



# ÉTUDE DU TRAITEMENT DES SILOXANES PAR ADSORPTION SUR MATÉRIAUX POREUX : APPLICATION AU TRAITEMENT DES BIOGAZ

Deyanira Ricaurte Ortega

## ► To cite this version:

Deyanira Ricaurte Ortega. ÉTUDE DU TRAITEMENT DES SILOXANES PAR ADSORPTION SUR MATÉRIAUX POREUX : APPLICATION AU TRAITEMENT DES BIOGAZ. Engineering Sciences [physics]. Université de Nantes, 2009. French. <tel-00462034>

**HAL Id: tel-00462034**

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00462034>

Submitted on 8 Mar 2010

**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.

UNIVERSITÉ DE NANTES  
UFR SCIENCES ET TECHNIQUES

—  
**ÉCOLE DOCTORALE  
SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR, GÉOSCIENCES, ARCHITECTURE**

Année 2009

N° attribué par la bibliothèque



**ÉTUDE DU TRAITEMENT DES SILOXANES PAR  
ADSORPTION SUR MATERIAUX POREUX :  
APPLICATION AU TRAITEMENT DES BIOGAZ**

—  
**THÈSE DE DOCTORAT**

Discipline : Sciences pour l'Ingénieur  
Spécialité : Génie des procédés

*Présentée  
et soutenue publiquement par*

**Deyanira RICAURTE ORTEGA**

*Le 8 décembre 2009, à l'École des Mines de Nantes  
devant le jury ci-dessous*

Président	
Rapporteurs	M. Baudu J. L. Fanlo
Examinateurs	J. Legrand P. Le Cloirec P. Germain A. Subrenat
	Professeur, Université de Limoges Professeur, École des mines d'Alès Professeur, Université de Nantes Professeur, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes Professeur, INSA Lyon Maître assistant – HDR, École des Mines de Nantes

*Directeur de thèse : Albert SUBRENAT, Maître assistant – HDR*

Laboratoire : École National Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines de Nantes  
GEPEA UMR CNRS 6144  
4, Rue Alfred Kastler, La chantrerie, BP 20722, 44307 Nantes Cedex 3

ED : .....



# REMERCIEMENTS

---

Ce travail a été réalisé au sein du Département Systèmes Energétiques et Environnement de l'École des Mines de Nantes, sous la direction du Monsieur Albert Subrenat. Ses précieux conseils, sa confiance, sa disponibilité, son expérience, son soutien intellectuel mais aussi humain m'ont permis de réaliser une très bonne expérience professionnelle et humaine. Je lui témoigne ma profonde gratitude.

Merci également au Professeur Pierre Le Cloirec directeur initiale de cette étude pour l'opportunité qui m'a été octroyée de travailler sur ce projet.

Je remercie toute la petite famille du laboratoire du département de Systèmes Energétiques et Environnement, qui m'a accueilli et intégré pendant toute la durée de cette thèse. Surtout merci aux secrétaires et techniciens du laboratoire pour toute leur aide et leur disponibilité.

Je remercie amicalement Madame Dominique Briand et Caroline Carcouet, pour leur énorme sympathie et leur aide administrative depuis le début.

Je remercie aussi Adrien, Yvan, Elliot et Romain pour l'aide désintéressée et toutes leurs corrections au long de ce manuscrit.

Merci à Luc, JC Li, Jean S, Jonnatan, Leonardo, Thangavelu, Christophe, Khalil, Audrey, Agnès, Flavia, Mario, Ernesto, Maria, Nassim, Pierre et enfin tous mes camarades pour tous ces moments partagés qui ont contribué à rendre ces trois années plus agréables, remplies de bonheur et de joie.

Un merci tout particulier à Romain pour m'épauler et supporter cette dernière année. Enfin, je remercie chaleureusement toute ma famille pour son encouragement et sa présence à mes côtés malgré la distance.



# TABLE DE MATIERES

---

<b>PRODUCTION SCIENTIFIQUE</b>	<b>9</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>11</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>17</b>
<b>NOMENCLATURE</b>	<b>21</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>23</b>

## Chapitre I Étude bibliographique

---

<b>1 LES BIOGAZ</b>	<b>31</b>
1.1 METHODES DE PRODUCTION DES BIOGAZ	32
1.2 COMPOSITION DU BIOGAZ	33
1.3 LES VOIES DE VALORISATION DU BIOGAZ	33
<b>2 LES SILOXANES</b>	<b>35</b>
2.1 QUELQUES GENERALITES SUR LES SILOXANES	35
2.2 METHODE D'ANALYSE DES SILOXANES	37
2.2.1 Chromatographie gaz (GC) comme méthode de séparation	37
2.2.2 Détecteur à Ionisation de Flamme (F.I.D.)	38
2.2.3 Détecteur MS	38
2.2.4 Analyseur photo-acoustique	38
2.2.5 Catharomètre	38
2.3 LES SILOXANES DANS LES BIOGAZ	38
2.3.1 Origine, nature et quantité	38
2.3.2 Effets de la présence de siloxanes sur les procédés de valorisation énergétique des biogaz	40
2.4 PROCEDES DE TRAITEMENT DES SILOXANES	41
2.4.1 Transfert dans un solvant : absorption	41
2.4.2 Procédés par condensation	42
2.4.3 Séparation au moyen d'une membrane de perméation	42
2.4.4 Dégradation chimique des siloxanes	42
2.4.5 Dégradation biologique des siloxanes	42
2.4.6 Transfert sur un solide poreux : l'adsorption	43
<b>3 QUELLE VOIE POUR UN PROCEDE DE TRAITEMENT DES SILOXANES DANS LES BIOGAZ ?</b>	<b>43</b>
<b>4 QUELQUES GENERALITES SUR L'ADSORPTION</b>	<b>45</b>
4.1 LES ADSORBANTS	45
4.1.1 Gel de Silice	47
4.1.2 Zéolithe	47
4.1.3 Charbons actifs	48
4.2 REGENERATION DU MATERIAU	52
4.2.1 Les procédés TSA	52

4.2.2	Les procédés PSA	53
4.2.3	Régénération chimique	53
<b>5</b>	<b>CONCLUSION DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>54</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>		<b>55</b>

# Chapitre II

## Adsorption en réacteur statique

---

<b>1</b>	<b>MATERIEL ET METHODES</b>	<b>59</b>
1.1	SILOXANES ETUDES ET UNE METHODE D'ANALYSE	59
1.2	CHOIX ET CARACTERISATION DES ADSORBANTS ETUDES	62
1.2.1	Choix des matériaux	62
1.2.2	Caractérisation de la structure poreuse	62
1.2.3	Adsorption d'eau	64
1.3	ADSORPTION DE SILOXANE EN REACTEUR STATIQUE	67
1.3.1	Cinétiques d'adsorption	67
1.3.2	Isothermes d'adsorption	69
<b>2</b>	<b>RESULTATS ET DISCUSSION</b>	<b>74</b>
2.1	CINETIQUES D'ADSORPTION	74
2.2	ISOTHERMES D'ADSORPTION	76
2.2.1	Influence de l'adsorbant	76
2.2.2	Influence de l'adsorbat	77
2.2.3	Influence de la température	81
2.2.4	Influence de l'humidité	82
2.2.5	Influence de la matrice gazeuse : mélange CH <sub>4</sub> / CO <sub>2</sub>	84
2.2.6	Influence de la présence de C.O.V. dans la matrice gazeuse	87
2.2.7	Adsorption de L <sub>2</sub> et de D <sub>4</sub> dans des conditions défavorables	90
<b>3</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>91</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>		<b>93</b>

# Chapitre III

## Étude des conditions opératoires de fonctionnement d'un procédé

---

<b>1</b>	<b>CHOIX D'UN ADSORBANT ET DEFINITION D'UN PROCEDE</b>	<b>95</b>
<b>2</b>	<b>QUELQUES GENERALITES SUR L'ADSORPTION ET LA DESORPTION EN SYSTEME DYNAMIQUE</b>	<b>96</b>
<b>3</b>	<b>CYCLES D'ADSORPTION – DESORPTION</b>	<b>99</b>
3.1	Matériel et méthode	99
3.2	Résultats et discussion	101
3.2.1	Cycles de référence	101
3.2.2	Influence de la température de régénération	105
3.2.3	Adsorption à basse température	109
3.2.4	Conclusion concernant les cycles adsorption – désorption	112
<b>4</b>	<b>CARACTERISATION ELECTRIQUE ET THERMIQUE DU TISSU DE CARBONE ACTIVE</b>	<b>113</b>
4.1	Matériel et méthode	113
4.1.1	Intervalle de température : 30 °C – 200 °C	115
4.1.2	Intervalle de température : -120 °C – 30 °C	115
4.2	Modélisation	116
4.2.1	Résistance électrique d'une pièce de tissu en fonction de sa géométrie	116
4.2.2	Évolution de la résistance électrique en fonction de la température	117
4.2.3	Pertes thermiques	118
4.3	Résultats et discussion	119
4.3.1	Résistance électrique d'une pièce de tissu en fonction de sa géométrie	119
4.3.2	Homogénéité du chauffage électrique : thermogrammes	120
4.3.3	Résistivité en fonction de la température	121
4.3.4	Résistivité en fonction de la concentration des siloxanes adsorbés	128
4.3.5	Pertes thermiques à l'équilibre	129
4.3.6	Cinétique de montée en température et de refroidissement d'une pièce de tissu	130
4.3.7	Conclusion concernant les caractéristiques électriques et thermiques	133
<b>5</b>	<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>134</b>
	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>135</b>

# Chapitre IV

## Faisabilité industrielle d'un procédé cyclique d'adsorption - désorption

---

<b>1 ÉTUDE DE LA PERENNITE D'UN PROCEDE PAR ADSORPTION- DESORPTION</b>	<b>139</b>
1.1 Matériel et méthode	139
1.1.1 Dimensionnement des filtres prototypes et caractérisation	139
1.1.2 Unité pilote	143
1.2 Résultats et discussions	146
1.2.1 Cycles thermique	146
1.2.2 Performance du système	148
1.2.2.1 Courbes de percée des premiers cycles	148
1.2.2.2 Évolution dans le temps de la performance du système	149
<b>2 DIMENSIONNEMENT D'UN PROCEDE INDUSTRIEL</b>	<b>150</b>
2.1 Dimensionnement d'un filtre	152
2.2 Réalisation et caractérisation du filtre plissé	153
<b>3 CONCLUSION</b>	<b>156</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>157</b>

---

## Conclusion générale et perspectives

---

<b>1 CONCLUSION</b>	<b>159</b>
1.1 Contexte et état de l'art	159
1.2 Adsorption en réacteur statique	160
1.3 Étude des conditions opératoires de fonctionnement d'un procédé	161
1.4 Faisabilité industrielle d'un procédé cyclique d'adsorption - désorption	162
<b>2 PERSPECTIVES</b>	<b>163</b>

# PRODUCTION SCIENTIFIQUE

---

Cette thèse a donné lieu à diverses publications et communications listées ci-après.

## ➤ PUBLICATIONS

- Ricaurte Ortega D., Subrenat A., "Siloxane treatment by adsorption into porous materials", *Environmental Technology* vol 30, issue 10, pp. 11073-1083, Septembre 2009.
- Ricaurte Ortega D., Subrenat A., "Elimination of siloxanes by adsorption process as a way of upgrading biogas", Energy ans Sustainability II, *Italy*, pp. 42 -58, Juin 2009.

## ➤ COMMUNICATION ORALE

- Congrès International
  - Ricaurte Ortega D., Subrenat A., "Elimination of siloxanes by adsorption process as a way of upgrading biogas", Energy sustainable Congress, *Bologne, Italy, Juin 2009*.
- Congrès Nationaux
  - Ricaurte Ortega D., Subrenat A., "Traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux" au Colloque Non Pollution - Dépollution, *EMN, Nantes, Mars 2009*.

## ➤ COMMUNICATION PAR POSTER

- Ricaurte Ortega D., Traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux. Xème Journées - Cathala - Letort de prospective scientifique et technique, SFGP, le génie des procédés au service de l'Environnement. Enjeux et défis. *Toulouse, Octobre 2008*.



# LISTE DES FIGURES

---

## • INTRODUCTION GÉNÉRALE

Figure 1 Production d'énergie primaire de biogaz en Europe (source EuroObservER 2008)

## • CHAPITRE I

Figure I- 1 Répartition de la production par type de gisement dans l'UE (Baromètre, 2005)

Figure I- 2 Composition caractéristique du Biogaz

Figure I- 3 Schéma de valorisation du biogaz

Figure I- 4 Structure des siloxanes

Figure I- 5 Effet d'usure des siloxanes sur un moteur

Figure I- 6 Les étapes du processus d'adsorption sur un matériau poreux (Le Cloirec, 1998)

Figure I- 7 Gel de Silice

Figure I- 8 Zéolithe

Figure I- 9 Méthode de production du charbon actif (Le Cloirec, 2003)

Figure I- 10 Grain de charbon actif (GCA)

Figure I- 11 Tissu de charbon activé (TCA)

## • CHAPITRE II

Figure II- 1 Les différentes atmosphères analysées

Figure II- 2 Analyseur de structure microporeuse Micrometrics

Figure II- 3 Analyseur thermogravimétrique

Figure II- 4 Analyse thermogravimétrique des échantillons soumis à une humidité relative de 20 et 80 %

Figure II- 5 Montage expérimental pour l'adsorption en réacteur statique

Figure II- 6 Forme générale d'une cinétique d'adsorption

- Figure II- 7 Classification d'isothermes selon BDDT
- Figure II- 8 Balayage des réacteurs en série par un mélange CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>
- Figure II- 9 Cinétiques d'adsorption du L2 sous air sec
- Figure II- 10 Cinétiques d'adsorption du L2 et du D4 avec le tissu FM 30K
- Figure II- 11 Isothermes d'adsorption de divers matériaux vis-à-vis du L2
- Figure II- 12 Isothermes d'adsorption du tissu FM 30 k vis-à-vis de différents siloxanes
- Figure II- 13 Capacités d'adsorption du L2 et du D4 sur des tissus de carbone activé
- Figure II- 14 adsorption de siloxanes linéaires et cycliques sur une zéolithe
- Figure II- 15 Isothermes d'adsorption du FM 30 K vis-à-vis du L2 et D4 à 25 °C et 60 °C
- Figure II- 16 Effet de l'humidité relative sur les adsorbants à base de silice vis-à-vis du L2
- Figure II- 17 Effet de l'humidité relative sur les adsorbants carbonés vis-à-vis du L2
- Figure II- 18 Isothermes d'adsorption sous air sec et en mélange CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> vis-à-vis du L2 et du D4
- Figure II- 19 Influence de l'humidité relative sur l'adsorption de L2 et de D4 en mélange CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>
- Figure II- 20 Influence de la température sur l'adsorption de L2 et de D4 en mélange CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>
- Figure II- 21 Isothermes d'adsorption du FM 30 K vis-à-vis du L2 en présence de toluène (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> HR = 70% T = 25 °C)
- Figure II- 22 Isothermes d'adsorption du FM 30 K vis-à-vis du D4 en présence de toluène (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> HR = 70% T = 25 °C)
- Figure II- 23 Influence de la température sur l'adsorption de L2 et de D4 en mélange CH<sub>4</sub> / CO<sub>2</sub> avec une concentration de 1 g.m-3 du COV
- Figure II- 24 Isothermes d'adsorption du FM 30 K vis-à-vis du L2 et du D4 (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> HR = 70% T = 60 °C, [toluène] = 10 g.m-3)
- Figure II- 25 Comparaison de l'influence des conditions opératoires sur l'adsorption des siloxanes.

## • CHAPITRE III

Figure III- 1 Évolution de la concentration du polluant en sortie d'une colonne : la courbe de percée

Figure III- 2 Montage expérimental pour les cycles adsorption – désorption

Figure III- 3 Première adsorption en dynamique de L2 à 25°C

Figure III- 4 Profil de concentration du désorbat durant une régénération à 90°C

Figure III- 5 Deuxième courbe de percée du L2 à 25°C

Figure III- 6 Troisième courbe de percée du L2 à 25°C

Figure III- 7 Capacité de traitement au fur et à mesure des cycles adsorption – désorption à 90°C

Figure III- 8 Courbes successives de percée à 25°C alternées par des régénérations à 90°C

Figure III- 9 Courbes de percées successives à 25°C alternées par des régénérations à 140°C

Figure III- 10 Capacité de traitement au cours des cycles : effet de la température de désorption

Figure III- 11 Courbes de percée successives à – 10°C et 25°C

Figure III- 12 Capacité de traitement au cours des cycles : effet de la température d'adsorption

Figure III- 13 Principe général des caractérisations électriques

Figure III- 14 Schéma et montage expérimental de l'étude par effet Joule (-120 °C – 30 °C)

Figure III- 15 Résistance électrique en fonction de la géométrie du tissu

Figure III- 16 Thermogrammes de pièces de tissu FM 30 K contacts électriques // aux lisières

Figure III- 17 Thermogrammes de pièces de tissu FM 30 K contacts électriques ⊥ aux lisières

Figure III- 18 Résistance électrique du FM 30 K en fonction de l'orientation du tissu

Figure III- 19 Résistivité électrique du FM 30 K dans la gamme 20-200°C

Figure III- 20 Résistivité électrique de différents tissus dans la gamme 20-200°C

Figure III- 21 Résistance électrique du FM 30 K pendant un cycle de température :  $20^{\circ}\text{C} \rightarrow -120^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$

Figure III- 22 Hystérésis de la courbe donnant la température versus la résistance pour de la glace (Hoan T. B, 1984)

Figure III- 23 Cycles congélation – Fonte en fonction du taux d'humidité relative

Figure III- 24 Variation de résistivité électrique d'un tissu sur une large gamme de température

Figure III- 25 Résistivité électrique corrigée de l'effet de l'humidité

Figure III- 26 Résistivité du FM 30 K en fonction de la quantité de siloxane adsorbé

Figure III- 27 Variation de la résistivité électrique avec la charge L2

Figure III- 28 Pertes thermiques par rayonnement et convection naturelle d'échantillons de tissus de différentes tailles

Figure III- 29 Montée en température de pièces de tissu alimentées en courant électrique

Figure III- 30 Refroidissement naturel de pièces de tissu

## • CHAPITRE IV

Figure IV- 1 Géométrie de filtre enroulé

Figure IV- 2 Dimensionnement des filtres prototypes

Figure IV- 3 Thermogramme du filtre 1

Figure IV- 4 Résistance électrique du filtre prototype en fonction de sa température

Figure IV- 5 Puissance dissipée par le filtre à l'équilibre

Figure IV- 6 Unité pilote d'adsorption-désorption

Figure IV- 7 Principe de fonctionnement de l'unité pilote

Figure IV- 8 Panneau de contrôle-commande du pilote

Figure IV- 9 Profil de température pour un cycle complet d'adsorption - désorption

Figure IV- 10 Courbe de percée du L2 pour les 6 premiers cycles

Figure IV- 11 Capacité de traitement en cycle

Figure IV- 12 Concentration de L2 en sortie de filtre durant les 300 premiers cycles

Figure IV- 13 Moteur endommagé par la présence de siloxane dans le biogaz

Figure IV- 14 Calcul de la résistance électrique du filtre en fonction de la température

Figure IV- 15 Photographie d'un filtre plissé

Figure IV- 16 Images thermiques des filtres enroulés et plissés

Figure IV- 17 Montée en température d'un filtre plissé : comparaison avec la théorie



# **LISTE DES TABLEAUX**

---

## **• CHAPITRE I**

Tableau I- 1 Propriétés physico-chimiques des Siloxanes (Schweigkofler et Niessner, 1999)

Tableau I- 2 Différences entre chimisorption et physisorption

Tableau I- 3 Contenu en carbone pour les matériaux précurseurs du charbon actif (Holden, 1982)

## **• CHAPITRE II**

Tableau II- 1 Rappels de quelques propriétés physico-chimiques des siloxanes étudiés

Tableau II- 2 Résultats d'analyses de différentes compositions gazeuses

Tableau II- 3 Liste des adsorbants sélectionnés pour cette étude

Tableau II- 4 Hypothèses effectuées pour la caractérisation de la porosité des charbons actifs.

Tableau II- 5 Caractéristiques de la structure des adsorbants étudiés

Tableau II- 6 Capacités d'adsorption d'eau de quelques matériaux

Tableau II- 7 Conditions d'isotherme utilisées

Tableau II- 8 Constantes des modèles de cinétiques d'adsorption du L2

Tableau II- 9 Coefficients du modèle de Freundlich pour l'adsorption de L2 sous air sec

Tableau II- 10 Coefficients du modèle de Freundlich vis-à-vis de différents siloxanes sous air à 25°C

Tableau II- 11 Coefficients du modèle de Freundlich aux températures de 25 °C et 60 °C

Tableau II- 12 Paramètres du modèle de Freundlich des isothermes à différentes humidités relatives

Tableau II- 13 Modèles de Freundlich du FM 30 K (T = 25°C et HR = 0%)

Tableau II- 14 Modèles de Freundlich du FM 30 K (T = 25 °C)

Tableau II- 15 Modèles de Freundlich du FM 30 K (HR = 70%)

Tableau II- 16 Modèles de Freundlich du FM 30 K (T = 25°C, HR = 70 %, [toluène] = 0 – 1 – 10 g.m<sup>-3</sup>)

Tableau II- 17 Modèles de Freundlich du FM 30 K (T = 60°C, HR = 70 %, [toluène] = 0 – 1 – 10 g.m<sup>-3</sup>)

### • CHAPITRE III

Tableau III- 1 Conditions opératoires d'essai pour les cycles d'adsorption – désorption

Tableau III- 2 Paramètres du modèle de Clark pour les adsorptions de référence à 25°C

Tableau III- 3 Temps de percée et capacité de traitement à 1 et 10 mg.m<sup>-3</sup> en sortie

Tableau III- 4 Paramètres du modèle de Clark

Tableau III- 5 Capacité de traitement en cycle pour un niveau de sortie de 1 mg.m<sup>-3</sup>

Tableau III- 6 Paramètres du modèle de Clark pour les adsorptions à -10°C et 25°C

Tableau III- 7 Capacités de traitement à la percée à -10 et 25°C en cycles

Tableau III- 8 Résistivité électrique d'un tissu de carbone activé

Tableau III- 9 Paramètres du modèle de Steinhart et Hart pour le FM 30 K entre 200 et 20°C

Tableau III- 10 Paramètres du modèle de Steinhart et Hart pour différents tissus

Tableau III- 11 Coefficients du modèle de Steinhart et Hart en régime de congélation et de fonte

### • CHAPITRE IV

Tableau IV- 1 Caractéristiques du filtre

Tableau IV- 2 Conditions opératoires utilisées

Tableau IV- 3 Caractéristiques d'un cycle d'adsorption - désorption

Tableau IV- 4 Paramètres du modèle de Clark

Tableau IV- 5 Capacité de traitement du L2 durant les 6 premiers cycles

Tableau IV- 6 Caractéristiques du tissu FM 30K ayant servi à la fabrication du filtre plissé

Tableau IV- 7 Dimensionnement de filtres à vocation industrielle



# NOMENCLATURE

---

A :	surface d'échange thermique du matériau ( $m^2$ )
A :	paramètre modèle de Clark
$A_{apparente}$ :	surface apparente de tissu mis œuvre ( $m^2$ )
$Cp$ :	Capacité calorifique du tissu ( $J.g^{-1}.K^{-1}$ )
$C(t)$ :	concentration du polluant de la phase gazeuse à l'instant t ( $g.m^{-3}$ )
$C_0$ :	concentration initiale ( $g.m^{-3}$ )
$C_e$ :	concentration à l'équilibre ( $g.m^{-3}$ )
$C_s$ :	concentration de siloxanes à la sortie du filtre ( $mg.m^{-3}$ )
$h_c$ :	coefficient de convection ( $J.m^{-2}.s^{-1}.K^{-1}$ )
I :	intensité du courant (A)
K :	constante du modèle de Freundlich
l :	largeur du matériau (m)
M :	masse de l'échantillon (g)
n :	constantes du modèle de Freundlich
P :	Puissance électrique (W)
$q_{ads}$ :	capacité d'adsorption ( $mg.g^{-1}$ )
$q_e$ :	capacité d'adsorption à l'équilibre ( $mg.g^{-1}$ )
$q_t$ :	capacité d'adsorption à l'instant t ( $mg.g^{-1}$ )
Q :	débit d'adsorption ( $m^3.s^{-1}$ )
r :	paramètre modèle de Clark
R :	résistance électrique ( $\Omega$ )
$R(T)$ :	valeur de la résistance du capteur à la température T ( $\Omega$ )
$R(T_0)$ : $(\Omega)$	valeur de la résistance du capteur à la température de référence $T_0$
T :	Température (K)
Tf :	température final (K)

To :	température initiale (K)
t :	temps (s)
U :	tension (V)
V :	volume du réacteur ( $m^3$ )
$\Delta T$ :	Augmentation de température (K)

### Lettres grecs

$\alpha_0$ :	coefficient thermique de température à température $T_0$ ( $K^{-1}$ )
$\beta$ :	Constante de l'équitation.
$\gamma$ :	vitesse initiale d'adsorption ( $m^3.g^{-1}.min^{-1}$ )
$\epsilon$ :	émissivité du matériau
$\rho$ :	résistivité électrique du matériau ( $\Omega m$ )
$\rho_0$	résistivité électrique du matériau à température $T_0$ ( $\Omega m$ )
$\tau$ :	constante du modèle ( $s^{-1}$ )
$\sigma$ :	constante de Stefan ( $5,67 \cdot 10^{-8} Wm^2T^4$ )
$\varphi_c$ :	flux thermique échangé par convection naturelle (W)

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'énergie a toujours constitué un enjeu vital pour l'homme et les sociétés humaines. La prise de conscience de l'homme de l'importance de nouveaux enjeux en particulier concernant l'environnement (réchauffement climatique, épuisement des ressources, augmentation de l'effet de serre) devrait nous rapprocher non seulement d'une utilisation plus rationnelle de l'énergie mais aussi d'une optimisation des procédés énergétiques vers les énergies renouvelables (Jeanneret C., 2005).

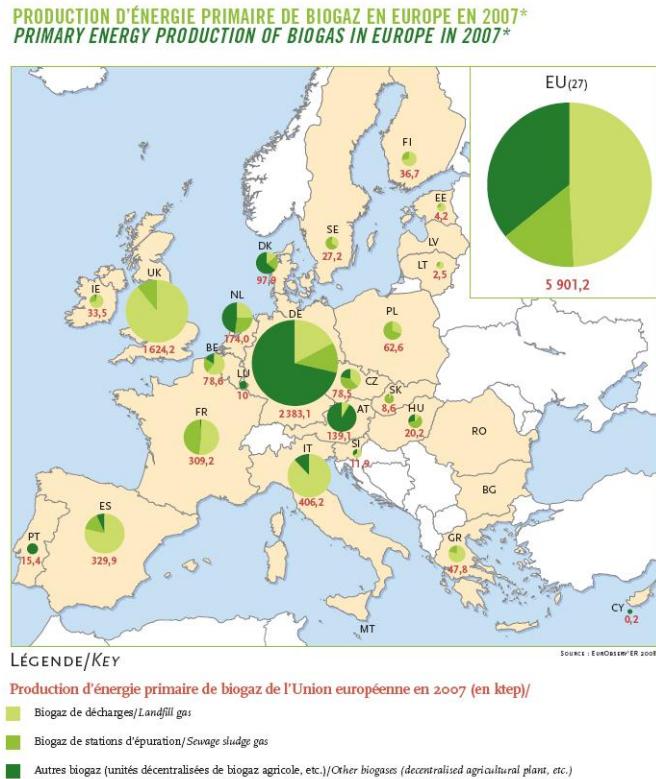
On parle d'une crise de l'approvisionnement énergétique de nos sociétés industrialisées. Une crise énergétique inévitable face à une hausse constante de la démographie et à une consommation croissante de ressources limitées.

En réponse à cette crise énergétique et aux problèmes de pollution, il est impératif et urgent d'adopter de nouvelles sources d'énergie efficaces et inoffensives pour l'environnement. En effet, les énergies renouvelables présentent l'avantage d'être disponibles en quantité illimitée. Leur exploitation est un moyen de répondre aux besoins en énergie tout en préservant l'environnement. Ces formes d'énergie n'engendrent pas ou peu de déchets ou d'émissions polluantes.

Une des principales formes d'énergie renouvelable est l'énergie issue de la biomasse, dont notamment le biogaz.

Le biogaz provient de la fermentation de matières organiques animales ou végétales en l'absence d'oxygène, il est composé dans sa plus grande partie par du méthane et du dioxyde de carbone (Poulléau J., 2002). Cette fermentation ou méthanisation se produit naturellement dans les marais ou spontanément dans les décharges contenant des déchets organiques, mais on peut aussi la provoquer artificiellement dans des digesteurs (traitement des boues d'épuration, des déchets organiques industriels ou agricoles).

La Figure 1 ci-dessous montre la répartition de la production d'énergie à partir du biogaz en Europe.



**Figure 1 Production d'énergie primaire de biogaz en Europe (source EuroObservER 2008)**

Avec une production totale en 2007 de 5 901 ktep, la France se situe en quatrième position avec une contribution d'à peine 5%. De plus les biogaz de décharges et de stations d'épuration constituent la presque totalité de la production du biogaz. Seule une petite quantité de biogaz agricole est produite à ce jour. Pourtant la production et l'utilisation du biogaz semblent offrir quelques avantages particulièrement intéressants. Elle favorise le développement économique local, préserve des emplois dans les régions rurales et augmente le pouvoir d'achat régional. Il améliore les standards de vie et contribue au développement économique et social (Al Seadi T et al, 2008).

Les éléments plaidant en faveur d'une production accrue de biométhane sont de deux ordres :

- *L'indépendance vis-à-vis des combustibles fossiles*

En effet l'économie mondiale dépend aujourd'hui des combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel et houille) une source d'énergie non renouvelable, très localisée géographiquement. La forte augmentation du prix des combustibles fossiles a renforcé l'attractivité de la filière biogaz. Le développement et l'implémentation d'une telle filière énergétique, augmentera l'indépendance

énergétique des pays non producteurs de pétrole.

- *Le traitement des déchets*

Finalement, la production de biogaz peut aussi contribuer à la réduction du volume de déchets. De plus les boues de digestion générées peuvent être utilisées dans la production de bio fertilisants.

Le frein à l'utilisation de cette source de carburant réside certainement à la fois dans le manque de connaissance concernant la gestion des unités de méthanisation et à l'absence d'une réelle filière de traitement et de purification spécialement adaptée au biogaz. Or c'est bien la qualité du conditionnement et la pureté obtenue en méthane qui en définit l'utilisation. S'il est possible d'œuvrer dans ce sens, la question n'est pas triviale. En effet, les biogaz sont des matrices gazeuses complexes dans lesquelles on peut retrouver des produits particulièrement difficile à traiter en raison de la diversité de ces produits. Citons pour exemple, la présence de composés chlorés (gaz de décharge), les halogénures d'hydrocarbures et les siloxanes qui produisent des acides halogénés et du silicium (Schweigkofler M. et Niessner R., 2002). Si les laboratoires et les industriels travaillent depuis longtemps sur le traitement de grands nombres de ces produits, les siloxanes sont beaucoup plus récemment apparus. Ils font référence à un sous-groupe des silicones contenant des liaisons Si – O avec des groupes méthyles (entre autres). Ces composés sont des combinaisons synthétiques, ils ne se trouvent normalement pas dans la nature.

Les siloxanes sont utilisés dans la fabrication d'un grand nombre de produits :

- les additifs pour peintures et résines,
- les produits de beauté et les cosmétiques,
- les émulsifiants, les shampoings, les cires, les polishes,
- les adhésifs,
- les agents de démoulage,
- les anti-mousses,
- les écrans électromagnétiques et radiofréquences, les isolateurs électriques,
- les jouets,
- les emballages.

La consommation grandissante de siloxanes et des silicones dans les procédés industriels augmente par conséquent leur présence dans les déchets. Or ce type de composés est prohibé dans de nombreuses applications utilisant le biogaz comme carburant. En effet, à hautes températures les siloxanes sont transformés en oxydes de silicium, qui rapidement détériorent les installations de valorisation énergétique des biogaz (moteurs de production électrique, cogénération, piles à combustible,...).

Il est donc nécessaire de proposer des procédés de purification, techniquement efficaces et économiquement viables. Cependant il n'existe pas à ce jour, de traitements spécialement développés pour l'élimination des siloxanes dans le biogaz.

On peut malgré tout imaginer utiliser et adapter certains procédés mis en œuvre dans des applications toutes autres :

- *L'absorption* : il est possible de transférer les siloxanes de la phase gazeuse vers une phase liquide (par exemple du tétradécane, Huppman, et al, 1996). La difficulté réside alors dans la faible capacité d'absorption et la génération de sous produits.
- *La condensation cryogénique* : difficile à mettre en œuvre pour une matrice gazeuse complexe, et énergétiquement coûteuse.
- *La séparation sur des membranes* : le procédé est extrêmement coûteux.
- *L'adsorption* : peu coûteuse mais rendue difficile par la complexité de la matrice gazeuse et les faibles capacités de traitement.

Il est important de noter le fait que les informations sur l'utilisation de ces techniques sont dans la littérature, très parcellaires. Ainsi, le travail de thèse présenté dans ce manuscrit se focalisera sur les possibilités de traitement des siloxanes, mettant en œuvre un procédé par adsorption. L'objectif est de proposer une voie de traitement adaptée à cette problématique mais aussi de générer des données de référence sur ce sujet.

Dans un premier temps, nous aborderons le sujet par une étude bibliographique ciblée sur les domaines du biogaz, des siloxanes et des procédés d'élimination utilisables pour cette application. Ainsi nous tacherons de définir les contraintes de l'application, et nous ferons le choix d'orienter le travail vers les procédés par adsorption.

L'étape suivante est alors de définir les caractéristiques d'un adsorbant permettant un traitement efficace des siloxanes dans les biogaz. Ceci est fait au travers de la compréhension des mécanismes de transfert. Ainsi, le deuxième chapitre sera consacré à une étude de l'adsorption en réacteur statique mettant en œuvre différents adsorbants et différentes caractéristiques de matrices gazeuses. L'influence sur les capacités d'adsorption des divers facteurs, tels que la température, et la nature du ciel gazeux est observée. Un deuxième objectif de ce second chapitre est de rassembler des données sur l'adsorption des siloxanes. En effet, la bibliographie sur ce sujet est réduite. Les résultats de cette partie de l'étude nous conduira à cibler un adsorbant en particulier, un tissu de carbone activé.

Sa mise en œuvre dans un procédé sera étudiée et présentée dans le troisième chapitre. Il y sera essentiellement question d'étudier la mise en œuvre en système dynamique et d'étudier l'influence des conditions opératoires sur les performances du procédé. On observera plus particulièrement les effets de la température d'adsorption et les possibilités de régénération du matériau. Nous serons conduit à étudier des caractéristiques et propriétés complémentaires de l'adsorbant, dont plus particulièrement le comportement électrique et thermique dans certaines conditions de température et de composition de la matrice gazeuse. L'objectif est alors de pouvoir maîtriser une régénération par effet Joule du matériau.

Enfin, la dernière étape de ce travail sera d'évaluer la faisabilité industrielle du procédé. Présentée dans le quatrième chapitre, il s'agira de dimensionner et concevoir une petite unité pilote de laboratoire pour valider la pérennité du procédé. L'étude se conclura par la mise en œuvre industrielle d'un filtre permettant de répondre au cahier des charges d'une unité de méthanisation.

## Introduction générale

---

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Huppmann R., Lohoff H.W. and Schröder H.F., Cyclic siloxanes in the biological waste water treatment process—determination, quantification and possibilities of elimination, *Fr J Anal Chem* 354, 1996.

Jeanneret C., Energies pour un développement durable, notice théorique, Terrawat, 2005.

Mc Bean E., Mosher F., David A., Energy from landfill gas utilisation in Canada, Recovering energy from waste, 2002.

Poulléau J., Caractérisation des biogaz, Bibliographie, Mesures sur sites, Institute national de l'environnement industriel et des risques, INERIS, 2002.

Schweigkofler M., Niessner R., Removal siloxanes in biogases. *Journal of hazardous materials* B83, 2001.

Tower P., Wetzel J. V., Reducing biogas power generation costs by removal of siloxanes, Applied filter technology, Inc., Snohomish, Washington, USA, 2004.

Tower P., New technology for removal of siloxanes in digester gas results in lower maintenance costs and air quality benefits in power generation equipment. Applied filter technology, *WEFTEC 78th Annual Technical exhibition and conference*, Los Angeles, USA, 2003.

L'observatoire des énergies renouvelables, site internet : <http://www.euroobserver.org/>



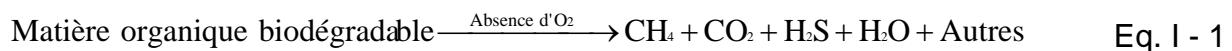
# Chapitre I

## Étude bibliographique

**L**a recherche de sources d'énergie alternatives et l'engagement des pays industrialisés vers une réduction de la dépendance vis-à-vis des combustibles fossiles ont fait apparaître un intérêt croissant pour l'utilisation des biogaz. Contenant plus de 50 % de méthane, ceux-ci sont produits dans les décharges et les digesteurs d'épuration. Ils constituent une excellente source potentielle d'énergie pour la production d'électricité et de chaleur. Néanmoins, ces biogaz sont des matrices gazeuses complexes, nécessitant des traitements de purification avant toute valorisation. Ce chapitre présente un état de l'art dans ces domaines, tant d'un point de vue de la composition, de l'utilisation et du traitement des biogaz.

### 1 Les Biogaz

Les biogaz sont issus de la fermentation de matière organique animale ou végétale en l'absence d'oxygène. Ce procédé de fermentation, appelé méthanisation, peut être spontané et naturel (dans les centres de stockage des déchets) ou provoqué et contrôlé (dans les bio-digesteurs). Les produits de cette décomposition anaérobiose peuvent être décrits ainsi :



La composition du biogaz est dépendante pour l'essentiel de la nature des déchets utilisés. On trouve parmi les plus courants :

- des boues de station d'épuration, des lisiers et des fumiers ;
- des graisses animales et végétales ;
- des déchets animaux et végétaux ;
- des déchets ménagers (dont des emballages plastiques et des produits ménagers).

## 1.1 Méthodes de production des biogaz

Il existe deux voies principales de production des biogaz. La première est la récupération des gaz de décharge. Sur de longues périodes de temps, ceux-ci émettent spontanément du méthane et autres produits de fermentation. En effet, dans ces centres de stockage, les déchets sont compactés puis déposés dans des fosses appelées casiers. Ces derniers sont ensuite recouverts de plusieurs mètres de terre, parcourus par un système de drains horizontaux et verticaux, permettant la collecte des gaz.

La deuxième voie consiste à produire le biogaz dans des unités de méthanisation communément appelées digesteurs. Ce procédé consiste à dégrader les déchets dans des cuves de plusieurs milliers de m<sup>3</sup>, au moyen de bactéries à une température comprise entre 15 et 65 °C. On distingue alors trois types de procédés :

- Psychrophile (entre 15 et 25°C)
- Mésophile (entre 25 et 45 °C)
- Thermophile (entre 45 et 65 °C)

Les digesteurs mésophiles (à 38 °C) sont les plus utilisés, dans les zones tempérées comme les nôtre.

Un apport d'énergie est presque toujours nécessaire en raison du peu de chaleur produit par ces fermentations anaérobies. Il est donc souvent nécessaire de chauffer le réacteur. La valorisation énergétique sur site du biogaz permet de le faire.

La répartition de la production par type de gisement dans la communauté européenne est présentée sur la Figure I- 1.

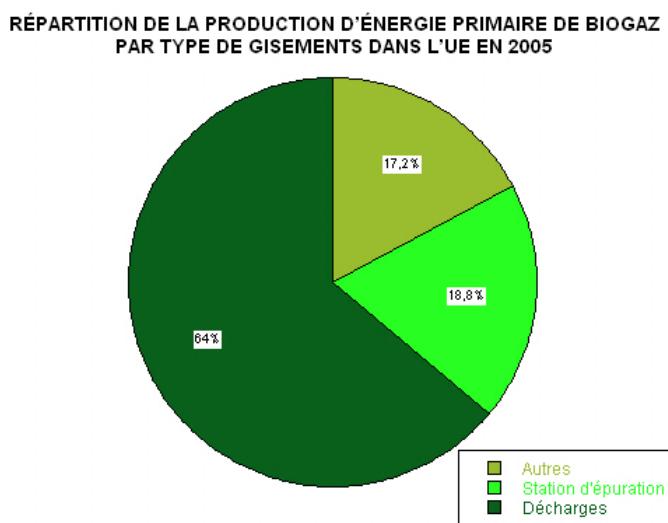


Figure I- 1 Répartition de la production par type de gisement dans l'UE (Baromètre, 2005)

Dans l'Union européenne, l'essentiel de la production d'énergie à partir de biogaz est obtenu à partir des décharges, tandis qu'en France, elle est équitablement répartie entre les décharges (161,3 ktep en 2007) et les stations d'épuration (144,2 ktep). Les autres gisements (biogaz agricole) ne représentent que 1,2 % du total (3,7 ktep).

## 1.2 Composition du biogaz

La composition d'un biogaz (Figure I- 2) dépend à la fois du procédé de méthanisation et de ses conditions de fonctionnement, et aussi de la nature et de la composition des déchets utilisés. L'ensemble des paramètres étant en pratique très variable et aléatoire, la composition d'un biogaz est très différente d'un site à l'autre mais aussi très variable dans le temps. La composition du biogaz peut être appréciée sur la Figure I- 2. Les biogaz sont essentiellement composés de méthane (typiquement entre 40 à 60% volumique) et de gaz carbonique en complément (40 à 60 %). On y trouve aussi un peu d'azote, très peu d'oxygène et de la vapeur d'eau. Ils contiennent aussi dans des quantités très variables, de l'H<sub>2</sub>S, et parfois plus de 140 autres substances (Pouilleau, 2002). On y trouve toutes sortes de composés organiques volatils (COV), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des composés halogénés, des métaux lourds, et des siloxanes, dans des quantités très variables. Leur teneur dépend étroitement du déchet traité et du degré d'avancement de la méthanisation.

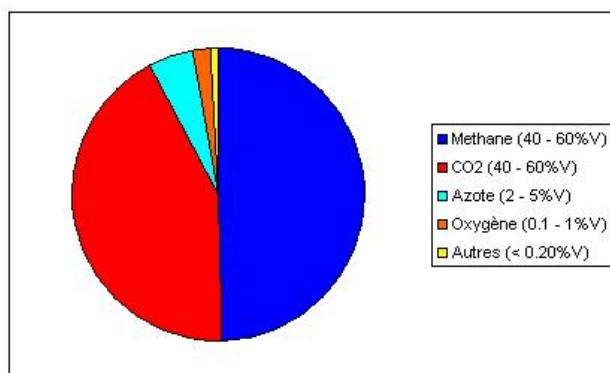


Figure I- 2 Composition caractéristique du Biogaz

## 1.3 Les voies de valorisation du biogaz

De façon générale, le biogaz peut être utilisé en substitut du gaz naturel (Wellinger, 2005) dans toutes les applications où celui-ci est utilisé comme carburant. Néanmoins, la voie de valorisation d'un biogaz conditionne le niveau de qualité et de

pureté nécessaire, et donc les traitements de purification à mettre en œuvre. L'application la plus exigeante reste l'injection dans le réseau de gaz de ville, pour laquelle il faut séparer le méthane de tous les autres composés. Parmi les autres utilisations possibles et envisagées on peut citer :

- la combustion directe dans des fours, torchères et chaudières pour la production de chaleur ;
- l'utilisation comme carburant dans des moteurs pour la production d'électricité ;
- la production d'hydrogène destinée aux piles à combustible (Peregrina et al, 2008 et Xuan et al, 2008).

La Figure I- 3 résume les différents usages du biogaz.

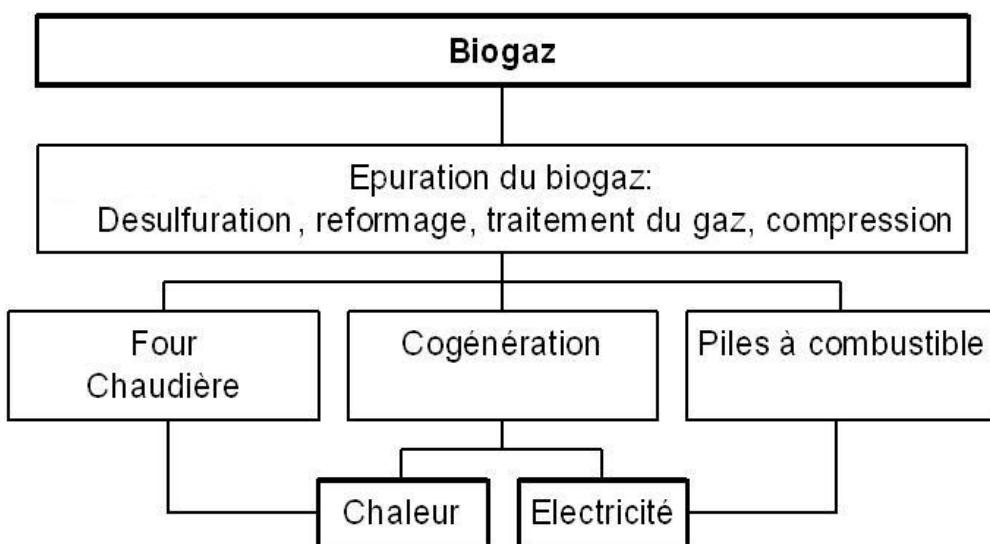


Figure I- 3 Schéma de valorisation du biogaz

Même si ces voies de valorisation sont sources d'émissions de CO<sub>2</sub>, leur impact environnemental est bien moindre que celui d'une émission de biogaz à l'atmosphère. En effet le pouvoir de réchauffement global du méthane est bien supérieur à celui du CO<sub>2</sub>. Sur une période de vingt ans par exemple, il est 70 fois plus important. La production et la valorisation du biogaz permet aussi de réduire la dépendance aux énergies exogènes (fossile et nucléaire), en même temps qu'il est un moyen de traiter les déchets organiques.

Les biogaz sont ainsi rarement utilisés à l'état brut, sans aucun traitement et conditionnement préalable. Parmi les composés identifiés, pour la grande majorité des procédés thermiques de valorisation, l'H<sub>2</sub>S, les composés halogénés et les siloxanes sont les principaux produits à éliminer.

La désulfuration permet de prévenir les problèmes de corrosion des installations et d'éviter les émissions de composés toxiques. En effet, au cours de l'oxydation thermique d'un biogaz des sous-produits tel que le SO<sub>2</sub> et SO<sub>3</sub> sont formés ainsi qu'en présence d'humidité de l'acide sulfureux (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) hautement corrosif.

La déshumidification du gaz permet d'éviter l'accumulation de condensât mais aussi la formation d'une solution d'acide corrosive.

Dans certains cas de valorisation du biogaz, il n'est pas toujours nécessaire de séparer le CO<sub>2</sub> du méthane. De nombreux moteurs stationnaires sont capables de fonctionner avec un mélange CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>. Seul le rendement énergétique s'en trouve affecté. Seule l'utilisation dans des véhicules et dans le réseau de gaz de ville oblige à cette séparation.

Les siloxanes (composés à base de silicium) doivent être impérativement éliminés pour toutes les utilisations en carburant moteur. En effet, oxydés à haute température, des dépôts de silice se forment et endommagent gravement les équipements.

De tous les composés à traiter, les siloxanes font certainement partie des plus problématiques et surtout des moins étudiés. Si la désulfuration est largement étudiée depuis de nombreuses années, de même que la séparation du CO<sub>2</sub>, l'étude des procédés de traitement de faibles concentrations de siloxanes reste marginale. C'est aussi pour cette raison que nous nous sommes plus particulièrement intéressés à cet aspect.

## 2 Les siloxanes

### 2.1 Quelques généralités sur les siloxanes

Découverts par Frederick S. Kipping au début du vingtième siècle, les siloxanes sont un sous-groupe des silicones. Le nom « siloxane » est la contraction de :

- **Silicium, Oxygène, et alcane.**

Ces composés sont formés de chaînes silicium-oxygène (Si – O) où des groupements organiques viennent se lier aux atomes de silice.

La famille des siloxanes comporte un grand nombre de composés se classant en 2 grands groupes résultant de leurs structures :

- les composés cycliques, pour lesquels les liaisons Si-O forment un cycle à l'image des cycles aromatiques (sans double liaison).
- les composés linéaires pour lesquels les liaisons Si-O forment une chaîne plus ou moins longue.

La Figure I- 4 présente un exemple de ces 2 types de structure.

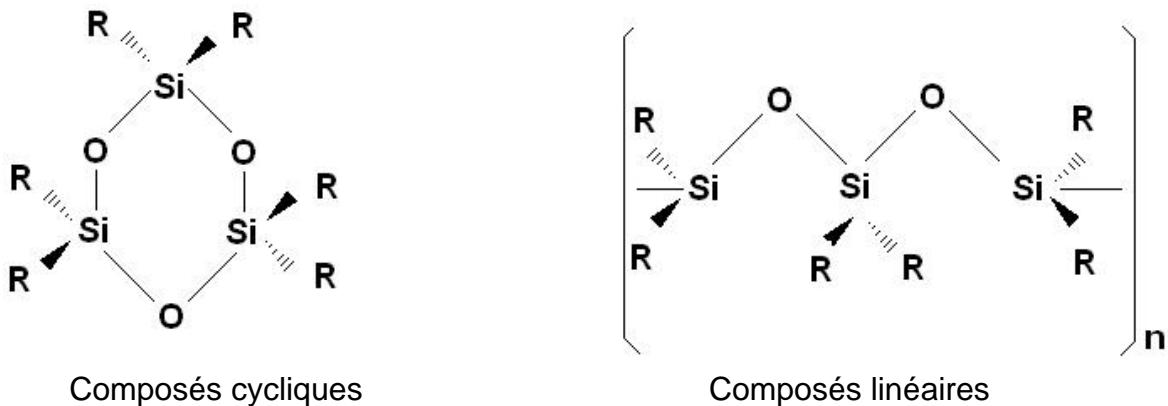


Figure I- 4 Structure des siloxanes

Les siloxanes sont des produits synthétiques chimiquement inertes, qui ne se trouvent normalement pas dans la nature. Les siloxanes méthyliques volatils sont très utilisés pour leurs propriétés physico-chimiques particulières comme par exemple :

- une faible densité,
- peu soluble dans l'eau,
- une faible viscosité,
- une haute compressibilité,
- une bonne stabilité thermique,
- peu oxydable,
- et enfin une très faible toxicité.

Ainsi, ils sont très utilisés, dans la fabrication des polymères à base de silicone. Très étudiés pour modifier les propriétés physiques de nombreux matériaux, la littérature est très prolixe quand à l'utilisation des siloxanes. Nous n'en ferons pas état ici car ce n'est pas le propos de ce travail. Néanmoins cela montre tout le potentiel d'utilisation et l'intérêt porté à cette famille de produits. De plus, quelques études font état du caractère毒ique de certains siloxanes (McKim, 2001).

Le Tableau I- 1 présente quelques caractéristiques physico-chimiques des siloxanes les plus répandus (Schweigkofler et Niessner, 1999). On remarquera que ces composés ont des masses molaires rapidement importantes, des points d'ébullition assez élevés, et qu'ils sont faiblement volatils à température ordinaire. La solubilité dans l'eau de ces composés est particulièrement faible.

	Nom	Formule brute	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Densité à 20°C (g.cm <sup>-3</sup> )	Solubilité (mg/L)	Point d'ébullition (°C)	Pression de vapeur à 25°C (kPa)
L2	Hexaméthyldisiloxane	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> OSi <sub>2</sub>	162,38	0,764	0,93	106,9	41,2
L4	Décaméthyltétrasiloxane	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>4</sub>	310,69	0,854	0,00674	194	0,073
D3	Hexamethylcyclotrisiloxane	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>4</sub>	222,46	-	1,56	135,2	1,14
D4	Octaméthylcyclotérasiloxane	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	296,62	0,956	0,056	175,7	0,13
D5	Décaméthylcyclopentasiloxane	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	370,78	0,958	0,017	211,2	0,05
D6	Dodecamethylcyclohexasiloxane	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>6</sub>	445	0,963	0,005	245,1	0,003

Tableau I- 1 Propriétés physico-chimiques des Siloxanes (Schweigkofler et Niessner, 1999)

## 2.2 Méthode d'analyse de siloxanes

Le prélèvement, la mesure qualitative et quantitative des siloxanes dans une matrice gazeuse sont encore à ce jour des opérations délicates. Il n'a d'ailleurs pas encore été établi de méthode standardisée pour l'analyse et la mesure de la concentration des siloxanes.

Un certain nombre de techniques et de moyens d'analyse sont potentiellement utilisables et disponibles au laboratoire. En voici la revue.

### 2.2.1 Chromatographie gaz (GC) comme méthode de séparation

Au cours des études en mélange complexe, il est indispensable de pouvoir discriminer les siloxanes des autres composés de la matrice gazeuse (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, COV,...). La chromatographie en phase gazeuse est une technique classique qui permet de séparer les molécules d'un mélange. Le principe consiste à transporter les gaz à analyser dans une colonne chauffée balayée par un gaz vecteur. La vitesse de progression de chaque composé peut alors être suffisamment différente pour que les produits soient détectés les uns après les autres. Un certain nombre de paramètres influe sur la vitesse de cheminement des molécules contenues dans la matrice gazeuse, la vitesse de balayage du gaz vecteur, la température de la colonne et l'affinité des molécules avec la phase stationnaire de la colonne. Concernant les siloxanes, on veillera à ce que :

- l'affinité avec la phase stationnaire ne soit pas trop importante pour éviter la perte de produit,
- la température de la colonne n'entraîne pas une dégradation des siloxanes.

### 2.2.2 DéTECTEUR à Ionisation de Flamme (F.I.D.)

Le principe de la détection par ionisation de flamme est une mesure de potentiel électrique d'une flamme. L'ionisation des composés (contenant du carbone) dans la flamme modifie ce potentiel, ce dernier étant proportionnel à la concentration du produit. Les siloxanes possédant des groupements organiques, cette technique doit être utilisable, à condition que le niveau de réponse du détecteur soit suffisant.

### 2.2.3 DÉTECTEUR MS

La spectroscopie de masse est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules par mesure de leur masse mono-isotopique. De plus, la spectrométrie de masse permet de caractériser la structure chimique des molécules en les fragmentant. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ). L'inconvénient de cette technique est sans doute la difficulté à faire des mesures quantitatives. Cette détection est utilisée en aval d'une colonne de chromatographie.

### 2.2.4 Analyseur photo-acoustique

Le principe de la détection photo-acoustique consiste à faire vibrer les molécules contenues dans la chambre d'analyse au moyen d'une lampe à une longueur d'onde donnée et de mesurer le bruit de la vibration au moyen de microphones. Aucune donnée concernant la mesure de siloxane par cet appareillage n'est disponible à ce jour. Néanmoins, à condition de trouver la bonne longueur d'onde, il n'est pas a priori impossible de faire une telle mesure.

### 2.2.5 Catharomètre

Le principe de la détection au catharomètre est la mesure de conductivité thermique du gaz vecteur contenant la molécule, avec le gaz de référence. Couplé à de la chromatographie, ce détecteur peut permettre l'identification et la mesure des siloxanes.

## 2.3 Les siloxanes dans les Biogaz

### 2.3.1 Origine, nature et quantité

Grâce à leurs propriétés, les siloxanes sont largement utilisés dans de nombreux procédés de fabrication et produits commerciaux (Biron, 2007), augmentant ainsi la présence de ces composés organométalliques dans les déchets industriels et ménagers. Ainsi, ils sont présents dans la plupart :

- des produits cosmétiques (crèmes, shampoings par exemple) ;

- des produits de nettoyage et d'entretien ;
- des vernis, résines, peintures et autres traitements de surfaces ;
- des adhésifs et colles ;
- des emballages plastifiés, (par exemple les cartons, sacs, flacons).
- d'ensimage et traitement des textiles ;
- d'équipement de protection, masques ;
- d'équipement électrique et électronique ;
- des pièces pour médical, pharmacie et parapharmacie.

Cette liste non exhaustive, explique leur présence dans la plupart des déchets ménagers et industriels, à partir de ses déchets, les siloxanes arrivent dans l'environnement ainsi :

- Dans l'environnement aquatique : dû à leurs propriétés physiques (faible densité, faible solubilité dans l'eau, volatilisation rapide) et à leur courte durée de vie, les siloxanes n'atteignent pas un niveau écologique significatif.
- Dans les sols : les siloxanes ne sont pas décomposés dans les boues activées. Pourtant ils sont adsorbés dans les substances extracellulaires (EPS) augmentant ainsi le contenu des siloxanes dans les résidus de boues (Watts et al, 1995). Ainsi, les boues sont par exemple détruites par incinération, enterrées dans des centres de stockage des déchets, dispersées sur les parcours de golf, ou peuvent être utilisées comme fertilisant pour les champs agricoles. A travers de ces techniques de disposition les siloxanes peuvent faire partie des sols.
- Dans le biogaz, pendant la digestion anaérobiose des boues, lorsque la température monte à plus de 40 °C (fermentation mésophile), les siloxanes sont volatilisés formant ainsi partie du biogaz (Dewil et al, 2007).

La production annuelle de siloxanes est estimée à près de deux millions de tonnes (Hagmann N. et al, 1999). Cependant cette production est toujours grandissante (5% par an, d'après le centre européen des silicones CES) et par conséquent aussi la quantité des siloxanes retrouvés dans le biogaz, créant ainsi un plus grand intérêt dans le traitement de ces composés.

Bien que les siloxanes soient des composés semi-volatils, et en raison des températures souvent supérieures à 25 °C dans les digesteurs, on retrouve leur présence, en quantité non négligeable, dans les biogaz.

Parmi eux, le composé linéaire L2 (Hexaméthyldisiloxane) est celui que l'on retrouve en plus grande quantité dans les biogaz, en raison de sa stabilité chimique. Il résulte aussi de la décomposition naturelle des autres composés linéaires tels que le L4. Parmi

les composés cycliques, on trouve essentiellement du D3 (hexaméthylcyclotrisiloxane) et du D4 (Octaméthylcyclotérasiloxane). Les molécules plus lourdes comme le D6 et le D7 ne sont pas volatilisées pendant la méthanisation en raison de leurs pressions de vapeur saturante très basse. La teneur en siloxane dans les biogaz est très variable. Une étude menée sur quinze digesteurs (Wheless et Gary, 2002) a établi la concentration en siloxane dans les biogaz comprise entre 3,8 et 122 mg.m<sup>-3</sup>, pour une valeur moyenne de 27 mg.m<sup>-3</sup>. D'autres études font état de concentration comprise entre 1,6 et 6,23 mg.m<sup>-3</sup> (McBean et al, 2008) et jusqu'à 140 mg.m<sup>-3</sup> (Huppmann et al, 1996).

Les siloxanes sont des composés chimiquement peu réactifs et inertes. Ces propriétés rendent très difficile leur traitement par voie chimique.

### 2.3.2 Effets de la présence de siloxanes sur les procédés de valorisation énergétique des biogaz

La présence de siloxanes, même en très faible quantité (quelques mg.m<sup>-3</sup>) a des conséquences désastreuses sur les installations utilisant le biogaz comme combustible. En effet, au cours de la combustion du biogaz, le silicium est libéré en se combinant en particulier avec l'oxygène sous forme des silicates. Un exemple de telle réaction est donné dans l'équation (Tower, 2003).



Ces résidus et dépôts sont de couleur blanc ou brun clair et se présentent sous la forme d'une poudre très fine ou de grains plus grossiers. Il s'agit le plus souvent de silice sous forme silicate (SiO<sub>2</sub>) mais peuvent aussi contenir du calcium, du cuivre, du sodium, du soufre ou du zinc. Ils adhèrent aux surfaces métalliques, sous forme de couche pouvant atteindre rapidement plusieurs millimètres d'épaisseur. Pour exemple, un moteur de combustion interne travaillant avec 400 NFT<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> de biogaz contenant seulement 1ppmv de siloxane peut générer approximativement 59 kg d'oxyde de silicium par an (d'après Applied filter technology).

Difficile à enlever par des moyens chimiques ou mécaniques, ce dépôt endommage irrémédiablement les installations. Quelques exemples de dommages connus dans des différentes applications utilisant du biogaz sont ici listés :

- Augmentation de la température et diminution du transfert de chaleur dans des échangeurs thermiques.
- Dans des équipements de générateur de puissance, les silicates vont se fixer sur les parois de la chambre de combustion du moteur, diminuant le volume de cette chambre et à son tour augmentant la relation de compression et la tendance à la

détonation. Quelques fois ces dépôts s'accumulent sous la soupape d'échappement, donnant lieu aux fuites des gaz et à la brûlure des valves. Ce phénomène réduit la compression et l'efficacité du moteur. Un enrichissement de l'huile du moteur avec des fines particules de silicates se produit au même temps. Ils peuvent aussi se fixer sur les pistons et les têtes du cylindre.

- Dans les turbines au gaz, les silicates peuvent provoquer l'abrasion sévère de l'aube du rotor et se déposer sur le gicleur du carburant.

Tous ces phénomènes entraînent une baisse de production de puissance et de récupération d'énergie et de chaleur. Dans le cas des moteurs, ils entraînent le plus souvent la casse du moteur. Ainsi, les motoristes ont régulièrement baissé la teneur en siloxane admissible. Elles sont comprises entre 10 et 25 mg.m<sup>-3</sup> (Chao, 2002 ; UKEA, 2002). Certains fabricants ont d'ores et déjà fixé la limite à 5 mg.m<sup>-3</sup>.

## 2.4 Procédés de traitement des siloxanes

L'utilisation du biogaz comme une source d'énergie exige donc un traitement des siloxanes. Alors que la question est d'importance, la littérature est relativement pauvre sur ce sujet. On trouve néanmoins quelques données sur des procédés de traitement.

### 2.4.1 Transfert dans un solvant : absorption

Ce procédé consiste à transférer les siloxanes de la phase gaz dans un solvant organique ayant un point d'ébullition élevé. Réalisé dans des colonnes d'absorption, les solvants utilisés peuvent être une huile d'hydrocarbure ou du pétrole (Stoddart et al., 1999 ; Lin et al, 2002). Dans ce cas, l'huile contenant les siloxanes est chauffée et régénérée sous vide. Elle est ensuite réintroduite dans la colonne d'absorption. Le taux d'abattement de ces procédés est de l'ordre de 60%. Il est jugé comme faible au regard des exigences de l'application, et des moyens importants à mettre en œuvre.

Le tétradécane peut être utilisé comme agent absorbant (Huppmann et al, 1996), le taux d'abattement en siloxanes est ici très satisfaisant, néanmoins le recyclage du solvant reste une difficulté importante.

### 2.4.2 Procédés par condensation

La condensation des siloxanes est envisageable en raison de leurs faibles pressions de vapeurs (Lordgooei et al, 1996). La matrice gazeuse complexe que constitue un biogaz rend difficile la mise en œuvre d'un tel procédé. De premières études de

condensation d'un biogaz à -5°C, ont permis d'obtenir un taux d'abattement en siloxane de l'ordre de 88 % (Schweigkofler et Niessner, 2001). Une autre étude fait état de taux d'abattement beaucoup plus faible (26 %) à une température de -25°C (Hagmann et al, 2001). Pour atteindre 99 %, la température de condensation doit atteindre -70°C.

#### **2.4.3 Séparation au moyen d'une membrane de perméation**

L'utilisation d'une membrane de perméation pour traiter les siloxanes reste très théorique. Ajhar et Melin (2006) identifient cette technique comme potentiellement utilisable. Néanmoins, aucun résultat à ce sujet n'est publié à ce jour. De plus, Glus et al, 2001, identifient cette technique comme un traitement non compétitif pour ses coûts de fonctionnement et la sensibilité au colmatage des membranes.

#### **2.4.4 Dégradation chimique des siloxanes**

Les siloxanes cycliques et linéaires présents dans les biogaz sont des composés dits inertes. Pourtant, des acides forts ou des bases sont susceptibles de cliver les liaisons Si-O (Schweigkofler et Niessner, 2001). Les acides sulfurique, phosphorique et nitrique ont été mis en œuvre pour dégrader les composés L2 et D5. Le taux d'élimination est alors de 95%, en utilisant avec de l'acide nitrique en excès (concentré à 65%) ou de l'acide sulfurique (concentré à 48%) à la température de 60 °C. Ces rendements baissent très vite avec la température et la concentration en acide.

L'hydroxyde de sodium en mélange avec de l'acide sulfurique a donné de très bons résultats en dégradation du D4 (Huppmann et al, 1996). Le taux d'élimination obtenu est alors de 99% pour ce siloxane à une température de 60°C, avec des fortes concentrations en acide sulfurique. Ces taux tombent rapidement à moins de 26% avec des dilutions plus faibles.

Dans les procédés par dégradation, nous pouvons aussi citer la peroxydation (Appels et al, 2008), utilisée pour l'élimination de siloxanes sur des bio-solides, bien qu'inadaptée au traitement d'un biogaz.

#### **2.4.5 Dégradation biologique des siloxanes**

L'élimination biologique du D4 par passage du biogaz dans des biofiltres a été étudiée par Sudeep et al (2008). Ces expériences se sont déroulées sous conditions anaérobies ou aérobies, les filtres sont enrichis avec des mélanges (solutions du Biogene, Prodex, NaCl, entre autres). Le taux d'élimination est faible (43%) et le temps de dégradation des siloxanes très lent.

Des études récemment menées par Ohannessian et al (2008), utilisent des microorganismes pour dégrader les polydiméthylsiloxanes (PDMS). Les résultats montrent une dégradation des siloxanes provenant de boues de station d'épuration.

L'influence des microorganismes sur la dégradation de PDMS est montrée à partir d'une mesure de silicium dans la phase aqueuse. Cependant les recherches commencent à peine et aucun traitement microbien n'a été spécifié.

#### 2.4.6 Transfert sur un solide poreux : l'adsorption

L'adsorption des siloxanes est relativement bien connue, comme méthode de prélèvement, comme par exemple sur des cartouches TENAX (Schweigkofler et Niessner, 1996). Les capacités d'adsorption restent malgré tout très faibles et décroissent rapidement avec l'humidité relative. La régénération de telles cartouches s'obtient à une température de l'ordre de 250°C, pendant une vingtaine de minutes. A notre connaissance, la littérature ne fait pas état de procédé de traitement des siloxanes par adsorption. Les inconvénients en seraient sans doute, les très faibles capacités d'adsorption et les températures de régénérations très élevées.

### 3 Quelle voie pour un procédé de traitement des siloxanes dans les biogaz ?

Le traitement des siloxanes dans les biogaz est une question assez vaste dans les champs d'exploration possibles et délicate en raison des caractéristiques de l'effluent.

Pour orienter au mieux ce travail, voici la problématique des siloxanes posée par un industriel. Il s'agit ici d'un bio-digesteur de plusieurs milliers de m<sup>3</sup>, dans lequel sont fermentés des déchets végétaux agricoles et des déchets d'abattoirs.

Le biogaz produit alimente tel quel des moteurs pour la production d'électricité et d'eau chaude. En effet, la présence de CO<sub>2</sub> n'a pour effet que de réduire le rendement moteur, les quelques autres composés traces n'affectent pas le fonctionnement de celui-ci. Si a priori les déchets utilisés sont très ciblés, il doit arriver de temps en temps que quelques produits à base de siloxane soient présents. Pour preuve, la casse moteur occasionnée par la formation de silice. On observe parfaitement bien (Figure I- 5) l'épaisse couche de silice recouvrant l'ensemble des organes moteurs (chambre de combustion, culasse,...).

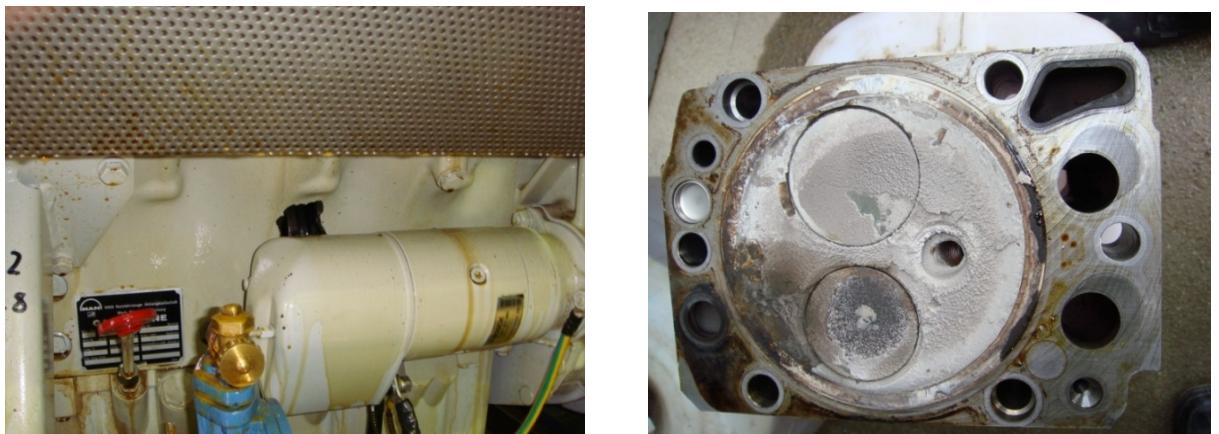


Figure I- 5 Effet d'usure des siloxanes sur un moteur

La concentration en siloxanes que nous avons alors mesurée dans le biogaz par une méthode GC-FID, à ce moment est de l'ordre de  $10 \text{ mg.m}^{-3}$ . Si le coût et les conséquences d'un tel incident sont très importants, il n'en demeure pas moins vrai que le coût et la maintenance liée à un traitement doivent rester contenus.

Ainsi, le travail s'est orienté vers les techniques d'adsorption pour les raisons suivantes :

- La rusticité et la simplicité de ce type de procédé,
- La large gamme de matériaux poreux disponibles,
- La perspective de régénérer certains adsorbants.

Néanmoins, l'application présente un certain nombre de caractéristiques très défavorable à un procédé par adsorption :

- le biogaz est un mélange complexe pour lequel des phénomènes de compétition à l'adsorption sont pratiquement inévitables;
- le taux d'humidité peut être élevé;
- la température du gaz peut atteindre les  $40^\circ\text{C}$  ;
- la concentration en siloxane à traiter peut être très faible (quelques  $\text{mg.m}^{-3}$ ) ;
- Les températures d'ébullition élevées des siloxanes pouvant rendre la régénération thermique des adsorbants difficile.

Malgré cela, il peut être intéressant d'étudier la faisabilité d'un traitement par adsorption, et de générer des données de capacités de traitement. Il faut noter que dans la littérature, les informations sur ce sujet sont parcellaire et très peu nombreuses.

## 4 Quelques généralités sur l'adsorption

### 4.1 Les adsorbants

Les matériaux adsorbants sont des solides microporeux développant des surfaces spécifiques plus ou moins importantes, typiquement comprise entre 200 et 2000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. C'est sur cette surface que certains composés et polluants présent dans un fluide vont se transférer. L'adsorption se définit comme le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat se fixent sur la surface d'un solide, appelé adsorbant (Kast W. et Otten W., 1987). Par la surface du solide, on entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur du matériau solide. Ce processus se déroule en plusieurs étapes (Figure I- 6) :

- (1) la diffusion du fluide vers la couche limite du matériau ;
- (2) le transfert externe à travers la couche limite, dont la cinétique est essentiellement conditionnée par la surface externe du matériau ;
- (3) le transfert interne à l'intérieur de la porosité, dont la cinétique est conditionnée par les caractéristiques de la structure poreuse ;
- (4) l'interaction du composé avec la surface du matériau et les éventuelles réactions chimiques avec les sites actifs ;
- (5) les éventuelles diffusions en surface de l'adsorbant ;
- (6) dégagement de chaleur dans l'adsorbant due à l'exothermicité de la réaction d'adsorption ;
- (7) diffusion de chaleur dans la phase fluide.

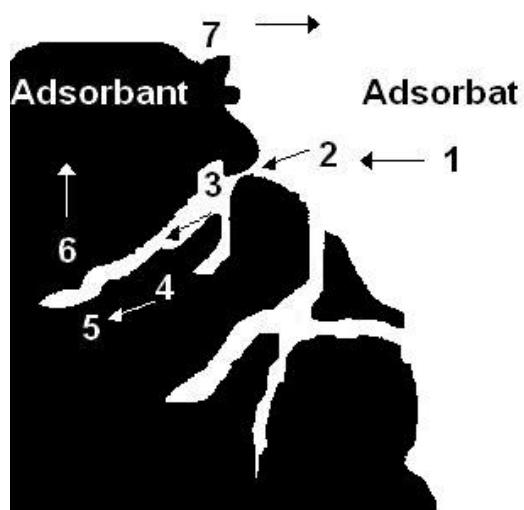


Figure I- 6 Les étapes du processus d'adsorption sur un matériau poreux (Le Cloirec, 1998)

L'adsorption est donc un processus exothermique avec dégagement de chaleur. Cela peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les énergies mises en jeu dépendent du type d'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Il existe deux types d'interaction (Everett D. H. et al, 1969) :

- Physique ou physisorption, quand les forces intermoléculaires sont du type forces de Van der Waals, dipôle - dipôle, ou forces de dispersion.
- Chimique ou chimisorption, quand les forces entre les molécules sont des liaisons de type covalente.

Dans le Tableau I- 2 sont énoncés les principales différences entre ces deux types d'adsorption (Ruthven, 1984 ; Rouquerol et al 1999).

	Chimisorption	Physisorption
Température	Dépend du composé	Proche au point de condensation du gaz
Enthalpies d'adsorption	Entre 40 - 800 kJ.mol <sup>-1</sup>	Entre 5 - 40 kJmol <sup>-1</sup>
Nature de l'adsorption	Souvent dissociative Souvent irréversible	Non dissociative Réversible
Saturation	Mono-couche	Multicouche
Cinétique d'adsorption	Variable, pouvant être catalysée	Rapide, n'est pas un processus catalysé

Tableau I- 2 Différences entre chimisorption et physisorption

L'adsorption des composés organiques volatils présents dans l'air est bien connue (Le Cloirec P., 1998). Il s'agit dans la grande majorité des cas, d'une physisorption. Les capacités d'adsorption dépendent alors essentiellement des caractéristiques de la structure poreuse de l'adsorbant. La connaissance de ces caractéristiques est donc de première importance pour la compréhension des phénomènes d'adsorption et l'analyse des mesures de capacité de traitement. Si les caractéristiques chimiques du composé traité jouent un rôle essentiel, la surface spécifique, la distribution de taille des pores, le volume poreux ou encore la réactivité de la surface vont aussi conditionner les différentes étapes du processus d'adsorption.

Les adsorbants de production industrielle les plus utilisés sont :

- les matériaux carbonés (charbons actifs en grains, en poudre, ou fibreux)
- les zéolithes,
- les gels de silice,
- les polymères et les alumines activées.

#### 4.1.1 Gel de Silice

- Les gels de silice ( $\text{SiO}_2 \text{nH}_2\text{O}$ ) comptent parmi les principaux adsorbants et se prêtent à de nombreuses applications. C'est une forme d'acide silicique se présentant sous la forme de granulés irréguliers et poreux (Figure I- 7).



Figure I- 7 Gel de Silice

Ils sont le plus souvent obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure microporeuse est créée par l'agglomération de microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprises entre 2 et 20 nm. Les surfaces spécifiques de ces matériaux sont typiquement de l'ordre  $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . La présence de groupements hydroxyles rend leur surface très polaire, leur donnant ainsi une affinité accrue avec les molécules polaires comme l'eau et les alcools.

Les principales utilisations des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, et le traitement du gaz naturel.

#### 4.1.2 Zéolithe

Les zéolithes sont des structures cristallines dans lesquelles quatre atomes d'oxygène enferment un atome de silice ou d'aluminium (Figure I- 8). Leur formule générale s'écrit :



Le cation  $\text{M}^{n+}$  est notamment responsable des propriétés acido-basiques de Brönsted et de Lewis, et des propriétés d'échanges cationiques de la zéolithe. Quant aux espèces  $\text{AlO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ , elles sont les unités élémentaires qui par mise en commun de leurs atomes d'oxygène, ornent les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  (Winé G., 2004).



Figure I-8 Zéolithe

Si elles existent à l'état naturel, les zéolithes sont généralement préparées par voie hydrothermale à partir d'un gel contenant les espèces de silicium et d'aluminium, ainsi qu'un structurant. La structure microporeuse est donc déterminée par les réseaux cristallins si bien qu'elle est complètement uniforme sans distribution de taille, contrairement aux autres types d'adsorbants.

Les zéolithes sont généralement des matériaux ioniques en raison de la présence d'aluminium. En effet, pour chaque atome d'aluminium introduit la charge négative doit être compensée par un cation échangeable. Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium ( $\text{Na}^+$ ), le potassium ( $\text{K}^+$ ), le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), le lithium ( $\text{Li}^+$ ). La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolithes ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. En règle générale, une zéolithe riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et les autres molécules polaires tandis qu'une zéolithe pauvre en aluminium est plutôt hydrophobe et adsorbe de préférence les hydrocarbures.

#### 4.1.3 Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux précurseurs (tels que le bois, le charbon, la noix de coco, des résidus pétroliers, entre autres) par des processus de carbonisation suivis de processus d'activation dûment contrôlés.

Les propriétés telles que la structure poreuse et la nature chimique du charbon actif sont données en fonction des matériaux précurseurs utilisés au moment de la production. Notamment, plus haute est la densité (environ  $1.4 \text{ kg. L}^{-1}$ ) et plus large la quantité de matière volatile (environ 60 % du matériau), plus il y aura donc de force mécanique et le volume poreux sera plus grand. Ces deux propriétés préviennent l'émettement du matériau pendant son utilisation. Par exemple, la noix de coco, les noyaux des fruits, et la noix produisent des charbons granulaires rigides avec un large volume

poreux (Bansal et al., 1988).

Les charbons produits à partir du bois sont connus pour leur grande variabilité dans la taille des pores et leur grand pourcentage en mésopores et macropores.

De nos jours le lignite, la tourbe et le coke sont des sources souvent utilisées de charbon actif en raison de leur disponibilité et leur prix attrayant.

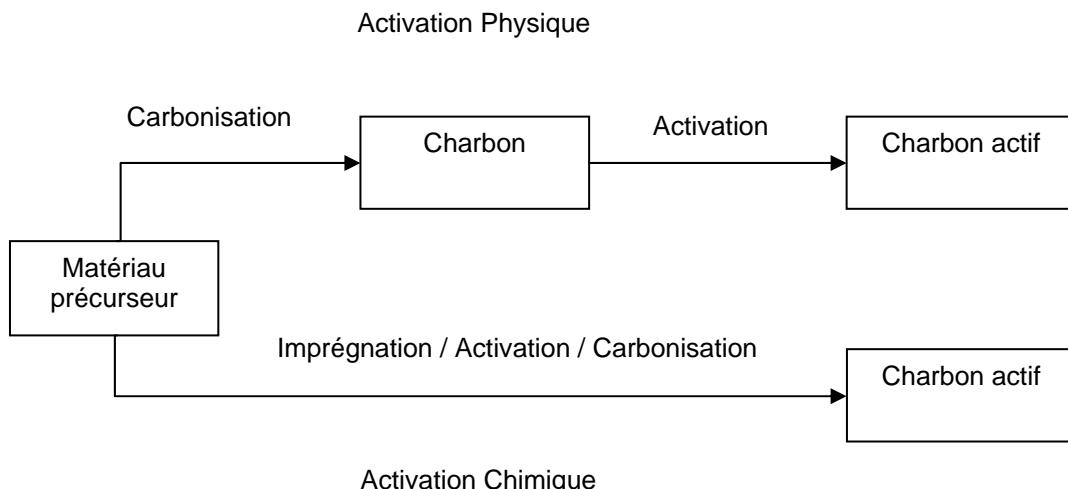
Le matériau fossile jeune comme la tourbe et le matériau provenant des végétaux comme la noix de coco, le noyau d'abricot et la noix d'amande peuvent être activés facilement donnant des produits de haute qualité avec des surfaces assez importantes (Martin, 1981 ; Holden, 1982).

Des matériaux comme l'anthracite ont un grand contenu de carbone (90%), tandis que pour le matériau basé sur le bois, son contenu de carbone est d'à peine 40 %. Quelques valeurs du contenu en carbone pour certains matériaux sont listés sur le Tableau I- 3.

Matériau	Contenu en carbone (%)
Bois doux	40
Bois dure	40
Noix de coco	40
Lignite	60
Charbon bitumineux	75
Anthracite	90

**Tableau I- 3 Contenu en carbone pour les matériaux précurseurs du charbon actif (Holden, 1982)**

Dans la production du charbon actif on retrouve plusieurs étapes. La première étape consiste en la calcination du matériau en l'absence d'oxygène pour obtenir un solide amorphe riche en carbone. La structure et la nature chimique d'un charbon actif évolue tout au long du processus de fabrication. Sa structure est formée de feuillets de carbone arrangés de manière irrégulière laissant des interstices entre eux. Ainsi, le matériau ne possède qu'une porosité rudimentaire dite et ne peut pas être employé comme adsorbant sans un traitement complémentaire (Figure I- 9).



**Figure I- 9 Méthode de production du charbon actif (Le Cloirec, 2003)**

L'activation a pour but de développer la structure poreuse. Il existe deux types de procédé d'activation, physique ou chimique.

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon obtenu à haute température (750-1000°C) par un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou mélangés, sont l'air, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Ce procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau. Le contrôle de la température est un paramètre important : en dessous de 800°C, la vitesse de réaction est trop lente et économiquement inintéressante. Au-delà de 1000°C, la réaction érode le matériau dont la taille réduit considérablement tandis que l'intérieur du charbon reste inactivé.

L'activation chimique et la carbonisation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence de catalyseurs d'oxydation : acide phosphorique, acide sulfurique, sulfure de potassium, chlorure de zinc (Bansal et al., 1988), sels de cuivre, ou potasse. Le matériau précurseur est imprégné de ces agents. Chauffé, la réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand.

Selon la nature du précurseur et les conditions opératoires de fabrication, il est possible d'obtenir une gamme de matériaux adsorbants relativement large, se distinguant par leur texture, leur structure poreuse et leur surface spécifique. Ils sont plutôt destinés à l'adsorption de composés organiques non polaires ou faiblement polaires. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la purification de l'eau, l'élimination d'odeur.

D'un point de vue macroscopique, il existe deux formes de charbon actif :

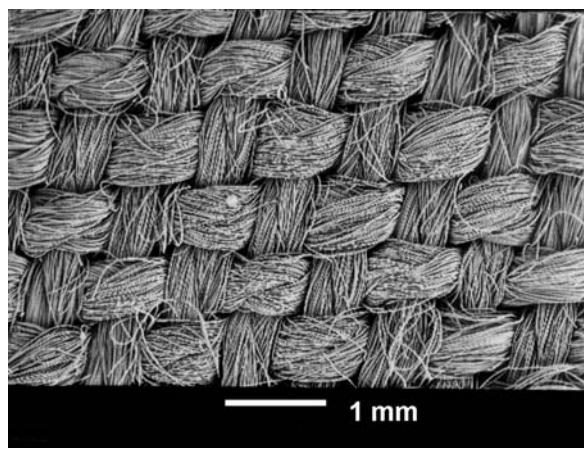
- la forme granulaire (Figure I- 10), avec des granulométries allant typiquement de 0.25 à 3 mm.

Les caractéristiques physiques des grains de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 mm à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.



**Figure I- 10 Grain de charbon actif (GCA)**

- la forme fibreuse, avec des média tissés, tricotés et non tissé (feutre). Leur aspect est celui d'un textile classique et sa taille est d'environ 10 µm de diamètre.



**Figure I- 11 Tissu de charbon activé (TCA)**

Un tissu de carbone activé se caractérise à l'échelle macroscopique notamment par le mode d'entrecroisement des fils (armure). Les toiles sont obtenues par l'entrelacement de fils tendus parallèles aux lisières, dits fils de chaîne, et de fils disposés

perpendiculairement aux premiers appelés fils de trame.

## 4.2 Régénération du matériau

La physisorption est un phénomène réversible dans des conditions relativement faciles à obtenir. C'est un avantage de ce type de procédé. La désorption des composés peut s'obtenir de différentes façons :

- par apport d'énergie thermique en augmentant la température du matériau,
- par mise en dépression,
- par lavage chimique.

On distingue donc deux types de procédé de traitement régénératif :

- Les PSA pour Pressure Swing Adsorption, qui sont des cycles adsorption désorption par diminution de pression ;
- et les TSA pour Température Swing Adsorption, qui sont des cycles adsorption désorption par chauffage du matériau.

### 4.2.1 Les procédés TSA

Les différentes techniques de régénération thermique sont l'utilisation d'un fluide caloporteur et le chauffage direct.

La régénération à la vapeur d'eau est une technique relativement ancienne utilisée pour les colonnes de charbon en grains. Par cette méthode, le chauffage du matériau est très rapide. Les molécules d'eau s'adsorbent et chassent les molécules adsorbées. Le refroidissement à température ambiante du flux sortant provoque la condensation de la vapeur et des composés traités. Une séparation par décantation ou distillation s'applique par la suite. Ce procédé est inadéquat pour l'élimination des siloxanes compte tenu de leur faible solubilité.

Le chauffage indirect est aussi une méthode très couramment utilisée avec les grains de charbon actif. Plusieurs méthodes existent.

L'une consiste à chauffer le matériau à haute température sous atmosphère contrôlée pour éviter de l'enflammer. Cette opération se fait dans des fours verticaux à plateaux où le temps de séjour est de 90 minutes. Le matériau est alors refroidi à l'eau via un trommel (pas de contact direct) tandis que les fumées subissent un traitement d'épuration humide. Cette méthode a pour inconvénients :

- le coût d'investissement et de fonctionnement liés à l'utilisation de fours ;

- la perte de masse de l'ordre de 7 à 10 % à chaque régénération.

L'utilisation de résistances électriques implantée au cœur du lit de charbon permet des régénérations *in situ* et simplifie les opérations de maintenance.

Enfin une autre possibilité consiste à balayer le réacteur contenant l'adsorbant par un gaz chaud, à une température le plus souvent comprise entre 150 et 300°C. La faible capacité thermique de l'air et le principe même de ce chauffage indirect rendent ce mode de régénération relativement coûteux en énergie pour des désorptions relativement longues.

L'utilisation des tissus de carbone activé permet de mettre en œuvre un mode de régénération thermique qui est propre à ce type de matériau, le chauffage électrique direct. Quelques études ont montré la pertinence de l'utilisation de procédés utilisant des médias carbonés ainsi régénérés.

#### **4.2.2 Les procédés PSA**

Le procédé PSA est un procédé d'adsorption n'utilisant pour la désorption aucune substance auxiliaire (vapeur, gaz chaud...), mais où l'énergie motrice de la séparation est fournie par la détente du gaz. Le procédé PSA classique part donc d'un gaz sous pression, et l'un des produits au moins de la séparation est restitué à pression plus basse. Par exemple, la production industrielle d'hydrogène se fait classiquement par procédé PSA à partir du reformage de gaz naturel à la vapeur, donc dans des conditions analogues à celles rencontrées ici. Schématiquement, un procédé PSA comprendra quatre phases : une phase de mise en pression de l'adsorbant par le gaz à traiter, une phase isobare de percolation du mélange gazeux, une phase de décompression, puis une phase de purge à basse pression. En général, cette méthode est réservée aux applications où la concentration en espèces adsorbées est très élevée.

#### **4.2.3 Régénération chimique**

Ce procédé consiste en un lavage chimique utilisant le plus souvent un solvant utilisé à une température de 100°C et à pH important. Cette technique est dédiée au traitement de composés très particuliers ayant une forte réactivité chimique avec la solution de lavage.

## **5 Conclusion de l'étude bibliographique**

Il apparaît clairement à la lecture de ces informations l'intérêt de proposer une solution de traitement des siloxanes dans les biogaz. L'enjeu économique étant dans cette application un élément déterminant, il faut s'orienter vers des procédés au coût de fonctionnement le plus faible possible.

L'orientation choisie est celle d'étudier les possibilités de traitement par adsorption en raison de la grande diversité de matériau poreux disponibles et des possibilités de régénération. Néanmoins, les conditions de cette application ne sont pas favorables à des capacités de traitement à priori importantes.

Le prochain chapitre sera donc consacré à l'étude expérimentale de l'adsorption de siloxanes sur différents adsorbants dans différentes conditions d'effluent.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ajhar M., Melin T., Siloxane removal with gas permeation membranes. *Elsevier Desalination* 200 pp. 234-235, 2006.
- Appels L., Baeyens J. and Dewil R., Siloxane removal from biosolids by peroxidation. *Energy conversion and management* 49, pp. 2859-2864, 2008.
- Aranzable E., Ciria J., Siloxanos en motores de gaz. Boletin mensual de publicación y mantenimiento, wearcheckiberica, 2004.
- Biron M., Silicones ou siloxanes, Applications. Techniques de l'Ingénieur, Doc. N2884-1, 2007.
- Brasquet C., Procédés d'adsorption sur tissus de carbone activé: Application au traitement d'eau, thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Ecole de Mines de Nantes, 1998.
- Brasquet,C., Le Cloirec P., Adsorption onto activated carbon fibers: Application to water and air treatments, vol 35, pp. 1307-1313, 1997.
- Chao S., Direct measurement and speciation of volatile organosilicons in landfill gas by gas chromatography with atomic emission detection, proceedings of SWANA, 25<sup>ème</sup> Annual landfill gas symposium, Monterey, California, 2002.
- Carette L., Pouchol J. M. Silicones, Techniques de l'ingénieur, plastiques et composites, A3475, pp. 1-18, 1995.
- Debasish D., Vivekanand G. and Nishith V., Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber:, vol 42, pp. 2949-2962, 2004.
- Delage, F., "Echauffement des lits de charbon actif lors de l'adsorption de composés organiques volatils: étude expérimentale et modélisation", PhD thesis, Université de Poitiers, Ecole des Mines de Nantes, France, 2000.
- Dewil R., Appels L., Baeyens J., Buczynska A. and Van L., The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge. Elsevier, Talanta 74, 2007.
- Dewil R., Appels L., Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. *Energy conversion and management*, 2006.
- Glus, P., Liang K., Li, R. & Pope, R., Recent Advances in the Removal of Volatile Methylsiloxanes from Biogas at Sewage Treatment Plants and Landfills Paper presented at the Annual Air and Waste Management (AWMA), Orlando, Florida, 2001.
- Hagmann M., Hesse E., Hentschel P., Bauer T., Purification of biogas – removal of volatile silicones. In proceedings of Sardinia 2001, 8<sup>th</sup> International waste management

and landfill symposium, Cagliari, Italy, 1 – 5 October 2001. Litotipografia Kalb, Cagliari, Italy, pp. 641 – 644, 2001.

Huppmann R., Lohoff H.W. and Schröder H.F., Cyclic siloxanes in the biological waste water treatment process—determination, quantification and possibilities of elimination, *Fr J Anal Chem* 354, 1996.

Lordgooei M., Carmichael K., Terrance W., Rood M., and Larson S., Activated carbon cloth adsorption-cryogenic system to recover toxic volatile organic compounds, Elsevier, 1996.

Lin Y., Smith T. Alexandridis P., Adsorption of a polymeric siloxane surfactant on carbon black particles dispersed in mixtures of water with polar organics solvents. *Journal of colloid and interface science*, 255, 1-9, 2002.

Mc Bean E., Mosher F., David A., Energy from landfill gas utilisation in Canada, Recovering energy from waste, 2002.

Mckim J. M., Wilga P. C., Breslin W.J., Plotzke K. P. , Gallavan R. H. , Meeks R.G., Potential estrogenic and antiestrogenic activity of the cyclic siloxane octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and the linear siloxane hexamethyldisiloxane (HMDS) in immature rats using the uterotrophic assay, *Toxicological sciences* 63 (1), pp. 37-46, 2001.

Ohannessian A., Desjardin V., Chatain V. et Germain P., Volatile organic silicon compounds : the most undesirable contaminants in biogases, *Water sciences and technology*, 58 (9), pp. 1775-1781, 2008.

Peregrina C, Audic J, De la boue de station d'épuration à l'hydrogène : Un grand défi technologique, *Xèmes Journées Cathala-Letort de prospective scientifique et technique*, SFGP, 2008.

Pouleau J., Caractérisation des biogaz, Bibliographie, Mesures sur sites, Institute national de l'environnement industriel et des risques, INERIS, 2002.

Rodriguez F. , Cohen C., Ober C., Archer L, *Principles of polymer systems*, 5<sup>ème</sup> edition Taylor & Francis, 2003.

Schweigkofler M. and Niessner R., Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC–MS/AES analysis, *Environ Sci Technol*, pp. 3680–3685, 1999.

Schweigkofler M., Niessner R., Removal siloxanes in biogases. *Journal of hazardous materials* B83, 2001.

Stoddart J, Zhu M, Staines J, Rothery E, Lewicki R. Experience with halogenated hydrocarbons removal from landfill gas. In: *Proceedings Sardinia 1999, Seventh*

*international waste management and landfill symposium*, vol. II, 1999.

Sudeep C., Popat, Deshusses M. A., Biological removal of siloxanes from landfill and digester gases : Opportunities and challenges, Environmental Sciences Technology, 42, pp. 8510-8515, 2008.

Tower P., New technology for removal of siloxanes in digester gas results in lower maintenance costs and air quality benefits in power generation equipment. Applied filter technology, *WEFTEC 78th Annual Technical exhibition and conference*, 2003.

UKEA, Guidance on gas treatment technologies for landfill gas engines. *United Kingdom Environmental agency*, Bristol UK, 2002.

Watts R., Kong S., Haling S., Hearhart L., Frye C., Vigon B., Fate and effects pf polydimethylsiloxanes on pilot and bench-TOP activated sludge reactors and anaerobic/aerobic digesters, *Permagon*, 1995.

Wellinger A., Biogas production and utilisation, IEA Bioenergy, *Nova energy GmbH*, 2005.

Wheless E., et Gary D., Siloxanes in landfill and digester gas, proceedings of SWANA, *25<sup>ème</sup> Annual landfill gas symposium*, Monterey, California, 2002.

Wheless E., Pierce, J., Siloxanes in landfill and digester gas update *Swana 27th LFG Conference*, 2004.

Xuan J., Leung M., Leung D., Ni M., A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems, *Renewable and sustainable energy reviews*, 2008.

Centre Européen de silicones, site internet : <http://www.silicones.eu/>

L'observatoire des énergies renouvelables, site internet : <http://www.euroobserver.org/>



# Chapitre II

## Adsorption en réacteur statique

**L**e transfert de polluant d'une phase fluide vers un solide poreux fait partie des technologies de traitement de gaz parmi les plus utilisées. Elle est largement employée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très différents. Les familles de matériaux poreux sont aussi très nombreuses et offrent une grande diversité de matériau aux propriétés physico-chimiques très variées. Néanmoins, de nombreux domaines d'applications sont encore à étudier, et de nombreuses voies de recherche à explorer, tant d'un point de vue de la compréhension des mécanismes de transfert, de la formulation d'adsorbants que de la conception de procédés. Les siloxanes sont des composés pour lesquels la problématique du traitement est apparue très récemment avec la valorisation des biogaz. Les conditions de traitement n'étant pas favorable à l'adsorption de ces composés, il est important d'étudier l'influence d'un certain nombre de paramètres sur les capacités de traitement. Ainsi on observera l'influence de la nature de l'adsorbant, de la température du fluide, du taux d'humidité de la présence d'autres composés tels que  $CH_4$ ,  $CO_2$  et autres COV.

### 1 Matériel et méthodes

#### 1.1 Siloxanes étudiés et une méthode d'analyse

Les analyses de biogaz rapportées dans la littérature nous ont conduits à choisir quatre molécules test :

- deux composés linéaires (L2 et L4),
- et deux composés cycliques (D4 et D5).

Quelques unes de leurs propriétés physico-chimiques sont rappelées dans le Tableau II- 1.

Nom (symbole)	Formule brute	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Densité à 20°C (g.cm <sup>-3</sup> )	Point d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau à 25 °C(mg/L)	Pression de vapeur à 25°C (kPa)
Hexaméthylsiloxane (L2)	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> OSi <sub>2</sub>	162,38	0,764	101	0,93	4,12
Décaméthyltérasiloxane (L4)	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>4</sub>	310,69	0,854	194	0,00674	0,073
Octaméthylcyclotérasiloxane (D4)	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	296,62	0,956	175	0,056	0,13
Décaméthylcyclopentasiloxane (D5)	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	370,78	0,958	211,2	0,017	0,05

Tableau II- 1 Rappels de quelques propriétés physico-chimiques des siloxanes étudiés

S'il n'existe pas encore de technique standard clairement établie pour l'analyse des siloxanes, nous avons vu (chapitre I) qu'un certain nombre de moyens sont potentiellement utilisables pour mesurer des concentrations de vapeurs de siloxane. Quelques essais ont ainsi été réalisés. L'utilisation de la spectrométrie de masse a donné de très bons résultats en termes d'identification des composés. Néanmoins, il a été assez difficile de réaliser simplement des mesures quantitatives dans les faibles concentrations visées. L'analyseur photo-acoustique n'a donné aucun résultat, de même que la détection par catharomètre, sans doute en raison de la présence d'azote dans le gaz vecteur dont la conductivité thermique est proche des siloxanes et autres silanes.

Des essais préliminaires ont montré que les taux de réponse du détecteur à Ionisation de Flamme (F.I.D.) étaient suffisants pour permettre la mesure de concentration de l'ordre de quelques mg.m<sup>-3</sup> en siloxanes.

Une petite étude de faisabilité de cette mesure, concernant en particulier la stabilité chimique des siloxanes et l'influence de la composition de la matrice gazeuse est réalisée. Ainsi, différentes matrices gazeuses (Figure II- 1) sont réalisées dans des réacteurs de 2 litres, et sont ensuite analysées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID).

Les conditions opératoires de fonctionnement du GC-FID sont les suivantes :

- Température du détecteur : 130 °C.
- Température de l'injecteur : 100 °C.
- Température du four : 70 °C.
- Gaz vecteur : Hélium (1,5 ml.min<sup>-1</sup>).
- Colonne capillaire : Elite-1, Perkin Elmer, longueur 30m, diamètre interne 0,25 µm.

Ces conditions seront utilisées pour toutes les mesures de concentration en siloxanes.

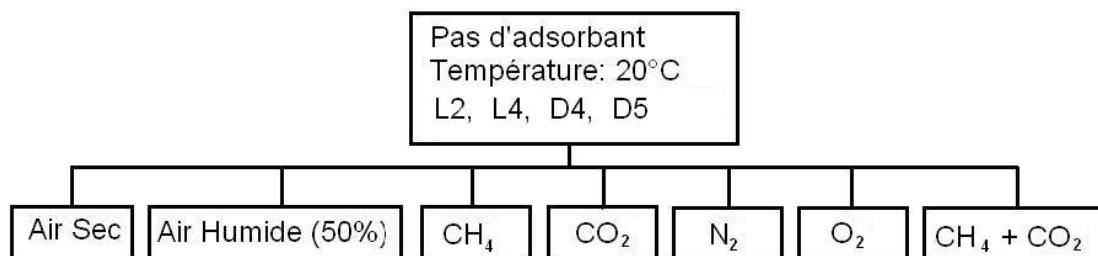


Figure II- 1 Les différentes atmosphères analysées

Les siloxanes L2 L4 D4 et D5 sont injectés dans différentes atmosphères, utilisées pour les essais d'adsorption. Des prélèvements sont réalisés après 4 heures, au moyen d'une seringue étanche au gaz, puis analysés au GC-FID. L'identification des composés est vérifiée par une analyse simultanée au spectromètre de masse (GC-MS). Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau II- 2.

Composition de la matrice gazeuse initiale			Composés détectés après 4 heures				
Composé	Atmosphère	Humidité	L2	L3	L4	D4	D5
L2	N2 / O2 (80/20)	0	X				
		70 %					
	O2	0					
	CO2	0					
		70 %					
	CH4	0					
L4	N2 / O2 (80/20)	0	++				
		70 %					
	O2	0		+			
	CO2	0			X		
		70 %					
	CH4	0					
D4	N2 / O2 (80/20)	0	++				
		70 %				X	
	O2	0					
	CO2	0		+			
		70 %				++	
	CH4	0				X	
D5	N2 / O2 (80/20)	0	++				
		70 %					X
	O2	0					
	CO2	0		+			
		70 %					+
	CH4	0					X

Tableau II- 2 Résultats d'analyses de différentes compositions gazeuses

On observe que le plus léger des composés linéaires (le L2) reste stable quelle que soit l'atmosphère dans laquelle il est dilué. Le composé L4 se transforme majoritairement en L2 et peu en L3, dans toutes les atmosphères étudiées. Cela explique sa très faible présence dans les biogaz. Les composés cycliques étudiés D4 et D5 se dégradent naturellement en L2 et L3 en présence de CO<sub>2</sub> en excès. Dans les biogaz contenant de grandes quantités de CO<sub>2</sub>, on trouvera très majoritairement du L2, un peu de L3 et du D4. En présence de CO<sub>2</sub>, il faut interpréter avec prudence les capacités d'adsorption des composés naturellement instables.

## 1.2 Choix et caractérisation des adsorbants étudiés

### 1.2.1 Choix des matériaux

Le choix des matériaux adsorbants est guidé par les éventuelles influences de certaines caractéristiques sur les capacités de traitement des siloxanes. Ainsi, parmi les matériaux choisis, on peut distinguer des matériaux granulaires (charbon actif, zéolithe, gel de silice) et des matériaux fibreux (tissus de carbone activé). En raison des faibles solubilités dans l'eau des siloxanes, un adsorbant plutôt hydrophobe a été sélectionné (une zéolithe) et un très hydrophile (un Gel de silice). De plus, le choix qui est fait permet de couvrir une gamme de produit assez variée en termes de structure du solide. Un matériau à base de silice, et des matériaux carbonés sont obtenus à partir de précurseur naturel (charbon à base de noix de coco) ou synthétique (tissu de carbone activé à précurseur viscose). La liste d'adsorbants utilisés est rassemblée dans le tableau ci-dessous.

Texture	Désignation	Éléments de structure	Adsorption d'eau
Grains	Gel de Silice	Si	Hydrophile
	Zéolithe DAY 40	Si/Al	Hydrophobe
	BC 120	Carbone	Capacité d'adsorption d'eau entre 10 et 30 % en masse
	NC 60	Carbone	
Fibres	FM 10	Carbone	
	FM 30 K	Carbone	
	FM 100	Carbone	

Tableau II- 3 Liste des adsorbants sélectionnés pour cette étude

### 1.2.2 Caractérisation de la structure poreuse

La connaissance des caractéristiques de structure poreuse est d'une grande importance pour l'interprétation des données d'adsorption. Celles-ci sont réalisées au

moyen d'un analyseur de structure microporeuse ASAP 2010 Micrometrics (Figure II- 2).



**Figure II- 2 Analyseur de structure microporeuse Micrometrics**

Dans un premier temps, l'échantillon est dégazé pendant 2 jours à 300 °C afin d'éliminer les impuretés contenues dans sa porosité, en les piégeant par condensation dans un piège à froid (azote liquide à 77 K). La masse de l'échantillon dégazé est considérée pour les calculs.

Dans un second temps, une isotherme d'adsorption – désorption d'azote à 77 K est réalisée. L'isotherme d'adsorption (respectivement de désorption) d'azote est obtenue dans la gamme de pressions relatives allant de  $10^{-7}$  à 1 (respectivement 1 à 0,1).

Les théories utilisées pour la détermination des caractéristiques de porosité des différents charbons actifs sont données dans le Tableau II- 4, accompagnées des paramètres calculables et des hypothèses effectuées.

Théorie	Paramètre calculable	Hypothèse(s)
Brunauer-Emmett-Teller (BET) Appliquée à l'isotherme d'adsorption dans la gamme de pressions relatives $P/P_0 = 0,04$ à 0,2	• $S_{BET} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	• Surface molécule d'azote : 0,162 $\text{nm}^2$
Howarth-Kawazoe Appliquée à l'isotherme d'adsorption dans la gamme de pressions relatives $P/P_0 = 10^{-7}$ à 0,1	• Volume microporeux ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) • Diamètre moyen des micropores ( $\text{\AA}$ )	• Micropores de forme fissurée

**Tableau II- 4 Hypothèses effectuées pour la caractérisation de la porosité des charbons actifs.**

Ainsi la surface spécifique est déterminée par la méthode B.E.T. (Brunauer et al, 1938), la distribution microporeuse par la théorie d'Howarth - Kawazoe (HK) (Howarth et Kawazoe, 1983).

Les résultats de caractérisations de structure poreuse ainsi réalisées sur les adsorbants sélectionnés sont présentés dans le Tableau II- 5.

Texture	Nom	Surface BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume Micro poreux (cm <sup>3</sup> . g <sup>-1</sup> )	Volume Méso poreux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	% Volume Micro poreux
Grains	Gel de Silice	607	0,129	0,170	43
	Zéolithe DAY 40	607	0,227	0,101	69
	BC 120 – CAG	1975	0,330	1,500	18
	NC 60 – CAG	1220	0,320	0,350	47
Tissu	FM 10 – CAT	1178	0,360	0,294	55
	FM 100 – CAT	1033	0,300	0,176	63
	FM 30K – CAT	1000	0,371	0,123	75

Tableau II- 5 Caractéristiques de la structure des adsorbants étudiés

D'un point de vue de la surface spécifique, nous avons trois groupes de matériaux, ceux autour de 600 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, puis autour de 1100 et enfin un à presque 2000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

La gamme de volume microporeux est aussi assez étendue, allant de 0,13 à 0,37 cm<sup>3</sup>. g<sup>-1</sup>. Si on regarde plus en détails ces résultats, on observe que :

- les deux composés à base de silice ont la même surface spécifique, la zéolithe ayant néanmoins un volume microporeux plus important que le gel de silice.
- Parmi les adsorbants carbonés, quelques uns possèdent des volumes microporeux très proches (autour de 0.300 cm<sup>3</sup>. g<sup>-1</sup>) mais aussi des surfaces spécifiques très différentes allant de 1000 à 2000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

### 1.2.3 Adsorption d'eau

La capacité d'adsorption en eau des matériaux, peut être une donnée caractéristique intéressante vis-à-vis de l'adsorption des siloxanes. En effet, nous avons vu que le taux d'humidité relative des biogaz peut être élevé, et que les siloxanes étaient particulièrement peu solubles dans l'eau. Ainsi, la présence de grande quantité d'eau adsorbée dans la porosité pourrait être un facteur particulièrement défavorable pour le traitement des siloxanes. Pour évaluer les capacités d'adsorption en eau des matériaux, ceux-ci sont préparés de la façon suivante :

- Ils sont préalablement étuvés à 120 °C pendant 24H,

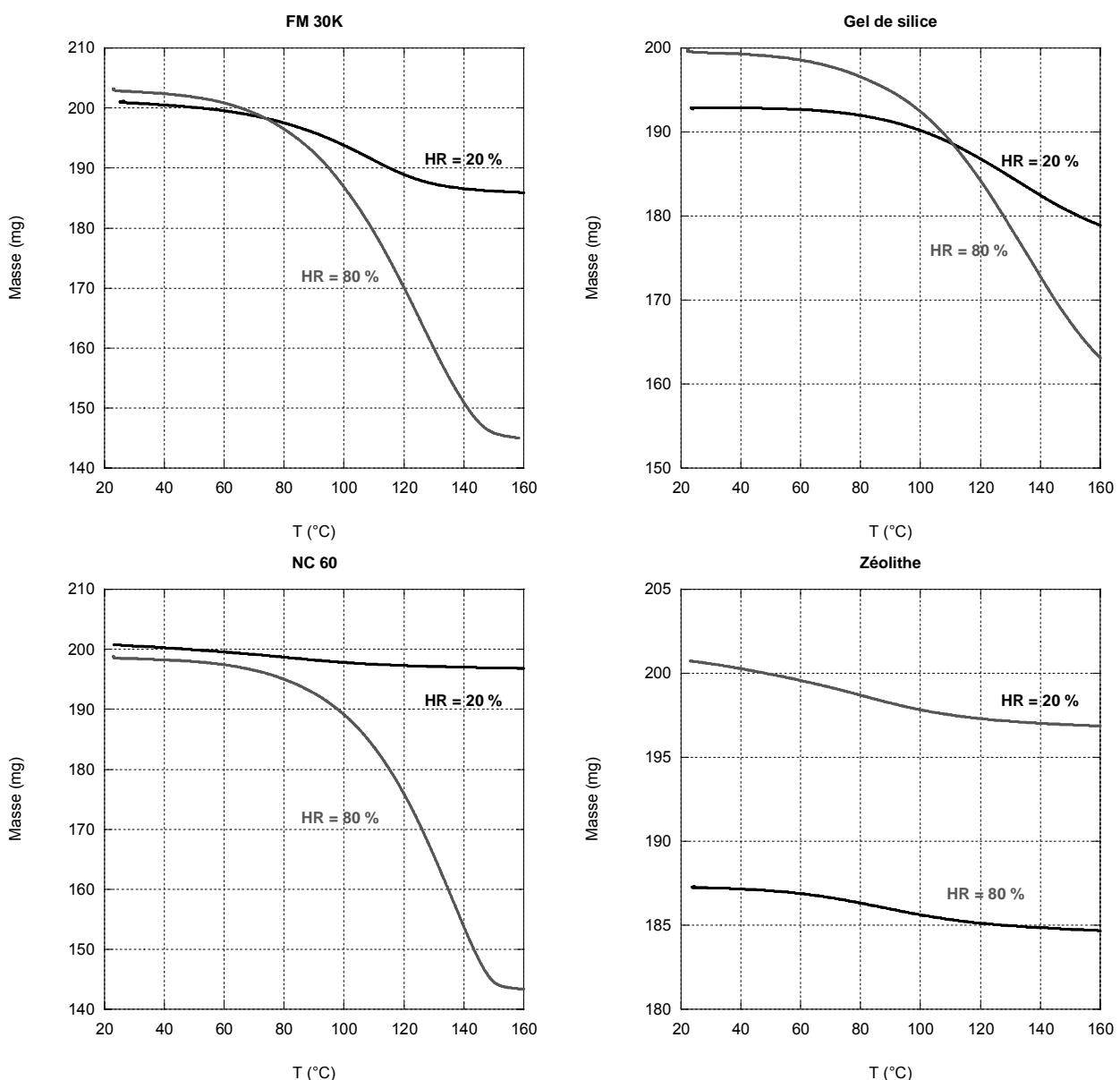
- Ils sont ensuite disposés dans une colonne balayée d'un flux d'air à l'humidité contrôlée (20 % HR et 80 % HR) pendant 4 heures, ce qui permet d'atteindre un équilibre d'adsorption.
- Un échantillon des matériaux ainsi conditionnés est ensuite analysé en thermogravimétrie (ATG).

Cette analyse consiste à soumettre l'échantillon à un gradient de température ( $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ) tout en mesurant sa variation de masse. L'analyseur ATG SETSYS Evolution est ici utilisé (Figure II- 3).



Figure II- 3 Analyseur thermogravimétrique

La Figure II- 4 présente les résultats obtenus, à savoir la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température. Etant donné le protocole de conditionnement des échantillons, la perte de masse mesurée entre 20 et 160 °C correspond à la désorption d'eau. Il est ainsi possible de comparer les capacités d'adsorption en eau des différents matériaux soumis à des humidités relatives de 20 et 80 %.



**Figure II- 4 Analyse thermogravimétrique des échantillons soumis à une humidité relative de 20 et 80 %**

Le Tableau II- 6 rassemble les capacités d'adsorption en eau des quelques matériaux. On observe que quel que soit le taux d'humidité relative utilisé, la Zéolithe DAY 40 a de très faibles capacités de rétention d'eau (entre 2 et 4 %).

Sous 20 % d'humidité relative, les quantités d'eau adsorbée n'excèdent pas 10%. En revanche, pour une humidité relative de 80 %, ces quantités peuvent être très importantes pour certains matériaux, allant de 260 à 400 mg.g<sup>-1</sup> d'eau adsorbée.

	Quantité d'eau adsorbée (% massique)	
Humidité relative	20 % HR	80 % HR
Gel de Silice	9,2	25,9
Zéolithe DAY 40	1,9	2,0
NC 60	2,0	38,3
FM 30K	8,2	40,0

Tableau II- 6 Capacités d'adsorption d'eau de quelques matériaux

On retiendra la très faible capacité de rétention d'eau de la zéolithe quelle que soit l'humidité relative (autour de 2 % en masse) et les capacités élevées des adsorbants carbonés (autour de 40 % en masse pour HR = 80%). De plus, pour ces derniers matériaux, la quantité d'eau adsorbée varie beaucoup avec le taux d'humidité relative de la phase gazeuse.

### 1.3 Adsorption de siloxane en réacteur statique

Le principe général des adsorptions en réacteur statique consiste à confiner un échantillon d'adsorbant dans une enceinte close, dans laquelle une concentration initiale en polluant est introduite. Le suivi de la concentration dans le ciel gazeux en fonction du temps permet de tracer les courbes de cinétiques d'adsorption, les équilibres atteints permettent de tracer les isothermes d'adsorption.

#### 1.3.1 Cinétiques d'adsorption

Le montage expérimental présenté sur la Figure II- 5 est utilisé pour réaliser les cinétiques d'adsorption des siloxanes.



Figure II- 5 Montage expérimental pour l'adsorption en réacteur statique

Elles sont obtenues sous air sec à 25 °C. Pour cela, des réacteurs de 2 litres sont d'abord placés dans un four à 110°C pendant 2 heures, l'échantillon étant placé dans le réacteur à cette même température. Ils sont ensuite placés dans un bain thermostaté et maintenus à une température constante de 25 °C ( $\pm 1$  °C). Ces précautions permettent d'obtenir une humidité relative pratiquement nulle dans les réacteurs. Une agitation constante (350 tr.min<sup>-1</sup>) assure l'homogénéisation de l'atmosphère du réacteur.

Après avoir placé 0,5 g de matériau à l'intérieur du réacteur, une injection de siloxane liquide est réalisée. Son volume est de 100 µL. Les deux composés les plus présents dans les biogaz sont ici mis en œuvre, le composé linéaire L2 et le composé cyclique D4. De plus, ce sont des composés stables dans le temps pour lesquels la baisse de concentration dans le ciel gazeux correspond à une quantité adsorbée.

Les cinétiques d'adsorption permettent d'évaluer la vitesse de transfert globale du polluant de la phase gazeuse vers la phase solide. On peut y distinguer deux étapes (Figure II- 6), celle d'adsorption (étape 1) et celle d'équilibre (étape 2).

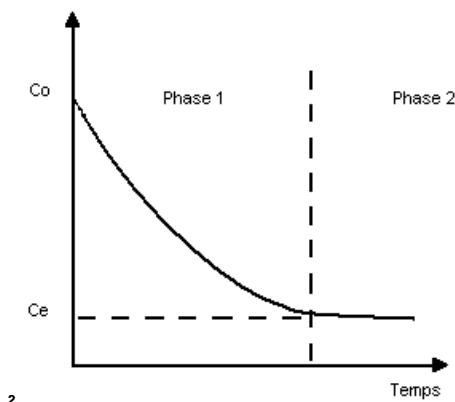


Figure II- 6 Forme générale d'une cinétique d'adsorption

Pour évaluer et comparer les différents matériaux deux paramètres cinétiques sont ainsi calculés : la vitesse initiale de transfert et le temps caractéristique de transfert. En effet, lorsqu'il est difficile d'identifier le facteur limitant de la cinétique, la vitesse initiale d'adsorption est un paramètre intéressant. Introduit par Baudu (1990), il permet d'évaluer la rapidité du processus de transfert dans sa globalité en prenant comme référence le temps initial.

Issue de l'équation d'Adams – Bohart (1920), la vitesse initiale d'adsorption ( $\gamma$ ) est donnée par l'équation :

$$\gamma = \frac{1}{C_0 M} \frac{V}{dt} \left( \frac{dC_t}{dt} \right)_{t=0} \quad \text{Eq. II - 1}$$

avec,

- $\gamma$  : vitesse initiale d'adsorption ( $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
- $C_t$  : concentration du polluant de la phase gazeuse à l'instant  $t$  ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )
- $C_0$  : concentration initiale du polluant dans la phase gazeuse ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )
- $V$  : volume du réacteur ( $\text{m}^3$ )
- $M$  : masse de l'échantillon (g)

Le temps caractéristique du transfert prend en compte l'ensemble du transfert jusqu'au point d'équilibre. La cinétique est alors décrite par l'équation :

$$q(t) = q_e \left( 1 - e^{-t/\tau} \right) \quad \text{Eq. II - 2}$$

avec,

- $q_t$  : capacité d'adsorption à l'instant  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
- $q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
- $\tau$  : temps caractéristique du transfert (s)

### 1.3.2 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont obtenues en réalisant plusieurs points d'équilibre. La quantité de siloxane adsorbée est déduite de la mesure de concentration à l'équilibre par simple bilan massique.

Il est décrit dans la littérature six types d'isothermes d'adsorption selon la classification B.D.D.T. (Brunauer, Deming, Deming, Teller). La forme générale des ces isothermes est présentée sur la Figure II- 7. On y trouve les différents types d'isotherme :

- *Type I:* Langmuir (logarithmique), traduisant une adsorption mono-couche.
- *Type II:* adsorption multicouche, représentant beaucoup de cas.
- *Type III:* caractérisé par une énergie d'adsorption égale ou inférieure à l'énergie de liquéfaction du gaz.
- *Type IV et V:* correspondant à des phénomènes de condensation capillaire. Un plateau de saturation est atteint avant l'obtention de la pression de saturation (effets d'hystérésis) montrant un retard ou une précocité.

- Type VI: il présente des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

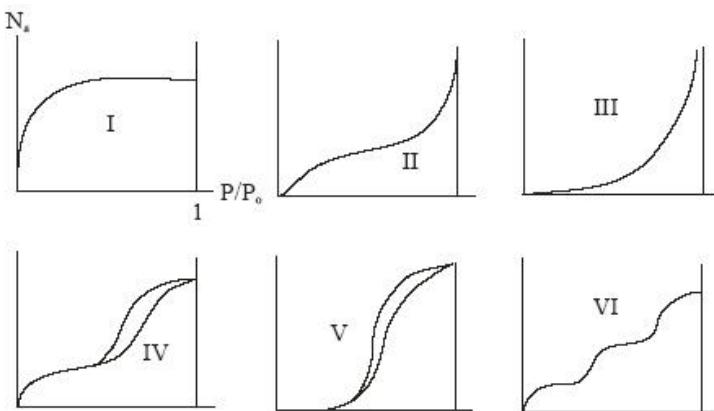


Figure II- 7 Classification d'isothermes selon BDDT

Les modèles mathématiques pour décrire ces courbes sont nombreux (Tien C., 1994). Le modèle de Freundlich (1939) est à la fois le plus simple et le mieux adapté pour décrire une isotherme aux faibles concentrations, loin du palier de saturation. La zone d'intérêt dans cette application étant justement le domaine des faibles concentrations, ce modèle est ici utilisé pour décrire les isothermes. Son équation s'écrit :

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad \text{Eq. II - 3}$$

avec,

$K$  : constance du modèle ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{ m}^{3/n} \text{ g}^{-1}$ )

$1/n$  : constante du modèle

$C_e$  : concentration à l'équilibre ( $\text{g.m}^{-3}$ )

$q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

Le paramètre  $K$  est représentatif d'un niveau de capacité d'adsorption et permet de comparer les performances des matériaux dans différentes conditions. Le paramètre  $1/n$  est représentatif de l'évolution de la capacité d'adsorption avec la concentration. De faibles valeurs du coefficient  $1/n$  indiquent une adsorption favorable dès les faibles concentrations.

Nous avons vu que la composition de la phase gazeuse pourrait modifier les capacités d'adsorption en siloxanes. Rappelons les possibles compétitions avec la vapeur d'eau, la présence de méthane et autres COV. Pour cette raison différentes

matrices gazeuses sont réalisées afin d'évaluer l'effet de la présence de CH<sub>4</sub>, de CO<sub>2</sub>, d'eau et d'un COV sur la capacité de traitement.

Pour obtenir une atmosphère d'air sec à 25 °C, la même procédure que celle utilisée pour les cinétiques est mise en œuvre. L'air est en premier lieu, utilisé comme gaz support, pour présélectionner les meilleurs adsorbants vis-à-vis des siloxanes. Son utilisation permet aussi d'obtenir des valeurs de référence de la capacité d'adsorption pour apprécier l'influence de la présence d'autres composés.

Les atmosphères humides sont obtenues par injection d'eau liquide à l'intérieur des réacteurs. Pour une humidité relative fixée et une température donnée, cette quantité d'eau est calculée à partir du diagramme psychrométrique (diagramme de Mollier).

Le mélange CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> (50% / 50%) est généré dans les réacteurs par balayage de gaz (Figure II- 8), dont la composition est fixée en sortie d'un mélangeur alimenté en gaz pur et contrôlé par des débitmètres massiques.

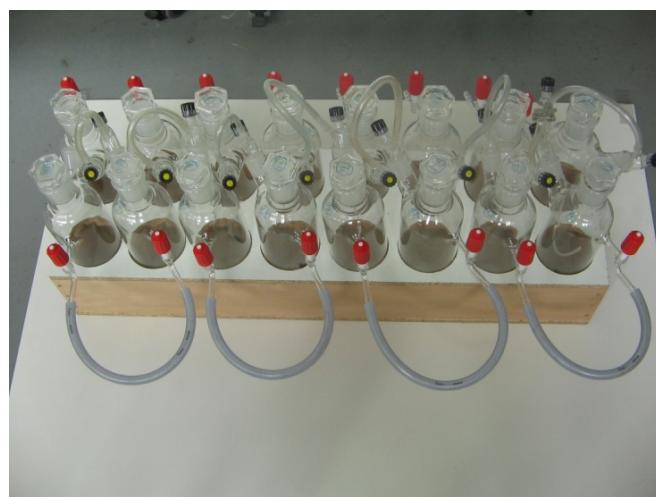


Figure II- 8 Balayage des réacteurs en série par un mélange CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>

Comme précédemment, les réacteurs ainsi préparés peuvent être régulés en température, l'humidité est contrôlée par injection d'eau et la présence de COV est simulée par une injection de toluène à hauteur de 1 ou 10 g.m<sup>-3</sup>.

Ainsi des isothermes sous air sec avec du L2 sont réalisées avec différents matériaux adsorbants. Quelques uns seront ensuite choisis pour comparer les capacités d'adsorption de différents siloxanes.

Les caractéristiques des biogaz nous conduisent aussi à évaluer l'influence de la température et de l'humidité sur l'adsorption des siloxanes. Enfin, quelques isothermes sont réalisées en substituant l'air du ciel gazeux par un mélange CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> pour se rapprocher des conditions réelles de traitement.

Nous avons vu dans les études publiées que les biogaz sont essentiellement composés de méthane ( $\text{CH}_4$ ) et dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). Ainsi, les résultats d'adsorption obtenus dans une matrice gazeuse composée d'air, peuvent être particulièrement modifiés en présence de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$ . Pour évaluer ces influences, en particulier les éventuelles compétitions à l'adsorption entre les siloxanes et d'autres composés présents dans les biogaz, le tissu FM 30 K est retenu comme adsorbant de référence.

Ainsi, des isothermes d'adsorption de siloxanes dans différentes matrices gazeuses sont réalisées. L'ensemble des conditions d'isotherme permettant d'évaluer l'influence de chaque paramètre sont résumés dans le Tableau II- 7.

Gaz Vecteur	Adsorbant	Siloxane	HR (%)	T (°C)	[toluène] (g.m-3)		
Air	Gel de Silice	L2	0	25	0		
			70				
	Zéolithe DAY 40	L2	0				
			70				
	BC 120	L2	0				
	NC 60	L2	0				
			70				
	FM 10	L2	0				
	FM 100						
	FM 30K	L2	0	25	0		
			60	60			
		D4	0	25			
			60	60			
		L4	0	25			
		D5					
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	FM 30 K	L2	70	25	0		
			0				
		L2	70		0		
			25	1			
				10			
			60	0			
				1			
		D4		70		10	
			25	0			
				1			
				10			
		D4	70	60	0		
					1		
					10		
					10		

Tableau II- 7 Conditions d'isotherme utilisées

La comparaison de ces isothermes permet d'évaluer, dans des conditions simples de mise en œuvre, l'influence de l'adsorbant, de la nature du siloxane, de la température, de l'humidité relative, de la présence de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  et autres composés. Les dernières isothermes sont obtenues dans les conditions de traitement les plus proche d'un biogaz, à savoir sous atmosphère  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , 10 g.m<sup>-3</sup> de toluène, 70 % d'humidité relative et à une température de 60 °C.

## 2 Résultats et discussion

### 2.1 Cinétiques d'adsorption

La Figure II- 9 présente les cinétiques de transfert du L2 avec les différents matériaux poreux étudiés. On observe pour l'ensemble des matériaux des décroissances rapides de la concentration en L2 dans le réacteur. Les équilibres sont tous atteints en moins de quatre heures.

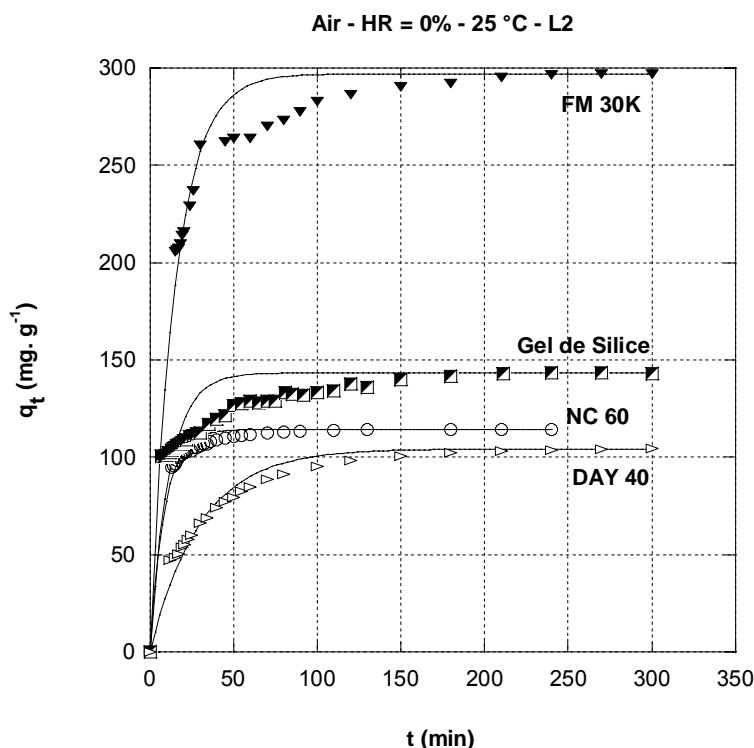


Figure II- 9 Cinétiques d'adsorption du L2 sous air sec

Les paramètres de modélisation des cinétiques d'adsorption du L2 sont regroupés dans le Tableau II- 8.

Adsorbant	Vitesse d'adsorption $\gamma (\text{m}^3.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1}) \cdot 10^4$	Temps caractéristique $\tau (\text{s})$
Gel de Silice	1,4	25,2
Zéolithe DAY 40	0,9	30,0
NC 60	1,5	8,6
FM 30 K	2,2	15,1

Tableau II- 8 Constantes des modèles de cinétiques d'adsorption du L2

On observe que la vitesse initiale d'adsorption est bien plus élevée pour la forme fibreuse que pour les formes granulaires. Dans les premiers instants du transfert, le facteur limitant reste la diffusion externe, plus rapide avec les matériaux ayant une grande surface externe (comme les tissus). Le volume mésoporeux presque 3 fois plus élevé pour le NC 60 que pour les autres matériaux, explique sans doute le faible temps caractéristique mesuré pour ce dernier. Les matériaux à base de silice possèdent les cinétiques les plus lentes, en raison de leur faible volume poreux global.

A des fins de comparaison, une cinétique de transfert d'un composé cyclique (D4) avec le tissu FM 30 K est présentée sur la Figure II- 10.

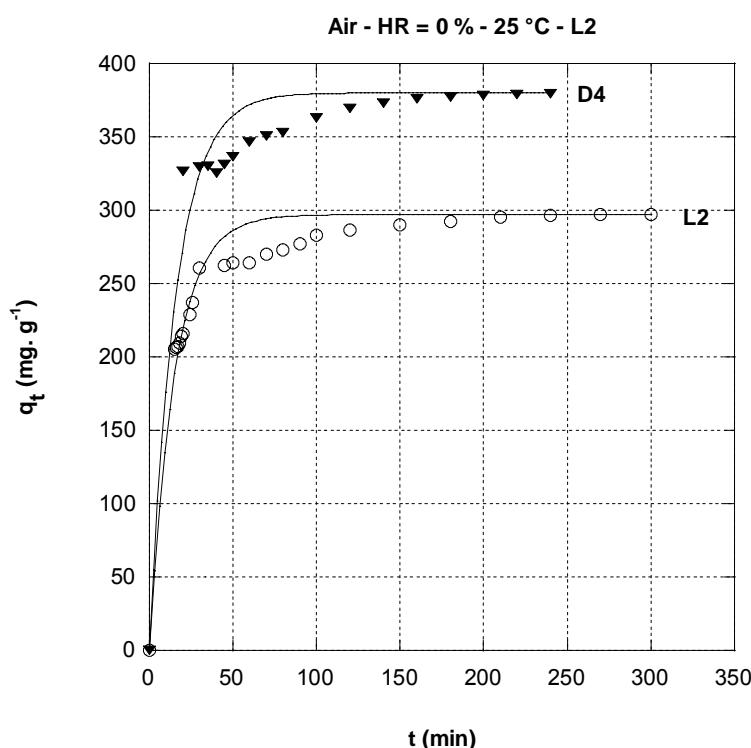


Figure II- 10 Cinétiques d'adsorption du L2 et du D4 avec le tissu FM 30K

La vitesse de transfert du composé cyclique D4 est pratiquement identique à celle du L2.

On retiendra de ces essais d'utiliser un matériau :

- de forme fibreuse, pour une vitesse initiale de transfert élevée.
- ayant un volume poreux et mésoporeux important, pour une cinétique globale de transfert rapide.

## 2.2 Isothermes d'adsorption

L'étude en réacteur statique permet d'évaluer l'influence des caractéristiques physico-chimiques des adsorbants sur les capacités d'adsorption, mais surtout celle de la composition de la matrice gazeuse. Étant plus facile de réaliser des essais d'adsorption en réacteur statique qu'en système dynamique sous air, il est intéressant d'évaluer l'impact de la composition du mélange à traiter. L'objectif est aussi de petit à petit cibler les matériaux les plus intéressants.

### 2.2.1 Influence de l'adsorbant

Sept matériaux adsorbants sont mis en œuvre en réacteur statique. Pour rappel, les conditions opératoires utilisées sont :

- Température : 25°C
- Atmosphère dans le réacteur : Air
- Humidité relative : 0 %
- Siloxane : L2

Les isothermes ainsi obtenues sont présentées sur la Figure II- 11.

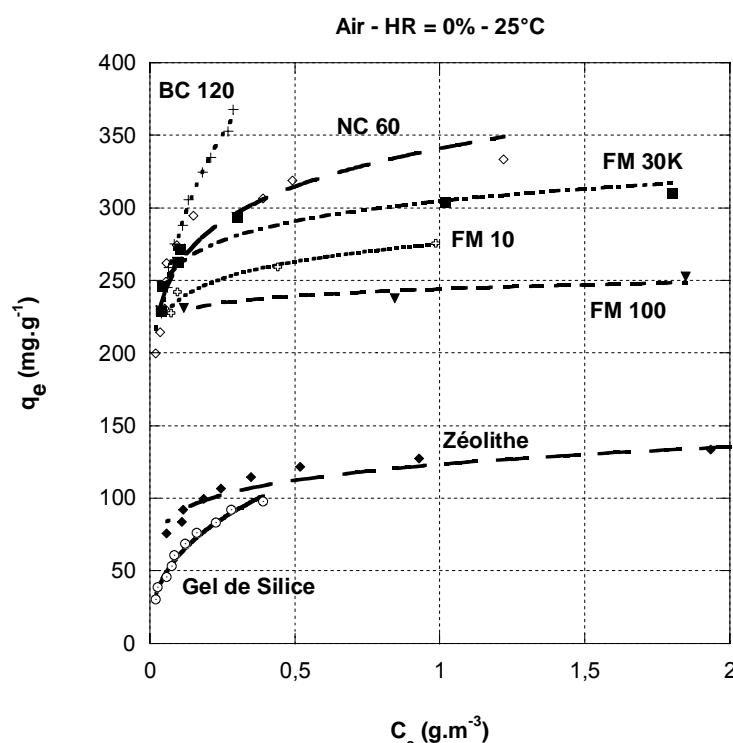


Figure II- 11 Isothermes d'adsorption de divers matériaux vis-à-vis du L2

La structure poreuse très développée du charbon actif en grain BC 120 lui confère les meilleures capacités de traitement du L2 aux concentrations élevées. Viennent ensuite les autres adsorbants carbonés dont le grain NC 60 et le tissu FM 30 K. En raison de leur faible surface spécifique les matériaux à base de silice possèdent les plus faibles capacités de traitement. Ainsi, on observe que la capacité de traitement est essentiellement due à la structure poreuse du matériau.

Les paramètres du modèle de Freundlich sont rassemblés dans le Tableau II- 9. Si l'on compare les matériaux suivant la valeur du paramètre 1/n de Freundlich, les tissus affichent les valeurs les plus faibles (entre 0,029 et 0,075). Ainsi, ils maintiennent de bonnes capacités de traitement aux faibles concentrations. La valeur du paramètre 1/n beaucoup plus élevée pour le charbon BC 120 (0,236) indique qu'il faut atteindre de fortes concentrations pour profiter de sa grande capacité d'adsorption potentielle.

Matériau adsorbant	K	1/n	R <sup>2</sup>
Gel de Silice	145,04	0,374	0,99
Zéolithe DAY 40	134,63	0,186	0,97
BC 120	486,71	0,236	0,99
NC 60	341,14	0,115	0,94
FM 10	275,34	0,065	0,97
FM 100	244,32	0,029	0,89
FM 30 K	311,68	0,076	0,94

Tableau II- 9 Coefficients du modèle de Freundlich pour l'adsorption de L2 sous air sec

Ainsi les tissu FM 30 K et FM 10 et le charbon actif en grain NC 60 sont des choix pertinents vis-à-vis du traitement de faibles concentrations en L2. Pour évaluer l'influence des autres paramètres sur les capacités d'adsorption, on utilisera le tissu FM 30 K, en raison de :

- ses cinétiques de transfert rapide
- ses bonnes capacités de traitement
- la possible utilisation du chauffage électro-thermique comme mode de régénération

### 2.2.2 Influence de l'adsorbat

L'affinité entre un solide poreux et un composé dépend aussi de la nature et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Ainsi les isothermes d'adsorption du tissu FM 30 K, vis-à-vis des siloxanes potentiellement présents dans les biogaz, sont présentées sur la Figure II- 12. Elles sont toujours réalisées sous air sec à 25°C.

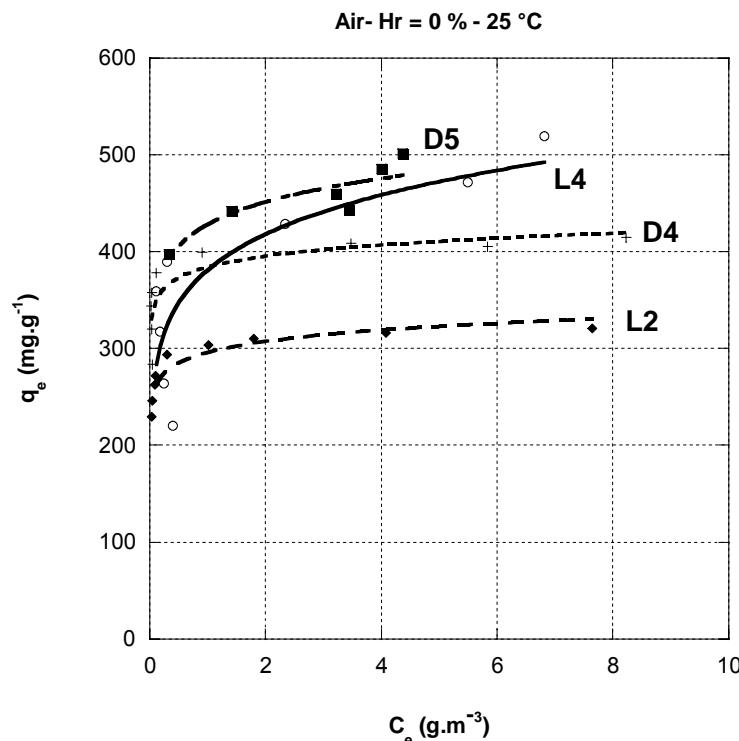


Figure II- 12 Isothermes d'adsorption du tissu FM 30 k vis-à-vis de différents siloxanes

Les paramètres du modèle de Freundlich sont donnés dans le Tableau II – 10 ci après. Aux faibles concentrations, les capacités d'adsorption des composés cycliques (D4 et D5) sont sensiblement meilleures comme en témoigne les faibles valeurs du paramètre 1/n. On peut imaginer des interactions entre les siloxanes cycliques et les matériaux carbonés. Il vient ensuite le composé linéaire L2, de plus faible poids moléculaire.

Composé adsorbat	K	1/n	R <sup>2</sup>
<b>FM 30K</b>			
D5	431,61	0,08	0,96
D4	384,64	0,04	0,82
L4	381,76	0,13	0,79
L2	296,51	0,05	0,95
<b>Zéolithe DAY 40</b>			
D5	74,73	0,19	0,94
D4	128,62	0,06	0,90
L4	251,09	0,07	0,96
L2	123,63	0,13	0,95
<b>FM 10</b>			
L2	270,07	0,05	0,95
D4	331,19	0,038	0,82
<b>FM 100</b>			
L2	246,39	0,03	0,96
D4	284,48	0,02	0,87
<b>NC 60</b>			
L2	326,52	0,04	0,91
D4	341,17	0,11	0,94

Tableau II- 10 Coefficients du modèle de Freundlich vis-à-vis de différents siloxanes sous air à 25°C

Le cas du composé L4 est particulier car il se transforme spontanément en L2. Ce dernier étant lui aussi adsorbé. Comme il est impossible de distinguer la part de chacun de ces mécanismes, on notera que le composé L4 est traité dans des proportions satisfaisantes soit par adsorption directe soit par transformation et adsorption sous forme du L2.

La comparaison des capacités d'adsorption du L2 et du D4 sur d'autres composés carbonés (Figure II- 13) confirme les meilleures capacités de traitement vis-à-vis du composé cyclique, par interaction avec les cycles carbonés du matériau.

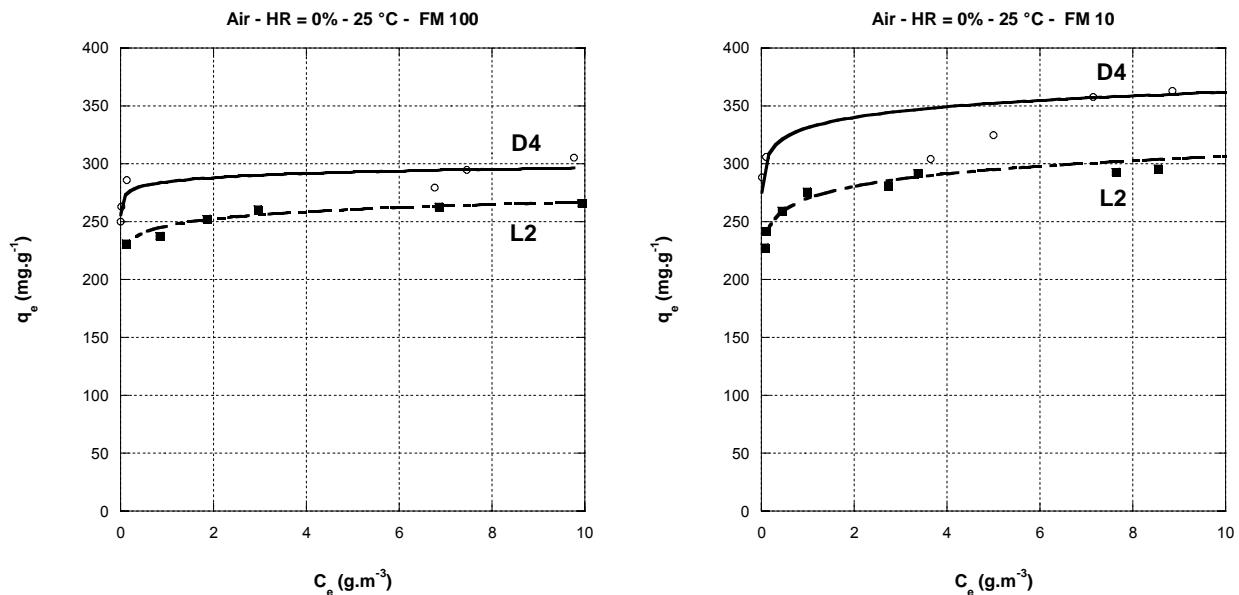


Figure II- 13 Capacités d'adsorption du L2 et du D4 sur des tissus de carbone activé

Cette interprétation de la bonne capacité d'adsorption des composés cycliques est confirmée par les résultats obtenus avec la zéolithe. Dans ce cas, les meilleures capacités d'adsorption sont obtenues avec les composés linéaires, la surface poreuse accessible aux composés cycliques étant plus faible.

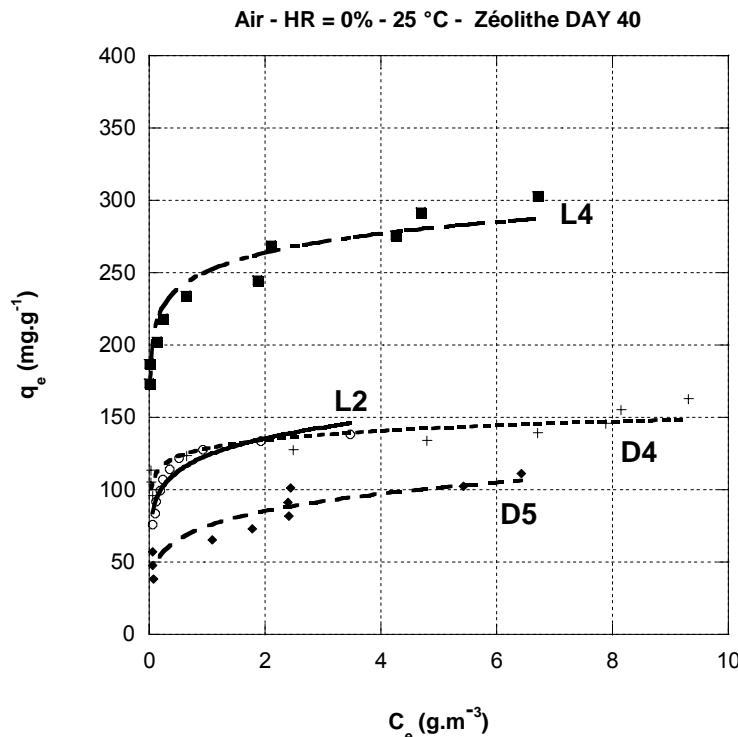


Figure II- 14 adsorption de siloxanes linéaires et cycliques sur une zéolithe

### 2.2.3 Influence de la température

La température d'un biogaz à traiter pouvant atteindre les 60 °C, il est important d'évaluer la baisse de capacité d'adsorption avec une augmentation de température. En effet, les équilibres thermodynamiques d'adsorption sont déplacés vers un état de moindre capacité avec une augmentation de la température (Le Cloirec, 1998).

Les isothermes sont ici réalisées avec le tissu FM 30 K sous air sec, dans les conditions suivantes :

- Température : 25 ou 60 °C
- HR = 0%

La Figure II- 15 présente l'effet de la température sur les capacités d'adsorption du L2 et du D4. Dans les deux cas la baisse de capacité est importante, comprise entre 10 et 20 %. Cette diminution est plus importante aux fortes concentrations.

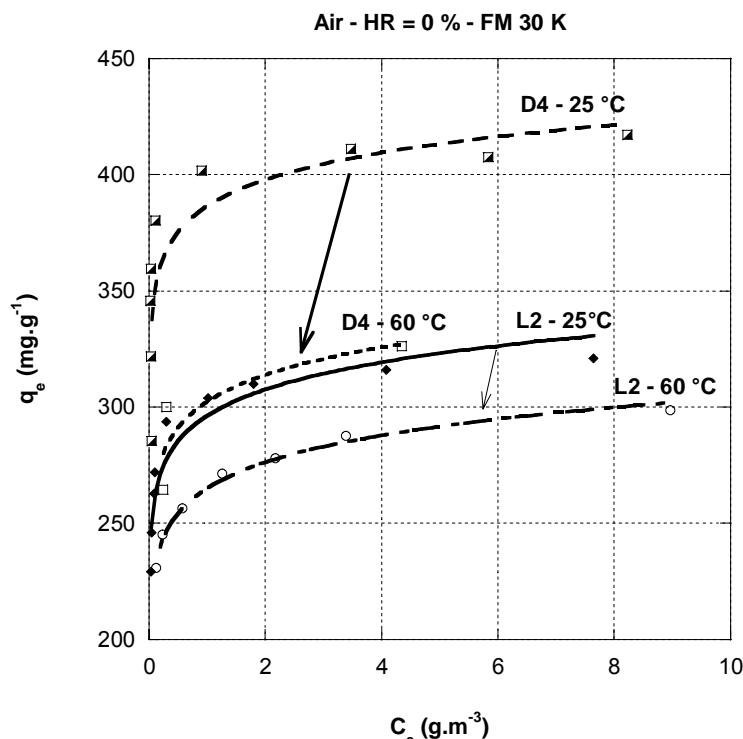


Figure II- 15 Isothermes d'adsorption du FM 30 K vis-à-vis du L2 et D4 à 25 °C et 60 °C

Les paramètres du modèle de Freundlich sont rassemblés dans le Tableau II- 11. On observe de nouveau la diminution du paramètre K avec l'augmentation de la température. En revanche, le paramètre 1/n ne semble pas être impacté et reste petit. Dans la gamme de température étudiée, l'adsorption des siloxanes reste favorable aux faibles concentrations.

Composé	Température (°C)	K	1/n	R <sup>2</sup>
D4	25	386,73	0,04	0,82
	60	302,56	0,05	0,85
L2	25	296,51	0,05	0,95
	60	265,29	0,05	0,99

Tableau II- 11 Coefficients du modèle de Freundlich aux températures de 25 °C et 60 °C

Cet effet étant tout à fait classique, nous n'explorerons pas plus avant ce phénomène.

#### 2.2.4 Influence de l'humidité

Nous avons observé que les adsorbants sélectionnés avaient une affinité plus ou moins importante avec l'eau (cf. Chap. 2, § 1.2.3 adsorption de l'eau). En raison des taux d'humidité relative important que l'on peut observer dans les biogaz, sa compétition à l'adsorption avec les siloxanes est ici évaluée.

Des isothermes sont réalisées sous air à 0 % et 70 % d'humidité relative pour 4 des matériaux adsorbants : gel de silice, zéolithe, tissu FM 30 K et grain NC 60.

Les Figure II- 16 et Figure II- 17 présentent les isothermes d'adsorption ainsi réalisées avec du L2.

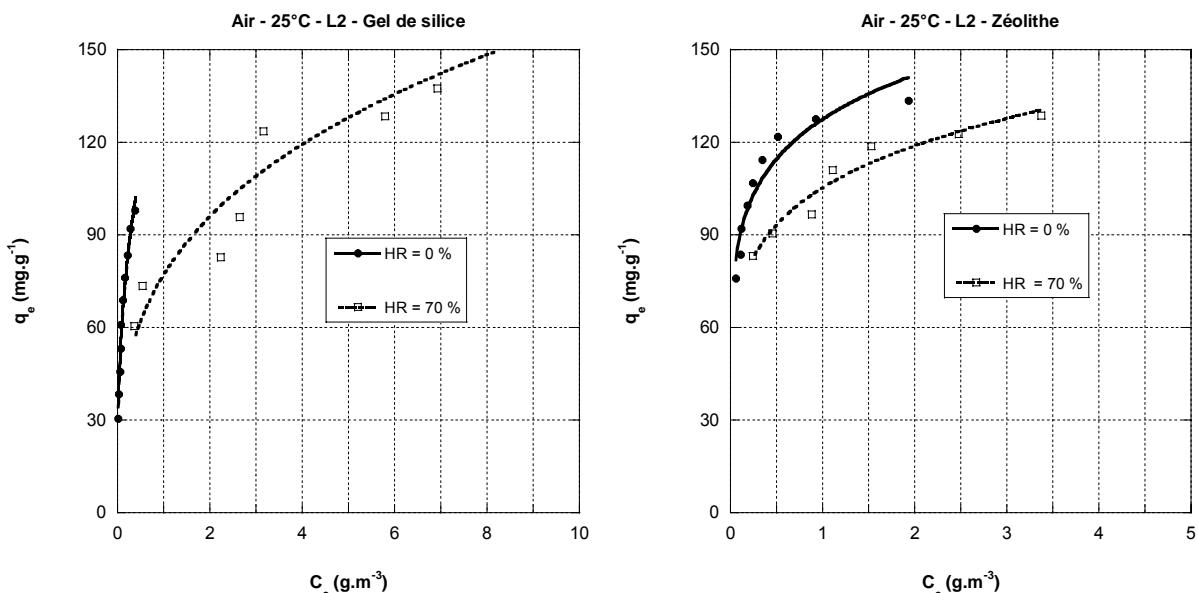


Figure II- 16 Effet de l'humidité relative sur les adsorbants à base de silice vis-à-vis du L2

Pour le gel de silice, l'humidité a un fort impact sur les capacités d'adsorption réduisant de moitié le coefficient K d'adsorption du modèle de Freundlich. Pour la zéolithe, moins hydrophile (cf. Tableau II- 6), l'impact est beaucoup plus faible.

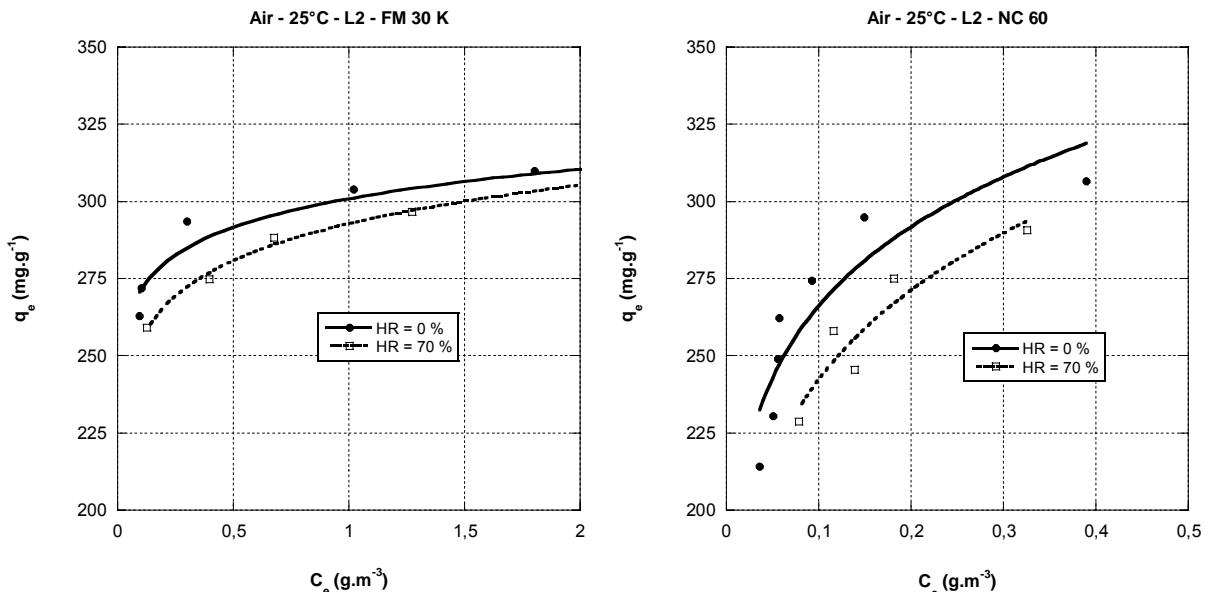


Figure II- 17 Effet de l'humidité relative sur les adsorbants carbonés vis-à-vis du L2

Pour les adsorbants carbonés, l'augmentation du taux d'humidité relative entraîne une légère perte de capacité de traitement du L2. Néanmoins cette diminution est assez faible, comparée à celle mesurée avec les adsorbants à base de silicium. Les seules capacités d'adsorption mesurées en eau ne suffisent pas à expliquer ce phénomène. Ce résultat doit pouvoir s'expliquer par des énergies d'interaction entre l'eau et la surface carbonés plus faibles que celles avec le gel de silice et la zéolithe.

Matériau adsorbant	HR (%)	K	1/n	R <sup>2</sup>
Gel de silice	0	145,04	0,37	0,99
	70	78,78	0,27	0,94
DAY 40	0	134,63	0,18	0,97
	70	104,82	0,18	0,91
NC 60	0	341,17	0,11	0,94
	70	294,61	0,07	0,95
FM 30K	0	296,51	0,05	0,95
	70	290,01	0,06	0,98

Tableau II- 12 Paramètres du modèle de Freundlich des isothermes à différentes humidités relatives

### 2.2.5 Influence de la matrice gazeuse : mélange CH<sub>4</sub> / CO<sub>2</sub>

Les données d'adsorption des siloxanes qui ont été présentées jusqu'ici, ont été obtenues dans une matrice gazeuse composée d'air (80% N<sub>2</sub> / 20 % O<sub>2</sub>). Cela nous a permis de mettre en évidence l'influence de la nature de l'adsorbant et celle du siloxane sur les capacités d'adsorption. Les biogaz étant des matrices gazeuses complexes, constituées d'autres composés adsorbables, il est nécessaire de regarder l'influence de la présence de ces composés sur les capacités de traitements des matériaux. Pour ce faire nous avons sélectionné un matériau, le tissu FM 30 K.

Dans cette première approche, le biogaz sera modélisé comme un mélange CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> (50/50), pouvant contenir jusqu'à 10 g.m<sup>-3</sup> d'autres composés organiques, ici représentés par du toluène. Comme on l'observe sur les isothermes de la Figure II- 1, le seul fait d'introduire 50 % de méthane dans la composition du ciel gazeux, entraîne une diminution de la capacité d'adsorption en siloxane L2 et D4.

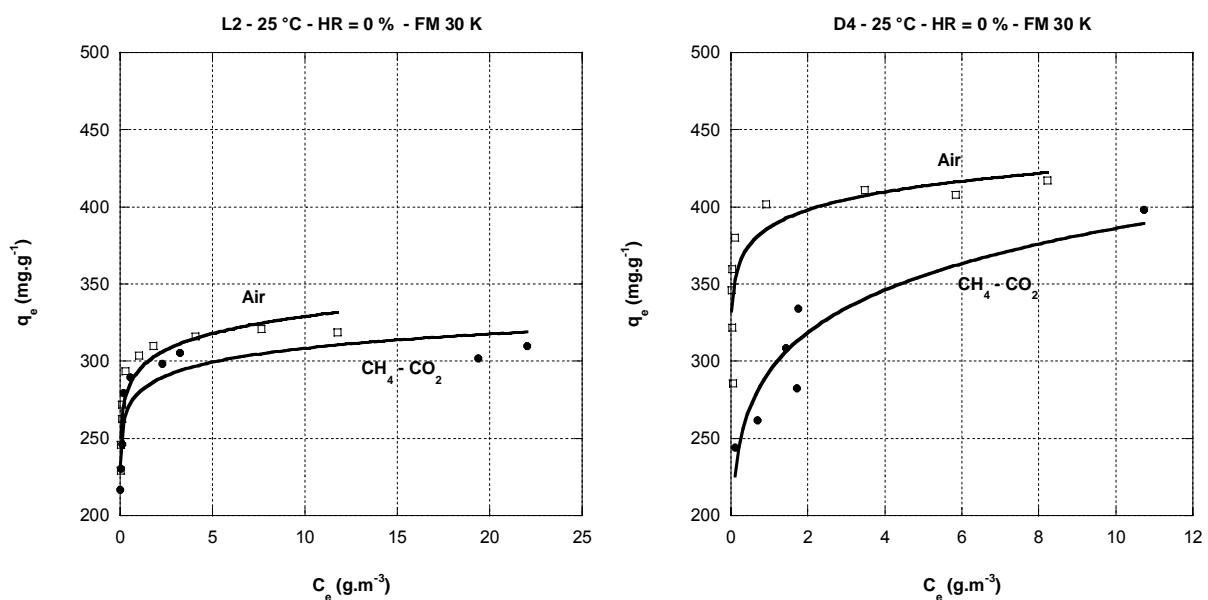


Figure II- 18 Isothermes d'adsorption sous air sec et en mélange CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> vis-à-vis du L2 et du D4

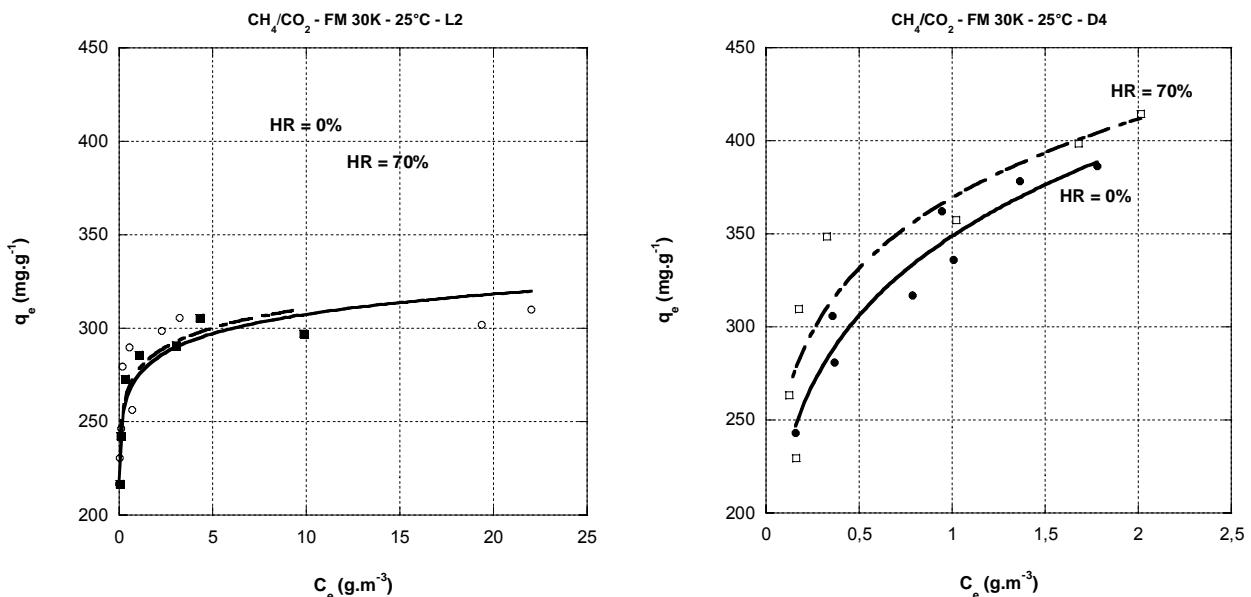
Ainsi, il y a adsorption du méthane et donc une compétition avec les siloxanes dont la quantité traitée diminue. Les valeurs du paramètre K de Freundlich (Tableau II- 13) montrent que cette diminution est plus importante pour le D4 que pour le L2. De plus lorsque l'on observe les valeurs du paramètre 1/n, on peut constater qu'aux faibles concentrations la présence de CH<sub>4</sub> a relativement peu d'impact sur l'adsorption de L2, davantage sur celle de D4.

Composé	HR (%)	Atmosphère	K	1/n	R <sup>2</sup>
L2	0	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	299,66	0,05	0,94
		CH <sub>4</sub> / CO <sub>2</sub>	287,74	0,07	0,92
D4	0	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	386,73	0,04	0,82
		CH <sub>4</sub> / CO <sub>2</sub>	365,20	0,22	0,98

Tableau II- 13 Modèles de Freundlich du FM 30 K (T = 25°C et HR = 0%)

Nous pouvons maintenant observer l'influence des autres paramètres de composition gazeuse tels que l'humidité, la température et la présence d'autres COV dans un mélange CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>.

Comme nous l'avons vu sous air, l'humidité relative est un facteur pénalisant de l'adsorption des siloxanes, d'autant plus que le matériau possède une bonne affinité avec l'eau. La Figure II- 19 présente cette même influence mais sous mélange CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>.


 Figure II- 19 Influence de l'humidité relative sur l'adsorption de L2 et de D4 en mélange CH<sub>4</sub> / CO<sub>2</sub>

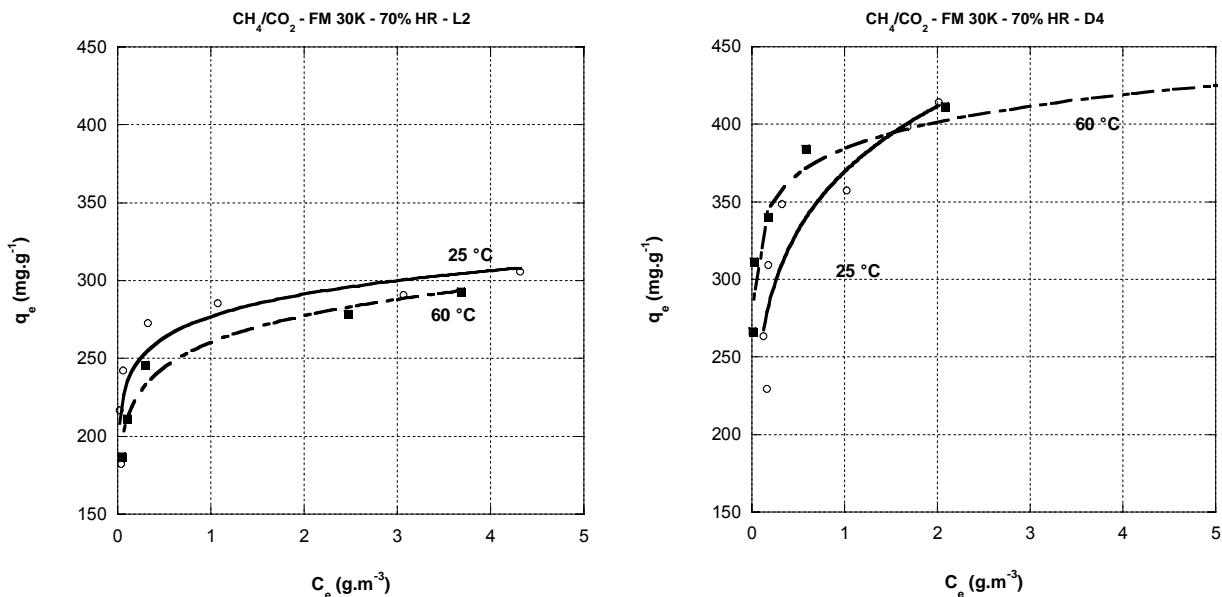
Les graphes tout comme les paramètres du modèle de Freundlich (Tableau II- 14) montrent le plus faible impact de l'humidité en présence de CH<sub>4</sub>. On peut imaginer que la compétition à l'adsorption avec les molécules d'eau se fait davantage avec le méthane que le siloxane.

Composé	Atmosphère	HR (%)	K	1/n	R <sup>2</sup>
L2	CH <sub>4</sub> / CO <sub>2</sub>	0	287,74	0,07	0,92
		70	276,93	0,07	0,91
D4	CH <sub>4</sub> / CO <sub>2</sub>	0	365,20	0,22	0,981
		70	344,44	0,16	0,94

Tableau II- 14 Modèles de Freundlich du FM 30 K (T = 25 °C)

Nous venons de voir que l'influence de l'humidité était moindre en présence de CH<sub>4</sub>, qu'en est-il de la température ? La Figure II- 20 présente les isothermes du FM 30 K vis-à-vis du L2 et du D4 en présence de CH<sub>4</sub>, à deux températures différentes.

De façon un peu inattendue, les capacités de traitement sont pratiquement équivalentes à 25 °C et 60 °C. Le déplacement de l'équilibre d'adsorption des siloxanes (constaté sous air sec) est probablement compensé par un déplacement de l'équilibre d'adsorption du méthane qui s'adsorbe très faiblement à des températures élevées. Ces isothermes étant de plus comparées pour une humidité relative de 70%, une moindre capacité d'adsorption de l'eau va du même sens d'un maintien de la capacité en siloxane.


 Figure II- 20 Influence de la température sur l'adsorption de L2 et de D4 en mélange CH<sub>4</sub> / CO<sub>2</sub>

Dans le Tableau II- 15 sont rassemblées les paramètres du modèle de Freundlich pour ces isothermes.

Composé	Température (°C)	K	1/n	R <sup>2</sup>
L2	25	276,93	0,07	0,91
	60	260,28	0,09	0,98
D4	25	372,89	0,16	0,91
	60	389,27	0,06	0,99

Tableau II- 16 Modèles de Freundlich du FM 30 K (HR = 70%)

### 2.2.6 Influence de la présence de C.O.V. dans la matrice gazeuse

La plupart des composés organiques volatils s'adsorbe sur les matériaux poreux (Cheremisinoff et Ellerbusch, 1978 ; Bradley, 1995 ; Le Cloirec, 1998). En fonction de la structure poreuse et de la chimie de surface du matériau, certains composés inorganiques (comme par exemple l'ammoniac et le disulfure d'hydrogène) sont piégés par certains adsorbants (Le Leuch et al., 2005). Même si la nature et les concentrations de ces composés sont très variables dans les biogaz, le plus fréquemment rencontré dans les plus grandes quantités reste le toluène. De plus, on estime que la concentration totale en composés volatils (autres que le CH<sub>4</sub> et les siloxanes) est comprise entre 1 et 10 g.m<sup>-3</sup>. Ainsi, l'adsorption de siloxanes est à ces deux niveaux de concentration dans le ciel gazeux. Le matériau utilisé est le tissu de carbone activé FM 30 K, la température est de 25 °C, et l'humidité relative choisie à 70 %.

Les isothermes d'adsorption des composés L2 et D4 sont présentées sur les Figure II- 21 et Figure II- 22.

Concernant le L2, on note une nette diminution de la capacité de traitement au fur et à mesure que la concentration initiale en toluène est importante. Cette diminution est moins sensible lorsqu'il s'agit de l'adsorption de D4. Le siloxane cyclique ayant une meilleure affinité avec le charbon est moins impacté par la présence de toluène dans la matrice gazeuse.

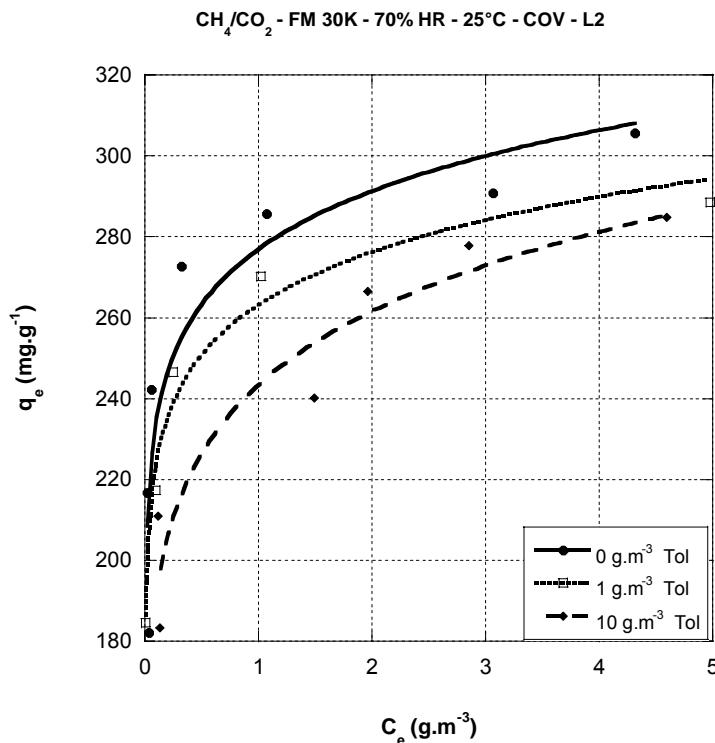


Figure II- 21 Isothermes d'adsorption du FM 30 K vis-à-vis du L2 en présence de toluène  
( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  HR = 70% T = 25 °C)

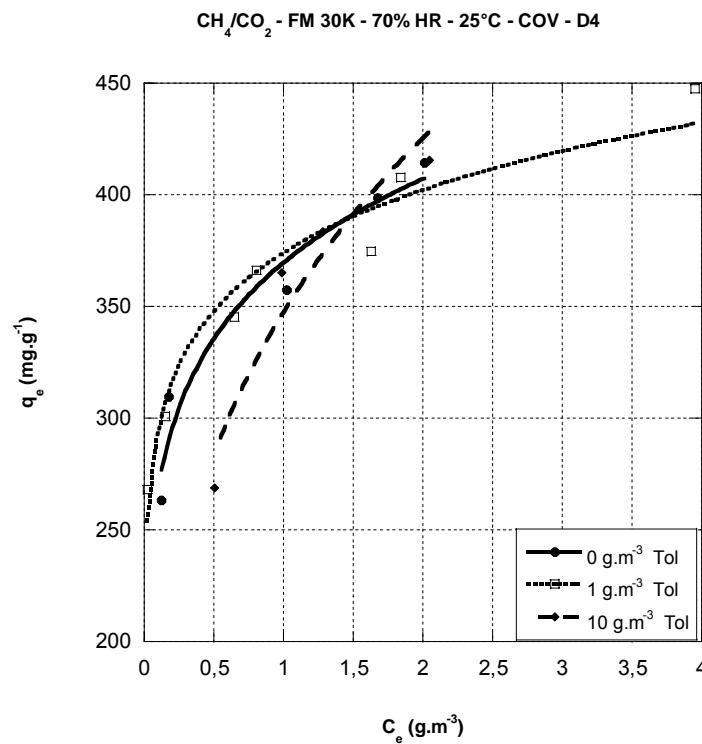


Figure II- 22 Isothermes d'adsorption du FM 30 K vis-à-vis du D4 en présence de toluène  
( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  HR = 70% T = 25 °C)

Les paramètres du modèle de Freundlich de ces isothermes sont rassemblés dans le Tableau II- 17. On observe une augmentation du paramètre  $1/n$  du modèle avec la

concentration en toluène, signifiant une influence sur la capacité d'adsorption en siloxane plus fort aux faibles concentrations.

Température (°C)	Composé	COV - Toluène(g.m <sup>-3</sup> )	K	1/n	R <sup>2</sup>
25	L2	0	276,93	0,07	0,91
		1	263,19	0,07	0,98
		10	243,36	0,10	0,95
	D4	0	369,48	0,16	0,91
		1	268,93	0,09	0,97
		10	333,52	0,37	0,94

Tableau II- 17 Modèles de Freundlich du FM 30 K  
(T = 25°C, HR = 70 %, [toluène] = 0 – 1 – 10 g.m<sup>-3</sup>)

De la même façon l'influence de la température avec des composés organiques est étudiée. Sur la figure ci-dessous on apprécie que l'augmentation de la température n'affecte que peu le déplacement de l'équilibre d'adsorption pour les deux siloxanes L2 et D4.

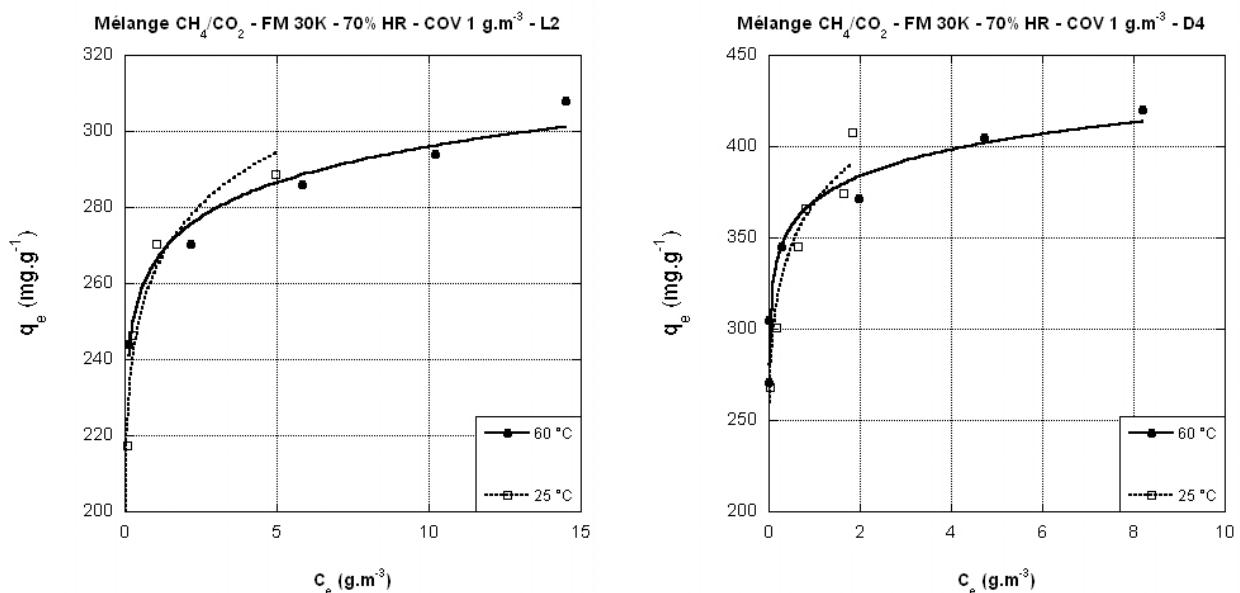


Figure II- 23 Influence de la température sur l'adsorption de L2 et de D4 en mélange CH<sub>4</sub> / CO<sub>2</sub> avec une concentration de 1 g.m<sup>-3</sup> du COV

Le peu de changement sur les équilibres d'adsorption est comme on l'a expliqué auparavant probablement compensé par la très faible adsorption du méthane et dans ce cas du toluène à des températures élevées.

### 2.2.7 Adsorption de L2 et de D4 dans des conditions défavorables

Nous avons vu que la nature même d'un biogaz était plutôt défavorable à l'adsorption de siloxane. Néanmoins les valeurs de capacité restent importantes.

Afin d'évaluer le potentiel d'utilisation du charbon référencé FM 30 K, pour le traitement de siloxane présent dans les biogaz, les isothermes du L2 et du D4 sont réalisées dans une matrice gazeuse faite d'un mélange  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  (50/50), de  $10 \text{ g.m}^{-3}$  de toluène, sous humidité relative de 70 % à la température de 60 °C.

Les isothermes obtenues sont présentées sur la Figure II- 24.

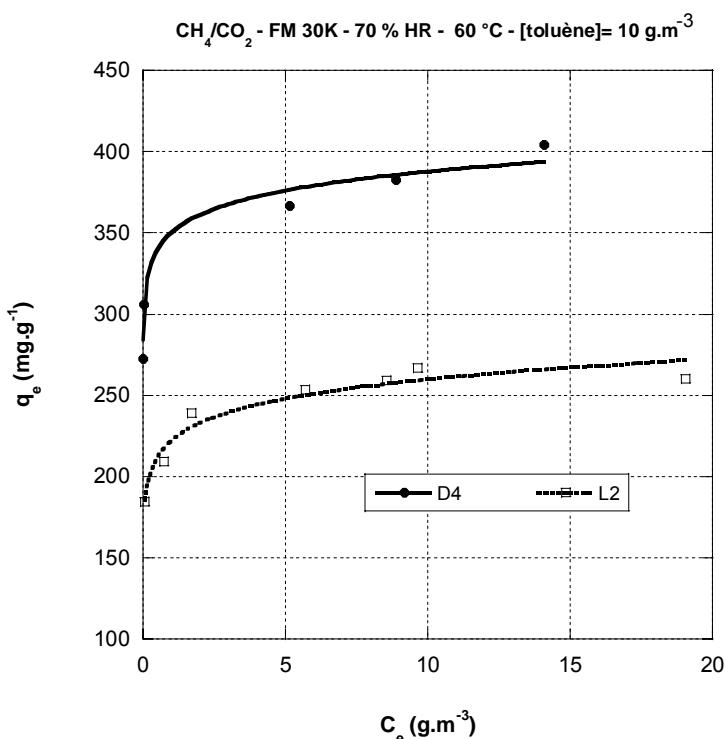


Figure II- 24 Isothermes d'adsorption du FM 30 K vis-à-vis du L2 et du D4  
( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  HR = 70% T = 60 °C,  $[\text{toluène}] = 10 \text{ g.m}^{-3}$ )

La capacité d'adsorption du D4 reste plus élevée que celle du L2. Néanmoins dans les deux cas, les valeurs obtenues (400 à 250 mg.g<sup>-1</sup> à saturation) permettent d'envisager l'utilisation d'un tel matériau pour cette application.

Dans ces conditions de température et d'humidité relative, l'impact de la concentration en toluène demeure identique à savoir une baisse plus importante de capacité de traitement du L2 que celle du D4, et une influence accrue aux faibles concentrations en siloxane (voir les valeurs du paramètre 1/n de Freundlich dans le Tableau II- 18).

Température (°C)	Composé	[Toluène] (g.m <sup>-3</sup> )	K	1/n	R <sup>2</sup>
60	L2	0	257,24	0,08	0,98
		1	265,84	0,06	0,98
		10	222,32	0,04	0,97
	D4	0	383,69	0,06	0,98
		1	370,12	0,05	0,98
		10	350,26	0,04	0,98

Tableau II- 18 Modèles de Freundlich du FM 30 K  
(T = 60°C, HR = 70 %, [toluène] = 0 – 1 – 10 g.m<sup>-3</sup>)

### 3 Conclusion

L'étude en réacteur statique de l'adsorption de siloxane, dont un cyclique et un linéaire, a montré que la capacité d'adsorption des siloxanes est essentiellement gouvernée par la structure poreuse de l'adsorbant. Les adsorbants aux surfaces spécifiques et volumes poreux les plus importants possèdent les meilleures capacités d'adsorption.

Lorsque des adsorbants carbonés ayant des surfaces B.E.T. aux environs de 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> sont mis en œuvre, les capacités d'adsorption des composés cycliques sont plus élevées en raison des affinités avec les cycliques carbonés du matériau. Lorsque des adsorbants non carbonés (zéolithe, gel de silice) sont utilisés, on enregistre de meilleurs résultats avec les composés linéaires.

L'influence de la température et de l'humidité relative est classique pour un mécanisme d'adsorption. Les capacités diminuent avec l'augmentation de ces paramètres.

Afin d'observer les effets de la présence de CH<sub>4</sub> en excès dans la matrice gazeuse, nous avons comparé les isothermes réalisées sous air et sous mélange CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> (50/50). Nous observons une compétition à l'adsorption entre le CH<sub>4</sub> et les siloxanes. En revanche des paramètres comme la température et l'humidité influent moins sur les capacités, en déplaçant aussi l'équilibre d'adsorption du méthane.

L'ensemble de ces résultats constitue des données initiales permettant de comprendre et de comparer différents matériaux dans des conditions simples de mise en œuvre en vue du traitement des siloxanes. La complexité de la matrice gazeuse, et la baisse de capacités dues à la température, la présence d'humidité et surtout de CH<sub>4</sub> en excès, nous oriente vers un procédé régénérable. Dans cette optique, nous allons donc plus particulièrement nous intéresser à la mise en œuvre d'un tissu de carbone activé, en raison de ces bonnes capacités de traitement, les cinétiques de transfert rapides, et la facilité de chauffage (Le Cloirec P. et al, 1992 et Subrenat A. et Le Cloirec P., 2004).

Sachant que les capacités de traitement seront faibles vis-à-vis des siloxanes, à ce

stade nous devons étudier les conditions opératoires de fonctionnement d'un système régénératif. En particulier, l'adsorption en dynamique, le choix d'une température d'adsorption et de régénération.

Afin de conclure sur l'approche de l'adsorption des siloxanes en réacteur discontinu, des conditions drastiques en termes d'adsorption de siloxanes présents dans un biogaz issu de la dégradation de déchets solides ont été choisies. Les données générées ont été comparées à l'adsorption d'un siloxane dans de l'air sec. La Figure II- 25 présente l'isotherme d'adsorption du L2 sous air sec et celle du composé L2 en biogaz à 60 °C, 70 % d'humidité relative et 10 g.m<sup>-3</sup> de toluène.

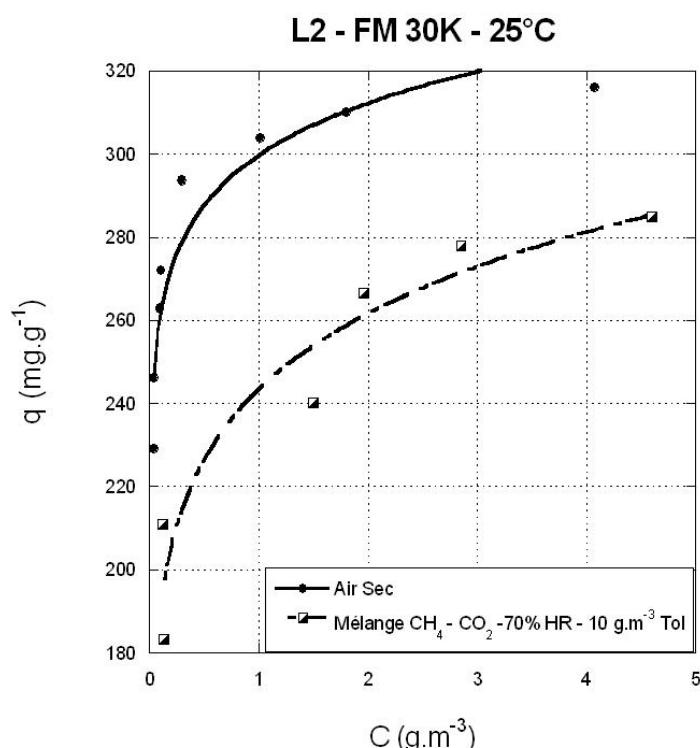


Figure II- 25 Comparaison de l'influence des conditions opératoires sur l'adsorption des siloxanes.

Dans ces conditions, on obtient une différentielle de capacités d'adsorption d'environ 20 % mais avec des valeurs maximales encore significatives de l'ordre de 280 mg.g<sup>-1</sup>.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Baudu M., Etudes des interactions solutés-fibres de charbon actif- application à la régénération par effet joule. Thèse de doctorat N480, Université de Rennes, ENSCR, 1990.

Baudu M., Le Cloirec P., et Martin G., Thermal regeneration by joule effect of activated carbon used for air treatment. Environmental Technology, 13 (5), 1992.

Cheremisinoff P. N., et Ellerbusch F., Carbon adsorption handbook, Arbor Science, Ann Arbor, MI, USA, 1978.

Bohart G., et Adams E. N., Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, J. Am. Chem. Soc., 42, 453, 1920.

Bradley R.H. et Rand B., On the physical adsorption of vapors by microporous carbons. *J. Colloid Interface Sci.* **169**, pp. 168–176, 1995.

Brunauer S., Emmet P. H., et Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, J. Am. Chem. Soc., 60, 309, 1938.

Brunauer S., Deming L., et Deming W., Teller E., J. Am. Chem. Soc., 62, 1723, 1940.

Everett D. H., Manual on definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry, Chairman, Comission on colloid and surface chemistry, 1969.

Freundlich H., et Heller W., The adsorption of CIS and Trans – Azobenzene. J. Am. Chem. Soc., 61, 2228, 1939.

Howard G. et Kawazoe J., J., Chem. Eng. Japon, 16, pp. 470, 1983.

Kast W. et Otten W., The breakthrough in fixed bed adsorbers: methode of calculation and effects of process parameters, Intern. Chem. Eng., 29 (2), 197, 1987.

Le Cloirec P., Les composés organiques volatiles (COV) dans l'environnement, Tec & Doc, Lavoisier, 1998.

Le Leuch L. M., Subrenat A. et Le Cloirec P. Hydrogen sulfide and ammonia removal on activated carbon fiber cloth-supported metal oxides. Environmental Technology, Vol. 26 (11), pp. 1243-1254, 2005.

Rouquerol F., Rouquerol J., et Sing K., Adsorption by powders & porous solids, principles, methodology and applications, Academic Press Londres, 1999.

Ruthven D.M., Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley & Sons, University of New Brunswick, Fredericton, 1984.

Subrenat A., et Le Cloirec P., Adsorption onto activated carbon cloths and electrothermal regeneration: its potential industrial applications, *J. Environ. En* 130,3, pp. 249-257, 2004.

Subrenat A., Procédés de traitement d'air chargé en C.O.V. par adsorption – désorption sur tissu de charbon activé. *Thèse de doctorant, Université de Nantes, Ecole des Mines de Nantes*, 1999.

Tien C., Adsorption Calculations and Modeling, Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering, 1994.

Treybal R.E., Mass transfer operation, MC Graw – Hill, International Ed., 1981.

Winé G., Synthèse de zéolithe BETA sur du  $\beta$ -SiC et dans des nanotubes de carbone. Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2004.

# Chapitre III

## Étude des conditions opératoires de fonctionnement d'un procédé

**L**'étude en réacteur statique de l'adsorption de siloxanes, a montré le potentiel d'utilisation de certains adsorbants en vue de leur traitement dans des biogaz. Pour concevoir un procédé de traitement, on s'appuiera sur la plupart de ces résultats. Parmi ceux-ci on retiendra en particulier, l'influence de l'adsorbat et celle de la température. Cette dernière influe sur les quantités adsorbées. C'est donc un paramètre important du procédé, tant sur la phase de traitement que sur une phase de régénération.

### 1 Choix d'un adsorbant et définition d'un procédé

La définition et la conception du procédé que nous allons étudier s'appuie sur les résultats d'adsorption obtenu dans le 2<sup>ème</sup> chapitre. Il nous indique qu'il convient de choisir un matériau ayant une structure poreuse suffisamment développée (autour de 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) et peu sélectif vis-à-vis de l'adsorption des composés linéaires et cycliques. Suivant ces critères, les adsorbants carbonés sont de bons candidats.

L'étude de l'influence de la matrice gazeuse, en particulier de la présence de CH<sub>4</sub> et de vapeur d'eau, a montré que les capacités d'adsorption pouvaient être fortement diminuées. De plus, les concentrations en siloxanes dans les biogaz étant faibles, il faut s'attendre, même avec un bon adsorbant, à de faibles capacités de traitement. Enfin, en raison des niveaux de siloxanes admissibles pour nombreuses utilisations des biogaz, des cinétiques de transfert rapides, permettant des niveaux de fuite très faibles sont un avantage.

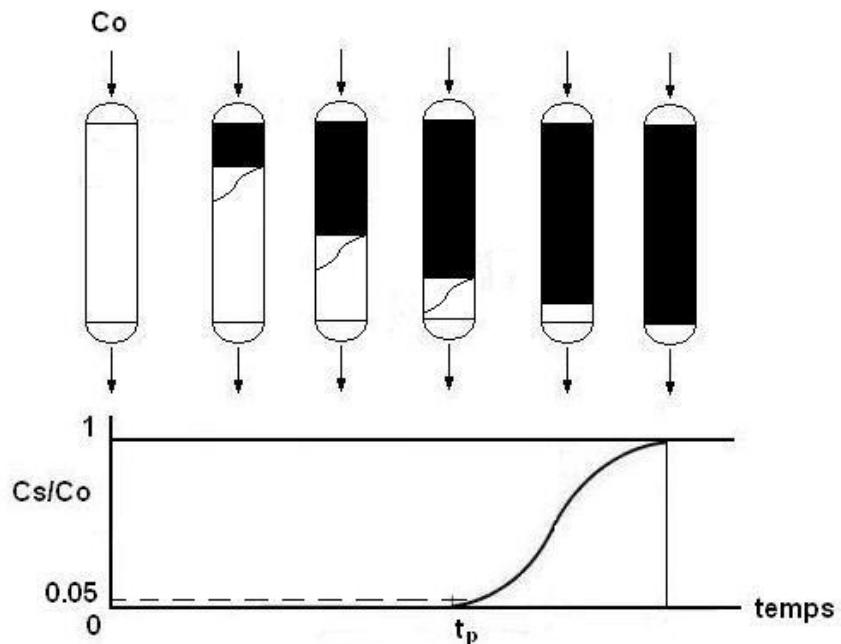
Pour ces raisons, nous avons choisi de continuer l'étude d'un procédé de traitement des siloxanes en utilisant un des tissus de carbone activé le FM 30 K. De plus, un procédé de régénération thermoélectrique mettant en œuvre ce type de matériau a été étudié (Subrenat A., et Le Cloirec P, 2003) et dans le cadre de cette application mérite d'être étudié.

L'objectif principal du travail présenté dans ce chapitre consiste à définir et valider des conditions de fonctionnement, permettant soit d'augmenter la capacité de traitement en siloxanes, soit de réduire la quantité d'adsorbants mise en œuvre. Pour

ce faire, nous allons évaluer l'impact et l'intérêt d'abaisser la température d'adsorption, ainsi que ceux d'une régénération thermique du matériau.

## 2 Quelques généralités sur l'adsorption et la désorption en système dynamique

L'effet de la température sur l'adsorption des siloxanes a été montré dans l'étude en réacteur statique. Une augmentation de la température entraîne un déplacement de l'équilibre d'adsorption vers une phase de moindre capacité de traitement. Afin de s'approcher des conditions de mise en œuvre de l'application, l'adsorbant choisi est ici mis en œuvre sous forme de filtre traversé par le fluide. Des cycles adsorption – désorption sont ainsi réalisés en système dynamique. Durant les phases d'adsorption le suivi de la concentration en aval du filtre permet de tracer les courbes de percées. En fonction des conditions opératoires (Figure III- 1), on peut observer une concentration nulle en sortie pendant un certain temps (dit temps de percé), puis une augmentation de la concentration de sortie jusqu'à l'équilibre d'adsorption du matériau avec la concentration d'entrée.



**Figure III- 1 Évolution de la concentration du polluant en sortie d'une colonne : la courbe de percée**

Le temps de percée peut être défini de plusieurs façons, soit comme un ratio de la concentration d'entrée (souvent 5 % de  $C_0$ ), soit comme un seuil de concentration fixé. Dans notre cas, on fixera une limite de concentration de sortie. La concentration maximale du siloxane acceptée à la sortie du filtre doit être égale ou inférieure à  $1 \text{ mg.m}^{-3}$ . Pour obtenir ce temps de percée, un modèle classique de courbes de percée est utilisé. Il s'agit du modèle de Clark (1987). Il s'appuie sur les équations de transfert de masse (Thomy, 1971 et Treybal, 1980) et sur l'équation de l'isotherme de Freundlich (1939). Il se base sur les hypothèses suivantes :

- Le débit est constant,
- la concentration à l'entrée ( $C_0$ ) est constante,
- la température est constante,
- il n'y a qu'un seul polluant,
- l'écoulement du fluide est proche d'un écoulement type piston.
- Son équation s'écrit :

$$\frac{C_s(t)}{C_0} = \frac{1}{(1 + A_c e^{-rt})^{\frac{1}{n-1}}} \quad \text{Eq III - 1}$$

avec,

$t$  : temps (min)

$C_s$  : concentration de siloxanes à la sortie du filtre ( $\text{mg.m}^{-3}$ )

$C_0$  : concentration de siloxanes à l'entrée du filtre ( $\text{mg.m}^{-3}$ )

$A_c, r$  : paramètres du modèle

$n$  : constante du modèle de Freundlich (fixée par les modélisations des courbes isothermes d'adsorption)

Le temps de percée ainsi fixé, la capacité d'adsorption à la percée peut être calculée en faisant le bilan massique :

$$q_p = \frac{Q \cdot C_0}{m} \int_0^{t_p} \left[ 1 - \left( \frac{C_s(t)}{C_0} \right) \right] dt \quad \text{Eq III - 2}$$

avec,

$q_p$  : capacité d'adsorption à la percée ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$Q$  : débit ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )

$C_0$  : concentration de siloxanes à l'entrée du filtre ( $\text{mg.m}^{-3}$ )

$C_s(t)$  : concentration de siloxanes à la sortie du filtre à l'instant  $t$  ( $\text{mg.m}^{-3}$ )

$m$  : masse du matériau (g)

$t$  : temps (s)

La phase de régénération est essentielle puisqu'elle doit redonner à l'adsorbant ses propriétés d'adsorption. Comme on l'a déjà mentionné dans le premier chapitre, il existe diverses techniques de régénération d'un adsorbant, dont le principe général consiste à déplacer l'équilibre d'adsorption, par variation de pression et/ou de température. Une des méthodes consiste donc à réduire la pression dans le réacteur. Efficace, cette technique est en générale très coûteuse. Une autre solution consiste alors à chauffer le matériau. Pour ce faire, on peut transporter l'adsorbant dans des fours à haute température ou utiliser caloporeurs (entre 100 °C et 300°C) in situ. Quelque soit la technique, les paramètres influant sur la qualité d'une régénération sont la température et la durée.

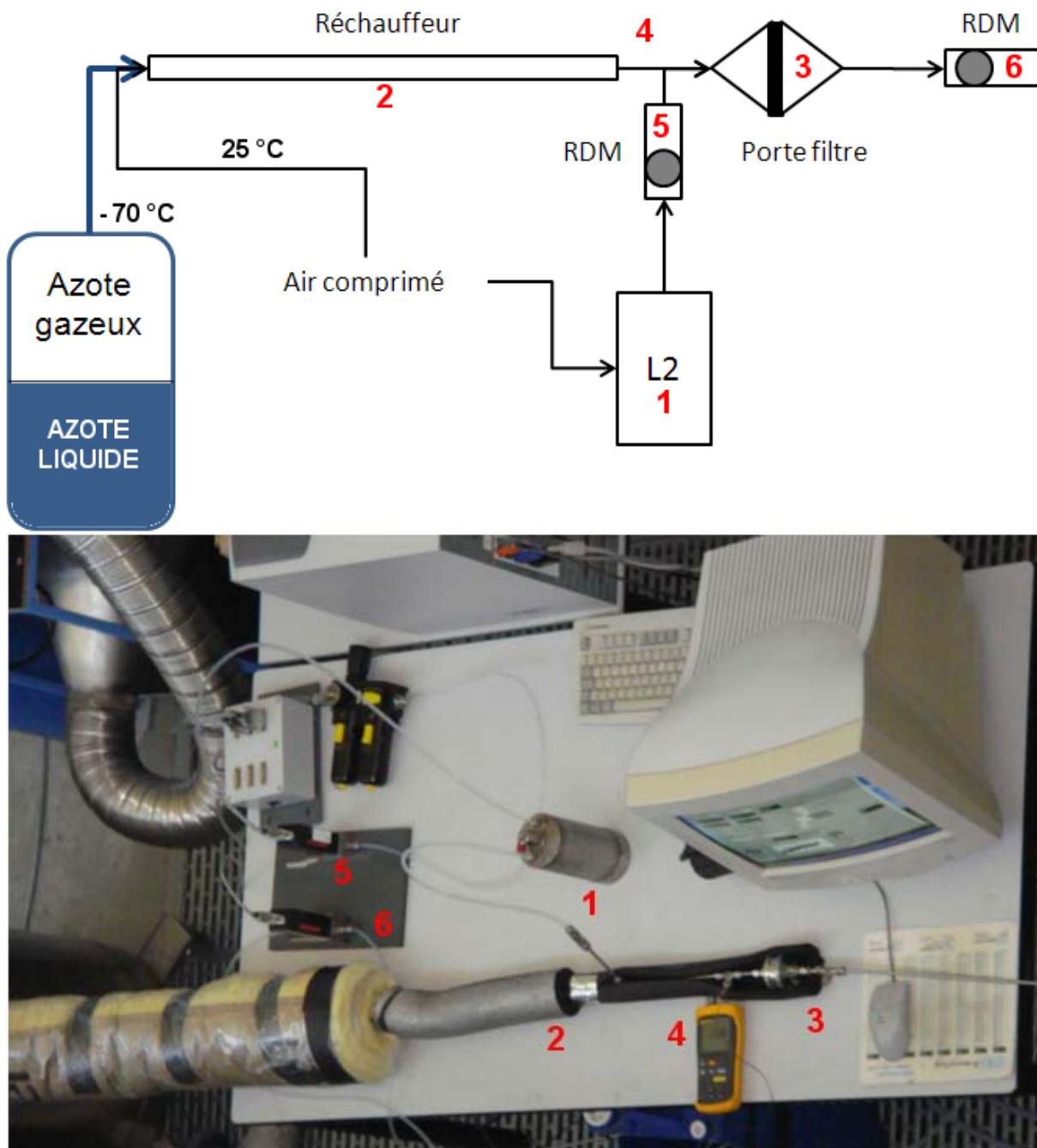
Dans cette étude, la mise en œuvre d'un adsorbant fibreux nous permet d'utiliser une autre technique, le chauffage électrique direct du matériau. Un balayage de gaz neutre permet ensuite d'évacuer les composés désorbés du réacteur. Ainsi, dans un débit fixé de gaz de désorption, on peut mesurer la concentration du désorbat. Il peut être difficile d'obtenir suffisamment de mesures pour évaluer correctement la quantité de polluant désorbée, de ce fait l'efficacité d'une régénération sera évaluée au travers de la capacité d'adsorption de la phase de traitement suivante.

L'objectif est ici d'évaluer la faisabilité d'une régénération thermique des adsorbants vis-à-vis des siloxanes, et plus particulièrement de l'utilisation de températures relativement douces (90 et 140 °C). L'enjeu est ici de préserver le coût énergétique de fonctionnement du système. En effet, nous avons vu que les méthodes de désorption à très haute température (souvent utilisées en traitement de siloxanes) étaient efficaces, qu'en est il avec une température plus faible ?

### **3 Cycles d'adsorption – désorption**

#### **3.1 Matériel et méthode**

La Figure III- 2 présente un schéma et une photographie du montage expérimental utilisé pour réaliser les cycles adsorption-désorption. Un filtre en tissu de carbone activé (3) est alimenté soit par de l'air (issu d'un compresseur) soit par de l'azote gazeux, pris sur l'évent d'une bonbonne d'azote liquide. Le flux passe par un réchauffeur (2) permettant d'ajuster la température du fluide en entrée du filtre. Ainsi, ce système permet de réaliser les phases d'adsorption à une température comprise entre -40 et 25° C. L'injection de siloxanes se fait en aval du réchauffeur (4) en utilisant un barboteur contenant du L2 liquide (1). Les régénérations sont faites à courant pour des questions de simplicité de montage en utilisant le circuit d'air et le réchauffeur. Un débitmètre massique placé en aval du filtre (6) permet de contrôler le débit global de gaz passant dans le filtre, un autre (5) placé en aval du barboteur permet de contrôler le débit de vapeur de siloxane et donc la concentration dans le flux durant les adsorptions.



**Figure III- 2 Montage expérimental pour les cycles adsorption – désorption**  
**(1) Barboteur avec siloxanes, (2) Réchauffeur, (3) Porte filtre, (4) Mesure de température**  
**(5) Régulation de débit massique pour l'air et d'azote en adsorption et en désorption**  
**(6) Régulation de débit massique pour l'injection de siloxane en adsorption**

Les mesures de la concentration en siloxane sont réalisées au moyen d'un détecteur à ionisation de flamme, soit en prélèvement continu (FID), soit couplé à une chromatographie en phase gazeuse (GC-FID). L'ensemble des essais est réalisés dans une matrice gazeuse ne contenant pas de CH<sub>4</sub>, cela permet des échantillonnages et des mesures de concentrations en siloxanes (L2) rapprochés.

Étant donné les faibles concentrations en siloxanes admises dans les installations, on cherche ainsi à saisir au mieux le moment de la percée.

L'ensemble des conditions d'essais réalisés est rassemblé dans le Tableau III- 1. Dans un premier temps une température d'adsorption de 25°C et de désorption de 90°C est utilisée pour réaliser quelques **cycles de référence**. Les mêmes conditions d'adsorption et une température de désorption de 140°C sont mises en œuvre pour évaluer l'**effet de la température de désorption**. Enfin, la température d'adsorption est baissée à -10°C, pour évaluer l'**effet de la température d'adsorption**.

Condition Opératoire	Cycles de référence	Effet de la température de désorption		Effet de la température d'adsorption	
Température d'Adsorption (°C)	25	25		-10	25
Température de Désorption (°C)	90	90	140		105
Section de passage (m <sup>2</sup> )		10 <sup>-3</sup>			
Nombre de couches	6	4		10	
Masse de Tissu (g)	1,2	0,6		1,4	
Débit d'adsorption (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,06	0,06		0,3	
Vitesse d'adsorption (m.s <sup>-1</sup> )	0,016	0,016		0,01	
Débit de désorption (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,02	0,02		NA	
Vitesse de désorption (m.s <sup>-1</sup> )	5.10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>		NA	
Gaz vecteur	Air		N <sub>2</sub>	Air	
Concentration entrée L2 (mg.m <sup>-3</sup> )	2500	400 - 600		4000	

Tableau III- 1 Conditions opératoires d'essai pour les cycles d'adsorption – désorption

Ainsi, nous pourrons observer l'évolution de la capacité de traitement en cycle en fonction de l'écart de température entre la phase d'adsorption et celle de désorption.

## 3.2 Résultats et discussion

### 3.2.1 Cycles de référence

La Figure III- 3 présente la première courbe de percée réalisée. Le niveau d'émission est nul pendant les 12 premières minutes. Intervient ensuite la percée du L2 de façon relativement brutale. La capacité d'adsorption à la percée est alors de 55 mg.g<sup>-1</sup>.

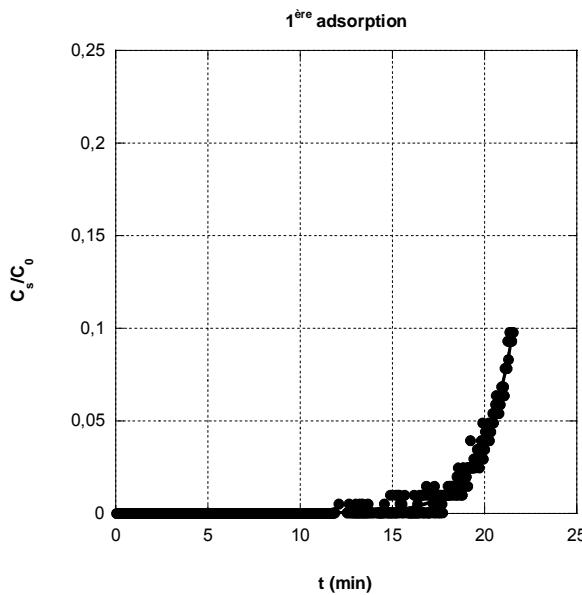


Figure III- 3 Première adsorption en dynamique de L2 à 25°C

Une première régénération à 90 °C est alors conduite. La Figure III- 4 présente le profil de concentration du désorbat. La régénération est conduite jusqu'à la relative stabilisation de la concentration de L2. Si le profil général de cette courbe est correct, les valeurs de concentration en fin de régénération sont sans aucun doute faussées par la formation de silice au niveau du détecteur à ionisation de flamme. Elle est sans aucun doute possible sous estimée.

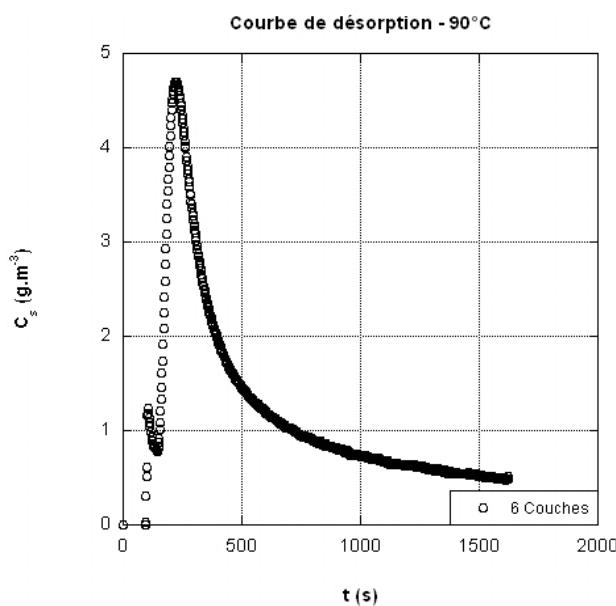


Figure III- 4 Profil de concentration du désorbat durant une régénération à 90°C

On doit donc s'attendre à une percée plus rapide au cours des adsorptions suivantes. En effet, la durée des 2<sup>ième</sup> (Figure III- 5) et 3<sup>ième</sup> adsorptions (Figure III- 6) sont de l'ordre de 7 minutes, en utilisant les mêmes conditions de régénération que précédemment (90°C, 20 minutes). On remarquera aussi, que la cinétique de désorption est relativement lente, comparée à ce que l'on peut obtenir avec des solvants classiques (Le Cloirec, 1998).

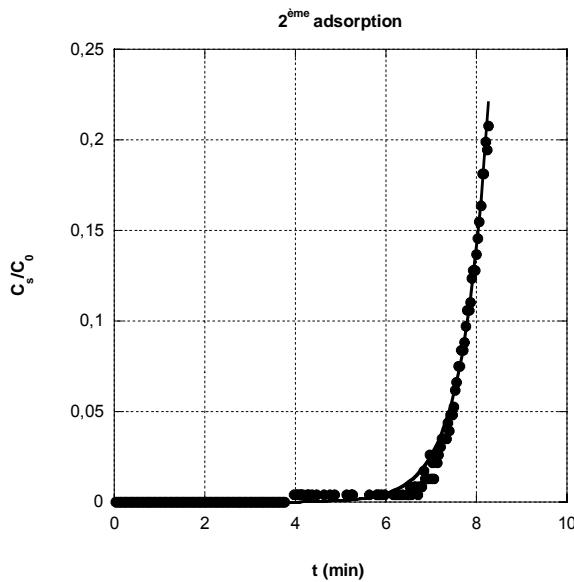


Figure III- 5 Deuxième courbe de percée du L2 à 25°C

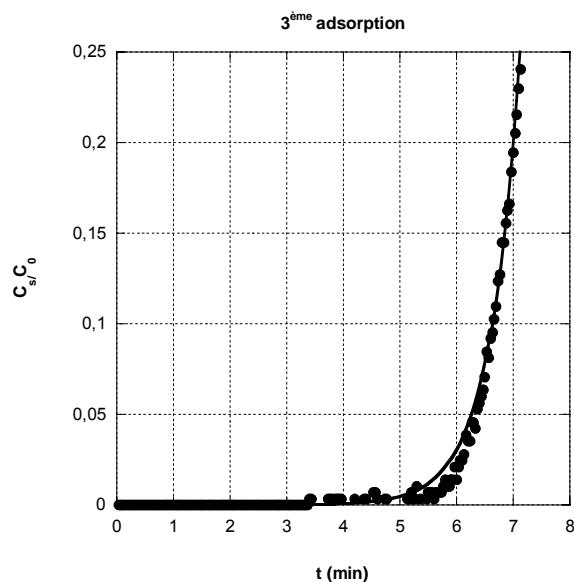


Figure III- 6 Troisième courbe de percée du L2 à 25°C

Les paramètres du modèle de Clark des trois adsorptions de référence sont présentées dans le Tableau III- 2.

No. Cycle	$C_0$ (g.m <sup>-3</sup> )	1/n	$A_c$	r	$R^2$
Température d'adsorption 25 °C - FID					
1	2469		$1,67 \cdot 10^{82}$	7,488	0,990
2	3408	0,076	$1,21 \cdot 10^{82}$	20,64	0,994
3	2723		$5,94 \cdot 10^{77}$	20,78	0,994

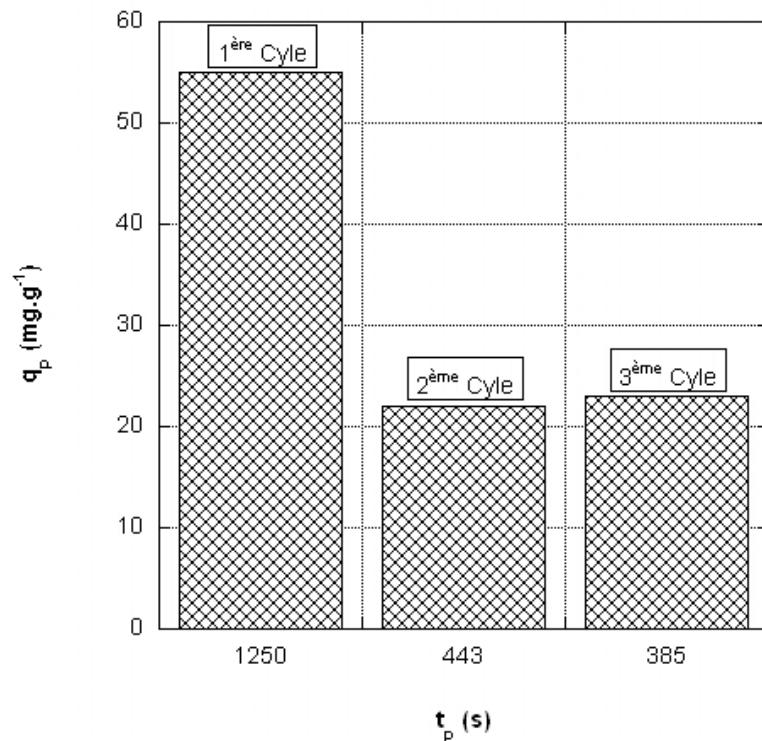
Tableau III- 2 Paramètres du modèle de Clark pour les adsorptions de référence à 25°C

Ces valeurs permettent d'évaluer les temps de percée aux concentrations de sortie  $C_s = 1$  et  $10 \text{ mg.m}^{-3}$ , et les capacités de traitement associées. Les résultats sont présentés dans le Tableau III- 3.

No. Cycle	$t_1$ (min) ( $C_s = 1 \text{ mg.m}^{-3}$ )	$q_1$ (mg.g <sup>-1</sup> ) ( $C_s = 1 \text{ mg.m}^{-3}$ )	$t_{10}$ (min) ( $C_s = 10 \text{ mg.m}^{-3}$ )	$q_{10}$ (mg.g <sup>-1</sup> ) ( $C_s = 10 \text{ mg.m}^{-3}$ )
Température d'adsorption 25 °C - FID				
1	14	37	18	48
2	5,1	15	6,5	19
3	4,2	16	5,5	20

Tableau III- 3 Temps de percée et capacité de traitement à 1 et 10 mg.m<sup>-3</sup> en sortie

La Figure III- 7 présente l'évolution de la capacité de traitement à la percée, au fur et à mesure des cycles.



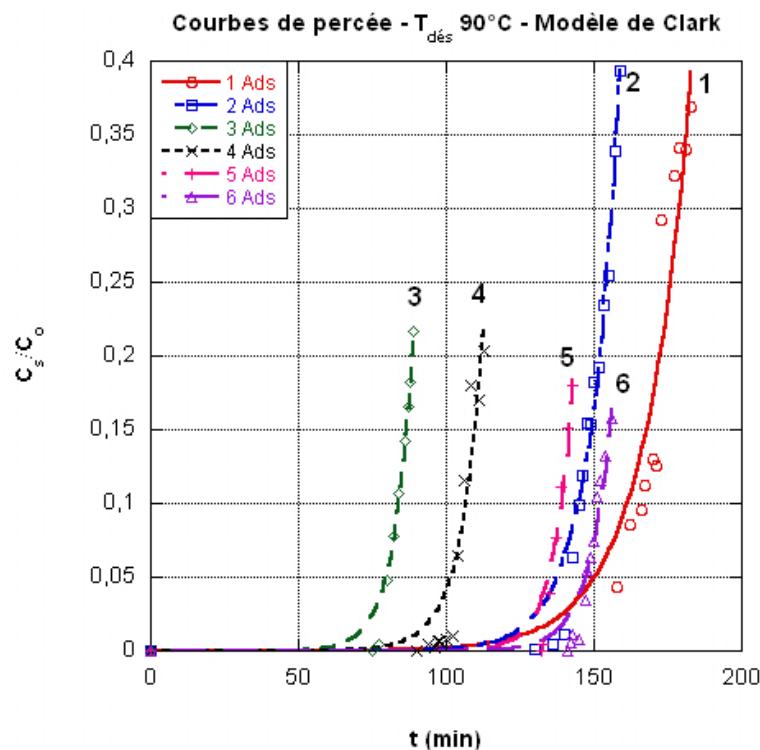
**Figure III- 7 Capacité de traitement au fur et à mesure des cycles adsorption – désorption à 90°C**

Après une diminution de la capacité de traitement au deuxième cycle, due à une régénération incomplète, celle-ci semble se stabiliser autour d'une capacité de traitement de pratiquement  $25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , dans les conditions de régénération utilisées.

### 3.2.2 Influence de la température de régénération

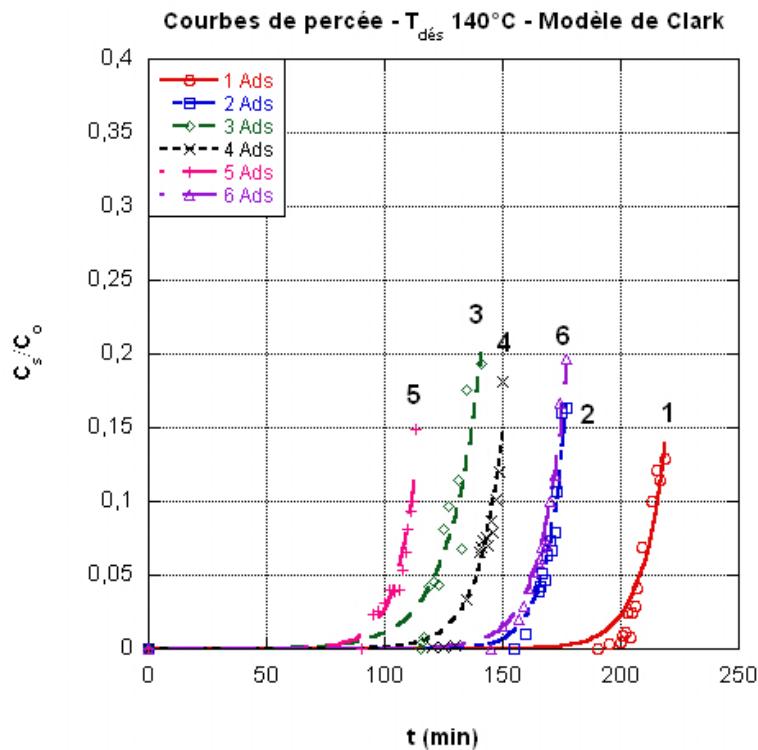
Six cycles adsorption – désorption sont réalisés dans des conditions similaires mais avec des températures de régénération différentes (90 et 140 °C)

La Figure III- 8 présente les courbes de percée successives obtenues avec les régénérations à 90°C. On observe une diminution du temps de percée au cours des 3 premiers cycles. On assiste ensuite à une augmentation de la capacité de traitement qui semble se stabiliser.



**Figure III- 8 Courbes successives de percée à 25°C alternées par des régénérations à 90°C**

Les adsorptions dynamiques successives alternant des régénérations à 140°C sont présentées sur la Figure III- 9. On fait alors le même constat, d'un temps de percée qui diminue sur les 3 premiers cycles pour ensuite remonter et se stabiliser.



**Figure III- 9 Courbes de percées successives à 25°C alternées par des régénérations à 140°C**

Pour l'ensemble des résultats, on observe une bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et le modèle de Clark. Celui-ci nous permettra d'évaluer des temps de percée pour des niveaux de concentration de sortie très faibles et difficiles à mesurer. Les valeurs des paramètres de ce modèle sont rassemblées dans le Tableau III- 4. La valeur de  $1/n$  est ici fixée à celle obtenue en appliquant le modèle de Freundlich aux isothermes correspondantes.

N°. de cycle	C <sub>0</sub> (g.m <sup>-3</sup> )	1/n	A <sub>c</sub>	r	R <sup>2</sup>
Température de désorption de 90 °C					
1	0,563	0,076	3,48.10 <sup>65</sup>	0,762	0,944
2	0,452		2,31.10 <sup>85</sup>	1,165	0,985
3	0,601		1,83.10 <sup>81</sup>	1,894	0,986
4	0,408		5,57.10 <sup>85</sup>	1,564	0,936
5	0,435		2,11.10 <sup>125</sup>	1,873	0,957
6	0,405		1,88.10 <sup>118</sup>	1,605	0,954
Température de désorption de 140 °C					
1	0,486	0,076	5,15.10 <sup>118</sup>	1,421	0,946
2	0,515		3,18.10 <sup>61</sup>	0,866	0,914
3	0,438		8,92.10 <sup>86</sup>	1,180	0,963
4	0,590		3,85.10 <sup>79</sup>	1,394	0,987
5	0,450		2,05.10 <sup>97</sup>	1,153	0,962

Tableau III- 4 Paramètres du modèle de Clark

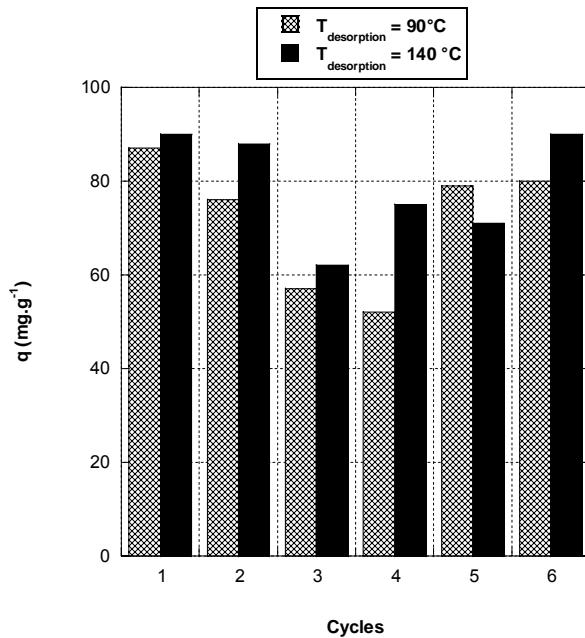
Ainsi à partir de ce modèle les temps de percée pour chaque cycle sont obtenus prenant comme limite de concentration en sortie 1 mg.m<sup>-3</sup> de L2. Les capacités de traitement sont alors déduites de ces valeurs et sont rassemblées dans le Tableau III- 5.

No. Cycle	q <sub>1</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )
Température de désorption de 90 °C	
1	87
2	76
3	57
4	52
5	79
6	80
Température de désorption de 140 °C	
1	90
2	88
3	62
4	75
5	71
6	90

 Tableau III- 5 Capacité de traitement en cycle pour un niveau de sortie de 1 mg.m<sup>-3</sup>

On observe, pour les 2 températures de régénération, une diminution de la capacité de traitement en cycle, puis de nouveau une augmentation vers une valeur légèrement inférieure à la première adsorption (Figure III- 10). On peut imaginer qu'au cours des régénérations, le matériau perd progressivement l'eau adsorbée,

libérant ainsi des sites d'adsorption, ce qui redonne de la capacité de traitement en siloxanes.



**Figure III- 10 Capacité de traitement au cours des cycles : effet de la température de désorption**

Bien que les cycles ne soient pas tout à fait stabilisés, les essais de régénération à 90 et 140°C permettent d'envisager un procédé cyclique mettant en œuvre une température de régénération peu élevée, comparée à celle de la littérature (Schweigkofler M. et Niessner R., 2001)

### 3.2.3 Adsorption à basse température

Dans le chapitre précédent des expériences réalisées dans des réacteurs statiques ont permis d'étudier l'influence de la température d'adsorption dans les capacités d'adsorption de siloxanes sur matériaux poreux. En effet, un déplacement vers un état de moindre capacité augmente avec la température.

Une perte de 30 mg.g<sup>-1</sup> a été retenue avec une augmentation de la température d'adsorption de 35 °C (de 25 °C à 60 °C, voir section 3.2.3 dans le chapitre précédent).

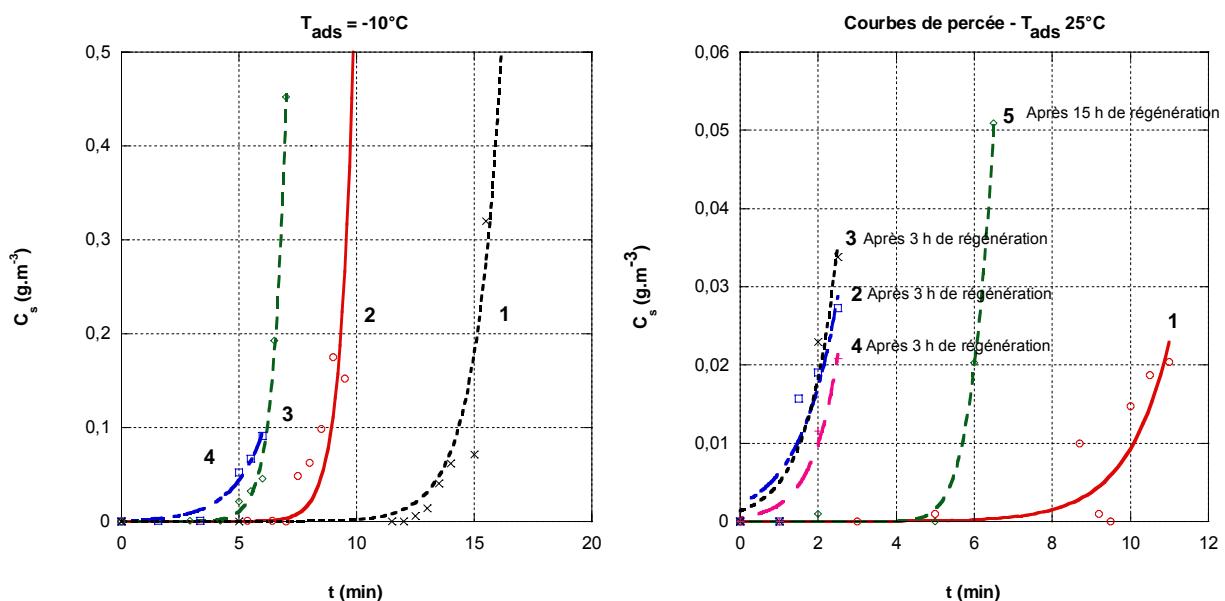
Des études réalisées par Schweigkofler M. et Niessner R., (2001) et par Hagmann M. et al (2001), montrent des capacités d'adsorption très élevées avec des températures d'adsorption de 5 °C et -70 °C (entre 88% et 99% d'efficacité

d'élimination des siloxanes respectivement).

Ainsi, deux cycles seront évalués, le premier à une température d'adsorption ambiante de 25 °C et le deuxième à une température plus faible de -10 °C.

La concentration en siloxane est ici augmentée pour obtenir des temps de percée relativement plus faibles et éviter l'encrassement du détecteur F.I.D. durant l'expérimentation. La comparaison entre 25 et -10 °C est néanmoins maintenue, les essais étant réalisés dans les mêmes conditions de concentration et de débit. A partir des résultats obtenus dans la section précédente, la température de régénération est établie à 105°C, un bon compromis entre les deux températures étudiées.

La Figure III- 11 présente les courbes de percée obtenues pour les cycles d'adsorption – désorption avec des températures d'adsorption 25°C et à -10°C.



**Figure III- 11 Courbes de percée successives à – 10°C et 25°C**

On observe très nettement une augmentation des capacités de traitement avec l'abaissement de la température de 25 à -10 °C. Concernant les adsorptions à 25 °C, une dernière régénération 5 fois plus longue (de 15H00) permet de retrouver de la capacité de traitement perdue à la 5<sup>ième</sup> adsorption.

L'utilisation du modèle de Clark est ici obtenue en intégrant la constante n comme un paramètre du modèle.

Les valeurs trouvées pour ces cycles d'adsorption – désorption sont rassemblées

sur le tableau ci-dessous.

No. Cycle	$C_o$ (g.m <sup>-3</sup> )	n	$A_c$	r	$R^2$
Température d'adsorption de -10 °C					
1	2,990	1,174	$5,35 \cdot 10^3$	0,628	0,998
2	3,806	2,871	$7,68 \cdot 10^7$	0,955	0,902
3	4,700	1,152	$8,51 \cdot 10^6$	2,127	0,999
4	5,290	2,300	$1,03 \cdot 10^6$	1,287	0,978
Température d'adsorption de 25 °C					
1	5,200	2,951	$4,32 \cdot 10^8$	1,263	0,913
2	3,789	1,011	0,7527	0,410	0,999
3	4,900	2,475	$8,44 \cdot 10^4$	1,506	0,934
4	5,220	2,237	$2,73 \cdot 10^4$	1,168	0,970
5	4,933	2,263	$1,176 \cdot 10^5$	1,918	0,987

Tableau III- 6 Paramètres du modèle de Clark pour les adsorptions à -10°C et 25°C

A partir de ce modèle, la capacité de traitement à la percée, fixée pour une concentration de sortie égale à 1 et 10 g.m<sup>-3</sup> sont rassemblées dans le tableau ci-après.

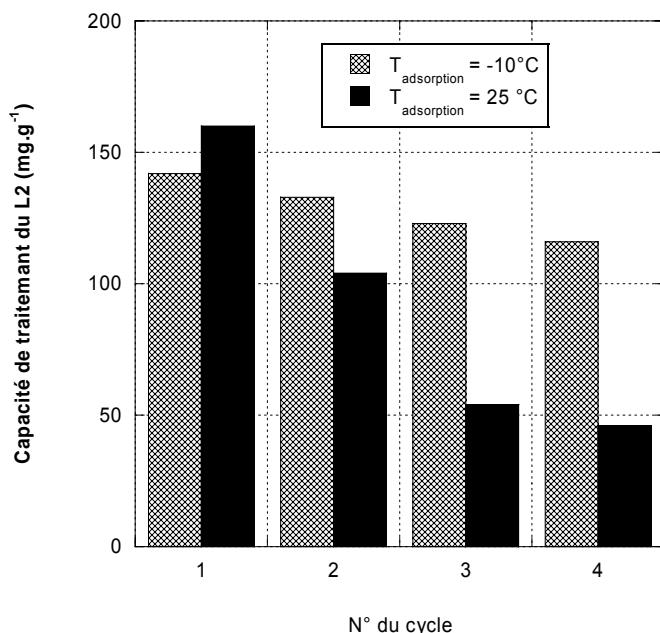
No. Cycle	$T_p$ (min) ( $C_s = 1$ mg.m <sup>-3</sup> )	$q_p$ (mg.g <sup>-1</sup> ) ( $C_s = 1$ mg.m <sup>-3</sup> )	$T_p$ (min) ( $C_s = 10$ mg.m <sup>-3</sup> )	$q_p$ (mg.g <sup>-1</sup> ) ( $C_s = 10$ mg.m <sup>-3</sup> )
Température d'adsorption de -10 °C				
1	12,3	130	13,4	142
2	5,5	74	9,9	133
3	7,2	120	7,4	123
4	3,8	71	6,2	116
Température d'adsorption de 25 °C				
1	5	92	12,1	160
2	5,5	78	6,6	104
3	1	20	3,1	54
4	1,1	20	2,9	46
5	1,6	50	3,1	61

Tableau III- 7 Capacités de traitement à la percée à -10 et 25°C en cycles

L'abaissement de la température d'adsorption de 25 à -10°C permet de pratiquement doubler la capacité de traitement en L2.

Même si les cycles ne sont pas encore tout à fait stabilisés, les capacités de traitement en cycle adsorption-désorption sont de l'ordre de 100 mg.g<sup>-1</sup> à -10°C et de 60 mg.g<sup>-1</sup> à 25°C (à la concentration de sortie de 10 mg.m<sup>-3</sup>)

La Figure III- 12 présente les capacités d'adsorption en cycle pour les deux températures d'adsorption.



**Figure III- 12 Capacité de traitement au cours des cycles : effet de la température d'adsorption**

### 3.2.4 Conclusion concernant les cycles adsorption – désorption

On retiendra des essais de cycles en dynamique d'adsorptions alternées par des phases de régénération :

- l'influence très importante de la température d'adsorption, montrant l'éventuel intérêt de refroidir le biogaz avant traitement. Cela aurait pour effet d'augmenter la capacité de traitement et diminuer la teneur en eau dans l'effluent. C'est aussi la quantité d'eau adsorbée et désorbée qui pourrait expliquer la variation de capacité dans les premiers cycles à 25 °C.
- Le peu d'effet de la température de régénération dans la gamme 90 °C – 140 °C, sur la capacité de traitement en cycle.
- L'importance de la durée de la régénération, en raison d'une cinétique de désorption relativement lente. Nous avons en effet observé une augmentation très significative de la capacité de traitement après une régénération de 15 heures comparée à celles de 3 heures.

On notera aussi le soin particulier qu'il faut apporter dans la mesure de siloxanes avec un détecteur à ionisation de flamme, en prenant soin de nettoyer régulièrement le détecteur du dépôt de silicium.

Les résultats obtenus en cycle adsorption – désorption, nous montrent de nouveau que si le traitement des siloxanes présents dans les biogaz est possible par

adsorption, on doit s'attendre à des capacités de traitement relativement faibles comparées à ce que l'on obtient avec des solvants classiques. Dans l'étude en réacteur statique, nous avons observé une baisse sensible de la capacité en présence essentiellement de CH<sub>4</sub>.

Ainsi, comme l'avaient laissé entrevoir les adsorptions en système statique, les résultats en système dynamique nous orientent vers un procédé cyclique, avec des régénérations *in situ*. Ayant observé des cinétiques de désorption relativement lentes, la méthode de chauffage aura ici un impact particulier. Celle qui a été utilisée dans ce chapitre est un chauffage de l'adsorbant par balayage d'air chaud. Dans l'optique d'une mise en œuvre industrielle de tissu de carbone activé, le chauffage électrique du matériau est une technologie ayant déjà montré son intérêt dans le traitement des Composés Organiques Volatils. Dans le 4<sup>ème</sup> chapitre qui sera consacré à la réalisation et au fonctionnement d'un système à échelle réduite, nous mettrons en œuvre ce mode de régénération. Le prochain chapitre est consacré à l'étude de la mise en œuvre de ce procédé de régénération.

## 4 Caractérisation électrique et thermique du tissu de carbone activé

Le chauffage électrique direct des tissus de carbone activé est un procédé qui est étudié depuis de nombreuses années et appliqué au traitement des émissions industrielles de solvant depuis quelques temps. Ces études ont exploré le comportement de la résistance électrique des tissus de carbone activé dans des gammes de température allant de 20 à 200 °C, en atmosphère sèche. La possibilité de réaliser les phases d'adsorption à basse température (inférieures à 0 °C), l'éventuelle présence de grandes quantités d'eau dans l'effluent, nous conduit à étudier ces mêmes caractéristiques électriques mais dans des conditions de température et d'humidité nouvelles.

### 4.1 Matériel et méthode

Des échantillons de tissu rectangulaire sont utilisés pour réaliser les mesures de comportement électrique et thermique. Ils sont munis d'un système de contact électrique sous forme de ruban en cuivre conducteur collé sur les bords de la pièce de tissu. Le principe général du montage expérimental et des mesures est présenté sur la Figure III- 13. Lorsque la pièce de tissu est alimentée en courant continu, une mesure de tension et d'intensité permet d'évaluer la résistance électrique ( $R=U/I$ ) et

la puissance électrique injectée. ( $P = UI$ ). Lorsque l'alimentation est coupée, la résistance électrique peut être mesurée au moyen d'un ohmmètre.

Les dimensions de la pièce de tissu sont mesurées et notées de la façon suivante :

$L$  : Longueur de tissu de contact à contact (hors contact)

$I$  : longueur de contact électrique (m ou cm)

On distinguera deux orientations différentes du tissu :

- le contact électrique parallèle aux lissières (// au fils de chaîne),
- le contact électrique  $\perp$  aux lisères (// fils de trame).

La première mise en œuvre est celle naturellement utilisée pour des réalisations industrielles.

Une caméra infrarouge (modèle FLIR A40M. avec une résolution de 320x240) permet d'observer l'homogénéité du chauffage électrique et de calculer par exemple la température moyenne d'une pièce de tissu chauffée par effet Joule.

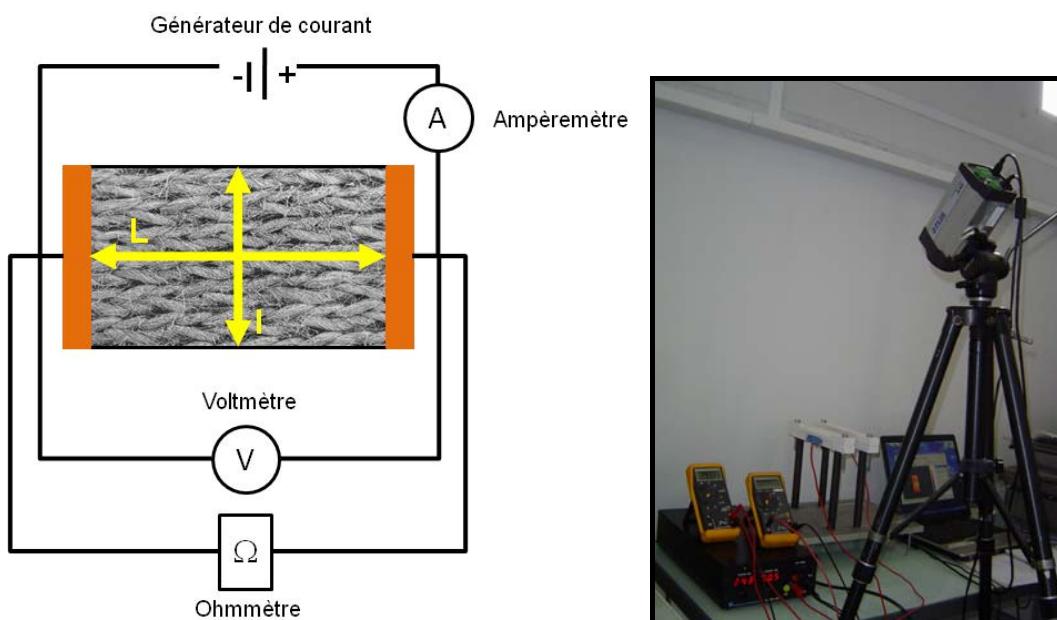


Figure III- 13 Principe général des caractérisations électriques

Sur la base de ce principe général, on distinguerá 2 montages différents en fonction de la gamme de température étudiée, et l'atmosphère du matériau.

Ainsi nous utiliserons un banc particulier pour les mesures dans la gamme de température allant de l'ambiante à 200°C, un autre pour la gamme -120°C à l'ambiante.

#### 4.1.1 Intervalle de température : 30 °C – 200 °C

Dans cette gamme de température, le tissu est chauffé par effet Joule et laissé à l'air libre. La procédure prévoit une chauffe à plus de 100°C pour désorber l'humidité puis des paliers de température pour les mesures de résistance électrique et les thermo-grammes.

#### 4.1.2 Intervalle de température : -120 °C – 30 °C

Pour obtenir des températures négatives, le tissu de carbone activé est placé dans une enceinte close à double paroi remplie d'azote liquide (Figure III- 14).Le tissu est supporté sur deux plaques isolantes recouvertes de cuivre pour assurer le contact électrique. La taille des échantillons est de 15 cm x 5 cm. A l'intérieur le tissu est connecté à un circuit électrique pour la mesure de résistance électrique au moyen d'un ohmmètre. Trois thermocouples sont disposés sur la pièce de tissu pour la mesure de température, deux autres mesures la température du ciel gazeux. Un système d'acquisition de données permet d'enregistrer les valeurs de résistance électrique et les températures pendant le refroidissement du tissu plus son retour à la température ambiante.



Figure III- 14 Schéma et montage expérimental de l'étude par effet Joule (-120 °C – 30 °C)

De plus l'enceinte étanche a été conçue pour pouvoir générer des humidités relatives contrôlées ainsi que des concentrations en siloxane différentes. En faisant varier le pourcentage d'humidité, il est possible d'observer l'effet de l'adsorption d'eau sur la résistance électrique du tissu. Pour l'adsorption de siloxanes, différents volumes de L2 sont injectés au moyen d'une seringue à liquide (25 µL, 50 µL, 100 µL, 150 µL et 250 µL). La quantité de siloxanes adsorbée est calculée connaissant l'isotherme et la concentration initiale.

## 4.2 Modélisation

Les caractéristiques électriques nécessaires au dimensionnement et au contrôle commande d'un filtre en tissu de carbone activé doivent rendre compte de l'évolution de la résistance électrique du filtre avec la température, dans des conditions d'adsorption données. Pour cela la littérature présente quelques modèles régulièrement utilisés et bien connus pour rendre compte de l'évolution de la résistance électrique d'un matériau en fonction de sa température. Néanmoins, il reste encore difficile de dire quel est le plus adapté au comportement des tissus de carbone activé. Différents modèles seront donc utilisés afin d'obtenir les meilleures corrélations possibles.

### 4.2.1 Résistance électrique d'une pièce de tissu en fonction de sa géométrie

Les tissus de carbone activé peuvent être considérés à l'échelle macroscopique comme des matériaux électriquement continus pour lesquels on peut définir une résistivité électrique intrinsèque. En général, pour les conducteurs électriques cette résistivité est donnée par la relation :

$$R(L, I, e) = \frac{\rho}{e} \frac{L}{I} \quad \text{Eq III - 3}$$

où  $R(L, I, e)$  est la résistance électrique d'un matériau ayant les cotes:  $L \times I \times e$  avec,

$e$  : épaisseur de matériau (m).

$L$  : Longueur de contact à contact (m).

$I$  : longueur du contact électrique (m).

Parce qu'il est difficile de définir et de mesurer une épaisseur de tissu, pour ces matériaux fibreux nous préférerons, à la résistivité définir le paramètre  $R_{1/1} = \rho/e$

Ainsi la résistivité électrique d'une pièce de tissu de dimension  $L \times l$  est égale à :

$$R(L, l) = R_{1/1} \frac{L}{l} \quad \text{Eq III - 4}$$

#### 4.2.2 Évolution de la résistance électrique en fonction de la température

Des études antérieures (Subrenat A. et al, 2001) ont montré sur une gamme de températures relativement étroite (290 - 450 K) qu'un modèle linéaire pouvait être utilisé. C'est celui des conducteurs électriques classiques (Nasar A.S., 1989) :

$$R(T) = R(T_0) [1 + \alpha_o(T - T_0)] \quad \text{Eq III - 5}$$

avec,

$R$  : résistivité électrique à la température  $T$  ( $\Omega.m$ )

$R_0$  : résistivité électrique à la température  $T_0$  ( $\Omega.m$ )

$\alpha_o$  : coefficient thermique à la température ( $K^{-1}$ )

$T$  : température du matériau (K)

$T_0$  : température de référence (273 K)

Néanmoins un modèle exponentiel pourrait être utilisé et trouver sa pertinence pour une gamme de températures plus importante en particulier à basse température. Les lois exponentielles décrivent les comportements électriques des semi-conducteurs (Steinhart, J. S. and Hart S. R. 1968) et des thermistances à coefficient thermique négatif (CTN). Cette variation peut se mettre sous la forme générale suivante :

$$R(T) = R(T_0) * e^{\alpha \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad \text{Eq III - 6}$$

avec,

$R(T)$  : Valeur de la résistance électrique du matériau à la température  $T$  ( $\Omega$ )

$R(T_0)$  : Valeur de la résistance du capteur à la température de référence  $T_0$  ( $\Omega$ )

$T$  : Température (K)

$T_0$  : Température de référence (K)

$\alpha$  : Constante de l'équation.

#### 4.2.3 Pertes thermiques

En système ouvert, l'évaluation des pertes thermiques fournit des ordres de grandeurs d'énergie nécessaires au chauffage du matériau. A l'équilibre thermique, la puissance électrique est dissipée par convection naturelle et rayonnement.

Les pertes par convection se mettent sous la forme :

$$P = A_c h(T - T_o)^{0,25} \quad \text{Eq III - 7}$$

avec,  $A_c$  la surface de convection, et  $h$  le coefficient d'échange convectif

Baudu (1990) établit pour le coefficient de transfert  $h$  pour les tissus la relation suivante :

$$h = 2,16 (T - T_o) \quad \text{Eq III - 8}$$

Les transferts par rayonnement pour des tissus assimilés à des corps noirs s'écrivent sous la forme :

$$P = A_r 5,77 \cdot 10^{-8} (T^4 - T_o^4) \quad \text{Eq III - 9}$$

avec,  $A_r$  la surface de rayonnement.

Ainsi à l'état d'équilibre dans les conditions expérimentales que nous avons utilisé, la puissance électrique dissipée est fonction de la surface d'échange thermique de tissu (considérant la surface de rayonnement et de convection comme identiques) et s'écrit :

$$P = UI = A_{th.} (5,67 \cdot 10^{-8} (T^4 - T_o^4) + 2,16(T - T_o)^{1,25}) \quad \text{Eq III - 10}$$

Un tel modèle suppose évidemment de nombreuses approximations, il considère en particulier le tissu de carbone activé comme un corps noir, d'émissivité égale à 1, et la surface d'échange thermique par rayonnement et convection comme identique. Ces approximations sont compensées et corrigées par la valeur du ratio entre la surface visuelle de tissu et celle d'échange thermique.

## 4.3 Résultats et discussion

### 4.3.1 Résistance électrique d'une pièce de tissu en fonction de sa géométrie

Les modèles de comportement électrique définissent une grandeur caractéristique indépendante de la géométrie du matériau. Pour les tissus, cette grandeur est notée :  $R_{1/1} = \frac{\rho}{e}$ .

Nous allons donc commencer par vérifier cette propriété à différentes températures d'équilibre. Ainsi, pour des rapports de dimensions différentes, la résistance électrique de quatre pièces de tissu est mesurée à 30, 100, 150 et 200°C. Les résultats sont présentés sur la Figure III- 15.

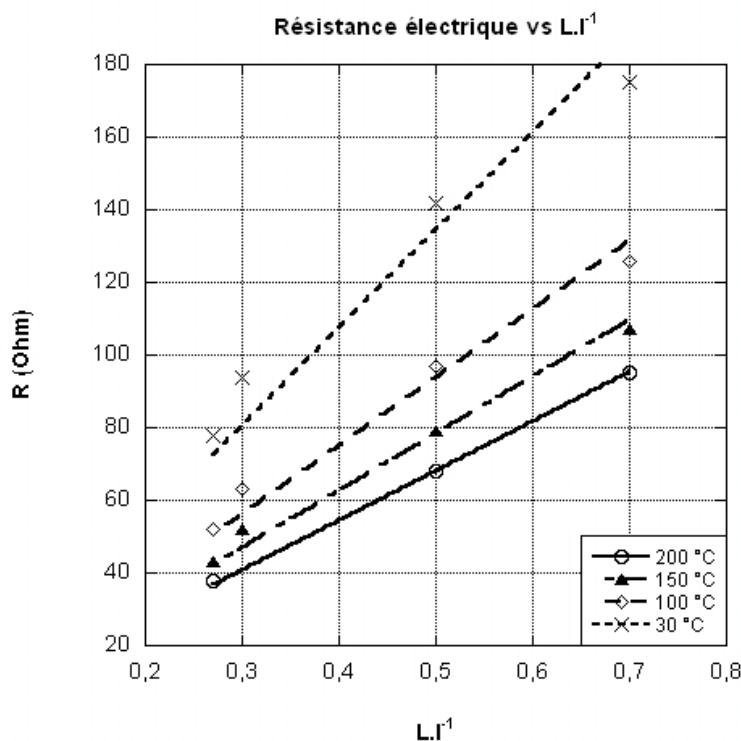


Figure III- 15 Résistance électrique en fonction de la géométrie du tissu

Une corrélation linéaire est facilement trouvée :  $R_{L/l} = R_{1/1} \frac{L}{l}$ . Pour chaque température d'équilibre la valeur  $R_{1/1}$  est reportée dans le Tableau III- 8. Les coefficients de corrélation trouvés valident une fois de plus la relation de linéarité.

Température (°C)	$R_{1/1}$ ( $\Omega$ )	$R^2$
30	268,87	0,962
100	187,88	0,987
150	156,84	0,923
200	136,25	0,999

Tableau III- 8 Résistivité électrique d'un tissu de carbone activé

Ainsi,  $R_{1/1}$  est bien une caractéristique intrinsèque du matériau. Nous l'utiliserons pour la présentation des résultats à suivre.

#### 4.3.2 Homogénéité du chauffage électrique : thermogrammes

La Figure III- 16 présente quelques exemples de photographies de pièces de tissu chauffées électriquement. Le contact électrique est placé parallèlement aux lisières du tissu. On observe dans cette configuration une excellente homogénéité du chauffage électrique.

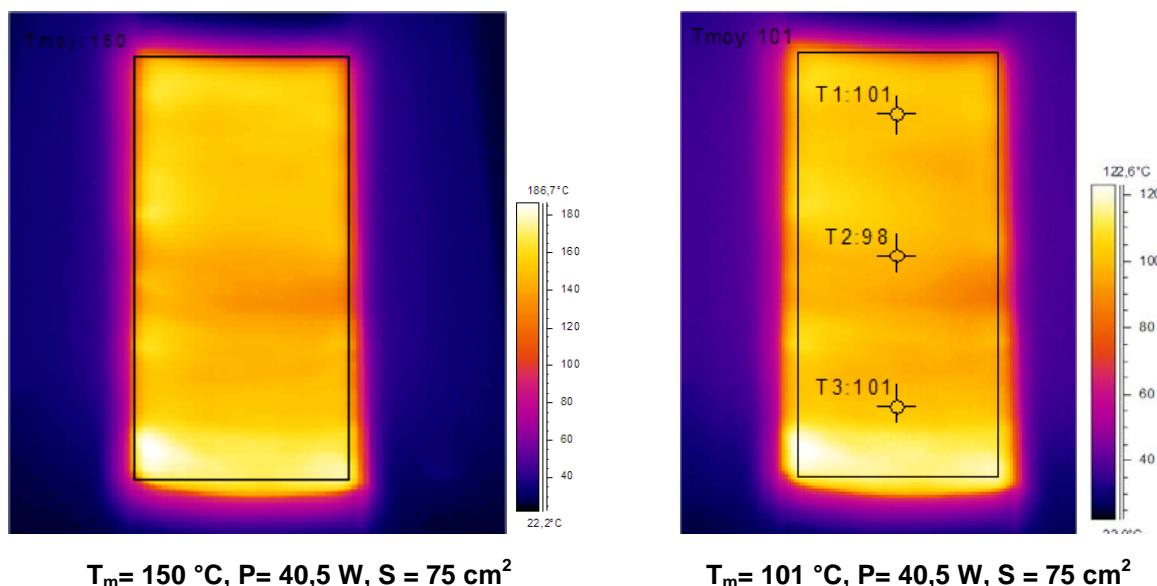


Figure III- 16 Thermogrammes de pièces de tissu FM 30 K contacts électriques // aux lisières

La Figure III- 17 présente un exemple de photographie d'une pièce de tissu dont le contact électrique est placé orthogonalement aux lisières du tissu. Dans un grand nombre d'essais de chauffage, une forte hétérogénéité du chauffage est observée.

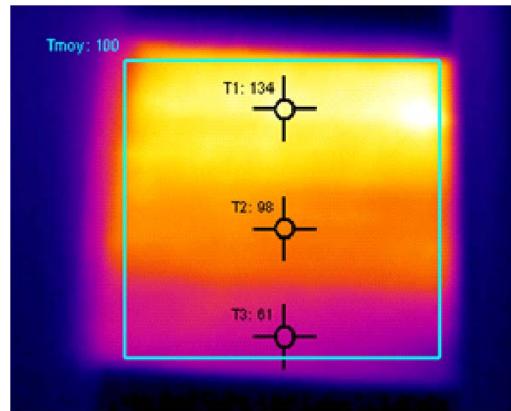


Figure III- 17 Thermogrammes de pièces de tissu FM 30 K contacts électriques  $\perp$  aux lisères

Lorsqu'une pièce de tissu est alimentée en courant continu sous une tension fixée, la température locale atteinte est liée à la résistivité locale du matériau. Celle-ci dépend de la porosité du tissu (taux de vide des fibres carbonées). Si telle était la raison, l'orientation du tissu n'aura pas d'influence sur la distribution de température. On peut donc imaginer que des tensions mécaniques ont été appliquées dans le sens de déroulement de la bande de tissu soit au moment du tissage du précurseur, soit lors de la carbonisation et activation du matériau. Or, il a déjà été observé qu'une tension mécanique entraîne une diminution de la résistivité. Cela est confirmé par les mesures de résistance électrique, en fonction de l'orientation (Figure III- 18). On observe aussi une bonne reproductibilité des mesures de résistance électrique.

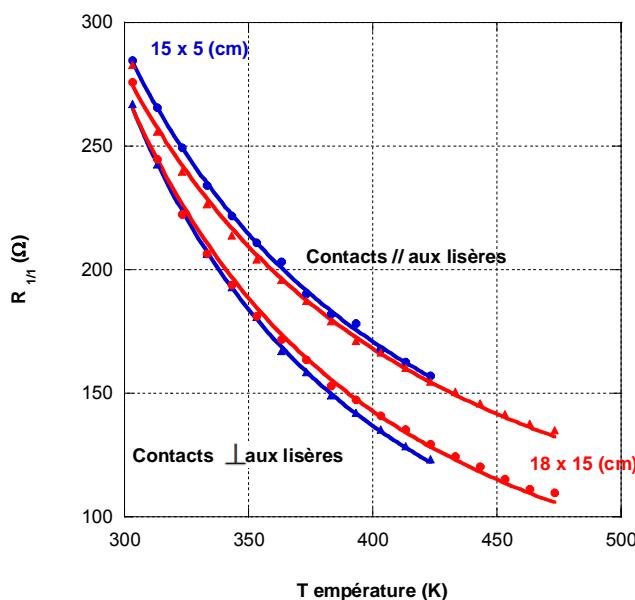


Figure III- 18 Résistance électrique du FM 30 K en fonction de l'orientation du tissu

Ainsi  $R$  est plus faible, donc la puissance dissipée sous tension constante plus importante :  $P = UI = \frac{U^2}{R} \nearrow$  lorsque  $R \searrow$ .

Dans la suite de l'étude nous orienterons toujours les contacts parallèlement aux lisières du tissu, pour des raisons donc d'homogénéité du chauffage et aussi parce que c'est l'orientation obligatoire d'une mise en œuvre industrielle.

#### 4.3.3 Résistivité en fonction de la température

La valeur de la relation de la résistance électrique par rapport à la température permet de classer les matériaux en trois différents groupes : les métaux, les semi-conducteurs et les isolants. Le comportement de la résistance électrique du charbon actif en tissu est équivalent à celui d'une thermistance à coefficient négatif. Il a été observé dans des gammes de température allant de l'ambiante à 200°C, des tissus pour lesquels la loi d'ohm s'applique, et par conséquent  $R(T)$  est une fonction linéaire. Pour le tissu étudié ici (le FM 30 K), on observe une variation exponentielle de la résistance avec la température. On verra que ce comportement est vérifié dans une gamme de température plus grande (de -120°C à 200°C).

Dans un premier temps, des échantillons sont chauffés jusqu'à 200°C, puis les paliers successifs de température permettent de tracer la courbe  $R_{1/1}(T)$  du FM 30 K dans la gamme 20 à 200°C. Il apparaît clairement dans ce cas, que le modèle exponentiel de Steinhart et Hart est plus pertinent qu'un modèle linéaire (Figure III- 19).

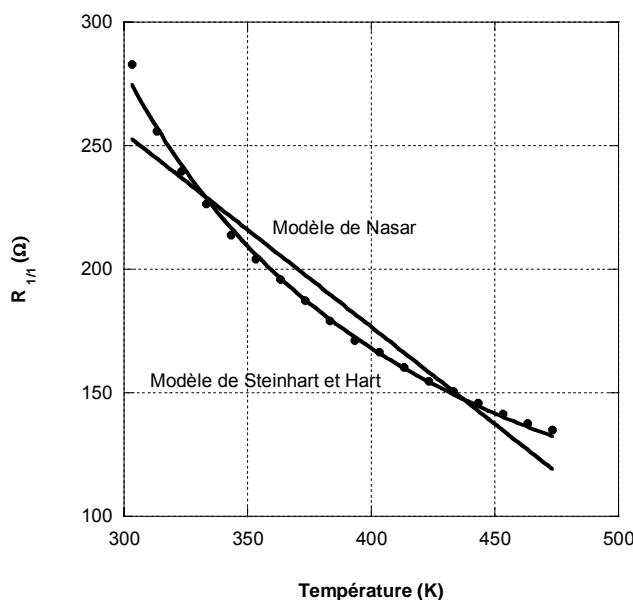


Figure III- 19 Résistivité électrique du FM 30 K dans la gamme 20-200°C

Les paramètres du modèle de Steinhart sont donnés dans le Tableau III- 9.

$R_{1/1} (T_0)$	$\alpha$	$R^2$
294,5	615,35	0,998

Tableau III- 9 Paramètres du modèle de Steinhart et Hart pour le FM 30 K entre 200 et 20°C

Quelques données expérimentales disponibles au laboratoire, ont permis de vérifier la pertinence de ce modèle sur d'autres tissus de carbone activé (Figure III- 20).

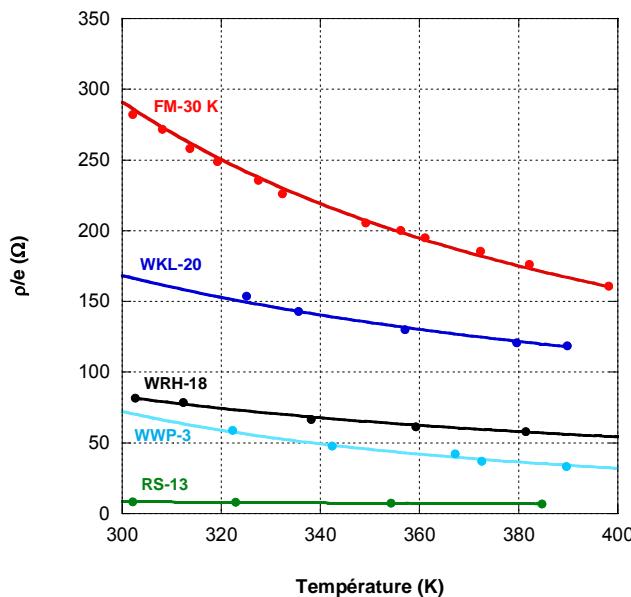


Figure III- 20 Résistivité électrique de différents tissus dans la gamme 20-200°C

Les paramètres de modélisation sont présents dans le Tableau III- 10. On y observe des valeurs du paramètre  $\alpha$  assez faibles (exemple le RS-1301) pour lesquels la variation sur ce domaine de température est pratiquement linéaire.

	$R_{1/1} (T_0)$	$\alpha$	$R^2$
RS-1301	8,55	267,8	0,997
WRH-18	86,04	508,46	0,994
WKL-20	174,47	462,17	0,992
WWP-3	77,84	975,9	0,995
FM-30 K	308,05	724,55	0,996
FM-10	5,20	623,1	0,998
FM-100	2,73	832,06	0,999

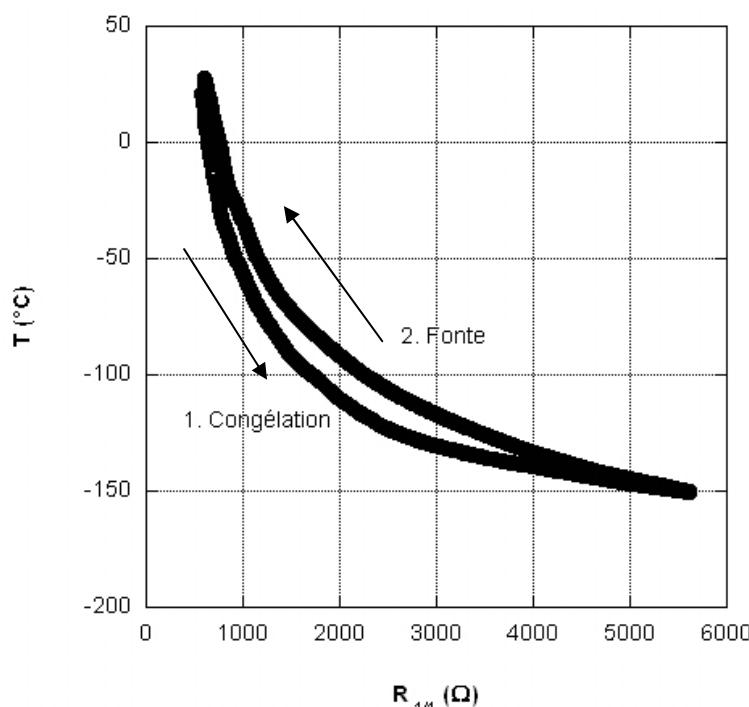
Tableau III- 10 Paramètres du modèle de Steinhart et Hart pour différents tissus

Pour réaliser les mesures de résistivité dans les températures inférieures à 0°C, les échantillons sont placés dans un autre montage décrit dans le § 4.1.2. Ainsi, le protocole expérimental a pour conséquence :

- des mesures de résistivité sur matériau sec (de 200°C à 20°C),
- l'adsorption d'humidité entre 20 et 0°C,
- la solidification de l'eau adsorbée entre 0 et -120°C.

Cela pourrait avoir un fort impact sur le comportement électrique et les valeurs de résistivité obtenues.

Ainsi des mesures de résistivité sont faites pendant la baisse de température (de 20 à -120°C). L'alimentation en azote liquide de l'enceinte est stoppée, la résistivité est alors mesurée pendant le réchauffement du matériau (de -120°C à 20°C). La Figure III- 21 présente les résultats ainsi obtenus.



**Figure III- 21 Résistance électrique du FM 30 K pendant un cycle de température :**  
**20°C →-120°C→20°C**

On observe une hystérésis, qui n'apparaît pas sur des cycles de température : 20°C→200°C→20°C.

Ce type de comportement (dans cette gamme de température) est typique de

celui de l'eau, lorsqu'elle contient peu d'ions en solution (Hoan T. B, 1984). L'eau pure est en réalité un isolant, qui conduit mal l'électricité. Cependant l'eau est connue pour être un bon solvant et contient des quantités variables de solutés dissous, principalement sous forme de sels dissociés de sodium, de magnésium, de calcium, et de potassium. L'eau possède alors une certaine conductivité électrique.

Dans le cas où une solution d'eau est congelée, les molécules des composants dont le point de congélation est le plus haut gélent en premier. Ce sont les molécules d'eau qui gélent avant celles des sels dissociés. Il y a donc un effet de "rejet d'impureté". Ainsi, quand on passe du régime de congélation au régime de fonte, la résistance électrique de la glace augmente (Figure III- 22).

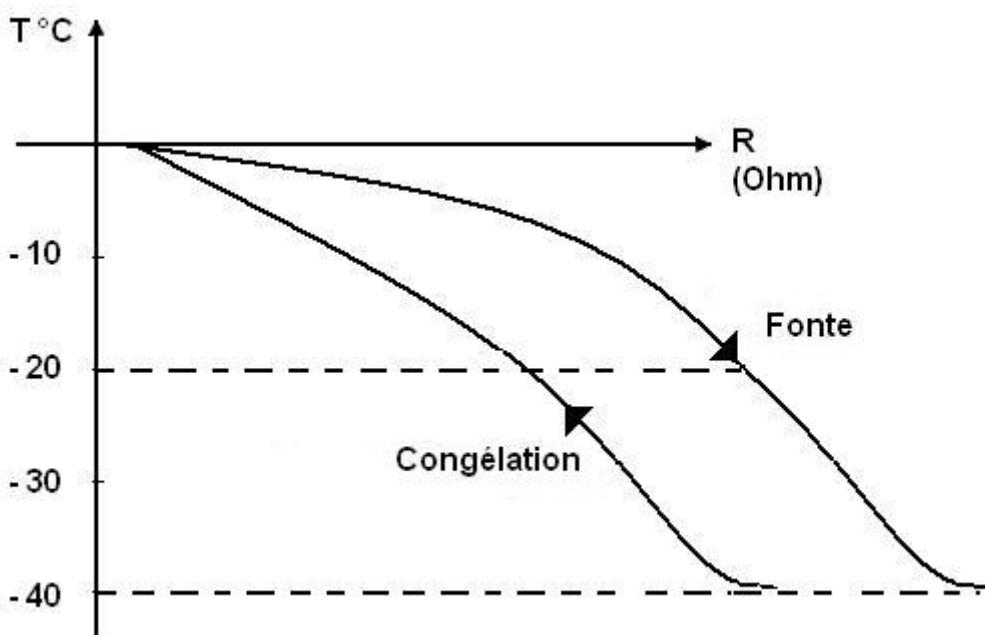
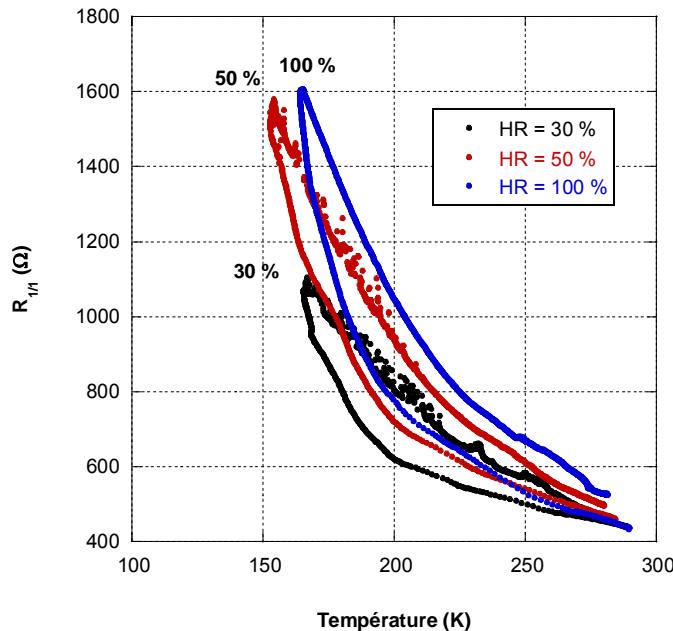


Figure III- 22 Hystérésis de la courbe donnant la température versus la résistance pour de la glace (Hoan T. B, 1984)

Ce serait donc l'eau adsorbée dans la porosité du matériau qui induirait ce comportement. Pour une température fixée, les quantités d'eau adsorbées décalent la résistance électrique de l'adsorbant et provoque une hystérésis dans le cycle congélation – fonte. Les biogaz étant des effluents dont le taux d'humidité est élevé, en absence de prétraitement, il faut s'attendre à adsorber des quantités importantes d'eau. Il est donc nécessaire d'en évaluer l'impact sur le comportement électrique du tissu. Ainsi des mesures de résistance électrique ont été réalisées dans des atmosphères à l'humidité relative contrôlée (en eau déionisée) par balayage d'air

humide. Les résultats sont présentés sur la Figure III- 23. On observe toujours l'hystérésis du cycle, et une augmentation de la résistance électrique avec le taux d'humidité et donc la quantité d'eau adsorbée.



**Figure III- 23 Cycles congélation – Fonte en fonction du taux d'humidité relative**

Le modèle de Steinhart et Hart continue de s'appliquer aux variations de résistivité en fonction de la température, que ce soit pour le régime de congélation que pour celui de fonte. On observe des valeurs du modèle entre les deux régimes. Dans tous les cas, on observe une augmentation du paramètre  $\beta$  avec le taux d'humidité et une augmentation globale de la résistance électrique aux faibles températures.

% H	Régime Congélation			Régime Fonte		
	R <sub>11</sub> (T <sub>0</sub> ) (Ω)	B (K)	R <sup>2</sup>	R <sub>11</sub> (T <sub>0</sub> ) (Ω)	B (K)	R <sup>2</sup>
< 30 %	92,64	363,22	0,986	132,55	249,72	0,996
30 %	142,48	329,85	0,988	151,41	334,94	0,994
50 %	129,75	425,53	0,995	160,99	386,58	0,997
100 %	111,11	56782	0,987	169,58	439,36	0,998

**Tableau III- 11 Coefficients du modèle de Steinhart et Hart en régime de congélation et de fonte**

Si maintenant nous reprenons, les mesures de résistance électrique entre 200 et 20°C et celles entre 20 et -120°C sur le même graphe (Figure III- 24), on observe un décalage certainement lié à la prise d'humidité de l'échantillon.

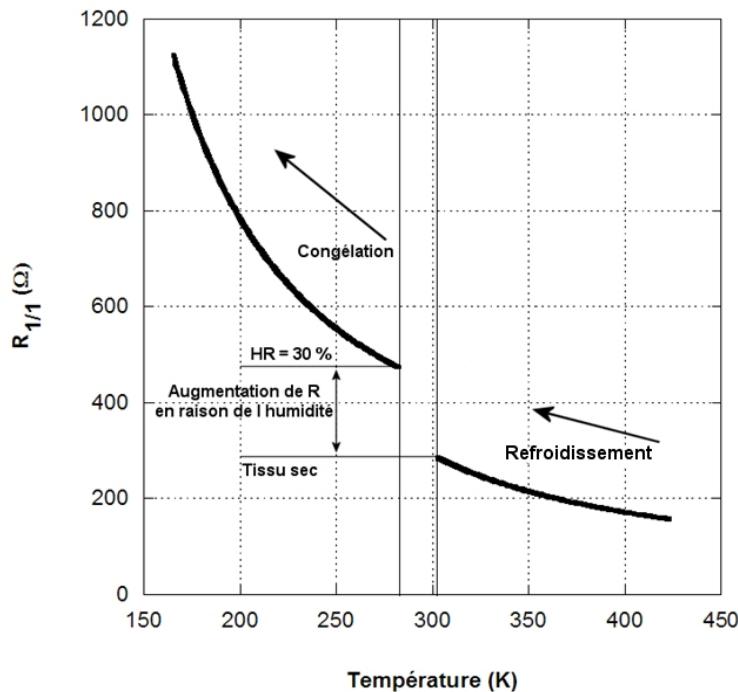


Figure III- 24 Variation de résistivité électrique d'un tissu sur une large gamme de température

Si on corrige ce décalage (Figure III- 25), le modèle de Steinhart rend très bien compte de l'évolution de la résistance électrique sur une gamme très large de température (-120 à 200°C).

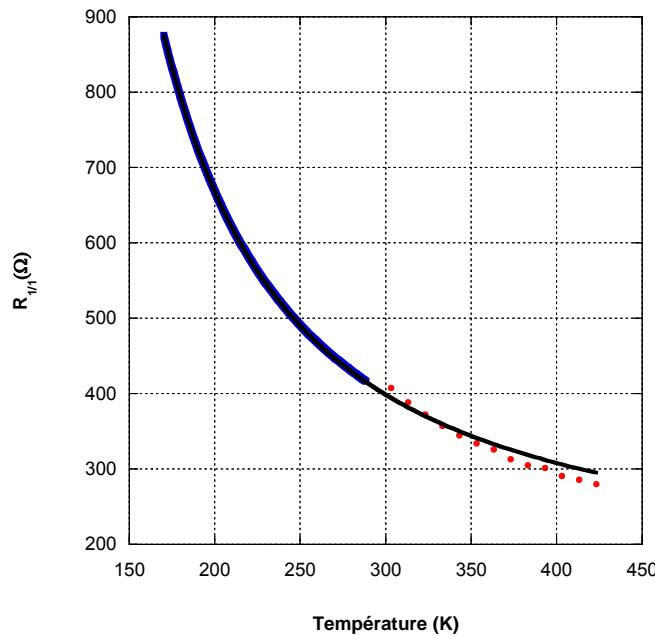


Figure III- 25 Résistivité électrique corrigée de l'effet de l'humidité

#### 4.3.4 Résistivité en fonction de la concentration des siloxanes adsorbés

Nous venons de voir à quel point l'adsorption d'eau pouvait influer sur la résistance électrique d'un tissu de carbone activé. Il est important pour la conduite du procédé de vérifier l'influence de l'adsorption de siloxanes. Ainsi de la même façon dont nous avons mesuré l'effet de l'humidité, nous avons confiné l'échantillon dans une atmosphère contrôlée de siloxane. La température est ici maintenue constante ( $20^{\circ}\text{C}$ ). La résistivité électrique du matériau est enregistrée au cours du temps, au fur et à mesure de l'adsorption de L2. La Figure III- 26 présente les résultats obtenus pour différentes charges en L2.

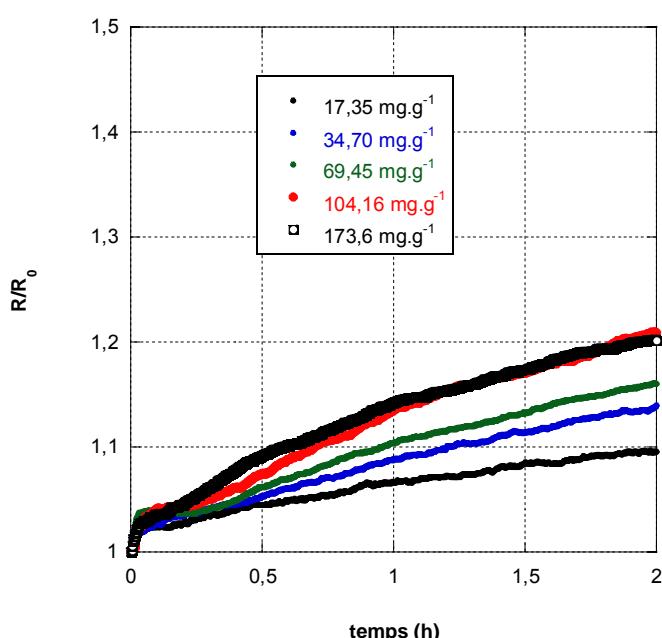


Figure III- 26 Résistivité du FM 30 K en fonction de la quantité de siloxane adsorbé

On observe une augmentation relative comprise entre 10 et 20 % de la résistivité du matériau. Celle-ci augmente avec la charge en siloxane et semble atteindre une valeur maximale à partir de  $100 \text{ mg.g}^{-1}$  de L2 adsorbé. La variation semble linéaire, jusqu'à une certaine valeur plafond (Figure III- 27).

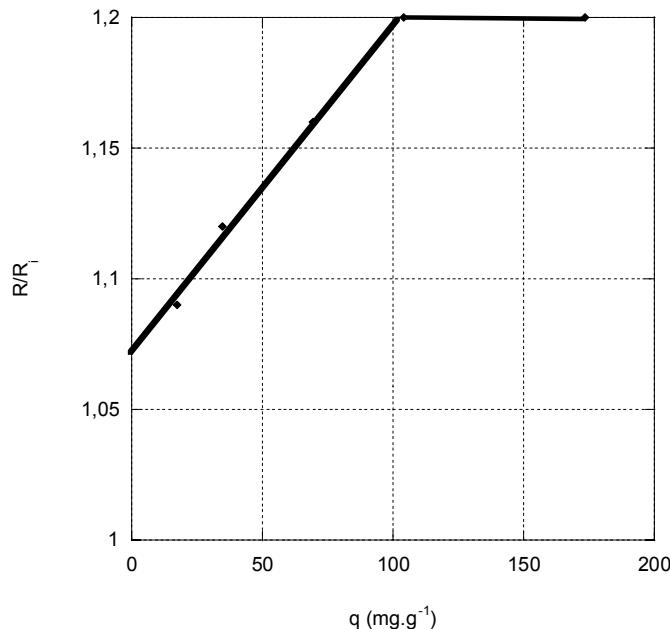


Figure III- 27 Variation de la résistivité électrique avec la charge L2

#### 4.3.5 Pertes thermiques à l'équilibre

Enfin un dernier point à aborder dans l'étude des conditions opératoires de fonctionnement est celui du temps de montée en température et de refroidissement. Conformément à des résultats précédemment publiés (Subrenat, 1999), en système ouvert à l'équilibre thermique, la puissance électrique est dissipée par convection et par rayonnement.

Un modèle simple d'échanges thermique permet de rendre compte de ces échanges en considérant comme surface d'échange thermique, 1,1 à 1,2 fois la surface géométrique du tissu mis en œuvre.

La Figure III – 28 représente les courbes de puissances électriques ( $\text{kW/m}^2$ ) en fonction de la température d'équilibre du matériau pour des échantillons de différentes tailles. On observe que la puissance dissipée est proportionnelle à la surface de l'échantillon. Pour le tissu FM 30 K, les pertes thermiques par rayonnement et convection naturelle s'écrivent :

$$P = 1,1 \ A_{apparente} (5,77 \cdot 10^{-8} (T^4 - T_o^4) + 2,16 (T - T_o)^{1,25}) \quad \text{Eq III - 11}$$

Avec,

$A_{apparente}$  : la surface apparente de tissu mis en œuvre.

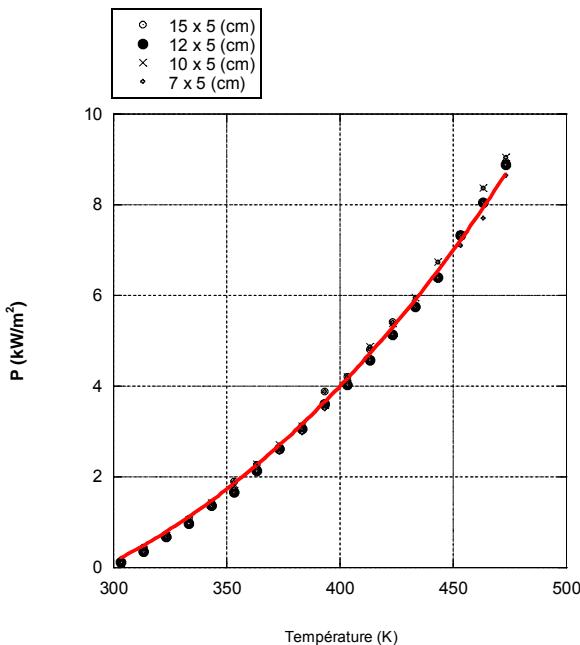


Figure III- 28 Pertes thermiques par rayonnement et convection naturelle d'échantillons de tissus de différentes tailles

#### 4.3.6 Cinétique de montée en température et de refroidissement d'une pièce de tissu

La caméra thermique permet d'enregistrer des séquences vidéo en temps réel. De ce fait, il est possible de tracer la variation de température moyenne d'une pièce de tissu lorsqu'une puissance électrique lui est appliquée. Un modèle simple basé sur un bilan énergétique permet de modéliser les courbes d'échauffement.

Il s'agit de calculer le temps nécessaire pour augmenter la température du matériau d'une unité connaissant la puissance électrique injectée et les pertes thermiques. Ainsi la différence des deux est consacrée à l'augmentation de température de matériau.

$$P = \frac{U^2}{R(T)} = \frac{M C_p \Delta T}{t} + 1,1 \text{ } A_{apparente} (5,67 \cdot 10^{-8} (T^4 - T_o^4) + 2,16 (T - T_o)^{1,25}) \quad \text{Eq III - 12}$$

Avec,

$\Delta T$  : Incrément de température (K), le pas du calcul

$t$  : Temps pour augmenter la température de  $\Delta T$  (s)

M : Masse de tissu de carbone activé

T : Température atteinte (K)

C<sub>p</sub> : Capacité calorifique du tissu (J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

D'où

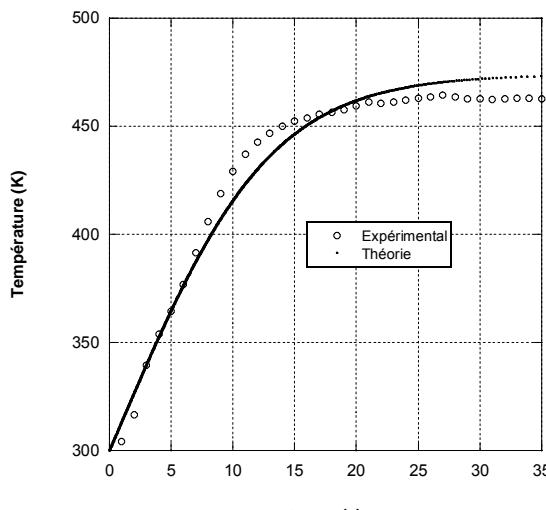
$$\frac{M C_p \Delta T}{t} = \frac{U^2}{R(T)} - 1,1 A_{apparente} (5,67 \cdot 10^{-8} (T^4 - T_o^4) + 2,16 (T - T_o)^{1,25}) \quad \text{Eq III - 13}$$

Ainsi,

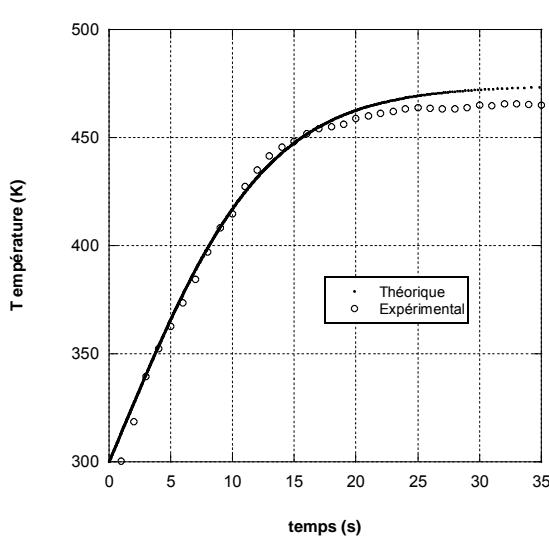
$$t(\Delta T, T, C_p) = \frac{M C_p \Delta T}{\frac{U^2}{R(T)} - 1,1 A_{apparente} (5,67 \cdot 10^{-8} (T^4 - T_o^4) + 2,16 (T - T_o)^{1,25})} \quad \text{Eq III - 14}$$

Le calcul peut ainsi être effectué jusqu'au point d'équilibre où la puissance électrique est intégralement dissipée dans les pertes thermiques. Le dénominateur devient nul. Une première expérimentation a permis de fixer la capacité calorifique du tissu à 2 J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

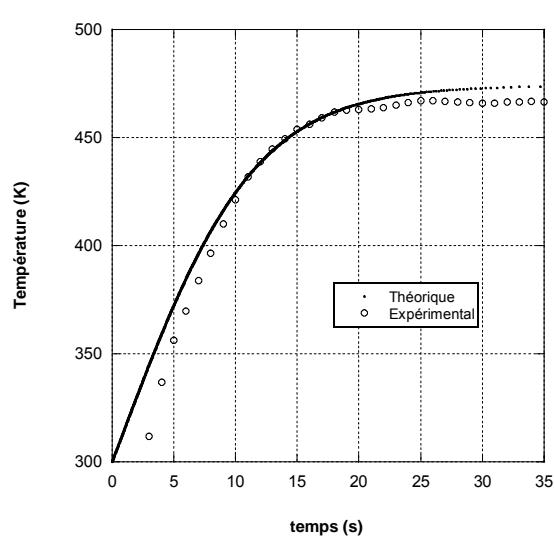
La Figure III- 29 présente les résultats expérimentaux obtenus pour deux tailles de tissu différentes comparé au modèle. Une très bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et le modèle est constatée.



Taille de l'échantillon 15 x 5 (cm)



Taille de l'échantillon 10 x 5 (cm)



Taille de l'échantillon 7 x 5 (cm)

**Figure III- 29 Montée en température de pièces de tissu alimentées en courant électrique**

De la même façon, on peut prévoir dans nos conditions expérimentales le refroidissement du tissu. La puissance électrique est alors nulle, l'équation 14 devient alors :

$$t(\Delta T, T) = \frac{M C_p \Delta T}{1,1 A_{apparente} (5,67 \cdot 10^{-8} (T^4 - T_o^4) + 2,16 (T - T_o)^{1,25})} \quad \text{Eq III - 15}$$

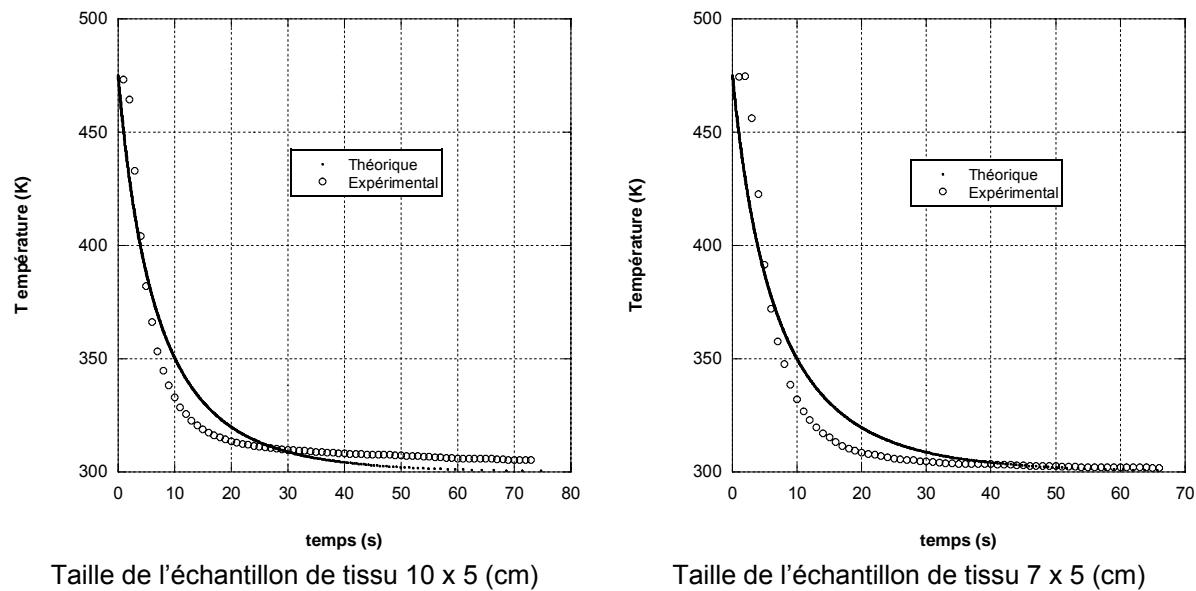


Figure III- 30 Refroidissement naturel de pièces de tissu

De nouveau une très bonne adéquation entre les mesures expérimentales et le modèle d'échanges thermique est constatée.

#### 4.3.7 Conclusion concernant les caractéristiques électriques et thermiques

On retiendra de l'étude des caractéristiques électriques et thermiques du tissu :

- l'augmentation exponentielle de la résistivité avec l'abaissement de la température du tissu et la bonne adéquation du modèle de Steinhart et Hart.
- L'influence très importante de l'eau adsorbée sur les valeurs de résistivité électrique, d'autant plus lorsqu'on refroidit le matériau (phénomène d'hystéresis).
- L'augmentation de la résistivité électrique avec l'adsorption de siloxanes.

A des températures inférieures à 0 °C un phénomène d'hystéresis est retrouvé. En effet, à faible température (au dessous de 0 °C) l'humidité dans le matériau gèle et affecte la valeur de la résistivité thermique. Cette valeur dépendra du type d'eau adsorbée par le matériau et du type de régime, dans ce cas le régime est en réalité un phénomène de congélation et de fonte.

Enfin, un modèle simple d'échange thermique et de bilan énergétique permet de prévoir les temps de chauffe et de refroidissement d'un tissu.

## 5 Conclusion générale

Après avoir sélectionné un matériau adsorbant au travers des résultats obtenus en réacteur statique, nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à l'influence des conditions opératoires de fonctionnement du procédé sur ces performances. Le procédé envisagé est un système de traitement par adsorption et régénération thermo-électrique. Des cycles en système dynamique adsorption - désorption, dans des conditions de températures différentes ont mis en évidence :

- l'influence de la température d'adsorption sur les capacités de traitement et l'intérêt de refroidir l'effluent,
- la possibilité de régénérer le tissu chargé en L2 à des températures relativement douces, mais avec une durée de désorption relativement longue.

Ainsi, l'idée d'un traitement des siloxanes par adsorption et thermo-désorption sur tissu de carbone activé semble pertinente. Les résultats laissent envisager une capacité de traitement du L2 en cycle de l'ordre de 40 à 60 mg.g<sup>-1</sup> pour une température de régénération de l'ordre de 100°C.

Etant donné les conditions de température et d'humidité relative particulières liées à cette application, l'influence de telles conditions sur la résistance électrique a aussi été évaluée. Quelques modèles simples de comportement électrique et thermique ont pu être validés, et permettront de concevoir et dimensionner des systèmes pour une utilisation en condition réelle.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

Alexander C., Sadiku M., Fundamentals of electric circuits, McGraw-Hill Science/Engineering/Math; 2 edition, January, 2003.

Baudu M., Etudes des interactios solutés-fibres de charbon actif- application à la régénération par effet joule. Thèse de doctorat N480, Université de Rennes, ENSCR, 1990.

Baudu M., Le Cloirec P., Martin G., Thermal regeneration by joule effect of activated carbon used for air treatment. Environmental Technology, 13 (5), 1992.

Cagnon B., Py X., Guillot A., et Stoeckli F., The effect of the carbonization/activation procedure on the microporous texture of the subsequent chars and active carbons, Elsevier, microporous and mesoporous materials, 57 pp 273-282, 2003.

Clark R. M., Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems, Env. Sci. Tech., 21 (6), pp. 574, 1987.

Dal Zotto P., Larre J. M., Merlet A., Picau L., Génie énergétique, éditions casteilla, 2003.

Freundlich H., Heller W., The adsorption of CIS and Trans – Azobenzene. J. Am. Chem. Soc., 61, 2228, 1939.

Hoan T. B., contribution à l'étude du mécanisme de développement de la décharge électrique en arc de contournement sur la surface de la glace conductrice, université de Quebec à chicoutimi, Juin, 1984.

Incropera, F. Fundamentals of heat & mass transfer, éditorial John Wiley & sons Inc (1990).

Klara S. M. et Palmgren G., Activated carbon cloth in electrical applications, Calgon Carbon Corporation pp. 536-537, 1999.

Kobayashi N, Ishii C, Kaneko K, Endo M. Gas adsorption effects on structural and electrical properties of activated carbon. J Chem Phys, 109, 5, pp.1983–1990, 1998.

Le Bot M., Bouzaza A., Martin G., Modélisation de la désorption in situ par effet Joule de COV sur tissu de charbon actif, Pollution atmosphérique, Septembre, 2007.

Le Cloirec P., Les composés organiques volatiles (COV) dans l'environnement, Tec & Doc, Lavoisier, 1998.

Le Leuch L.M., Subrenat A. Le Cloirec P., Hydrogen sulphide adsorption and oxidation onto activated carbon cloth: applications to odorous gaseous treatments. *Langmuir*, **19**, pp. 10869-10877, 2003.

Nakayama A., Suzuki K., Enoki T., Koga K., Endo M. et Shindo N., Electronic and magnetic properties of activated carbon fibers, Chemical Society of Japan, Tokyo, vol.69, n. 2, pp. 333-339, 1996.

Nasar AS. Electrical circuits, McGraw Hill, Boston, USA, 1989.

Sahel M., Ferrandon-Dusarti O., Dynamic adsorption on activated carbon in the liquid phase : comparison and simplification of different models, *Revue des sciences de l'eau*, 6, pp. 63-80, 1993.

Steinhart, J. S. and Hart S. R., "Calibration curves for thermistors", *Deep Sea Res.*, **15**, 497-503, 1968.

Subrenat A., Procédés de traitement d'air chargé en C.O.V. par adsorption – desorption sur tissu de charbon actif. *Thèse de doctorant, Université de Nantes, Ecole des Mines de Nantes*, 1999.

Subrenat A. Baléo J.N., Le Cloirec P., Blanc P.E., Electrical behaviour of activated carbon heated by the Joule effect: desorption application. *Carbon*, **39**, pp. 707-716, 2001.

Subrenat A., Le Cloirec P., Adsorption onto activated carbon cloths and electrothermal regeneration: its potential industrial applications, *J. Environ. Eng* 130, 3, pp. 249-257, 2004.

Subrenat A., Le Cloirec P., Industrial Applications of Adsorption onto Activated Carbon Cloths and Electro-thermal Regeneration, *J. Environ. Eng.*, 129, 12, pp. 1077-1084, 2003

Subrenat A., Le Cloirec P., Volatile organic compound (VOC) removal by adsorption onto activated carbon fiber cloth and electrothermal desorption: an industrial application, *Chem. Eng. Comm.*, 193, pp. 1-9, 2006.

Sullivan P. D., Grévillot G., Wander J. D. Et Hay K. J., Activated carbon fiber cloth electrothermal swing adsorption system, *Environmental Sciences Technology*, 38, 18 pp. 4865 – 4877, 2004.

Thomy A., Matecki M., Duval X., Adsorption de krypton sur membranes et fibres de carbone, *Carbon*, 9 (5), pp. 265, 1971.

Treybal R. E., Mass - transfer operations, McGraw-Hill Companies; 3 edition, January 1, 1980.

Yao M., Zhang Q., Hand D. W., Perram D. et Taylor R., Adsorption and regeneration on activated carbon fiber cloth for volatile organic compounds at indoor concentration levels, Department of Civil and Environmental Engineering, Michigan Technological University, Houghton, January, 2009.

Yu F. D., Luo L. A., Grévillot G., Electrothermal desorption using Joule effect on an activated carbon monolith, *J. Environ. Eng.* 130, 3, pp. 242-248, 2004.



# Chapitre IV

## Faisabilité industrielle d'un procédé cyclique d'adsorption - désorption

**C**e dernier chapitre est consacré à l'étude de la mise en œuvre industrielle d'un procédé de traitement par adsorption – désorption sur tissu de carbone activé. Une unité pilote de laboratoire est dimensionnée et mise en place pour réaliser des cycles adsorption-désorption de siloxanes. Cette conception s'appuie sur les résultats d'adsorption et de caractérisation présentés dans le chapitre précédent. L'évolution des performances du système au cours du temps sera ainsi suivie et évaluée. A la lumière de ces résultats, des scenarii industriels seront proposés et évalués et plus particulièrement la pertinence de réalisation d'un filtre industriel.

### 1 Étude de la pérennité d'un procédé par adsorption-désorption

#### 1.1 Matériel et méthode

Une unité pilote de laboratoire mettant en œuvre un filtre prototype est imaginée pour réaliser de façon automatique des phases de traitement de siloxanes alternant des phases de régénération thermique.

##### 1.1.1 Dimensionnement des filtres prototypes et caractérisation

La géométrie de filtre adoptée est celle d'un filtre cylindrique enroulé (Figure IV- 1). En effet, nous n'avons pas ici de contrainte de pertes de charge, nous pouvons donc adopter cette configuration simple à réaliser. Le tissu est enroulé sur une armature en fibre de verre et résine, prise entre deux flasques. Les contacts électriques sont disposés parallèlement aux lisières du tissu au niveau des flasques amont et aval. Un tel filtre est placé dans une canalisation, l'effluent circulant de l'extérieur du filtre vers l'intérieur.

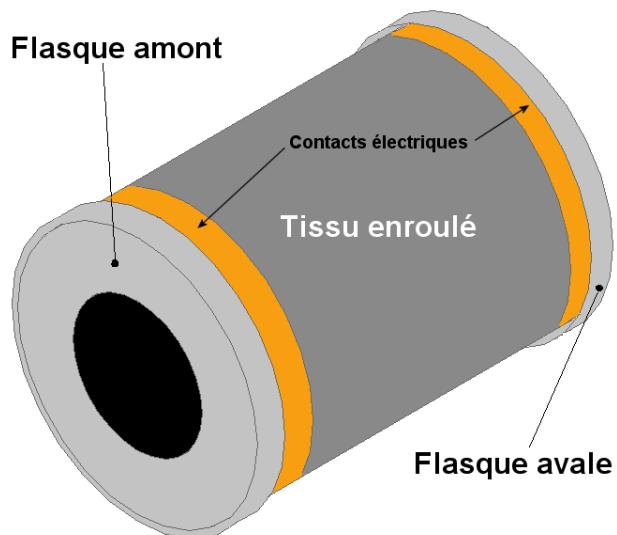


Figure IV- 1 Géométrie de filtre enroulé

Pour le dimensionnement du filtre il est tout d'abord indispensable de connaître la masse de tissu nécessaire à mettre en place. Pour ce fait, les caractéristiques suivantes sont établies :

- Concentration initiale à l'entrée du filtre,  $C_o L2 (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}) : 450$
- Concentration finale à la sortie du filtre,  $C_s (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}) : 0,1$
- Débit d'air chargé en siloxanes,  $Q (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}) : 2,46$
- Capacité d'adsorption de siloxanes,  $q_{\max} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) : 40$

Le temps de désorption est établi à 1 heure, ainsi le temps d'adsorption sera de 20 min (0,3h). La Figure IV- 2 présente les détails du calcul.

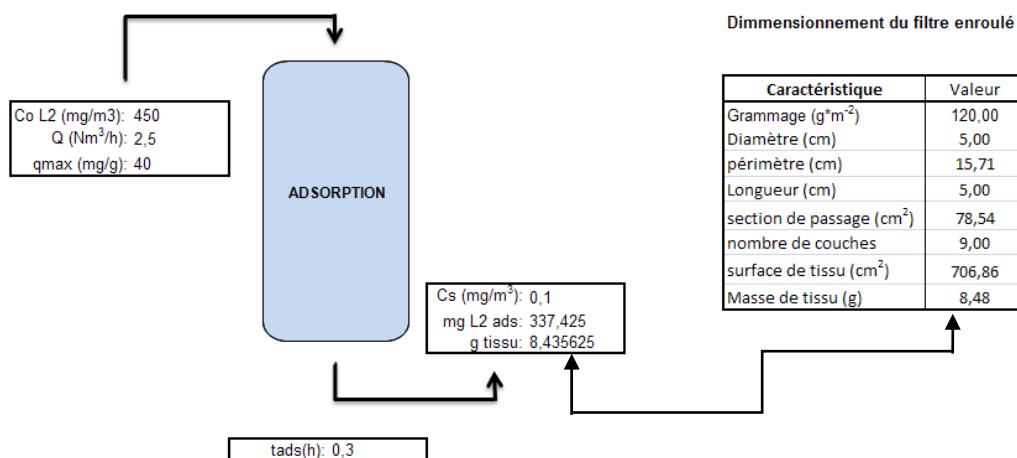


Figure IV- 2 Dimensionnement des filtres prototypes

Un filtre contenant 8 g de tissu est utilisé pour ces expériences. Ses dimensions sont données dans le Tableau IV- 1.

Filtre	Hauteur du filtre (cm)	Nombre de couches	Section passage (cm <sup>2</sup> )	Surface totale (cm <sup>2</sup> )	Grammage (g.m <sup>-2</sup> )	Masse (g)
Filtre 1 (5x5)	5	9	78,5	706,85	120	7,7

Tableau IV- 1 Caractéristiques du filtre

La Figure IV- 3 présente un exemple de thermogramme d'un filtre prototype. On observe une excellente homogénéité de la température du tissu lorsque le filtre est alimenté en courant électrique.

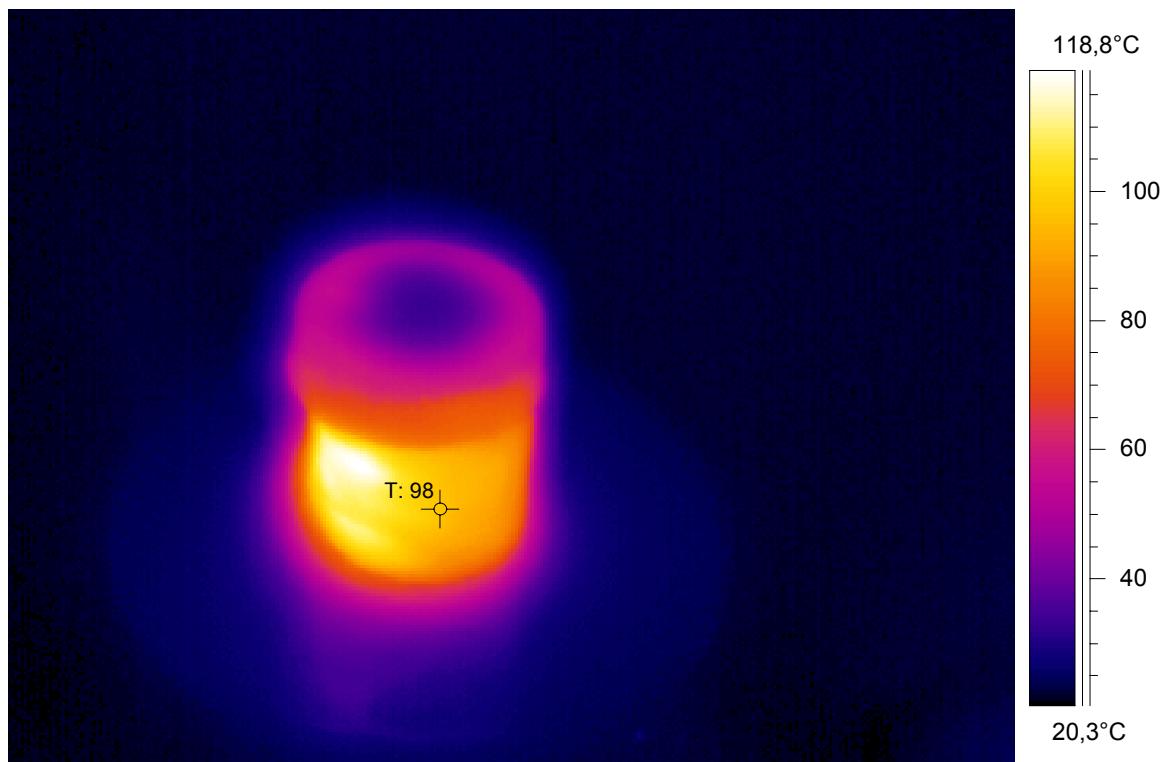


Figure IV- 3 Thermogramme du filtre 1

De la même façon que pour les pièces de tissu, il est possible de tracer l'évolution de la résistance électrique du filtre en fonction de la température. Les résultats expérimentaux sont comparés à l'estimation provenant de la caractérisation du tissu :

$$R_{\text{Filtre}}(T) = \frac{5}{141} 280 * e^{600(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})} \quad \text{Eq IV - 1}$$

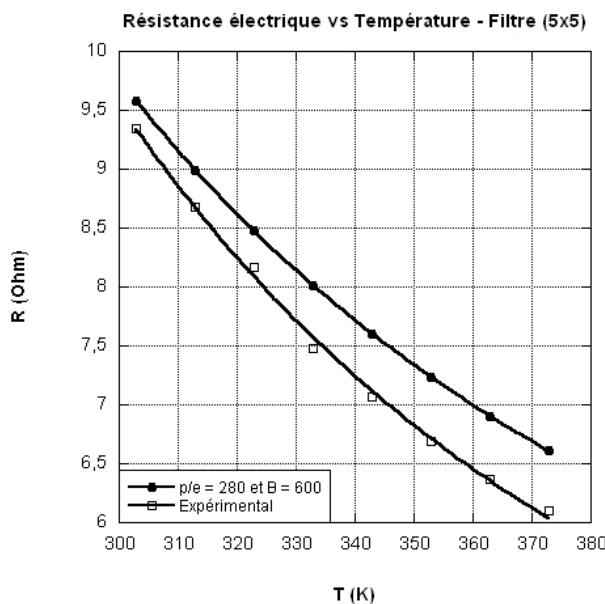


Figure IV- 4 Résistance électrique du filtre prototype en fonction de sa température

L'écart observé entre les valeurs calculées et mesurées tient à la petite taille du filtre et l'hétérogénéité du matériau et à l'utilisation d'un autre lot de tissu FM 30 K.

De la même manière que la puissance électrique, la puissance dissipée du filtre à l'équilibre thermique peut être comparée au modèle établi pour une pièce de tissu. Pour le filtre la surface d'échange thermique est celle de la face intérieure et extérieure du filtre, à savoir :  $1,1 (2\pi Dh)$

La puissance dissipée par le filtre s'écrit donc :

$$P = 1,1 (2\pi Dh) (5,67^{-8}(T^4 - T_o^4) + 2,16(T - T_o)^{1,25}) \quad \text{Eq IV - 2}$$

On observe de nouveau une bonne adéquation entre le modèle d'échange thermique et les mesures expérimentales.

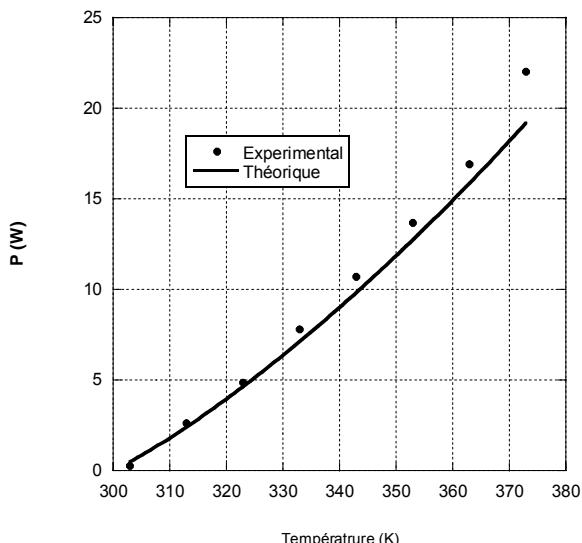


Figure IV- 5 Puissance dissipée par le filtre à l'équilibre

### 1.1.2 Unité pilote

Le filtre tel que défini et réalisé est disposé dans une unité pilote de laboratoire (Figure IV- 6).

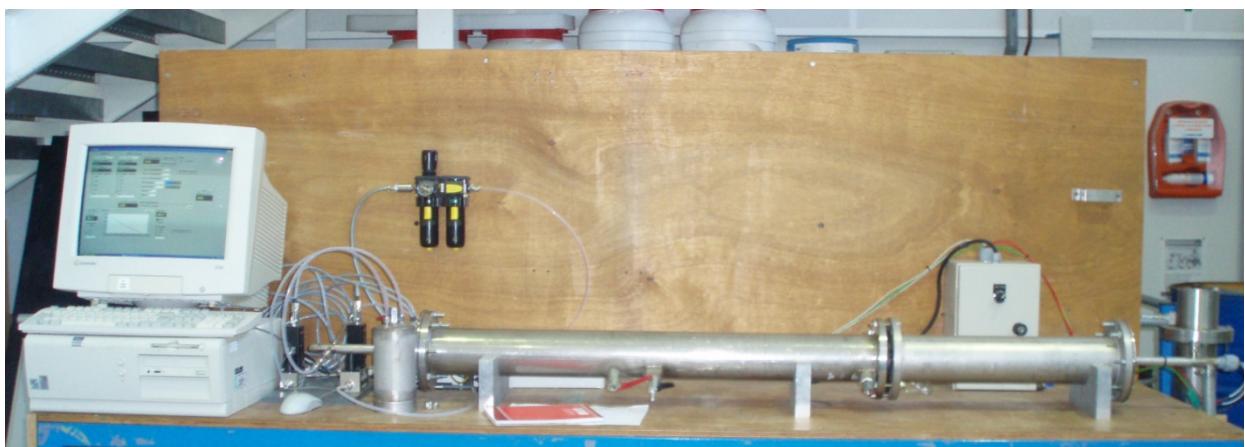


Figure IV- 6 Unité pilote d'adsorption-désorption

Le filtre est placé à l'intérieur d'une canalisation en inox de 10 cm de diamètre. Il est alors alimenté par de l'air chargé en siloxane pendant les phases de traitement et chauffé électriquement pendant les phases de régénération. Les désorptions sont réalisées à co-courant des adsorptions (Figure IV- 7).

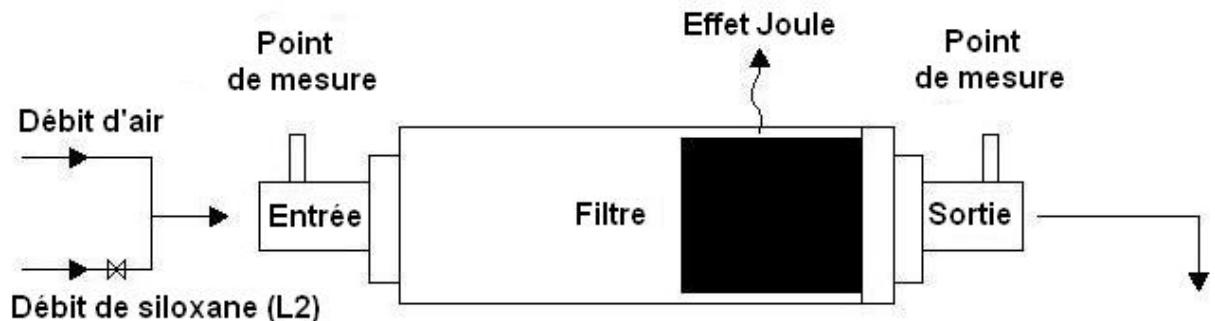


Figure IV- 7 Principe de fonctionnement de l'unité pilote

L'ensemble du système est piloté par un automate dont la Figure IV- 8 présente le panneau de commande. On y règle :

- le débit d'air de régénération, et celui d'adsorption,
- la température de désorption,
- la durée de la phase de traitement,
- la durée de la phase de régénération.

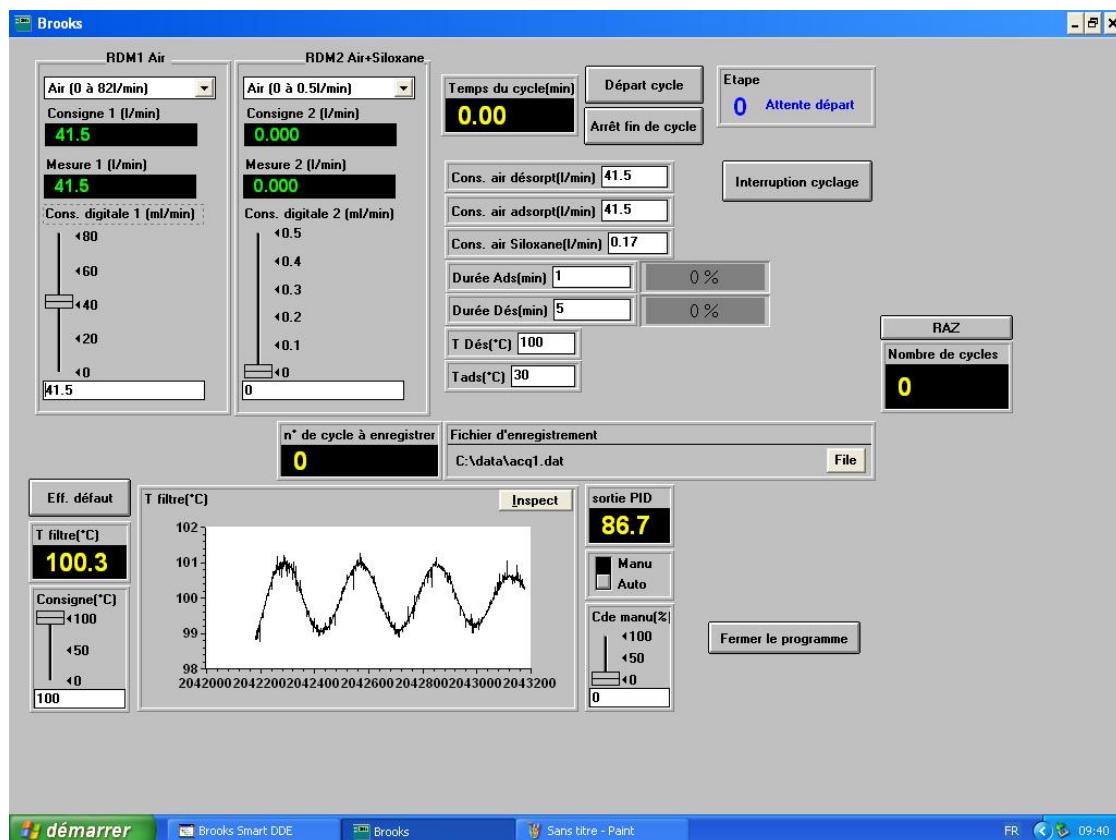
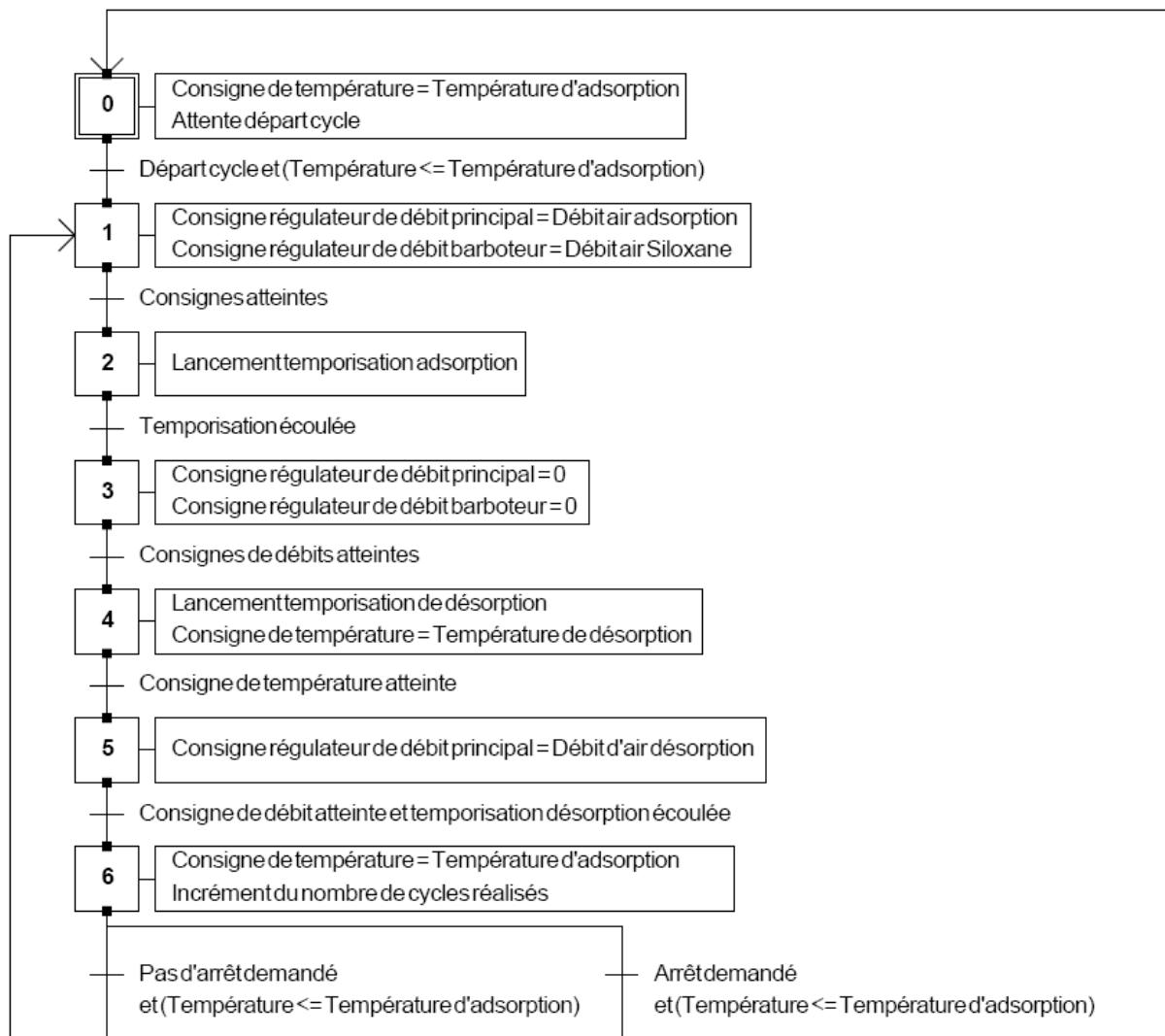


Figure IV- 8 Panneau de contrôle-commande du pilote

Le Grafcet ci-après présente le mode de pilotage de la phase d'adsorption et de régénération.

### Grafcet de niveau 1 Adsorption/Désorption Siloxane



#### Valeurs Initiales

Débit d'air adsorption = 41.5 l/min  
Débit d'air barboteur siloxane = 0.17 l/min  
Température d'adsorption = 30°C  
Durée d'adsorption = 60 min

Débit d'air désorption = 41.5 l/min  
Température de désorption = 100°C  
Durée de désorption = 60 min

Le système est en fait régulé par des temporisations. Lorsque la température du filtre atteint la consigne de température d'adsorption, la temporisation de la phase d'adsorption est déclenchée. A la fin du temps d'adsorption, les débits de fluides sont coupés. La temporisation de la phase de régénération est déclenchée, le filtre est alimenté en courant. Lorsque la température du filtre atteint la consigne de température de régénération, le gaz de désorption est introduit dans le réacteur. A la fin de la temporisation de la phase de régénération, l'alimentation électrique est coupée. La consigne de température d'adsorption est alors attendue. Ce programme automatique peut aussi être interrompu, et à tout moment on peut contrôler manuellement les différentes phases du cycle.

Les conditions opératoires utilisées pour les essais de cycles sont présentées dans le Tableau IV- 2.

	Filtre 1 (5x5)	
	Adsorption	Désorption
Température (°C)	25	100
Temps (min)	20	60
Débit total ( $m^3.h^{-1}$ )	2,46	
Vitesse débitante ( $m.s^{-1}$ )	0,087	
Gaz vecteur	Air sec	
Concentration L2 ( $g.m^{-3}$ )	0,455	

Tableau IV- 2 Conditions opératoires utilisées

## 1.2 Résultats et discussions

### 1.2.1 Cycles thermique

La Figure IV- 9 présente un exemple de cycle thermique subi par le filtre pendant un processus complet adsorption – régénération.

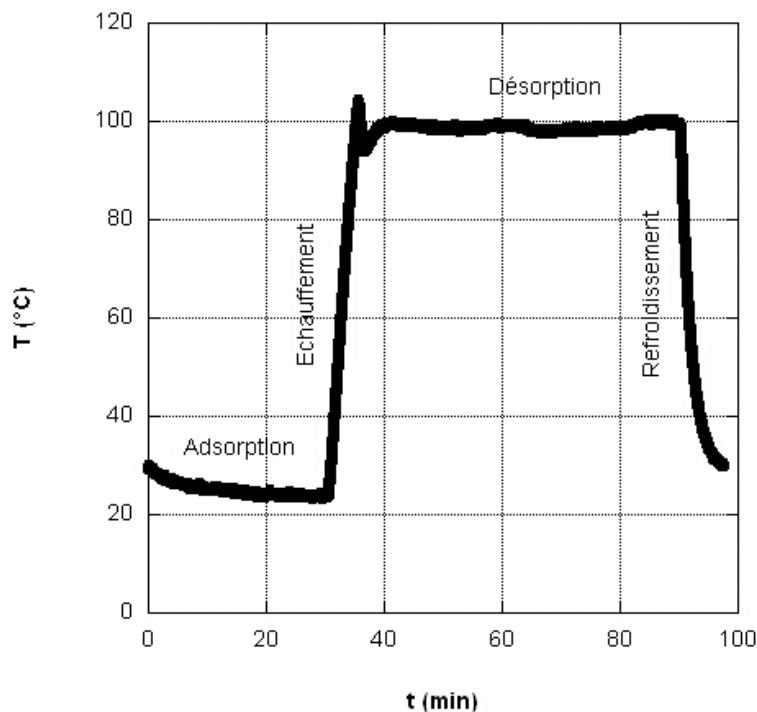


Figure IV- 9 Profil de température pour un cycle complet d'adsorption - désorption

On y observe 4 étapes distinctes :

- La phase d'adsorption où la température est comprise entre 30 et 22 °C. Cette phase a été fixée, d'après les calculs de dimensionnement à 30 minutes. La légère diminution de la température est due à la convection forcée liée au débit d'air traité.
- La régénération est alors déclenchée, et débute par la montée en température du filtre. Le paramètre de contrôle – commande de l'alimentation électrique permet d'atteindre la température de désorption en moins de 5 minutes.
- Lorsque 100°C est atteint, la température est maintenue pendant 90 minutes (3 fois le temps d'adsorption).
- La durée de refroidissement est ensuite de 7 minutes.

Les conditions de cycle sont précisément données dans le Tableau IV- 3.

Etape	Adsorption	Echauffement	Désorption	Refroidissement
Flux : air ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	0,17	0	0	0
Flux : air chargé en siloxane ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	41,5	0	41,5	41,5
Temps (min)	30	5,2	55,8	7
		60 min		

Tableau IV- 3 Caractéristiques d'un cycle d'adsorption - désorption

Ainsi le temps total pour ce cycle est d'environ 100 min.

### 1.2.2 Performance du système

#### 1.2.2.1 Courbes de percée des premiers cycles

Les premiers cycles sont observés avec une attention particulière afin d'ajuster les conditions de fonctionnement du procédé. La durée des six premières adsorptions est fixée à 30 minutes. La durée des 5 premières désorptions est de 90 minutes.

Le temps d'adsorption pour les premiers 6 cycles est de 30 min et le temps de désorption est de 90 min. Sur la première adsorption le filtre n'a pas percé, c'est-à-dire que le temps de percée est supérieur à 30 min. Les premières courbes de percée en cycle sont présentées sur la Figure IV- 10.

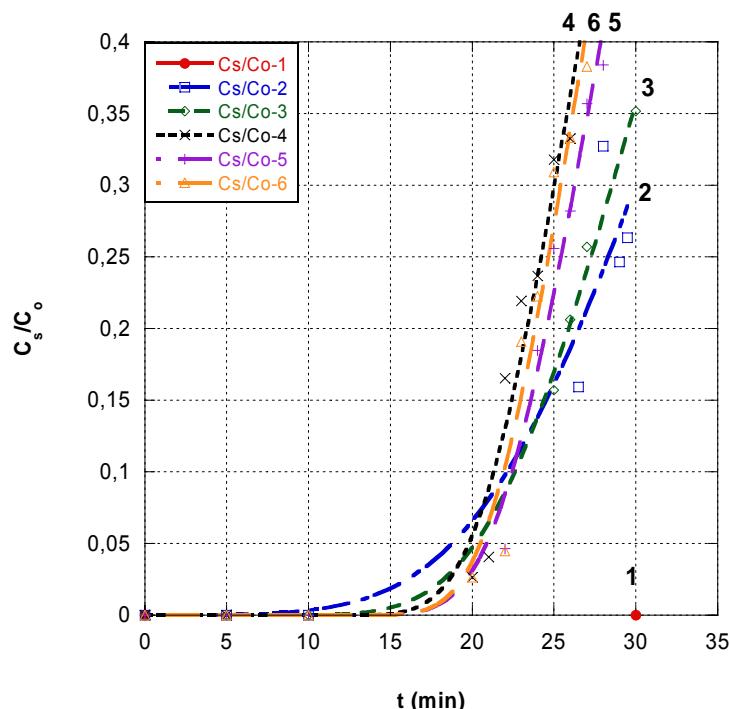


Figure IV- 10 Courbe de percée du L2 pour les 6 premiers cycles

Les courbes de percée se stabilisent rapidement, avec un temps de percée de l'ordre de 20 minutes. Le modèle de Clark peut de nouveau être utilisé. De bonnes corrélations sont ainsi obtenues. Les valeurs des coefficients du modèle de Clark sont rassemblées dans Tableau IV- 4.

No. Cycle	Co (g.m <sup>-3</sup> )	n	Ac	r	R2
Température d'adsorption de 25 °C					
2	482,27	1.00	2.16	0.906	0.957
3	433,72	1.00	0.233	0.109	0.998
4	454,63	1.00	0.373	0.175	0.983
5	446,35	1.00	0.514	0.170	0.992
6	446,35	1.00	0.511	0.186	0.983

Tableau IV- 4 Paramètres du modèle de Clark

Ces paramètres permettent d'évaluer la capacité de traitement à des niveaux de concentration en sortie très faibles. Les valeurs ainsi calculées sont données dans le Tableau IV- 5. La capacité se stabilise autour de 40 mg.g<sup>-1</sup>. Étonnamment, on observe à nouveau une baisse importante de capacité puis une remontée progressive au cours des cycles suivants. Nous attribuons ce phénomène à la désorption de l'eau après quelques régénérations.

Adsorption à 25°C		
No. Cycle	T <sub>p</sub> (min)	q <sub>p</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )
1	+ 30	73
2	5	13
3	14	36
4	15	37
5	18.5	41
6	18.8	42

Tableau IV- 5 Capacité de traitement du L2 durant les 6 premiers cycles

A la lumière de ces premiers résultats, les conditions de cycles sont légèrement modifiées pour les essais dans le temps.

Le temps d'adsorption est ramené à 20 min et le temps de désorption à 60 min.

### 1.2.2.2 Évolution dans le temps de la performance du système

L'unité pilote est mise en route en mode automatique. Des mesures de concentration de sortie sont réalisées régulièrement. Dans tous les cas, la concentration de sortie reste en limite de détection de l'instrumentation de mesure (DéTECTEUR à ionisation de Flamme), à savoir moins de 1 mg.m<sup>-3</sup>. Cela représente une capacité de traitement de 48 mg.g<sup>-1</sup>.

La Figure IV- 11 illustre donc ce très bon résultat, qui montre la durabilité et l'efficacité dans le temps des régénérations.

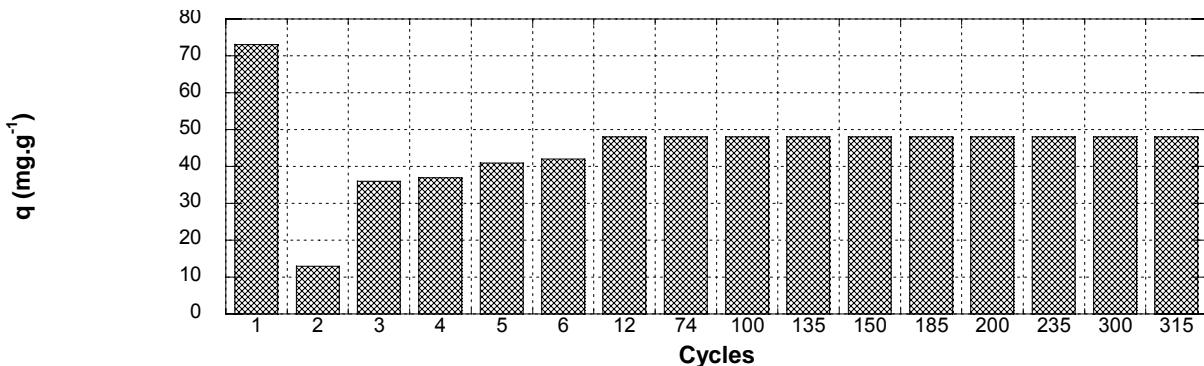


Figure IV- 11 Capacité de traitement en cycle

Les capacités d'adsorption obtenues (de l'ordre de  $50 \text{ mg.g}^{-1}$ ) sont cohérentes avec les résultats obtenus dans le chapitre précédent et attendus (aux alentours de  $40 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Si l'on observe ce résultat en termes de niveau d'émission (Figure IV- 12) la concentration en sortie est maintenue en dessous de  $1 \text{ mg.m}^{-3}$  pendant les 300 premiers cycles.

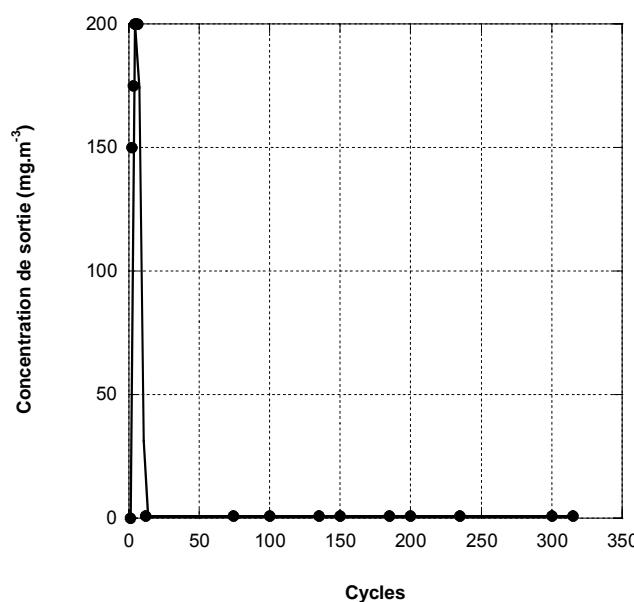


Figure IV- 12 Concentration de L2 en sortie de filtre durant les 300 premiers cycles

## 2 Dimensionnement d'un procédé industriel

Bien que réalisés avec une matrice gazeuse très simple (de l'air), les cycles qui ont été réalisés montrent le potentiel d'utilisation des tissus de carbone activé en traitement des siloxanes. Si l'on croise les résultats obtenus en réacteur statique, avec ceux en cycle, nous pouvons estimer la capacité de traitement à 80% de  $50 \text{ mg.g}^{-1}$ , soit :  $40 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Ayant identifié un cas de présence dommageable de siloxanes (essentiellement du L2) dans un biogaz (voir dépôt de silice sur la Figure IV- 13), nous nous appuierons sur ces données industrielles pour dimensionner une installation prototype à vocation industrielle. Le débit à traiter est de  $1000 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ . La concentration en siloxane n'excède pas  $150 \text{ mg.m}^{-3}$ .



**Figure IV- 13 Moteur endommagé par la présence de siloxanes dans le biogaz**

Pour dimensionner un filtre et une installation, nous utiliserons les données de caractérisation du tissu présentées dans le Tableau IV- 6.

Caractéristique	FM 30K
Structure poreuse	
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	1100 - 1200
Vol. microporeux ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	0,37
Vol. mésoporeux ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	0,12
Vol. poreux total ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	0,5
% vol. microporeux	75
$R_{1/1} (\Omega)$	308
$\alpha$	724
Grandeurs macroscopiques	
Armure	Jersey
Largeur (m)	0,5
Grammage ( $\text{g.m}^{-2}$ )	120
Epaisseur (mm)	0,40
$\rho$ apparente ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	300
Taux de vide global (%)	85
Capacité de traitement du L2 ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	40

**Tableau IV- 6 Caractéristiques du tissu FM 30K ayant servi à la fabrication du filtre plissé**

## 2.1 Dimensionnement d'un filtre

D'après les données collectées sur le site, le flux massique de siloxanes présents dans le biogaz est de :  $2,5 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ . Pour une durée d'adsorption de 20 minutes, la quantité de tissu à mettre en œuvre dans un filtre est de : 1250 g.

Le système dans son ensemble doit comporter 4 lignes de traitements, pour permettre une régénération plus longue que la durée de la phase d'adsorption. Ainsi, la masse de tissu totale à mettre en œuvre est de :  $4 \times 1250 = 5000 \text{ g}$

On peut ici imaginer une configuration de filtres cylindriques enroulés ou plissé. Si l'on s'appuie sur des réalisations de filtres dédiées au traitement des COV, les caractéristiques des filtres dédiés à cette application sont données dans le Tableau IV- 7.

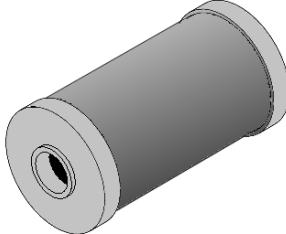
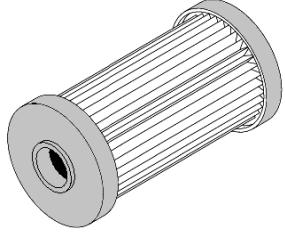
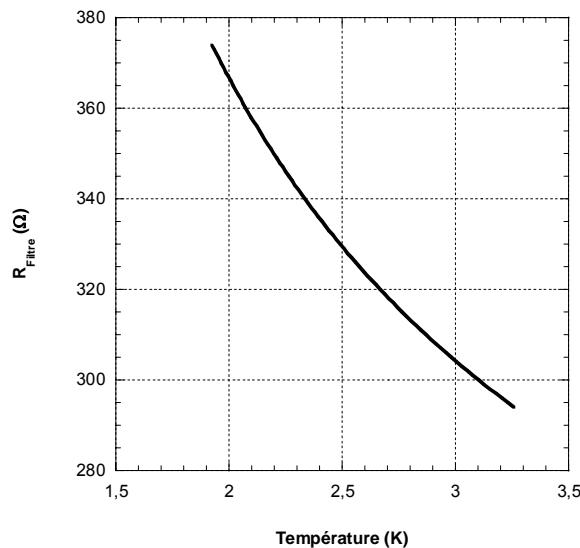
		
	Filtre enroulé	Filtre plissé
Hauteur (mm)	460	405
Diamètre interne (mm)	150	150
Nombre de couche de tissu	54	4
Surface totale de tissu ( $\text{m}^2$ )	5,2	15
Section de passage ( $\text{m}^2$ )	0,22	3,85
Masse de tissu (g)	1600	1800
R filtre à $20^\circ\text{C}$ ( $\Omega$ )		

Tableau IV- 7 Dimensionnement de filtres à vocation industrielle

Pour des raisons de pertes de charge, nous préférons le filtre plissé à l'enroulé. Le modèle de résistance électrique permet d'évaluer la valeur de la résistance électrique d'un tel filtre. Celle-ci est présentée sur la Figure IV- 14. Nous utiliserons cette prévision pour évaluer la cinétique de montée en température du filtre pour nos conditions d'essais.



**Figure IV- 14 Calcul de la résistance électrique du filtre en fonction de la température**

## 2.2 Réalisation et caractérisation du filtre plissé

La Figure IV- 15 présente le filtre plissé tel que décrit dans le paragraphe 2.1 précédent, réalisé par la société Sofrance (Nexon).

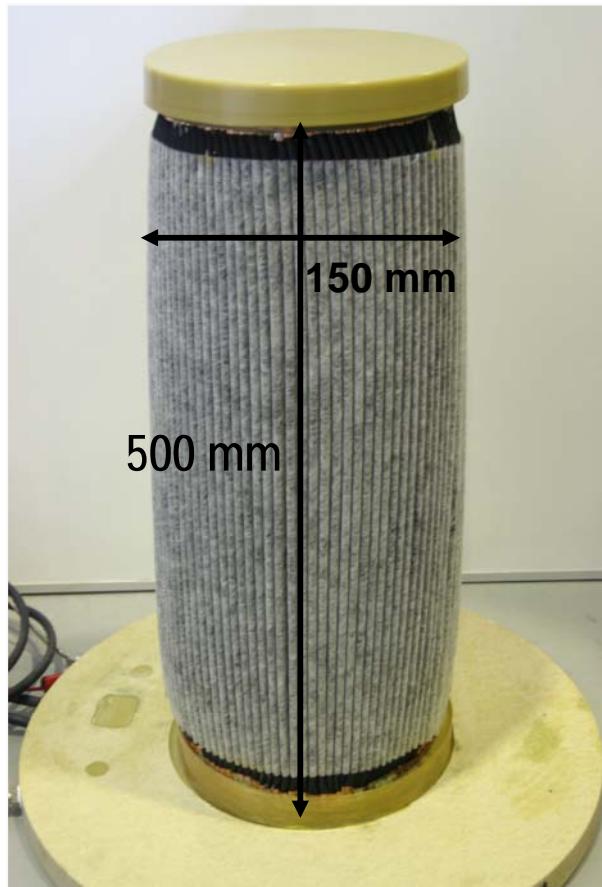
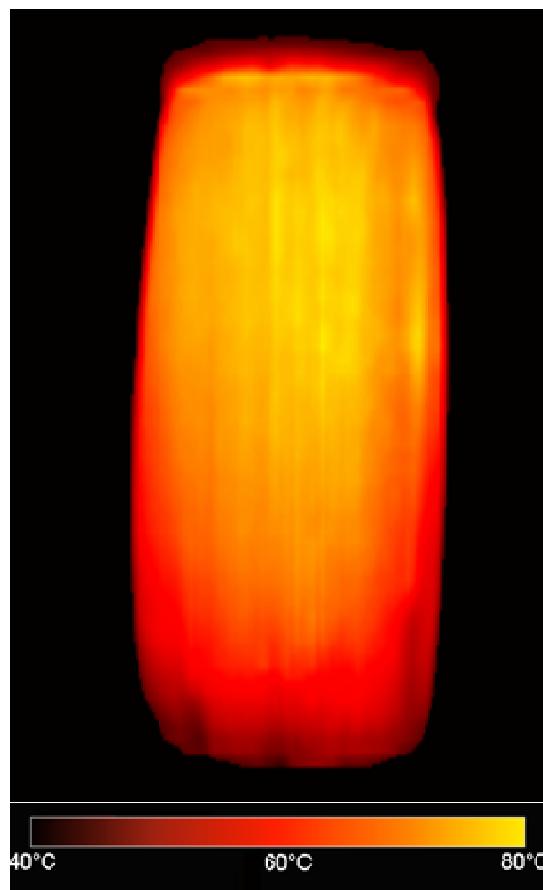


Figure IV- 15 Photographie d'un filtre plissé

Le chauffage de ces filtres alimentés en courant est ensuite visualisé au moyen d'une caméra infra-rouge. Les images thermiques ainsi obtenues (Figure IV- 16) permettent de contrôler l'homogénéité des températures en surface du matériau. D'un point de vue électrique et thermique, les deux filtres sont parfaitement conformes aux prévisions. Le chauffage électrique du tissu est très homogène.



**Figure IV- 16 Images thermiques des filtres enroulés et plissés**

La Figure IV- 17 présente un exemple de chauffe d'un filtre plissé entre 20 °C et 70°C. Le temps de montée en température est très court (de l'ordre de 3 minutes), alors que le filtre est ici laissé à l'air libre. Pour cet essai, le filtre est alimenté sous 14,5 A, la tension variant naturellement de 48 à 28 V. La Figure IV – 17 présente la montée en température du filtre, enregistrée par la caméra infrarouge. De la même façon qu'avec les pièces de tissu, un modèle simple d'échanges thermique permet de prévoir assez bien la cinétique de chauffe de ce filtre. Dans ce cas, la surface d'échange thermique est celle de la surface cylindrique intérieure et extérieure du filtre.

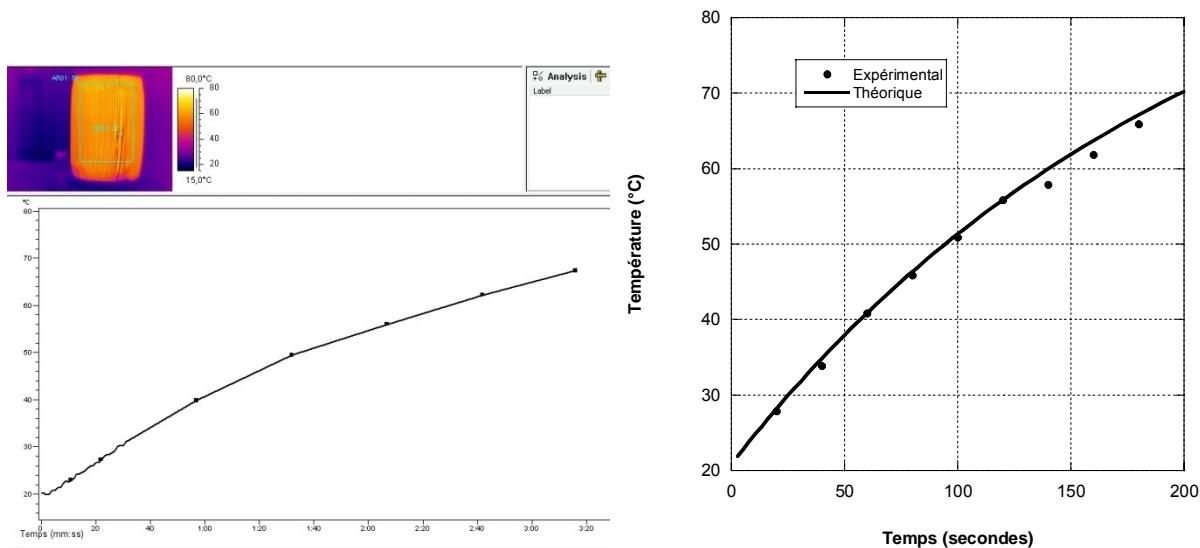


Figure IV- 17 Montée en température d'un filtre plissé : comparaison avec la théorie

### 3 Conclusion

Cette partie de l'étude s'intéresse à des aspects plus appliqués liés au procédé de traitement des siloxanes envisagés. Le premier aspect est la question de la pérennité et de l'efficacité dans le temps du procédé. Pour y répondre, un filtre prototype de laboratoire a été conçu et mis en œuvre dans petite unité de traitement automatisée. Plus de 300 cycles ont été ainsi réalisés. La capacité de traitement du L2, dans nos conditions d'essais s'est stabilisée autour de  $50 \text{ mg.g}^{-1}$  avec un niveau d'émission maintenu en dessous de  $1 \text{ mg.m}^{-3}$  de L2. Sans aucun doute ce très bon résultat a pu être obtenu grâce à une durée de régénération 2 à 3 fois plus longue que la durée de la phase de traitement. Malgré ce résultat très encourageant, n'oublions pas que ce test repose sur un traitement uniquement de L2 contenu dans une matrice gazeuse simple.

Un cas réel de traitement d'un biogaz chargé en L2 nous a été soumis. Le débit à traiter est de l'ordre de  $1000 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ . Un filtre capable d'assurer ce traitement a pu être dimensionné, réalisé et caractérisé. Les caractéristiques électrique et thermique dimensionnées sont en accord avec les résultats mesurés. Sa mise en place pour des essais sur site sera la prochaine étape de la validation industrielle.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Incropera, F. Fundamentals of heat & mass transfer, éditorial John Wiley & sons Inc (1990).

Steinhart, J. S. and Hart S. R., "Calibration curves for thermistors", Deep Sea Res., **15**, 497-503 (1968).

Subrenat A., Procédés de traitement d'air chargé en C.O.V. par adsorption – desorption sur tissu de charbon actif. *Thèse de doctorat, Université de Nantes, Ecole des Mines de Nantes*, (1999).

Subrenat A. Baléo J.N., Le Cloirec P., Blanc P.E., Electrical behaviour of activated carbon heated by the Joule effect: desorption application. *Carbon*, **39**, pp. 707-716 (2001).

Subrenat A., Le Cloirec P., Adsorption onto activated carbon cloths and electrothermal regeneration: its portential industrial applications, *J. Environ. Eng* **130**, 3, pp. 249-257, (2004).



# Conclusion générale et perspectives

**L**e biogaz est une énergie renouvelable issue de la biomasse. Ce gaz combustible est formé principalement par un mélange de méthane et dioxyde de carbone, mais aussi des autres composés comme de l'eau, de l'H<sub>2</sub>S, certains COV et des siloxanes. Quelque soit le mode de valorisation énergétique du biogaz, la présence de ces siloxanes mette en péril la longévité des équipements utilisés pour sa valorisation (moteur thermique, pile à combustible). Ceci impose la mise en œuvre d'un traitement de ces composés. Ce travail s'est concentré sur cet aspect, peu étudié, sur lequel nous ne disposons que de peu de données.

## 1 Conclusion

Les principaux résultats et développements auxquels les travaux ont conduit sont ici résumés.

### 1.1 Contexte et état de l'art

La question du traitement des siloxanes dans les biogaz est une question récente ; liée à la fois aux questions énergétiques et de valorisation des déchets. Assez peu de données sur ce sujet sont disponibles dans la littérature, de ce fait des procédés d'élimination spécifiques ne sont pas clairement identifiés. De plus, l'application n'est pas simple de par la complexité de la matrice gazeuse à traiter. La voie de traitement que nous avons choisi d'explorer est celle d'un procédé par adsorption sur matériaux poreux. A cela, il y a trois raisons principales :

- l'enjeu économique qui oblige à développer un système au coût de fonctionnement contenu,
- la large gamme de solides poreux adsorbants, tant d'un point de vue des caractéristiques et propriétés, que de leur disponibilité et de leur coût.
- les possibilités de régénération de certains matériaux.

Dans un premier temps une étude bibliographique a permis de prendre la mesure des difficultés quand au traitement des siloxanes dans les biogaz. Celles-ci sont de plusieurs ordres :

- une matrice gazeuse très complexe,
- une variabilité importante de la composition et des caractéristiques de l'effluent,
- la chimie difficile des siloxanes,

- les faibles concentrations à traiter,
- le peu de donnée concernant leur traitement.

La démarche que nous avons choisi de mettre en œuvre a consisté dans un premier temps à balayer un certain nombre d'adsorbants, et surtout à évaluer l'influence de la composition de la matrice gazeuse sur les capacités de traitement. Ainsi cela contribue à une meilleure compréhension des mécanismes de transfert, et cela permettra aussi de réaliser des essais dans des conditions plus faciles à mettre en œuvre que la reproduction d'un biogaz.

La démarche s'est donc déroulée en trois étapes :

L'étude de l'influence des caractéristiques de l'adsorbant et de la matrice gazeuse sur l'adsorption de siloxanes.

Après avoir choisi un adsorbant et un siloxane linéaire de référence, le travail a été concentré sur l'étude des conditions opératoires de fonctionnement.

Pour finir nous nous sommes intéressés à des aspects directement applicatifs. Ces aspects concernent plus particulièrement la pérennité du procédé dans le temps, ainsi que la faisabilité de répondre à un cahier des charges industriel.

## 1.2 Adsorption en réacteur statique

En premier lieu, il a été nécessaire de valider les méthodes de mesure de concentration en siloxane, de même que la stabilité dans le temps de ces composés en fonction de la composition de la matrice gazeuse. Les mesures de concentration en siloxanes ont été possibles au moyen des détecteurs à ionisation de flamme. On retiendra tout de même l'éventuel encrassement du détecteur par la silice, pouvant perturber cette mesure. On notera aussi la grande stabilité chimique du composé linéaire L2, et celle du composé cyclique D4.

Différents matériaux poreux ont été évalués d'un point de vue de l'adsorption de siloxanes. En raison des faibles solubilités des siloxanes, des matériaux plutôt hydrophobes (zéolithe) et plutôt hydrophiles (gel de silice) sont comparés. Ainsi on observe une diminution de la quantité de siloxane adsorbé avec l'affinité du matériau avec l'eau. Des charbons actifs, sous forme de grains et de fibres, sont aussi évalués. Les capacités de traitement sont directement liées à la structure poreuse des matériaux. Les cinétiques de transfert sont par contre liées à la structure macroscopique des adsorbants. Les isothermes obtenues sont très bien modélisées par l'équation de Freundlich. Si l'on compare les matériaux suivant la valeur du paramètre  $1/n$  de Freundlich, les tissus affichent les valeurs les plus faibles (entre 0,029 et 0,075). Cela montre qu'ils possèdent de bonnes capacités de traitement aux

faibles concentrations. De plus, ils affichent des valeurs de capacité importante comparées aux autres matériaux.

L'affinité entre le solide poreux et un siloxane dépend aussi de la nature et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Aux faibles concentrations, les capacités d'adsorption des composés cycliques sont sensiblement meilleures avec les charbons actifs. On peut imaginer des interactions entre les cycles de silicium de ces siloxanes et les cycles carbonés des charbons actifs. Ceci n'est pas le cas avec des matériaux comme la zéolithe ou le gel de silice ou le composé linéaire L2 est le plus adsorbé.

A la vue de ces résultats, le tissu de carbone activé FM 30 K a été choisi pour explorer plus avant l'adsorption en réacteur statique de siloxanes, en particulier l'influence de la composition de la matrice gazeuse (présence de CH<sub>4</sub>, de CO<sub>2</sub>, d'un solvant et d'humidité) ainsi que ses caractéristiques de température (entre 25 et 60°C). On aura observé une compétition à l'adsorption entre le CH<sub>4</sub> et les siloxanes. En revanche, en présence de CH<sub>4</sub>, on aura observé une faible influence de la température et de l'humidité, déplaçant davantage l'équilibre d'adsorption du CH<sub>4</sub> au profit des siloxanes. Dans les conditions les plus défavorables, on obtient un différentiel de capacités d'adsorption d'environ 20 %, comparé à une matrice gazeuse faite d'air sec. Néanmoins, on mesure des capacités d'équilibre de l'ordre de 280 mg.g<sup>-1</sup>, ce qui est une valeur permettant d'envisager un procédé de traitement.

### **1.3 Étude des conditions opératoires de fonctionnement d'un procédé**

Les résultats obtenus en réacteur statique nous incitent à explorer plus avant encore l'utilisation d'un tissu de carbone activé pour de traitement de siloxanes. Ils nous orientent aussi vers un procédé par adsorption-désorption, l'utilisation d'un tissu de carbone activé offrant la possibilité d'une régénération par effet Joule. La température d'adsorption et de désorption peut modifier sensiblement la capacité de traitement en cycle. Ainsi, nous avons réalisé des désorptions à 90, 100 et 140°C. Dans cette gamme de température, il n'a pas été observé de modification notable de la performance des cycles. En revanche, l'abaissement de la température d'adsorption permet d'augmenter de façon sensible les capacités de traitement. Les cycles d'adsorption avec des températures d'adsorption ambiante (25 °C) permettent d'obtenir des capacités de l'ordre de 50 mg.g<sup>-1</sup>, alors qu'elles augmentent jusqu'à plus de 100 mg.g<sup>-1</sup> à -10 °C.

Si l'on se réfère au procédé par adsorption – désorption de solvants, on aura

observé deux comportements particuliers aux siloxanes, à savoir :

- un regain de capacité de traitement au cours des premiers cycles certainement dû à une diminution de la teneur en eau du matériau,
- une cinétique de désorption notablement lente, obligeant à augmenter la durée de la régénération.

Ce dernier aspect nous a conduit à explorer les possibilités d'utilisation de l'effet Joule comme mode de chauffage. En effet, il s'agit là d'une technique permettant de chauffer rapidement l'adsorbant. C'est au travers de la connaissance du comportement de la résistance électrique du tissu, qu'elle peut être maîtrisée. Si elle a été bien étudiée dans une gamme de température allant de l'ambiente jusqu'aux environs de 200 °C, il était resté des zones inexplorées comme celles des basses températures et celle de l'influence de l'adsorption d'eau et autres composés volatils.

Il aura été ainsi mis en évidence :

- la variation exponentielle de la résistivité électrique en fonction sur une très large gamme de température (entre -120 et 250 °C),
- qu'aux températures inférieures à 0 °C, un phénomène d'hystéresis est observé. Il peut être expliqué par la présence d'humidité dans le matériau. Le comportement du tissu ressemble alors à celui de l'eau sur un cycle congélation-fonte.

Enfin l'adsorption d'eau ou de siloxanes tend à augmenter les valeurs de résistivité électrique du tissu.

En ce qui concerne l'étude des pertes thermiques, une modélisation par des équations classiques de convection et rayonnement a permis de rendre compte des pertes thermiques de pièces de tissu. La surface d'échange thermique est alors donnée par 1,15 fois la surface visuelle de tissu.

Ainsi, l'ensemble de ces données permettent d'aborder des aspects plus applicatifs, et d'évaluer la faisabilité industrielle du procédé. L'objectif devient alors de concevoir un système prototype échelle 1 afin de réaliser des essais sur site.

## **1.4 Faisabilité industrielle d'un procédé cyclique d'adsorption – désorption**

Lorsqu'il s'agit de valider la faisabilité industrielle d'un procédé de traitement, l'une des questions cruciales à laquelle il faut répondre est la pérennité du système dans le temps. Pour ce faire, un petit système de laboratoire alternant automatiquement des phases de traitement avec des phases de régénérations a été mis en fonctionnement. Le filtre mis en place contient moins de 10 g de tissu de

carbone activé. Il a été dimensionné sur la base d'une capacité de traitement de  $40 \text{ mg.g}^{-1}$ , pour traiter un débit de  $2,5 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$  et une concentration de L2 de  $450 \text{ mg.m}^{-3}$ . La durée de la phase d'adsorption est de 20 minutes, pour une régénération de 60 minutes. Après plus de 300 cycles, la concentration en sortie du filtre reste inférieure à  $1 \text{ mg.m}^{-3}$ , pour une capacité de traitement de l'adsorbant de presque  $50 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Ce résultat a permis de dimensionner un système prototype échelle 1. Le cas industriel concerne un débit de  $1000 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$  et une concentration maximale de  $150 \text{ mg.m}^{-3}$  de L2. Un filtre plissé contenant près de 1300 g de tissu a été testé et validé au laboratoire. Ses caractéristiques électriques sont conformes aux prévisions des modèles de comportement de la résistance électrique. Le procédé qui pourra être mis en place fonctionnera avec quatre filtres, l'un en adsorption les trois autres en régénération, afin de maintenir le ratio :

$$\frac{\text{Durée de régénération}}{\text{Durée d'adsorption}} = 3$$

## 2 Perspectives

Le travail présenté dans ce manuscrit a permis d'établir un certain nombre de données concernant le traitement et l'adsorption de siloxanes dans un biogaz. Bien que l'influence sur la capacité d'adsorption des siloxanes de la composition de la matrice gazeuse a été abordée, les essais concernant le procédé ont été réalisés dans une matrice gazeuse simple (de l'air). De plus les résultats obtenus n'ont pas tout à fait un caractère universel en termes de composition de biogaz. Ainsi ce travail au caractère exploratoire, ouvre la voie à de nouvelles études et de nouveaux développements.

Le premier aspect sur lequel il faut maintenant se pencher consiste à regarder les mécanismes d'adsorption dans des matrices gazeuses encore plus proche de la réalité. Il s'agit par exemple d'introduire quelques composés traces, comme l' $\text{H}_2\text{S}$ , dans la composition du gaz, mais aussi des mélanges de siloxanes. L'objectif sera d'évaluer l'impact des phénomènes de compétition à l'adsorption, en mélange de siloxanes et en présence d'autres composés minoritaires. Concernant l'étape de traitement à proprement dit, il serait bon aussi de pousser plus loin les investigations concernant les basses températures.

Le deuxième aspect à explorer plus avant concerne la régénération thermique.

Les résultats ont montré qu'il était possible de désorber le composé linéaire L2 à des températures modérées de l'ordre de 100°C. Pour cela, la durée de la régénération doit être suffisante. Nous avons vu aussi qu'un charbon actif avait des capacités d'adsorption des composés cyclique (comme le D4 par exemple) encore meilleures. Qu'en est-il de la régénération et de la désorption de ces composés ? On peut s'attendre à une régénération plus difficile à mener que celle du L2. Si tel est le cas il est possible de travailler de nouveau sur les caractéristiques de l'adsorbant. Il peut s'agir de :

- mettre en œuvre un autre adsorbant plus particulièrement dédié aux composés cycliques. L'adsorbant en question peut être d'une autre nature que carboné, ayant une affinité moins grande avec le composé. L'énergie d'interaction devra être plus faible pour faciliter la régénération thermique.
- Utiliser un charbon actif ayant une mésoporosité encore plus étendue que celle du tissu choisi, afin de limiter les interactions fortes dans la microporosité.

D'un point de vue du procédé, on peut explorer des conditions de régénération plus dures que celles mises en œuvre dans cette étude comme par exemple :

- coupler une thermo-désorption avec une mise en dépression du réacteur,
- réaliser des thermo-désorptions à plus haute température en atmosphère inerte.

Il faut aussi répondre à la question de l'empoisonnement de la porosité par des composés qui ne seront pas desorbés. Le cas de l'H<sub>2</sub>S en est un bon exemple. Peut-on sublimer le soufre formé au cours d'une régénération ? Peut-on mettre en place un prétraitement spécifique de l'H<sub>2</sub>S en amont des filtres dédiés aux siloxanes ?

Cette dernière question ouvre un sujet plus vaste encore, qui concerne l'étude et la mise en place d'une filière de traitement permettant de purifier le méthane contenu dans les biogaz.