

Épuration des biogaz par adsorption en vue d'une valorisation énergétique en pile à combustible de type SOFC

SIGOT Léa, DUCOM Gaëlle, BENADDA Belkacem

Université de Lyon, INSA-Lyon, LGCI, 20 avenue Albert Einstein, F-69621 Villeurbanne cedex, France

LEBOVITS Frédérique, PARADOWSKI Vincent

CRIGEN GDF SUEZ, 361 avenue du Président Wilson, F-93211 Saint Denis La Plaine, France

LABOURE Claire

CIRSEE SUEZ-Environnement, 38 rue du Président Wilson, F-78230 Le Pecq, France

Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : gaelle.ducom@insa-lyon.fr

RESUME

Le biogaz est principalement composé de méthane et dioxyde de carbone. Cependant, il contient également des composés traces nuisibles pour une valorisation en pile à combustible de type SOFC. Il est donc nécessaire d'éliminer ces composés du biogaz. Trois familles de polluants ont été identifiées : les composés soufrés, les composés organiques du silicium (COVSi) et les composés chlorés.

Dans ce papier, sont reportés des essais d'adsorption réalisés à l'échelle du laboratoire avec des gaz synthétiques pollués pour évaluer les performances d'un traitement d'affinage pour éliminer le sulfure d'hydrogène (H_2S – composé soufré), l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4 – COVSi) et le cis-1,2-dichloroéthène ($C_2H_2Cl_2$ – composé chloré). Quatre types d'adsorbants ont été évalués : un charbon actif (CA), un gel de silice (GS), une zéolithe (Z) et un charbon actif imprégné (CAI). Les quantités adsorbées et les temps de percée sont fortement dépendants du couple adsorbat/adsorbant. Le GS est l'adsorbant le plus efficace pour l'élimination du D4 avec une capacité d'adsorption de l'ordre de $216-259 \text{ mg}_{D4}/\text{g}_{GS}$. Par contre, la Z et le CA semblent plus appropriés pour l'élimination du $C_2H_2Cl_2$, avec des capacités d'adsorption correspondant à plus de $41 \text{ mg}_{C_2H_2Cl_2}/\text{g}_{CA}$ et $50 \text{ mg}_{C_2H_2Cl_2}/\text{g}_Z$. La Z est également le meilleur adsorbant pour l'élimination d' H_2S sur gaz sec avec une capacité d'adsorption supérieure à $133 \text{ mg}_{H_2S}/\text{g}_Z$. L'influence de la hauteur de lit sur les performances d'adsorption d' H_2S et du D4 a été étudiée. Les polluants ont également été étudiés en mélange afin d'identifier d'éventuels phénomènes de compétition.

MOTS-CLÉS : Adsorption, épuration du biogaz, SOFC, sulfure d'hydrogène, COVSi, composés chlorés.

ABSTRACT

Biogas is mainly composed of methane and carbon dioxide, but it also contains trace compounds detrimental for SOFC application. It is therefore necessary to remove these contaminants from the biogas. Three pollutant families have been identified: sulfur-containing compounds, volatile organic silicon compounds (VOSiCs) and chlorinated compounds.

In this paper, lab-scale adsorption tests were performed on synthetic polluted gas to evaluate the performance of a polishing treatment to remove hydrogen sulfide (H_2S – sulfur compound), octamethylcyclotetrasiloxane (D4 – VOSiC) and cis-1,2-dichloroethene ($C_2H_2Cl_2$ – chlorinated compound). Four kinds of adsorbents were tested: an activated carbon (AC), a silica gel (SG), a zeolite (Z) and an impregnated activated carbon (IAC). Adsorbed quantities and breakthrough times were greatly dependent on the adsorbate/adsorbent couple. On the one hand, SG was the most efficient adsorbent for D4 removal, with an adsorption capacity of $216-259 \text{ mg}_{D4}/\text{g}_{SG}$. On the other hand, Z and AC seemed more appropriate for $C_2H_2Cl_2$ removal, with adsorption capacities higher than $41 \text{ mg}_{C_2H_2Cl_2}/\text{g}_{AC}$ and $50 \text{ mg}_{C_2H_2Cl_2}/\text{g}_Z$. Z was also the best adsorbent for H_2S removal on dry gas, with an adsorption capacity higher than $133 \text{ mg}_{H_2S}/\text{g}_Z$. The influence of the bed height on H_2S and D4 adsorption performance was studied. Competition phenomena were also investigated for pollutants in mixture.

KEYWORDS: Adsorption, biogas purification, SOFC, hydrogen sulfide, VOSiC, chlorinated compounds.

Épuration des biogaz par adsorption en vue d'une valorisation énergétique en pile à combustible de type SOFC

SIGOT Léa, DUCOM Gaëlle, BENADDA Belkacem, LÉBOVITS Frédérique, PARADOWSKI Vincent, LABOURE Claire

INTRODUCTION

Le biogaz provient de la dégradation anaérobie de la matière organique. Du fait de sa forte teneur en méthane, il peut être valorisé pour produire de l'électricité dans des moteurs à combustion interne ou des turbines. Cependant, les rendements électriques sont relativement faibles. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) permettent d'atteindre de meilleures performances en assurant des rendements électriques supérieurs à 40 % et globaux supérieurs à 70 % en cogénération (Singhal, 2000). De plus, elles peuvent être alimentées par des combustibles variés dont le biogaz (Shiratori *et al.*, 2008). Dans ce cas de l'hydrogène doit être préalablement produit par reformage du méthane. Le reformage peut alors être soit externe, soit interne. Les SOFC se présentent donc comme une solution prometteuse, au moins d'un point de vue énergétique.

Le biogaz est principalement composé de méthane (CH_4) et de dioxyde de carbone (CO_2), mais il contient également des composés traces (Allen *et al.*, 1997 ; Schweigkofler et Niesner, 1999 ; Rasi *et al.*, 2007 ; Chottier, 2011) représentant jusqu'à 2 % en volume. Certains de ces composés sont particulièrement préjudiciables pour une valorisation en SOFC, notamment parce qu'ils empoisonnent l'anode (Shiratori *et al.*, 2008 ; Haga *et al.*, 2008). Ainsi, trois familles de polluants ont été identifiées : les composés soufrés (0 à 4000 ppmv), les composés organiques volatils du silicium (COVSi) (0 à 30 ppmv) et les composés chlorés (0 à 10 ppmv). Le seuil de tolérance pour chacune de ces familles est très faible, inférieur à 10 ppmv (Mougin *et al.*, 2007 ; Haga *et al.*, 2008).

Il est donc nécessaire de procéder à une épuration préalable du biogaz. Comme le sulfure d'hydrogène est, parmi les composés traces, celui dont la teneur est la plus élevée dans la plupart des biogaz, une épuration poussée de ce composé est nécessaire. Ainsi, le traitement est envisagé en deux étapes : une désulfuration suivie d'un traitement d'affinage permettant l'élimination des composés soufrés restant et des autres composés nuisibles.

Plusieurs méthodes sont reconnues pour la désulfuration, telles que l'absorption chimique dans des solutions aqueuses contenant des cations métalliques ou des réactifs alcalins, l'adsorption chimique sur des oxydes métalliques ou des charbons actifs imprégnés ou les procédés biologiques (Abatzoglou et

Boivin, 2009). Pour cette raison, l'étape de désulfuration n'est pas abordée ici. Seule l'étape d'affinage, étudiée à l'échelle du laboratoire, est présentée dans cet article. Comme un traitement poussé est fondamental afin de ne pas endommager le reformeur et/ou la SOFC, l'adsorption a été choisie. Une étape de déshumidification pourrait également être nécessaire avant le traitement d'affinage par adsorption.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet PILE-EAU-BIOGAZ, financé par l'ANR H-PAC. Son objectif était de dimensionner, puis d'installer sur une station d'épuration, un prototype constitué d'un système de traitement (capable de fournir un biogaz de qualité compatible avec les seuils de tolérance) suivi d'un reformeur et d'un empilement SOFC.

I. Matériels et méthodes

I.1 Montage expérimental

Les essais d'adsorption ont été menés en parallèle dans deux laboratoires : le LGCIE et le CRIGEN. Les expériences ont été menées sur un gaz synthétique pollué afin de comparer l'efficacité d'élimination de plusieurs adsorbants. Un composé cible représentatif de chaque famille préjudiciable a été choisi : le sulfure d'hydrogène (H_2S – composé soufré), l'octaméthylcyclotétrasiloxane également appelé D4 ($\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}_4$ – COV-Si) et le *cis*-1,2-dichloroéthène ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ – composé chloré). Ces polluants ont d'abord été étudiés séparément, puis en mélange dans un gaz sec. Les essais ont été menés avec une teneur en H_2S de 80 ppmv ($C_{\text{H}_2\text{S}_{\text{entrée}}} = 121,7 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{Nm}^3$), simulant un gaz partiellement désulfuré. Les concentrations retenues pour D4 et $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ sont respectivement de 30 ppmv ($C_{\text{D4}_{\text{entrée}}} = 397,3 \text{ mg}_{\text{D4}}/\text{Nm}^3$) et 10 ppmv ($C_{\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2_{\text{entrée}}} = 43,3 \text{ mg}_{\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2}/\text{Nm}^3$), représentatives de la concentration maximale de la famille de polluants dans le biogaz.

Le montage expérimental est schématisé sur la figure 1.

Les gaz pollués ont été préparés à partir de bouteilles de gaz commerciales contenant les polluants en fortes concentrations : H_2S à 2000 ppmv et/ou $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ à 100 ppmv dans de l'azote N_2 (dilués par la suite afin d'atteindre la concentration requise) et de D4 liquide de pureté 98 %. Selon les expériences, un mélange 60 % CH_4 /40 % CO_2 ou de l'azote (N_2) a été utilisé comme gaz diluant.

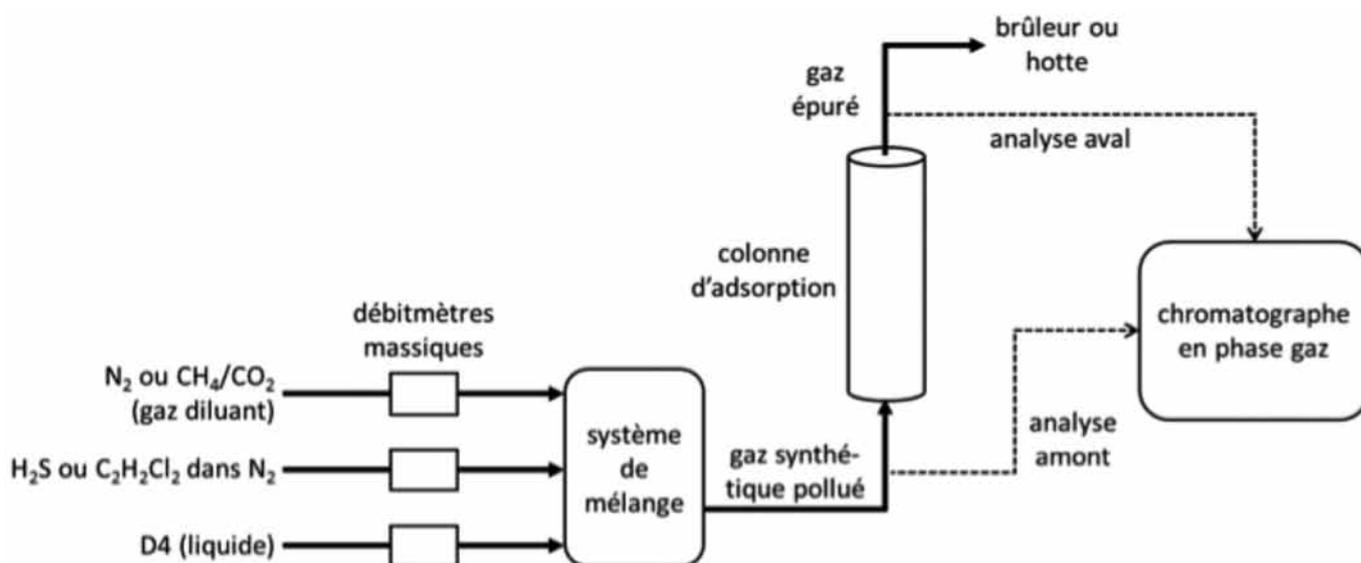


Figure 1. Montage expérimental

Le système de mélange permet d'obtenir un gaz pollué avec une concentration stable, maîtrisée et connue. Au LGCIE, le mélangeur-diluteur LiqMix™ de AlyTech peut être alimenté par une voie liquide (pour D4) et deux voies gaz pour H_2S et le gaz diluant (N_2). Chaque voie est régulée par un débitmètre massique. La voie liquide est alimentée en pressurant une bouteille de D4 avec de l'hélium. Ensuite, le D4 est vaporisé dans un évaporateur et entraîné par le gaz diluant. Le système de mélange utilisé au CRIGEN (Bronkhorst) dispose de quatre lignes de gaz permettant de réaliser des expériences en parallèle.

Le gaz synthétique pollué est ensuite traité dans une colonne d'adsorption en inox de 25 mm de diamètre et 25 cm de hauteur, contenant l'adsorbant à étudier. Les expériences ont été menées à température ambiante ($T_{amb} = 20-24$ °C) et pression atmosphérique (P_{atm}). Afin d'éviter les chemins préférentiels, le gaz pollué est préalablement homogénéisé par passage dans une colonne de 10 cm de hauteur remplie de garnissage (anneaux Raschig en polytétrafluoroéthylène). Le débit de gaz a été fixé à 4 NL/min, correspondant à une vitesse du gaz de 0,14 m/s. Les concentrations en polluant sont analysées en amont et en aval ($C_{polluant_sortie}$) de la colonne d'adsorption. En sortie de la colonne d'adsorption, le gaz épuré est envoyé soit vers un évent, soit vers un brûleur en fonction du gaz diluant utilisé.

1.2 Analyse des polluants

Au LGCIE, un chromatographe en phase gazeuse (GC) PR 2100 (AlphaMos) permet d'analyser la composition du gaz en amont et en aval de la colonne d'adsorption. Le GC est équipé de deux détecteurs : un détecteur à ionisation de flamme (FID) et un détecteur à photométrie de flamme (FPD). Le FID permet de quantifier le D4 et le FPD les traces d' H_2S .

Deux colonnes sont installées en parallèle dans le four : une colonne Select Silane (30 m de longueur, 0,32 mm de diamètre interne, 1,8 μm d'épaisseur de film – PDMS greffé avec des groupements CF_3 , Agilent Technologies) connectée au FID et une colonne Rtx®-1 (30 m de longueur, 0,32 mm de diamètre interne, 5 μm d'épaisseur de film – Crossbond® 100% PDMS, Restek) connectée au FPD.

Au CRIGEN, les analyses de gaz ont été réalisées à l'aide d'un micro-GC CP490 (Agilent Technologies) équipé de deux modules analytiques, chacun composé d'un micro-injecteur chauffé et d'une colonne capillaire reliée à un micro-détecteur à conductivité thermique. Dans le premier module, une colonne en silice fondue CP-SIL 5 CB (8 m de longueur, avec backflush, PDMS, Agilent Technologies) permet de séparer H_2S . Dans le second, une colonne en silice fondue CP-SIL 5 CB (4 m, sans backflush, PDMS, Agilent Technologies) est utilisée pour la séparation de $C_2H_2Cl_2$.

1.3 Caractérisation des adsorbants

Quatre adsorbants du commerce, de nature différente, ont été sélectionnés :

- un charbon actif (CA) à base de noix de coco (Chemviron Carbon), activé thermiquement, en grains de taille 2,36–4,75 mm, de surface BET 930 m^2/g ,
- un gel de silice (GS) (VWR BDH Prolabo), en grains de taille 1–3 mm, de surface BET 690 m^2/g ,
- une zéolithe 13X (Z) (CECA), en billes de taille 1,6–2,5 mm, de surface BET 700 m^2/g ,
- un charbon actif imprégné (CAI) extrudé à base de houille bitumineuse dont l'imprégnant n'est pas communiqué, *a priori* dédié à la désulfuration, en pellets de taille 3 mm, de surface BET 1120 m^2/g .

1.3.1 pH du lixiviat

Le pH après lixiviation des adsorbants a été déterminé suivant la norme européenne EN 12457-2 relative aux tests de lixiviation pour la caractérisation des déchets granulaires (< 4 mm) (CEN, 2002). Le ratio liquide sur solide est fixé à 10 L/kg, 200 mL d'eau déminéralisée sont ajoutés à un échantillon d'environ exactement 20 g d'adsorbant ; la suspension est agitée pendant 24 h pour atteindre l'équilibre. Le lixiviat est ensuite filtré sous vide à 0,45 µm. Le pH du lixiviat est finalement mesuré à l'aide d'un pH-mètre. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1. pH du lixiviat des adsorbants étudiés

Adsorbant	pH
CA	10,3
GS	2,5
Z	10,0
CAI	9,4

1.3.2 Analyse élémentaire et contenu en soufre total

Des échantillons de GS et de Z préalablement broyés (< 1 mm) ont été expédiés au SARM (laboratoire CNRS, Nancy) pour une analyse élémentaire par ICP-OES (couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique) après fusion alcaline et mise en solution par attaque acide. Les éléments majeurs recherchés sont : le silicium, l'aluminium, le fer, le manganèse, le magnésium, le calcium, le sodium, le potassium, le titane et le phosphore. Les résultats en pourcentage massique sont donnés sous forme oxydée (tableau 2). La perte au feu suite à une calcination à 1000 °C (correspondant principalement à la matière organique, aux carbonates et à l'eau liée) est également fournie. Le CA et le CAI étant principalement composés de matière organique, leur analyse élémentaire par ICP-OES n'a pas été réalisée.

De plus, le contenu total en soufre des adsorbants vierges et après adsorption d'H₂S a été déterminé sur des échantillons broyés en utilisant un analyseur carbone-soufre (SARM, Nancy).

2. Résultats et discussions

D'après les résultats (non publiés) de nos partenaires de projet, il est impératif de ne pas dépasser 5 ppmv d'H₂S, 15 ppmv de D4 et 5 ppmv de C₂H₂Cl₂ dans le biogaz, afin de ne pas endommager le catalyseur du reformeur externe. Ces seuils

Tableau 2. Analyse élémentaire de GS et Z (en % massique)

Adsorbant	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF	Total
GS	85,26	0,10	0,81	0,00	< LD	< LD	0,08	< LD	0,05	< LD	12,31	98,60
Z	45,60	25,74	1,03	0,01	1,26	0,65	13,67	0,31	0,13	0,06	11,01	99,48

PF : Perte au feu effectuée à 1000 °C

< LD : inférieur à la limite de détection

exigeants sont utilisés par la suite afin de commenter les résultats obtenus. Pour chaque combinaison polluant/adsorbant, les courbes de percée (obtenues grâce aux analyses par chromatographie en phase gazeuse) ont été tracées. Les quantités de polluant adsorbées pour un seuil donné ont été estimées à partir de l'aire au-dessus des courbes de percée.

2.1 Tests d'adsorption d'H₂S

2.1.1 Comparaison des adsorbants

Les courbes de percée obtenues pour chaque adsorbant lors de l'épuration d'H₂S (80 ppmv en matrice N₂) sont représentées sur la figure 2 et les quantités adsorbées sont consignées dans le tableau 3. Tous les essais ont été réalisés avec 10 g d'adsorbant. Du fait de la durée importante des expériences, seuls les essais réalisés avec le GS et le CA ont été menés jusqu'à la saturation.

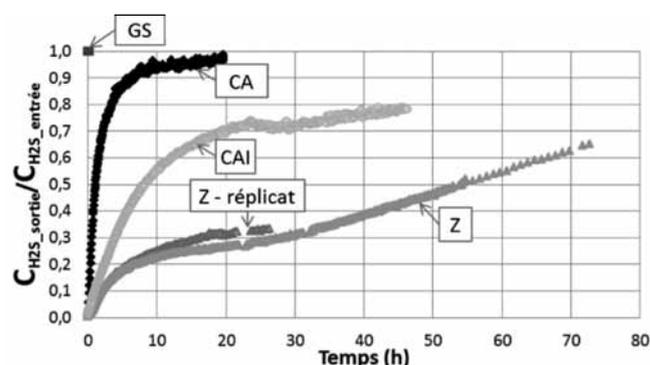


Figure 2. Courbes de percée pour H₂S

($m_{\text{adsorbant}} = 10 \text{ g}$, $C_{\text{H}_2\text{S}_{\text{entrée}}} = 80 \pm 2 \text{ ppmv}$, matrice N₂, débit = 4 NL/min, T_{amb} , P_{atm})

Quel que soit l'adsorbant, la percée apparaît immédiatement, probablement à cause de la faible masse d'adsorbant introduite dans la colonne. La hauteur du lit d'adsorbant est petite (2,7 à 4,1 cm – tableau 3) et probablement insuffisante par rapport à la hauteur du front d'adsorption. Ce défaut peut être corrigé en introduisant une plus grande quantité d'adsorbant dans la colonne (cf. § 3.1.2). L'objectif est en effet de garantir le plus longtemps possible une concentration en H₂S inférieure au seuil de tolérance (5 ppmv).

Pour le GS, la saturation est immédiate. Le GS est totalement inefficace pour l'élimination d'H₂S.

La courbe de percée du CA présente une pente importante lors des 5 premières heures de l'essai. Le rapport $C_{\text{H}_2\text{S}_{\text{sortie}}} / C_{\text{H}_2\text{S}_{\text{entrée}}}$ augmente rapidement et atteint 0,95 après 10 h d'expérience.

Pour le charbon actif imprégné (CAI), le rapport $C_{\text{H}_2\text{S}_{\text{sortie}}} / C_{\text{H}_2\text{S}_{\text{entrée}}}$ augmente relativement rapidement en début d'essai,

mais la pente de la courbe de percée est bien inférieure à celle du CA ($C_{\text{H}_2\text{S_sortie}}/C_{\text{H}_2\text{S_entrée}} = 0,56$ après 10 h). Après une vingtaine d'heures d'essai, un palier est observé à $C_{\text{H}_2\text{S_sortie}}/C_{\text{H}_2\text{S_entrée}} = 0,7-0,8$. Ce phénomène pourrait être expliqué par une combinaison de plusieurs mécanismes : une première phase de physisorption suivie d'une seconde phase de chimisorption/catalyse (Meeyoo *et al.*, 1997). Les performances un peu décevantes du CAI, pourtant dédié à la désulfuration, peuvent probablement s'expliquer par l'absence d'humidité dans le gaz traité. En effet, les fournisseurs préconisent une humidité relative du gaz de 40 à 80 % pour une efficacité optimale des CAI. Cela est dû au fait que la réaction de chimisorption a lieu en phase aqueuse. Les adsorbants n'ont pas été séchés avant les essais, mais la quantité d'eau initialement présente dans le CAI est probablement insuffisante pour amorcer la réaction.

La courbe de percée obtenue pour la zéolithe (Z) présente une pente légèrement plus faible que celle du CAI jusqu'à $t = 4$ h. Ensuite, une augmentation progressive mais plus lente du rapport $C_{\text{H}_2\text{S_sortie}}/C_{\text{H}_2\text{S_entrée}}$ est observée. La transition entre la percée et la saturation est très lente : après 70 h d'essai, $C_{\text{H}_2\text{S_sortie}}/C_{\text{H}_2\text{S_entrée}} = 0,6$ seulement. *A priori*, cette observation ne peut s'expliquer par des mécanismes de physisorption seule ; de la chimisorption a probablement lieu également. Cette réaction chimique pourrait être catalysée par la présence d'aluminium (25,7 % massique d' Al_2O_3) et de sodium (13,7 % massique de Na_2O) dans la composition de la Z comme le montre l'analyse élémentaire (tableau 2). Le réplique réalisé avec cet adsorbant montre une bonne répétabilité de l'expérience.

Dans le tableau 3, les quantités d' H_2S calculées à partir des analyses GC sont exprimées en $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{adsorbant}}$. Elles sont également converties en $\text{mg}_\text{S}/\text{g}_{\text{adsorbant}}$ pour comparaison avec les quantités adsorbées calculées par bilan matière à partir des mesures de soufre total avant et après adsorption (cf. § 2.3.2). Le recoupement entre les deux méthodes est plutôt satisfaisant. L'erreur relative est de l'ordre de 20 % pour le CAI et inférieure à 3 % pour la Z et le CA. Ces résultats suggèrent la formation d'espèces fortement liées pendant le processus d'adsorption, puisqu'aucune désorption d' H_2S ne semble s'être produite pendant le broyage.

Tableau 3. Quantités d' H_2S adsorbées

($m_{\text{adsorbant}} = 10$ g, $C_{\text{H}_2\text{S_entrée}} = 80 \pm 2$ ppmv, matrice N_2 , débit = 4 NL/min, T_{amb} , P_{atm})

Adsorbant	Hauteur de lit (cm)	Quantité adsorbée		
		Analyses GC		Contenu en soufre total
		($\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{adsorbant}}$)	($\text{mg}_\text{S}/\text{g}_{\text{adsorbant}}$)	($\text{mg}_\text{S}/\text{g}_{\text{adsorbant}}$)
CA	4,0	8*	7,5*	7,7*
GS	2,8	0	0	–
Z	2,7	133	125	126,1
CAI	4,1	50	47	56,7

* saturation

En conclusion, sur gaz sec, la zéolithe présente une capacité d'adsorption d' H_2S supérieure à celle des autres adsorbants. Ce résultat pourrait être expliqué en partie par les propriétés alcalines de Z (pH du lixiviat = 10,0 – tableau 1) qui jouent un rôle dans la dissociation d' H_2S . Parmi les quatre adsorbants testés, le seul ayant des propriétés acides est le GS (pH du lixiviat = 2,5), qui ne retient pas du tout l' H_2S . Le CAI, pourtant dédié à l'élimination d' H_2S , est moins efficace qu'attendu, mais reste meilleur que le CA. Dans la littérature, de bonnes performances d'épuration sont également obtenues pour les Z et les CAI (Abatzoglou et Boivin, 2009 ; Bagreev et Bandosz, 2002 ; Spiegel et Preston, 2003 ; Cosoli *et al.*, 2008 ; Micoli *et al.*, 2014).

2.1.2 Influence de la hauteur de lit

La masse de Z (l'adsorbant le plus prometteur) a ensuite été modifiée pour étudier l'influence de la hauteur de lit sur les performances d'adsorption. Des masses de 10 à 50 g ont été utilisées. En triplant la masse d'adsorbant (de 10 à 30 g), la percée n'est plus immédiate et le seuil critique de 5 ppmv est atteint au bout de 95 h au lieu de 1,3 h. La quantité d' H_2S adsorbée au seuil de 5 ppmv est d'environ $3,5 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_\text{Z}$ pour une masse de 10 g (hauteur de lit de 2,7 cm) et de $91 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_\text{Z}$ pour une masse de 30 g (hauteur de lit de 8,7 cm). Avec 50 g de Z (hauteur de lit de 14,4 cm), aucune percée n'est observée en 128 h de test.

Dans ces expériences, la masse et la hauteur de lit ont varié simultanément. En augmentant la masse d'adsorbant, le "temps critique" (temps au bout duquel le seuil de concentration critique est atteint) est prolongé grâce à la multiplication du nombre de sites actifs. Cependant, le temps critique n'est pas proportionnel à la masse, ce qui suggère que la hauteur de lit exerce également une influence sur la quantité adsorbée au seuil de 5 ppmv. Une hauteur de lit bien supérieure à la hauteur du front d'adsorption permet probablement une meilleure saturation des couches d'adsorbant situées en amont du front.

Augmenter la masse et la hauteur de lit permet de diminuer la fréquence de remplacement des adsorbants.

2.2 Tests d'adsorption du D4

Des essais d'adsorption du D4 (30 ppmv en matrice N₂) avec sur chaque adsorbant (10 g) dédié à l'affinage (CA, GS et Z) ont été réalisés. Les courbes de percée ont été tracées (figure 3). Le test d'adsorption avec le gel de silice a été conduit jusqu'à saturation alors que les expériences avec le charbon actif et la zéolithe ont été arrêtées légèrement avant.

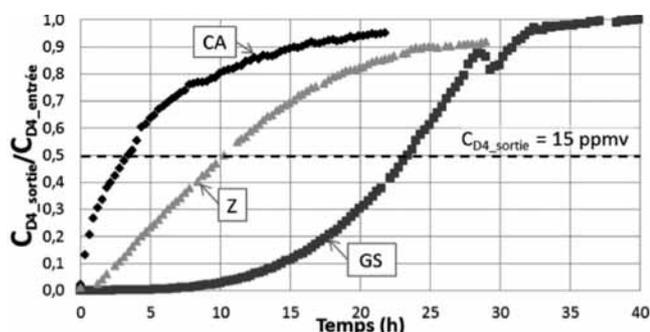


Figure 3. Courbes de percée pour D4

($m_{\text{adsorbant}} = 10 \text{ g}$, $C_{\text{D4}_\text{entrée}} = 30 \pm 2 \text{ ppmv}$, matrice N₂, débit = 4 NL/min, T_{amb} , P_{atm})

Deux formes de courbes de percée se distinguent : CA et Z d'une part avec une augmentation progressive du rapport $C_{\text{D4}_\text{sortie}}/C_{\text{D4}_\text{entrée}}$ jusqu'à 1, et GS de l'autre, avec une forme caractéristique en « S » entre la percée et la saturation. Ces différences d'allure indiquent que les mécanismes d'adsorption dépendent de la nature de l'adsorbant, avec une hauteur du front d'adsorption certainement plus faible dans le cas du couple GS–D4.

Avec une masse de 10 g de GS, la percée apparaît après 2 h et la concentration critique de 15 ppmv en sortie de traitement ($C_{\text{D4}_\text{sortie}}/C_{\text{D4}_\text{entrée}} = 0,5$) est atteinte après plus de 23 h. En revanche, la percée est immédiate pour le CA et la Z et le seuil de 15 ppmv est atteint en 4 h et 10 h respectivement. La discontinuité dans la courbe de percée du GS après 29 h d'essai correspond à une discontinuité de la concentration en D4 dans l'alimentation.

Deux méthodes ont été utilisées afin d'estimer les quantités adsorbées par chaque adsorbant en fin d'expérimentation : à partir des analyses GC et par pesée de l'adsorbant avant et après l'expérience. Les résultats sont consignés dans le tableau 4. Les capacités d'adsorption obtenues par pesée sont

Tableau 4. Quantités de D4 adsorbées

($m_{\text{adsorbant}} = 10 \text{ g}$, $C_{\text{D4}_\text{entrée}} = 30 \pm 2 \text{ ppmv}$, matrice N₂, débit = 4 NL/min, T_{amb} , P_{atm})

Adsorbant	Hauteur de lit (cm)	Quantité adsorbée (mg _{D4} /g _{adsorbant})	
		Analyses GC	Pesée
CA	4,2	52	53
Z	2,8	113	139
GS	2,8	216*	259*

* saturation

légèrement supérieures. Cela pourrait être dû à un phénomène de co-adsorption de l'azote induisant une surestimation. A titre d'exemple, la capacité d'adsorption de l'azote par la Z a été estimée par pesée à environ 10 mg_{N₂}/g_Z (expérience non décrite en détail ici).

Les quantités de D4 adsorbées déterminées en fin d'expérimentation sont respectivement de 52–53 mg_{D4}/g_{CA}, 113–139 mg_{D4}/g_Z et 216–259 mg_{D4}/g_{GS}. Ces essais permettent de conclure que les performances d'adsorption du D4 sont significativement meilleures avec le GS. L'élément majeur du GS est le silicium (85,3 % massique de SiO₂ – Tableau 1). Ainsi, en surface du GS, les groupements siloxanes et silanols ont vraisemblablement une affinité pour les composés de la même famille (dont le D4 fait partie). La capacité d'adsorption déterminée est comparable avec les données de la littérature (Schweigkofler et Niessner, 2001 ; Finocchio *et al.*, 2009 ; Matsui et Imamura, 2010).

La masse de GS (l'adsorbant le plus prometteur) a également été modifiée pour étudier l'influence de la hauteur de lit. Des masses de 5 à 20 g ont été utilisées. De la même façon que pour H₂S, l'augmentation de la masse (et de la hauteur de lit) permet de différer la percée. Par contre, le temps critique est proportionnel à la masse : 11 h, 23 h et 50 h respectivement pour des masses de 5 g, 10 g et 20 g.

2.3 Tests d'adsorption du C₂H₂Cl₂

Des essais similaires avec C₂H₂Cl₂ ont été réalisés avec une concentration d'environ 9 ppmv en matrice 60 % CH₄/40 % CO₂. Les courbes de percée obtenues pour chaque adsorbant (avec environ 30 g) sont montrées sur la figure 4.

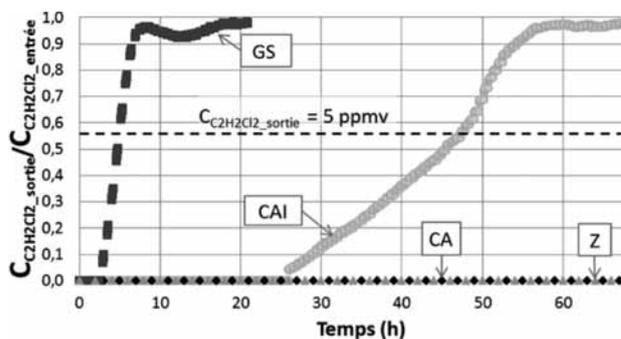


Figure 4. Courbes de percée pour C₂H₂Cl₂

($m_{\text{adsorbant}} \approx 30 \text{ g}$, $C_{\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2_\text{entrée}} \approx 9 \text{ ppmv}$, matrice CH₄/CO₂, débit = 4,2 NL/min, T_{amb} , P_{atm})

Les essais d'adsorption avec le GS et le CAI ont été menés jusqu'à saturation, atteinte après 8 h et 56 h respectivement. La percée est observée après 3 h pour le GS et après 26 h pour le CAI. Le seuil critique de 5 ppmv est atteint après 5 h et 47 h respectivement pour le GS et le CAI. Les expériences avec le CA et la Z ne présentent pas de percée après 93 h et 146 h respectivement.

Tableau 5. Quantités de $C_2H_2Cl_2$ adsorbées

($C_{C_2H_2Cl_2, \text{entrée}} \approx 9$ ppmv, matrice CH_4/CO_2 , débit = 4,2 NL/min, $T_{\text{amb}}, P_{\text{atm}}$)

Adsorbant	Masse (g)	Hauteur de lit (cm)	Quantité adsorbée ($mg_{C_2H_2Cl_2}/g_{\text{adsorbant}}$)
CA	21,9	10	41
GS	33,5	10	1,5*
Z	28,9	10	50
CAI	26,6	10	16*

* saturation

Les quantités de $C_2H_2Cl_2$ adsorbées sont données dans le tableau 5. Le GS est l'adsorbant le moins efficace pour l'élimination de $C_2H_2Cl_2$ avec la plus faible capacité d'adsorption à saturation : $1,5 \text{ mg}_{C_2H_2Cl_2}/g_{GS}$. Ces tests permettent de conclure que la Z et le CA présentent les meilleures performances pour l'élimination de $C_2H_2Cl_2$. En effet, avec moins de 30 g d'adsorbant, la percée n'est pas atteinte après plus de 4 jours d'épuration en continu. Les quantités adsorbées en fin d'expérience sont de $41 \text{ mg}_{C_2H_2Cl_2}/g_{CA}$ et $50 \text{ mg}_{C_2H_2Cl_2}/g_Z$.

2.4 Polluants en mélange

Comme la Z a montré une bonne efficacité pour l'épuration des trois polluants étudiés, des essais d'adsorption avec les polluants en mélange ont été réalisés avec la Z. En effet, si un même adsorbant peut permettre l'élimination des trois familles de composés simultanément, les coûts d'investissement et opératoires peuvent être réduits.

2.4.1 $H_2S + C_2H_2Cl_2$

Le mélange H_2S (40 ppmv) – $C_2H_2Cl_2$ (7 ppmv) a été étudié avec 10 g de Z en matrice 60 % $CH_4/40$ % CO_2 . En effet, une synergie préjudiciable pour le catalyseur du reformeur a été identifiée par nos partenaires en présence de ces deux composés (non publié). Concernant $C_2H_2Cl_2$, qu'il soit seul ou en mélange, la percée n'a pas été observée pendant la durée du test. La quantité de $C_2H_2Cl_2$ adsorbée à la fin du test en mélange est de l'ordre de $49 \text{ mg}_{C_2H_2Cl_2}/g_Z$, soit du même ordre que lorsque le polluant était seul ($50 \text{ mg}_{C_2H_2Cl_2}/g_Z$ – tableau 5). En ce qui concerne H_2S , dans les conditions opératoires de l'expérience, aucune différence significative sur la quantité adsorbée n'a été constatée lorsqu' H_2S est seul ou en mélange avec $C_2H_2Cl_2$.

2.4.2 $H_2S + D_4$

H_2S et les COVSi sont les composés les plus néfastes pour les équipements de valorisation énergétique du biogaz. Cependant, leur élimination en mélange est rarement étudiée à l'échelle du laboratoire. Un test d'adsorption a donc été réalisé avec un mélange d' H_2S (80 ppmv) et de D_4 (30 ppmv) avec 10 g de Z en matrice azote (figure 5).

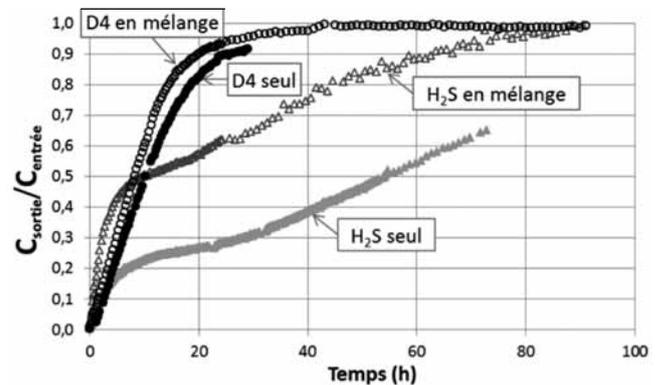


Figure 5. Courbes de percée de la zéolithe pour H_2S et D_4 en mélange – Comparaison avec H_2S et D_4 seuls

($m_{\text{adsorbant}} = 10$ g, $C_{H_2S, \text{entrée}} = 80 \pm 2$ ppmv, $C_{D_4, \text{entrée}} = 30 \pm 2$ ppmv, matrice N_2 , débit = 4 NL/min, $T_{\text{amb}}, P_{\text{atm}}$)

Concernant le D_4 , la forme de la courbe de percée est similaire, que le D_4 soit seul ou en mélange avec H_2S . La quantité de D_4 adsorbée en mélange est de $100 \text{ mg}_{D_4}/g_Z$ à la saturation, contre $113 \text{ mg}_{D_4}/g_Z$ à $C_{D_4, \text{sortie}}/C_{D_4, \text{entrée}} = 0,92$ lorsque le D_4 est seul. La quantité de D_4 adsorbée diminue de 11,5 % seulement en présence d' H_2S . L'allure de la courbe de percée d' H_2S est également similaire lorsqu' H_2S est seul ou en mélange avec D_4 . Il y a deux phases successives : la percée se produit immédiatement et le ratio $C_{H_2S, \text{sortie}}/C_{H_2S, \text{entrée}}$ augmente rapidement pendant les huit premières heures ; ensuite ce ratio augmente plus lentement. Mais la transition entre ces deux phases se produit à $C_{H_2S, \text{sortie}}/C_{H_2S, \text{entrée}} \approx 0,5$ en mélange contre 0,2 lorsque H_2S est seul. La pente de la deuxième phase est similaire dans les deux cas. Lorsqu' H_2S est en mélange, la saturation est atteinte après environ 75 h et la quantité d' H_2S adsorbée est de $66 \text{ mg}_{H_2S}/g_Z$. Lorsqu' H_2S est seul, après 75 h, $C_{H_2S, \text{sortie}}/C_{H_2S, \text{entrée}} = 0,65$ et la quantité d' H_2S adsorbée est le double : $133 \text{ mg}_{H_2S}/g_Z$. L'adsorption d' H_2S est donc fortement diminuée en présence de D_4 .

Il semble que le D_4 est adsorbé en priorité par rapport à H_2S ; cela pourrait s'expliquer par la masse molaire plus élevée du D_4 . La saturation est atteinte plus rapidement avec le D_4 qu'avec H_2S , ce qui suggère que la cinétique d'adsorption est plus rapide pour le COVSi.

CONCLUSION

Dans ce papier, les courbes de percée et les quantités de polluants (H_2S , D_4 et $C_2H_2Cl_2$) adsorbées par plusieurs ad-

sorbants (CA, GS, Z, CAI) ont été exposées. Les capacités d'adsorption ainsi que les temps de percée sont fortement dépendants du couple adsorbat/adsorbant, ce qui induit des fréquences de remplacement très différentes pour une application terrain. Le GS présente les meilleures performances pour l'élimination du D4 mais le CA et la Z semblent plus appropriés pour l'épuration du $C_2H_2Cl_2$ (le GS étant le plus mauvais). La Z paraît également adaptée pour le traitement d' H_2S sur gaz sec. Augmenter la masse d'adsorbant et la hauteur de lit est particulièrement important pour une application en pile à combustible SOFC où les niveaux de tolérance en polluants sont très faibles. De plus, cela permet de réduire les fréquences de remplacement des adsorbants.

Ces résultats à l'échelle du laboratoire suggèrent qu'une combinaison de plusieurs adsorbants est nécessaire pour épurer correctement les trois familles de composés ciblées et ne pas dépasser les seuils de tolérance. Dans le cadre d'un traitement sur site, une combinaison de GS et de Z est à envisager. Comme le GS n'a pas d'affinité pour H_2S et $C_2H_2Cl_2$, il peut être placé dans une première colonne afin d'éliminer la majorité des COVSi. Ensuite, une deuxième colonne remplie de Z permet l'élimination d' H_2S et des traces de composés chlorés. Si la teneur en COVSi dans le biogaz n'est pas critique, le traitement par GS peut être évité, ce qui permet de limiter les coûts d'investissement et de fonctionnement.

De manière générale, chaque biogaz a une composition spécifique et requiert un traitement adapté d'une part à la qualité du biogaz et d'autre part à la valorisation envisagée. Cela permet alors de concevoir et dimensionner un traitement sur site approprié. En particulier, les phénomènes de compétition doivent être pris en compte.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier l'ANR pour le financement de cette étude réalisée dans le cadre du projet PILE-EAU-BIOGAZ.

Références bibliographiques

- ABATZOGLOU N. et BOIVIN S. 2009. A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, n°3, pp : 42–71.
- ALLEN M.R., BRAITHWAITE A. et HILLS C.C. 1997. Trace organic compounds in landfill gas at seven U.K. waste disposal sites. *Environmental Science & Technology*, n°31, pp : 1054–1061.
- BAGREEV A. et BANDOSZ T.J. 2002. A role of sodium hydroxide in the process of hydrogen sulfide. Adsorption/oxidation on caustic-impregnated activated carbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, n°41, pp : 672–679.
- CEN 2002. Characterisation of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 2: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction). EN 12457-2.
- CHOTTIER C. 2011. Composés organiques volatils du silicium et sulfure d'hydrogène : Analyse – Traitement – Impact sur la valorisation des biogaz. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 264 p.
- COSOLI P., FERRONE M., PRICL S. et FERMEGLIA M. 2008. Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption. Part I. GCMC molecular simulations. *Chemical Engineering Journal*, n°145, pp : 86–92.

FINOCCHIO E., MONTANARI T., GARUTI G., PISTARINO C., FEDERICI F., CUGINO M. et BUSCA G. 2009. Purification of biogases from siloxanes by adsorption: on the regenerability of activated carbon sorbents. *Energy & Fuels*, n°23, pp : 4156–4159.

HAGA K., ADACHI S., SHIRATORI Y., ITOH K. et SASAKI K. 2008. Poisoning of SOFC anodes by various fuel impurities. *Solid State Ionics*, n°179, pp : 1427–1431.

MATSUI T. et IMAMURA S. 2010. Removal of siloxane from digestion gas of sewage sludge. *Bioresource Technology*, n°101, pp : S29–S32.

MEEYOOV., TRIMM D.L. et CANT N.W. 1997. Adsorption-reaction processes for the removal of hydrogen sulphide from gas streams. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, n°68 (4), pp : 411–416.

MICOLI L., BAGNASCO G. et TURCO M. 2014. H_2S removal from biogas for fuelling MCFCs: new adsorbing materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, n°39, pp : 1783–1787.

MOUGIN J., RAVEL S., de VITO E. et PETITJEAN M. 2007. Influence of fuel contaminants on SOFC operation: effect on performance and degradation mechanisms. *ECS Transactions*, n°7 (1), pp : 459–468.

RASI S., VEIJANEN A. et RINTALA J. 2007. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy*, n°32, pp : 1375–1380.

SCHWEIGKOFER M. et NIESSNER R. 1999. Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES Analysis. *Environmental Science & Technology*, n°33, pp : 3680–3685.

SCHWEIGKOFER M. et NIESSNER R. 2001. Removal of siloxanes in biogases. *Journal of Hazardous Materials*, n°B83, pp : 183–196.

SHIRATORI Y., OSHIMA T. et SASAKI K. 2008. Feasibility of direct-biogas SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, n°33, pp : 6316–6321.

SINGHAL S.C. 2000. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, n°135, pp : 305–313.

SPIEGEL R.J. et PRESTON J.L. 2003. Technical assessment of fuel cell operation on anaerobic digester gas at the Yonkers, NY, wastewater treatment plant. *Waste Management*, n°23, pp : 709–717.