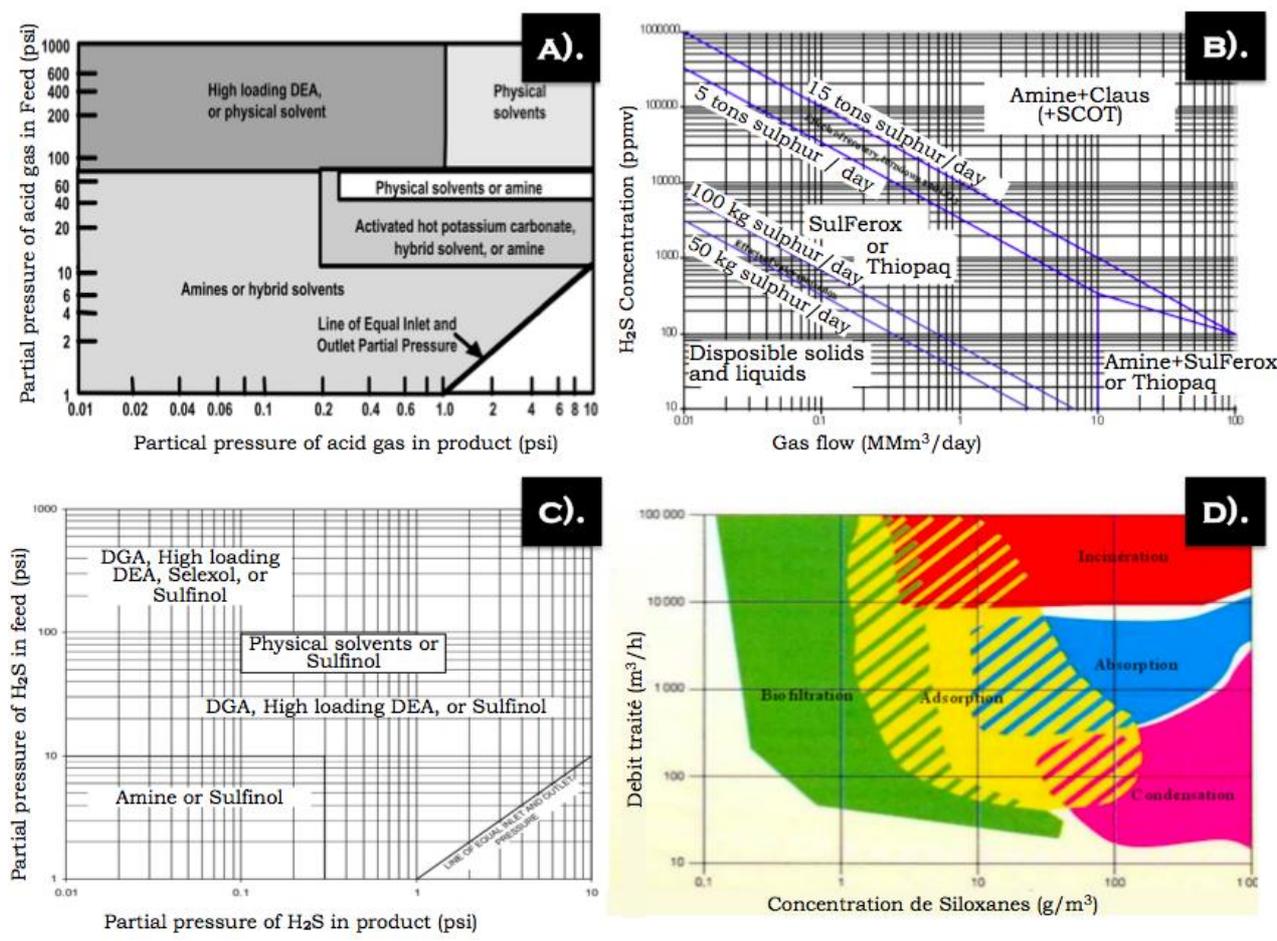


Figure A1.1. Diagrammes de sélection du procédé pour traiter : A). l'élimination simultanée de H₂S et CO₂ [39] ; B). l'élimination sélective de H₂S en fonction du débit et de la quantité du soufre [190] ; et C). l'élimination sélective de H₂S en fonction de la quantité du soufre [35] dans le gaz naturel. D) Diagramme de sélection du procédé pour le traitement des siloxanes

Tableau A1.2. Propriétés physico-chimiques des alkanolamines et conditions opératoires des procédés pour le traitement des gaz acides

	MEA Monoéthanolamine	DGA Diglycolamine	DEA Diéthanolamine	MDEA Méthyldiéthanolamine	Réf.
Propriétés des amines					
Type	Primaire	Primaire	Secondaire	Tertiaire	[33]
Coût Solvant. (US\$/lb)	0,59	0,93	0,60	1,40	[33]
CAPEX / OPEX de procédé à 2016 (€)	1144,16 / nr	nr	nr	508,3 / 21,78	[56]
Temp. d'ébullition (K)	443,6	494,3	542,1	520,4	[33]
Masse Moléculaire (g/mol)	61,08	105,14	105,14	119,17	[38]
Densité (g/ml à 20°C)	1,018	1,058	1,095	1,0426	[33]
Chaleur de vaporisation (kJ/kg à 1 atm)	825,73	509,63	669,89 (441,6 K)	518,70	[33]
Propriétés de séparation avec des amines					
Sélectivité (b)	Non (0,89)	Non	Non (2,27)	Oui (3,85)	[33]
Régénérabilité	Haute	Moyen	Haute	Moyen	[33]
Dégradabilité	Haute	Haute	Bas	Bas	[33]
Elimination de H ₂ S	< 3 ppm	< 3 ppmv	< 3 ppmv	< 3 ppmv	[35]
Elimination de CO ₂	< 50 ppmv	< 50 ppmv	< 200 ppmv	< 1000 ppmv 50-500 ppmv	[35], [191]
Elimination de RSH	Bas	Haut	Bas	Bas	[33]
Elimination de COS	Bas	Haut	Moyen	Bas	[33]
Chaleur de désorption (kJ/kg)	1905 (de H ₂ S) 1920 (de CO ₂)	nr	1190 (de H ₂ S) 1510 (de CO ₂)	1050 (de H ₂ S) 1420 (de CO ₂)	[38]
Pseudo 1 ^{er} ordre constante de réaction	7000 (€)	nr	nr	3,5 (€)	[192]
Energie d'activation d'absorption de CO ₂ (kJ/mol)	46,7	nr	nr	44,3	[192]
Chaleur de réaction de l'H ₂ S [BTU/lb]	650	674	493	450	[193]
Chaleur de réaction du CO ₂ [BTU/lb]	820	850	650	577	[193]
Propriétés des procédés avec des amines					
Corrosivité en SS, (mpy (%m))	Haute 32 (30%) ; 13 (15%)	Moyen-bas	Moyen 25 (50%) // 8(20%)	Bas 3 (50%)	[33], [36]
Pression d'opération (kPa)	172,3 – 4447	689,5 – 6895	689,5 – 6895	689,5 – 6895	[33]
Température d'opération (K)	380,4-400	394,2-405,4	383,1-400	383,1-405,4	[39]
Chaleur du rebouilleur (MJ/m ³ lean solution)	278,7-334,5	306,6-362,3	234,1-278,7	223-250,8	[39]
Chargement léger (a)	0,05 – 0,1	0,05 – 0,1	0,03 – 0,05	0,002 – 0,005	[33]
Chargement riche (a)	0,3 – 0,4	0,3 – 0,4	0,4 – 0,55	0,4 – 0,55	[33]
Chargement riche optimal (a)	0,5	0,5	0,45	0,4	[194]
Concentration (%mas.)	12 – 18	40 – 60	25 – 37	35 -50	[33]
Concentration optimale (%mas.)	17	65	25	50	[25]
Rapport de Reflux	2 – 4	1 – 3	1 – 2	0,75 – 1,2	[194]
Utilisation de vapeur typique (kg/m ³)	119,8 – 143,8	119,8 – 143,8	107,8 – 131,8	107,8 – 131,8	[28]
Pertes de solvant par évaporation	16 (sans COS) (€) 1,2 (à 827,1 kPa abs)(d)	7 (<50 ppm COS alimenté)(e)	0,008 (à 827,1 kPa abs) (d)	0,2 (à 827,1 kPa abs)(d)	[25], [195]
nr : non référencé					
(a) Chargement [mole-gaz/mole-amine] ; (b) Sélectivité [(mole% H ₂ S retiré/mol% H ₂ S alimenté) / (mol% CO ₂ retiré/mol% CO ₂ alimenté)]					
(c) Pertes de solvant [Kg de Solvant / (MSm ³ /d de gaz alimenté * % mole des gaz acides)]					
(d) Pertes de solvant [lb d'Amine / MMscfd de gaz traité] à concentration optimal ; (e) Pseudo 1 ^{er} ordre constante de réaction à 298K [m ³ /kmol/s]					
(f) Coût estimé à valeur de 2018 à partir d'information de 2004. Inflation moyenne per chaque année. [10 ³ US/MMscfd des gaz acides]					

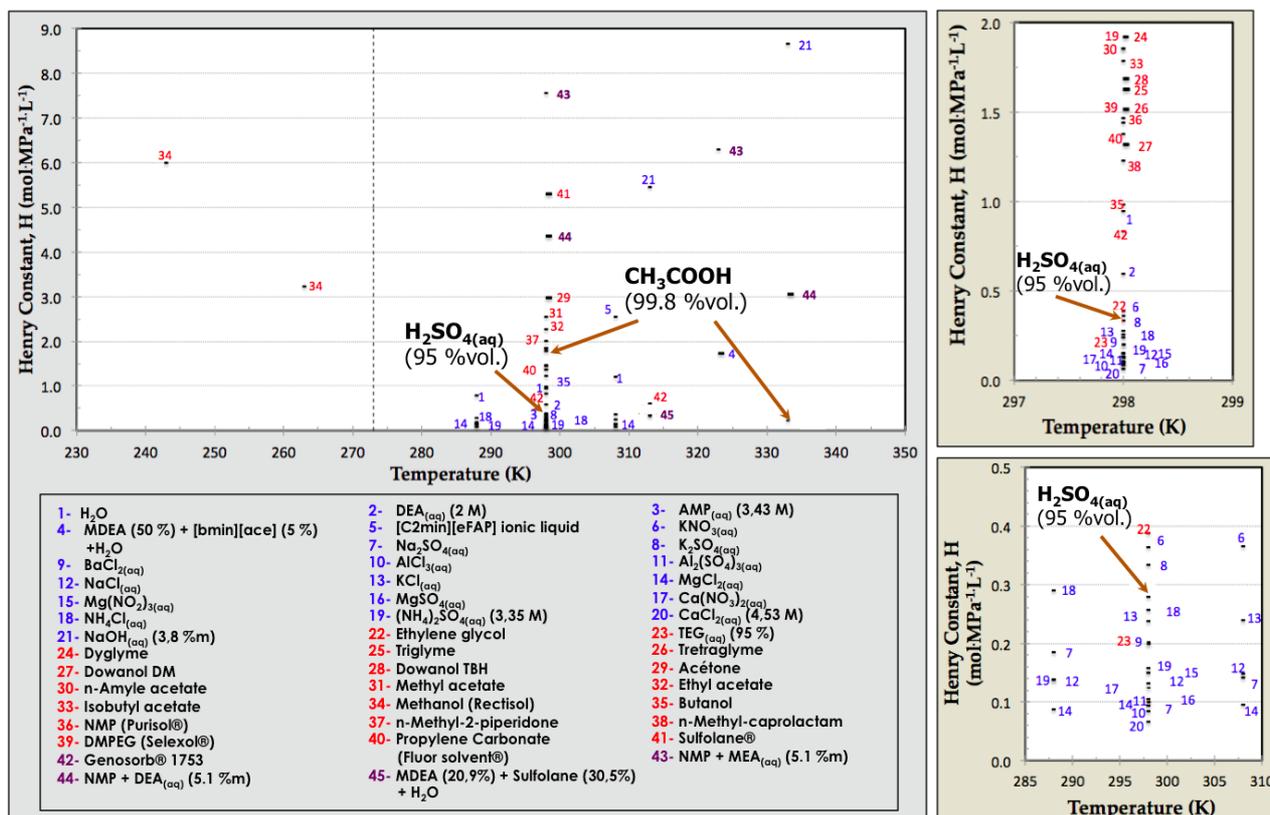


Figure A1.2. Constante de la loi de Henry pour l'absorption de CO₂ en solvants liquides : l'absorption chimique (en bleu), l'absorption physique (en rouge), l'absorption hybride (en pourpre) et l'absorption avec des acides (en orange). (cf. Tableau A1.7)

Tableau A1.3. Autres procédés d'absorption chimique des gaz acides, moins applicables pour le traitement du biogaz

Réactif	Réactions et paramètres	Propriétés des procédés	Réf.
Absorption Chimique			
Na ₂ CO ₃	« Procédé Seaboard and Vacuum Carbonate » :	<ul style="list-style-type: none"> Il était le premier procédé de liquide régénératif à être utilisé à grande échelle (par Koppers Company). Procédés remplacés par l'utilisation de K₂CO₃. C'était d'avantage utilisé pour le traitement des fumées provenant d'un four à coke. Il est plus sélectif au H₂S. L'étape de régénération est dans un « actifier » avec de l'air. Il y a donc des contaminants de tiosulfate associés à ce procédé. Il a besoin de trois fois plus de volume d'air que de gaz de traitement. Normalement, la régénération avec l'air produit les composés stables de sodium – réactions irréversibles (R 1.14 – 1.15) Cette solution de solvant peut éliminer environ : <ul style="list-style-type: none"> 85-95 % de l'H₂S (Procédé Seaboard) 95-98 % de l'H₂S (Procédé Vacuum Carbonate) 	[32], [33]
	Na ₂ CO _{3(aq)} + H ₂ S _(g) ↔ NaHCO _{3(aq)} + NaHS _(aq) (R A1.1)		
	Na ₂ CO _{3(aq)} + CO _{2(g)} + H ₂ O _(l) ↔ 2NaHCO _{3(aq)} (R A1.2)		
	Pour le « Procédé Vacuum Carbonate » pendant l'aération :		
	Na ₂ CO _{3(aq)} + HCN _(g) ↔ NaCN + NaHCO _{3(aq)} (R A1.3)		
NaHS _(aq) + HCN _(g) + O _{2(g)} ↔ 2NaSCN + 2H ₂ O _(l) (R A1.4)			
NaHS _(aq) + 2O _{2(g)} ↔ Na ₂ S ₂ O ₃ + H ₂ O _(l) (R A1.5)			
	« Absorption en phase aqueuse » C _{Na₂CO₃} ≤ 3 – 3,5 % mas. ; T _{abs.} = 333-363 K P _{abs.-Seaboard} ≤ 172,32 kPa		
	« Régénération partielle » P _{rég.} = 13,8 – 17,23 kPa abs. ; T _{rég.} ~ 333 K		
NaNO ₂	NaNO ₂ + 3H ₂ S → NaOH + NH ₃ + 3S + H ₂ O (R A1.6)	<ul style="list-style-type: none"> Le mélange avec d'autres composés donne le procédé Sulfa-check™ par ExxonMobil et Nalco. Des traces d'ammoniac gazeux peuvent être trouvées dans la phase gazeuse ; en plus, la possible formation du NO₂ corrosif, dans les environnements humides, rend le produit non adéquat pour être utilisé directement. 	[28], [33], [39]
	Vitesse superficielle du gaz < 0,05 m/s. C _{H₂S} ^{alim.} = 3 – 10000 ppmv ; C _{CO₂} ^{alim.} > 0,1 %, pH > 8		
	Débit requis ~ $\frac{6,3 \times 10^{-3} \text{ L de solution}}{\text{m}^3 \text{ de gaz} \cdot \text{ppm de H}_2\text{S dans l'alimentation}}$		
	« Procédé Non-régénératif opéré par lotes »		

Réactif	Paramètres	Propriétés des procédés	Réf.
Absorption Physique			
Morphysorb®	T _{abs.} ~ 263,15 K	SOLVANT : Mélange de dérivés de la morpholine (N-formyl-morpholine (NFM) et N-acetyl-morpholine (NAM))	
Dérivés de la morpholine	P _{abs.} = 2757 – 8961 kPa abs.	<ul style="list-style-type: none"> Procédé industriel connu comme procédé « UHDE Morphysorb® ». Le solvant est le résultat de la recherche de « Gas Technology Institute (GTI) » et du centre de recherche d'Uhde GmbH et commercialisé par BASF AG. La capacité d'adsorption de ce solvant au H₂S et au CO₂ diminue avec la température, conduisant à un taux de circulation plus élevé. Il peut également déshydrater le gaz. Une unité de pilotage a démontré que ce procédé peut réaliser une séparation plus compétitive et sélective au H₂S pour réduire son contenu de 15,7 % à 7,5%, également il peut produire les compositions inférieures à 4 ppmv en H₂S et de 2 % en CO₂. 	[35], [196], [197]
Absorption Hybride			
Mélange SULFINOL®	P _{abs.} = 152 – 7789 kPa abs.	SOLVANTS : Sulfolane (tetrahydrothiophene dioxide) + alkanolamine (DIPA / MDEA) + H ₂ O <ul style="list-style-type: none"> Procédé industriel aussi connu comme « Mixed solvent process », qui est conçu par Shell Oil Company et Shell International Petroleum Maatschappij (SIPM) Des pressions partielles minimales de CO₂ et de H₂S sont requises pour l'utilisation du mélange. Tout ceci en fonction de la température : à 313 K, il faut avoir environ 2000 kPa et 1500 kPa de pressions partielles de CO₂ et de H₂S respectivement. Le solvant requiert une attention particulière lors de son stockage, puisque le Sulfinol® pourrait se solidifier à une température d'environ 271 K. Le Sulfinol-M (avec MDEA) a démontré une capacité de séparation telle qu'une alimentation de 2,6 – 43,5 % en CO₂ et de 0 – 53,6 % en H₂S produit ~50 ppmv en CO₂ et 1 – 8 ppmv en H₂S Le Sulfinol-D (avec DIPA) a démontré une capacité de séparation telle qu'une alimentation de 3,30 – 9,16 % en CO₂ et de 0 – 15 % en H₂S produit ~0,3 % en CO₂ et 4 – 15,7 ppmv en H₂S 	[33]
Mélange AMISOL®	T _{abs.} ~ 353 K	SOLVANTS : Méthanol + une alkanolamine (MEA ou DEA) + H ₂ O <ul style="list-style-type: none"> Procédé industriel développé par Lurgi GmbH. Ce procédé a démontré sa capacité à atteindre des compositions inférieures à 0,1 ppmv en H ₂ S inférieures à 5 ppmv en CO ₂ .	[33]
Mélange HYBRISOL®	T _{abs.} = 283 – 293 K	SOLVANTS : Méthanol + MDEA ou DEA + H ₂ O <ul style="list-style-type: none"> Procédé développé par TFE-Total et l'IFP. Au niveau de la conception du procédé, des températures basses sont nécessaires pour récupérer le méthanol. Des expériences, pour le mélange déshydraté, ont démontré une amélioration de la solubilité du CO₂ en comparaison avec le mélange MDEA + H₂O. Le point optimal de la performance de captage pour le mélange est entre 15 % et 30 % de MDEA en Méthanol et une température entre 283,15 et 293,15 K. 	[25], [40]
Mélange Glycol+ MEA	P _{abs.} = 110 kPa T _{abs.} = 313 – 318 K P _{dés.} = 170 kPa	SOLVANTS : Tétraéthylène glycol diméthyle éther + 30% MEA <ul style="list-style-type: none"> Le procédé a été publié en tant que travail en laboratoire pour le traitement du CO₂. Les expériences en laboratoire avec ce mélange ont montré une séparation de 90 % de CO₂ à partir d'un courant de fumées. La régénération du solvant a besoin d'une colonne de distillation à une pression moyenne de 170 kPa absolus avec un rebouilleur au fond de celle-ci. 	[198]
Mélange NMP + Amine	T _{abs.} = 298 – 323 K P _{abs.} = 20 – 200 kPa	SOLVANTS : NMP + (5,1-14,7 % mas.) + alkanolamine (MEA ou DEA) <ul style="list-style-type: none"> Le procédé a été publié comme un travail en laboratoire pour traiter les gaz acides. Les résultats expérimentaux ont montré une augmentation de la solubilité pour le H₂S et le CO₂ en comparaison avec le solvant physique isolé, NMP. L'augmentation est de 2 à 3 fois plus importante pour l'absorption de CO₂, alors qu'elle est environ 2 fois plus importante pour le H₂S. Les résultats ont montré une meilleure capacité d'absorption des gaz acides pour les mélanges avec la MEA que pour la DEA, à la même température et concentration. La solubilité des gaz acides augmente avec la concentration d'amine et elle est réduite par l'augmentation de la température. 	[199]
Le produit du soufre le plus stable chimiquement est l'« allotrope » de structure losange (S _α) solide. Il est composé de S ₈ à températures proches à l'ambiante. A partir de 392,15 K apparaît la structure monoclinique (S _β) aussi composée de S ₈ . Donc S ⁰ = 1/8 S ₈ [200]			

Tableau A1.4. Procédés d'adsorption et d'absorption sélective de H₂S, moins applicables au cas du biogaz

Procédés – Composés	Réactions et paramètres	Propriétés du procédé	Réf.
K ₃ PO ₄ (aq)	« Absorption chimique en phase aqueuse » $K_3PO_4 + H_2S \leftrightarrow K_2HPO_4 + KHS$ (R A1.7) T _{opé.} = 355 – 377 K P _{opé.} ~ 2171 kPa abs.	<ul style="list-style-type: none"> Procédé développé par Shell Company (1992). Actuellement, ce procédé n'est plus disponible et a été remplacé par les procédés avec des amines. Cependant, il reste intéressant à analyser. Les solutions de K₃PO₄ ne sont pas volatiles. En plus, les hydrocarbures liquides ne sont pas solubles dans ces solutions. Le solvant est 4 fois plus sélectif au H₂S qu'au CO₂ En l'absence de CO₂ dans le courant gazeux, la solution à utiliser serait de 40-50 % mas. En revanche, en présence de CO₂, la solution serait de 35 % mas. 	[33]
Procédé de Fisher - K ₄ Fe(CN) ₆ + KHCO ₃	« Absorption chimique en phase aqueuse » $2K_4Fe(CN)_6 + 2KHCO_3 \leftrightarrow 2K_3Fe(CN)_6 + 2K_2CO_3 + H_2$ (R A1.8) $2K_4Fe(CN)_6 + 2K_2CO_3 + H_2S \leftrightarrow 2K_4Fe(CN)_6 + 2KHCO_3 + S$ (R A1.9)	<ul style="list-style-type: none"> Ce procédé utilise une solution aqueuse de 20 % en K₄Fe(CN)₆ et 6 % en KHCO₃. Il permet l'électrolyse de la solution pour la conversion partielle à des composés réactifs de la deuxième réaction. Le procédé a besoin d'environ 1,8 kWh/lb soufre. Il est donc trop énergivore pour sa mise en place à l'échelle industrielle. 	[33]
Oxydes de métaux	« Adsorption du gaz avec un oxyde métaux »	<ul style="list-style-type: none"> La réaction directe de l'H₂S gazeux se produit, soit avec des sels fondus, soit avec des solides réactifs. A cause des problèmes de corrosion et des changements de structure et de propriétés chimiques des métaux, leur utilisation est abandonnée. 	[21]
Procédé Stretford - Quinones et d'autres composés	« Absorption chimique en phase aqueuse »  $HO-C_6H_4-OH + O_2 \xrightarrow{Oxidation} O=C_6H_4=O + H_2O$ (R A1.11)	<ul style="list-style-type: none"> Il existe plusieurs procédés : <ul style="list-style-type: none"> « Procédé Perox » et « Procédé Tarahax » qui utilisent la capacité redox des quinones seulement « Procédé Stretford » et « Procédé Hiperion » qui ajoutent des sels de vanadium aux quinones « Procédé Unisolf » et « Procédé Sulfolin » qui utilisent un troisième solvant organique La sélectivité des quinones pour le CO₂ est 4 fois supérieure que pour le CH₄. Les quinones ne sont pas utilisées en général à petite échelle : ils sont généralement chers et il peut y avoir la formation de sous-produit de thiosulfate. 	[33], [188]

Tableau A1.5. Procédés de désulfuration de fumées (ils ne sont plus commercialisés)

Procédé – Composé	Réactions et paramètres	Propriétés du procédé
Procédés d'absorption chimique		
Procédé de Wellman-Lord - Sulfite / Bisulfite	« Absorption Régénérative » $K_2SO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2KHSO_3$ (R A1.12) $2KHSO_3 \xrightarrow{T=277 K} K_2S_2O_5 + H_2O$ (R A1.13) $2KHSO_3 \xrightarrow{T=394 K} K_2SO_3 + H_2O + SO_2$ (R A1.14) Procédé requis $\frac{4-5 \text{ lb de vapeur dans le stripper}}{\text{lb de SO}_2}$	<ul style="list-style-type: none"> Ce procédé était conçu à la basse avec du Potassium, mais il a changé au profit du sel de sodium, lequel réagissant de façon similaire, tout en étant moins cher. Des expériences de pilotage ont démontré une efficacité d'élimination du procédé d'environ 90 – 91 %. Dans le procédé d'absorption, la formation du sulfate est rendue possible en raison de l'oxydation du sulfite.
Procédés avec MgO	« Absorption Régénérative » $MgO_{(s)} + H_2O \leftrightarrow Mg(OH)_2_{(aq)}$ (R A1.15) $Mg(OH)_2_{(aq)} + SO_2 \leftrightarrow MgSO_3_{(aq)} + H_2$ (R A1.16) $MgSO_3 + \frac{1}{2} H_2O \leftrightarrow MgSO_4_{(aq)}$ (R A1.17) $MgSO_3 \xrightarrow{T=1269 K} MgO_{(s)} + SO_2$ (R A1.18) $MgSO_4 \xrightarrow{T=1269 K} MgO_{(s)} + SO_3$ (R A1.19)	<ul style="list-style-type: none"> Procédés développés par Grillo Co. de Hamborn, Germany (1960s) et Chemiko Co. des Etats Unis (1977). Ces procédés ont besoin de la régénération de MgO par calcination, afin d'évacuer aussi le SO₂ absorbé. Des expériences de pilotage ont montré une élimination d'environ 95-98 % du SO₂.
Procédés avec des amines et une régénération thermique	« Absorption Régénérative » Trois amines aromatiques sont utilisées pour l'absorption de SO ₂ , avec les propriétés suivantes : <ul style="list-style-type: none"> DMA : elle a la température d'ébullition plus faible ; mais, elle a une capacité d'absorption supérieure aux autres amines. La Xylidine et la Toluidine : elles peuvent produire des cristaux s'il y a de SO₃ dans le courant. 	<ul style="list-style-type: none"> Procédés déjà commercialisés pour la purification des gaz de combustion de fonderies, mais ils ne sont pas utilisés pour les concentrations de SO₂ inférieures à 3,5 %. Normalement, l'amine en phase de vapeur est récupérée avec le H₂SO₄. Les principaux procédés commerciaux avec des amines sont : <ul style="list-style-type: none"> Sulphidine : il utilise la xylidine ou la toluidine. ASARCO : il est commercialisé avec la DMA. DOW : il peut être utilisé pour le traitement des courants avec plus que 50000 ppmv en SO₂. Cependant, en raison du coût élevé, notamment à grande échelle, il n'est pas commercialisé actuellement.
Procédé Sulf-X - FeS + Fe(OH) ₂	« Absorption Régénérative » pH = 6,2 Formation des composés complexes : Fe _x S _y T _{rég.} ~ 1033 K	<ul style="list-style-type: none"> Procédé au stade de recherche, sans commercialisation. Le FeS fait l'absorption, tandis que le Fe(OH)₂ stabilise le pH. La régénération est faite avec le Na₂S pour produire FeS, FeSO₄, et Na₂SO₄. Puis, du coke est ajouté pour produire le FeS Le problème du procédé est l'utilisation des températures élevées pour la calcination et la manipulation des solides.

Combinaison de types de procédés	
<p>« Absorption Régénérative » Les réactions (R 1.65) et (R 1.67)</p> <p>Procédé de Stone & Webster/Ionics $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$ (R A1.20) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (R A1.21) $2\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$ (R A1.22)</p> <p>Procédé électrolytique $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{élect}} 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$ (R A1.23)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé développé par l'entreprise du même nom (1970). • Procédé qui fait l'absorption réactive avec le NaOH, ensuite avec l'acide sulfurique pour produire le sulfate de ce métal. Il utilise une cellule électrolytique pour convertir le sulfate dans un absorbant actif du SO₂. • Des expériences en pilotage ont montré une efficacité de 85 – 95 %. • Le principal problème du procédé est la précipitation des sous-produits dans la cellule électrolytique.
<p>« Absorption chimique avec de NaHSO₃ » $\text{ZnO} + \text{NaHSO}_3 + 2.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnSO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ (R A1.24)</p> <p>puis après, « Réaction avec de ZnO » $\text{NaOH} + \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (R A1.25)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Développé par l'Université d'Illinois pour traiter les gaz de combustion (1940) ; mais il n'a pas été commercialisé en raison de son coût plus élevé que les autres procédés. • La première étape du procédé est une absorption de SO₂ avec une solution de NaHSO₃, qui augmente sa concentration. Ensuite, le traitement avec ZnO permet la précipitation du ZnSO₃. • La régénération du ZnO se fait par calcination.
<p>Procédé avec Citrate</p> <p>« Absorption hybride » puis « Absorption physique avec une solution de citrate » puis « Réaction chimique avec le H₂S »</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Développé pour l'élimination du SO₂ dans les gaz de fonderies (1973). • L'étape avec l'absorbant hybride utilise en moyenne 190 g d'acide citrique + 80 g de sodium carbonate pour absorber 10-20 g du SO₂. • L'absorption avec le citrate et la réaction ultérieure avec le H₂S permet la formation et la séparation du soufre. • Des expériences de pilotage ont montré la réduction d'un écoulement avec 2000 ppmv en SO₂ jusqu'à 200 ppmv, avec une efficacité de 90 %. • Ce procédé n'est plus utilisé en raison des problèmes de corrosion.
<p>Procédé Dowa Dual Alkali $\text{SO}_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ (R A1.26) $\frac{3}{2}\text{O}_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_3)_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (R A1.27) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (R A1.28)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Développé par Dowa Mining Co. (1983) avec une démonstration en pilotage, mais il n'a pas été commercialisé. • Un pH entre 3,0 et 3,5 est nécessaire. • Le procédé régénératif, en utilisant CaCO₃, est décrit par (R 1.101) • Ce procédé a démontré les avantages suivants : <ul style="list-style-type: none"> ○ Il utilise le limestone pour la neutralisation, ○ Il crée un produit stable, qui peut être séparé par filtration.
<p>Procédé Chiyoda CT-101 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} 2\text{H}_2\text{SO}_4$ (R A1.29) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2} 2\text{H}_2\text{SO}_4$ (R A1.30) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (R A1.31)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Ce procédé n'est plus disponible sur le marché. • Ce procédé utilise une solution diluée de H₂SO₄ pour l'absorption. Après, il permet l'oxydation du SO₂ pour produire du sulfate avec de l'air catalysé par FeSO₄. Ensuite, il assure la séparation des solides avec du limestone. • Des expériences de pilotage ont montré une efficacité d'environ 90 %. • Les problèmes de ce procédé sont la corrosivité de l'absorbant, et le rapport molaire élevé de liquide-à-gaz (L/G) nécessaire.
<p>Procédé avec du sel fondu</p> <p>« Absorption chimique » puis après « Réaction chimique » Seul fondu : $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ $T_{\text{abs.}} \sim 644 \text{ K}$ $T_{\text{réac.}} \sim 1033 \text{ K}$ (réaction de réduction)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Il a été intéressant pour la recherche mais il n'a pas été commercialisé. • Il peut être utilisé pour le traitement à températures élevées sans besoin d'eau. Il est un procédé non-régénératif. • Il produit du soufre en tant que sous-produit avec le coke du pétrole.

Tableau A1.6. Propriétés physico-chimiques des écoulements d'alimentation aux colonnes à barbotage, pour le procédé Superacide 9/1 (cf. Section 2.3 du manuscrit)

Emplacement	Teneur en H ₂ S (ppmv)	$\sigma_L \times 10^{-2}$ (N/m)	ρ_L (kg/m ³)	ρ_G (kg/m ³)	$\mu_G \times 10^{-5}$ (Pa·s)	μ_L (Pa·s)	$\mathfrak{D}_{gl} \times 10^{-5}$ (m ² /s)
S1	400	5,7043	1721,743	1,0711	1,507	0,0169	2,126
	1000	5,7043	1721,743	1,0715	1,507	0,0169	2,126
	1500	5,7043	1721,743	1,0718	1,507	0,0169	2,125
S2	400	5,7025	1721,313	9,4169	1,494	0,0167	2,433
	1000	5,7025	1721,313	9,4208	1,494	0,0167	2,432
	1500	5,7025	1721,313	9,4240	1,494	0,0167	2,431
S3	400	5,7043	1721,743	1,5229	1,537	0,0169	1,612
	1000	5,7043	1721,743	1,5228	1,537	0,0169	1,611
	1500	5,7043	1721,743	1,5228	1,537	0,0169	1,610
Propriétés obtenues dans les simulations des procédés avec Aspen Plus V8.6, sauf la valeur de \mathfrak{D}_{gl} estimée à partir d'éq 2.36							

Tableau A1.7. « Constante de Henry » pour la solubilité des gaz acides (H₂S et CO₂) en divers types de liquides

Solutions	Type d'absorption	H ($mol\ MPa^{-1}\ L^{-1}$)	Intervalle de Temp. (K)	Intervalle de Pression (MPa)	Restrictions et notes additionnelles	Réf.
Composé : H₂S pur						
H ₂ O pur	Chimique	0,811 (293,15 K) 1,047 (303,15 K) 1,550 (323,15 K)	296,15 – 594,15	0,2989 – 14,0446	A pression de saturation	[201]
		0,788 (288,15 K) ^(a) 0,986 (298,15 K) ^(a) 1,208 (308,15 K) ^(a)	283,15 – 603,15	0,101325	$\ln X_1 = A + \frac{B}{T[K]} + C \ln(T[K]) + D T[K]$ A = -24.912 B = 3477 C = 0.3993 D = 0.0157 STD ± 6.5E - 5	[30]
DEA _(aq)	Chimique	0,810 (298,15 K) ^(b) 0,622 (313,15 K) ^(b) 0,471 (333,15 K) ^(b)	298,15 – 333,15	nr	Solution aqueuse à 30 %m. A pression de saturation	[202]
MDEA _(aq)	Chimique	0,963 (298,15 K) ^(b) 0,775 (313,15 K) ^(b) 0,547 (333,15 K) ^(b)	298,15 – 333,15	nr	Solution aqueuse à 50 %m. A pression de saturation	[202]
AMP _(aq)	Chimique	1,029	323,15	$P_{H_2S} = 5 - 1860\ KPa$	Solution aqueuse 3,43 M	[203]
MDEA + IL([bmin][ace]) + H ₂ O	Chimique	3,918 (50% MDEA ; 5% IL) ^(f) 3,751 (50% MDEA ; 10% IL) ^(f)	323,15	2,249	Solubilité du mélange avec CO ₂	[204]
CH ₃ COOH	Physique	0,388 (99,8 %v)	298,15	0,202	Via des simulations avec Aspen Plus V8.6	-
H ₂ SO ₄ _(aq)	Physique	2,226 (95,0 %m)	298,15	0,202	Via des simulations avec Aspen Plus V8.6	-
Ethylène glycol	Physique	0,916 (30 %m) ^(b) 0,910 (40 %m) ^(b) 0,965 (50 %m) ^(b)	298,15	nr	A pression de saturation	[202]
Polyéthylène glycol (PEG)	Physique	0,954 (30 %m) ^(b) 1,008 (40 %m) ^(b) 1,133 (50 %m) ^(b)	298,15	nr	A pression de saturation	[202]
Triéthylène glycol (TEG)	Physique	1,121 (10 % H ₂ S) ^(e) 0,121 (1,0 % H ₂ S) ^(e) 0,012 (0,1 % H ₂ S) ^(e)	298,15	0,345	Solution aqueuse à 96,5 %m 0 – 5% H ₂ O dans le gaz	[205]
		0,808 (10 % H ₂ S) ^(e) 0,081 (1,0 % H ₂ S) ^(e) 0,008 (0,1 % H ₂ S) ^(e)	323,15	0,345		
diethylene glycol dimethyl ether (diglyme)	Physique	11,095	298,15	$P_{H_2S} = 3 - 100\ KPa$	nr	[206]
triethylene glycol dimethyl ether (triglyme)	Physique	10,777	298,15	$P_{H_2S} = 3 - 100\ KPa$	nr	[206]
tetraethylene glycol dimethyl ether (tetraglyme)	Physique	10,746	298,15	$P_{H_2S} = 3 - 100\ KPa$	nr	[206]
diethylene glycol methyl ether (Dowanol DM)	Physique	10,077	298,15	$P_{H_2S} = 3 - 100\ KPa$	nr	[206]
triethylene glycol butyl ether (Dowanol TBH)	Physique	10,296	298,15	$P_{H_2S} = 3 - 100\ KPa$	nr	[206]
N-methyl-pyrrolidone	Physique	17,920 ^(f)	298,15	0,101	nr	[33]
		13,898 ^(g)	298,15	0,101325	nr	[199]
N-methyl-pyrrolidone (PURISOL®)	Physique	14,695 ^(e)	298,15	0,101	nr	[33]

NMP + MEA	Hybride	23,911 (5,1 %m MEA) ⁽ⁱ⁾ 28,912 (14,3 %m MEA) ⁽ⁱ⁾	298,15	0,02 – 0,2	Valeur moyenne pour l'intervalle de pression.	[199]
N-methyl-2-piperidone	Physique	15,972 ^(f)	298,15	0,101	nr	[33]
N-methyl-caprolactam	Physique	13,712 ^(f)	298,15	0,101	nr	[33]
N-methyl-4-piperidone	Physique	15,739 ^(f)	298,15	0,101	nr	[33]
N-éthyl-pyrrolidone	Physique	11,676 ^(f)	298,15	0,101	nr	[33]
DMPEG (SELEXOL®)	Physique	13,080 ^(e)	298,15	0,101	nr	[33]
Propylene Carbonate (Fluor Solvent®)	Physique	4, 521 ^(e)	298,15	0,101	nr	[33]
	Physique	4, 671 ^(e)	nr	nr	nr	[33]
Méthanol (Rectisol®)	Physique	16,55 (263,15 K) ^(e) 37,13 (243,15 K) ^(e)	243,15 263,15	– 0,101325	nr	[33]
Sulfolane	Physique	1,013	298,15	Saturation	$\ln K_{CO_2}^P = 85,1206 - \frac{4652,9}{T[K]} - 9,4077 \ln(T[K])$	[207]
MDEA + Sulfolane + H ₂ O	Hybride	2,568 (313,15 K) 1,200 (373,15 K)	313,15 373,15	– 0,05 – 1,5	$C_{MDEA} = 20,9\%$; $C_{Sulfolane} = 30,5\%$ $C_{H_2O} = 48,6\%$ Ces sont les mêmes composés que Sulfinol®	[34]
[C ₂ mim][eFAP] Liquide ionique	Chimique	5.097 (298,15 K) ^(d)	303,15 353,15	– 2,0	$\ln K_{CO_2}^P = 5,6928 - 1777,6/T[K]$ STD ± 1.8%	[208]
Composé : CO₂ pur						
H ₂ O pur	Chimique	0.368 (298 K)	313,15 433,15	– 0 – 80	$\ln H^m = A + \frac{B}{T[K]} + C \cdot T[K] + D \ln(T[K])$ A = 192,876 B = -9624,4 C = 0.01441 D = -28,749	[31]
		0.429 (288 K) ^(e) 0.334 (298 K) ^(e) 0.269 (308 K) ^(e)	288,15 308,15	– 0,1	nr	[209]
DEA _(aq)	Chimique	0,595	298,15	0,101	Solution aqueuse 2 M	[23]
AMP _(aq)	Chimique	0,249	323,15	$P_{CO_2} = 4 - 5650 \text{ kPa}$	Solution aqueuse 3,43 M	[203]
MDEA + IL([bmin][ace]) + H ₂ O	Chimique	1,736 (50% MDEA ; 5% IL) ^(f) 1,425 (50% MDEA ; 10% IL) ^(f)	323,15	2,249	Solubilité du mélange avec H ₂ S	[204]
Tri-éthylène glycol (TEG)	Physique	0,202 (10 % CO ₂) ¹ 0,020 (1,0 % CO ₂) ¹ 0,002 (0,1 % CO ₂) ¹	298,15	0,345	Solution aqueuse à 96.5% 0 – 5% H ₂ O dans le gaz	[205]
		0,121 (10 % CO ₂) ^(e) 0,012 (1,0 % CO ₂) ^(e) 0,001 (0,1 % CO ₂) ^(e)	323,15	0,345		
Ethylène glycol	Physique	0,389 ^(f)	298,15	0,101	nr	[23]
diethylene glycol dimethyl ether (diglyme)	Physique	1,919	298,15	$P_{H_2S} = 3 - 100 \text{ kPa}$	nr	[206]
triethylene glycol dimethyl ether (triglyme)	Physique	1,627	298,15	$P_{H_2S} = 3 - 100 \text{ kPa}$	nr	[206]
tetraethylene glycol dimethyl ether (tetraglyme)	Physique	1,514	298,15	$P_{H_2S} = 3 - 100 \text{ kPa}$	nr	[206]
diethylene glycol methyl ether (Dowanol DM)	Physique	1,317	298,15	$P_{H_2S} = 3 - 100 \text{ kPa}$	nr	[206]

triethylene glycol butyl ether (Dowanol TBH)	Physique	1,685	298,15	$P_{H_2S} = 3 - 100 \text{ kPa}$	nr	[206]
$NaNO_3(aq)$	Chimique (Electrolytes)	0,136 (288 K, $C_{max}^s = 5,93M$) ^(e) 0,117 (298 K, $C_{max}^s = 7,26M$) ^(e) 0,184 (308 K, $C_{max}^s = 5,19M$) ^(e)	288,15 308,15	– 0 – 16	nr	[209]
$KNO_3(aq)$	Chimique (Electrolytes)	0,364 (298 K, $C_{max}^s = 1,63M$) ^(e) 0,366 (308 K, $C_{max}^s = 1,77M$) ^(e)	298,15 308,15	– 0 – 16	nr	[209]
$Na_2SO_4(aq)$	Chimique (Electrolytes)	0,185 (288 K, $C_{max}^s = 1,06M$) ^(e) 0,095 (298 K, $C_{max}^s = 2,21M$) ^(e) 0,141 (308 K, $C_{max}^s = 1,76M$) ^(e)	288,15 308,15	– 0 – 16	nr	[209]
$K_2SO_4(aq)$	Chimique (Electrolytes)	0,335 ($C_{max}^s = 0,45M$) ^(e)	298,15	0 – 16	nr	[209]
$BaCl_2(aq)$	Chimique (Electrolytes)	0,199 ($C_{max}^s = 1,56M$) ^(e)	298,15	0 – 16	nr	[209]
$AlCl_3(aq)$	Chimique (Electrolytes)	0,101 ($C_{max}^s = 2,57M$) ^(e)	298,15	0 – 16	nr	[209]
$Al_2(SO_4)_3(aq)$	Chimique (Electrolytes)	0,099 ($C_{max}^s = 0,85M$) ^(e)	298,15	0 – 16	nr	[209]
$NaCl(aq)$	Chimique (Electrolytes)	0,139 (288 K, $C_{max}^s = 4,72M$) ^(e) 0,133 (298 K, $C_{max}^s = 5,10M$) ^(e) 0,148 (308 K, $C_{max}^s = 4,86M$) ^(e)	288,15 308,15	– 0 – 16	nr	[209]
$KCl(aq)$	Chimique (Electrolytes)	0,238 (298 K, $C_{max}^s = 4,13M$) ^(e) 0,240 (308 K, $C_{max}^s = 4,13M$) ^(e)	298,15 308,15	– 0 – 16	nr	[209]
$MgCl_2(aq)$	Chimique (Electrolytes)	0,087 (288 K, $C_{max}^s = 3,77M$) ^(e) 0,084 (298 K, $C_{max}^s = 3,96M$) ^(e) 0,096 (308 K, $C_{max}^s = 4,374M$) ^(e)	288,15 308,15	– 0 – 16	nr	[209]
$Mg(NO_3)_2(aq)$	Chimique (Electrolytes)	0,149 ($C_{max}^s = 3,37M$) ^(e)	298,15	0 – 16	nr	[209]
$MgSO_4(aq)$	Chimique (Electrolytes)	0,105 ($C_{max}^s = 2,27M$) ^(e)	298,15	0 – 16	nr	[209]
$Ca(NO_3)_2(aq)$	Chimique (Electrolytes)	0,125 ($C_{max}^s = 3,58M$) ^(e)	298,15	0 – 16	nr	[209]
$NH_4Cl(aq)$	Chimique (Electrolytes)	0,291 (288 K, $C_{max}^s = 4,21M$) ^(e) 0,257 (298 K, $C_{max}^s = 5,65M$) ^(e)	288,15 298,15	– 0 – 16	nr	[209]
$(NH_4)_2SO_4(aq)$	Chimique (Electrolytes)	0,139 (288 K, $C_{max}^s = 3,35M$) ^(e) 0,157 (298 K, $C_{max}^s = 3,36M$) ^(e)	288,15 298,15	– 0 – 16	nr	[209]
$CaCl_2(aq)$	Chimique (Electrolytes)	0,067 ($C_{max}^s = 4,53M$) ^(e)	298,15	0 – 16	nr	[209]
CH_3COOH Acide Acétique	Physique	1.857 ^(f)	298,15	0,101	nr	[23]
$CH_3COOH(aq)$ Acide Acétique (Sln. Aqueuse)	Physique	0,326 (313 K et 0,2787 MPa) ^(h) 0,320 (313 K et 1,337 MPa) ^(h) 0,223 (333 K et 0,5044 MPa) ^(h) 0,229 (333 K et 1,856 MPa) ^(h)	313,15 433,15	– 0,2787 – 8,298	$C_{solution} = 4 M (\sim 24 \text{ wt}\%)$	[31]
$H_2SO_4(aq)$	Physique	0,253 (27,56 %m) ^(g) 0,279 (49,97 %m) ^(g)	298,15	0,101325	nr	[107]

Acide Sulfurique (Sln. Aqueuse)		0,249 (78,75 %m) ^(g) 0,388 (98,23 %m) ^(g)				
HClO _{4(aq)}	Physique	0,368 (28,68 %m) ^(g) 0,382 (50,14 %m) ^(g) 0,316 (62,29 %m) ^(g)	298,15	0,101325	nr	[107]
NaOH _(aq)	Chimique	5,450 (313 K et 0,186 MPa) ^(h) 1,028 (313 K et 1,162 MPa) ^(h) 8,662 (333 K et 0,1092 MPa) ^(h) 1,148 (333 K et 0,9523 MPa) ^(h)	313,15 353,20	–	0,0534 – 9,413	C _{solution} = 0,9613 M (~3,85 wt%) [31]
Acétone	Physique	2,969 ^(f)	298,15	0,101	nr	[23]
Acétate de n-Amyle	Physique	1,809 ^(f)	298,15	0,101	nr	[23]
Acétate de méthyle	Physique	2,546 ^(f)	298,15	0,101	nr	[23]
Acétate d'éthyle	Physique	2,272 ^(f)	298,15	0,101	nr	[23]
Acétate d'isobutyle	Physique	1,786 ^(f)	298,15	0,101	nr	[23]
Méthanol	Physique	1,529 ^(f)	298,15	0,101	nr	[23]
Butanol	Physique	0,948 ^(f)	298,15	0,101	nr	[23]
N-methyl-pyrrolidone	Physique	1,610 ^(f)	298,15	0,101	nr	[23]
		2,007 ^(f)	298,15	0,101	nr	[33]
		1,501 (298,15 K) ⁽ⁱ⁾ 0,997 (333,15 K) ⁽ⁱ⁾	298,15 333,15	–	0,101325	0.02 – 0.2
N-methyl-pyrrolidone (PURISOL®)	Physique	1,441 ^(e)	298,15	0,101	nr	[33]
NMP + MEA	Hybride	7,552 (5,1 %m MEA ; 298,15 K) ⁽ⁱ⁾ 6,302 (5,1 %m MEA ; 323,15 K) ⁽ⁱ⁾ 18,86 (14,3 %m MEA ; 298,15K) ⁽ⁱ⁾ 13,03 (14,3 %m MEA ; 323,15K) ⁽ⁱ⁾	298,15 333,15	–	0.02 – 0.2	Valeur moyenne pour l'intervalle de pression. [199]
NMP + DEA	Hybride	4,365 (5,1 %m DEA ; 298,15 K) ⁽ⁱ⁾ 3,061 (5,1 %m DEA ; 323,15 K) ⁽ⁱ⁾ 8,23 (14,3 %m DEA ; 298,15K) ⁽ⁱ⁾ 5,73 (14,3 %m DEA ; 323,15K) ⁽ⁱ⁾	298,15 333,15	–	0.02 – 0.2	Valeur moyenne pour l'intervalle de pression. [199]
N-methyl-2-piperidone	Physique	1,437 ^(f)	298,15	0,101	nr	[33]
N-methyl-caprolactam	Physique	1,226 ^(f)	298,15	0,101	nr	[33]
N-methyl-4-piperidone	Physique	1,766 ^(f)	298,15	0,101	nr	[33]
N-ethyl-pyrrolidone	Physique	1,110 ^(f)	298,15	0,101	nr	[33]
DMPEG (SELEXOL®)	Physique	1,465 ^(e)	298,15	0,101	nr	[33]
Propylene Carbonate (Fluor Solvent®)	Physique	1,377 ^(e)	298,15	0,101	nr	[33]
		1,410 ^(g)	nr	nr	nr	[33]
Méthanol (Rectisol®)	Physique	3,229 (263,15 K) ^(e) 6,055 (243,15 K) ^(e)	243,15 263,15	–	0,101325	nr [33]
Polyéthylène glycol diméthyle éthers (Genosorb® 1753)	Hybride	0,836 (298,15 K) ^(h) 0,602 (313,15 K) ^(h) 0,440(333,15 K) ^(h)	298,15 333,15	–	0 – 7,94	Données à partir d'expérimentation et en utilisant la corrélation de Peng Robinson [210]
Sulfolane	Physique	5,298	298,15	Saturation	$\ln K_{H2S}^f = 95,2589 - \frac{5602,8}{T[K]} - 10,9183 \ln(T[K])$	[207]

MDEA + Sulfolane + H ₂ O	Hybride	0,378 (313,15 K) 0,232 (373,15 K)	313,15 373,15	–	0,05 – 1,5	$C_{MDEA} = 20,9\%$; $C_{Sulfolane} = 30,5\%$ $C_{H_2O} = 48,6\%$ Mêmes composés que Sulfinol®	[34]
[C ₂ mim][eFAP] Liquide ionique	Chimique	2,545 (298,15 K) ^(d)	303,15 353,15	–	2,0	$\ln K_{CO_2}^P$ $= 4,6914 - 1272/T[K]$ $STD \pm 1.3\%$	[208]

nr : non référencé

^(a) Solubilité rapportée en Solubilité Molaire, $X_1 = [(fraction\ molaire\ en\ vapeur)/(fraction\ molaire\ en\ liquide)]$.

^(b) Constante de Henry rapportée en $H^i = [atm.L/mole]$

W_i : Fraction massique de l'i-composé. Règle de mélange : $\ln H_{i,mix} = \sum_{j=1}^n x_j \ln H_{ij}$ [194]

CAS : Concentration libre d'ammoniac [molal]

CC : Totale de CO₂ en solution [molal]

^(c) Solubilité rapportée en $H^{ratio} = [m_{STP}^3\ gaz/m^3\ de\ solution]$

^(d) Constante de Henry rapportée en $H^m = [MPa.Kg/mole]$

^(e) Constante de Henry rapportée en termes de Coefficient d'Ostwald $L = [Vol.\ de\ gaz\ absorbé/Vol.\ of\ liquide]$.

Pour les électrolytes : $\log(L_0/L) = K/C_{max}^s$

où la valeur de K dépend de l'essai et L_0 est le Coef. d'Ostwald de l'eau

^(f) Solubilité rapportée en fraction molaire du gaz d'intérêt, $X = [(RT/L P V_{sol}) + 1]^{-1}$

donc $V_{sol} = Masse\ Molec/Densité$

^(g) Solubilité rapportée en termes de Coefficient de Bunsen, α : Volume de gaz saturé, réduit à 273,15 K.

^(h) Solubilité rapportée concentration de molalité du gaz absorbé à T et P spécifiques, $m_{gaz} = [mol\ du\ gaz/Kg\ du\ solvant]$.

⁽ⁱ⁾ Solubilité rapportée en termes de pression, $H^{press} = [pression]$.

nr : Non référencé

Facteurs de conversion :

$H = PW_{solv}/(X_1 \delta_{solv})$; $H = 1/0,101325 H^i$; $H = H^{ratio}/(R T)$; $H = 1/H^m$; $H = L/(R T)$; $H = 1/(P_{CO_2} V_{sol} (1/X^{Han} + 1))$; $H = \alpha/(273,15 K.(R))$;

$H = m_{gaz} R T \delta_{solution}/P$; $H = \delta_{solution}/(Mass\ molaire.H^{press})$

ANNEXE A2

SIMULATION ET VALIDATION DES COLONNES D'ABSORPTION SIMILAIRES AU PROCÉDÉ RECTISOL®

Le procédé d'absorption physique Rectisol® est basé sur l'utilisation du méthanol en tant qu'absorbant des gaz acides, notamment à des températures inférieures à 273,15 K et à des pressions supérieures à 2735,8 kPa. Des généralités sur ce procédé sont présentés dans le Tableau 1.4.

La modélisation des colonnes d'absorption, comme celles utilisées pour le procédé Rectisol®, ont été faites sur le logiciel Aspen Plus V8.6, en considérant :

- Le module de la colonne : RadFrac (Rate-based)
- Le nombre d'étages théoriques de séparation : 7
- Le modèle de flux : Contre-courant avec une résistance des phases de film (Film)
- Le modèle thermodynamique : Equation d'état PC-SAF (avec constants de Henry imposées pour les composés gazeux solubles avec le solvant liquide)

Concernant le modèle thermodynamique, l'utilisation du modèle d'équation d'état PC-SAFT est suggérée pour les systèmes polaires, dont celui sur l'absorption grâce au méthanol, parmi d'autres modèles aussi faisables comme l'équation d'état SRK (Soave-Redlich-Kwong) [142]. Le modèle PC-SAFT permet de calculer les propriétés thermo-physiques, tels que : la pression de vapeur, la densité du liquide, la capacité calorifique, les enthalpies et l'équilibre des phases, à partir des données expérimentales ou des régressions numériques avec les corrélations DIPPR pour les composés purs avec le méthanol. Une analyse additionnelle a démontré que le modèle SRK peut également décrire les phénomènes d'absorption lors de l'utilisation de ce solvant, avec un écart de $\mp 4,5\%$ par rapport au modèle PC-SAFT. Des références scientifiques pertinentes sur les modèles thermodynamiques précédemment mentionnés, ainsi que l'impact et leur utilisation pour la simulation de l'absorption avec méthanol sont donnés par *L. Sun et al. (2013)* [142] et *A. Papadopoulos et al. (2017)* [211].

Des comparaisons sur la précision du modèle utilisé dans la thèse ont été faites, pour simuler une colonne simple d'absorption avec du méthanol. Des données expérimentales, provenant de trois procédés industriels et rapportées par d'autres auteurs, ont été utilisées comme référence de comparaison. Les résultats des comparaisons sont tabulés dans le Tableau A2.1. La fonction d'erreur utilisée est la suivante :

$$\% \text{ Erreur} = \left| \frac{D. \text{ simulation}}{D. \text{ expérimentales} - D. \text{ simulation}} \right| \times 100 \%$$

Les résultats de ce dernier montrent une variation statistiquement négligeable sur les valeurs de température, de pression, de débits et de concentrations, en particulier par rapport aux résultats de *Sun, L et Smith, R.* [142]. Par contre, des variations plus grandes sur la fonction d'erreur ont été obtenues pour les autres ensembles de données, spécialement pour les concentrations minoritaires, de l'ordre de ppm/ppmv. Dans le dernier cas, même si le pourcentage d'erreur est élevé, des variations dans l'ordre de ppm/ppmv ont été considérées encore suffisantes pour démontrer la faisabilité du modèle de simulation.

ANNEXE A3

SIMULATION ET VALIDATION DES COLONNES D'ABSORPTION EN UTILISANT LA MEA_(aq)

La modélisation et la simulation des colonnes d'absorption chimique comme celles utilisées avec l'alkanolamine MEA_(aq), à savoir le monoéthanolamine en solution aqueuse, ont été faites sur le logiciel Aspen Plus V8.6, en considérant :

- Le module de la colonne : RadFrac (Rate-based)
- Le nombre d'étapes théoriques de séparation : 7 étages
- Le modèle de flux : « Mixed » avec des résistances des phases des films réactionnels (Filmrxn).
- L'option de convergence : Absorbant (Oui) et au moins 200 itérations par calcul demandé
- Le modèle thermodynamique : ELECNRTL (avec constants de Henry imposées pour les composés gazeux solubles avec le solvant liquide)

De façon similaire à la modélisation des réacteurs utilisant le Superacide 9/1, la modélisation des colonnes d'absorption avec la MEA_(aq) requiert deux ensembles de réactions : les réactions d'équilibre avec le milieu aqueux et les réactions cinétiques / d'équilibres / de conversion existantes entre chaque composé chimique dans la phase liquide. L'intégralité des réactions considérées est présentée dans le Tableau A3.1. Les conditions opératoires classiques, ainsi que les réactions globales du système sont détaillées dans le Tableau 1.2. Ces dernières diffèrent de celles du Tableau A3.1, puisque le modèle thermodynamique ELECNRTL permet la modélisation des procédés physico-chimiques en fonction des espèces ioniques. Les réactions exprimées par les espèces ioniques ont été rapportées par différents auteurs [11], [33], [211] et notamment acceptées pour la modélisation des procédés sur les logiciels ASPEN (Plus et HYSYS). La plupart de réactions sont rapportées dans le Tableau 2.5, mais aussi rappelées ci-dessous pour mémoire.

Tableau A3.1. Réactions entre les gaz acides et l'alkanolamine MEA en solution aqueuse

Réaction	Energie d'activation, Ea (KJ mol ⁻¹)	Facteur pré-exponentiel, A ₀ (mol . s ⁻¹ m ⁻² Pa ⁻¹)
Réactions de dissociation (ou d'équilibre)		
2H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + OH ⁻		(R 2.4)
CO ₂ + 2H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + HCO ₃ ⁻		(R 2.5)
HCO ₃ ⁻ + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + CO ₃ ²⁻		(R 2.6)
MEA ⁺ + H ₂ O ⇌ MEA + H ₃ O ⁺		(R A3.1)
MEACOO ⁻ + H ₂ O ⇌ MEA + HCO ₃ ⁻		(R A3.2)
H ₂ S + H ₂ O ⇌ HS ⁻ + H ₃ O ⁺		(R 2.7)
HS ⁻ + H ₂ O ⇌ S ⁻ + H ₃ O ⁺		(R 2.8)
Réactions entre les composants et les espèces ioniques		
2H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + OH ⁻		(R 2.4)
MEA ⁺ + H ₂ O ⇌ MEA + H ₃ O ⁺		(R A3.1)
HCO ₃ ⁻ + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + CO ₃ ²⁻		(R 2.6)
CO ₂ + OH ⁻ → HCO ₃ ⁻	55,434	4,32 × 10 ¹³ (R 2.12)
HCO ₃ ⁻ → CO ₂ + OH ⁻	123,223	2,38 × 10 ¹⁷ (R 2.13)
MEA + CO ₂ + H ₂ O → MEACOO ⁻ + H ₃ O ⁺	41,237	9,77 × 10 ¹⁰ (R A3.3)
MEACOO ⁻ + H ₃ O ⁺ → MEA + CO ₂ + H ₂ O	65,501	3,23 × 10 ¹⁹ (R A3.4)
H ₂ S + H ₂ O ⇌ HS ⁻ + H ₃ O ⁺		(R 2.7)
HS ⁻ + H ₂ O ⇌ S ⁻ + H ₃ O ⁺		(R 2.8)

Le modèle cinétique, ainsi que le mode d'opération des colonnes d'absorption avec le MEA_(aq), ont été validés par comparaison aux données expérimentales rapportés par d'autres auteurs [33], [37], [212], comme montre dans le Tableau A3.2. Une analyse particulière a été aussi faite pour les données provenant d'une usine de gaz naturel par Kohl [33] : lorsque les données originales proviennent de l'opération d'une colonne à plateaux, le modèle a été validé pour ce mode d'opération. Ensuite, en utilisant des équivalences avec une colonne à garnissage, suggérées par le même auteur, cette dernière a été ainsi simulée. La fonction d'erreur utilisée est la suivante :

$$\% \text{ Erreur} = \left| \frac{\text{D. simulation}}{\text{D. expérimentales} - \text{D. simulation}} \right| \times 100 \%$$

Tableau A3.2. Résultats des validations des colonnes d'absorption chimique avec MEA_(aq), par rapport aux données expérimentales rapportées

	Données d'un prototype de laboratoire par Tippayawong, N et al. (37)					Données d'une usine de gaz naturel par Kohl (33)					Données d'une usine pilote par Notz et al. (212)				
	Alimentation	Sortie - Données Expérimentales	Sortie - Résultats Simulation	Erreur (sortie)		Alimentation	Sortie - Données Expérimentales	Sortie - Résultats Simulation	Erreur (sortie)		Alimentation	Sortie - Données Expérimentales	Sortie - Résultats Simulation	Erreur (sortie)	
	Solvant					Solvant					Solvant				
Type	MEA _(aq)					MEA _(aq)					MEA _(aq)				
Débit (l/min)	0,20	-	0,13	-	6813,7	-	6583,8	-	-	3,1	3,2	3,0	4,8 %		
Concentration (%mas.)	0,6013 % (0,1 M)	-	0,3422%	-	17	-	1,2	-	-	28,4	27,4	28,3	3,0 %		
Température (K)	315,0	-	321,2	-	314,2	-	334,8	-	-	313,3	324,5	334,7	3,0 %		
Pression (kPa)	111,5	-	111,5	-	101,3	-	100,4	-	-	201,6	-	199,7	-		
	Gaz acide					Gaz acide					Gaz acide				
Débit (kmol/h)	6,25E-04	-	3,45E-04	-	2234,4	-	2145,29	-	-	2,50	2,37	2,23	6,4 %		
Température (K)	321,15	-	315,0	-	321,3	-	340,8	-	2,8 %	321,3	320,99	335,8	4,4 %		
Pression (kPa)	111,5	-	111,5	-	101,0	-	98,4	-	0,6 %	202,3	199,7	199,0	0,3 %		
N ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	69,5 %	74,0 %	77,9 %	5,1 %		
O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,5 %	9,2 %	9,5 %	4,1 %		
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,1 %	11,3 %	10,5 %	7,0 %		
CH ₄	53,06 %	98,00 %	93,59 %	4,5 %	69,72 %	-	72,61 %	-	-	-	-	-	-		
CO ₂	46,72 %	1,30 %	0,02 %	98,2 %	30,00 %	0,00 %	0,00 %	< 0,1 %	< 0,1 %	10,9 %	3,6 %	2,0 %	79,4 %		
H ₂ S (ppmv)	2150	0	1,04E-06	< 0,1%	2808	3,05E-07	3,31E-05	99,1 %	-	-	-	-	-		
	Colonne					Colonne					Colonne				
Temps de séjour (1/K _L a _L) (s)	-	-	4320	-	-	-	200	-	-	-	-	200	-		
Q _m ^L /Q _m ^G , (mas _s (mas _s))	-	653,02	-	-	-	7,48	-	-	-	-	2,8	-	-		
Emballage	-	-	BERL- plastic 6 mm (2950 m ² /m ³)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	MELLAPACK Sulzer 250Y (256 m ² /m ³)		
Hauteur de l'emballage, H (m)	-	0,7	-	-	-	40,5	-	-	-	-	4,2	-	-		
Hauteur/Diamètre, H/D	-	10,0	-	-	-	9,2	-	-	-	-	33,6	-	-		
	Taux d'élimination					Taux d'élimination					Taux d'élimination				
CO ₂	-	-	100 %	-	-	-	100 %	-	-	-	-	83,4 %	-		
H ₂ S	-	-	100 %	-	-	-	100 %	-	-	-	-	-	-		

ANNEXE A4

RÉSULTATS DE LA DÉSULFURATION EN POSTCOMBUSTION À L'AIDE D'UN RÉACTEUR À LIT FIXE DE NaHCO₃

Tableau A4.1. Dimensionnement du réacteur à lit fixe pour le traitement de 500 Nm³/h de fumées avec 463,22 ppm en SO₂, en utilisant NaHCO_{3(s)}

Diamètre de particule (µm)	dp = 140 µm	dp = 270 µm	dp = 350 µm	dp = 500 µm
Conditions d'opération et de conception des réacteurs				
F ₀ (kPa)	204,72	204,72	204,72	204,72
Z (m)	1,5	1,5	1,5	1,5
D (m)	1,9	0,8	0,6	0,5
C _{SO2} (ppmv)	100	100	100	100
T (K)	393,15	393,15	393,15	449,15
Variables cinétiques des réactions				
K ₁ (m/s)	7,00×10 ⁻⁴	7,00×10 ⁻⁴	7,00×10 ⁻⁴	7,00×10 ⁻⁴
K ₂ (m/s)	4,98×10 ⁻²	4,98×10 ⁻²	4,98×10 ⁻²	4,98×10 ⁻²
K _{d1} (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	0	0	0	0
Propriétés des lits des solides				
U ₀ (m/s)	0,033	0,187	0,213	0,379
φ _{litab} φ _{serret} (-)	0,699	0,673	0,608	0,673
τ (s)	35,1	5,4	4,7	2,7
D _{SO2} (m ² /s)	0,074	0,074	0,074	0,074
D _{SO2,app} (m ² /s)	0,074	0,074	0,074	0,074
Perte de charge et Propriétés de fluidisation				
ΔP (kPa)	2,626	7,788	11,012	6,068
U _c (m/s)	0,047	0,054	0,062	0,277
U _{mf} (m/s)	0,063	0,057	0,057	0,447
Ar (-)	161,3	113,3	113,3	2243,3
Critères de stabilité et nombre adimensionnels				
C _{vm} (-)	1,954	1,114	0,300	10,895
E _{bc} (m ² /s)	0,075	0,074	0,075	0,078
f _i (-)	1,000	0,999	1,000	0,999
Re _{lit} - (ég 3.47) (-)	0,007	0,008	0,008	0,083
- (ég 3.48) (-)	0,011	0,009	0,010	0,114
Pe _{lit} (-)	2,96×10 ⁻⁴	2,61×10 ⁻⁴	3,05×10 ⁻⁴	2,71×10 ⁻⁴
Da (-)	25,4	22,6	32,7	30,2
Critères du modèle "pseudo-stationnaire" et dégradation du matériel du li				
τ _{decomp} (jours)	47,74	62,39	54,47	70,68
τ _p (s)	21658	11097,0	1324,8	41770
τ _s (s)	0,0446	0,0446	0,0513	0,0143
θ _{lit} - ég 3.52 (mole/mole)	0,552	0,451	0,451	0,754
θ _{lit} - ég 3.5-3.13 (mole/mole)	0,558	0,574	0,574	0,574

Tableau A4.2. Dimensionnement du réacteur à lit fixe pour le traitement de 500 Nm³/h de fumées avec 1120,71 ppm en SO₂, en utilisant NaHCO_{3(s)}

Diamètre de particule (µm)	dp = 140 µm			dp = 270 µm			dp = 350 µm			dp = 500 µm		
	Conditions d'opération et de conception des réacteurs											
P ₀ (kPa)	204,72									204,72		
Z (m)	1,5									1,5		
D (m)	2									0,6		
C _{SO2} ^{entrée} (ppmv)	100									100		
T (K)	393,15									393,15		
Variables cinétiques des réactions												
K ₁ (m/s)	7,00×10 ⁻⁴			7,00×10 ⁻⁴			7,00×10 ⁻⁴			7,00×10 ⁻⁴		
K ₂ (m/s)	4,98×10 ⁻²			4,98×10 ⁻²			4,98×10 ⁻²			4,98×10 ⁻²		
K _{a,1} (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	0			0			0			0		
Propriétés des lits des solides												
U ₀ (m/s)	0,030			0,187			0,213			0,379		
φ _{lithe} φ _{serre} (-)	0,699 0,608			0,673 0,608			0,673 0,608			0,673 0,608		
τ (s)	31,7 27,6			5,4 4,9			4,7 4,3			3,0 2,7		
D _{SO2} (m ² /s)	0,074			0,074			0,074			0,074		
D _{SO2,app} (m ² /s)	0,074			0,074			0,074			0,074		
Perte de charge et Propriétés de fluidisation												
ΔP (kPa)	2,917			7,808			3,862			11,037		
U _c (m/s)	0,043			0,049			0,054			0,062		
U _{mf} (m/s)	0,063			0,063			0,063			0,063		
Ar (-)	162,2			2255,6			113,4			1576,3		
Critères de stabilité et nombre adimensionnels												
C _{vm} (-)	1,059			0,516			0,200			0,322		
E _{0G} (m ² /s)	0,075			0,075			0,075			0,075		
f ₁ (-)	1,000			0,999			1,000			0,999		
Re _{lit} (éq 3.47) (-)	0,007			0,008			0,007			0,008		
- (éq 3.48) (-)	0,011			0,009			0,010			0,008		
Pe _{lit} (-)	2,67×10 ⁻⁴			2,36×10 ⁻⁴			3,38×10 ⁻⁴			3,00×10 ⁻⁴		
Da (-)	36,3			32,2			49,6			44,9		
Critères du modèle "pseudo-stationnaire" et dégradation du matériel du lit												
T _{decomp} (jours)	19,8			25,9			24,0			31,2		
T _p (s)	12925			4586,8			1009,3			24927		
T _B (s)	0,0446			0,0513			0,0446			0,0513		
θ _{lit} - éq 3.52 (mole/mole)	0,552			0,451			0,451			0,754		
θ _{lit} - éq 3.5-3.13 (mole/mole)	0,602			0,601			0,601			0,601		

Tableau A4.3. Dimensionnement du réacteur à lit fixe pour le traitement de 500 Nm³/h de fumées avec 1678,36 ppm en SO₂, en utilisant NaHCO_{3(e)}

Diamètre de particule (µm)	Conditions d'opération et de conception des réacteurs		
	dp = 140 µm	dp = 270 µm	dp = 350 µm
P ₀ (kPa)	204,72	204,72	204,72
Z (m)	1,5	1,5	1,5
D (m)	2	0,6	0,5
C _{alimentation} (ppmv)	100	100	100
C _{sortie} (ppmv)	393,15	449,15	393,15
C _{SO2}	449,15	449,15	449,15
Variables cinétiques des réactions			
K ₁ (m/s)	7,00×10 ⁻⁴	6,00×10 ⁻⁴	7,00×10 ⁻⁴
K ₂ (m/s)	4,98×10 ⁻²	1,60×10 ⁻¹	4,98×10 ⁻²
K _{d,1} (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	0	0	0
Propriétés des lits de solides			
U ₀ (m/s)	0,033	0,187	0,332
φ _{litche} φ _{serre} (°)	0,699	0,673	0,608
τ (s)	31,7	24,1	4,3
D _{SO2} (m ² /s)	0,0744	0,0739	0,0744
D _{SO2,app} (m ² /s)	0,0744	0,0744	0,0744
Perte de Charge et Propriétés de Fluidisation			
ΔP (kPa)	2,917	8,653	3,862
U _c (m/s)	0,047	0,054	0,062
U _{mf} (m/s)	0,063	0,057	0,430
Ar (°)	456,4	114,9	6356,9
Critères de Stabilité du lit et Nombres Adimensionnels			
C _{ym} (°)	2,562	1,5194	0,2165
E _{pg} (m ² /s)	0,075	0,0752	0,0747
f _l (°)	1	0,999	1
Re _{lit} (°)	0,021	0,025	0,007
Pe _{lit} (°)	0,032	0,025	0,010
Da (°)	41,29	36,63	57,49
Critères du modèle "pseudo-stationnaire" et dégradation du matériel du lit			
τ _{decamp} (jours)	12,9	16,1	20,9
τ _p (s)	9631,3	839,7	18575,0
τ _B (s)	3062,8	3293,9	2592
τ _c (s)	0,045	0,014	0,014
φ _∞ - éq 3.52 (mole/mole)	0,552	0,451	0,754
φ _∞ - éq 3.5-3.13 (mole/mole)	0,620	0,625	0,625

ANNEXE A5

LISTE DÉTAILLÉE DES PARTIES STRUCTURELLES DU SYSTÈME A.D.E.S.

Tableau A5.1. Parties structurelles du banc d'essai A.D.E.S.

Etiquette	Nom et fonction	Propriétés
Système de pré-conditionnement et de chauffage du gaz		
Pipes	½ in, 8 mm, 6 mm	Stainless steel. Ref. <i>SWAGELOK</i> ®
Raccords	½ in, 8 mm, 6 mm	Stainless steel. Ref. <i>SWAGELOK</i> ®
FCI-01	Flow Indicator and electronic control valve	Control valve.
FI-03	Flow Indicator transmitter	Flow meter: Ref. <i>RHEONIK</i> ® Type Coriolis RHM 03 T2P1PM0M0N1. Range: 0-5 Kg/min. Temp: -45 to 210 °C. Max. press: 120 bar. Material: SS 904/304L/316Ti Transmitter/Converter: Ref. <i>RHEONIK</i> . Type RHE 08 A1NNN. 230 VAC. 2 Inlets 30 VDC. 2 Outlets 4-20 mA Ref. <i>VULCANIC</i> ® Type 10706. Outlet diam ½ in. Min flow 28 Kg/h. Min Temp 15 °C. Max Temp 170 °C. Max press: 5 bar. Max press drop: 200 cmH ₂ O for 28 Kg/h, 1 bar and 170 °C.
HX-01	Heating tube for low flow (Automatic control)	Heating element: Type 10219. Power 1500 W (+5/-10%). Tension 230V Mono. Tube of 16 mm. Charge 3.7W/cm ² Heating corps: Diameter DN 20. SS 316L
HX-02	Heating cables (Manual control)	Ref. <i>VULCANIC</i> ® Type 26158. Max. Temp 450 °C isolated with glass silk sheath. Power 750 W. Tension V mono 230. Length 3 m
MX-01	Particle and coalescence filter	Ref. <i>SUN-Control</i> ® Model PC 1410 E in stainless steel housing with FKM. Max. internal press. 4 bar . Max gas flow (1000 l air/h). Max operating Temp (-20 °C/200 °C)
TIC-01	Temperature Indicator controller (Automatic control for HX-01)	Ref. <i>VULCANIC</i> ® Box IP55 Type PT-100 – Internal controller for <i>VULCANIC</i> ® heating tube Type 10706
TI-02	Temperature Indicator	Type PT-100
TI-03	Temperature Indicator	Type PT-100
TIC-04	Temperature Indicator controller (Manual placing / linked to HX-02)	Ref. <i>VULCANIC</i> ® Type Thermostat with liq. Dilation. Sensor PT-100. Housing controller. Max tension 400 V.
PI-01	Pressure Indicator	Ref. <i>SWAGELOK</i> PGI-100B-BG4-LARX-ABJ. Range 0-4 bar. Screen 100 mm.
PIT-01	Pressure Indicator Transmitter	Ref. <i>KELLER</i> ® Type PAA-33XEi/10bar/81871.15 Range: 0-10 bar abs. Output: 4-20 mA. Supply: +10-28 VDC
PIT-02	Pressure Indicator Transmitter	Ref. <i>KELLER</i> ® Type PAA-23SEi/10bar/81155.10 Range: 0-10 bar abs. Output: 4-20 mA. Supply: +10-30 VDC
VA-01	Check valve	Ref. <i>SWAGELOK</i> ®. SS 1/2' NP
VA-02	Check valve	Ref. <i>DANFOSS 0371</i> . Cooper 1/4' NP Min. press. Drop 1.00 bar. Max. press. 90 bars
VP-01	Needle valve	Ref. <i>SWAGELOK</i> ® PFA. SS-18RS8. ½ NPT. Max press. 344 bar (-53 – 37 °C), 263 bar (232 °C)
VP-02	Needle valve	Ref. <i>SWAGELOK</i> ® PFA SS-18RS8. ½ NPT. Max press. 344 bar (-53 – 37 °C), 263 bar (232 °C)
VP-03	Needle valve	Ref. <i>SWAGELOK</i> ® PFA. SS-18RS8. ½ NPT Max press. 344 bar (-53 – 37 °C), 263 bar (232 °C)
VP-04	Needle valve	Ref. <i>SWAGELOK</i> ® PFA. SS-18RS8. 1/8' NPT Max press. 344 bar (-53 – 37 °C), 263 bar (232 °C)
VP-05	Needle valve	Ref. <i>SWAGELOK</i> ® PFA. SS-18RS8. 1/8' NPT Max press. 344 bar (-53 – 37 °C), 263 bar (232 °C)
VS-01	Security / Proportional valve	Ref. <i>SWAGELOK</i> ®SS-RL4S8-MO. ½ NPT. Stainless Steel. Possible manual handling. Set for 3.1 bars abs. max.
X-01	SO ₂ Outlet Composition measurement	NDIR calibration 0-4000 ppm
X-02	SO ₂ Outlet Composition measurement	NDIR calibration 0-4000 ppm
XV-01	Mixing flask Compressed isolation glass wool	Material SS. OD ~5 cm. L ~15 cm. Three inlet fittings 6 mm Used for isolating HX-01 and the 1/2' pipe between HX-01 and TI-02
Prototype du réacteur polyphasé		
	Reactor body in galvanic SS	Ref. <i>e-novelec</i> ® Gaine spiralee galvanisée – Longueur 3 m – Ø 100 mm
	Fluidization test tube	Transparent PP tube 120 mm OD.
	Cover plugs	Ref. <i>e-novelec</i> ® Bouchon mâle/femelle galva Ø 100 mm
	Internal Circular protection mesh	Ref. <i>ProSynergie</i> ® GPC - Grillage de Protection Circulaire - Ventilation et conduit d'air (Remplace le BMG- Bouchon Mâle Grillagé) Ø 100 mm
	Tubular flat angle tap	Ref. <i>OUEST Ventil</i> ® PEP - Piquage équerre plat 90° (PEP 90°- Ø 100 mm)
	Locking clips	Ref. <i>rs-online</i> ® Attache-support, trou lisse 10.7 mm. Charge maxi 45 Kg, épaisseur 16 mm
XG-01	Reactor's Internal granular mesh	Ref. <i>LaboModerne</i> ® DL1204 Tamis inox 100 mm – haut 40 mm Sieve (< 0.025 mm)
XG-02	Reactor's Internal granular mesh	Ref. <i>LaboModerne</i> ® DL1204 Tamis inox 100 mm – haut 40 mm Sieve (< 0.025 mm)
	Silicone Glue	Ref. <i>SILICOMET</i> - <i>LOCTITE</i> ® JS 544. Blue color. Strength fo breaking-point 1.7 MPa. Temp. Range -60 – 200 °C

	Sealing silicone O-rings Glass wool	Ref. <i>amazon.fr</i> . 120 mm OD / 114 mm ID. Temp -73 – 232 °C Ref. <i>Castorama®</i>
Système d'Infrarouge (NDIR) pour l'analyse de la composition du gaz		
	Infrared Analyzer Uras14	Ref. <i>Continuous gas analyzer ABB® 20200</i> . Module Uras14. Only the module to be supplied with 24 VDC from the central power supply. Specs to see in Manual 42/24-10 EN Rev 7. Power supply: 230 VAC / 50 Hz mono (P+T+N). Power needed 1 kVA Air supply: 6-8 bars dry and defatted Calibration <i>SO₂</i> for 0 – 4000 ppm and <i>NO</i> for 0 – 2000 ppm Ref. <i>SUN-Control®</i> Model PC 1410 E in stainless steel housing with FKM Viton o-ring.
MX-01	Particle and coalescence filter	Max internal press 4 bar (80 °C). Max gas flow (1000 l air/h). Max operating Temp (-20 °C/200 °C)
FX-01	Acid filter	Ref. <i>SUN-Control®</i> Model SF 20.13. Filter element 0.2 µm Max gas press 0.5 bar; max gas flow (300 l /h). Max operating Temp (-20 °C/140 °C)
SCC-E	Sample gas feed Unit	Ref. <i>ABB®</i> . Part No 23235-0-1211000 Power supply 230 V 50/60 Hz 200 VA Gas inlet Temp 10 – 45°C; gas flow rate 7 – 70 l/h. Inlet gas press 0.7 – 1.05 bar abs. Conducting parts in PPH, EPDM, PP-EPDM, elastomer, glass
XV-01	5-ports valve Plastic tubes	Ref. <i>ABB® 20200 conditioning module</i> . Material PVDF. Outlet to the SCC-E. Inlets: test-gas-feed, test-gqs-product, calibration gas, inert gas. Ref. <i>LEROI-MERLIN® Geolia</i> . 4x6 mm. Temp. -20 – 60 °C
C-01	Compresseur	Ref. <i>Guernet-89500 Villeneuve/Yonne</i> Power supply 230 V 50/60 Hz 200 VA Gas inlet Temp 10 – 45°C;
Système de refroidissement, ainsi que de filtration et d'absorption de gaz		
HX-03 et P-01	Cooling Bath Pen type pH meter	Ref. <i>AQUAVIE® ICE 800</i> . Dim 448x330x440 mm Power: 220/240 V – 50 Hz – ¼ HP. Max. pression 8 bars (32 L/min); Ref. <i>ATC</i> ; backing display; resolution 0.01; accuracy ±0.1 pH; Temperature 0 – 50 °C Material: PTFE or TEFLON.
V-01 et V-02	Plastic Containers (2)	Container 1- for Scrubbing solution – Vol 10 l Container 2 – for water bath – Vol 20 l
Système de filtration et de pré-conditionnement des solides		
	Set of Granular sieves	Ref. <i>LaboModerne®</i> DL1204 Tamis inox 200 mm – haut 32 mm Sieves : (0.125 mm, 0.140 mm, 0.250 mm, 0.280 mm, and 0.500 mm)
	Lid and Receiver plates	Ref. <i>LaboModerne®</i> DL1164 Fond et couvercle inox 200 mm – haut 32 mm

ANNEXE A6

PHOTOS DES PARTIES STRUCTURELLES DU BANC D'ESSAI



Figure A6.1. Photo de la cage en polycarbonate, équipée des ventilateurs, du système A.D.E.S.



Figure A6.4. Photo du bouton d'arrêt d'urgence et des boîtes électriques d'A.D.E.S.



Figure A6.2. Photo de la hotte de ventilation et du ventilateur principal



Figure A6.3. Photo du cylindre de SO₂ et son placement à côté d'A.D.E.S.



Figure A6.5. Photo du système de prétraitement pour l'analyse de la composition, ainsi que de l'analyseur NDIR



Figure A6.6. Photo des parties structurales d'A.D.E.S. :
PI-01 et XV-01



Figure A6.9. Photo des parties structurales d'A.D.E.S. :
FC-02 (émetteur – boîte grise), TIC-04 (boîte rouge) et
réacteur modulaire



Figure A6.7. Photo des parties structurales d'A.D.E.S. :
VS-01 (bouton rouge), VP-02 et XV-01



Figure A6.10. Photo du système de refroidissement de
l'échantillon de gaz : P-01, HX-03, V-2



Figure A6.8. Photo des parties structurales d'A.D.E.S. :
VP-02, FIC-01 et XV-01



Figure A6.11. Photo des systèmes d'alimentation d'air :
compresseur et la ligne du réseau d'utilité d'air

ANNEXE A7

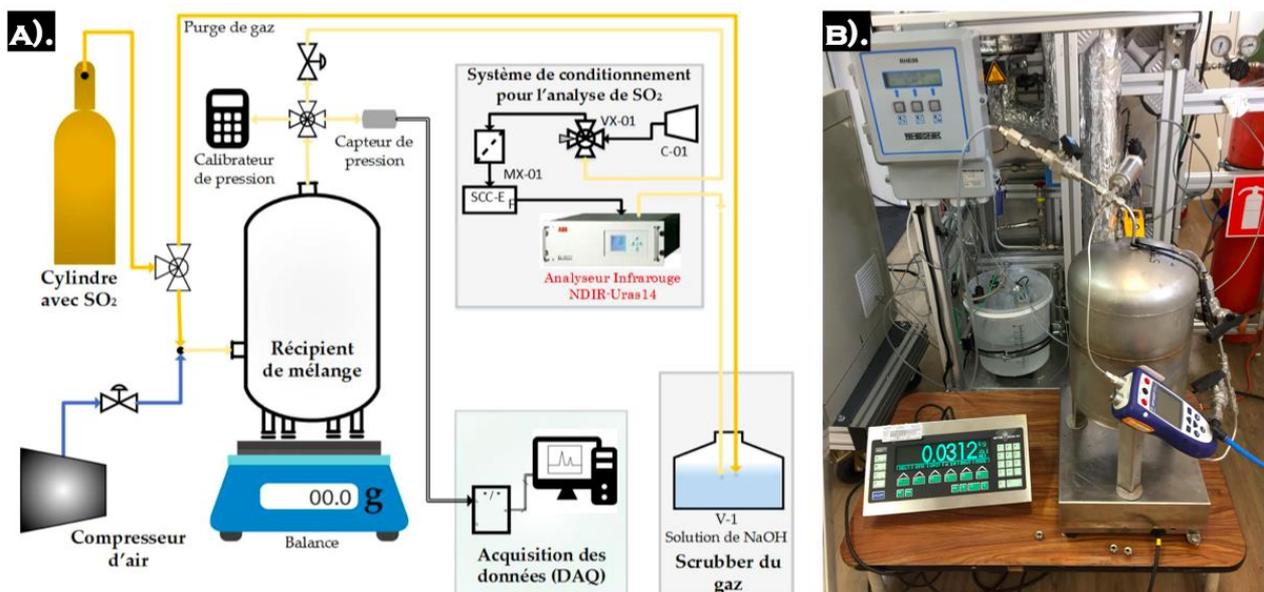
CALIBRATIONS DU SYSTÈME A.D.E.S.

A). CALIBRATION DE L'ANALYSEUR INFRAROUGE (NDIR)

Cette calibration est conduite en utilisant un gaz étalonné préparé avec une concentration de 4071 ppmv de SO₂ en air. Ce mélange de gaz est fait dans un récipient caractérisé avec un volume de 9,758 L, doté des capteurs de pression et de température. Un schéma et une photo de ce système, construit également dans le cadre de la thèse, sont présentés dans la Figure A7.1.

Afin de calibrer le NDIR, la préparation du gaz d'étalonnage est faite comme suit : du gaz enrichi en SO₂ (FON 100) est alimenté au récipient dans un premier temps, donnant ainsi une pression initiale laquelle est mesurée ; puis l'air de dilution est ajouté et la pression résultante également mesurée. La pression initiale et celle du mélange ont été d'abord estimées afin d'obtenir la concentration en SO₂ souhaitée. Parallèlement, la masse de gaz dans le réservoir est mesurée à l'aide de la balance à chaque étape décrite. Cette dernière mesure permet de reconformer les valeurs de concentration du mélange, lesquelles sont initialement déterminées à partir des valeurs des pressions. La variation des valeurs de concentration en SO₂ entre les deux méthodes est estimée de ± 6 ppmv.

En ce qui concerne la calibration de l'analyseur NDIR par rapport au signal en milliampères (mA) envoyé au système DAQ, la valeur de 4 ppmv est assignée pour 0 mA et celle de 4071 ppmv pour 20 mA. Après plusieurs cycles de mesures 0 à 4071 ppmv, la marge d'incertitude de l'analyseur est estimée de ± 3 ppmv.



B). CALIBRATION DU DÉBITMÈTRE (FI-02) POUR DES DÉBITS FAIBLES

Le débitmètre FI-02, du type Coriolis - commercialisé par RHEONIK®, est un des éléments principaux pour l'opération d'A.D.E.S, permettant les lectures du débit massique du gaz entrant dans le réacteur (Q_m). Ce débitmètre a été sujet d'une vérification de ses lectures de débits massiques, à l'aide d'un instrument de calibration disponible au laboratoire. Cependant,

lorsque FI-02 ne montre pas des lectures aux débits faibles (inférieurs à 0,68 g/s), une autre calibration de Q_m est conduite en fonction de la perte de charge du système (ΔP). Cette dernière calibration permet également une vérification auxiliaire du débitmètre pour les valeurs de débits élevées. L'équation caractéristique pour le débit massique en fonction de ΔP est développée à partir des données expérimentales de débit de gaz à des différentes conditions. Un arrangement mathématique est basé sur l'équation de Bernoulli (éq A7.1) couplée à celle de continuité (éq A7.2), en considérant la densité du gaz constante pour l'écoulement à travers le réacteur, permet d'arriver à l'expression de proportionnalité entre Q_m et ΔP (éq A7.3).

$$\Delta P = \frac{1}{2} \rho_G (U_G^L - U_G^0)^2 + \rho_G g Z \quad (\text{éq A7.1})$$

$$U_G^L = \sqrt{\frac{2(\Delta P / \rho_G + gZ)}{1 - (D_2/D_1)^4}} \quad (\text{éq A7.2})$$

$$Q_m = \rho_G U_G^L a \propto \Omega \Delta P^{1/2} \quad (\text{éq A7.3})$$

La Figure A7.2 montre des résultats expérimentaux de Q_m aux débits élevés, ainsi que la fonction de linéarisation obtenue pour Q_m applicable pour les débits faibles. Cette linéarisation considère également la différence de pression pour le réacteur sans débit, soit vide, soit chargé avec des solides ($\Delta P_{\text{vide/chargé}}$). Pour le réacteur vide, cette différence de pression concerne plutôt la différence de la valeur de référence pour les deux capteurs de pressions et elle est égale à 0,023282 bar. Outre cette différence entre les capteurs, la perte de charge moyenne par le lit des solides est estimée pour chaque expérience. Dans la Figure A7.2, les données de l'expérience No 1 correspondent au réacteur de fluidisation sans aucun garnissage, celles de l'expérience No 2 au réacteur en acier galvanisé sans garnissage et celles de l'expérience No 3 au réacteur de fluidisation avec une lit d'environ 1 cm de $\text{NaHCO}_3(s)$ ($d_p = 250 \mu\text{m}$). L'équation finale de calibration du débit utilisée pour les débits faibles de gaz, est donc présentée ci-dessous :

$$Q_m = 1,2958 (\Delta P - \Delta P_{\text{vide/chargé}})^{1/2} \quad (\text{éq A7.4})$$

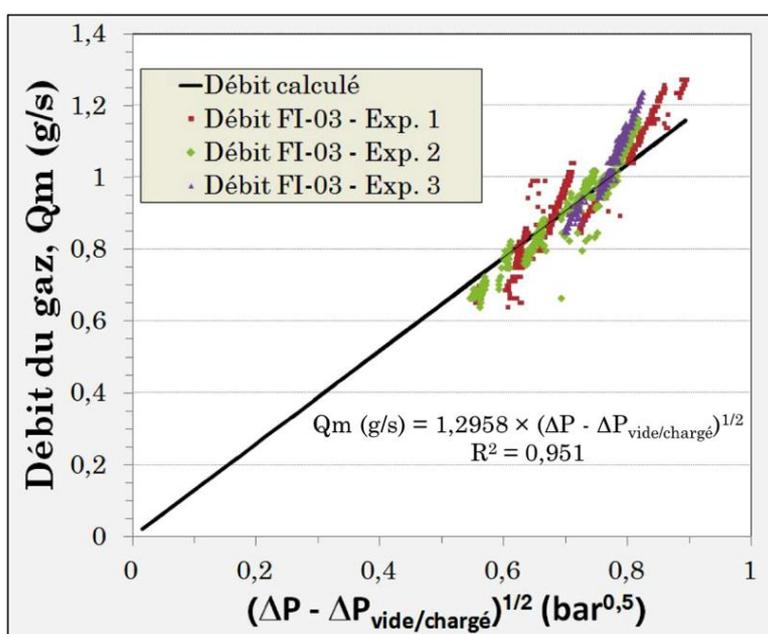


Figure A7.2. Calibration du débitmètre FI-02 du prototype A.D.E.S., en fonction de la perte de charge dans le réacteur

C). CALIBRATION DES THERMOCOUPLES (TYPE K) UTILISÉS DANS A.D.E.S.

Des thermocouples type K sont utilisés dans le prototype A.D.E.S. afin de surveiller la température des différents emplacements, tels que :

- La température de la solution du scrubber (V-1)
- La température d'eau de refroidissement (V-2)
- La température de la surface du réacteur

Ces thermocouples donnent un signal en tension électrique (TV) en volts, dont l'équation de calibration obtenue par rapport aux valeurs de températures est montrée ci-dessous, avec un $R^2 = 0,972$:

$$T = 17386,055 TV + 296,48 \quad (\text{éq A7.5})$$

ANNEXE A8

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'ÉLIMINATION DU SO₂ AVEC NaHCO₃(s)

Expérience « E » (cf. Tableau 3.14) : Elimination de SO_{2(g)} à l'aide du NaHCO_{3(s)}

$dp = 125 \mu\text{m}$; $z = 0,01 \text{ m}$; $T = (425,1 \pm 0,1) \text{ K}$; $Q_m = (1,02 \pm 0,01) \text{ g/s}$ et $X_{\text{SO}_2}^0 = (1517,42 \pm 108,81) \text{ ppmv}$.

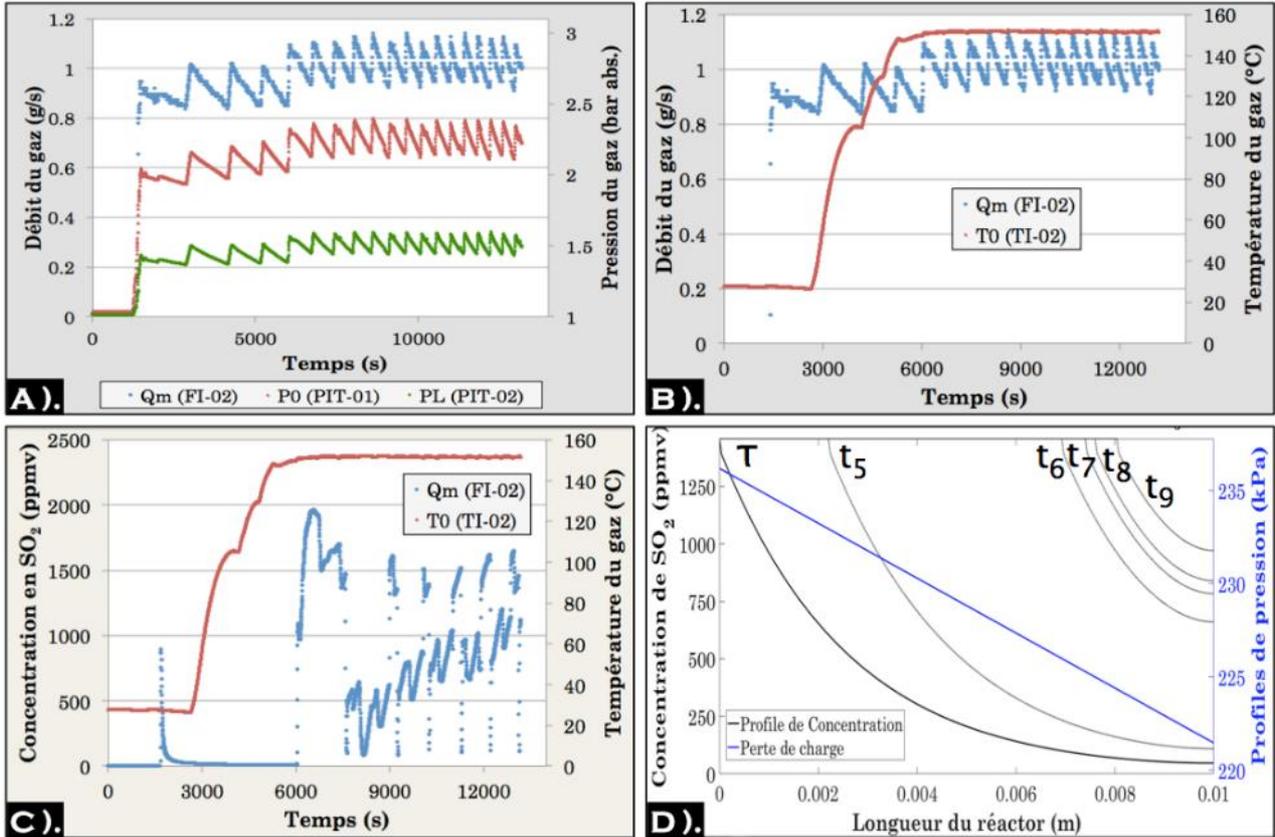


Figure A8.1. Résultats expérimentaux en fonction du temps (t) : A) P_0 , P_L et Q_m ; B) T_0 et Q_m ; et C) T_0 et X_{SO_2} . D) Résultat du modèle numérique pour le profil de concentration à différentes valeurs de moments ($t_i = t_0 + \Delta t_i$)

Tableau A8.1. Résultats du modèle en régime stationnaire

Étape No	T (K)	Q _m (g/s)	Validation Perte de charge					Modèle état stationnaire						
			P ₀ (kPa)	ΔP _{Exp.} (kPa)	ΔP _{Sim.} (kPa)	Erreur (%)	φ _{ajusté} (-)	D _{SO2} ^{Exp.} (m/s)	K ₂ ^{Exp.}	τ ^{Sim.} (s)	X _{SO2,0} (ppmv)	X _{SO2,L} ^{min.} (ppmv)	f ₁ (-)	
Sans Réaction (Air)														
1	300,3	0,888	200,33	7,12	7,20	1,10	0,324	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,852
2	378,3	0,870	202,85	11,35	11,38	0,26	0,328	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,999
3	402,3	0,924	212,18	12,56	12,67	0,91	0,339	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,997
4	421,4	0,938	217,34	14,42	14,85	2,96	0,339	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,999
Réaction (SO₂ + Solides)														
5	425,0	1,024	269,71	14,84	14,72	0,75	0,275	8,520 × 10 ⁻⁷	2,2139	0,0393	1517,42	47,026	0,99	

Tableau A8.2. Résultats du modèle en régime « pseudo-stationnaire »

Étape No	X _{SO2,L} ^{Exp.} (ppmv)	X _{SO2,L} ^{Sim.} (ppmv)	θ _{lit} (-)	τ _{sf} (s)	τ _{Decomp.} ^{Exp.} (s)	τ _{Decomp.} ^{B.L.} (s)
5	109,35 ± 71,47	109,67	0,180	0,0069	2492,4	2491,5
6	653,62 ± 116,68	660,98	0,420	0,0217	3548,5	11945,0
7	789,77 ± 118,43	784,33	0,520	0,0233	4496,7	14703,0
8	837,51 ± 95,78	840,33	0,560	0,0239	5348,8	16186,0
9	971,91 ± 61,20	971,19	0,640	0,0252	6377,0	20480,0

Expérience « F » (cf. Tableau 3.14) : Elimination de $\text{SO}_{2(g)}$ à l'aide du $\text{NaHCO}_{3(s)}$

$\text{dp} = 140 \mu\text{m}$; $z = 0,01 \text{ m}$; $T = (423,7 \pm 0,1) \text{ K}$; $Q_m = (0,98 \pm 0,01) \text{ g/s}$ et $X_{\text{SO}_2}^0 = (1551,85 \pm 105,23) \text{ ppmv}$.

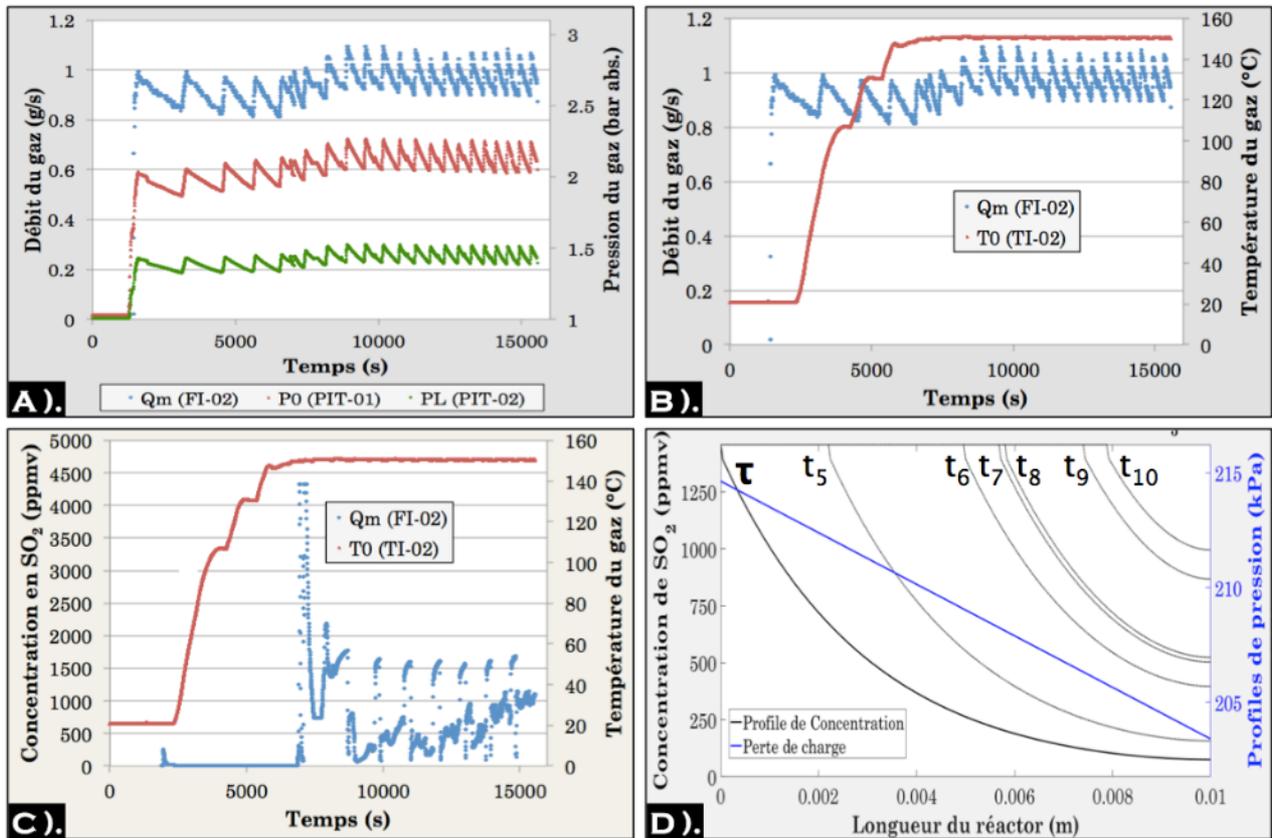


Figure A8.2. Résultats expérimentaux en fonction du temps (t) : A) P_0, P_L et Q_m ; B) T_0 et Q_m ; et C) T_0 et X_{SO_2} . D) Résultat du modèle numérique pour le profil de concentration à différentes valeurs de moments ($t_i = t_0 + \Delta t_i$)

Tableau A8.3. Résultats du modèle en régime stationnaire

Étape No	T (K)	Q_m (g/s)	Validation Perte de charge					Modèle état stationnaire						
			P_0 (kPa)	$\Delta P_{\text{Exp.}}$ (kPa)	$\Delta P_{\text{Sim.}}$ (kPa)	Erreur (%)	$\phi_{\text{ajusté}}$ (-)	$D_{\text{SO}_2}^{\text{Exp.}}$ (m/s)	$K_2^{\text{Exp.}}$	$\tau^{\text{Sim.}}$ (s)	$X_{\text{SO}_2,0}$ (ppmv)	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{min.}}$ (ppmv)	f_1 (-)	
Sans Réaction (Air)														
1	294,1	0,955	202,79	3,06	3,03	1,23	0,351	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,734
2	379,8	0,889	198,61	7,83	7,83	0,06	0,341	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,872
3	403,8	0,916	205,25	9,67	9,86	1,89	0,341	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,998
4	420,7	0,868	201,93	12,01	12,06	0,41	0,334	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,998
Réaction ($\text{SO}_2 + \text{Solides}$)														
5	423,7	0,981	217,04	11,55	11,24	2,66	0,275	$8,520 \times 10^{-7}$	2,1860	0,0411	1551,85	41,83	0,987	

Tableau A8.4. Résultats du modèle en régime « pseudo-stationnaire »

Étape No	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{Exp.}}$ (ppmv)	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{Sim.}}$ (ppmv)	θ_{lit} (-)	τ_{sf} (s)	$\tau_{\text{Decomp.}}^{\text{Exp.}}$ (s)	$\tau_{\text{Decomp.}}^{\text{B1. Sim.}}$ (s)
5	$157,68 \pm 86,93$	157,14	0,220	0,0077	2444,4	2549,7
6	$395,06 \pm 87,82$	396,71	0,500	0,0174	3250,4	6912,9
7	$504,56 \pm 62,32$	503,50	0,570	0,0198	5594,6	8622,3
8	$520,45 \pm 80,25$	523,74	0,580	0,0202	6535,7	8932,8
9	$870,25 \pm 99,57$	867,87	0,740	0,0258	7376,6	16487,0
10	$994,15 \pm 1,38$	995,35	0,790	0,0275	8339,9	21091,0

Expérience « G » (cf. Tableau 3.14) : Elimination de $\text{SO}_2(\text{g})$ à l'aide du $\text{NaHCO}_3(\text{s})$

$\text{dp} = 140 \mu\text{m}$; $z = 0,02 \text{ m}$; $T = (424,4 \pm 0,1) \text{ K}$; $Q_m = (0,93 \pm 0,01) \text{ g/s}$ et $X_{\text{SO}_2}^0 = (1209,45 \pm 239,17) \text{ ppmv}$.

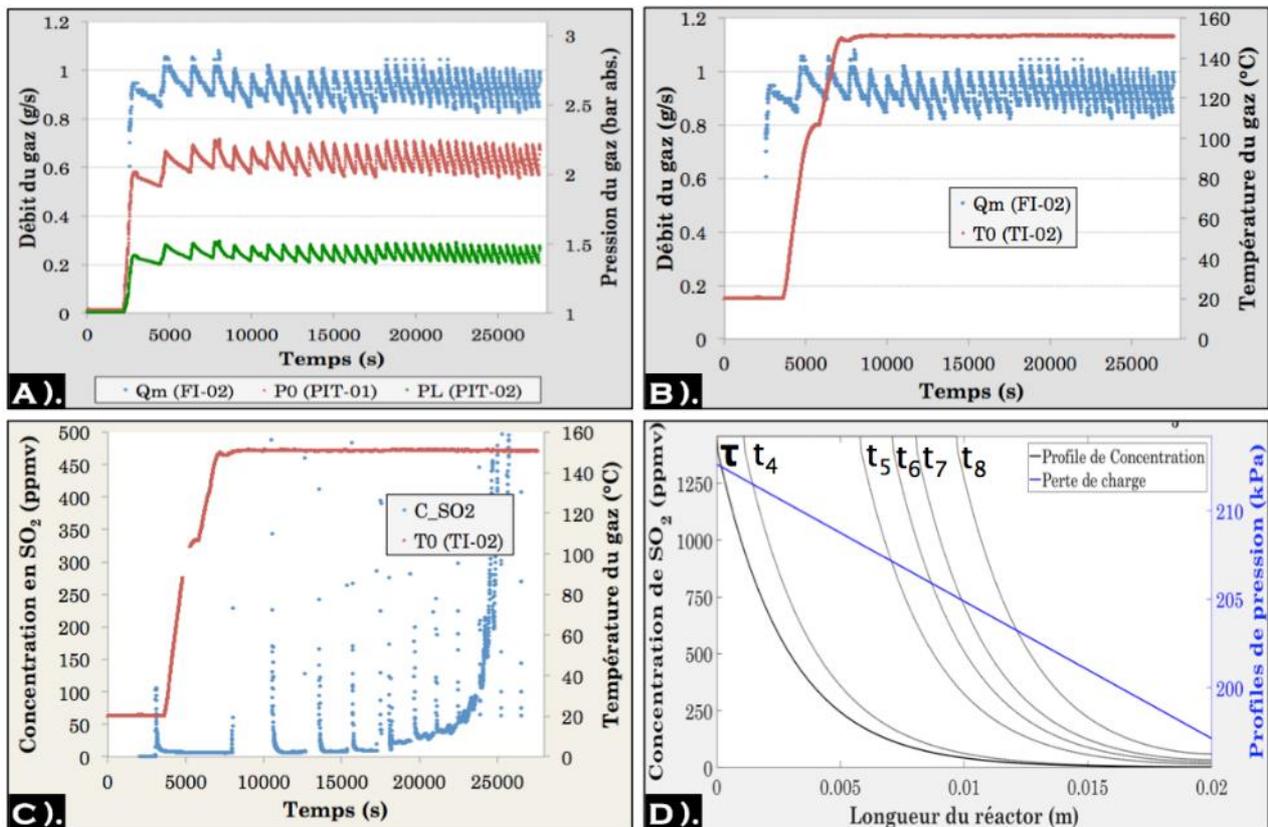


Figure A8.3. Résultats expérimentaux en fonction du temps (t) : A) P_0, P_L et Q_m ; B) T_0 et Q_m ; et C) T_0 et X_{SO_2} . D) Résultat du modèle numérique pour le profil de concentration à différentes valeurs de moments ($t_i = t_0 + \Delta t_i$)

Tableau A8.5. Résultats du modèle en régime stationnaire

Etape No	T (K)	Q_m (g/s)	Validation Perte de charge					Modèle état stationnaire					
			P_0 (kPa)	$\Delta P_{\text{Exp.}}$ (kPa)	$\Delta P_{\text{Sim.}}$ (kPa)	Erreur (%)	$\phi_{\text{ajusté}}$ (-)	$D_{\text{SO}_2}^{\text{Exp.}}$ (m/s)	$K_2^{\text{Exp.}}$	$\tau^{\text{Sim.}}$ (s)	$X_{\text{SO}_2,0}$ (ppmv)	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{min.}}$ (ppmv)	f_1 (-)
Sans Réaction (Air)													
1	293,5	0,889	195,79	6,24	6,24	0,03	0,342	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,913
2	379,8	0,948	207,17	8,98	8,97	0,12	0,369	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,925
3	422,2	0,938	211,33	13,00	13,08	0,62	0,367	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,943
Réaction (SO_2 + Solides)													
4	424,4	0,928	212,62	15,45	15,50	0,34	0,298	$8,520 \times 10^{-4}$	1,9083	0,2162	0,0925	1209,45	1,982

Tableau A8.6. Résultats du modèle en régime « pseudo-stationnaire »

Etape No	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{Exp.}}$ (ppmv)	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{Sim.}}$ (ppmv)	θ_{lit} (-)	τ_{sf} (s)	$\tau_{\text{Decomp.}}^{\text{Exp.}}$ (s)	$\tau_{\text{Decomp.}}^{\text{B1}}$ (s)
4	$2,89 \pm 0,34$	2,92	0,055	0,0019	8809,0	8332,7
5	$15,12 \pm 0,75$	15,21	0,290	0,0101	10972,3	10270,0
6	$24,05 \pm 2,11$	24,02	0,355	0,0124	12570,3	11659,0
7	$33,54 \pm 3,37$	33,53	0,400	0,0139	13983,6	14435,0
8	$60,20 \pm 10,36$	59,88	0,485	0,0169	15333,5	14998,0

Expérience « H » (cf. Tableau 3.14) : Elimination de $\text{SO}_2(g)$ à l'aide du $\text{NaHCO}_3(s)$

$\text{dp} = 140 \mu\text{m}$; $z = 0,03 \text{ m}$; $T = (423,7 \pm 0,1) \text{ K}$; $Q_m = (1,02 \pm 0,02) \text{ g/s}$ et $X_{\text{SO}_2}^0 = (1236,16 \pm 71,67) \text{ ppmv}$.

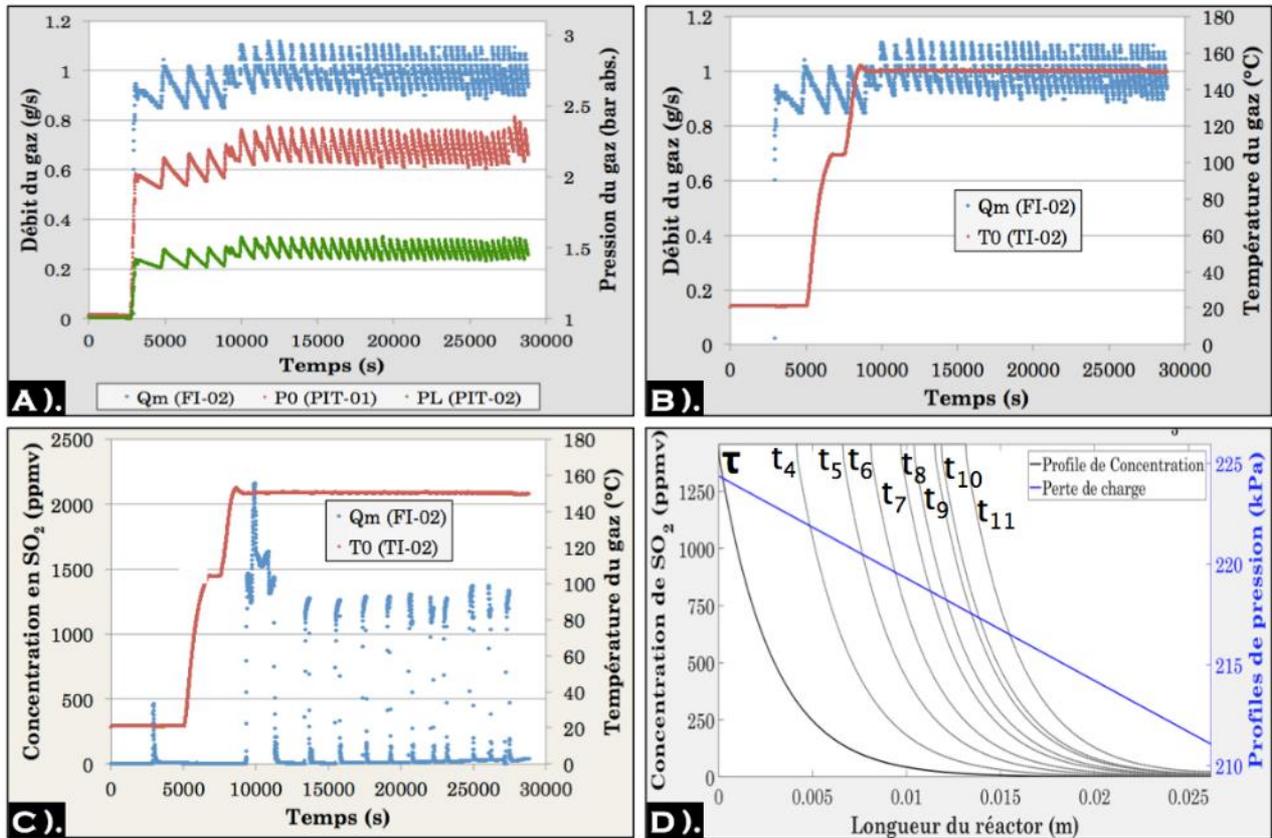


Figure A8.4. Résultats expérimentaux en fonction du temps (t) : A) P_0, P_L et Q_m ; B) T_0 et Q_m ; et C) T_0 et X_{SO_2} . D) Résultat du modèle numérique pour le profil de concentration à différentes valeurs de moments ($t_i = t_0 + \Delta t_i$)

Tableau A8.7. Résultats du modèle en régime stationnaire

Etape No	T (K)	Q_m (g/s)	Validation Perte de charge					Modèle état stationnaire					
			P_0 (kPa)	$\Delta P_{\text{Exp.}}$ (kPa)	$\Delta P_{\text{Sim.}}$ (kPa)	Erreur (%)	$\phi_{\text{ajusté}}$ (-)	$D_{\text{SO}_2}^{\text{Exp.}}$ (m/s)	$K_2^{\text{Exp.}}$	$\tau^{\text{Sim.}}$ (s)	$X_{\text{SO}_2,0}$ (ppmv)	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{min.}}$ (ppmv)	f_1 (-)
Sans Réaction (Air)													
1	294,3	0,850	195,05	7,55	7,85	3,97	0,342	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	1,321
2	377,3	0,953	212,16	9,46	9,47	0,08	0,387	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,986
3	423,8	0,948	216,72	13,10	13,03	0,50	0,394	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,991
Réaction ($\text{SO}_2 + \text{Solides}$)													
4	423,8	1,02	227,32	13,39	13,29	0,74	0,327	$8,520 \times 10^{-7}$	2,187	0,1114	1236,16	0,2366	0,985

Tableau A8.8. Résultats du modèle en régime « pseudo-stationnaire »

Etape No	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{Exp.}}$ (ppmv)	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{Sim.}}$ (ppmv)	θ_{lit} (-)	τ_{sf} (s)	$\tau_{\text{Decomp.}}^{\text{Exp.}}$ (s)	$\tau_{\text{Decomp.}}^{\text{B.I.}}$ (s)
4	$0,69 \pm 0,37$	1,015	0,156	0,0054	3009,78	3381,9
5	$2,39 \pm 0,54$	2,39	0,252	0,0088	7148,215	13730
6	$4,02 \pm 0,58$	4,02	0,309	0,0108	8911,76	15483
7	$7,01 \pm 1,86$	70,1	0,370	0,0129	10446,035	17548
8	$8,87 \pm 1,19$	8,87	0,397	0,0138	11915,652	18446
9	$13,08 \pm 1,42$	13,08	0,439	0,0153	12797,422	19814
10	$14,93 \pm 1,13$	14,93	0,450	0,0157	14619,75	20282
11	$23,46 \pm 1,29$	23,46	0,500	0,0174	15954,16	22031

Expérience « I » (cf. Tableau 3.14) : Elimination de $\text{SO}_{2(g)}$ à l'aide du $\text{NaHCO}_{3(s)}$

$dp = 250 \mu\text{m}$; $z = 0,01 \text{ m}$; $T = (424,7 \pm 0,1) \text{ K}$; $Q_m = (1,04 \pm 0,02) \text{ g/s}$ et $X_{\text{SO}_2}^0 = (1994,80 \pm 693,38) \text{ ppmv}$.

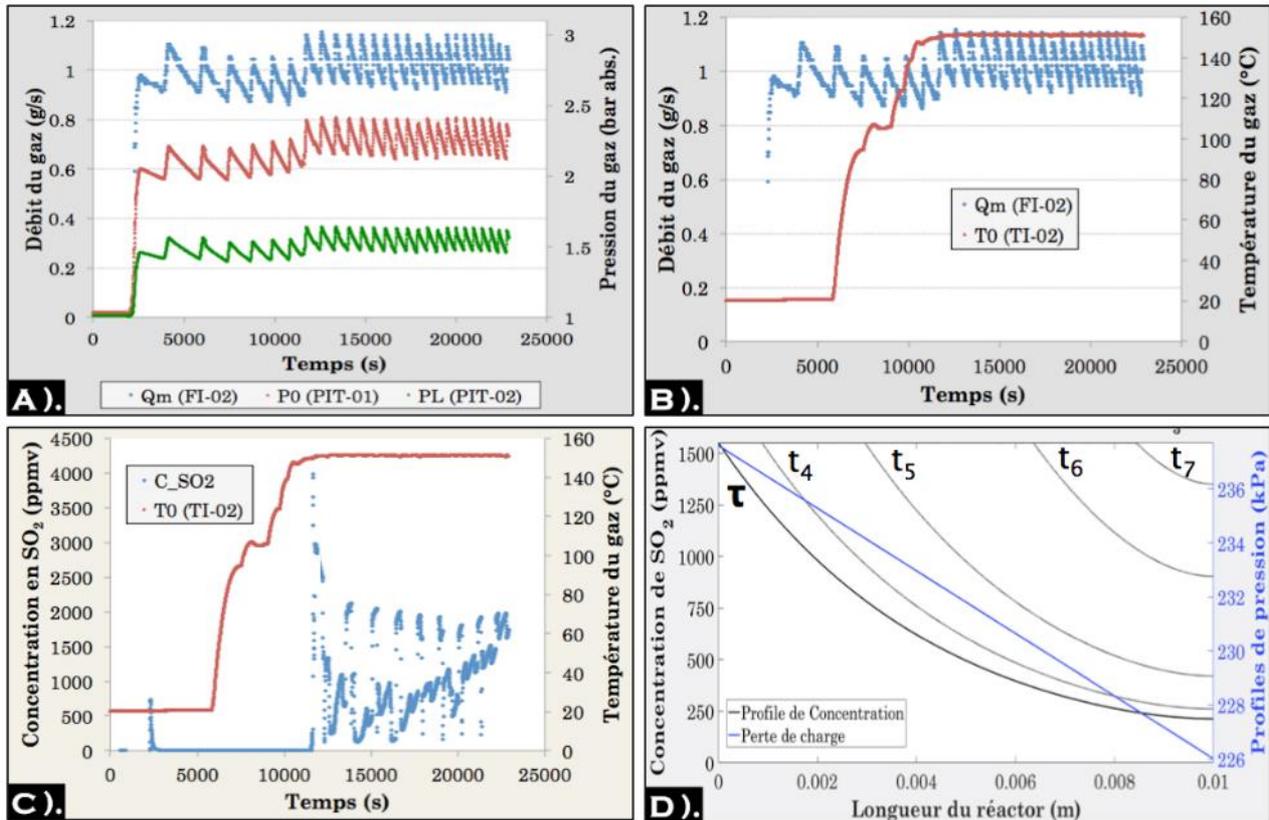


Figure A8.5. Résultats expérimentaux en fonction du temps (t) : A). P_0, P_L et Q_m ; B). T_0 et Q_m ; et C) T_0 et X_{SO_2} . D) Résultat du modèle numérique pour le profil de concentration à différentes valeurs de moments ($t_i = t_0 + \Delta t_i$)

Tableau A8.9. Résultats du modèle en régime stationnaire

Etape No	T (K)	Q_m (g/s)	Validation Perte de charge					Modèle état stationnaire					
			P_0 (kPa)	$\Delta P_{\text{Exp.}}$ (kPa)	$\Delta P_{\text{Sim.}}$ (kPa)	Erreur (%)	$\phi_{\text{ajusté}}$ (-)	$D_{\text{SO}_2}^{\text{Exp.}}$ (m/s)	$K_2^{\text{Exp.}}$	$\tau^{\text{Sim.}}$ (s)	$X_{\text{SO}_2,0}$ (ppmv)	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{min.}}$ (ppmv)	f_1 (-)
Sans Réaction (Air)													
1	293,7	0,945	201,86	2,69	2,68	0,43	0,232	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,999
2	379,1	0,915	204,56	8,29	8,22	0,90	0,207	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,996
3	421,6	0,936	212,81	11,29	11,32	0,25	0,203	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,995
Réaction ($\text{SO}_2 + \text{Solides}$)													
4	424,7	1,04	235,56	11,503	11,576	0,63	0,218	$8,520 \times 10^{-7}$	1,1623	0,0292	1994,8	213,41	0,907

Tableau A8.10. Résultats du modèle en régime « pseudo-stationnaire »

Etape No	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{Exp.}}$ (ppmv)	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{Sim.}}$ (ppmv)	θ_{lit} (-)	τ_{sf} (s)	$\tau_{\text{Decomp.}}^{\text{Exp.}}$ (s)	$\tau_{\text{Decomp.}}^{\text{B.1.}}$ (s)
4	$260,28 \pm 21,89$	261,11	0,092	0,0036	754,23	711,49
5	$418,30 \pm 44,56$	420,42	0,296	0,0121	2341,84	2620,60
6	$903,58 \pm 25,73$	903,37	0,636	0,0260	5191,16	7908,20
7	$1351,31 \pm 21,03$	1350,50	0,844	0,0345	8017,20	16777,00

Expérience « K » (cf. Tableau 3.14) : Elimination de $\text{SO}_2(\text{g})$ à l'aide du $\text{NaHCO}_3(\text{s})$

$\text{dp} = 250 \mu\text{m}$; $z = 0,03 \text{ m}$; $T = (424,8 \pm 0,1) \text{ K}$; $Q_m = (1,01 \pm 0,01) \text{ g/s}$ et $X_{\text{SO}_2}^0 = (1458,32 \pm 137,83) \text{ ppmv}$.

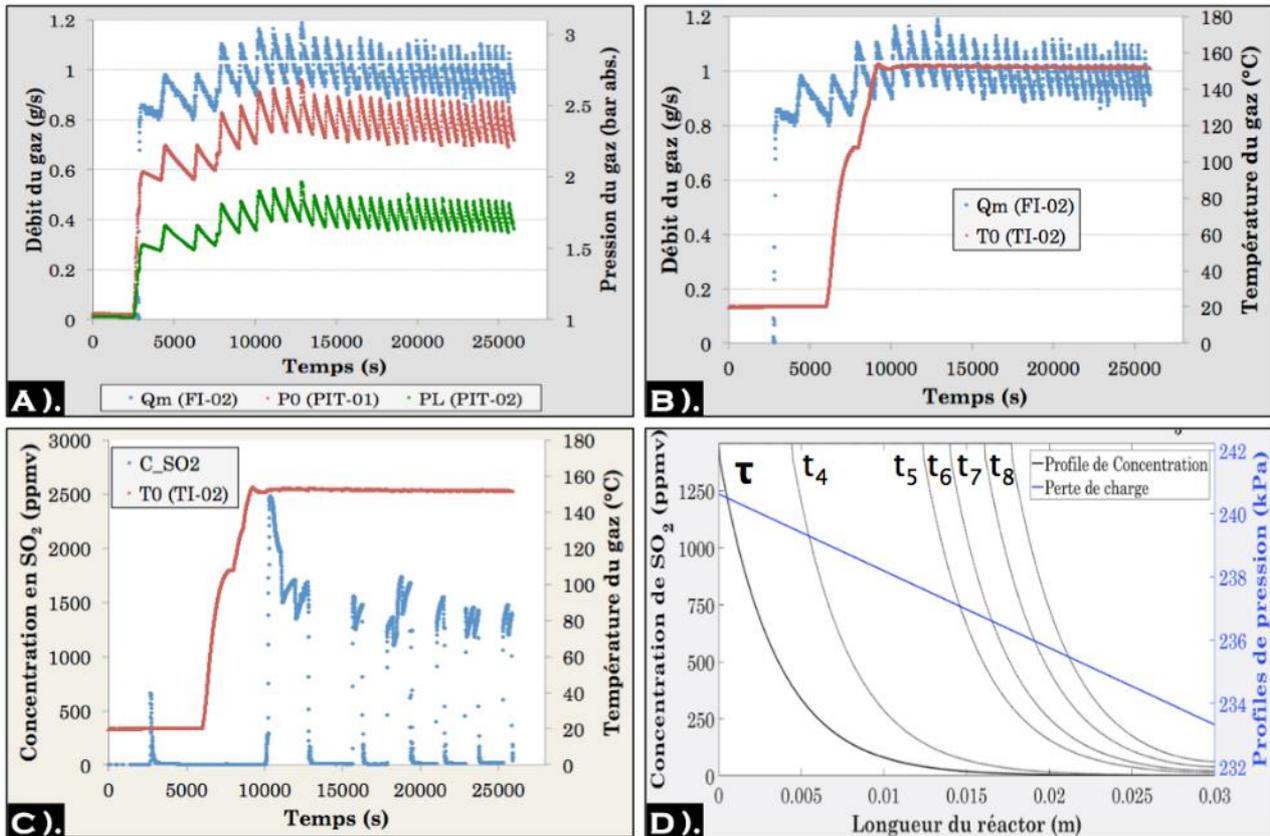


Figure A8.6. Résultats expérimentaux en fonction du temps (t) : A) P_0, P_L et Q_m ; B) T_0 et Q_m ; et C) T_0 et X_{SO_2} . D) Résultat du modèle numérique pour le profil de concentration à différentes valeurs de moments ($t_i = t_0 + \Delta t_i$)

Tableau A8.11. Résultats du modèle en régime stationnaire

Étape No	T (K)	Q_m (g/s)	Validation Perte de charge					Modèle état stationnaire					
			P_0 (kPa)	$\Delta P_{\text{Exp.}}$ (kPa)	$\Delta P_{\text{Sim.}}$ (kPa)	Erreur (%)	$\phi_{\text{ajusté}}$ (-)	$D_{\text{SO}_2}^{\text{Exp.}}$ (m/s)	$K_2^{\text{Exp.}}$	$\tau^{\text{Sim.}}$ (s)	$X_{\text{SO}_2,0}$ (ppmv)	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{min.}}$ (ppmv)	f_1 (-)
Sans Réaction (Air)													
1	293,2	0,933	215,64	0,20	0,20	0,44	0,55	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	1,023
2	379,4	0,891	208,72	2,54	2,55	0,42	0,361	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,996
3	425,1	0,997	236,72	5,50	5,49	0,21	0,339	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,996
Réaction ($\text{SO}_2 + \text{Solides}$)													
4	424,8	1,011	240,62	7,470	7,297	2,32	0,299	$8,520 \times 10^{-7}$	1,2854	0,1299	1458,82	0,391	0,953

Tableau A8.12. Résultats du modèle en régime « pseudo-stationnaire »

Étape No	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{Exp.}}$ (ppmv)	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{Sim.}}$ (ppmv)	θ_{lit} (-)	τ_{sf} (s)	$\tau_{\text{Decomp.}}^{\text{Exp.}}$ (s)	$\tau_{\text{Decomp.}}^{\text{B.I.}}$ (s)
4	$1,39 \pm 0,28$	1,40	0,147	0,0060	4756,6	4777,4
5	$13,64 \pm 0,92$	13,56	0,413	0,0169	16276,5	13573,0
6	$21,66 \pm 1,36$	21,59	0,467	0,0191	18493,7	15407,0
7	$39,10 \pm 2,71$	39,43	0,537	0,022	20649,1	17934,0
8	$62,36 \pm 4,90$	62,76	0,590	0,0241	21714,4	20035,0

Expérience « L » (cf. Tableau 3.14) : Elimination de $\text{SO}_{2(g)}$ à l'aide du $\text{NaHCO}_{3(s)}$

Mélange commercial ; $z = 0,03 \text{ m}$; $T = (395,6 \pm 0,1) \text{ K}$; $Q_m = (1,24 \pm 0,03) \text{ g/s}$ et $X_{\text{SO}_2}^0 = (1989,40 \pm 21,89) \text{ ppmv}$

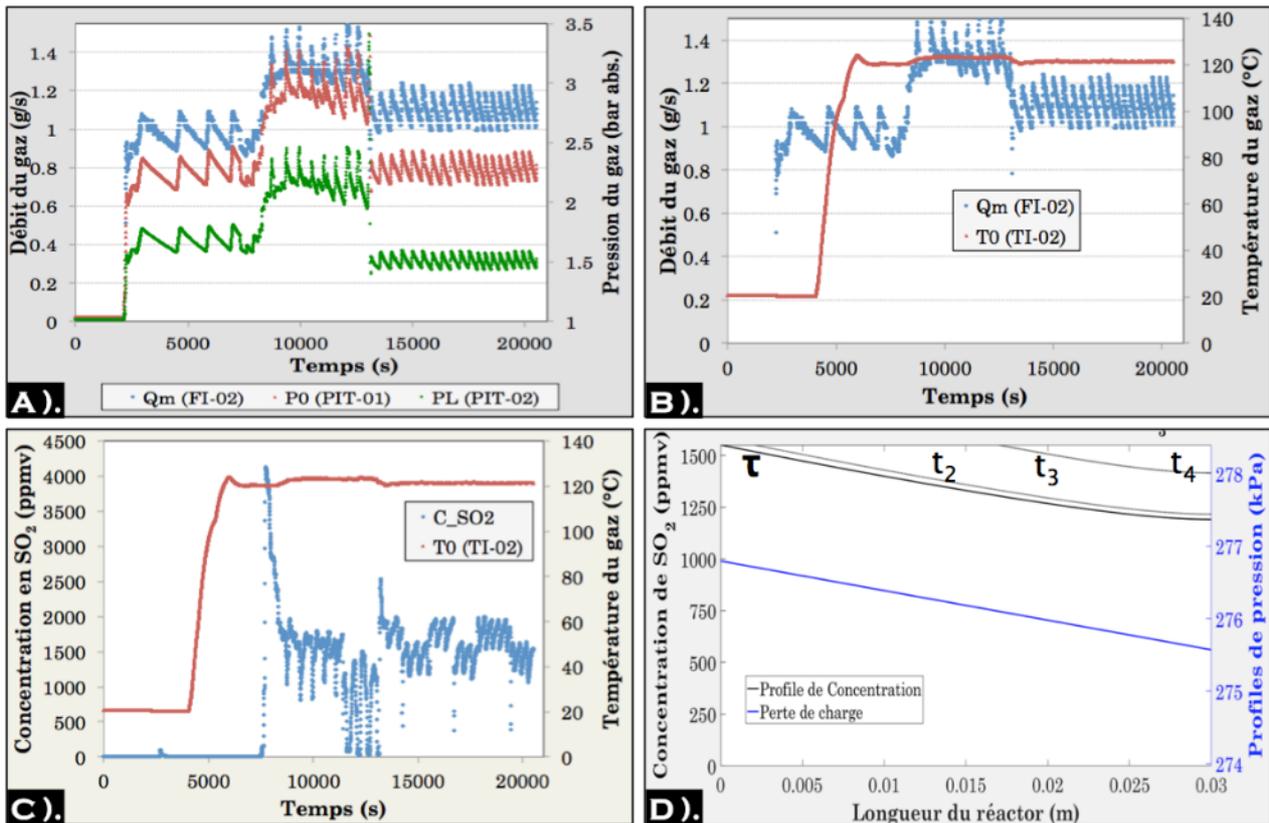


Figure A8.7. Résultats expérimentaux en fonction du temps (t) : A) P_0, P_L et Q_m ; B) T_0 et Q_m ; et C) T_0 et X_{SO_2} . D) Résultat du modèle numérique pour le profil de concentration à différentes valeurs de moments ($t_i = t_0 + \Delta t_i$)

Tableau A8.13. Résultats du modèle en régime stationnaire

Etape No	T (K)	Q_m (g/s)	Validation Perte de charge					Modèle état stationnaire					
			P_0 (kPa)	$\Delta P_{\text{Exp.}}$ (kPa)	$\Delta P_{\text{Sim.}}$ (kPa)	Erreur (%)	$\phi_{\text{ajusté}}$ (-)	$D_{\text{SO}_2}^{\text{Exp.}}$ (m/s)	$K_2^{\text{Exp.}}$	$\tau^{\text{Sim.}}$ (s)	$X_{\text{SO}_2,0}$ (ppmv)	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{min.}}$ (ppmv)	f_1 (-)
Sans Réaction (Air)													
1	395,8	1,001	234,49	2,19	2,27	3,78	0,454	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	1,052
Réaction (SO_2 + Solides)													
2	394,650	1,238	280,46	1,20	1,22	1,93	0,463	$8,553 \times 10^{-6}$	0,0179	0,1653	1989,40	1167,7	0,971

Tableau A8.14. Résultats du modèle en régime « pseudo-stationnaire »

Etape No	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{Exp.}}$ (ppmv)	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{Sim.}}$ (ppmv)	θ_{lit} (-)	τ_{sf} (s)	$\tau_{\text{Decomp.}}^{\text{Exp.}}$ (s)	$\tau_{\text{Decomp.}}^{\text{B1.}}$ (s)
2	$1217,24 \pm 161,50$	1216,5	0,067	0,0045	5261,9	5261,9
3	$1415,24 \pm 143,50$	1415,3	0,563	0,0209	7598,4	22971,0
4	$1416,95 \pm 130,42$	1416,0	0,567	0,0210	9999,2	23090,0

Expérience « M » (cf. Tableau 3.14) : Elimination de $\text{SO}_2(g)$ à l'aide du $\text{NaHCO}_3(s)$

Mélange commercial ; $z = 0,03 \text{ m}$; $T = (426,2 \pm 0,3) \text{ K}$; $Q_m = (1,17 \pm 0,02) \text{ g/s}$ et $X_{\text{SO}_2}^0 = (1384,38 \pm 205,81) \text{ ppmv}$

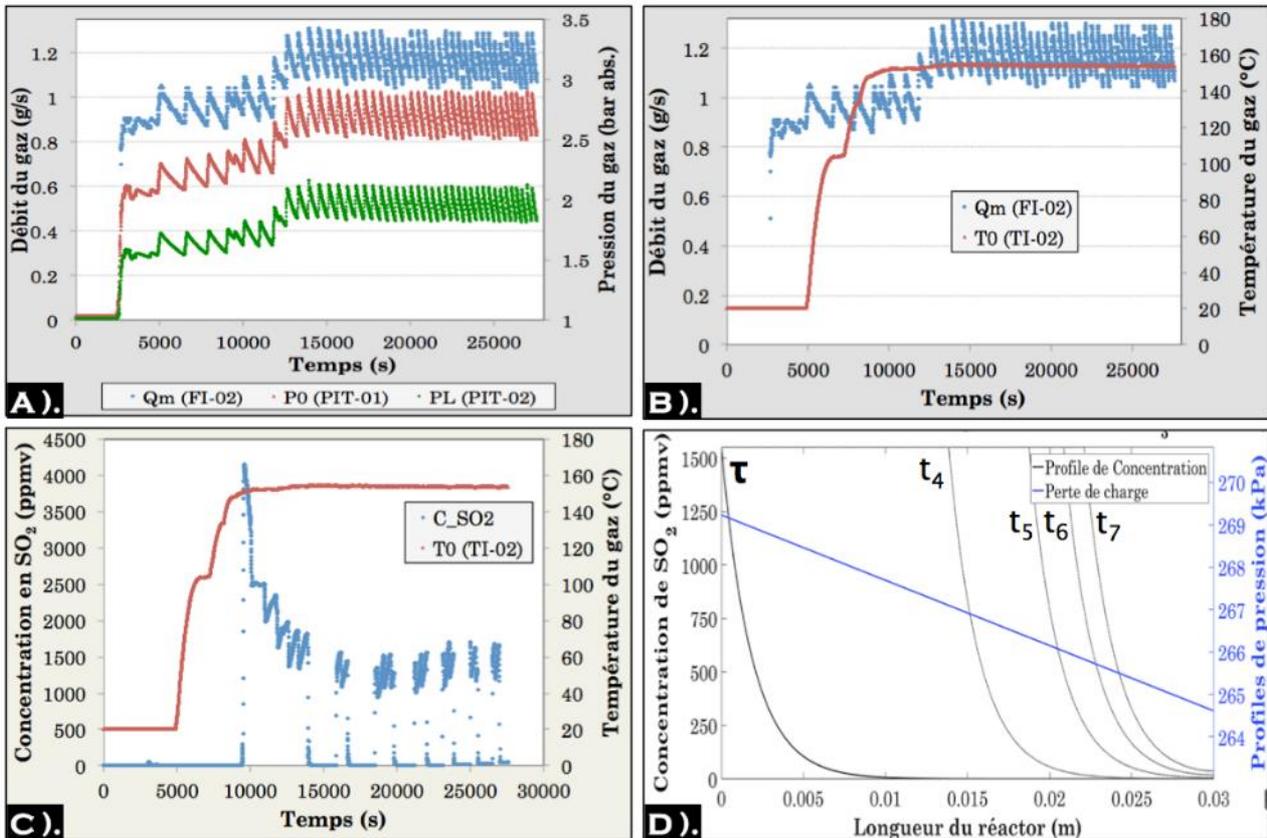


Figure A8.8. Résultats expérimentaux en fonction du temps (t) : A). P_0, P_L et Q_m ; B). T_0 et Q_m ; et C) T_0 et X_{SO_2} . D) Résultat du modèle numérique pour le profil de concentration à différentes valeurs de moments ($t_i = t_0 + \Delta t_i$)

Tableau A8.15. Résultats du modèle en régime stationnaire

Etape No	T (K)	Q_m (g/s)	Validation Perte de charge					Modèle état stationnaire					
			P_0 (kPa)	$\Delta P_{\text{Exp.}}$ (kPa)	$\Delta P_{\text{Sim.}}$ (kPa)	Erreur (%)	$\phi_{\text{ajusté}}$ (-)	$D_{\text{SO}_2}^{\text{Exp.}}$ (m/s)	$K_2^{\text{Exp.}}$	$\tau^{\text{Sim.}}$ (s)	$X_{\text{SO}_2,0}$ (ppmv)	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{min.}}$ (ppmv)	f_1 (-)
Sans Réaction (Air)													
1	293,2	0,887	208,94	0,68	0,68	0,71	0,454	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	1,063
2	376,7	0,968	225,87	1,95	1,96	0,50	0,410	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,997
3	421,2	0,894	220,98	7,26	7,52	3,55	0,325	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,976
Réaction ($\text{SO}_2 + \text{Solides}$)													
4	426,2	1,169	272,80	4,61	4,62	0,23	0,358	$8,52 \times 10^{-6}$	3,4440	0,1344	1384,38	0,0265	0,965

Tableau A8.16. Résultats du modèle en régime « pseudo-stationnaire »

Etape No	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{Exp.}}$ (ppmv)	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{Sim.}}$ (ppmv)	θ_{lit} (-)	τ_{sf} (s)	$\tau_{\text{Decomp.}}^{\text{Exp.}}$ (s)	$\tau_{\text{Decomp.}}^{\text{B.L.}}$ (s)
4	$0,44 \pm 0,35$	0,448	0,460	0,0170	13294,3	13240,0
5	$6,22 \pm 1,32$	6,204	0,623	0,0230	15078,4	18015,0
6	$19,22 \pm 1,37$	19,140	0,693	0,0256	16496,5	20224,0
7	$37,03 \pm 7,30$	37,426	0,737	0,0272	17828,8	21774,0

Expérience « N » (cf. Tableau 3.14) : Elimination de $\text{SO}_2(\text{g})$ à l'aide du $\text{NaHCO}_3(\text{s})$

Mélange commercial ; $z = 0,03 \text{ m}$; $T = (447,3 \pm 0,1) \text{ K}$; $Q_m = (0,98 \pm 0,09) \text{ g/s}$ et $X_{\text{SO}_2}^0 = (2221,16 \pm 503,13) \text{ ppmv}$

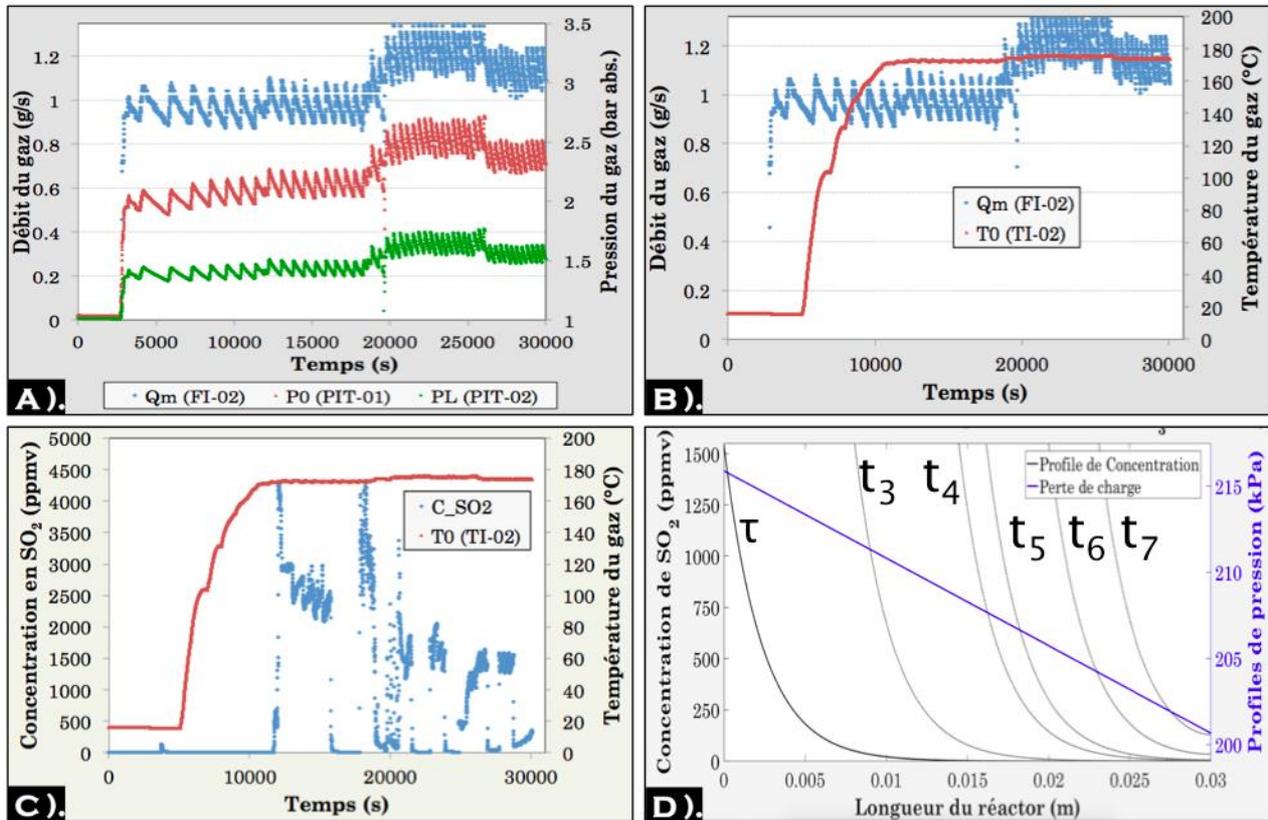


Figure A8.9. Résultats expérimentaux en fonction du temps (t) : A) P_0, P_L et Q_m ; B) T_0 et Q_m ; et C) T_0 et X_{SO_2} . D) Résultat du modèle numérique pour le profil de concentration à différentes valeurs de moments ($t_i = t_0 + \Delta t_i$)

Tableau A8.17. Résultats du modèle en régime stationnaire

Etape No	T (K)	Q_m (g/s)	Validation Perte de charge					Modèle état stationnaire						
			P_0 (kPa)	$\Delta P_{\text{Exp.}}$ (kPa)	$\Delta P_{\text{Sim.}}$ (kPa)	Erreur (%)	$\phi_{\text{ajusté}}$ (-)	$D_{\text{SO}_2}^{\text{Exp.}}$ (m/s)	$K_2^{\text{Exp.}}$	$\tau^{\text{Sim.}}$ (s)	$X_{\text{SO}_2,0}$ (ppmv)	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{min.}}$ (ppmv)	f_1 (-)	
Sans Réaction (Air)														
1	288,9	1,030	208,67	2,16	2,14	1,13	0,416	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	1,730
2	444,3	0,948	208,46	12,30	12,38	0,61	0,371	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0,996
Réaction ($\text{SO}_2 + \text{Solides}$)														
3	447,3	0,978	215,89	15,23	15,23	0,04	0,270	$8,54 \times 10^{-4}$	2,4483	0,1229	2221,16	0,007	0,968	

Tableau A8.18. Résultats du modèle en régime « pseudo-stationnaire »

Etape No	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{Exp.}}$ (ppmv)	$X_{\text{SO}_2,L}^{\text{Sim.}}$ (ppmv)	θ_{lit} (-)	τ_{sf} (s)	$\tau_{\text{Decomp.}}^{\text{Exp.}}$ (s)	$\tau_{\text{Decomp.}}^{\text{B.I.}}$ (s)
3	$0,206 \pm 0,20$	0,2079	0,2667	0,0101	5756,84	5745,7
4	$3,21 + -2,34$	3,2092	0,48	0,0182	11035,5	10355
5	$6,64 \pm 4,74$	6,6391	0,5367	0,0203	13550,63	11594
6	$34,59 \pm 15,00$	34,4431	0,6667	0,0253	16637,1	14573
7	$128,60 \pm 18,93$	129,6346	0,77	0,0292	18816,86	17539

RÉSUMÉ

Le biogaz est une source d'énergie qui intéresse de plus en plus l'Europe et notamment la France pour ses avantages environnementaux et économiques. Produit de la fermentation de matière organique, il contient du biométhane. Ce dernier est une alternative plus durable aux énergies fossiles. Cependant, à l'état brut, les polluants dans le biogaz peuvent provoquer des dégâts sur la santé et l'environnement, notamment en raison de la présence de siloxanes et des composés soufrés.

L'objectif de cette recherche consiste donc à développer des méthodes améliorantes à la fois économiquement et écologiquement la désulfuration du biogaz, dans le but de les intégrer aux unités de traitement du biogaz déjà existantes et présentes sur le territoire. A partir d'un état de l'art sur les propriétés du biogaz et ses traitements de purification, deux procédés ont été particulièrement mis en avant et étudiés dans cette thèse.

Le premier correspond au traitement de la désulfuration en précombustion consistant à éliminer le H₂S et les siloxanes à travers un réacteur polyphasé à barbotage gaz-liquide spécifique, utilisant un nouveau solvant avec des propriétés « superacides ».

Le second, quant à lui, correspond au traitement en postcombustion de la désulfuration des fumées provenant de la combustion du gaz, via un réacteur polyphasé à lit fixe gaz-solide. Pour ce faire, un prototype de l'unité de désulfuration est intégralement conçu, construit et testé dans le cadre de la thèse.

Cette thèse présente notamment le développement des différents modèles numériques, ainsi que les résultats d'expériences en laboratoire, confirmant l'efficacité de ces procédés innovants.

MOTS CLÉS

Biogaz, siloxanes, composés soufrés, réacteur polyphasé, superacide, prototype

ABSTRACT

Biogas. It is an energy source increasingly popular in Europe, remarkably in France, due to its environmental-friendly and economic-saving capabilities. It is produced by the organic matter fermentation, leading to biomethane production, as a sustainable alternative to fossil fuels. Nevertheless, as a raw gas, pollutants in biogas lead to environmental, health and process-related issues, especially because of its unique content on sulfur compounds.

The objective of this research is to develop new processes, economically and environmentally feasible, for biogas desulfurization, seeking a process integration in existing biogas treatment units in France. Considering the state of the art on biogas properties and its possible purification treatments, two processes have been identified and studied in this thesis.

The first process is a precombustion desulfurization treatment aiming to eliminate the H₂S and the siloxanes through a gas-liquid bubbling-typed polyphasic reactor. This reactor is equipped with a new solvent with "superacid" properties.

The second process is a postcombustion desulfurization treatment for stack gas, through a gas-solid fixed-bed polyphasic reactor. A prototype of this unit was entirely designed, built and tested in the thesis.

This thesis describes the applied research method, the developed numerical models, and the experimental results confirming the efficiency of the novel processes.

KEYWORDS

Biogas, siloxanes, sulfur compounds, polyphasic reactor, superacid, prototype