

TRAITEMENTS EPURATOIRES DU BIOGAZ

du biogaz au biomethane

Marc-André Theoleyre,
Ecole Centrale Paris

Journées Recherche et Industrie
biogaz méthanisation

16-17-18 octobre 2013
Palais des Archevêques de Narbonne

INTRODUCTION



EPURATION DU BIOGAZ:

- Elimination de polluants (CO_2 , H_2S , H_2O ...) corrosifs, indispensable pour permettre la distribution, le stockage et l'utilisation du gaz sous pression.
- Augmenter et standardiser la densité énergétique du gaz jusqu'à la production d'un combustible comparable au "gaz naturel" et garantir une qualité constante dans le cadre de transactions commerciales.

L'épuration du gaz est indispensable pour son utilisation comme carburant ou son injection dans le réseau.

L'épuration conduit à la production d'un gaz pauvre, contenant les impuretés et des "traces" de CH_4 , elle peut aussi conduire à la production de coproduit (CO_2)

Technologies disponibles

Biogaz, composition voisine du gaz naturel. Technologies d'épuration bien connues de l'industrie pétrochimique. Du fait des différences de capacités des gisements, les solutions développées par l'industrie pétrochimique ne sont pas adaptées à l'industrie du biogaz.

**Adaptation des technologies aux objectifs et aux ressources:
Quelle technologie pour quelle capacité?**



**Véhicule au bio méthane
Cuma des sources 1984**

De la ressource à l'utilisation

Qualités des gaz



		BIOGAZ agricole	BIOGAZ décharge	Réseau Gaz B	Réseau Gaz H	Carburant
CH4	%	62	60	92	97	# 90
CO2	%	38	38	<10	<2,5	<3,0
N2	%		5			
O2	%		1	<3	< 0,01	<0,01
H2S	mg/Nm3	1500	500	< 5	<5	<5
H2O	Pt rosée °c	saturé	saturé	-5°C	-5°C	-5°C
PCS	kwh/Nm3	6,8	6,6	9,5-10,5	10,7-12,8	

Polluants principaux: H2S, H2O, CO2

Principes d'Épuration



	Adsorption	Absorption	Perméation gazeuse	Changement phase
CH ₄				X
CO ₂	X	X	X	X
H ₂ S	X	X		
H ₂ O	X		X	X
COV	X			
O ₂				X
NH ₃		X	X	
N ₂				X

procédé	PSA zéolithes charbon	Lavage eau/amines.	Séparation membrane	Cryogénie condensat°
---------	-----------------------------	-----------------------	------------------------	-------------------------

Quelques technologies disponibles à l'échelle commerciale, Industrielle ou agricole: Bases de cette étude

- **Lavage à l'eau sous pression: procédé ARIA / INSA LISPB**
40 Nm³/h biogaz / carburant
- **Lavage à l'eau sous pression: procédé Flotech**
CVO- Lille métropole, 2 x 600 Nm³/h biogaz / injection réseau – carburant
- **PSA: procédé Verdemobil**
TRIFYL Labessiere Candeil, 70 Nm³/h biogaz / carburant
- **Membranes: procédé Air liquide**
SYDEME Forbach, 100 Nm³/h biogaz / réseau - carburant
- **Cryogénie: procédé CRYOPUR EREIE**
Degremont, Station d'épuration de Valenton, 80 Nm³/h / CO₂ et CH₄ liquides

Absorption : lavage à l'eau

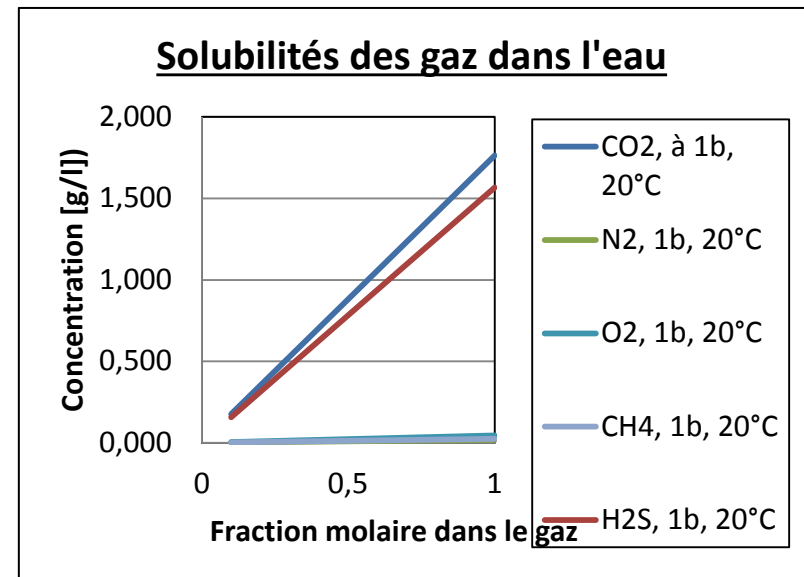
Principe: Loi de Henry:

Pour une température, et à saturation, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle de ce gaz au dessus du liquide.

$$P \cdot y_i = x_i \cdot H_x(T)$$

Solubilité des gaz à 20°C et 1 bar, en g/l

H2S	CO2	O2	CH4	N2
4,000	1,250	0,033	0,018	0,014





Colonne de lavage Montech 1997, (P Labeyrie)



Poste de distribution, Lille métropole 2011



Colonne de lavage Lille1 1994; (P Labeyrie)

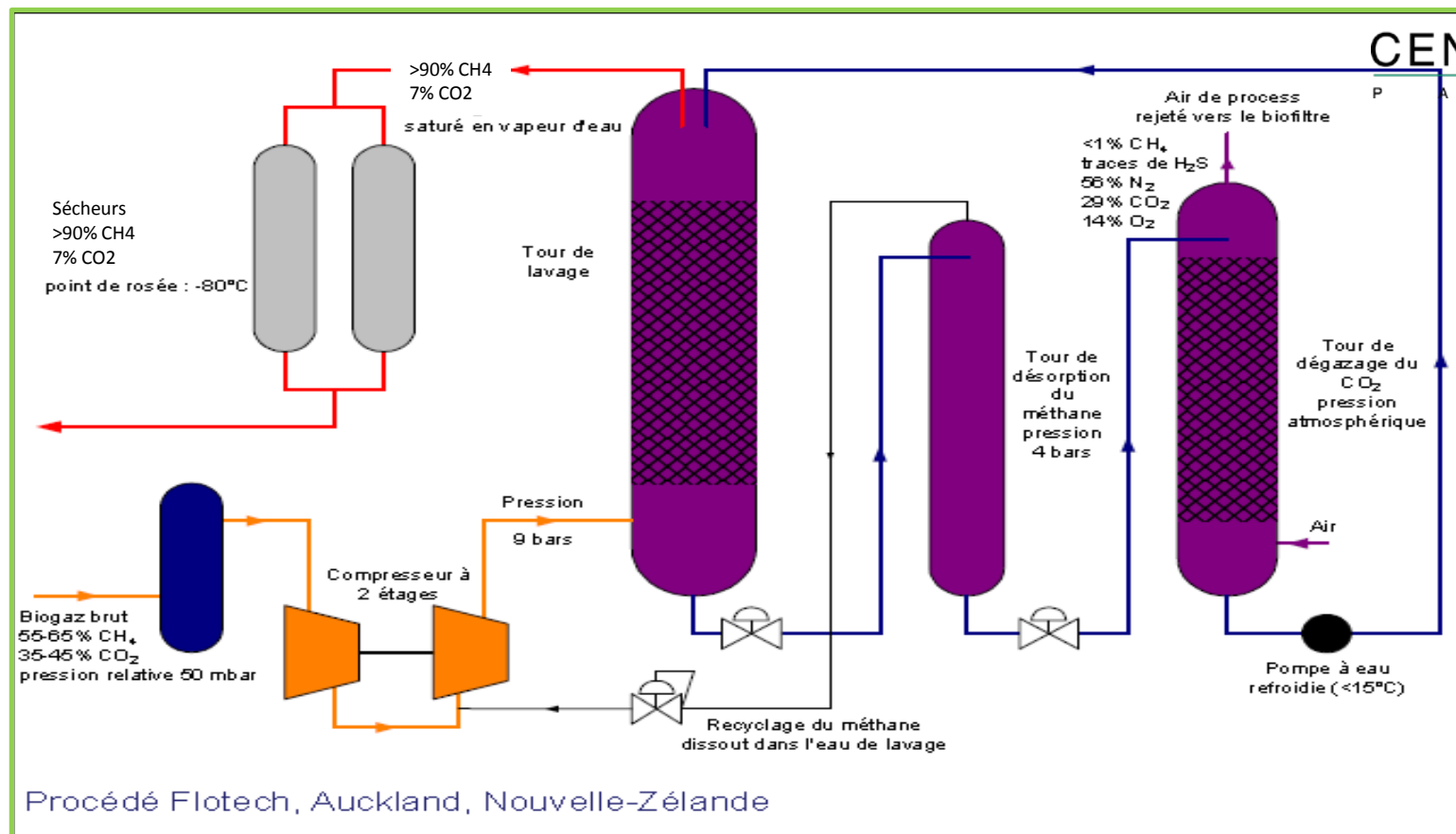


Poste de distribution; Tours 1994 (P Labeyrie)

Lavage à l'eau sous pression: Procédé Flotech, Lille Métropole



CENTRALE



Capacité : 2 x 600 Nm³/h biogaz
Post-traitement: PSA / H₂O – H₂S
Pression de travail: 9 bars
Distribution réseau 18 bars

Biométhane: type B: 92 %CH₄, Tr-79°C
Gaz pauvre : # 1%CH₄ vers biofiltre
Rendement CH₄ -> biométhane : # 99 %

Lavage à l'eau sous pression: application au marché agricole

Procédé ARIA – INSA LISBP



$Q_L = 10 \text{ m}^3/\text{h}$ Water

→ Production of BIO-CH₄ :

- Under Pressure
- Scrubbing technology
- packing

→ Production of BIO-CO₂

- Breaking Pressure
- **Static Mixer to enhance desorption**
- Long Pipe to allow coalescence

BIOGAS



$Q_G = 40 \text{ m}^3/\text{h}$

$P = 7 \text{ bar}$

No air is required for CO₂ stripping

Procédé par adsorption – Tamis moléculaires: PSA -TSA (pressure, température swing adsorption)

Principes:

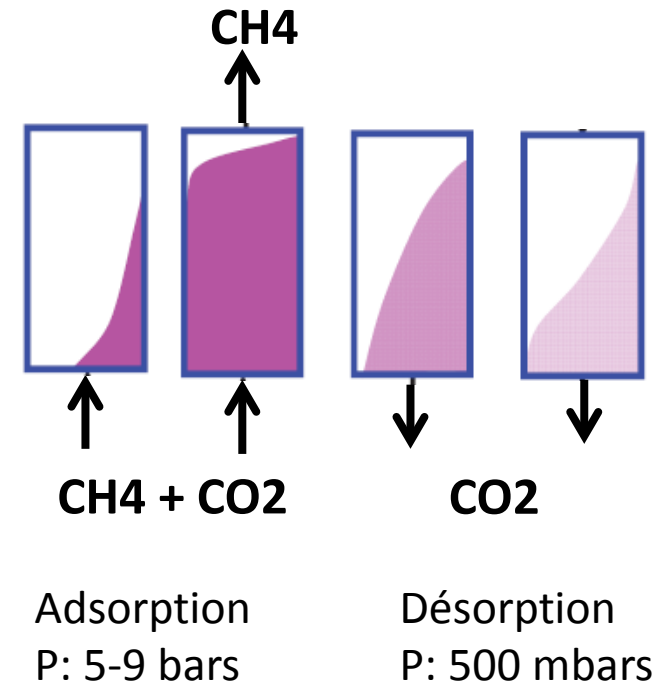
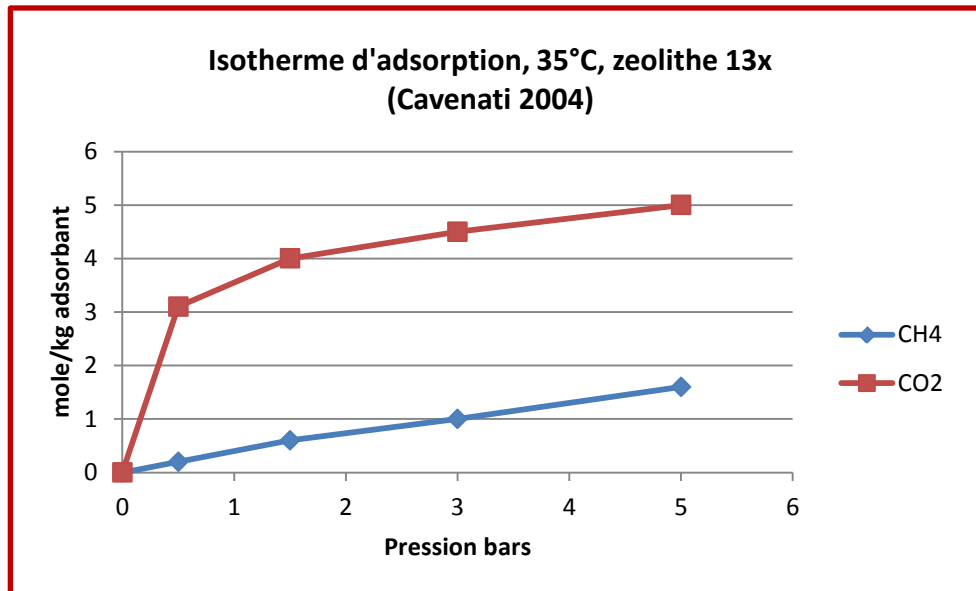
Différences d'affinité des gaz pour un support poreux.

Fonction de la pression, de la température, de la taille des molécules...

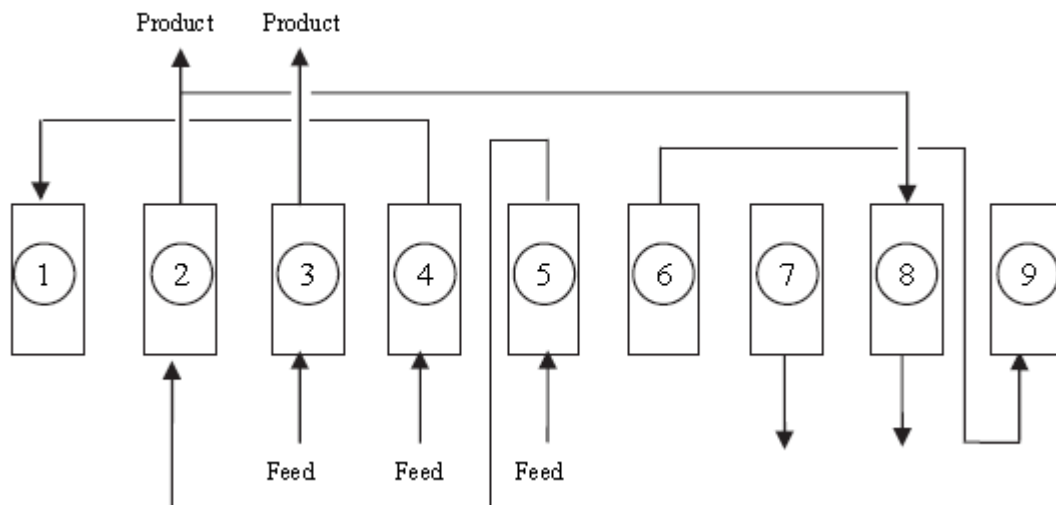
tamis moléculaire, CMS ou Zéolithe...

Elimination de CO₂ et H₂O

Sensibilité à H₂S et condensation H₂O



Purification par adsorption / zéolithes, PSA procédé continu, Verdemobil, Trifyl Labessiere Candeil



Capacité : 70 Nm³/h biogaz

Prétraitement: condensation H₂O – Charbon

Pression de travail: 9 bars

Compression à 270 bars

Biométhane: 96 %CH₄, 0,45%N₂, point rosée -45°C

Gaz pauvre : 10 – 15%CH₄ vers groupe électrogène

Rendement CH₄ -> biométhane : # 92 %

PROCEDE CONTINU



Verdemobil - Trifyl

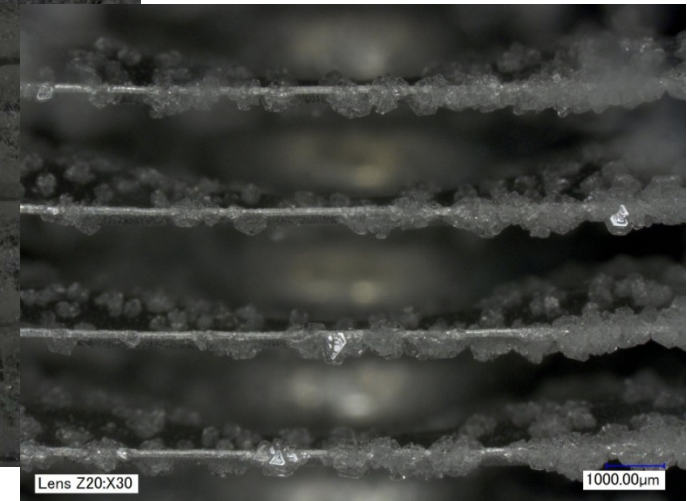
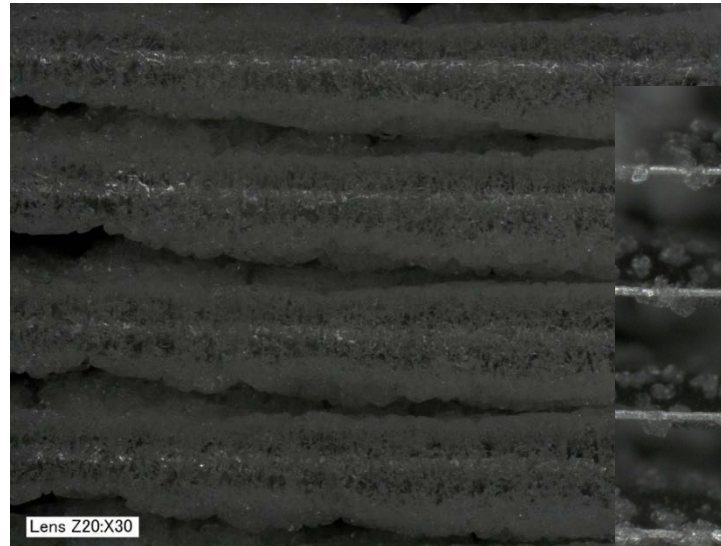
Procede cryogenique de purification: procédé Cryopur EREIE

Températures d'ébullition à P atmosphérique

H2S	CO2	CH4	O2	N2
-60	-56,6	-161,5	-183	-195,8

Antisublimation du CO2

CO2
-78,5



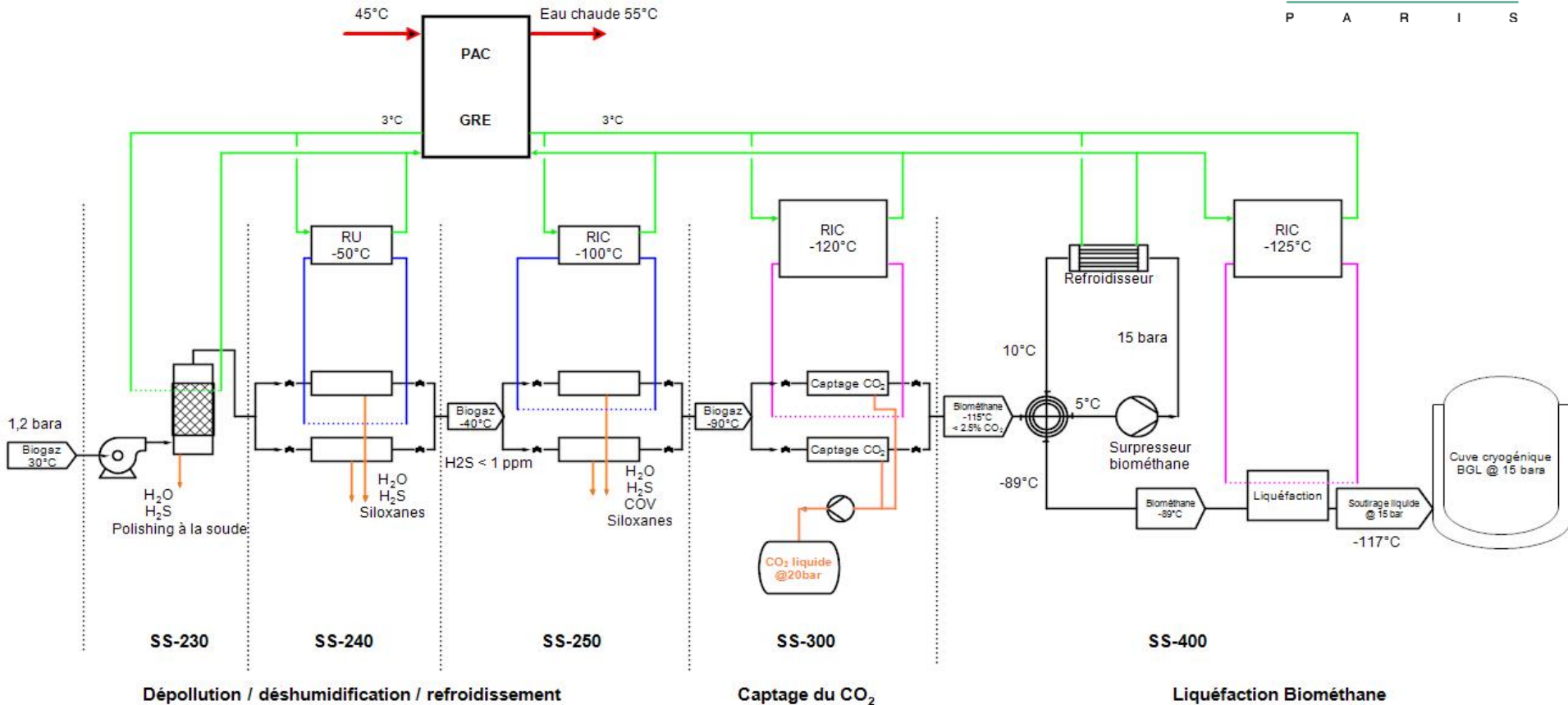
Doc EREIE

Purification par condensation/congélation des impuretés

Valorisation du CO2 liquide; Possibilité de produire du CH4 liquide et élimination des impuretés telles N2, O2 ...

Rendement CH4 # 99 – 100 %

Procédé cryogénique de purification: procédé Cryopur EREIE



Efficacité énergétique par couplage pompe à chaleur / cascade intégrée de réfrigération
Un démonstrateur est en cours de réalisation en collaboration avec Degremont sur la STEP de Valenton, pour la validation de la liquéfaction du CH₄.

Procédé d'épuration par membranes de perméation gazeuse

Mécanisme: Solubilisation – diffusion

Peméabilité du support au gaz

$$P_e = S * D$$

P_e : perméabilité

S : coefficient de solubilité

D : coefficient de diffusion

Flux de gaz à travers le support

$$J = P_e * (P_h - P_b) / l$$

J : Flux débit/unité surface

l : épaisseur membr

$P_h - P_b$: gradient de pression

Séparation des gaz
en fonction de leur
vitesse de perméation

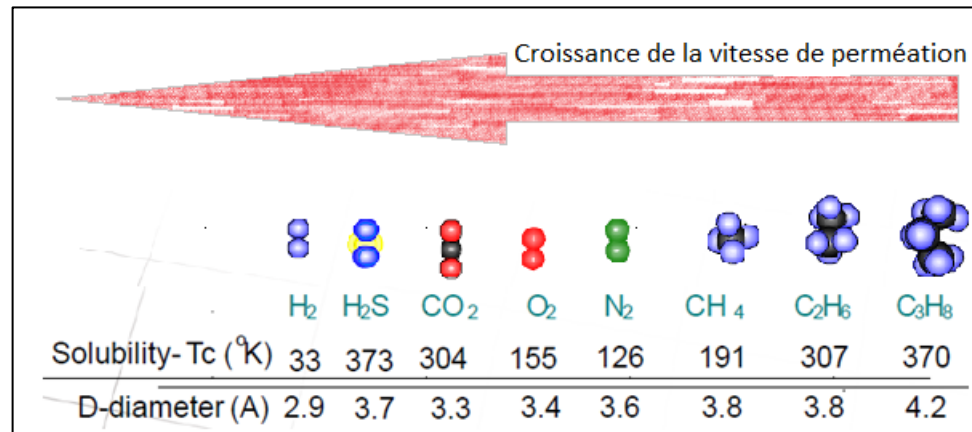
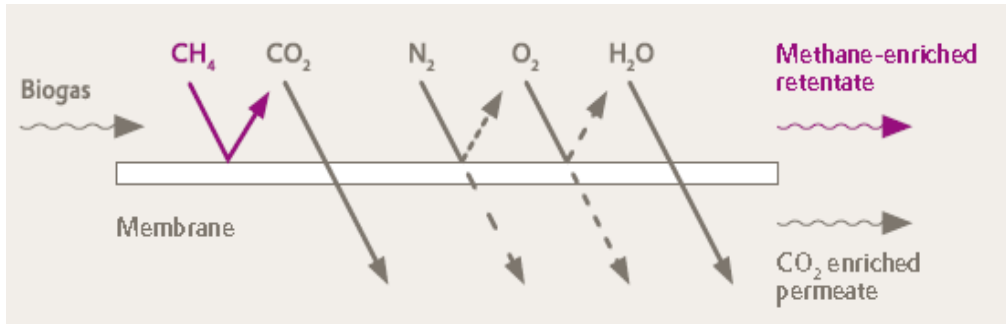


Schéma: Air Liquide

Procédé d'épuration par membranes de perméation gazeuse



• Membrane



Source: Evonik

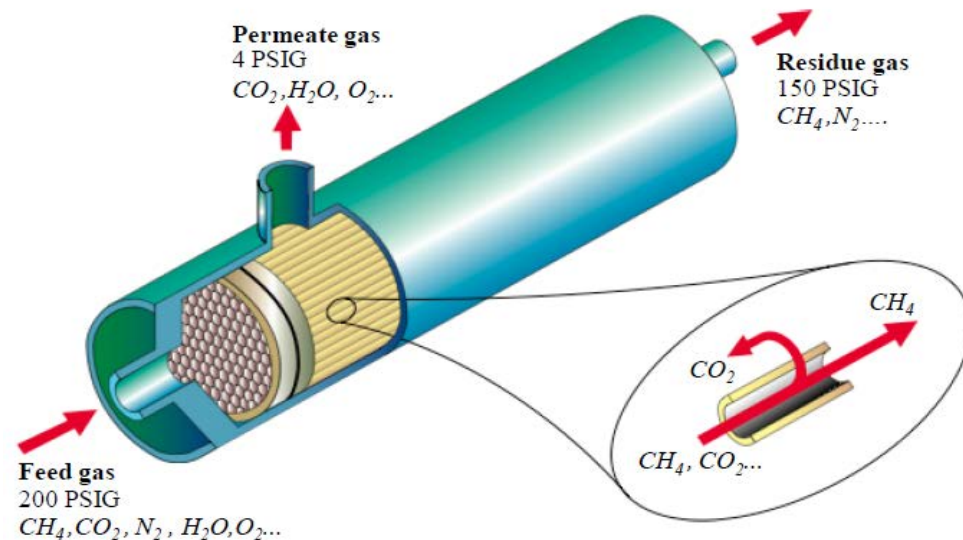
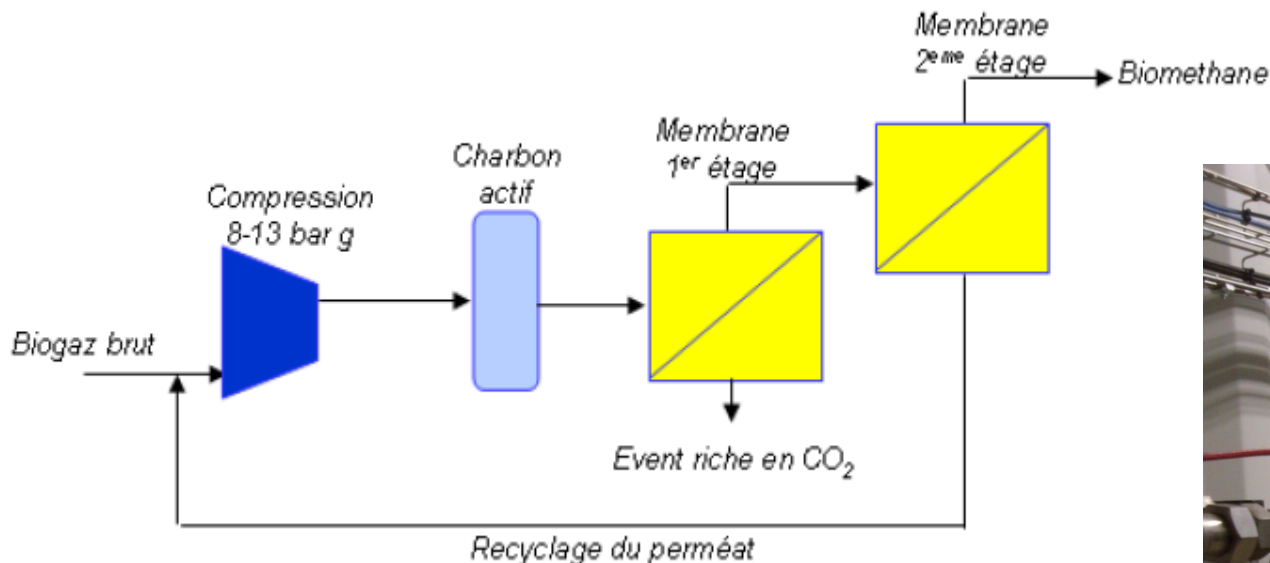


Schéma: Air Liquide

Procédés d'épuration par perméation gazeuse procédé Medal Air-liquide, SYDEME



Capacité : 100 Nm³/h biogaz

Prétraitement: condensation H₂O – Charbon

Pression de travail: 9 bars

Injection réseau à 4 bars vers station GNV

Biométhane: 98,5%CH₄, 0,9%N₂, point rosée -62°C

Gaz pauvre 1: # 10 %CH₄ vers méthaniseur

Gaz pauvre 2: # 60 % CH₄

Rendement CH₄ -> biométhane : # 92 %

JRI Biogaz méthanisation de Narbonne
16-18 octobre 2013



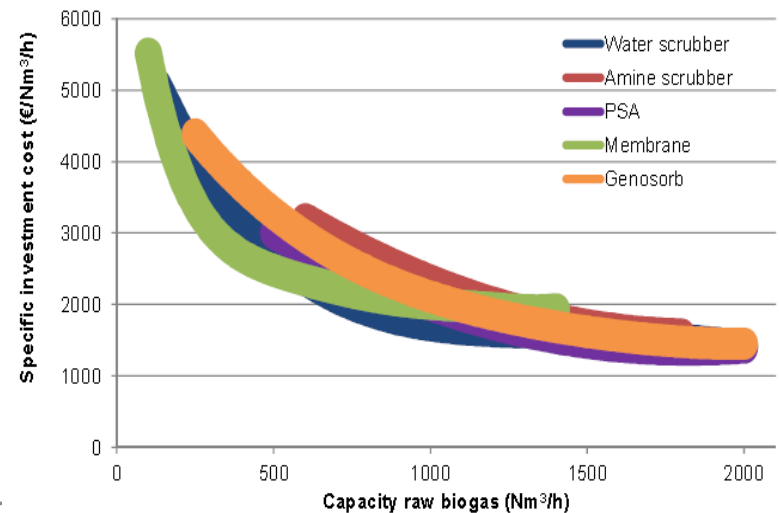
COMPARAISON PROCÉDES

	Lavage eau	PSA	Membrane	Cryogenie
Prétraitement		GAC/H ₂ S	GAC-PSA/ H ₂ S-H ₂ O	Absorpt°/ H ₂ S
Post-traitement	PSA/H ₂ O			
Rendmt CH ₄ %	# 99	# 92	# 92 - 94	# 100
Gaz pauvre taux CH ₄ %	# 1	# 12	# 10-15	# 0
Traitement	biofiltre	Groupe	Groupe	Valo CO ₂
Electricité kwh/Nm ³ in	0,20 – 0,30	0,25 – 0,35	0,20 – 0,35	< 0,38

SGC Rapport 2013:270

Swedish Gas Technology
Centre, SGC report 2013

Peu de differences entre technologies
Effet taille



Je vous remercie pour votre attention

Et je remercie particulièrement:

SYDEME	: nadia.sanfilippo@sydeme.fr
Lille-metropole	: phuguen@lillemetropole.fr
EREIE	: denis.clodic@ereie-sas.fr
Verdemobil	: ksarkis@verdemobil.com
Aria	: pierre.labeyrie@aria-enr.fr
INSA	: hebrard@insa-toulouse.fr