



## Mesure de la qualité du biométhane

### Energie alternative : le biogaz valorisé en biométhane

Les sources d'énergie **renouvelables** sont obtenues à partir de ressources qui, en raison de caractéristiques naturelles ou de l'action humaine/de la culture, se renouvellent au fil du temps et sont disponibles pour une durée indéterminée ; elles peuvent donc être considérées comme non épuisables.

L'énergie devient **renouvelable et durable** lorsque le taux de reproduction d'une même source est égal ou supérieur à son utilisation.

L'énergie obtenue à partir du **biogaz** est l'une des énergies alternatives sur lesquelles se concentrent aujourd'hui des attentes importantes.

Le biogaz est un gaz naturel obtenu à partir d'une série de processus biologiques (digestion anaérobie) au cours desquels les micro-organismes digèrent, dans des récipients scellés :

- les résidus organiques des déchets agricoles,
- les produits issus de l'élevage,
- les substances organiques telles que le bois, la paille, les eaux usées et la fraction organique des déchets solides municipaux.

Avec la Directive (UE) 2018/851, l'Union européenne met l'accent sur la valorisation et le recyclage en indiquant la décharge comme une bioressource et en identifiant dans les déchets organiques humides une source de biomasse à traiter dans ces installations pour produire de l'énergie et/ou des matières nutritives.

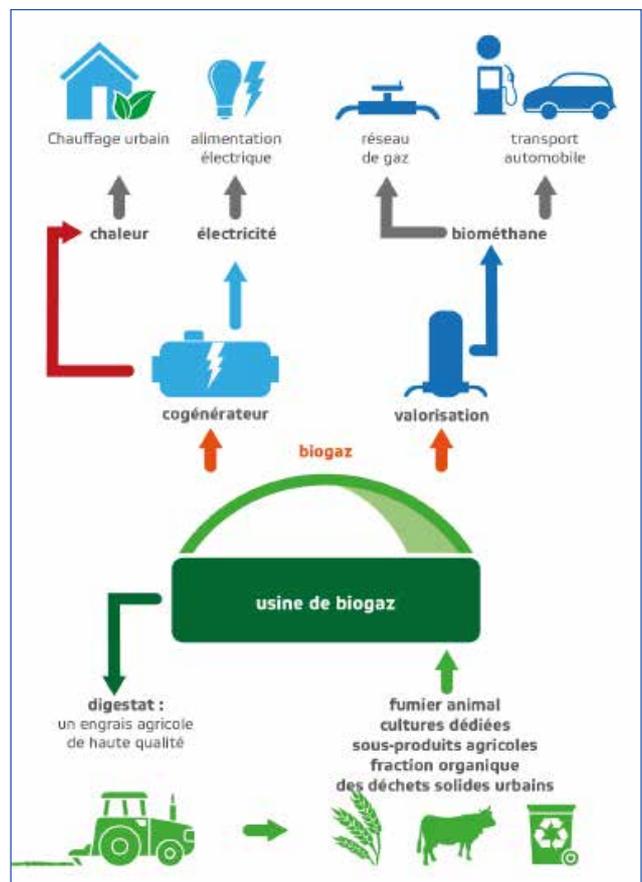
Le biogaz obtenu à partir de la digestion anaérobie (DA) contient :

- 50 à 80 % de méthane
- 15 à 45 % de dioxyde de carbone
- 5 % d'autres gaz (tels que l'hydrogène, l'azote, le monoxyde de carbone)

Le biogaz a un pouvoir calorifique élevé et peut être converti en électricité et en chaleur.

Le résidu de la fermentation est le digestat, une matière liquide, totalement inodore et de très haute valeur agronomique, aux caractéristiques améliorées par rapport à la source de départ.

Le biogaz nécessite une purification supplémentaire pour pouvoir être utilisé comme biocarburant pour les véhicules à moteur; pour être introduit dans le réseau national de distribution de gaz ou pour être transporté et stocké en vue de la production ultérieure d'énergie. Le processus dit de "**valorisation du biogaz en biométhane**" consiste à éliminer le CO<sub>2</sub> et à porter le pourcentage de méthane à environ 98 % en volume. Le produit fini appelé biométhane est de qualité et de pouvoir calorifique supérieurs à ceux du biogaz. Il possède des propriétés chimiques similaires à celles du gaz naturel et il est souvent injecté directement dans le réseau de gaz naturel, où il est stocké et distribué.



## Normes de référence

Au niveau européen, les normes EN 16726, EN 16723-1 et EN 16723-2 fixent les caractéristiques de qualité du gaz, les paramètres et leurs limites pour évaluer la qualité du gaz et du biométhane qui sont transmis, injectés dans et depuis les stockages, distribués et utilisés, en garantissant les conditions de sécurité et de continuité du service, conformément à la législation en vigueur.

En ce qui concerne le biométhane, les normes de référence de l'UE, et autres spécifications techniques variant d'un pays à l'autre, décrivent en particulier :

- les caractéristiques chimiques et énergétiques minimales du biométhane,
- les méthodes d'analyse et d'échantillonnage,
- l'odorisation,
- la connexion des données et les caractéristiques métrologiques des différents systèmes de mesure.

L'injection de biométhane dans le réseau est autorisée à condition que celui-ci ne présente pas de caractéristiques physico-chimiques annulant ou couvrant l'effet des substances odorantes spécifiques.

De par sa nature, le biométhane peut contenir une large gamme de composés, à l'état de traces, qui peuvent potentiellement masquer l'odeur du composé tétrahydrothiophène (THT) ou du tert butyl mercaptan (TBM) ajouté au gaz valorisé comme exigence de sécurité. Les substances les plus importantes faisant l'objet d'investigations sont :

- Terpènes ( $\alpha$  et  $\beta$  pinène, limonène, carène),
- Butanone,
- Cumène

Les énergies renouvelables jouent un rôle important et croissant dans le système énergétique de l'Union européenne. Le premier objectif était d'atteindre 20 % de la consommation d'énergie provenant de sources renouvelables d'ici 2020.

Paramètre	Spécification	Unité	Norme
Soufre (H <sub>2</sub> S+COS)	≤ 5	mg/m <sup>3</sup> (n)	NF EN 16726
Soufre total	≤ 20	mg/m <sup>3</sup> (n)	NF EN 16726
Ammoniac	≤ 10	mg/m <sup>3</sup> (n)	NF EN 16723-1
Amines	≤ 10	mg/m <sup>3</sup> (n)	NF EN 16723-1
Silicium	0,3 ÷ 1,0	mg/m <sup>3</sup> (n)	NF EN 16723-1
Hydrogène	≤ 0,5	%mol	NF EN 16723-1
Oxygène	≤ 0,001 ou ≤ 1	%mol	NF EN 16726
Monoxyde de carbone	≤ 0,1	%mol	NF EN 16723-1
Dioxyde de carbone	≤ 2,5 ou ≤ 4	%mol	NF EN 16726
Méthane	≥ 65	%mol	NF EN 16726
Point de rosée de l'eau	- 8°C à 7000 Kpa	%mol	NF EN 16726

*Spécifications et intervalles de concentration pour certains paramètres d'après les normes NF EN 16726 et NF EN 16723-1*

La Directive (UE) 2018/2001 sur les énergies renouvelables fixe un nouvel objectif contraignant d'au moins 32 % d'énergie renouvelable pour l'Union européenne à l'horizon 2030. En outre, tous les pays de l'UE doivent également veiller à ce qu'au moins 10 % de leurs carburants pour le transport proviennent de sources renouvelables d'ici 2020. Des incitations économiques sont mises en place dans plusieurs pays européens pour l'introduction du biométhane dans le réseau de gaz naturel ou son utilisation comme carburant pour le transport.

La norme NF EN 16723-1:2016 spécifie les exigences et les méthodes d'essai pour le biométhane au point d'entrée dans les réseaux de gaz naturel. La norme NF EN 16723-2:2017 spécifie les exigences et les méthodes d'essai pour le gaz naturel (groupe L et H selon la norme NF EN 437), le biométhane et les mélanges des deux au point d'utilisation comme carburant automobile. La norme s'applique à ces combustibles, quelle que soit la méthode de stockage (comprimé ou liquéfié).

## Déterminer la qualité du biométhane par micro-chromatographie en phase gazeuse

La technique de Micro-chromatographie en phase gazeuse est idéale pour déterminer la qualité du biométhane et ses impuretés. Le développement de systèmes MicroGC de plus en plus compacts a été possible grâce à la technologie du micro-usinage, c'est-à-dire l'ingénierie de structures micro-électro-pneumatiques très proches de la production de puces dans l'industrie des semi-conducteurs. La petite taille signifie des instruments plus petits pour faciliter le transport et leur installation plus près du point d'échantillonnage.

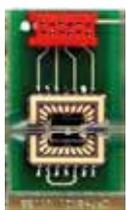
La construction modulaire permet d'utiliser différents canaux analytiques dans un seul instrument, ce qui augmente la potentialité, la flexibilité et les avantages économiques. L'injecteur et le détecteur sont les parties



miniaturisées de l'instrument; leurs petites dimensions permettent l'utilisation de colonnes chromatographiques de

plus petit diamètre qui rendent possibles des séparations analytiques plus rapides. Les temps d'analyse sont de l'ordre des secondes, au lieu des minutes avec la chromatographie conventionnelle.

Le détecteur utilisé dans le MicroGC est un



μTCD miniaturisé. Comme les détecteurs de conductivité thermique classiques, il mesure la conductivité thermique des gaz, en particulier la différence de conductivité thermique entre un gaz pur (vecteur) et les composants de l'échantillon. Il s'agit d'un "détecteur universel" capable de mesurer à la fois les composés organiques et inorganiques et ne nécessitant qu'un seul gaz ayant une très faible consommation.

Le μTCD est un détecteur à l'état solide (SSD) composé de 4 filaments, robuste et stable, très sensible et avec une gamme dynamique linéaire de  $10^6$ .

## Configurations analytiques pour l'analyse du biométhane

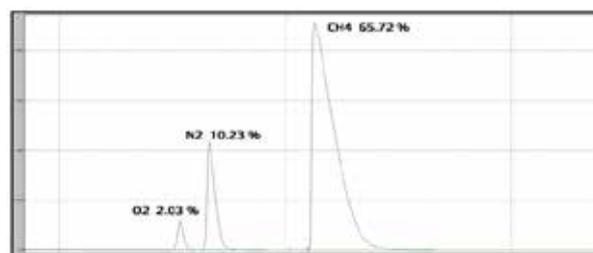
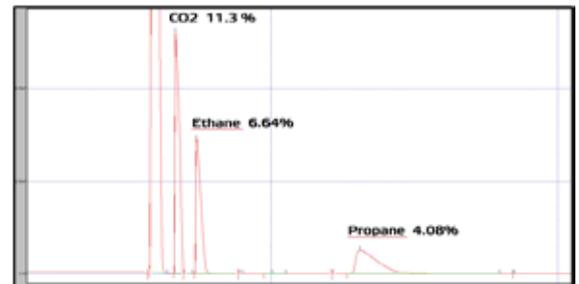
Le modèle MicroGC R490 utilise une structure modulaire plug & play et possède toute la flexibilité nécessaire pour être configuré afin de déterminer la composition du biométhane et ses propriétés physico-chimiques.

Le MicroGC, dans ses différentes configurations, peut mesurer les espèces chimiques et les propriétés suivantes :

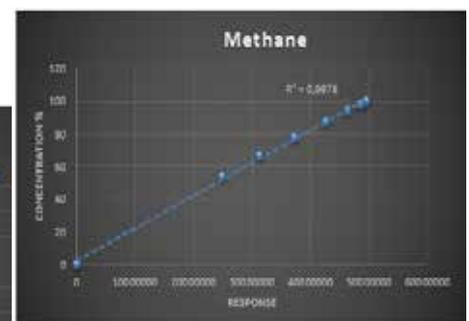
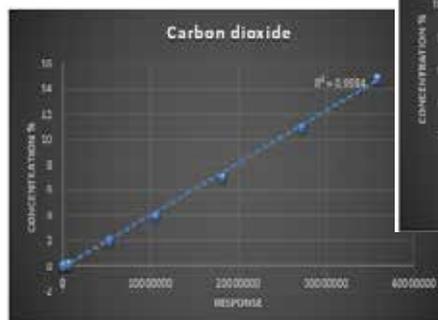
- Pouvoir calorifique supérieur et inférieur,
- Indice de Wobbe, Densité relative, Densité, Compressibilité
- $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $COS$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$
- Odorants THT et TBM
- Terpènes et cétones



Chromatogramme de la séparation des principaux composés du biométhane



Linéarité des détecteurs μTCD utilisés dans les MicroGC de SRA Instruments pour deux des composés principaux du biométhane



Les caractéristiques de la technologie utilisée dans les analyseurs MicroGC permettent :

- la précision des volumes d'échantillon injectés dans la colonne,
- la stabilité et la linéarité de la réponse instrumentale,
- la rapidité d'analyse et la robustesse

## Configuration métrologique pour l'analyse du pouvoir calorifique du biométhane

Le MicroGC R490 a obtenu la Certification Métrologique pour la mesure du Pouvoir Calorifique du Biométhane associé à un dispositif de conversion de volume conformément à la recommandation OIML-R140:2007.

Dans la version métrologique, les composants suivants du biométhane sont mesurés :

- hydrocarbures de C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S et COS.

L'ajout d'un troisième canal dédié permet de mesurer simultanément l'odorant (THT ou TBM), introduit dans le gaz, pour compléter les informations pouvant être obtenues avec l'instrument en 3 minutes environ.

L'analyseur dispose d'un ordinateur interne pour le contrôle à distance par le réseau ethernet et la transmission des résultats via le modbus série. L'instrument a été validé pour ne demander qu'un seul contrôle d'étalonnage annuel.



R490 M - Le modèle métrologique de MicroGC

Component name	Chan.	RT (sec)	Area	Unit	Raw Conc.	Normalized
O2	A	42.39	1024204.39	%	1.99	2.03
N2	A	43.93	5461516.11	%	10.00	10.23
CH4	A	49.52	31214695.00	%	64.24	65.72
CO2	B	19.98	27252461.12	%	11.03	11.29
C2H6	B	22.20	17363042.83	%	6.49	6.64
H2S	b	30.12	1266.47	ppmVol	4.52	4.62
COS	b	0.00	0.00	ppmVol	0.00	0.00
C3H8	B	39.32	13387749.36	%	3.99	4.08
THT	c	0.00	0.00	mg/m3	0.00	0.00
			95704935.28		97.75	100.00
Values at 15 °C/15 °C						
Molair mass :	22.825		g/mol			
Ideal density :	0.9654		Kg/m3(n)			
Ideal spec. gravity :	0.7881					
Real ICV :	7149.299		kCal/m3			
Wobbe index :	8893.507		kCal/m3			
Compressibility fact :	0.9973					

Rapport d'analyse de biométhane, obtenu avec un MicroGC SRA à partir d'un ordinateur distant

## Analyse simultanée des espèces soufrées H<sub>2</sub>S et COS dans le biométhane

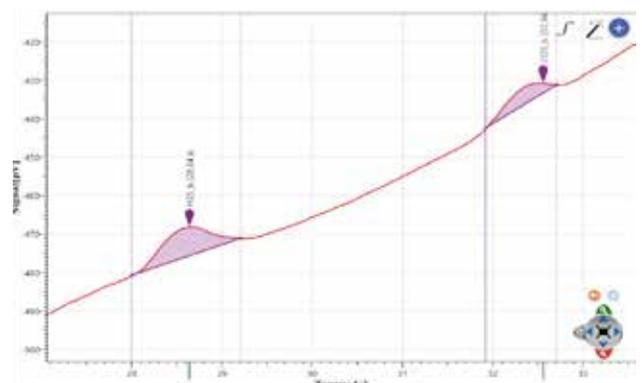
Le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) est un sous-produit de la digestion anaérobie et peut être présent dans le biogaz à une concentration allant de quelques dizaines de ppm à plusieurs milliers de ppm. En raison de ses caractéristiques corrosives et toxiques, le H<sub>2</sub>S est éliminé du gaz au cours des premières étapes du processus de valorisation du biogaz en biométhane grâce à des technologies de désulfuration telles que l'épuration ou l'adsorption.

La norme NF EN 16726+A1:2018 indique comme limite admissible dans le biométhane une concentration de H<sub>2</sub>S

inférieure à 5 mg/m<sup>3</sup>(n) (3,5 ppm) et en mesure continue, le sulfure de carbonyle (COS) est également indiqué comme composé soufré présent sous forme de traces d'importance similaire.

Ces deux espèces soufrées (H<sub>2</sub>S et COS) sont mesurées par le MicroGC en même temps que tous les principaux composants du biométhane et sans répétition de l'analyse grâce à la linéarité et à la sensibilité exceptionnelles du détecteur  $\mu$ TCD utilisé.

Analysis	Peak area H <sub>2</sub> S	Peak area COS
H <sub>2</sub> S COS rep 1	27401,984	24599,037
H <sub>2</sub> S COS rep 2	28491,973	24960,147
H <sub>2</sub> S COS rep 3	28345,167	25635,062
H <sub>2</sub> S COS rep 4	28045,313	25508,046
H <sub>2</sub> S COS rep 5	29282,899	26490,258
H <sub>2</sub> S COS rep 6	28885,153	26078,541
H <sub>2</sub> S COS rep 7	29351,404	26212,218
H <sub>2</sub> S COS rep 8	30575,247	27097,027
H <sub>2</sub> S COS rep 9	29845,393	25966,685
H <sub>2</sub> S COS rep 10	27460,446	24805,381
Min.	27402,0	24599,0
Avg	28768,5	25735,2
Max	30575,2	27097,0
Rsd (%)	3,552	3,076



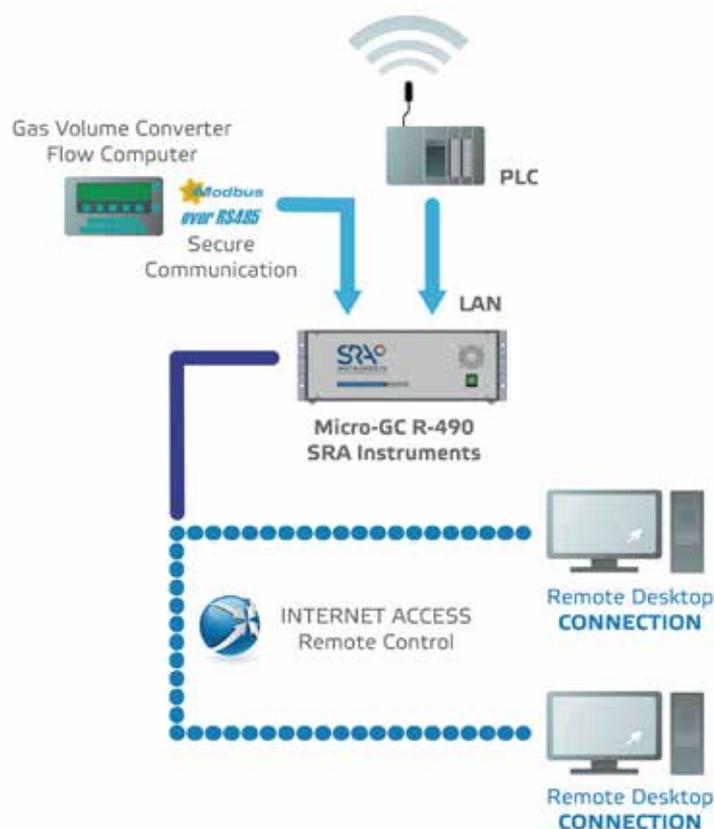
Analyse simultanée des espèces soufrées H<sub>2</sub>S et COS dans le biométhane

## Intégration des MicroGC dans un réseau de gaz intelligent

La production d'énergie à partir de sources renouvelables, en particulier de gaz, a contribué à une évolution de l'ensemble de la chaîne de distribution et des réseaux de transport.

Les équipements de mesure doivent aujourd'hui jouer un rôle plus complet et plus complexe, passant d'une simple vérification analytique à une participation active aux processus décisionnels, capables de fonctionner en interaction avec l'ensemble du système pour garantir que la qualité du gaz injecté est conforme aux réglementations requises.

Le MicroGC R490 de SRA Instruments intègre un ordinateur avec un logiciel propriétaire qui surveille constamment tous les paramètres mesurés et communique instantanément toute information d'analyse et d'alarme. Il est également possible d'accéder au système à distance depuis n'importe quel PC du réseau. L'accès à distance permet à l'opérateur de contrôler entièrement toutes les fonctions du système, ce qui élimine la nécessité d'inspecter physiquement l'instrument sur le site d'installation.



Intégration du MicroGC R490 dans un réseau de gaz intelligent

## Conclusions

La voie de la décarbonisation envisagée par la stratégie climat-énergie de l'UE fait de l'énergie obtenue à partir du biométhane, l'une des énergies alternatives sur lesquelles se concentrent de grandes attentes et des investissements conséquents. Les phases de production du biométhane et les caractéristiques intrinsèques de ce gaz rendent essentielles la caractérisation de tous ses composants avant son introduction dans les réseaux de gaz naturel (pour des applications industrielles et domestiques) et pour

l'utilisation du biométhane comme biocarburant pour l'automobile. La chromatographie en phase gazeuse est une excellente technique d'analyse qui a toujours garanti la qualité de la mesure, en déterminant à la fois les principaux composants et les impuretés dans le biogaz et le biométhane d'une manière unique, sûre et efficace.

La micro-chromatographie en phase gazeuse a ajouté de nouvelles capacités à la technique conventionnelle, en réduisant la taille et les utilisateurs opérationnels, tout

en conservant des structures analytiques compactes et complètes, capables d'analyser une large gamme de composants. Le tout dans un seul système robuste, fiable et rapide, qui simplifie la gestion analytique tout en réduisant les coûts.

