

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

**CARACTERISATION ET INTERPRETATION DES SPECIFICITES
D'UN BIOGAZ OU D'UN BIOMETHANE :
APPORT DE LA CHROMATOGRAPHIE BIDIMENSIONNELLE
EN PHASE GAZEUSE
ETUDE EXPERIMENTALE**

***CHARACTERIZATION AND SPECIFICS OF BIOGAS AND
BIOMETHANE: CONTRIBUTION OF COMPREHENSIVE
TWO-DIMENSIONAL GAS CHROMATOGRAPHY
EXPERIMENTAL STUDY***

septembre 2016

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, Caractérisation et interprétation des spécificités d'un biogaz ou d'un biométhane : Apport de la chromatographie bidimensionnelle en phase gazeuse. Etude expérimentale, 2016, 91 p, n°15-0155/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2016

RESUME

Les combustibles gazeux issus de la biomasse (méthanisation de déchets fermentescibles et gazéification de biomasses ligneuses) occuperont une place conséquente dans le mix énergétique à l'horizon 2030. De par la diversité des intrants possibles (déchets verts, boues de station d'épuration, etc.) et de leurs conditions de production (méthanisation, digestion anaérobie, gazéification, procédés de purification), les qualités des biogaz produits sont variées, et leur maîtrise, pour aboutir à leur valorisation (injection du biométhane sur le réseau, combustion dans un moteur, etc.), n'en devient que plus complexe. La chromatographie en phase gazeuse intégralement bidimensionnelle couplée à la spectrométrie de masse (GCxGC-MS) fait partie des techniques prometteuses pour la caractérisation chimique détaillée de ces gaz complexes.

L'association RECORD a donc mis en place une étude sur l'apport de la GCxGC-MS dans la caractérisation fine et l'interprétation des spécificités d'un biogaz et d'un biométhane. Cette étude est réalisée par le Laboratoire Sciences Analytiques, Bioanalytiques et Miniaturisation de l'ESPCI Paris.

Dans un premier temps, il a été démontré l'applicabilité et l'intérêt de la chromatographie gazeuse bidimensionnelle couplée à la spectrométrie de masse (GCxGC-MS) pour l'étude des biogaz/biométhane et l'optimisation de la filière associée. Ainsi, dans une seconde partie, cette étude a permis de fournir des données sur la qualité du biogaz et du biométhane (composés majeurs et mineurs) en fonction de leur origine (installations de stockage de déchets non dangereux, méthaniseur agricole, méthaniseur d'ordures ménagères, méthaniseur de boues de station d'épuration) et des procédés de purification.

MOTS CLES

GCxGC (chromatographie bidimensionnelle en phase gazeuse), déchets agricoles, méthanisation, biogaz, biométhane, procédés de purification, ISDND, Digesteur anaérobie, STEP

SUMMARY

The biomass gaseous fuel (methanisation of biodegradable waste and gasification of biomass) will be overriding in the energy mix by 2030. Due to the variety of inputs (agricultural waste, sludge of wastewater treatment plant, agricultural residues) and of production conditions (anaerobic digestion, gasification, purification processes), biogas qualities are varied. For energy recovery (injection of biomethane on the gas natural network, in a combustion engine, etc.), it is necessary to control the quality of these new gas which become more and more complex. Comprehensive gas chromatography coupled to mass spectrometry (GCxGC-MS) is one of the most promising techniques for the detailed chemical characterization of these complex gases.

The association RECORD has therefore set up a study on the contribution of GCxGC -MS in to the detailed characterization and interpretation of biogas and biomethane coming from different inputs. This study was conducted by the Analytical, Bioanalytical Sciences and Miniaturization Laboratory of ESPCI Paris.

First, the applicability and value of the two-dimensional gas chromatography coupled with mass spectrometry (GCxGC-MS) for the study of biogas / biomethane and the optimization of the associated industry was demonstrated. Thus, in the second part, the study has provided data on variability of biogas quality and biomethane (major and minor compounds) according to their origins (landfill, agricultural digester, sludge digester of wastewater treatment plant) and purification processes.

KEY WORDS

Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC), methanization, raw biogas, treated biogas, biomethane, wastewater treatment plant, landfill, anaerobic digester agricultural waste

Contexte

Les combustibles gazeux issus de biomasse (méthanisation de déchets fermentescibles et gazéification de biomasses ligneuses) occuperont une place conséquente dans le mix énergétique à l'horizon 2030. De par la diversité des intrants possibles (déchets verts, boues de station d'épuration, etc.) et de leurs conditions de production (méthanisation, gazéification, digestion anaérobie, procédés de purification), les qualités des biogaz produits sont variées, et leur maîtrise, pour aboutir à leur valorisation (injection du biométhane sur le réseau, combustion dans un moteur, etc.), n'en devient que plus complexe. La chromatographie en phase gazeuse intégralement bidimensionnelle couplée à la spectrométrie de masse (GCxGC-MS) fait partie des techniques prometteuses pour la caractérisation chimique détaillée de ces gaz complexes.

L'association RECORD a donc mis en place une étude sur l'apport de la GCxGC-MS dans la caractérisation fine et l'interprétation des spécificités d'un biogaz et d'un biométhane. Cette étude est réalisée par le Laboratoire Sciences Analytiques, Bioanalytiques et Miniaturisation de l'ESPCI Paris (Ecole de Physique et Chimie Industrielles de la ville de Paris).

Objectifs

Les objectifs de l'étude sont :

- De démontrer l'applicabilité et l'intérêt de la chromatographie gazeuse bidimensionnelle couplée à la spectrométrie de masse (GCxGC-MS) pour l'étude des biogaz/biométhanés et l'optimisation de la filière associée,
- De fournir des données sur la variabilité de la qualité du biogaz et du biométhane (composés majeurs et mineurs) en fonction de leur origine (installation de stockage de déchets non dangereux, déchets agricoles, boues de station d'épuration) et des procédés de purification.

Plan détaillé de l'étude

Cette étude est divisée en plusieurs étapes :

- Etude bibliographique pour préciser le type d'impuretés attendues dans les biogaz et biométhanés, et les techniques d'analyse permettant de les détecter et éventuellement de les quantifier.
- Développement de la technique GCxGC-MS en s'appuyant sur un jeu de composés modèles représentatifs de ceux susceptibles d'être retrouvés dans les échantillons de biogaz.
- Applications aux échantillons réels et comparaison avec la chromatographie en phase gazeuse (GC-MS) traditionnelle pour démontrer l'apport - en termes de nombre de composés détectés et de limites de détection - de la technique GCxGC-MS.
- Première évaluation des performances analytiques du point de vue de l'analyse quantitative pour une vingtaine de composés cibles choisis. A cet effet, une caractérisation sommaire des performances (répétabilité, limites de détection et de quantification) sera mise en œuvre.
- Analyse des échantillons pour l'obtention de cartographies détaillées par famille de composés (hydrocarbures mono- et poly- aromatiques, siloxanes, composés organo-oxygénés, organo-azotés, organo-soufrés, terpènes, etc.).
- Synthèse de l'ensemble des données obtenues dans le but d'obtenir des profils type de gaz et de leur variabilité.

Les sites d'étude

Pour cette étude, les sites de biogaz et biométhane choisis sont les suivants :

Context

The biomass gaseous fuel (methanisation of biodegradable waste and gasification of biomass) will be overriding in the energy mix by 2030. Due to the variety of inputs (agricultural waste, sludge of wastewater treatment plant, agricultural residues) and of production conditions (anaerobic digestion, gasification, purification processes), biogas qualities are varied. For energy recovery (injection of biomethane on the gas natural network, in a combustion engine, etc.), it is necessary to control the quality of these new gas which become more and more complex. Comprehensive gas chromatography coupled to mass spectrometry (GCxGC-MS) is one of the most promising techniques for the detailed chemical characterization of these complex gases.

The association RECORD has therefore set up a study on the contribution of GCxGC-MS to the detailed characterization and interpretation of biogas and biomethane coming from different inputs. This study was conducted by the Analytical, Bioanalytical Sciences and Miniaturization Laboratory of ESPCI Paris.

Objectives

The objectives of the study are:

- *To demonstrate the applicability and interest of the two-dimensional gas chromatography coupled with mass spectrometry (GCxGC-MS) for the study of biogas / biomethanes and optimization of the associated industry*
- *To provide data on the variability of biogas and biomethane (major and minor compounds) qualities according to their origin (landfill, agricultural digester, wastewater treatment plant sludge digester) and their purification processes.*

Study planning

This study is divided into several stages:

- *Literature review to identify the type of expected impurities in biogas and biomethanes, and analysis techniques to detect and to quantify.*
- *Development of GCxGC-MS based on a representative model compounds of those likely to be found in biogas samples.*
- *Applications to real samples and comparison with gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) to demonstrate values of GCxGC-MS in terms of detected compounds number and detection limits.*
- *First assessment of analytical performance from quantitative analysis for twenty selected target compounds. For this purpose, a brief characterization of performances (repeatability, detection and quantification limits) will be implemented.*
- *Analysis of samples for obtaining detailed maps by family of compounds (mono- and aromatic hydrocarbons, siloxanes, organo-oxygenated compounds, organo-nitrogen, organo-sulfur, terpenes, etc.).*
- *Summary of all data obtained in order to obtain profiles gas type and variability.*

The study sites

For this study, biogas and biomethane sites selected are:

- *Two storage facilities for non-hazardous waste or landfills: A and B*
- *Three biogas plants:*

- Deux installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND) : sites A et B
- Trois sites de méthanisation :
 - digestion anaérobie de boues de station d'épuration (STEP) : site C
 - digestion anaérobie de déchets agricoles : sites D et site E

- anaerobic digestion of sewage sludge from wastewater treatment plant: C
- anaerobic digestion of agricultural waste: D and E

La chromatographie bidimensionnelle intégrale en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GCxGC-MS)

Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to mass spectrometry (GCxGC-MS)

Cette technique permet de séparer les composés d'un mélange grâce à deux séparations consécutives sur deux colonnes de propriétés physico-chimiques différentes. Dans ce cas, la totalité de l'échantillon est injectée dans la seconde colonne après avoir été préalablement séparée sur la première. La séparation se fait donc au sein de deux colonnes placées en série dans le four d'un chromatographe et couplées à l'aide d'un système de modulation.

This technique allows separating compounds of a mixture sample with two consecutive separations on two different physicochemical columns.

En outre, les principales limites de cette étude sont celles liées à l'appareil chromatographique :

In this case, the entire sample is injected into the second column after being previously separated on the first. The separation thus occurs in two columns placed in series in the oven of a chromatograph and coupled with a modulation system.

- un modulateur à double jets cryogéniques au CO₂ a été utilisé pour permettre la focalisation des composés et leur injection dans la deuxième colonne. Ce type de modulateur ne permet de piéger les composés qu'à partir du C₆, i.e. ceux ayant une température d'ébullition supérieure à 80°C.
- l'injection est réalisée en milieu liquide. Pour cela, les prélèvements sont faits sur tubes adsorbants. Ensuite, une désorption par solvant a été nécessaire pour que les composés organiques piégés par le solide se retrouvent en phase liquide. Enfin, une évaporation sous jets d'azote a été réalisée pour reconcentrer les échantillons. Ces étapes de prétraitement impliquent également un risque de perdre les composés les plus volatils.

In addition, the main limitations of this study are those related to the chromatographic device:

- A dual jet modulator cryogenic CO₂ was used to focusing of the compounds and their injection into the second column. This type of modulator can trap compounds that from C₆, i.e. those having a boiling temperature higher than 80 °C.
- Injection is performed in liquid medium. For this, biogas and biomethane were sampling on adsorbent tubes for trapping organic compounds in the gas by the solid matrix of the tube. Then, a solvent desorption was required for trapping organic compounds trapped in the liquid phase. Finally, evaporation under a nitrogen jet was performed for concentrate samples. These pretreatment steps also involve a risk of losing the more volatile compounds.

Applicabilité et intérêt de la GCxGC-MS pour l'étude des biogaz/biométhane et l'optimisation de la filière associée

Applicability and interest of GCxGC-MS in the study of biogas / biomethane and optimization of the associated industry

L'étude a permis la mise au point d'une méthode analytique sur des échantillons complexes que sont les biogaz et les biométhanés, par chromatographie bidimensionnelle en phase gazeuse (GCxGC-MS). Cette technique permet une analyse étendue de ce type d'échantillons, aujourd'hui couramment analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS).

This survey has developed an analytical method for complex samples such as biogas and biomethanes, by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC-MS). This technique allows extensive analysis of such samples now routinely analyzed by gas chromatography (GC-MS).

Nous avons pu mettre en lumière le gain en résolution de la GCxGC-MS par rapport à la GC-MS (80% de coélutions observées en GC-MS sont séparées grâce à la deuxième dimension de la GCxGC-MS) et le gain en sensibilité (multipliée par 5) par rapport à la GC-MS. En effet, les coélutions empêchent la quantification de plusieurs composés organiques volatils (COV) en GC-MS. La quantification de ces composés peut être réalisée grâce à la GCxGC-MS. Par exemple, une coélution totale correspondant à un pic en GC-MS peut être séparée grâce à la polarité de la deuxième colonne.

We were able to highlight gain in resolution GCxGC-MS compared to GC-MS (80% coelutions observed in GC-MS are separated through the second dimension of the GCxGC-MS) and the gain in sensitivity (multiplied by 5) from the GC-MS. Indeed, coelutions prevent the quantification of several volatile organic compounds (VOC) by GC-MS. The quantification of these compounds can be achieved through the GCxGC-MS. For example, a total coelution corresponding to one peak in GC-MS can be separated thanks to the polarity of the second column.

De plus, comme la GCxGC-MS est sensible et résolutive, elle peut permettre de détecter plus de composés que la GC-MS dont le suivi de certains est d'intérêt pour la filière car peuvent présenter un risque pour la valorisation. Par exemple, le bêta-pinène, faisant partie de la famille chimique des terpènes et souvent suivi par les exploitants, est coélué avec d'autres composés en GC-MS alors qu'en GCxGC-MS, il est séparé des autres composés et sa teneur peut être déterminée avec plus de fiabilité. La GCxGC-MS est donc un outil performant pour la caractérisation et la quantification des COVs dans des échantillons complexes tels que ceux étudiés ici.

Moreover, as the GCxGC-MS is sensitive and resolutive, it can detect more compounds than the GC-MS which track certain is of interest to the sector as may pose a risk to the recovery. For example, beta-pinene, belonging to the chemical family of terpenes and often followed by operators, is co-elutes with other GC-MS compounds whereas in GCxGC-MS, it is separated from other compounds and its content can be determined more reliably. GCxGC-MS is a powerful tool for the characterization and quantification of VOCs in complex samples such as those studied here.

Données sur la qualité du biogaz et du biométhane en fonction de leur origine (ISDND, boues de STEP, déchets agricoles)

La GCxGC-MS est un outil d'analyse permettant de caractériser finement un échantillon gazeux. En effet, la détermination du nombre de composés identifiés par filière, le nombre de composés par famille chimique ainsi que les teneurs en COVs (pour les 21 composés étalons ciblés) dans les biogaz bruts ont été déterminées. L'analyse par GCxGC-MS a aussi permis de réaliser une cartographie des biogaz bruts de différentes filières. Les trois types de biogaz étudiés ici (biogaz d'ISDND, de STEP et de déchets agricoles) présentent des composés organo-oxygénés, des hydrocarbures monoaromatiques, des alcènes, des terpènes et des siloxanes.

Plus spécifiquement, les biogaz issus des ISDNDs et de la STEP étudiés contiennent des alcanes et cycloalcanes tandis que celui issu d'une méthanisation de déchets agricoles contient un plus grand nombre d'organo-soufrés. Le biogaz d'ISDND 1 étudié ici contient plus de composés organo-halogénés et d'hydrocarbures polyaromatiques que les autres biogaz étudiés ici.

La chromatographie bidimensionnelle en phase gazeuse est la seule technique analytique permettant de résoudre les problèmes de coélutions observées en GC-MS. Cette technique permet d'accéder à une connaissance étendue d'échantillons de natures très variées. Elle permet notamment de représenter, en une analyse d'une durée d'une heure, la cartographie d'un échantillon complexe par famille chimique.

Données sur la variabilité de la qualité du biogaz et du biométhane en fonction de leurs procédés de purification (oxydes de fer, filtration sur charbon actif)

La chromatographie gazeuse bidimensionnelle permet le suivi d'un procédé, ici la purification d'un biogaz brut, principalement pour créer du biométhane injectable dans le réseau de gaz naturel ou du biogaz traité qui sera valorisé par cogénération. Il a été mis en évidence que la filtration sur charbon actif, le plus souvent utilisée est très efficace quant à l'abaissement des COVs contenus dans les biogaz bruts quelle que soit la filière. Il semblerait aussi qu'elle soit plus efficace pour les composés apolaires et semi-polaires que pour les composés organo-oxygénés. Pour ce qui est du traitement aux oxydes de fer utilisé pour le site B, il semblerait qu'en plus de son but principal d'éliminer l'H₂S du biogaz brut, il puisse permettre d'éliminer ou de diminuer la teneur de certains COVs. Enfin, le procédé membranaire, dont les buts principaux sont d'enrichir le biogaz traité en méthane et d'éliminer le dioxyde de carbone, n'influence pas ou peu le procédé complet de production de biométhane. Il est en effet logique de ne pas voir d'effet sur les composés organiques volatils et d'obtenir un abattement des composés étudiés similaires avec ou sans membranes.

Grâce à une analyse semi-quantitative via un étalonnage en un point forcé par zéro, nous avons vu que les abattements entre biogaz bruts et biogaz traités sur ISDND dus aux procédés de purification sont d'environ 95%. En termes d'abattement entre biogaz brut et biométhane sur les échantillons de STEP et de déchets agricoles, 99% d'abattement en moyenne est obtenu pour tous les composés ciblés. Rappelons que les stratégies d'épuration sont fonction de la valorisation voulue ainsi que des

Data on biogas and biomethane qualities according to their origin (landfill, sludge from wastewater treatment plant, agricultural waste)

GCxGC-MS is an expert tool to precisely characterize a sample. Indeed, identified compounds number by gas origin, compounds number by chemical family as well as contents of VOCs (for 21 targeted standard compounds) in raw biogas were determined. Analysis by GCxGC-MS has also enabled a mapping of raw biogas from different sectors. The three types of biogas studied here (biogas derived from landfill, sludge from wastewater treatment plant and agricultural waste) have organo-oxygenates, monoaromatic hydrocarbons, alkenes, terpenes and siloxanes.

More specifically, landfill and wastewater treatment biogas contain alkanes and cycloalkanes while that biogas from agricultural waste contains a larger number of organo-sulfur compounds. Biogas from landfill of site A contains more organic halogen compounds and polyaromatic hydrocarbons than other biogases studied here.

Two-dimensional gas chromatography is the only analytical technique for solving coelutions problems observed in GC-MS. This technique allows access to an extensive knowledge of samples of very varied nature. In one analysis (1h), a mapping of a complex sample by chemical family can be represented.

Data on the variability of biogas and biomethane qualities according to their purification methods (iron oxides, activated carbon filtration)

Two-dimensional gas chromatography allows monitoring of a raw biogas purification process, mainly to create biomethane for further injection into the natural gas network or treated biogas that will be valued by cogeneration. It is shown that the activated carbon filtration, most often used is very effective at lowering VOC content in the raw biogas whatever inputs. It also appears that it is more effective for apolar compounds and semi-polar as organo-oxygenated compounds. Concerning the of iron oxides treatment used for the site B, it seems that in addition to its main purpose of removing H₂S from raw biogas, it can help to eliminate or reduce certain VOCs content. Finally, the membrane process used to enrich biogas processed into methane and remove CO₂ does not influence the VOC concentration because the same reduction of VOC is observed.

With a semi-quantitative analysis via a one-point calibration forced by zero, we have seen that the decrease of VOC concentration between raw and treated landfill biogas, an average of 95% on all compounds is obtained. In terms of the reduction between raw biogas and biomethane or wastewater treatment plant and agricultural waste samples, 99% of decrease is obtained for all target compounds. Remember that treatment strategies are based on the desired improvements and the associated costs: in the first case, the energy recovery is done mainly by cogeneration while in the second case; the biomethane must be injectable into the gas natura network. The survey presented in this report allows bringing new knowledge on the purification processes.

coûts associés : dans le premier cas, la valorisation se fait principalement par cogénération alors que dans le second cas, le biométhane doit pouvoir être valorisé par injection dans le réseau de gaz naturel. L'étude présentée dans ce rapport permet donc d'apporter de nouvelles connaissances quant aux procédés de purification.

Perspectives

La GCxGC-MS pourrait être employée pour d'autres études d'intérêt pour la filière de production de biogaz et biométhane. En effet, il pourrait être intéressant de caractériser la composition de la qualité des gaz en fonction de la saisonnalité et de modifications des intrants, ce qui constituerait un critère d'évaluation dans une démarche de diversification d'approvisionnement des intrants. Par exemple, si un exploitant souhaite diversifier ses intrants, il pourrait, grâce à la GCxGC-MS, évaluer l'influence de ce changement sur le biométhane.

Cette technique constitue aussi un véritable outil de suivi de procédés. Elle permettrait dans ce cas de suivre les performances d'un procédé dans le temps (familles de composés, teneurs en COVs, etc.) afin d'optimiser les coûts d'exploitation.

Elle peut aussi être employée comme un outil d'expertise en cas de doute sur la composition d'un gaz. Il pourrait aussi être enrichissant d'utiliser cette technique d'analyse du biogaz pour comprendre l'activité d'un digesteur ou d'une installation de stockage, et si possible prévenir les dysfonctionnements : mise en évidence de la présence de tel ou tel composé en lien avec la composition des déchets traités et les conditions opératoires de l'installation. Cela ouvrirait la voie pour la « digestologique » ou la « méthanisomique » qui correspondent de manière imagée à « l'état de santé » d'un digesteur ou d'une installation de stockage.

Prospects

GCxGC-MS could be used for other studies of interest for biogas and biomethane industry. Indeed, it could be interesting to characterize composition of gas quality according to seasonality and input changes, which would support an evaluation criterion in procurement of inputs diversification approach. For example, if an operator wants to diversify its inputs, it could, through GCxGC-MS, evaluating the effect of this change on biomethane.

This technique also is a real process monitoring tool. It could be used for performance monitoring of a process in time (families, VOC content, etc.) and to optimize costs.

It can also be used as an expert tool in case of doubt on a gas composition. It could also be rewarding to use this technique for biogas analysis to understand the activity of a digester or a storage facility, and if possible prevent malfunctions: evidence of the presence of a specific compound in connection with the waste treated composition and operating conditions of the installation. This would pave the way for "digestologic" or "methanismic" that correspond pictorially to the "health" of a digester or a landfill.