



HAL
open science

Développement et validation analytique de la thermodésorption de COV modèles (BTEX) pour la caractérisation de composés traces dans le biométhane

Aurore Lecharlier, Carrier Hervé, Isabelle Le Hécho, Guilhem Caumette,
Pierre Chiquet

► To cite this version:

Aurore Lecharlier, Carrier Hervé, Isabelle Le Hécho, Guilhem Caumette, Pierre Chiquet. Développement et validation analytique de la thermodésorption de COV modèles (BTEX) pour la caractérisation de composés traces dans le biométhane. Journées Recherche et Innovation Biogaz Biométhane - Toulouse - 8-10 septembre 2020, Sep 2020, Toulouse, France. . hal-03025498

HAL Id: hal-03025498

<https://univ-pau.hal.science/hal-03025498>

Submitted on 26 Nov 2020

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.

Développement et validation analytique de la thermodesorption de COV modèles (BTEX) pour la caractérisation de composés traces dans le biométhane

Lecharlier A.^{a,b}, Carrier H.^b, Caumette G.^c, Chiquet P.^c, Le Hécho I.^a

^a CNRS/Univ Pau & Pays Adour/E2S UPPA, IPREM, UMR5254, Helioparc-2 Avenue du Président Angot, 64000 Pau, France

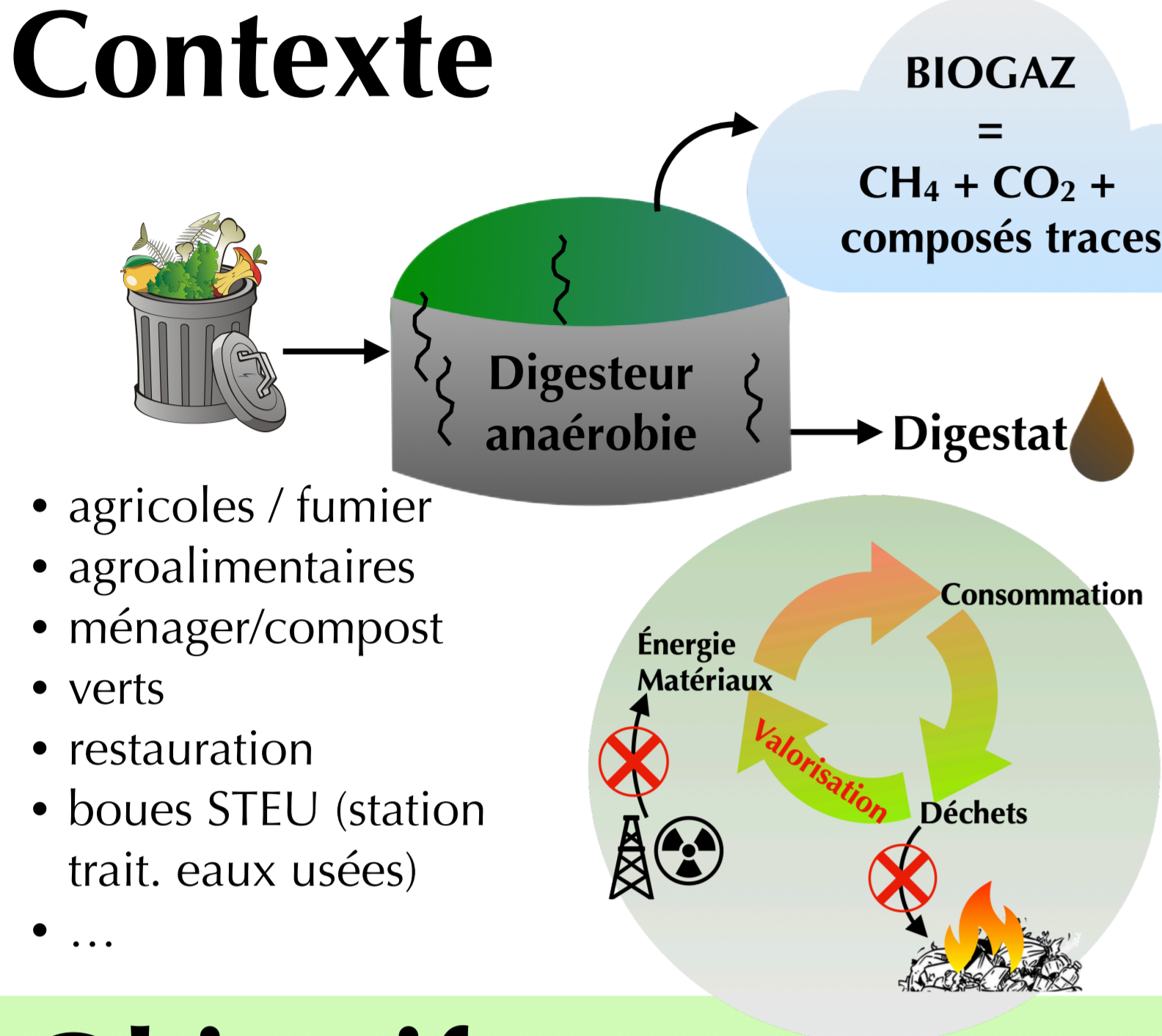
^b CNRS/Total/Univ Pau & Pays Adour/ E2S UPPA, LFCR-IPRA UMR 5150, 64000 Pau, France

^c Teréga, 40 Avenue de l'Europe CS 20 522-64010 PAU Cedex, France

Journées de Recherche et Innovation Biogaz Méthanisation - Toulouse - 8-10/09/2020

Contact: aurora.lecharlier@univ-pau.fr

Contexte



- agricoles / fumier
- agroalimentaires
- ménager/compost
- verts
- restauration
- boues STEU (station trait. eaux usées)
- ...

Intégration au réseau

Le biométhane doit satisfaire aux mêmes normes et spécifications que le gaz naturel

MAIS

Méconnaissance des composés traces

- S-, N-, Si-
- COV (H)
- Composés organiques oxygénés
- Composés (organo)-métalliques

Impacts ?

- infrastructures de transport, stockage et combustion
- utilisateurs
- environnement



Nécessité d'étudier les composés traces du biométhane

Objectifs

1. Pré-concentration *in situ* des composés traces du biométhane sous haute pression
2. Quantification et spéciation

Livrables

- Intégration de cartouches d'adsorbants optimisées pour le piégeage de composés traces gazeux, dans un **banc de prélèvement de terrain** polyvalent (adsorption et barbotage sous pression; gaz naturel, biogas (BG), biométhane (BM))
- **Base de données** des composés traces du BM en fonction des intrants et conditions de production

Méthodes

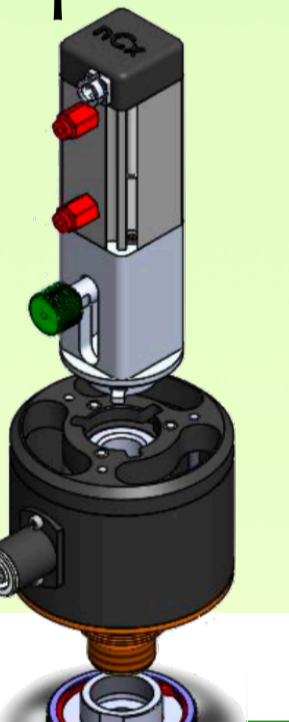
Composés ciblés	Pré-concentration	Quantification et spéciation
COV(H), oxygénés, N-, S-, Si-	Adsorption	TD-GC-MS
Métaux	<ul style="list-style-type: none"> • Cryotrapping • Barbotage <ul style="list-style-type: none"> ▶ 10%_w HNO₃ / 5%_w H₂O₂ pour métaux ▶ 1%_w KMnO₄ / 5%_w H₂SO₄ pour Hg • Chemotrapping • Amalgamation (Hg) 	<ul style="list-style-type: none"> • GC-ICP-MS • ICP-MS • GC-ICP-MS / AFS

Cartouches d'adsorption

Assemblage et conditionnement de

- **Multi-lits** (adsorption et désorption quantitatives de composés sur une large gamme de volatilités)
 - ▶ Tenax TA - Carboxen1000
 - ▶ Tenax TA - Carboxen1000 ou Carboxen1000
 - ▶ Carboxen1000 ou Carboxen1000
- **Lits simples**: Amberlite XAD-2

Prototype TD (NcX)

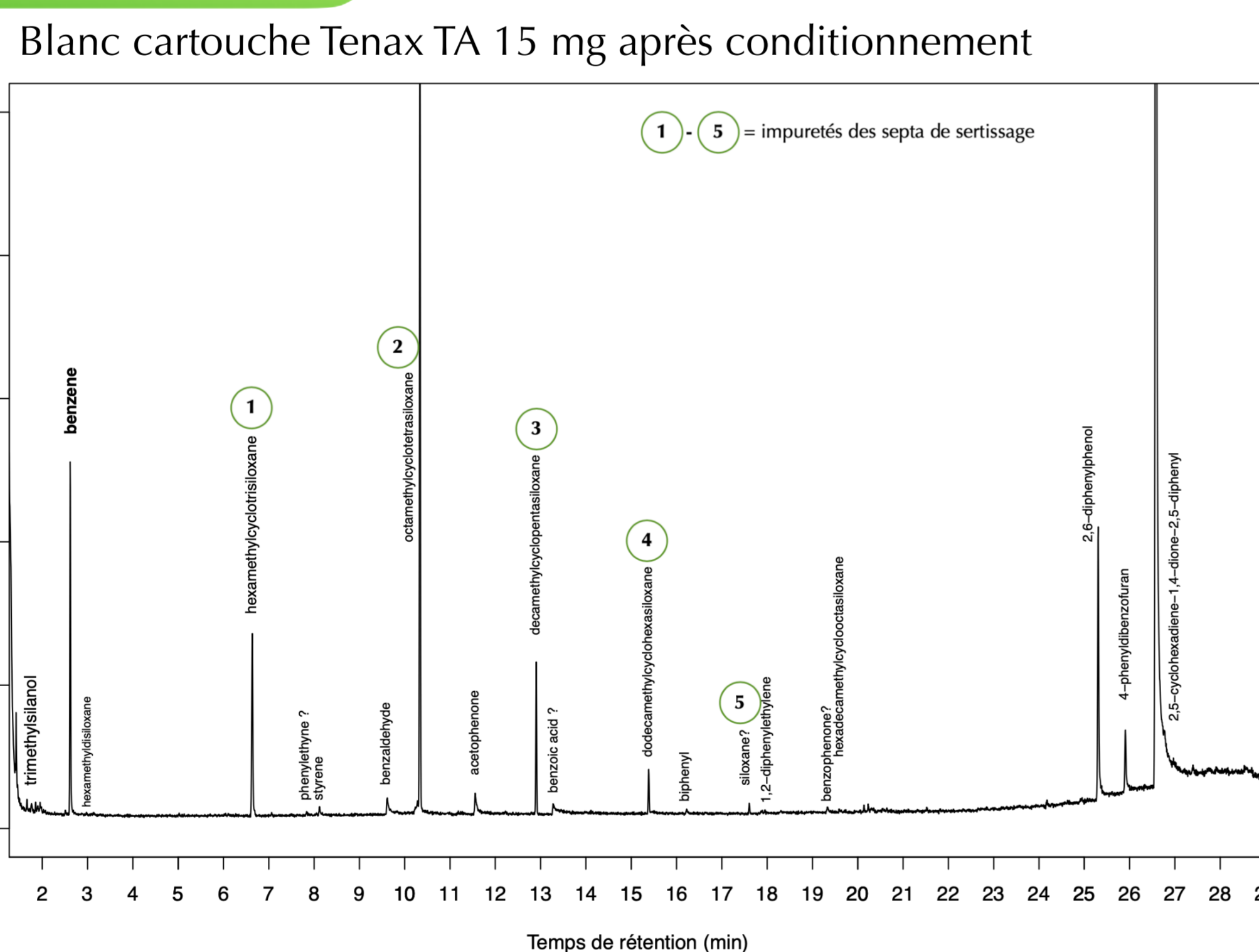


Résultats préliminaires

1) Conditionnement des cartouches

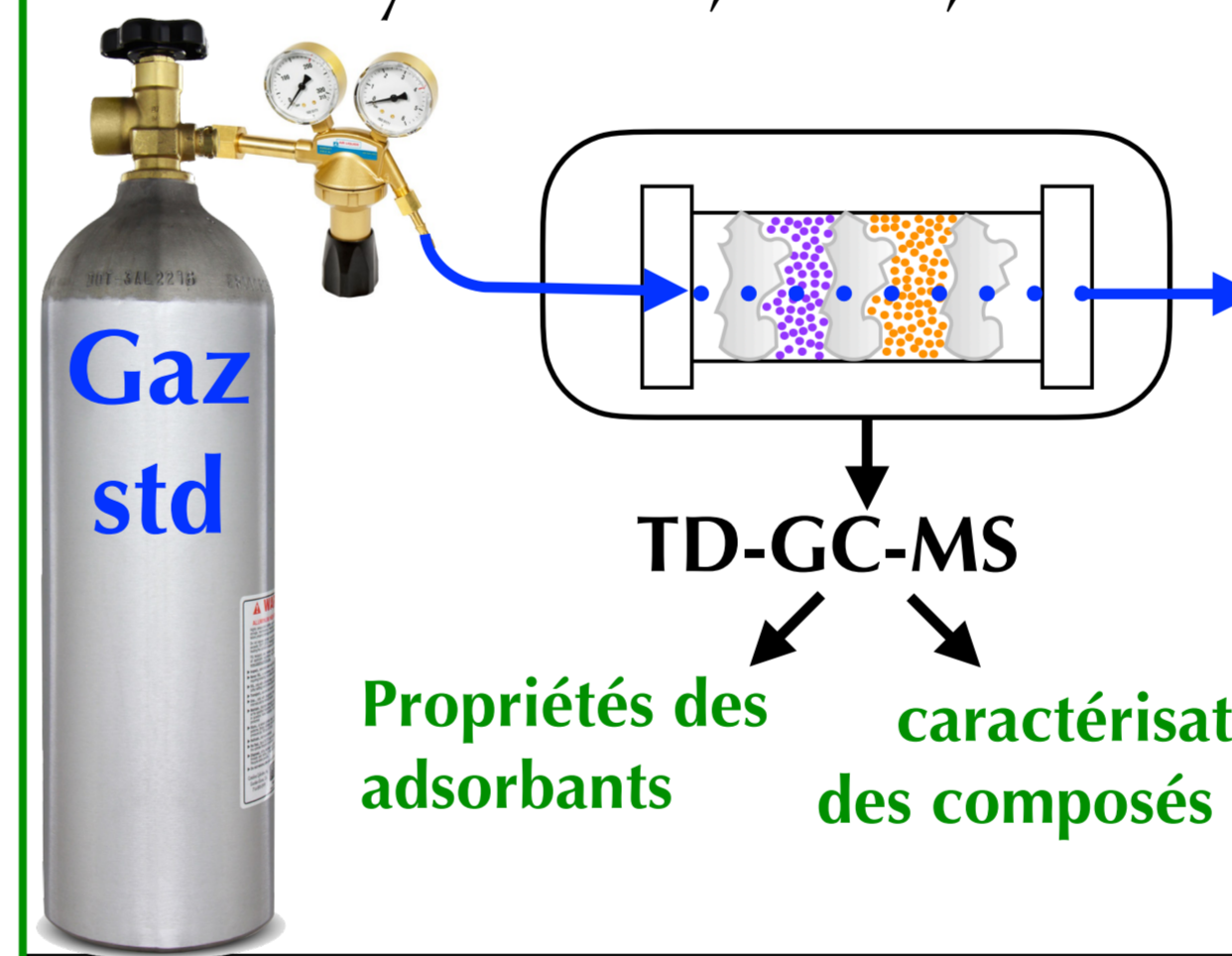


- **Artefacts** du Tenax TA: benzène, acétaldéhyde, acetophenone, ... => optimisat° T, t de condition^{mt} et T, t de désorption: en cours => influence **stockage** (T, humidité)
- Impuretés des **septa** de sertissage (PTFE/silicone/PTFE) => évaluation de différents matériaux de septa: en cours



2) Adsorption et désorption thermique de gaz standards

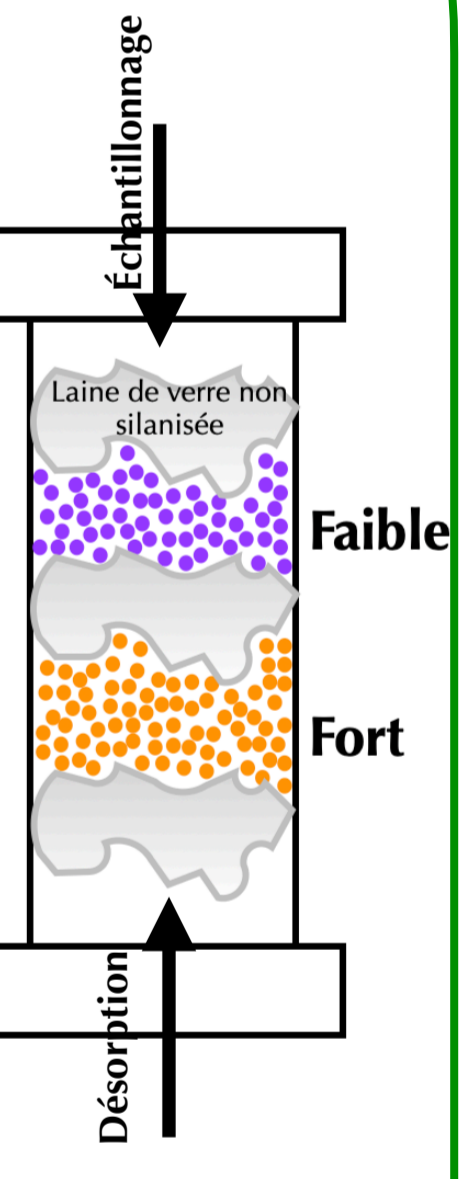
Composés ciblés (1 ppm dans CH₄ ou N₂): BTEX; 41 COV (H); alcanes; alcènes; terpènes; aldehydes; dimethylsulfide; COS; L2 siloxane



Propriétés des adsorbants / caractérisation des composés traces

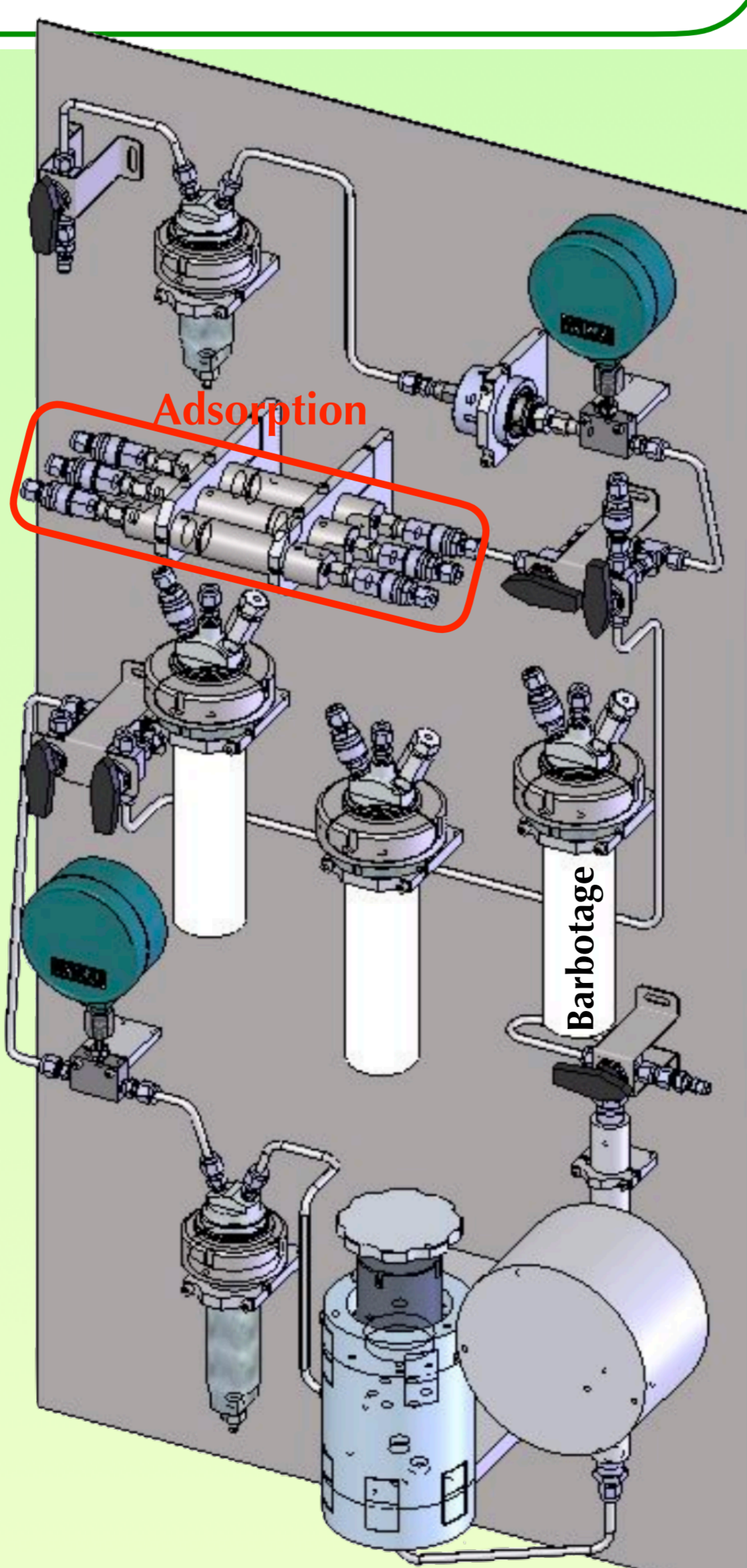
- Adsorption
- à P_{atm}
 - à P_{réseau} (40 - 100 bar)

- Volumes de percée; débit d'échantillonnage
- Paramètres TD
- Limites de détection / composé



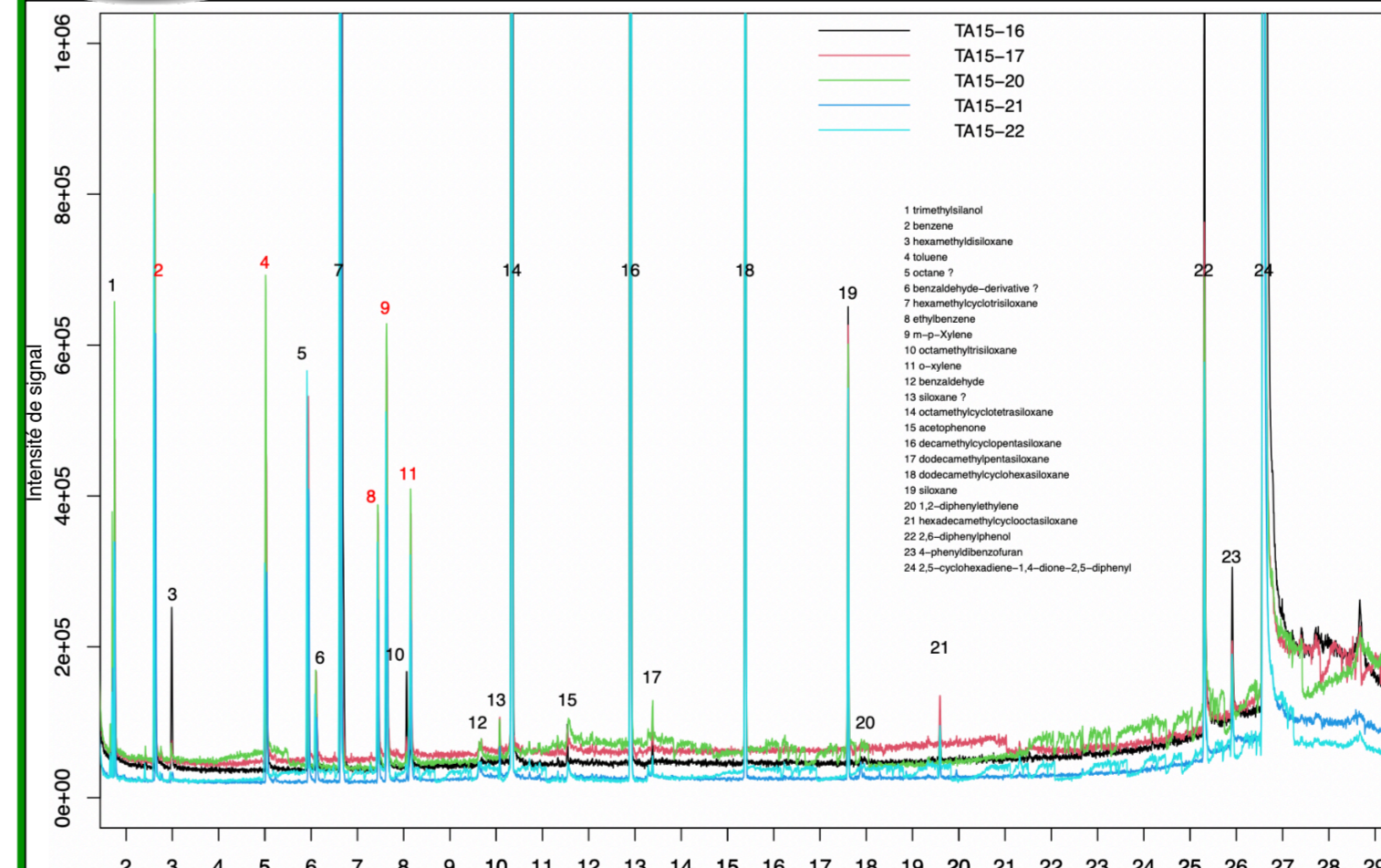
Manipulations à venir

- Optimisation adsorption et TD des gaz standards sur les **multi-lits**
- **Prélèvements BG et BM** sur site
 - ▶ ISDND (2 sites)
 - ▶ Méthanisation (3 sites)
- et optimisation adsorption et TD des gaz réels sur les multi-lits
- Implémentation de 3 cartouches multi-lits en série dans le **banc de prélèvement** et validation



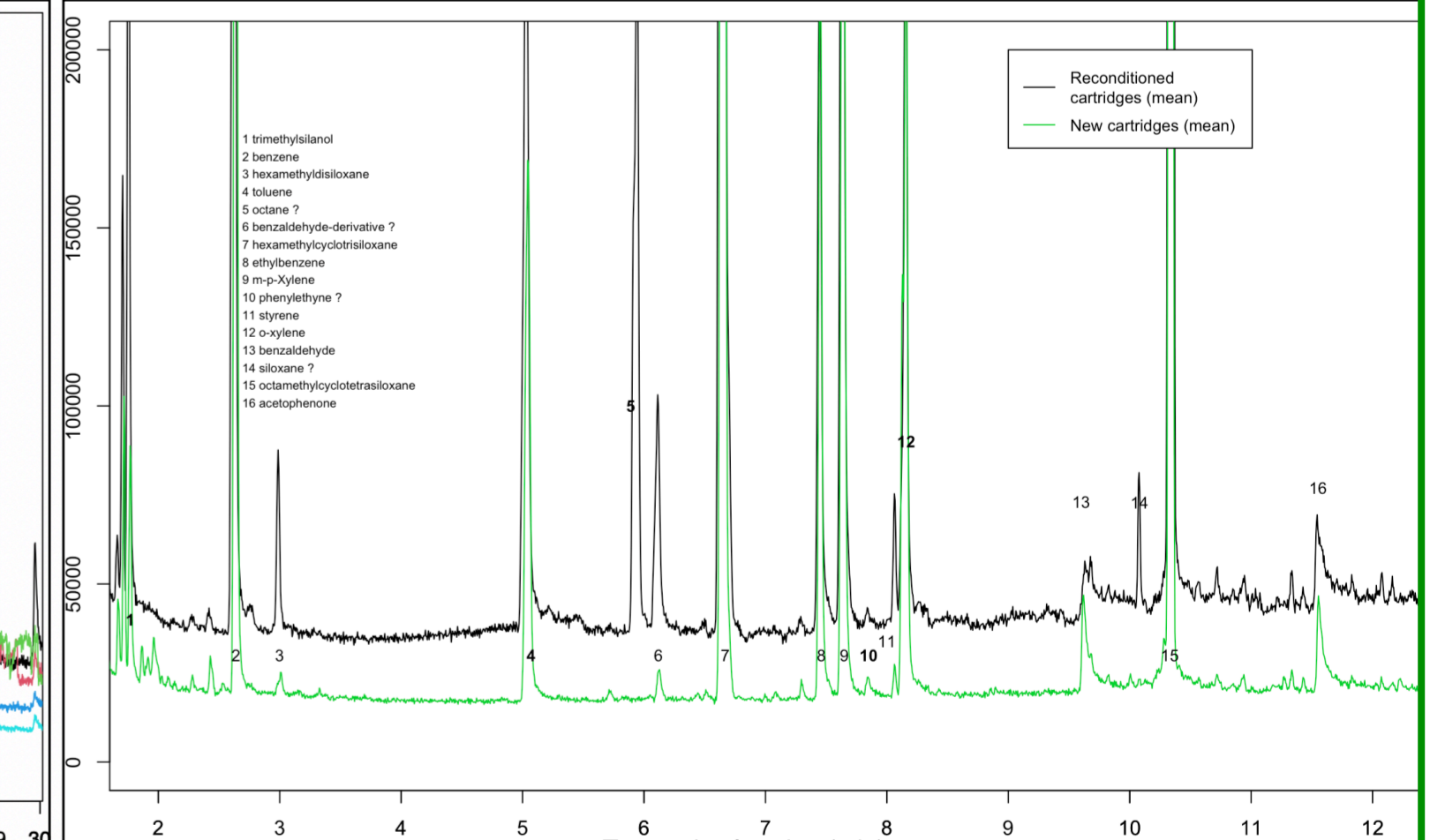
Avantages du banc de prélèvement:

- manipulation facile (portable)
- pas de transfert d'échantillon
- prélèvement dans une large gamme de pressions (≤100 bar)
- ATEX



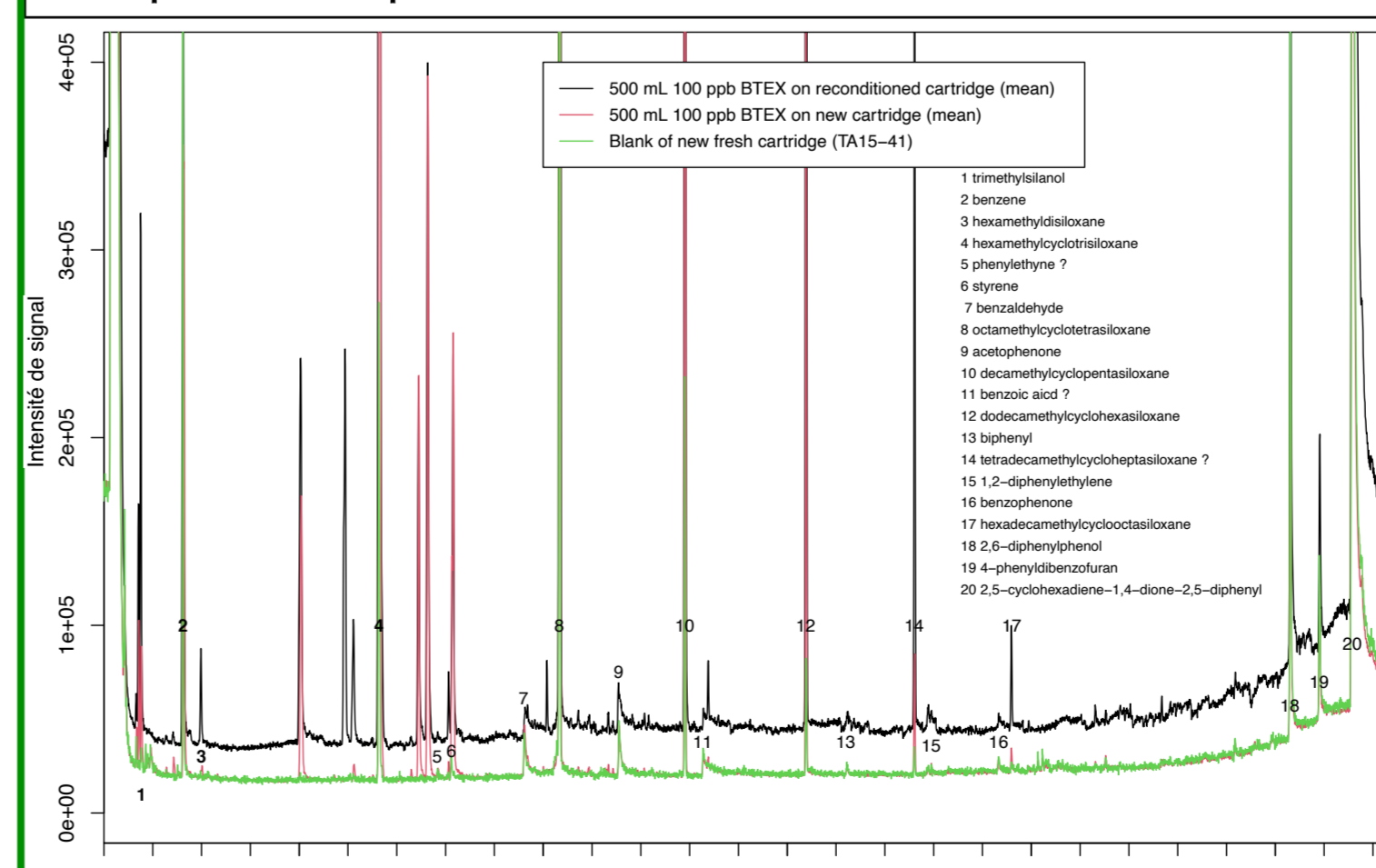
500 mL 100 ppb_{mol} BTEX sur cartouches Tenax TA 15 mg re-conditionées

- Artefacts Tenax TA
- Impuretés septa (n°7, 10, 14, 16-19)



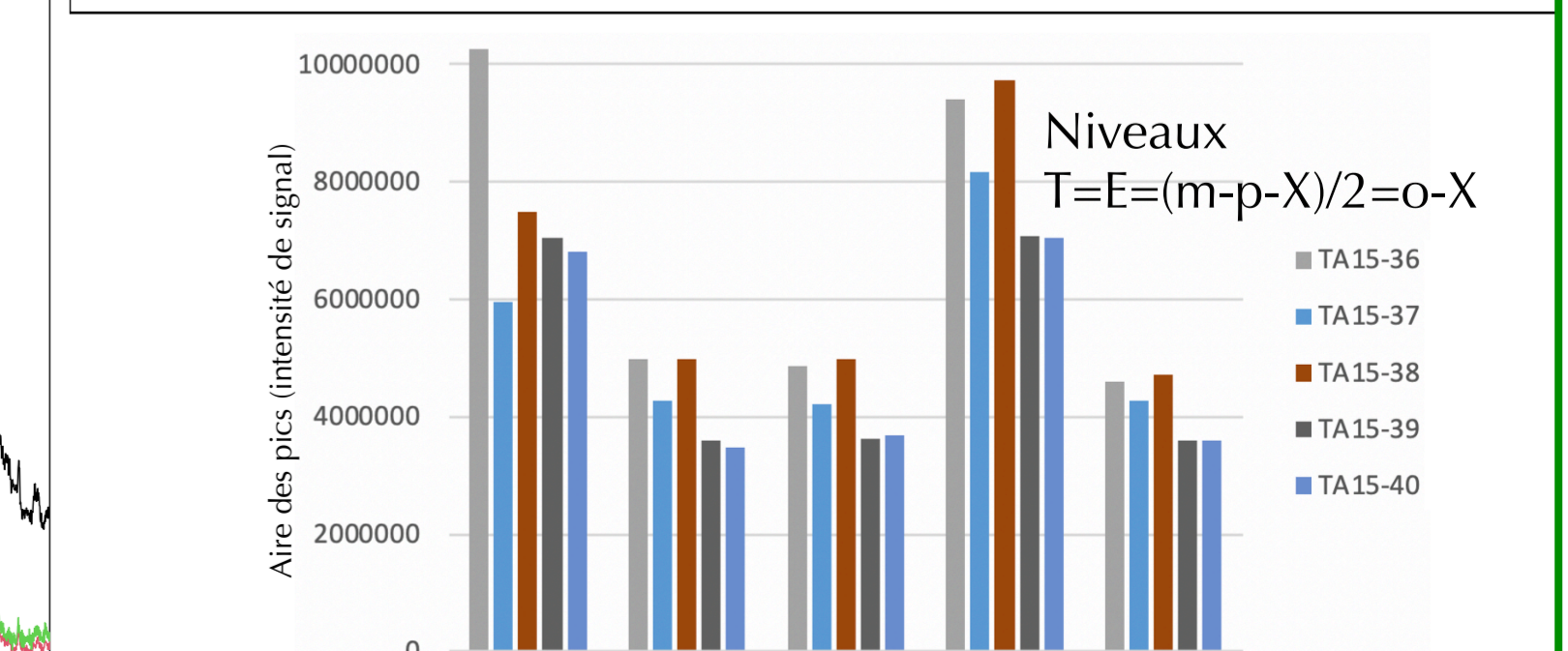
500 mL 100 ppb_{mol} BTEX sur cartouches Tenax TA 15 mg re-conditionées vs neuves

- Mêmes mais moins d'artefacts Tenax TA dans les cartouches neuves
- **Réutilisation cartouches re-conditionnées OK**



500 mL 100 ppb_{mol} BTEX sur cartouches Tenax TA 15 mg re-conditionées et neuves, versus blanc de cartouche neuve

- Plusieurs artefacts proviennent des cartouches **blanches** neuves
- ▶ optimisat° T, t de condition^{mt} et T, t de désorption
- ▶ influence **stockage**



L'aire des pics de 500 mL 100 ppb_{mol} BTEX sur 5 cartouches Tenax TA 15 mg, montre qu'un seuil de benzène est déjà présent dans les cartouches (artefact). Variation entre les 5 cartouches due à (?)

- ≠ masse Tenax (~0,1 mg)
- ≠ compactage Tenax
- ≠ conditionnement Tenax (position et flux N₂)
- ≠ flux BTEX

Malgré les artefacts et avant optimisation, possibilité d'analyser BTEX avec LD < 100 ppb