

JRI
2024

26 – 28 mars 2024 PAU

JOURNÉES RECHERCHE INNOVATION

Biogaz Méthanisation

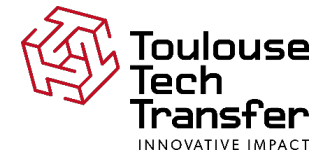


ARVALIS





Laboratoire
de Physique & Chimie
des Nano-Objets



Produire du Méthane grâce à l'Hyperthermie Magnétique

Angélique GILLET

Equipe Nanostructures et Chimie Organométallique (NCO)

Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO)

angelique.gillet@insa-toulouse.fr

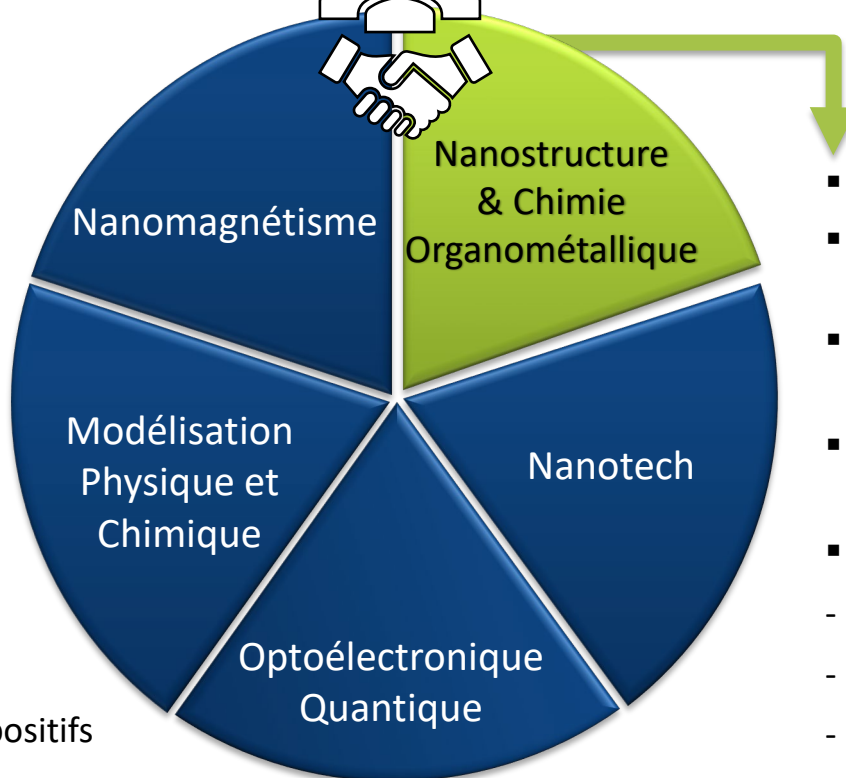




Laboratoire de Physique & Chimie des Nano-Objets



Catalyse par induction magnétique

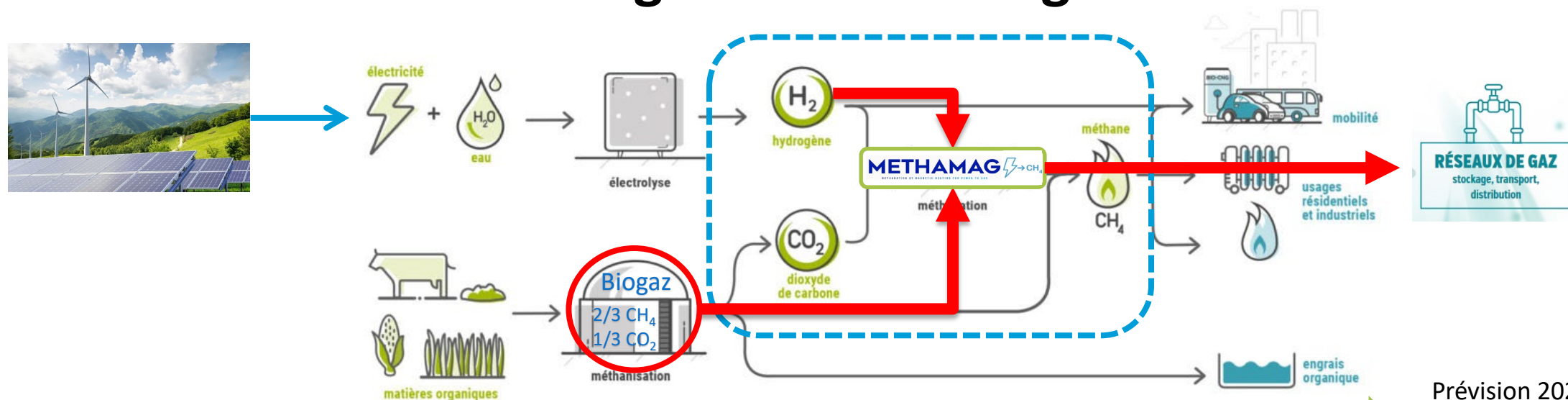


- Laboratoire pluridisciplinaire
- 5 équipes de recherche
- Axes de recherche :
 - Étude des propriétés Magnétiques & Electroniques de Nano-Objets
 - Étude des propriétés Optiques & Electroniques de Nanomatériaux semi-conducteurs
 - Synthèse et Caractérisation de Nano-Objets
 - Modélisation et Chimie Théorique
 - Intégration des nanomatériaux dans des dispositifs

- Synthèse & caractérisation de nanoparticule
- Exploitation de leurs propriétés et de leurs assemblages
- Maitrise de la croissance, composition et chimie de surface de nanomatériaux
- Recherches fondamentales & développements appliqués
- Domaines variés:
 - **Catalyse**
 - **Stockage de l'énergie**
 - Micro-électronique
 - Santé et Biomédical



Biogaz & Power-to-gas

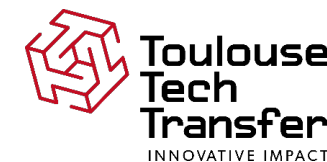


La production de biométhane injecté dans les réseaux continue sa progression

Prévision 2028:
24 à 32 TWh de production totale de biogaz dont les 3/4 injecté dans les réseaux

Objectifs du projet METHAMAG $\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$

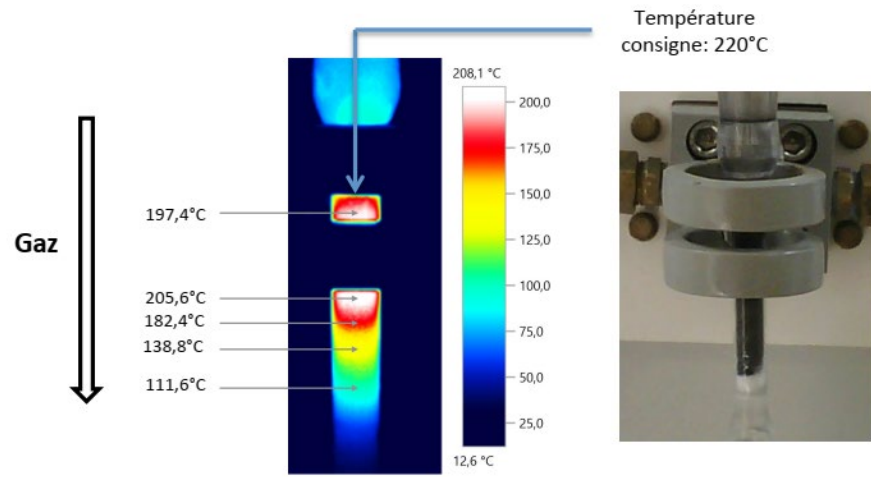
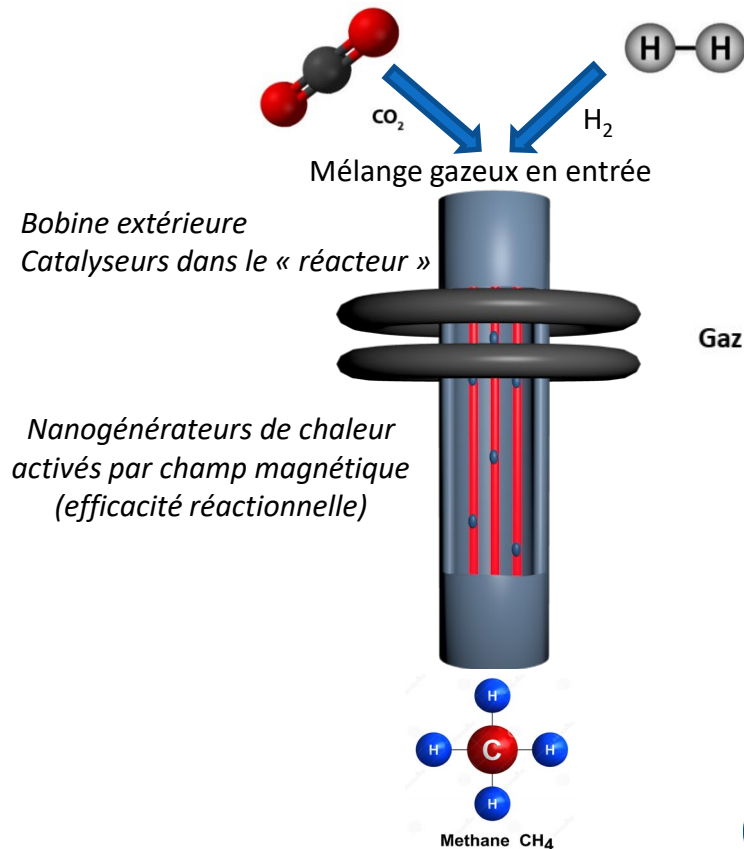
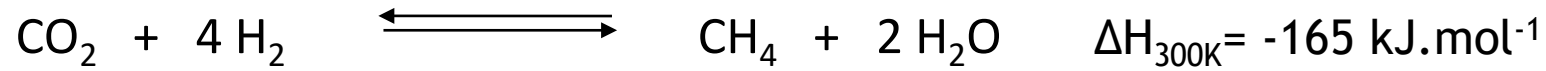
- Concevoir un pilote pour l'enrichissement du biogaz sans épuration
- un débit de **0,2Nm³/h**
- Qualité de gaz injectable (**PCS > 10,7 kWh/Nm³** et **%H₂ ≤ 2%**)
- Efficacité énergétique > **50%**
- Rendement réactionnel > **95%**
- Test sur de longue durée, avec un gaz réel et une acquisition continue des données.



TEREGA



Méthanation Catalytique Assistée par Chauffage Magnétique



Réaction de Sabatier :

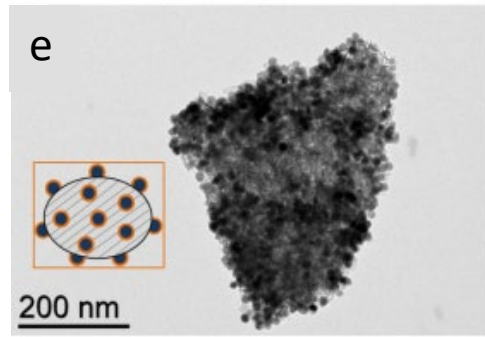
- Stockage chimique de l'énergie (PtG)
- Valorisation du CO₂
- Enrichissement du biogaz

Chauffage magnétique :

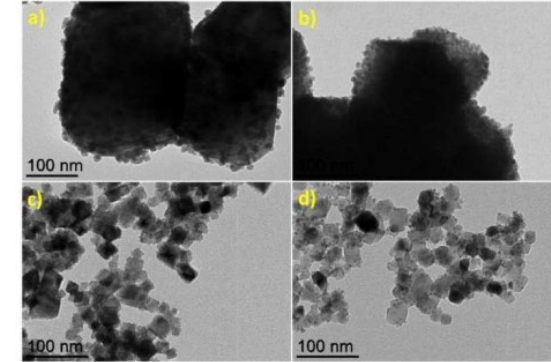
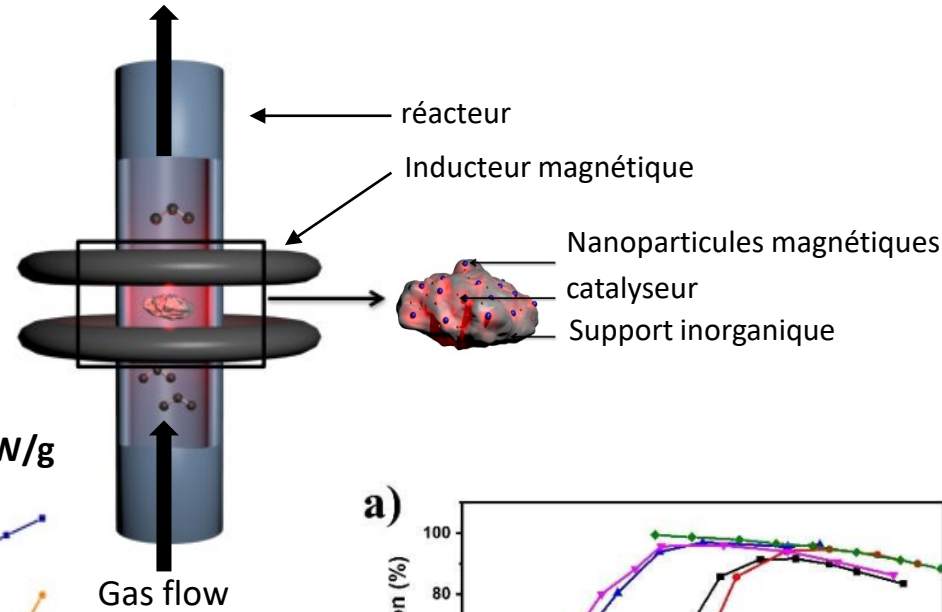
- Hautement dynamique (on/off)
- Adapté aux énergies renouvelables
- Efficace énergétiquement



Matériaux chauffants et Catalyseurs



FeC@Ni-Siralox



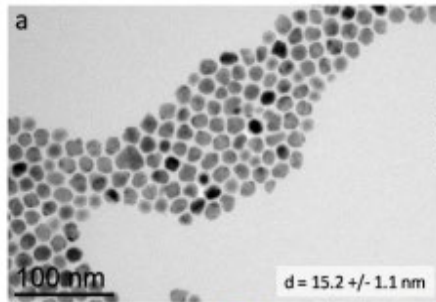
Nanoparticules Catalyseurs
Nickel, Ruthénium...



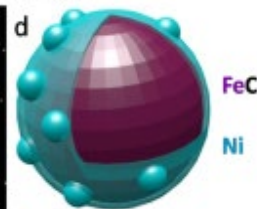
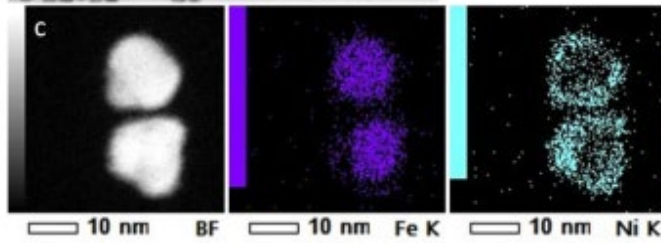
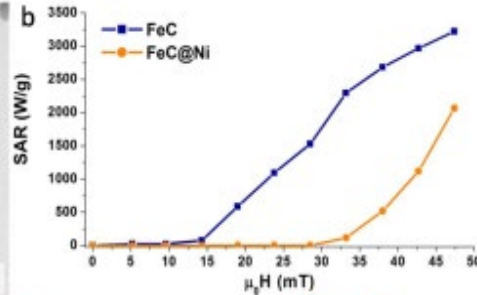
Supports Inorganiques
SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, ZrO₂...



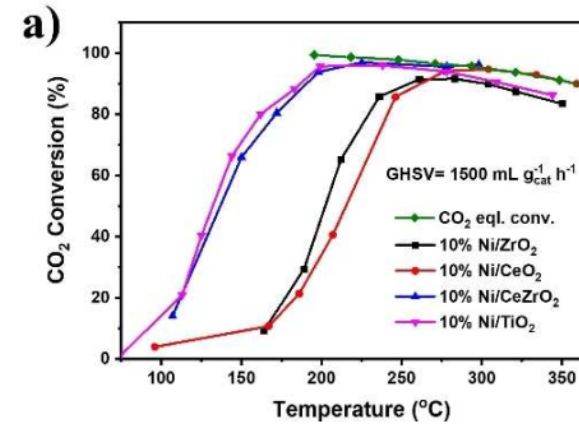
Agent Chauffant - Paille de fer
SAR (48 mT, 100 kHz) ≈ 50 W/g



SAR (48 mT, 100 kHz) ≈ 3000 W/g



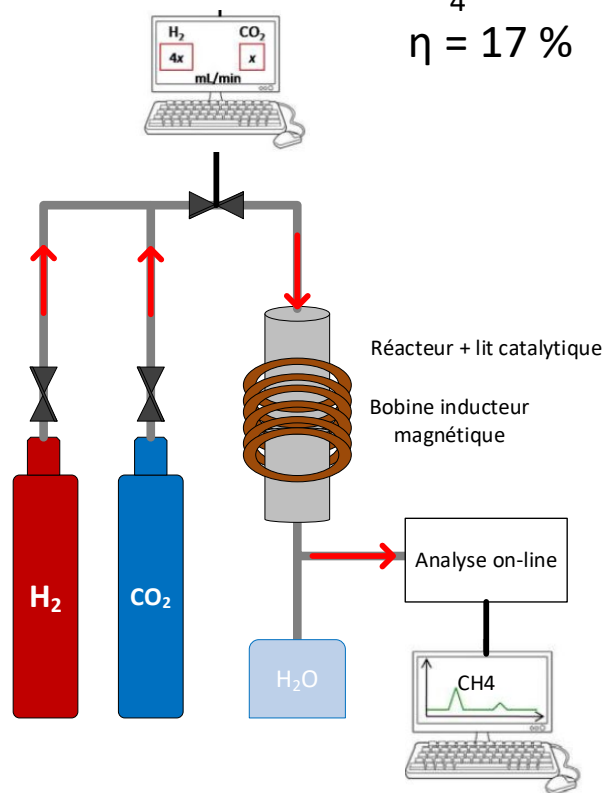
Thèse Alexis Bordet 2016



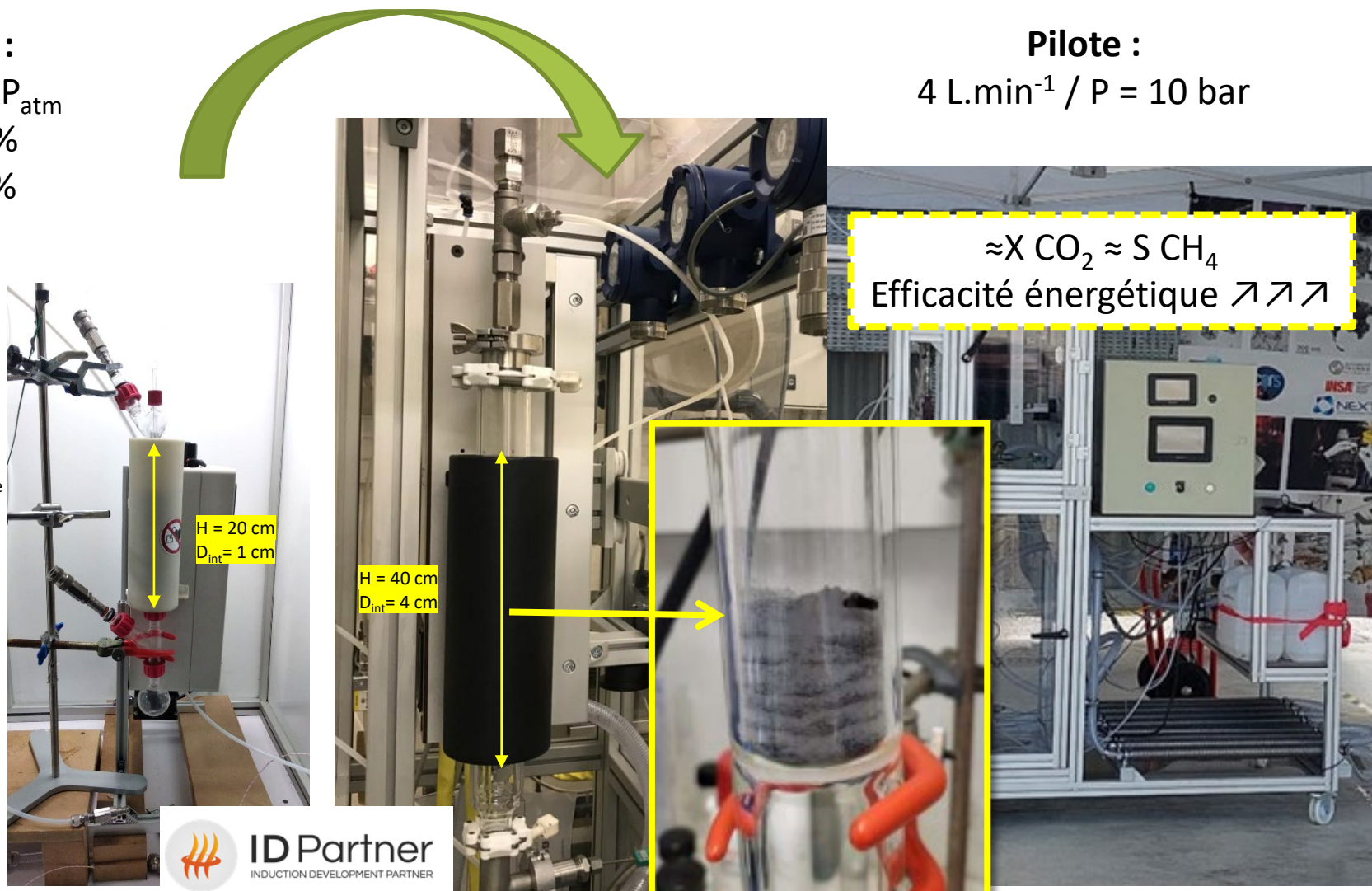
Ghosh et al. ChemSusChem 2023, 16 (1), e202201724.

De l'échelle Labo à l'échelle Pilote

Laboratoire :
 $0,125 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1} / P_{\text{atm}}$
 $X \text{ CO}_2 : > 99\%$
 $S \text{ CH}_4 : > 99\%$
 $\eta = 17\%$



Pilote :
 $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1} / P = 10 \text{ bar}$



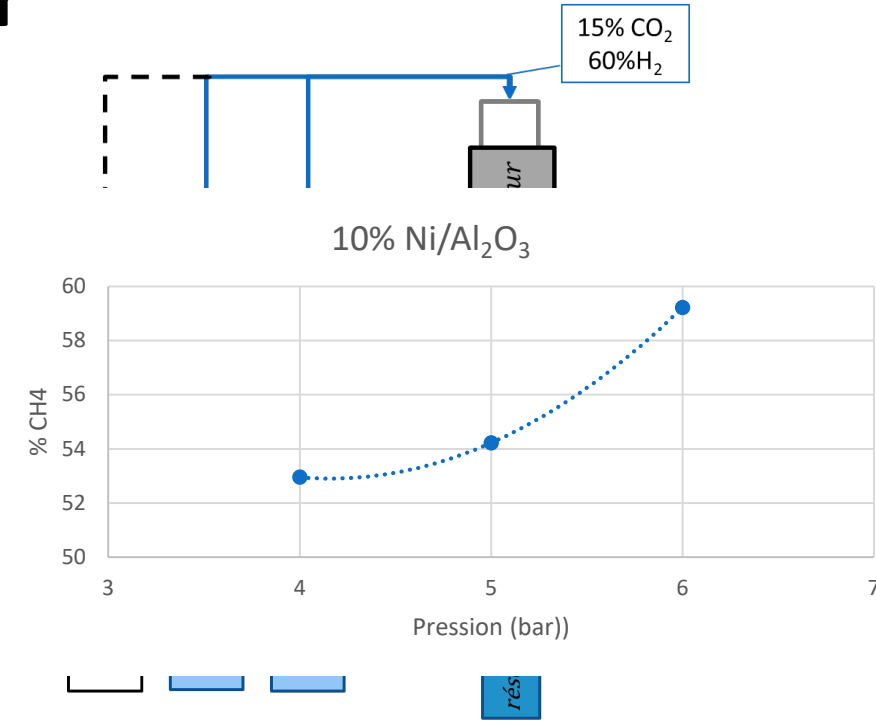
$$\eta = \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2} + P_{\text{bobine}}}$$



Résultats avec CO₂ pur

Avec CO₂ pur: débit 1 à 2 L/min, pression 4 à 6 bars

Catalyseur*	*m _{cat} = 14g m _{pdf} = 4g	Température réacteur	% CH4	% CO2 conversion	% CH4 sélectivité
10% Ni/ Al ₂ O ₃		420	59	87,1	100
20% Ni/ Al ₂ O ₃		400	60	88,1	100
15% Ni/Al ₂ O ₃		400	60	88,1	100
10% Ni/Al ₂ O ₃		450	57	87,1	100
15% Ni/ Al ₂ O ₃ sous forme de pellets		470	45	80,4	100
10% Ni/Al ₂ O ₃ dopé Mg		475	48	82,5	100
10% Ni/Al ₂ O ₃ dopé Ce		370	57	86,9	100



- Efficacité énergétique ≥70% (P inducteur moyennée ≈ 9W, 1-2% intensité champ magnétique, 100KHz)
- Après une phase d'activation, la réaction est quasiment auto-entretenu grâce à son exothermicité
- Test de stabilité et d'intermittence du système prometteurs
- Pour **CO₂ pur limitation de montée en débit** car risque d'emballlement de la réaction (>3 L/min => avec système actuel, exothermicité non contrôlée)

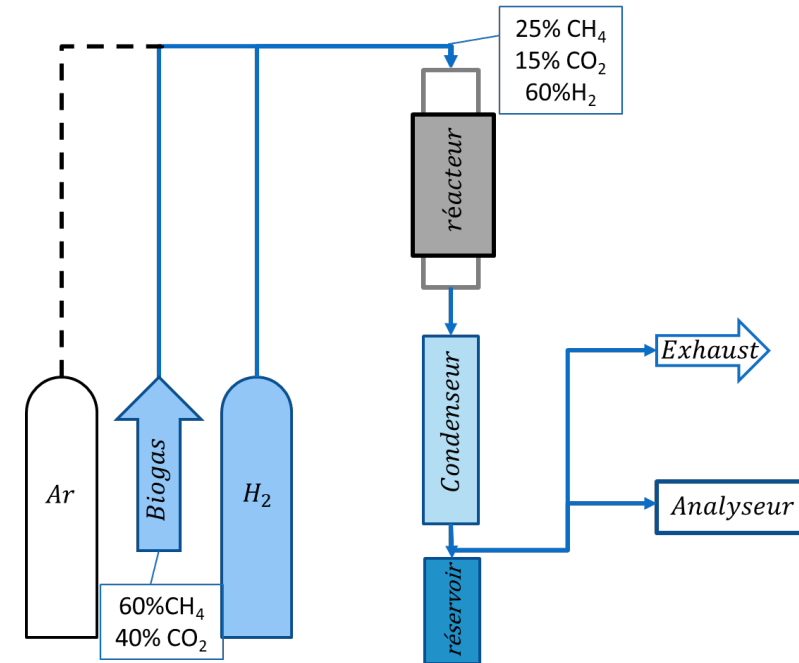
$$\frac{PCS_{CH4} \times Q_{CH4,sortie}}{PCS_{H2} \times Q_{H2,entrée} + P_{bobine}}$$

(PCS = Pouvoir Calorifique Supérieur)

Résultats avec Biogaz

Avec BIOGAZ (60% CH₄ ; 40% CO₂)

Catalyseur *	Débits (Nm ³ /h)	Pression (bar)	%CH ₄	%CO ₂	X %CO ₂ conversion	Efficacité énergétique (%)
10%Ni/Oxyde+ 15%Ni/Oxyde	0,15	10	78	4	80	61
10%Ni/Oxyde-2	0,2	10	83	5	78	60
	0,15		84	3	85	67
10%Ni+0,5%Ru/Oxyde + 10%Ni/Oxyde	0,15	10	79	5	77	59



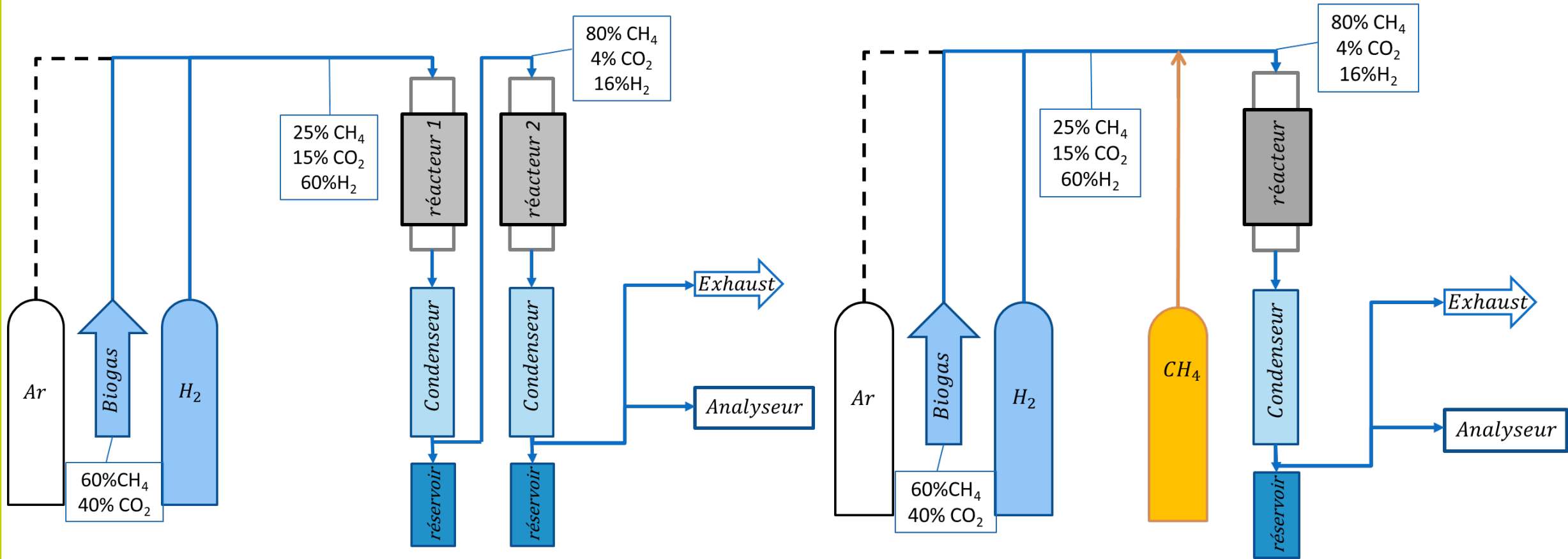
*masse catalyseur: 14g
masse agent chauffant (pdf): 4g

0,15Nm³/h ≅ 2,5 L/min

- Limitation de la conversion (loi d'action de masse)
- Efficacité énergétique entre 60 et 67% (Fonctionnement inducteur en continu, P inducteur moyennée ≈ 9W, 1-2% intensité champ magnétique, 100KHz)
- Test de stabilité et d'intermittence du système prometteurs

Résultats avec Biogaz

Simulation expérimentale de 2 réacteurs en série



Résultats avec Biogaz

Simulation expérimentale de 2 réacteurs en série

Catalyseur*	Pression	%CO ₂ inlet	%CH ₄ inlet	%H ₂ inlet	%CH ₄ outlet	%CO ₂ outlet	%H ₂ outlet	%X conversion	PCS (kWh/Nm ³)	Efficacité énergétique (%)
10%Ni/oxyde-2 m _{cat} = 14g m _{pdf} = 4g	10	16	26	58	84	3	13,1	82	9,8	60
	10	4,8	75	20	95	0,9	4,1	81	10,7	53 (70**)
	10	5,6	83,8	10,6	94,2	3,8	2	81	10,5	47 (67**)

** efficacité énergétique combinée sur l'ensemble du procédé (simulation 2 réacteurs en série)

- En simulant 1 second réacteur on atteint pratiquement la qualité de gaz injectable dans le réseau
- Efficacité énergétique entre 47 et 53% (Fonctionnement inducteur en continu, P inducteur moyennée ≈ 9W, 1-2% intensité champ magnétique, 100KHz); 67 et 70% pour l'ensemble du procédé à 2 réacteurs en série
- Test de stabilité et d'intermittence du système prometteurs

Conclusion

- **Validation de la technologie** de catalyse activée par induction magnétique :
 - ✓ Facilité de mise en œuvre
 - ✓ adaptée à l'intermittence
 - ✓ technologie crédible
 - ✓ montée en échelle possible et qui peut se poursuivre (débit et pression)
- Développement de **système catalytique efficace** pour la méthanation (CO₂ pur) et enrichissement du Biogaz
- Objectifs atteints :
 - ✓ **Qualité de gaz injectable dans le réseau** (95% CH₄, PCS 10,7kWh/Nm³ mais %H₂ outlet 4,1%
ou PCS 10,5kWh/Nm³ mais %H₂ outlet 2%)
 - ✓ **Efficacité énergétique entre 55 et 77%** (PCS CH₄ / (PCS H₂ + Puissance BOBINE))
 - ✓ **Rendement réactionnel de 95%** (Sélectivité x Conversion)

Perspectives

- **Evolutions techniques**
 - Modélisation & design d'un nouveau système pour scale-up x10, x100 en débit de biogaz traité
 - Amélioration des performances d'enrichissement du biogaz (système avec recyclage, double réacteur)

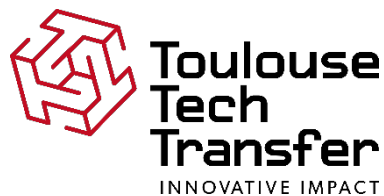
- **Limitations économiques et réglementaires**
 - Disponibilité et coût du H₂
 - Faisabilité dépendante de la rentabilité (fixation réglementaire du prix du gaz)

- **Perspectives**
 - Scale-up X10 (2Nm³/h) avec pilote actuel mais avec adaptation du système
 - Scale-up x100 (20Nm³/h) avec développement d'un nouveau pilote **MéthaMag II**
 - Recherche d'un partenaire industriel pour développement du pilote MéthaMag II (20 Nm³/h)

Remerciements



Loïc Espin
Fatma Nagbou
Sourav Gosh
Thibaut Ourlin
Salim Daccache
Francis Chouzenoux
Cathy Crouzet
Pierre Fau
Bruno Chaudret
Julian Carrey
Angélique Gillet



Marie-Aude Brion
Audrey Saint Lary
Louison Maechler
Katia Besnard



Sébastien Pommier
Yan Rafrafi



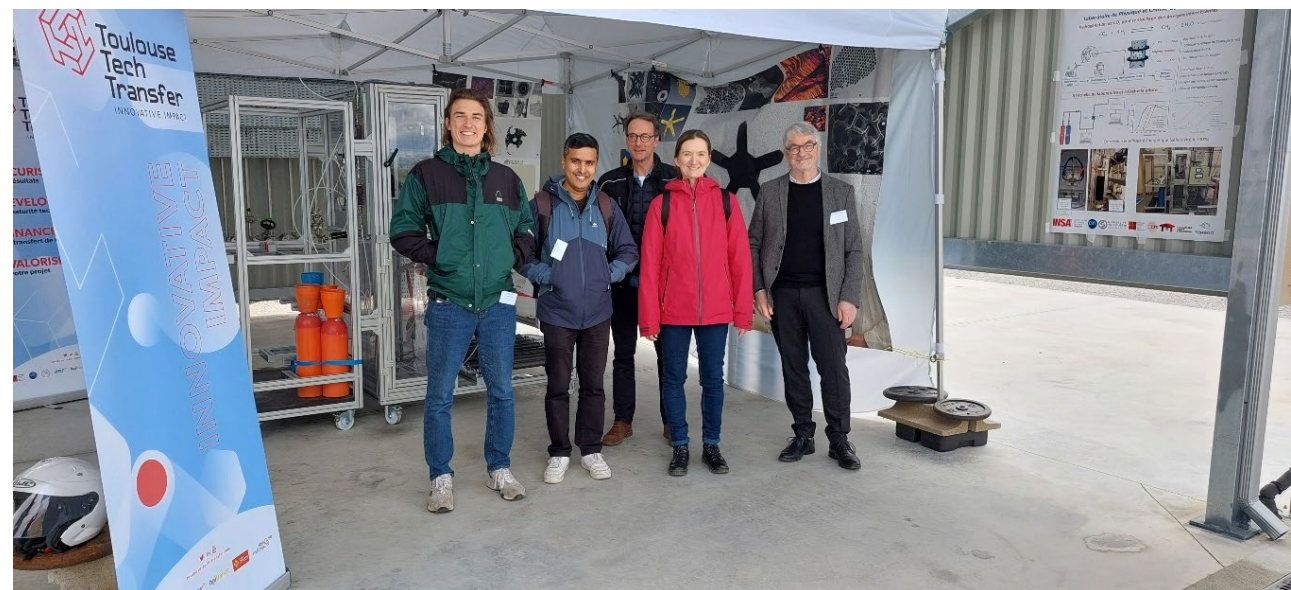
Guilheme Caumete
Claire Texier
Isabelle Capy
Gaelle Marmie



Comité Scientifique
Comité d'Organisation



Pierre PITOT (CEO)
Salim Daccache



MERCI POUR VOTRE ATTENTION

