HAL
open science

Analyse d'impuretés dans le biogaz et le biométhane

Hugues Biaudet, Ahmad El Masri, François Lestremau, Isabelle Zdanevitch

To cite this version:

Hugues Biaudet, Ahmad El Masri, François Lestremau, Isabelle Zdanevitch. Analyse d'impuretés dans le biogaz et le biométhane. Rapport Scientifique INERIS, 2018, 2017-2018, pp.16-17. ineris-02044857

HAL Id: ineris-02044857

https://ineris.hal.science/ineris-02044857v1

Submitted on 21 Feb 2019

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.

Analyse d'impuretés dans le biogaz et le biométhane

Contributeurs
Hugues BIAUDET,
Ahmad EL MASRI,
François LESTREMAU,
Isabelle ZDANEVITCH

Avec environ 17 000 usines de biogaz en Europe, la production de biogaz est désormais un procédé reconnu pour traiter les déchets et les transformer en énergie. Le biogaz est un mélange principalement de méthane (CH_4) et de dioxyde de carbone (CO_2). De nombreux sous-produits peuvent cependant être potentiellement générés lors de la fabrication du biogaz (composés soufrés comme le sulfure d'hydrogène ou les mercaptans, azotés comme l'ammoniac, les terpènes, les siloxanes, les hydrocarbures halogénés, les cétones, les alcools et les esters).

Par conséquent, avant d'être utilisé en tant que combustible, le biogaz doit être amélioré et sa qualité contrôlée, car ces sous-produits peuvent être nuisibles pour les infrastructures (corrosion) ou représenter un risque sanitaire.

Travaux

Les projets de norme pour le biométhane (biogaz purifié) destiné à être injecté dans les réseaux de gaz naturel (prEN 16723-1) [1] et à être utilisé comme carburant de véhicule (prEN 16723-2) [2] fixent des exigences concernant un grand nombre de paramètres, y compris des teneurs maximales en impuretés. Ces dernières sont basées sur des considérations relatives à la santé, à la sécurité et à l'environnement. Pour que ces spécifications puissent être mises en œuvre, des méthodes d'échantillonnage et d'analyse fiables, partagées par les laboratoires d'analyses, doivent préalablement être développées et validées pour chaque paramètre.

Le projet européen EMPIR ENG 54 « Metrology for biogas », auquel l'Ineris a participé, avait notamment pour objectif d'évaluer les aspects métrologiques en termes d'échantillonnage, de stabilité et d'analyse de certains résidus organiques du biogaz inclus dans le projet de spécifications pour le biométhane : les siloxanes, les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes), les composés soufrés, les HAP et les hydrocarbures halogénés. Dans le cadre de ce projet, l'Ineris a particulièrement contribué aux études sur les BTEX et les hydrocarbures halogénés ainsi que sur la constitution de guides sur les méthodes d'échantillonnage et de stockage des échantillons avant analyse.

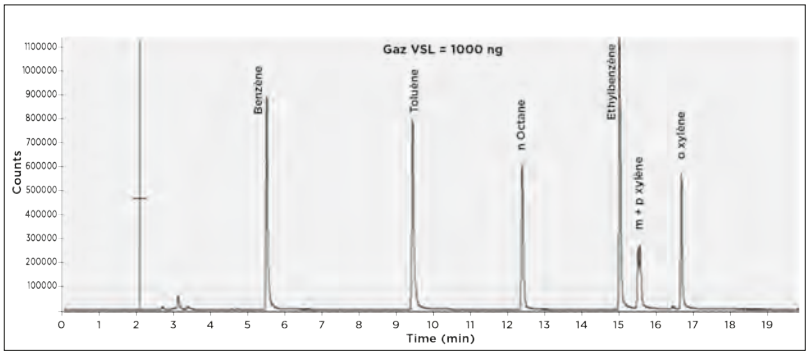
Résultats

De par sa grande quantité de méthane, le biogaz engendre des difficultés métrologiques spécifiques lors de la mise en œuvre de méthodes d'échantillonnage et d'analyse de composés organiques. L'un des plus grands défis de l'échantillonnage de biogaz consiste à collecter des échantillons en évitant que leur composition ne change entre le moment de l'échantillonnage et celui de l'analyse. La plupart des impuretés présentes dans le biogaz ont tendance à s'adsorber sur la surface interne des récipients d'échantillonnage et à être réactives. De plus, aucune technique analytique n'est suffisamment efficace pour pouvoir mesurer simultanément des impuretés présentant des propriétés physico-chimiques très diverses. Ainsi, le projet « Metrology for biogas » a permis d'évaluer une large gamme de dispositifs d'échantillonnage : canisters, sacs d'échantillonnages, adsorbants de différentes natures…

L'Ineris s'est focalisé sur le prélèvement sur tubes d'adsorbants des BTEX et des hydrocarbures halogénés. Les analyses ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse couplée à des détections par ionisation de flamme et de spectrométrie de masse (exemple des BTEX en **Figure 1**).

Les tubes d'adsorbants permettent de préconcentrer les composés d'intérêt sur un support. Une désorption thermique des tubes a été effectuée, directement couplée à l'analyseur, ce qui a permis d'obtenir des limites de détection très basses (de l'ordre de 10 ng piégés par tube). Les adsorbants sont cependant sélectifs et des effets de compétition d'adsorption peuvent se produire. Ainsi, pour l'analyse des BTEX par Carbotrap X (adsorbant à base de noir de carbone graphitisé), de faibles rendements de piégeage ont été constatés. L'utilisation de Carbotrap 300 (adsorbant de même nature que le Carbotrap X mais avec une

Figure 1 / Exemple de chromatogramme de l'analyse des BTEX dans le biogaz.



porosité différente) a permis de déterminer que ce support était adapté. Ces résultats ont été confirmés lors de l'étude de stabilité à court terme (pas de perte constatée pour au moins 7 jours de stockage), notamment en comparaison d'autres supports de prélèvements tels que les sacs d'échantillonnage et les canisters **(Figure 2)**. Ces travaux ont aussi permis d'aboutir à une méthode validée de prélèvement et d'analyse des BTEX dans le biogaz.

Les hydrocarbures halogénés sont des substances beaucoup plus réactives. L'utilisation de tube Tenax n'a pas pu être validée car une grande dispersion dans les résultats a été observée ainsi que des problèmes de justesse pour certains composés. De meilleurs résultats ont été obtenus avec l'utilisation de tubes contenant du Carbotrap 300 mais la validation de la méthode a également mis en évidence une variabilité importante (de l'ordre de 60 % à la limite de quantification). Le piégeage de ces substances par Carbotrap 300 est cependant stable pour une durée d'au moins 15 jours. Globalement, la méthode développée ne présentait pas un niveau de robustesse suffisant pour une application en routine.

Le projet EMPIR ENG 54 a permis le développement de méthodes de références mais a également mis en évidence les difficultés à analyser certaines substances d'intérêt dans le biogaz. Ainsi, un projet, EMRP 16ENG05 « Metrology for biomethane », est actuellement en cours pour apporter des éléments complémentaires pour l'analyse des substances présentant des difficultés analytiques ainsi que pour développer des méthodes pour d'autres substances non considérées dans le projet initial. Dans ce cadre, l'Ineris poursuit ses travaux sur l'analyse des hydrocarbures halogénés et est également impliqué dans l'analyse de résidus d'huiles de compresseur, de l'acide fluorhydrique et de l'acide chlorhydrique dans le biométhane.

ABSTRACT /

Biogas production is now a recognized process for treating waste and converting it into energy. Biogas is a mixture of mainly methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2). However, many by-products, in particular volatile organic compounds (VOCs), can potentially be produced during the production of biogas. Therefore, before being used as fuel, biogas quality needs to be improved as some by-products may be harmful to infrastructure or represent a health risk.

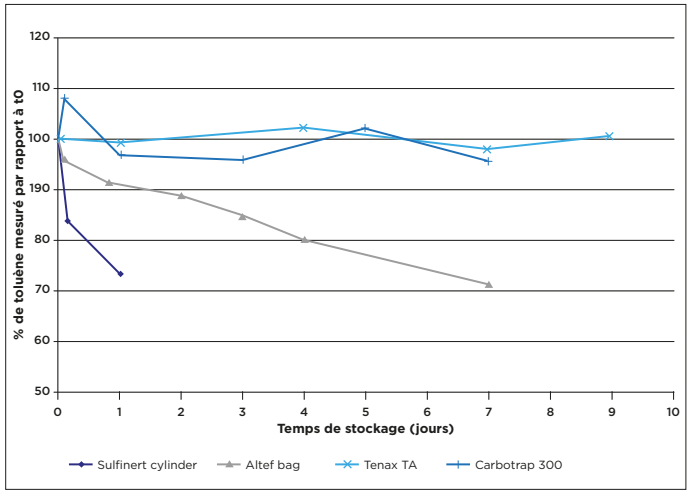
The draft standards for biomethane (purified biogas) intended to be injected into the natural gas networks (prEN 16723-1) and to be used as vehicle fuel (prEN 16723-2) set requirements for a large number of parameters including the content of impurities. Before these specifications can be implemented, reliable sampling and analysis methods must be developed and validated for each parameter.

The European project EMPIR ENG 54 "Metrology for biogas" aimed to evaluate the metrological aspects in terms of sampling, stability and analysis of certain organic biogas residues. As part of this project, Ineris has particularly contributed to the studies on BTEX and halogenated hydrocarbons as well as the constitution of guides on sampling methods and storage of samples before analysis. Sampling with adsorbent tubes coupled were evaluated with analysis by gas chromatography/ionization flame and mass spectrometry detectors were evaluated for both family of substances.

For BTEX, sampling and short-term storage were determined adequate using Carbotrap 300. This sorbent was also suited for halogenated hydrocarbons but larger variabilities were observed for these compounds.

Evaluation of suitable analytical methods for measuring impurities in biogas is continuing through a follow up project EMRP 16ENG05 "Metrology for biomethane".

Figure 2 / Stabilité à court terme pour des canisters, des sacs d'échantillonnage et des adsorbants pour le toluène (adapté de [**3**]).



Références

[**1**] EN 16723e1, Natural Gas and Biomethane for Use in Transport and Biomethane for Injection in the Natural Gas Network - Part 1: Specifications for Biomethane for Injection in the Natural Gas Network. Standard; European Organization for Standardization, CEN, Brussels, Belgium, 2016.

[**2**] prEN 16723e2, Natural Gas and Biomethane for Use in Transport and Biomethane for Injection in the Natural Gas Network - Part 2: Automotive Fuel Specifications. Standard; European Organization for Standardization, CEN, Brussels, Belgium, 2014.

[**3**] Arrhenius K. ; Yaghooby H. ; Roselì L. ; Büker O. ; Culleton L. ; Bartlett S. ; Murugan A. ; Brewer P. ; Li J. ; van der Veen A.M.H. ; Krom I. ; Lestremau F. ; Beranek J. ; Suitability of vessels and adsorbents for the short-term storage of biogas/biomethane for the determination of impurities e Siloxanes, sulfur compounds, halogenated hydrocarbons, BTEX, Biomass and bioenergy 105 (2017) 127-135.