

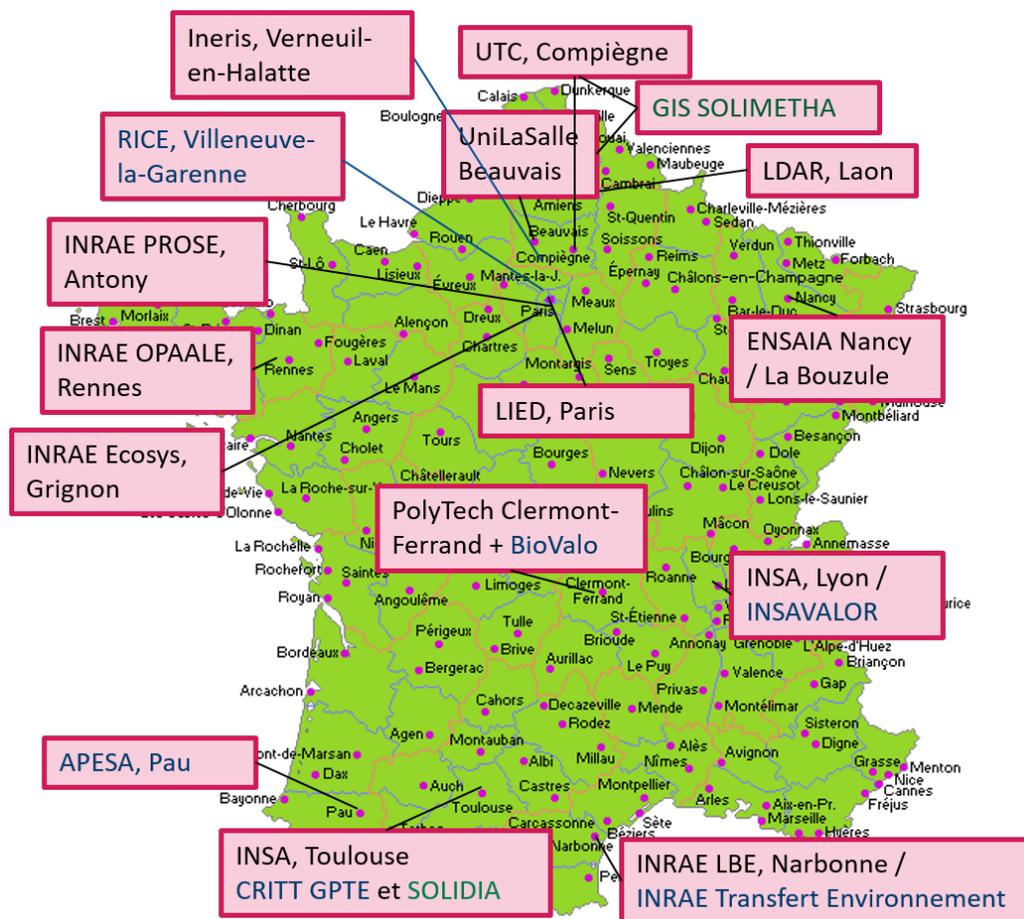


LA METHANATION BIOLOGIQUE

Intervenante : Claire Dumas, TBI Toulouse

14 décembre 2020

Centre Technique national du Biogaz et de la Méthanisation



- Réseau des laboratoires
- Vecteur de diffusion des connaissances (InfoMétha.org)
- Co-organisateur des [Journées Recherche Innovation](#)
- Mobilisation des experts au service d'une filière en maturation
- Entité du Club Biogaz de l'ATEE, basée à La Défense
- Soutenu par l'ADEME depuis 2019

<https://atee.fr/energies-renouvelables/club-biogaz/ctbm>

La méthanation biologique

Claire Dumas, Léa Laguillaumie, Yan Rafrafi
Xavier Lefebvre, Sébastien Pommier, Etienne Paul, Mathieu Spérandio



Toulouse Biotechnology Institute
Bio & Chemical Engineering

Remerciements à P.Buffière, R.Escudié et V.Guerré



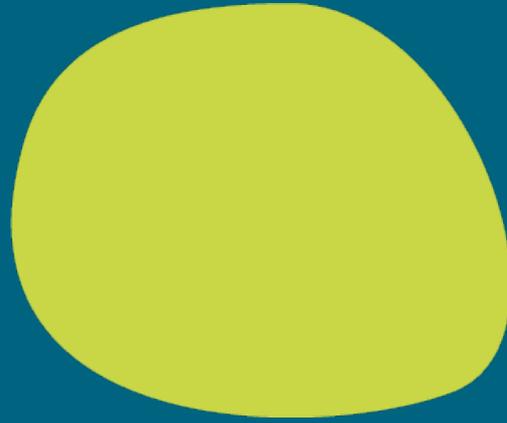
www.toulouse-biotechnology-institute.fr

Claire DUMAS

- 2004 & 2007 : Doct. Ing. INSA, INP Toulouse Génie Procédés Environnement
- 2008 : Chercheur INRAE
- 2008-2014: LBE digestion anaérobie de résidus solides
- 2014 : TBI
 - Fermentation des résidus solides → molécules plateformes
 - Méthanation biologique → énergie
 - Fermentation gazeuse → molécules plateformes et autres...

Réactivité biologique lorsque les phénomènes de transferts sont limitants: eau, gaz

- Qu'est-ce que la méthanation biologique?
- Quels sont les micro-organismes impliqués dans les réactions de méthanation ?
- Quels paramètres déterminent la sélection microbienne et les performances des réacteurs ?
- Quels sont les verrous techniques actuels sur cette technologie ?
- Où en est le développement commercial de la biométhanation ?

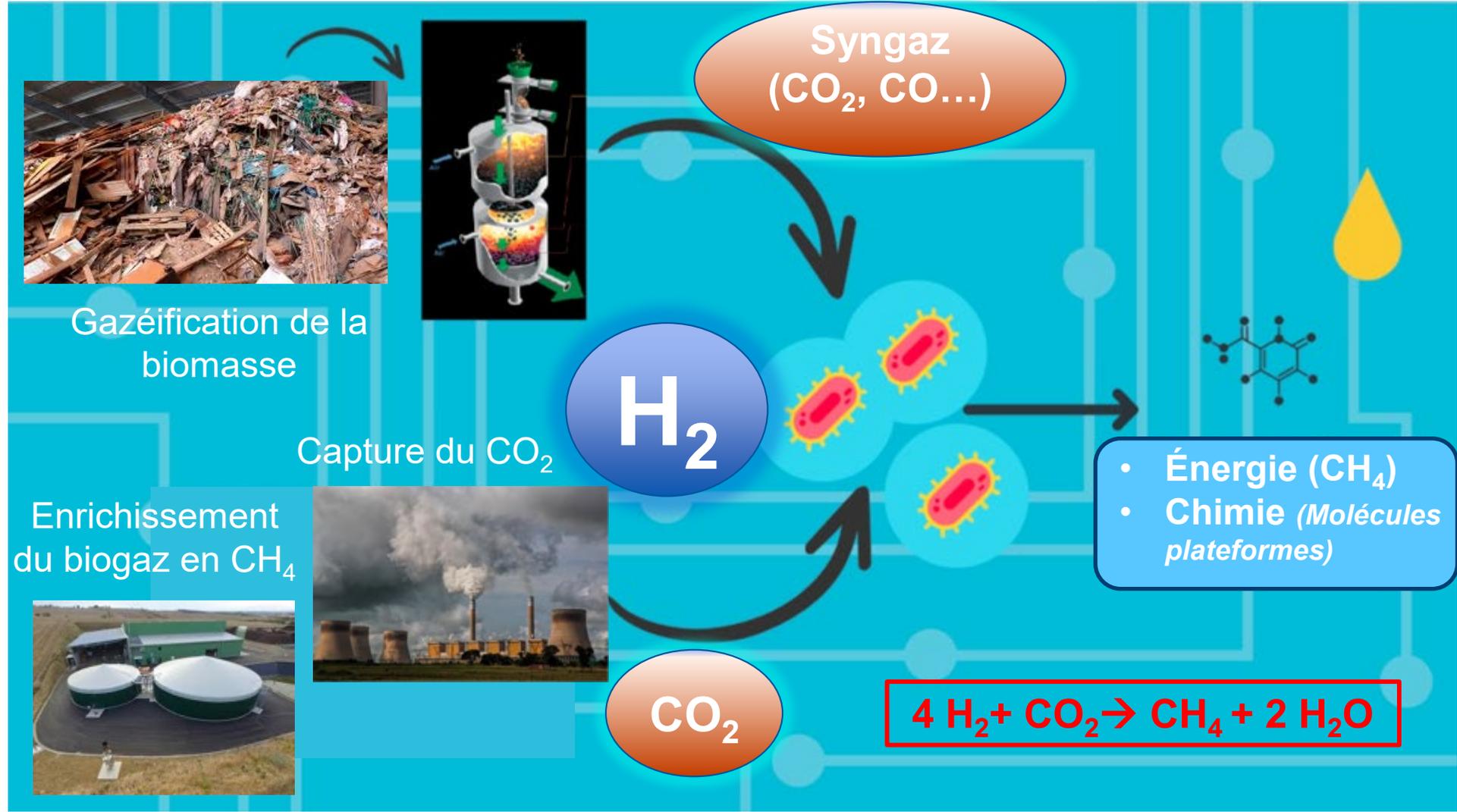


La méthanation biologique : contexte et mise en œuvre



Toulouse Biotechnology Institute
Bio & Chemical Engineering

Couplage gazéification ou méthanisation / méthanation biologique



La méthanation thermochimique vs. biologique

Voie	Thermochimique	Biologique
Principe	Réaction d'hydrogénation de Sabatier	Voie hydrogénotrophe de la méthanisation ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)
Température	Haute température	Possible en conditions mésophiles ou thermophiles (40-60°C)
Catalyseur	Catalyseur métallique (à changer régulièrement, sensible aux impuretés)	Micro-organismes

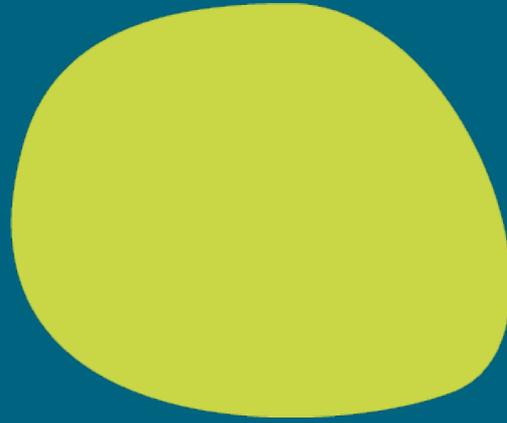
Méthanation thermochimique

- Gaz épuré
- Installations de taille importante
- Principal défi : catalyseur
- Coût d'exploitation élevé

Méthanation biologique

- Possibilité d'utilisation de biogaz
- Principal défi : transfert de l'hydrogène vers les micro-organismes
- Coût d'exploitation plus faible





La méthanation biologique : Microbiologie



Toulouse Biotechnology Institute
Bio & Chemical Engineering

La méthanation biologique ...dernières étapes de la méthanisation

Matières organiques complexes
(protéines, lipides, carbohydrates...)

Hydrolyse

Matières organiques simples
(monomères et oligomères)

Acidogénèse

Acides gras volatils, acides
organiques, alcools...

Acétogénèse

Homoacétogénèse

Acétate

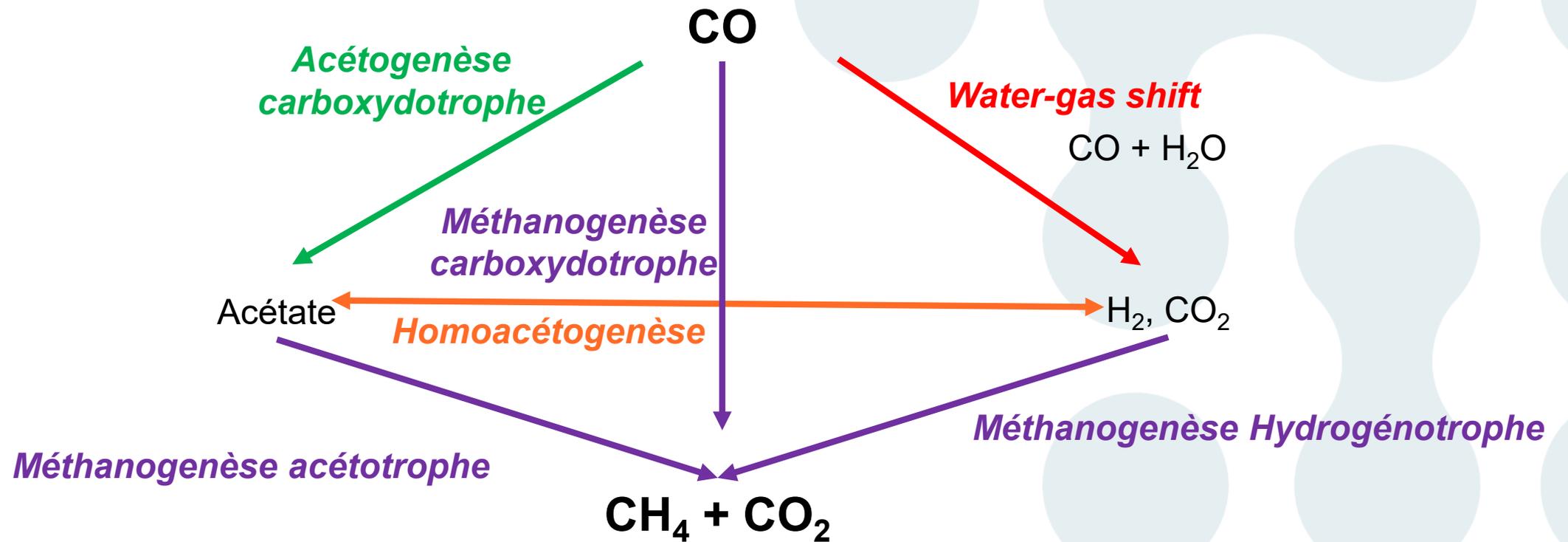
H₂, CO₂

Méthanogénèse acétotrophe

Méthanogénèse hydrogénotrophe

CH₄ + CO₂

La méthanation biologique du syngaz

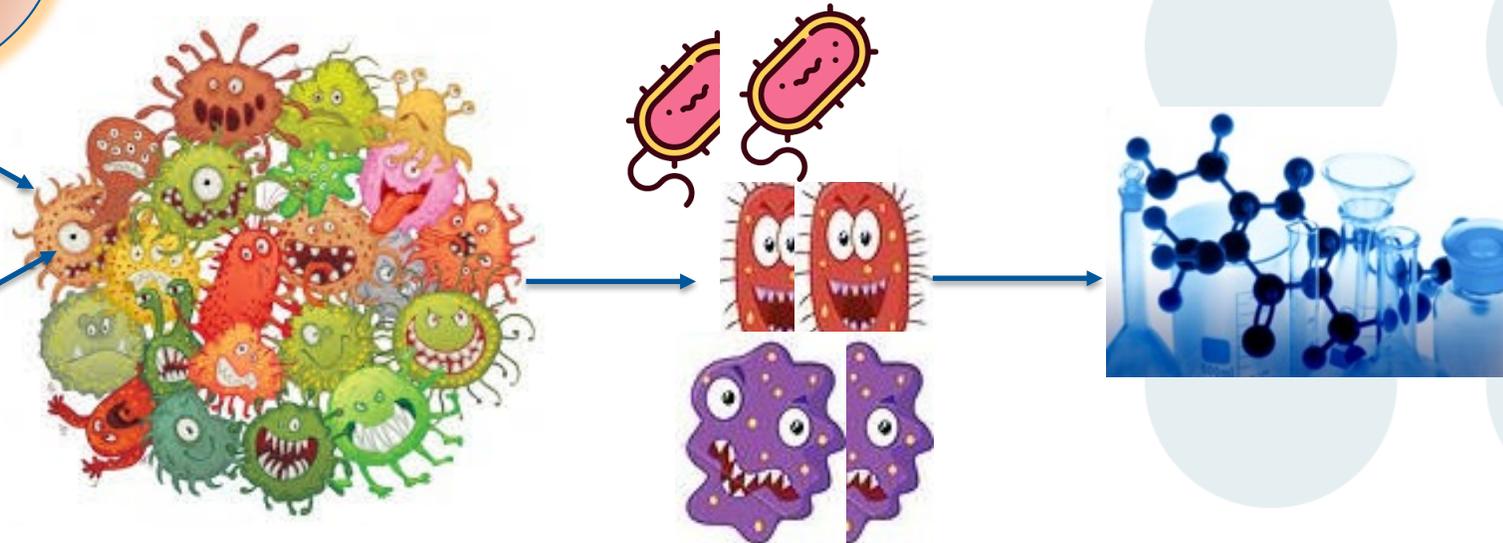


Sélection et enrichissement de consortia microbiens

Sélection des consortia microbiens vers la production de méthane (ou d'acides organiques) par modification des paramètres de fonctionnement.

Biogaz
Syngaz
(CO₂, CO...)
or CO₂

H₂



- + Résilience
- + Robustesse
- + Faible risque de contamination
- + Non stérile

- Faible productivité
- Faible spécificité des produits

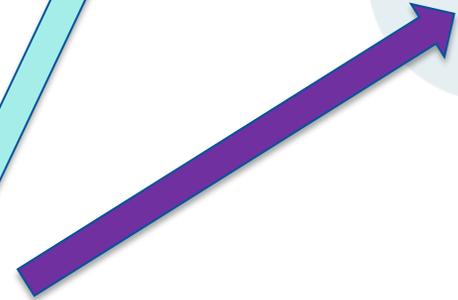
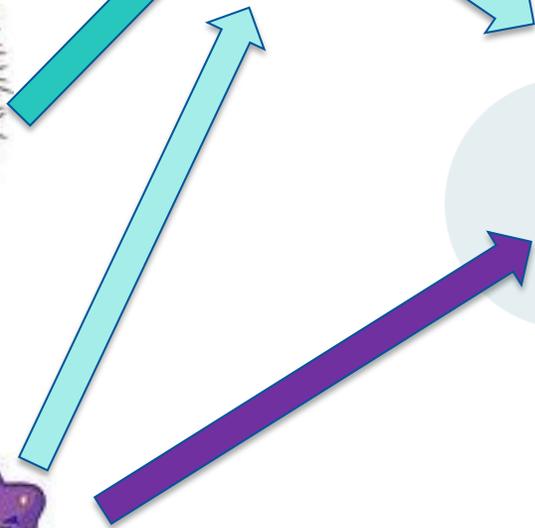
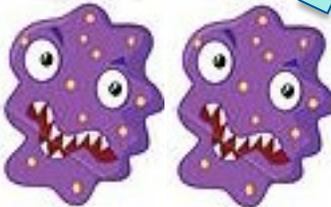
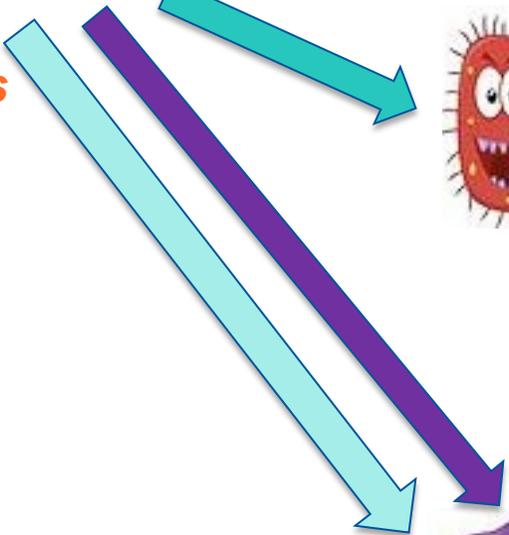
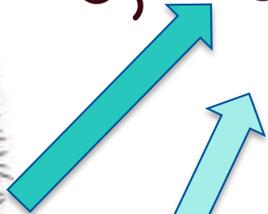
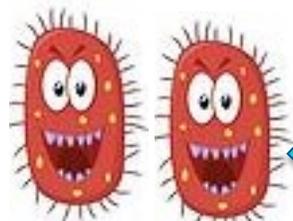
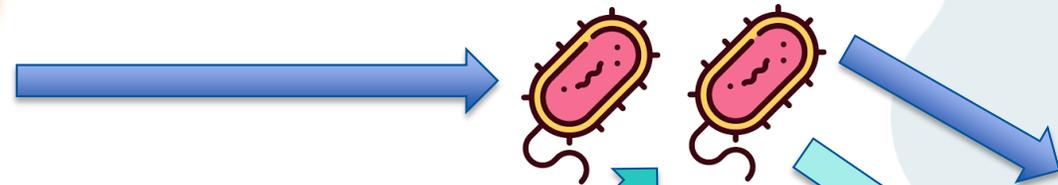
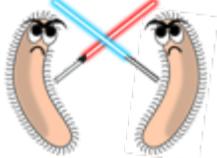
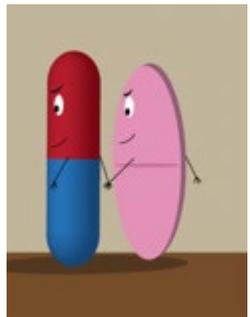
Compétitions microbiennes

Comprendre les voies métaboliques et les interactions entre les espèces microbiennes pour mieux les contrôler

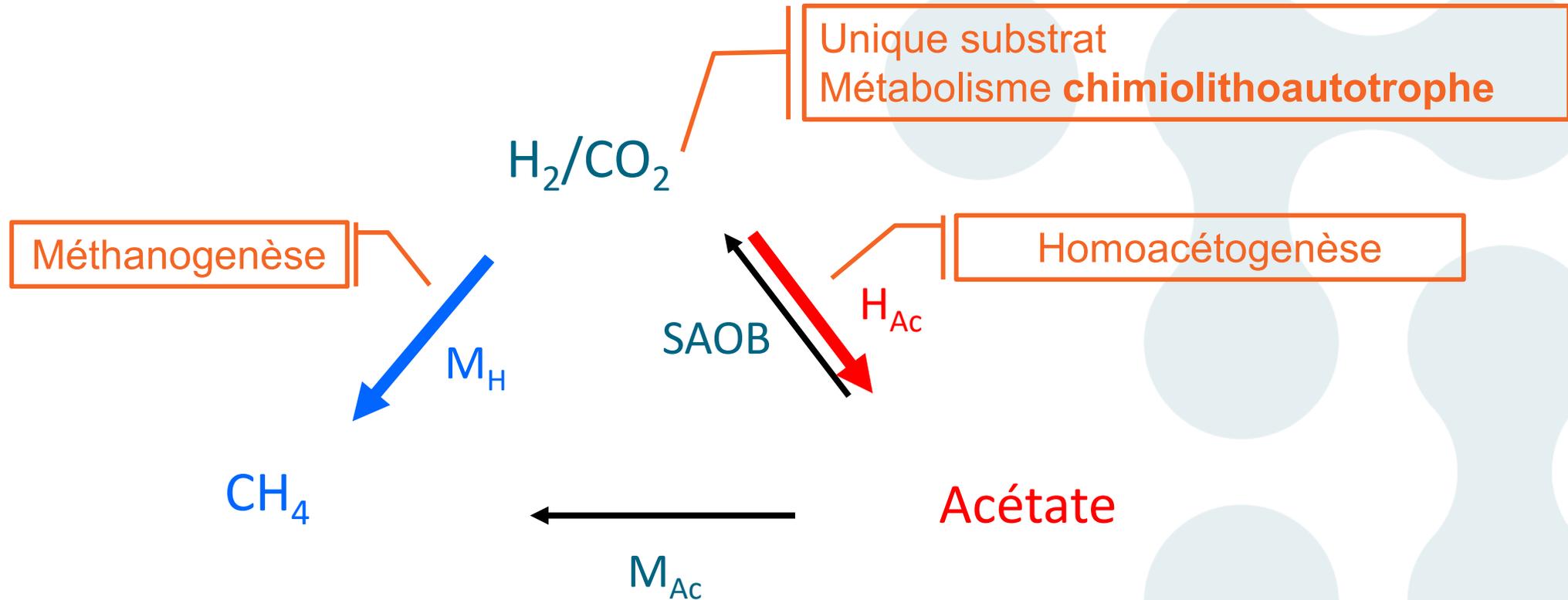
H_2

Biogaz
Syngaz
(CO_2 , $CO...$)
or CO_2

Interactions



Compétition microbienne en culture mixte sur H₂ et CO₂



M_{ac}: méthanogènes acétotrophes

SAOB: syntrophic acetate oxydizing bacteria

M_H: méthanogènes hydrogénéophiles

H_{ac}: acétogènes hydrogénéophiles

Consommation d'acétate

Consommation d'H₂

Fermentation H₂ et CO₂ : paramètres cinétiques

Population	CROISSANCE μ _{max} (d ⁻¹)	AFFINITE K _s (mgCOD/L)	ΔrG0' (kJ/mol)	Réaction stoechimétrique
Méthanogènes hydrogénotrophes	0.02-2.6 (33-35 °C)	<i>H₂</i> 4.8x10 ⁻⁵ -0.6	- 131	4H₂ + CO₂ → CH₄ + 2H₂O
	8-12 (55-60 °C)			
Homoacétogènes (<i>C. ljungdahlii</i> on CO/CO ₂ /H ₂ at 37 °C)	1.20-4.68	<i>H₂</i> 1.9-2.5	- 95	4H₂ + 2CO₂ → Acétate⁻ + H⁺ + 2H₂O
Méthanogènes acétotrophes (mixed culture on acetate at 35 °C)	0.08-0.36	<i>Acétate</i> 165-185	- 36	Acétate⁻ + H⁺ → CO₂ + CH₄
Bactéries syntrophes oxidant l'acétate (<i>Thermacetogenium phaeum</i> 58 °C co-cultured with <i>Methanothermobacter thermoautotrophicus</i>)	0.73	0.15-0.3	+ 95	Acétate⁻ + H⁺ + 2H₂O → 4H₂ + 2CO₂

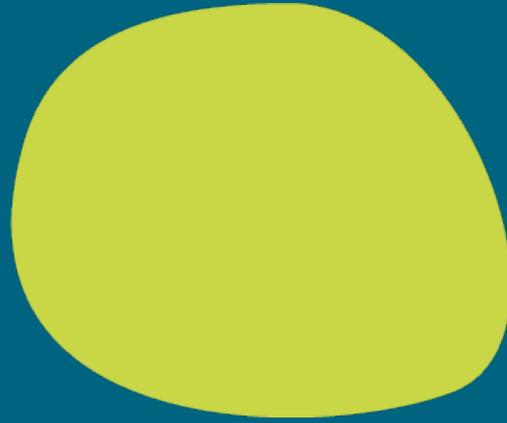
• Batstone, et al. IWA Water Sci. Technol. 45, 65–73 (2002).

• Pavlostathis, S.G., Giraldo-Gomez, E.: Crit. Rev. Environ. Control. 21, 411–490 (1991)

• Koster, I.W., Koomen, E.. Appl. Microbiol. Biotechnol. 28, 500–505 (1988). <https://doi.org/10.1007/BF00268222>

• Younesi, H., et al. Biochem. Eng. J. 27, 110–119 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.08.015>

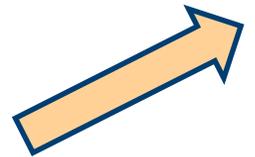
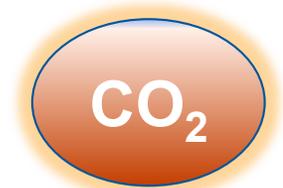
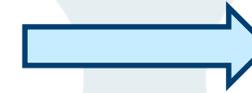
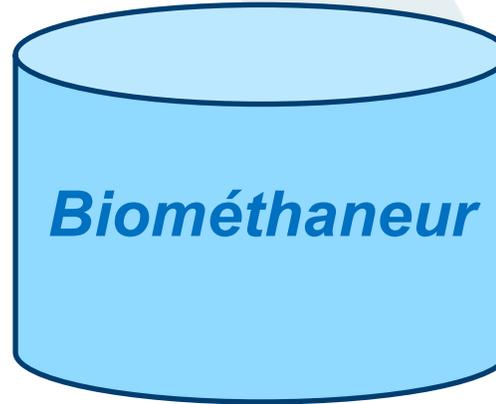
• Mohammadi, et al., <https://www.hindawi.com/journals/tswj/2014/910590/abs/>



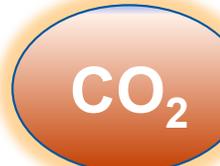
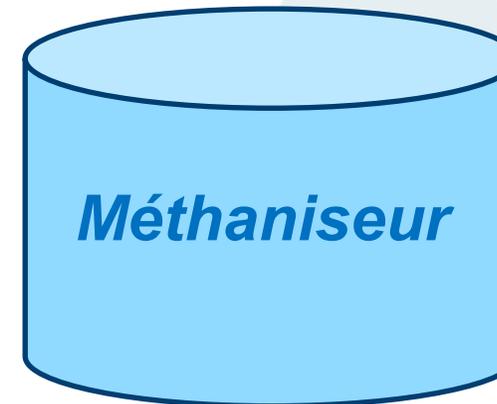
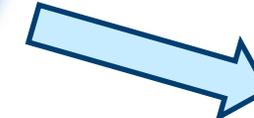
Biométhanation *in situ* et *ex situ*: procédés (laboratoires)

La méthanation biologique: deux types de mises en œuvre

Biométhanation
Ex situ

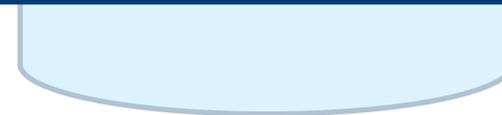


Biométhanation
In situ



AVANTAGES:

- Augmentation des quantités de méthane produites
- Valorisation du CO_2
- Traitement du biogaz en biométhane (substitution à l'épuration du CO_2)
- Synergies (mutualisation du point d'injection, valorisation de la chaleur, utilisation du digestat comme nutriment)



CO_2

IN SITU

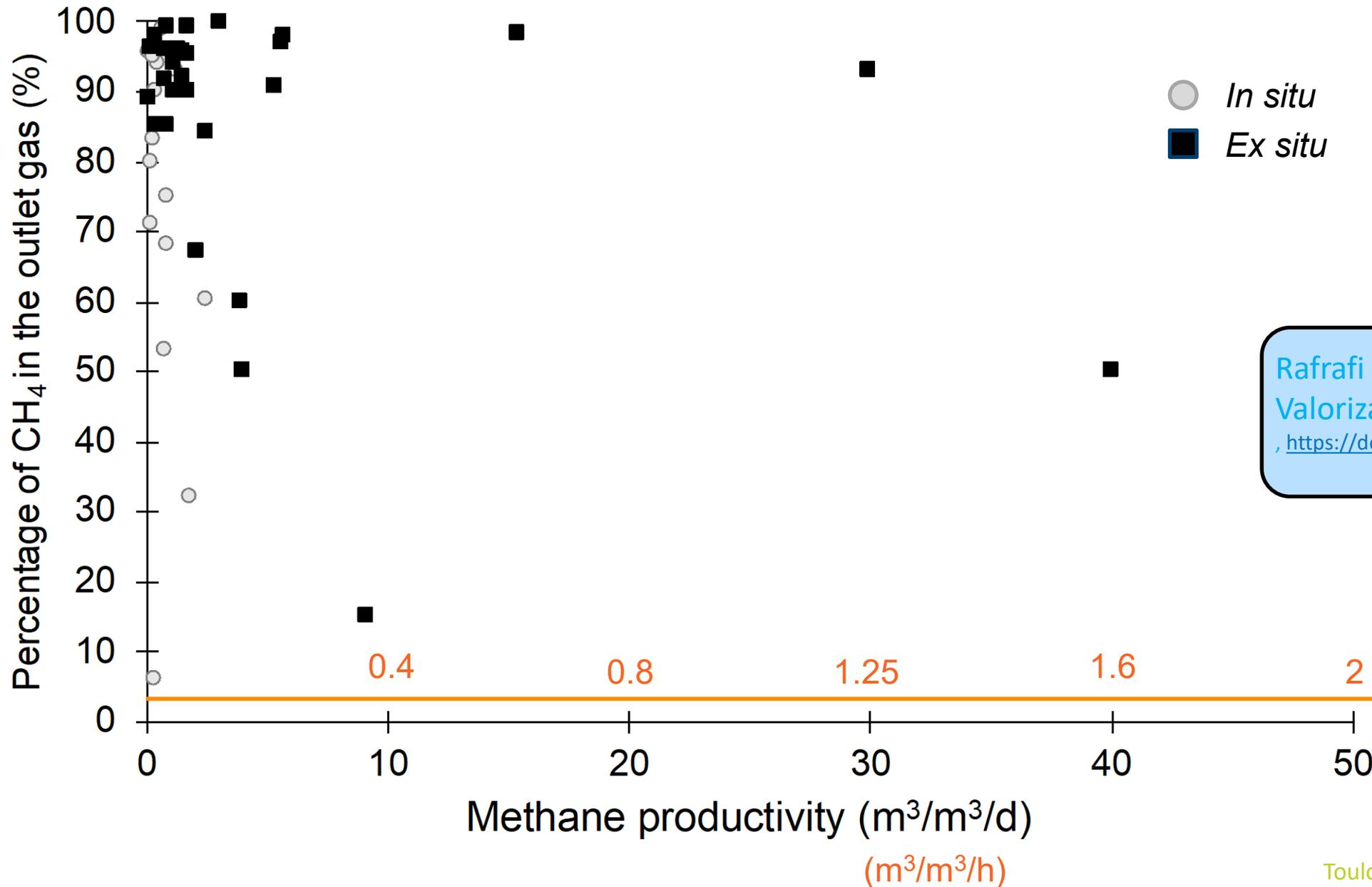
- **Substrats: fumiers, boues, paille**
- **Gaz : H₂, CO₂, syngaz**
- **Réacteurs: CSTR, Membrane, UASB**

- **HRT: liquide= 5→46 jours; gaz <qqles h**
- **pH: 7-8**
- **T°= 37 et 55°C**

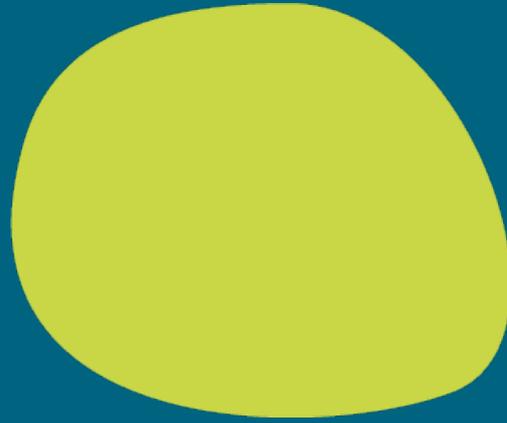
EX SITU

- **/**
- **Gaz : H₂, CO₂, syngaz**
- **Réacteurs: CSTR, Membrane, colonne à bulles, Réacteur à percolation, réacteur à lit fixe**
- **HRT: gaz <qqles h**
- **pH=7-8**
- **T°= 37 et 55°C**

Comparison performances biométhanation *in situ* et *ex situ*



Rafrafi et al. Waste and Biomass Valorization, 2020
<https://doi.org/10.1007/s12649-020-01283-z>



La méthanation biologique : questions et verrous



Toulouse Biotechnology Institute
Bio & Chemical Engineering

Transfert de gaz vers phase liquide

- Transfert of $H_2 = k_L a * (P \cdot X_{H_2} \cdot He_{H_2} - S_{H_2})$

Optimisation du transfert → augmenter

- $P \cdot X_{H_2} = P \cdot X_{H_2}$: travailler sous pression
- $k_L a$ → type de procédé à mettre en oeuvre , surface d'échange à développer

- **Impuretés dans le biogaz**
 - **N₂, H₂O: inerte , effet dilution**
 - **H₂S, NH₃: inhibition des micro-organismes**

- **Composition et impuretés dans le syngaz**
 - **CO: forte P_{co}**
 - **benzène, siloxanes, composés organiques volatiles, phénols, cyanide ...: inhibition des micro-organismes**

Stabilisation du pH

- Diminution du pH (notamment procédé *ex situ*) → diminution des performances des procédés

Explications:

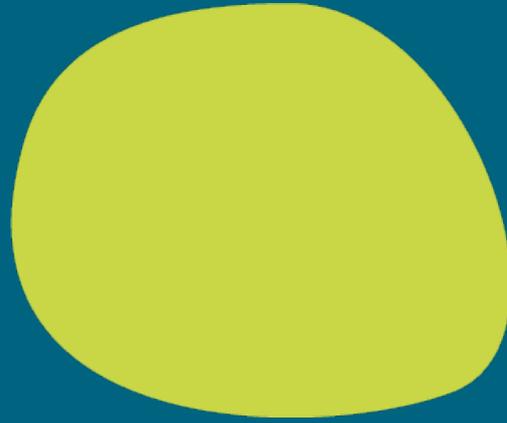
- production d'AGV (et notamment d'acétate) par homoacétogénèse
 - apport continu de CO₂
 - diminution de la capacité tampon du milieu
- Régulation pH nécessaire ou apport digestat liquide (capacité tampon + nutriments)

- **Après une période d'arrêt plus ou moins longue ainsi qu'après des changements de taux de charge H_2 → productivité et pourcentage de méthane rapidement rétablies**

Rachbauer et al. Appl. Energy. 2016 <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.109>

Strübing et al. E Appl. Energy 2018 . <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.225>

Burkhardt et al. Bioresour. Technol. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.023>



La méthanation biologique : état des lieux académiques en France



Toulouse Biotechnology Institute
Bio & Chemical Engineering

Laboratoires et projets passés ou en cours (non exhaustif)



-ADEME : **HYCABIOME**



-ADEME : **BIOSYP**



- Région Occitanie : **HYDROMET**



- Région Occitanie : **DEMETHA**



- partenaire de DEEP dans **PLAINENERGIE** (PhD)

- INRAE doctorat



- Rafrafi et al. Waste and Biomass Valorization, 2020, <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01283-z>



- Brevet: Process and device for the production of methane WO FR WO2020208042A1 en cours d'attribution



<https://fr.123rf.com/>

<https://www.canstockphoto.fr/>

- Développement et optimisation d'un procédé de bio-méthanation *ex situ* du biogaz
- Caractérisation de l'impact sur les micro-organismes de certains composés mineurs contenus dans le syngaz
- Développement d'un procédé de méthanation *ex situ* à l'échelle pilote (plateforme SOLIDIA)



Laboratoires et projets passés ou en cours (non exhaustif)



- ENOSIS : Doctorat
- **PLAINENERGIE**



INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES
APPLIQUÉES
TOULOUSE

- Etude et optimisation de la biométhanation *ex situ* du syngaz: cinétique biologique, inhibition par les composés mineurs et mise en œuvre à l'échelle pilote



- ADEME/INRA : doctorat
- Région Occitanie/FEDER: doctorat



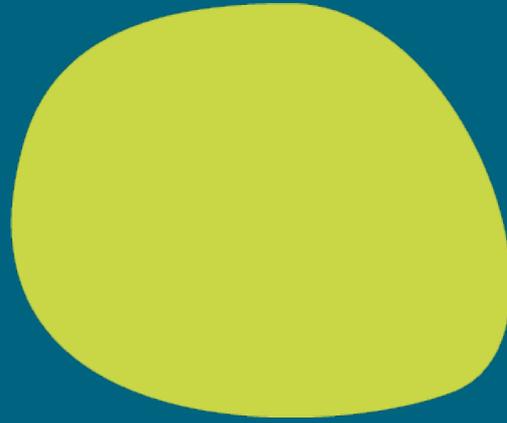
- Braga et al. *Biotechnol Biofuels* 2020.
<https://doi.org/10.1186/s13068-020-01776-y>

- Optimisation de la biométhanation *in situ* par des leviers abiotiques (paramètres opératoires) et biotiques (sélection/orientation des communautés microbiennes anaérobies)



- ANR: **BIOMINTENS** : coordonnateur C. VIAL Institut Blaise Pascal





La méthanation biologique : état des lieux industriel



Toulouse Biotechnology Institute
Bio & Chemical Engineering

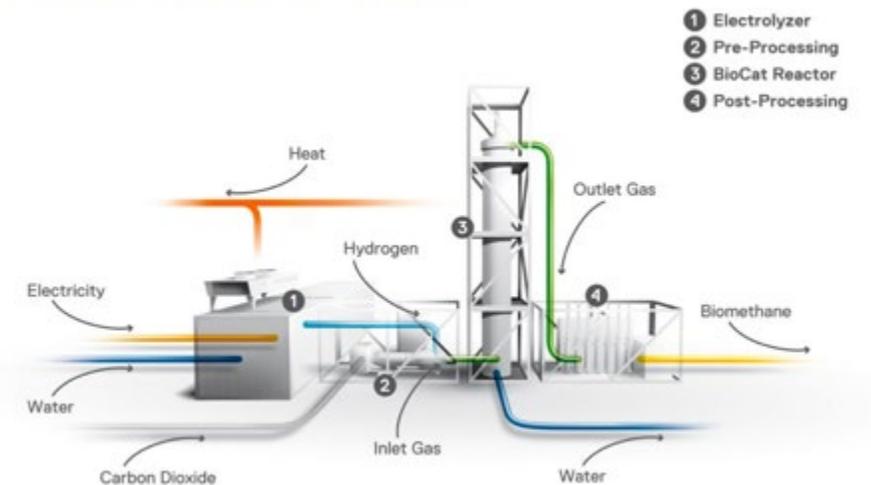
ELECTROCHAEA (DK)

- fondée en 2010 aux États-Unis
- procédé *ex situ*
- souche pure (*Methanothermobacter thermautotrophicus*) brevetée.
- projet BioCat (2016) Avedøre au Danemark: réacteur de 3,5 m³ , à 62°C et sous 9 bars, enrichissement du biogaz jusqu'à 98%, productivité 14,3 m³CH₄ /m³réacteur/h et 320 kWh de chaleur (Lardon et al., 2018).
- Electrochaea construit et opère un réacteur basé à Solothurn, Switzerland.

<http://www.electrochaea.com/technology/>



Electrochaea's BioCat Methanation System



MICROBENERGY VIESSMAN (DE)

- réacteurs de méthanation *in situ* et *ex situ*.
- Un pilote *in situ* de 100 m³ a été testé à Allendorf (Allemagne) → Enrichissement biogaz de 53 à 60% CH₄. Technologie non choisie à ce jour
- Un démonstrateur *ex situ* de 5 m³ thermophile sous 5 à 15 bars → débit de biogaz de 5,5 m³/h avec épuration jusqu'à 96% de CH₄.
- Perspective: biométhanation *ex situ* à Dietikon en Suisse.
 - Objectif = capacité d'électrolyse de 2,5 mégawatts (MW) 450m³/h H₂
- BiON[®]



<https://www.microbenergy.de/dienstleistungen/power-to-gas>
<https://www.microbenergy.de/dienstleistungen/methan-labor>

(<https://www.microbenergy.de/aktuelles>).



- **fondée en 2012, propose des systèmes de méthanisation *ex situ* CSTR sous pression (15 bars), 33 m³CH₄ /m³réacteur/h. (<https://www.krajete.com>).**
- **portefeuille plusieurs brevets : 1 brevet + 3 en demandes en cours , couvrant des aspects liés aux procédés tels que l'intégration des processus, la technologie des processus et le contrôle des processus.**

- ENOSIS

The logo for Enosis, featuring the word "enosis" in a lowercase, sans-serif font. The "e" and "n" are dark blue, while the "o" and "s" are a lighter blue. The logo is positioned to the right of the text "ENOSIS".

- Arkolia

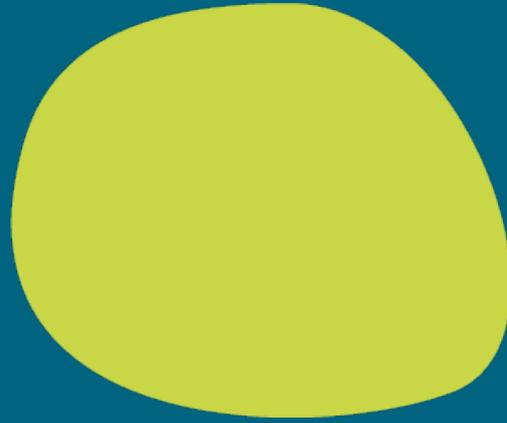
The logo for Arkolia Energies, featuring the word "arkolia" in a lowercase, sans-serif font. The "o" is replaced by a stylized green and yellow sun or leaf icon. Below "arkolia" is the word "ENERGIES" in a smaller, uppercase, sans-serif font. The logo is positioned to the right of the text "Arkolia".

- Terrawatt

The logo for Terrawatt, featuring a stylized green and blue leaf icon with a white lightning bolt inside. To the right of the icon is the word "terrawatt" in a lowercase, sans-serif font. The logo is positioned to the right of the text "Terrawatt".

-

- **Technologies innovantes de méthanation biologique, en partenariat avec des laboratoires de recherches académiques**



Merci
?