

Mission Innov'Action 2015-16

*« Innover aujourd'hui, c'est favoriser la résilience »*

Version finale du 5 mars 2015

Ophélie BOUCHER                      Mélanie CANETTO

Cindy ROYER                              Samuel HAMDAR

Moumouni OUATTARA      José RUIZ CASTILLO



## **Rapport Final MIA**

**Une alternative innovante au chromatographe  
dans les postes d'injection du biométhane**

Commanditaire : GRDF

## Table des matières

<b>1</b>	<b>SYNTHESE</b> .....	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>COMMENT DIMINUER LES COUTS D'ANALYSE QUALITE DU BIOGAZ AFIN DE DYNAMISER LA FILIERE DE REVALORISATION DES DECHETS ?</b> .....	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>L'ABOUTISSEMENT DE NOTRE MISSION INNOV'ACTION AVEC GRDF</b> .....	<b>3</b>
3.1	ÉTAT DE L'ART : UNE PRESENTATION DES DIFFERENTES METHODES D'ANALYSE DU GAZ.....	3
3.2	SPECTROMETRIE IR : UNE SOLUTION TECHNOLOGIQUE ET LOGISTIQUE .....	4
<b>4</b>	<b>UN PROCEDE VIABLE ET RENTABLE</b> .....	<b>6</b>
<b>5</b>	<b>LA SUITE ? MISE EN PRATIQUE ET CONTINUER LA RECHERCHE</b> .....	<b>7</b>
<b>6</b>	<b>NOTRE PARCOURS TOUT AU LONG DE LA MIA</b> .....	<b>8</b>
6.1	PERIODE DE LANCEMENT (MOIS DE SEPTEMBRE) :.....	8
6.2	DEBUT DE REALISATION DE L'ETAT DE L'ART (OCTOBRE) : .....	8
6.3	RECHERCHE DE SOLUTIONS LOGISTIQUES ET REALISATION D'INTERVIEWS (NOVEMBRE) : .....	8
6.4	RETOUR A LA REALISATION DE L'ETAT DE L'ART ET REALISATION D'INTERVIEWS (DECEMBRE- JANVIER).....	9
6.5	RECHERCHES SUR LES APPAREILLAGES TECHNIQUES (FEVRIER) .....	9
6.6	SOUTENANCE (FEVRIER) .....	9
<b>7</b>	<b>UN RETOUR SUR CETTE EXPERIENCE ENRICHISSANTE</b> .....	<b>10</b>
<b>8</b>	<b>ANNEXES</b> .....	<b>11</b>
8.1	ANNEXE 1 : ESPECES MESUREES, NORMES ET MARGES DE MANŒUVRE .....	11
8.2	ANNEXE 2 : ÉTAT DE L'ART.....	12
8.3	ANNEXE 3 : GAMME PRECISION DE MESURE DES 2 SPECTROMETRES IR PROPOSES .....	21
8.4	ANNEXE 4 : BMC.....	22
8.5	ANNEXE 5 : LES RELATIONS ENTRE LES DIFFERENTS ACTEURS.....	23
8.6	ANNEXE 6 : DIAGRAMME DE GANTT SIMPLIFIE DE NOTRE PROJET : LES GRANDES ETAPES .....	24
8.7	ANNEXE 7 : PERSONNES SOLICITEES LORS DE NOTRE PROJET .....	24
8.8	ANNEXE 8 : LE FONCTIONNEMENT D'UN CHROMATOGRAPHE .....	25
8.9	ANNEXE 9 : LE FONCTIONNEMENT D'UN SPECTROMETRE INFRAROUGE.....	26
<b>9</b>	<b>GLOSSAIRE - INDEX</b> .....	<b>27</b>
<b>10</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>28</b>

## 1 SYNTHÈSE

GRDF est le principal opérateur de distribution de gaz naturel en France. Cette société possède un capital de 1 800 745 000€, 10,9 millions de clients en France et 196'960 km de réseau qu'elle exploite, entretient et développe, soit le plus long réseau de gaz naturel en Europe. Elle joue également un rôle important dans la filière de méthanisation.

Notre mission Innov'Action a consisté à revoir le processus d'analyse de la qualité du biométhane injecté dans le réseau de GRDF. Ces analyses sont effectuées sur les lieux de production de biométhane (une partie sur place et une autre dans un laboratoire extérieur). Leurs coûts sont actuellement très importants pour les producteurs, ce qui freine le développement de ce secteur qui est pourtant un des vecteurs de la transition énergétique.

Les technologies d'analyse du biogaz sont en pleine évolution car elles répondent à des besoins et des enjeux réels dans ce secteur.

Nous avons analysé les techniques d'analyse utilisés actuellement sur les sites d'injection (principalement de la chromatographie qui est très coûteuse) puis nous avons étudié les autres solutions existantes afin de mettre en place un procédé plus viable économiquement, efficace dans le temps et compatible avec les contraintes locales. Notre proposition est de remplacer la chromatographie, coûteuse, par de la spectrométrie IR qui est moins cher tout en gardant une qualité très satisfaisante. Deux appareils utilisant cette technologie sont proposés et peuvent être combinés.

Nous allons détailler dans ce rapport les différentes étapes qui nous ont mené au résultat, notamment la veille technologique, les interviews réalisés ainsi que l'analyse finale. Nous proposerons également une suite possible à donner pour ce projet qui correspond, entre autre, à la réalisation du prototype.

## 2 COMMENT DIMINUER LES COUTS D'ANALYSE QUALITE DU BIOGAZ AFIN DE DYNAMISER LA FILIERE DE REVALORISATION DES DECHETS ?

Aujourd'hui, plus de 99 % de la demande française de gaz naturel est satisfaite grâce aux importations. Le développement de la filière du biogaz offre à la France l'opportunité de devenir plus indépendante sur le plan énergétique. Actuellement, son développement est surtout freiné par deux étapes : le processus de méthanisation et l'analyse qualité du biométhane sont très coûteux ce qui le rend entre deux et cinq fois plus cher que le gaz naturel. L'installation du poste de méthanisation et d'analyse est de l'ordre de 150 000€, ce qui représente une part importante du chiffre d'affaires pour la plupart des sites de production. Les exploitations agricoles réalisent en moyenne un chiffre d'affaires de l'ordre de quelques centaines de milliers d'euros (entre 200k€ et 500k€), il s'agit donc pour elles d'un investissement d'un à deux tiers de leur chiffre.

L'instrumentation nécessaire pour la méthanisation de la biomasse est fabriquée par des ensembleurs privés. En revanche l'analyse qualité est réalisée en France uniquement par GRDF. L'analyse a lieu depuis les lieux de production de biogaz (notamment de sites agricoles). Le biométhane certifié est ensuite injecté dans le réseau français, vendu à des

fournisseurs de gaz, puis revendu aux particuliers. GRDF est distributeur, c'est-à-dire celui qui exploite, entretient et développe le réseau.

Le coût de l'analyse du biométhane est un enjeu qui ne concerne pas seulement GRDF. Cette question s'inscrit dans des ambitions politiques de développement durable. En effet, un développement de cette filière peut satisfaire les impératifs du Grenelle de l'environnement dont l'objectif est d'atteindre 23% d'énergies renouvelables en 2020.

De plus, cela permettrait également de donner un nouvel élan de dynamisme au monde agricole français, assurant une nouvelle source de revenus aux agriculteurs. C'est également un marché prometteur pour les assembleurs et les constructeurs d'analyseurs.

De nouvelles technologies émergent pour analyser les composants présents dans le biogaz, dont les concentrations doivent répondre à des normes sanitaires strictes pour que le gaz soit distribué dans le réseau. Cependant ces technologies restent chères ou posent des problèmes de mise en place sur les installations. Actuellement, des prélèvements ponctuels sont réalisés entre quatre et douze fois par an par site de production (en fonction de la date de mise en service). Les échantillons sont tous analysés par le laboratoire Crigen situé à Saint-Denis. Ce processus engendre des coûts de transport et de sous-traitance qui rendent la production de biométhane presque non rentable. Le défi est donc avant tout technologique, mais toute nouvelle solution technique engendrera de nouveaux défis logistiques pour l'adapter à la configuration et aux conditions (température, pression, humidité) du site de production.

La baisse du coût des analyses pourra permettre à de plus en plus d'agriculteurs de se lancer dans la production de biométhane et donc de multiplier le nombre de sites d'injection. Il sera donc plus facile de centraliser les analyses sur des régions plus petites.

(sources :

<http://www.injectionbiomethane.fr/>, <http://www.connaissancedesenergies.org/>)

### **3 L'ABOUTISSEMENT DE NOTRE MISSION INNOV'ACTION AVEC GRDF**

Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord un état de l'art. Ce dernier exposera une grande partie des méthodes d'analyse du gaz qui peuvent exister aujourd'hui.

Ensuite, nous parlerons de notre proposition de méthode d'analyse qui répond à notre problématique.

#### **3.1 ÉTAT DE L'ART : UNE PRÉSENTATION DES DIFFÉRENTES MÉTHODES D'ANALYSE DU GAZ**

Pour comprendre comment le gaz est analysé aujourd'hui, notre commanditaire nous a demandé de nous intéresser aux méthodes d'analyses de gaz existantes. L'état de l'art présenté aujourd'hui permet de comparer et d'identifier quelle méthode d'analyse de gaz choisir pour élaborer notre prototype. En effet, grâce à cet état de l'art nous pouvons justifier qualitativement et quantitativement notre résultat présenté en 2<sup>e</sup> partie.

Pour commencer cet état de l'art, nous avons listé ce qui est mesuré (Annexe 8.1) : les composants chimiques mais aussi des grandeurs telles que la pression, la température, le

point de rosée ou encore le PCS (Pouvoir Calorifique Supérieur). En effet, pour trouver un prototype de substitution, il faut que celui-ci puisse réaliser toutes les analyses.

Il faut aussi noter que ces mesures sont toutes qualitatives et quantitatives. Il faut alors que le prototype puisse qualifier et quantifier ces mesures.

Ensuite, après en avoir discuter avec GRDF, nous avons décidé d'établir un état de l'art sur les différentes méthodes d'analyse du gaz en général, et pas uniquement sur les éléments qui constituent le biométhane.

Nous avons rencontré une difficulté supplémentaire. Il existe deux types d'analyses : certaines analyses se font en continu et d'autres doivent se faire de manière ponctuelle et donc entraîne des échantillonnages.

Enfin, après 3 mois de recherche, nous avons constitué un tableau (Annexe 8.2) comparatif suivant de nombreux critères :

- Les espèces mesurées
- Le temps de réponse
- Le prix de l'instrument de mesure
- La plage d'utilisation/de mesure de l'instrument de mesure
- Le seuil de détection (en ppm ou % volumique)
- Le type d'analyse : continue ou ponctuelle
- La fiabilité de la méthode
- La sélectivité de la méthode
- Le critère qualitatif et/ou quantitatif de la méthode
- Le volume/poids de l'instrument
- La nécessité ou non d'un opérateur qualifié pour l'utilisation
- Le poids de la maintenance (fréquence, prix)
- La durée de vie de l'instrument de mesure

Cet état de l'art, un des résultats attendus par notre commanditaire, permet donc d'aider à répondre à la problématique en montrant quelle méthode est intéressante.

### **3.2 SPECTROMETRIE IR : UNE SOLUTION TECHNOLOGIQUE ET LOGISTIQUE**

Il est nécessaire d'analyser notre état de l'art mais tout d'abord, nous devons identifier quelles sont les manœuvres(\*) faisables et réalisables ce qui rendra le prototype plus désirable car plus commercial pour GRDF. Parmi la procédure d'analyse du gaz, certaines choses ne peuvent pas être modifiées. Par exemple, la mesure du point de rosée ainsi que sa concentration limite ne sont pas modifiables ; en effet, il serait désastreux d'avoir trop d'humidité dans les tuyaux distribuant le gaz.

Nous proposons une solution technologique mais aussi logistique : remplacer le chromatographe par un spectrophotomètre IR qui réalisera la plupart des analyses en continu avec un analyseur IR/UV. Le reste des analyses, nécessitant une meilleure précision et une fréquence de mesure plus faible, se fera par chromatographie en laboratoire. Il semble aujourd'hui que les analyses qualité du biométhane soient trop pointues. Nous devons proposer une solution qui ne propose pas de faire de la sur-qualité.

L'analyseur IR/UV que nous proposons est capable de mesurer des espèces déjà mesurées en continu mais aussi, et là est le plus grand intérêt, des espèces mesurées ponctuellement ; en effet cela permet de diminuer environ de 20 à 30% le coût des mesures ponctuelles qui sont aujourd'hui de l'ordre de 2700€/mesure ponctuelle, sachant que GRDF réalise 4 à 5 mesures ponctuelles par an.

Voici un tableau comparant le chromatographe présent sur le poste d'injection et deux analyseurs (de fabricants différents) utilisant la spectrométrie infrarouge :

	Continues					Ponctuelles								Prix
	H <sub>2</sub> S	COS	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	THT	CO	H <sub>2</sub>	S <sub>total</sub>	S <sub>Merc</sub>	Hg	NH <sub>3</sub>	F	Cl	
<b>Chromatographe (Poste injection)</b>	x	x	x	x	x									15 000€ - 20 000€ environ
<b>Proceas</b>	x		x	x		x	x				x	x	x	15 000 € environ
<b>SSM 6000</b>	x		x	x		x	x							15 000 € environ

Ces deux solutions n'analysent pas les mêmes molécules, il est alors possible de combiner ces solutions. Cela n'entraînera pas une grande hausse du prix d'achat car il faut compter entre 2300€ et 3000€ par molécule à analyser.

Notons par ailleurs que même avec un prix d'achat quasi équivalent à celui du chromatographe, le coût d'utilisation d'un spectromètre est bien plus faible car les chromatographes nécessitent l'utilisation de colonnes et de gaz vecteurs pour fonctionner. Précisons aussi que les gammes et précisions de mesures (Annexe 8.5) correspondent aux normes de composition du biométhane.

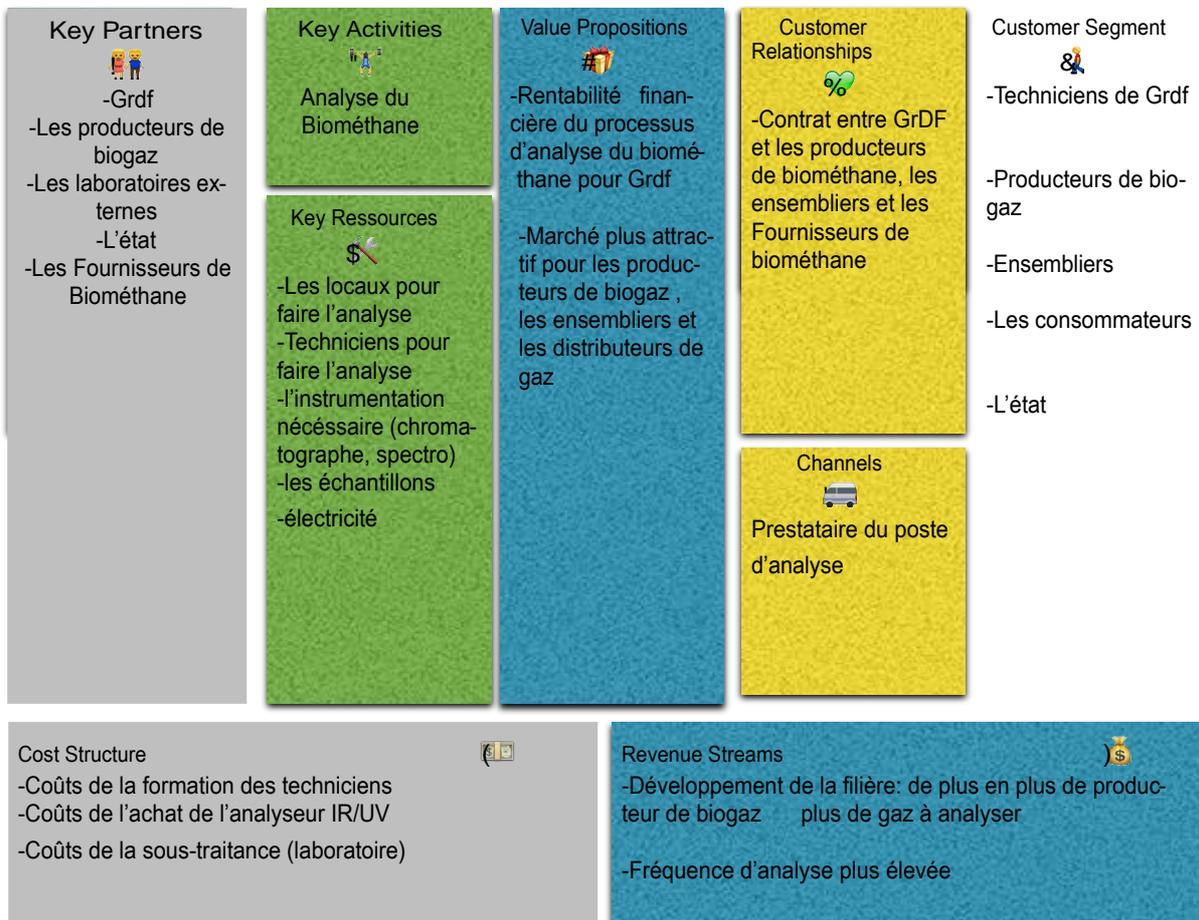
Ensuite, au vue des normes (Annexe 8.1) à respecter, il est intéressant d'analyser le mercure par une analyse en laboratoire ou un instrument à part. On peut voir que le mercure nécessite une précision 10<sup>3</sup> plus grande (de l'ordre du µg/m<sup>3</sup>) que les autres constituants (de l'ordre du mg/m<sup>3</sup>). De plus, d'après les producteurs, le mercure devrait être mesuré moins régulièrement que ça ne l'est maintenant.

En ce qui concerne l'indice de Wobbe et le PCS (Pouvoir Calorifique Supérieur), ils sont mesurés par des analyseurs certifiés. Nous pouvons envisager d'utiliser des analyseurs non certifiés qui coûtent bien moins chers sans certifications. La certification (CET) sert d'assurance qualité pour GRDF mais son coût pour les fabricants d'appareils est très élevé donc son prix à l'achat également. Il faudrait donc s'assurer qu'un analyseur non certifié pour l'indice de Wobbe et le PCS peut fournir une qualité équivalente en pratique. Pour confirmer cela, la conception et la réalisation du prototype est indispensable.

## 4 UN PROCEDE VIABLE ET RENTABLE

Notre résultat est donc une solution aux problèmes liés à l'analyse du biométhane. En effet, le prototype que nous proposons permet d'analyser le biométhane à moindre coût.

La mise en place de ce prototype ne nécessitera pas une formation "lourde" des techniciens, car faisant appel à des technologies qu'ils connaissent déjà (spectrophotométrie, infrarouge). La transition pourra donc se faire rapidement. Comme expliqué dans la problématique, notre solution ne profite pas seulement à GRDF mais à tous les acteurs de la filière biométhane. Les fournisseurs pourront en acheter une quantité plus importante ce qui amènera les agriculteurs à s'investir davantage dans la production de biométhane, et les ensembliers à fabriquer plus d'instruments pour l'analyse du biométhane. Grâce à ce procédé, GRDF pourra ainsi accompagner le gouvernement dans sa volonté de faire de la filière biométhane une filière compétitive et aussi aider à la réalisation de l'objectif grenelle qui est d'atteindre 10% de gaz vert d'ici 2030. Pour mieux cerner les enjeux et l'impact de notre prototype nous vous proposons le BMC suivant :



## 5 LA SUITE ? MISE EN PRATIQUE ET CONTINUER LA RECHERCHE

L'idée proposée est de concevoir, puis de mettre en place, le prototype du dispositif de mesure et d'analyse de biométhane qui sera directement relié à des canaux de distribution de biogaz et donc plus approprié aux conditions de transport du fluide (principalement ceux liés à la pression et la température de distribution). Les résultats obtenus devront être aussi exacts et fiables qu'aujourd'hui. Actuellement, les progrès technologiques permettent de réaliser des analyses ponctuelles comme continues simultanément.

Le commanditaire devra faire le choix par rapport aux méthodes analytiques existantes en fonction des besoins ainsi que des ressources de l'entreprise. Les facteurs de choix sont les coûts et le cycle de vie de l'équipement/détecteur, le matériel et les ressources financières requis pour exécuter la préparation et l'analyse des échantillons, le temps nécessaire pour effectuer l'analyse ainsi que l'exactitude et la fiabilité de la technique. Tout cela afin d'optimiser les ressources et l'objectif fixé par GRDF : réduire le temps et/ou le coût de l'analyse de la qualité du biogaz.

La prochaine équipe devra garder un œil sur les nouvelles méthodologies et/ou systèmes sur la possibilité de réduire la taille de l'échantillon ou le temps de réponse des détecteurs, sur la réduction du temps de préparation et d'entretien des échantillons et de l'équipement, respectivement, avant et après l'analyse. De plus, il ne faut surtout pas oublier de rester en contact avec les entreprises et les centres de recherche d'autres pays qui pourraient fournir des informations.

Une fois le prototype conçu, il faut vérifier la rentabilité de la méthodologie proposée avec des outils qui permettent de mesurer et améliorer la qualité de tout processus. La norme ISO 9001 propose un cycle constant d'amélioration continue du processus par les activités suivantes : « Planifier -> Réaliser -> Vérifier -> Assurer et Améliorer ». L'entreprise devra comparer et mettre à jour sa méthodologie en même temps que les innovations scientifiques et technologiques apparaissent. L'équipe devra donc s'adapter aux nouveaux processus et méthodologies de découvrir des avantages qui permettront d'atteindre les buts et les objectifs déterminés par le commanditaire.

GRDF pourrait également réduire le temps d'analyse en essayant de faire le maximum d'analyses en continu ou sur place. Nous avons constaté que le temps d'attente des résultats est d'environ deux semaines, temps durant lequel, les producteurs doivent brûler sa production. GRDF peut se servir de notre état de l'art qui propose plusieurs analyseurs utilisant la spectrométrie infrarouge. Par ailleurs, on propose aussi la création ou la recherche d'un laboratoire mobile. Par exemple, un camion avec les appareils nécessaires pour faire les analyses ponctuelles, afin d'éviter ou réduire la quantité d'échantillons envoyés aux laboratoires sous-traitants et par conséquent le temps d'attente ainsi que le coût de transport afin d'améliorer l'efficacité du processus.

Par ailleurs, GRDF doit informer toutes les personnes impliquées ou ceux qui pourraient être intéressés par l'analyse du biogaz de tous les changements et les améliorations appliquées. Cela permettra d'identifier l'intérêt des producteurs et donc de décider de continuer à augmenter ou non les ressources mises en place. En effet, l'entreprise ne doit pas constituer une activité qui n'est pas suffisamment rentable, en fonction du rapport qualité (précision)/prix, temps/prix, ou en remplaçant le prix par la quantité des éléments nécessaires pour effectuer l'analyse.

## **6 NOTRE PARCOURS TOUT AU LONG DE LA MIA**

Notre travail de recherche s'est articulé autour de plusieurs axes, incluant des changements de priorités et des changements de thématiques de recherches (état de l'art au début).

En effet, au fur et à mesure de l'avancée, des axes secondaires furent fondamentaux à traiter, en marge du travail initial de réalisation de l'état de l'art des techniques d'analyse du gaz.

Nous pouvons voir 6 périodes dans notre démarche de recherche:

### **6.1 PERIODE DE LANCEMENT (MOIS DE SEPTEMBRE) :**

Lors de cette période, nous nous sommes essentiellement basés sur les pré-requis théoriques de Design Thinking et sur les éléments de créativité délivrés lors des enseignements à l'école.

Nous avons également commencé à nous approprier le sujet, à en cerner les limites, à proposer des pistes de recherches, et se répartir le travail. Chaque personne du groupe commença la réflexion sur le sujet et à chercher des pistes pour réaliser l'état de l'art demandé; à ce stade, nos sources sont principalement des sites internet spécialisés.

### **6.2 DEBUT DE REALISATION DE L'ETAT DE L'ART (OCTOBRE) :**

Après le lancement du projet, nous avons commencé la réalisation de l'état de l'art des techniques d'analyses du gaz.

Le groupe s'est lancé dans des recherches bibliographiques, en utilisant diverses ressources (internet et livres), et commença alors la véritable découverte du sujet.

Nous nous sommes rapidement heurtés à la difficulté scientifique et technologique du sujet, qui suppose des pré-requis en chimie analytique, spectroscopie, et chromatographie. Il fallait également explorer la réglementation française et européenne d'analyse du gaz.

Nous avons donné une importance particulière au marché du biométhane, à sa production, ses contraintes, et sa place dans le marché énergétique actuel.

A ce stade, il nous a semblé essentiel de revenir aux fondamentaux de la matière, afin de maîtriser les bases de l'analyse du gaz, et revenir par la suite sur l'état de l'art.

Dans ce but, nous nous sommes basés sur des documents internes à GRDF et de sites internet.

### **6.3 RECHERCHE DE SOLUTIONS LOGISTIQUES ET REALISATION D'INTERVIEWS (NOVEMBRE) :**

Lors de la réalisation de l'état de l'art et des réunions du groupe, des propositions logistiques et innovantes sont apparues.

En effet, il nous a semblé important de faire des recherches sur les techniques d'échantillonnage, le transport des échantillons, ou encore de réaliser une plate-forme de communication entre les différents protagonistes de l'analyse du gaz (producteurs, fournisseurs, équipementiers...).

Ayant des difficultés dans la réalisation de l'état de l'art, nous avons donc longuement exploré cette piste, et avons même pu commencer à proposer des idées aux commanditaires.

Mais en accord avec eux, nous sommes revenus au sujet initial, qui est la réalisation de l'état de l'art des techniques d'analyse du biogaz.

Cette partie très innovante de notre projet travail est particulièrement précieuse pour GRDF et a été notre axe de travail pendant une bonne partie du début de projet.

#### **6.4 RETOUR A LA REALISATION DE L'ETAT DE L'ART ET REALISATION D'INTERVIEWS (DECEMBRE-JANVIER)**

Ayant acquis les bases précédemment, nous nous sommes relancés dans la réalisation de l'état de l'art, et avons contacté des enseignants (Elsa Weiss) mais également des professionnels (producteurs, fournisseurs...) afin de mieux cerner le sujet.

Cette partie du projet a été la plus dense et la plus difficile, car il s'agissait d'avoir un rendu le plus exhaustif possible concernant les techniques d'analyse du gaz, avec des tris en fonction des molécules recherchées, du prix, etc. ce qui nécessitait de la rigueur, une précision dans la recherche, une bonne gestion d'équipe, et une prise de recul sur le travail effectué.

Notre commanditaire nous a encadré pour mener à bien la réalisation de ces recherches, en nous précisant ses exigences et en nous conseillant sur la mise en forme à réaliser.

#### **6.5 RECHERCHES SUR LES APPAREILLAGES TECHNIQUES (FEVRIER)**

Ayant une idée assez précise du résultat recherché (remplacer la Chromatographie par la Spectroscopie Infra-Rouge), nous nous sommes attaqués à la proposition d'appareillages adaptés à notre problématique. Deux appareils sont ressortis de nos recherches et ont été présentés lors de la soutenance.

#### **6.6 SOUTENANCE (FEVRIER)**

Enfin, arrivé le mois de février, nous avons commencé à préparer la soutenance, avec de nombreuses répétitions et l'amélioration de la cohésion d'équipe.

Les points d'étape auront été des périodes importantes de renforcement de la cohésion d'équipe, et de mise au point entre les membres de l'équipe. Nous pouvions discuter également avec les membres des autres équipes pour avoir des avis externes et neutres.

##### Nous avons eu des observations globales sur notre projet:

Le diagramme de Gantt réalisé à mi-parcours nous a, par ailleurs, permis d'y voir plus clair, et de mieux s'organiser dans le temps.

L'état de l'art réalisé consiste en une analyse la plus exhaustive possible des techniques actuelles d'analyse du gaz, et n'est qu'une étape vers la réalisation future d'un prototype.

La réalisation concrète de ce prototype peut être le sujet d'un futur projet MIA, qui pourra se baser sur l'étude présentée ici.

Au final, nous avons passé beaucoup de temps, au milieu du projet MIA, à chercher une solution logistique qui n'était pas prioritaire pour le commanditaire, mais dont la démarche s'avéra originale pour lui.

Une des difficultés dans la réalisation de l'état de l'art a été de trouver les prix des instruments et des spécifications techniques demandées par le commanditaire.

Une liste des personnes sollicitées lors de ce projet est présente en annexe

## **7 UN RETOUR SUR CETTE EXPERIENCE ENRICHISSANTE**

Cette mission Innov'Action nous a permis de travailler en équipe sur un projet réel en partenariat avec une entreprise pour la première fois. Ainsi, nous avons appris à nous approprier un sujet méconnu au départ, dans un contexte professionnel, avec de multiples acteurs et interlocuteurs. La coordination de chaque membre de notre équipe et de nos connaissances nous ont permis d'avancer tout le long du projet, ainsi que de renforcer notre cohésion d'équipe. Toutes les difficultés que nous avons rencontrées, dans les domaines techniques comme ceux de la communication, nous ont finalement poussé à dépasser nos méthodes de travail personnelles acquises et d'apprendre beaucoup sur chacun de ses domaines.

Le sujet du projet étant très technique, il a été compliqué de produire de l'innovation. Au delà de la nouvelle solution technique d'analyse qualité du biogaz que nous proposons, la véritable innovation est à approfondir dans les solutions d'ordre logistique suggérées.

En conclusion, ce projet nous a permis de développer des compétences scientifiques, stratégiques ainsi que d'améliorer notre efficacité en recherche d'informations. C'est une expérience bénéfique en tant que futurs ingénieurs.

## 8 ANNEXES

### 8.1 ANNEXE 1: ESPECES MESUREES, NORMES ET MARGES DE MANŒUVRE

#### Contraintes et marges de manœuvre dans la modification du processus d'analyse du biométhane

composé	concentration limite	incertitude	autres contraintes	lieu des analyses	technologie utilisée	fréquence d'analyse	
Pouvoir Calorifique Supérieur *	H : 10,7 à 12,8 kWh/m <sup>3</sup> (n) B : 9,5 à 10,5 kWh/m <sup>3</sup> (n)	±1%	certificat pour l'analyseur	sur le lieu de production du biométhane	PCS mètre	au moins une mesure toutes les 2 minutes	
Indice de Wobbe *	H : 13,64 à 15,7 kWh/m <sup>3</sup> (n) B : 12,01 à 13,06 kWh/m <sup>3</sup> (n)	±1%					
Densité	Comprise entre 0,555 et 0,70	±1%					
Point de rosée eau	Inférieur à -5°C à la Pression Maximale de Service du réseau en aval du Raccordement.				analyseur du poste d'injection		
Teneur en soufre de H <sub>2</sub> S (+ COS)	< 5 mgS/m <sup>3</sup> (n)	±20%					
Teneur en CO <sub>2</sub>	< 2,5 %	±5%					
Teneur en Tétrahydrothiophène (produit odorisant THT)	entre 15 et 40 mg/m <sup>3</sup> (n)	±20%					
Teneur en O <sub>2</sub>	< 0.75%						
Teneur en soufre total	< 30 mgS/m <sup>3</sup> (n)		sur place + prélèvements envoyés au laboratoire Crigen		chromatographie en phase gazeuse		au moins une mesure toutes les 2 minutes / 1/mois lors de la 1ère année, tous les 3 mois ensuite
Teneur en soufre mercaptique	< 6 mgS/m <sup>3</sup> (n)				chromatographie en phase gazeuse		
Teneur en Hg	< 1 g/m <sup>3</sup> (n)		contrôle par prélèvements envoyés au laboratoire Crigen	spectrométrie UV	1/mois lors de la 1ère année, tous les 3 mois ensuite		
Teneur en Cl	< 1 mg/m <sup>3</sup> (n)			mesuré par des laboratoires sous-traités par le CRIGEN			
Teneur en F	< 10 mg/m <sup>3</sup> (n)			chromatographie en phase gazeuse			
Teneur en H <sub>2</sub>	< 6 %						
Teneur en CO	< 2 %						
Teneur en NH <sub>3</sub>	< 3 mg/m <sup>3</sup> (n)					Ofceas	

Gaz de type H : gaz à haut pouvoir calorifique. Gaz de type B : gaz à bas pouvoir calorifique.

\*: conditions de combustion 0 °C et 1,01325 bar

case verte paramètres sur lesquels on peut jouer pour optimiser le processus

## 8.2 ANNEXE 2 : ÉTAT DE L'ART

Méthode	Espèces mesurées	Temps de réponse	Prix de l'instrument	Plage d'utilisation	Seuil de détection	Volume de l'instrument	Opérateur qualifié	Maintenance (temps et prix)	Durée de vie	Continue ou ponctuelle	Fiabilité	Sélectivité	Qualitatif ou quantitatif	Autres informations
Méthode spectrométrie : Spectroscopie FTIR (Fourier Transform Infrared)	-CH4 -CO2 -Siloxanes	quelques secondes (par exemple un spectre de 800 à 8000 cm <sup>-1</sup> ) mesuré en 30 mi, par un spectromètre dispersif sera collecté en 1 seconde	\$2880-30000 USD	400-8000 cm <sup>-1</sup> + (groupes chimiques organiques)	>500 Amstron g	25x25x10 cm	?	?	?	Ponctuelle	-	+	Les deux	-Pas de prélèvement basse pression
Nicolet <sup>TM</sup> iS <sup>TM</sup> 50 FT-IR Spectrometer	Échantillons organiques et inorganiques	+ (6.5 minutes par échantillon)	\$35,000 USD	10 - 25,000cm <sup>1</sup>	>0.07c m <sup>1</sup>	0.28X0.63X0.70 m			+	Les deux	+	+	Les deux	<a href="http://www.thermoscientific.com/en/product/nicolet-is-50-ft-ir-spectrometer.html">http://www.thermoscientific.com/en/product/nicolet-is-50-ft-ir-spectrometer.html</a> <a href="https://www.thermoscientific.com/content/dam/tfs/">https://www.thermoscientific.com/content/dam/tfs/</a>

														ATG/CAD/CAD %20Documents/ Application%20& %20Technical%20 Notes/Molecular %20Spectroscopy /FTIR/FTIR%20 Spectrometers/D 21425~.pdf			
Méthod e spectro métrique : Spectros copie d'absorp tion CRDS (Cavity Ring Down Spectros copy)	-CO2 -H2O -H2S -NH3	2 ms	?	1,26-1,72 um	+	?	?	?	?	Conti nu	+	+	?	-Robustesse et insensibilité aux variations de température, de pression et vibration. +Pas de consommable - Pas de prélèvement basse pression			
PICAR RO G2508 CRDS Analyzer	-N2O -CH4 -CO2 -NH3 -H2O	+ < 0.8 s (mesure)		-N2O : 0-400 ppm -CH4 : 0.5-15 ppm - CO2 : 0.02-2 % -NH3 : 0-2	-N2O : < 25 ppb - CH4 : < 10 ppb	43.18 x 17.78 x 44.57 cm		+	+	(plusier s mois sans interact	+	>20 année s (laser)	Les deux	+	+	Quantitati f	<a href="https://picarro.app.box.com/s/61jvkvcmkfsppuphu5juhii55owjb2">https://picarro.app.box.com/s/61jvkvcmkfsppuphu5juhii55owjb2</a>

				ppm -H2O : 0-7 %	-CO2 : < 600 ppb -NH3 : < 5 ppb -H2O : < 500 ppm			ion nécessa ire)							
Absorption de rayonnement IR	-CO -CO2 - SO -NO - H2O - certains hydrocarbures -HCl	-	Entre 6000€ et 10000€ (3 à 6 gaz analysables)	?	-CO 1 ppm - CO2 0,5 ppm - H2O 10 ppm - SO2 10 ppm - CH4 2 ppm - C2H2 5 ppm	?	?	?	?	?	-	+	?	-Méthode de comparaison plus qu'une méthode de précision	
Clarus® SQ 8 Gas Chromatograph/ Mass Spectrometer (GC/M	Substances volatile and semi-volatile	12,500 amu/sec	\$49,00 0 USD	1.0 – 1,200 u (masse)	+/- 0.1 m/z sur 48h +/- 1%	83 x 98 x 82 cm		+	+	Les deux	+	+	Qualitatif (les deux)	<a href="http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-129699BRO_ClarusSQ8Brochure.pdf">http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-129699BRO_ClarusSQ8Brochure.pdf</a> <a href="http://www.speciation.net/Databas">http://www.speciation.net/Databas</a>	

S)														e/Instruments/PerkinElmer-Inc/Clarus-SQ-8-GCMass-Spectrometers;3081
Méthode spectrométrique : Absorption visible-UV	CO, CO2, SO2, NO, NH3, HCl certains hydrocarbures	mauvais	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	Meilleure spécificité pour NO et SO2 (car H2O n'interfère pas dans l'UV)
Méthode spectrométrique : Analyseur par corrélation à filtre gazeux (GFC)	CO, CO2, NO, NO2, SO2, HCl, HF, N2O et O2	rapide	?	-NOx : 0-5000 mg/m <sup>3</sup> -CO: 0-10000 mg/m <sup>3</sup> - CO2 :0-100% -SO2: 0-5000 mg/m <sup>3</sup> - N2O: 0-1000 mg/m <sup>3</sup> - HCl: 0-5000mg/m <sup>3</sup> -HF: 0-300mg/m <sup>3</sup> - CH4: 0-1000mg/m <sup>3</sup> -O2: 0-25%	?	200x600 x600 (mm)	?	-	?	continu (?)	?	?	?	Inconvénient : Température de mesure de 180°C, maintenance et formation pour pouvoir l'utiliser

Méthode spectro-métrique : Analyseur par interférométrie IR ou UV	SO <sub>2</sub> , NO, HCl, CO	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	Utilisation délicate
Méthode spectro-métrique : Spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS)	Totalité des molécules connues dans le gaz (méthode non-spécifique à l'analyse du gaz uniquement)	2.5min (actuel?)	à prioris important	?	1 ppb	?	?	?	?	continue	?	-	les deux	<a href="https://www.google.fr/url?sa=t&amp;rc=j&amp;q=&amp;esrc=s&amp;source=web&amp;cd=7&amp;ved=0ahUKEwjhsrbLnMjKAhWCyhoKHUypDx4QFghPMA&amp;url=http%3A%2F%2Fwww.spectrassistance.com%2Fapp%2Fdownload%2F5444943010%2Fcomparatif%2Bentre%2Btechniques.pdf%3Ft%3D131763821">https://www.google.fr/url?sa=t&amp;rc=j&amp;q=&amp;esrc=s&amp;source=web&amp;cd=7&amp;ved=0ahUKEwjhsrbLnMjKAhWCyhoKHUypDx4QFghPMA&amp;url=http%3A%2F%2Fwww.spectrassistance.com%2Fapp%2Fdownload%2F5444943010%2Fcomparatif%2Bentre%2Btechniques.pdf%3Ft%3D131763821</a>



catalytique	NO, NO2														
Nano capteurs	CO2 CH4		4 euros												
Colorimétrie	CO, H2S, HF, NH3, SO2, HCl, CO2, Hg	très court	60€ :10 tubes colorimétriques		?	?	?	?	2 ans	ponctuelle	-	-	Quantitatif	Il faut acheter une pompe pour prélever le gaz	
OFCEAS	H2S, CH4, CO, CO2, H2, H2O, HCl, HCN, HF, N2O, NH3, O2, NO, NO2	1 à 60s	?	- H2S : 50ppm-10% - CH4 : 50ppm-100% - CO : 100ppm-100% - CO2 : 50ppm-100% - H2 : 100ppm-100% - HCl : 5ppm-100% - HCN : 10ppm-100% - HF : 10ppm-1% - NH3 : 50ppm-100% - O2 :100ppm-	- H2S : 2ppb-100ppm - CH4 : 1ppb-1000ppm - CO : 1ppb-1000ppm - H2 : 1000ppm - CO2 : 2ppb-1000ppm - H2 : 3ppm-200ppm - HCl : 1ppb-1000ppm	20 kg	Oui	réduite	?	Continue	bonne	bonne	Qualitatif et quantitatif	pas de consommable (ex: gaz vecteur), transportable (20kg), sensible aux vibrations	

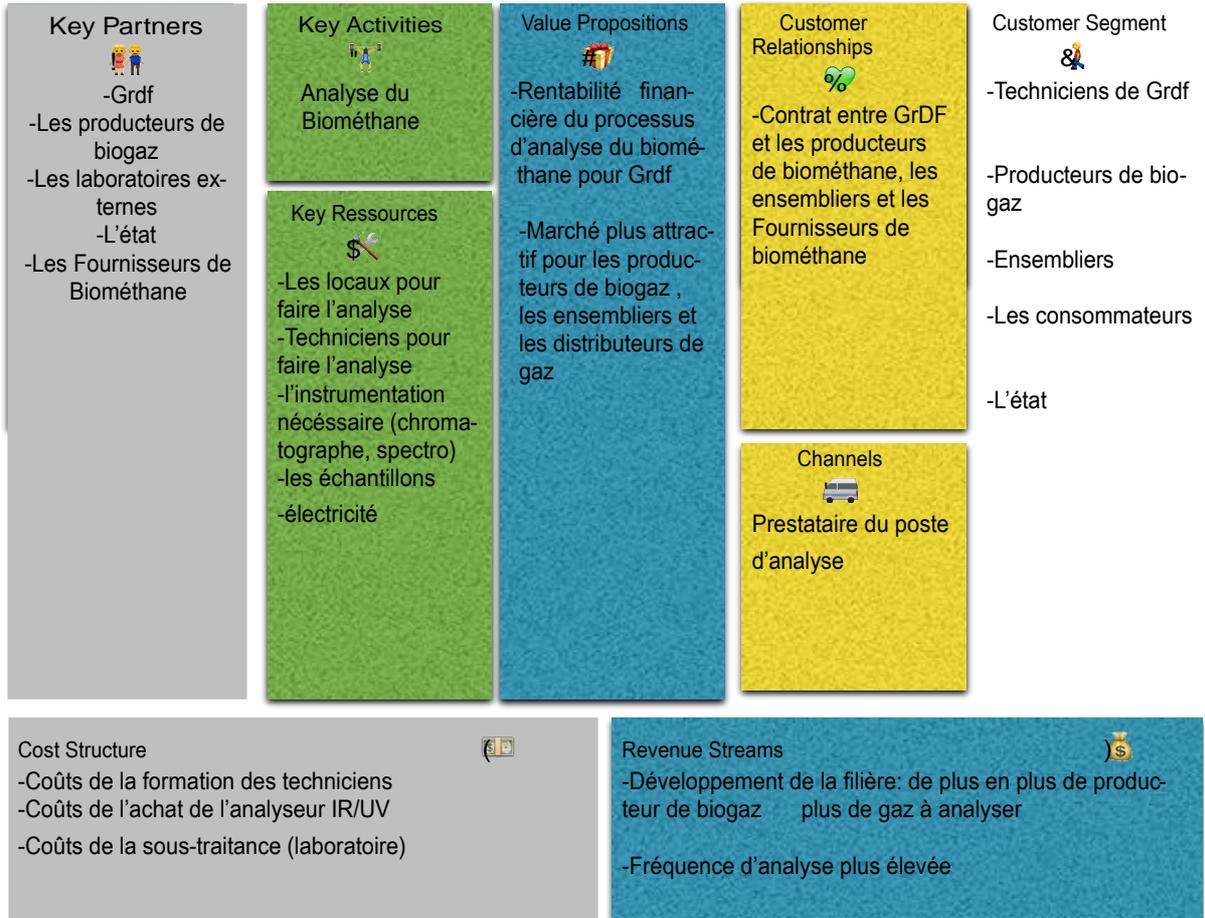
				100%	<p>m - HCN : 1ppb- 1000pp m -HF : 1ppb- 10ppm - NH3 : 1ppb- 1000pp m - O2 : 5ppb- 1000pp m</p>									
Méthode chromatographique : Chromatographie en phase gazeuse	tous (suivant détecteur)	11 min en moyenne <a href="https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5990-4114FR.pdf">https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5990-4114FR.pdf</a>	35000	-air : 0 à 800 mL/min; -hydrogène : 0 à 100 mL/min; -gaz d'appoint (azote ou hélium) : 0 à 100 mL/min	< 1,8 pg C/s	15-20 kg	Oui	moyen	10 ans	Continue	très bonne	bonne (10 <sup>6</sup> g S/g C)	Quantitatif et qualitatif	Contraintes d'étalonnage : ( <a href="http://www.agilent.com/cs/library/datasheets/public/5989-6317FR_low.pdf">http://www.agilent.com/cs/library/datasheets/public/5989-6317FR_low.pdf</a> )
Méthode chromatographique	Totalité des molécules connues dans le gaz	court	30000-40000	?	? mais faible sensibilité	15-20 kg	Oui	moyen	?	continue	très bonne	bonne	Qualitatif	Dégradation de l'échantillon

ograp ue : CPG-IR	(méthode non- spécifique à l'analyse du gaz uniquement)				é									
Méthod e électroc himique : conducti métrie électroc himique	HCl, NO, SO2, CO, HF	1 à 5 min	10000€ /capte ur	Continu : 0,1 à 10% en vol. Dicontinu : 0,01 à 100% en vol/			Oui	faible	?	conti nue et ponct uelle	bonne	bon ne		Pour mélange binaire, sensible à la variation de température et pression
Méthod e électroc himique : coulomé trie continue	CO2, H2S	Pour les constituant s aqueux donc non exploitable												
Méthod e électroc himique : Pile gaz ox/red	CO2, O2	20 à 100s	Pas cher	ppm (dépend de la nature du gaz)	ppm	petit	oui	?	6 mois à 1 an	conti nue ?	bonne	très bon ne	qualitatif	T°C < 50°C !!

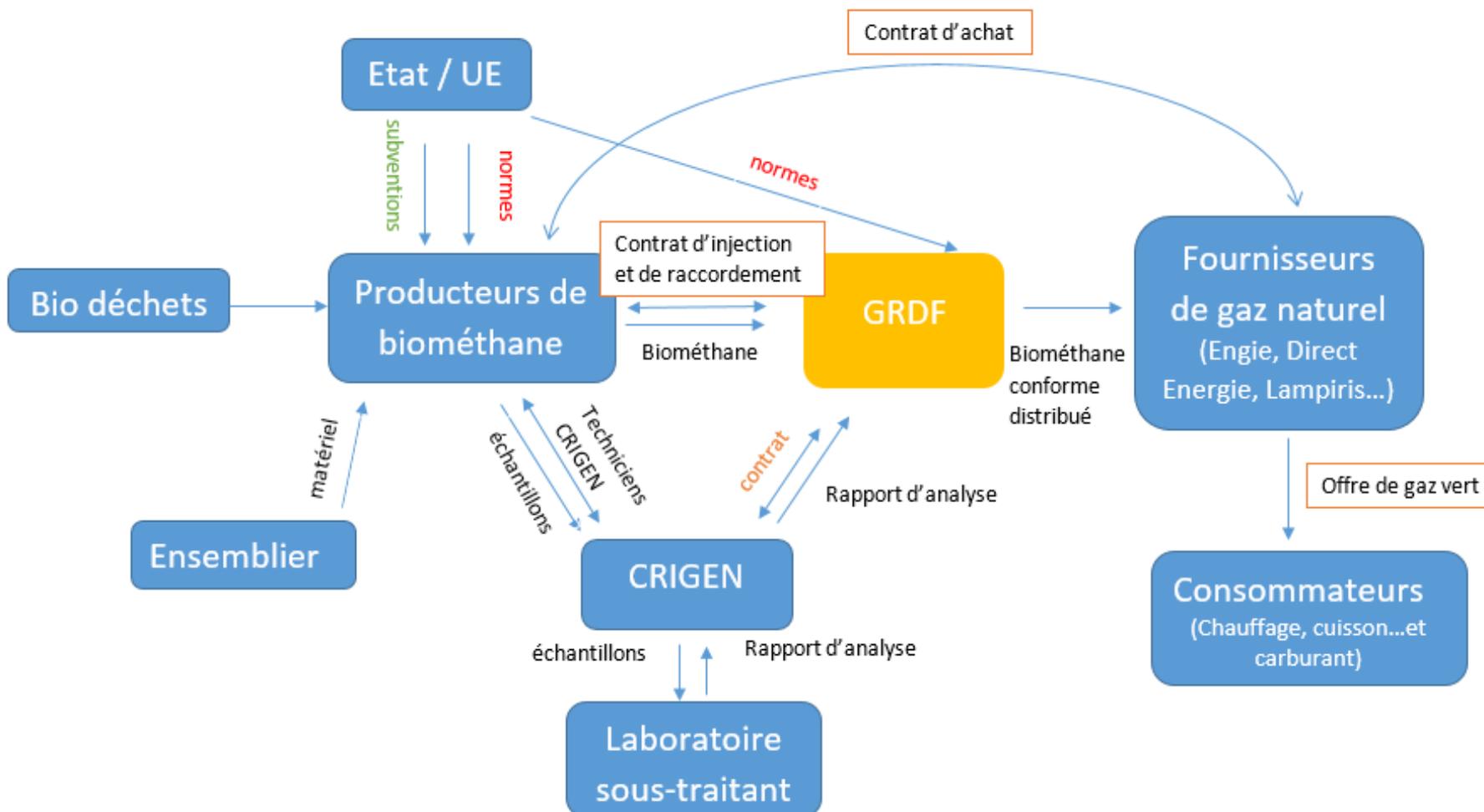
### 8.3 ANNEXE 3 : GAMME PRECISION DE MESURE DES 2 SPECTROMETRES IR PROPOSES

	Normes	Proceas		SSM 6000 (Optional LT)	
		Gamme de mesure	Gamme de précision	Gamme de mesure	Précision
H <sub>2</sub> S	< 5 mg/m <sup>3</sup>	0 - 34,83mg/m <sup>3</sup>	0-150mg/m <sup>3</sup>	0 - 37,5 mg/m <sup>3</sup>	0,15 mg/m <sup>3</sup>
CO <sub>2</sub>	< 2,5%	0 - 100%	0-1938mg/m <sup>3</sup>	0 - 100%	0,1%
O <sub>2</sub>	< 0,75%	0 - 100%	7-1409mg/m <sup>3</sup>	0 - 25%	0,1%
THT	15-40 mg/m <sup>3</sup>	-	-	-	-
CO	< 2%	0 - 100%	0-1233mg/m <sup>3</sup>	0 - 5%	0,01%
H <sub>2</sub>	< 6%	0 - 100%	0-17,8mg/m <sup>3</sup>	0 - 1000ppm	0,089 mg/m <sup>3</sup>
NH <sub>3</sub>	< 3 mg/m <sup>3</sup>	0 - 34,83mg/m <sup>3</sup>	0-749,9mg/m <sup>3</sup>	-	-
F	< 10 mg/m <sup>3</sup>	0 - 34,83mg/m <sup>3</sup>	1ppb-10ppm	-	-
Cl	< 1 mg/m <sup>3</sup>	0 - 34,83mg/m <sup>3</sup>	1ppb-1000ppm	-	-

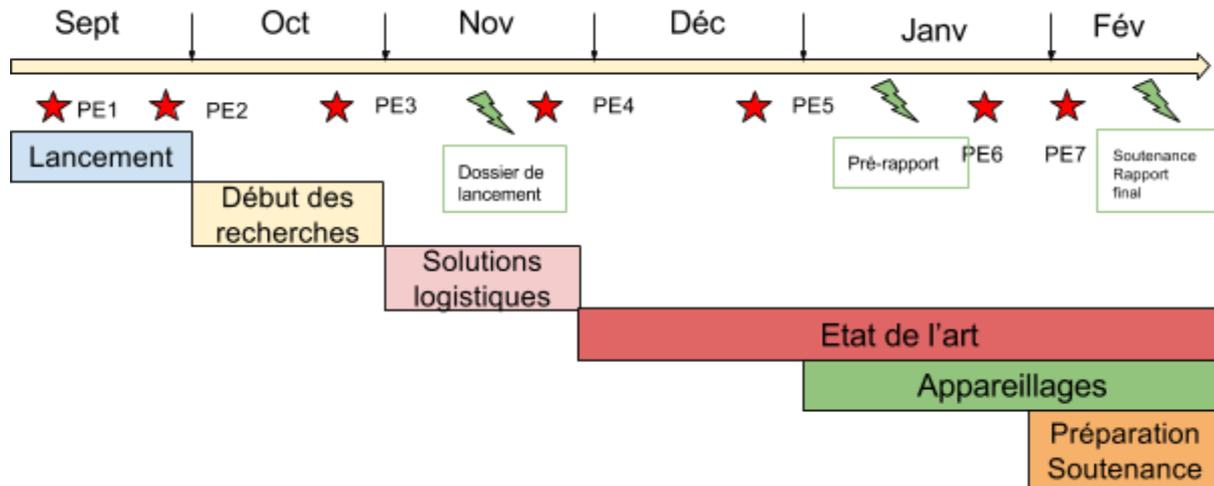
### 8.4 ANNEXE 4 : BMC



## 8.5 ANNEXE 5 : LES RELATIONS ENTRE LES DIFFERENTS ACTEURS



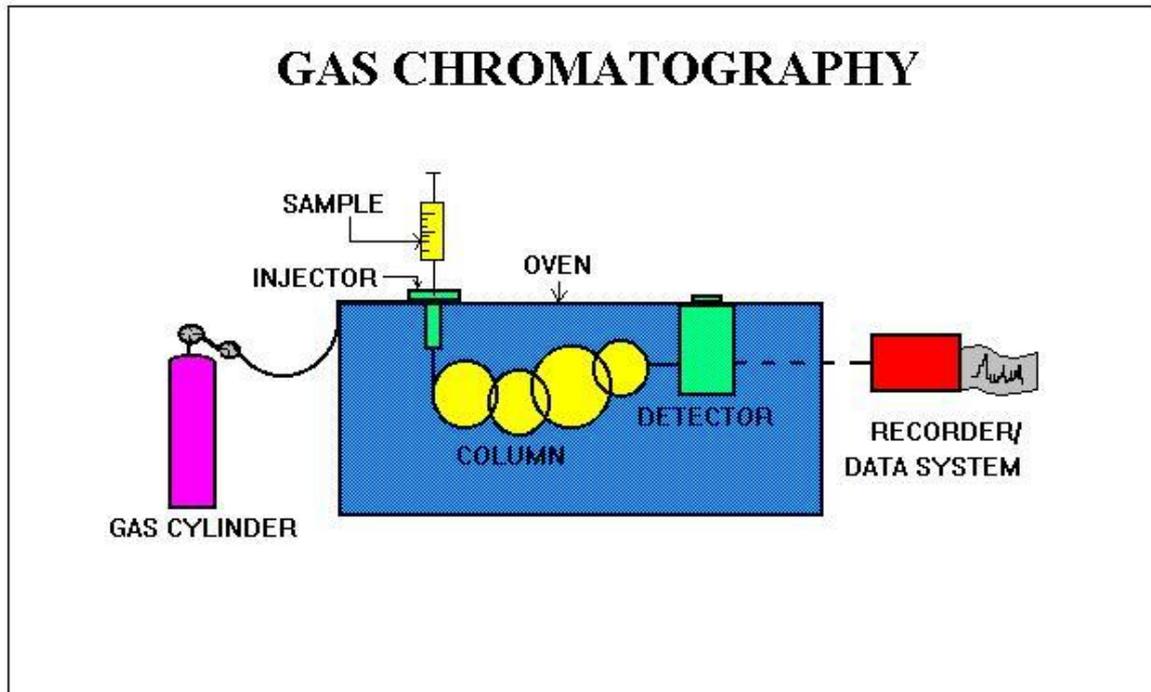
## 8.6 ANNEXE 6 : DIAGRAMME DE GANTT SIMPLIFIE DE NOTRE PROJET : LES GRANDES ETAPES



## 8.7 ANNEXE 7 : PERSONNES SOLLICITEES LORS DE NOTRE PROJET

- Enseignants à l'école:
  - Mme Elsa Weiss
  - Mme Vacher
  - Mme Rachel Calvet
  - Tuteurs responsables du groupe 8
- GRDF:
  - Mr Ahmed Senhaji
  - Mr Benjamin Metz
  - Mr Charly Enjalbert
- Les laboratoires d'analyse:
  - Crigen: Mme Ony Rabetsimamanga
  - Afyren: Mr A. Bost
  - Ineris: Mr Jean Poulleau
- Les producteurs:
  - Agriopale Services: Mr Francois Dusannier
  - Pré au loup Energie
  - CVO
  - Les Longs champs
  - Méthavalor
  - Letang Biogaz
  - Panais Energie
  - Champs fleuri
  - Litré.agro
  - Agribiométhane
  - Sioule Biogaz
- Les équipementiers:
  - Serv'instrumentation: Mr Hervé Pirotais
  - ES-France: Mr Vincent Bessaha
  - SRA Instrument: Mr Valentin Jullien

## 8.8 ANNEXE 8 : LE FONCTIONNEMENT D'UN CHROMATOGRAPHE



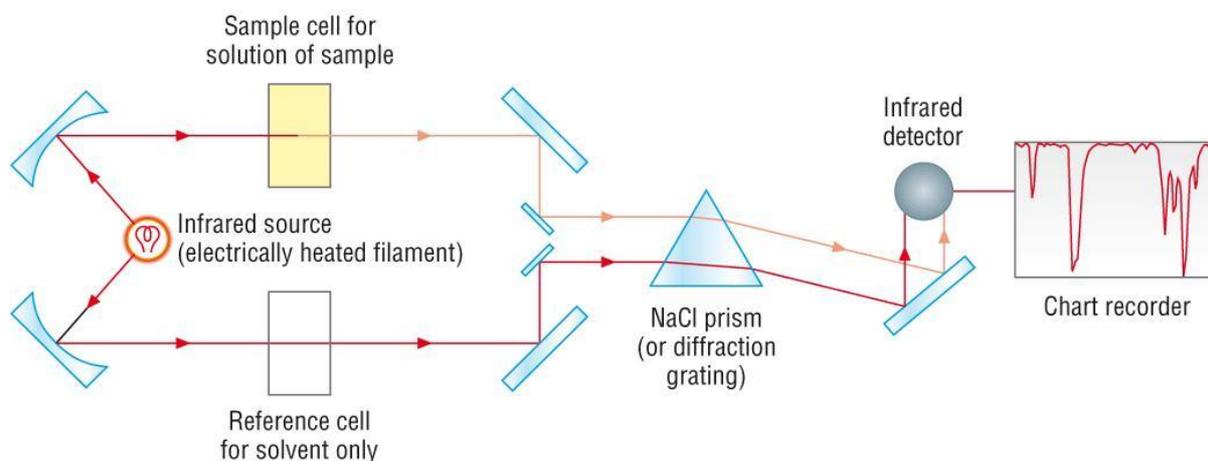
La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode séparative parmi les plus employées car elle allie rapidité et efficacité de séparation. Elle permet d'analyser qualitativement et quantitativement des mélanges complexes de gaz ou de composés qui peuvent être volatilisés sans être décomposé. Cette méthode permet la séparation comme les autres techniques chromatographique par une suite d'équilibre entre une phase gazeuse (phase mobile qui entraîne les échantillons à analyser) et une phase liquide (chromatographie de partage) ou solide (chromatographie d'adsorption).

Pour concurrencer l'utilisation de l'HPLC, la CPG offre :

- Une grande adaptabilité par un grand choix de phases stationnaires, de températures, et de débit de phase mobile ainsi que sa composition (azote, argon, hélium, hydrogène, etc.)
- L'utilisation de méthodes physiques de détection très sensibles (de l'ordre du picogramme)
- L'automatisation assurant l'utilisation de très nombreux échantillons.

Source : <http://web.nmsu.edu/~kburke/Instrumentation/schmtc.jpg>  
[http://julientap.free.fr/travail\\_fichiers/TP\\_CPG.pdf](http://julientap.free.fr/travail_fichiers/TP_CPG.pdf)

## 8.9 ANNEXE 9: LE FONCTIONNEMENT D'UN SPECTROMETRE INFRAROUGE



La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée.

La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions.

Source :

[http://www.chemhume.co.uk/ASCHEM/Unit%202/Ch10%20Alkenes/infrared\\_spectrometer.jpg](http://www.chemhume.co.uk/ASCHEM/Unit%202/Ch10%20Alkenes/infrared_spectrometer.jpg)

<http://mathias.borella.fr/2-1-La-spectroscopie-infrarouge.html>

## 9 GLOSSAIRE - INDEX

- Ensemblier/Equimentier : Entreprise qui fabrique les instruments nécessaires pour l'analyse du biométhane
  
- Point de Rosée : Température la plus basse à laquelle une masse d'air peut être soumise à pression et humidité données, sans qu'il se produise une formation d'eau liquide par saturation
  
- H<sub>2</sub>S : Sulfure d'hydrogène
  
- COS : Sulfure de Carbone
  
- CO<sub>2</sub> : Dioxyde de carbone
  
- O<sub>2</sub> : Dioxygène
  
- THT : Tétrahydrothiophène
  
- CO : Monoxyde de carbone
  
- H<sub>2</sub> : Dihydrogène
  
- S : Soufre
  
- Hg : Mercure
  
- NH<sub>3</sub> : Ammoniac
  
- F : Fluor
  
- Cl : Chlore
  
- Indice de Wobbe : Le quotient entre le PCS du gaz et la racine carrée de sa densité par rapport à l'air
  
- PCS : Pouvoir Calorifique supérieur

## 10 BIBLIOGRAPHIE

→ V. CHATAIN, N. DUMONT, M. FONTSERE OBIS, H. METIVIER-PIGNON, Métrologie du biogaz : mise en œuvre et évaluation sur site d'un nouvel analyseur infrarouge, INSA, Etude n°13-0149-1A, 2014, 18p. Page consultée en Novembre 2015.

Adresse URL : <http://jri2015.irstea.fr/wp-content/uploads/2015/02/M%C3%A9trologie-du-biogaz-mise-en-%C5%93uvre-et-%C3%A9valuation-sur-site-d%E2%80%99un-nouvel-analyseur-infrarouge-Metivier-Session-4.pdf>

→ ap2e, Analyseurs Proceas. Page consultée en Novembre 2015.

Adresse URL :

<http://www.ap2e.com/our-gas-analyzers-en/proceas-en/>

→ World Efficiency Show and Congress, Analyseur multi-gaz chauffé infrarouge à corrélation par filtres gazeux (GFC). Page consultée en Novembre 2015.

Adresse URL :

<http://www.world-efficiency.com/Annuaire-Pollutec/Les-Innovations/Innovations-2013/Zoom-Innovation-2013.htm?Zoom=5a78257e9235be9e53f6aaa75e7d3787>

→ **Lien désormais inactif**

<http://www.mines-stetienne.fr/recherche/5-centres-de-formation-et-de-recherche/sciences-des-processus-industriels-et-naturels/sites/default/files/analygaz.pdf>

→ Serv'Instrumentation, Mesure de l'indice de Wobbe et PCS : Les capteurs GPI de Brooks Instrument. Page consultée en Novembre 2015.

Adresse URL :

<http://www.servinstrumentation.fr/produits/mesure-indice-wobbe.php>

→ Sébastien Evanno, Isabelle Zdanevitch, Sabine Kasprzycki, Nicolas Lépine, Jean-Charles Morin, INERIS, EAT DRA-DRC 93 - Risques liés aux procédés de méthanisation de la biomasse et des déchets Opération B : Evaluation des performances métrologiques d'appareils de mesure d'H<sub>2</sub>S dans le biogaz, 2011, RAPPORT D'ÉTUDE 20/06/2011 DRA-11-111873-05940A, 19p. Page consultée en Novembre 2015.

Adresse URL : <http://www.ineris.fr/centredoc/v3-dra-11-111873-05940a-1325602396.pdf>

→ Prescriptions Techniques du distributeur GrDF : *Prescriptions prises en application du décret n°2004-555 du 15 juin 2004 relatif aux prescriptions techniques applicables aux canalisations et raccordements des installations de transport, de distribution et de stockage de gaz*, Mars 2009.

→ Pronova, the SSM 6000 Series (page consultée en Janvier 2016)

Adresse URL :

[http://www.pronova.de/sites/default/files/webfm/uploads/pb\\_ssm\\_6000\\_en\\_130120\\_web.pdf](http://www.pronova.de/sites/default/files/webfm/uploads/pb_ssm_6000_en_130120_web.pdf)

- GRDF, *Contrat relatif à l'injection de biométhane dans le réseau de distribution de gaz naturel*, version du 17 mars 2015, 27p.
- Elster, *Notice de fonctionnement de Station Biométhane*, 10p.
- GrDF, *Prescription techniques du distributeur GrDF*, mars 2009, 13p.
- Apesa, *les principes de la méthanisation*, 6p.
- GrDF, *Guide de la distribution du gaz: Poste Réseau d'injection de Biométhane-Spécifications techniques générales*, version 1.0, 5 Décembre 2013, 29p.
- GrDF, ADEME, *Principes et procédés d'épuration du biométhane pour l'injection dans les réseaux de gaz naturel, Phase : Faisabilité du projet d'injection*, version 19/08/2011, 11p.
- GrDF, *Les conditions pour pouvoir injecter: intrants, qualité, quantité*, 8p.
- GrDF, *Les Prestations de GrDF*, 13p.
- BOSSO (Valérie), MARTIN-FOURNIER (Catherine), *L'injection de biométhane dans les réseaux de gaz naturel Etat des lieux et premiers retours d'expérience*, GrDF, 9 Septembre 2015, 63P.
- GrDF, *L'injection du Biométhane*, 3 Septembre 2015, 2p.

Campus Jarlard  
81013 Albi CT Cédex 09  
France  
[www.mines-albi.fr](http://www.mines-albi.fr)



## PRICE LIST

### 1. General

Valid for deliveries and work from 01.01.2016 until revocation, maximum until 31.12.2016.

Prices and terms of payment are quoted net cash; legal VAT and postage and packing extra, delivery ex factory.

Price changes by changing the cost base or change the technical design reserved.  
 Handling fee of € 16,00 for small parts under € 50,00.

### Operation

Transfer:	€/h	73,00
Working time:	€/h	98,50
Extra charges for overtime:		
1 <sup>th</sup> and 2 <sup>th</sup> hour (in €)	+25%	123,13
3 <sup>th</sup> and next hour (in €)	+50%	147,75
Extra charges for Sundays (in €)	+100%	197,00
Extra charges for bank holidays (in €)	+150%	246,25
Travel costs by car per trip	€/km	0,81
Transfer by local public transport	by expense	
Daily allowance accordance with legal provisions		
Accommodation	by expense	
Material cost	by expense	
Operation flat	on request	
Mounting and installation	on request	
Project planning	on request	

## 2. Analysers

### Biogas analysis

P/N

#### SSM 6000 Classic (H<sub>2</sub>S range 5000 ppm, with sample gas cooler and shut-off valve)

1101	H <sub>2</sub> S	€	7.225,00
------	------------------	---	----------

#### SSM 6000 LT (H<sub>2</sub>S range 1000 ppm, without sample gas cooler)

1105	H <sub>2</sub> S	€	3.090,00
1105b	O <sub>2</sub>	€	3.025,00
1105c	CH <sub>4</sub> proCAL*	€	3.685,00
1105d	CO <sub>2</sub> proCAL*	€	3.785,00

#### Options LT

1118	Sample gas cooler	€	775,00
1110c	H <sub>2</sub> S (range 200 ppm)	surcharge €	100,00
1110d	H <sub>2</sub> S (range 25 ppm, minim. cross-sensitivity on H <sub>2</sub> )	surcharge €	200,00
7434	Measuring point pre-suction (max. 50 m sample line)	€	510,00

#### Options Classic / LT

0821	CH <sub>4</sub> proCAL*	€	1.185,00
0822	CO <sub>2</sub> proCAL*	€	1.285,00
1110	O <sub>2</sub>	€	525,00
1110a	H <sub>2</sub> (range 1000 ppm)	€	980,00
1120	Profibus DP connection	€	465,00
1117	Another measuring point (max. 3 pcs.)	€	495,00
1122	Continuous measurement (not H <sub>2</sub> S)	€	465,00
1114	Flow monitoring	€	350,00
1121	Fan monitoring	€	465,00
1127	19" table unit	€	295,00
1130	Laboratory design	€	340,00

#### SSM 6000 ECO

1126	H <sub>2</sub> S (H <sub>2</sub> S range 1000 ppm)	€	2.600,00
1131	CH <sub>4</sub> proCAL*	€	3.195,00
1134	CH <sub>4</sub> proCAL*, H <sub>2</sub> S, O <sub>2</sub>	€	4.310,00

#### Options ECO

1110c	H <sub>2</sub> S (range 200 ppm)	surcharge €	123,00
1110d	H <sub>2</sub> S (range 25 ppm, minim. cross-sensitivity on H <sub>2</sub> )	surcharge €	245,00
1120	Profibus DP connection	€	570,00
1128	Another measuring point (max. 1 pc.)	€	605,00

#### Accessories

1006	Condensate pre-separator with manual evacuation	€	182,00
0606	Ready-to-connect control cable PORT 1/2, length 10 m	€	98,00
0607	Ready-to-connect control cable PORT 1/2, length 20 m	€	135,00

\* proCAL: new Pronova technology for even greater long-term stability of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> measurement

## Spare parts \*\* SSM 6000 Classic / LT / ECO

P/N

0001	Filter-set (3 fine filter, 1 each aerosol-, air-, chemical filter, 2 hous. filter 2-stage)	€	140,00
0002	Housing filter 2-stage	€	12,50
0003	Chemical filter	€	39,00
0004	Chemical filter complete (3 pcs.)	€	112,50
0005	Air filter	€	32,00
0006	Aerosol filter	€	32,00
0007	Fine filter	€	11,50
0008	Filter set (3 pcs.)	€	28,50
1007	Aqua-stop-filter, PTFE	€	71,50
0104	Light bulb 14 VDC (SSM6000 / MGK744)	€	6,50
0114	Electric miniature fuse 1 A, slow-blow	€	3,00
0207	Condensate pump SR10	€	107,50
0209	Pump head SR10	€	43,00
7414	Hose-set SR25	€	33,00
0300	Sample pump 5002 (replaced 0301,0302)	€	145,00
0310	Sample pump KVDC (replaced 0301,0302)	€	145,00
0311	Sample pump KVDCB	€	250,00
0303	Magnetic valve (for former 0304)	€	135,00
0401	Flame barrier (brass)	€	66,00
0410	Detonation safety device (stainless steel), ATEX, with $\frac{1}{8}$ " compression fitting PA	€	120,00
0709	Gas connection set DN 4/6, PA (knurled + clampring ring)	€	4,50
0711	Adapter - Sampling point G $\frac{1}{2}$ " (male) / gas connection DN 4/6, PP	€	8,50
0708	Hose DN 4/6, PTFE (for external hose connections only), per Meter	€	14,50
2012	Hose DN 4/6, PVC (for external hose connections only), 20 Meter	€	20,00
2013	Hose DN 4/6, PVC (for external hose connections only), 100 Meter	€	45,00
1001	Modem cable 3 m	€	15,00
0805	O <sub>2</sub> -sensor without gas distribution block	€	210,00
0802	H <sub>2</sub> S-sensor S-200 without electronic (see former 0801)	€	418,50
0811	H <sub>2</sub> -sensor S-1000 without electronic (see former 0810)	€	418,50
0803	Sensor electronic (H <sub>2</sub> S / H <sub>2</sub> )	€	210,00
0823	CH <sub>4</sub> proCAL <sup>*</sup> -sensor	€	1.412,00
0824	CO <sub>2</sub> proCAL <sup>*</sup> -sensor	€	1.540,00
0831	Retrofitting proCAL <sup>*</sup> for functioning CH <sub>4</sub> / CO <sub>2</sub> sensors	€	355,00
0832	Retrofitting proCAL <sup>*</sup> in SSM 6000	€	41,00
1004	Key-set (key for housing, set-up key)	€	18,00

## Service SSM 6000 Classic / LT / ECO

Calibration / final inspection	€	140,00
Working hour	€	98,50
Loaner during reparation	€	248,50
Started week	€	214,00
Add. working hour and spare parts in cause of damages		on request

\* proCAL: new Pronova technology for even greater long-term stability of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> measurement

\*\* For deliveries under € 50,00, we charge a handling fee of € 16,00!

### 3. FOS/TAC 2000

P/N

2000	FOS/TAC 2000 incl. accessories and liquids	€	2.700,00
2000A	FOS/TAC 2000 incl. accessories <u>without</u> liquids	€	2.650,00
2001	Case 600x400x180 mm plastic with inlets	€	327,00

#### Consumables \*\*

1998	Titration solution, 1000 ml bottle	€	40,00
3012	Buffer solution pH 4, 100 ml bottle	€	10,00
3013	Buffer solution pH 7, 100 ml bottle	€	10,00
3014	Buffer solution pH 4, 1000 ml bottle	€	38,00
3015	Buffer solution pH 7, 1000 ml bottle	€	38,00
3022	Refill solution pH electrode, 3 mol/l KCl, 100 ml + syringe	€	9,00
1995	Distilled water (Aqua Bidest), 250 ml bottle with syringe attachment	€	8,00
1996	Distilled water (Aqua Bidest), 1000 ml bottle	€	15,00
1997	Distilled water (Aqua Bidest), 10 liters can	€	56,00
1950	Disposable gloves (Latex), size 6 (10 pairs)	€	16,00
1951	Disposable gloves (Latex), size 7,5 (10 pairs)	€	16,00
1952	Disposable gloves (Latex), size 9 (10 pairs)	€	16,00

#### Wear and spare parts \*\*

1940	pH electrode with ceramic diaphragm, liquid electrolyte 3 mol/l KCl	€	180,00
1960	Hose set for peristaltic pump	€	30,00
1961	Roll support for peristaltic pump	€	55,00
1962	Conveyor for peristaltic pump	€	9,00
1963	Dosing tubes with dosing unit	€	50,50
1970	Beaker 50 ml, low design	€	11,00
1971	Beaker 150 ml, low design	€	11,00
1955	Magnetic stir stick 30x6mm, PTFE (1 pc.)	€	8,50
1958	Sample sieve, plastic 7 cm	€	7,00
1994	Protective glasses, break-resistant / Polycarbonat	€	9,00
1980	Digital sample scales, measuring range 0-100 g / resolution 0,01g	€	70,00
1981	Replacement battery for digital sample scales	€	3,00
1968	Plug-in power supply unit (Euro) 24VDC/1A	€	29,50

\*\* For deliveries under € 50,00, we charge a handling fee of € 16,00!

# ProCeas<sup>®</sup> gas analyzers

Low Pressure Sampling  
Extremely High Resolution Laser

## ProCeas<sup>®</sup>

No sample pre-treatment  
No Heated Lines\*  
Multi-Components  
Pre-Calibrated  
No interference  
No Drift

- Combustion Process
- Natural Gas (LNG)
- Pure Gas (Trace)
- Ambient Air (Trace)



- △ The ProCeas<sup>®</sup> is a complete pre-calibrated multi-component (CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HCl, HCN, HF, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>) laser infrared spectrometer for gases analysis.
- △ The ProCeas<sup>®</sup> uses the patented OFCEAS (WO 03031949) IR laser technology for enhanced specificity, selectivity, accuracy and stability (no instrumental response drift).
- △ The ProCeas<sup>®</sup> uses a patented low-pressure sampling system (WO 2010058107) enabling low-cost installation thanks to non-heated lines\* and reduced maintenance.
- △ The ProCeas<sup>®</sup> is a reliable, robust, low-cost and easy-to-use solution for gases analysis.

## ProCeas<sup>®</sup> Advantages & Benefits

### △ DIRECT MEASUREMENT

No sample pre-treatment.

OFCEAS technology associated with low pressure sampling enables direct measurement. The low pressure in the sampling system removes any risk for chemicals adsorption/desorption and condensation in the line.

### △ NO INTERFERENCE

OFCEAS technology associated with low pressure sampling provides exceptional selectivity, enabling simultaneous multi-component measurement without interferences, regardless of the matrix.

### △ NO RE-ZERO; NO DRIFT

The zero information is contained in the signal, enabling automated and intrinsic re-zero of the analyzer.

### △ EASE-OF-USE

The ProCeas<sup>®</sup> is pre-calibrated for your application. Initially packaged in a standard 19" rack, it includes a touch screen interface and on-board PC for local / remote control and real time display / recording of results.

### △ EASE-OF-INTEGRATION

The ProCeas<sup>®</sup> allows digital (Ethernet, RS485, RS232, ModBus), analog and TDR I/O's.

### △ ROBUSTNESS

The ProCeas<sup>®</sup> contains no optical moving parts and was designed and built strictly for industrial and on-board mobile applications.

### △ LOW MAINTENANCE

High MTBF.

In addition to containing no moving optical components, the IR sources (telecom type laser) are characterized by MTBF's of 5 years.

### △ CLEAN LINES / FILTERS

The low pressure sampling system enables low flow rates (3-9 L/h) without degrading response time. Accumulation of contaminants lines and filters is greatly reduced.

### △ SAFE

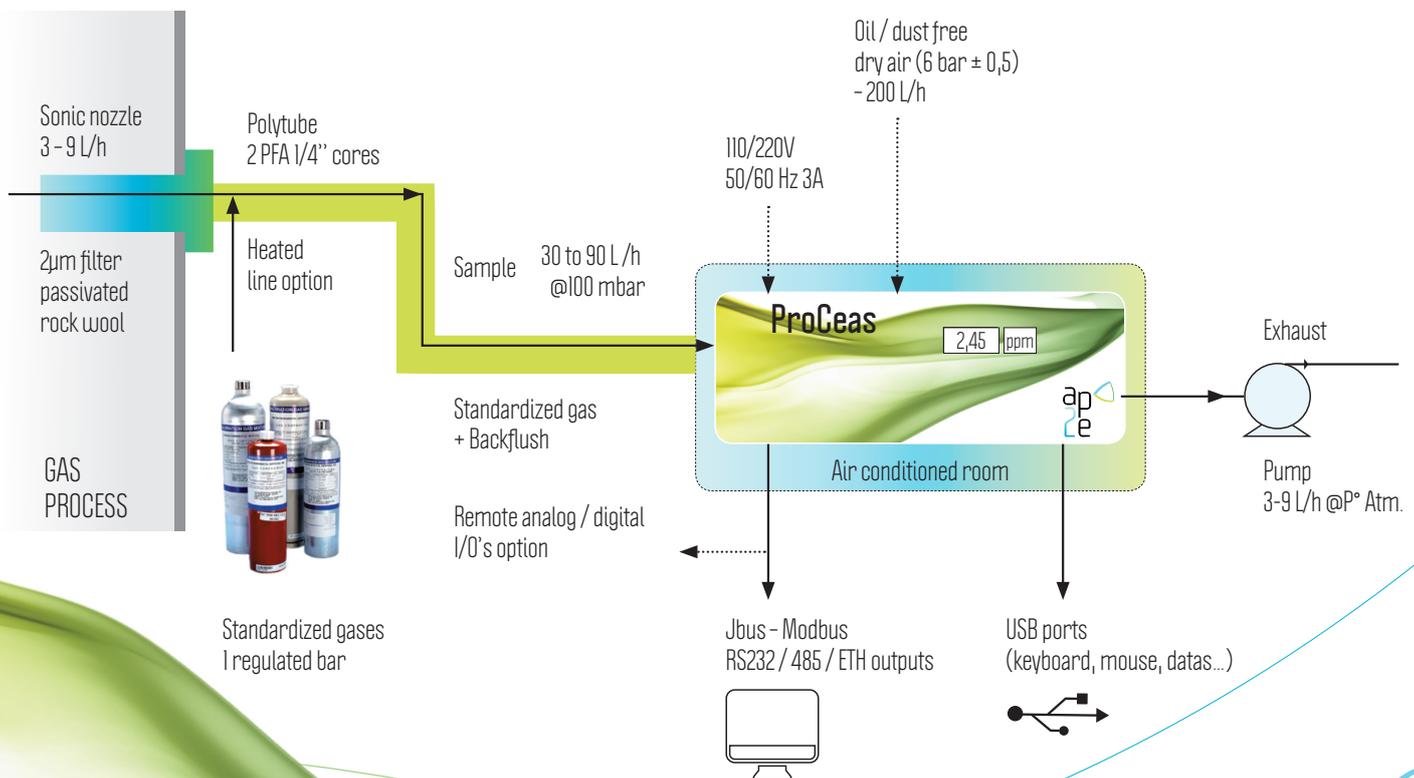
ATEX compliant configuration available.

SAMPLING	
Flow Rate :	3-9 L/h
Max. Temp. :	600°C
Max. Humidity :	H <sub>2</sub> O(g) < 65% vol. - Standard H <sub>2</sub> O(g) > 65% vol. - Study Required
Pressure :	1 atm. ± 100 mbar @ sampling point
Sampling Line :	Ambient Temp. > 10°C et H <sub>2</sub> O < 65% vol. > Simple polytube (no heating)  Ambient Temp. < 10°C et H <sub>2</sub> O > 65% vol. > 80°C heated line
DIMENSIONS	
Size :	standard 19", 4U rack.  550 mm depth.
Weight :	20kg
Options :	Wall mounted ATEX compliant integration
ELECTRONICS	
Display/Control :	5.7" diagonal color touch screen
PC OS :	Windows® XP®
Software :	WinProceas ©
INSTALLATION REQUIREMENTS	
Operating Temp. :	15-35°C - Standard 10-40°C - Optional
Power supply :	200 W - 110-220VAC - 50-60Hz
Compressed Air :	1-6 bar (oil free). Not provided.

I / O's				
Standard :	Ethernet Protocol; RS 485 RS 232; ModBus.			
Optional :	Analog I/O; TDR I/O. Other I/O's on request			
ANALYTICAL SPÉCIFICATIONS				
Gas	Range <sup>a</sup>		LOD <sup>b</sup>	
	min	max	min	max
Formaldéhyde	10ppm	1%	1ppb	10ppm
H <sub>2</sub> S	50ppm	10%	2ppb	100ppm
CH <sub>4</sub>	50ppm	100%	1ppb	1000ppm
CO	100ppm	100%	1ppb	1000ppm
CO <sub>2</sub>	50ppm	100%	2ppb	1000ppm
H <sub>2</sub>	1000ppm	100%	3ppm	200ppm
H <sub>2</sub> O	1ppm	100%	1ppb	1000ppm
HCl	5ppm	100%	1ppb	1000ppm
HCN	10ppm	100%	1ppb	1000ppm
HF	10ppm	1%	1ppb	10ppm
N <sub>2</sub> O	50ppm	100%	2ppb	1000ppm
NH <sub>3</sub>	50ppm	100%	1ppb	1000ppm
O <sub>2</sub>	1000ppm	100%	5ppm	1000ppm
NO	5000ppm	100%	100ppb	1000ppm
NO <sub>2</sub>	100ppm	100%	10ppb	1000ppm
Response Time <sup>c</sup>	1 to 60 seconds.			
Zero Drift :	none			

<sup>a</sup> adjustable range on request  
<sup>b</sup> limit of detection 3 Sigma  
<sup>c</sup> < 2 second for some gases

## LAYOUT FROM SONIC NOZZLE TO ProCeas ANALYZER



240, rue Louis de Broglie  
 Les Méridiens Bât A  
 F-13593 Aix-en-Provence Cedex  
 Tel : +33 (0)4 42 61 29 40  
 info@ap2e.com

ap2e  
 www.ap2e.com