

Offre de thèse CIFRE GRDF - Projet ESSOX (3 ans)

ESSOX : Elimination Simultanée du Sulfure d'hydrogène et de l'Oxygène dans le biogaz

Qui sommes-nous en quelques mots :

GRDF, filiale indépendante du Groupe ENGIE, principal opérateur du réseau de distribution de gaz en France, assure sa mission de service public : la distribution de l'énergie jusqu'à votre logement, commerce ou entreprise.

Notre métier est de concevoir, construire, exploiter, entretenir et développer ce réseau.

GRDF est engagée dans la transition énergétique, la décarbonation et le développement des gaz verts.

Contexte du projet

Les opérateurs de réseau de gaz français ont pour objectif de fournir à leurs clients un mix gazier 100 % renouvelable d'ici 2050. Fin 2024, près de 700 unités de méthanisation injectaient 13,5 TWh dans les réseaux gaziers représentant 3,7% du mix gazier. En 2035, les opérateurs gaziers Terega, Natran, Storengy et GRDF prévoient que la méthanisation produira 80 TWh de gaz vert. La part de biométhane issu de méthanisation représentera alors 28,4% du mix gazier en France.

Lors de la production de biogaz, l'oxygène (O_2) est volontairement injecté en excès dans le méthaniseur afin de faciliter l'élimination du sulfure d'hydrogène (H_2S) par des bactéries qui minéralisent ce dernier. Ce composé étant corrosif, le reliquat d' H_2S non abattu par ces bactéries doit être capté afin de préserver les équipements d'épuration du biogaz. Cette captation est assurée par des charbons actifs. Cependant, lors de l'épuration du biogaz en biométhane, l'oxygène n'est pas entièrement séparé du méthane (CH_4), ce qui entraîne l'injection d'une quantité non négligeable d'oxygène dans les réseaux de distribution.

Des dérogations concernant les concentrations maximales d'oxygène autorisées à l'injection sont actuellement accordées aux producteurs, afin de ne pas freiner le développement de la filière. Néanmoins, avec l'augmentation de la part de biométhane issu de la méthanisation dans le mix gazier, la teneur en oxygène du gaz injecté soulève des problématiques pour certaines installations sensibles notamment les sites de stockage souterrain.

Plusieurs technologies permettent l'élimination de l'oxygène, mais elles sont généralement trop onéreuses pour la filière. L'objectif du projet ESSOX est de développer une nouvelle technologie permettant l'abattement simultané de l' O_2 et de l' H_2S à coût maîtrisé et bon marché reposant sur la valorisation de déchets de béton cellulaire [1-2]. Cette technologie pourrait être un substitut bon marché des charbons actifs et permettre ainsi de limiter l'injection d' O_2 dans le méthaniseur et à termes dans le réseau de distribution.

Les études menées au laboratoire ont démontré que les déchets de béton cellulaire autoclavé peuvent être recyclés comme matériau permettant d'éliminer l' H_2S dans un biogaz synthétique composé de N_2 , CO_2 , H_2S et d'une fraction d' O_2 . Ces travaux ont montré que des conditions fortement acides ($pH \approx 1-3$) ainsi que de faibles niveaux d'oxygène (<1%) permettent d'optimiser l'élimination de l' H_2S , avec des rendements d'abattement pouvant atteindre 100%. Cette efficacité repose principalement sur la présence d'oxydes de calcium dans le béton cellulaire, qui réagissent avec l' H_2S et l' O_2 pour former du gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). La transformation progressive du matériau en gypse peut être suivie par la mesure des pertes de charge au travers du lit filtrant, ce qui constitue un indicateur simple du suivi de la durée

de vie du matériau. Parvenu en fin de vie, la capacité d'élimination de l' H_2S par le béton cellulaire atteint une performance comparable, voire supérieure, à celle de certains charbons actifs commerciaux

Objectifs du projet

Le projet ESSOX, porté par un consortium pluridisciplinaire, a pour objectif de valoriser les déchets de béton cellulaire (BC) autoclavé en les recyclant comme réactif pour épurer le biogaz en éliminant l' H_2S et l' O_2 qu'il contient.

Le projet couvre l'ensemble de la chaîne de valeur du béton cellulaire et de la filière biométhane en injection :

- de la production du béton cellulaire à son recyclage en tant que réactif pour capturer l' H_2S et l' O_2 contenu dans le biogaz, jusqu'à sa valorisation finale une fois chargé en soufre.
- de la production de biogaz à son épuration et à son injection.

L'objectif de la thèse est d'optimiser le procédé d'épuration de biogaz à partir de BC à l'échelle pilote. Plus précisément, il s'agit de valider, en conditions réelles et sur un biogaz réel les résultats obtenus au laboratoire sur un biogaz de synthèse. Pour cela, un prototype sera installé sur le méthaniseur d'AgroParisTech situé sur la ferme de Grignon (78850 Thiverval-Grignon). L'objectif principal consistera à déterminer les limites d'utilisation des déchets de béton cellulaire en analysant :

- (i) L'influence du temps de séjour du gaz dans le réacteur.
- (ii) L'influence de la granulométrie et de la composition du béton cellulaire.
- (iii) Les capacités d'élimination de l' H_2S et de l' O_2 (détermination du rapport stœchiométrique $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$).
- (iv) L'efficacité de traitement, sa modélisation mathématique, et la comparaison de cette modélisation avec le modèle logistique développé durant les essais laboratoire.
- (v) La durée de vie du matériau, en comparaison avec l'évaluation faite en conditions de laboratoire sur un biogaz synthétique.
- (vi) Les modalités de gestion et l'optimisation du procédé lors du remplacement du béton en fin de vie.
- (vii) Les effets de compétition avec les autres composés présents dans le biogaz (composés soufrés, NH_3 , COV, etc).

En parallèle, les membres du consortium réaliseront les tâches complémentaires suivantes :

- (i) Un mode de contrôle/régulation de l'injection de l' O_2 dans le méthaniseur sera développé afin d'optimiser l'élimination simultanée de l' O_2 et de l' H_2S en sortie de traitement en relation avec le rapport stœchiométrique optimal $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$.
- (ii) L'innocuité du béton cellulaire transformé en gypse après usage sera évaluée afin de proposer des solutions de recyclage du matériau parvenu en fin de vie.
- (iii) Une évaluation technico-économique, combinée à une ACV (analyse du cycle de vie) sera réalisée pour une mise sur le marché en cas de succès.

Mots clés

H_2S , Désoxygénation, Procédé physico-chimique, Méthanisation, Biogaz, Epuration, Béton cellulaire, Recyclage, Economie circulaire

Références

[1] Germain C., Poser M., Peu P., Couvert A., Dumont E., *Hybrid filtration process for gas desulfurization*, Processes, 11, 3438 (2023).

[2] Poser M., Duarte E Silva L.R., Peu P., Couvert A., Dumont E., *Cellular concrete waste: an efficient new way for H₂S removal*, Separation and Purification Technology, 309, 123014 (2023).

Partenaires du projet

Le projet ESSOX s'appuie sur un consortium multidisciplinaire composé de nombreux acteurs :

- **GRDF** : Co-financeur du projet et porteur de la bourse de thèse CIFRE. Principal opérateur de réseau de distribution de gaz en France. En charge du contrôle de la qualité de gaz produit pour son injection dans le réseau de distribution qu'il opère.
- **ENSC Rennes** : Co-porteur du projet et co-encadrement académique de la thèse.
- **IMT Atlantique (DSEE Nantes)** : Co-porteur du projet et co-encadrement académique de la thèse.
- **AgroParisTech** : Mise à disposition du site de méthanisation, conduite du méthaniseur, accueil du doctorant et contrôle/régulation de l'injection de l'O₂ dans le méthaniseur.
- **INSA Toulouse** : Contrôle/régulation de l'injection de l'O₂ dans le méthaniseur.
- **TC Innov** : conception et industrialisation du pilote d'essais.
- **Prodeval** : Epurateur de biogaz. Modification de la filière de Grignon.
- **Naskéo** : Constructeur de méthaniseur.
- **Ecominéro** : Cofinance le projet. Approvisionnement du site de méthanisation, plan national de collecte, structuration de la filière aval pour le béton enrichi en soufre.
- **Etex France** : Transformation du béton cellulaire enrichi en soufre en matière industrielle (plâtre, additif). Participe à la structuration de la filière aval.
- **Xella France** : Fabricant de matériaux de construction en béton cellulaire autoclavé. Participe à la structuration de la filière amont (fournisseur de béton cellulaire).
- **Terega** : Cofinance le projet. Garant de la qualité du biométhane injecté dans le réseau de transport qu'il opère.
- **Natran** : Cofinance le projet. Garant de la qualité du biométhane injecté dans le réseau de transport qu'il opère.
- **Storengy** : Opérateur d'infrastructures de stockage souterrain de gaz.

Conditions d'exercice

Employeur : GRDF

Lieu d'exercice : AgroParisTech, ferme de Grignon (78850 Thiverval-Grignon) et AgroParisTech, Palaiseau ([91120 Palaiseau](#))

Encadrement scientifique :

1 Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, ISCR, UMR 6226

2 IMT Atlantique, CNRS, GEPEA, UMR 6144

3 AgroParisTech, SayFood, UMR 0782

Encadrement Technique : GRDF, Direction Développement Gaz Verts

Ecole doctorale : ED S3M Sciences de la Matière, des Molécules et Matériaux

Date début : Octobre 2026

Durée : 36 mois

Profil candidat(e)

De **formation Génie des Procédés** (Ingénieur(e) ou master 2), le ou la candidat(e) aura de solides compétences en génie de procédés et de l'environnement (épuration des gaz, milieux poreux, pertes de charge, régulation, contrôle-commandes, etc) et en chimie (réaction, analyse). Par ailleurs, les objectifs

du projet impliquent que le ou la candidat(e) dispose de solides compétences expérimentales. De préférence, il ou elle devra avoir un profil tourné vers l'industrie et sera en outre capable d'effectuer des modélisations de procédés ainsi que des modélisations économiques. Le ou la candidat(e) devra également être en capacité d'échanger avec des entreprises privées. Enfin, la maîtrise de l'anglais (oral – écrit) est indispensable, ainsi que de bonnes compétences rédactionnelles et de présentation des résultats en interne (consortium) comme en externe (communauté scientifique, et acteurs socio-économiques).

Pourquoi choisir GRDF ?

Parce que nous sommes plus qu'une entreprise, nous sommes une communauté engagée pour la diversité, le bien-être, et la transition énergétique.

Chez nous, l'énergie positive est contagieuse, et tu feras partie de la transformation énergétique de demain.

Candidature

Envoyer un dossier de candidature par mail, à l'ensemble des contacts listés ci-après, comprenant :

- CV,
- lettre de motivation,
- relevés de notes (M1/M2 ou diplôme d'ingénieur),

Contacts

ENSCR : Annabelle Couvert (annabelle.couvert@ensc-rennes.fr)

IMT Atlantique : Valérie Héquet (valerie.hequet@imt-atlantique.fr)

GRDF : FREZOULS Toinou (toinou.frezouls@externe.grdf.fr) et BERNAD Kezia (kezia.bernad@grdf.fr)