

GT-170247

19 december 2017

RETTA: a REal Time Terpene Analyser

Openbaar eindrapport



**Trust
Quality
Progress**





GT-170247

19 december 2017

RETTA: a REal Time Terpene Analyser

Openbaar eindrapport

© 2017 Kiwa N.V.
Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag
worden verveelvoudigd,
opgeslagen in een
geautomatiseerd
gegevensbestand, of
openbaar gemaakt, in enige
vorm of op enige wijze, hetzij
elektronisch, mechanisch,
door fotokopieën, opnamen,
of enig andere manier, zonder
voorafgaande schriftelijke
toestemming van de uitgever.

Kiwa Technology B.V.
Wilmersdorf 50
Postbus 137
7300 AC Apeldoorn

Tel. 088 998 33 93
Fax 088 998 34 94
www.kiwatechnology.nl

Colofon

Titel	RETTA: a REal Time Terpene Analyser
Projectnummer	TEHE115064
Projectmanager	E.A. Polman
Opdrachtgever	RVO
Kwaliteitsborger(s)	Camlin, Interscience
Auteur(s)	E.A. Polman, A.G.D. Rekers

**Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van
Economische Zaken, nationale regelingen EZ-subsidies,
Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor
Ondernemend Nederland**





Voorwoord

Dit openbare rapport beschrijft de belangrijkste resultaten die zijn uitgevoerd in het kader van het project RETTA: a REal Time Terpene Analyser met projectcode TEHE115064.

Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken, nationale regelingen EZ-subsidies, Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.

De projectdeelnemers zijn: Camlin Technologies Netherlands B.V., Interscience, ARN Weurt en Kiwa Technology.

Ondersteuning is verleend door Rendo, Coteq, Liander, Attero B.V., De Meerlanden Holding N.V. en Indaver Nederland B.V.

Dit rapport is openbaar en wordt gratis ter beschikking gesteld voor geïnteresseerden. Het is te vinden in de database van RVO (www.RVO.nl) en kan ook per email bij Kiwa Technology worden opgevraagd: technology@kiwa.nl

>



>



Inhoud

	Voorwoord	1
	Inhoud	3
1	Uitgangspunten en doelstelling	5
2	Behaalde resultaten, aandachtspunten en perspectief	6
2.1	Behaalde resultaten	6
2.1.1	Specificaties	6
2.1.2	Laboratoriumtesten 1 ^e prototypen	7
2.1.3	Resultaten van de veldtest	7
2.1.4	Eindtest lineariteit	9
2.2	Aandachtspunten	11
2.3	Perspectief voor toepassing	12
3	Bijdrage aan de doelstelling TKI-regeling	13

>



>



1 Uitgangspunten en doelstelling

Het doel van het project is om real-time en continu de concentratie aan terpenen in Groen Gas te monitoren. Hiermee wordt zowel de producent (Groen Gas invoeder) als de afnemer (netbeheerder) in staat gesteld om op basis van de gemeten concentratie aan terpenen snel actie te ondernemen (b.v. door het aanpassen van zijn reinigingsproces en/of het vervangen van filters). Momenteel vindt de controle op terpenen voornamelijk plaats via periodieke controles van steekmonsters.

De aanleiding voor het ontwikkelen van een terpenensensor is het feit dat een relatief groot aantal Groen Gas monsters dat ter keuring aan onderzoekslaboratoria wordt aangeboden, wordt afgekeurd op ruikbaarheid (geurkenmerk). In de meeste gevallen zijn terpenen -dit zijn natuurstoffen die voorkomen in planten, bomen en citrusvruchten- verantwoordelijk voor de maskering van de geur van het toegevoegde odorant. De kenmerkende en alarmerende odorantgeur is hierdoor niet meer aanwezig, waardoor het onderzochte gasmonster wordt afgekeurd. Een gebrekkige reikbaarheid kan ernstige veiligheidsrisico's met zich meebrengen. Door middel van reiniging en filtering wordt door invoeders veelal geprobeerd de terpenen te verwijderen.

In de sinds oktober 2014 van toepassing zijnde Ministeriele Regeling gaskwaliteit is opgenomen dat het gas voldoende ruikbaar moet. SODM (Staatstoezicht op de Mijnen) heeft aangekondigd streng op de naleving van de Regeling gaskwaliteit toe te gaan zien. Een afkeur van de ruikbaarheid betekent een veiligheidsrisico en naar verwachting zal dit tot een directe stillegging van de installatie door de netbeheerder leiden.

Als gevolg van de betere monitoring, kunnen Groen Gasinstallaties efficiënter werken, waardoor meer draaiuren in een jaar gemaakt worden. Verder zullen de operationele kosten verlaag worden doordat minder gascontroles worden ingezet.

Het doel is om een apparaat te ontwikkelen, dat geschikt is om terpenen met een voldoende nauwkeurigheid te detecteren.

Hiervoor zijn twee technieken geselecteerd:

Deze methoden zijn:

- het bepalen van de gehalten met een compacte goedkope online gaschromatograaf (gc) met photo ionic detector (PID)
- het detecteren van UV-absorpties van terpenen met een lichtbron

Het beoogde resultaat van dit project is het opleveren van twee innovatieve meetmethoden die voldoen aan de doelstelling van dit project. Deze meetmethoden dienen vervolgens op korte termijn beschikbaar te zijn voor belanghebbenden, zowel nationaal als internationaal.

Overzicht van deelnemers

De projectdeelnemers zijn: Camlin Technologies Netherlands B.V., Interscience, ARN Weurt en Kiwa Technology.

Ondersteuning is verleend door Rendo, Coteq, Liander, Attero B.V., De Meerlanden Holding N.V. en Indaver Nederland B.V.



2 Behaalde resultaten, aandachtspunten en perspectief

2.1 Behaalde resultaten

2.1.1 Specificaties

Allereerst zijn door de stakeholders, de Groen gasproducenten en de netbeheerders, specificaties opgesteld voor de terpenen sensoren. Dit zijn:

Te detecteren gasvormige verbindingen:

α -pineen, β -pineen, cymeen, limoneen, careen and butanon (Methylethylketon ofwel MEK).

Het meten van het THT-gehalte kan een meerwaarde zijn voor netbeheerders, om de odorisatie te controleren, maar deze functie is voor dit project niet noodzakelijk.

Detectiegrens:

Het totale terpeengehalte moet vanaf 1 ppmv gemeten kunnen worden. Dit betekent een detectiegrens per individuele terpeencomponent van ongeveer 0,2 ppmv.

Meetnauwkeurigheid:

Minder dan 0,2 ppmv.

Meetbereik:

Het meetbereik moet 0 tot 20 ppmv zijn voor elke component.

Responstijd/sample tijd:

Verwacht wordt dat de doorbraak van terpenen door een filter, een geleidelijk proces is. Daarom is het voldoende om elk kwartier te meten.

Dit zou ook de mogelijkheden van het apparaat verruimen. Zo kunnen de monsterleidingen tussentijds gespoeld en uitgestookt worden. Ook kan er multi-sampling plaatsvinden. Dit wil zeggen dat gas vanuit meerdere monsterpunten aan hetzelfde apparaat kan worden aangeboden.

Communicatie:

Een millivolt-signaal voor de detectie is voldoende.

Veiligheid:

Het apparaat moet kunnen functioneren in een zogenaamde ATEX 2-zone.

Service en onderhoud:

Onderhoud moet door eigen personeel gedaan kunnen worden gedaan en de frequentie hiervan is hoger dan eens per drie maanden.

Professioneel onderhoud niet vaker dan eens per jaar.

Levensduur

Minimaal 10 tot 15 jaar. Dit staat in relatie tot de totale kosten per jaar voor de gebruiker van het apparaat.



2.1.2 Laboratoriumtesten 1^e prototypen

De volgende testen zijn gedaan aan de prototypes om de functionaliteit te beoordelen:

- **Herhaalbaarheid**

Om de stabiliteit van het signaal van elke component te bepalen, is het signaal van een referentiegas waarin de zes te detecteren terpeenverbindingen in een gasmengsel zijn opgenomen, herhaaldelijk gemeten op vier tijdsintervallen over een totale meetperiode van tien weken.

- **Lineariteit**

In de meetperiode wordt drie keer de lineariteit van elke component bepaald met drie referentiegassen bij drie verschillende concentraties. Bij de volgende twee metingen wordt de relaties opnieuw bepaald en worden de verbanden tegen elkaar uitgezet. Dit is een goede maat voor de lineariteit over een groot bereik en de stabiliteit hiervan.

- **Drukinvloed**

Om de invloed van drukschommelingen te simuleren, wordt een overdruk van 20, 40 en 55 mbar aan het apparaat aangeboden.

- **Temperatuurinvloed:**

In een tijdsbestek van 20 uur wordt de volgende temperatuurcyclus aangeboden: 20 °C, 40 °C, 20 °C, 0 °C en 20 °C.

In de praktijk kan de temperatuur variëren. In de grafiek worden de resultaten bij 20 C op 100% gezet. In de praktijk wordt een temperatuur van 0 C niet aangeraden omdat terpenen zich bij deze temperatuur aan de wanden van de gasdoorvoeren kunnen hechten en bij hogere temperaturen weer kunnen loslaten van de wand.

Alle testen zijn uitgevoerd met een gasmengsel met concentraties van ongeveer 10 ppm van elke component.

Bij de lineariteitstesten zijn ook mengsels van circa 1 ppm en 20 ppm gebruikt.

Samenvatting van de afnametesten:

Tabel 1: Samenvatting van de testen aan de eerste prototypes

Parameter/type	Interscience	Camlin
Herhaalbaarheid	Signaalverlies doordat de intensiteit van de lichtbron afneemt.	Er treden fluctuaties tot 15% op. Dit is afhankelijk van het type terpeen.
Lineariteit	Stabiel in de eerste vier weken. Hierna treden afwijkingen op	Cymeen en MEK laten een matig verband zien. De rest geeft een goede lineariteit.
Drukinvloed	Sterke afhankelijkheid	Signaalsterkte neemt lineair toe met de absolute druk
Temperatuurafhankelijkheid	Sterke relatie	Sterke relatie.

2.1.3 Resultaten van de veldtest

Nadat de fabrikanten hun prototypes hadden verbeterd, is een test ingezet bij ARN Weurt. ARN Weurt vergist GFT-afval en zet deze om naar Groen Gas. Bij de vergisting van GFT, komen in de regel veel terpenen vrij. Deze worden met koolstoffilters afgevangen voor de koolstofdioxide-methaanscheiding via membraanfiltratie bij verhoogde druk.

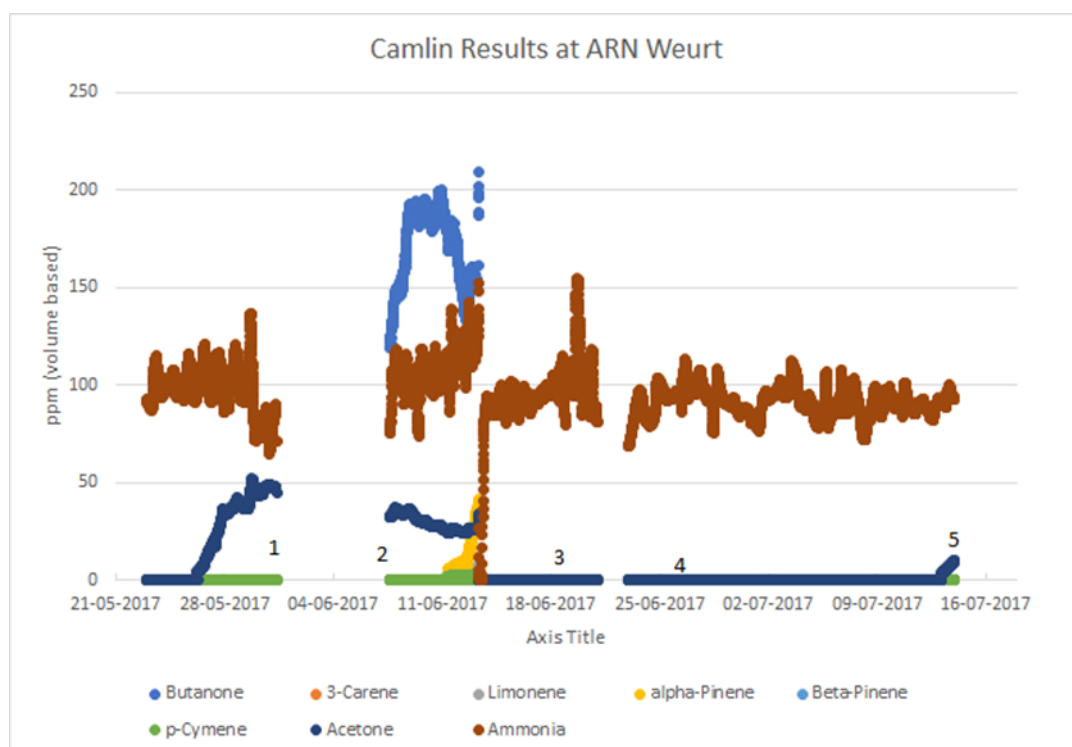


De twee prototypes zijn tussen de twee koolfilters geplaatst. Bij doorbraak van het eerste filter wordt het filtermateriaal vervangen. De terpeensensoren blijven altijd tussen de twee filters in staan.

De sensoren zijn hier geplaatst omdat dit is aangegeven door de gebruikers. Zij willen vroeg in het proces kunnen sturen. Nadeel kan zijn dat andere sporencomponenten de metingen beïnvloeden.

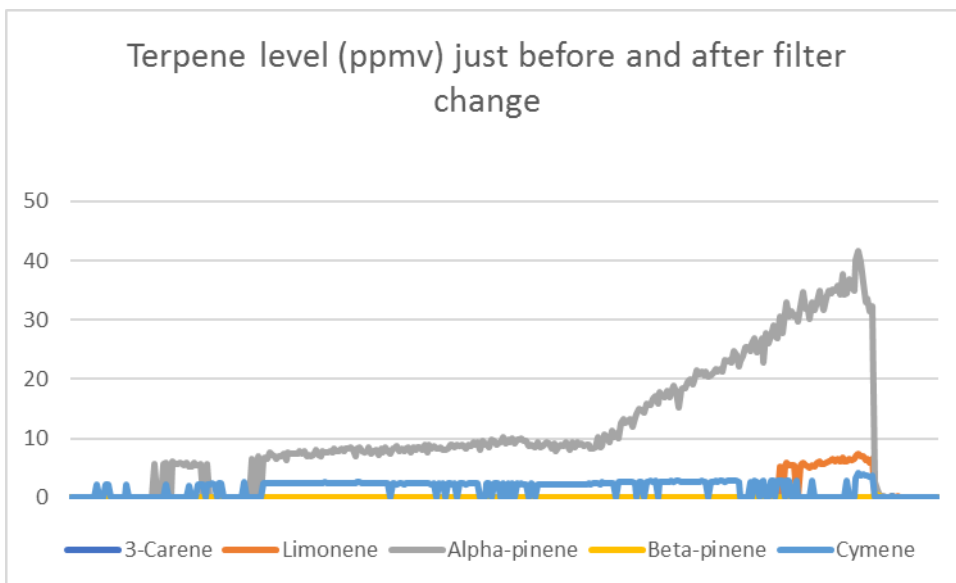
In totaal zijn gedurende negen weken metingen gedaan. De meest interessante periode is die rond de doorbraak van sporencomponenten van een filter. Beide instrumenten registreerden hierbij een toename van de signalen.

Camlin heeft de signalen bewerkt met een ander algoritme omdat de verontreinigingen aan ammoniak en aceton aanzienlijk waren. Deze componenten verstoorde de UV-adsorpties van de terpenen. Figuur 1 en 2 zijn verkregen na deze bewerking.



*Figuur 1: Camlin terpenensensor vlak voor en vlak na de doorbraak van terpenen
1= filterwissel bed 2, 2= filterwissel bed 1, 3=monstername in straat 1 na filterwissel
bed 2, 4= filterwissel bed 2, 5 = filterwissel bed 1*

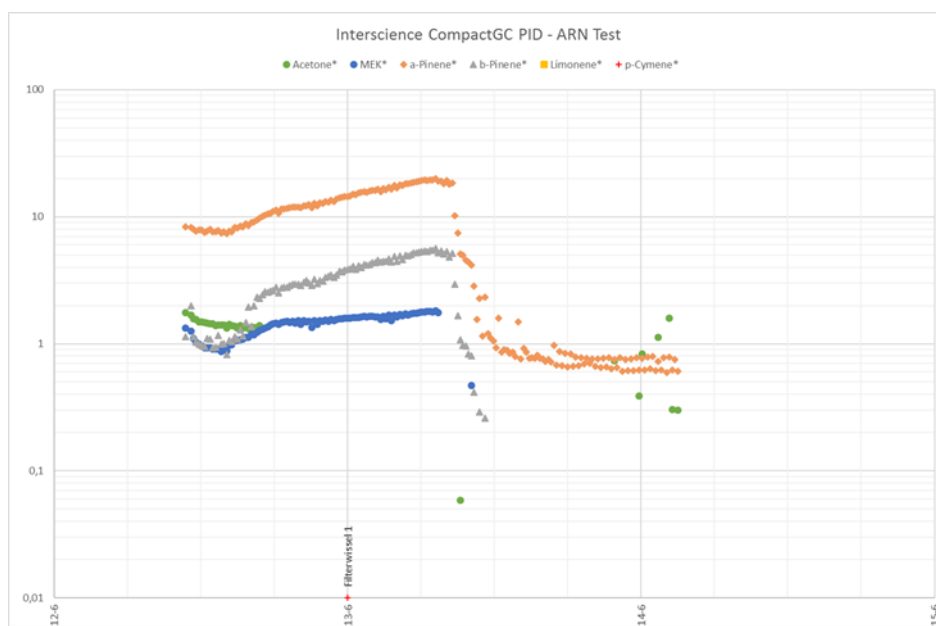
Het signaal van alpha-pineen en limoneen neemt sterk toe bij de doorbraak. Figuur 2 is een detaillering van de periode rond 13 juni 2017 waarbij componenten van het filter loskomen.



Figuur 2: Camlin terpenensensor vlak voor en vlak na de doorbraak van terpenen

De Interscience PID-GC laat ook een grote hoeveelheid alpha-pineen zien in deze periode, maar ook de concentraties aan beta-pineen en MEK zijn zichtbaar. De Interscience GC heeft naast de zes genoemde terpenen ook vensters voor ander componenten ingesteld.

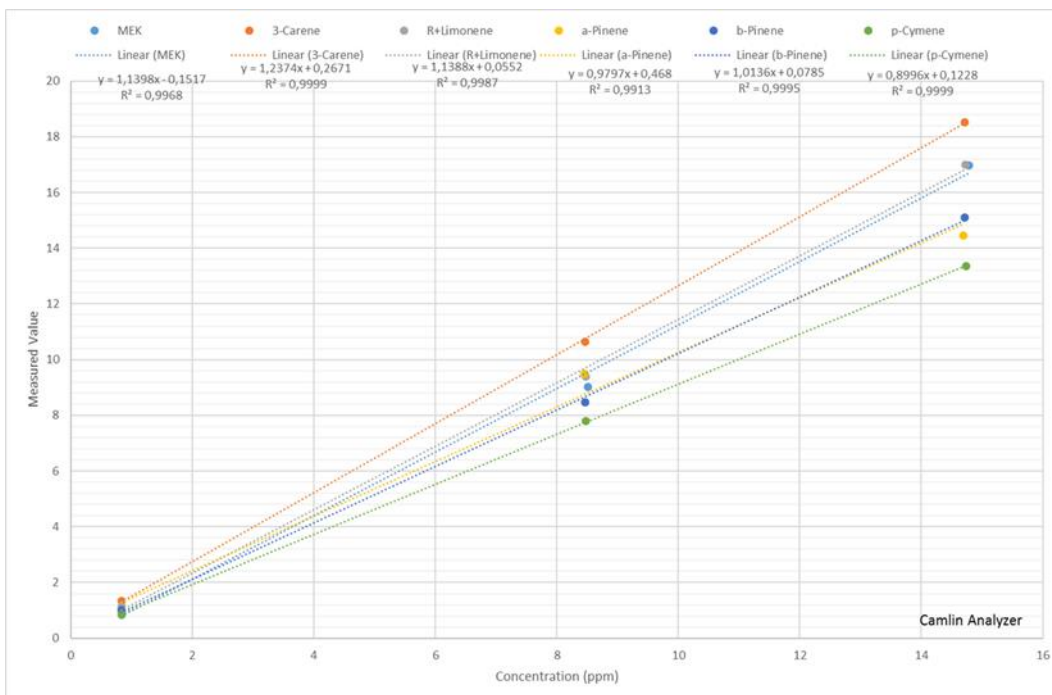
De lichtbron van de PID-GC viel uit tijdens de veldtest. Hierna is binnen enkele dagen een nieuwe bron geïnstalleerd. De signalen van de veldtest zijn gebaseerd op de kalibratie die na de veldtest is gedaan.



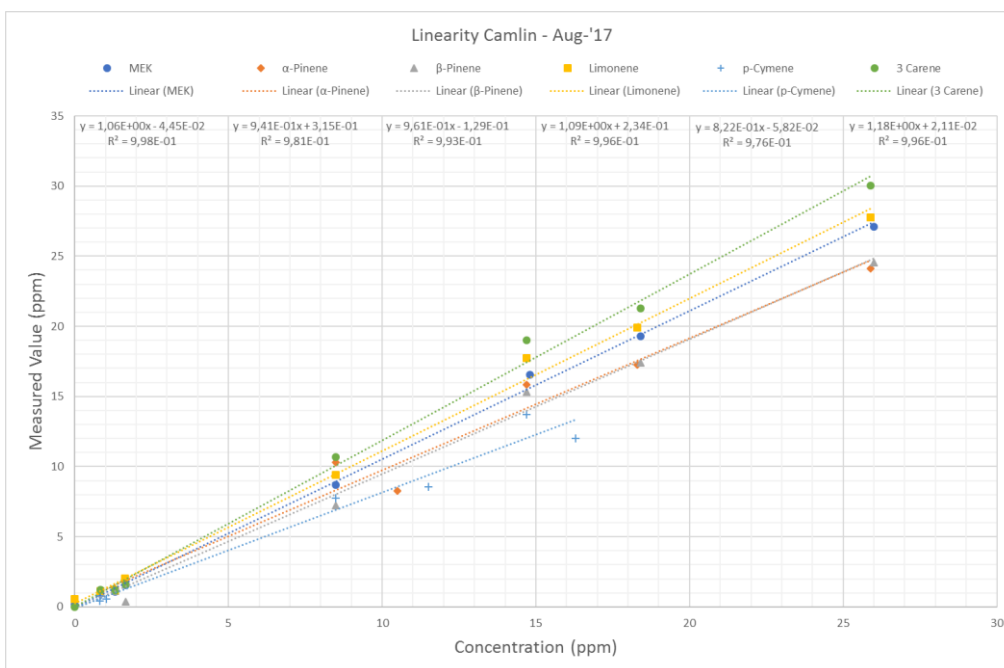
Figuur 3: Interscience PID-GC vlak voor en vlak na de doorbraak van terpenen

2.1.4 Eindtest lineariteit

Na de veldtest zijn de sensoren weer getest op lineariteit met referentiegassen.



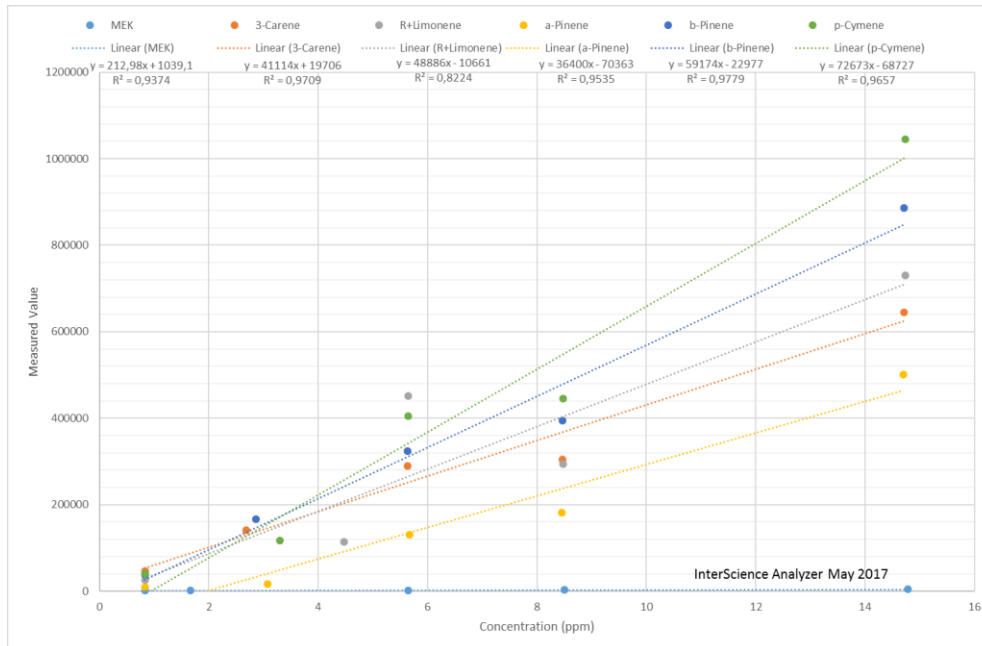
Figuur 4: Lineariteit van de Camlin-sensor prototype 2 voor de veldtest



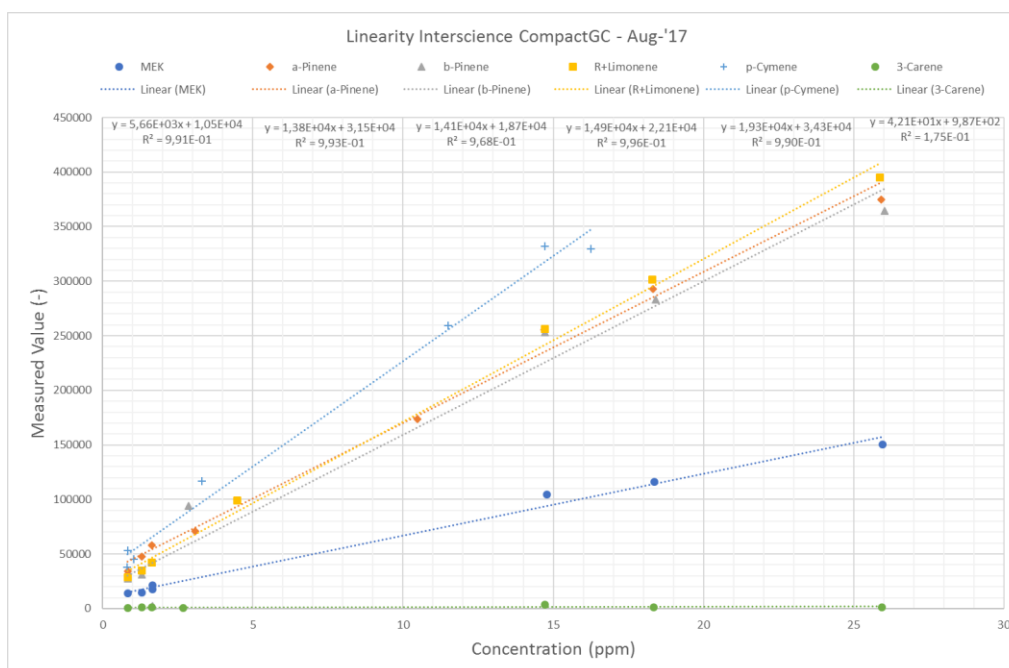
Figuur 5: Lineariteit van de Camlin-sensor prototype 2 na de veldtest

Voor zowel voor als na de veldtest is voor de Camlin prototype 2, sprake van lineair gedrag en komen de resultaten binnen circa 5% overeen.

The Interscience GC vertoont ook een goede lineaire kalibratiecurve voor en na de veldtest. De helling verschilt echter aanzienlijk. Dit is hoogstwaarschijnlijk te wijten aan de wissel van de lichtbron tijdens de veldtest, waardoor de curves niet meer vergelijkbaar zijn.



Figuur 6: Lineariteit van de Interscience PID-GC-prototype 2 voor de veldtest



Figuur 7: Lineariteit van de Interscience PID-GC prototype 2 na de veldtest

2.2 Aandachtspunten

De Camlin sensor bleek gevoelig voor verontreinigingen van aceton en ammonia. Mogelijk is dit te voorkomen door rekening te houden met deze signalen bij de interpretatie van het spectrum en een ander algoritme toe te passen. Een andere optie is om deze sensor uitsluitend voor de eindcontrole, vlak voor de odorisatie toe te passen. Dit gaat echter in tegen de wens van de gebruikers en zou de toepassingsmogelijkheden van de sensor beperken. Verder is de Camlin sensor uitgelijnd voor concentraties tot 10 ppm aan terpenen. Hogere concentraties zijn goed te meten maar geven iets groter afwijkingen. Dit hoeft



geen beperking te geven aangezien de doorbraak bij lager concentraties accuraat wordt gemeten.

De Interscience GC heeft een PID detector en door de afname van het signaal van de bron, heeft deze een verloop. Dit wordt ondervangen worden door periodiek een autokalibratie tijdens de meting uit te voeren. De nieuw bepaalde kalibratiefactoren worden hierna automatisch toegepast. In de veldtest is echter niet met kalibratiegas gemeten. Hoewel er vertrouwen is in deze functie, moet deze voor de volledigheid nog gevalideerd worden in een duurproef.

Verder bleek dat na een stroomstoring, geen automatische start up volgde. Dit lijkt een noodzakelijke functionaliteit voor de gebruiker.

Tabel 2: evaluatie van de prestaties en noodzakelijke ontwikkelingen

	Camlin detector	Interscience detector
Sterke punten	<ul style="list-style-type: none">• Goede lineariteit• Hoge nauwkeurigheid• Lage detectiegrens• Autostart	<ul style="list-style-type: none">• Goede lineariteit• Hoge nauwkeurigheid• Lage detectiegrens
Zwakke punten	<ul style="list-style-type: none">• Kruisgevoeligheid	<ul style="list-style-type: none">• Verlies van lampsterkte (bron)• Geen autostart
Ontwikkelpunten	<ul style="list-style-type: none">• Verminder kruisgevoeligheid• Optimaliseer de detectie-windows i.v.m. de kruisgevoeligheid	<ul style="list-style-type: none">• Validatie auto-kalibratie• Maak autostart

2.3 Perspectief voor toepassing

De twee sensoren zijn ontworpen, op basis van twee verschillende fysische principes (UV-absorptie en PID GC) om terpenen te meten in biomethaan, waarvan de aanschafprijs na commercialisatie, beperkt is tot € 20.000, - a € 35.000, -.

De twee sensoren hebben een goede lineariteit, een lage detectiegrens en voldoende nauwkeurigheid.

De Camlin GC zou al gebruikt kunnen worden voor de eindcontrole van biomethaan (Groen Gas). Om breder inzetbaar te zijn en om ook in procesgas te kunnen meten, moeten nog een paar ontwikkelstappen worden uitgevoerd.

Hiervoor worden de volgende aanbevelingen gedaan:

- overweeg het toepassingsgebied voor de sensoren
- verbeter de instellingen van de Camlin sensordetector (detectie-window)
- test de sensor langdurig in een nieuwe praktijktest.

De Interscience GC is bruikbaar in zowel procesgas als voor de eindcontrole. Met de huidige configuratie, kan ook THT worden gemeten. Dit verruimt de toepassingsmogelijkheden.

De volgende ontwikkelstap moeten worden gezet om het type in de markt te zetten:

- test de reeds ingebouwde autokalibratie-functie langdurig in een nieuwe praktijktest.



3 Bijdrage aan de doelstelling TKI-regeling

Het TKI Gas heeft de volgende ambities:

- Bijdragen aan de transitie naar een klimaatneutrale, duurzame energiehuishouding die realiseerbaar is in termen van betaalbaarheid en betrouwbaarheid via het stimuleren en faciliteren van innovaties;
- Versterken van de positie van de BV Nederland op thema's waar gas in brede zin kan helpen om de energietransitie te faciliteren en te realiseren. Deze ambities betekenen dat de focus van het TKI Gas op klimaat (CO₂-emissiereductie) en economie (verdienvermogen) ligt.

Het in dit rapport beschreven onderzoek valt in het onderdeel Groen Gas Vergisting en Groen Gas Vergassing en is gericht op kostprijsverlaging van groen gas en vergroting van het potentieel.

In deze zin draagt dit project bij aan de verhoging van de rentabiliteit van een groen gas installatie om de volgende redenen:

- Door een vroegtijdig signaleren van terpeenvorming kunnen tijdig maatregelen worden genomen. Dit voorkomt dat gas wordt geleverd dat niet goed ruikbaar is. Onvoldoende ruikbaarheid van het gas leidt tot afkeur van het gas en hierna mogelijk tot stilstandverliezen.
- Door detectie van terpenen in het proces wordt de noodzakelijke wisseling van filters met duur filtermateriaal, geoptimaliseerd.

> Verder wordt de productie van duurzaam gas gemaximaliseerd door stilstandverliezen zoveel als mogelijk te beperken.