

JRI
2024

26 – 28 mars 2024 PAU

JOURNÉES RECHERCHE INNOVATION

Biogaz Méthanisation



ARVALiS



Recherche et Innovation pour la filière Biogaz

Procédés et valorisation : instrumentation et essais

Projet CARABIO : complémentarité des méthodes analytiques pour une caractérisation complète des composés traces des biométhanes injectés dans le réseau gazier français

Béatrice SANZ



27 mars 2024



Gaz Renouvelables injectés en France

Injection de Biométhane dans le réseau de gaz naturel français mars 2024

667 Sites injectant du biométhane

12 TWh/an de capacités totales d'injection installées (double de l'objectif PPE* 2023 de 6 TWh)

576 postes d'injection de biométhane sur le réseau de distribution = **9.3 TWh**

(dont 558 GRDF, 6 RGDS, 5 Régaz, 3 SOREGIES)

92 postes d'injection de biométhane sur le réseau de transport = **2.7 TWh**

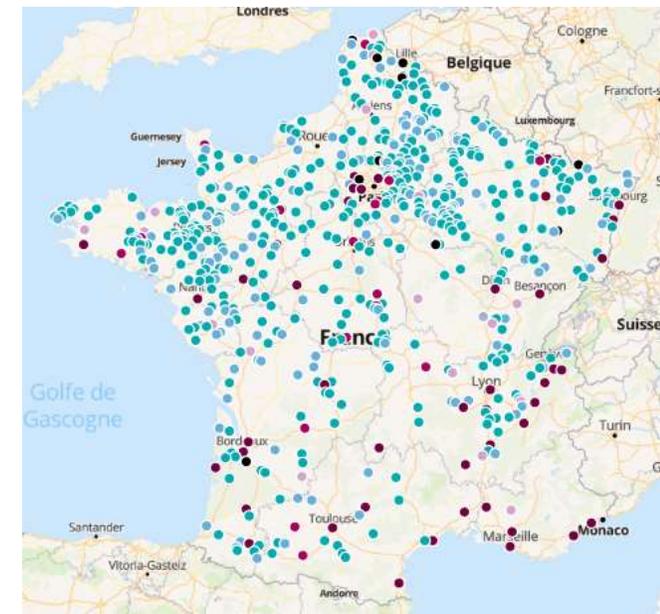
(82 GRTgaz, 10 Teréga)

Objectifs

44 TWh de biométhane injectés d'ici 2030** (15% de la demande de gaz)

60 TWh de gaz renouvelables d'ici 2030***

* Programmation Pluriannuelle de l'Énergie (PPE) ** Stratégie Nationale pour l'Énergie et le Climat *** pour les opérateurs gaziers français



Data : <https://opendata.reseaux-energies.fr>

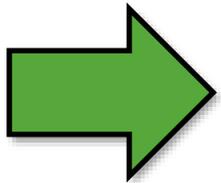


2016 : Origine du projet CARABIO

- CARABIO pour **CAR**actérisation des **BIO**méthane injectés dans le réseau gazier français
- Constat : informations sur la composition des Biogaz disponibles dans la littérature mais **très peu de données concernant la composition des biométhane**
 - connaissance limitée des composés traces du biométhane (vs gaz naturel)
- Qualité du Biométhane basée sur la norme européenne *EN 16723-1*
 - Pour certains paramètres → pas de seuil limite spécifié
 - Quand des seuils sont proposés → cohérents avec la réalité?
- Y a-t-il des composés non cités dans la norme et les prescriptions techniques des opérateurs de réseau?

→ **Besoin de connaître la composition des composés trace des biométhane**

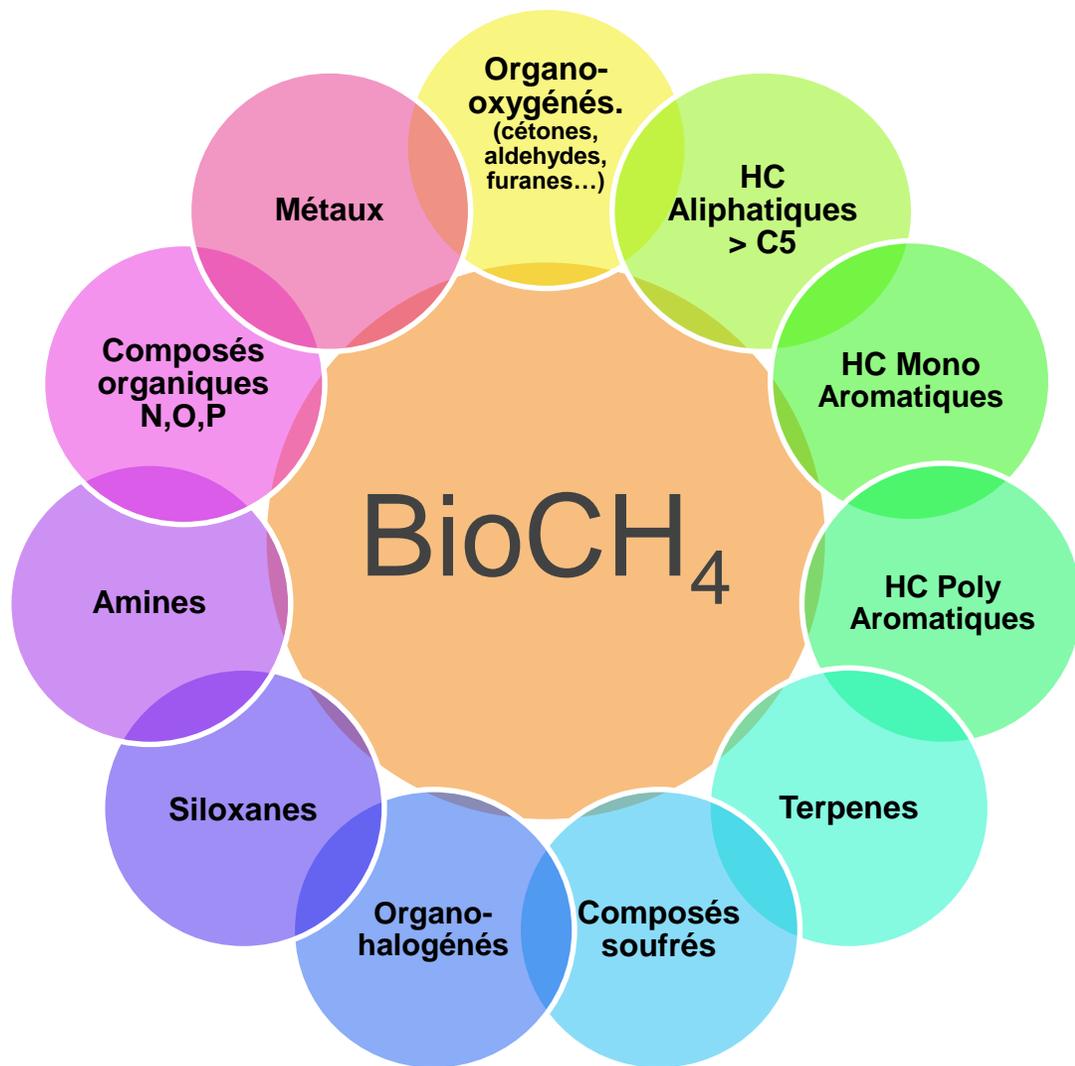
Partenaires du projet CARABIO



Identification des **composés trace des biométhanés** pour permettre l'évaluation des **impacts potentiels du biométhane sur les infrastructures** (réseaux et stockages)



CARABIO pour caractériser les composés trace des biométhanés



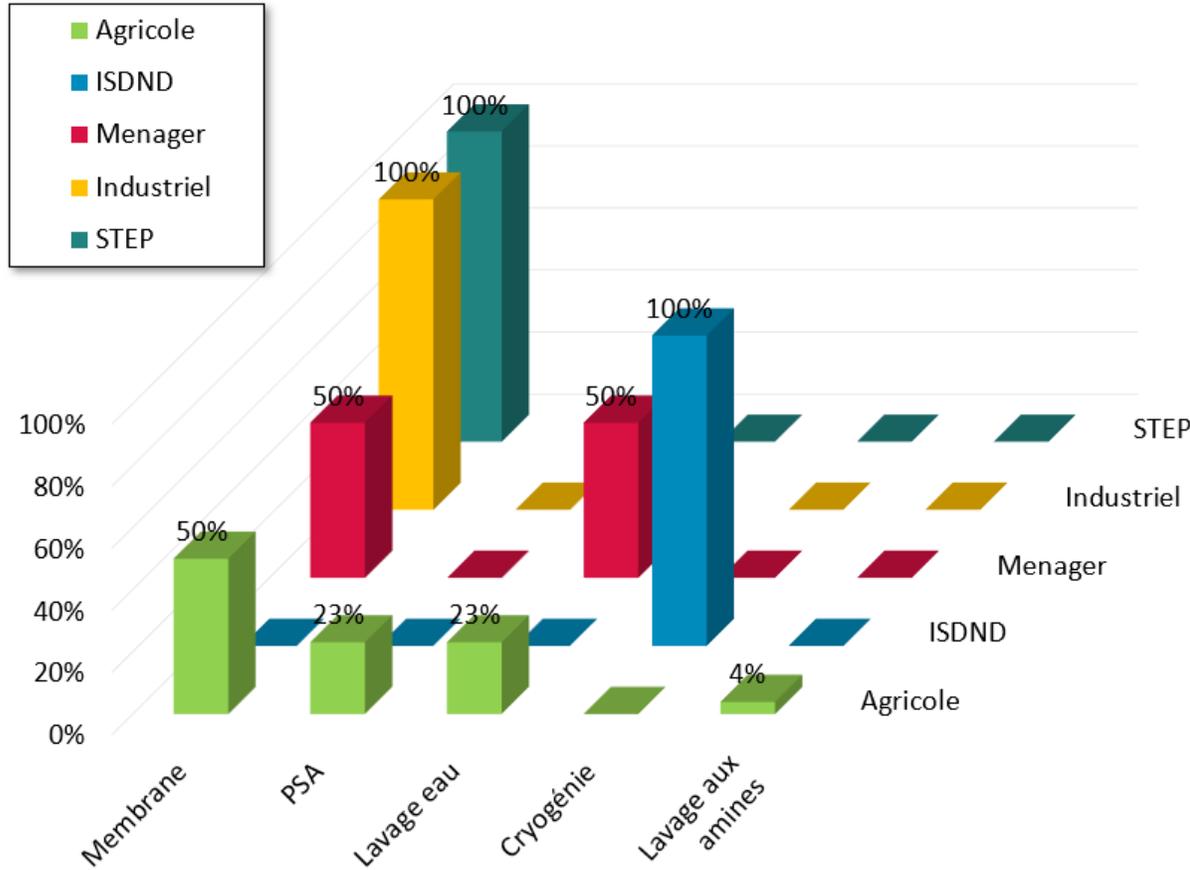
11 familles chimiques étudiées
 7 années de projet (2016-2023)
 84 campagnes de prélèvement et analyses
 436 échantillons
 → ≈ 600 molécules identifiées

5 types d'intrants étudiés :

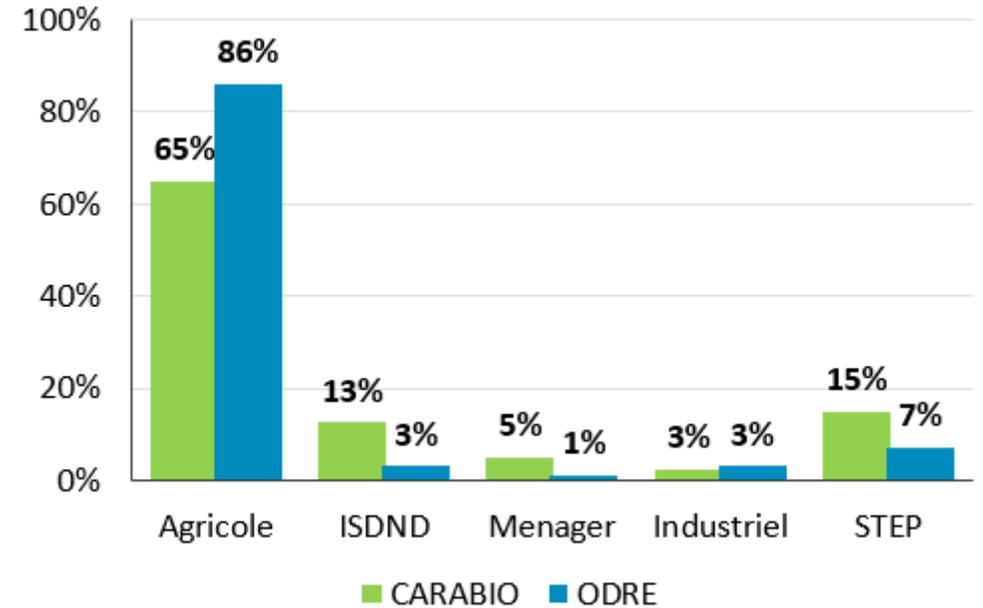
- Agricoles
- STEP
- Déchets ménagers
- Déchets industriels
- ISDND

Hors scope: analyse des constituants principaux du biométhane (contrôlés en continu dans les postes d'injection).

40 sites représentatifs des intrants et procédés d'épuration



Répartition des sites étudiés CARABIO vs distribution nationale



Systemes d'échantillonnage employés pour la caractérisation des composés trace des biométhanés



Prélèvement en ogive



Ogives traitées contre l'adsorption des composés soufrés



Tubes de piégeage et concentration des composés trace (mercure, COV)

+ techniques de barbotage pour piéger les métaux

Analyseurs utilisés pour caractériser les composés trace des biométhanés

Composés soufrés > 0.4 ppm



GC-PFPD

Terpenes > 1.5 ppm et
HC Mono Aromatiques > 0.5 ppm



µGC-TCD

Screening et semi-quantification des COVs



TDS-GC-MS

NH₃: OFCEAS

Mercure Total Gazeux: AFS

Métaux: ICP-MS *

* : analyses sous traitées

Principaux résultats quantitatifs

Analyse des Terpènes et Hydrocarbures Mono Aromatiques par μ GC-TCD

Terpenes:



α -pinene, β -pinene, p-cymene, d-limonène

Pas de spécification

Limite de quantification: \approx 1.5 ppm mol

76 échantillons analysés:

- Terpenes < Limite de Détection (0.5 ppm mol)

HC Mono Aromatiques:

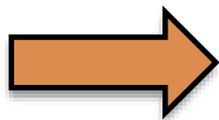
Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes

Pas de spécification

Limite de quantification: \approx 0.5 ppm mol

76 échantillons analysés:

- BTEX < Limite de Détection (0.2 ppm mol)



Terpenes : non détectés (< 0.5 ppm mol)

HC Mono Aromatiques : non détectés (< 0.2 ppm mol)

Principaux résultats quantitatifs

Analyse des composés soufrés par GC-PFPD et de l'ammoniac par OFCEAS

Composés Soufrés : H₂S, COS, CS₂, alkyl mercaptans

Specifications (EN 16726 et prescriptions techniques):

$$H_2S + COS < 5 \text{ mgS/Nm}^3$$

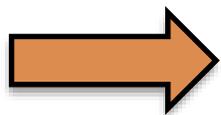
$$S_{\text{mercaptique}} < 6 \text{ mgS/Nm}^3$$

$$S_{\text{total}} < 30 \text{ mgS/Nm}^3$$

Limites de Quantification: $\leq 0.1 \text{ ppm mol (0.15 mgS/Nm}^3)$
sauf H₂S $\approx 0.4 \text{ ppm mol (0.6 mgS/Nm}^3)$

76 échantillons analysés

- Mercaptans non détectés ($\ll 0.1 \text{ ppm}$)
- H₂S, COS et CS₂: $\ll \text{LOQ}$ pour 1 à 4 échantillons



Composés soufrés : mercaptans non détectés ($\ll 0.1 \text{ ppm mol}$), H₂S + COS $\ll 5 \text{ mgS/Nm}^3$

Ammoniac sous la limite de quantification et $<$ seuil des prescriptions techniques

Ammoniac (NH₃):

Specification (ISO 16723-1): $< 10 \text{ mg/m}^3$

Prescriptions techniques: $< 3 \text{ mg/Nm}^3$ (4.0 ppm mol)

Limite de Quantification: $\approx 0.4 \text{ mg/Nm}^3$ (0.5 ppm mol)

70 échantillons analysés:

- \ll Limite de Quantification: 63 échantillons
- $< 3 \text{ mg/Nm}^3$ (Prescriptions Techniques): 7 éch

Principaux résultats quantitatifs

Analyse des Métaux (SFA et ICP-MS)

Mercure Total Gazeux (SFA):

mercure Élémentaire, inorganique et organique

Pas de spécification

Prescriptions Techniques : $< 1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Limite de Quantification: $\leq 0.5 \text{ ng}/\text{Nm}^3$

76 échantillons :

- Hg détecté à l'état de traces
- teneur maximale : $0.013 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$

Métaux (ICP-MS)*:

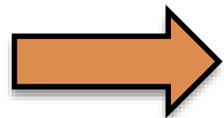
18 métaux étudiés (formes particulières et gazeuses)

Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, U, V, Zn

Pas de spécification

6 campagnes:

- Métaux gazeux $\gg \gg$ métaux particuliers
- Zn, Fe, Al, Pb, Cu (max < 0.5 to $1.0 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$)
- As, B, Ba, Ni, Mn: max $< 0.1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$
- U non détecté



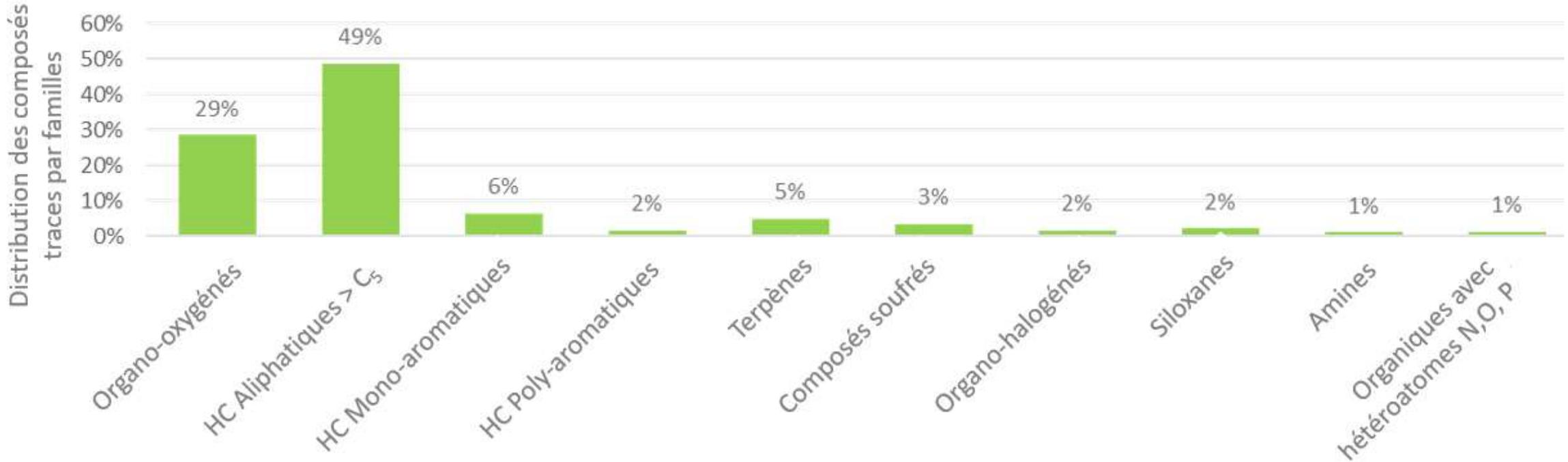
Métaux : \ll teneurs observées dans le gaz naturel

* : analyses sous traitées

Principaux résultats semi-quantitatifs : COV par TDS-GC-MS

75 campagnes

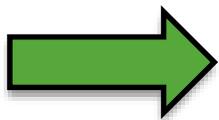
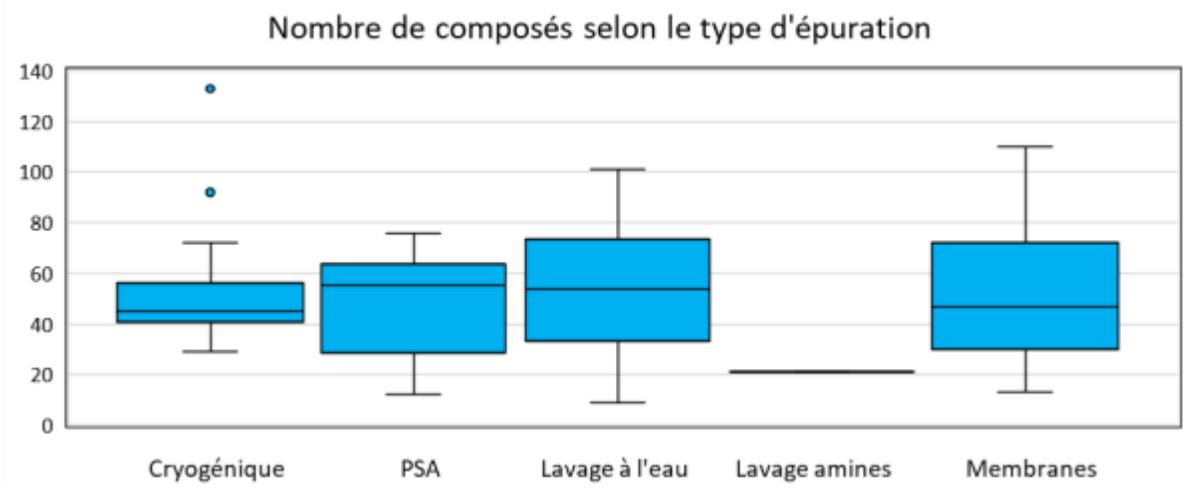
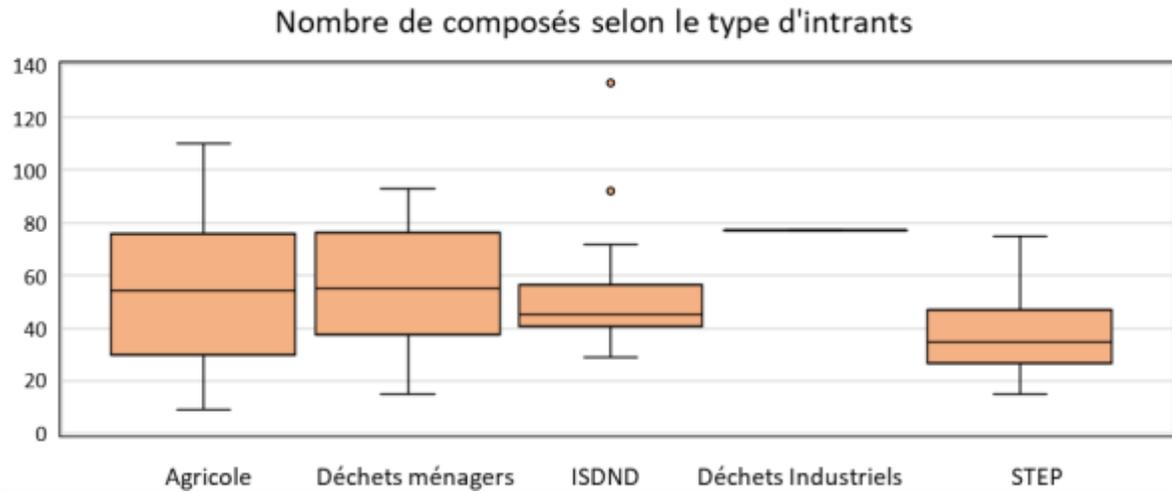
545 composés identifiés : **252 à l'état de trace** 292 à l'état d'ultra-trace
47% des composés ont été identifiés 1 seule fois



Familles des composés trace les plus représentés : Hydrocarbures (comme dans le gaz naturel) et les organo-oxygénés

Ultra trace : < 10 µg/Nm³ Trace : jusqu'au mg/Nm³

Principaux résultats semi-quantitatifs : COV par TDS-GC-MS



Le nombre médian de composés trace identifiés par échantillon est stable quels que soient les intrants ou les procédés d'épuration

BILAN

84 campagnes sur 7 ans, résultats très positifs pour la filière

NH₃, composés soufrés, mercure → Conformes aux prescriptions techniques / spécifications EN 16723-1

Terpènes et BTEX < limites de détection

Métaux < teneurs dans le gaz naturel

≈ 550 composés trace identifiés et semi-quantifiés (teneurs << mg/m³, rares cas de l'ordre du mg/m³)

Aucun composé trace identifié n'est problématique pour les réseaux et les stockages

→ résultats très encourageants pour l'injection des biométhanés

Valorisation :

→ Projet EMPIR 16ENG05 Metrology for Biomethane (NH₃, terpènes, amines)

→ Rédaction de normes WG25 de l'ISO TC 193 (biométhane) et alimentation échanges au CEN/TC 408 (biométhane)

→ Article en cours de rédaction

Contacts

- **Béatrice SANZ**
Ingénieur de recherche
beatrice.sanz@grtgaz.com
- **Dairo BALLESTAS CASTRO**
Coordinateur du Programme R&D « New CH4 »
dairo.ballestas@grtgaz.com
- **Lorena CUCCIA et Amélie LOUVAT**
Chefs de projet R&D
lorena.cuccia@grtgaz.com and amelie.louvat@grtgaz.com

Merci pour votre attention !

Des questions ?

