

Analyse d'effluents gazeux complexes

Mise en œuvre sur site et au laboratoire de nouvelles techniques spectrales (laser) en cavités



**MISE EN ŒUVRE ET EVALUATION CRITIQUE DE L'ANALYSE
D'EFFLUENTS GAZEUX COMPLEXES PAR METHODE UTILISANT
LE PRINCIPE DE L'ANALYSE SPECTRALE (LASER) EN CAVITES**

RAPPORT FINAL

octobre 2014

**V. CHATAIN, N. DUMONT, M. FONTSERE OBIS, H. METIVIER – LGCIE - INSA de
Lyon**

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Mise en œuvre et évaluation critique de l'analyse d'effluents gazeux complexes par méthode utilisant le principe de l'analyse spectrale (laser) en cavités, 2014, 154 p, n°13-0149/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2014

RESUME

La technologie OFCEAS (Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) constitue une rupture technologique dans la spectroscopie infrarouge. Ses potentialités sont en particulier intéressantes pour l'analyse de gaz complexes, même humides.

En lien avec une bibliographie approfondie sur les techniques d'analyse d'effluents gazeux et le recueil de retours d'expérience d'industriels, le but de cette étude est d'évaluer la pertinence de cette technologie pour l'analyse de matrices gazeuses multi-composants en conditions industrielles.

Dans cet objectif, un appareil a été testé en laboratoire afin d'évaluer la qualité de la mesure. Il a également été mis en œuvre sur un site industriel, ce qui a permis d'éprouver sa robustesse et d'apprécier son intérêt pour le suivi de process.

MOTS CLES : OF-CEAS, gaz complexes, analyse en ligne, évaluation critique, retour d'expérience, suivi process.

ABSTRACT

OF-CEAS (Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) is a technological breakthrough in infrared spectroscopy. Its potential is particularly interesting for the analysis of complex gases, even when wet.

The objective of this study is to evaluate this technology for the analysis of multi-component gaseous matrices in industrial conditions, based on an extensive bibliography of gaseous effluent analysis techniques and feedback from industrial experience.

A device was therefore tested in order to determine measurement quality. This apparatus was tested in the laboratory and also on an industrial site, which enabled us to prove its robustness and determine whether it would be a useful technique for process follow-up.

KEY WORDS : OF-CEAS, complex gases, online analysis, critical assessment, industrial feedback, process follow-up

AVANT-PROPOS

L'étude présentée dans ce rapport a été réalisée au sein du Laboratoire Génie Civil et Ingénierie Environnementale de l'INSA de Lyon. Nous avons pu nous appuyer sur les compétences de **Nathalie Dumont**, Ingénieur d'étude responsable de la plateforme analyses du laboratoire, qui a été fortement impliquée dans cette étude. **Marta Fontserè Obis** a été recrutée en tant qu'ingénieur d'étude pour la réalisation de l'étude expérimentale, sur site comme au laboratoire. Toutes deux ont amplement contribué à la rédaction de ce rapport, Nathalie Dumont plus particulièrement pour la partie bibliographique et Marta Fontserè Obis pour la partie expérimentale.

Par ailleurs, l'étude expérimentale a bénéficié du soutien technique d'**Hervé Périer-Camby** et de **Richard Poncet**.

Nous avons souhaité inclure dans cette étude une partie « retours d'expérience », ce qui a été possible grâce aux témoignages que nous avons recueillis auprès d'utilisateurs de la techniques OF-CEAS : **Xavier Chaucherie** (SARPI - VEOLIA), **Ony Rabetsimamanga** et **Marine Langlet** (CRIGEN), **Christophe Pascual** et **Brice Morin** (COFELY) ont bien voulu partager leur expérience « PROCEAS », nous les en remercions vivement.

Enfin, au cours de l'étude, nous avons régulièrement fait appel à l'expertise de **Lucien Lonigro** (ap2e) afin d'appivoiser la technique dans un premier temps, de réfléchir sur les résultats que nous avons obtenus dans un second temps. Ces discussions animées et constructives ont permis d'enrichir le travail réalisé.

Vincent Chatain, Hélène Métivier

SOMMAIRE

RESUME	3
LISTE DES FIGURES	9
LISTE DES TABLEAUX	13
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	16
INTRODUCTION.....	19
PARTIE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	21
1. L'ÉCHANTILLONNAGE	22
2. LES MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES	24
3. LES MÉTHODES CHROMATOGRAPHIQUES	26
4. LES MÉTHODES SPECTROMÉTRIQUES	30
4.1. LA CHIMILUMINESCENCE.....	32
4.2. LA FLUORESCENCE UV.....	33
4.3. L'ABSORPTION UV : UV-DOAS ET UV-RAS.....	34
4.4. L'ABSORPTION DES RAYONNEMENTS IR.....	36
4.4.1. LA SPECTROMÉTRIE INFRA-ROUGE NON DISPERSIVE	40
4.4.2. L'IR À TRANSFORMÉE DE FOURIER.....	42
4.4.3. LA SPECTROMÉTRIE TDLAS	44
4.4.4. LA SPECTROMÉTRIE IR PHOTOACOUSTIQUE	46
4.4.5. LES SPECTROMÉTRIES À CAVITÉ RÉSONANTE ET PAR AMPLIFICATION RÉSONANTE	48
4.4.6. LA SPECTROMÉTRIE OF-CRDS ET OF-CEAS	51
5. CONCLUSION	54
PARTIE II. RETOURS D'EXPERIENCE.....	59
1. PRÉSENTATION DES DIFFÉRENTES MISES EN OEUVRE DU PROCEAS.....	60
1.1. SARPI - VEOLIA.....	60
1.2. COFELY.....	60
1.3. CRIGEN.....	61

2. POINTS FORTS DU PROCEAS	61
2.1. LE PRÉLÈVEMENT BASSE PRESSION.....	61
2.2. MESURE ET UTILISATION.....	61
2.3. FAIBLE MAINTENANCE	62
2.4. L'ASSISTANCE À DISTANCE.....	62
2.5. L'ADAPTABILITÉ DU PROCEAS À L'ANALYSE DE PRÉLÈVEMENTS	62
3. POINTS DE VIGILANCE SUR L'UTILISATION DU PROCEAS	63
3.1. LES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT	63
3.1.1. TEMPÉRATURE DE L'AMBIANCE DE TRAVAIL : UN PARAMÈTRE À NE PAS NÉGLIGER	63
3.1.2. PRISE EN COMPTE DES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT NON NOMINALES DU PROCESS : PRÉVENIR	63
3.1.3. CAS DE LA MESURE DE NH ₃	64
3.2. LE TRANSPORT DU PROCEAS	64
4. POINTS À AMÉLIORER OU ÉVOLUTIONS SOUHAITÉES	65
4.1. « BOÎTE NOIRE ».....	65
4.2. SUIVI VS DIAGNOSTIC, POSSIBILITÉS D'ÉVOLUTION DE L'APPAREIL.....	65
5. COMPARAISON PROCEAS / MÉTHODES CONCURRENTES	66
5.1. PROCEAS / FTIR POUR L'ANALYSE DES GAZ DE COMBUSTION (SARPI - VEOLIA)	66
5.2. PROCEAS POUR LA MESURE DE LA TENEUR EN EAU (COFELY)	66
5.3. PROCEAS POUR L'ANALYSE DE BIOMÉTHANE ET DE BIOGAZ (CRIGEN)	66
6. COÛTS	67
PARTIE III. ETUDE EXPERIMENTALE	69
1. PRÉSENTATION ET DÉFINITION DES CRITÈRES ÉVALUÉS	70
1.1. CRITÈRES ANALYTIQUES	70
1.2. CRITÈRES TECHNIQUES.....	71
2. DESCRIPTION DU PROCEAS TESTÉ	72
2.1. GÉNÉRALITÉS.....	72
2.2. CONFIGURATION 1.....	76
2.3. CONFIGURATION 2.....	77

3. EVALUATION OPÉRATIONNELLE DU PROCEAS SUR SITE	77
3.1. DESCRIPTION DU SITE	77
3.2. ANALYSE D'UN BIOGAZ D'ISDND	78
3.2.1. GÉNÉRALITÉS SUR LE BIOGAZ ET SA VALORISATION	78
3.2.2. INSTALLATION DU PROCEAS	80
3.2.3. PRÉSENTATION DES EXPÉRIENCES EFFECTUÉES	80
3.3. ANALYSE DES GAZ DE COMBUSTION	83
3.3.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES GAZ DE COMBUSTION	83
3.3.2. INSTALLATION DU PROCEAS	83
3.3.3. PRÉSENTATION DES EXPÉRIENCES EFFECTUÉES	84
4. EVALUATION OPÉRATIONNELLE DU PROCEAS EN LABORATOIRE	85
4.1. INSTALLATION DU PROCEAS AU LABORATOIRE	85
4.2. EXPÉRIENCES EFFECTUÉES	86
5. RÉSULTATS DE L'ÉVALUATION DU PROCEAS	91
5.1. CRITÈRES ANALYTIQUES	91
5.1.1. JUSTESSE ET PRÉCISION	91
5.1.2. LINÉARITÉ	94
5.1.3. ROBUSTESSE ANALYTIQUE	95
5.1.3.1. Effet matrice	96
5.1.3.2. Influence du débit de l'échantillon	96
5.1.3.3. Effet mémoire	96
5.1.4. LIMITE DE QUANTIFICATION POUR H ₂ S	97
5.1.5. TEMPS DE RÉPONSE ET DYNAMIQUE DE LA MESURE	97
5.1.6. DÉRIVE DE LA MESURE	99
5.2. CRITÈRES TECHNIQUES	100
5.2.1. TEMPS DE STABILISATION AU DÉMARRAGE	100
5.2.2. AUTONOMIE	100
5.2.3. ROBUSTESSE TECHNIQUE	101
5.2.3.1. Indicateurs de bon fonctionnement de l'appareil	101
5.2.3.2. Importance d'un système de prélèvement adéquat	102
5.2.3.3. Robustesse du ProCeas face à des incidents	104
5.2.4. TRANSPORTABILITÉ	105
5.2.5. CONTRÔLE ET PILOTAGE	105
5.2.6. TRAITEMENT DES DONNÉES	105
5.2.7. ETALONNAGE	106

5.2.8. DEGRÉ DE TECHNICITÉ DE L'UTILISATION	107
5.3. COMPARAISON AVEC D'AUTRES TECHNIQUES D'ANALYSE DES GAZ	107
5.3.1. COMPARAISON AVEC LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE	107
5.3.1.1. Campagne de mesures comparatives sur site	107
5.3.1.2. Campagne de mesures comparatives en laboratoire.....	113
5.3.2. COMPARAISON AVEC LES ANALYSES RÉGLEMENTAIRES DES GAZ DE COMBUSTION ...	117
5.4. LE PROCEAS POUR LE SUIVI PROCESS.....	118
5.5. RÉCAPITULATIF DES INCIDENTS RENCONTRÉS LORS DE L'ÉVALUATION DU PROCEAS	120
5.6. RÉSUMÉ.....	122
6. ELÉMENTS DE COÛT	124
7. CONCLUSIONS	125
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	131
ANNEXES	135
ANNEXE 1. SYNTHÈSE COMPARATIVE TECHNIQUES D'ANALYSE DE GAZ	136
ANNEXE 2. ENTRETIENS DE RETOUR D'EXPÉRIENCE SUR LA MISE EN ŒUVRE DU PROCEAS	141
A2.1. ENTRETIENS AVEC SARPI - VEOLIA	141
A2.2. ENTRETIEN AU CRIGEN (GDFSUEZ).....	147
A2.3. ENTRETIEN À COFELY (GDFSUEZ)	152

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Piquage en T avec un système de décolmatage arrivant sur le côté du circuit de prélèvement. Le filtre est placé dans la pièce 056-007 [ap2e].	23
Figure 2. Sonde pour un prélèvement basse pression dans la conduite de gaz.	24
Figure 3. Cellule électrochimique à trois électrodes [RECORD, 2013].	25
Figure 4. Schéma de principe d'un appareil de chromatographie gazeuse [http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/CHIM/Jumber/CPG/chromato_gaz.htm , consulté en septembre 2013].	27
Figure 5. Chromatographie gazeuse transportable [SRA Instruments].	28
Figure 6. Chromatogramme d'analyse du biogaz par μ GC-TCD sur tamis moléculaire [Explorair].	28
Figure 7. Domaines spectraux selon la longueur d'onde [www.fsr.ac.ma/cours/chimie/GUEDIRA/Master%20de%20Sciences%20Analytiques-M9%20Spectr.%20UVvisible/Word/Master%20Sc%20Anal%20Cours%20IR.pdf , consulté en septembre 2013].	30
Figure 8. Spectre d'absorption dans l'IR des gaz à l'état de traces dans l'atmosphère [A. Godard, 2012].	31
Figure 9. Principe d'un analyseur simple canal de NO _x par chimiluminescence de chez EcoPhysics (Sistec).	32
Figure 10. Principe d'un appareil de fluorescence UV pour l'analyse de SO ₂ [Megatec].	33
Figure 11. Analyse par UV-RAS et corrélation à filtre d'interférence (Société Sick).	35
Figure 12. Principe de l'UV-DOAS de chez Opsis.	35
Figure 13. Couverture spectrale des différents lasers [A. Godard, 2012].	37
Figure 14. Cellule multitrajet et cavité résonante [ap2e].	38
Figure 15. Schéma des analyseurs de CO par IRND [Ecole des Mines de Saint Etienne, 1999].	40
Figure 16. <i>Interféromètre de Michelson</i> [www.lachimie.fr , consulté en septembre 2013].	42
Figure 17. Spectre d'absorbance de quelques gaz dans un échantillon à 1% de taux d'humidité (spectre supérieur) et dans un échantillon sec (spectre inférieur) [M. B. Elster et al., 2000].	43

Figure 18. Principe de l'analyse FTIR-DOAS [Opsis].	43
Figure 19. Cavité multi-passage à 3 miroirs de type White (V. Catoire, 2009).	45
Figure 20. Analyse d'un gaz in situ par TDLAS avec une sonde de mesure (schéma supérieur) ou en mode cross duct (schéma inférieur) [Sick].	45
Figure 21. Schéma d'un spectromètre à détection photoacoustique [LumaSense Technologies].	46
Figure 22. Spectre d'absorbance IR photoacoustique de constituants atmosphériques [V. Zeninari, 2007].	47
Figure 23. Schéma de principe de l'analyseur Picarro basé sur la CRDS [Picarro].	49
Figure 24. Schéma de principe de la technique OA-ICOS [http://www.lhoweconsulting.com/PDF/OAICOS.pdf].	50
Figure 25. Principe de résonance avec rétroaction optique [V. Motto-Ros, 2005].	51
Figure 26. Acquisition d'un spectre d'absorbance mode par mode par la méthode OF-CEAS [ap2e].	52
Figure 27. Influence de la pression de l'échantillon sur les spectres d'absorption acquis par OF-CEAS (mélange de CH ₄ , CO ₂ , H ₂ S) [ap2e].	52
Figure 28. Spectres d'absorption de CH ₄ , H ₂ S, CO ₂ avec le ProCeas [ap2e].	53
Figure 29. Illustration de la justesse et la précision.	71
Figure 30. ProCeas et Multiplexeur installés sur le site ISDND.	72
Figure 31. Exemple du traitement sous Excel des données enregistrées par le ProCeas.	73
Figure 32. Vue arrière du ProCeas et du Multiplexeur.	74
Figure 33. Exemple de la visualisation des mesures en cours (valeurs et graphique) avec Teamviewer.	74
Figure 34. Système d'échantillonnage à basse pression avec manchon chauffant.	75
Figure 35. Pompe d'échantillonnage et ampoules de stabilisation du débit.	75
Figure 36. Schéma de la chaîne d'analyse avec le ProCeas [ap2e].	76
Figure 37. Système d'échantillonnage à basse pression avec ligne chauffée des gaz de combustion... ..	77
Figure 38. Emplacement du ProCeas dans le site ISDND.	78

Figure 39. Photo du μ GC/TCD/MS utilisé pour les mesures sur biogaz d'ISDND (Société Explor'air)....	82
Figure 40. Schéma de fonctionnement du diluteur GasMix.	86
Figure 41. Photo de la campagne de mesures sur des biogaz synthétiques.	89
Figure 42. Diagramme illustrant le temps de réponse (NF EN 15267-3).....	90
Figure 43. Justesse du ProCeas en fonction de la teneur en H ₂ S dans l'azote.	91
Figure 44. Justesse du ProCeas en fonction de la teneur en H ₂ S en mélange H ₂ S-CO ₂ -CH ₄	93
Figure 45. Justesse du ProCeas en fonction de la teneur en CO ₂ et CH ₄ en mélange H ₂ S-CO ₂ -CH ₄	93
Figure 46. Linéarité de la mesure d'H ₂ S dans l'azote avec le ProCeas.....	95
Figure 47. Linéarité de la mesure d'H ₂ S dans un mélange avec le ProCeas.	95
Figure 48. Linéarité de la mesure de CO ₂ dans un mélange avec le ProCeas.	95
Figure 49. Linéarité de la mesure de CH ₄ dans un mélange avec le ProCeas.....	95
Figure 50. Influence du débit sur la mesure d'H ₂ S.....	96
Figures 51. Test d'effet mémoire du ProCeas pour les molécules H ₂ S, CO ₂ et CH ₄	97
Figures 52. Temps de réponse pour H ₂ S, CH ₄ , CO ₂ et O ₂	98
Figure 53. Exemple de la sensibilité de l'appareil : suivi de la percée en H ₂ S du CAI avec le ProCeas.....	99
Figure 54. Test de dérive de la mesure du ProCeas. Mesure de 500 ppm d'H ₂ S pendant 24h.....	100
Figure 55. Mesures comparatives d'H ₂ S dans le biogaz brut d'ISDND avec le μ GC/TCD/MS et le ProCeas.....	108
Figure 56. Mesures comparatives de CO ₂ et CH ₄ dans le biogaz brut d'ISDND avec le μ GC/TCD/MS et le ProCeas.	108
Figure 57. Mesures comparatives ProCeas et μ GC/TCD/MS pour H ₂ S dans le biogaz traité sur charbon actif.	109
Figure 58. Mesures comparatives ProCeas et μ GC/TCD/MS pour CO ₂ et CH ₄ dans le biogaz traité sur charbon actif.....	109
Figure 59. Mesures comparatives ProCeas et μ GC/TCD pour H ₂ S dans le biogaz brut séché.	111

Figure 60. Mesures comparatives ProCeas et μ GC/TCD pour CO_2 et CH_4 dans le biogaz brut séché.	111
Figure 61. Mesures comparatives de H_2S dans le biogaz traité sur un adsorbant alternatif, avec le ProCeas et le μ GC/TCD.	112
Figure 62. Mesures comparatives de CO_2 et CH_4 dans le biogaz traité sur un adsorbant alternatif, avec le ProCeas et le μ GC/TCD.	112
Figure 63. Comparaison des spectres d'absorption acquis par le ProCeas pour des mesures réalisées sur un biogaz et sur une bouteille étalon.	113
Figure 64. Exemple de fluctuation des teneurs en eau et H_2S dans le biogaz avant et après traitement	119
Figure 65. Suivi de l'eau dans le biogaz avec le ProCeas : détection d'une panne du sécheur	119
Figure 66. Chute de la teneur CH_4 et H_2S à cause d'un arrêt moteur non-contrôlé	120

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Spécificités des méthodes électrochimiques au regard des molécules ciblées par la présente étude CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O, H ₂ S, NO, NO ₂ , N ₂ O, SO ₂ , SO ₃	26
Tableau 2. Exemples de colonne capillaire [SRA Instruments].	26
Tableau 3. Spécificités des méthodes chromatographiques au regard des molécules ciblées par la présente étude CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O, H ₂ S, NO, NO ₂ , N ₂ O, SO ₂ , SO ₃	29
Tableau 4. Spécificités de l'analyse des NO _x par chimiluminescence.....	33
Tableau 5. Spécificités de l'analyse de composés gazeux par fluorescence UV au regard des molécules ciblées par la présente étude CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O, H ₂ S, NO, NO ₂ , N ₂ O, SO ₂ , SO ₃	34
Tableau 6. Spécificités de l'analyse de composés gazeux par absorption UV au regard des molécules ciblées par la présente étude CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O, H ₂ S, NO, NO ₂ , N ₂ O, SO ₂ , SO ₃	36
Tableau 7. Spécificités des méthodes IRND au regard des molécules ciblées par la présente étude CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O, H ₂ S, NO, NO ₂ , N ₂ O, SO ₂ , SO ₃	41
Tableau 8. Spécificités des méthodes FTIR au regard des molécules ciblées par la présente étude CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O, H ₂ S, NO, NO ₂ , N ₂ O, SO ₂ , SO ₃	44
Tableau 9. Spécificités de la spectrométrie TDLAS au regard des molécules ciblées par la présente étude CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O, H ₂ S, NO, NO ₂ , N ₂ O, SO ₂ , SO ₃	46
Tableau 10. Spécificités de la spectrométrie IR photoacoustique au regard des molécules ciblées par la présente étude H ₂ O, CH ₄ , CO ₂ , CO, H ₂ S, SO _x , NO _x	48
Tableau 11. Spécificités de la spectrométrie CW-CRDS et OA-ICOS au regard des molécules ciblées par la présente étude H ₂ O, CH ₄ , CO ₂ , CO, H ₂ S, SO _x , NO _x	50
Tableau 12. Spécificités du ProCeas au regard des molécules ciblées par la présente étude H ₂ O, CH ₄ , CO ₂ , CO, H ₂ S, SO _x , NO _x	54
Tableau 13. Techniques analytiques disponibles au regard des composés gazeux ciblés par l'étude.....	55
Tableau 14. Composition des biogaz issus de différentes sources [C. Chottier, 2011] et du biogaz d'ISDND de la présente étude.	79

Tableau 15. Conditions d'échantillonnage et installation du ProCeas [ap2e].	80
Tableau 16. Echelle de mesures des techniques chromatographiques pour l'analyse du biogaz.	81
Tableau 17. Composition moyenne des gaz de combustion sur la cheminée du moteur [données fournies par l'ISDND].	83
Tableau 18. Gammes de mesures de chaque technique pour l'analyse de gaz de combustion.	85
Tableau 19. Dilutions d'H ₂ S analysées avec le ProCeas.	87
Tableau 20. Dilutions des mélanges H ₂ S-CO ₂ -CH ₄ analysées avec le ProCeas.	88
Tableau 21. Gammes de mesures des systèmes chromatographiques pour l'analyse du biogaz reconstitué.	89
Tableau 22. Composition des gaz pour les mesures comparatives.	89
Tableau 23. Précision du ProCeas en fonction de l'étalon d'H ₂ S dans l'azote analysé.	92
Tableau 24. Précision du ProCeas en fonction de l'étalon d'H ₂ S-CO ₂ -CH ₄ analysé.	94
Tableau 25. Suivi du TAU et PWM pression du ProCeas pendant la période de mise en œuvre.	102
Tableau 26. Gain d'étalonnage du ProCeas pour H ₂ S, CO ₂ et CH ₄ .	106
Tableau 27. Comparaison mesures du biogaz brut séché avec le ProCeas et le μGC/MS.	108
Tableau 28. Comparaison des mesures ProCeas et μGC/MS sur biogaz après traitement d'H ₂ S sur charbon actif.	109
Tableau 29. Comparaison des mesures ProCeas et μGC/TCD sur biogaz brut séché.	110
Tableau 30. Comparaison des mesures ProCeas et μGC/TCD sur biogaz après traitement d'H ₂ S sur un adsorbant alternatif.	111
Tableau 31. Comparaison des mesures ProCeas, μGC/TCD et GC/FPD sur les étalons d'H ₂ S dans N ₂ .	114
Tableau 32. Comparaison des mesures ProCeas, μGC/TCD et GC/FPD sur les étalons de la matrice H ₂ S-CO ₂ -CH ₄ .	116
Tableau 33. Comparaison des mesures sur les gaz de combustion du moteur avec le ProCeas et d'autres techniques (analyses réglementaires faites par CME).	117
Tableau 34. Paramètres d'analyse du ProCeas évalués dans cette étude.	123

Tableau 35. Eléments de coût pour l'achat d'un ProCeas « environné », fournis par ap2e.	124
Tableau 36. Points forts et faibles identifiés lors de l'évaluation opérationnelle du ProCeas	128
Tableau 37. Caractéristiques des techniques d'analyses spécifiques des 10 gaz ciblés par notre étude (CH ₄ , CO ₂ , H ₂ O, H ₂ S, CO, SO ₂ , SO ₃ , NO, NO ₂ et N ₂ O)	138

LISTE DES ABREVIATIONS

CA : Charbon Actif

CAI : Charbon Actif Imprégné

CEM : Continuous Emission Monitoring

CEAS : Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy

CLD : détecteur à chimiluminescence

CRDS : Cavity Ring Down Spectroscopy

COVSi : Composés Organiques Volatils Siliciés

CW-CRDS : Continuous Wavelength - Cavity Ring Down Spectroscopy

DOAS : Spectrométrie d'Absorption Optique Différentielle

FID : Détecteur à Ionisation de Flamme

FPD : Détecteur à Photométrie de Flamme

FTIR : Infra-Rouge à Transformée de Fourier

GFC : Corrélation par Filtre Gazeux

IR : Infra-Rouge

IRND : Infra-Rouge Non Dispersif

IR PAS : Spectrométrie Infra-Rouge PhotoAcoustique

ISDND : installation de stockage de déchets non dangereux

MCT : Transmetteur à Contact Magnétique

MEMS : Systèmes Micro-ÉlectroMécaniques

µGC : micro Chromatographie Gazeuse

MS : Spectromètre de Masse

OA-ICOS : Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy

OF-CEAS : Optical Feedback - Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy

OPO : oscillateur paramétrique optique

ppm, ppb, ppt : Unité arbitraire pour exprimer respectivement une partie par million (10^{-6}), par billion (10^{-12}) et par trillion (10^{-18}).

QCLAS : Quantum Cascade Laser Absorption Spectrometer

QTH : Lampe proche IR en Quartz-Tungstène-Halogène

RAS : spectroscopie à absorption de résonance dans l'UV

SARA : Spectrométrie par Amplification Résonante d'Absorption

STEP : station d'épuration

TCD : Détecteur à Conductibilité Thermique

TDLAS : Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

T_{DEW} : Température de rosée

UJF : Université Joseph Fourier

UV : Ultra-Violet

μm, nm, pm : Micromètre (10^{-6} m), nanomètre (10^{-9} m), picomètre (10^{-12} m)

INTRODUCTION

L'analyse des gaz fait appel à différentes techniques éprouvées notamment pour l'analyse des gaz atmosphériques. L'analyse de matrices gazeuses complexes riches en composés variés majeurs et à l'état de traces pose des difficultés analytiques supplémentaires, notamment l'analyse des constituants mineurs. Le choix de la technique la plus appropriée dépend des molécules recherchées, de leur teneur, de la matrice plus ou moins complexe et de la précision souhaitée.

Les techniques couramment employées sont basées essentiellement sur des mesures spectrométriques par absorption Infra-Rouge (IR) ou dans l'Ultra-Violet (UV). Les appareils portables utilisés sur site pour des mesures ponctuelles en mode extractif sont simples d'utilisation comme ceux utilisant les cellules électrochimiques ou les cellules Infra-Rouge Non Dispersives (IRND). Les appareils plus encombrants pouvant être amenés sur site, comme la chromatographie gazeuse (μ GC), sont dits transportables. Depuis les années 2000, quelques laboratoires d'analyse prestataires de service spécialisés dans l'analyse des gaz sur le terrain ont commencé à transporter la spectrométrie de masse associée à un μ GC afin d'abaisser les limites de détection et couvrir un panel plus important de constituants du gaz. En outre, les progrès technologiques constants ont permis le développement d'appareils de chromatographie gazeuse, appelés chromatographes de process en mode extractif avec plus de simplicité et de compacité que les appareils transportables. Par ailleurs, la technique spectrométrique IR n'a eu de cesse d'évoluer depuis la première norme d'analyse (NF X 20-301 de 1978) pour aboutir récemment à une technique prometteuse : la technique spectrométrique OF-CEAS, Optical Feedback – Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, (brevet WO 03031949, 2003-04-17, M. Chenevier, J. Morville, D. Romanini).

L'objectif de cette étude intitulée « Mise en œuvre et évaluation critique de l'analyse d'effluents gazeux complexes par méthode utilisant le principe de l'analyse spectrale (laser en cavité) » est donc d'évaluer la pertinence de ces techniques du type OF-CEAS pour l'analyse de matrices gazeuses multi-composants en conditions industrielles. Pour répondre à cet objectif, l'étude comprend trois parties : une première partie bibliographique est consacrée aux techniques d'analyse des effluents gazeux, une deuxième partie rapporte des retours d'expériences d'autres utilisateurs du ProCeas et une troisième partie expérimentale présente les résultats obtenus lors de sa mise en œuvre sur site et en laboratoire dans le but d'évaluer la robustesse de la méthode et de l'appareillage.

PARTIE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans cette partie bibliographique, les différentes solutions d'échantillonnage seront tout d'abord présentées. Puis seront détaillées les différentes techniques analytiques couramment appliquées sur site pour l'analyse des dix composés gazeux ciblés par la présente étude (CH₄, CO, CO₂, H₂O, H₂S, NO, NO₂, N₂O, SO₂, SO₃) : techniques électrochimiques, chromatographiques et spectrométriques. Parmi les techniques spectrométriques (chimiluminescence, fluorescence UV, absorption UV et spectrométrie d'absorption optique différentielle, absorption IR), l'absorption IR, qui se décline en de nombreux montages, sera traitée de façon plus approfondie, avec notamment :

- l'Infra-Rouge Non Dispersif (IRND),
- l'Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR),
- la Spectrométrie d'Absorption à Diode Laser Accordable (TDLAS),
- la Spectrométrie d'absorption Infra-Rouge à détection Photo-acoustique (IR PAS),
- la Spectrométrie d'Absorption à Cavité Résonante (CRDS) et la Spectrométrie par Amplification Résonante d'Absorption (SARA ou CEAS en anglais),
- les spectrométries par rétroaction OF-CRDS et OF-CEAS.

1. L'échantillonnage

La question de l'échantillonnage concerne les méthodes d'analyses utilisées en mode extractif. En effet, l'échantillon gazeux est prélevé de sa conduite et amené jusqu'à l'analyseur par une ligne dite d'échantillonnage. Pour conserver l'intégrité de l'échantillon, la conception de la ligne doit permettre d'éviter, ou de limiter au maximum, les interactions entre les espèces gazeuses et le matériau de la ligne d'une part, la présence de points froids pouvant condenser l'eau et d'autres gaz corrosifs d'autre part. Des recommandations ont été publiées dans la norme NF X 20-251 (1982) portant sur les « organes de prélèvement et de transfert des gaz destinés à alimenter une unité analytique ».

Les matériaux inertes préconisés sont le polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou le perfluoroalkoxy (PFA). L'inox 316 est également utilisé avec éventuellement un traitement électrolytique pour passiver les surfaces. Le Monel[®], alliage à base de Nickel, est le matériau le plus résistant à la corrosion. La longueur de la ligne doit être limitée autant que possible. Si une pompe est utilisée, celle-ci doit être placée après l'analyseur.

Par ailleurs, les particules doivent être stoppées en amont des analyseurs par des filtres en matériau inerte comme par exemple de la laine de quartz passivée de 2 µm. Il faut veiller à utiliser un matériau inerte vis-à-vis de certains gaz corrosifs comme HCl, NH₃ et HF. Egalement, il est conseillé d'incliner la ligne de prélèvement vers le bas pour permettre l'écoulement des condensats et d'installer un « piège à condensats » afin de préserver les appareils de mesure. Mais comme expliqué par la suite,

il est préférable d'éviter toute condensation d'une part pour ne pas introduire de gouttelettes d'eau qui endommageraient les appareils d'analyse et d'autre part pour conserver l'intégrité de l'échantillon. En effet, si la vapeur d'eau se condense dans la ligne d'échantillonnage du fait d'une température dans la ligne inférieure à son point de rosée, il peut y avoir dissolution des autres constituants gazeux dans cette phase aqueuse, comme H_2S et CO_2 compte tenu de leur constante de solubilité K_s . La température de rosée ou point de rosée correspond à la température en deçà de laquelle la vapeur d'eau contenue dans l'échantillon gazeux commence à se condenser au contact d'une surface froide. De la même façon, des gaz acides peuvent se condenser. On parle de point de rosée acide. SO_3 , produit d'oxydation de SO_2 en présence d'oxygène, établit ainsi un équilibre entre H_2O et H_2SO_4 ce qui aboutit à une corrosion des surfaces. A l'heure actuelle, une technique de prélèvement permettant de limiter la condensation est la thermorégulation de la ligne à une température supérieure au point de rosée du gaz.

Dans ce contexte, ap2e a breveté un nouveau système d'échantillonnage associé à la technique OF-CEAS qui consiste à prélever à basse pression (50-100 mbar). Cette approche permet d'abaisser le point de rosée du gaz d'un facteur dix et ainsi limiter la condensation de l'eau sans l'utilisation d'une ligne de prélèvement chauffée à haute température. Cette technique est basée sur l'utilisation de buses/cols soniques qui permettent de garder le débit constant dans la ligne tout en augmentant la vitesse pour atteindre la vitesse du son (340 m/s). Le temps d'arrivée de l'échantillon à l'analyseur est extrêmement court ce qui réduit le risque d'encrassement. Le point de piquage sur la conduite de gaz peut être chauffé à $40^\circ C$ à l'aide d'un manchon pour supprimer tout point froid au niveau des raccords. Une option de décolmatage est également proposée pour éviter un colmatage au niveau du point de prélèvement si des particules, des poussières ou des cendres sont présentes dans l'échantillon gazeux. La Figure 1 montre un piquage de prélèvement en T avec un décolmatage permettant de faire passer sous pression (2-6 bars) un gaz neutre et sec en sens inverse au niveau du piquage dans la conduite.

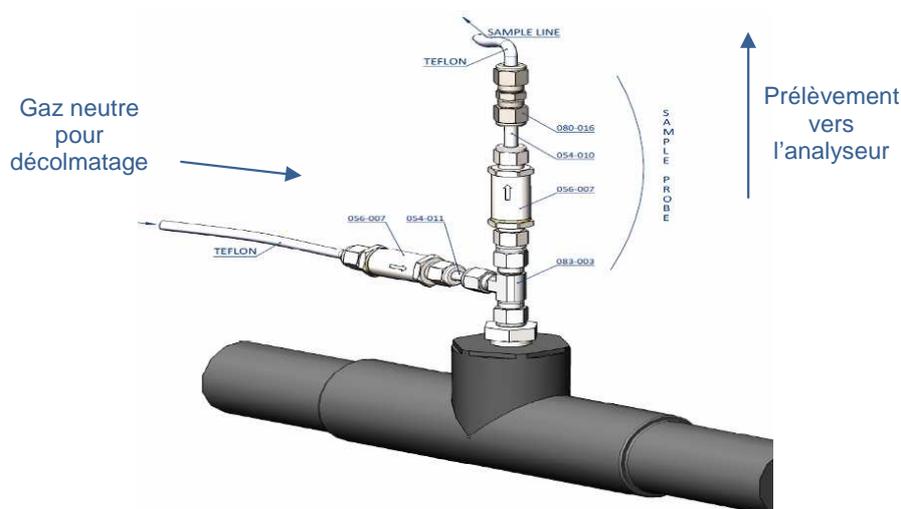


Figure 1. Piquage en T avec un système de décolmatage arrivant sur le côté du circuit de prélèvement. Le filtre est placé dans la pièce 056-007 [ap2e].

Le prélèvement basse pression peut également se faire directement dans la conduite de gaz avec une sonde adaptée, présentée dans la Figure 2. La température maximale acceptable pour ce type de sonde est généralement de 600 °C ; même si, moyennant quelques modifications de celle-ci, une utilisation à des températures extrêmes de 1000-1200 °C pourraient être envisagées.



Figure 2. Sonde pour un prélèvement basse pression dans la conduite de gaz.

1 : buse, 2 : tube central, 3 : écrou 1/4" de fixation de la buse, 4 : bouchon, 5 : support bride et interface gaz [ap2e]

Par ailleurs, le prélèvement basse pression présente un coût moindre par rapport au prélèvement thermostaté.

2. Les méthodes électrochimiques

Les cellules électrochimiques proposées par les fournisseurs pour de nombreux gaz (H₂S, NH₃, CO, NO, NO₂, SO₂, HCN, ...) sont toutes basées sur le principe de la pile électrochimique avec cependant l'ajout d'une troisième électrode pour éviter aux mesures de dériver. Selon le gaz analysé, celui-ci est oxydé ou réduit à la surface de l'électrode de travail. Cette réaction altère le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Le système électronique de la cellule va donc appliquer un courant proportionnel à la concentration du gaz ciblé afin de réduire cette différence de potentiel.

Les cellules électrochimiques sont constituées de 4 parties (Cf. Figure 3) :

- Le capillaire permet de filtrer l'eau et les particules et dans certains analyseurs de contrôler la quantité de gaz pénétrant dans la cellule,
- le filtre à charbon actif adsorbe les molécules interférentes du gaz,
- les électrodes composées de métaux nobles sont spécifiques au gaz à analyser,
- l'électrolyte (acide ou base saline) transporte la charge ionique entre les électrodes et est spécifique au gaz à analyser.

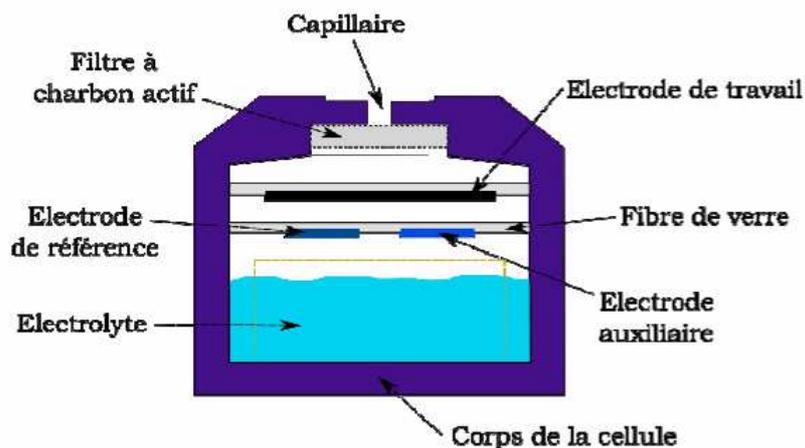


Figure 3. Cellule électrochimique à trois électrodes [RECORD, 2013].

En raison de la concentration minimale d'oxygène nécessaire au fonctionnement normal de toutes les cellules électrochimiques, ces dernières ne conviennent pas à l'analyse de gaz pauvre en O_2 . Il est toutefois possible d'analyser sur une courte durée (quelques minutes) un gaz cible dans un échantillon gazeux pauvre en oxygène comme le biogaz car l'électrolyte contient de l'oxygène dissout. Une étude sur les analyseurs de H_2S dans le biogaz menée par l'Ineris [S. Mauger, 2011] montre que la réponse des cellules électrochimiques dérive rapidement (en 2 jours). Ces appareils doivent donc être étalonnés régulièrement. De même, S. Mauger a montré que les capteurs électrochimiques dédiés à l'analyse d' H_2S sont influencés par le taux d'humidité et la pression. L'étude a également confirmé le fait que certains appareils sont non linéaires et présentent un écart de mesure par rapport à la valeur vraie.

D'une façon générale, les cellules électrochimiques sont sensibles aux conditions d'utilisation (humidité, température et pression) du fait de la présence d'un électrolyte. D'un appareil à l'autre, le temps de réponse pour un gaz donné peut varier d'un facteur 10, allant de quelques secondes à plus d'une minute.

Cette technique est majoritairement intégrée à des appareils portables. Des analyseurs d' H_2S de marques différentes ont montré des différences de réponse importantes (~ 40 %) lors d'une étude de différentes méthodes de prélèvements et analyses du biogaz menée par le CIRSEE Suez Environnement en 2011 (étude confidentielle).

Il existe, par ailleurs, un doute quant à la neutralité du filtre piégeant l'eau placé à l'entrée de l'analyseur vis-à-vis des autres constituants gazeux.

Le Tableau 1 montre une synthèse des spécificités des méthodes électrochimiques.

Tableau 1. Spécificités des méthodes électrochimiques au regard des molécules ciblées par la présente étude CH₄, CO, CO₂, H₂O, H₂S, NO, NO₂, N₂O, SO₂, SO₃.

METHODES ELECTROCHIMIQUES					
Composés mesurables	CO	H ₂ S	NO	NO ₂	SO ₂
Gamme de mesure (ppm)	0-500 ou 0-2000 ou 0-4%	0-500 ou 0-2000 ou 0-10000	0-5000	0-1000	0-5000
Précision constructeur	± 2 à ± 5%				
Points forts	<ul style="list-style-type: none"> • Facilité d'utilisation • Bonne répétabilité • Utilisation sur site en mode extractif • Faible coût 				
Points faibles	<ul style="list-style-type: none"> • Dérive dans le temps • Etalonnage fréquent nécessaire • Effet mémoire donc purge avec l'air ambiant avant mesure (jusqu'à 15 min) • Justesse variable en fonction des appareils • SO₂ et NO₂ interfèrent la mesure de H₂S (notice de fabricants) • En présence de NO₂, CO est sous-estimé [RECORD, 2013] • Dans la pratique, la précision est proche de 10% 				

3. Les méthodes chromatographiques

L'analyse sur site avec des appareils de chromatographie gazeuse est proposée par de nombreux fournisseurs. Ces appareils permettant le suivi de process en mode extractif sont modulables et sont définis dès leur conception en fonction des besoins. Ces appareils peuvent être conçus selon les besoins de l'industriel, dans la limite toutefois des solutions analytiques existantes (Cf. Tableau 2 présentant quelques exemples de colonnes séparatives).

En effet, la colonne de séparation et le détecteur sont spécifiques. Ces outils analytiques ont été développés pour des applications très précises comme l'analyse du gaz naturel (Siemens) ou du biogaz (Agilent).

Tableau 2. Exemples de colonne capillaire [SRA Instruments].

Molsieve (tamis moléculaire)	H ₂ , Ar, O ₂ , N ₂ , CO, CH ₄ et les gaz rares (Xe, Kr, Ne) selon le gaz vecteur
PoraPlot U	CO ₂ , C2, C3, H ₂ S, COS
PoraPlot Q	CO ₂ , C2, C3, H ₂ S, COS, N ₂ O

Des analyseurs par chromatographie encore plus compacts, basés sur les derniers systèmes micro-électromécaniques (MEMS) et les colonnes capillaires miniaturisées, sont également proposés par

Siemens ou Elster Instromet pour répondre spécifiquement à l'analyse du gaz naturel. La nano échelle est même proposée par APIX (systèmes NEMS).

L'analyse des constituants d'un gaz par chromatographie gazeuse (N_2 , H_2 , NH_3 , H_2S , CO_2 , CO , CH_4 , COV de C2 à C10, ...) se fait en trois étapes (Cf. Figure 4):

- L'injection par mode extractif : l'échantillon gazeux est pompé par une micro pompe via un piquage. La pression de prélèvement de l'échantillon est limitée à 2 bars.
- La séparation : les espèces sont ensuite séparées au sein d'une colonne chauffée, capillaire ou remplie, et spécifique aux gaz ciblés (Cf. Tableau 2), balayée en permanence par un gaz vecteur de haute pureté ; l'hélium est couramment employé. Chaque espèce est caractérisée par le temps qu'elle met pour traverser la colonne selon ses affinités avec la phase stationnaire de la colonne. On définit ainsi un temps de rétention qui est reproductible dans les mêmes conditions d'analyse.
- La détection : puis chaque espèce est détectée avec des Détecteurs à Conductivité Thermique (TCD), à Ionisation de Flamme (FID), à Spectrométrie de Masse (SM), etc.

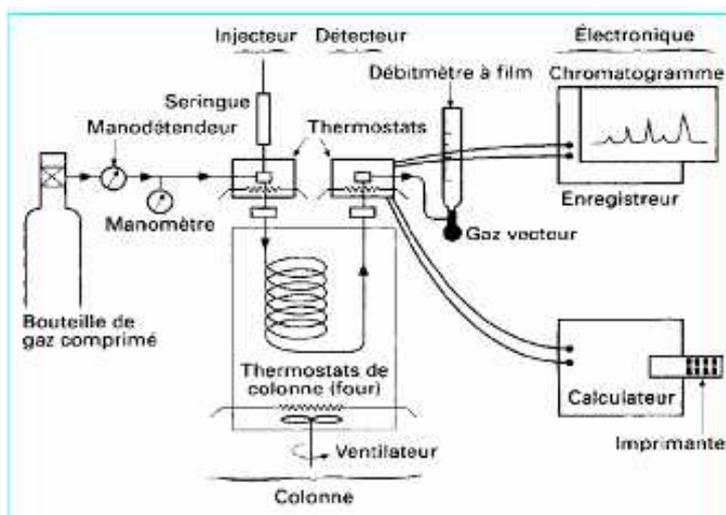


Figure 4. Schéma de principe d'un appareil de chromatographie gazeuse [http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/CHIM/Jumber/CPG/chromato_gaz.htm, consulté en septembre 2013].

Les Chromatographes Gazeux (GC) transportables appelés μ GC peuvent contenir jusqu'à 4 modules différents, un module étant constitué d'une colonne capillaire associée à un micro détecteur (Figure 5). Les chromatographes de process peuvent être équipés de deux modules. Le détecteur par spectrométrie de masse peut être utilisé en sortie d'un μ GC mais non associé à un GC de process.

Le système informatique édite un chromatogramme où la surface des pics de réponse de chaque espèce est proportionnelle à la quantité injectée (Figure 6) avec en abscisse le temps d'analyse.

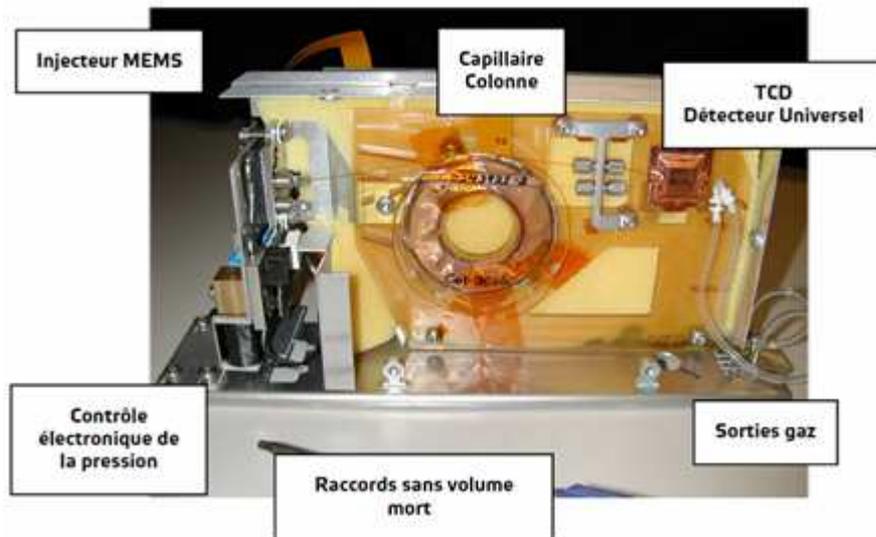


Figure 5. Chromatographie gazeuse portable [SRA Instruments].

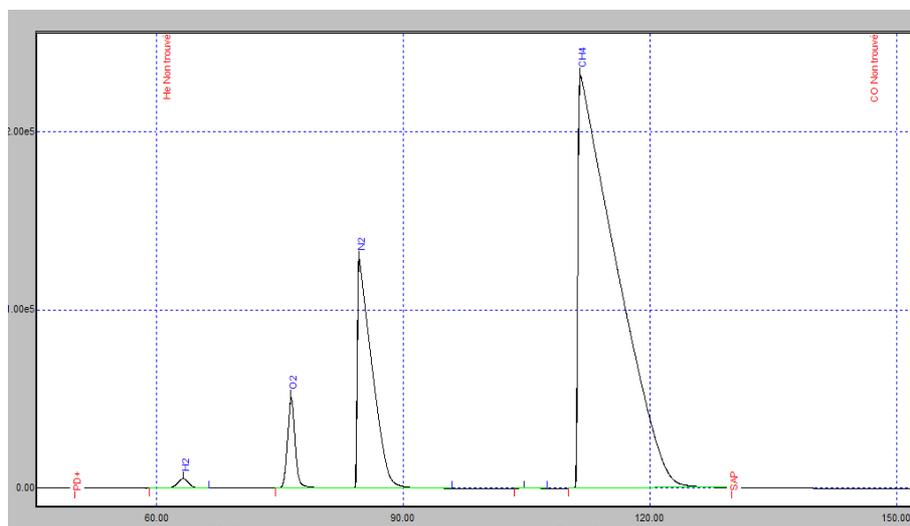


Figure 6. Chromatogramme d'analyse du biogaz par µGC-TCD sur tamis moléculaire [Explorair].

Les détecteurs utilisés dépendent des composés recherchés et de leur teneur (majeur ou à l'état de traces). La chromatographie nécessite un étalonnage contrôlé régulièrement avec une bouteille étalon certifiée. Ce contrôle peut être automatisé sur site.

Le détecteur à conductibilité thermique (TCD) est basé sur le principe du pont de Wheatstone : le passage des composants produit de la chaleur au niveau des thermistances ce qui induit une variation de courant. La Figure 6 présente un chromatogramme obtenu lors de l'analyse d'un biogaz par µGC-TCD avec une colonne Tamis moléculaire. Ce détecteur universel est toutefois peu sensible : les limites de concentrations atteintes sont de l'ordre de 20 ppm avec l'Hélium comme gaz vecteur.

Pour les constituants gazeux organiques comme CH₄, le détecteur à ionisation de flamme (FID), plus sensible que le détecteur à conductibilité thermique, est adapté : une tension de l'ordre de la centaine de volts est maintenue entre la buse de la flamme et une électrode entourant cette dernière. Lorsque les

molécules traversent la flamme, elles sont ionisées ce qui provoque entre les électrodes un courant électrique qui est ensuite amplifié. L'analyse de CH₄ par GC-FID est normalisée : NF EN ISO 25140, Octobre 2010. Cependant ce détecteur à ionisation de flamme nécessite l'apport d'air et d'H₂ gazeux.

Le détecteur à Spectrométrie de Masse (SM) est très sensible et permet l'analyse de composés gazeux à l'état de traces (les composés organiques volatils notamment). Les molécules sont ionisées par impact électronique ou ionisation chimique puis fragmentées et collectées. Ce détecteur associé à un µGC, de par l'encombrement de l'ensemble, est toutefois plus difficile à transporter sur le terrain.

D'autres détecteurs spécifiques peuvent être utilisés comme la chimiluminescence dont le principe est expliqué dans un prochain paragraphe.

Les appareils de chromatographie nécessitent l'utilisation d'un gaz vecteur pour le transport de l'échantillon dans la colonne, et d'air et d'hydrogène pour alimenter la flamme du FID.

La justesse d'une analyse d'un échantillon gazeux par GC est liée à la reproductibilité de la pression de l'échantillon introduit dans la boucle d'injection. Il convient donc de vérifier auprès du fournisseur qu'un système de régulation de pression est placé en amont. Le temps d'une analyse dépend des colonnes utilisées et des composés ciblés : il peut aller de 1 à plus de 10 minutes. Le gaz est donc analysé de façon discontinue.

Par ailleurs, seules des personnes qualifiées peuvent utiliser ces outils analytiques.

Le Tableau 3 présente une synthèse des spécificités des méthodes chromatographiques.

Tableau 3. Spécificités des méthodes chromatographiques au regard des molécules ciblées par la présente étude CH₄, CO, CO₂, H₂O, H₂S, NO, NO₂, N₂O, SO₂, SO₃.

METHODES CHROMATOGRAPHIQUES (hors détection par spectrométrie de masse)	
Composés mesurables	CH₄, CO₂, CO, H₂S, N₂O et SO₂
Gamme de mesure	ppm au % selon les composés et selon les configurations
Précision constructeur	± 2%
Points forts	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne répétabilité • Pas d'effet mémoire • Pas d'effet de matrice • Normalisation de l'analyse de CH₄ par GC-FID (NF EN ISO 25140, 2010) • Robuste
Points faibles	<ul style="list-style-type: none"> • Personnel qualifié • Etalonnage périodique • Utilisation de bouteilles de gaz

4. Les méthodes spectrométriques

Les méthodes spectrométriques sont toutes basées sur le même principe : la faculté des molécules à absorber de la lumière.

Selon le domaine spectral du rayonnement incident, on parle de spectrométrie UV ($\lambda = 185 - 400 \text{ nm}$), visible ($\lambda = 400 - 700 \text{ nm}$) ou IR ($\lambda = 0,7 - 1400 \mu\text{m}$) (Figure 7). En spectrométrie IR, trois domaines sont distingués : proche, moyen, et lointain IR. Ces trois zones sont délimitées par des longueurs d'onde qui ne font pas consensus entre les différentes disciplines scientifiques voire même entre auteurs. Cependant, le système ISO (ISO 20473, 2007) propose depuis peu le découpage suivant : $\lambda = 780 - 3000 \text{ nm}$ pour le proche IR, $\lambda = 3 - 50 \mu\text{m}$ pour le moyen IR et $50 \text{ à } 1000 \mu\text{m}$ pour l'IR lointain.

L'absorption de la lumière incidente par des molécules est régie par différents phénomènes selon l'énergie des photons incidents. Les phénomènes vibrationnels et rotationnels sont rencontrés dans le domaine de l'IR alors que les phénomènes de transition électronique nécessitant de plus fortes énergies sont plutôt rencontrés dans l'UV/Visible. Les molécules possèdent donc un spectre d'absorption qui leur est propre.

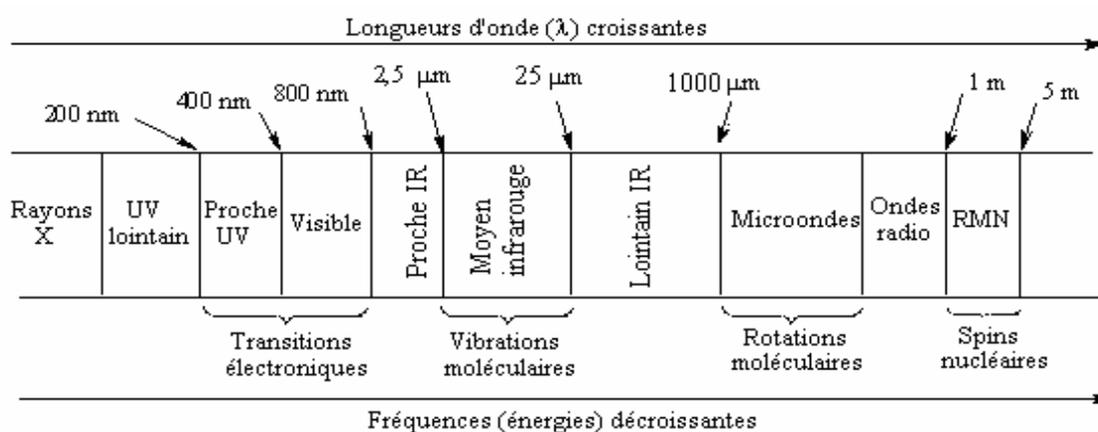


Figure 7. Domaines spectraux selon la longueur d'onde [www.fsr.ac.ma/cours/chimie/GUEDIRA/Master%20de%20Sciences%20Analytiques-M9%20Spectr.%20UVvisible/Word/Master%20Sc%20Anal%20Cours%20IR.pdf, consulté en septembre 2013].

Les absorptions moléculaires des gaz sont rencontrées essentiellement dans l'IR. Les spectres IR représentés par A. Godard dans la Figure 8 montrent que les absorbances se répartissent dans le proche, le moyen et/ou le lointain IR en fonction des molécules. Egalement, les intensités des bandes d'absorption sont variables. Par exemple CO absorbe plus dans le moyen IR que dans le proche IR. Par ailleurs, le spectre IR de la vapeur d'eau est très riche (nombreuses bandes d'absorption) ce qui rend plus complexe l'analyse des gaz à l'état de trace en présence d'eau. Pour surmonter ces difficultés, les analyseurs doivent être sensibles, résolutifs et les sources de rayonnement doivent être

adaptées aux composés ciblés. Ces points sont abordés plus en avant dans le paragraphe portant sur la spectrométrie IR.

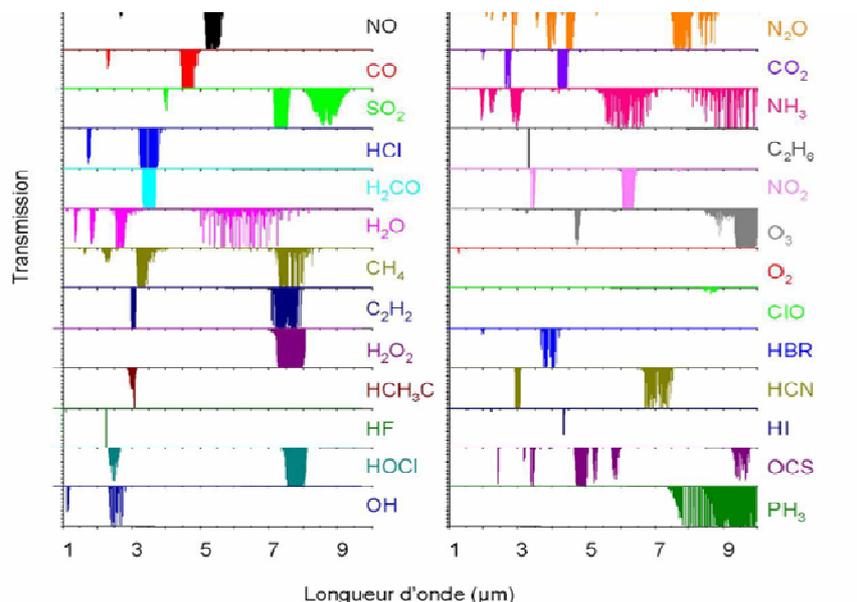


Figure 8. Spectre d'absorption dans l'IR des gaz à l'état de traces dans l'atmosphère [A. Godard, 2012].

L'absorption d'un rayonnement lumineux par une molécule gazeuse est quantifiable selon la loi de Beer-Lambert (*Formule 1*):

$$[1] \quad I_{\lambda} = I_{\lambda 0} e^{-\alpha(\lambda) \ell c}$$

- Avec :
- $I_{\lambda 0}$ et I_{λ} : intensité du faisceau avant et après absorption
 - $\alpha(\lambda)$: coefficient d'absorption molaire en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 - ℓ : largeur de la cuve également nommée longueur du trajet optique en cm
 - c : concentration du gaz en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

Le spectre d'absorption obtenu représente en fonction de la longueur d'onde (λ) ou du nombre d'onde (inverse de la λ) :

- soit la transmittance T , avec $T = I_{\lambda} / I_{\lambda 0}$
- soit l'absorbance A , avec $A = -\ln T$, d'où $A = \alpha(\lambda) \ell c$

Cette loi n'est applicable que pour des rayonnements incidents monochromatiques et de faibles concentrations. Il est donc quelquefois nécessaire de diluer l'échantillon avant l'analyse.

Par ailleurs, l'amélioration de la sensibilité des techniques spectrométriques passe par l'accroissement du trajet optique ℓ . C'est ainsi que des cellules multi-passages ont été développées. Et plus récemment, des cuves dites résonantes sont proposées et permettent d'atteindre des trajets optiques de plusieurs km : 2 m pour IRND, 10 m avec FTIR et TDLs, 1 à 10 km avec les techniques OF-CRDS et OF-CEAS voire 20 km [ap2e].

Les techniques spectrales présentées dans ce paragraphe se distinguent de par les spécificités des différents modules composant un spectromètre : source lumineuse, cellule de mesure, détecteur.

4.1. La chimiluminescence

La chimiluminescence peut être considérée comme une méthode spectrométrique car après une réaction chimique, le détecteur reçoit les photons émis lors d'une désexcitation radiative.

Le principe de la chimiluminescence, adapté à l'analyse des NO_x (NO + NO₂), consiste à mélanger à l'échantillon analysé une quantité suffisante d'ozone pour oxyder la totalité du NO en NO₂ (Formule 2) et exciter une partie des molécules de NO₂ :



Le dioxyde d'azote excité émet un photon caractéristique ayant une longueur d'onde supérieure à 600 nm isolée par un filtre. Un photomultiplicateur réceptionne le signal lumineux dont l'intensité est proportionnelle à la concentration de NO. L'échantillon passe alternativement par le canal NO (mesure du NO) et par le canal NO_x, comprenant un convertisseur de NO₂ en NO (le signal correspond alors à NO + NO₂). La conversion de NO_x ou de NO₂ en NO est réalisée respectivement par réduction catalytique dans un convertisseur au molybdène chauffé à 310°C ou dans un convertisseur dit photolytique. Ce dernier nécessite l'utilisation d'une lampe UV.

L'analyse est discontinue et est réalisée en quelques minutes.

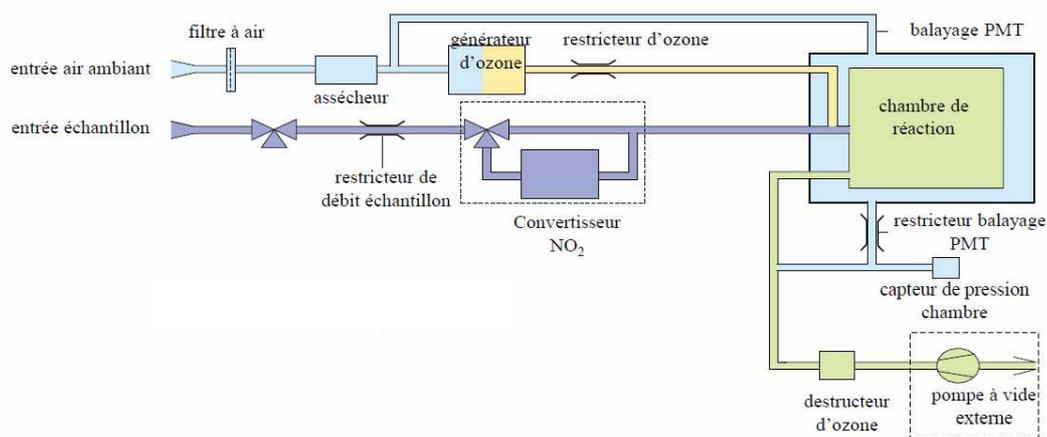


Figure 9. Principe d'un analyseur simple canal de NO_x par chimiluminescence de chez EcoPhysics (Sistec).

La principale application de cette technique est l'analyse des NO_x dans l'air, pour laquelle il existe une norme (NF EN 14792, mars 2006), et dont un schéma de principe est présenté par la Figure 9. Godet a montré que l'analyse des NO_x à des teneurs inférieures à 5 ppb dans l'air est biaisée dans une matrice contenant de l'eau à 54%, du CO₂ à 0,05%, et du NH₃ à 0,03%. Par ailleurs, le convertisseur à

molybdène est sensible à tous les NO_x et non seulement à NO₂ contrairement au convertisseur photolytique. Etant donné que la plupart des appareils commerciaux utilisent un convertisseur à molybdène, il faut s'assurer que l'on parle bien de l'analyse des NO_x (exprimée en NO₂) et non seulement de NO₂ qui est surestimé dans ce cas.

Le Tableau 4 montre une synthèse des spécificités de l'analyse des NO_x par chimiluminescence.

Tableau 4. Spécificités de l'analyse des NO_x par chimiluminescence.

CHIMILUMINESCENCE		
Composés mesurables	NO	NO ₂
Gamme de mesure	10 ⁻³ ppm à quelques ppm	
Précision	≤ 5 à 15% [Y. Godet]	
Points forts	<ul style="list-style-type: none"> Analyse normalisée NF EN 14792 (mars 2006) Appareil de terrain en mode extractif Facile à utiliser Très sensible (sub ppb) 	
Points faibles	<ul style="list-style-type: none"> Interférences possibles dans des gaz riches en CO₂, NH₃ Interférences dues à la vapeur d'eau (effet quentch) 	

4.2. La fluorescence UV

Certaines molécules comme le SO₂ ont la propriété d'émettre des photons lors de leur désexcitation depuis un état électronique excité. Celui-ci peut avoir été obtenu par absorption d'une radiation électromagnétique, le plus souvent du domaine de l'UV ; on parle de photoluminescence. La fluorescence correspond ainsi à un phénomène de photoluminescence lorsque la longueur d'onde d'excitation est inférieure à celle d'émission. Cette émission de photons est instantanée contrairement à la phosphorescence qui est beaucoup plus lente.

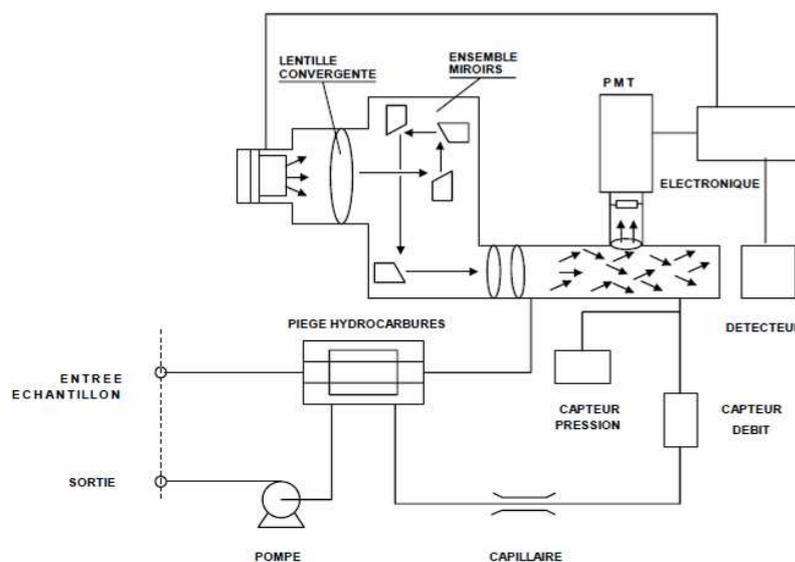


Figure 10. Principe d'un appareil de fluorescence UV pour l'analyse de SO₂ [Megatec].

Le principe de l'analyse du SO₂ par fluorescence UV (analyse normalisée, norme NF X 43-019, 1983) est présenté par la Figure 10. Les hydrocarbures aromatiques et H₂S sont tout d'abord éliminés par passage dans un filtre puis l'échantillon est introduit dans la chambre de réaction. Sous l'action des rayonnements UV, SO₂ passe à un état excité et émet lors du retour à son état fondamental des photons caractéristiques mesurés par un photomultiplicateur.

Certains appareils proposent l'analyse de H₂S via cette technique en introduisant en amont du schéma classique (Figure 10) une chambre de réaction où H₂S est oxydé en SO₂.

Le Tableau 5 montre une synthèse des spécificités de l'analyse par fluorescence.

Tableau 5. Spécificités de l'analyse de composés gazeux par fluorescence UV au regard des molécules ciblées par la présente étude CH₄, CO, CO₂, H₂O, H₂S, NO, NO₂, N₂O, SO₂, SO₃.

FLUORESCENCE UV	
Composés mesurables	SO ₂ , H ₂ S
gamme de mesure	plusieurs échelles de mesure allant de 0-10 ppb à 10 ppm
Précision	± 1%
Points forts	<ul style="list-style-type: none"> • Méthode normalisée pour l'analyse de SO₂ dans l'air (NF X 43-019, 1983) • Facile à utiliser • Sensible de l'ordre du ppb
Points faibles	<ul style="list-style-type: none"> • Le rayonnement de fluorescence est diminué en présence de CO₂, O₂, H₂O

4.3. L'absorption UV : UV-DOAS et UV-RAS

Les molécules comme SO₂, NO₂ et NO absorbent une partie du faisceau lumineux émis par une lampe UV. En spectrométrie d'absorption dispersive double faisceau, montage classique, le faisceau lumineux traverse une cellule optique contenant l'échantillon et une cellule optique contenant une référence. Les composantes de la lumière polychromatique de chacun des faisceaux sont ensuite séparées par un réseau appelé aussi monochromateur. Puis une barrette de diode traite simultanément le rayonnement reçu. Par comparaison avec l'intensité du faisceau incident mesuré en parallèle dans la deuxième cuve, l'analyseur trace un spectre UV : $I = f(\lambda)$. On parle de spectroscopie d'absorption à résonance dans l'UV (UV-RAS). Cette technique s'applique en mode extractif. L'entreprise Sick a ajouté la corrélation à filtre de gaz de façon à améliorer la précision de mesure (Cf. Figure 11).

Dans ce domaine spectral, l'eau n'absorbe pas et n'interfère donc pas sur les autres molécules mesurées.

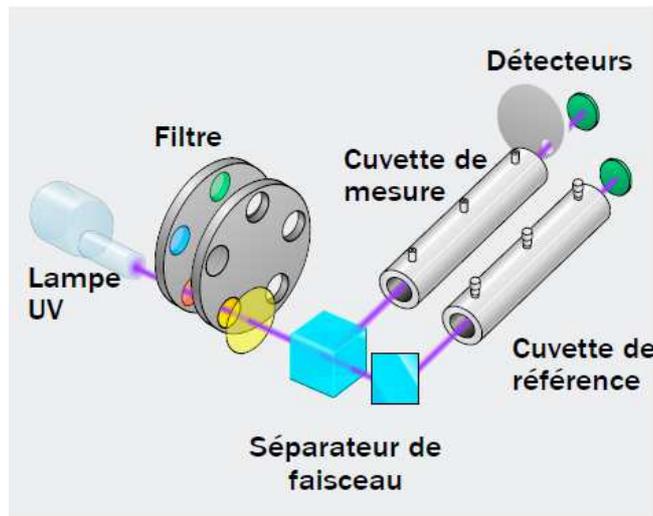


Figure 11. Analyse par UV-RAS et corrélation à filtre d'interférence (Société Sick).

La technique DOAS (spectrométrie d'absorption optique différentielle) associée à un rayonnement UV, délivré par une lampe au Xénon (sous haute pression dans le modèle de chez Opsis) permet l'analyse *in situ* de fumées ou de gaz de process. Dans ce montage, le système dispersif est un spectromètre de type Czerny-Turner comme cela est décrit dans la Figure 12 ci-dessous.

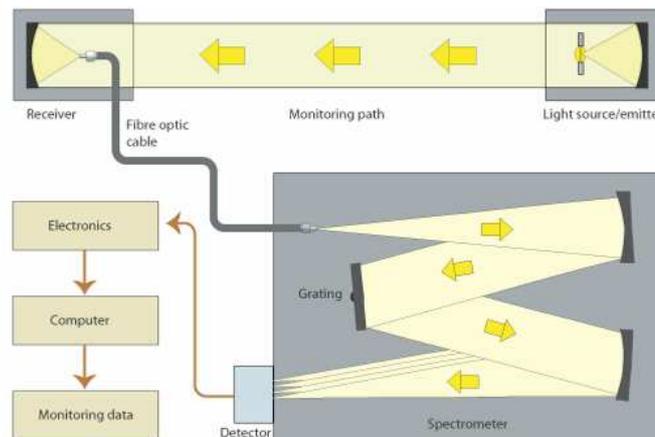


Figure 12. Principe de l'UV-DOAS de chez Opsis.

L'étalonnage de ce type d'appareil se fait en laboratoire et doit être contrôlé régulièrement sur site avec une bouteille étalon.

Le Tableau 6 montre une synthèse des spécificités de l'analyse par absorption UV.

Tableau 6. Spécificités de l'analyse de composés gazeux par absorption UV au regard des molécules ciblées par la présente étude CH₄, CO, CO₂, H₂O, H₂S, NO, NO₂, N₂O, SO₂, SO₃.

ABSORPTION UV	
Composés mesurables	H ₂ S, NO, NO ₂ , SO ₂
Gamme de mesure	0-1000 ppmv
Précision constructeur	± 1 %
Points forts	<ul style="list-style-type: none"> • Appareil de terrain en mode <i>in situ</i> ou extractif • La vapeur d'eau n'interfère pas • Facile à utiliser • Sensible de l'ordre du ppb
Points faibles	<ul style="list-style-type: none"> • Contrôle de l'étalonnage

4.4. L'absorption des rayonnements IR

La spectrométrie dans le proche et moyen IR est basée sur l'interaction entre la lumière et les liaisons chimiques. En effet, les atomes situés aux deux extrémités d'une liaison sont animés d'un mouvement de vibration et, s'ils sont différents, ils forment un dipôle électrique oscillant à cette même fréquence [F. Rouessac et A. Rouessac, 2000]. Si la fréquence de la longueur d'onde incidente est identique, celle-ci pourra transmettre son énergie à la liaison. Il y a ainsi absorption du rayonnement incident. Par contre, les molécules diatomiques symétriques (O₂, H₂, N₂ par exemple) ne peuvent pas absorber théoriquement les rayonnements dans le moyen IR puisqu'elles ne possèdent pas de dipôle électrique. Cependant, les spectres dans le proche IR présentent des bandes d'absorption pour l'O₂ et l'H₂ dues pour O₂ à des phénomènes de vibration/rotation et à des transitions quadripolaires pour H₂. La détection des bandes d'absorption d'H₂ est d'ailleurs impossible dans l'infra-rouge par transformée de Fourier car celles-ci sont trop fines et trop isolées, mais elle est possible avec la technique OF-CEAS.

En spectrométrie IR, on parle de bande d'absorption car il y a de nombreuses interactions dipôle-dipôle qui élargissent les raies. Ces élargissements sont moins importants avec des échantillons gazeux car il s'agit de milieux moins condensés.

Avant de présenter les différentes techniques basées sur l'absorption IR, il est utile de détailler les différents constituants d'un spectromètre IR. Pour des informations plus approfondies, l'article de J. Hodgkinson et R.P. Tatam (2013) rassemble les derniers développements en matière de sources laser accordables et de cellules de mesures.

- Les différentes sources de rayonnement IR

Il existe 2 types de source de rayonnement IR : les sources thermiques et plus récemment sont apparus les lasers.

Avec les sources thermiques, la radiation lumineuse est obtenue par échauffement d'un filament métallique parcouru par un champ électrique. La plus ancienne source de rayonnement dans le

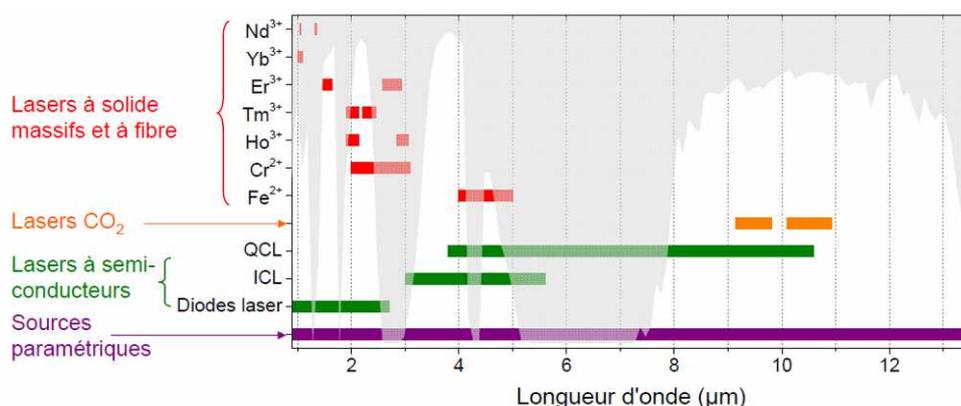
moyen IR est conçue à partir d'oxydes de zirconium mélangés à des terres rares (appelé filament de Nernst). Cette source doit être portée à plus de 2000°C pour obtenir un rayonnement IR. La source Globar dont le domaine spectral se situe de 600 à 2000 nm est chauffée par effet Joule de 1200 à 2000 °C et se présente sous la forme d'une baguette de carbure de silicium SiC, de 5 à 7 mm de diamètre et de 4 à 7 cm de longueur. Le filament de Nichrome, chauffé à 1000-1100 °C, émet également dans le moyen IR. Il s'agit d'un fil résistant bobiné sur une plaque réfractaire et isolante, enroulé en spirale et échauffé électriquement. Sa durée de vie est plus longue que celle d'un Globar ou d'un filament de Nernst, mais aussi d'énergie radiante plus faible. Par contre ce filament a tendance à s'oxyder [L.H. Crawley, 2008].

Dans le domaine du proche IR, les lampes les plus utilisées sont en quartz-tungstène-halogène (QTH) (gamme spectrale : 250-2500 nm). Dans le domaine du lointain IR, la source usuelle est une lampe à vapeur de mercure (limite 10 000 nm).

Les sources thermiques présentent de nombreux avantages. Elles émettent des radiations lumineuses couvrant une grande plage de longueurs d'onde. L'intensité de la source est suffisamment forte, ce qui réduit les problèmes d'amplification du signal.

Les lasers (acronyme de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) accordables, et plus particulièrement les diodes laser, sont utilisés pour l'analyse des gaz dans le proche IR pour leur haute sensibilité, leur sélectivité, leur robustesse et leur facilité de mise en œuvre [F. d'Amato et al., 2002].

La bande passante d'une diode laser est étroite contrairement à celle de sources thermiques ; par exemple la diode laser à base de semi-conducteur GaAs émet dans la région 900-970 nm. Cette particularité des lasers permet une grande sélectivité mais en contrepartie un seul laser ne permet pas d'analyser tous les gaz. Les diodes lasers peuvent être allumées et éteintes un grand nombre de fois sans dysfonctionnement contrairement aux sources thermiques. Cette stabilité est mise à profit dans la technique à cavité résonante (CRDS).



La Figure 13 ci-dessus représente la zone d'émission spectrale des différents lasers. Une grande variété de sources laser existe. Le grand avantage des diodes lasers émettant dans le proche IR comme les diodes laser DFB (Distributed Feed Back) type télécom (1200-1700 nm) est qu'elles émettent dans une zone spectrale pauvre en bandes d'absorbance de l'eau. Cependant les intensités des longueurs d'onde d'absorbance des gaz dans cette zone sont faibles. Il a donc fallu attendre le développement de cavités multipassage puis résonantes pour permettre le développement de nouvelles techniques spectrométriques IR à hautes résolution et sensibilité [F. d'Amato et al., 2002 et J. Morville, 2001]. Des lasers à couvertures spectrales plus étendues font l'objet de recherche comme les lasers à cascade quantique, QCL [B. Grouiez, 2008]. De même, le département de mesure physique du centre français de la recherche aéronautique, spatiale et de défense (Onera) développe des oscillateurs paramétriques optiques (OPO) couvrant la plus large bande spectrale obtenue à ce jour avec les lasers [A. Godard, 2012].

Ces références font partie d'une foisonnante bibliographie portant essentiellement sur l'utilisation des lasers pour l'analyse de gaz d'intérêt atmosphérique [V. Motto-Ros, 2005].

Toutefois, les lasers sont maintenant également utilisés dans des appareils de terrain pour l'analyse de gaz de process, combustion ou autres.

- **Les différentes cellules de mesure**

Les appareils de spectrométrie IR classiques comportent une simple cellule de mesure dont les parois aux extrémités sont transparentes aux rayonnements IR. Le trajet optique est donc limité par la longueur de la cellule. Afin d'améliorer la sensibilité des analyseurs IR, les recherches ont porté sur l'augmentation du trajet optique. C'est ainsi que sont apparues les cellules multipassage ou multitrajet puis les cavités résonantes dans les années 90 (Cf. Figure 14).

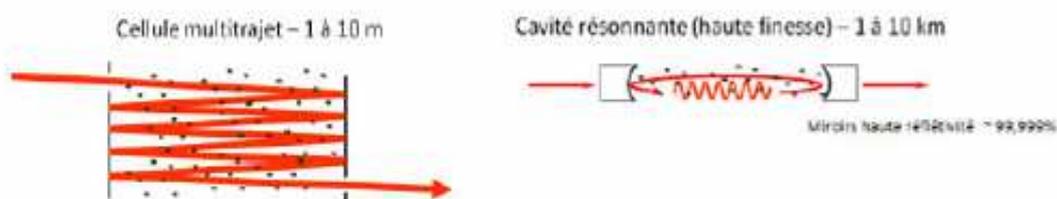


Figure 14. Cellule multitrajet et cavité résonante [ap2e].

La cellule multipassage permet d'atteindre des trajets optiques de plusieurs dizaines de mètres grâce à des réflexions multiples sur des miroirs métalliques (Al, Ag ou Au). Il existe 3 configurations de cellule multitrajet [D. E. Heard, 2006] : Herriott, Astigmatic Herriott et White. Ces cellules ont un volume de plusieurs centaines de cm³ gênant le renouvellement de l'échantillon [S. Kassi et D. Romanini, 2008].

La cavité résonante quant à elle permet d'atteindre des trajets optiques de plusieurs km grâce à l'utilisation de miroirs de haute réflectivité. Plus le coefficient de réflexion des miroirs est élevé, proche

de 1, et plus la finesse de la cavité est grande. Cette finesse correspond à un facteur Q près au nombre d'aller-retour effectué par la lumière dans la cavité. Pour confiner la lumière et obtenir la résonance dans la cavité, la géométrie de la cavité doit être adaptée. Le modèle présenté par la Figure 14 ci-dessus est celui de Fabry-Perot. Les techniques CRDS et CEAS utilisent la cavité résonante Fabry-Perot associée à la diode laser.

L'équipe de D. Romanini de l'Université Joseph Fourier de Grenoble (UJF) a breveté en 1999 une particularité supplémentaire des cavités résonantes. Il s'agit de la rétroaction optique. Celle-ci est obtenue avec des cavités résonantes de très haute finesse et de géométrie particulière : la cavité en V notamment. Le principe consiste à réinjecter dans la source laser une partie de la lumière de la cavité. La lumière ainsi émise par la diode laser est considérablement affinée jusqu'à être monochromatique. Cette nouvelle amélioration a donné naissance à l'OF-CRDS, Optical Feedback – Cavity Ring Down Spectroscopy, puis à l'OF-CEAS, Optical Feedback – Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, (breveté en 2003 par l'UJF). Ces techniques sont présentées dans les prochains paragraphes.

De nombreux travaux de recherche portent sur l'amélioration de la résolution et de la sensibilité des cavités comme le travail de thèse de V. Motto-Ros en 2005 portant sur l'utilisation de la cavité Brewster ou les travaux de D.J. Hamilton étudiant la cavité triangulaire [D. J. Hamilton, 2010].

- **Les différents détecteurs**

La détection des photons n'est pas aisée dans l'IR car ils ont une faible énergie. Les détecteurs classiques sont basés sur l'effet thermique des radiations. La chaleur reçue est transformée en courant grâce à un thermistor ou un thermocouple. De plus, pour les spectromètres à transformée de Fourier, il faut un détecteur capable de suivre les modulations rapides de l'intensité lumineuse. Les détecteurs pyroélectriques ou à semi-conducteur type photodiode répondent à cette exigence. Dans le cadre de notre étude, nous ne détaillerons pas plus ces détecteurs [F. Rouessac et A Rouessac, 2000].

Pour les systèmes dispersifs, les détecteurs dit photomultiplicateurs (PM) peuvent être employés. Les longueurs d'onde sont balayées les unes après les autres. Une barrette de diode est plus rapide et permet l'acquisition sur un domaine spectral en un instant donné. Il existe également les caméras CCD (Charge Coupled Device) qui permettent un gain en sensibilité et la détection de plusieurs faisceaux simultanément.

Une autre technologie a vu le jour ces dernières années. Il s'agit de la détection photoacoustique où un signal optique est transformé en signal acoustique. Cette approche est détaillée dans le paragraphe portant sur la spectrométrie photoacoustique (PAS).

Des fournisseurs proposent également dans leurs analyseurs IR, des transmetteurs à contact magnétique (MCT), « ultra sensitive cryocooled », refroidis par effet Peltier ou à l'azote liquide.

Cette introduction sur les analyses basées sur l'absorption IR montre qu'il existe de nombreux montages possibles. Toutes les combinaisons n'ont pas fait l'objet d'un développement commercial. La suite de ce paragraphe présente ainsi les techniques appliquées d'ores et déjà sur le terrain pour les composés gazeux ciblés par notre étude en commençant par la technique la plus simple mais la moins sensible pour finir par la technique la plus sensible et la plus résolutive : l'OF-CEAS.

4.4.1. La spectrométrie infra-rouge non dispersive

La technique basée sur l'absorbance en Infra-Rouge Non Dispersive (IRND) est exclusive et est dédiée à un seul gaz absorbant fortement dans le moyen IR comme CH_4 , CO_2 et CO . Trois configurations sont développées autour de cette approche (Figure 15).

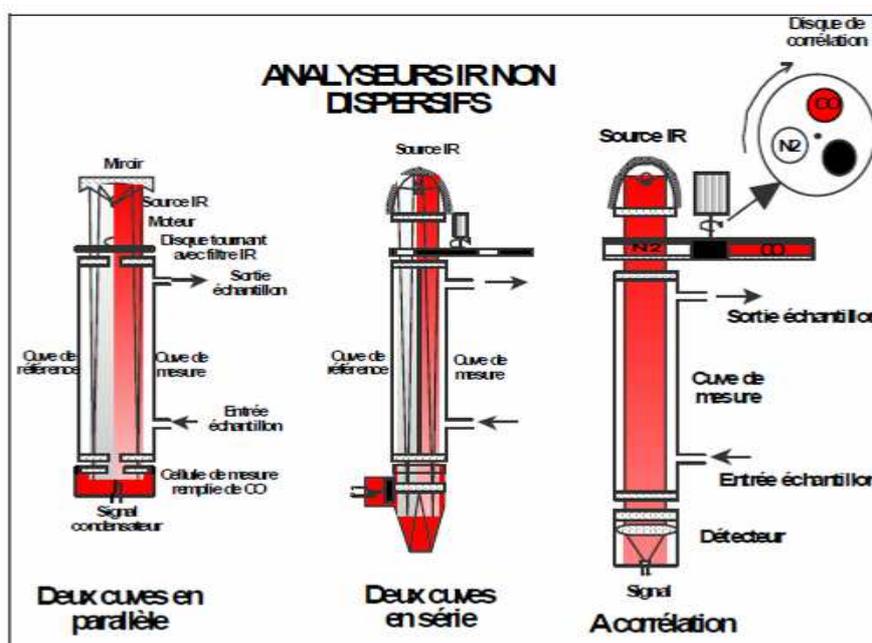


Figure 15. Schéma des analyseurs de CO par IRND [Ecole des Mines de Saint Etienne, 1999].

Dans le cas où les cellules sont placées en parallèle, la source thermique lumineuse IR est divisée en deux faisceaux identiques grâce à un miroir tournant. Ces deux faisceaux sont envoyés pour l'un dans la cellule de mesure et pour l'autre dans la cellule de référence remplie d'un gaz neutre où le rayonnement IR n'est pas absorbé [G. Toupance et al., 2004]. Le détecteur spécifique à ce type de technique est composé de deux cellules contenant chacune le gaz ciblé à l'état pur. Ces cellules reçoivent les faisceaux ayant traversé la référence ou l'échantillon. Un échauffement différent se produit qui se traduit également par une différence de pression. Ces différences sont détectées soit par un thermocouple soit par un micro-débitmètre soit grâce à une membrane souple qui joue le rôle de plaque de condensateur par rapport à une plaque fixe. Cette configuration est la plus répandue dans les analyseurs IRND. Cependant, des gaz absorbant dans le même domaine spectral peuvent interférer. Il faut ajouter dans ce cas des filtres retenant les gaz interférents.

Un montage avec deux cuves en série existe également (Cf. Figure 15) mais est peu répandu.

Une dernière configuration des analyseurs en IRND applique la Corrélation avec Filtres Gazeux (GFC). A la suite de la source IR, est placé un disque dit de corrélation. Celui-ci porte trois cellules contenant un gaz neutre (N₂ par exemple) qui n'absorbe pas le faisceau IR, le gaz pur à analyser et une cellule opaque permettant d'obtenir le zéro électrique du détecteur. Le faisceau incident traverse donc ces trois cellules successivement par rotation du disque. Le faisceau résultant traverse à son tour une cellule multipassage où l'absorbance sera différente selon la position du disque en amont :

- la cellule saturée en gaz pur fournit un faisceau exempt des longueurs d'onde spécifiques à ce gaz pur ; le signal mesuré est donc dû aux seuls autres gaz,
- la cellule saturée en gaz neutre ne modifie pas le faisceau incident ; le signal mesuré est donc dû à tous les gaz présents dans l'échantillon.

L'absorbance due au gaz à analyser sera déduite de la différence entre ces deux mesures. Le détecteur est dans ce cas une cellule photoconductrice sensible à l'énergie du rayonnement [G. **Toupance et al., 2004**]. Ce montage présente l'avantage d'éliminer la contribution des gaz interférents comme la vapeur d'eau.

Quelques analyseurs portables de CH₄ et CO₂ ont été étudiés lors de « l'étude de différentes méthodes de prélèvements et analyses du biogaz » menée par le CIRSEE Suez Environnement en 2011 (étude confidentielle). Les écarts entre ces différents analyseurs de marques différentes étaient évalués à 15% pour CH₄ et entre 5 et 10% pour CO₂.

L'IRND est notamment utilisé pour l'analyse de CH₄, CO₂, SO₂, NO_x et de CO selon la norme NF EN15058 (2006).

Le Tableau 7 montre les spécificités des méthodes IRND.

Tableau 7. Spécificités des méthodes IRND au regard des molécules ciblées par la présente étude CH₄, CO, CO₂, H₂O, H₂S, NO, NO₂, N₂O, SO₂, SO₃.

IRND									
Composés mesurables	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂ S	SO ₂	NO	NO ₂	N ₂ O	H ₂ O
Gamme de mesure	0-100%			0-2%	0-100%				
Précision constructeur	± 2%								
Points forts	<ul style="list-style-type: none"> • Rapide • Faible coût • Mesure normalisée pour CO (NF EN 15058, 2006) 								
Points faibles	<ul style="list-style-type: none"> • Faible précision : dans la pratique 10 % voire 20 % • Les hydrocarbures interfèrent dans l'analyse de CH₄ 								

4.4.2. L'IR à transformée de Fourier

Les spectromètres à transformée de Fourier ont été développés pour une analyse rapide sur tout le domaine spectral des IR, le lointain IR n'étant toutefois accessible qu'avec quelques appareils et pour une analyse structurale de la matière. Il s'agit d'une méthode d'analyse simultanée, c'est-à-dire que tout le signal est traité de manière globale. Cette technique permet d'analyser plusieurs composés gazeux simultanément. L'IR à transformée de Fourier (FTIR) fonctionne avec un simple faisceau auquel est associé un interféromètre, de type Michelson bien souvent, placé entre la source et l'échantillon. Une partie du faisceau est déphasée dans l'interféromètre avec un déphasage qui est une fonction du temps (Cf. Figure 16).

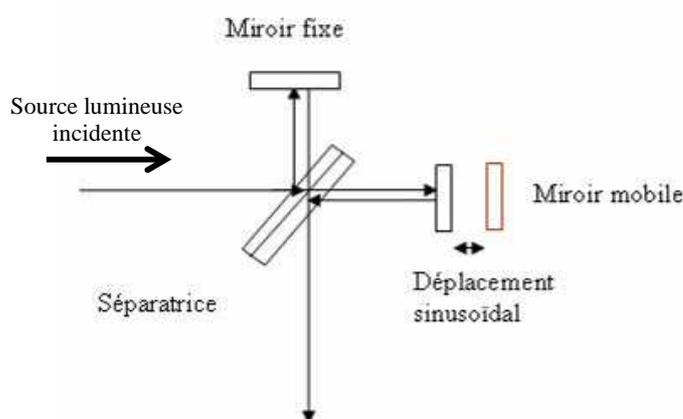


Figure 16. Interféromètre de Michelson [www.lachimie.fr, consulté en septembre 2013].

La lumière polychromatique provenant de la source thermique arrive sur une séparatrice ou un miroir semi-réfléchissant (film semi-transparent de germanium déposé sur une lame de KBr). Deux faisceaux sont obtenus dont l'un va se réfléchir sur un miroir fixe et l'autre sur un miroir mobile dont on fait varier la distance par rapport à la séparatrice. Ces deux faisceaux, recombinaés ensuite sur le même trajet, traversent l'échantillon avant de venir frapper le détecteur qui mesure l'intensité lumineuse globalement reçue [F. Rouessac et al., 2000]. Le détecteur traduit le signal reçu au cours du temps sous forme d'un interférogramme (δ étant la différence de trajet optique entre les deux faisceaux) (Formule 3) :

[3]
$$I = f(\delta)$$

Un algorithme est ensuite appliqué pour conduire aux intensités de chaque longueur d'onde : il s'agit de la transformée de Fourier. L'analyseur trace donc le spectre d'absorbance ou de transmittance en fonction de la longueur d'onde (λ) ou du nombre d'onde ($\bar{\nu}$). Par ailleurs, il est nécessaire de soustraire à ce spectre, le spectre obtenu avec une référence.

Cette technique étant très rapide, le domaine spectral étudié est balayé plusieurs fois ce qui diminue fortement les bruits de fond parasites et améliore la sensibilité. Celle-ci peut être encore améliorée par l'utilisation d'une cellule multipassage [M. B. Elster et al., 2000]. De plus, un laser interne He-Ne

permet de repérer avec précision la position du miroir mobile ce qui évite une calibration périodique. La résolution obtenue est grandement améliorée par rapport aux appareils dispersifs. Celle-ci passe de 20 nm à 0,5 nm.

La Figure 17 montre que la vapeur d'eau présente un spectre d'absorption important en IR gênant l'analyse des autres constituants gazeux. Il est donc préférable de diminuer autant que possible la vapeur d'eau avant analyse.

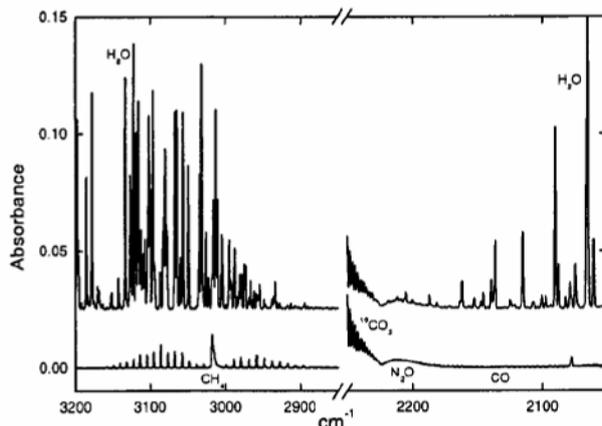


Figure 17. Spectre d'absorbance de quelques gaz dans un échantillon à 1% de taux d'humidité (spectre supérieur) et dans un échantillon sec (spectre inférieur) [M. B. Elster et al., 2000].

Cette technique est très répandue dans l'analyse des gaz de combustion. Les analyseurs permettent des analyses en continu en mode extractif avec de faibles maintenances. Selon les fabricants, les appareils de FTIR sont plus ou moins encombrants, mais il existe des FTIR portables permettant l'analyse de traces dans l'air ambiant ou dans les rejets industriels.

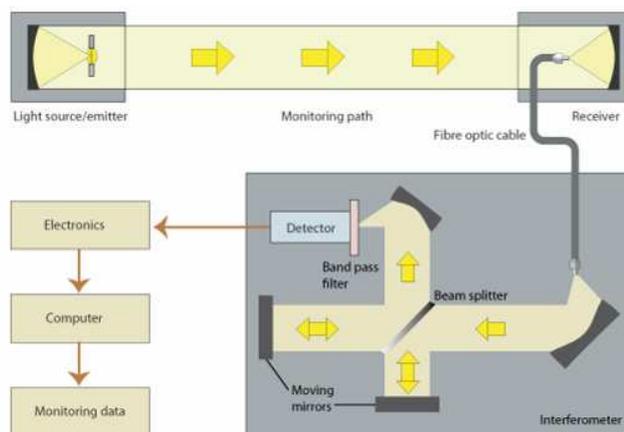


Figure 18. Principe de l'analyse FTIR-DOAS [Opsis].

Par ailleurs, le montage FTIR a été associé à la Spectrométrie d'Absorption Optique Différentielle (DOAS) par Opsis. Il est donc possible d'analyser le gaz directement dans les conduites selon le schéma de la Figure 18. La lumière IR ayant traversé l'échantillon gazeux est acheminée vers l'interféromètre via une fibre optique.

Les limites de détection vont du ppb au ppm.

Le Tableau 8 récapitule les spécificités des méthodes FTIR.

Tableau 8. Spécificités des méthodes FTIR au regard des molécules ciblées par la présente étude CH₄, CO, CO₂, H₂O, H₂S, NO, NO₂, N₂O, SO₂, SO₃.

FTIR							
Composés mesurables	H ₂ O	NO _x	CO ₂	CO	SO ₂	CH ₄	H ₂ S
Gamme de mesure	0-30%	NO : 0-2000 ppm NO ₂ et N ₂ O : 0-500 ppm	0-30%	0-1%	0-2000ppm	0-1000ppm	traces dans l'air
Précision constructeur	pas de données chiffrées trouvées dans les documents techniques						
Points forts	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne résolution • Sensible du ppb au ppm • Précis • Calibration interne • Faible influence de la température et de la pression • <i>In situ</i> possible avec DOAS 						
Points faibles	<ul style="list-style-type: none"> • Peut être encombrant • Gamme de mesure limitée, il faut donc diluer un échantillon concentré • Dérive du 0 nécessitant la recalibration avec un gaz inerte de haute qualité toutes les 24H 						

4.4.3. La spectrométrie TDLAS

La technique TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) associe par exemple une source laser IR accordable à une cavité multipassage de type White (Figure 19). La résolution est ainsi améliorée d'un facteur 25 par rapport aux analyseurs FTIR. La limite de détection obtenue est de l'ordre de 10 pptv pour les espèces les plus absorbantes (NO₂, HCl ou NH₃) et sub ppbv pour la plupart des autres composés. Les limites de détection des analyseurs *in situ* n'utilisant pas de cavité multi-trajet sont de l'ordre du ppm voire du sub ppm selon les composés et les conditions d'utilisation.

Cette technique est applicable aux composés possédant au maximum cinq atomes ainsi qu'à quelques molécules plus grosses [G. Toupance et al., 2004].

Afin d'obtenir l'accordabilité de la diode laser et donc d'assurer la sélectivité de la détection, le courant ou la température appliqués sont modifiés dans le temps. Une meilleure reproductibilité du spectre émis est obtenue avec les « Diodes Feed-Back » (DFB) ou les « Distributed Bragg Reflector » (DBR) car ces diodes sont gravées en surface pour obtenir un réseau de diffraction [F. Balambois, 2012].

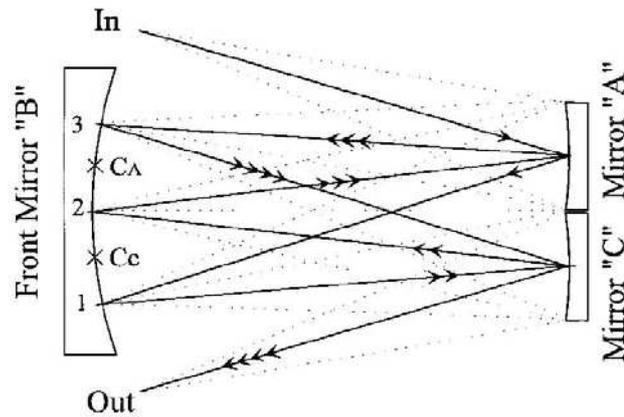


Figure 19. Cavité multi-passage à 3 miroirs de type White (V. Catoire, 2009).

Les premières applications de cette technique ont concerné l'analyse des gaz atmosphériques [C. R. Webster et al., 1988]. Mais des constructeurs d'appareils scientifiques ont appliqué la technique TDLAS pour des analyses de gaz de process directement dans la conduite (Figure 20) ou en mode extractif.

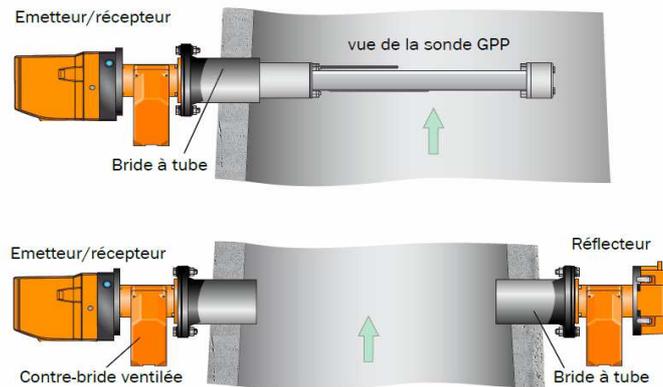


Figure 20. Analyse d'un gaz in situ par TDLAS avec une sonde de mesure (schéma supérieur) ou en mode cross duct (schéma inférieur) [Sick].

Tous les paramètres du process peuvent influencer la mesure : matrice gazeuse, pression, température, humidité, poussières, vitesse d'écoulement et situation de montage. Ces données sont donc prises en compte pour adapter le montage et l'étalonnage. Dans le cas de l'analyse d'un gaz dont les caractéristiques physiques évoluent (température et pression), des capteurs sont installés dans la conduite pour des corrections en continu. Pour éviter un encrassement des pièces optiques au niveau des capteurs situés dans la conduite, des gaz de balayage comme l'azote sont utilisés. En cas de fortes concentrations en poussières ou en présence de fines poussières, la mesure est biaisée.

Le Tableau 9 montre les spécificités de la spectrométrie TDLAS.

Tableau 9. Spécificités de la spectrométrie TDLAS au regard des molécules ciblées par la présente étude CH₄, CO, CO₂, H₂O, H₂S, NO, NO₂, N₂O, SO₂, SO₃.

Spectrométrie TDLAS							
Composés mesurables	H ₂ O	CH ₄	H ₂ S	CO ₂	CO	NO	NO ₂
Gamme de mesure	0-30%		0-100%				
Précision constructeur	2 à 5%						
Points forts	<ul style="list-style-type: none"> • Très bonne sélectivité • In situ • Robuste • Etalonnage interne 						
Points faibles	<ul style="list-style-type: none"> • Une diode pour un gaz cible voire deux gaz • La limite de détection dépend du trajet optique et donc du diamètre de la conduite de gaz en mode in situ • Interférences avec les poussières et H₂O 						

4.4.4. La spectrométrie IR photoacoustique

La spectrométrie photoacoustique transforme un évènement optique en évènement acoustique. La lumière est tout d'abord modulée par un chopper puis absorbée par l'échantillon contenu dans une cellule résonante de Helmholtz. Les transitions non radiatives des composés transforment une partie de l'énergie du rayonnement absorbé en énergie thermique qui sous certaines conditions donne des vibrations acoustiques [V. Zeninari, 2007]. Le gradient thermique obtenu produit des ondes de pression c'est-à-dire un signal acoustique pouvant être détecté par un microphone. Le signal tracé en fonction de la longueur d'onde donne un spectre d'absorption. Les analyseurs avec une source IR thermique sont associés à des filtres optiques comme le propose LumaSense Technologies (Cf. Figure 21).

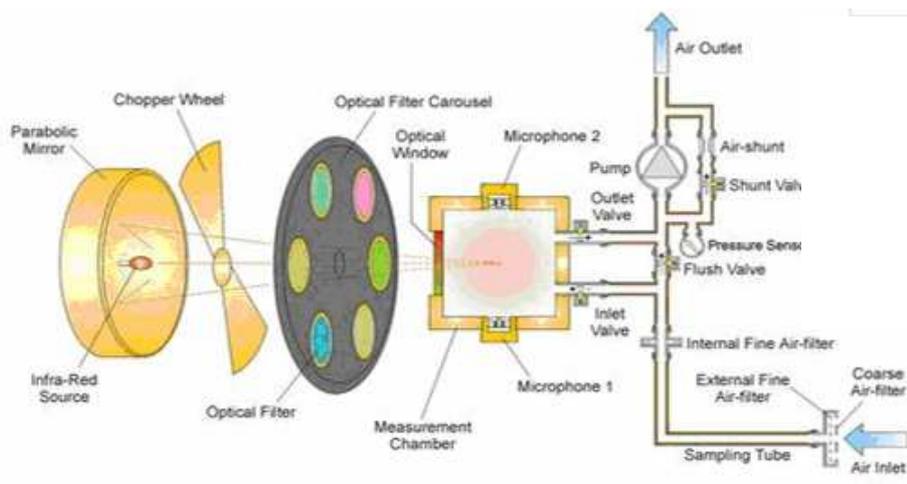


Figure 21. Schéma d'un spectromètre à détection photoacoustique [LumaSense Technologies].

D'autres analyseurs ont été développés avec des lasers comme source de rayonnement IR monochromatique et de grande puissance : les diodes lasers accordables à semi-conducteurs et les lasers à cascade quantique. Dans le proche IR, les diodes lasers type télécom à base d'In/Ga/As sont

adaptées. D'autres diodes lasers à base de sels de plomb (Pb/Sn/Se/Te) sont également adaptées pour l'analyse spectrale dans l'IR moyen mais sont moins répandues. Plus récemment les lasers à cascade quantique (QCL) pouvant atteindre les zones extrêmes du moyen IR et du lointain IR permettent d'accéder aux bandes d'absorption intenses de nombreux gaz. La puissance de ces lasers étant bien supérieure à celle des lasers à semi-conducteurs classiques, le gain en sensibilité est d'environ 1000. Cependant, ces lasers sont encore onéreux, lourds et encombrants. Ces derniers sont toutefois commercialisés pour l'analyse de terrain sous le nom de QCLAS pour Quantum Cascade Laser Absorption Spectrometer.

La Figure 22 représente un spectre de composés gazeux de l'atmosphère obtenu par spectrométrie photoacoustique avec différents lasers comme source lumineuse.

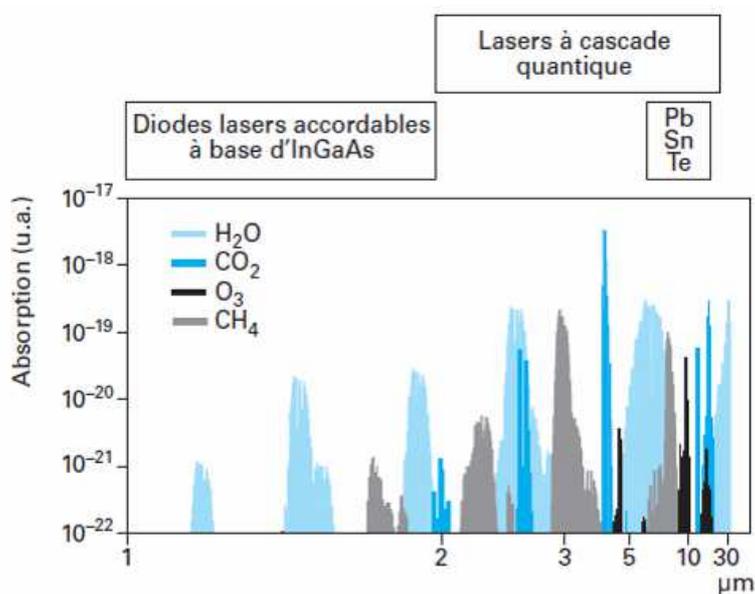


Figure 22. Spectre d'absorbance IR photoacoustique de constituants atmosphériques [V. Zeninari, 2007].

D'autres travaux étudient l'utilisation d'une source paramétrique appelée oscillateur paramétrique optique (OPO) comme source lumineuse [C. Fischer et al., 2005].

La photoacoustique est une technique en plein essor dont chaque composant fait actuellement l'objet de recherches, et notamment sur la miniaturisation du détecteur acoustique [J. Hodgkinson et R.P. Tatam, 2013].

Les limites de détection annoncées sont intéressantes et sont de l'ordre du ppb. Cette technique est appliquée à l'analyse de gaz dans l'air.

Le Tableau 10 montre les spécificités de la spectrométrie IR photoacoustique.

Tableau 10. Spécificités de la spectrométrie IR photoacoustique au regard des molécules ciblées par la présente étude H₂O, CH₄, CO₂, CO, H₂S, SO_x, NO_x.

SPECTROMETRIE IR PHOTOACOUSTIQUE							
Composés mesurables	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O	H ₂ S	NO _x	SO ₂
Gamme de mesure	100ppmv						
Précision constructeur	non indiquée dans les documentations techniques						
Points forts	<ul style="list-style-type: none"> • Très bonne résolution • Grande sensibilité • Rapide • Précis • Grande dynamique de mesure (6 décades) • Analyse en continu en mode extractif 						
Points faibles	<ul style="list-style-type: none"> • Méconnaissance des interférences spectrales dans le cas de l'analyse d'un gaz complexe • Sensibilité au bruit de fond acoustique et aux vibrations 						

4.4.5. Les spectrométries à cavité résonante et par amplification résonante

La spectrométrie d'absorption à cavité résonante (CRDS : Cavity Ring-Down Spectroscopy) et la spectrométrie par amplification résonante d'absorption (CEAS : Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) sont basées sur l'utilisation d'une source laser accordable associée à une cavité résonante type Fabry-Perot et non plus une cavité multi-trajet comme avec la TDLAS. La sensibilité est accrue d'un facteur 1000. La différence entre CRDS et CEAS se situe au niveau de la mesure du rayonnement IR provenant de la cavité résonante :

- En CRDS, on observe la décroissance exponentielle de la lumière piégée après avoir coupé le laser (laser à impulsion). Le temps de décroissance, appelé ring-down, ainsi déterminé permet de calculer les pertes d'absorption liées à la cavité. En présence d'un gaz, ce temps est réduit par absorption moléculaire proportionnelle à la quantité du composé ayant absorbé. Cette approche permet au système de s'affranchir des fluctuations d'intensité de la lumière pouvant dépendre de la source laser [D. Romanini et al., 1997]. Toutefois, les montages sont encombrants et onéreux.
- En CEAS, l'intensité transmise par chacun des modes (résonance) de la cavité est mesurée. La finesse de la cavité doit être connue pour une calibration de l'échelle d'absorption. La mesure est cependant affectée par les fluctuations d'intensité ce qui limite l'application pour une analyse quantitative [J. Morville et al., 2005 ; T. Gherman et D. Romanini, 2002].

Avec l'utilisation des diodes lasers semi-conducteur accordables, la technique CRDS devient accessible tant d'un point de vue de l'encombrement que de l'investissement [W. R. Simpson, 2003 ; P. Macko et al., 2004 ; Z. Majcherova et al., 2005 ; M. Pradhan et al., 2008]. Ce montage est alors appelé CW-CRDS (« Continuous Wave Laser »). Il a été proposé par Lehmann en 1996 [K. K. Lehmann, 1996] puis avec d'autres sources lasers par l'équipe de D. Romanini [D. Romanini et al., 1997]. La CW-CRDS associée à la cavité résonante un laser continu, monomode et beaucoup plus fin spectralement. Lorsqu'il y a coïncidence entre la fréquence du laser et la fréquence d'un mode de la cavité, l'intensité transmise par les miroirs augmente par interférences constructives. À un certain niveau

d'intensité prédéfini, le faisceau laser est interrompu par le modulateur acousto-optique et l'intensité décroît de façon exponentielle en fonction du temps. La sensibilité est ainsi encore améliorée.

La technique CW-CRDS permet d'étudier des absorbances dans le proche IR de 800 à 2500 nm.

La société américaine Picarro propose un analyseur de CH₄ et acétylène à l'état de trace dans l'atmosphère en appliquant la technique CRDS au montage d'une diode laser accordable semi-conducteur associée à une chambre de résonance avec trois miroirs de très haute réflectivité permettant d'atteindre un trajet optique de 20 km (Cf. Figure 23). L'appareillage comprend un contrôleur de longueur d'onde breveté par Picarro qui permet de vérifier avec précision la position du laser et donc de diminuer les sources d'erreur liées aux interférences spectrales [C. W. Rella et al., 2010]. Ce développement a été soutenu par l'agence américaine de protection de l'environnement (EPA).

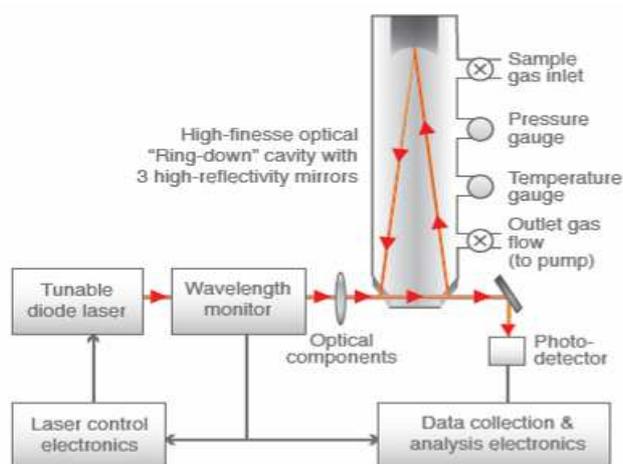


Figure 23. Schéma de principe de l'analyseur Picarro basé sur la CRDS [Picarro].

Un autre montage basé sur la technique CRDS est proposé par la société Los Gatos Research (LGR). Il s'agit de la technique Off-Axis CRDS ou Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy (OA-ICOS) qui permet l'analyse sur le terrain de 2 ou 3 gaz selon les possibilités de combinaison des lasers parmi CH₄, CO₂, H₂S, NH₃, N₂O, CO, H₂O. Les premiers travaux publiés sur l'ICOS datent de 1998 [A. O'Keefe, 1998]. Contrairement à la technique CW-CRDS, le laser balaye la longueur d'onde d'absorption du gaz ciblé, et contrairement à une analyse dans l'axe, l'approche Off-Axis génère des réflexions multiples séparées spatialement comme décrit par la Figure 24 [D.S. Baer et al., 2002 ; G.S. Engel et al., 2006]. Ainsi la technique OA-ICOS n'est pas limitée par le temps de décroissance dans la cavité ni par la nécessité de concordance des modes de la cavité avec la fréquence du laser. Le trajet optique atteint va de 2 à 20 km. De plus, cette approche ne nécessite pas un alignement optique de très haute précision qui est par contre indispensable au bon fonctionnement de la CRDS et de la CEAS (sub-nanomètre). Cette technique est donc insensible ou tout du moins sensible en moindre mesure aux vibrations, aux légers chocs et aux changements de pression et de température.

Depuis 2011, les lasers OPO sont utilisés et permettent d'atteindre des limites de détection de l'ordre du ppt dans le moyen IR pour NO₂ notamment [D.D. Arslanov et al, 2011].

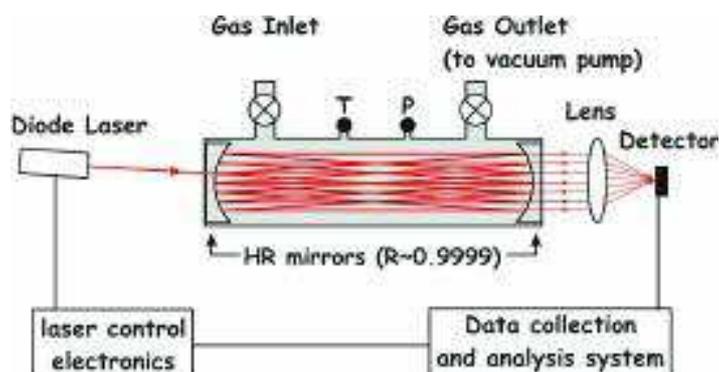


Figure 24. Schéma de principe de la technique OA-ICOS
 [http://www.lhoweconsulting.com/PDF/OAICOS.pdf].

Le Tableau 11 montre les spécificités de la spectrométrie CW-CRDS et OA-ICOS.

Tableau 11. Spécificités de la spectrométrie CW-CRDS et OA-ICOS au regard des molécules ciblées par la présente étude H₂O, CH₄, CO₂, CO, H₂S, SO_x, NO_x.

SPECTROMETRIE CW-CRDS	
Composés mesurables	CH ₄ , CO ₂ et H ₂ O
Gamme de mesure	Pas de documentation technique disponible sur internet
Précision constructeur	
Points forts	<ul style="list-style-type: none"> • Très bonne sensibilité • Très bonne sélectivité • Calibration périodique non nécessaire
Points faibles	<ul style="list-style-type: none"> • Méconnaissance des interférences lors de l'analyse d'un gaz complexe • Il est possible que les pièces optiques ultra-performantes puissent être endommagées lors de l'analyse d'un gaz complexe • Sensible aux vibrations
SPECTROMETRIE OA-ICOS	
Composés	CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O, H ₂ S et NO ₂
Gamme de mesure	Traces
Précision constructeur	ppb
Points forts	<ul style="list-style-type: none"> • Robuste • Maintenance et nettoyage faciles de la cavité • Très bonne sensibilité • Très bonne sélectivité • Calibration non nécessaire
Points faibles	<ul style="list-style-type: none"> • Méconnaissance des interférences lors de l'analyse d'un gaz complexe • Analyse de traces seulement • 2 à 3 gaz maximum analysables par appareil

4.4.6. La spectrométrie OF-CRDS et OF-CEAS

Le laboratoire de spectrométrie physique (LSP) de l'Université Joseph Fourier (UJF) de Grenoble a breveté en 1999 un montage OF-CRDS, optical feedback ou rétroaction optique, associant une diode laser DFB type télécom à une cavité résonante de géométrie en V. L'ensemble est insensible aux vibrations, plus simple, plus compact que la technique CW-CRDS. De plus, la rétroaction améliore considérablement la sensibilité et la résolution du spectromètre [J. Morville et al., 2004]. Cette dernière est améliorée d'un facteur 100 par rapport à la CW-CRDS.

Puis la rétroaction, appliquée à l'approche CEAS (OF-CEAS), a été brevetée en 2003 par Daniele Romanini du LSP de l'UJF. La licence d'exploitation a été réservée exclusivement à la société ap2e. Ce couplage permet d'éliminer les inconvénients de la seule technique CEAS sans rétroaction et d'améliorer considérablement les performances en terme de sensibilité, gamme dynamique et temps de réponse. Notons toutefois que le montage OF-CEAS est un peu plus complexe et plus sensible aux vibrations qu'un montage OF-CRDS [J. Morville et al., 2005]. L'amélioration de la résolution spectrale et de la sensibilité grâce à l'OF-CEAS permet l'analyse de nombreux constituants gazeux. A l'heure actuelle, l'extension à l'analyse de gaz supplémentaires est étroitement liée au développement des sources lasers. Par contre, l'analyse des molécules à plus de trois atomes de carbone reste encore inaccessible car les spectres de ces composés présentent des bandes d'absorption larges.

Le principe de la rétroaction consiste à réinjecter dans le laser une partie du champ constructif de la cavité, même si celui-ci est très faible. Comme il est démontré sur la Figure 25, la rétroaction induit :

- d'une part un affinement de la bande passante du laser devenant inférieure à la largeur des modes de la cavité,
- d'autre part le blocage temporaire en fréquence d'un laser à diode, autrement dit la fréquence du laser est asservie à la fréquence des modes de la cavité.

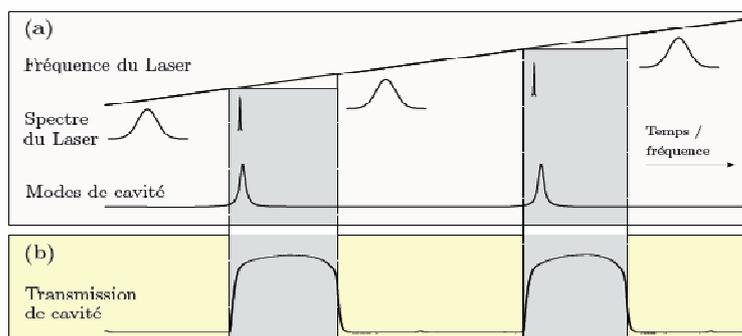


Figure 25. Principe de résonance avec rétroaction optique [V. Motto-Ros, 2005].

- (a) La fréquence du laser est balayée continûment, à chaque coïncidence avec un mode de la cavité, la fréquence du laser s'affine et se verrouille temporairement sur celle du mode.
(b) En transmission de la cavité, les signaux obtenus sont lisses et très élargis

Le dispositif développé par Daniele Romanini permettant l'asservissement de la fréquence du laser à celle des modes de la cavité comprend un module électronique autonome qui contrôle une membrane piézoélectrique montée sur un miroir de renvoi et qui permet ainsi l'ajustement fin (par pas d'environ 10 nm) de la distance laser – cavité.

Les mesures d'absorbance mode par mode fournissent un spectre de très haute résolution ($1,12 \cdot 10^{-3}$ nm) permettant de couvrir les bandes d'absorbance des molécules sans interférence spectrale. La mesure est très rapide et permet d'avoir un suivi en continu de la composition du gaz. La Figure 26 montre le spectre acquis mode par mode puis traduit en bande d'absorbance.

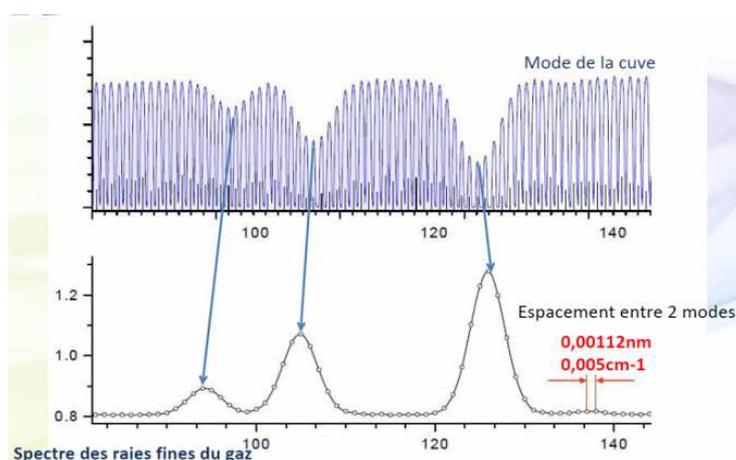


Figure 26. Acquisition d'un spectre d'absorbance mode par mode par la méthode OF-CEAS [ap2e].

Le mode de prélèvement à basse pression associé à la technique OF-CEAS permet également d'améliorer les analyses. La Figure 27 présente un spectre d'absorption obtenu avec la technique OF-CEAS en fonction de la pression de l'échantillon gazeux. On observe que les raies spectrales s'affinent quand la pression baisse, autrement dit la résolution spectrale est améliorée.

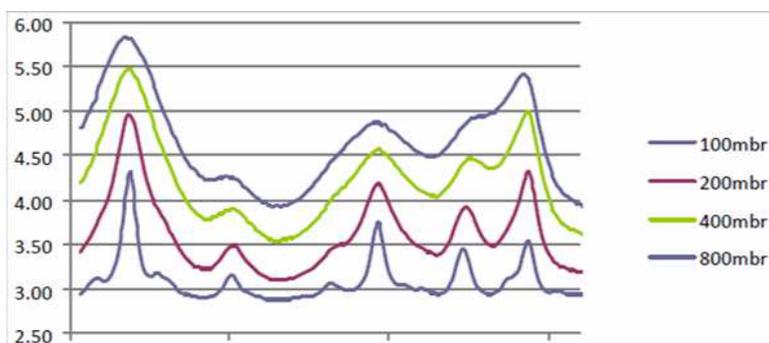


Figure 27. Influence de la pression de l'échantillon sur les spectres d'absorption acquis par OF-CEAS (mélange de CH₄, CO₂, H₂S) [ap2e].

Cette configuration (prélèvement basse pression puis analyse par OF-CEAS) est disponible dans le seul appareil proposé par ap2e : le ProCeas.

Les spectres obtenus avec le ProCeas comme ceux présentés dans la Figure 28 sont d'une grande finesse. On observe que, sur une plage de 0,16 nm, les composés CH₄, CO₂ et H₂S absorbent de façon quantifiable et sans interférence spectrale dans les proportions indiquées dans la Figure 28 (CH₄ 29%, CO₂ 33%, H₂S 318 ppm). Mais dans cette zone spectrale, la raie d'absorption d'H₂S subit l'interférence due à la raie de CH₄ si celui-ci est en grande proportion comme c'est le cas dans le biogaz. Il est donc essentiel de choisir la zone spectrale d'analyse et donc la source laser en fonction des espèces et des proportions de chacune d'entre elles. Rappelons qu'une seule et même diode DFB ne permet pas de couvrir les absorbances de tous les gaz puisqu'une diode possède une bande d'excursion étroite de ± 2 nm à une T donnée.

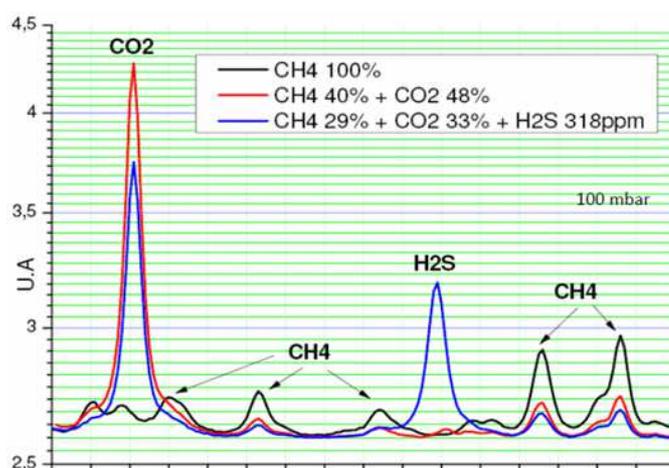


Figure 28. Spectres d'absorption de CH₄, H₂S, CO₂ avec le ProCeas [ap2e].

Le ProCeas est un analyseur proposant l'analyse quantitative de SO₃ simultanément à l'analyse d'autres constituants gazeux. Un analyseur dédié à SO₃ est proposé par Fischer Scientific : « Arke SO₃ System ». Il permet une analyse quantitative de SO₃ dans les fumées en mode extractif et en continu grâce à un laser à cascade quantique. Cette configuration permet de minimiser les interférences dues à SO₂ et H₂O. L'appareil est toutefois assez imposant. Par ailleurs, la société LAND propose un analyseur portable le « Lancom 200 » qui permet de déduire par calcul le taux de SO₃ dans les fumées de combustion à partir de la température du gaz, de la concentration en eau et de la température de rosée acide. L'analyse est faite *in situ*. Un thermocouple Pt-PtRh permet de mesurer la température. Le détecteur est refroidi par air pour que H₂SO₄ puisse se condenser à sa surface. Le courant mesuré entre le thermocouple et une électrode circulaire en platine dépend de l'épaisseur du film d'acide. Quand cette épaisseur ne varie plus, le courant reste constant, le point de rosée acide est atteint. Cette température est liée aux pressions partielles de SO₃ et H₂O par la formule empirique établie par Verhoff et Banchemo (*Formule 4*) [F.H. Verhoff, J. Banchemo, 1974] :

$$[4] \quad T_{\text{dew}} = 1000 / \{2.276 - 0.0294 \ln(P_{\text{H}_2\text{O}}) - 0.0858 \ln(P_{\text{SO}_3}) + 0.0062 \ln(P_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{SO}_3})\}$$

Le Tableau 12 présente les spécificités du ProCeas.

**Tableau 12. Spécificités du ProCeas au regard des molécules ciblées par la présente étude
H₂O, CH₄, CO₂, CO, H₂S, SO_x, NO_x.**

Le ProCeas	
Composés mesurables	H ₂ O, CH ₄ , CO ₂ , CO, H ₂ S, SO ₂ , SO ₃ , NO, NO ₂ , N ₂ O
Gamme de mesure	6 décades
Précision constructeur	2%
Points forts	<ul style="list-style-type: none"> • Très bonne sensibilité • Très bonne sélectivité • Calibration périodique non nécessaire • Grande dynamique de mesure (6 décades) • Pas de dérive du zéro
Points faibles	<ul style="list-style-type: none"> • Méconnaissance des interférences lors de l'analyse d'un gaz complexe • 4 à 5 gaz analysables par appareil

Les techniques en cavité résonnante ont connu un développement rapide ces dix dernières années et plusieurs variantes technologiques sont aujourd'hui proposées commercialement. Toutes présentent de très bonnes sensibilité et sélectivité grâce à un trajet optique important (10 à 20 km) lié à l'utilisation de miroirs haute réflectivité. De plus, le principe de mesure rend la calibration périodique non nécessaire. Chaque variante technologique est développée dans une niche d'applications particulière. Ainsi, la technique CRDS a été déclinée au niveau de deux appareils, le premier développé par Picaro (CW-CRDS) et le deuxième par Los Gatos Research (OA-ICOS) pour l'analyse de traces. En revanche, la technique CEAS dans sa variante OF-CEAS, proposée par ap2e, permet de mesurer 4 à 5 gaz, qu'ils soient majeurs ou mineurs, et présente une grande dynamique de mesure.

5. Conclusion

Les techniques analytiques applicables sur site pour l'analyse des espèces ciblées dans notre étude (H₂O, CH₄, CO₂, CO, H₂S, SO₂, SO₃, NO, NO₂, N₂O) présentes dans des matrices complexes sont récapitulées dans le Tableau 13.

Comme indiqué précédemment, les techniques spécifiques (électrochimie, chimiluminescence, IRND, UV-DOAS, fluorescence UV) permettent en théorie une bonne sélectivité avec des limites de détection allant du ppb au ppm. La précision atteinte est également variable, 2 à 5 % annoncés, ce qui suffit pour de nombreuses applications. Cependant, en l'absence d'études publiées sur l'analyse de gaz complexes par ces techniques, il faut rester vigilant quant à la précision "réelle" des mesures.

Les techniques plus polyvalentes sont aussi plus complexes et plus coûteuses, parmi lesquelles comptent la chromatographie gazeuse de process, la FTIR, l'IR photoacoustique, la TDLAS et l'OF-CEAS.

Tableau 13. Techniques analytiques disponibles au regard des composés gazeux ciblés par l'étude.

TECHNIQUES											
	Cellule électrochimique	IRND	FTIR	Chromatographie gazeuse	TDLAS	OF-CEAS	Fluorescence UV	Absorption UV	Chimiluminescence	IR photoacoustique	OA-ICOS
Coût K€HT	8 à 22 ⁽¹⁾		50 ⁽²⁾	35 à 80 ⁽³⁾	22 ⁽⁴⁾	50 ⁽⁵⁾	13,6 ⁽⁶⁾	35-55 ⁽⁷⁾	15-30 ⁽⁸⁾	50 ⁽⁹⁾	40-50 ⁽¹⁰⁾
H ₂ O		×	×		×	×				×	×
CH ₄		×	×	×	×	×				×	×
CO ₂		×	×	×	×	×				×	×
CO	×	×	×	×	×	×				×	×
H ₂ S	×	×	×	×	×	×	×	×		×	×
SO ₂	×	×	×	×		×	×	×		×	
SO ₃						×					
NO	×	×	×		×	×		×	×	×	
NO ₂	×	×	×		×	×		×	×	×	×
N ₂ O		×	×	×		×				×	

⁽¹⁾ 8 k€ : coût 2010 pour un analyseur portable combiné (cellules électrochimiques + IRND) avec O₂, CO₂ et CH₄ par défaut et avec 2 cellules supplémentaires au choix. 22 k€ : coût 2013 pour l'analyse de 6 gaz par NDIR par corrélation par filtre gazeux. Prévoir un coût supplémentaire pour la ligne de prélèvement.

⁽²⁾ Coût 2013 pour l'analyse d'une cinquantaine de gaz. Prévoir un coût supplémentaire pour la ligne de prélèvement et la baie d'analyse thermostatée.

⁽³⁾ 35k€ : coût 2013 d'un µGC-TCD équipé de 2 modules pouvant analyser simultanément H₂, CH₄, CO₂, CO, O₂, N₂, H₂S, N₂O. 80 k€ : coût d'une µGC-MS. A prévoir un surcoût pour la ligne de prélèvement.

⁽⁴⁾ Coût 2013 pour l'analyse d'un gaz comme H₂S. Mesure in situ donc pas de ligne de prélèvement à prévoir.

⁽⁵⁾ Coût 2014 pour 2 cavités permettant l'analyse de 4 à 5 gaz. La ligne de prélèvement est fournie.

⁽⁶⁾ Coût 2013. A prévoir la ligne de prélèvement.

⁽⁷⁾ Coût 2014 pour l'analyse de H₂S (35k€), H₂S/SO₂/NO (55k€), SO₂/NO/NO₂ (50k€). Mesure in situ donc pas de ligne de prélèvement à prévoir.

⁽⁸⁾ Coût 2013. Le coût varie en fonction du nombre de détecteurs, de la thermostatisation de l'appareil et de la présence ou non du catalyseur. A prévoir la ligne de prélèvement.

⁽⁹⁾ Coût 2013 pour l'analyse de 5 gaz avec des filtres optiques. Un appareil avec une source laser IR QCL dédiée à 1 gaz comme H₂S a un coût d'environ 40 k€. A prévoir la ligne de prélèvement.

⁽¹⁰⁾ 40 k€ : coût 2014 pour un analyseur permettant l'analyse de 3-4 gaz à l'état de traces. 50 k€ coût pour un analyseur adapté à l'analyse de H₂S en forte concentration. A prévoir la ligne de prélèvement.

La GC de process s'est relativement bien adaptée aux besoins spécifiques des industries classiques (pétrochimie, cimenterie, gaz naturel, ...). Elle permet d'analyser avec précision de nombreux composés gazeux sans interférences. Cependant, cette technique nécessite l'utilisation de fluides gazeux de haute pureté. Les limites de détection annoncées sont de l'ordre du ppb ou du ppm en fonction du détecteur utilisé.

L'analyse de composés gazeux absorbant en IR est également possible avec un détecteur photoacoustique. La mesure est rapide et très sensible. La limite de détection est de l'ordre de la dizaine de ppb.

La FTIR est une technique rapide, polyvalente et bien adaptée à l'analyse des gaz de combustion avec des limites de détection intéressantes pour certaines espèces allant jusqu'au ppb. Pour d'autres composés, la limite de détection est de l'ordre du ppm. Une quinzaine de composés peut être analysée simultanément dans les fumées. La FTIR permet l'analyse de très nombreux composés gazeux dans des matrices propres comme l'air : jusqu'à plus de 300 annoncés par l'entreprise Cerex. Cependant, tous les appareils ne proposent pas l'analyse d'H₂S et, quand cette analyse est possible, il s'agit de la détection de traces dans l'air.

La TDLAS est une technique intéressante dans la mesure où l'analyse peut se faire directement dans la conduite gazeuse, soit *in situ*. Elle permet d'analyser de nombreux gaz mais c'est une technique perturbée (comme toute technique optique *in situ*) par la présence de poussières soit fines soit en grande quantité. Les limites de détection avec cette technique *in situ* dépendent du trajet optique dans la conduite. Elles sont de l'ordre du ppm.

La technique OF-CEAS, mise en œuvre de façon exclusive par le constructeur scientifique ap2e, peut analyser en continu des composés gazeux majeurs ou à l'état de trace parmi une quinzaine proposée actuellement. La résolution et la sensibilité sont les plus hautes connues à ce jour. Les lasers évoluant sans cesse, d'autres composés gazeux pourront probablement être analysables à l'avenir par cette technique (N₂, COVSi). La définition au montage des composés ciblés et de leur teneur est essentielle pour configurer un appareil sans interférences avec des diodes lasers adaptées. En effet, une diode laser permet l'analyse de seulement quelques composés. Il faut donc plusieurs diodes lasers pour couvrir un large panel d'espèces gazeuses. L'appareil accède ainsi à des raies fines, même de faible intensité, sans interférence due à l'absorption des autres constituants du mélange gazeux. Les limites de détection sont de l'ordre du ppb voire du sub ppb pour HF. La linéarité est annoncée comme vérifiée sur 5 à 6 décades.

Pour compléter cette synthèse, les spécificités techniques des différents analyseurs sont répertoriées et détaillées dans l'annexe n°1.

La technologie OF-CEAS et sa mise en œuvre dans le ProCeas semblent donc présenter de nombreux atouts pour l'analyse des majeurs et mineurs présents dans des gaz complexes.

Aussi la suite du rapport a pour objectif d'évaluer la méthode et l'appareillage en conditions industrielles : dans un premier temps, une synthèse des retours d'expérience de trois industriels sera présentée, dans un second temps, les résultats obtenus lors la mise en œuvre du ProCeas sur site et en laboratoire seront exposés, avec notamment l'évaluation de critères analytiques et techniques.

PARTIE II. RETOURS D'EXPERIENCE

Les retours d'expérience de trois industriels sur l'utilisation de ProCeas ont été recueillis lors d'entretiens téléphoniques ou de rencontres, préparés grâce à l'envoi d'un questionnaire. Tout d'abord, les différents contextes d'utilisation de la technologie seront précisés. Ensuite, les principaux points ressortis de ces retours d'expérience seront présentés et commentés, ils seront déclinés comme suit : point forts, points de vigilance, points à améliorer ou évolutions souhaitées, comparaison avec les techniques concurrentes, et enfin quelques éléments relatifs aux coûts seront donnés. Les comptes rendus des entretiens figurent en Annexe 2.

1. Présentation des différentes mises en oeuvre du ProCeas

1.1. SARPI - VEOLIA

La technologie OF-CEAS a été mise en œuvre d'une part pour la seule mesure en continu de l'ammoniac (NH_3) en conditions industrielles sur une longue période (plusieurs mois) ; les mesures réalisées ont été comparées avec la FTIR. D'autre part, un autre ProCeas a été mis en œuvre pour la mesure de 7 gaz (présentés ci-après), d'abord en laboratoire dans le cadre d'un projet de recherche (15 mois), puis en conditions industrielles pour l'analyse des gaz en sortie d'incinérateur (en cours). En laboratoire, les mesures ont été réalisées sur NH_3 seul et sur deux mélanges synthétiques : SO_2 , HCl et H_2O d'une part, CO , CO_2 et NO d'autre part. Le premier des mélanges synthétiques est donc corrosif et très humide avec une teneur en eau de l'ordre de 20 à 25 %. Ces deux caractéristiques sont retrouvées en conditions industrielles. En revanche par rapport aux mélanges synthétiques, les gaz en sortie de cheminée contiennent des particules en plus grande quantité, et présentent de plus une très importante complexité et variabilité temporelle dans leur composition. De ce fait, il a été nécessaire de modifier les conditions d'analyse de SO_2 (affinage du signal) lorsque l'appareil a été installé sur site. Après la validation de la mesure des différents gaz en laboratoire, l'étude en conditions industrielles actuellement en cours a pour principal objectif l'évaluation de la robustesse de l'appareil, en particulier par rapport au possible encrassement des sondes de prélèvement en raison de la présence de particules et de la matrice potentiellement réactive.

1.2. Cofely

Un ProCeas est mis en œuvre depuis début 2012 pour le suivi de la teneur en eau des fumées d'une chaufferie bois en amont et en aval d'un condenseur, ceci avec le double objectif d'évaluer l'efficacité de ce nouveau condenseur et également de tester une technique analytique émergente. Le gaz analysé est un gaz humide (17 % avant le condenseur, 5 à 6 % après), chaud (120 °C avant le condenseur, 60 à 65 °C après), dont la teneur en poussières est d'environ 20 mg.Nm^{-3} , et qui peut contenir des NOx et des imbrûlés.

1.3. CRIGEN

Le CRIGEN s'est équipé d'un ProCeas dans le but de réaliser des analyses ponctuelles sur du biogaz et du biométhane. L'appareil est donc destiné à la mesure des 4 molécules suivantes : CH₄, CO₂, H₂S et NH₃. Dans un premier temps, la mesure a été validée en laboratoire sur des bouteilles étalon. Par la suite, l'appareil a ponctuellement été utilisé pour des mesures en ligne sur site industriel (1 à plusieurs jours) ou pour analyser en laboratoire des prélèvements faits sur site.

2. Points forts du ProCeas

2.1. Le prélèvement basse pression

Le prélèvement basse pression permet, par rapport aux systèmes de prélèvement classiques, de s'affranchir de l'utilisation d'une ligne chauffée (environ 180°C pour l'utilisation d'un analyseur FT IR par exemple) au surcoût significatif. Toutefois, il peut être nécessaire, afin de prévenir toute formation de gouttelettes dans le cas de gaz humides, d'avoir recours à une lignée tracée (40 à 45°C), mais son coût reste modique par rapport à celui d'une ligne chauffée.

➤ *Le prélèvement basse pression est présenté par le constructeur comme l'un des atouts de l'appareil. Les utilisateurs partagent cette opinion et sont sensibles aux avantages qu'il présente : aucun n'a rencontré de problèmes de condensation lors de la mise en œuvre du ProCeas.*

2.2. Mesure et utilisation

Les utilisateurs apprécient la fiabilité et la précision de la mesure, évaluées en laboratoire. Le temps de réponse est estimé très rapide (sauf pour NH₃, Cf. 3.1.3.). L'appareil est jugé d'utilisation facile, que ce soit pour la mesure ou la calibration, l'interface est conviviale.

Plus particulièrement, le CRIGEN a évalué la justesse, la linéarité, la limite de quantification et la fidélité du ProCeas pour la mesure de CO₂, CH₄, H₂S et NH₃ : tous ces paramètres ont été jugés cohérents. L'incertitude a été évaluée à 5 % pour NH₃ et 14 % pour H₂S, la valeur plus élevée obtenue pour H₂S étant à mettre en regard avec l'incertitude plus élevée sur la bouteille étalon (10%) ; l'incertitude n'a pas été évaluée pour CO₂ et CH₄.

Si au moment des entretiens SARPI - VEOLIA était en attente de l'estimation de la robustesse du ProCeas en conditions industrielles sur une période plus longue, Cofely estime après deux ans d'utilisation sur site que l'appareil est robuste.

➤ *D'utilisation facile, le ProCeas permet d'obtenir une mesure fiable, précise et rapide. Il apparaît robuste, dans les conditions d'utilisation testées.*

2.3. Faible maintenance

Dans le cadre de la mise en œuvre du ProCeas par Cofely, la seule opération d'entretien identifiée est le nettoyage des frittés situés en amont de la buse sonique de prélèvement. Cette opération peut être effectuée par l'utilisateur.

Pour SARPI - VEOLIA, lors des 6 mois d'utilisation sur site (une fois la phase d'optimisation des conditions opératoires terminée), il n'y a pas eu d'opération de maintenance. Par rapport aux autres techniques analytiques classiquement employées (FTIR, NDIR, ...), cela représente une très forte réduction de la fréquence des maintenances prédictives (toutes les semaines) ou des maintenances curatives (tous les 3 mois à tous les mois). SARPI - VEOLIA estime qu'il est tout de même nécessaire d'attendre un plus long retour d'expérience (environ deux ans) pour évaluer plus sûrement le ProCeas sur ce point.

Enfin, parmi les trois retours d'expérience recueillis, il n'a jamais été fait mention de la nécessité de nettoyer les miroirs du système optique.

➤ *Dans le cadre des mises en œuvre décrites ici, il semble que les besoins en maintenance du ProCeas soient limités.*

2.4. L'assistance à distance

Lorsque le ProCeas est connecté à un module Ethernet, l'assistance à distance permet une réactivité et une efficacité très appréciables en cas besoin d'intervention : ap2e peut avoir accès aux données de mesures pour diagnostiquer un problème et modifier les paramètres d'analyse sans qu'un déplacement de personnel ou un retour usine de l'appareil soient nécessaires.

De même, l'utilisateur peut avoir accès à distance aux données du ProCeas.

➤ *La possibilité de connexion Ethernet pour une assistance à distance et un pilotage délocalisé ont été unanimement appréciés par les industriels utilisant cette fonctionnalité du ProCeas.*

2.5. L'adaptabilité du ProCeas à l'analyse de prélèvements

Le CRIGEN a été amené à utiliser le ProCeas non pas pour des mesures en ligne, mais pour analyser en laboratoire des prélèvements réalisés dans des cylindres Soclema (capacité 300 mL, pression maximale possible 60 bars, pression maximale atteinte 14 bars). Des problèmes de mesures ont été rencontrés, en liaison avec la pression de l'échantillon, mais la mesure a finalement été possible grâce l'utilisation de deux buses soniques en série (une buse sonique 50 µm a été placée en amont de la buse 75 µm). L'analyse de prélèvements reste délicate si le temps de stabilisation de la mesure est long, comme c'est le cas pour NH₃ (Cf 3.1.3.), en raison de la faible capacité du cylindre de prélèvement.

➤ *Il est intéressant de noter que, bien que le ProCeas ne soit pas conçu pour l'analyse de prélèvements, une telle utilisation de l'appareil est possible.*

3. Points de vigilance sur l'utilisation du ProCeas

3.1. Les conditions de fonctionnement

Lors de l'achat d'un ProCeas, il est nécessaire de bien définir les conditions expérimentales et l'environnement dans lesquels l'appareil sera mis en œuvre, au-delà des molécules analysées et des gammes de concentrations souhaitées, afin de l'« équiper » et configurer ses paramètres de fonctionnement en conséquence.

3.1.1. Température de l'ambiance de travail : un paramètre à ne pas négliger

Pour le bon fonctionnement de l'appareil, la température de la cuve de mesure doit être constante (de l'ordre de 45 °C, température exacte déterminée selon l'application, stable à $\pm 0,1$ °C) et est maintenue grâce à des résistances chauffantes souples. Ce dispositif est capable d'assurer sa fonction lorsque la température ambiante du lieu qui accueille le ProCeas est comprise entre 10 et 35 °C (indications constructeur). En effet, si la température ambiante est trop basse, la puissance de chauffage est insuffisante, si la température ambiante est trop élevée, il n'y a pas de dispositif de refroidissement. Aussi est-il capital de connaître les conditions de température que subira l'appareil. Si celui-ci n'est pas installé dans un local climatisé et que la température ambiante est susceptible de sortir du domaine préconisé, il convient alors de prévoir une baie climatisée.

Le ProCeas mis en œuvre par Cofely est placé dans une armoire climatisée et aucun dysfonctionnement lié à un problème de régulation de la température de la cuve de mesure n'a été constaté depuis sa mise en service. En revanche, les appareils utilisés par SARPI - VEOLIA et le CRIGEN ne sont pas placés dans une baie climatisée. Il a été constaté par ces deux utilisateurs que l'appareil ne peut pas effectuer de mesure pour des températures ambiantes inférieures à 10°C (des expérimentations pour garder la chaleur autour de l'appareil ont été testées, en vain). Le CRIGEN a également constaté que la mesure n'est pas non plus possible lorsque la température ambiante est supérieure à 30 °C, mais climatiser l'ambiance de travail à 20 °C permet le bon fonctionnement de l'appareil.

➤ *Si le ProCeas (configuration classique) est mis en œuvre dans un lieu où il n'est pas assuré que la température soit comprise entre 10 et 30 °C, il est impératif de prévoir une baie climatisée.*

3.1.2. Prise en compte des conditions de fonctionnement non nominales du process : prévenir

Dans le cadre de la mise en œuvre du ProCeas par Cofely, les paramètres de fonctionnement du prélèvement, et plus particulièrement la programmation du système automatique de décolmatage, ont été définis par rapport aux conditions nominales de fonctionnement du process. Or, un filtre à

manches est situé en amont du condenseur, et lors de sa maintenance les fumées sont directement by-passées vers le condenseur, de sorte que la teneur du gaz en particules est plus élevée. Dans ces conditions, la sonde aval de prélèvement du ProCeas a été encrassée par des particules humidifiées au niveau du condenseur. Il a suffi de modifier la programmation du système automatique de décolmatage pour que cet incident ne se reproduise pas.

➤ *Il est important de prendre en compte l'impact possible des conditions de fonctionnement non nominales du process sur le ProCeas afin d'anticiper d'éventuels problèmes sur la chaîne de mesure.*

3.1.3. Cas de la mesure de NH₃

Deux utilisateurs ont utilisé un ProCeas pour la mesure de NH₃. Hormis un temps de stabilisation de la mesure estimé entre 10 et 12 min et jugé comme « long », SARPI - VEOLIA n'a pas relevé de problème particulier pour l'analyse de ce composé en continu sur la période d'étude. En revanche, le CRIGEN qui réalise des mesures ponctuelles a constaté un temps de stabilisation de la mesure beaucoup plus long (6 h) en raison de l'adsorption de NH₃ sur les parois de la ligne de prélèvement. Ce temps de stabilisation peut être ramené à environ 1 heure si la ligne de prélèvement est passivée avant analyse en la connectant à une bouteille à 10 ppm de NH₃. Il est nécessaire de réaliser cette passivation le jour même de l'analyse.

➤ *Il est nécessaire de passiver la ligne de prélèvement pour la réalisation de mesures ponctuelles de NH₃ à de faibles concentrations.*

3.2. Le transport du ProCeas

Le ProCeas est conçu pour la mesure en ligne. Ce n'est pas un appareil de mesure portable. Toutefois, il est transportable, à conditions de prendre les précautions nécessaires. En particulier, l'appareil est très sensible aux vibrations, qui peuvent engendrer un décalage du (des) laser(s), rendant la mesure impossible. Lorsqu'un tel problème survient, l'intervention du fournisseur est nécessaire, l'utilisateur n'étant pas en mesure d'effectuer les réglages lui-même. Il est donc impératif de bien protéger l'appareil lors de son transport, notamment en le plaçant dans son carton d'emballage et en le protégeant avec de la mousse d'emballage.

Le CRIGEN a réalisé six campagnes de mesures sur site au cours desquelles le transport de l'appareil n'a généré qu'un seul dysfonctionnement. Il a alors été remis en route par le fournisseur sous 1 à 2 jours.

➤ *Le transport du ProCeas doit être réalisé avec les plus grandes précautions, en particulier parce que les vibrations peuvent entraîner un décalage du laser et par conséquent nécessiter l'intervention d'ap2e pour la remise en état de fonctionnement de l'appareil.*

4. Points à améliorer ou évolutions souhaitées

4.1. « Boîte noire »

Le ProCeas est un appareil d'utilisation très aisée et ne nécessite pas de qualification particulière de l'utilisateur. En revanche, la configuration de l'appareil est affaire de spécialiste et l'utilisateur n'a pas la main (ni la compétence, le plus souvent) pour en modifier les paramètres. Cet aspect, en particulier lorsque l'appareil est utilisé par des analystes habitués à intervenir sur l'ensemble de la chaîne de mesure, peut être frustrant et donner au ProCeas une image de « boîte noire ». Il peut notamment poser problème lorsque l'utilisateur souhaite faire évoluer son appareil, ou suite à l'évolution des gaz qu'il analyse. En particulier, lors de mesures incohérentes, l'utilisateur n'a pas accès directement aux spectres. Il n'est pas possible de s'affranchir de l'expertise et de l'assistance d'ap2e pour ces opérations.

4.2. Suivi vs diagnostic, possibilités d'évolution de l'appareil

Si la technologie OF-CEAS permet l'analyse de nombreuses molécules sur de larges gammes de concentrations, l'appareil est toutefois conçu « sur mesure » pour l'analyse d'un gaz donné : molécules suivies, gammes de concentrations et matrice sont prises en compte lors de la conception et de la configuration de l'appareil. Par conséquent, le ProCeas est avant tout destiné à la mesure en ligne pour le suivi de process, et à ce titre donne entière satisfaction aux utilisateurs qui apprécient en particulier la fiabilité des mesures, le court temps de réponse, la sensibilité, la précision et la facilité de la calibration.

En revanche, l'appareil ne semble pas, tout du moins actuellement, indiqué pour le diagnostic de gaz inconnus. Il est seulement possible d'analyser différents gaz dont les compositions sont similaires (même « type » de gaz).

Lorsque l'appareil est utilisé pour analyser différents gaz, le fournisseur peut modifier certains paramètres de fonctionnement afin d'adapter la mesure au nouveau gaz, comme cela a été fait lors du passage de l'analyse en laboratoire à l'analyse sur site pour SARPI - VEOLIA. Seul le spécialiste peut évaluer les possibilités d'adaptation de l'appareil.

Une fois acheté pour répondre à un besoin d'analyse bien précis, il existe une certaine latitude pour faire évoluer l'appareil, mais tout n'est pas possible. De plus, parmi les évolutions possibles, certaines nécessitent des modifications substantielles de l'appareil initial. Par exemple, le CRIGEN a souhaité équiper son ProCeas d'un multiplexeur. Or pour ce faire, il est nécessaire de changer la pompe de l'appareil pour une plus puissante.

➤ *Le ProCeas est un outil intéressant pour le suivi de process, il n'est pas à l'heure actuelle une solution analytique pour le diagnostic de gaz inconnus. Il est possible de faire évoluer l'appareil avec des limites certaines, cela ne peut se faire sans l'expert.*

5. Comparaison ProCeas / méthodes concurrentes

5.1. ProCeas / FTIR pour l'analyse des gaz de combustion (SARPI - VEOLIA)

D'une manière générale, la FTIR est une technique robuste et fiable pour l'analyse des gaz secs et peu chauds, ce que ne sont pas les gaz de combustion. Dans des conditions humides et chaudes, la résolution n'est pas toujours satisfaisante, le traitement du spectre obtenu peut s'avérer délicat, si bien que produire un résultat devient affaire de spécialiste. Ainsi, le reproche « boîte noire » fait au ProCeas peut également être adressé à la FTIR. De la même manière, configurer la FTIR pour une analyse en matrice complexe requiert des compétences de spécialiste. Par rapport au ProCeas, une ligne chauffée est nécessaire pour la FTIR et la récupération et le traitement des données sont moins simples. En revanche, la FTIR apparaît plus robuste techniquement, dans la mesure où elle n'est pas sensible aux vibrations contrairement au système optique du ProCeas. Cela permet son transport sans risques. Pour ce qui est du coût d'achat (appareil + ligne de prélèvement), il reste comparable pour les deux techniques dans les conditions expérimentales d'utilisation rencontrées par SARPI - VEOLIA.

5.2. ProCeas pour la mesure de la teneur en eau (Cofely)

Au moment de l'entretien avec Cofely, les mesures comparatives n'avaient pas encore eu lieu. Il est prévu de comparer la mesure donnée par le ProCeas avec celle obtenue grâce à des sondes Vaisala. Il est intéressant de noter que la technique de condensation sur miroir est actuellement en cours de test, mais que l'utilisateur rencontre des difficultés pour sa mise en œuvre. Par comparaison, la simplicité de mise en œuvre du ProCeas apparaît comme un point fort.

5.3. ProCeas pour l'analyse de biométhane et de biogaz (CRIGEN)

Le CRIGEN utilise traditionnellement le μ GC pour la mesure d' H_2S , CO_2 et CH_4 . La comparaison des mesures réalisée par ProCeas et μ GC indique des mesures cohérentes pour H_2S et CH_4 , en revanche, un écart de 10 % a été constaté pour CO_2 , mais il est possible qu'un étalonnage inapproprié soit à l'origine de cet écart. Ce qui différencie significativement les deux techniques, en ce qui concerne la mesure, est le temps de stabilisation évalué à 10 minutes pour le ProCeas et à 45 minutes pour le μ GC.

Au CRIGEN, l'alternative au ProCeas pour la mesure de NH_3 est le piégeage par barbotage avec analyse ultérieure par chromatographie ionique, ce qui ne constitue pas une mesure en ligne. Les conditions d'analyses sont trop différentes pour qu'une comparaison puisse faire sens, l'intérêt du ProCeas est évident.

6. Coûts

L'utilisation d'un multiplexeur permet d'analyser alternativement différentes voies, et évite ainsi l'achat de plusieurs baies d'analyse pour le suivi d'un effluent gazeux en différents points d'un process.

L'achat d'un ProCeas pour l'analyse d'un seul paramètre reste coûteux.

Pour SARPI - VEOLIA, le coût d'investissement n'est pas un frein pour l'achat d'un appareil tel que le ProCeas, si la mesure est fiable et que les coûts de maintenance et de fonctionnement sont faibles. Comme indiqué précédemment, les retours d'expérience recueillis font état d'une maintenance très réduite sur l'appareil, qui par ailleurs présente l'avantage de ne pas nécessiter de consommables, en particulier par rapport à la chromatographie : pas de colonne ni de gaz vecteurs.

A la lumière de l'étude bibliographique et des retours d'expérience sur l'utilisation du ProCeas, il paraît important d'éprouver la technique au travers d'une étude expérimentale en laboratoire et sur site avec une matrice gazeuse complexe, ce que propose la partie III du présent rapport.

PARTIE III. ETUDE EXPERIMENTALE

En lien avec les parties précédentes, l'étude expérimentale prévue dans ce projet vise à évaluer la robustesse de la méthode OF-CEAS et de l'appareillage au travers de mises en œuvre sur site et en laboratoire.

Un ProCeas a été mis à disposition du laboratoire pour la durée de l'étude (location). Il a été testé en conditions industrielles pour l'analyse d'un biogaz produit et valorisé sur une Installation de Stockage des Déchets Non Dangereux.

L'appareil a été configuré pour l'analyse du biogaz, mais il a également pu être adapté et modifié pour analyser ponctuellement un gaz de combustion. Deux configurations différentes du prélèvement avec le ProCeas ont été donc évaluées dans cette étude : une configuration pour l'analyse de biogaz (molécules ciblées : CH₄, CO₂, O₂, H₂O et H₂S) et une configuration pour l'analyse des gaz de combustion (molécules ciblées : CO₂, CO, O₂, et H₂O).

Différentes expériences, sur site avec des gaz complexes et au laboratoire avec des gaz connus, ont été réalisées avec l'objectif d'examiner des critères analytiques et techniques.

1. Présentation et définition des critères évalués

Des critères analytiques et techniques sur la méthode OF-CEAS et l'appareil ProCeas ont été évalués lors de la réalisation de différentes expériences. Les critères analytiques évalués sont : la robustesse analytique, la linéarité, la précision et la justesse. Les critères techniques sont : la robustesse technique, l'autonomie, le pilotage à distance, l'exploitation des données et l'inertie de la mesure.

1.1. Critères analytiques

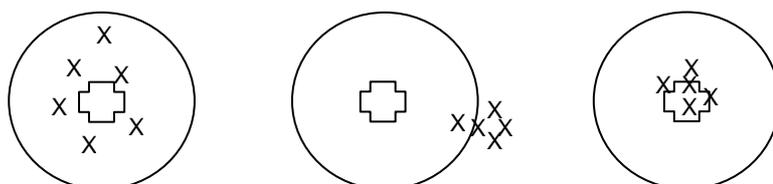
Robustesse analytique : la robustesse d'une procédure analytique est son aptitude à fournir des résultats peu affectés par la variation de facteurs secondaires tels que : interférence matricielle, variation de la pression ou température de l'échantillon, etc.

Linéarité : la linéarité est la gamme de mesures pour laquelle un point est mesuré avec un intervalle de confiance donné par rapport à une droite d'étalonnage.

Justesse (ϵ) : la justesse d'une série de mesures ou d'une méthode analytique correspond à l'erreur ou l'écart entre la moyenne des n mesures expérimentales sur un même échantillon (m) et la valeur « vraie » (x_0) : $\epsilon = m - x_0$. La moyenne des n mesures doit être exempte d'erreurs systématiques et suivre une loi normale. La valeur vraie correspond dans le cas des techniques analytiques à la mesure d'un étalon de composition parfaitement définie. Chaque mesure correspond alors à la valeur vraie plus une erreur absolue : $x_i = x_0 + \epsilon_i$. Une méthode analytique est juste quand la moyenne arithmétique des mesures sur un même échantillon est proche de la valeur vraie (ϵ proche de zéro) [**F. Rouessac et A. Rouessac, 2000**].

Précision (s) : la précision, aussi appelée « écart-type » est un indicateur de la dispersion des mesures expérimentales réalisées sur un même échantillon autour de la moyenne arithmétique. Une méthode analytique est précise quand l'écart-type est proche de zéro, c'est-à-dire quand les mesures réalisées sur un même échantillon sont proches entre elles [F. Rouessac et A. Rouessac, 2000].

Une méthode analytique peut être juste mais ne pas être précise, et vice-versa. La Figure 29 illustre ces deux critères.



A. Juste mais imprécis B. Précis mais pas juste C. Précis et juste

Figure 29. Illustration de la justesse et la précision.

1.2. Critères techniques

Robustesse technique : la robustesse technique d'un appareil d'analyse est sa capacité à fonctionner dans des conditions non nominales : subir et supporter des modifications incontrôlées non prévues dans le protocole (par exemple, coupure électrique, coupure entrée de gaz, conditions environnementales extrêmes, etc.). Ce critère est lié à la fiabilité de l'appareil. On comprend par fiabilité l'étude des défaillances du système.

Dans cette étude, la robustesse de l'appareil sera évaluée pour des matrices gazeuses complexes, corrosives et avec de la vapeur d'eau, pendant une longue période sur le site industriel.

Inertie de la mesure : l'inertie de la mesure est assimilée au temps qui s'écoule entre les modifications des conditions d'analyse (changement de gaz analysé, des paramètres d'opération de l'appareil...) et l'obtention d'une mesure valide. Elle est mesurée en unités de temps (secondes, minutes, heures écoulées).

Autonomie : l'autonomie d'un appareil d'analyse est considérée comme étant la capacité à fonctionner sans ou avec peu d'intervention humaine.

Pilotage : le pilotage est le contrôle et le suivi de l'appareil, ainsi que la visualisation des mesures et paramètres d'analyse par l'utilisateur. Les points forts et limites du pilotage à distance du ProCeas seront évalués.

Exploitation des données : les moyens de récupération des données (valeurs, spectres...) au niveau de l'appareil ainsi que leur traitement et exploitation ultérieurs seront évalués.

2. Description du ProCeas testé

2.1. Généralités

Le ProCeas utilisé lors de cette étude a permis la réalisation de mesures en continu sur les différents gaz échantillons. Il est équipé d'une cuve avec 2 cavités optiques, chacune associée à une diode laser.

Le ProCeas peut être associé à un multiplexeur qui permet d'analyser alternativement deux voies de prélèvement grâce à un système d'électrovannes, qui seront dénommées voie 1 et voie 2. La Figure 30 présente une illustration photographique du ProCeas (en haut) et du Multiplexeur (en bas).

L'appareil dispose d'une carte électronique avec le logiciel de supervision Win ProCeas sous Windows Xp.

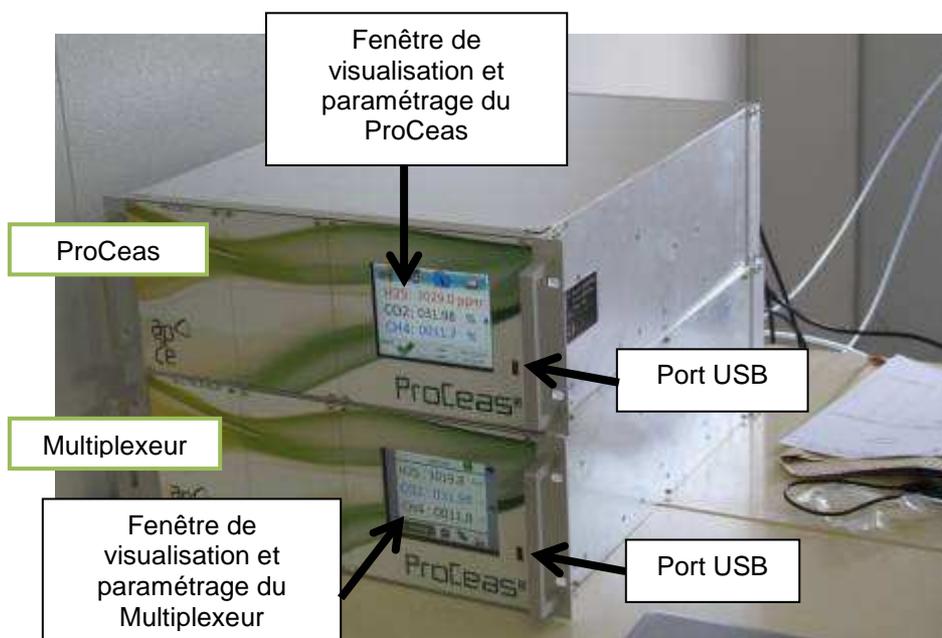


Figure 30. ProCeas et Multiplexeur installés sur le site ISDND.

Le ProCeas dispose d'une fenêtre de visualisation et de paramétrage avec laquelle il est possible d'accéder à plusieurs zones de contrôle. La page principale permet de lire les mesures en temps réel (sous forme de valeur ou de graphique) et d'accéder aux autres pages du ProCeas. Les unités sont en % volumique pour les gaz permanents, et en ppm volumiques pour H₂S. Les données sont enregistrées en continu et disponibles pour leur traitement ultérieur (transfert vers clé USB). Le temps de stockage des données est d'un mois quand le pas d'enregistrement est défini à une mesure toutes les secondes, celui-ci peut être modifié augmentant ainsi le temps maximum de stockage des données. Au-delà, les données les plus anciennes sont effacées au profit des nouvelles.

Le bouton « Status » montre la liste de paramètres mesurés par le système, l'état de ces paramètres, les alarmes et les seuils de déclenchement. Il permet aussi de définir l'alarme sélectionnée ou de modifier les paramètres de déclenchement. Les paramètres du système sont regroupés par type : groupe « gaz » pour les alarmes liées à la mesure, groupe « température et pression » pour les alarmes liées aux paramètres environnementaux, groupe « user defined » qui permet d'accéder à la liste de paramètres.

L'accès aux outils avancés de diagnostic et de réglage (spectre brut, spectre traité, fonctions d'ajustement de l'étalonnage, historique des mesures, etc.) est réservé à ap2e.

Le Multiplexeur dispose lui aussi d'une fenêtre de visualisation et de paramétrage qui affiche les mesures de la voie en cours d'analyse (elle est indiquée sur l'écran de contrôle par un soulignement). L'utilisateur peut modifier les paramètres de permutation des voies comme le « temps de commutation » qui correspond à la durée de mesure sur une voie avant commuter sur une autre, ou le « temps de recouvrement » qui correspond au temps de purge entre une deux commutations. Des temps de commutation différents peuvent être définis pour chaque voie (par exemple, analyse pendant 5 min de la voie 1 puis pendant 30 min de la voie 2). Le menu « export » permet de sauvegarder sur une clé USB les données pour une période choisie et toutes les n secondes en format *texte* pour les traiter ultérieurement, par exemple avec Excel (Figure 31).

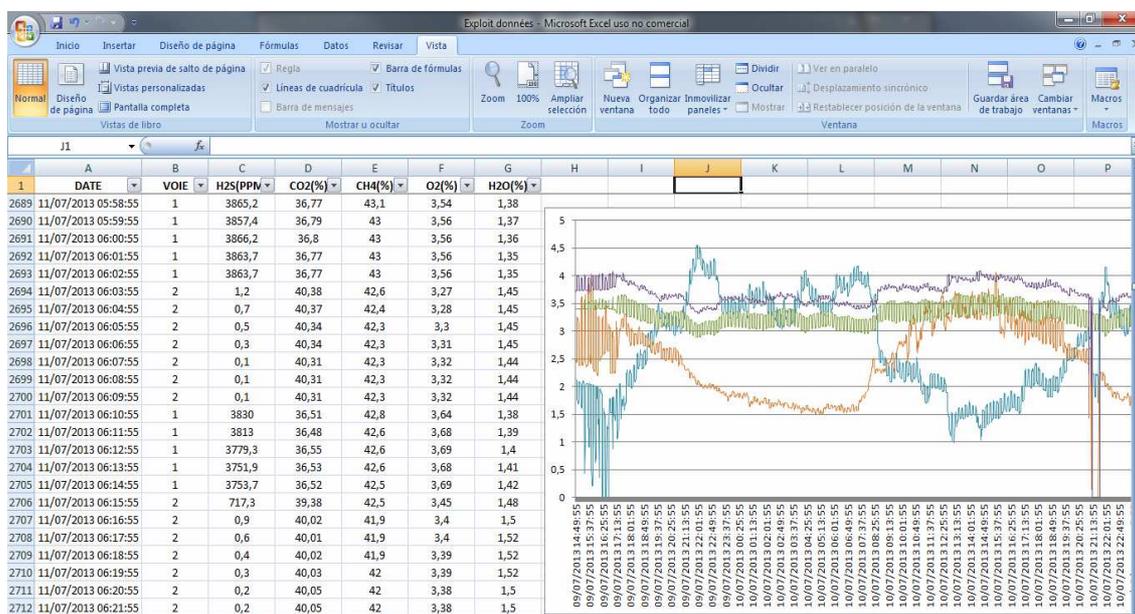


Figure 31. Exemple du traitement sous Excel des données enregistrées par le ProCeas.

La Figure 32 illustre la partie arrière de l'appareil où se trouvent l'entrée pour les voies d'échantillonnage, la connexion entre le Multiplexeur et le ProCeas, la sortie des gaz, les connexions électriques et pour la pompe d'aspiration, quatre connexions « analog » qui permettent de brancher des écrans si besoin et deux connexions Ethernet.

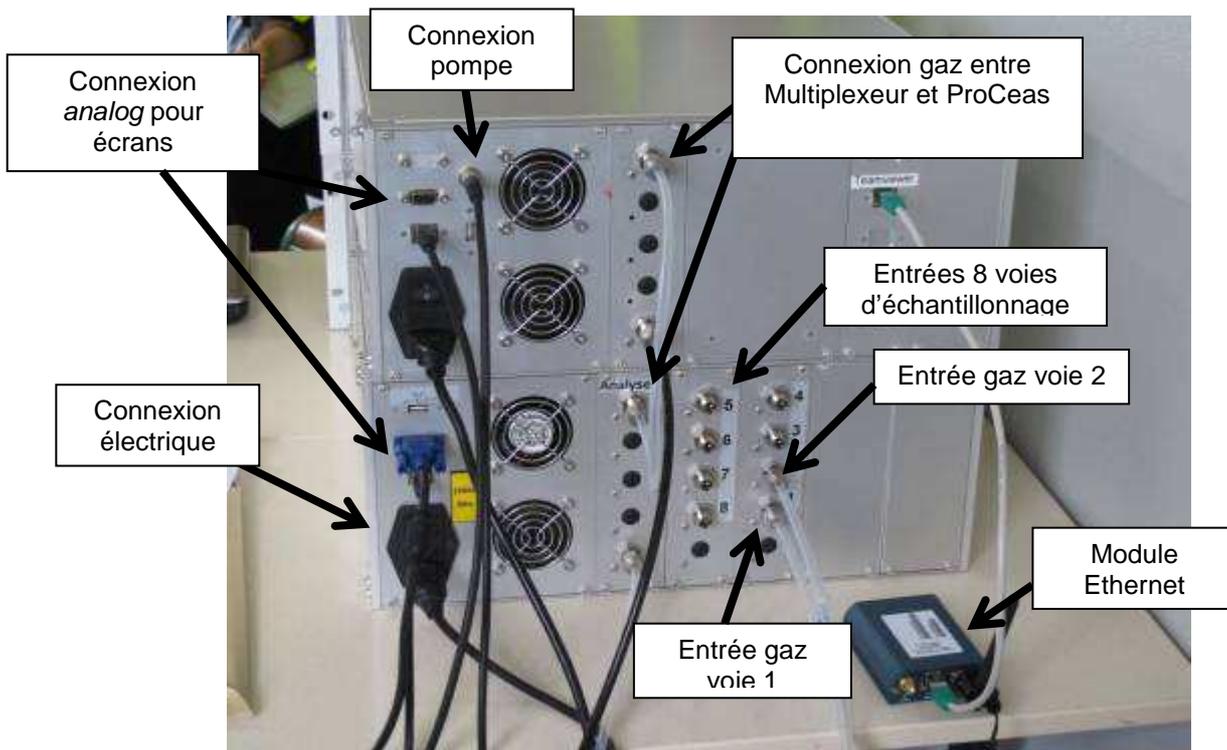


Figure 32. Vue arrière du ProCeas et du Multiplexeur.

La connexion Ethernet permet la communication à distance entre l'appareil et l'utilisateur via le logiciel gratuit d'accessibilité à distance *Teamviewer* (Figure 33).

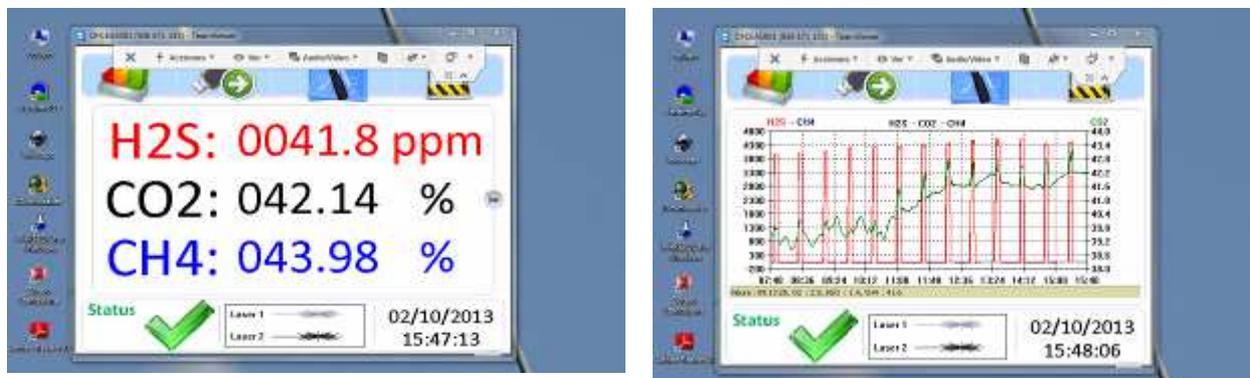


Figure 33. Exemple de la visualisation des mesures en cours (valeurs et graphique) avec Teamviewer.

L'échantillonnage des gaz se fait avec un système de prélèvement à basse pression, permettant de garder le point de rosée en dessous de la température ambiante, évitant ainsi l'utilisation d'une ligne chauffée. Le système mis à disposition par ap2e comprend deux buses soniques chauffées par un manchon chauffant entre 70°C et 80°C et deux tuyaux en perfluoroalkoxy (PFA) d'une longueur d'environ 15 mètres (longueur maximale possible 50 m). Avant chaque buse sonique il y a un filtre fritté (2 µm) en inox pour éviter l'entrée de particules qui peuvent se trouver dans le gaz. La Figure 34 montre les sondes de prélèvement utilisées.

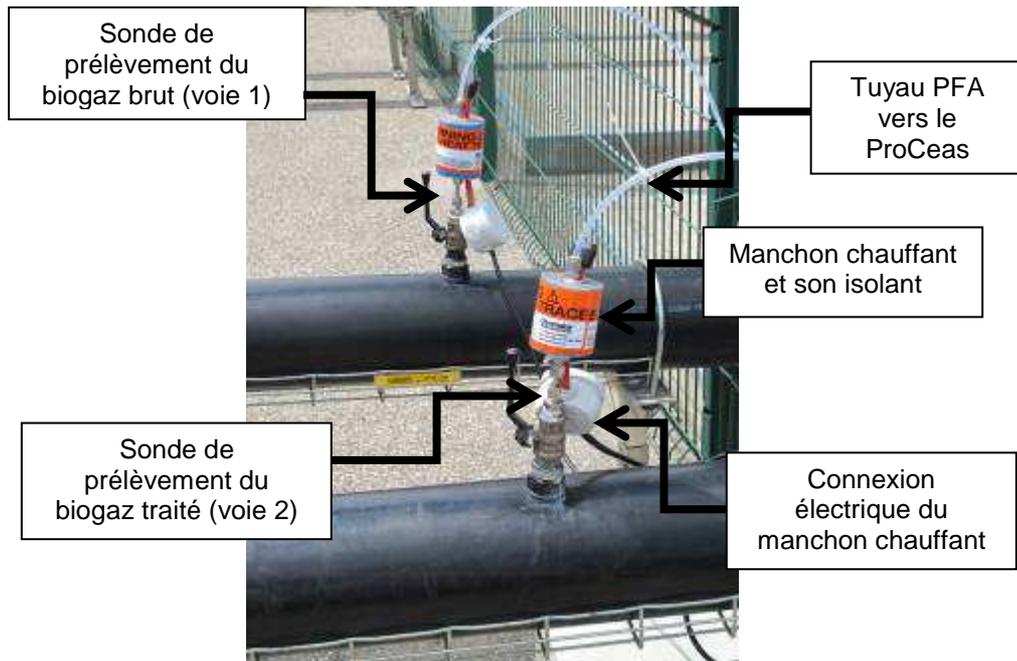


Figure 34. Système d'échantillonnage à basse pression avec manchon chauffant.

Une pompe (Figure 35), située en aval du ProCeas permet l'aspiration continue des gaz à analyser depuis la conduite vers l'analyseur, ainsi que leur évacuation après analyse. Le débit est fixé à 3 L.h^{-1} (gamme de débit : $3 \text{ à } 9 \text{ L.h}^{-1}$) ; deux ampoules garnies de billes de verre permettent la stabilisation du débit imposé par la pompe.



Figure 35. Pompe d'échantillonnage et ampoules de stabilisation du débit.

Le schéma présenté sur la Figure 36 permet de visualiser globalement la chaîne d'analyse avec le ProCeas.

Un manuel utilisateur du ProCeas et du multiplexeur et le certificat de calibration du 02/07/2013 pour H_2S , CH_4 , CO_2 , O_2 et H_2O (0-20 %) ont été livrés avec l'appareil.

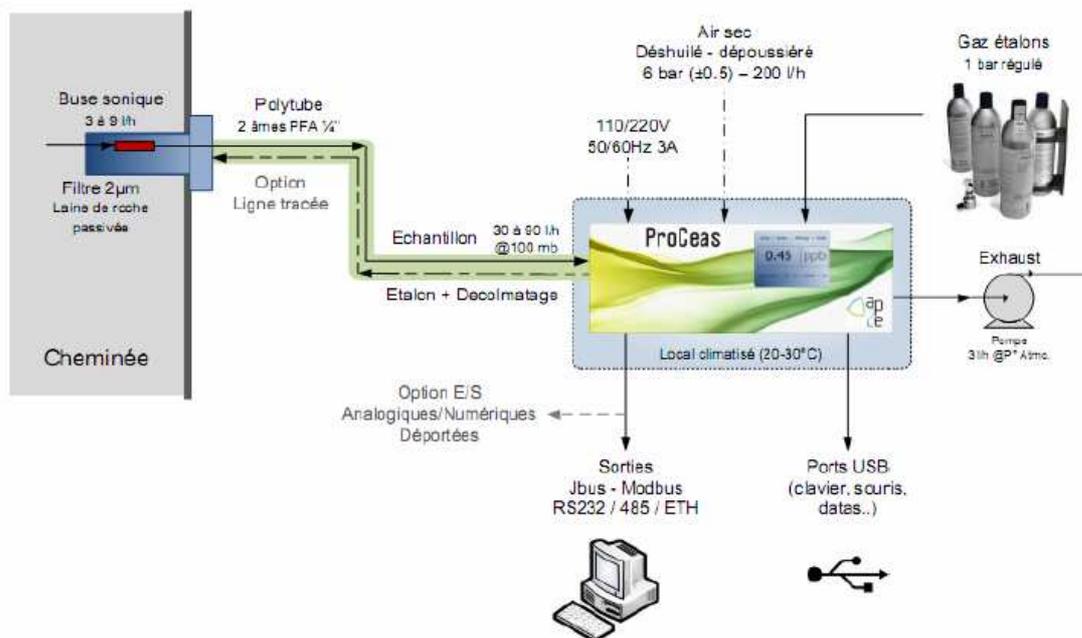


Figure 36. Schéma de la chaîne d'analyse avec le ProCeas [ap2e].

Des gaz de composition et de caractéristiques différentes ont été analysés avec le ProCeas dans le cadre de cette étude, ce qui a requis l'adaptation de l'appareil. Un seul ProCeas a donc été utilisé, mais **adapté selon deux configurations** pour les différentes mises en œuvre de l'appareil. Le système de prélèvement et les paramètres des lasers ont été modifiés selon le gaz à analyser et les conditions d'échantillonnage.

2.2. Configuration 1

La **configuration 1** vise à analyser des biogaz : d'une part un biogaz réel, gaz corrosif dont la matrice est très complexe, avec une faible teneur en eau et en particules, et d'autre part un biogaz reconstitué en laboratoire à partir de CH_4 , CO_2 et H_2S .

- **Molécules ciblées :** CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2O et H_2S .
- **Lasers :** la diode laser 1 est réglée pour analyser les molécules d' H_2S et CO_2 , et la diode laser 2 les molécules de CH_4 , O_2 et H_2O . Les gammes établies par ap2e selon les spécifications techniques pour les molécules ciblées sont les suivantes : 0 – 100 % pour le CH_4 , 0 – 50 % pour le CO_2 , 0 – 20 % pour l' O_2 , 0 – 20 % pour l' H_2O et 0 – 5 000 ppm pour H_2S .
- **Utilisation du multiplexeur :** possibilité d'analyser 2 voies alternativement, permettant des mesures avant et après traitement épuratoire. Le multiplexeur n'est pas utilisé pour les tests sur du biogaz reconstitué.
- **Système de prélèvement :** sondes de prélèvement classiques (buse sonique + filtre à particules) avec manchon chauffant et tuyau en PFA de 15 m. Les sondes de prélèvement sont connectées l'une sur la conduite de biogaz non traité juste avant l'entrée dans le premier silo de traitement, et l'autre sur la conduite de biogaz traité en sortie du silo (Cf. Figure 34).

2.3. Configuration 2

La **configuration 2** est destinée à l'analyse d'un gaz de combustion, gaz très chaud avec une forte teneur en eau et des particules.

- Molécules ciblées : CO, CO₂, O₂ et H₂O.
- Lasers : la diode laser 1 est réglée pour analyser les molécules de CO et CO₂, et la diode laser 2 les molécules d'O₂ et H₂O. Les gammes établies par ap2e selon les spécifications techniques pour les molécules ciblées sont les suivantes : 0 – 1000 ppmv pour le CO, 0 – 100 % pour le CO₂, 0 – 20 % pour l'O₂ et 0 – 20 % pour l'H₂O.
- Pas de multiplexeur.
- Système de prélèvement : pas de modification. La sonde de prélèvement est connectée directement dans la cheminé (Cf. Figure 37).



Figure 37. Système d'échantillonnage à basse pression avec ligne chauffée des gaz de combustion.

3. Evaluation opérationnelle du ProCeas sur site

3.1. Description du site

Le ProCeas a été installé du 4 juillet au 3 décembre 2013 sur le site d'une ISDND essentiellement pour l'analyse du biogaz issu de la dégradation biologique de Déchets Industriels Banals (DIB), mais aussi pour l'analyse d'un gaz de combustion en sortie du moteur de valorisation du biogaz.

Environ 1800 m³/h de biogaz sont captés et traités, dont 600 m³/h sont valorisés électriquement sur le même site au niveau d'une plateforme de valorisation (production électrique de 800 000 MWh/an),

1100 m³/h environ sont utilisés au niveau du traitement des lixiviats comme combustible pour les évaporateurs; le reste est brûlé en torchère. Le biogaz est aspiré depuis les puits installés dans les différentes alvéoles vers la plateforme de valorisation, où il est séché et surpressé vers le process d'épuration. Celui-ci consiste en un traitement par adsorption sur charbons actifs et est destiné à l'élimination d'H₂S et des COVSi. Une fois épuré, le biogaz est brûlé dans le moteur de valorisation énergétique.

Les lixiviats générés par la décharge sont collectés et dirigés vers la station de traitement par évaporation. Les lixiviats sont évaporés dans une chaudière (Evalix) alimentée par du biogaz. Le rejet de combustion est évacué par une cheminée, après traitement.

Pour assurer les meilleures conditions d'opération, le ProCeas, qui n'était pas placé dans une baie thermostatée, a dû rester à l'abri et dans des conditions de température stables entre 10 et 35 °C. Aussi, un *algeco* avec courant électrique et climatisation a été installé pour héberger l'appareil pendant toute la durée de l'étude sur site. L'*algeco* était situé à l'extérieur et à côté de la plateforme de valorisation. La Figure 38 montre sa localisation sur le site et différents éléments de la plateforme de valorisation du biogaz.

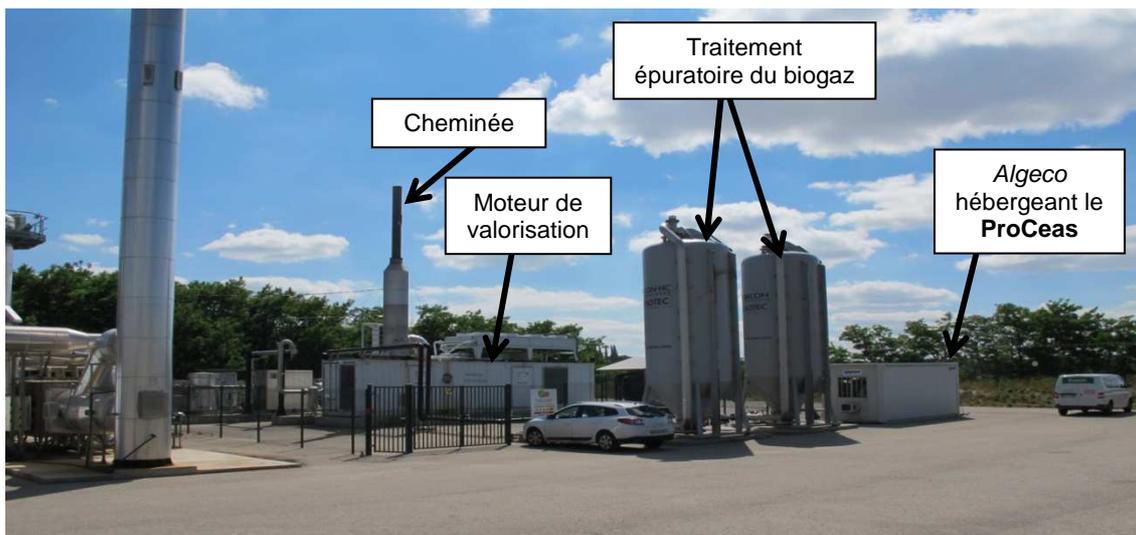


Figure 38. Emplacement du ProCeas dans le site ISDND.

3.2. Analyse d'un biogaz d'ISDND

La technique OF-CEAS a été évaluée pour l'analyse d'une matrice gazeuse complexe (biogaz d'ISDND) en conditions industrielles pendant une période d'environ 4 mois (ProCeas dans sa configuration 1).

3.2.1. Généralités sur le biogaz et sa valorisation

Le biogaz est un gaz issu de la biodégradation anaérobie de la matière organique. Il peut être produit dans les ISDND où il est capté pour une valorisation postérieure, ou bien produit expressément en

vue de sa valorisation énergétique en digesteur lors du traitement des boues des stations d'épuration d'eaux polluées, ou encore par la méthanisation de déchets organiques issus de l'activité agricole.

D'une manière générale le biogaz comprend des **composés majoritaires**, essentiellement le méthane (50 %) et le dioxyde de carbone (30 %), mais aussi l'oxygène, l'azote et l'eau, et des **composés minoritaires** qui sont principalement: les Composés Organiques Volatils (COV), les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), les composés halogénés, soufrés (notamment l'hydrogène sulfuré, H₂S) et les métaux lourds (Chatain *et al.*, 2008 et 2012 ; Germain *et al.*, 2014). A titre d'exemple, le Tableau 14 rapporte des compositions moyennes de biogaz issus de différentes sources et celle du biogaz de l'ISDND analysé dans cette étude. La composition moyenne de ce dernier correspond aux mesures réalisées avec des appareils d'analyse portables de type cellule électrochimique.

Tableau 14. Composition des biogaz issus de différentes sources [C. Chottier, 2011] et du biogaz d'ISDND de la présente étude.

		Biogaz 1 ISDND d'ordures ménagères	Biogaz 2 méthanisation d'ordures ménagères	Biogaz 3 STEP d'effluents industriels	Biogaz ISDND étudié dans la présente étude
Composés majoritaires (%vol)	CH ₄	45	60	68	41 – 45
	CO ₂	32	33	26	38 – 43
	N ₂	17	1	1	4 – 12
	O ₂	2	0	0	1 – 3
	H ₂ O	4	6	5	1 – 3
Composés minoritaires (mg/Nm³)	H ₂ S	5-20	100-900	400	3000 – 4000
	Aromatiques	1	0-200	0	n.d
	Organo- halogénés	0-100	100-800	0	n.d

n.d. : non déterminé

L'eau, l'H₂S, les Composés Organiques Volatils du Silicium (COVSi ou siloxanes), les composés halogénés et l'oxygène sont considérés comme indésirables dans le biogaz car ils pénalisent sa valorisation énergétique (Chatain *et al.*, 2008 et 2012 ; Germain *et al.*, 2014). Ces composés peuvent en effet entraîner des problèmes d'exploitation, comme la corrosion dans les équipements de valorisation (citernes, moteurs et compresseurs). Par ailleurs, selon le mode de valorisation énergétique du biogaz, il existe des contraintes sur les teneurs en CH₄ et O₂ : un taux minimum de CH₄ de 40 % et un taux maximum d'O₂ de 3-4 % doivent par exemple être respectés pour une valorisation électrique via des moteurs. Des prétraitements sont donc nécessaires avant la valorisation du biogaz pour éliminer les composés indésirables tout en respectant les contraintes spécifiques. Actuellement les techniques d'épuration les plus utilisées sont l'adsorption chimique sur charbon actif imprégné (CAI) et la désulfuration par oxydes de fer pour l'élimination d'H₂S, et l'adsorption physique sur charbon actif (CA) pour l'élimination des COVSi (Chatain *et al.*, 2008 et 2012).

Le suivi de la composition du biogaz avant et après épuration avec des appareils fiables est nécessaire pour optimiser le traitement et permettre le fonctionnement optimal des moteurs.

Le **biogaz analysé dans cette étude** est issu d'une ISDND de la région Rhône-Alpes. Il a été analysé par le ProCeas en amont et en aval de son traitement épuratoire par du CAI et du CA. Il s'agit d'un gaz complexe et de composition variable.

3.2.2. Installation du ProCeas

L'appareil livré requiert des conditions d'installation et d'échantillonnage précises, récapitulées dans le Tableau 15. L'installation a été faite par ap2e. Les utilisateurs ont été formés à l'utilisation de l'appareil le jour même.

Une fois tous les éléments installés, l'appareil a été branché électriquement. Un temps de stabilisation des paramètres opérationnels (température et pression de la cuve où se trouvent les lasers) a été nécessaire. Après un peu moins de 1h30, le ProCeas était prêt à commencer les mesures.

Tableau 15. Conditions d'échantillonnage et installation du ProCeas [ap2e].

Conditions échantillon	
Débit	3 – 9 L/h
Température max.	600 °C
Teneur en eau max. absolue	25 %
Pression au point de mesure	P atmosphérique ± 100 mbar
Conditions d'installation	
Température ambiante	15 à 25 °C
Echantillonnage	Buse sonique
Puissance électrique	200 W
Tension alimentation	110-220 V / 50-60 Hz
Air comprimé déshuilé	1 à 6 bar <i>Option non mise en œuvre</i>

3.2.3. Présentation des expériences effectuées

- **Mesures sur du biogaz brut et après traitement par charbon actif**

Critères évalués : *robustesse analytique, robustesse technique, autonomie, pilotage à distance, exploitation des données.*

La voie 1 du ProCeas a prélevé le biogaz brut et séché (teneur en eau résiduelle de 1 à 3 %v), lequel présente une matrice complexe (Cf. 3.2.1). Les teneurs en H₂S dans ce biogaz sont très élevées : entre 3000 et 4000 ppm, de plus, des bouffées dans le réseau peuvent avoir lieu atteignant des concentrations de plus de 10 000 ppm. Les effluents gazeux avec lesquels les organes de mesure du

ProCeas sont en contact sont donc corrosifs, humides et de composition variable. Cette matrice complexe pourrait avoir un effet sur les mesures (interférences possibles entre composés, en particulier à cause des fortes teneurs en H₂S et de la présence d'eau) ou endommager certains composés de l'appareil.

La voie 2 du ProCeas a prélevé le biogaz en sortie de traitement par CAI. Le CAI retient l'H₂S contenu dans le biogaz ; quand l'adsorbant commence à être saturé, son efficacité de rétention diminue. Les concentrations en H₂S mesurées varient donc dans le temps de 0 à environ 4 000 ppm.

- **Réponse à un changement rapide de composition du gaz**

Critères évalués : *temps de réaction de l'appareil / précisions de la mesure suite au changement rapide des teneurs des composés dans le gaz analysé.*

Evaluation sur du biogaz dont la composition change rapidement (CO₂ et H₂S) : un petit pilote d'adsorption mettant en œuvre un matériau adsorbant alternatif pour l'élimination d'H₂S a été installé sur site. Il consistait en une colonne garnie d'un lit adsorbant à travers lequel circulait le biogaz brut prélevé directement du réseau à un débit fixé. La voie 1 du ProCeas a été alors connectée au biogaz brut et la voie 2 au biogaz en sortie de colonne. La composition en H₂S et CO₂ du gaz en sortie du pilote (traitement à petite échelle) évoluait de manière beaucoup plus rapide qu'au niveau des silos de CAI. Cette expérience a donc permis de réaliser des mesures sur un biogaz avec des teneurs en CO₂ et d'H₂S qui varient rapidement : de 0 à 40 % pour le CO₂ en 15 min, de 0 à 1000 ppm pour H₂S en 1 h.

Réponse à un changement de gaz entrant (du biogaz à l'air) : déconnexion de la sonde de prélèvement du réseau de biogaz pour laisser aspirer de l'air ambiant.

- **Mesures comparatives avec la méthode de chromatographie gazeuse**

Critères évalués : *écart entre les mesures obtenues par deux techniques pour l'analyse d'une matrice complexe.*

Deux campagnes de mesures ont été réalisées avec des appareils d'analyse par µGC (un µGC/TCD et un µGC/TCD/MS) en parallèle avec le ProCeas sur le biogaz non traité et après traitement. La Figure 39 montre l'appareil µGC/TCD/MS utilisé. Les composés analysés par µGC étaient : CH₄, CO₂, O₂ et H₂S. Les gammes de mesures pour chaque appareil sont indiquées dans le Tableau 16.

Tableau 16. Echelle de mesures des techniques chromatographiques pour l'analyse du biogaz.

	CH ₄	CO ₂	O ₂	H ₂ S	H ₂ O
µGC/TCD	0 – 100%v	0 – 100%v	0 – 100%v	LQ : 50 ppmv	non mesurable
µGC/TCD/MS	40 ppm – 100%v	2 ppm – 100%v	100 ppm – 100%v	1 ppm – 1,5 mg/Nm ³	non mesurable

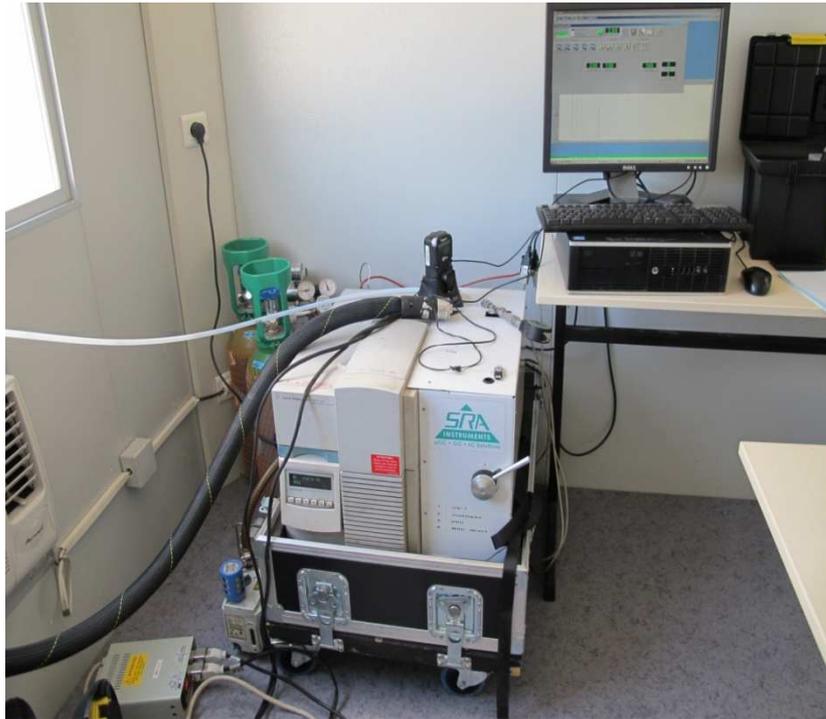


Figure 39. Photo du μ GC/TCD/MS utilisé pour les mesures sur biogaz d'ISDND (Société Explor'air).

- **Réponse à des problèmes techniques**

Critères évalués : *robustesse technique, autonomie, pilotage (déclenchement d'alarmes, communication et intervention sur l'appareil à distance) et inertie de la mesure pour la re-stabilisation de l'appareil lors du rétablissement des conditions normales.*

Panne du manchon chauffant : l'eau liquide présente un inconvénient lors de l'analyse des gaz avec le ProCeas. Le système d'échantillonnage à basse pression avec de surcroît et la mise en place d'un manchon chauffant au niveau du point de prélèvement permettent de s'assurer qu'aucune condensation d'eau n'a lieu dans la ligne de prélèvement. L'absence ou la défaillance du manchon chauffant pourrait induire des phénomènes de condensation en raison d'éventuels points froids avant ou au niveau de la buse sonique. La réponse du ProCeas lors d'une telle panne a pu être observée.

Coupures électriques : La réponse de l'appareil suite à des coupures d'électricité a également été évaluée. Cette situation a eu lieu lors de gros orages ou de surcharges électriques du réseau.

Coupure d'entrée de gaz : La réponse du ProCeas a pu être évaluée lors de l'absence de gaz dans le réseau. Cette situation peut être rencontrée lors d'un arrêt préventif du moteur de valorisation du biogaz ou lors d'une maintenance.

3.3. Analyse des gaz de combustion

3.3.1. Généralités sur les gaz de combustion

Les gaz de combustion sont des gaz évacués vers l'atmosphère au niveau d'une cheminée après combustion dans le brûleur qu'ils ventilent. Ils sont constitués des produits de la combustion : essentiellement la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone ; ils peuvent également contenir des produits polluants tels que les oxydes d'azote (NO, NO₂ et N₂O), les oxydes de soufre (SO₂ et SO₃), le monoxyde de carbone, des particules et d'autres composés polluants selon la qualité du combustible et les conditions de combustion.

Dans cette étude, un gaz de combustion en sortie de cheminée du moteur à gaz pour la valorisation du biogaz d'ISDND est analysé avec une configuration adaptée du ProCeas. Les molécules ciblées par cette étude sont : CO₂, CO, O₂, et H₂O. Notons que la technologie OF-CEAS permet de mesurer les concentrations en oxydes de soufre et oxydes d'azote, mais qu'il n'était pas possible d'adapter notre appareil à la mesure de ces composés : il aurait fallu d'autres diodes laser.

A titre indicatif, la composition moyenne de ce gaz analysé par un prestataire de service est présentée dans le Tableau 17.

Tableau 17. Composition moyenne des gaz de combustion sur la cheminée du moteur [données fournies par l'ISDND].

	Mesure	Valeur limite d'émission journalière (VLEJ)
O ₂ (% volume sec)	10 ± 0,6	-
CO ₂ (% volume sec)	11,1 ± 0,7	-
H ₂ O (% volume humide)	9,3 ± 0,9	-
SO ₂ (mg/Nm ³ sec)	3,0 ± 0,5	300
Poussières (mg/Nm ³ sec)	8,6 ± 1,3	10
NO _x exprimés en NO ₂ (mg/Nm ³ sec)	256 ± 26	525
CO (mg/Nm ³ sec)	1285 ± 128	1000
COVNM exprimés en carbone total (mg/Nm ³ sec)	2,5 ± 0,3	50

3.3.2. Installation du ProCeas

Le ProCeas utilisé pour l'analyse du biogaz d'ISDND a été adapté in situ pour l'analyse des gaz de combustion en sortie du moteur de valorisation.

La nouvelle configuration de l'appareil consiste en :

- une adaptation des deux lasers pour analyser une nouvelle molécule. Le laser 1, qui dans la configuration précédente analysait H₂S et CO₂ dans le biogaz, analyse maintenant le CO (en ppmv) et le CO₂ (en %v). Le laser 2, qui analysait O₂, H₂O et CH₄ dans le biogaz, analyse maintenant l'O₂ et H₂O uniquement. Pour adapter le laser 1 à la mesure du CO, le remplacement de la diode laser n'a pas été nécessaire. Le jour même de la campagne, ap2e a réajusté la température du laser pour détecter le CO dans le gaz.
- La déconnexion du multiplexeur.

Aucune adaptation du système de prélèvement n'a été faite dans le cadre de cette étude car il s'agissait d'une analyse ponctuelle. Pour éviter des points froids, et donc une condensation d'eau, la sonde a été directement placée dans la cheminée où la température atteint environ 475°C (température des gaz de combustion). Pour la mise en œuvre du ProCeas pour l'analyse en continu de gaz de combustion, il serait alors nécessaire d'adapter le système de prélèvement.

La configuration précédente pour l'analyse du biogaz a été rétablie une fois la campagne de mesures sur le gaz de combustion terminée.

3.3.3. Présentation des expériences effectuées

Les expériences effectuées lors de la mise en œuvre du ProCeas pour l'analyse des gaz de combustion ont permis d'évaluer les critères suivants :

Critères évalués : *robustesse analytique, robustesse technique, écart entre les techniques, changement de configuration de l'appareil.*

- **Mesures sur des gaz de combustion en sortie de moteur de valorisation du biogaz**

L'analyse ponctuelle du gaz de combustion en sortie de la cheminée du moteur avec le ProCeas a été effectuée une seule fois, pendant 20 minutes.

- **Mesures comparatives du ProCeas avec les analyses réglementaires**

La campagne de mesures avec le ProCeas a eu lieu la même journée que les analyses réglementaires du site sur les gaz de combustion, en vue de comparer les résultats obtenus. Différentes techniques sont utilisées par le laboratoire externe selon le composé analysé. Elles sont indiquées ci-dessous pour les molécules ciblées par cette étude :

- analyseur infra-rouge non dispersif (IRND) pour le CO et le CO₂,
- analyseur paramagnétique pour l'O₂,
- mesure de la vapeur d'eau par condensation de la vapeur d'eau par refroidissement du gaz et absorption de l'humidité résiduelle qui n'a pas été condensée sur du silicagel.

Les gammes de mesures pour chaque technique sont indiquées dans le Tableau 18.

Tableau 18. Gammes de mesures de chaque technique pour l'analyse de gaz de combustion.

	Gammes de mesures
IRND	CO : 0 – 2000 ppmv CO ₂ : 0 – 20%v
O ₂ paramagnétique	0 – 25%v
Eau par condensation/absorption	0 – 100%v

4. Evaluation opérationnelle du ProCeas en laboratoire

4.1. Installation du ProCeas au laboratoire

Afin d'évaluer, pour les molécules ciblées, les aspects plus analytiques de l'appareil, à savoir justesse, précision, linéarité, effet matrice, temps de réponse, dérive de la mesure ..., le ProCeas a été déplacé et installé en laboratoire (LGCIE, INSA de Lyon) après avoir fonctionné en continu pendant 6 mois sur site. Le transport et l'installation du ProCeas au laboratoire ont été réalisés par l'équipe LGCIE.

Le laboratoire a été équipé de bouteilles étalon pour réaliser les mesures nécessaires :

- une bouteille de 20 L d'H₂S de $30,4 \pm 1,5$ ppm dans de l'azote.
- une bouteille de 40 L d'H₂S de 2087 ± 42 ppm dans de l'azote.
- une bouteille de 1,6 L d'un mélange de 500 ± 10 ppm d'H₂S, 40 ± 2 % de CO₂ et $59,95 \pm 2$ % de CH₄, dans de l'hydrogène.
- une bouteille de 10 L d'un mélange de 2059 ± 41 ppm d'H₂S, $40,3 \pm 1$ % de CO₂ et $45,3 \pm 1$ % de CH₄, dans de l'azote.

La justesse, la précision et la linéarité de l'appareil ont été déterminées pour H₂S seul et en mélange, et pour CO₂ et CH₄ en mélange. Ces mesures ont été faites directement sur les bouteilles étalon, et également sur des gaz dilués. Pour ce faire, des gammes de dilution sont préparées à partir des bouteilles étalon via un diluteur massique type *GasMix*.

Le diluteur *GasMix* mélange le gaz étalon avec de l'azote généré par un générateur d'azote à partir de l'air ambiant. Il calcule les débits nécessaires à mélanger pour obtenir la teneur souhaitée dans le mélange final (Figure 40). Les débits de gaz étalon et d'azote sont contrôlés par des débitmètres massiques étalonnés avec de l'azote. Le débit du mélange peut être fixé, selon la dilution souhaitée, dans une gamme de débit comprise entre 70 et 4000 NmL/min.

Le diluteur *GasMix* est configuré pour des dilutions d'H₂S avec de l'azote. Un facteur correctif est donc appliqué au débit du mélange H₂S-CO₂-CH₄ pour corriger l'erreur de déviation de la mesure.

Nota : Les valeurs données par les débitmètres massiques du *GasMix* ont été vérifiées avec un volumètre : l'erreur est estimée à -11 % pour des débits inférieurs à 0,5 NL.min⁻¹, à -6 % pour des débits compris entre 1 et 4 NL.min⁻¹

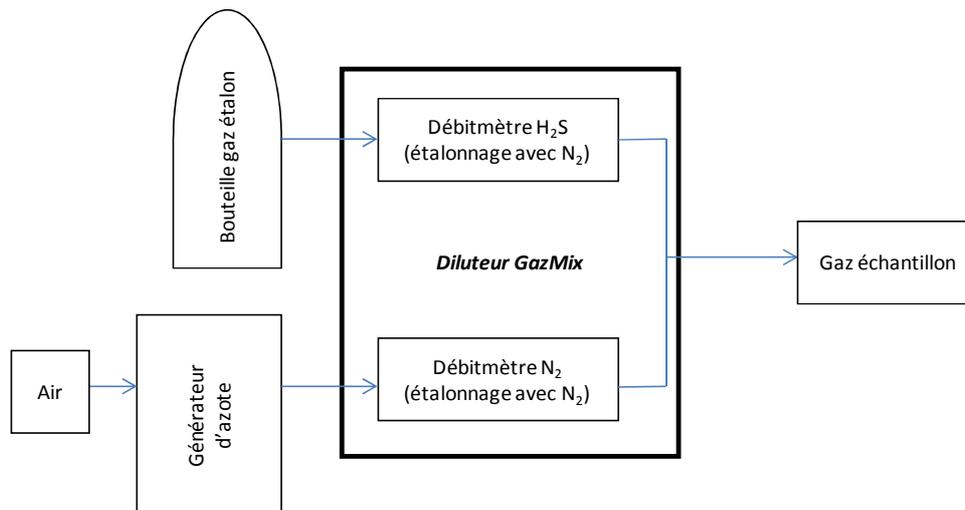


Figure 40. Schéma de fonctionnement du diluteur GasMix.

La justesse est calculée à partir de l'écart relatif entre la moyenne des mesures et la valeur vraie spécifiée par la bouteille (équation 1).

$$[1] \quad \text{Justesse (\%)} = \frac{\text{mesure} - \text{valeur vraie}}{\text{valeur vraie}} \times 100$$

La précision est calculée selon l'équation 2 :

$$[2] \quad \text{Précision (\%)} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - x)^2}{n-1}}}{x} \times 100$$

où x_i = mesure, x = moyenne mesures, n = nombre de mesures.

4.2. Expériences effectuées

- **Mesures de bouteilles étalon d'H₂S dans de l'azote**

Critères évalués : la justesse et la précision de l'appareil pour l'analyse d'H₂S, linéarité et dérive de la mesure.

Deux bouteilles étalon d'H₂S ont été analysées directement avec le ProCeas :

- une bouteille à faible teneur en H₂S (30,4 ppm), par la suite dénommée « H₂S 30 »,
- une bouteille à forte teneur en H₂S (2087 ppm), par la suite dénommée « H₂S 2000 ».

La pression et la température du gaz étaient constantes pendant le temps de mesure. Des mesures ont été relevées toutes les minutes pendant un minimum de 10 minutes une fois la stabilité de mesure atteinte.

- **Mesures de bouteilles étalon d'un mélange H₂S-CH₄-CO₂**

Critères évalués : *la justesse et la précision de l'appareil pour chaque molécule, linéarité et effet matrice.*

Deux bouteilles étalon d'H₂S-CH₄-CO₂ ont été analysées directement avec le ProCeaS :

- une bouteille d'une teneur moyenne de 500 ppm en H₂S, 40 % en CO₂ et 59,95 % en CH₄ (et également 500 ppm H₂), par la suite dénommée « mélange 500 »,
- une bouteille d'une forte teneur de 2059 ppm en H₂S, 40,3 % en CO₂ et 45,3 % en CH₄ (dans de l'azote), par la suite dénommée « mélange 2000 ».

La pression et la température du gaz étaient constantes pendant le temps de mesure. Des mesures ont été relevées toutes les minutes pendant un minimum de 10 minutes une fois la stabilité de mesure atteinte.

- **Mesures d'H₂S dilué à différentes teneurs (faibles, moyennes, fortes)**

Critères évalués : *justesse et précision de l'appareil au point zéro (0 % H₂S, CO₂, CH₄, O₂ et H₂O) et pour la gamme de teneurs d'H₂S entre 2 et 1500 ppm. Linéarité de la mesure d'H₂S avec le ProCeaS.*

Une gamme de teneurs d'H₂S (Tableau 19) a été mesurée à partir de dilutions des bouteilles étalon d'H₂S avec de l'azote, comme mentionnés précédemment.

Tableau 19. Dilutions d'H₂S analysées avec le ProCeaS.

	Teneurs en H ₂ S (ppm)
Azote seul	0 ± 0
Dilutions de la bouteille « H ₂ S 30 »	2 ± 0,1 ^(a)
	10 ± 0,5
	29 ± 1,4
Dilutions de la bouteille « H ₂ S 2000 »	50 ± 2
	150 ± 4
	300 ± 7
	500 ± 11
	1000 ± 20
	1500 ± 30

^(a) *Incertitude du diluteur calculée à partir de l'incertitude de la bouteille étalon utilisée et de celle du débitmètre.*

Les mesures ont été faites en commençant par la plus faible teneur jusqu'à la plus forte teneur, puis une mesure à faible teneur (2 ppm) a été répétée une deuxième fois afin d'évaluer l'effet mémoire de l'appareil.

La pression et la température du gaz étaient constantes pendant le temps de mesure. Des mesures ont été relevées toutes les minutes pendant minimum 10 minutes après stabilisation de la réponse.

- **Mesures d'H₂S-CH₄-CO₂ dilués à différentes teneurs (faibles, moyennes, fortes)**

Critères évalués : *justesse et précision de l'appareil pour des teneurs faibles à fortes d'H₂S, CO₂ et CH₄ et linéarité de mesure pour chaque molécule dans un mélange.*

Une gamme de teneurs d'H₂S, CO₂ et CH₄ (Tableau 20) a été mesurée à partir de dilutions des bouteilles étalon présentées précédemment (H₂S dans CO₂ et CH₄) avec de l'azote.

Tableau 20. Dilutions des mélanges H₂S-CO₂-CH₄ analysées avec le ProCeas.

	H ₂ S (ppm)	CO ₂ (%v)	CH ₄ (%v)
Dilutions de la bouteille « mélange 500 »	10 ± 0,4 ^(a)	0,8 ± 0,0 ^(b)	1,2 ± 0,0 ^(b)
	50 ± 1	4 ± 0,1	6 ± 0,1
	150 ± 3	12 ± 0,2	18 ± 0,4
	300 ± 6	25 ± 0,5	36 ± 0,7
Dilutions de la bouteille « mélange 2000 »	500 ± 11	10 ± 0,1	11 ± 0,1
	1000 ± 21	20,2 ± 0,2	23 ± 0,2
	1500 ± 30	30 ± 0,3	34 ± 0,3

^(a) Incertitude du diluteur calculée à partir de l'incertitude de la bouteille étalon utilisée et de celle du débitmètre.

^(b) Incertitude calculée à partir de l'incertitude de la bouteille étalon utilisée.

Les mesures ont été faites en commençant par la plus faible teneur jusqu'à la plus forte, puis une mesure à faible teneur (10 ppm) est répétée une deuxième fois afin d'évaluer l'effet mémoire de l'appareil. La pression et la température du gaz sont constantes pendant le temps de mesure. Des mesures ont ainsi été relevées toutes les minutes pendant minimum 10 minutes une fois la stabilité atteinte.

- **Limite de quantification pour H₂S**

Critères évalués : *limite de quantification.*

Un analyseur électrochimique ultra-sensible, l'AMS 6100 dont la gamme de mesures s'échelonne de 0 à 10 ppm d'H₂S, a été utilisé pour déterminer la limite de quantification d'H₂S par le ProCeas sur un biogaz traité.

- **Mesures comparatives avec la méthode de chromatographie gazeuse**

Critères évalués : *écart de mesure entre les deux techniques et par rapport à l'étalon.*

Des mesures d'H₂S seul et en mélange (H₂S-CO₂-CH₄) ont été faites parallèlement avec un µGC/TCD et un GC/FPD afin d'évaluer l'écart entre les appareils et par rapport à l'étalon (Figure 41). Les gammes de mesure pour les systèmes chromatographiques sont présentées dans le Tableau 21. Les compositions des gaz utilisés pour les mesures comparatives sont présentées dans le Tableau 22.

Tableau 21. Gammes de mesures des systèmes chromatographiques pour l'analyse du biogaz reconstitué.

	CH ₄	CO ₂	O ₂	H ₂ S
μGC/TCD	0 – 100%v	0 – 100%v	0 – 100%v	LQ : 50 ppmv
GC/FPD	non mesuré	non mesuré	non mesuré	0 – 400 ppm

Tableau 22. Composition des gaz pour les mesures comparatives.

Mesures d'H ₂ S dans l'azote										
H ₂ S (ppm)	0	2	10	29	30	50	150	300	500	2000
ProCeas et μGC/TCD				x	x	x	x	x	x	x
ProCeas et GC/FPD	x	x	x	x	x	x				
Mesures sur mélanges, comparaison ProCeas et μGC/TCD										
H ₂ S (ppm)	50	150	500	500	1000	1500	2000			
CO ₂ (%)	4	12	40	10	20	30	40			
CH ₄ (%)	6	18	60	11	23	34	45			

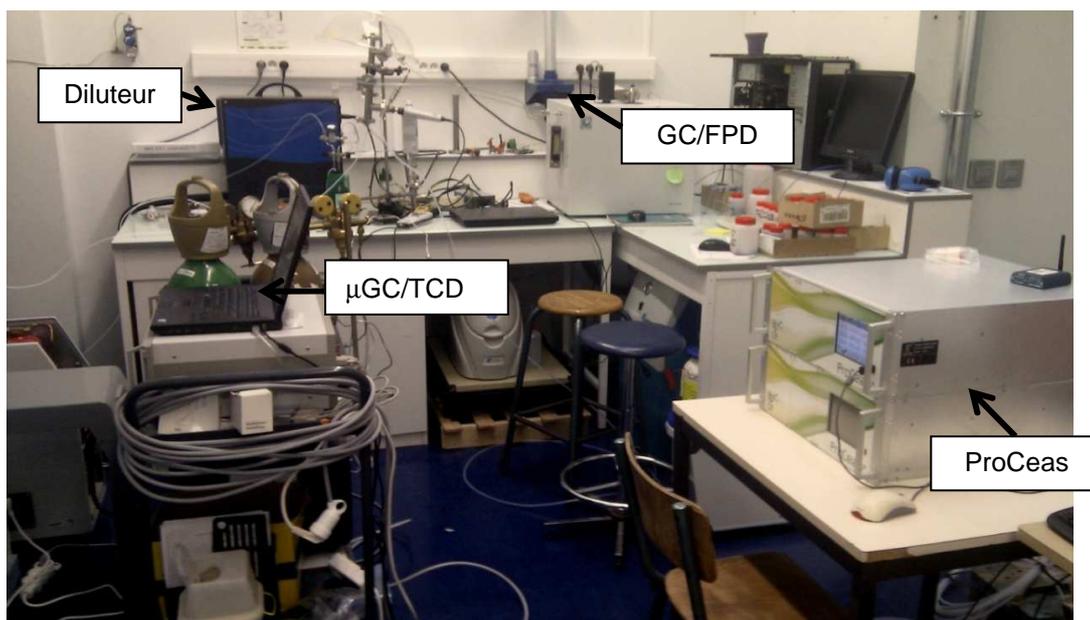


Figure 41. Photo de la campagne de mesures sur des biogaz synthétiques.

- Mesures de bouteilles étalon à différents débits**

Critère évalué : *robustesse analytique*.

Des mesures sur la bouteille étalon de 2000 ppm d'H₂S dans l'azote à cinq débits différents (0,1 à 4 NL/min) ont été faites à l'aide du diluteur *GasMix* afin d'évaluer s'il y a un effet du débit du gaz échantillon sur la mesure d'H₂S.

- **Inertie de la mesure**

Critère évalué : *temps de réponse de l'appareil.*

Le temps de réponse du ProCeas, défini comme étant le temps écoulé entre le début de la variation d'échelon et l'atteinte de 90% de la mesure stable, a été évalué pour le gaz étalon H₂S et le mélange des gaz H₂S-CO₂-CH₄.

Pour ce faire, la sonde de prélèvement a, dans un premier temps, aspiré l'air ambiant. Dans un deuxième temps, elle a été connectée à la source de gaz avec une dérivation en «T» et le ProCeas a analysé le gaz jusqu'à ce que la mesure soit stable. Enfin, la circulation de gaz a été arrêtée et la sonde a à nouveau aspiré l'air ambiant. Le temps d'ouverture et fermeture de la vanne (circulation de gaz) a été consigné. Le temps de réponse a été calculé comme la valeur plus grande de temps de réponse en montée (d'une teneur 0 à une teneur stable x) et en descente (d'une teneur stable x à une teneur 0). La Figure 42 montre les paramètres à calculer.

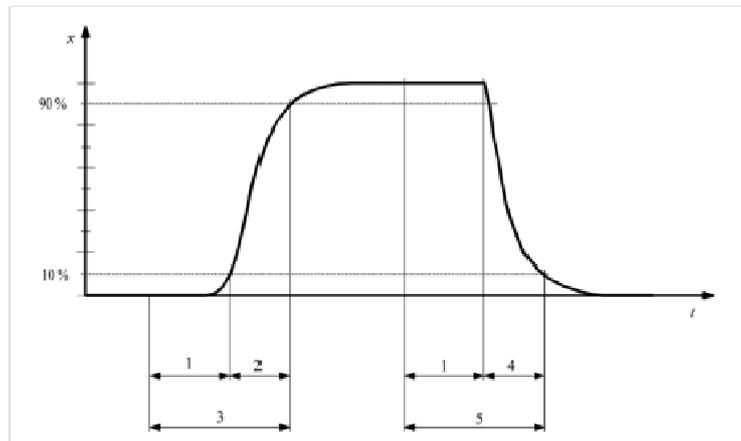


Figure 42. Diagramme illustrant le temps de réponse (NF EN 15267-3).

Légende : 1 : temps mort ; 2 : temps de montée ; 3 : temps de réponse en montée (tr) ;
4 : temps de descente ; 5 : temps de réponse en descente (tf).

- **Dérive de la mesure**

Une bouteille étalon d'H₂S diluée avec de l'azote a été analysée pendant 24h afin de mettre en évidence une éventuelle dérive de la mesure. Une variation supérieure à 2% indiquerait que l'appareil n'est pas suffisamment stable.

- **Réétalonnage de l'appareil**

L'étalonnage du ProCeas a été réalisé afin d'en évaluer le degré de difficulté.

5. Résultats de l'évaluation du ProCees

5.1. Critères analytiques

5.1.1. Justesse et précision

La justesse et la précision du ProCees pour la mesure de trois molécules, H₂S, CH₄ et CO₂, a été évaluée à partir de mesures réalisées sur des bouteilles étalon, soit directement, soit diluées, afin d'évaluer ces deux paramètres pour des gammes de concentrations.

La justesse et la précision ont été déterminées pour H₂S seul (utilisation des bouteilles étalon « H₂S 30 » et « H₂S 2000 », H₂S dans l'azote) et pour la matrice H₂S-CH₄-CO₂ (utilisation des bouteilles étalon « mélange 500 » et « mélange 2000 »).

• Justesse sur la mesure d'H₂S seul

Le ProCees est juste pour l'analyse d'H₂S dans l'azote à des moyennes et fortes teneurs (150 – 2000 ppm), avec une justesse de -1%. L'appareil est moins juste à des faibles teneurs d'H₂S (≤ 50 ppm), avec une justesse de -3% à -7%. La Figure 43 représente l'écart relatif du ProCees par rapport à la valeur ciblée d'H₂S pour chacune des mesures réalisées. Les lignes en pointillés délimitent la zone d'incertitude du diluteur de $\pm 5\%$, laquelle prend en compte l'incertitude de la bouteille et des débitmètres. Sur l'ensemble de la gamme de mesures, la justesse de la mesure est tout à fait satisfaisante, avec un écart à la valeur « vraie » toujours inférieur à 10 %.

Il convient de remarquer que si une grande justesse est recherchée pour les faibles concentrations, la configuration de l'appareil peut être modifiée à cet effet ; toutefois la mesure de concentrations élevées sera elle moins juste.

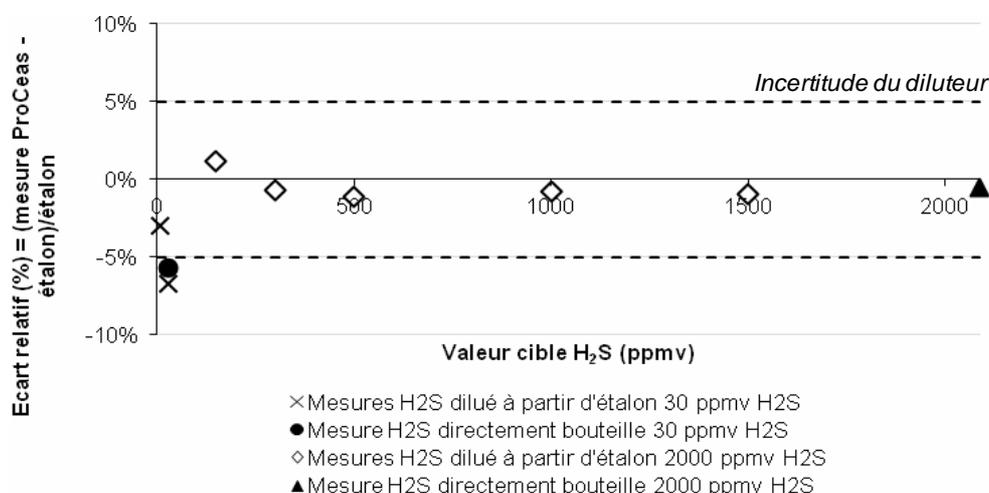


Figure 43. Justesse du ProCees en fonction de la teneur en H₂S dans l'azote.

- **Précision sur la mesure d'H₂S dans l'azote**

La précision des mesures d'H₂S dans de l'azote à des teneurs de 2 à 2000 ppmv est calculée en pourcentage selon l'équation [2].

Pour les teneurs comprises entre 10 et 2000 ppmv d'H₂S, la précision est au plus à 2 % près (Cf. Tableau 23). Elle reste donc inférieure à l'incertitude des bouteilles étalon et du diluteur, qui est de ± 5% environ. En revanche, l'imprécision des mesures à très faibles teneurs d'H₂S (< 2 ppmv) augmente significativement : 8,6 % pour 2 ppm. Il faut, à cet égard, ne pas négliger que la précision de la mesure est également dépendante de la précision de la dilution. Or, par exemple, pour la mesure à 2 ppm d'H₂S le facteur de dilution atteint 15 ce qui entraîne une incertitude sur la teneur en H₂S l'ordre de 9 %. Comme déjà remarqué pour la justesse de la mesure, la précision est très bonne sur une large gamme (10-2000 ppmv), mais diminue pour les très faibles concentrations, et de même, si une grande précision est recherchée dans le domaine des faibles concentrations, la technologie le permet, mais avec une autre configuration de l'appareil.

Tableau 23. Précision du ProCeas en fonction de l'étalon d'H₂S dans l'azote analysé.

Etalon H ₂ S (ppmv)	Précision
2	± 8,6%
10	± 2,0%
29	± 0,3%
30,4	± 0,1%
50	± 1,0%
150	± 0,1%
300	± 0,1%
500	± 0,1%
1000	± 0,0%
1500	± 0,0%
2087	± 1,94%

- **Justesse sur la mesure de la matrice H₂S, CO₂ et CH₄**

La comparaison des mesures d'H₂S réalisées dans l'azote avec celles réalisées dans la matrice H₂S-CO₂-CH₄ confirme qu'il n'y a pas d'effet significatif de matrice sur la mesure. La justesse reste autour de ± 4% pour H₂S en mélange (Figure 44), les mesures étant comprises dans l'intervalle d'incertitude du diluteur.

En revanche, les mesures de CO₂ et CH₄ présentent des écarts à la valeur « vraie » plus importants pour des teneurs comprises entre 0 et 20%v, avec des écarts supérieurs à 50% pour des teneurs inférieures à 5%v (Figure 45). Toutefois, ces résultats interrogent plutôt sur le bon fonctionnement du diluteur pour les dilutions importantes que sur la justesse du ProCeas. Les résultats du ProCeas sont en effet corroborés par ceux obtenus par µGC/TCD (Cf. § 5.3.1.2.). Par ailleurs, des mesures réalisées sur des dilutions d'une bouteille étalon contenant 30 %v de CO₂ dans l'azote révèlent une

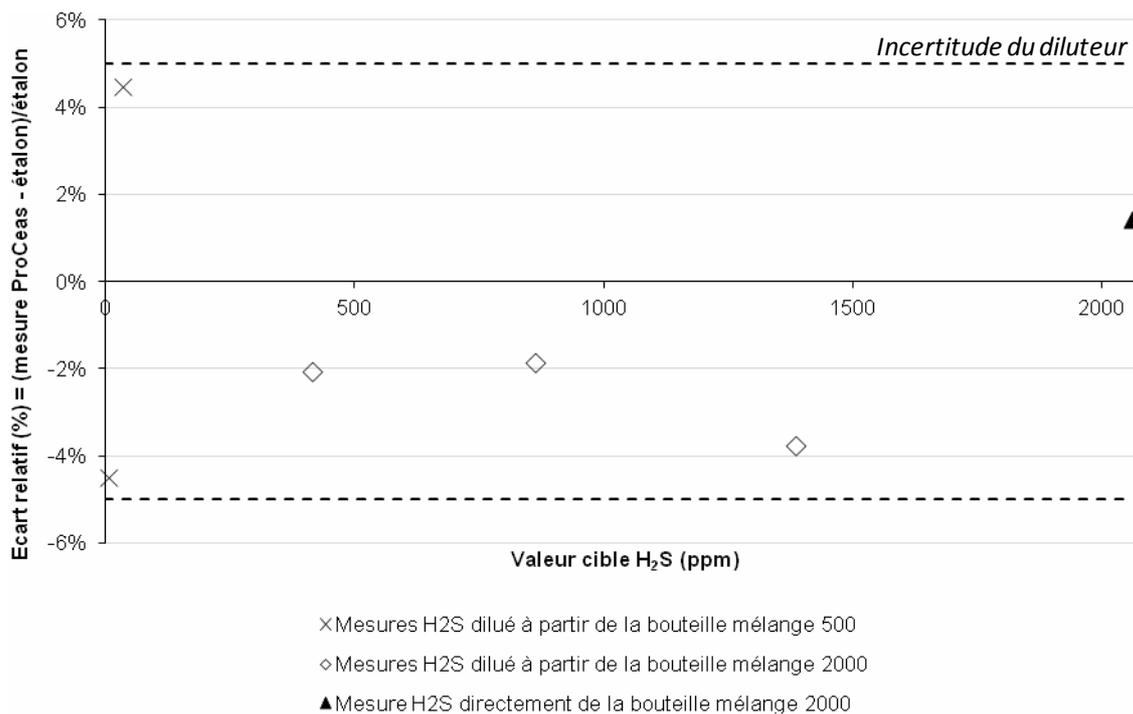


Figure 44. Justesse du ProCeaS en fonction de la teneur en H₂S en mélange H₂S-CO₂-CH₄.

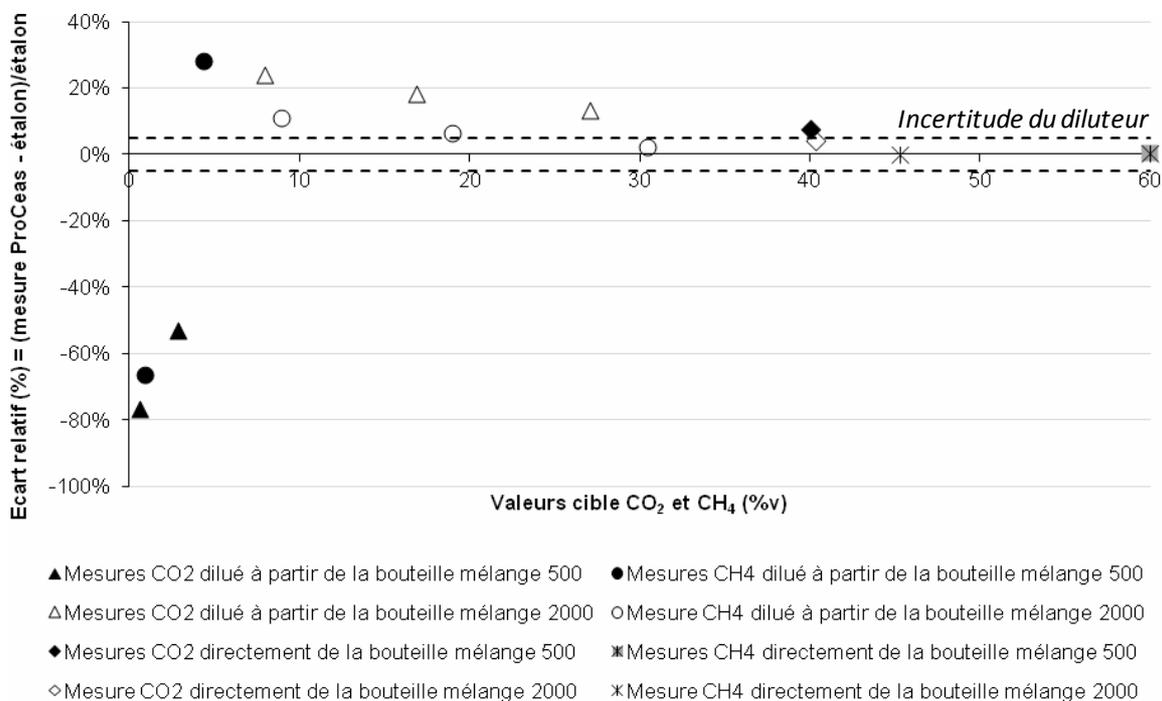


Figure 45. Justesse du ProCeaS en fonction de la teneur en CO₂ et CH₄ en mélange H₂S-CO₂-CH₄.

tendance similaire : des écarts à la valeur vraie inférieurs à 10 % sont observés pour des teneurs en CO₂ supérieures à 10 %v, ils augmentent pour les plus faibles teneurs en CO₂, et atteignent 50 % pour des teneurs inférieures à 5%v. Pour identifier avec certitude la cause de ces écarts importants dans le domaine des faibles teneurs (incertitude sur teneurs garanties des différentes bouteilles, incertitude du diluteur, ou moins bonne justesse du ProCeas), il aurait fallu procéder à des mesures directes sur des bouteilles étalon à faibles teneurs en H₂S, CO₂ et CH₄, sans utiliser le diluteur, ce qui n'a pas été possible au cours de cette étude.

- **Précision sur la mesure de la matrice H₂S, CO₂ et CH₄**

La précision est de ± 0,2 % en moyenne pour la mesure d'H₂S en mélange à des teneurs comprises entre 7,5 et 2000 ppmv d'H₂S. Pour la mesure de CO₂ en mélange à des teneurs comprises entre 0,6 et 40,3 %v, la précision est de ± 0,3 % en moyenne. Enfin, pour le CH₄, la précision est de ± 0,5 % pour la gamme 9 – 60 %v et de ± 2 % pour des teneurs proches de zéro. La précision du ProCeas pour l'analyse d'H₂S, CO₂ et CH₄ reste en général largement cohérente avec celle des bouteilles étalon et l'incertitude du diluteur, de ± 5 % environ (Cf. Tableau 24).

Tableau 24. Précision du ProCeas en fonction de l'étalon d'H₂S-CO₂-CH₄ analysé.

Valeur cible H ₂ S (ppmv)	Précision mesure H ₂ S	Valeur cible CO ₂ (ppmv)	Précision mesure CO ₂	Valeur cible CH ₄ (ppmv)	Précision mesure CH ₄
7,5	± 1,0%	0,6	± 1,4%	0,9	± 2,3%
36,3	± 0,0%	2,9	± 0,2%	4,4	<i>Pas assez de mesures</i>
112,4	± 0,4%	7,9	± 0,1%	8,9	± 0,1%
416,5	± 0,1%	9,0	± 0,4%	13,5	± 1,5%
500,0	± 0,1%	16,9	± 0,0%	19,0	± 0,1%
864,0	± 0,0%	27,1	± 0,0%	30,5	± 1,3%
1384,9	± 0,0%	40,0	± 0,1%	60,0	± 0,1%
2059,0	± 0,3%	40,3	± 0,2%	45,3	± 0,0%

5.1.2. Linéarité

- **Linéarité des mesures d'H₂S dans l'azote et en mélange**

Les mesures des gaz étalon à différentes concentrations ont permis d'évaluer la linéarité de l'appareil pour les molécules ciblées dans la gamme 7,5 – 2000 ppmv pour H₂S, 0,6 – 40%v pour CO₂ et 0,9 – 60%v pour CH₄. Les résultats obtenus sont présentés sur les Figure 46 à Figure 49 : les droites de régression proposées n'ont pas été forcées par zéro.

La réponse du ProCeas à la mesure d'H₂S, dans de l'azote ou dans un mélange de CO₂ et CH₄, est linéaire (Figure 46, Figure 47) avec cependant un coefficient de détermination légèrement moins satisfaisant en mélange (0,998 au lieu de 1). Bien que la droite de régression n'ait pas été forcée par zéro, l'ordonnée à l'origine est environ nulle pour les mesures réalisées dans l'azote. Ceci n'est pas le cas pour les mesures réalisées en mélange, mais il est difficile d'en tirer une quelconque conclusion.

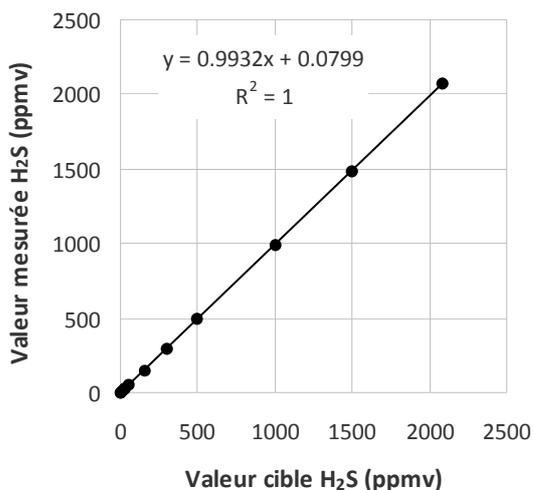


Figure 46. Linéarité de la mesure d'H₂S dans l'azote avec le ProCees.

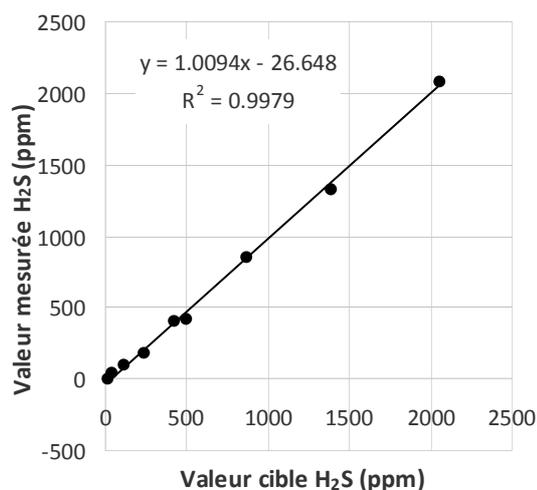


Figure 47. Linéarité de la mesure d'H₂S dans un mélange avec le ProCees.

- **Linéarité des mesures de CO₂ et CH₄ en mélange**

La réponse du ProCees lors des mesures de CO₂ et de CH₄ est linéaire (Figure 48 et Figure 49) : les coefficients de détermination obtenus sont de 0,994 pour CO₂ et 0,999 pour CH₄, avec des ordonnées à l'origine environ nulles.

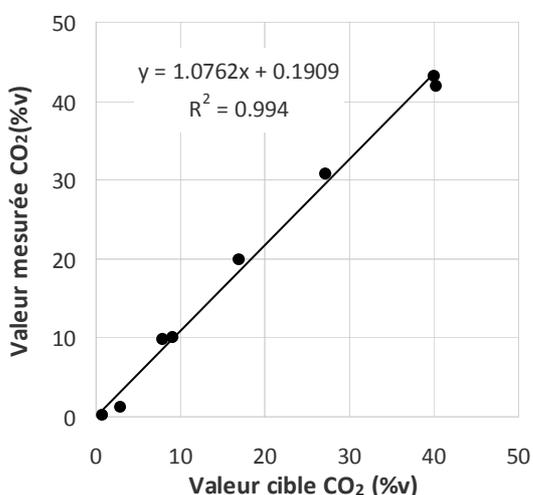


Figure 48. Linéarité de la mesure de CO₂ dans un mélange avec le ProCees.

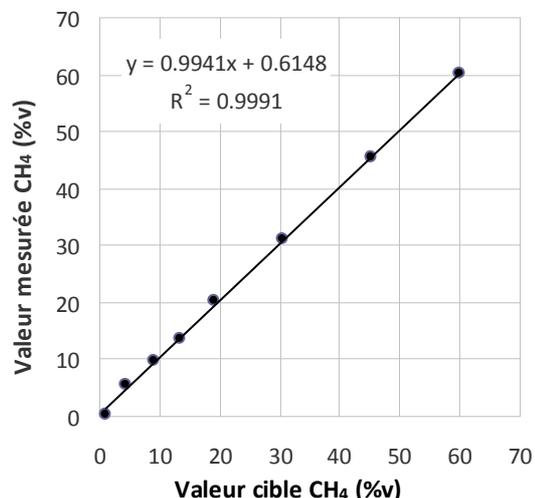


Figure 49. Linéarité de la mesure de CH₄ dans un mélange avec le ProCees.

5.1.3. Robustesse analytique

La robustesse analytique de l'appareil a été évaluée au travers de l'étude d'une éventuelle influence d'une matrice gazeuse complexe sur la mesure fournie par le ProCees, de celle d'une variation du

débit de l'échantillon, et enfin de la possibilité d'un effet mémoire de l'appareil lors de la mesure de teneurs très variables des molécules ciblées.

5.1.3.1. Effet matrice

Il n'est pas facile d'évaluer l'effet matrice pour un gaz réel, dans la mesure où l'on ne connaît pas la valeur vraie du paramètre mesuré. Cependant, nous pouvons affirmer que l'étude des spectres de réponse de chacune des molécules analysées montre l'absence d'interférences spectrales dans la gamme de longueurs d'ondes étudiées. (Ce point sera discuté plus avant § 5.3.1.1, p 113)

5.1.3.2. Influence du débit de l'échantillon

Comme le montre la Figure 50, les essais en laboratoire confirment que la mesure du ProCeas n'est pas influencée par le débit du gaz échantillon. Les mesures d'H₂S à différents débits, compris entre 0,1 et 4 NL/min, restent dans l'incertitude de la bouteille étalon (2087 ppm ± 2 %), représentée par les deux lignes en pointillés, aucune tendance n'est observée sur la gamme de variation de débits.

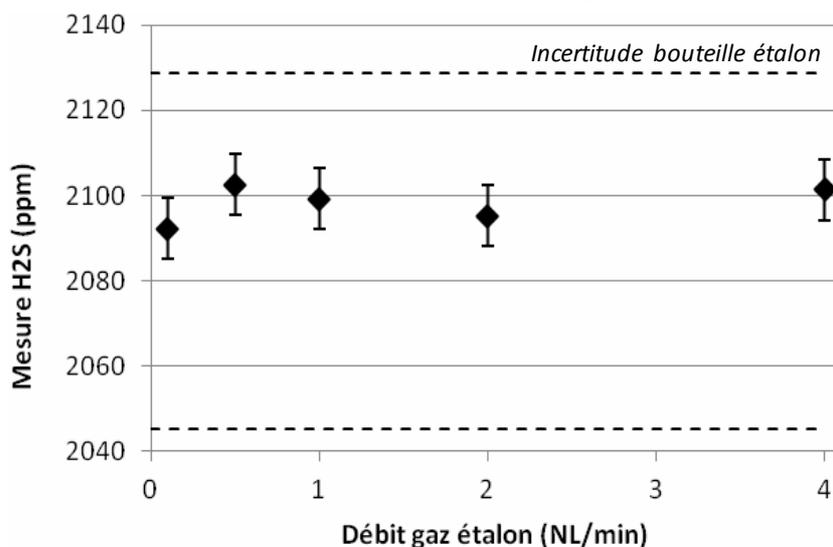
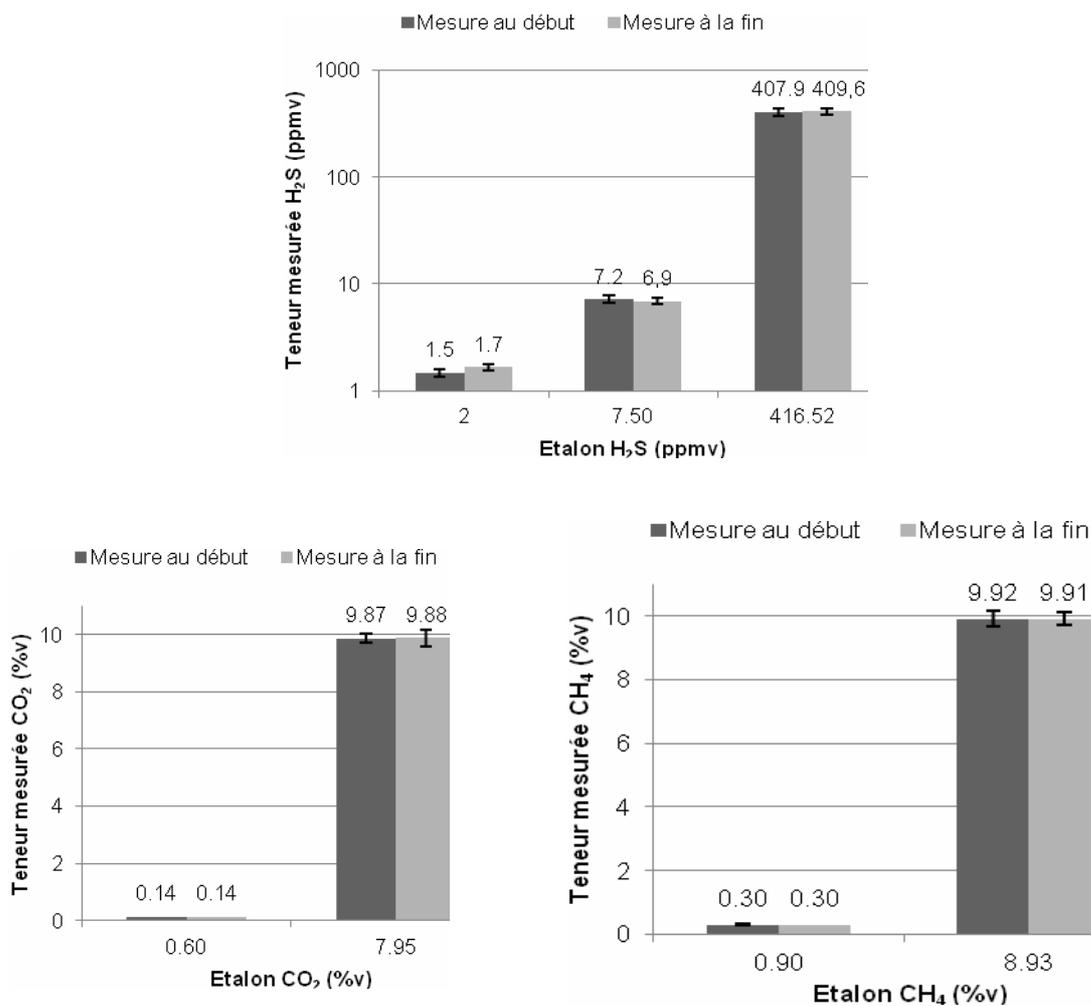


Figure 50. Influence du débit sur la mesure d'H₂S.

5.1.3.3. Effet mémoire

Aucun effet mémoire n'a été observé avec le ProCeas pour les molécules analysées. En effet, différentes dilutions d'H₂S seul et en mélange (H₂S-CO₂-CH₄) à partir des gaz étalon ont été analysées avec le ProCeas en commençant par les faibles teneurs (gaz plus dilué) jusqu'aux fortes teneurs (gaz peu ou pas dilué). Le gaz le plus dilué a été analysé à nouveau sans qu'un changement significatif de la valeur mesurée n'ait été observé comme illustré par les Figures 51.



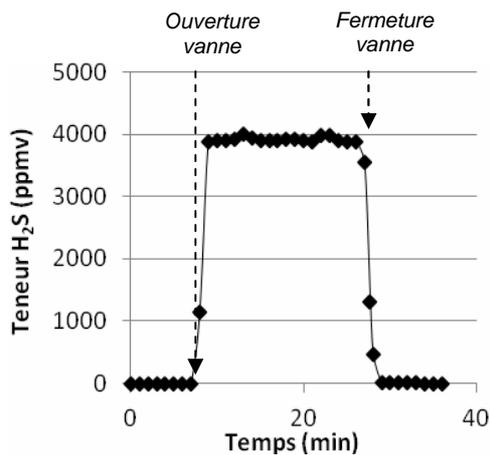
Figures 51. Test d'effet mémoire du ProCeas pour les molécules H₂S, CO₂ et CH₄.

5.1.4. Limite de quantification pour H₂S

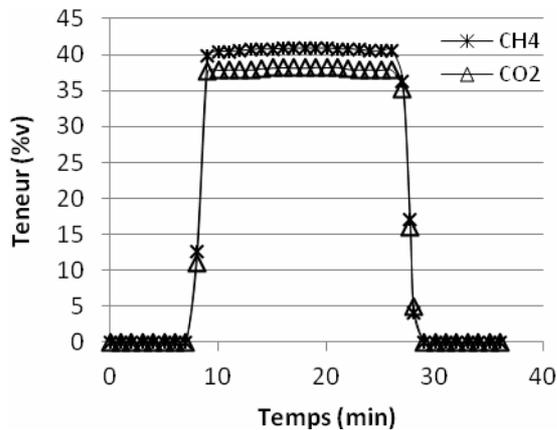
Un analyseur électrochimique ultra-sensible, l'AMS 6100 avec une gamme de mesure comprise entre 0 et 10 ppm d'H₂S, a été utilisé pour évaluer la limite de quantification du ProCeas pour H₂S dans un biogaz réel. La limite de quantification s'est avérée inférieure à 1 ppm d'H₂S, ce qui confirme la bonne sensibilité du ProCeas malgré sa large gamme de mesure d'H₂S (0 – 10 000 ppmv).

5.1.5. Temps de réponse et dynamique de la mesure

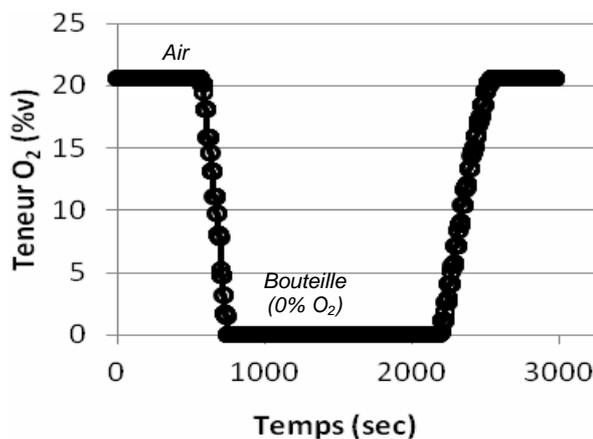
Le **temps de réponse** du ProCeas a été évalué sur site et au laboratoire selon la norme NF EN 15267-3 (Figures 52). Dans les deux cas, l'appareil répond très rapidement pour les cinq molécules analysées : le temps écoulé entre le point zéro et la mesure stable est de **1,5 à 6 minutes**, avec un temps de réponse légèrement plus court pour H₂S, CO₂, CH₄ et H₂O (< 2 min) que pour O₂ (3-6 min).



a) H₂S dans un biogaz réel



b) CO₂ et CH₄ dans un biogaz réel



c) O₂ en laboratoire

Figures 52. Temps de réponse pour H₂S, CH₄, CO₂ et O₂.

L'évaluation opérationnelle sur site a ainsi permis d'appréhender la **dynamique de mesure** de l'appareil. Une faible variation de la composition du gaz analysé est reflétée instantanément au niveau de la mesure (Figures 52 a). La grande dynamique de mesure et des temps de réponse très courts font du ProCeas un appareil d'une très grande **sensibilité**. Ainsi, pendant quelques mois, le ProCeas installé sur site a analysé le biogaz après traitement avec du CAI. Ce suivi en continu a permis de détecter la percée du CAI. L'appareil a détecté sans problème les traces d'H₂S quand la percée a eu lieu (Figure 53).

Le ProCeas a aussi analysé un biogaz d'ISDND après traitement sur un adsorbant avec une percée très rapide d'H₂S (de 0 ppm à 1000 ppm en 1h30, soit 10 ppm/min en moyenne) et du CO₂ (de 0 % à 38 % en 40 min, soit 1%/min en moyenne). L'appareil répond instantanément au changement de concentration du gaz analysé grâce à la vitesse sonique de l'échantillonnage.

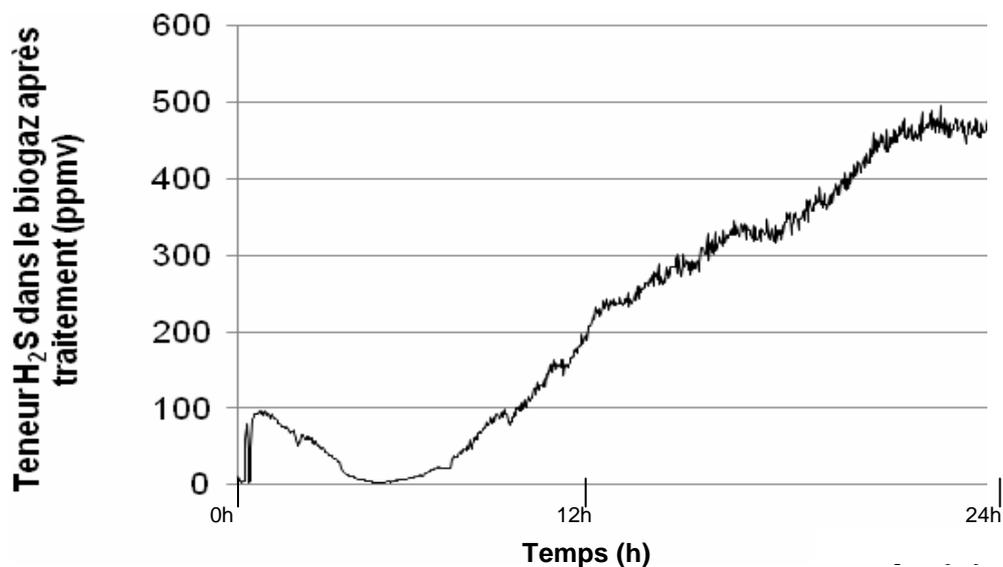


Figure 53. Exemple de la sensibilité de l'appareil : suivi de la percée en H₂S du CAI avec le ProCeas.

D'autre part, l'analyse en continu, en conditions industrielles pendant 4 mois, du biogaz d'ISDND a permis d'évaluer la réponse du ProCeas aux différents incidents opérationnels. Par exemple, des arrêts du moteur de valorisation ont pu être détectés instantanément avec le suivi en ligne du ProCeas : diminution drastique des teneurs mesurées en CO₂, CH₄, H₂S sur la voie connectée en amont du traitement du biogaz au moment de l'arrêt de l'alimentation du moteur en gaz. De la même façon, le suivi en continu de la teneur en eau dans le biogaz brut après le sécheur, a permis de contrôler le fonctionnement du sécheur. Ainsi, une augmentation de la teneur en eau dans le gaz, habituellement de 1 à 2 %v, a permis de déceler (à distance) une panne du sécheur.

Nota : Il a été rapporté dans la partie « retour d'expérience » que le temps de réponse pour le composé NH₃ (teneur < 10 ppm) est sensiblement plus long : environ 6 heures. Cette observation est confirmée par ap2e. Ce temps de stabilisation très élevé pour NH₃ est inhérent à la molécule car elle s'adsorbe sur la ligne de prélèvement. Une passivation de plusieurs heures de la ligne est donc nécessaire avant de réaliser des mesures ponctuelles de NH₃.

5.1.6. Dérive de la mesure

L'analyse réalisée avec le ProCeas sur une bouteille étalon de 2000 ppm d'H₂S dans l'azote dilué à 500 ± 11 ppmv pendant 24h n'a montré aucune dérive de la mesure comme l'illustre la Figure 54. Une variation de 0,2 % par rapport à une valeur initiale a été observée au bout de 24h.

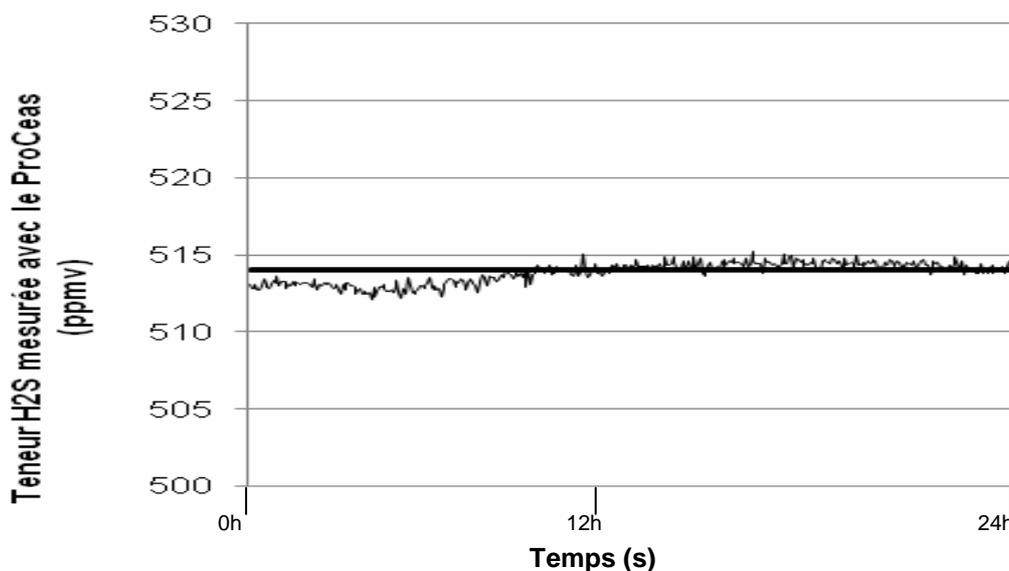


Figure 54. Test de dérive de la mesure du ProCeas. Mesure de 500 ppm d'H₂S pendant 24h.

5.2. Critères techniques

5.2.1. Temps de stabilisation au démarrage

Le temps de stabilisation au démarrage du ProCeas, sans baie thermostatée, dans les conditions opérationnelles de température (minimum : 10 °C, maximum : 35 °C) est d'environ 1h30. L'appareil vérifie les paramètres de fonctionnement et commence à mesurer quand la pression et la température de la cuve sont stables à 75 mbar et 45-46 °C.

Lors d'un arrêt inopiné du ProCeas pendant quelques minutes, le temps de stabilisation du ProCeas lors de son redémarrage est alors beaucoup plus court (15 min).

5.2.2. Autonomie

Le ProCeas montre une grande autonomie de fonctionnement. L'appareil peut fonctionner de manière autonome en continu sur site industriel ou au laboratoire, quasiment sans intervention humaine. Cette autonomie est due essentiellement aux caractéristiques suivantes :

- Pas de consommables, donc en particulier, par rapport à d'autres techniques analytiques, pas de consommation ni de remplacement de bouteilles de gaz.
- Calibrage préconisé une fois par an. Le calibrage de l'appareil est prévu pour Juillet 2014.
- Pilotage à distance grâce à la connexion internet et au logiciel Teamviewer qui permet le contrôle et l'intervention d'ap2e à distance, réduisant le nombre des déplacements sur site.

La connaissance préalable de la matrice est nécessaire pour limiter au maximum les interventions sur l'appareil (ajustement ou changement des diodes, conditionnement du système de prélèvement, établissement des gammes de concentration correctes, etc.).

Pendant les 6 mois de test du ProCeas sur le site industriel, l'appareil a fonctionné en relative autonomie. Deux déplacements sur site du technicien d'ap2e ont été nécessaires pour adapter d'une part les diodes aux molécules et aux concentrations ciblées et d'autre part pour réajuster le miroir déplacé lors de la première intervention. Quatre autres interventions sur site, celles-ci menées par l'équipe LGCIE, ont été nécessaires pour des problèmes avec la sonde de prélèvement et suite à des coupures de courant (orages, problèmes moteur...).

5.2.3. Robustesse technique

La robustesse technique du ProCeas est évaluée comme étant la capacité de celui-ci à subir et supporter des modifications imprévues dans le protocole de fonctionnement. La mise en œuvre de l'appareil en continu dans des conditions industrielles pendant 6 mois a permis d'évaluer sa robustesse face à des conditions réelles d'analyse.

5.2.3.1. Indicateurs de bon fonctionnement de l'appareil

Deux paramètres du ProCeas, le « TAU » et la « PWM pression », ont été consultés pendant l'étude afin de vérifier son bon fonctionnement.

Le **TAU**, mesuré en μs , est un indicateur du trajet optique des lasers. Si le TAU de chaque laser change, cela indique une modification du trajet optique qui peut être la conséquence d'une détérioration des miroirs. Une diminution du TAU de plus de 40 % indique la nécessité d'effectuer un nettoyage (maintenance effectuée par ap2e).

La **PWM** pression, mesuré en %, est le rendement de la pompe d'aspiration et d'éjection des gaz. Ce paramètre varie en fonction de la température du gaz (température dans la cuve) et de sa viscosité. Tant que la PWM pression est comprise entre 15 et 99 % il n'y a aucune influence sur la mesure.

La pompe est un élément délicat, les membranes peuvent notamment être attaquées par les gaz corrosifs. Une fatigue de la pompe se traduit par un dysfonctionnement dans le système de prélèvement à basse pression, indiqué par une diminution de la PWM pression. La société ap2e conseille la réalisation d'une maintenance préventive des pompes tous les 1 à 2 ans. Le faible débit d'échantillonnage du ProCeas, de 3 L/h, comparé à d'autres analyseurs qui ont des débits de 30 à 100 L/h, contribue au ralentissement de l'usure de la pompe. Ainsi, les membranes de la pompe sont jusqu'à 30 fois moins exposées au gaz corrosif pour une même durée d'analyse. De plus, l'appareil dispose d'une dilution à l'air ambiant avant la pompe, ce qui permet une diminution supplémentaire de la corrosivité du gaz.

Le Tableau 25 présente les valeurs du paramètre TAU pour le laser 1 et le laser 2, ainsi que la PWM pression à différents moments du fonctionnement du ProCeas sur site et au laboratoire. Nous n'avons pas observé de variations significatives du TAU et de la PWM pendant toute la période de mise en œuvre (de juillet à février), ce qui indique une bonne robustesse du ProCeas. Cette dernière a pu être vérifiée lors de l'« autopsie » de l'appareil à la fin de l'étude : aucun composé interne de l'appareil n'a été visiblement affecté par la corrosion malgré l'analyse pendant six mois d'un biogaz dont la teneur en H₂S pouvait atteindre plus de 4000 ppm.

Tableau 25. Suivi du TAU et PWM pression du ProCeas pendant la période de mise en œuvre.

	TAU laser 1 (μs)	TAU laser 2 (μs)	PWM (%)
Juillet 2013	10,9	4,7	47,6
Octobre 2013	11,3	4,7	47,0
Novembre 2013	11,2	4,7	44,1
Décembre 2013	11,5	4,7	38,0 ^(a)
Janvier 2014	11,5	4,7	36,2
Février 2014	11,5	4,7	38,2

^(a) **Nota :** Le multiplexeur a été déconnecté à la fin des essais sur site. Le ProCeas analyse donc une seule voie, ce qui conduit à une diminution du débit de gaz aspiré par la pompe. Ce changement de puissance de la pompe se traduit par une diminution de la PWM pression.

5.2.3.2. Importance d'un système de prélèvement adéquat

Pour un bon fonctionnement du ProCeas, il est très important d'utiliser un **système de prélèvement** adapté au type de gaz à analyser et aux conditions physico-chimiques d'analyse (hautes températures, milieux corrosif, teneurs élevées en eau dans le gaz, poussières ...), car un système de prélèvement non adapté pourrait endommager des composants de l'appareil (miroirs, pompe, etc.) et/ou perturber la mesure.

Quand le gaz est composé de molécules très réactives (comme NH₃ ou H₂S), des réactions chimiques peuvent avoir lieu dans la buse ou dans la ligne d'échantillonnage, ce qui peut fausser les mesures et endommager le système de prélèvement. Afin d'éviter ces problèmes, le matériau du système de prélèvement doit être adapté au gaz analysé, avec par exemple une ligne en Monel plutôt qu'en PFA.

La présence de poussières, comme dans les gaz de combustion, peut entraîner le bouchage de la buse sonique. Le filtre en inox de 2μm situé avant la buse sonique est destiné à retenir les particules. Selon l'application, il peut être nécessaire d'utiliser plusieurs frittés en série, ou encore d'adapter le matériau du fritté. Il peut également être nécessaire d'avoir recours à un système automatique de décolmatage périodique par rétroaspiration d'air comprimé pour des gaz très chargés en particules.

Enfin, en ce qui concerne la prévention de la **condensation d'eau dans la ligne de prélèvement**, il est nécessaire de connaître les conditions physico-chimiques du gaz échantillon : teneur en eau dans le gaz ou pourcentage de saturation en eau du gaz à une température donnée, pression, etc. La pression dans la ligne de prélèvement après la buse sonique est constante est égale à 75 mbar. Il convient donc de calculer le point de rosée du gaz échantillon soumis à la pression dans la ligne : si ce point de rosée est assez élevé, la condensation d'eau dans la ligne est possible, une ligne tracée est alors préconisée. Ce serait le cas par exemple pour un gaz dont la température de rosée serait 20°C pour une pression de 75 mbar.

Le ProCeas utilisé dans le cadre de cette étude était équipé d'un système de prélèvement standard, c'est-à-dire un fritté inox 2 µm, une buse sonique (inox), une ligne en PFA non tracée ; un manchon chauffant au niveau de la buse sonique a été ajouté afin de prévenir toute condensation.

Au cours des six mois de mise en œuvre sur site pour l'analyse du biogaz, il n'y a eu aucun problème sur la ligne de prélèvement pouvant être lié au caractère corrosif du gaz, malgré des teneurs en H₂S de l'ordre de 4000 ppm en amont du traitement sur charbon actif. En revanche, un dépôt solide, probablement constitué de complexes métalliques formés avec le soufre, a bouché l'orifice de 75 µm de la buse sonique. Celle-ci a pu être débouchée avec de l'air comprimé : cette opération a été effectuée par le personnel du laboratoire. Cet incident s'est produit une fois en six mois de fonctionnement. Pour ce qui est des poussières, aucun problème n'a été rencontré avec le système de prélèvement standard, mais le biogaz analysé était peu chargé en particules, et le gaz de combustion n'a été analysé que quelques heures.

Pour ce qui est de la condensation au niveau du système de prélèvement, aucun problème n'a été rencontré lors des mesures sur site, ce qui valide le choix du système de prélèvement d'après les caractéristiques du gaz analysé. En outre, le manchon chauffant de l'un des points de prélèvement est tombé en panne sans que cela n'entraîne de phénomène de condensation. Par ailleurs, au laboratoire, le ProCeas a été soumis à dessein à des conditions d'échantillonnage avec risque de condensation de l'eau vapeur présente dans le gaz, condensation qui s'est produite lors de mesures sur un gaz étalon (2000 ppmv H₂S) saturé en eau à 50°C. Il a ainsi été démontré qu'une configuration du ProCeas non adaptée (pas de ligne tracée et pas de manchon chauffant autour de la buse sonique pour éviter les points froids) pour l'analyse d'un gaz humide avec risque de condensation, empêche le bon fonctionnement de l'appareil et l'obtention d'une mesure de qualité. Les mesures d'H₂S et CO₂ (analysés par le même laser) ont d'ailleurs été faussées du fait de la condensation d'eau et de sa réaction avec H₂S. Une condensation de gouttelettes d'eau acidifiée par la dissolution d'H₂S en H₂SO₄ pourrait de plus affecter les miroirs de la cavité, même si ce ne fut pas le cas dans l'essai réalisé. En revanche, un bouchage de la buse sonique s'est produit. En conclusion, l'augmentation soudaine d'eau dans le gaz perturbe le ProCeas dans son fonctionnement et dans l'obtention d'une mesure correcte, si celui-ci ne dispose pas d'un système de prélèvement adapté.

5.2.3.3. Robustesse du ProCeas face à des incidents

La robustesse de l'appareil a aussi été évaluée par sa réponse face à des incidents survenus pendant son fonctionnement.

– **Effet de la panne du sécheur :**

Lors de la mise en œuvre du ProCeas sur site, une panne du sécheur est survenue : pendant une semaine, l'appareil a analysé un biogaz dont l'humidité absolue atteignait 3,5 % sans incidence sur son bon fonctionnement.

– **Effet d'une coupure électrique :**

Lors d'une coupure de courant de courte durée (quelques heures), l'appareil redémarre automatiquement quand le courant est rétabli, il se stabilise rapidement (15 min) et reprend les mesures normalement.

– **Effet d'un arrêt moteur :**

Plusieurs arrêts moteur (panne ou maintenance) ont eu lieu pendant le fonctionnement du ProCeas sur site. L'arrêt du moteur de valorisation du biogaz implique une coupure d'entrée biogaz dans la zone de traitement et de valorisation, ainsi qu'une déviation du gaz vers les torchères. Le ProCeas n'a pas été perturbé par ces événements.

– **Températures ambiantes en dehors des limites de fonctionnement :**

Les retours d'expérience confirment que le ProCeas (configuration standard) ne fonctionne plus quand la température ambiante est en dehors des limites spécifiées par ap2e. Il faut donc climatiser le local. Il existe une version ProCeas équipée d'une baie thermostatée pour des conditions d'analyse extrêmes ($T < 10\text{ °C}$ ou $T > 35\text{ °C}$). Dans le cadre de cette étude, les températures minimum et maximum dans le local pendant les six mois de fonctionnement du ProCeas sur site ont été comprises entre 31 °C et 2 °C . Nous concernant, nous n'avons pas observé de dysfonctionnements liés à la température de l'environnement de travail.

– **Effet du transport :**

Le transport du ProCeas doit être réalisé, si possible, dans un carton rempli de mousse d'emballage pour éviter que l'appareil ne bouge et que les lasers ou les diodes soient endommagés.

Dans le cadre de cette étude, le ProCeas a été transporté en voiture une fois pendant l'étude opérationnelle (du site industriel vers le laboratoire) sans qu'aucun problème ne soit apparu au redémarrage. Toutefois, les retours d'expérience confirment la sensibilité de l'appareil lors des phases de transport, en particulier le décalage des lasers.

En conclusion de cette partie consacrée à la robustesse technique du ProCeas, la mise en œuvre de l'appareil sur le site d'une ISDND pour l'analyse d'un biogaz a permis de corroborer la robustesse éprouvée lors de précédentes applications telles que la mesure de méthane atmosphérique (appareil

embarqué dans un avion) ou la mesure *in situ* d'émissions volcaniques [J. Hodgkinson et R.P. Tatam, 2013 ; S. Kassi et D. Romanini, 2008]. D'après les observations faites sur six mois, il semble que l'appareil ne nécessite qu'une maintenance réduite et que sa robustesse soit non seulement suffisante mais constitue même un atout pour le suivi de process en conditions industrielles.

5.2.4. Transportabilité

Le ProCeas est un appareil très compact. L'écran est compris dans l'appareil et il n'utilise pas de consommables. Le ProCeas et le Multiplexeur peuvent se superposer. L'appareil pèse environ 55 kg et occupe peu de place (dimensions du ProCeas et du multiplexeur : 60cm x 60cm x 20cm).

Le ProCeas est conçu pour l'analyse en ligne, même s'il peut être transporté moyennant les précautions nécessaires.

5.2.5. Contrôle et pilotage

Le ProCeas est équipé d'une connexion internet et du logiciel d'accessibilité à distance Teamviewer qui permet le suivi des mesures et l'intervention d'ap2e si besoin. Le suivi à distance constitue un atout majeur, en particulier au niveau de l'anticipation des pannes dans le cadre de la gestion d'un procédé. Le pilotage à distance évite les déplacements sur site des techniciens dans 95 % des besoins d'intervention. Il est donc nécessaire d'avoir une bonne connexion internet sur le site où est localisé le ProCeas.

L'appareil permet la création d'alarmes, pour prévenir par exemple en cas de dépassement d'une teneur maximum ou minimum, ou coupure de gaz entrant.

L'utilisateur n'a pas accès au paramétrage de l'appareil concernant la partie analyse, à savoir : spectres, conditions de température et pression d'analyse, etc. Toutefois, la maîtrise de cette partie analyse nécessite une très haute technicité et relève de la compétence d'un spécialiste. L'action de l'utilisateur sur l'appareil reste donc assez limitée et requiert un faible niveau de technicité contrairement à d'autres techniques comme la GC par exemple. En cas de dérive de mesure ou de dysfonctionnement, le ProCeas est une boîte noire pour l'utilisateur, qui n'a pas accès aux spectres laser, et l'intervention d'ap2e est donc nécessaire. Il est toutefois possible d'intervenir sur quelques modules : l'affichage des mesures, le transfert des données, le temps de mesure par voie d'analyse, la visualisation des paramètres et la création d'alarmes. **En conclusion, un contrat d'assistance technique est fortement recommandé.**

5.2.6. Traitement des données

Le grand avantage du ProCeas est aussi sa simplicité pour ce qui est de la lecture des mesures, du transfert et de la gestion des données. L'écran installé directement sur l'appareil permet la visualisation directe des mesures en unités de concentration volumique (en %v pour les composés majeurs et en ppmv pour les composés trace).

L'appareil a une grande capacité de stockage de mesures, de minimum 1 mois pour 1 mesure/seconde (3 mois de stockage pour 1 mesure/3 secondes et ainsi de suite). Les teneurs sont enregistrées en fonction du temps, ainsi que tous les paramètres d'opération de l'appareil (température et pression de la cuve, rendement de la pompe, paramètres des lasers, etc.).

Les données peuvent être enregistrées sous format texte dans une clé USB pour être traitées ultérieurement sur ordinateur. Les données sont facilement transformables sous Excel. On peut choisir le temps d'enregistrement des mesures et la période (par exemple : une mesure toutes les 60 sec du 15/01/2014 au 15/02/2014).

Le traitement des données quand le ProCeas est équipé d'un multiplexeur devient moins évident du fait que l'appareil ne mesure pas les différentes voies de manière simultanée. Il faut faire attention au temps d'enregistrement quand on récupère les données sur la clé USB selon les temps de permutation d'une voie à l'autre.

5.2.7. Etalonnage

Le réétalonnage du ProCeas a été fait après 7 mois d'utilisation afin d'évaluer le degré de difficulté de la procédure.

Trois composés ont été ré-étalonnés :

- H₂S, à partir d'une bouteille étalon de 2000 ppm d'H₂S dans l'azote.
- CO₂ et CH₄, à partir d'une bouteille étalon de 2000 ppm H₂S, 40% CO₂, 45% CH₄.

La procédure d'étalonnage de l'appareil est extrêmement simple et nécessite une faible technicité. Le calibrage de l'appareil est rapide, pouvant durer de 10 à 15 minutes par composé (temps de branchement de la bouteille + temps de stabilisation de la mesure).

Les paramètres d'étalonnage (gain et offset) sont calculés automatiquement par le ProCeas à partir d'une seule mesure. Le gain correspond à la pente de la droite d'étalonnage, et l'offset à l'intersection pour x = 0. Un étalonnage correct doit avoir un gain compris entre 0,9 et 1,1.

Le Tableau 26 montre les gains de l'étalonnage initial (juillet 2013) et du réétalonnage (janvier 2014). Le paramètre offset est 0 dans tous les cas.

Tableau 26. Gain d'étalonnage du ProCeas pour H₂S, CO₂ et CH₄.

Molécule	Gain	
	Etalonnage initial (ap2e)	Réétalonnage (LGCIE)
H ₂ S	0,97	1,0065
CO ₂	1,025	0,9537
CH ₄	1,0	0,9959

5.2.8. Degré de technicité de l'utilisation

Le degré de technicité de l'utilisation du ProCeas est faible si on considère que sa configuration et son installation doivent être réalisées par ap2e. L'installation de l'appareil et du système de prélèvement lors de son déplacement d'un endroit à un autre reste facile.

L'interface homme/machine est claire et intuitive. Les mesures sont affichées directement en temps réel sur un écran tactile dans les unités de % volumique et/ou ppmv, et les mesures en cours peuvent être visualisées graphiquement.

5.3. Comparaison avec d'autres techniques d'analyse des gaz

5.3.1. Comparaison avec la chromatographie gazeuse

Différents appareils d'analyse par chromatographie gazeuse ont été utilisés pour la comparaison avec le ProCeas sur site (biogaz réel) et au laboratoire (gaz étalon). Ces appareils sont :

- un μ GC/TCD/MS mis en œuvre par la Société Explorair pour l'analyse du biogaz d'ISDND sur site, le détecteur μ TCD est utilisé pour la détection de CH₄, CO₂, H₂S et O₂, la spectrométrie de masse pour la détection des COV (dont siloxanes) ;
- un μ GC/TCD mis en œuvre par le LGCIE pour l'analyse du biogaz d'ISDND et des gaz étalon (H₂S, CO₂, CH₄, O₂) en laboratoire ;
- un GC/FPD pour l'analyse de H₂S en laboratoire.

5.3.1.1. Campagne de mesures comparatives sur site

Mesures comparatives sur site avec le μ GC/TCD/MS

La campagne de mesures comparatives sur site avec le μ GC/MS a duré 28 heures et l'appareil a mesuré le biogaz brut séché (4h) et le biogaz en sortie du traitement (24h). Le ProCeas analysait en continu et de manière alternative les biogaz brut et traité. L'adsorbant pour l'épuration du biogaz était en fin de vie pendant cette campagne de mesures. Aussi, la teneur en H₂S en sortie du filtre adsorbant n'était pas nulle, elle a augmenté au fur à mesure que le filtre se saturait. Pendant notre période de mesures du biogaz traité, la teneur en H₂S en sortie du filtre a augmenté de 500 ppm à 1700 ppm (valeurs du μ GC/MS).

– Mesures sur du biogaz brut séché :

Les mesures moyennes du biogaz brut après sécheur avec les deux appareils sont présentées Tableau 27, Figure 55 et Figure 56. Elles sont concordantes pour H₂S et CH₄ (écarts par rapport au ProCeas inférieurs à 1 %). En revanche, l'écart entre les deux appareils est plus important pour CO₂

et dans une moindre mesure pour O₂, atteignant respectivement 9 et -6 %, écarts qui restent cependant acceptables.

L'incertitude du μGC/TCD/MS sur H₂S, CO₂ et CH₄ est de 5 % selon le prestataire d'analyse Explorair. L'incertitude du ProCees est de 2 % selon les spécifications d'ap2e.

Tableau 27. Comparaison mesures du biogaz brut séché avec le ProCees et le μGC/TCD/MS.

Composé	ProCees	μGC/MS	Écart relatif (%)
			$E(\%) = \frac{Pr oCees - (\mu GC / TCD / MS)}{Pr oCees}$
H ₂ S (ppmv)	4376 ± 74	4405 ± 40	-0,7%
CH ₄ (%v)	44,0 ± 0,7	44,1 ± 0,8	-0,3%
CO ₂ (%v)	44,6 ± 0,9	40,6 ± 0,8	9%
O ₂ (%v)	1,8 ± 0,2	1,9 ± 0,3	-6%
H ₂ O (%v)	2,3 ± 0,1	Non mesuré	-

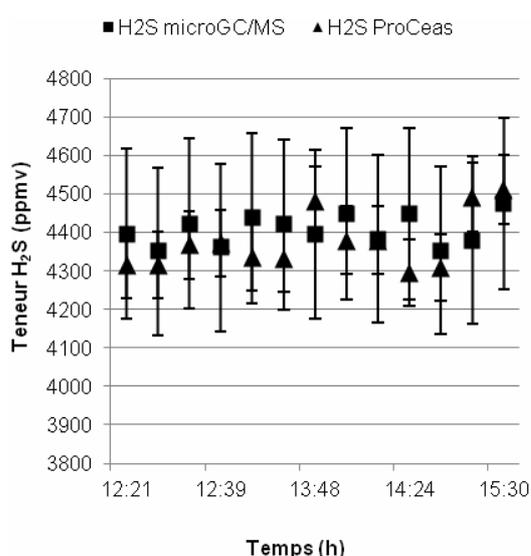


Figure 55. Mesures comparatives d'H₂S dans le biogaz brut d'ISDND avec le μGC/TCD/MS et le ProCees.

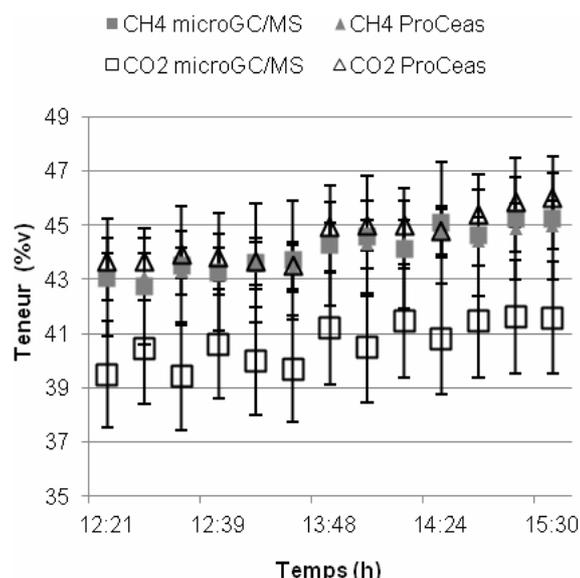


Figure 56. Mesures comparatives de CO₂ et CH₄ dans le biogaz brut d'ISDND avec le μGC/TCD/MS et le ProCees.

– **Mesures sur du biogaz après traitement sur charbon actif d'élimination d'H₂S :**

Les résultats sont présentés Tableau 28, Figure 57 et Figure 58. Les mesures du biogaz après traitement (gamme 400-2000 ppmv) avec les deux appareils diffèrent significativement pour H₂S, l'écart entre les deux techniques par rapport au ProCees est en moyenne de -37 %. Par comparaison,

l'écart obtenu pour une teneur d'H₂S de 4400 ppm environ (biogaz brut) est négligeable. Les deux analyseurs semblent ne pas donner la même réponse sur toute la gamme de concentration d'H₂S dans le cas de l'analyse de ce gaz complexe réel après traitement. Il est cependant difficile de dire si l'écart observé est réellement lié à une différence de réponse selon la gamme de concentration considérée, ou bien si la modification de la qualité du biogaz suite à son passage au travers du lit de charbon actif peut avoir un impact sur la mesure. Une surestimation de la teneur en H₂S par le µGC/TCD/MS et sa ligne de prélèvement en raison d'un éventuel effet mémoire semble peu probable, par ailleurs, il a été vérifié en spectrométrie de masse que la détermination de la teneur en H₂S ne subissait pas d'interférence (aucun autre composé ne sort de la colonne de chromatographie au même temps de rétention).

Tableau 28. Comparaison des mesures ProCeas et µGC/TCD/MS sur biogaz après traitement d'H₂S sur charbon actif.

Composé	ProCeas	µGC/TCD/MS	Écart relatif moyen (%)
			$E(\%) = \frac{Pr\ oCeas - (\mu GC / TCD / MS)}{Pr\ oCeas}$
H ₂ S (ppmv)	Gamme : [400 – 1800]	Gamme : [550 – 2200]	-37%
CH ₄ (%v)	43,2 ± 1,0	43,6 ± 1,7	-0,9%
CO ₂ (%v)	43,9 ± 1,7	40,0 ± 1,4	9%
O ₂ (%v)	1,8 ± 0,5	1,9 ± 0,5	-6%
H ₂ O (%v)	1,7 ± 0,5	Non mesuré	-

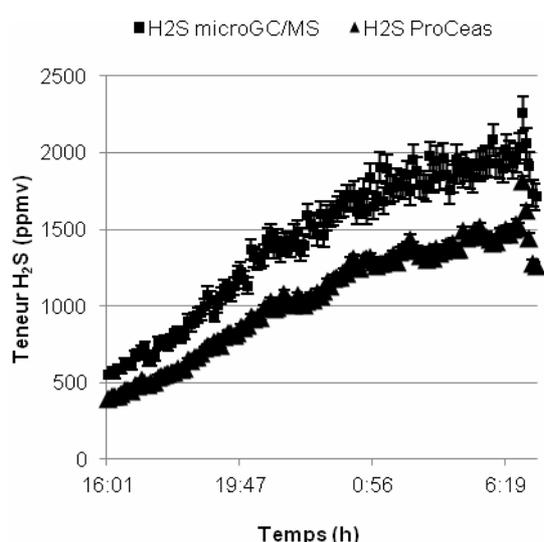


Figure 57. Mesures comparatives ProCeas et µGC/TCD/MS pour H₂S dans le biogaz traité sur charbon actif.

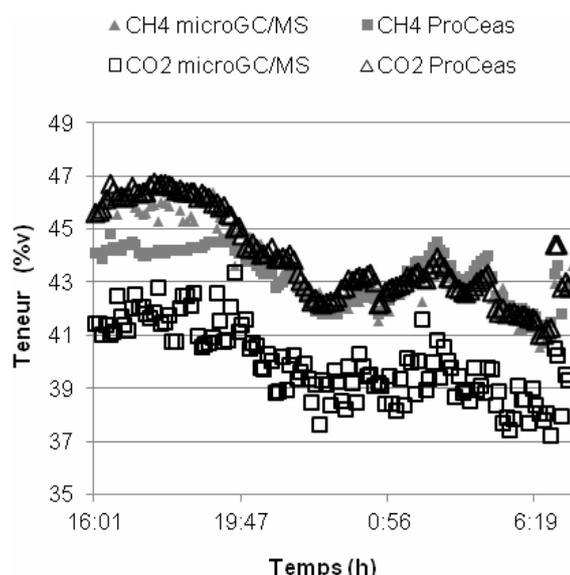


Figure 58. Mesures comparatives ProCeas et µGC/TCD/MS pour CO₂ et CH₄ dans le biogaz traité sur charbon actif.

Pour les trois autres composés, CH₄, CO₂ et O₂, dont les teneurs dans le biogaz traitées sont voisines de celles mesurées dans le biogaz brut, les écarts entre les deux techniques analytiques restent les mêmes : les mesures sont concordantes pour CH₄ (< - 1 %), les écarts sont acceptables pour CO₂ et O₂ (respectivement 9 % et -6 %).

L'écart de 9 % observé sur la mesure de CO₂, que ce soit dans le biogaz brut ou traité, semble lié à l'étalonnage. En effet, celui-ci n'a pas été réalisé à réception de l'appareil sur site, et les données présentées ont été déterminées sur la base de l'étalonnage constructeur (20 %v CO₂ dans N₂). Or, lors de l'étalonnage réalisé postérieurement en laboratoire (40% CO₂ dans matrice biogaz), il s'est avéré que l'étalonnage initial surestimait la teneur en CO₂. Le recalcul de la teneur en CO₂ sur la base de l'étalonnage effectué au laboratoire donne une teneur en CO₂ de l'ordre de 40,85%v, ce qui est plus en accord avec la mesure réalisée par μ GC/TCD/MS (écart 2 %).

Mesures comparatives sur site avec μ GC/TCD

Du biogaz brut séché et du biogaz traité avec un adsorbant alternatif qui retient H₂S ont été analysés sur site avec le μ GC/TCD et le ProCeas. Avec le petit pilote utilisé, la percée en H₂S est rapide, de sorte que la teneur en H₂S en sortie a augmenté de 0 ppm à 900 ppm (valeurs du μ GC) en une vingtaine de minutes. L'incertitude du μ GC/TCD est estimée à 5 % pour CO₂, CH₄ et H₂S > 100 ppmv, à 10 % pour H₂S < 100 ppmv.

– Mesures sur du biogaz brut séché :

Comme présenté Tableau 29, Figure 59 et Figure 60, les mesures sur biogaz brut après sécheur réalisées avec les deux appareils présentent des écarts acceptables pour H₂S et CO₂ (écart relatif par rapport au ProCeas de -9% et 6% respectivement). En revanche, les écarts obtenus pour CH₄ et O₂ sont sensiblement plus élevés atteignant respectivement 14 et -20 %.

Tableau 29. Comparaison des mesures ProCeas et μ GC/TCD sur biogaz brut séché.

Composé	ProCeas	μ GC/TCD	Écart relatif (%) $E(\%) = \frac{\text{ProCeas} - (\mu\text{GC/TCD})}{\text{ProCeas}}$
H ₂ S (ppmv)	3538 ± 7	3845 ± 61	-9%
CH ₄ (%v)	43,9 ± 1,0	37,6 ± 0,2	14%
CO ₂ (%v)	37,3 ± 0,0	35,1 ± 0,1	6%
O ₂ (%v)	3,4 ± 0,0	4,1 ± 0,1	-20%
H ₂ O (%v)	2,3 ± 0,1	Non mesuré	-

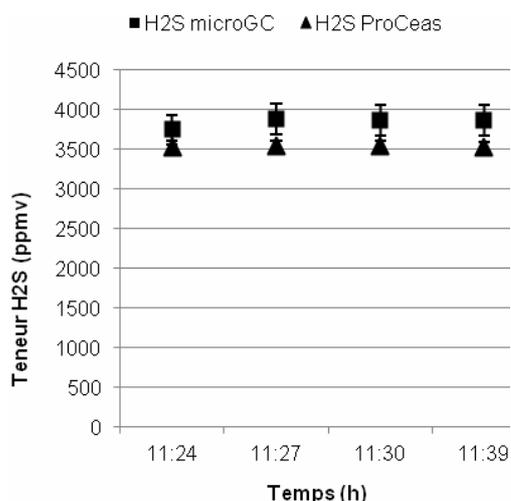


Figure 59. Mesures comparatives ProCeeas et µGC/TCD pour H₂S dans le biogaz brut séché.

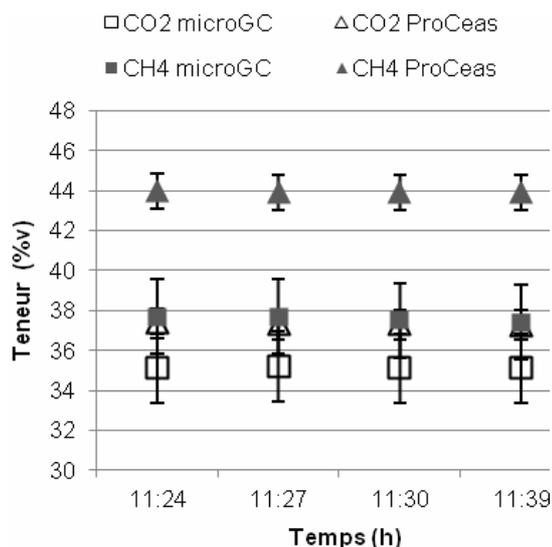


Figure 60. Mesures comparatives ProCeeas et µGC/TCD pour CO₂ et CH₄ dans le biogaz brut séché.

– **Mesures sur du biogaz après traitement sur adsorbant alternatif pour l'élimination d'H₂S :**

De même que pour les mesures comparatives avec le µGC/TCD/MS, les teneurs du biogaz après traitement (gamme 400–1000 ppmv) avec le µGC et le ProCeeas ne sont pas comparables pour H₂S. L'écart entre les deux techniques par rapport au ProCeeas est en moyenne de -27 % (Cf. Tableau 30). La Figure 61 montre que l'écart entre les deux techniques n'est pas constant sur la durée de l'expérience, toutefois, l'écart relatif reste du même ordre de grandeur.

Tableau 30. Comparaison des mesures ProCeeas et µGC/TCD sur biogaz après traitement d'H₂S sur un adsorbant alternatif.

Composé	ProCeeas	µGC/TCD	Écart relatif (%)
			$E(\%) = \frac{Pr\ oCeeas - (\mu GC / TCD)}{Pr\ oCeeas}$
H ₂ S (ppmv)	Gamme : [100 – 700]	Gamme : [70 – 900]	-27%
CH ₄ (%v)	46,0 ± 0,3	38,3 ± 0,3	17%
CO ₂ (%v)	39,6 ± 0,1	35,2 ± 0,2	11%
O ₂ (%v)	2,6 ± 0,0	3,1 ± 0,0	-19%
H ₂ O (%v)	3,7 ± 0,1	Non mesuré	-

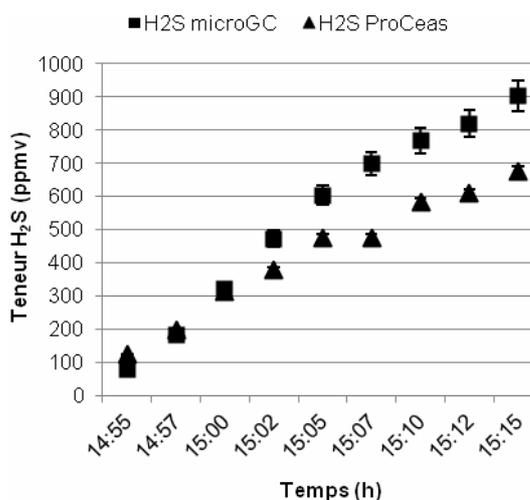


Figure 61. Mesures comparatives de H₂S dans le biogaz traité sur un adsorbant alternatif, avec le ProCeas et le µGC/TCD.

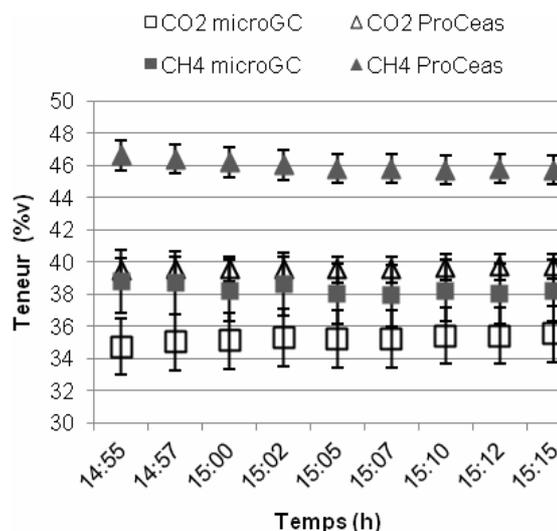


Figure 62. Mesures comparatives de CO₂ et CH₄ dans le biogaz traité sur un adsorbant alternatif, avec le ProCeas et le µGC/TCD.

Pour les autres composés (CH₄, CO₂, et O₂), les écarts sont supérieurs à 10 % (compris entre 10 et 20 %) et, comme illustré sur la Figure 62, relativement constants sur la durée de l'expérience, les teneurs restant elles aussi constantes. Par rapport aux mesures réalisées sur le biogaz brut, l'écart entre les deux techniques pour la mesure de CH₄ est du même ordre de grandeur (14 et 17 % pour les biogaz brut et traité respectivement) ; il en est de même pour la mesure de O₂, avec -20 % pour les mesures sur biogaz brut et -19 % pour les mesures sur biogaz traité.

Pour ce qui est de CH₄, que ce soit sur biogaz brut ou après traitement, le ProCeas est en bon accord avec le µGC/TCD/MS d'Explorair alors que l'écart, bien que comparable avant et après traitement, est sensiblement plus important avec le µGC/TCD du LGCIE, tout en restant acceptable au demeurant (de l'ordre de 15 %).

Conclusion sur les mesures comparatives réalisées sur site

Lors de la comparaison de techniques analytiques mises en œuvre sur un gaz réel, il n'est pas toujours aisé de déterminer la cause des écarts observés. Aussi, afin de déterminer s'il peut y avoir des interférences liées à la matrice complexe du biogaz sur la mesure réalisée par le ProCeas, les spectres d'absorption ont été examinés. Plus précisément, les spectres d'absorption acquis lors de l'analyse du biogaz sur site (pendant la comparaison avec le µGC/TCD/MS) et lors de l'analyse d'une bouteille étalon d'H₂S dans l'azote au laboratoire ont été comparés, ceci pour différentes concentrations en H₂S, comprises entre 500 et 2000 ppmv. L'examen de la Figure 63 qui présente les spectres obtenus pour une concentration en H₂S de 600 ppmv, permet tout d'abord d'affirmer qu'il n'y a aucune interférence spectrale pour la détermination de la concentration en H₂S du biogaz, et ce malgré la complexité de la matrice. Ensuite, les pics obtenus pour la même teneur en H₂S dans l'azote et dans le biogaz sont très similaires, qu'il s'agisse de l'intensité ou de la bande d'absorption. Il semble

donc que la mesure réalisée avec le ProCeas ne subisse pas d'interférence patente liée à la complexité de la matrice. Pour progresser sur cette question, il serait intéressant de pratiquer un étalonnage en matrice réelle.

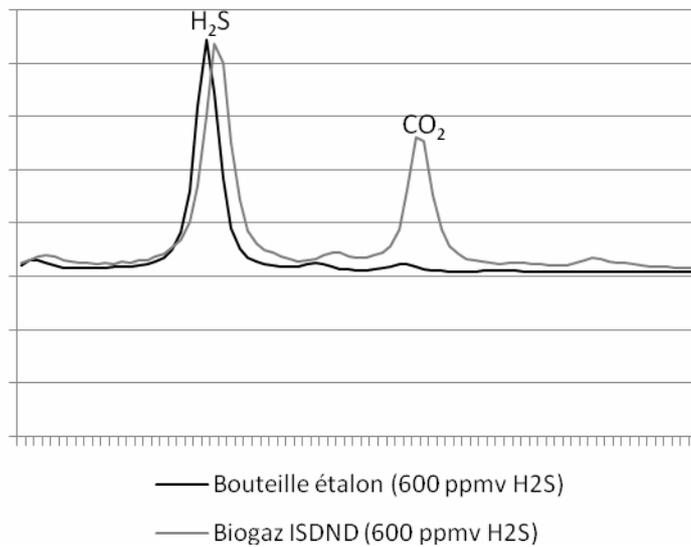


Figure 63. Comparaison des spectres d'absorption acquis par le ProCeas pour des mesures réalisées sur un biogaz et sur une bouteille étalon.

Sur la base des éléments présentés ici, malgré une justesse et une précision du ProCeas jugées très satisfaisante en laboratoire, un écart significatif entre la technique OF-CEAS et la chromatographie gazeuse est constaté sur le biogaz réel, notamment après traitement par des matériaux adsorbants. Or, comme présenté dans le paragraphe suivant, un bon accord entre le ProCeas et la chromatographie gazeuse est observé en laboratoire sur des gaz synthétiques bien connus. Il semble donc qu'au moins l'une des deux techniques subisse une interférence liée à la matrice complexe, et même plus précisément une interférence liée aux composés autres que les majeurs (CO₂ et CH₄). Ce point n'a pas été exploré plus avant dans le cadre de cette étude. Notons tout de même, à titre indicatif, que les mesures de COV réalisées par μ GC/TCD/MS montrent qu'au moment de la campagne de mesures il y avait peu de différences entre les teneurs mesurées en entrée et en sortie de charbon actif.

5.3.1.2. Campagne de mesures comparatives en laboratoire

Des mesures sur des gaz étalon (H₂S dans l'azote et une matrice H₂S-CO₂-CH₄) ont été réalisées avec le ProCeas, le μ GC/TCD et le GC/FPD. Les écarts relatifs des mesures réalisées avec les deux appareils de GC par rapport à celles réalisées avec le ProCeas ont été calculés.

– Mesures d'H₂S seul :

Plusieurs conclusions ont été tirées de cette mesure avec les trois appareils d'analyse de gaz sur des gaz étalon d'H₂S dans l'azote.

D'une part, le ProCneas est l'appareil le plus juste des trois. Les mesures d'H₂S obtenues comprises entre 0 et 2000 ppmv avec le ProCneas sont plus proches des « valeurs vraies ». Les écarts relatifs des mesures du ProCneas par rapport aux étalons sont présentés au paragraphe 5.1.1 (Figure 43).

D'autre part, le ProCneas permet d'analyser toute la gamme 0 – 2000 ppmv d'H₂S, à la différence des deux autres appareils. L'appareil µGC/TCD utilisé a une limite de quantification (LQ) pour H₂S de 50 ppmv (et une limite de détection de 10 ppmv). En dessous de cette limite de quantification, les mesures sont entachées d'une trop grande incertitude. On peut ainsi voir dans le Tableau 31 des écarts relatifs ProCneas-µGC/TCD de 20 à 30% pour des teneurs inférieures à 50 ppmv. L'appareil GC/FPD utilisé permet d'analyser des teneurs en H₂S inférieures à 50 ppmv (LQ : 1 ppmv, LD : < 1 ppmv).

Concernant le µGC/TCD, les résultats montrent que l'appareil sous-estime les teneurs en H₂S de manière générale.

Finalement, on constate un écart relatif tout à fait acceptable, autour de 10%, entre les mesures d'H₂S avec le ProCneas et celles avec la chromatographie gazeuse (µGC/TCD ou GC/FPD).

Le Tableau 31 montre les mesures réalisées avec le ProCneas, µGC/TCD et GC/FPD et les écarts relatifs des deux dernières techniques par rapport au ProCneas.

Tableau 31. Comparaison des mesures ProCneas, µGC/TCD et GC/FPD sur les étalons d'H₂S dans N₂.

Bouteille étalon	Etalon H ₂ S (ppmv)	Mesures H ₂ S ProCneas (ppmv)	Mesures H ₂ S µGC/TCD (ppmv)	Mesures H ₂ S GC/FPD (ppmv)	Ecart relatif ProCneas-µGC/TCD	Ecart relatif ProCneas-GC/FPD
Dilutions de la bouteille « H ₂ S 30 »	0 ± 0	0,4	<i>En dessous de la limite de quantification</i>	0,3	-	9%
	2 ± 0,1	1,5		1,6		-9%
	10 ± 0,5	9,7		9,3		4%
	29 ± 1,4	27,1	18,8	25,5	31%	6%
Bouteille « H ₂ S 30 »	30,4 ± 1,5	28,7	20,3	25,1	29%	13%
Dilutions de la bouteille « H ₂ S 2000 »	50 ± 2	54,7	43,2	48,3	21%	12%
	150 ± 4	151,8	131,0	<i>En dessus de la limite de quantification</i>	14%	-
	300 ± 7	298,1	263,6		12%	
	500 ± 11	494,4	441,6		11%	
	1000 ± 20	992,7	880,9		11%	
	1500 ± 30	1485,4	1319,4		11%	
Bouteille « H ₂ S 2000 »	2087 ± 41,7	2076,8	1854,3		11%	

Rappel : Composition de la bouteille « H₂S 30 » : 30,4 ppmv H₂S dans N₂.

Composition de la bouteille « H₂S 2000 » : 2087 ppmv H₂S dans N₂.

– **Mesures de la matrice H₂S-CO₂-CH₄ :**

Le Tableau 32 synthétise les mesures avec le ProCeas, μ GC/TCD et GC/FPD et les écarts relatifs des deux dernières techniques par rapport au ProCeas. Le GC/FPD disponible n'est pas adapté pour l'analyse du CO₂ et CH₄, le détecteur ne peut analyser que les composés organiques et la méthode chromatographique utilisée n'est pas adéquate pour CH₄.

Il est plus difficile d'apporter des explications sur les résultats obtenus lors de l'analyse de la matrice H₂S-CO₂-CH₄ avec les différents appareils. L'accumulation d'incertitudes (des bouteilles étalon, des dilutions...) fait que souvent il n'est pas possible d'expliquer les écarts entre les appareils.

Le diluteur utilisé ajoute une incertitude à la valeur mesurée, et cela dépend du facteur de dilution. Une grande dilution engendre une incertitude plus grande sur la mesure.

Cependant plusieurs observations méritent d'être extraites de cette campagne comparative. D'une part, de la même façon que pour les mesures d'H₂S seul, le ProCeas est plus juste que les deux autres appareils pour toute la gamme d'H₂S mesurée (Cf. Tableau 32). Il en est de même pour CH₄ lorsque les teneurs mesurées sont supérieures à 9 %, en dessous c'est le μ GC qui est le plus juste. En ce qui concerne le CO₂, d'une manière générale, le ProCeas surestime la valeur attendue dans la gamme étudiée (Cf § 5.2.7). De plus, les concentrations de CO₂ et CH₄ < 3%v mesurées avec le ProCeas présentent un écart très important par rapport à la « valeur vraie », c'est le μ GC/TCD qui est plus juste. Sur ce point, il est important de souligner que, si le ProCeas donne une mesure de CO₂ et CH₄ sur le gamme 0-100 %v, l'appareil a cependant été configuré pour apporter la plus grande précision pour les concentrations attendues dans un biogaz, à savoir 25 à 60 %v pour CH₄ et 28 à 37 %v pour CO₂.

D'autre part, les mesures d'H₂S avec les trois appareils sont concordantes. L'écart relatif par rapport à la mesure du ProCeas est, pour la majorité des mesures réalisées dans la gamme 7,5 – 2000 ppmv, inférieur à ou de l'ordre de 10 %. Toutefois, pour l'analyse de la bouteille étalon « mélange 500 », l'écart entre les deux techniques atteint -17 %, et le ProCeas donne une valeur 15 % inférieure à la valeur "vraie", alors que pour la même concentration d'H₂S dans l'azote, les mesures étaient concordantes et le ProCeas juste. Un écart important est également constaté pour la mesure de 36,3 ppm d'H₂S pour laquelle le ProCeas est juste et l'écart avec les deux autres appareils est de 22%.

Les valeurs mesurées de CO₂ et CH₄ avec le ProCeas et l'appareil μ GC/TCD ont un écart relatif de 8 à 20% (gamme 9 – 40 %v CO₂) et 3 à 23% (gamme 4,4 – 60 %v CH₄), respectivement (Cf. Tableau 32). L'écart entre appareils est plus grand pour les faibles teneurs (fortes dilutions du gaz étalon).

Tableau 32. Comparaison des mesures ProCeaS, $\mu\text{GC/TCD}$ et GC/FPD sur les étalons de la matrice $\text{H}_2\text{S-CO}_2\text{-CH}_4$.

Bouteille étalon	Etalon H_2S dans mélange (ppmv)	Mesures H_2S ProCeaS (ppmv)	Mesures H_2S $\mu\text{GC/TCD}$ (ppmv)	Mesures H_2S GC/FPD (ppmv)	Ecart relatif ProCeaS- $\mu\text{GC/TCD}$	Ecart relatif ProCeaS-GC/FPD		
Dilutions de la bouteille « mélange 500 »	7,5 \pm 0,5	7,3	<i>En dessous de la limite de détection</i>	6,8	-	6%		
	36,3 \pm 2,1	37,9	29,7	29,5	22%	22%		
	112,4 \pm 5,6	100,5	89,9		11%			
	236,2 \pm 8,9	179,9	175,4		2%			
416,5 \pm 19,4	407,7	381,2	6%					
Dilutions de la bouteille « mélange 2000 »	864,0 \pm 32,6	848,8	832,8	<i>En dessus de la limite de quantification</i>	2%	-		
	1384,9 \pm 37,8	1332,8	1357,3		-2%			
Bouteille « mélange 500 »	500,0 \pm 4,5	427,2	498,2		-17%			
Bouteille « mélange 2000 »	2059,0 \pm 41,2	2088,3	2100,6		-1%			
Bouteille étalon	Etalon CO_2 dans mélange (%v)	Mesures CO_2 ProCeaS (%v)	Mesures CO_2 $\mu\text{GC/TCD}$ (%v)		Mesures CO_2 GC/FPD (%v)		Ecart relatif ProCeaS- $\mu\text{GC/TCD}$	Ecart relatif ProCeaS-GC/FPD
Dilutions de la bouteille « mélange 500 »	0,6 \pm 0,0	0,1	0,7		<i>Composé non mesurable avec l'appareil disponible</i>		-376%	-
	2,9 \pm 0,1	1,4	3,1	-127%				
	9,0 \pm 0,2	10,2	8,3	19%				
	18,9 \pm 0,4	18,1	15,1	17%				
Dilutions de la bouteille « mélange 2000 »	8,0 \pm 0,1	9,9	7,8	21%				
	16,9 \pm 0,2	20,0	16,1	20%				
	27,1 \pm 0,3	30,7	25,4	17%				
Bouteille « mélange 500 »	40,0 \pm 0,8	43,1	38,9	10%				
Bouteille « mélange 2000 »	40,3 \pm 0,4	42,0	38,5	8%				
Bouteille étalon	Etalon CH_4 dans mélange (%v)	Mesures CH_4 ProCeaS (%v)	Mesures CH_4 $\mu\text{GC/TCD}$ (%v)	Mesures CH_4 GC/FPD (%v)	Ecart relatif ProCeaS- $\mu\text{GC/TCD}$	Ecart relatif ProCeaS-GC/FPD		
Dilutions de la bouteille « mélange 500 »	0,9 \pm 0,0	0,3	0,9	<i>Composé non mesurable avec l'appareil disponible</i>	-192%	-		
	4,4 \pm 0,1	5,6	4,3		23%			
	13,5 \pm 0,3	13,6	11,7		14%			
	28,3 \pm 0,6	24,6	22,0		11%			
Dilutions de la bouteille « mélange 2000 »	8,9 \pm 0,1	9,9	8,3		16%			
	19,0 \pm 0,2	20,2	17,6		13%			
	30,5 \pm 0,3	31,2	28,5		9%			
Bouteille « mélange 500 »	45,3 \pm 0,9	45,4	43,8		3%			
Bouteille « mélange 2000 »	60,0 \pm 0,6	60,1	58,0	3%				

Rappel : Composition de la bouteille « mélange 500 » : 500 ppmv H_2S , 40%v CO_2 et 59,95%v CH_4 (500 ppm H_2). Composition de la bouteille « mélange 2000 » : 2059 ppm H_2S , 40,3%v CO_2 et 45,3%v CH_4 dans N_2 .

Conclusions sur les campagnes de mesures en laboratoire :

- Les mesures d'H₂S seul et en mélange avec le ProCeas, le µGC/TCD et le GC/FPD sont généralement comprises dans les intervalles d'incertitude de la « valeur vraie » (ou proches). L'écart relatif entre le ProCeas et µGC/TCD pour l'analyse d'H₂S 50 – 2000 ppmv en laboratoire est inférieur à 14%, alors que sur site des écarts pouvant atteindre 37 % ont été constatés (Cf. § 5.3.1.1). Il est ≤13% avec le GC/FPD pour l'analyse d'H₂S sur la gamme 0 – 50 ppmv.
- Le ProCeas surestime la teneur en CO₂ pour la gamme étudiée (Cf. § 5.2.7).
- Les concentrations en CO₂ et CH₄ < 3%v mesurées avec le ProCeas présentent un très grand écart par rapport à la « valeur vraie ».

5.3.2. Comparaison avec les analyses réglementaires des gaz de combustion

Le ProCeas a été adapté directement sur site pour l'analyse de gaz de combustion en sortie du moteur de valorisation afin de comparer les mesures avec celles réalisées par la société CME lors des analyses réglementaires. Ces mesures ont été effectuées une seule fois, pendant 20 minutes. Les moyennes obtenues pour chacun des composés ciblés sont présentées dans le Tableau 33.

Tableau 33. Comparaison des mesures sur les gaz de combustion du moteur avec le ProCeas et d'autres techniques (analyses réglementaires faites par CME).

Composé	ProCeas	Analyses réglementaires	Écart relatif (%)
			$E(\%) = \frac{\text{ProCeas} - \text{autre technique}}{\text{ProCeas}}$
CO (ppmv)	630,1	710,1 (IRND)	-13%
CO ₂ (%v)	11,9	14,9 (IRND)	-25%
O ₂ (%v)	6,4	6,0 (paramagnétique)	6%
H ₂ O (%v)	15,2	14,7 (condensation)	4%

Les mesures présentent un écart relatif moyen de -13 % pour CO, de -25 % pour CO₂, de 6 % pour O₂ et de 4% pour l'eau par rapport au ProCeas. Les écarts mesurés pour l'oxygène et l'eau sont minimes et tout à fait cohérents. Les écarts pour le CO et CO₂, bien que plus élevés ne sont pas aberrants. Cependant, plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces écarts :

- Pour réaliser les mesures sur le gaz de combustion avec le ProCeas, initialement configuré pour l'analyse du biogaz, il a fallu adapter l'appareil. Cette adaptation a consisté en la modification de la température du laser, ce qui a permis d'en modifier la plage d'excursion, de manière à obtenir, sur cette nouvelle plage, à la fois un pic de mesure du CO et un pic de mesure du CO₂ (différent de celui utilisé dans la configuration Biogaz). Cependant, n'ayant pas de bouteille étalon de CO/CO₂ sur place, la calibration a été faite « théoriquement » (ie, sous HITRAN). Il aurait été

préférable de faire une calibration par mesure d'étalon. La calibration « théorique » peut être responsable d'un écart de mesure par rapport à la valeur vraie (il est difficile d'évaluer cet écart).

- Accumulation d'incertitudes (de calibration, des bouteilles étalon, de prélèvement ...)
- L'appareil PG250 de CME pour mesurer par IRND le CO et CO₂ surestimerait le CO₂ à hauteur d'environ 1 %. L'IRND subit la pression de l'échantillon et de la chambre de mesure, ainsi que la température ambiante. Cela induit des erreurs de calibration selon les conditions de pression et de température du site où se font les mesures.
- Lors du prélèvement, il est très important que la canne de prélèvement soit complètement au centre de la cheminée pour éviter des dilutions qui fausseraient les mesures.

Au travers de cette étude comparative, il est intéressant de souligner la rapidité et la facilité d'adaptation du ProCeas pour l'analyse d'une matrice gazeuse différente de celle pour laquelle il a été conçu, même si le fait que la nouvelle matrice contienne des molécules déjà présentes dans le biogaz (CO₂, O₂, H₂O) facilite bien entendu l'adaptation de l'appareil. Par ailleurs, l'analyse avec un seul appareil de tous les composés ciblés constitue un avantage au niveau du transport, de l'encombrement et de la simplicité d'utilisation.

5.4. Le ProCeas pour le suivi process

La mise en œuvre du ProCeas pour l'analyse en continu du biogaz d'ISDND pendant 6 mois (sans arrêt) a prouvé le grand potentiel de l'appareil pour le **suivi process**. La robustesse technique et analytique de l'appareil, ainsi que sa grande dynamique de mesure et son pilotage facile à distance sont des atouts pour le suivi et le monitoring de procédés.

Le fait de disposer d'un multiplexeur permet l'analyse en parallèle du gaz à différentes étapes du procédé. Dans le cas de cette étude, le biogaz brut et après traitement épuratoire a été analysé en continu ce qui a permis d'avoir des informations à la fois sur le procédé épuratoire (rendement et saturation de l'adsorbant, réactions d'adsorption), sur la filière traitement et valorisation (dysfonctionnement du sécheur, arrêts moteur, etc.), et sur les aspects intrinsèques liés à la décharge (variabilité du biogaz, fluctuation de la teneur en O₂ et en eau dans le gaz, etc.).

Nous pouvons d'ailleurs détailler, ci-après, quelques exemples de phénomènes observés sur le biogaz grâce à l'analyse en continu avec le ProCeas.

- **Variabilité jour-nuit du biogaz brut et traité :**

L'analyse en continu du biogaz nous a ainsi apporté des informations inconnues jusqu'à présent sur la variation journalière des teneurs en différents composés du biogaz de décharge. Cette information devient très utile lors du choix du traitement du biogaz, de son optimisation et de son pilotage. La Figure 64 est un exemple de cette variabilité pour H₂S et la teneur en eau dans le gaz.

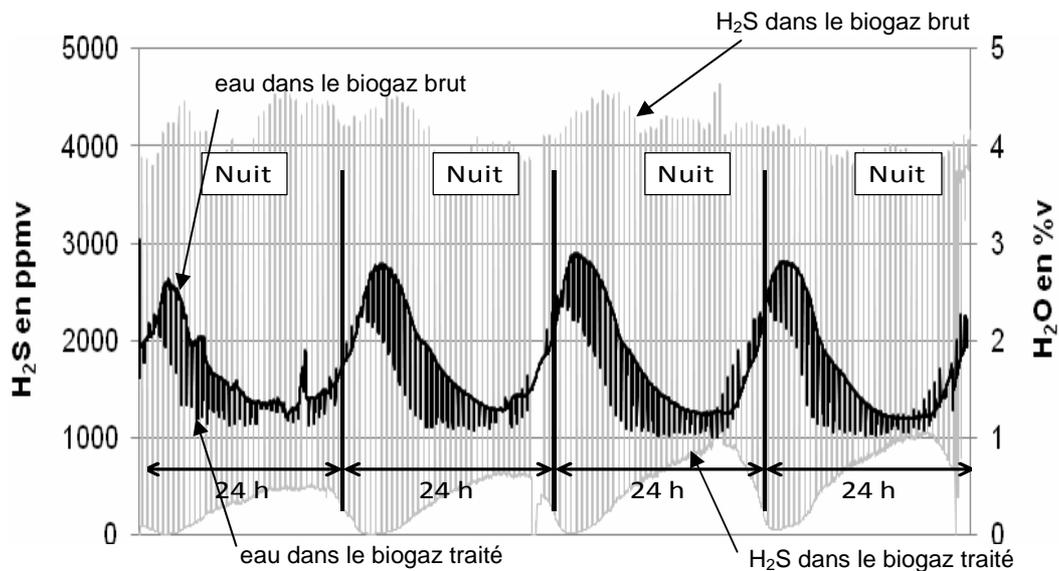


Figure 64. Exemple de fluctuation des teneurs en eau et H₂S dans le biogaz avant et après traitement

- **Détection de panne de sécheur :**

Le contrôle de la teneur en eau dans le gaz est essentiel dans beaucoup de process (afin d'évaluer le rendement de combustion dans le cas de gaz de combustion, ou d'assurer un bon rendement d'adsorption dans les opérations de traitement du biogaz). La Figure 65 présente le suivi (2 jours) de l'eau dans le biogaz avec le ProCeas pour le monitoring du séchage du gaz avant son traitement. La ligne en pointillés représente la teneur en eau maximum du biogaz après sécheur lorsque celui-ci fonctionne. Il a été constaté qu'aux périodes les plus chaudes de la journée, la teneur en eau du biogaz est supérieure à cette limite, pouvant atteindre 3,5 %v, lors de la panne du sécheur.

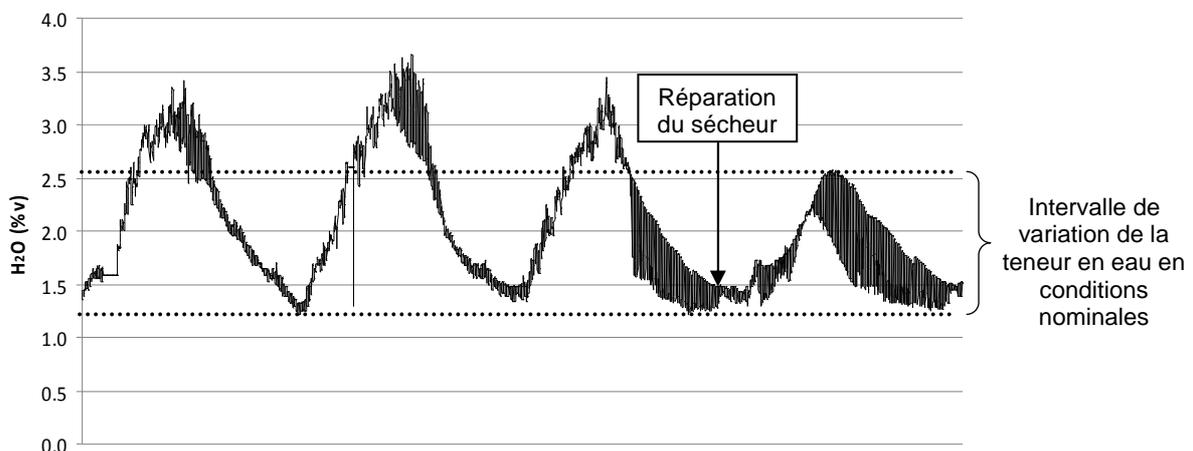


Figure 65. Suivi de l'eau dans le biogaz avec le ProCeas : détection d'une panne du sécheur

- **Arrêt moteur :**

D'autre part, le pilotage à distance du ProCeas a permis de détecter les arrêts du moteur de valorisation du biogaz sans se déplacer jusqu'à la plateforme de valorisation, comme illustré Figure 66. D'autres alarmes peuvent être créées pour une meilleure supervision.

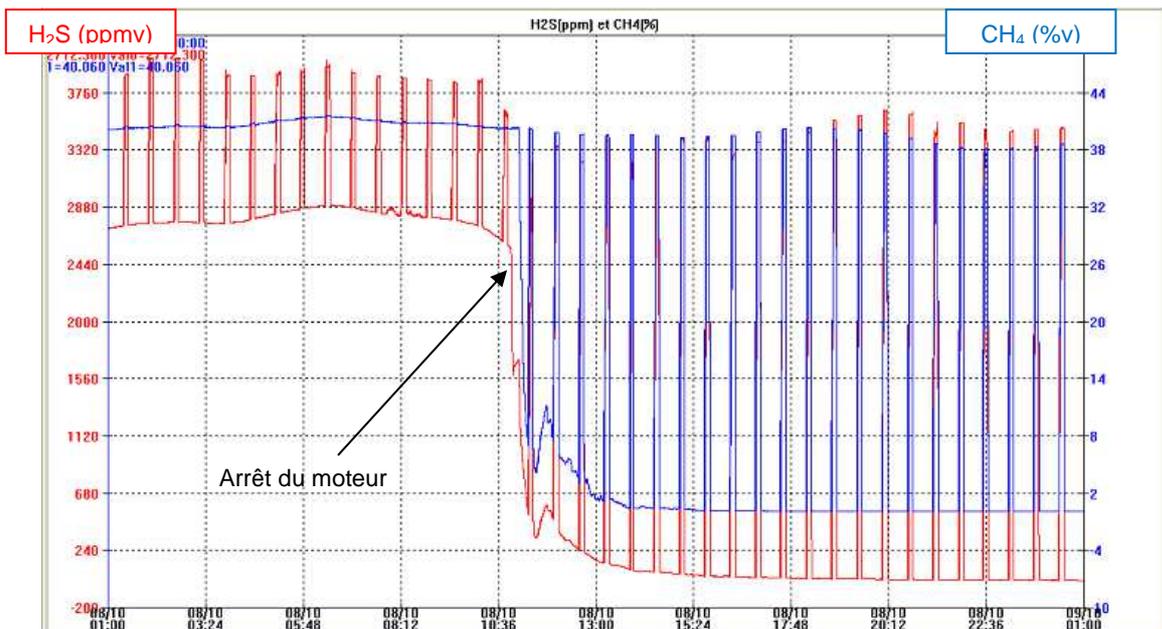


Figure 66. Chute de la teneur CH₄ et H₂S à cause d'un arrêt moteur non-contrôlé

5.5. Récapitulatif des incidents rencontrés lors de l'évaluation du ProCeas

Quelques incidents ont eu lieu pendant la mise en œuvre du ProCeas sur site et au laboratoire. Tous ont été résolus rapidement, soit par nous-mêmes, soit par ap2e. Nous avons voulu les lister ci-dessous.

- **Bug stabilisation température cuve** : montée incontrôlée de la température de la cuve qui a bloqué l'analyse et le démarrage de la pompe. Nombre d'occurrences : 2 fois, une le jour du déplacement du ProCeas du site vers laboratoire, l'autre après avoir éteint l'appareil au laboratoire. Résolution de l'incident : intervention d'ap2e à distance.
- **Court-circuit manchon chauffant** : mauvais contact d'un câble du manchon chauffant situé au niveau de la buse sonique qui a provoqué une coupure de courant dans le local où le ProCeas était installé (sur site). Nombre d'occurrences : une fois, après 3 mois de fonctionnement de l'appareil sur site. Résolution de l'incident : réparation du manchon chauffant par le personnel du laboratoire, redémarrage du ProCeas sans problème après la coupure d'électricité.
- **Encrassement de la buse sonique** : la réponse du ProCeas en cas d'encrassement est très particulière : mesures incorrectes et oscillantes. La société ap2e recommande d'ailleurs un système de rétrosoufflage automatique si le gaz analysé possède un taux de particules élevé. Dans notre cas, nous avons utilisé de l'air comprimé pour déboucher l'orifice de la buse. Une des deux buses soniques s'est encrassée pendant le fonctionnement sur le site, a priori à cause d'un dépôt noir qui se serait formé avant la buse sonique. Résolution de l'incident : débouchage de la buse par le personnel du laboratoire.

- **Entrée d'eau dans la cuve** : Cet incident est survenu lors de mesures réalisées en laboratoire sur un gaz provenant d'une bouteille étalon d'H₂S dans l'azote, saturé en eau à 50 °C par barbotage. Le système de prélèvement utilisé n'était pas protégé contre la condensation d'eau (pas de manchon ni de ligne chauffante). Une gouttelette d'eau s'est formée après la sonde de prélèvement par condensation sur un point froid, et elle a été aspirée par l'appareil dans la cuve. La présence de cette gouttelette d'eau dans la cuve d'analyse a perturbé le trajet optique (TAU) du laser et donc les mesures sur le gaz. Cet événement a confirmé la nécessité d'un manchon chauffant et/ou d'une ligne tracée pour l'analyse de gaz chauds et saturés en eau. Lors d'un tel incident, ap2e conseille de cesser l'analyse et attendre que la gouttelette sèche (minimum 4 heures). Nombre d'occurrences : une fois. Résolution de l'incident : conseil d'ap2e à distance.

- **Interférence entre molécules analysées par le même laser** : il peut y avoir des interférences sur la mesure quand des molécules analysées par la même diode laser possèdent des harmoniques proches. Ainsi, nous avons détecté qu'une concentration élevée d'H₂S dans le biogaz (> 2000 ppm) interfère sur la mesure de CH₄, dont l'harmonique utilisée pour la mesure est proche de celle de H₂S dans la configuration initiale de notre ProCeas (CH₄, CO₂ et H₂S analysés par la même diode laser). Les mesures réalisées sous-estimaient les teneurs en CH₄ lorsque les teneurs en H₂S dépassaient 2000 ppm. Pour la mesure de plusieurs composés en mélange, la configuration optimale du ProCeas doit être déterminée (travail de l'expert). Il est nécessaire pour ce faire d'établir les gammes de concentrations attendues des différents composés visés. Le choix du nombre et du type de diodes nécessaires à l'analyse est important et dépend des gammes de concentrations établies (amplitude de la bande d'absorption) et des harmoniques (bande d'absorption) des différents composés. Résolution du problème : intervention rapide à distance d'ap2e au début de l'étude avec le basculement de la mesure du CH₄ sur le deuxième laser.

- **Teneurs hors de la gamme établie** : le choix de la longueur d'onde est fait selon l'application envisagée : gamme de concentrations des molécules analysées, précision souhaitée, matrice complexe, etc. Pour cette étude, le ProCeas a été configuré au début pour l'analyse d'H₂S sur la gamme 0 - 1000 ppmv. La diode et la longueur d'onde choisie dans un premier temps par ap2e permettait donc la mesure d'H₂S dans le biogaz brut et dans le biogaz traité, ainsi que celle de CO₂ et de CH₄ avec un même laser. Il s'est avéré que, sur le site étudié, la teneur en H₂S dans le biogaz est très variable et qu'elle a fortement augmenté pendant la période de l'étude avec une teneur dans le biogaz brut comprise entre 3500 et 4500 ppmv (d'où la modification de l'appareil mentionnée au point précédent). Lors de l'analyse en continu du biogaz d'ISDND, des bouffées d'un composé à des teneurs hors de la gamme établie ont eu lieu. Nous avons d'ailleurs subi une bouffée d'H₂S dans le biogaz brut à plus de 10 000 ppm, ce qui a perturbé et bloqué les mesures du laser 1 pendant quelques minutes. Le ProCeas peut faire une estimation des teneurs élevées par HITRAN quand le pic d'absorption du composé en question est incomplet (car hors gamme). Cependant, si le dépassement est trop élevé, l'estimation n'est plus possible. Nombre d'occurrences : nous avons subi cet événement une fois.

- **Adaptation/changement de la diode du laser 1 (H₂S, CO₂) au gaz échantillon** : Le choix de la diode laser est fait en fonction du gaz que l'on veut analyser : des molécules et des teneurs. Une diode non adaptée à notre gaz échantillon peut avoir comme conséquence une mesure incorrecte (erreur très élevée). L'ajustement de la température du laser permet d'augmenter la justesse de la mesure. La diode du laser 1 de notre ProCeas n'était pas adaptée à la teneur d'H₂S du biogaz d'ISDND (~ 4000 ppmv). Résolution du problème : intervention d'ap2e pendant une demi-journée sur le site, quelques jours après la mise en œuvre du ProCeas, pour installation d'une diode laser plus adéquate pour la gamme de teneurs d'H₂S dans le biogaz analysé.

5.6. Résumé

Le Tableau 34 ci-après résume les paramètres principaux qui ont été évalués dans cette étude pour le ProCeas.

En lien avec cette étude et à titre d'exemple, le ProCeas apparaît intéressant dans le secteur du biogaz. En effet, il cumule plusieurs avantages : l'analyse multiparamètres (H₂O, H₂S, CH₄, CO₂ et O₂) même sur gaz humide, la robustesse, la fiabilité et une justesse acceptable pour le pilotage d'un procédé (que ce soit la production du biogaz (méthanisation) ou son traitement avant valorisation) ou encore le pilotage d'une valorisation thermique (suivi du process de combustion) ou d'une cogénération (comptage de l'énergie primaire , ajustement de la richesse du mélange air/carburant avant combustion...) Les avantages mentionnés ici sont transposables à bien d'autres secteurs.

Tableau 34. Paramètres d'analyse du ProCeas évalués dans cette étude

Composés mesurés	Configuration biogaz : CH ₄ , CO ₂ , O ₂ , H ₂ S, H ₂ O Configuration gaz de combustion : CO ₂ , O ₂ , H ₂ O, CO
Gammes de gaz étalon évaluées	CH ₄ : 0 – 60 %v CO ₂ : 0 – 40,3 %v H ₂ S : 0 – 2087 ppmv
Gammes de mesure de l'appareil	CH ₄ : 0 – 100 %v CO ₂ : 0 – 50 %v O ₂ : 0 – 20 %v H ₂ O : 0 – 20 %v H ₂ S : 0 – 5 000 ppmv CO : 0 – 1 000 ppmv
Justesse	CH ₄ : ±5% CO ₂ : ±10% H ₂ S : ±1%
Précision	H ₂ S : ±0,2% pour la gamme 10 – 2000 ppmv CO ₂ : ±0,2% pour la gamme 0,6 – 40,3%v CH ₄ : ±0,3% pour la gamme 9 – 60%v
Linéarité	Pour H ₂ S, CO ₂ et CH ₄ la réponse est linéaire dans les gammes évaluées. CH ₄ : R ² = 0.999 CO ₂ : R ² = 0.994 H ₂ S : R ² = 0.997
Dérive de mesure	0% de dérive pendant 24h.
Temps de réponse	1,5 min pour H ₂ S, CO ₂ et CH ₄ . 6 min pour O ₂
Temps de stabilisation au démarrage	1h30

6. Éléments de coût

Le coût d'un Proceas dépend du nombre de composés analysés, des gammes de mesures souhaitées et de la matrice gazeuse. En effet, c'est à partir de ces informations qu'il sera possible pour le fournisseur de déterminer le nombre de diodes (et de cuves) nécessaires, compte tenu notamment de la position des bandes d'absorption dans l'IR et de l'allure des pics attendue. Par exemple, il est possible de mesurer trois composés avec une seule diode, comme c'est le cas pour CH₄, CO₂ et H₂S pour un biogaz dont la teneur en H₂S est « modérée » (0-1000 ppmv). En revanche, deux diodes peuvent être nécessaires pour mesurer deux composés dont les bandes d'absorption sont trop éloignées et ne peuvent être comprises dans la zone d'excursion d'une seule diode, ou bien même pour mesurer un seul composé mais avec une grande précision sur une large gamme de concentrations.

Le Tableau 35 propose des éléments de coût pour différentes configurations d'analyseur, ainsi que pour des équipements connexes, pour des versions « standard » de l'appareil. Des coûts supplémentaires sont à envisager en fonction de la spécificité des conditions d'utilisation envisagées : baie climatisée, ligne tracée, matériau spécifique de la ligne de prélèvement, etc.

Tableau 35. Éléments de coût pour l'achat d'un ProCeas « environné », fournis par ap2e.

	Estimation coûts 2014
Sonde de prélèvement basse pression (avec bride)	1,2 k€
Appareil de mesure	
ProCeas Biogaz CH₄, CO₂, H₂S	36 k€
ProCeas Biogaz CH₄, CO₂, H₂S + O₂	48 k€
ProCeas Biogaz CH₄, CO₂, H₂S + O₂ + NH₃	60 k€
Equipements connexes	
Multiplexeur 3 voies	12 k€
Modem	1 k€
Assistance téléphonique à distance	2 k€/an

Outre le coût d'investissement, il est également nécessaire de prendre en compte pour l'évaluation technico-économique, le coût de fonctionnement d'un appareil. Sur ce point, le ProCeas présente l'avantage de ne nécessiter aucun consommable, et en particulier, par rapport aux techniques chromatographiques, aucun gaz vecteur, pas de colonne. Par ailleurs la maintenance est relativement réduite. Les opérations périodiques identifiées sont le nettoyage des frittés et le changement des membranes de la pompe. La durée de l'étude n'a pas permis d'en estimer les fréquences, mais il est préconisé de changer les membranes de la pompe une fois par an, et pour ce qui concerne le nettoyage des frittés, tout dépend du gaz analysé.

Au niveau du coût de fonctionnement, outre l'achat des consommables, il faut également prendre en compte le coût de la main d'œuvre lors des opérations de maintenance. La robustesse technique du ProCeas et sa très faible fréquence d'étalonnage, alliées au suivi à distance, permettent de réduire significativement le nombre de maintenances nécessaire au bon fonctionnement de l'appareil. Par exemple, le retour d'expérience de SARPI - VEOLIA a révélé que pour l'analyse d'un gaz de combustion, l'utilisation d'un FTIR requiert des opérations de maintenance prédictive toutes les semaines et des opérations de maintenance curative une fois par trimestre à une fois par mois. A titre de comparaison, l'analyse du même gaz par le ProCeas n'a nécessité qu'une opération de maintenance préventive en 6 mois, passé la période de mise au point des conditions de fonctionnement. Toutefois, pour avoir une bonne idée des besoins en maintenance de l'appareil, il convient d'attendre un plus long retour d'expérience (environ deux ans). Si une telle différence au niveau de la maintenance se révélait être conservée sur le long terme, le temps de retour sur investissement du ProCeas se trouverait grandement réduit.

Enfin, autre élément qu'il est nécessaire de prendre en compte lors de l'étude technico-économique : les économies de fonctionnement liées au suivi du process en temps réel, qui peuvent également contribuer à réduire le temps de retour sur investissement. Par exemple, la meilleure connaissance de la qualité du biogaz avant et après traitement sur le site de l'ISDND, grâce au suivi en continu, permettrait d'optimiser la consommation de charbon actif (poste coûteux).

7. Conclusions

L'étude bibliographique présentée dans ce rapport a été consacrée à la description de différentes méthodes analytiques disponibles pour l'analyse de composés gazeux majeurs et/ou mineurs présents dans des effluents gazeux complexes : les méthodes électrochimiques, chromatographiques et, de façon plus approfondie, les méthodes spectrométriques. Parmi ces dernières, l'attention a été portée sur la chimiluminescence, la fluorescence UV, l'absorption UV et UV-DOAS, et enfin sur les différentes techniques basées sur l'absorption des rayonnements IR à savoir : l'IRND, la FTIR, la TDLAS, l'IR photoacoustique, les spectrométries utilisant des cavités résonantes CRDS et CEAS et enfin le couplage réaction optique / cavité résonante OF-CRDS et OF-CEAS. Les points forts et points faibles de chacune de ces techniques ont été soulignés, les gammes de mesure et les précisions afférentes ont ainsi pu être recensées. Toutefois, force est de constater que l'évaluation des différentes techniques repose presque toujours sur des études menées en laboratoire sur des gaz simples, et par conséquent il est difficile d'obtenir des données sur gaz réel. Or, la réponse d'un appareil pour l'analyse d'un composé donné est susceptible d'être influencée par la présence d'une matrice complexe.

Tout l'enjeu des analyseurs de matrices complexes est de pouvoir analyser avec précision un composé gazeux majeur ou mineur sans interférence avec les nombreux autres composés

présents. Dans cette optique, l'amélioration de la résolution spectrale et de la sensibilité grâce à la technique spectrométrique OF-CEAS, permet en effet l'analyse en continu de composés gazeux majeurs ou à l'état de trace parmi une quinzaine proposée actuellement. L'appareil accède à des raies fines, même de faible intensité, sans interférence due à l'absorption des autres constituants du mélange gazeux.

Compte tenu des atouts de la technique OF-CEAS détaillés dans l'étude bibliographique, il est apparu primordial de recueillir le retour d'expériences d'industriels vis-à-vis de cette technique, de compléter ces observations et d'éprouver cette technique par une étude expérimentale au laboratoire et sur site en conditions industrielles, au regard de différents critères retenus. Ceux-ci sont analytiques (robustesse analytique, linéarité, précision et justesse) et techniques (robustesse technique, autonomie, pilotage à distance, exploitation des données et inertie de mesure).

Un ProCeas a ainsi été mis à disposition du laboratoire par ap2e pour la durée de l'étude (location). Il a été testé au laboratoire et sur site selon deux configurations, l'une pour l'analyse du biogaz (molécules ciblées : CH₄, CO₂, O₂, H₂O et H₂S), et l'autre, moyennant quelques adaptations et modifications, pour analyser ponctuellement un gaz de combustion (molécules ciblées : CO₂, CO, O₂, et H₂O). Différentes expériences, détaillées dans la dernière partie de ce rapport, ont ainsi été conduites avec l'objectif d'examiner les critères analytiques et techniques préalablement définis.

Le ProCeas dédié à l'analyse du biogaz a été dans un premier temps testé sur un site industriel pendant une longue période, dans un second temps, il a été amené au laboratoire pour une évaluation en conditions contrôlées. La deuxième configuration, pour l'analyse de gaz de combustion, a été testée ponctuellement sur le même site industriel pendant une journée.

Pour ce qui est des critères analytiques, la justesse et la précision du ProCeas ont été estimées satisfaisantes avec un écart à la valeur vraie toujours inférieur à 10 % pour H₂S (que ce soit dans l'azote ou dans une matrice CO₂/CH₄) et une précision cohérente avec l'intervalle d'incertitude de la bouteille étalon et du diluteur. Pour CO₂ et CH₄, la justesse et la précision sont satisfaisantes pour des teneurs supérieures à 10 %, en deçà, les écarts à la valeur vraie augmentent et la précision diminue (probablement du fait de l'incertitude du diluteur). Cependant, la linéarité est très bonne sur l'ensemble de la gamme de mesure testée 0-2000 ppmv pour H₂S, 0-40%v pour CO₂ et 0-60 %v pour CH₄. Par ailleurs, aucune influence du débit de l'échantillon sur la réponse de l'appareil n'a été constatée, aucun effet mémoire et aucune dérive sur 24 heures non plus. Le temps de réponse est inférieur à 2 minutes pour H₂S, CO₂, CH₄ et H₂O, il est compris entre 3 et 6 min pour O₂, la dynamique de mesure est très grande puisqu'une variation de concentration est perçue instantanément.

En ce qui concerne les critères techniques, l'appareil s'est révélé autonome, robuste et simple d'utilisation. Son autonomie est directement liée au fait qu'aucun consommable n'est

nécessaire à son fonctionnement (contrairement à la chromatographe en phase gazeuse, par exemple) et qu'il n'a pas non plus besoin de calibration régulière (comme c'est le cas avec la FTIR notamment). De plus, le pilotage à distance, outre le suivi, permet de diagnostiquer et même souvent de résoudre les problèmes sans déplacement sur site. Pour ce qui est de la robustesse technique, il a été constaté qu'au bout de six mois d'analyse continue d'un biogaz (gaz humide et corrosif) ni les miroirs du système optique, ni les membranes de la pompe n'ont subi de dommages, et que le système de prélèvement basse pression dans sa version standard convenait à l'application (un débouchage en six mois, malgré la présence de poussières). Il doit d'ailleurs être souligné que ce système de prélèvement constitue l'un des points forts de l'appareil : il permet d'éviter la condensation de la vapeur d'eau sans avoir recours à une ligne chauffée, la vitesse sonique de prélèvement contribue à la grande dynamique de mesure de l'appareil. Par ailleurs, en conditions industrielles, il a pu être vérifié que le fonctionnement du ProCeas n'est pas perturbé ou que l'appareil réagit bien lors d'incidents extérieurs à la chaîne analytique (panne du sécheur, coupure d'électricité, arrêt du moteur de valorisation du biogaz). En outre, moyennant certaines précautions, l'appareil est transportable. Enfin, si la configuration de l'appareil relève de la compétence du spécialiste, son utilisation est très simple, que ce soit du point de vue de l'installation, du contrôle ou du pilotage, comme pour le traitement des données.

Lors de l'étude opérationnelle, la technologie OF-CEAS a également été évaluée comparativement aux techniques usuelles d'analyse de gaz : la chromatographie en phase gazeuse pour le biogaz (réel ou synthétique), l'IRND pour le gaz de combustion. D'une manière générale, une bonne concordance a été observée, excepté pour la mesure d'H₂S dans le biogaz après traitement sur matériau adsorbant (que ce soit un charbon actif ou un matériau alternatif). Ni l'examen des chromatogrammes d'une part, ni celui des spectres d'autre part, n'ont permis d'identifier la cause de l'écart observé : aucune interférence n'a pu être mise en évidence. Il semble cependant qu'au moins l'une des deux technologies voie sa réponse impactée par la complexité de la matrice, dans la mesure où une bonne concordance est observée en laboratoire. Par ailleurs, compte tenu de la complexité du biogaz, les phénomènes qui ont lieu à l'intérieur des lits d'adsorbants ne sont pas parfaitement connus. Un approfondissement des connaissances tant du point de vue de l'adsorption du biogaz réel que de l'analyse de celui-ci via des expérimentations spécifiques serait nécessaire.

En complément, le Tableau 36 synthétise les points forts et points faibles identifiés pour la technologie OF-CEAS lors de son évaluation opérationnelle sur site pendant 6 mois et au laboratoire.

Tableau 36. Points forts et faibles identifiés lors de l'évaluation opérationnelle du ProCeas

POINTS FORTS IDENTIFIES	POINTS FAIBLES IDENTIFIES
<ul style="list-style-type: none"> - Mesure en continu - Possibilité d'analyse de nombreuses molécules - Mesure directe de l'eau - Intérêt de travailler à basse pression (une mesure par seconde, très faible débit d'échantillonnage, pas besoin de ligne chauffée) - Enregistrement des mesures - Facilité d'utilisation et gestion des mesures. Interface très conviviale - Transportable - Pas de consommables 	<ul style="list-style-type: none"> - Besoin d'assistance car technologie relativement complexe et faisant appel à des réglages fins. Les spectres sont difficilement interprétables par un profane, c'est un travail d'expert, ce qui au demeurant est également valable pour les techniques optiques concurrentes. - Sensible aux vibrations, précautions nécessaires lors du transport (risque de décalage du laser). - Traitement des données lourd lorsqu'on utilise un multiplexeur. - Pas destiné au diagnostic de gaz inconnus.
<ul style="list-style-type: none"> - Peu de nécessité de calibration. Calibration très facile. - Temps de réponse à 90% de la mesure stable de quelques minutes - Grande sensibilité et dynamique de mesure (secondes) - Grande linéarité pour tous les composés analysés (H₂S, CO₂, CH₄) - Pas d'effet mémoire - Pas d'effet matrice entre les composés analysés - Pas besoin de ligne chauffée (80°C) pour des gaz condensables, une ligne tracée (40-50°C) est suffisante selon les conditions climatiques grâce au système de prélèvement à basse pression - Pilotage et maintenance à distance - Appareil très intéressant pour le suivi process - Appareil très précis - Appareil adaptable à différentes gammes de mesure selon la précision souhaitée (choix de la température du laser) - Appareil potentiellement adaptable pour l'analyse d'autres molécules dans certaines limites 	<div style="text-align: center; background-color: #92d050; padding: 5px;">POINT DE VIGILANCE IDENTIFIE</div> <ul style="list-style-type: none"> - Sensible à la température ambiante : il est nécessaire de prendre en compte les conditions d'utilisation envisagées afin de prévoir une baie d'analyse climatisée pour accueillir le ProCeas si nécessaire.

Enfin, la technologie OF-CEAS permet actuellement d'analyser une quinzaine de composés. L'éligibilité d'une molécule dépend de l'adéquation de ses bandes d'absorption à la zone d'excursion des diodes laser disponibles. Or, le développement de nouveaux types de diodes devrait permettre d'élargir la gamme de composés analysables par OF-CEAS, notamment à des molécules possédant plus de trois atomes de carbone. Dans le domaine du biogaz, exemple d'application de la présente étude, il serait très intéressant, en plus des composés qu'il est actuellement possible d'analyser (H_2S , CO_2 , CH_4 , mais aussi H_2O et O_2), de pouvoir suivre certains siloxanes.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Arslanov D. D., Spunei M., Ngai A. K. Y., Cristescu S. M., Lindsay I. D., Persijn S. T., Boller K. J. et Harren F. J. M., Rapid and sensitive trace gas detection with continuous wave optical parametric oscillator-based wavelength modulation spectroscopy. *Appl. Phys. B* 103, 223-228, 2011.

Baer D. S., Paul J. B., Gupta M. et O'Keefe A., Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy. *Appl. Phys. B* 75, 261-265, 2002.

Balambois F., Lasers accordables. *Techniques de l'ingénieur*, 2012.

Catoire V., Mesures in situ par spectroscopie laser. *LPC2E*. 2009.

Chatain V., Ohannessian A. et Germain P., Valorisation du biogaz et traitements épuratoires. In : R. Moletta (Ed.), *La méthanisation*, Paris, France : Lavoisier Tec & Doc, 463-481, 2008.

Chatain V., Ohannessian A. et Germain P., Valorisation du biogaz et traitements épuratoires. In : R. Moletta (Ed.), *La méthanisation*, 2^{ème} édition, Paris, France : Lavoisier Tec & Doc, 459-478, 2012.

Chottier C., Composés Organiques Volatils du Silicium et sulfure d'hydrogène : analyse-traitement-impact sur la valorisation des biogaz. Thèse LGCIE. Lyon : INSA de Lyon, 2011, 264 p.

Crawley L.H., Application of Non-Dispersive Infrared (NDIR) Spectroscopy to the Measurement of Atmospheric Trace Gases. Rapport de master, University of Canterbury, Christchurch, New Zealand, 2008.

D'amato F. et de Rosa M., Tunable diode lasers and two-tone frequency modulation spectroscopy applied to atmospheric gas analysis. *Optics and Lasers in Engineering* 37 (2002) 533–551.

Ecole des Mines de Saint Etienne, Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation. *Analyse des gaz. Axe Génie des Procédés*, centre SPIN , 1999.

Elster M. B., Griffith D. W. T., Wilson S. R. et Steele L. P., Precision Trace Gas Analysis by FT-IR Spectroscopy. 1. Simultaneous Analysis of CO₂, CH₄, N₂O, and CO in Air. *Anal. Chem.* 72, 206-215, 2000.

Engel G. S., Drisdell W. S., Keutsch F. N., Moeyr E. J. et Anderson J. G., Ultrasensitive near-infrared integrated cavity output spectroscopy technique for detection of CO at 1.57 μm : new sensitivity limits for absorption measurements in passive optical cavities. *Appl. Opt.* 45, 9221-9229, 2006.

EPA. Electric Power and Heat Production Using Renewable Biogas at a Dairy Farm. Greenhouse Gas Technology Center Southern Research Institute. SRI/USEPA-GHG-QAP-24, mars 2004.

Fischer C., Sorokin E., Sorokina I. T. et Sigrist M. W., Photoacoustic monitoring of gases using a novel laser source tunable around 2.5 μm . *Optics and Laser in Engineering*, 43, 573-582, 2005.

Germain P., Métivier-Pignon H. et Chatain V., Diagnostic « qualité » d'un biogaz en vue de sa valorisation - Focus sur les problématiques associées à la présence de silicium et de soufre. In : R. Moletta (Ed.), *La méthanisation*, 3^{ème} édition, Paris, France : Lavoisier Tec & Doc, 2014, *sous presse*, 21 p.

Gherman T. and Romanini D. Mode-locked cavity-enhanced absorption spectroscopy, *Optics Express*. vol. 10, pp. 1033-1042, 2002.

Godard. A., Enjeux des OPO en IR pour les applications de détection et d'analyse de gaz. ONERA/DMPH. 28 et 29 juin 2012, Grenoble.

Godet Y. (Ineris). Evaluation d'un analyseur de NO/NOx par chimiluminescence. DRC-03-39214-AIRE N°443c/YGo, 2003.

Grouiez B., Application des lasers à cascade quantique pulsés à l'étude de l'atmosphère. PhD Thesis, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2008.

Hamilton D.J., Nix M.G.D., Baran S.G. et Hancock G., Optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy (OF-CEAS) in a ring cavity. *Appl Phys B* 100 : 233–242, 2010.

Heard D.E., Analytical techniques for atmospheric measurement. Blackwell publishing, Oxford, 2006.

Hodgkinson J. et Tatam R.P., Optical gas sensing: a review. *Meas. Sci. Technol.*, 24, 59p, 2013.

Kassi S. et Romanini D., Spectromètre laser à Amplification Résonante d'Absorption. Applications à la mesure de trace de gaz. *Techniques de l'ingénieur*, 2008.

Lehmann K. K. Ring-down cavity spectroscopy cell using continuous wave excitation for trace species detection. U.S. patent number 5 528 040, June 18, 1996.

Macko P., Romanini D., Mikhailenko S. N., Naumenko O. V., Kassi S., Jenouvrier A., Tyuterev V. G. et Campargue A. High sensitivity cw-cavity ring down spectroscopy of water in the region of the 1.5 microns atmospheric window. *J. Mol. Spectrosc.*, **vol. 227**, pp. 90-108, 2004.

Majcherova Z., Macko P., Romanini D., Perevalov V. I., Tashkun S. A., Teffo J.-L. et Campargue A. High-sensitivity cw-cavity ringdown spectroscopy of $^{12}\text{CO}_2$ near 1.5 μm . *J. Mol. Spectrosc.*, **vol. 230**, pp. 1-21, 2005.

Mauger S. (Ineris). Risques liés aux procédés de méthanisation de la biomasse et des déchets. Opération B : évaluation des performances métrologiques d'appareils de mesure d' H_2S dans le biogaz. DRA11-111873-05940A, 2011.

Morville J. Injection des cavités optiques de haute finesse par laser à diode – Application à la CW-CRDS et à la détection de traces atmosphériques. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2001.

Morville J., Romanini D., Kachanov A. et Chenevier M. Two schemes for trace detection using cavity ring-down spectroscopy. *Appl. Phys. B*, **vol. 78**, pp. 465-476, 2004.

Morville J., Kassi S., Chenevier M. et Romanini D. Fast, low-noise, mode-by-mode, cavity-enhanced absorption spectroscopy by diode-laser self-locking. *Appl. Phys. B*, **vol. 80**, pp. 1027-1038, 2005.

Motto-Ros V. Cavités de haute finesse pour la spectroscopie d'absorption haute sensibilité et haute précision : Application à l'étude de molécules d'intérêt atmosphérique. Université Claude-Bernard, Lyon I, 2005.

O'Keefe A. Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption. *Chem. Phys. Lett.* 293, 331-336, 1998.

Pradhan M., Aziz M.S.I., Grilli R. et Orr-Ewing A.J., *Environ. Sci. Technol.* 42, 7354, 2008.

RECORD, Surveillance des rejets de polluants organiques et inorganiques dans les milieux fluides. Méthodes existantes et en développement. 2013, 548 p, N° 11-0142/1A.

Rella C. W., Crosson E. R., Dayton D., Green R., Hater G., Lafleur R., Merrill R., Tan S. M., et Thoma E. An acetylene tracer based approach to quantifying methane emissions from distributed sources using Cavity Ring-Down Spectroscopy. 2010.

Romanini D., Kachanov A. A., Sadeghi N., et Stoeckel F. CW-cavity ring down spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, **vol. 264**, pp. 316-322, 1997.

Rouessac F. et Rouessac A., Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes, Ed. Dunod, 5^eéd, 2000.

Simpson W.R., Continuous wave cavity ring-down spectroscopy applied to *in situ* detection of dinitrogen pentoxide (N₂O₅), Rev. Sci. Instrum., 74, 3442, 2003.

Toupance G., Person A. et Marfaing H., Pollution atmosphérique gazeuse. Principes de mesure. Techniques de l'ingénieur, 2004.

Toupance G., Person A., Le Moullec Y., Masclet P. et Perros P. E., Pollution atmosphérique gazeuse – Mesure des gaz. Techniques de l'ingénieur, 2004.

Zeninari V., Spectrométrie photoacoustique. Application à l'analyse de gaz. Techniques de l'ingénieur, 2007.

ANNEXES

ANNEXE 1. Synthèse comparative techniques d'analyse de gaz

Le Tableau 37 présente les caractéristiques des différentes techniques traitées dans l'étude bibliographique. Les techniques spécifiques sont rassemblées dans la partie A du tableau et les autres techniques sont traitées dans la partie B. Les données du tableau ne sont pas exhaustives dans la mesure où de très nombreux modèles existent pour certaines techniques. La plupart des analyseurs possèdent une connexion Ethernet pour un suivi à distance. Par ailleurs, les appareils ne nécessitent pas en général une haute qualification du personnel utilisateur car les constructeurs les ont simplifiés au maximum.

Les éléments analysés annoncés ne sont pas proposés par tous les modèles, comme par exemple H₂S qui n'est pas analysé par tous les appareils d'absorption UV ou par tous les analyseurs FTIR. De même, la liste de toutes les espèces analysables par certaines techniques n'est pas complète car trop importante. Ce cas est symbolisé par des points de suspension.

L'analyse de l'eau est proposée par plusieurs techniques mais il convient de vérifier auprès du fournisseur s'il s'agit d'une analyse qualitative ou quantitative.

Certaines méthodes ont fait l'objet d'une normalisation soit pour l'analyse des espèces émises par des sources fixes soit pour l'analyse des espèces dans l'air ou dans le gaz naturel, ce qui est précisé dans le tableau. Certains fournisseurs ont obtenu des agréments pour leur appareil comme par exemple l'UV 3000C de chez Cerex qui a obtenu l'agrément de l'EPA. Cette information n'est pas précisée dans le tableau car nous ne pouvons faire la liste exhaustive des appareils existants.

Les gammes de mesure sont variables et fonction de l'espèce analysée et peuvent être différentes selon le constructeur. Dans le tableau, les valeurs annoncées recouvrent les plages toutes espèces confondues.

Il faut être prudent quant à l'interprétation des limites de détection car celles-ci sont déterminées dans un cas idéal avec des bouteilles étalon qui sont loin de reproduire les matrices complexes. Il en est de même pour la linéarité, la précision et le temps de réponse car ce sont des paramètres pouvant ne pas être vérifiés sur le terrain avec des gaz complexes. Notamment, avec un gaz complexe, il peut y avoir un effet mémoire qui nécessite un balayage des cellules de mesure avant toute analyse.

Les interférences citées dans le tableau sont décrites dans les documentations techniques. Cependant, l'expérience et la bibliographie portant sur l'analyse de l'air nous permettent de préciser si une interférence est possible bien qu'elle ne soit pas confirmée.

L'étalonnage de ces appareils d'analyse des gaz est effectué avec une seule bouteille étalon en général. L'équation de droite permettant l'analyse quantitative est donc obtenue avec le point « 0 » et le point étalon. La linéarité d'une telle droite est donnée pour une gamme de mesure spécifique. Les appareils peuvent être contrôlés à la périodicité souhaitée par l'utilisateur en analysant lui-même une bouteille étalon certifiée. Le système peut être automatisé. Ce contrôle peut servir de nouvelles données pour un nouvel étalonnage. Par contre, l'étalonnage de certains appareils ne peut se faire que chez le fournisseur, auquel cas, cela est précisé dans le tableau. D'autres appareils permettent un contrôle interne régulier grâce à des cellules de référence incorporées dans le montage.

Les techniques CRDS et OA-ICOS ne sont pas présentées dans le tableau car elles ne sont pas appliquées à l'heure actuelle à l'analyse des gaz de process.

Tableau 37. Caractéristiques des techniques d'analyses spécifiques des 10 gaz ciblés par notre étude (CH₄, CO₂, H₂O, H₂S, CO, SO₂, SO₃, NO, NO₂ et N₂O)

	Electrochimie	Chimiluminescence	UV DOAS	fluorescence UV	IRND
Mesure in situ et/ou en mode extractif, mesure continue ou discontinue	mode extractif mesure discontinue	extractif mesure continue	in situ et extractif continu	extractif discontinu	in situ et extractif continu
Eléments analysés (<i>en gras les espèces ciblées dans l'étude</i>)	CO H₂S NO NO₂ SO₂ Cl ₂ ClO ₂ H ₂ HCl NH ₃ O ₂ O ₃ ...	NO NO₂ NO_x NH ₃ , amine	NO NO₂ SO₂ O₃, NH₃ benzène, toluène	SO₂ H₂S	CH₄ CO₂ H₂S H ₂ O ₂ C _n H _m
Normalisation	non	NF EN 14792 (2006)	non	SO ₂ dans l'air : NF X 43-019 (1983)	CO : NF EN 15058 (2006)
Gamme de mesure	0-500-1000-10000 ppmv	0-4 ppmv ou 0-10%	0-1000 ppmv	0-10 ppb à 0-10 ppm	0-2% pour H ₂ S 0-100% pour autre
Limite de détection constructeur		< 1 ppb	quelques ppb	2 ppb	
Linéarité constructeur		1 %		± 1 %	
Précision constructeur	± 2 à 5 %	< 1 %	± 1 %	± 1 %	± 2 %
Temps de réponse constructeur	quelques secondes à plusieurs minutes	quelques secondes	< 1 s	quelques minutes	< 1 s
Débit de prélèvement	< 1L/min	0.5 L/min		1 L/min	
Pression max. relative de l'échantillon	P atmosphérique	700 mbar	300 mbar en mode extractif	P atmosphérique	P atmosphérique
Interférence	humidité, T, P, effet mémoire	CO ₂ possible		CO ₂ H ₂ O O ₂	
Etalonnage	régulier	régulier			régulier
Maintenance	cellule de mesure à changer tous les 3 ans	faible	lampe UV à changer tous les 2 ans	lampe UV à longue durée de vie	faible
Coût de fonctionnement	néant	bouteille d'air pour le générateur d'O ₃ (500 ml/min)	néant	néant	néant

Tableau 37. Caractéristiques des techniques d'analyses globales des 10 gaz ciblés par notre étude (CH₄, CO₂, H₂O, H₂S, CO, SO₂, SO₃, NO, NO₂ et N₂O)

	Chromatographie	FTIR	IR PAS	TDLAS	OF-CEAS
Mesure in situ et/ou en mode extractif, continue ou discontinue	mode extractif mesure discontinue	in situ et extractif en continu	mode extractif continu	in situ mesure continue	extractif continu
Éléments analysés (<i>en gras les espèces ciblées dans l'étude</i>)	CH₄ CO CO₂ H₂S N₂O SO₂ O ₂ N ₂ COS ...	CH₄ CO CO₂ H₂O NO NO₂ N₂O SO₂ H₂S NH ₃ HCl ...	CH₄ CO CO₂ H₂O H₂S NO NO₂ N₂O SO₂ NH₃ SF₆ ...	CH₄ CO CO₂ H₂O H₂S NO NO₂ O ₂ HF NH ₃ HCl HCN	TOUS + C₂H₄ NH₃ HCl HF H ₂ O ₂ COS ...
Normalisation	CH ₄ : NF EN ISO 25140 (2010) SO _x dans le gaz naturel : NF EN ISO 19739 (2006)	non	non	non	non
Gamme de mesure	0-100% selon composé et configuration	0-30% selon composé	4 décades	réglable	6 décades
Limite de détection constructeur	quelques ppm	ppb à ppm	dizaine de ppb à < ppm	quelques ppm (dépend du trajet optique dans la conduite)	sub ppb à plusieurs centaines de ppb
Linéarité constructeur		< 2 %		> 1 %	1 %
Précision constructeur	± 2 %			± 2 à 5 %	< 1 %
Temps de réponse constructeur	2 min à plusieurs dizaines de min	< 1 min	< 1 min	1s	< 1 s
Débit de prélèvement	50-200 ml/min	400 ml/min		non concerné	50 ml/min
Pression max. relative de l'échantillon	2 bars voire 20 bars	1.5 bar	P atmosphérique	1 à 5 bars	
Interférence	néant	< 2% pour une variation de T de 10 °C. 1% sur la mesure pour 1% de variation de P	néant	poussières, T, P, H ₂ O	néant
Etalonnage	régulier	interne + 1 fois par an	1 à 2 fois/an	interne	1 fois par an
Maintenance	faible	lampe IR	diode à changer	diode à longue durée de vie	diode à changer tous les 2 ans
Coût de fonctionnement	bouteille de gaz pour le gaz vecteur et les détecteurs éventuellement	armoie ventilée par un gaz inerte de haute qualité + gaz inerte de haute qualité utilisé pour faire le « zéro »	néant	bouteille d'air pour balayage des pièces optiques in situ	air sous pression si prélèvement avec système de décolmatage inclus

ANNEXE 2. Entretien de retour d'expérience sur la mise en œuvre du ProCeas

A2.1. Entretien avec SARPI - VEOLIA

Contact : Xavier Chaucherie

Date : 13 décembre 2013 et 11 juillet 2014

1. Objectif de l'étude

Deux études :

- (1) Evaluation de la précision et de la sensibilité du ProCeas en conditions R&D. Mesures sur des mélanges de gaz synthétiques dans le cadre d'un pilote de recherche pour l'étude des gaz de combustion (système en batch). Mélange $\text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$; mélange $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{NO}$; et NH_3 seul. (en 2011-2012, 15 mois).
- (2) Evaluation de la fiabilité et de la robustesse du ProCeas en conditions industrielles. Mesures en continu sur des gaz de cheminée en sortie d'incinérateur de déchets industriels. Comparaison à la FTIR. (début de l'étude : décembre 2013)

Objectifs de l'étude en conditions industrielles : évaluer la robustesse technique de la ligne de prélèvement à l'encrassement et la fiabilité de la mesure pour l'analyse des gaz en matrice complexe (25% d'humidité relative, présence de poussières, possibilité de réactions chimiques, présence de sels...).

2. Gaz analysés

- Gaz ciblés : CO , CO_2 , NO , NH_3 , HCl , H_2O , SO_2 .

- Gammes : valeurs correspondant à un gaz de combustion à 11%v d' O_2 .

CO : 0-100 mg/Nm³

CO_2 : 0-10%v

NO : 0-400 mg/Nm³

HCl : 0-20 mg/Nm³

SO_2 : 0-100 mg/Nm³

H_2O : 0-30%

NH_3 : 0-50 ppm ou 0-34 mg/Nm³

- Caractéristiques du gaz synthétique : corrosif à cause de HCl , SO_2 ; très peu de particules (< 1 mg.Nm⁻³), humide (20-25% HR).

- Caractéristiques du gaz de cheminée : matrice inconnue (présence ponctuelle d'hydrocarbures, d'organométalliques, de sels...), complexe et variable dans le temps (selon déchets incinérés), gaz corrosif à cause de HCl , SO_2 et aussi NH_3 et HF (non mesuré); présence de particules (1 à 3 mg.Nm³), humide (20-25% d'eau HR).

3. Combien de ProCeas testés

- 1 ProCeas : le même pour les études (1) et (2)
- Le ProCeas utilisé pour les études (1) et (2) a été légèrement adapté pour les mesures sur site, notamment l'affinage du signal de SO₂ (interférence avec d'autres molécules dans le gaz de cheminée).

4. Description du ProCeas

- Pas de multiplexeur.
- ProCeas avec 2 cuves et 4 lasers :
 - Cuve 1 : SO₂, H₂O, NO, HCl avec 2 lasers
 - Cuve 2 : CO, CO₂, NH₃ avec 2 autres lasers
- Le ProCeas testé sur site est dans un local à environ 10-15°C l'hiver (25°C environ l'été).

5. Mise en œuvre du ProCeas

- En laboratoire : test pendant 15 mois (de manière discontinue)
- Sur site pour analyse du gaz de cheminée : pendant 6 mois

6. Description du système de prélèvement

- Buse sonique (manchon chauffant en sortie de piquage), filtre en fritté métallique (traité) et ligne de prélèvement traitée (35 m) tracée (40°C) car le gaz ciblé est humide (>20% d'eau => point de rosée vers 13°C à - 50 mbar). L'écoulement est de 200 L/h. Système de débouchage automatique avec de l'air qui s'active à minuit pendant 1 minute (rétrosoufflage).
- Aucun problème sérieux avec le système de prélèvement n'a été détecté pendant les tests en laboratoire (mise en place d'un système de double filtration). En attente du retour de la campagne en conditions industrielles sur ce point qui est crucial pour la mise en œuvre du Proceas sur site.
- Remarque : Pour la FTIR, une ligne chauffée à 180°C est généralement nécessaire, sensiblement plus coûteuse.
- La complexité des gaz analysés en conditions industrielles peut entraîner des réactions chimiques dans la ligne de prélèvement (phénomènes de compétition entre HCl et SO₂ ; NH₃ réagit avec HCl en présence d'eau) et provoquer éventuellement un bouchage chimique (par des sels notamment). Un des objectifs de l'évaluation du ProCeas sur site est de voir si ces phénomènes ont lieu ou pas.

7. Problèmes rencontrés

Tests au laboratoire :

- La gamme de températures dans laquelle il est préconisé de travailler avec un appareil qui n'est pas installé dans une baie climatisée est comprise entre 10 et 35 °C. Au cours de la campagne de mesure, des problèmes ont été constatés pour des températures ambiantes inférieures à 10 °C. A des températures de 4 à 5 °C le laser ne se stabilise pas : pas de mesure possible.
- Sensible au transport : suite au transport de l'appareil, un miroir a bougé. La correction de ce problème a été jugée « facile ».
- Technologie relativement complexe et faisant appel à des réglages fins, besoin d'assistance.
- Tests sur site pendant 6 mois.

8. Améliorations proposées

- Création d'alarmes relatives à l'encrassement de la chaîne de mesure.
- Nécessité d'une double filtration suivant l'application.
- S'assurer qu'il n'y ait pas de point froid entre le prélèvement et l'entrée de l'analyseur.

9. Comparaison du ProCeas avec d'autres techniques ?

- Aucune comparaison directe des mesures n'a été encore faite entre le ProCeas et d'autres techniques normalisées (utilisées en contrôle réglementaire). Par contre, la fiabilité, la robustesse, le système de prélèvement, le calibrage ou la maintenance du ProCeas (en laboratoire et sur site) sont comparés avec ceux des techniques utilisées habituellement : la FTIR. Sur site, les mesures réalisées avec le ProCeas sont cohérentes avec les teneurs habituellement mesurées lors des contrôles réglementaires, elles sont également cohérentes avec les mesures obtenues par FTIR pour les gaz autres que HCl et SO₂ (pour ces derniers, la mesure par FTIR est interférée).

10. Avez-vous évalué statistiquement les paramètres analytiques du ProCeas (précision, LQ, justesse, etc.) ?

En laboratoire et sur site (6 mois d'utilisation)

- vérification d'absence de dérive par mesures régulières d'étalons. Ce contrôle de la dérive a été effectué une fois par mois sur 6 molécules : NO, CO, CO₂, NH₃, HCl, et SO₂.

Pour l'ensemble des molécules, la dérive est inférieure à 3 % sauf pour NH₃ (environ 5%)

- pas de constatation d'évolution du signal
- précision et sensibilités jugées très satisfaisantes, en particulier pour des concentrations d'HCl ou de SO₂ inférieures à 1 mg/Nm³. La mesure du NH₃ est un peu particulière dans ce cas précis car réaction chimique (précipitation) avec HCl, non liée à l'appareil de mesure mais directement à la nature des gaz analysés. Quant à la précision pour la mesure du CO₂, elle est estimée entre 4 et 6% (étalonnage réalisé avec un

étalon à 9% en CO₂. Concernant NO et NH₃, la précision est tout à fait acceptable, comprises entre 3 et 7%.

- Temps de stabilisation de la mesure inférieur à 3 min sauf pour NH₃ (temps compris entre 10 et 12 min), ce qui est un peu problématique au niveau normatif car il faudrait un temps de stabilisation inférieur à 5 min.

11. Appareils d'analyse utilisés habituellement pour l'analyse des gaz étudiés avec le ProCeas ?

FTIR, NDIR

12. Points forts du ProCeas

- Mesure fiable, pas de dérive détectée en conditions labo.
- Temps de réponse très court (par ex. de l'ordre de 8 sec environ en application « CEM »). Au moins trois fois plus rapide que les autres techniques. Très intéressant pour application conduite de procédés.
- Calibration très facile. (remarque : injection et mesure du gaz étalon dans la matrice réelle)
- Très bonne sensibilité et précision en conditions labo.
- Très peu de dérive des signaux.
- Peu encombrant.
- Interface très conviviale, accès aux données.
- Maintenance à distance : facile et conviviale (gros avantage).
- Intérêt de travailler à basse pression.
- Signaux très peu interférés.
- Pas d'encrassement de la sonde de prélèvement dans les conditions opératoires établies, qui comprennent un décolmatage régulier (toutes les 24 h)
- Coût de maintenance : 0€ sur 6 mois d'utilisation sur site (une fois la phase d'optimisation des conditions opératoires terminée)). Par rapport aux autres techniques analytiques classiquement employées (FTIR, NDIR, ...), cela représente une très forte réduction de la fréquence des maintenances prédictives (toutes les semaines) ou des maintenances curatives (tous les 3 mois). Il est tout de même nécessaire d'attendre un plus long retour d'expérience pour évaluer plus sûrement le ProCeas sur ce point.

13. Points faibles du ProCeas

- Pas destiné au diagnostic de gaz inconnus. Beaucoup de composés potentiels pour une longueur d'onde.
- Sensible à la température ambiante : plus un point de vigilance qu'un point faible. La nécessité d'une baie d'analyse selon les conditions d'utilisation envisagées ne constitue pas un frein au développement de l'appareil, c'est une contrainte à prendre en compte.
- Sensible au transport. Besoin de 1 à 2 jours pour remettre en route le ProCeas après son transport (1 occurrence).

- Complexité technologique : les spectres sont difficilement interprétables par un profane, c'est un travail d'expert, ce qui au demeurant est également valable pour les techniques optiques concurrentes.
- Temps de stabilisation NH₃ long compris entre 10 et 12 min.

FTIR/IRND : Avantages et inconvénients des techniques FTIR et IRND habituellement utilisées pour l'analyse des gaz réalisée avec le ProCeas.

- Les FTIR/IRND sont plutôt des techniques robustes et éprouvées pour l'analyse des gaz secs et chauds. Par contre, elles posent des problèmes pour l'analyse de gaz humides et chauds, et en présence de matrice gaz complexe comme c'est le cas des gaz de combustion avec des teneurs en eau de 20 à 30% et températures de l'ordre de 160°C-180°C.
- Les inconvénients des FTIR/NDIR sont :
 - Complexité du traitement des spectres.
 - Manque de résolution/sensibilité.
 - Très compliqué à configurer pour l'analyse dans une matrice complexe.
 - Il faut en général une ligne chauffée à 180°C (pour des applications « CEM »).
 - Gestion difficile des interférences.
 - Nécessité de recalibrer souvent lors de mesures sur des gaz humides et chauds : inconvénient des appareils mettant en œuvre l'IR pour le suivi de process, que l'on rencontre nettement moins avec le ProCeas
- Récupération et traitement des données moins simples.
- Les avantages des techniques FTIR/NDIR par rapport au ProCeas sont :
 - Technologies anciennes mais matures au sens « QAL ». Plus robustes : moins sensibles aux vibrations, moins de problèmes de transport. Remarque : moins de vigilance particulière par rapport à la température ambiante, les appareils FTIR en application « CEM » sont en général climatisés.
 - En général, certifiées QAL1 avec des longueurs de ligne de prélèvement comprises entre 10 m et 20 m suivant les tests réalisés.

Conclusions :

Intérêt pour l'industriel : l'appareil doit fournir une mesure fiable à un coût de maintenance réduit par rapport aux technologies conventionnelles. Un investissement « onéreux » n'est pas un frein au développement d'un appareil, d'autant moins si les opérations et les coûts de maintenance sont réduits et qu'il y a peu de consommables. Au demeurant les coûts d'investissement d'un FTIR/NDIR et d'un ProCeas restent dans le même ordre de grandeur. Ce qui pourrait être rédhibitoire pour le développement du ProCeas serait un manque de robustesse en conditions industrielles. Le suivi à distance constitue un atout majeur, en particulier au niveau de l'anticipation des pannes dans le cadre de la gestion d'un procédé. La technique est très prometteuse, elle a fait ses preuves en atmosphère contrôlée ; si ses performances sont confirmées à plus

long terme en conditions industrielles et pour un usage de type « CEM », elle constituera un vrai saut technologique. Il sera primordial de qualifier au sens « QAL1 et QAL2 » l'appareil pour son développement « CEM » en milieu industriel.

A2.2. Entretien au CRIGEN (GDFSuez)

Contacts : Marine Langlet et Ony Rabetsimamanga

Date : Lundi 16 décembre 2013

1. Objectif de l'étude

Achat du ProCeas pour des analyses ponctuelles de contrôle du biogaz et biométhane, notamment mesure de NH₃. La prescription technique en NH₃ est de 3mg/Nm³ pour injection du biométhane dans le réseau de distribution. Le CRIGEN a testé plusieurs solutions pour faire cette mesure, dont le ProCeas. L'appareil a été mis en œuvre dans trois contextes différents :

- (1) Analyse de 4 gaz NH₃, H₂S, CH₄, CO₂ en laboratoire (bouteilles étalon H₂S – CH₄, CO₂ – CH₄ et NH₃).
- (2) Analyse du biogaz et biométhane en ligne sur le site industriel.
- (3) Prélèvement et analyse ultérieure en laboratoire.

2. Gaz analysés

- Gaz ciblés : CH₄, NH₃, H₂S, CO₂
 - Gammes établies :
 - 2 gammes pour le méthane : 10 – 60% et 60 – 100%
 - 2 gammes pour le CO₂ : 0 – 50% et 50 à 100 %
 - NH₃, 1-10 ppm
 - H₂S, 3-1000 ppm
 - Le biogaz analysé a une teneur moyenne en H₂S de 20 ppm.
 - Les gaz analysés sont secs et sans poussières.
- (test une fois sur un biogaz saturé en eau)

3. Combien ProCeas testés

1 seul ProCeas

4. Description du/des ProCeas

Pas de multiplexeur.
2 cavités, 2 lasers. Laser 1 : CH₄, CO₂ et H₂S ; laser 2 : NH₃
Pompe interne au ProCeas.

5. Mise en œuvre du ProCeas

- Sur site : Campagnes de mesures en continu de 3 à 6 jours (en été et hiver).
 - Biométhane : 3 x 5 jours
 - Syngas : 1 journée
 - Biogaz digesteur : 1 journée
 - Biogaz sec : 4 jours – 10 jours
- Laboratoire : mesures ponctuelles de gaz étalon dans les gammes présentées précédemment + analyse de prélèvements de biogaz et biométhane.
- Transport du ProCeas dans le carton et mousse d'emballage, dans un camion.
- Le ProCeas est climatisé en été à 20°C et couvert avec une couverture de survie en hiver (pas suffisant).

6. Description du système de prélèvement

- Deux systèmes de prélèvement :
 - (1) Ligne avec filtre et buse sonique. La ligne n'est pas chauffée. Pour la ligne je dirais environ max 1,50m en inox 316L. Sinon pas de manchon chauffant.
 - (2) Prélèvement sur site dans cylindre Soclema (capacité : 300 mL gaz) pour analyse en laboratoire. La pression max que peut supporter le SOCLEMA est de 80 bar. La pression max que nous avons eu sur site est de 6 bar.
- Utilisation de deux buses soniques en série, une de 50 µm puis une deuxième de 75 µm. pour éviter problèmes de pression constatés lors de l'analyse de prélèvements (SOCLEMA) avec le ProCeas. Plus précisément la buse de 50µm permet d'avoir une faible pression et un débit élevé dans les lignes et celle de 75µm permet au ProCéas de travailler en dépression.
- Pas de colmatage de la ligne pendant les campagnes d'analyse. Par contre, problèmes avec le prélèvement SOCLEMA par rapport à la pression de l'échantillon.

7. Problèmes rencontrés

- Problème avec le NH₃ : il s'adsorbe sur les parois de la ligne de prélèvement. La mesure de NH₃ ne se stabilise qu'après 6h d'analyse. La solution retenue est de passiver la ligne avant analyse avec une bouteille de 10 ppm de NH₃ pendant 1 heure. Après passivation de la ligne, le temps de stabilisation de la mesure de NH₃ diminue considérablement de 6h à 1h. (Remarque : passiver la ligne la veille de la campagne de mesures ne convient pas)
- Prélèvement et analyse avec SOCLEMA compliqués à cause du temps de stabilisation très long et du petit volume du cylindre (300 mL).
- ProCeas (sans baie climatisée) sensible à la température ambiante. Pour des températures supérieures à 30°C, le ProCeas a du mal à réguler la température de la cuve et l'appareil ne mesure pas. Avec climatisation, le ProCeas fonctionne sans souci. Pour des températures inférieures à 10°C, le ProCeas ne

mesure pas : la pression de la cuve grimpe et n'arrive pas à se stabiliser. Pour ce problème, deux possibilités ont été évoquées avec ap2e : soit un problème de température (à cause de l'absence de baie climatisée), soit un problème de pompe.

- Sensible au transport : le transport du ProCeas a généré un problème parmi toutes les fois où il a été transporté (7). Le laser CO₂ ne fonctionnait pas au retour d'une campagne (diagnostic : décalage du laser). ap2e a mis 1 à 2 jours pour remettre en route l'appareil.
- Occurrence de pics de mesure en laboratoire.
- Tous les composés analysés sont linéaires, sauf le CH₄. Nous avons défini 2 gammes de concentrations pour CH₄, donc deux gammes de calibration, en fonction du gaz à analyser. La calibration est à refaire en fonction de la matrice pour CH₄ : ap2e nous explique que l'analyseur n'est pas configuré pour une mesure précise de CH₄.
- Nous avons demandé à l'origine une mesure de 90 % CH₄. Or, l'évolution de nos applications a nécessité la mesure de CH₄ à des teneurs de 10 % et 50 %. La longueur d'onde choisie pour la mesure CH₄ n'était pas la plus adaptée pour des teneurs plus faibles. Ce qui peut expliquer une non-linéarité de la mesure de CH₄.
- Une influence du débit sur les mesures a été détectée, uniquement pour NH₃. Une bouteille étalon de NH₃ a été utilisée pour ces mesures avec un débitmètre volumique. Une gamme de débit de 100 à 600 mL/min a été testée. Les résultats obtenus montrent des écarts entre la valeur mesurée et la valeur attendue de la bouteille étalon supérieurs à l'incertitude la bouteille étalon.
- Quelques soucis informatiques : données non enregistrées, problèmes au démarrage du logiciel ProCeas, date du ProCeas mal configurée.
- Problème rencontré sur site : surpression au niveau de la buse. L'analyseur fonctionnait avant en laboratoire et après en laboratoire. Pas de diagnostic.
- Besoin d'une deuxième buse sonique de 50 µm avant la buse sonique de la sonde de prélèvement du ProCeas pour éviter les problèmes de pression lors de l'analyse du gaz prélevé avec le Soclema. Cette solution a permis de faire des mesures satisfaisantes.

8. Améliorations proposées

- Améliorer la robustesse de l'appareil et l'analyse du NH₃ (surtout son prélèvement).
- Notre problème de robustesse est lié aux déplacements fréquents de l'analyseur.

9. Comparaison du ProCeas avec d'autres techniques ?

- Comparaison avec µGC et GC-FPD pour H₂S → mesures comparables
- Comparaison pour H₂S avec µGC (seulement une mesure à 23 ppm) → Les mesures ne sont pas significativement différentes, incertitudes comprises.
- Comparaison pour CO₂ et CH₄ avec µGC → Pour CH₄ l'écart mesuré est cohérent avec l'écart de justesse

constaté en laboratoire sur des gaz étalon (2% relatif). Pour CO₂, l'écart entre le ProCeas et le µGC est élevé : de l'ordre de 10 % entre les deux valeurs. Cela peut être à cause d'un étalonnage inapproprié du ProCeas (étalonnage avec 10% de CO₂ pour mesures sur un gaz à 70% en CO₂)

Remarque : les incertitudes n'ont pas été caractérisées pour ces deux composés sur le ProCeas. C'est pourquoi la comparaison n'est pas réalisée de manière « stricte ».

- Différence très significative des temps de mesure des différentes techniques : 10 min pour le ProCeas, 45 min pour le µGC et 8h pour le GC-FPD.

10. Avez-vous évalué statistiquement les paramètres analytiques du ProCeas (précision, LQ, justesse, etc.) ?

- Oui : justesse, linéarité, LQ et fidélité (répétabilité / fidélité intermédiaire). Tous les paramètres sont cohérents.
- Incertitude évaluée : 5% pour le NH₃ et 14% pour le H₂S (incertitude de la bouteille étalon = 10 %)
- Influence de la matrice sur la mesure de NH₃ : oui. On a observé des écarts de justesse plus importants lorsque la calibration n'avait pas été faite sur la même matrice que la mesure (CH₄ ou N₂)

11. Appareils d'analyse utilisés habituellement pour l'analyse des gaz étudiés avec le ProCeas ?

- Utilisation de la µGC pour l'analyse d'H₂S, CO₂ et CH₄
- Piégeage par barbotage puis chromatographie ionique pour l'analyse de NH₃.

12. Points forts du ProCeas

- Facile à utiliser
- Facile à calibrer
- Temps de réponse très rapide (sauf pour NH₃)
- Transportable (évalué comme tel malgré 1 problème appareil après transport)
- Pas besoin de consommables (notamment pas de bouteille de gaz)
- Aucun autre appareil disponible pour la mesure en ligne de NH₃

13. Points faibles du ProCeas

- Coût élevé
- Impact de l'échantillonnage
- Beaucoup de petits problèmes rencontrés
- Boîte noire : le client n'a pas la main pour régler tous les problèmes, il faut nécessairement l'intervention d'ap2e. Manque de souplesse pour l'utilisateur : si on ne connaît pas le type de gaz, on ne peut pas faire d'analyse fiable : non adapté au diagnostic.
- L'utilisateur ne peut pas changer la configuration lui-même, il faut l'intervention d'ap2e.

- Notre analyseur n'est pas configuré pour utiliser un multiplexeur. Le besoin est arrivé bien après l'achat de l'appareil. Il n'était pas possible d'adapter l'analyseur simplement à cause des caractéristiques de la pompe.

OFF-AXIS : Bref retour d'expérience sur la technologie OF-AXIS basée sur une méthode d'analyse spectrale en cavité.

- Appareil en test pour la mesure de CH₄ et ratio isotopique $\delta^{13}\text{C}$ de CH₄ du gaz naturel
- Système avec un diluteur car gamme d'analyse de l'analyseur : 0 – 8000 ppm
- Après déplacement, il faut attendre 2h pour que l'appareil se stabilise. Ensuite, il faut l'allumer et attendre la montée en température (1h).
- On se relie au piquage à 2bar min (à cause du diluteur). Pas de précaution particulière pour l'échantillonnage.
- Pas d'interférence relevée pour le moment
- Points faibles : La pression de l'échantillon, calibration obligatoire de la concentration et du ratio isotopique en même temps, le temps de stabilisation de l'analyseur avant l'allumage
- Points forts : Mesure rapide
- Remarque : à l'installation, problème de décalage du laser. L'appareil ne fonctionnait pas. Diagnostic difficile. Problème non connu du distributeur.

A2.3. Entretien à COFELY (GDFSuez)

Contacts : Christophe Pascual, Brice Morin.

Date : 18 février 2014

1. Objectif de l'étude

Convention de 3 ans pour le suivi de la teneur en eau des fumées d'une chaufferie bois avant et après condenseur afin d'évaluer l'efficacité d'un nouveau condenseur et de tester le ProCeas en tant que nouvelle technologie pour la mesure de l'eau dans les gaz.

2. Gaz analysés

- Analyse de l'eau uniquement.
- Teneurs en eau dans les fumées : ~17% avant le condenseur et ~5-6% après.
- Gaz humide, teneur en particules environ 20 mg/Nm³ (poussières à caractère minéral), méconnaissance du niveau d'acidité du gaz (pas encore de données disponibles sur les teneurs en HF et HCl). Gaz chaud : ~120°C avant le condenseur et ~60°C-65°C après. Présence de NOx et éventuellement d'imbrûlés (organiques), mais non mesurés en continu.
- Gamme ProCeas pour l'eau : 0 – 20%
- Pas d'intérêt de la part de Cofely pour la mesure au niveau des ppm.

3. Combien ProCeas testés

Un seul.

4. Description du/des ProCeas

Avec multiplexeur (2 voies, amont et aval du condenseur). 1 cuve, 1 laser, 1 molécule (eau). Dans une armoire climatisée.

5. Mise en œuvre du ProCeas

- Test seulement sur site : une chaufferie bois. Il est envisagé de tester le ProCeas sur une autre chaufferie.
- La mise en œuvre sur site a commencé en début 2012 pour une durée de 3 ans.

6. Description du système de prélèvement

- Un seul système de prélèvement, le même pour les deux voies.
- Le système de prélèvement est composé de :
 - ligne de prélèvement tracée (légèrement chauffée à 40-45°C), longueur de la ligne 15 à 20 m,
 - deux filtres avant la buse sonique : un filtre inox + un filtre fritté quartz, pour retenir les poussières. (il

est recommandé de changer le 2^{ème} filtre 1 fois par an),

- prélèvement à basse pression.

- La sonde de prélèvement n'as pas de manchon chauffant.

- Connexion de la buse de prélèvement sur la trappe de la cheminée.

7. Problèmes rencontrés

- Pas de problèmes majeurs rencontrés. Aucun bug informatique non plus.

- Le seul souci a été l'encrassement de la sonde aval (par rapport au condenseur) de prélèvement par des particules humidifiées dans le gaz. Une maintenance du filtre à manche a entraîné le by-pass des fumées directement vers condenseur, la teneur en particules dans le gaz était donc plus élevée qu'à l'habitude. La sonde située en aval du condenseur s'est encrassée malgré le système automatique de décolmatage. Le programme de décolmatage a été modifié après cet incident pour une application plus adaptée (retrosoufflage d'air comprimé pendant 5 min toutes les 24 h). Depuis, il n'y a plus eu de problème de ce type.

- Il y a eu une coupure de courant qui n'a pas perturbé le ProCeas.

- La pompe n'a pas été endommagée.

8. Améliorations proposées

Visualisation : indication de la voie en cours d'analyse sur le multiplexeur.

9. Comparaison du ProCeas avec d'autres techniques ?

Aucune comparaison des mesures du ProCeas avec d'autres techniques n'a été faite jusqu'au présent. Cependant, il est prévu :

- une comparaison des mesures d'humidité absolue ProCeas avec celles des analyses réglementaires ;
- une autre comparaison de l'humidité absolue avec les sondes Vaisala (interrogation sur la fiabilité de la mesure avec ce type de sonde dans la durée).

10. Avez-vous évalué statistiquement les paramètres analytiques du ProCeas (précision, LQ, justesse, etc.) ?

Non

11. Appareils d'analyse utilisés habituellement pour l'analyse des gaz étudiés avec le ProCeas ?

La mesure d'eau n'était pas faite avant l'utilisation du ProCeas. La technique de condensation sur miroirs est en cours de test, mais ne fonctionne pas pour l'instant. Il est prévu de tester les sondes Vaisala.

12. Points forts du ProCeas

- Précision, analyse alternative de différentes voies grâce au multiplexeur (évite l'achat de 2 baies d'analyse), prélèvement à basse pression (évite le surcoût d'une ligne chauffée), maintenance à distance par ap2e,

robustesse.

- La seule opération d'entretien à faire sur l'appareil est le nettoyage des frittés, elle peut être réalisée par le personnel Cofely : pas besoin d'intervention ap2e.

13. Points faibles du ProCeas

Le prix reste très élevé si l'appareil est utilisé pour la mesure d'un seul paramètre.