

Sous réserve de financement

	OFFRE D'ALLOCATION DE THESE
	ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES EXACTES ET LEURS APPLICATIONS - ED 211 Avenue de l'université BP 1155 64 013 PAU Cedex – France

SUJET DE THESE

TITRE : Etude de nouveaux adsorbants pour l'élimination des composés traces dans les biogaz

RESUME :
Certains composés traces présents dans les biogaz sont un frein à sa valorisation énergétique. En effet, parmi les familles chimiques identifiées comme particulièrement nocives, nous pouvons citer : les composés soufrés, les composés organiques volatils (alcanes, hydrocarbures aromatiques, composés organo-halogénés...), les composés organiques volatils siliciés (COVSi)... Un traitement de purification du biogaz est donc indispensable pour une valorisation efficace. Ce travail de thèse à caractère expérimental et fondamental s'intéresse au développement d'un système physico-chimique de traitement basé sur l'étude de nouveaux adsorbants pour l'élimination de ces composés polluants traces dans un contexte global d'épuration du biogaz (séparation du CO₂ du méthane). Ce travail sera réalisé dans les locaux de l'équipe tarbaise du LaTEP en collaboration avec le Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFC-R) de l'UPPA, et l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (Université de Haute Alsace).

Mots clés: biogaz – COVs traces- adsorption

CONDITIONS D'EXERCICE

Laboratoire : LaTEP en collaboration avec le LFC-R

Site web : <http://latep.univ-pau.fr>

Directeur de thèse : Cécile Hort (HDR, LaTEP)
Co-Directeurs de thèse : David Bessières (Pr, LFC-R)

Lieu : Tarbes

Date début : septembre/octobre 2017	Durée : 3 ans
--	----------------------

Employeur : Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA)

Salaire mensuel brut : 1685 € (pour contrat doctoral sur crédits UPPA et collectivités locales)

SAVOIR-FAIRE DU LABORATOIRE

Cette thèse co-dirigée, aura pour cadre deux laboratoires de l'UPPA, membres de l'IPRA et de l'Institut Carnot Isifor, dont la synergie des compétences permettra de répondre à la problématique scientifique à lever. Les travaux de recherche envisagés seront réalisés sur Tarbes (LaTEP).

Ce travail s'inscrit dans le développement des activités de recherche du groupe « Procédés pour l'Environnement », axe « Transport de particules, traitement de l'air et des effluents gazeux » du Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, site de Tarbes, portant à l'heure actuelle sur la mise en œuvre de procédés de traitement de l'air. Cette équipe dispose d'une expertise sur l'étude et l'utilisation de couplage de procédés de traitement de l'air (biofiltration en synergie avec la technique complémentaire de l'adsorption) et bénéficie d'une visibilité internationale dans ce domaine. En outre, les enseignants chercheurs tarbais du LaTEP possèdent des

Sous réserve de financement

compétences reconnues pour l'analyse de composés organiques volatils traces en mélange ou non.

Cette thèse se déroulera en collaboration avec le laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFC-R), Unité Mixte de Recherche UMR 5150 (CNRS –TOTAL), membre de l'Institut Isifor. L'équipe « Géomécanique- milieux poreux » de cette unité a développé des compétences expérimentales sur l'adsorption et la caractérisation des poreux en lien avec le génie pétrolier et/ou d'autres thématiques, dont les aspects de dépollution et purification de biogaz.

La modification des charbons actifs (imprégnation, greffage) sera réalisée dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse de l'Université de Haute Alsace avec lequel le LaTEP et le LFC-R collaborent déjà (Travail de thèse intitulé : « séparation sélective du méthane du biogaz pour la production d'énergie propre », thèse débutée en septembre 2016 par Madame Joselin Deneb Peredo, financement CONACyT, Mexique).

MISSION - ACTIVITES PRINCIPALES

Le contexte scientifique

Le biogaz, issu de la digestion anaérobie de la matière organique, est une source d'énergie renouvelable à fort potentiel énergétique et environnemental. Il est composé des cinq éléments de base : le carbone (C), l'hydrogène (H), l'oxygène (O), l'azote (N) et le soufre (S), provenant directement de cette transformation de la matière organique. Ces éléments se retrouvent principalement sous la forme d'un mélange de méthane (CH_4 , à 40-75% volumique) et de dioxyde de carbone (CO_2), dont le rapport varie avec le substrat. Grâce à son contenu en méthane, le biogaz peut être valorisé pour produire de la chaleur, de l'électricité ou comme substitut au gaz naturel (cf. figure 1). Les deux modes de valorisation conventionnels sont la production de chaleur et d'électricité, séparément ou en cogénération. La plupart de la chaleur produite est directement consommée sur le site pour le séchage des boues, le chauffage des bâtiments et le maintien du digesteur en température. La valorisation par la vente à un réseau de chaleur est souhaitable mais difficile à mettre en œuvre car elle nécessite une proximité géographique avec les unités de production.

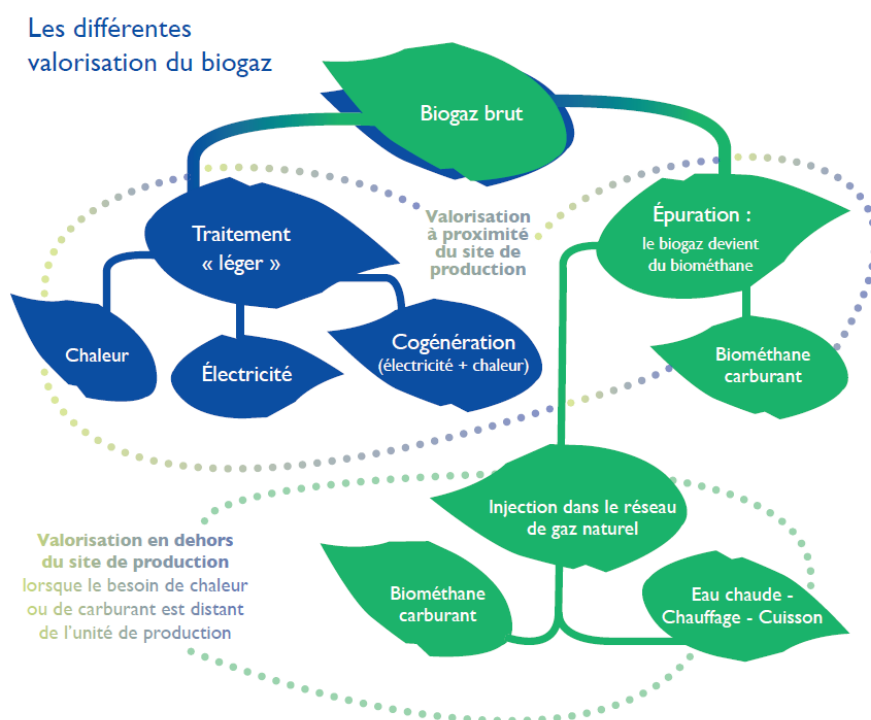


Figure 1 : les différentes valorisations du biogaz [ADEME, 2014]

Cependant, le biogaz contient divers types de composés traces, en quantités variables selon les substrats, dommageables pour les unités de valorisation (phénomènes de corrosion, émissions toxiques, formation de dépôts de quartz pouvant endommager le matériel...). Parmi ces composés traces on peut citer : l'ammoniac (NH_3), le dihydrogène, le diazote, l'hydrogène sulfuré (H_2S), les mercaptans (R-SH), les composés organiques volatils (alcane, hydrocarbures aromatiques, composés organo-halogénés...), les composés organiques volatils siliciés (COVSi) [Rasi et al., 2007 ; Chottier, 2011].

Pour l'élimination de ces composés traces, qui sont préjudiciables à la valorisation énergétique, l'état de l'art des techniques de traitement des biogaz a montré que divers procédés sont envisageables (absorption, adsorption, séparation membranaire, etc.). Néanmoins, le grand nombre de composés traces présents dans le biogaz a donné lieu à des couplages complexes de procédés basés sur des technologies physico-chimiques classiques. Malheureusement, la forte

Sous réserve de financement

consommation d'énergie et de produits chimiques limite aujourd'hui la durabilité environnementale et économique des technologies conventionnelles de valorisation du biogaz.

Aujourd'hui, pour l'épuration des biogaz, l'adsorption semble être identifiée comme la technologie « classique » (cf. Tableau 1), et l'une des méthodes les plus couramment utilisée est la méthode PSA (Pressure Swing Adsorption) pour la séparation du CO₂ à basse pression (inférieure à 5 bar) et la valorisation du méthane.

Tableau 1 : Procédé d'adsorption appliqué au traitement épuratoire du biogaz [Sigot, 2014, Munoz, 2015].

Techniques	Média	Composés cibles	Avantages	Inconvénients
Adsorption physique	CA	H ₂ S, COVSi et halogénés (COV en général)	Régénération possible par augmentation température	Faible sélectivité → adsorption compétitive (avec H ₂ O en particulier)
	Tamis moléculaires : zéolithes et tamis moléculaires carbonés	H ₂ S, COVSi et halogénés (COV en général)		Adsorption compétitive (avec H ₂ O en particulier) Régénération incomplète
	Gel de silice	COVSi, H ₂ O	Meilleure efficacité épuratoire que CA dans certains cas	Adsorption compétitive (avec H ₂ O en particulier) Régénération controversée
	Alumine	COVSi		Adsorption compétitive (avec H ₂ O en particulier)
	Résines	COVSi		Adsorption compétitive (avec H ₂ O en particulier)
Adsorption chimique	CA imprégnés de bases : KOH, KI, NaOH	H ₂ S	Adsorption sélective d'H ₂ S	Coût plus élevé que CA Régénération impossible
	CA imprégnés de sels de cuivre ou de chrome	COVSi	Bonne efficacité	Gestion des charbons usagés
	Oxydes ou hydroxydes métalliques : Fe, Zn, Mn	H ₂ S	Régénération en continu possible par insufflation d'air Effets significatifs constatés sur les COVSi	Régénération par oxydation limitée et très exothermique Ajout O ₂ dans biogaz si régénération en continu

Les objectifs

Les adsorbants couramment rencontrés dans la méthode PSA sont des charbons actifs (CA) qui présentent une capacité d'adsorption élevée pour la séparation du CO₂ mais ne permettent pas l'adsorption sélective des composés traces (phénomènes de compétition). Les CA, imprégnés ou non par des sites réactifs, sont majoritairement utilisés industriellement, mais d'autres types d'adsorbants montrent des propriétés intéressantes. Les performances épuratoires des adsorbants dépendent considérablement de leur nature et de la complexité de la matrice. Etant donné que la plupart des adsorbants sont peu sélectifs, l'élimination des composés cibles doit être considérée dans un contexte global d'épuration du biogaz. En conséquence, ce travail de recherche s'orientera vers le développement de systèmes régénératifs et plus sélectifs dans le but de réduire le coût de renouvellement des adsorbants. Dans cet objectif, l'étude de la capacité d'adsorption de nouveaux adsorbants, plus sélectifs et facilement régénératifs est envisagée pour réduire leur coût de renouvellement. Ceux-ci seront élaborés de manière à améliorer la sélectivité vis-à-vis des composés traces. La détermination des isothermes d'adsorption (capacités d'adsorption) et des enthalpies (énergies des procédés) des composés traces purs et en mélange sera mis en œuvre à partir d'un dispositif expérimental manométrique-calorimétrique opérationnel à des pressions et températures compatibles avec la méthode PSA. A ce niveau de concentration en composés traces, les moyens analytiques à mettre en œuvre sont conséquents et seront constitués d'un couplage d'un pré-concentrateur à un chromatographe gazeux (GC) ayant un double détecteur : une spectrométrie de masse (MS) et une ionisation de flamme (FID). Pour atteindre les objectifs, il est envisagé de décliner ce travail en plusieurs étapes :

Etape 1 : revue bibliographique – choix des composés cibles représentatifs des familles des composés traces du biogaz à des concentrations réelles. Une attention particulière sera portée sur le choix de ces composés cibles traces en lien étroit avec les polluants ubiquitaires rencontrés dans les ambiances confinés. Choix des nouveaux adsorbants : l'imprégnation de charbons actifs (oxydes métalliques) est l'option privilégiée sachant le coût peu élevée de la matrice de base (CA) qui permet d'envisager leur transfert à échelle industrielle.

Etape 2 : caractérisation physico-chimique des nouveaux adsorbants (aire spécifique (BET), distribution des pores...).

Etape 3 : détermination des isothermes (capacités d'adsorption) et enthalpies d'adsorption (coût énergétique du procédé)

Sous réserve de financement

des composés traces cibles purs et en mélange à partir d'une méthode manométrique-calorimétrique opérationnelle à des conditions expérimentales compatibles avec le procédé PSA.

Etape 4 : Etude de la sélectivité des nouveaux adsorbants à partir des techniques analytiques de hautes performances couplées au dispositif manométrique-calorimétrique. Etude des phénomènes des facteurs de séparation des polluants traces cibles. Etude des phénomènes de compétition des composés traces cibles.

Etape 5 : Parallèlement aux expérimentations, un modèle de type IAST prenant en compte les fugacités sera développé pour la description et la compréhension des phénomènes d'adsorption sélective des composés traces cibles pour permettre une meilleure discrimination des adsorbants.

Les résultats attendus

Ce projet a pour ambition d'étudier de nouveaux adsorbants, plus sélectifs et facilement régénératifs (diminution des coûts), pour l'élimination des composés traces présents dans le biogaz. Pour cela le contexte global d'épuration du biogaz est pris en compte et le travail sera réalisé avec des concentrations réalistes en polluants traces cibles. Les résultats escomptés permettront de :

- déterminer des capacités et enthalpies d'adsorption afin de réaliser la discrimination des différents CA étudiés et d'évaluer les effets énergétiques associés à l'adsorption/désorption;
- étudier et comparer les phénomènes d'adsorption pour les composés traces cibles purs ou en mélange en conditions réalistes ;
- évaluer les phénomènes de compétitions des composés traces cibles ;
- proposer une discrimination des adsorbants étudiés sur la base d'un API (Adsorbant Performance Indicators) ;
- proposer un système de traitement du biogaz efficace et peu onéreux.

Les collaborations de recherche

Collaboration avec l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse de l'Université de Haute Alsace avec lequel le LaTEP et le LFC-R collaborent déjà. Et dans la mesure où les composés cibles sélectionnés pourront aussi être communs à ceux rencontrés dans les ambiances intérieures, une collaboration avec l'Université de los Andes de Santiago du Chili (Chili) sera envisagée.

Bibliographie

[ADEME, 2014] Brandel G., Canfrere N., Le Goff J., 2014. « Une vision pour le biométhane en France pour 2030 », 355 ISBN : 978-2-35838-896-2, accessible :

http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/d4.1_roadmap_france_french.pdf

[Rasi et al., 2007] Rasi S., Veijanen A. et Rintala J., 2007. « Trace compounds of biogas from different biogas production plants. » Energy 32, n°8, p. 1375-1380.

[Chottier, 2011] Chottier C., 2011. « Composés Organiques Volatils du Silicium et sulfure d'hydrogène. Analyse – Traitement – Impact sur la valorisation des biogaz ». Thèse de doctorat : Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain. Villeurbanne: INSA de Lyon, 19 mai 2011, 246p.

[Munoz et al., 2015] Munoz R., Meier L., Diaz I., Jeison D., 2015. « A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading ». Reviews in Environmental Science and Biotechnology, vol. 14, no. 4, pp. 727-759.

[Sigot, 2014] Sigot L., 2014 « Épuration fine des biogaz en vue d'une valorisation énergétique en pile à combustible de type SOFC – Adsorption de l'octaméthylcyclotérasiloxane et du sulfure d'hydrogène. » Thèse de doctorat : Science et Technique du Déchet. Ecole doctorale de Chimie de Lyon : INSA de Lyon, 20 octobre 2014, 244p. Thèse accessible à l'adresse :

<http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0098/these.pdf>

COMPETENCES REQUISES

Profil génie chimique ou physico-chimique. Connaissances des phénomènes inter-faciaux et des techniques analytiques gazeuses souhaitées.

Modélisation (programmation informatique)

Sous réserve de financement

CRITERES D'EVALUATION DE LA CANDIDATURE

Traitement du dossier : Jury de sélection

Les candidats seront sélectionnés d'abord sur dossier. Un entretien sera organisé après la première phase de sélection du dossier de candidature.

- Adéquation entre le diplôme de Master (ou équivalents) et le sujet de thèse
- Notes et classements en Master, et régularité dans le cursus universitaire
- Maîtrise de l'anglais
- Capacité du candidat à présenter ses travaux
- Expériences professionnelle de type stage(s) en laboratoire ou autre ; éventuels travaux de recherche déjà réalisés (rapports, publications).

CONSTITUTION DU DOSSIER DE CANDIDATURE, DATE LIMITE DE DEPOT

Envoyer par email un dossier de candidature comprenant :

- CV
- lettre de motivation
- relevé de notes et classements en Master
- lettres de recommandation
- coordonnées des personnes du milieu professionnel (minimum deux) à contacter

DATE LIMITE DE DEPOT DU DOSSIER :

30 juin 2017

CONTACT

NOM : HORT Cécile, BESSIERES David

MAIL : cecile.hort@univ-pau.fr, david.bessièrès@univ-pau.fr