

# AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

**Aurore LECHARLIER**

CANDIDAT(E) au DOCTORAT CHIMIE,  
à **L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**  
SOUTIENDRA PUBLIQUEMENT sa THÈSE

le **08 avril 2022 à 14h30**  
à **L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**  
**Amphithéâtre de la Présidence**

SUR LE SUJET SUIVANT :

**"Caractérisation des composés traces dans le biogaz et biométhane : développement d'une méthode d'échantillonnage, de préconcentration in situ et d'analyse"**

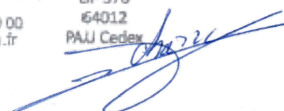
JURY :

Hervé CARRIER, Professeur des Universités, UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR  
Jörg FELDMANN, Professeur, UNIVERSITÉ TECHNIQUE DE GRAZ (AUTRICHE)  
Guillaume GALLIERO, Professeur des Universités, UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR  
Pierre GIUSTI, Directeur de Recherche CNRS, TOTALÉNERGIES  
Isabelle LE HECHO, Maître de Conférences, HDR, UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR  
Chrystelle MONTIGNY, Maître de Conférences, HDR, UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Pau, le 30 mars 2022

Le Président et,  
Par délégation, la Vice-Présidente de la Commission de la  
Recherche

p.o. Isabelle BARAILLE



**Directeurs de thèse :**  
**I. LE CHECHO (IPREM)**  
**H. CARRIER (LFCR)**

Résumé :

Afin d'accroître les connaissances sur les composés traces présents dans les biogaz et biométhane et de garantir l'intégration durable de ces gaz dans le mix énergétique européen, une chaîne analytique complète a été développée dont un élément central est un dispositif d'échantillonnage de terrain permettant la préconcentration directe *in situ* des composés traces en prélevant ces gaz à leur pression actuelle ( $\leq 200 \text{ bar}_a$ ). Les composés traces ciblés dans ce travail incluent : alcanes (linéaires, cycliques, polycycliques), aromatiques, terpènes, alcènes, espèces organiques halogénées, espèces organiques oxygénées (alcools, aldéhydes, esters, éthers, cétones), siloxanes, composés soufrés organiques et inorganiques.

L'état de l'art des techniques de prélèvement de gaz et de préconcentration pour la détermination de composés traces dans des matrices gazeuses a premièrement été réalisé. Sur base de cette étude, il fut choisi d'effectuer la préconcentration sur des tubes d'adsorbants multi-lits (TAM) assemblés manuellement. Le système de préconcentration fut élaboré et optimisé au laboratoire en sélectionnant des adsorbants commerciaux; les procédures d'assemblage et de conditionnement des nouveaux TAM furent établies; l'efficacité de quatre configurations de TAM à adsorber et libérer des composés traces ciblés fut testée en utilisant des mélanges de gaz synthétiques certifiés contenant des composés à l'état de traces ( $1 \text{ ppm}_{vol}$ ) dans une matrice  $\text{N}_2$  ou  $\text{CH}_4$ . Les analytes préconcentrés sur les TAM sont récupérés par désorption thermique (DT) des tubes au moyen d'un nouveau prototype de DT pour être analysés par chromatographie en phase gazeuse (CG) couplée à la spectrométrie de masse (SM).

Deuxièmement, la méthode analytique et le prototype de DT ont été validés. Il fut démontré que le pouvoir résolutif du prototype de DT était plus élevé que celui obtenu par d'autres techniques de préconcentration ou d'autres méthodes d'injection en CG, telles que la microextraction en phase solide ou l'injection directe de gaz. Par ailleurs, les paramètres de CG-SM furent optimisés pour détecter le large spectre de composés traces potentiellement présents dans le biogaz et biométhane.

Troisièmement, un prototype haute-pression innovant fut évalué, permettant le prélèvement de gaz pressurisés ( $\leq 200 \text{ bar}_a$ ) à travers les TAM pour la préconcentration directe et sous haute-pression des composés traces présents dans ces gaz. Ce prototype fut validé au laboratoire au moyen de mélanges de gaz synthétiques pressurisés avant d'être utilisé sur le terrain pour prélever du biométhane à  $40 \text{ bar}_a$  au niveau d'un poste d'injection dans le réseau de gaz naturel.

Ensuite, la chaîne d'échantillonnage fut assemblée pour mener 6 campagnes de prélèvement durant lesquelles 6 flux différents de biogaz et biométhane furent prélevés sur une installation de stockage de déchets non dangereux et deux sites de méthanisation valorisant divers intrants. Les composés traces de ces gaz furent qualitativement déterminés via la méthode de DT-CG-SM élaborée. En un unique prélèvement et utilisant des volumes de gaz réduits ( $0.5 - 2 \text{ LN}$ ), un large spectre de composés traces issus de diverses familles chimiques (alcools, aldéhydes, alcènes, aromatiques, alcanes, esters, éthers, halogénés, cétones, soufrés, siloxanes et terpènes) furent identifiés. Des variations de composition en composés traces furent observées dans les différents gaz et les corrélations potentielles entre intrants, procédés de traitement des gaz et composés traces identifiés, furent discutées. La génération du mono-terpène *p*-cymène et d'autres terpènes dans les méthaniseurs digérant surtout des résidus alimentaires, a notamment été mise en évidence.

La procédure de préconcentration haute-pression et *in situ* développée dans ce travail peut certainement contribuer à faciliter les opérations de prélèvements de gaz sur le terrain pour déterminer les composés traces dans des matrices gazeuses telles que le biogaz et le biométhane.