

Journées Recherche et Industrie biogaz méthanisation

16-17-18 octobre 2013

Palais des Archevêques de Narbonne

Les nouvelles technologies laser appliquées à l'analyse du biogaz, gaz de synthèse et biométhane

H.RABETSIMAMANGA, C.COULPIER, M.LANGLET, C.LEVY, A.VATIN,
JP.LEININGER



SOMMAIRE

"crigen

Centre de Recherche et Innovation
Gaz et Energies Nouvelles

Les nouvelles technologies
laser appliquées à l'analyse du
biogaz, gaz de synthèse et
biométhane

JIR 2013 - Narbonne

17/10/2013

- Le CRIGEN et ses activités chimie analytique
- Les analyseurs optiques sur le terrain
- Validation des méthodes en laboratoire
- Analyses de biométhane
- Analyses de biogaz
- Analyses de gaz de synthèse

Le CRIGEN et ses activités qualité des gaz

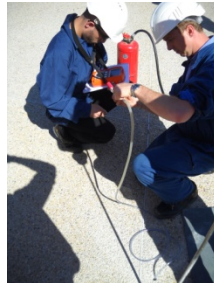
"crigen"

Prélèvement

Echantillonnage et
analyses

Résultats

Développement des techniques de
prélèvement



Laboratoires de chromatographie,
spectroscopie laser, comptage



- Développement en laboratoires de méthodes pour analyses des gaz
- Prestations d'analyses de gaz
- Campagnes d'analyses sur le terrain

Participation à des groupes
de normalisation : TC408

Participation à des groupes de
travail : EXCELERA, RECORD, GERG,
club biogaz

Partenariats pour le développement de
nouvelles applications :
Nano-GC, Analyse GC 2D

JRI Biogaz méthanisation de Narbonne
16-18 octobre 2013

Qualité du biogaz

- Exemples de qualités de biogaz

| Composition | Hernandez et al. | | DVGW | GL Noble Denton | | ANSES | GTI |
|----------------------------------------|-----------------------------------|-------|------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------|---------------------|------------------|
| | Biogaz de la décharge de Pianezza | | Biogaz issu de cultures énergétiques et lisier | Biogaz issu de décharge | Biogaz issu de cultures énergétiques et STEP | Biogaz issu de STEP | Fermes laitières |
| | Min | Max | Moyenne | Moyenne | Moyenne | Moyennes | Moyennes |
| O ₂ (% v) | 1.5 | 2.8 | 0-0.7 | 0-10 | 0-6 | 0,5 | 0,74 |
| CO ₂ (% v) | 34 | 40.9 | 43-52 | 9.2-60 | 15-55 | 35 | 35,48 |
| CO (% v) | < 0.0001 | 0.003 | - | nd | nd | 0 | 0 |
| N ₂ (% v) | 11.4 | 16 | 0.4-3 | nd | nd | 2 | 3,08 |
| H ₂ (% v) | < 0.1 | < 0.1 | 0-0.3 | nd | nd | < 1 | nd |
| CH ₄ (% v) | 42.8 | 50.2 | 47-56 | 22.5-70 | 40-80 | 62 | 60,4 |
| C ₆ + (mg/Nm ³) | 337.3 | 1178 | 20 | nd | nd | 13,04 | 13,4 |
| Aromatiques (mg/Nm ³) | 101.4 | 128 | 29 | 0-300 | nd | 4 | 0,82 |
| Terpènes (mg/Nm ³) | nd | nd | nd | 0-272 | 0-230 | 19 | nd |
| Oxygénés (carbonyles et furanes) | nd | nd | 0-220 | 0-50 | 0-1,22 | nd | < 0,1 |
| Siloxanes (mg/Nm ³) | < 0.05 | < 0.2 | nd | 0-8000 | 0-400 | 12,2 | |
| NH ₃ (mg/Nm ³) | < 0.5 | 15.7 | 10 | nd | 0.6-50 | nd | 30,4 |
| HCl (mg/Nm ³) | < 0.6 | 2 | nd | nd | nd | | |
| Organochlorés (mg/Nm ³) | 20 | 30.6 | nd | 0-842 | 0-11.5 | 1,4 | 0,18 |
| Chlore total (mg Cl/Nm ³) | 17.4 | 32 | 3 | nd | nd | nd | nd |
| HF (mg/Nm ³) | < 0.5 | 0.8 | nd | nd | nd | nd | nd |
| Organofluorés (mg/Nm ³) | 1.2 | 6 | nd | nd | nd | nd | nd |
| Fluor total (mg F/Nm ³) | 1.2 | < 6.6 | 0.5 | nd | nd | nd | nd |
| H ₂ S (ppm) | 114.3 | 205 | 40-200 | 0-200 (Soufre tot) | 0-45600 | 54,0 | 3100 |
| H ₂ SO ₄ (ppm) | < 0.3 | 1.0 | nd | nd | nd | nd | nd |
| Mercaptans (ppm) | 0.7 | 27.7 | nd | nd | nd | 1 | 3,4 |
| Hg (µg/Nm ³) | nd | nd | nd | 0.13-9.5 | 0 | 0,07 | nd |
| Arsenic (µg/Nm ³) | nd | nd | nd | 0.04-430 | 0-0.5 | 4 | nd |



Conditions d'analyses du biogaz :

- > pression env. 30 à 50 mbar
- > H₂S entre 100 et 2 000 ppm
- > H₂O entre 1 et 6%

Qualité de biométhane : prescriptions techniques du distributeur

| Caractéristique | Spécification |
|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pouvoir Calorifique Supérieur (conditions de combustion 0 °C et 1,01325 bar) | Gaz de type H ⁽¹⁾ : 10,7 à 12,8 kWh/m ³ (n) (combustion 25°C : 10,67 à 12,77) Gaz de type B ⁽¹⁾ : 9,5 à 10,5 kWh/m ³ (n) (combustion 25°C : 9,48 à 10,47) |
| Indice de Wobbe (conditions de combustion 0 °C et 1,01325 bar) ⁽²⁾ | Gaz de type H : 13,64 à 15,70 kWh/m ³ (n) (combustion 25°C:13,6 à 15,66) Gaz de type B : 12,01 à 13,06 kWh/m ³ (n) (combustion 25°C : 11,97 à 13,03) |
| Densité | Comprise entre 0,555 et 0,70 |
| Point de rosée eau | Inférieur à -5°C à la Pression Maximale de Service du réseau en aval du Raccordement ⁽³⁾ |
| Point de rosée hydrocarbures ⁽⁴⁾ | Inférieur à -2°C de 1 à 70 bar |
| Teneur en soufre total | Inférieure à 30 mgS/m ³ (n) |
| Teneur en soufre mercaptique | Inférieure à 6 mgS/m ³ (n) |
| Teneur en soufre de H ₂ S + COS | Inférieure à 5 mgS/m ³ (n) |
| Teneur en CO ₂ | Inférieure à 2,5 % (molaire) |
| Teneur en Tétrahydrothiophène (produit odorisant THT) | Comprise entre 15 et 40 mg/m ³ (n) |
| Teneur en O ₂ | Inférieure à 100 ppmv |
| Impuretés | Gaz pouvant être transporté, stocké et commercialisé sans subir de traitement supplémentaire |
| Hg | Inférieur à 1 µg/m ³ (n) |
| Cl | Inférieur à 1 mg/m ³ (n) |
| F | Inférieur à 10 mg/m ³ (n) |
| H ₂ | Inférieur à 6 % |
| NH ₃ | Inférieur à 3 mg/m ³ (n) |
| CO | Inférieur à 2 % |

Gaz de type H : Gaz à haut pouvoir calorifique.
Gaz de type B : Gaz à bas pouvoir calorifique.



Conditions d'analyses du biométhane :

- > pression env. 4 et 16 bar
- > H₂S < 3 ppm
- > CO₂ < 2,5 %
- > 158 ppm < H₂O* < 808 ppm

*Spécification technique pour H₂O en température de rosée : -5°C à la pression maximale de service

Quel est l'intérêt d'utiliser des analyseurs laser?

Les composés cibles :

- NH_3 : difficile à réaliser par micro-chromatographie ou par chromatographie ionique, technique de prélèvement utilisant des solutions chimiques
- $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$: Gamme de concentrations biogaz à biométhane très large

Les conditions d'utilisation des μGC et de GC ne permettent pas l'analyse de biogaz.

Performances présentées par les constructeurs

- Linéarité dans une grande gamme de concentrations
- Pas d'interférence
- Faibles limites de quantification – LOQ (entre ppb et ppm)
- Pas de calibration
- Faible temps de réponse
- Stabilité de la mesure

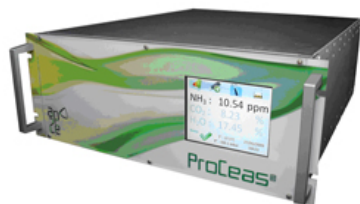
Les analyseurs laser testés au CRIGEN



TDLAS pour l'analyse de la quantité d'eau dans le gaz – 5100P Ametek



TDLAS pour l'analyse de la quantité d'eau dans le gaz – AURORA H₂O GE Sensing



OFCEAS pour la mesure de CH₄, CO₂, H₂S, NH₃ – PROCEAS de AP2E



Fluorescence quenching pour la mesure d'oxygène dans le gaz – OXY4400 de Spectra sensor



CRDS pour la quantification des fuites de méthane – G220i de PICARRO

Validation des méthodes en laboratoires : Focus sur l'utilisation de diluteurs

Informations constructeur : LOQ de l'ordre du ppm, voire ppb

Mais comment tester ces concentrations sans gaz étalon certifié?

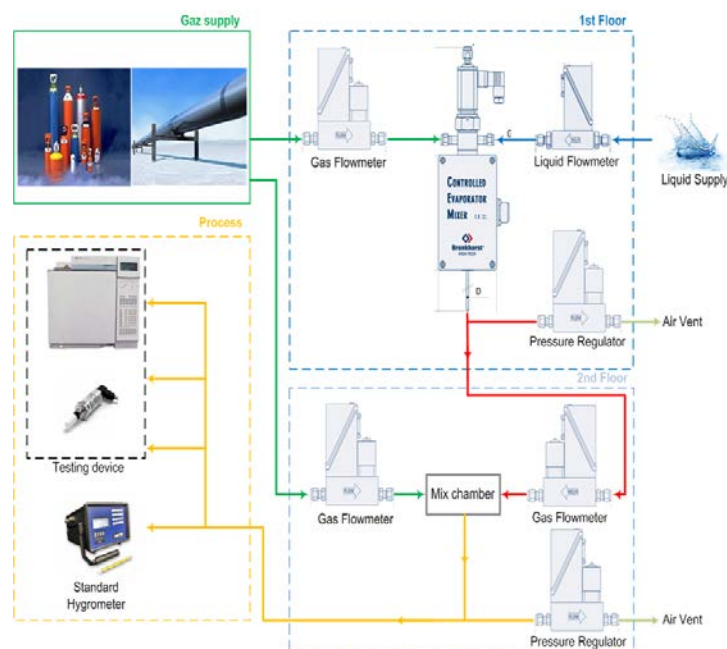
Le CRIGEN a développé 2 diluteurs spécifiques pour l'évaluation des analyseurs :

Diluteur pour composés qui s'adsorbent : H_2S et NH_3

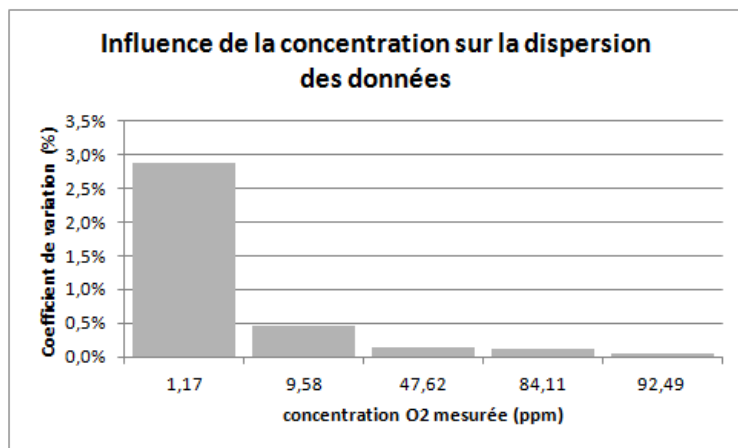


Lignes sulfinert - diluteur calibré pour dilution de H_2S dans CH_4 ou N_2

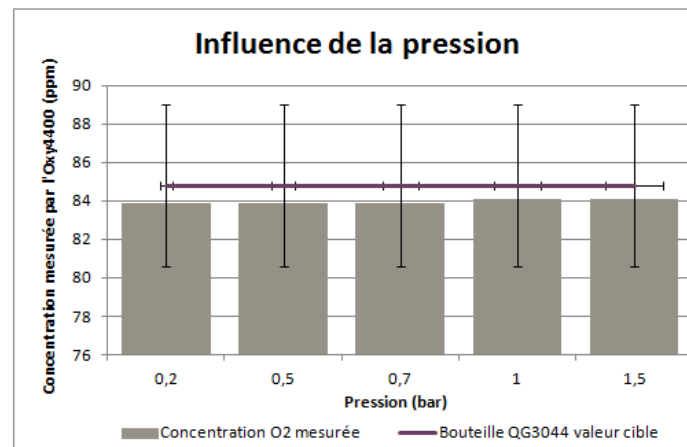
Diluteur pour H_2O



Validation des méthodes en laboratoires : OXY4400 pour O₂



La mesure est répétable avec une dispersion inférieure < 3 %.



Influence de la pression de l'échantillon négligeable de 0,2 barg à 1,5 barg

Les écarts de justesse sont plus faibles par comparaison avec la μ GC.

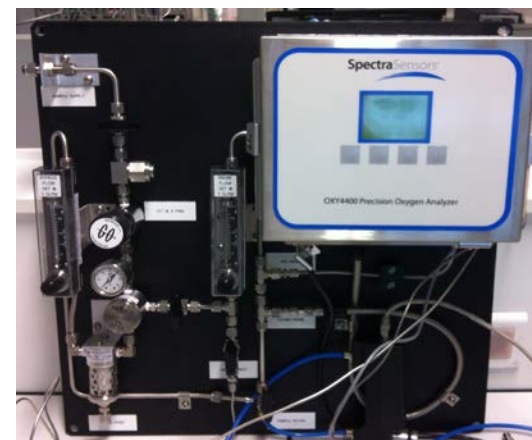
La répétabilité des mesures est bien plus faible que pour la μ GC.

LOQ = 0,5 ppm

Stabilité de la mesure : à partir de 30 min

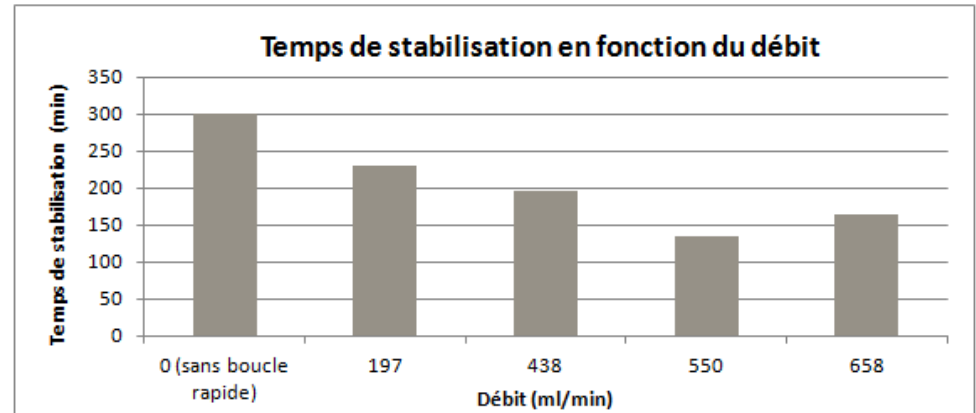
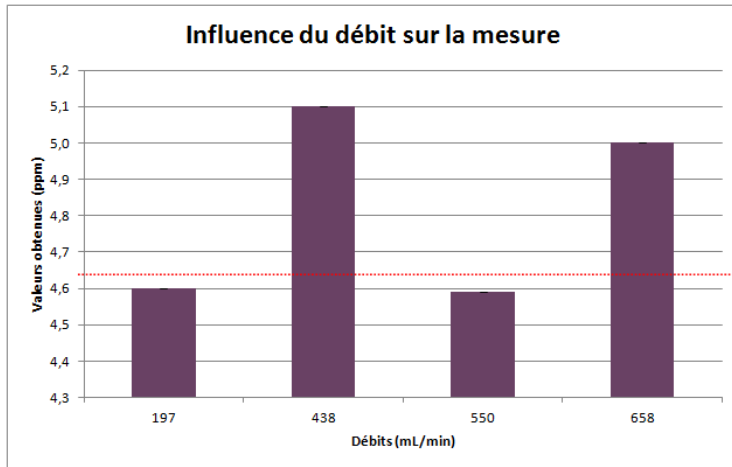
Facile d'utilisation

Platine pour limiter l'impact de l'échantillonnage sur la mesure



Validation des méthodes en laboratoires :

Observations en laboratoire pour l'analyse sur site de NH_3

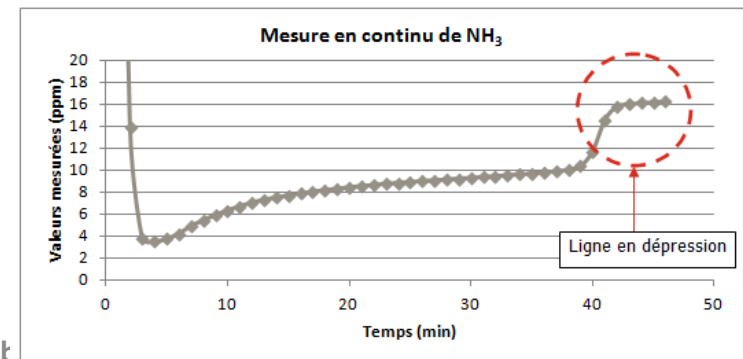


NH_3 s'adsorbe sur les parois. Il se solubilise aussi dans l'eau.

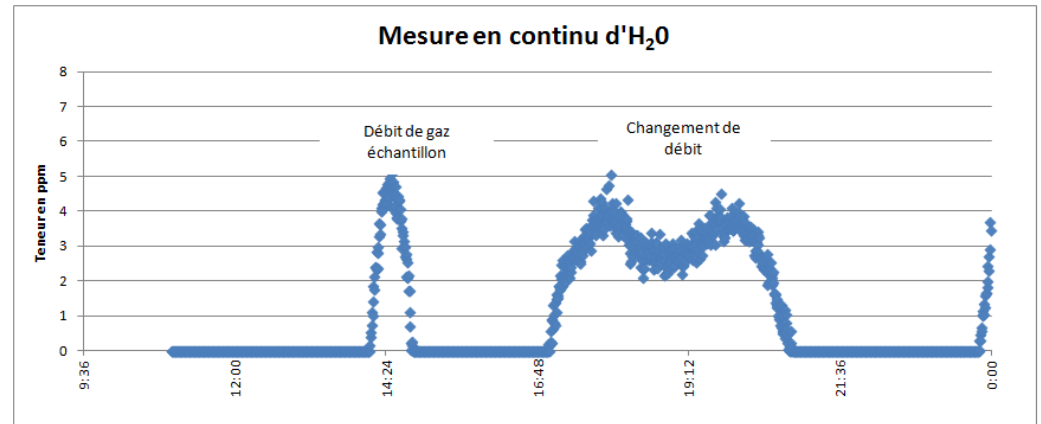
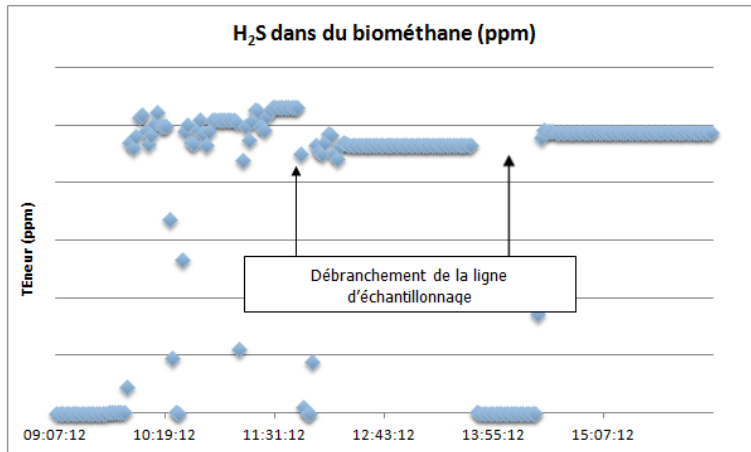
→ Utilisation de lignes courtes et traitées pour la quantification de NH_3 « libre »

La passivation fonctionne pour limiter le temps de stabilisation quand elle est réalisée juste avant l'analyse.

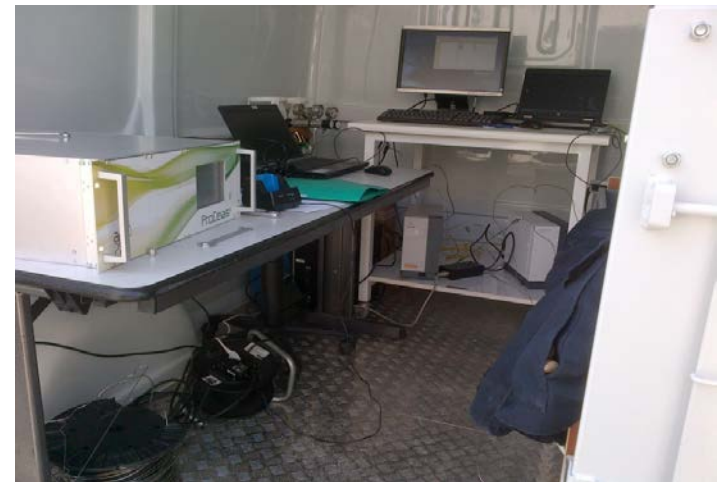
Seulement après 24h, la passivation n'est plus efficace.
Quand la ligne est en dépression, NH_3 est désorbé.



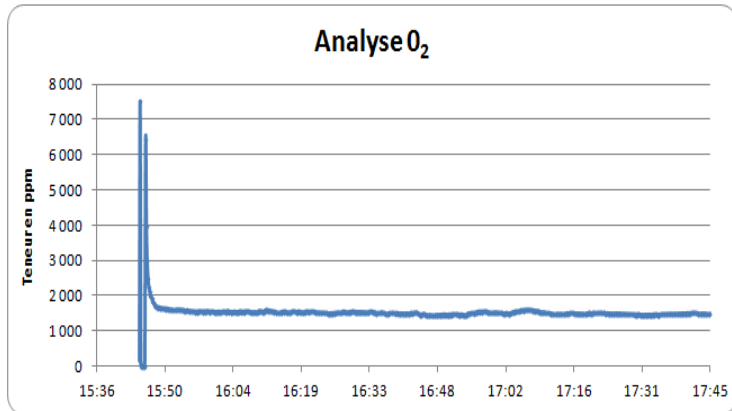
Validation des techniques laser sur le terrain : Analyse de biométhane



- Au démarrage, une heure de stabilisation
- Temps de réponse en montée et en descente très court pour les deux appareils
- Pas de calibration avant la campagne – mesures d'H₂S justes
- Impact du débit sur la mesure en H₂O

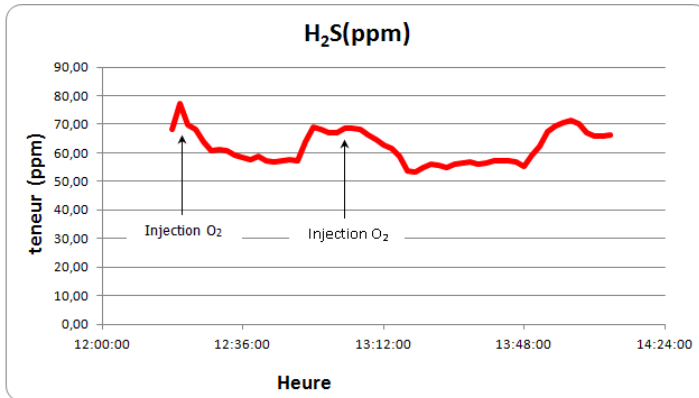


Validation des techniques laser sur le terrain : Analyse de biogaz



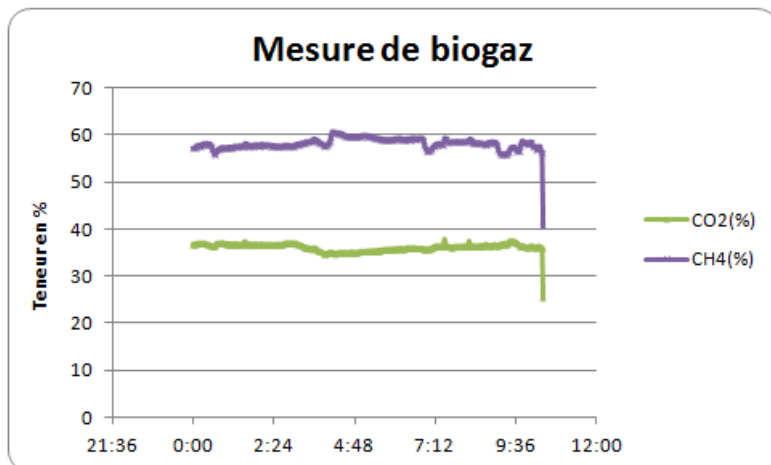
OXY4400

Pas de problématique de pression d'échantillonnage
Temps de stabilisation = 10 min
Mesures possibles tous les 10 s



PROCEAS

Au démarrage, temps de stabilisation = 20 min
Temps de réponse en montée court
Mesures possibles tous les 2 min



PROCEAS

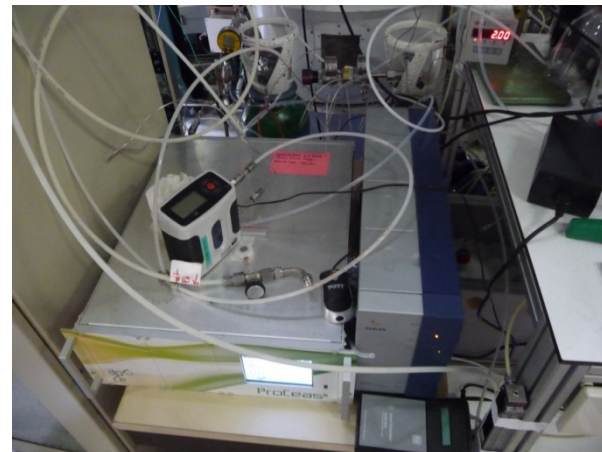
Mesure simultanée de CH₄, CO₂, H₂S, NH₃
Mesures stables sur la campagne
Calibration spécifique à réaliser pour biogaz

Validation des techniques laser sur le terrain : Gaz de synthèse

Problématique d'échantillonnage :

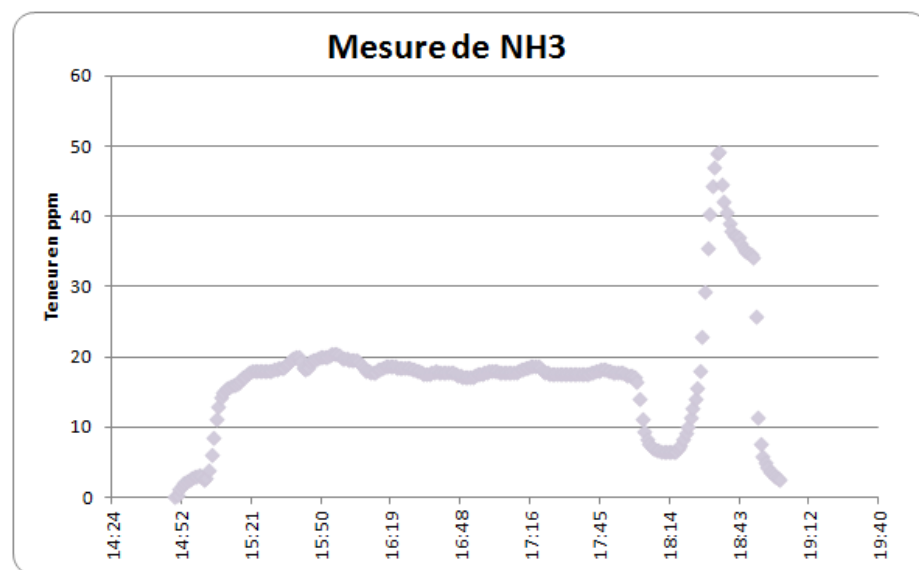
Risque de contamination des lignes et de l'analyseur

→ Mise en place d'un pot de purge en amont de l'analyseur



Mesures stables pendant la campagne

Pas de pollution observée de l'analyseur
après la campagne d'analyses



Avantages / Inconvénients



Performances analytiques

- LOQ conformes aux besoins analytiques pour tous les composés mesurés
- Linéarité conforme aux différentes gammes de concentrations en fonction du type de gaz
- Comparaison des performances avec des techniques connues → ok

Temps de réponse

- Temps de réponse très court en montée et en descente
- Mesures possibles toutes les minutes, voire toutes les secondes si nécessaire.

Opérabilité sur le terrain

- Analyseur simple d'utilisation
- Enregistrement des données en continu au format excel
- Pas d'ordinateur nécessaire



Performances analytiques

- Peu de paramètres modifiables
- Problématiques d'évaluation des performances car pas de gaz certifiés disponibles

Retour d'expérience

- Peu de retour d'expérience par des laboratoires
- Quelle métrologie associée?

Opérabilité sur le terrain

- Pas de retour sur la dérive de la mesure
- Impact de l'échantillonnage significatif

Conclusions sur les analyseurs laser



Les performances analytiques répondent aux besoins analytiques.

Les LOQ sont difficiles à estimer en raison de l'absence d'étalons certifiés à ces concentrations.



Les analyseurs sont simples d'utilisation.

La validation des appareils sur site est nécessaire pour confirmer les évaluations en laboratoire.

Grâce aux performances et au temps de réponse, ces analyseurs sont adaptés :

- au contrôle des process pour voir rapidement les effets des modifications apportées
- de la qualité du biométhane – temps de réponse en montée court pour revenir à un gaz conforme aux prescriptions techniques, rapidement.

- 1. En adaptant simplement les conditions opératoires (échantillonnage et calibration), ces analyseurs sont utilisables pour différents types de gaz.**
- 2. Ces analyseurs permettent de réaliser des mesures plus simplement qu'avec les technologies classiques (type chromatographie).**