

Analyseur de biogaz basé sur le Micro GC Agilent 990

Auteur

Jie Zhang
Agilent Technologies, Inc.

Résumé

Cette note d'application présente une méthode d'analyse de biogaz utilisant deux versions de l'analyseur de biogaz Micro GC Agilent 990. L'analyseur de biogaz Micro GC Agilent 990 est conçu pour l'analyse des biogaz purs. L'analyseur de biogaz Micro GC Agilent 990, version étendue, convient à l'analyse d'échantillons de biogaz contenant d'autres flux d'hydrocarbures.

Introduction

Le biogaz est produit par la décomposition de matières organiques sous l'action de bactéries anaérobies. Les matières premières du biogaz comportent différents types de matières organiques. Les matières premières les plus courantes sont les eaux usées, le fumier, les déchets industriels organiques et les cultures énergétiques.

Les principaux composants du biogaz sont le méthane et le dioxyde de carbone. Le méthane représente, pour sa part, une source d'énergie précieuse offrant de multiples possibilités, et c'est la raison pour laquelle il est utilisé comme source d'énergie alternative. Afin d'augmenter la valeur calorifique du biogaz, il est parfois nécessaire de retirer une partie du dioxyde de carbone ou de le mélanger avec d'autres flux d'hydrocarbures. Outre le méthane, le dioxyde de carbone et certains hydrocarbures, on trouve dans le biogaz d'autres composants gazeux en faibles concentrations, notamment le monoxyde de carbone, l'azote, l'hydrogène et le sulfure d'hydrogène. Parmi ces composants, tous ne contribuent pas au contenu énergétique et certains sont même corrosifs et potentiellement toxiques. Il est donc important de connaître la composition et la concentration du biogaz avant de l'ajouter au réseau.

Le Micro GC 990 permet une analyse rapide et précise des gaz. Il peut accueillir deux canaux analytiques dans le compartiment de base pour l'analyse de gaz. Il est possible aussi d'associer deux compartiments afin de disposer d'un total de quatre canaux pour l'analyse des gaz dont la composition est complexe, comme le gaz de raffinerie et le gaz naturel. Les analyseurs de biogaz Micro GC Agilent 990 marquent une évolution par rapport à leurs prédécesseurs, les modèles 490¹, et gèrent des analyses de biogaz de compositions variées. Les analyseurs de biogaz 990 sont pré-réglés en usine et livrés aux clients avec une méthode optimisée, les résultats des tests en usine, un échantillon de contrôle et un mode d'emploi.

L'analyseur de biogaz

Il existe deux types d'analyseurs basés sur la plate-forme du Micro GC 990 pour l'analyse de biogaz. L'analyseur de biogaz Micro GC Agilent 990 est recommandé pour l'analyse du biogaz pur. Il se compose de deux canaux analytiques : un canal CP-Molesieve 5Å Agilent J&W de 10 m pour l'analyse du gaz permanent, du monoxyde de carbone et du méthane, et un canal CP-PoraPLOT U Agilent J&W de 10 m pour l'analyse du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène. Les deux canaux sont dotés d'une option de rétrobalayage pour protéger la colonne analytique des composants plus lourds et assurer la performance de la colonne et la stabilité à long terme des temps de rétention. L'option de stabilité des temps de rétention (RTS) est la configuration par défaut du canal CP-Molesieve 5Å de 10 m avec rétrobalayage du Micro GC 990.

Les flux gazeux contiennent parfois des hydrocarbures mélangés à du biogaz pur afin d'en améliorer la valeur calorifique. Dans ces situations, l'analyseur de biogaz Micro GC Agilent 990 version étendue est le modèle de choix pour déterminer la composition du biogaz. L'analyseur version étendue possède trois canaux : une colonne CP-Molesieve 5Å J&W à rétrobalayage de 10 m pour le canal 1, une colonne CP-PoraPLOT U J&W à rétrobalayage de 10 m pour le canal 2, et une colonne CP-Sil 5 CB Agilent J&W droite, de 6 m, pour le canal 3. Les canaux 1 et 2 sont destinés à l'analyse des gaz permanents, du méthane, du CO, du CO₂, du H₂S, et des hydrocarbures légers comme l'éthane et le propane. Le canal 3 est réservé à l'analyse des hydrocarbures de C₃ à C₉ à point d'ébullition élevé.

Données expérimentales

Les Tableaux 1 et 2 donnent la configuration de l'analyseur de biogaz ainsi que les conditions d'analyse habituelles des différents canaux.

Tableau 1. Configuration des canaux des analyseurs de biogaz Micro GC Agilent 990.

	Analyseur de biogaz Micro GC Agilent 990	Analyseur de biogaz Micro GC Agilent 990 (version étendue)
Canal 1	CP-Molesieve 5Å Agilent J&W, 10 m rétrobalayage, RTS	CP-Molesieve 5Å Agilent J&W, 10 m rétrobalayage, RTS
Canal 2	CP-PoraPLOT U Agilent J&W, 10 m, rétrobalayage	CP-PoraPLOT U Agilent J&W, 10 m, rétrobalayage
Canal 3	S.o.	CP-Sil 5 CB Agilent J&W, 6 m, droite
Composition du biogaz	Hydrogène, oxygène, azote, méthane, CO, CO ₂ , H ₂ S	Hydrogène, oxygène, azote, méthane, CO, CO ₂ , H ₂ S, hydrocarbures de C ₂ à C ₉

Tableau 2. Aperçu des conditions analytiques typiques des analyseurs de biogaz.

	CP-Molesieve 5 Å Agilent J&W, 10 m, rétrobalayage, RTS	CP-PoraPLOT U Agilent J&W, 10 m, rétrobalayage	CP-Sil 5 CB Agilent J&W, 6 m, droite
Gaz vecteur	Argon	Hélium	Hélium
Pression en tête de colonne	200 kPa	150 kPa	175 kPa
Température de colonne	80 °C	80 °C	70 °C
Durée d'injection	40 ms	40 ms	40 ms
Temps de rétrobalayage ¹	10 secondes	11,8 secondes	S.o.
Inversion du signal	Oui	Non	Non
Injecteur d'échantillon et température de l'injecteur	110 °C	110 °C	110 °C

¹ Le temps de rétrobalayage dépend du canal de la colonne et doit être affiné pour chaque colonne.

Résultats et discussion

Le chromatogramme de l'analyse des gaz permanents sur le canal CP-Molesieve 5Å J&W à rétrobalayage de 10 m est présenté dans la Figure 1. Pour analyser l'hydrogène sur une large plage de concentrations, on utilise de l'argon comme gaz vecteur. Il existe de grandes quantités de dioxyde de carbone dans le biogaz dues à son procédé de production. La performance de la colonne Molesieve 5Å étant affectée par l'humidité et le dioxyde de carbone, l'option de rétrobalayage a donc été utilisée afin de protéger cette colonne. En configurant un temps de rétrobalayage adéquat, l'hélium, le néon, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le méthane et le monoxyde de carbone éluent dans la colonne analytique avant que la fonction de rétrobalayage (BF) ne soit déclenchée. Lors de la commutation de la vanne de rétrobalayage, le flux gazeux de la précolonne est inversé pour évacuer l'humidité, le dioxyde de carbone et d'autres hydrocarbures à point d'ébullition élevé vers l'évén. De plus, une option de stabilité des temps de rétention (RTS) est placée entre le module électronique de régulation dynamique des gaz (DEGC) et le module de colonne. Le RTS fonctionne comme un filtre qui élimine l'humidité, le dioxyde de carbone et les hydrocarbures du gaz vecteur, ce qui favorise la stabilité à long terme des temps de rétention du canal Molesieve 5Å.

Le canal CP-PoraPLOT U J&W de 10 m est utilisé pour l'analyse du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène. Si le mélange de biogaz contient des flux d'hydrocarbures, l'éthane et le propane sont également analysés sur le canal PPU. La Figure 2 montre la séparation à la ligne de base du dioxyde de carbone, de l'éthane, du sulfure d'hydrogène et du propane. Les hydrocarbures supérieurs à C₃ sont rétrobalayés de la précolonne

pour réduire le temps d'analyse, ce qui permet d'obtenir une ligne de base propre pour l'analyse suivante. Le circuit entre l'injecteur d'échantillon et la tête de colonne de la précolonne est désactivé grâce au traitement exclusif UltiMetal

d'Agilent. Ce traitement réduit l'adsorption du sulfure d'hydrogène et aide à améliorer la forme des pics, facilitant ainsi leur intégration et leur précision, et donc la qualité de la répétabilité lors de l'analyse du sulfure d'hydrogène.

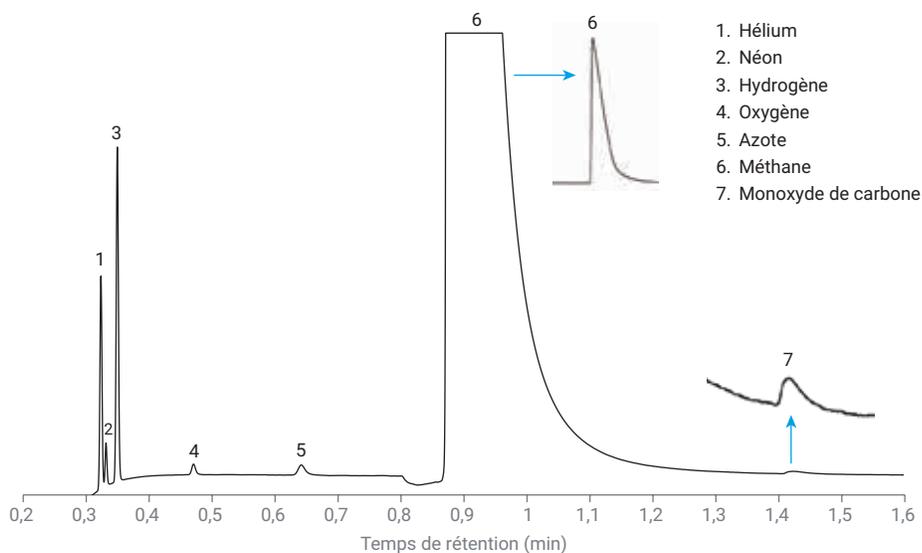


Figure 1. Chromatogramme de gaz permanents sur le canal CP-Molesieve 5 Å Agilent J&W.

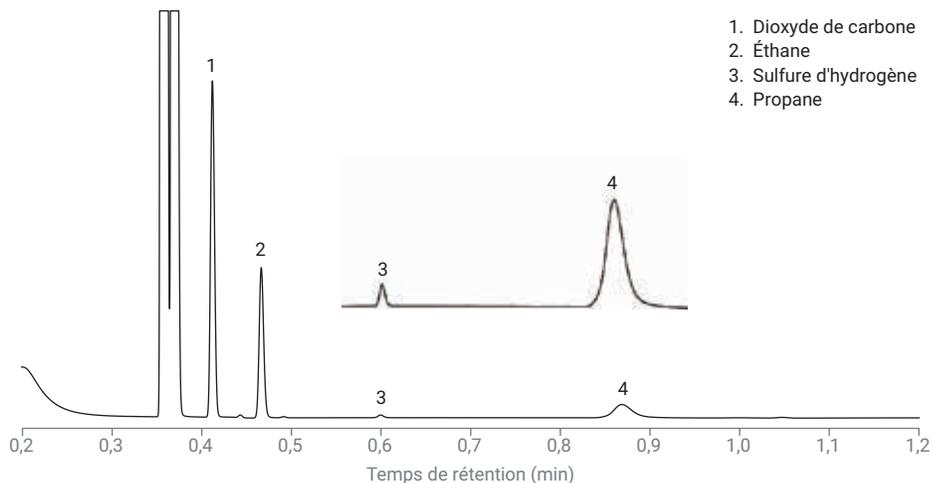


Figure 2. Chromatogramme de dioxyde de carbone, d'éthane, de sulfure d'hydrogène et de propane sur le canal CP-PoraPLOT U Agilent J&W de 10 m, à rétrobalayage.

Les hydrocarbures à point d'ébullition élevé du propane au nonane sont analysés sur le canal CP-Sil 5 CB J&W de 6 m. Les chromatogrammes des Figures 3 et 4 montrent une bonne séparation des composants cibles. Ce canal permet d'étendre la capacité d'analyse du biogaz de sa forme pure à sa forme mélangée avec du gaz naturel ou du gaz de pétrole liquéfié.

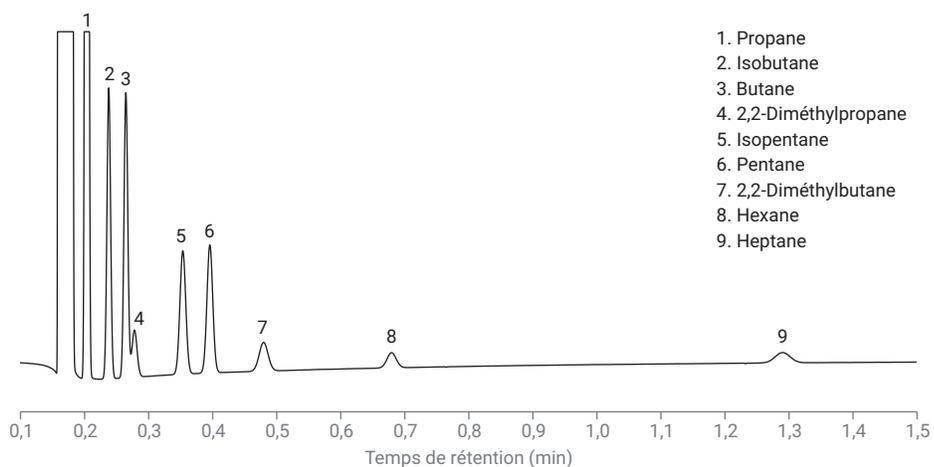


Figure 3. Chromatogramme d'un mélange d'hydrocarbures du propane à l'héptane sur le canal CP-Sil 5 CB J&W de 6 m.

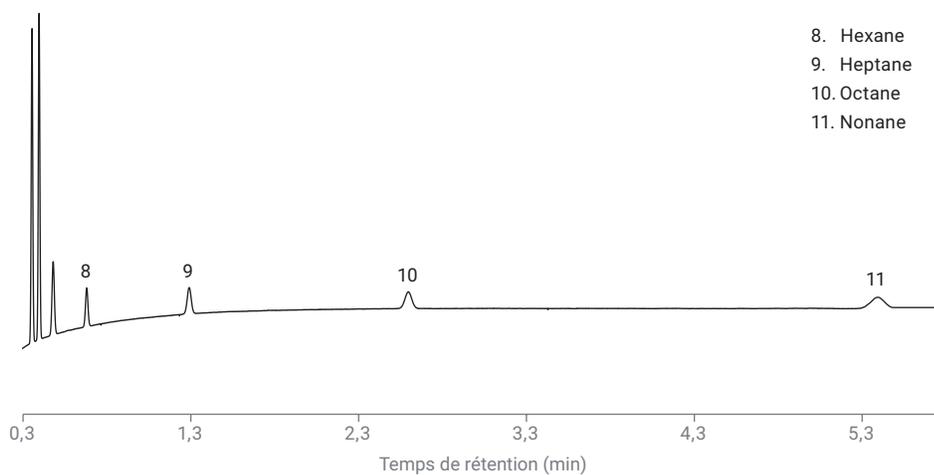


Figure 4. Chromatogramme d'octane et de nonane sur le canal CP-Sil 5 CB Agilent J&W de 6 m.

Le Tableau 3 donne la répétabilité des aires et des temps de rétention d'un échantillon de biogaz simulé analysé par l'analyseur de biogaz version étendue. La répétabilité des TR variait 0,002 % à 0,027 %. Celle des aires se situait entre 0,032 % et 2,0 %, en fonction de la concentration des composants. D'une manière générale, plus la concentration est élevée, meilleure est la répétabilité des mesures. Il est facile d'obtenir une répétabilité des aires inférieure à 0,5 % avec des composants dont la concentration est supérieure à 1 %, comme le méthane, le CO₂ et l'éthane. Les concentrations de He, H₂, O₂, et N₂ dans l'échantillon test sont proches les unes des autres, entre 500 et 1 000 ppm. L'utilisation de l'argon comme gaz vecteur augmente considérablement la réponse de H₂ et He, ce qui explique pourquoi la répétabilité de leurs aires était supérieure à celle de O₂ et N₂. L'excellente précision des temps de rétention et la remarquable répétabilité des aires dans le Tableau 3 reposent sur la régulation précise des températures et des pressions sur le Micro GC 990.

Conclusion

Il existe deux types d'analyseurs de biogaz Micro GC 990 Agilent pour l'analyse de bioagaz. Le premier type est destiné à l'analyse de biogaz pur et il est muni de deux canaux. L'autre concerne l'analyse des gaz permanents et du méthane qui s'effectue sur un canal CP-Molesieve 5Å J&W de 10 m. L'argon est utilisé comme gaz vecteur pour la mesure de l'hydrogène sur une large plage de concentrations. L'analyse du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène est réalisée sur un canal CP-PoraPLOT U Agilent J&W de 10 m. Le circuit inerte assure une bonne forme des pics de sulfure d'hydrogène. Les canaux CP-Molesieve 5Å J&W et CP-PoraPLOT U sont configurés comme options de rétrobalayage pour protéger la colonne analytique des contaminants lourds, assurant ainsi une meilleure ligne de base et un temps d'analyse plus court.

Tableau 3. Répétabilité des aires et des TR d'un échantillon de biogaz simulé analysé par l'analyseur de biogaz version étendue.

Composés	TR (min)	Écart-type relatif du TR (%)	Aire (mv × s)	Écart-type relatif de l'aire (%)	N° du canal d'analyse
Hélium	0,323	0,008	1,004	0,112	1
Néon	0,331	0,008	0,180	0,290	1
Hydrogène	0,349	0,007	1,618	0,060	1
Oxygène	0,470	0,007	0,097	2,0	1
Azote	0,642	0,009	0,172	1,94	1
Méthane	0,876	0,019	405,530	0,033	1
Monoxyde de carbone	1,426	0,027	0,297	1,607	1
Dioxyde de carbone	0,412	0,007	3,987	0,070	2
Éthane	0,466	0,007	2,011	0,047	2
Sulfure d'hydrogène	0,599	0,007	0,047	1,102	2
Propane	0,869	0,009	0,786	0,284	2
Isobutane	0,238	0,005	0,787	0,019	3
Butane	0,264	0,005	0,813	0,032	3
Isopentane	0,353	0,004	0,539	0,236	3
2,2-Diméthyl-propane	0,278	0,006	0,169	0,121	3
Pentane	0,396	0,004	0,555	0,129	3
2,2-Diméthyl-butane	0,480	0,005	0,192	0,337	3
Hexane	0,679	0,006	0,106	1,11	3
Heptane	1,290	0,007	0,118	1,17	3
Octane	2,596	0,017	0,129	1,066	3
Nonane	5,382	0,002	0,137	1,70	3

La version étendue de l'analyseur de biogaz est configurée avec les trois canaux. Les canaux 1 et 2 sont les mêmes que ceux utilisés avec l'analyseur de biogaz de base. Le canal PPU sépare le CO₂, H₂S, l'éthane et le propane. Le canal 3 est un canal pour colonne CP-Sil 5 CB Agilent J&W droite de 6 m. Il permet l'analyse d'hydrocarbures à point d'ébullition élevé (généralement jusqu'à C₉). Cet analyseur étendu convient à l'analyse de biogaz mélangé à des flux d'hydrocarbures comme le gaz naturel ou le GPL.

La performance des analyseurs de biogaz est démontrée par l'analyse d'un échantillon de biogaz simulé. L'excellente répétabilité des temps de rétention (de 0,002 % à 0,027 %) et des aires (de 0,032 % à 2,0 %) garantit une analyse qualitative et quantitative extrêmement fiables.

Les analyseurs de biogaz Micro GC 990 Agilent sont des solutions d'analyse de biogaz éprouvées. Ils sont pré-réglés en usine avec une performance optimale, puis livrés aux utilisateurs avec les résultats des tests basés sur un échantillon de contrôle de l'usine. L'échantillon de contrôle sera expédié pour vérifier sur site la performance avec un manuel de l'utilisateur pour guider l'opérateur.

Référence

1. Analysis of Biogas Using the Agilent 490 Micro GC Biogas Analyzer, *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5990-9508EN, **2011**.

www.agilent.com/chem

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Imprimé aux États-Unis, le 1^{er} novembre 2019
5994-1376FR

