

Biométhanation par injection de dihydrogène

Etat de l'art et potentiel d'émergence



C4H5O2_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000 1392.000 1
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2

BIOMETHANATION PAR INJECTION DE DIHYDROGENE
ÉTAT DE L'ART ET POTENTIEL D'EMERGENCE

RAPPORT FINAL

octobre 2020

F. MICHEL – VOLTIGITAL
K. HUBERT – ENERKA
P. PRE – IMT Atlantique



Créée à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD est depuis 1989, le catalyseur d'une coopération entre industriels, institutionnels et chercheurs.

Acteur reconnu de la recherche appliquée dans le domaine des déchets, des sols pollués et de l'utilisation efficace des ressources, RECORD a comme objectif principal le financement et la réalisation d'études et de recherches dans une perspective d'économie circulaire.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et institutionnels) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

RECORD, Biométhanation par injection de dihydrogène. Etat de l'art et potentiel d'émergence, 2020, 268 p, n°19-0419/1A

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de la transition écologique) www.ademe.fr

Comité de suivi de l'étude :

Loïc ANTOINE – ADEME, Gérard ANTONINI – RECORD, Carole BLOQUET – SUEZ, Bénédicte COUFFIGNAL – RECORD, Marine JUGE – ENGIE, Laurent LEVIN – RENAULT, Gwenaëlle MAUGUEN – SUEZ RV France, Odile OBERTI – SUEZ, Pierre OLIVIER – ENGIE, Bruno PECHINE – EIFER / EDF, Cécilia SAMBUSITI – TOTAL, Pierre SOUQUET – TOTAL, Olivier THEOBALD – ADEME

© RECORD, 2020

RESUME

Dans la dernière étape de la digestion anaérobie, des microorganismes (les archées méthanogènes) transforment le dioxyde de carbone (CO₂) et le dihydrogène (H₂) en méthane (CH₄) et en eau : c'est la méthanation biologique.

Par sa complexité, la voie in-situ comporte encore de nombreux verrous technologiques et demeure en retrait. En revanche, en 2020, les procédés biologiques sont techniquement maîtrisés dans des réacteurs dédiés (voie ex-situ) et mis en œuvre selon plusieurs modalités (épuration de biogaz, power-to-gas-, méthanation de syngaz). Si les développements industriels sont encourageants, les modèles économiques demeurent incertains.

Dans la perspective d'étudier les conditions de mises en œuvre et le potentiel d'émergence, en particulier en synergie avec les autres filières gaz renouvelables (biométhane et hydrogène), l'étude présente les grandes tendances de la digestion anaérobie (Partie II.) suivi d'un état de l'art des filières de production, stockage, distribution de dihydrogène (Partie III.).

Le cœur du rapport (Partie IV.) est un état de l'art de la méthanation biologique par injection de H₂, sous l'angle des aspects biologiques, des paramètres opératoires et des types de réacteurs. Les acteurs industriels ainsi que leurs références sont présentés tout comme les principaux auteurs scientifiques. On présente également les principaux concepts de mises en œuvre (en voies in-situ avec un TRL faible 4 – 5 et ex-situ, avec des premières références commerciales), ainsi que les verrous et leviers de développement.

Deux études de faisabilité d'une part sur le couplage méthanisation + méthanation (150 Nm³/h de biométhane) et d'autre part en dans le cadre d'une unité power-to-gas (20MWe) sont réalisées (Partie V.) pour expliciter les aspects techniques et économiques. Cet exercice permet de mettre en évidence les difficultés à équilibrer les modèles économiques.

Enfin une étude du potentiel d'émergence (Partie VI) basée sur l'identification de cas d'usage précis permet de dégager 3 segments prioritaires de développement, des recommandations pour les acteurs de la filière et des pistes de recherche complémentaires.

MOTS CLES

Biométhanation, hydrogène, épuration, biométhane, biogaz, power-to-gas, Gaz Naturel de Synthèse (SNG), usage du CO₂, méthanation de syngaz, réacteur biologique

SUMMARY

In the last step of anaerobic digestion, microorganisms called archeas turn CO₂ and H₂ into CH₄. This biological methanation process is studied in this report both through the technical aspects and in the perspective of go-to-market.

- Part II. is a review of current practices and trends in anaerobic digestion (AD), AD plants being considered as potential CO₂ providers for biological methanation ;
- Part III. refers to a state of the art study of production and storage technologies for H₂ ;
- In Part IV., we focus on the key concepts of biological methanation : biological mechanisms, inhibitions, optimum parameters, reactor development, players, references as well as key barriers and current approaches to tackle these barriers;
- To put these concepts in practice, two practical case studies are introduced in Part V.: first case refers to dual unit AD + biological methanation for a typical biomethane project in France (150 Nm³/h). Second case is a large scale power-to-gas unit (20MWe).
- Finally the potential market segments for biological methanation and go-to-market opportunities are studied in Part VI,

While ex-situ methanation is almost mature as a technology (3 commercial units and a dozen of ongoing or planned pilot units), it is still difficult to find compelling use cases, as the economics are strongly disadvantaged.

In-situ methanation (TRL 4 – 5) is a complex technology, yet to be developed further.

KEY WORDS

Biomethane, hydrogen, biological process, methanation, power-to-gas, synthetic natural gas, Carbon capture use and storage, reactor, syngas méthanation, biogas upgrading.

SOMMAIRE

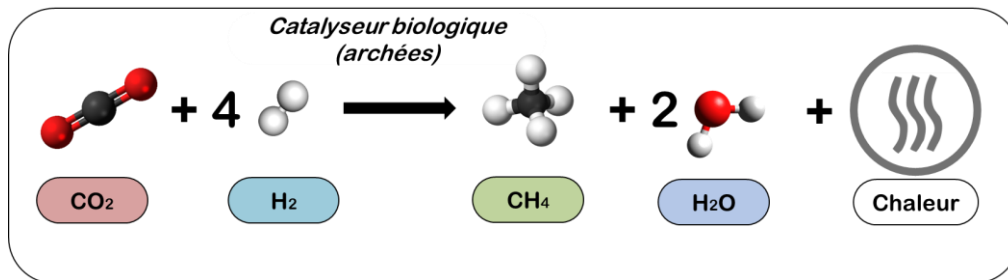
1.	<u>Introduction</u>	<u>7</u>
2.	<u>Etat de l'art succinct de la filière méthanisation</u>	<u>9</u>
2.1.	Principales applications de la méthanisation	9
2.2.	La méthanisation au niveau mondial, européen et national.....	10
2.2.1.	Au niveau Mondial	10
2.2.2.	Au niveau Européen	11
2.2.3.	Statuts et tendances au niveau français	15
2.3.	La digestion anaérobie : un processus biologique.....	17
2.3.1.	Principe	17
2.3.2.	Paramètres opératoires	17
2.4.	Les procédés de méthanisation.....	21
2.4.1.	Principaux critères différenciant les procédés.....	21
2.4.2.	Le Réacteur Continu Infiniment Mélangé pour la méthanisation agricole ou territoriale.....	21
2.4.3.	Les procédés de voie sèche discontinue	22
2.5.	Synthèse sur la méthanisation - le modèle Français en 2020	24
3.	<u>Etat de l'art de la filière hydrogène</u>	<u>25</u>
3.1.	Synthèse H2.....	25
3.2.	Principales filières de production de H2	29
3.2.1.	Electrolyse alcaline	29
3.2.2.	Electrolyse PEM	34
3.2.3.	Pyrogazéification	36
3.2.4.	Fermentation sombre	40
3.2.5.	SMR (Steam Methane Reforming) - vaporeformage du méthane	42
3.2.6.	Décomposition de méthane (et production de noir de carbone solide).....	47
3.3.	Principales Filières distribution / stockage	51
3.3.1.	Stockage gazeux comprimé	51
3.3.2.	Stockage sous forme liquéfiée	54
3.3.3.	Stockage par vecteur liquide	55
3.3.4.	Stockage solide	58
3.3.5.	Autres filières	60
3.3.6.	Le transport.....	61
4.	<u>Etat de l'art de la filière biométhanation</u>	<u>64</u>
4.1.	Synthèse	64
4.2.	Aspects biologiques.....	66
4.2.1.	Réactions biologiques principales en digestion anaérobie	66
4.2.2.	Interactions et compétitions.....	69
4.2.3.	Réactions biologiques secondaires	71
4.2.4.	Microorganismes clés : les archées méthanogènes	74
4.2.5.	Stratégies biologiques	76
4.3.	Paramètres opératoires	78
4.3.1.	Pression du bioréacteur.....	78
4.3.2.	Température du bioréacteur	79
4.3.3.	Pression partielle en H ₂	81
4.3.4.	pH	81
4.3.5.	Croissance des microorganismes	82
4.3.6.	Transfert massique Gaz – Liquide.....	83
4.3.7.	Agitation.....	85
4.3.8.	Aire de contact et dispositifs d'injection du H ₂ dans les réacteurs	85
4.3.9.	Recirculation de gaz	87
4.3.10.	Recirculation de liquide	87

4.3.11.	Concentration en microorganismes - Récupération	87
4.3.12.	Taux de dilution / temps de rétention hydraulique.....	88
4.3.13.	Qualité du gaz admissible	88
4.4.	Réacteurs et procédés de méthanation biologique	91
4.4.1.	Réacteur continu mélangé (CSTR)	91
4.4.2.	Colonnes à bulles et à extraction de gaz	96
4.4.3.	Filtres percolateurs (TBR)	99
4.4.4.	Autres configurations	102
4.4.5.	Critères de comparaison des performances des bioréacteurs.....	104
4.4.6.	Analyse comparatives des performances des bioréacteurs.....	108
4.5.	Verrous, leviers et stratégies	114
4.5.1.	Verrous en méthanation <i>IN-SITU</i>	114
4.5.2.	Verrous en méthanation <i>EX-SITU</i>	116
4.6.	Concepts techniques pour la mise en œuvre de la méthanation biologique 118	
4.6.1.	En voie <i>IN-SITU</i>	118
4.6.2.	En voie <i>EX-SITU</i>	123
4.7.	Activité industrielle et scientifique	129
4.7.1.	Acteurs industriels	129
4.7.2.	Acteurs scientifiques.....	139
4.7.3.	Synthèse sur la revue d'acteurs	141
4.7.4.	Revue de références	141
5.	<u>Etudes de cas</u>	148
5.1.	Epuration par biométhanation sur un projet de méthanisation agricole en France	148
5.1.1.	Rappel du contexte.....	148
5.1.2.	Présentation du cas d'étude : méthanation du CO2 issue de biogaz	149
5.1.3.	Etude technique.....	151
5.1.4.	Description du projet.....	156
5.1.5.	Etude économique.....	160
5.1.6.	Discussion	166
5.2.	Etude de cas Power-to-gas	169
5.2.1.	Rappel du contexte.....	169
5.2.2.	Présentation du cas d'étude : power-to-gas par voie biologique	170
5.2.3.	Description du projet - étude technique simplifiée.....	171
5.2.4.	Etude économique.....	175
5.2.5.	Discussion	180
6.	<u>Potentiel d'émergence</u>	183
6.1.	Quelques rappels sur la méthanation biologique.....	183
6.1.1.	Autres filières de méthanation	183
6.1.2.	Propositions de valeur et enjeux pour la méthanation biologique	184
6.1.3.	Filières 'concurrentes'	185
6.1.4.	Tendances	189
6.2.	Etude des marchés.....	192
6.2.1.	Segmentation.....	193
6.2.2.	Evaluation de l'attractivité	198
6.3.	Feuille de route.....	206
6.3.1.	Pistes de développements	206
6.3.2.	Perspectives	207
7.	<u>Bibliographie</u>	216
8.	<u>Listes des figures</u>	219
9.	<u>Annexes</u>	225

9.1.	Autres filières de production de H ₂ (importance secondaire pour l'étude)	225
9.1.1.	Electrolyse à base de Zinc	225
9.1.2.	Electrolyse SOE (haute température)	226
9.1.3.	Electrolyse AEM	228
9.1.4.	Cellule d'électrolyse microbienne	229
9.1.5.	Thermolyse/Pyrolyse	231
9.1.6.	Reformage de bioéthanol	233
9.1.7.	Photofermentation	234
9.1.8.	Biophotolyse de l'eau	236
9.1.9.	SMR (Steam Methane Reforming) - réformage du biogaz	237
9.1.10.	Gazéification du charbon	240
9.1.11.	Combustion in-situ dans les champs pétrolifères avec injection d'O ₂	241
9.1.12.	Craquage des hydrocarbures POx (Partial Oxydation)	244
9.1.13.	Production d'hydrogène à partir de méthanol	245
9.1.14.	Co-production d'hydrogène industriel	249
9.1.15.	H ₂ naturel	252
9.1.16.	Cas du H ₂ produit avec l'olivine (serpentinisation)	254
9.1.17.	Séparation thermo-chimique de l'eau par concentration solaire	256
9.1.18.	Photolyse de l'eau	259
9.2.	Annexe 2 – Phylum All. Euryarchaeota	260
9.3.	Annexe3 – Comparaison de réacteurs de biométhanation (littérature)	263

1. Introduction

Dans la dernière étape de la digestion anaérobie, des microorganismes (les archées méthanogènes) transforment le dioxyde de carbone et le dihydrogène en méthane et en eau.



Source RECORD, 2020

Ce processus biologique peut-il être exploité pour des enjeux d'épuration du biogaz, de réemploi de CO₂ ou comme un débouché pertinent de l'hydrogène dans une logique de couplage des réseaux électriques et gaziers ?

> En Partie II, un état de l'art succinct de la méthanisation est présenté, mettant en évidence la tendance actuelle du développement du biométhane comme un vecteur de la transition énergétique. Cette partie dresse un panorama de la filière, qui sera utile pour l'étude du potentiel d'émergence (rapport final).

Avec une capacité installée de plus de 2,2 TWh (fin 2019), la filière biométhane est en forte croissance (12% en 2017), mais doit réduire ses coûts. L'unité de référence dans le modèle français produit 150 Nm³/h et est essentiellement agricole (plus de 50% des projets).

> Dans une troisième partie est présenté un état de l'art des filières de production du dihydrogène (H₂) et des filières de distribution/stockage, dans une perspective d'utilisation en méthanation biologique. Au-delà des filières technologiques, les enjeux de l'hydrogène (prix, disponibilité, contenu CO₂, production centralisée ou distribuée) sont présentés.

Dans le cadre de la présente étude, certaines filières (électrolyse alcaline, électrolyse PEM, (pyro)-gazéification, fermentation sombre, vaporeformage de méthane) sont présentées de manière plus détaillées.

On envisagera par la suite une fourniture de H₂ à partir d'électrolyseur PEM (projet <2MWe) ou alcalin (plus forte puissance), à partir d'une électricité décarbonée.

> La quatrième partie du rapport traite de l'état de l'art de la filière biométhanation. Les principes biologiques et les paramètres opératoires gouvernant les procédés y sont présentés. L'étude présente également les différents réacteurs et les critères de comparaison entre ceux-ci. La revue des principaux acteurs scientifiques et des acteurs industriels ainsi que de leurs références permet d'évaluer le degré de maturité de la technologie selon les différentes approches scientifiques et industrielles.

Ainsi, étudiée en détail à partir des années 2010, la biométhanation in-situ, qui consiste à réaliser la méthanation au sein d'un bio-digesteur, est une approche potentiellement très pertinente du point de vue des coûts, mais encore confrontée à de nombreux verrous technologiques. Ceux-ci sont principalement liés à l'interaction des processus biologiques et à la faible diffusion du dihydrogène gazeux dans la phase liquide.

La biométhanation ex-situ permet de lever une grande partie de ces contraintes en se positionnant dans le cas privilégié d'un réacteur uniquement dédié à la méthanation. Plusieurs démonstrateurs industriels ont atteint des taux de conversion élevé du dioxyde de carbone et hydrogène en méthane permettant l'injection sur le réseau (plus de 98% de méthane en sortie). Selon les acteurs et les approches retenues, il existe de fortes disparités entre les résultats obtenus, en matière de

productivité notamment (le débit de CH₄ que peut produire un réacteur par unité de volume, mesuré typiquement en vol/vol/jour). La faible diffusion du H₂ gazeux demeure toutefois un point clé de la limitation des performances (et de la taille des unités, conduisant à des CAPEX élevés).

Différentes approches ont été retrouvées dans la littérature, tant du point de vue de la biologie (avec des souches sélectionnées ou entraînées, des cultures mixtes ou uniques) que du point de vue de l'ingénierie des réacteurs avec une prédominance actuelle des réacteurs continus mélangés. Notre étude a identifié une dizaine d'acteurs industriels (essentiellement Européens) avec une trentaine de projets réalisés ou planifiés.

On retient 3 concepts techniques principaux de mise en œuvre de la méthanation ex-situ :

- les réacteurs traitant du biogaz, adossés à des unités de méthanisation
- ceux traitant du CO₂ pur dans le cadre de projets power to gaz
- ceux traitant du syngaz, dans le cadre d'une filière de pyrométhanation ou gazéification de deuxième génération. Dans ce dernier cas, il n'y a généralement pas d'injection de H₂ et le rôle du monoxyde de carbone (CO) est important (en tant support de la réaction et/ou en tant qu'inhibiteur)

> Les concepts développés sont mis en pratique dans le cadre de **2 études de cas (Partie V) :**

- en premier lieu, on étudie le couplage méthanisation + méthanation biologique, en vue de supprimer l'étape d'épuration. Pour un réacteur de méthanisation prévu pour injecter 150Nm³/h de biométhane, on dimensionne une unité consommant 1.6MWe via un électrolyseur PEM et produisant 80 Nm³/h de SNG supplémentaire. Le montant d'investissement est de l'ordre de 4M€ en base 2020 (hors prise en compte de l'économie liée à la non installation d'un épurateur). Il est difficile de trouver un cas d'application économique viable, sauf dans des cas très volontaristes où les paramètres économiques sont favorables (prix électricité très bas et baisse du CAPEX et tarif SNG élevé...).

Compte tenu des objectifs de baisse de prix de la filière biométhane, il nous semble difficile d'envisager cette application apparaitre sur le marché (à minima le marché Français).

- en second lieu, on étudie une unité de power to gas de 20MWe dans le cadre d'un projet neuf (Greenfield). Les CAPEX considérés vont de 2 000 €/kWe (projet 2020 à faible maturité) à des estimations volontaristes autour de 1000 €/kWe (dans le cas d'une filière mature), incluant l'électrolyseur et la mise en œuvre. Même dans ces derniers cas, les paramètres économiques sont difficiles à régler. L'unité est pénalisée par son faible rendement énergétique (20MWe donne 8,4 MW PCS de SNG). Une revalorisation thermique des rejets récupérables (6MW environ) améliore légèrement le cas d'étude, mais qui reste fortement dépendant d'un prix de CO₂ élevé et/ou d'un prix d'électricité très bas.

De ces 2 cas d'étude, il ressort que la méthanation peut difficilement apparaitre comme une solution 'rentable' à elle seule pour fournir du gaz naturel synthétique, même avec un tarif de 60 €/MWh PCS. On s'intéresse par la suite aux autres services rendus par la technologie.

> **En Partie VI, on s'attache à évaluer le potentiel d'émergence de la technologie.** Compte tenu des modèles économiques plutôt défavorables, on s'intéresse aux besoins fondamentaux auquel la méthanation biologique peut répondre. En partant des services rendus, l'étude met en évidence différents segments de marché dans trois domaines (produire du gaz renouvelable, transformer l'électricité décarbonée en gaz, valoriser le CO₂), ainsi que les options concurrentes (injection de H₂, méthanolation, autres solutions de stockage d'électricité);

On identifie ainsi 3 segments prioritaires comme débouché à savoir :

- la pyro-méthanation de syngaz ;
- l'acheminement d'énergie renouvelable (dans certaines conditions techniques) ;
- la valorisation de CO₂ des unités de méthanisation des boues de STEP ;

Compte tenu d'une part de la faible maturité industrielle actuelle de la méthanation biologique (voire d'autres concepts de méthanation de type catalytique) et d'autre part, de l'existence de plusieurs filières concurrentes (quant à l'utilisation du H₂, la valorisation du CO₂ etc...) il demeure difficile de pouvoir distinguer clairement à ce stade les avantages et inconvénients respectifs des différents types de méthanation. La méthanation biologique semble toutefois plus robuste pour opérer dans des conditions fluctuantes ou avec des intrants variables, mais avec des niveaux de prix pour l'instant plus élevé.

L'étude conclut par l'évaluation de pistes de recherches complémentaires, ainsi que des recommandations à destination des différents acteurs de la filière.

2. Etat de l'art succinct de la filière méthanisation

Partie prenante du mix des énergies renouvelables, la méthanisation consiste en la valorisation du potentiel énergétique des matières organiques fermentescibles, sous forme de biogaz (mélange de CH₄ et de CO₂), de biométhane (biogaz épuré), ou sous forme d'énergie électrique, thermique et/ou carburant.

Il existe de nombreux états de l'art technique de la méthanisation - ou digestion anaérobie. L'objectif de cette partie est de présenter les principaux faits saillants de la méthanisation afin de servir de contexte technologique et technique pour l'étude de la filière méthanation par voie biologique.

2.1. Principales applications de la méthanisation

Le terme méthanisation regroupe l'ensemble des procédés et filières de dégradation de la matière organique fermentescible par digestion anaérobie (en absence d'oxygène) donnant lieu à un digestat (solide et/ou liquide) et un biogaz (gazeux).

Le schéma ci-dessous donne une vision simplifiée des différentes applications industrielles de la méthanisation, en fonction des substrats, des procédés ou des modalités de valorisation du biogaz produit.

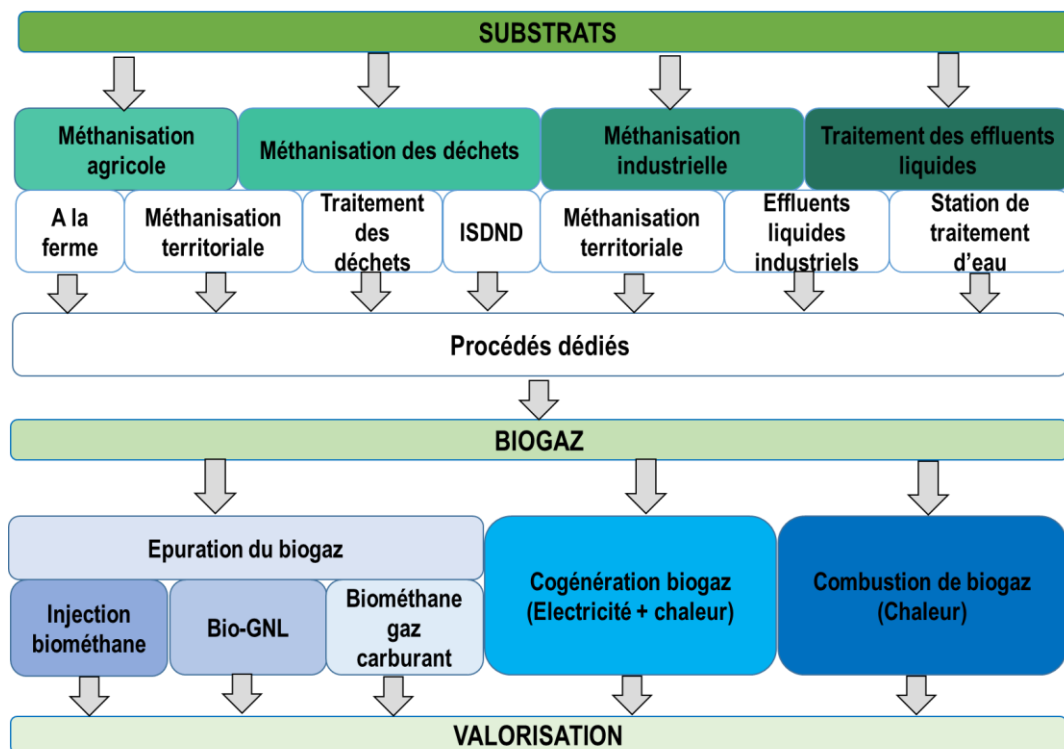


Figure 1 – Le biogaz, du substrat d'origine à sa valorisation, source RECORD, 2020

Dans le cadre de la présente étude de l'état de l'art sur la technologie de biométhanation, on s'intéressera particulièrement :

- à la méthanisation agricole et/ territoriale, car il s'agit des types de projets les plus représentatifs de la dynamique actuelle de développement de cette énergie, en particulier en France ;
- aux procédés d'épuration de biogaz ;

Le terme 'déchets' en méthanisation regroupe un champ assez large de substrats potentiels (déchets d'agro-industries, fraction fermentescibles des ordures ménagères, bio - déchets) mais toujours de type organique et fermentescible.

2.2. La méthanisation au niveau mondial, européen et national

Le biogaz est un mélange gazeux issu de la digestion anaérobie (en absence d'oxygène) de matière organique. Il est composé essentiellement de méthane CH₄ (typiquement 50 à 75% en vol) et de dioxyde de carbone CO₂ (25 à 50% en vol) et saturé en eau.

La découverte du biogaz est attribuée à A. VOLTA, en 1776 suite à ses observations sur l'aspect combustible du gaz issu de la décomposition des vases de marais. Les différentes techniques de fermentation ont été mises au point dans la première moitié du XX^{ème} siècle. La méthanisation des boues d'épurations d'eaux usées a permis dans les années 1960/70 de grandes avancées sur la mise au point de digesteur. Dans les années 1970, les chocs pétroliers ont entraînés de nombreuses recherches sur la production de biogaz (notamment agricole) et sa valorisation à des fins énergétiques, mais qui ont été ralenties voire suspendues, en particulier en France, avec le contre choc pétrolier. Toutefois, au niveau industriel, la méthanisation a permis de répondre aux contraintes environnementales de dépollution des effluents. Dans de nombreux cas les unités de méthanisation ont continué à fonctionner pour dépolluer des effluents; le biogaz étant souvent brûlé ou au pire perdu à l'atmosphère.

Dans les années 1990 – 2000, la recherche d'indépendance vis-à-vis des énergies fossiles et la lente prise en compte des changements climatiques ont conduits certains pays à considérer le biogaz comme une solution pertinente pour la production d'énergie renouvelable, en favorisant les actions de recherche et en mettant en place des mécanismes incitatifs.

2.2.1. Au niveau Mondial

Fin 2018, l'agence nationale des énergies renouvelables (IRENA) recensait une capacité installée au niveau mondial de **18,1 GW** pour la production d'électricité à partir de biogaz, en croissance stable de l'ordre de 5% depuis 2015.

L'utilisation du biogaz comme un vecteur énergétique pour la production d'électricité, de chaleur ou de biométhane (en injection ou sous forme de carburant) reste à ce jour un phénomène essentiellement Européen et Nord-Américain.

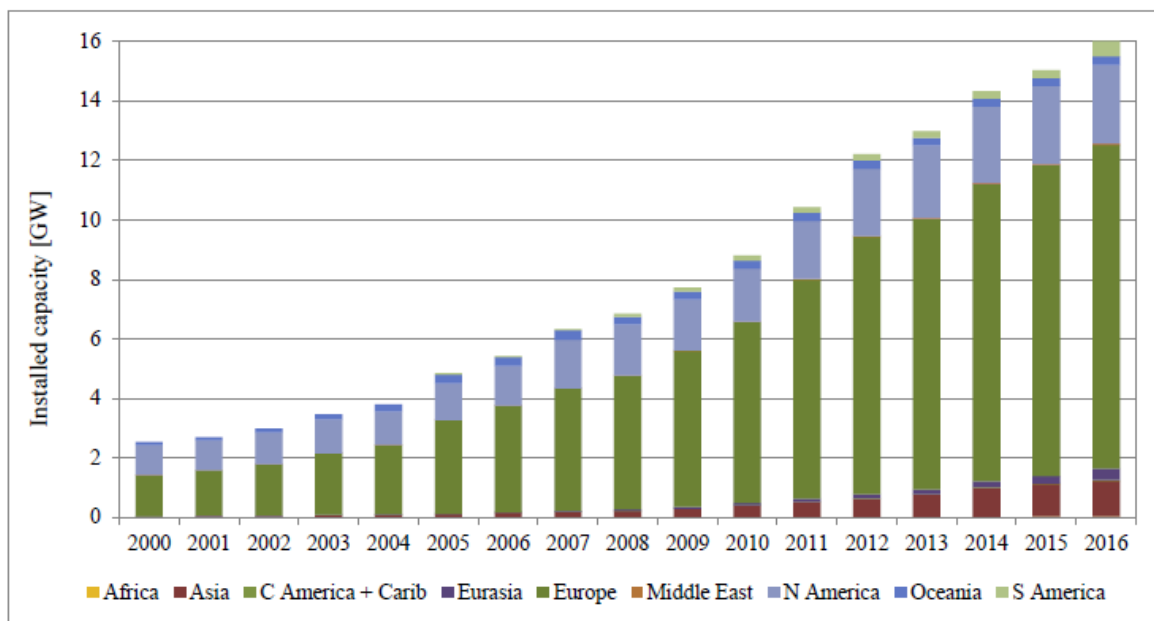


Figure 2 - Evolution de la puissance électrique installée en base biogaz – Source : International Renewable Energy Agency (IRENA , 2017)

Cependant, de nombreux pays ont entrepris des programmes significatifs dans le développement du biogaz, souvent pour des applications domestiques thermiques de chauffage ou de cuisson : c'est notamment le cas en Asie (Inde), en Afrique ou en Amérique du Sud.

Du point de vue des sources de matière organique, cette capacité installée de 18,1 GW (électricité à partir de biogaz) regroupe l'ensemble des sources potentielles de biogaz (dont la valorisation de biogaz des installations de stockages de déchets, ou la production de biogaz dans les stations de traitement des eaux).

Du point de vue des débouchés de biogaz, il convient de rajouter aux capacités électriques également l'ensemble des usages thermiques très répandus à l'échelle domestique dans de nombreux pays, ainsi que les nouveaux usages du biogaz sous forme de biométhane. En 2019, la valorisation du biogaz en cogénération n'est plus la principale tendance en Europe et il existe depuis environ 2010 en Europe des projets d'injection de biométhane sur les réseaux gaziers, avec un développement en forte croissance

Note méthodologique :

Il n'existe pas à notre connaissance de recensement complet et fiable des unités de méthanisation produisant du biogaz. Les chiffres les plus précis sont obtenus pour les filières raccordées à un réseau (de gaz ou électrique). Il est possible que le nombre d'unités de méthanisation ne recoupe pas le nombre d'unités connectés aux réseaux électriques (pour la cogénération) ou de gaz (pour l'injection), en particulier pour certaines filières notamment certaines Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux (absence de valorisation¹) ou les unités (industrielles notamment) qui valorisent le biogaz sous forme thermique uniquement, ou le produisent sans le valoriser (combustion en torchère).

2.2.2. Au niveau Européen

2.2.2.1. Eléments au niveau Européen

Fin 2017, l'Europe comptait 17 783 unités de biogaz dont 540 unités de production de biométhane. La principale valorisation du biogaz était pour la production d'électricité, avec une capacité de 10532 MW installée (en hausse de +5%) et une production annuelle de 65 179 GWh (électrique). La production de biométhane était alors de 19 352 GWh (gaz).



Figure 3 – Infographie sur la méthanisation en Europe, Source RECORD (2020), Crédits : VOLTIGITAL, données EBA : 2018

¹ En France, les ISDND sont obligées de capter le biogaz et ont des incitations fortes à le valoriser (réduction de Taxe TGAP)

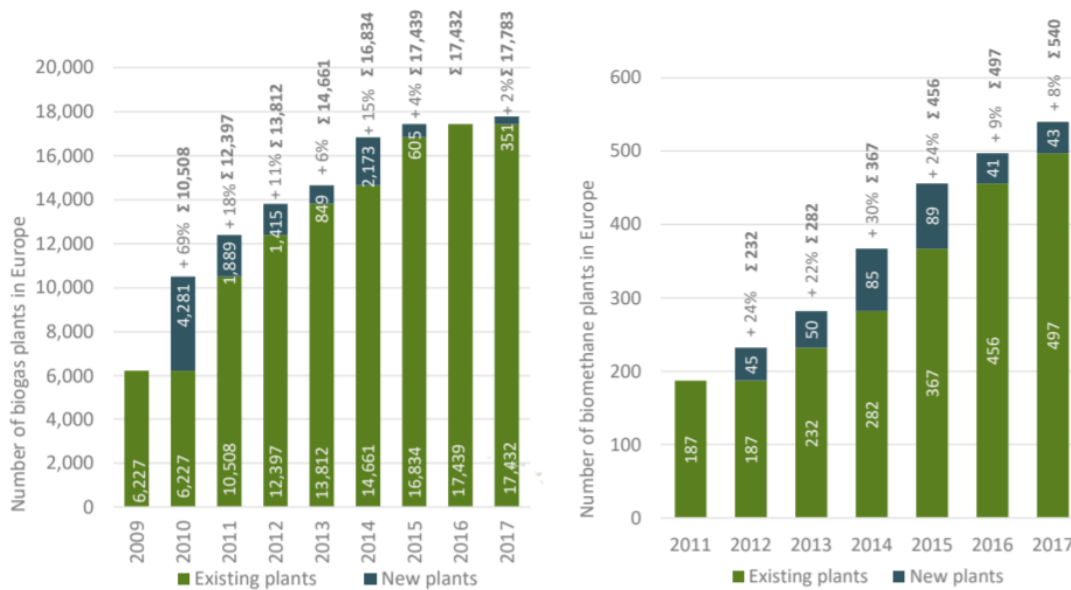


Figure 4 - Unité de production de biogaz (gauche) et de biométhane (droite) en Europe, (EBA , 2018)

La situation aux niveaux des pays reste relativement disparate tant du point de vue du nombre d'installations que du type d'applications de la méthanisation utilisées. Au niveau des pays, l'Allemagne puis l'Italie se distinguent très nettement, en raison des conditions très favorables de tarif d'achat mises en œuvre.

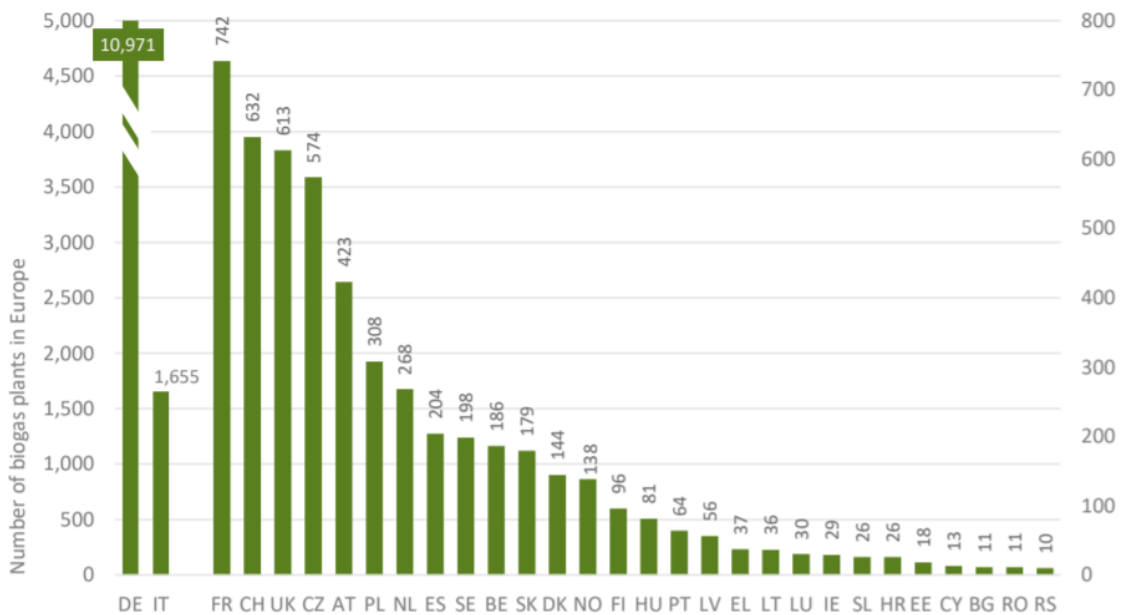


Figure 5 - Nombre d'unités de biogaz par pays, fin 2017, (EBA , 2018)

La taille moyenne des installations pour la valorisation de biogaz en électricité donne également un éclairage sur les différentes approches retenues par pays. A noter que la valeur de la moyenne traduit mal les disparités au sein d'un même pays (le poids d'un site tel que l'ISDND de la REP Claye-Souilly en région parisienne comporte une puissance installée supérieure à 9MWe est à mettre en balance avec les nombreuses unités plus petites de méthanisation à la ferme qui font aujourd'hui la principale dynamique de développement du biogaz en France).

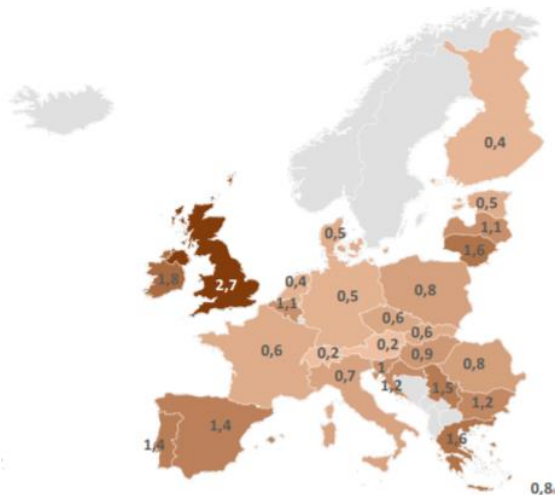


Figure 6 - Puissance moyenne en MW des projets par pays pour la valorisation de biogaz en électricité, (EBA , 2018)

Du point de vue des intrants, il existe également une forte disparité entre les parts relatives de chaque substrat (Cultures Energétiques, Déchets organiques industriels, Résidus Agricoles, Eaux industrielles ou urbaines chargées, déchets organiques municipaux, autres). Ces disparités traduisent également des modèles de développement différents, avec des pratiques historiques.

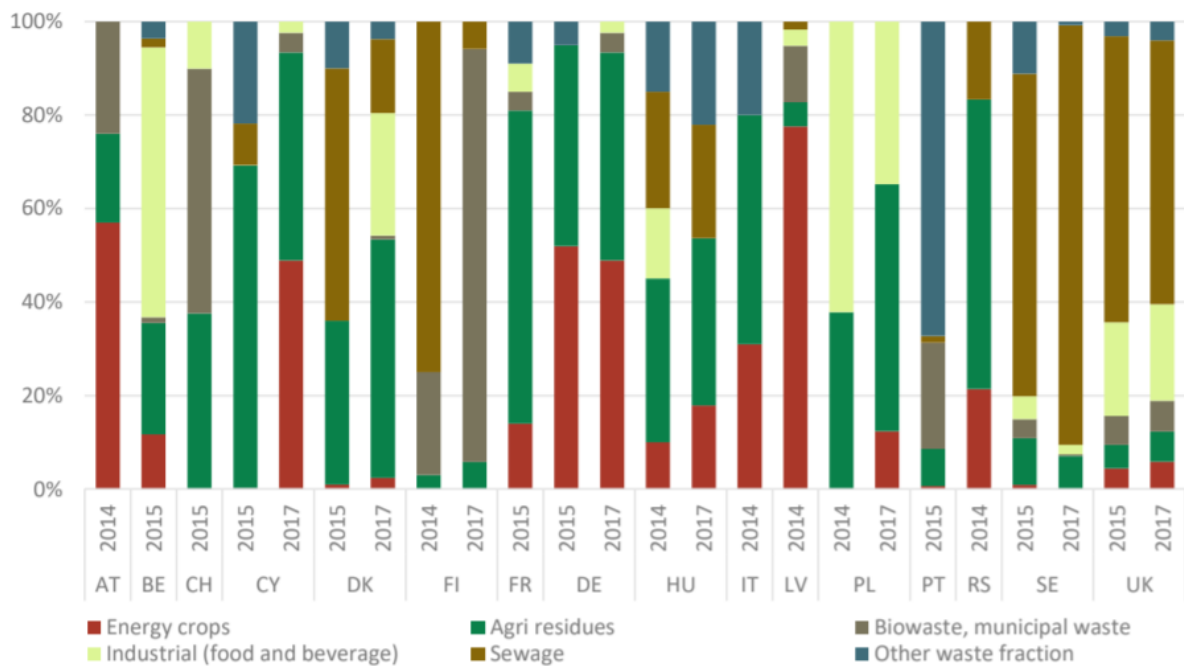


Figure 7 - Pourcentage (base massique) des entrants pour la production de biogaz en Europe (exception des ISDND) à fin 2017, par pays, par entrant. (EBA , 2018)

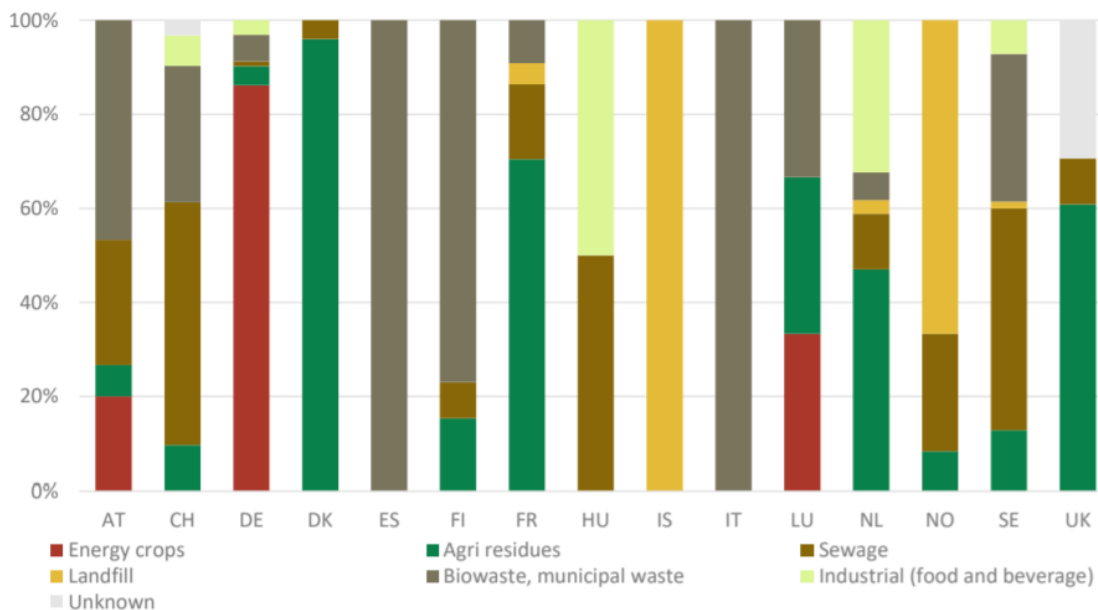


Figure 8 - Pourcentage (base massique) des entrants pour la production de biométhane en Europe à fin 2017, par pays, par entrant (EBA , 2018)

Le développement du biométhane, plus récent, donne une vision plus en phase avec les nouvelles tendances par pays.

2.2.2.2. Particularités régionales

Si l'Europe est le principal terrain de jeu du biogaz, il existe des disparités entre les politiques de chaque Pays. L'idée clé est de rappeler ici selon les particularités locales, des marchés différents (injection, bio-LNG, Gaz Naturel Véhicule...) peuvent se développer de manière prioritaire. On peut notamment citer :

- **Au Danemark**

Pays parmi les pionniers en matière de méthanisation, le Danemark a favorisé l'approche « traitement de déchets organiques » dans des grandes unités de type méthanisation territoriale. L'utilisation de digesteurs en régime thermophile y est très fréquente.

En 2019, le Danemark vise à favoriser l'utilisation du biométhane carburant (plutôt que l'injection).

- **En Allemagne**

De loin le pays le plus développé en nombre d'installations via un modèle de méthanisation agricole, favorisant les effluents d'élevage + cultures énergétiques (ensilage de maïs) et soutenu grâce à une politique de soutien vigoureuse qui a désormais pris fin, le développement de biogaz en Allemagne était quasiment à l'arrêt en 2020, sauf pour encore quelques unités de puissance inférieure à 75kWe.

Parmi les enjeux en 2020 en Allemagne sur la filière, on peut citer la flexibilité des unités de cogénération biogaz et leur contribution à l'équilibre du réseau ainsi que le développement de solution Power to gaz, notamment par voie biologique.

- **En Italie**

L'Italie connaît un développement de la liquéfaction du biométhane, avec fin 2019, 20 projets en construction ou en cours d'autorisation, avec des unités de 3 à 20 t/jour de bioLNG (bio-Liquid Natural Gas). Ces unités visent à valoriser des coproduits agricoles pour produire du BioLNG à destination du secteur du transport.



Figure 9 - Carte des projets de liquéfaction de Biométhane à fin 2019, source CIB biogaz Italie

2.2.3. Statuts et tendances au niveau français

2.2.3.1. Les chiffres du biogaz

Avec la promulgation des premiers tarifs d'achat au 16/04/2002 (JO du 05/05/2002)), révisés en Juillet 2006 pour l'électricité produite à partir de biogaz, la filière méthanisation a connu un développement modeste mais continu à partir des années 2010 de l'ordre de 50 unités par an jusqu'à 2017, puis une accélération à environ 80 unités par an suite à la publication de nouveaux dispositifs de soutien.

En Juin 2018, on comptait plus de 500 unités agricoles / territoriales avec un objectif de 1000 unités de ce type à l'horizon 2023 (source ADEME), représentant 8 à 10 unités par départements.

On avance le nombre d'une trentaine de constructeurs de méthaniseurs actifs en France (à la ferme ou territorial).

2.2.3.2. Chiffres et tendances du biométhane

Depuis la première injection en 2011, la filière biométhane connaît un fort taux de croissance (de l'ordre de 70% de croissance, traduisant le report des projets de cogénération biogaz vers l'injection).

La capacité raccordée augmente chaque année, avec une importance des filières agricoles.

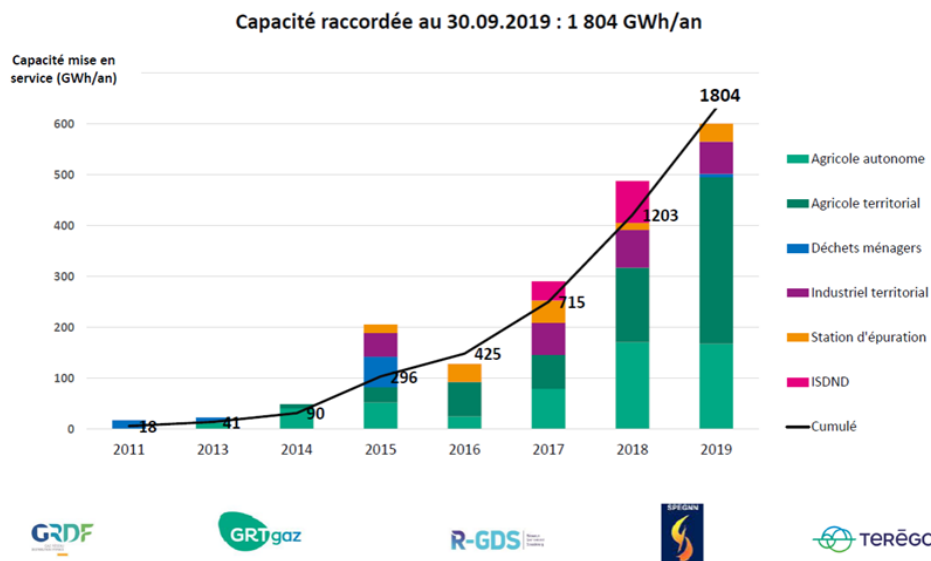


Figure 10 - Evolution de la capacité d'injection mise en service annuelle et cumulée, par filière, (gestionnaires de réseaux, 2020)

Lecture : Des installations d'injection de biométhane pour une capacité de 129 GWh/an ont été mises en services entre 2015 et 2016, portant la capacité mise en service cumulées de 296 à 425 GWh/an. Cette progression est aussi visible sur le nombre de sites

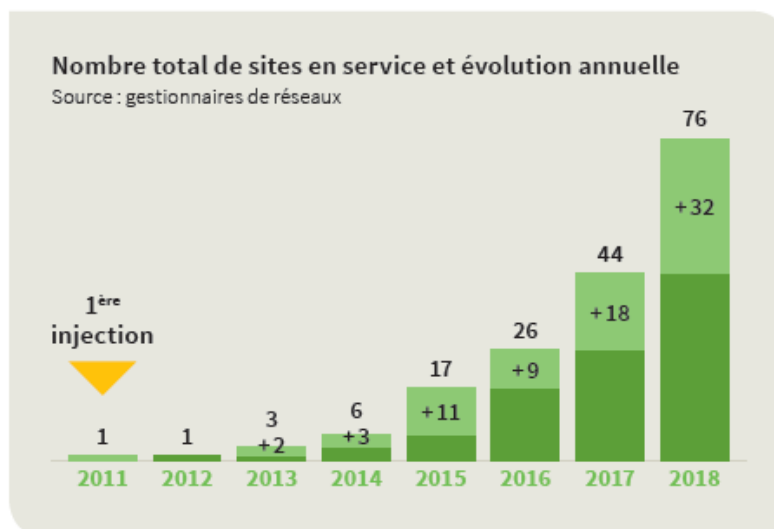


Figure 11 – Evolution du nombre de sites en injection de biométhane (gestionnaires de réseaux, 2018)

Le tableau de la figure 10 résume la dynamique et les chiffres à fin 2019

		31/12/2017	31/12/2018	31/12/2019	
EN SERVICE	UNITES	44	76	123	unités
	PRODUCTION REALISEE	0,41	0,715	1,2	TWh
	CAPACITE		1,203	2,2	TWh/an
FILE D'ATTENTE	PROJETS		661	1085	projets
	CAPACITE		14	24,3	TWh/an

Figure 12 - Chiffres du biométhane, source VOLTIGITAL d'après données : gestionnaires de réseaux, 2020

Parmi les typologies de sites d'injection de biométhane, on notera l'existence de 2 filières de type 'agricole', représentant en 2018 59% des capacités agrégées (en GWh/an).

Source Gestionnaire de réseau, 2018	PROJET TYPE			CHIFFRES PAR FILIERE		
	Energie injectable GWh/an	Puissance kW	Débit Nm3/h	Nombre de site	Capacité agrégée GWh/an	%Capacité %
AGRICOLE AUTONOME	11,9	1451	133	32	381	32%
STEP	14,5	1768	162	9	131	11%
AGRICOLE TERRITORIAL	16,9	2061	189	19	321	27%
ISDND	19,9	2427	223	6	120	10%
DECHETS MENAGERS ET BIODECHETS	21,2	2585	237	5	106	9%
INDUSTRIEL TERRITORIAL	29,6	3610	331	5	148	12%

² Figure 13 - L'injection de biométhane en France en 2018, par filière et 'projet type', d'après données (gestionnaires de réseaux, 2018), Source : RECORD, 2020.

La tendance est à la poursuite de ce développement de type agricole en France. Certaines études considèrent à un horizon 2030 le gisement agricole comme principal contributeur de la production de biométhane (pour plus de 80%).

² STEP : Station d'EPuration des eaux usées
ISDND : Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux

On notera que la baisse des tarifs annoncés pour la filière sous 2ans (à partir de fin 2019) pourra voir une progression de la filière à un taux moindre que le taux actuel.

2.3. La digestion anaérobie : un processus biologique

2.3.1. Principe

La méthanisation (également appelée digestion anaérobie) est un processus biologique de dégradation de la matière organique avec formation de biogaz (mélange $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$).

Ce processus est lié à un ensemble de familles de micro-organismes agissant à la fois en coopération et en compétition pour dégrader la matière organique via différentes étapes

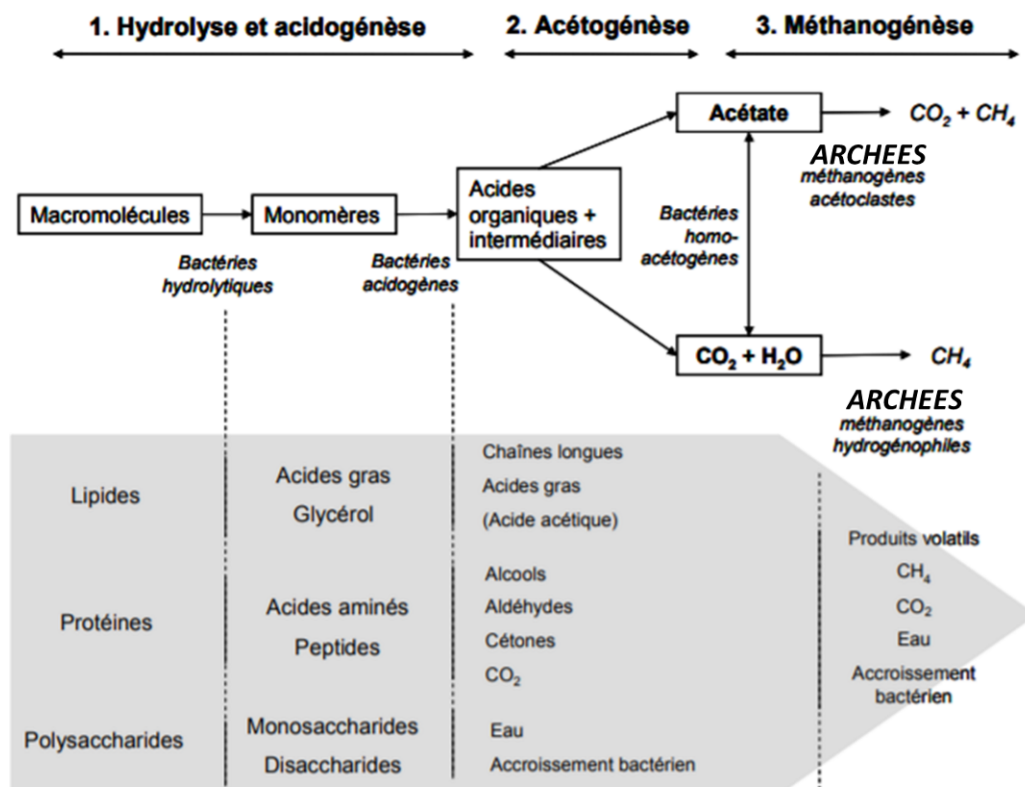


Figure 14 - Voies de dégradation de la matière organique sous conditions anaérobies méthanogènes (d'après (Marchaim, 1992))

Nota : on notera que la méthanogénèse n'est pas le fait de bactéries, mais d'archées, un autre type de microorganismes, génétiquement très différent.

La digestion anaérobie peut ainsi être considérée comme une activité permettant :

- la dépollution d'effluents organiques chargés (en réduisant leur demande biologique en oxygène), voire en les hygiénisant ;
- un séparateur d'ammoniac ;
- la production d'énergie sous forme de méthane ;
- une source de CO_2 d'origine biologique ;
- une usine à microorganismes ;

Une description plus complète des aspects biologiques est proposée au paragraphe 4.2

2.3.2. Paramètres opératoires

Plusieurs paramètres sont primordiaux pour le bon déroulement de la digestion anaérobie :

Certains sont communs à la méthanation par voie biologique. Il s'agit notamment de :

- La Température
- Le pH
- La présence d'hydrogène
- La présence d'oxygène

Ces paramètres sont traités en section 4.3.

2.3.2.1. Taux de matière sèche

La biomasse entrante (également appelée substrat) est composée de matière sèche et d'eau. Le taux de matière sèche est défini comme le rapport de la masse de matière sèche sur la masse totale (ou masse brute).

La digestion anaérobie n'est possible que dans des conditions suffisamment « humides », avec des taux de matière sèche faible. Dans des conditions trop sèches, les réactions biologiques ne peuvent pas avoir lieu de manière exploitable:

- la phase d'hydrolyse n'est pas possible d'un point de vue opérationnel en absence d'eau ;
- la mobilité des microorganismes (en phase aqueuse) et l'accès à la biomasse n'est pas possible ;
- la fluidité de la matière dans le réacteur n'est pas assurée (colmatage, bouchage) ;

En fonction des taux de matières sèches des entrants, différentes approches en génie des procédés sont envisageables lors du dimensionnement des installations:

- 30% (en entrée) à 20% (en sortie) de matière sèche : voie sèche continue : réacteur piston (rare) ;
- aux environs de 20% de MS : voie sèche discontinue (batch) : procédé type garage (courant) ;
- 9% à 15% de matière sèche : continue infiniment mélangé : le procédé largement plus répandu ;

Ces procédés génériques sont les plus connus pour la méthanisation de type agricole ou territoriale.

Pour des taux de matières sèches plus faibles, il existe d'autres technologies adaptées au traitement des effluents (traitement des boues, effluents aqueux).

2.3.2.2. Potentiel méthanogène des substrats

Du point de vue du potentiel méthanogène (en m³ de CH₄ par unité de masse), il existe une très forte disparité entre les entrants, qui peuvent être très variés selon leur origine, leur siccité, leur potentiel méthanogène, leur coûts....

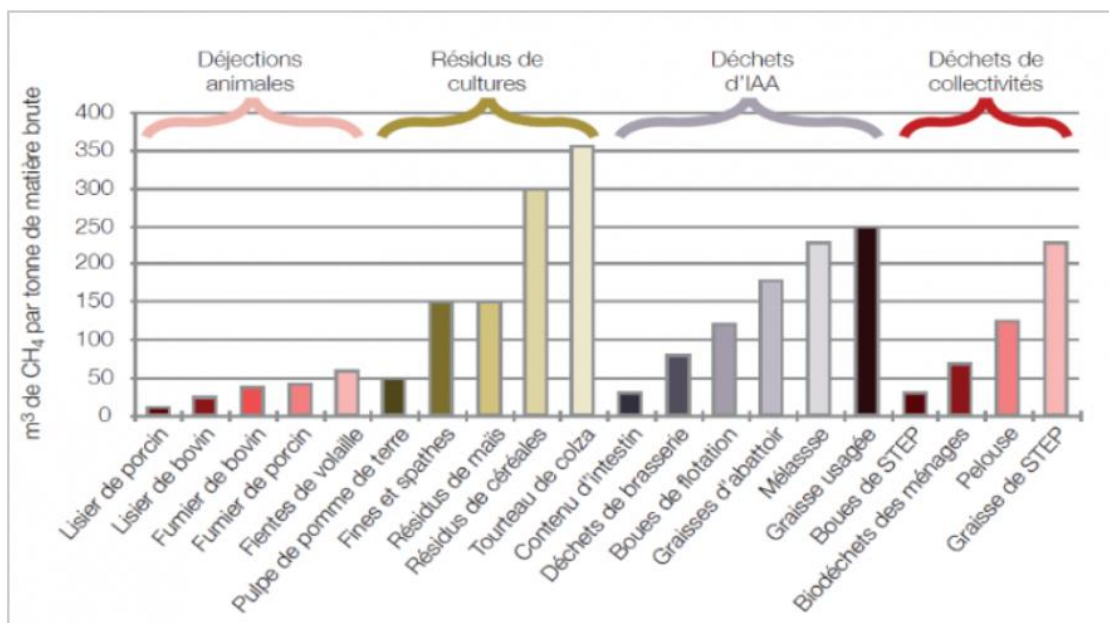


Figure 14 - Pouvoir méthanogène en m³CH₄/tonne de matière brute, source : GRDF

L'utilisation de substrats dans un projet de méthanisation n'est cependant pas guidée principalement par le potentiel méthanogène, mais plutôt par un ensemble de conditions technico-économiques et notamment de conditions liées à l'émergence des projets. Ainsi, les effluents d'élevage (pouvoir méthanogène faible) peuvent constituer l'essentiel des substrats pour les projets de méthanisation agricole, ces effluents étant certes combinés aux résidus agricoles, avec éventuellement apports de cultures dérobées (CIPAN, CIVE, CIMSE) voire de cultures énergétiques. Ces projets représentent le modèle principal en France.

Ainsi la logique d'émergence et de développement des projets de méthanisation ne repose principalement pas sur le potentiel des matières, mais plutôt sur le contrôle d'une ressource présente, long terme, à un coût maîtrisé, avec toutefois des possibilités de manière opportunistes (mais régulières) d'utiliser des matières à fort potentiel méthanogène. L'approvisionnement en substrat reste aujourd'hui un vrai challenge avec une difficulté notoire de la sécurisation de cet approvisionnement.

L'aspect traitement des déchets (d'un point de vue réglementaire ou environnemental) est aussi une composante importante de la logique de ces projets.

2.3.2.3. Rapport C/N des substrats

Pour leurs activités biologiques, les micro-organismes ont besoin d'un apport équilibré entre les différents éléments nutritifs dont principalement le Carbone (C) et l'Azote (N). La composition chimique des entrants et plus généralement du mélange d'entrants joue un rôle sur les processus de digestion. La prise en compte d'une variabilité des entrants est capitale dans les projets de méthanisation : celle-ci doit être maîtrisée au mieux.

Dans le cadre des projets de méthanisation agricole, le rapport C/N est relativement homogène entre les mix de substrats agricoles d'où une importance moindre de la prise en compte de ce facteur.

Dans le cadre des projets de méthanisation dite territoriale, une variabilité du rapport C/N en absence d'une bonne préparation et homogénéisation des substrats peut être source de problème d'exploitation du digesteur (par exemple dans des projets avec des déchets d'abattoirs (graisse, sang) contenant un rapport C/N élevé)

Il est admis d'une manière générale que le rapport optimal C/N doit être compris entre 20 et 30 (Bitton, 1994), avec toutefois des études portant sur des entrants spécifiques montrant des optima de production de méthane sur d'autres rapports C/N hors de cette plage (Guarino, 2016).

2.3.2.4. Inhibiteurs et promoteurs

De nombreux composants peuvent avoir une influence sur les réactions de méthanisation. Ces composants proviennent essentiellement de la nature des entrants :

- **L'ammoniac et les composés azotés**

Des concentrations inférieures à 200 mg/L en ammoniac sont considérées comme bénéfiques (Liu et Sung, 2002), l'azote étant un nutriment essentiel pour les microorganismes. Toutefois, à des concentrations plus élevées, l'ammoniac peut être la cause de la réduction de production de méthane (Chen et al, 2008).

• **Les composés soufrés**

Le soufre est un nutriment essentiels pour les microorganismes méthanogènes mais la présence de composés soufrés en concentration importante dans les intrants peut perturber le fonctionnement des digesteurs via la formation de H₂S (gazeux, acide, corrosif), la toxicité pour divers groupes de microorganismes (formation de sulfide) ou encore la compétition entre différents substrats pour des microorganismes autrement impliqués dans la production d'intermédiaires servant à la méthanogénèse (Harada et al, 1994).

- **les métaux lourds** ont un rôle inhibiteur ;
- **les éléments métalliques légers** qui peuvent être promoteurs à faibles doses, mais polluants à forte dose. En méthanation biologique, ils interviennent en tant que nutriments essentiels dans la voie ex-situ.
- les **produits médicamenteux**, herbicides, pesticides... pouvant détruire les microorganismes impliqués sont généralement inhibiteurs.

2.3.2.5. Polluants dans le biogaz

Les principaux polluants dans le biogaz proviennent des substrats utilisés et différent donc selon les filières de méthanisation. On notera parmi les polluants :

- Les siloxanes, qui sont des polluants captés dans des dispositifs dédiés (de type filtre à charbon actifs), afin d'éviter des phénomènes de dépôts dans les ouvrages gaz ou les unités de valorisation de biogaz (moteurs principalement). Ces polluants sont présents principalement sur les unités de méthanisation de station d'épuration et dans le gaz provenant d'ISDND.
- Le H₂S (Sulfure d'hydrogène), un gaz corrosif et toxique mais qui peut être traité facilement avec des techniques conventionnelles de précipitation des composés soufrés.

Les gaz de l'air (O₂ et N₂), dans le cas du biogaz de décharge provenant d'ISDND. La présence d'oxygène dans des quantités non négligeables le rend difficilement utilisable en méthanation par voie biologique (sans pré-traitement) A noter que l'azote (N₂) contenu dans le gaz doit ensuite faire l'objet d'une épuration spécifique (via une Nitrogen Removal Unit NRU) avant injection, cette opération étant jugée difficile et coûteuse (mais faisable).

2.4. Les procédés de méthanisation

2.4.1. Principaux critères différenciant les procédés

L'objet de cet état de l'art n'étant pas de faire une revue exhaustive des technologies applicables à la méthanisation, on présentera simplement ici les principaux procédés rencontrés et/ou ceux ayant un rôle avéré ou potentiel pour les applications de méthanation biologique.

Les procédés de méthanisation peuvent être classés en fonction de différents paramètres par :

- **application :**
méthanisation agricole, territoriale, industrielle, déchets urbains, casier de stockage de déchets, traitement des eaux ;
- **régime de température :**
mésophile, thermophile, psychrophile ;
- **fonctionnement :**
continu, discontinu (batch) ;
- **taux de matière sèche acceptable :**
dans la plage 9 à 15% et généralement autour de 12,5% (pour la voie liquide continue), autour de 20% (pour certaines familles de voies sèches), supérieur à 20% (pour la voie sèches discontinue) ;
- **par famille de réacteurs :**
infiniment mélangé, piston, garage ;
- **par nombre de réacteurs :**
un unique réacteur, réacteur de digestion et réacteur de maturation des digestats ;
- **par type d'agitation :**
absence d'agitation, agitation mécanique, recirculation de biogaz, recirculation de percolat (liquide donc)

2.4.2. Le Réacteur Continu Infiniment Mélangé pour la méthanisation agricole ou territoriale

En génie des procédés, le Réacteur Continu Infiniment Mélangé (également appelé CSTR) peut être modélisé théoriquement comme un réacteur dans lequel la composition est homogène à chaque instant dans le réacteur.

Pour son application en méthanisation, il s'agit d'un volume fermé en structure béton ou acier inoxydable, protégé contre la corrosion pour les parties en contact avec le biogaz, étanche à l'air et dans lequel les substrats sont mis en mouvement et mélangés. La recirculation de biogaz pourra également être utilisée pour améliorer le mélange et l'activité des microorganismes.

Pour des questions de mise en mouvement notamment, ce procédé est adapté à des substrats relativement liquides, avec une teneur en MS de 9 à 16%, généralement autour de 12% (on parle de voie liquide).

Le temps de séjour est un paramètre clé du dimensionnement, afin de permettre une action des microorganismes pour dégrader la matière. Le réacteur doit être chauffé pour garantir une température suffisante (régime mésophile ou thermophile).

Pour des raisons de tenus mécaniques et de coûts associés, le réacteur travaille généralement à une pression très légèrement supérieure à la pression atmosphérique, bien que des études montrent qu'un fonctionnement à haute pression soit possible pour la biologie, voire constitue une piste d'épuration du biogaz. (Sarker, 2018)

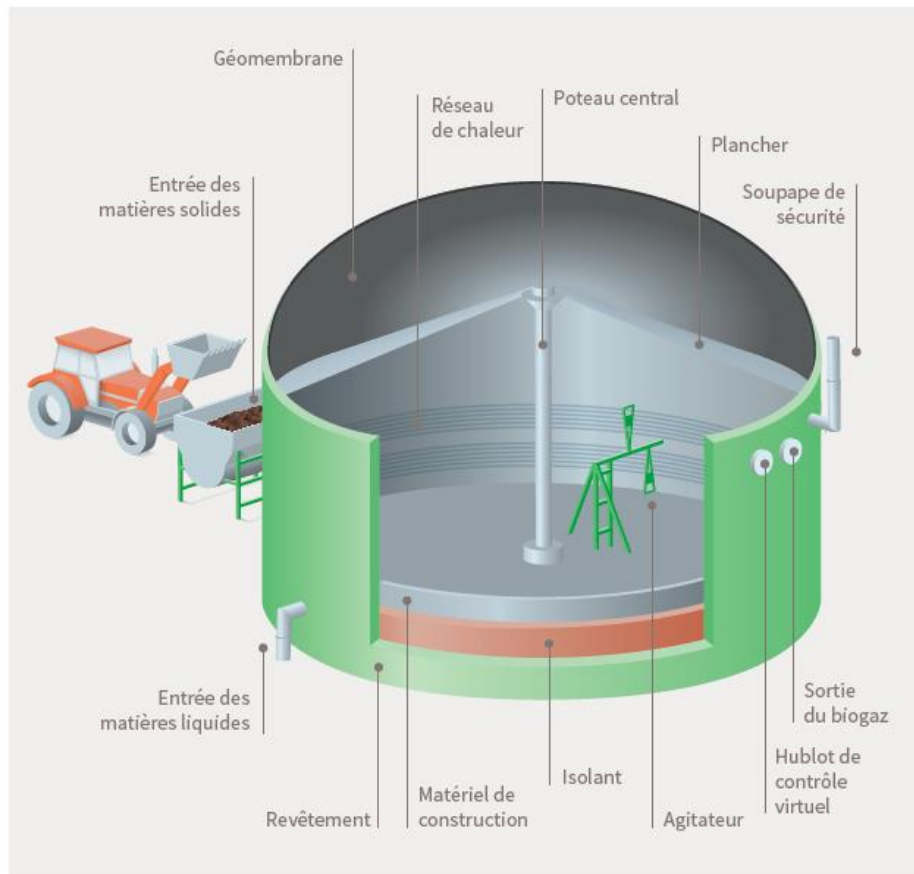


Figure 15 – Réacteur CSTR (voie liquide continue), (ADEME, 2019)

L'introduction de la matière est une étape importante du procédé et les intrants solides ou liquides doivent être préparés (broyés, tamisés, mélangés) avant utilisation dans le méthaniseur. Certaines installations comportent des lignes d'hygiénisation pour un traitement complémentaire, en particulier pour les déchets industriels (déchets d'abattoirs, déchets d'industrie Agro-Alimentaire).

Le digestat peut être évacué par pompage ou par surverse.

Il est courant que les unités de méthanisation comportent un second réacteur pour le digestat, dit de maturation, fonctionnement éventuellement à une température moindre, d'où on récolte également du biogaz.

Le Réacteur Continu Infiniment Mélangé est le procédé le plus répandu en méthanisation et le plus représentatif (hors méthanisation domestique) de la filière.

2.4.3. Les procédés de voie sèche discontinue

2.4.3.1. Pour la méthanisation agricole

Pour des matières relativement sèches (taux de Matière sèche de l'ordre de 20%), les procédés discontinus (batch) représentent une alternative en méthanisation agricole. Plusieurs infrastructures étanches à l'air et chauffée, fonctionnant en parallèle sont chargées en matière organique. Parmi les solutions de méthanisation en voie sèche discontinue, on notera l'existence :

- des silos bâchés : la matière organique est chargée par des tracteurs dans des silos, qui sont ensuite bâchés pour capter le biogaz.
- des fosses piscines : des fosses de digestion sont remplies à la pelle mécanique, puis une membrane servant de gazomètre est posée pour recouvrir la matière organique
- des garages : des silos fermés surmonté de gazomètre ou munie de cuve répartie, avec une porte de garage qui peut se refermer, facilitant le chargement.



Figure 16 – Installation type garage, Crédit Naskéo Méthajade en Côte d'Or

Après un temps de séjour de l'ordre de 2 à 3 mois, le silo ou garage est vidé de la matière organique (le digestat) et un nouveau chargement est mis en fermentation, éventuellement avec un reste de digestat de percolat.

Certains procédés proposent une recirculation du percolat (liquide) pour améliorer les réactions biologiques.

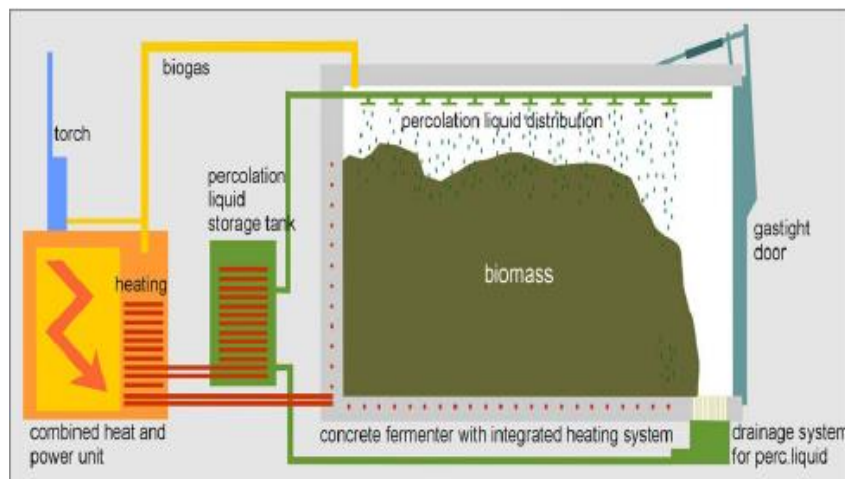


Figure 17 - Exemple de procédé en voie sèche, le procédé BEKON, Crédit BEKON

Le fonctionnement de plusieurs unités en parallèle permet une production lissée de biogaz. Disposant de peu de moyens d'action sur le fonctionnement du réacteur, le pilotage des digesteurs et le maintien optimum des paramètres opératoires (pH), peuvent s'avérer délicat. Par ailleurs, il est nécessaire de préparer la matière en amont. En comparaison avec le réacteur continu infiniment mélangé, cette technologie génère moins de méthane à partir des substrats. Enfin, le sujet des fuites de biogaz peut constituer un problème sur des installations rudimentaires.

Bien que non majoritaires, ces procédés sont assez représentés dans le paysage français car ils correspondent à une solution facile à exploiter, à relativement faible investissement et adapté à certains substrats à teneur de matière sèche élevée (fumiers, paille).

2.4.3.2. Cas des casiers d'Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND)

Dans les casiers utilisés dans les installations de stockage de déchets, la matière organique contenue se dégrade et forme un biogaz dit de décharge. A la différence des unités de méthanisation où les intrants sont choisis, le biogaz de décharge est généralement riche en H_2S , en O_2 (par cause des infiltrations d'air dans les massifs) et peut contenir des polluants spécifiques (siloxane). D'un point de vue procédé, la digestion anaérobie dans les casiers est similaire à celle ayant lieu dans un réacteur en voie sèche discontinu.

La gestion dite « en bioréacteur » de casiers d'ISDND consiste à accélérer les processus de dégradation et de stabilisation des déchets dans une enceinte confinée, principalement par recirculation des percolats (également appelés lixiviats pour les unités de stockage de déchets).

En première approche, ces procédés ne semblent pas les plus adaptés pour la méthanation par voie biologique.

2.5. Synthèse sur la méthanisation - le modèle Français en 2020

Il existe de nombreux types de projets et de technologies pour la production de biogaz. Toutefois si l'on devait dresser le portrait d'une unité de méthanisation en France à l'heure actuelle, on pourrait considérer le cas général suivant :

- Un réacteur de type infiniment mélangé (voir liquide),
- alimenté par des résidus agricoles (dont fumiers, lisiers) et des déchets agricoles, pouvant compter sur des cultures énergétiques, mais plus généralement des cultures intermédiaires (CIVE ou CIPAN)
- en régime mésophile,
- d'une production de l'ordre de 150 Nm³/h (en biométhane), après épuration.

C'est cette typologie de projet que l'on considèrera par la suite dans le cadre de cette étude de l'état de l'art de la filière biométhanation, en couplage avec de la méthanisation.

3. Etat de l'art de la filière hydrogène

3.1. Synthèse H2

Vecteur énergétique et chimique, l'hydrogène connaît un fort engouement ces dernières années, et ce pour de multiples raisons :

1. L'hydrogène dispose d'applications multiples : en chimie, en industrie, pour l'énergie et pour la mobilité ;
2. Produit à partir de ressource renouvelable, faible en CO₂, l'hydrogène peut être un vecteur énergétique important vers une économie bas-carbone, fortement associé à l'électrification de nos sociétés ;
3. En tant que molécule, l'hydrogène a un rôle à jouer dans le couplage des réseaux énergétiques (via le 'Power-to-gas', dont la filière méthanation, et plus généralement le Power to X) ;
4. En 2020, du fait des coûts de transport, c'est avant tout un vecteur énergétique local, participant à une dynamique de développement territorial.

Objectif : passer d'un Hydrogène massif carbonné....

En 2020, la production d'hydrogène est mature et réalisée selon un mix essentiellement carboné

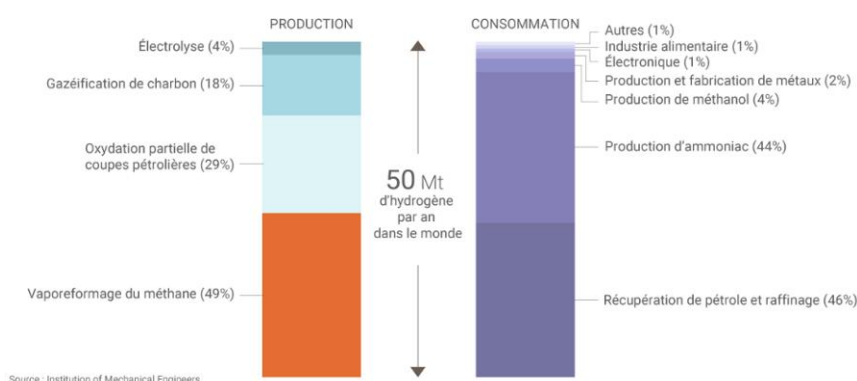


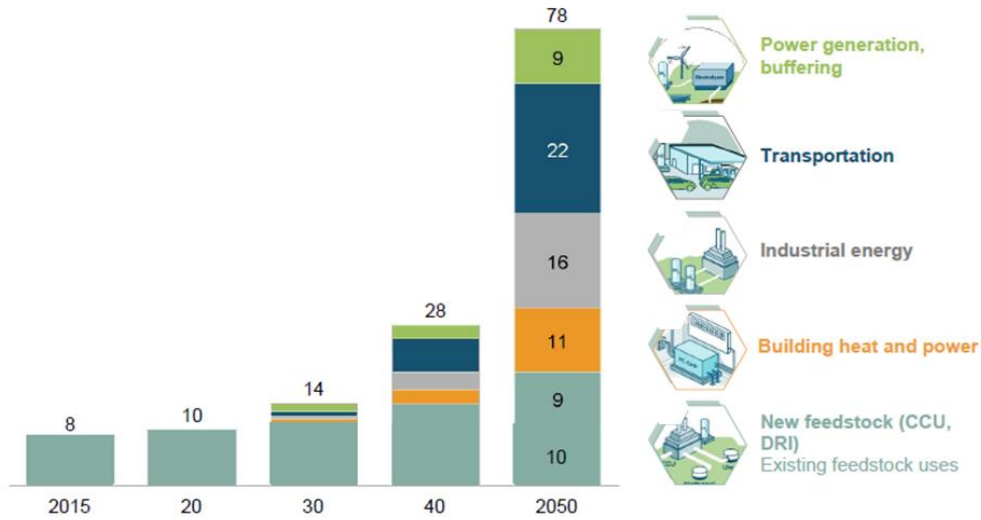
Figure 18 : Synthèse du mix de production et de consommation d'hydrogène mondial (en 2020)

Cette représentation est toutefois à mettre en perspective vis-à-vis des nombreux développements de moyens de production de H₂ décarboné.

...à un Hydrogène massif, multi-filière, décarboné....

Les nouveaux usages de l'hydrogène laissent entrevoir un fort développement de ce vecteur énergétique à moyen (2030) et long terme (2050). Ces nouveaux usages s'appuient entre autres sur la mobilité électrique (pile à combustible), l'industrie décarbonée ou encore le stockage massif des énergies renouvelables variables. Le graphique ci-dessous, réalisé par le Conseil de l'hydrogène, illustre la montée en puissance du secteur selon les applications :

Potential global energy demand supplied with hydrogen, Exajoule (EJ)



SOURCE: Hydrogen Council

Figure 15- Perspectives de développement de l'hydrogène dans les différents secteurs, Source Hydrogen Council

Il existe par ailleurs de nombreuses voies de production de l'hydrogène (H₂), qui peut être obtenu à partir de matières premières différentes et ce à travers de nombreux procédés, dont nombreux sont encore à des stades de développements précoces.

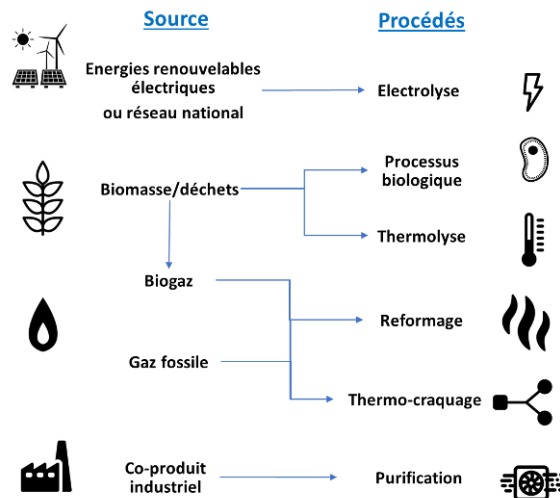


Figure 19 - Vue d'ensemble des principaux procédés de production d'hydrogène, Source ENERKA-Conseil

Il convient toutefois de rappeler que le contenu carbone du H₂, selon les filières est fortement variable en fonction de paramètres techniques (rendement par filière) et locaux (contenu CO₂ du réseau électrique local).

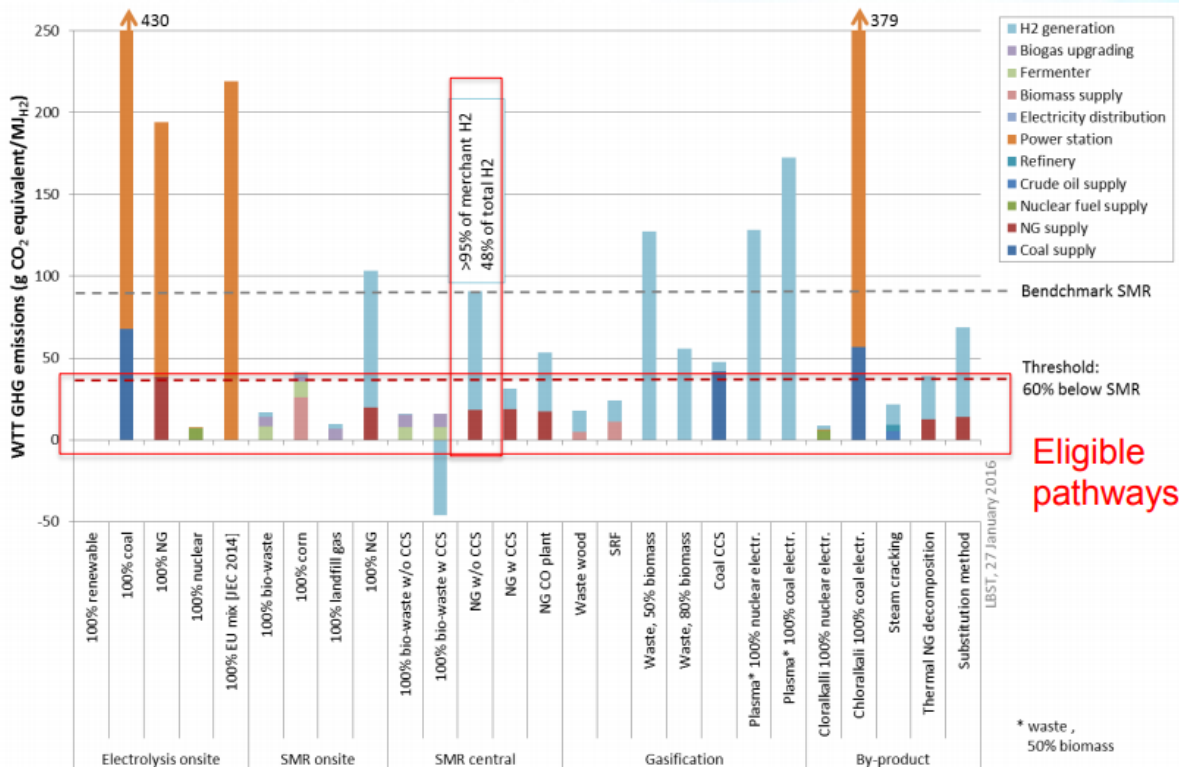


Figure 20 : Synthèse des émissions de CO₂ pour les principales filières de production de l'hydrogène (source FCH-JU)

...Tout en maîtrisant le coût de ces filières.

Hors coût de distribution, l'hydrogène produit actuellement sur les grandes plateformes chimiques ou de raffinage est de l'ordre de 2€/kgH₂, voire moins (selon le prix du CH₄), mais les coûts pour un hydrogène décarboné peuvent atteindre 6 à 15€/kgH₂ en fonction de la taille de l'unité. Le critère distribution/distance joue fortement sur le prix que paiera l'utilisateur final. Un coût de 2 à 5€/kgH₂ livré constitue une première base de prix pour des projets 'compétitifs' en 2020, l'effet d'échelle, la localisation et le contenu carbone pouvant fortement impacter ce paramètre. En 2020, et dans certaines circonstances, un hydrogène décarboné livré à un prix de 6 à 12€ au client (industrie ou mobilité) peut permettre de trouver des clients.

Cost of hydrogen production¹

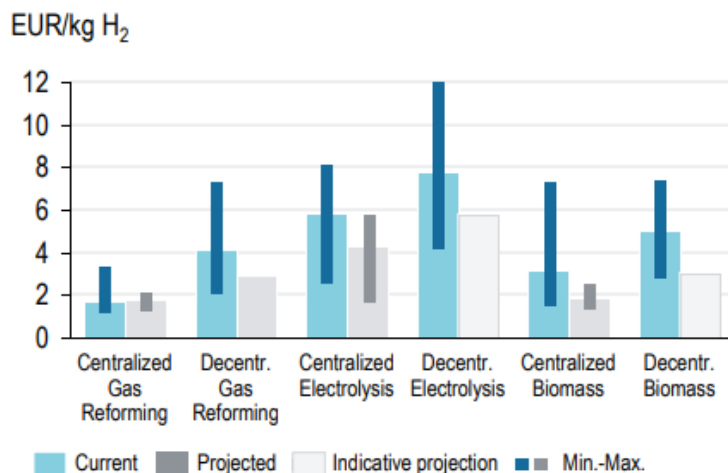
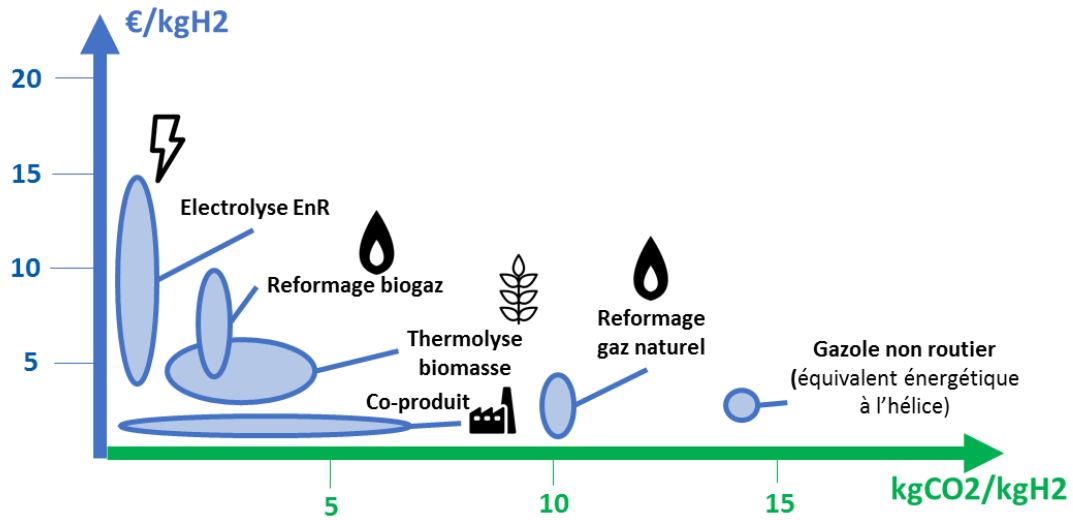


Figure 21 : Comparatif économique des moyens de production de l'hydrogène (source FCH-JU)

Le paysage économique et environnemental (CO₂) du H₂ peut ainsi être résumé dans le graphique ci-dessous.



Pour tous: coût de production moyen hors transport ; EnR = énergies renouvelables ; Sources: FCH-JU

Figure 22- Synthèse comparative économique et environnemental des moyens de production de l'hydrogène, source ENERKA

Pour une utilisation en méthanation biologique, plusieurs 'groupes' de filière sont identifiables

Groupes	Filières	Maturité Techno	Marché	Part du mix actuel	Potentiel de croissance	Compétitivité prix (à terme)	Compétitivité CO ₂	Légende	
								Fort	Faible
1 - Pertinentes	Electrolyse Alcaline	4	4	1	4	3	3	Fort	Fort
	Electrolyse PEM	4	4	1	4	3	3	Fort	Fort
	Pyrogazéification	3	3	1	2	3	4	Fort	Faible
2 - Pertinentes hors méthanation	Fermentation sombre	2	2	1	2	2	2	Fort	Faible
	SMR	4	4	4	3	4	4	Fort	Faible
	Décomposition de méthane (noir de carbone)	2	4	1	4	4	4	Fort	Faible
3 - Pertinente, mais potentiel limité	Coproduction industrielle	4	4	1	2	4	3	Fort	Faible
4 - Pas une solution d'avenir	Gazéification du charbon	4	4	4	1	4	1	Fort	Faible
5 - Game changer ?	Photolyse de l'eau	1	2	1	3	3	4	Fort	Faible
	H ₂ naturel	2	2	1	3	4	3	Fort	Faible
6 - Potentiel lointain, à valider	Electrolyse base Zn	2	1	1	2	3	3	Fort	Faible
	Electrolyse SOE	2	1	1	3	3	3	Fort	Faible
	Electrolyse AEM	2	3	1	3	3	3	Fort	Faible
	Electrolyse microbienne	2	1	1	2	2	3	Fort	Faible
	Thermolyse	2	3	1	2	2	3	Fort	Faible
	Reformage de bioéthanol	4	3	1	1	3	3	Fort	Faible
	Réformage du biogaz	4	3	1	1	3	3	Fort	Faible
	Craquage partiel (POX)	4	3	1	1	4	3	Fort	Faible
7 - Maturité faible	Décomposition du méthanol	3	1	1	1	3	2	Fort	Faible
	Séparation thermochimique de l'eau	1	1	1	1	1	4	Fort	Faible
	Combustion in-situ	1	1	1	1	3	4	Fort	Faible
	Photofermentation	2	1	1	1	1	4	Fort	Faible
	Biophotolyse de l'eau	2	1	1	1	1	4	Fort	Faible
Serpentinisation	2	1	1	1	1	4	Fort	Faible	

Figure 22- Filière de production de H₂ groupées, source (RECORD, 2020)

3.2. Principales filières de production de H₂

3.2.1. Electrolyse alcaline

L'électrolyse de l'eau est une méthode visant à séparer les molécules d'eau en hydrogène et en oxygène par l'application d'un courant électrique. Il existe toutefois différentes technologies pour réaliser cette réaction.

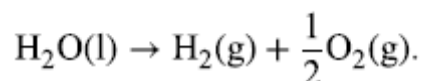


Figure 23 - Schéma général de l'électrolyse de l'eau

Développée à partir des années 1800, l'électrolyse alcaline est considérée comme celle disposant de la plus grande maturité et de références commerciales.

3.2.1.1. Principe

Un électrolyte, solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (potasse, KOH), possède des ions hydrogènes qui sont réduits à la cathode pour produire du H₂ alors que ses ions hydroxydes sont oxydés à l'anode. Du courant passe dans les 2 électrodes et ainsi la réaction s'effectue pour boucler le circuit électrique selon les réactions :

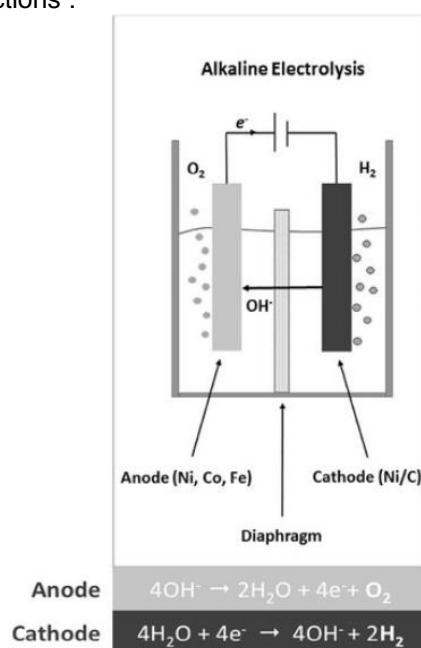


Figure 24 - Schéma de principe et réactions en jeu dans l'électrolyse alcaline, (Sapountzi et al., 2017)

La technologie est modulaire : les ensembles de plusieurs paires d'électrodes (stack) sont mises en commun pour obtenir des puissances importantes.



Figure 25 - Exemple d'électrolyseur alcalin de forte puissance, source Nouryon

La technologie est mature sur les plans techniques et commerciaux. Les principaux fournisseurs sont :

- NEL,
- John Cockerill,
- McPhy
- IHT
- Hydrogenics
- Thyssenkrupp

La filière compte des projets commerciaux de plusieurs MW unitaires (projet d'électrolyse alcaline de 20MW aux pays bas annoncé le 22 Janvier 2020³)

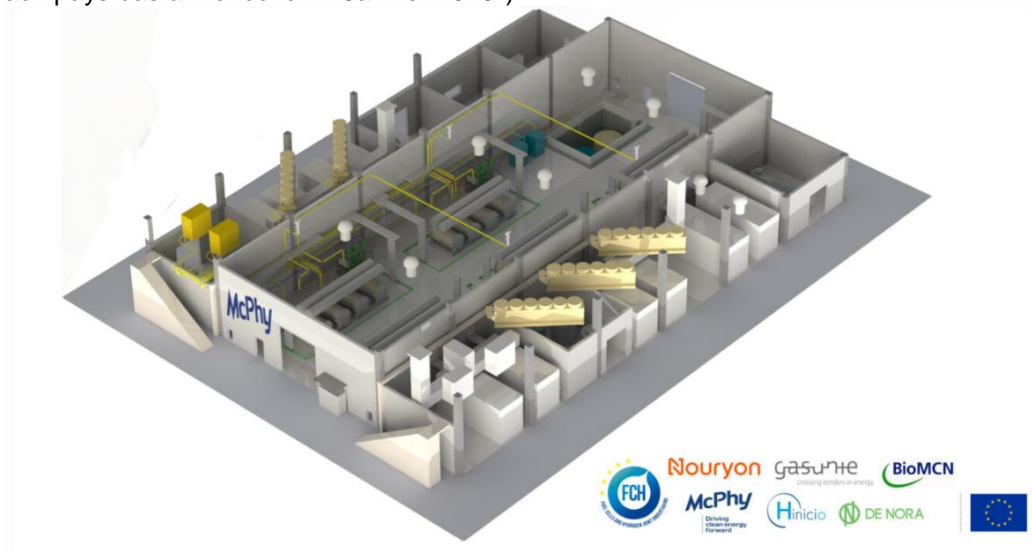


Figure 26 - illustration du projet de 20MW en électrolyse alcaline haute pression, Source McPhy 2020

³ <https://mcphy.com/en/press-releases/industrial-hydrogen-a-20-mw-project-in-the-netherlands/>

3.2.1.2. Eléments techniques

Les principaux paramètres techniques de la technologie sont présentés ci-dessous :

		Alcaline
Température	°C	60 - 80
Pression	bar	=<30 ⁴
Efficacité	%	62 - 85
Pureté	%	99,8
Production par stack	Nm ³ /h	< 1400
Charge partielle minimale	%	10 - 40
Durée de vie stack	k.heures	55 - 120
Durée de vie du système	an	20 - 30
Temps de démarrage à froid	min	15
Investissement	€/kW	800 - 1500

Figure 27 - Tableau des caractéristiques techniques et économiques des projets d'électrolyse alcaline, (David, 2017)

L'emprise au sol varie selon le type de projet. A titre d'indication, une petite unité de 4,4 Nm³/h de H₂ fait moins de 1m² (pour l'électrolyseur).

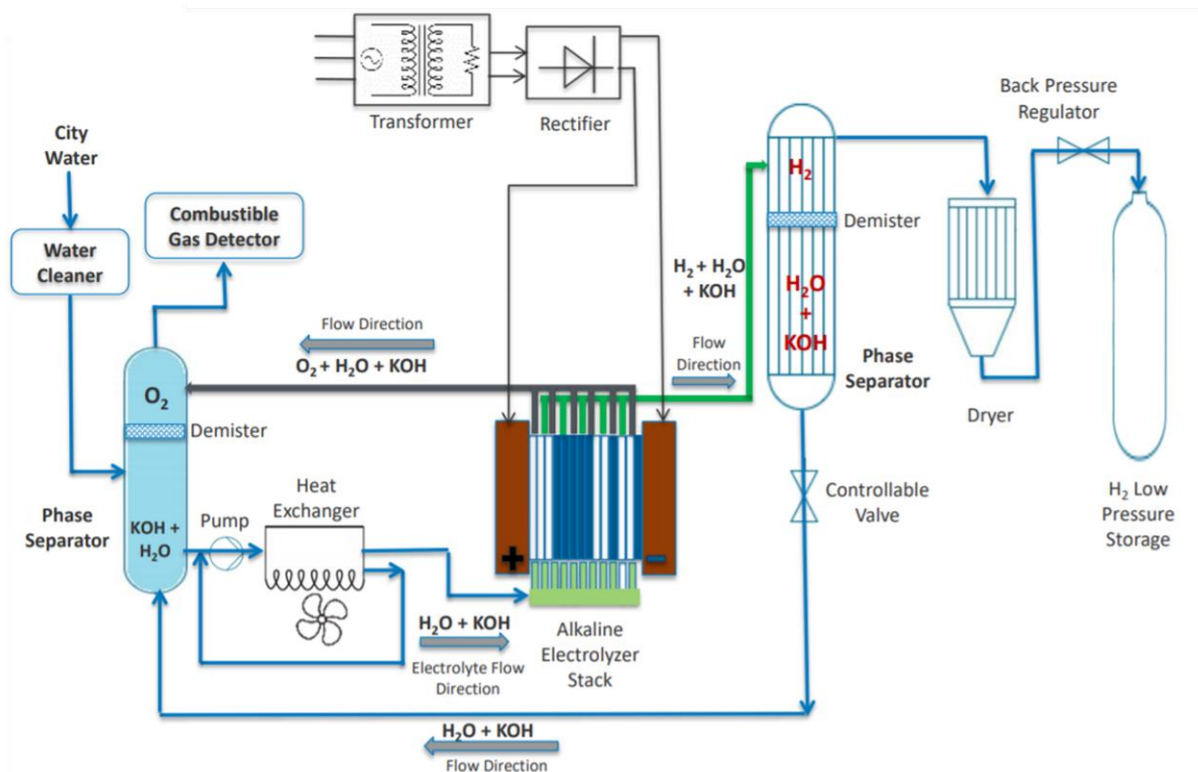


Figure 28 - Schéma de principe d'un électrolyseur Alcalin avec ses accessoires (Balance of Plant), source DOE

Dans le cas d'un réseau principalement nucléaire, on peut calculer un rendement sur énergie primaire selon :

Rendement en énergie primaire de l'électricité : 30% Rendement de l'électrolyseur : 70% => Rendement en énergie primaire : ~ 21%
--

Cependant :

⁴ Généralement, la pression du H₂ en sortie est comprise entre 1 et 30 bar, certaines solutions proposant une pression de 15bar

- ce mode de calcul n'est pas applicable pour une production d'électricité renouvelable non thermodynamique de type solaire, éolien ou hydraulique.
- compte tenu du caractère de l'énergie primaire nucléaire (qui n'est pas utilisée pour une production thermique par exemple), la notion de rendement sur énergie primaire est limitée ici.

3.2.1.3. Bilan matière

Dans le calcul du bilan matière, l'oxygène (O₂) est un coproduit, avec 0,5mole O₂ par mole H₂ produite, soit 8kg O₂/ kg H₂.

Bien que ce ne soit pas un coproduit, la gestion de l'électrolyte (KOH) est également à considérer.

3.2.1.4. Eléments économiques

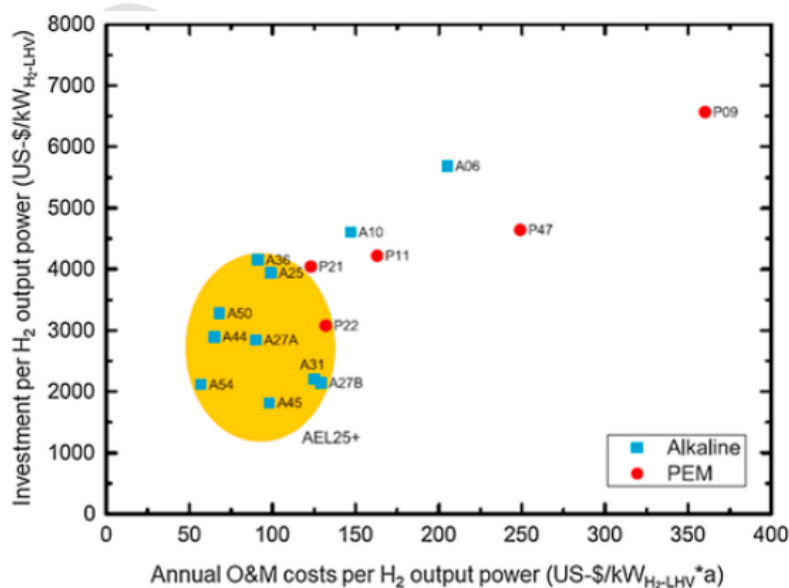


Figure 29 - Investissement et coût d'opérations pour différents électrolyseurs du commerce en Alcalin et en PEM. (David, 2019)

Lecture : Les meilleurs cas (AEL25+) représentent les électrolyseurs alcalins avec une capacité de production supérieure à 25 kgH₂/heure.⁵

Le coût de production de l'hydrogène dépendra notamment du coût de l'électricité utilisée. Le graphique ci-dessous illustre l'évolution du coût de l'hydrogène en fonction du coût de l'électricité pour deux capacités de production d'hydrogène données (kgH₂/jour).

⁵ CAPEX = Investissement initial (capital expenditure); OPEX = Coût de fonctionnement (operational expenditure)

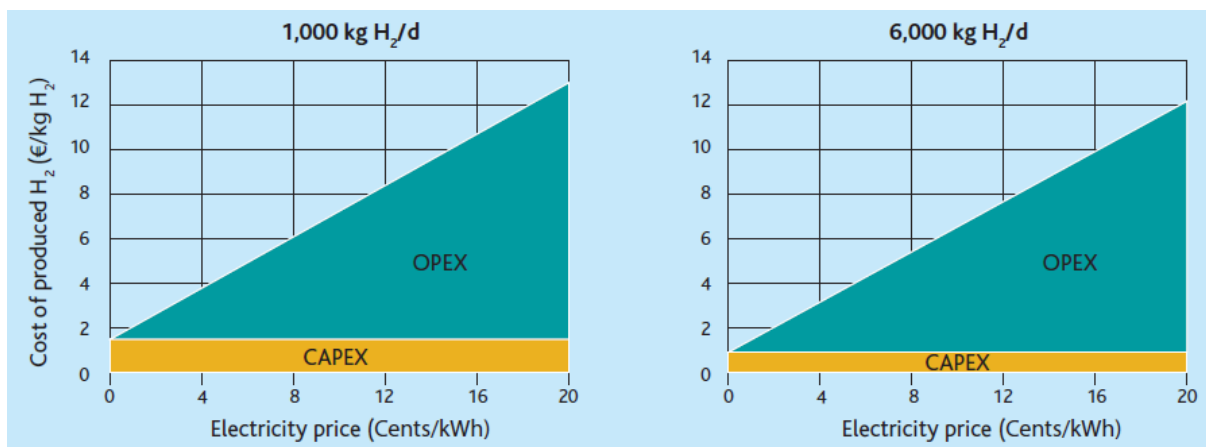


Figure 30 : Coût de l'hydrogène issu d'électrolyse en fonction du coût de l'électricité (source FCH-JU)

On notera qu'il est possible de moduler l'OPEX en prenant en compte la variation temporelle de prix d'électricité, sous réserve de la modulation possible par l'électrolyseur (faible pour la filière alcalin) et du surcoût associé en CAPEX pour un équipement surdimensionné une bonne partie du temps.

3.2.1.5. Avantages et Inconvénients

Avantages	Inconvénients
Maturité	Gestion de l'électrolyte
Coût	Pertes thermique à basse température
Large gamme de puissance	Gestion des variations de production

Figure 31 -Avantages et Inconvénients de la technologie d'électrolyse alcaline

Les électrolyseurs alcalins sont surtout envisagés pour des projets de forte puissance fonctionnant en continu avec peu de variation

3.2.1.6. Tendances

Les recherches dans le domaine portent sur l'augmentation de la densité de courant et des pressions de fonctionnement, ainsi que sur la flexibilité dynamique des unités, pour fonctionner avec des sources renouvelables intermittentes.

En termes de coût, l'industrialisation et l'augmentation de puissance par projet permet d'envisager une baisse de coût significative des montants d'investissement. Toutefois, ces éléments restent estimatifs et sont à corroborer sur le terrain (dans le cas de projets de fortes puissances).

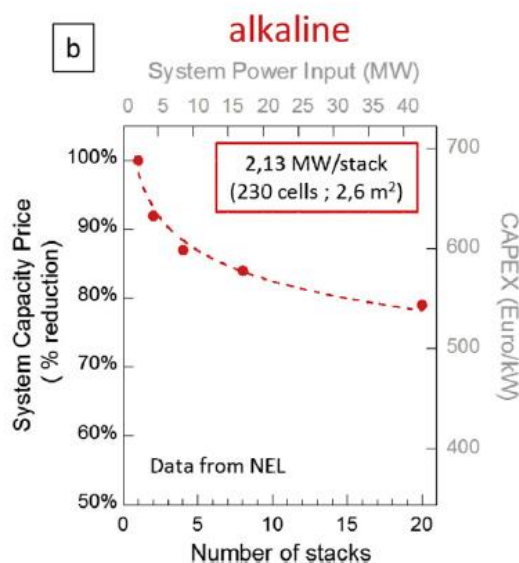


Figure 32 – Projection de réduction des coûts pour les électrolyseurs alcalins Source : NEL et (Joost, 2019)

3.2.2. Electrolyse PEM

3.2.2.1. Principe

Développée à partir des années 1960, la technologie PEM (Proton Exchange Membrane), permet de diviser l'eau pure en hydrogène et en oxygène par l'application d'une tension continue. Plus techniquement, des molécules d'eau sont alors oxydées en oxygène et en protons et des électrons sont libérés. Les protons (ions H⁺) passent par une membrane conductrice en polymère échangeuse de proton et y forment du gaz hydrogène avec les électrons circulant le long du circuit conducteur extérieur

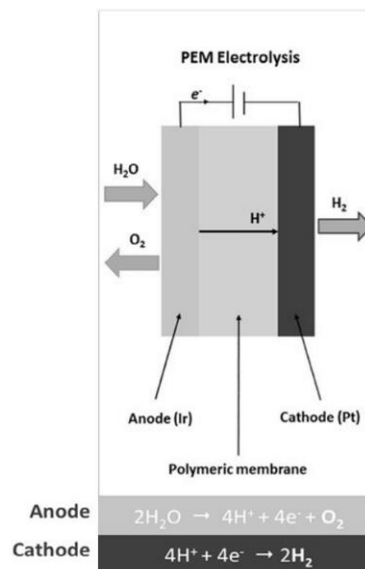


Figure 33 -Schéma de principe et réactions en jeu en électrolyse PEM, (Sapountzi et al , 2017)

La technologie PEM est mature et disponible commercialement, bien que moins répandue que la technologie Electrolyse Alcaline. La technologie est modulaire : les ensembles de plusieurs paires d'électrodes (stack) sont mises en commun pour obtenir des puissances importantes.

Les principaux fournisseurs de PEM sont :

- ITM
- AREVA H2gen
- Ballard
- Proton On site
- Hydrogenics
- HDF (France)
- ANCAN (Chine)

A noter : certains fabricants intègrent des composants d'autres fournisseurs de technologies (HDF intègre des éléments de Ballard pour fournir un système complet).

3.2.2.2. Paramètres techniques

Les paramètres techniques principaux sont :

		PEM
Température	°C	50 - 80
Pression	bar	=<30 ⁶
Efficacité	%	67- 82
Pureté	%	99,999
Production par stack	Nm3/h	< 400
Charge partielle minimale	%	0 – 10
Durée de vie stack	k.heures	60 - 100
Durée de vie du système	an	10 - 20
Temps de démarrage à froid	min	<15
Investissement	€/kW	1400 - 2100

Figure 34 -Tableau des caractéristiques techniques et économiques des projets d'électrolyse PEM, (Marcelo Carmo et al, 2013)

Les rendements et bilan matières sont similaires à l'électrolyse alcaline. Les coûts sont plus élevés en particulier car les électrolyseurs PEM sont mieux adaptés aux petites puissances.

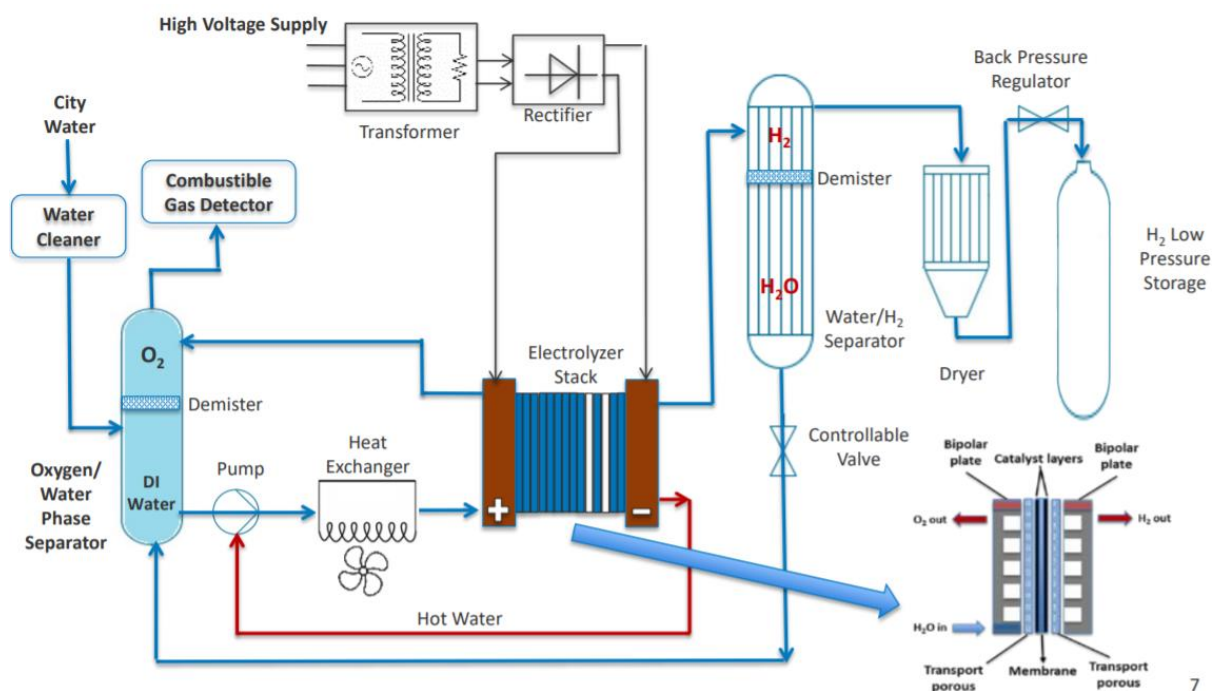


Figure 35 - Schéma de principe d'un électrolyseur PEM avec ses accessoires (Balance of Plant) source DOE

3.2.2.3. Paramètres économiques

En termes de prix de l'hydrogène et de la relation avec le coût de l'électricité, l'électrolyse PEM est très proche de l'électrolyse alcaline (voir page 7)

⁶ Généralement, la pression du H2 en sortie est voisine de la pression atmosphérique

3.2.2.4. Avantages et inconvénients

Avantages	Inconvénients
Flexibilité (en fonction des variations de courant)	Coûts encore élevés
Pureté du H2 produit	Durée de vie du système plus faible
Meilleure densité de courant (moins de matériaux)	Matériaux nobles utilisés
Absence d'électrolyte	

Figure 36 - Tableau des avantages et inconvénients de l'électrolyse PEM

Les avantages de cette technologie sont l'absence d'électrolyte liquide, la compacité, la simplicité de fabrication, la simplicité du design et du fonctionnement, la limitation des problèmes de corrosion, des performances sensiblement supérieures et une moindre influence de la variation des conditions d'entrée (intéressant pour les sources renouvelables intermittentes). Cette technologie permet des temps de réponse dynamique rapides (de l'ordre de la seconde), de larges plages opérationnelles et un niveau de pureté de gaz très élevé (99,999%). Cependant le coût de la membrane polymère et l'utilisation d'électro-catalyseurs à base de métaux nobles, conduisent à des équipements aujourd'hui plus onéreux que les électrolyseurs alcalins de même capacité.

Sans en faire une règle générale, pour les puissances en deçà de 1MW, l'électrolyseur PEM constitue une bonne option, l'électrolyseur alcalin est envisagé pour des projets plus importants, sous réserve d'un fonctionnement relativement continu.

3.2.2.5. Tendances

Les experts prévoient une baisse des coûts plus forte vers 600 €/kW à long terme (sans toutefois être plus compétitif que l'électrolyseur alcalin).

3.2.3. Pyrogazéification

Ce paragraphe traite explicitement de pyrogazéification de biomasse. Les procédés peuvent en théorie fonctionner avec d'autres sources carbonées (déchets hétérogènes, déchets plastiques, pneus usagés, bois faiblement adjuvanté (catégorie B)), avec des difficultés liées à la variabilité des intrants, des rejets (notamment gazeux) associés et de la maîtrise des conditions d'exploitation des procédés. Le terme CSR pour Combustible Solide de Récupération désigne les déchets triés / préparés / qualifiés. La (pyro)gazéification de CSR est une des voies de valorisation envisagée.

A l'opposé d'une combustion classique en chaudière (en excès d'air), la (pyro)gazéification se produit en défaut d'oxygène, l'agent oxydant pouvant être de l'air ou de l'oxygène.

3.2.3.1. Principe

La pyrogazéification permet de transformer un matériau carboné en un mélange gazeux contenant principalement CO + H2 (et également CO2, CH4, goudrons) appelé syngaz ou gaz de synthèse. Elle s'applique préférentiellement aux biomasses sèches (déchets de bois, résidus agricoles solides peu humides type pailles).

La pyrogazéification regroupe un ensemble de transformations thermo-chimiques, décomposées en quatre étapes principales à savoir le séchage, la pyrolyse, le reformage des produits de pyrolyse et la gazéification du résidu carboné. Selon certains paramètres (gisement converti, choix des températures, conditions opératoires appliquées, etc.), le gaz de synthèse formé peut contenir le composé H2 en forte proportion.

- **Pyrolyse**

Après avoir été débarrassé d'une partie de son contenu en eau lors du séchage, le matériau solide est décomposé par craquage thermique au cours de la pyrolyse. La pyrolyse consiste à les chauffer à des températures généralement comprises entre 350 et 650°C en l'absence d'oxygène, (ou en présence d'une très faible quantité d'oxygène ou d'air, destinée à apporter, par combustion très partielle, l'énergie nécessaire au processus de pyrolyse).

Les produits résultants peuvent alors être regroupés en trois catégories correspondant à une fraction gazeuse condensable (huile de pyrolyse), une fraction gazeuse non condensable et un résidu solide (appelé char).

- **Gazéification**

La gazéification (ou pyrogazéification) des déchets consiste à les chauffer à des températures comprises généralement entre 900 et 1 200 °C en présence d'une faible quantité d'oxygène (qui peut être apportée par l'air, de l'air enrichi en O₂, du dioxygène pur (O₂), du gaz carbonique [CO₂] ou de la vapeur d'eau). En dehors de la fraction minérale du déchet et d'une petite quantité de carbone fixe non converti qui constituent le résidu solide, l'ensemble du déchet est ainsi converti en syngaz.

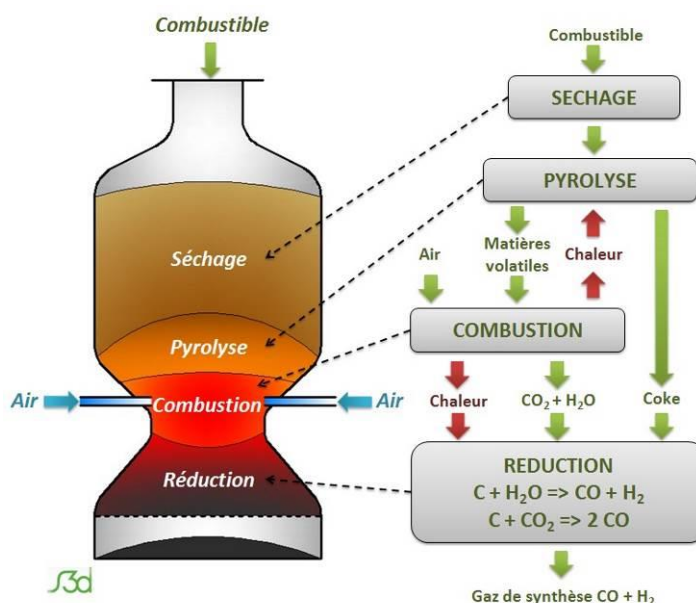


Figure 37 -Principes de gazéification. Source S3D et [www. gazéification.info](http://www.gazéification.info)

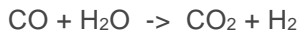
Le syngaz produit contient un mélange CO, H₂, CO₂, CH₄ ainsi que d'autres intermédiaires de réactions, possiblement des goudrons (tars) et du N₂ (en particulier pour la gazéification à l'air).

	Co-Courant et étagé (moyenne [2], [7], [11])	Contre-Courant (B&W Volund, Harboore)	Lit fluidisé dense (Foster Wheeler, Varnamo)	Double lit fluidisé (DFB, Gussing)	Lit entraîné (Choren)
Agent oxydant	Air	Air	Air	Vapeur d'eau	Oxygène
H ₂ (%vol)	15 – 20	19	9,5 – 12	35 – 45	34,6
CO (%vol)	15 – 25	22,8	16 – 19	20 – 30	38,3
CO ₂ (%vol)	10 – 15	11,9	14,4 – 17,5	15 – 25	23,5
CH ₄ (%vol)	< 3	5,3	5,8 – 7,5	8 – 12	0,4
N ₂ (%vol)	45 – 55	40,7	48 – 52	3 – 5	1,8
Goudrons (g/Nm ³)	< 1	80	9,5 – 12,7	1,5 – 4,5	< 0,001
PCI (MJ/Nm ³)	4 – 6	6,8	~ 20	~ 9	8,7

Figure 38 - Propriétés moyennes du gaz de synthèse sur plusieurs projets (Ricoul, 2016)

Au-delà de l'étape de gazéification, on notera les étapes de :

- Facultatif : Enrichissement en H₂, notamment par la réaction de « water gas shift », une réaction exothermique avec catalyseur et qui permet de réduire la teneur en CO et de produire du H₂ :



- L'épuration du syngaz, notamment vis-à-vis du contrôle des rejets, de la purification des produits, voire de la séparation H₂ / CO₂

3.2.3.2. Paramètres techniques

Les différentes étapes du procédé sont présentées ci-dessous :

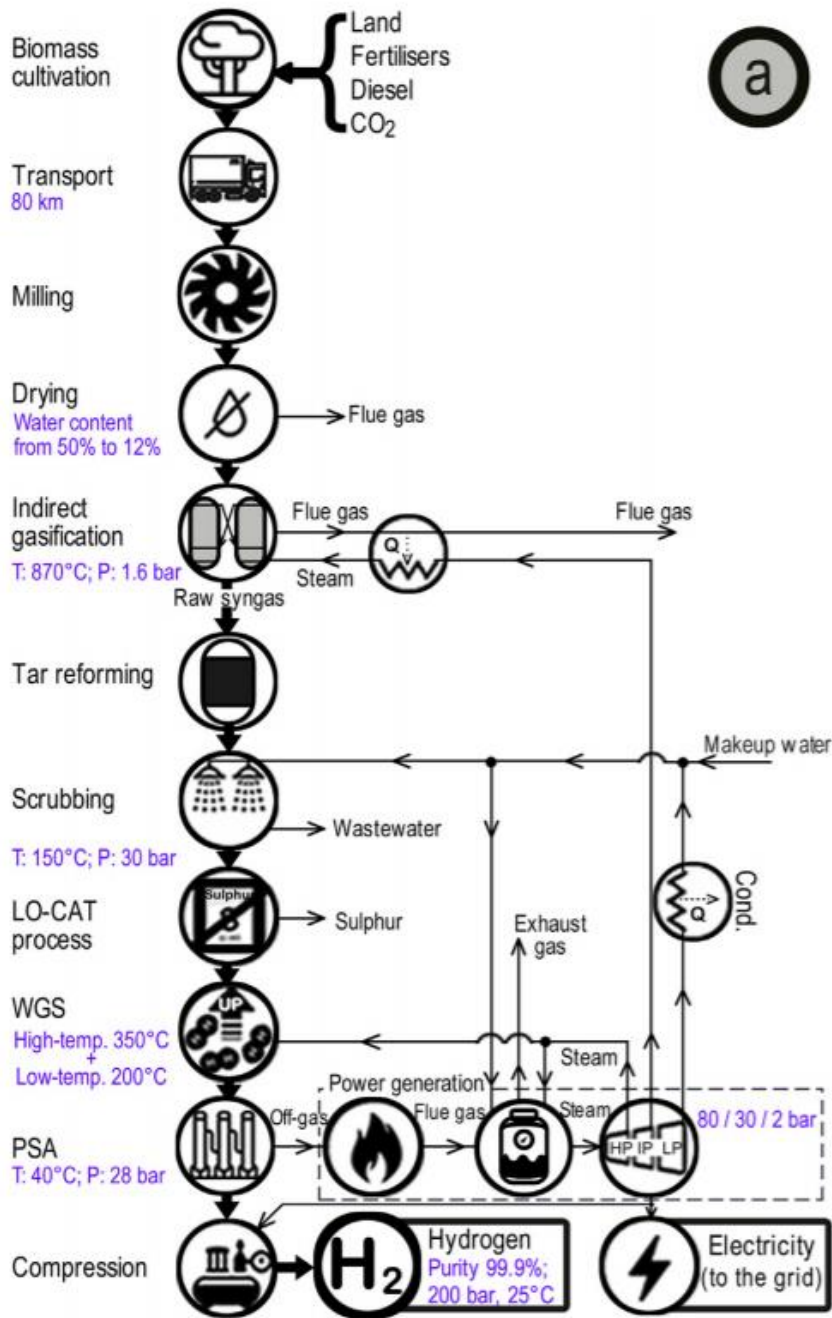


Figure 39 - Vue des différentes étapes du procédé. (Valente et al., 2019)

Pour le même procédé, d'autres auteurs (Mégret et al., 2015) ont réalisé une étude de cas présentant les caractéristiques techniques suivantes pour information :

Combustible		Bois	Bois
Comburant		Air	Air enrichi
Puissance du gazéifieur sur PCI	MW	10	10
PCI du combustible	kJ/kg	18100	18100
Débit de combustible	kg/h	1990	1990
Taux de H2 dans le syngaz	%vol	9,8	24,2
Débit de syngaz	Nm3/h	4580	3430
Débit de H2 dans le syngaz	kg/h	40	74
Débit de H2 produit par reformage	kg/h	4479	0
Débit de H2 produit par shift	kg/h	63,3	84
Débit H2 récupéré après purification	kg/h	148	158
Consommation d'eau process	kg/h	723	896
Rendement H2 massique	%	65%	64%
Rendement énergétique PCI	%	50%	53%
Rendement énergétique global	%	45,20%	47,20%

Figure 40 - Exemples de paramètres techniques de procédé de pyrogazéification (RECORD, 2015)

Les principaux coproduits de ce procédé sont essentiellement la production de cendre (selon le type de biomasse, typiquement 5% sur sec) et du CO₂.

Du point de vue environnemental, un article scientifique (Valente et al. 2019) a comparé le contenu issu d'un H₂ issue d'un procédé Steam Methane Reforming (11,43 kgCO₂/ kg H₂) et d'un H₂ produit par pyrogazéification de biomasse (0,18 kgCO₂/kgH₂) renforçant la pertinence de cette voie de production.

3.2.3.3. Informations générales

Le TRL de la technologie est 6 – 8 pour les applications en biomasse propre, régulière et préparée. Il n'y a pas de blocage technologique, mais des incertitudes sur les performances et les prix de revient de l'hydrogène, sur un marché naissant.

En revanche, pour un gisement hétérogène, il existe encore des réserves à la mise en œuvre de ces technologies.

Une installation de 150 kg/h de H₂ est estimée à 20M€ en CAPEX (RECORD, 2015)

La technologie est actuellement en phase pré-industrielle, avec notamment une offre commerciale appelée HYNOCAR® portée par la société Haffner Energy pour la production d'hydrogène visant les caractéristiques suivantes :

- un hydrogène pur à 99,97% (après épuration et purification)
- une production d'hydrogène vert de 650 kg/jour de H₂
- un rendement énergétique proche de 70%
- un prix de vente cible du H₂ à 5€/kg

D'autres démonstrateurs technologiques en pyrogazéification tels que la plateforme GAYA (St Fons, France), ou le projet GobiGas (Suède) peuvent servir de référence intéressante pour la production d'hydrogène. Ces projets visent toutefois à produire du CH₄, mais le H₂ est un intermédiaire du procédé.

Certaines études considèrent un prix de l'ordre de 3 à 5€/kgH₂ comme une cible pertinente pour cette filière, une fois industrialisée.

Avantages et inconvénients

Avantages	Inconvénients
Large potentiel de déploiement	Plus complexe à exploiter que les autres filières à même maturité (électrolyseurs ou la fermentation sombre), gestion de la biomasse variable en qualité
Faible contenu carbone du H2	Maturité technologique
Peu de matériaux nobles	Une filière longtemps attendu avec des progrès lent
Un coût assez compétitif, pour un projet local	Investissement relativement élevé en CAPEX

Figure 41 – Tableau des avantages et inconvénients de la pyrogazéification de biomasse

3.2.4. Fermentation sombre

3.2.4.1. Principe

Certains microorganismes ont la capacité de dégrader la matière organique en absence d'oxygène. Ces réactions de dégradation de la matière se produisent notamment dans le cadre de procédés de méthanisation. Après une phase d'hydrolyse et d'acidogénèse, où les grosses molécules sont cassées puis réduites en composés plus petits, les substrats organiques sont dégradés en continu jusqu'à la formation de CH₄ et de CO₂.

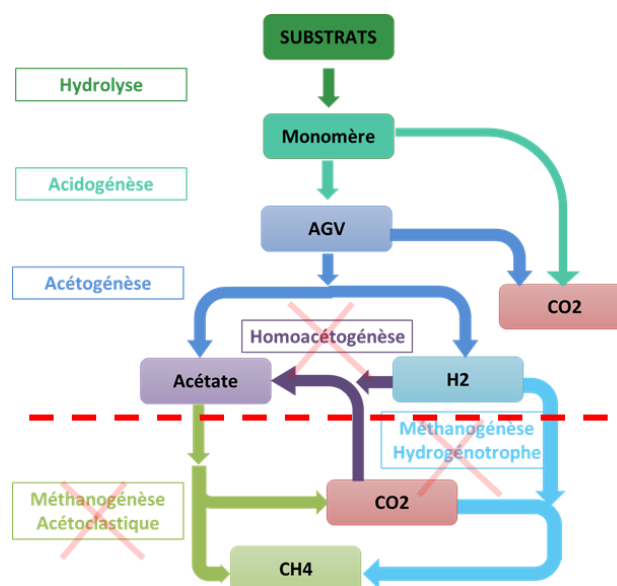
Ainsi, des bactéries anaérobies strictes (i.e. genre Clostridium sp. ou extremophiles du genre Thermotoga sp.) ou anaérobie facultative (Enterobacter sp.) produisent de l'hydrogène par fermentation de la matière organique, l'hydrogène étant un intermédiaire de réactions dans le cadre de procédé de méthanisation.

Dans le cas des bactéries anaérobies strictes, les voies de production principales sont les voies de fermentation des sucres en acétate et en butyrate selon les équations suivantes :

- Voie acétate $C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O \rightarrow 4 H_2 + 2 CH_3COOH + 2 CO_2$
- Voie butyrate $C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2 CO_2 + 2 H_2$

En stoppant l'enchaînement de réactions biologiques, l'objectif de ces procédés est de produire un mélange d'hydrogène H₂ et de CO₂ dans un bioréacteur. Plusieurs voies sont recherchées, dont :

- la transformation d'effluents à très faible siccité, de type eaux de lavages, eaux résiduelles, effluents traités en stations de traitement des eaux ;
- la transformation de déchets organiques humides (par un procédé alternatif à la méthanisation des déchets fermentescibles), avec un taux de matière sèche inférieur à 30% ;



Principe de la fermentation sombre et de l'arrêt contrôlé du processus de digestion (contrôle possible par le pH notamment), (RECORD, 2020)

A noter que ces réactions de dégradations du glucose produisent maximum 4 mole de H₂ par mole de glucose et d'autres intermédiaires. Les couplages entre technologies biologiques sont à l'étude (notamment le couplage fermentation sombre + méthanisation).

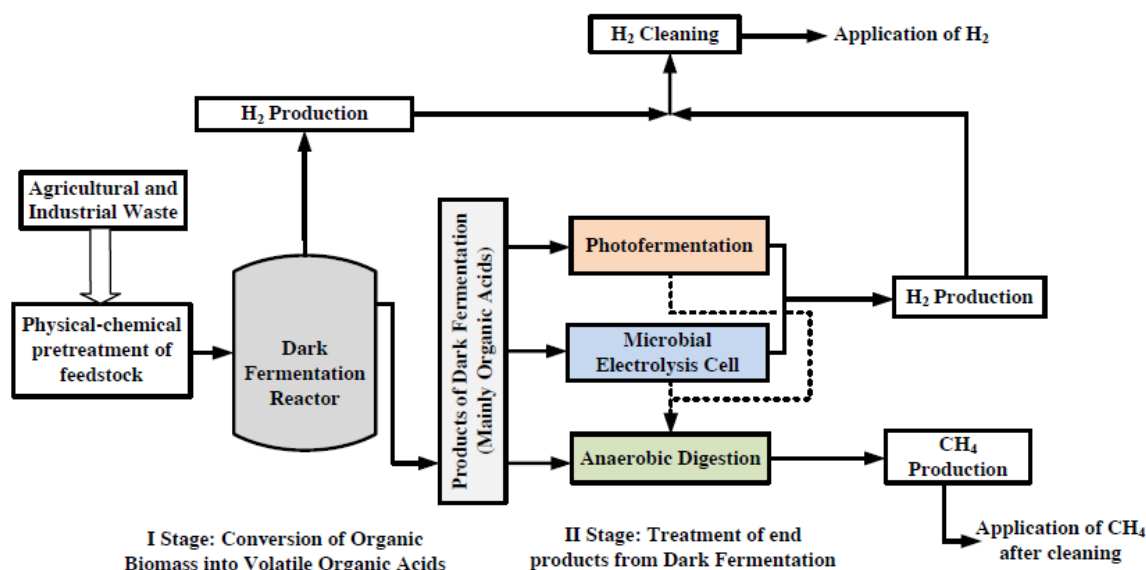


Figure 42 - Couplage des technologies d'après (A. Ghimire, 2015)

Dans le cadre de ces procédés, on favorise la séparation des réactions dans des compartiments dédiés, ou les paramètres opératoires (température et pH) sont modifiés spécifiquement pour favoriser certaines réactions biologiques.

On parle de fermentation sombre car ces procédés ne nécessitent pas de lumière pour être réalisés, permettant donc une mise en œuvre intensive.

Parmi les acteurs, on notera :

- la société ATHENA Innovation et Recherche en Pays de Loire, pour des effluents liquides chargés organiquement ;
- Le laboratoire LBE à l'INRAE à Narbonne, pour tout type de biomasse organique fermentescible ;
- L'université Frédéric II à Naples, Italie ;

3.2.4.2. Caractéristiques techniques

Les résultats attendus de ces procédés sont des mélanges de type biogaz comprenant entre 40 et 90% de H₂ (le complément étant du CO₂), avec un H₂ produit à pression atmosphérique et une pureté faible (présence d'eau de CO₂, de CH₄, de H₂S...) à traiter ultérieurement.

Par analogie avec les unités de méthanisation existantes, on peut envisager dans le futur des projets de quelques centaines de kW à quelques MW de puissance (soit de quelques dizaines à quelques centaines de Nm³/h par unité), fonctionnant en continue.

Ces technologies sont actuellement testées en laboratoire avec un TRL 7, sans réalisation industrielle connue, mais avec un potentiel de déploiement intéressant, par analogie aux technologies de méthanisation.

Il n'existe pas à notre connaissance de niveau de prix pour cette technologie qui n'est pas encore mature industriellement.

3.2.4.3. Avantages et inconvénients

Avantages	Inconvénients
Couplage possible avec d'autres technologies biologiques	Maturité technologique faible
Ne nécessite pas de lumière	Faible productivité de H ₂ par substrat organique
Fonctionnement « rustique » et robustes des procédés biologiques	Coproduit du CO ₂ ⁷
	Compromis robustesse / performance en fonction des sélections de microorganismes

Figure 43 - Tableau des avantages et inconvénients de la fermentation sombre

3.2.5. SMR (Steam Methane Reforming) - vaporeformage du méthane

3.2.5.1. Principe

Dans les procédés de raffinage classiques, l'hydrogène est produit massivement par vaporéformage du méthane et est utilisé pour différentes opérations de transformation et de désulfuration des produits pétroliers.



Figure 44 - Vue d'un vaporéformeur conventionnel à combustion de gaz, source Haldor Topsoe

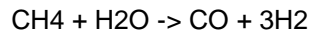
Dans le procédé de reformage à la vapeur - ou vaporeformage, on distingue généralement 3 étapes :

- **Phase 1 - Reformage catalytique**

Une charge d'hydrocarbures dé-sulfurisée (gaz naturel, gaz résiduaux de raffinerie, gaz de pétrole liquéfié ou naphta) est préchauffée, mélangée à la vapeur puis éventuellement pré-réformée avant de

⁷ CO₂ résultant naturellement de la dégradation de la matière organique.

passer sur un catalyseur produisant ainsi un mélange (appelé syngaz - gaz de synthèse) d'hydrogène (H₂), de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde de carbone (CO₂), selon la réaction :



Cette réaction est endothermique et un apport de chaleur nécessaire, généralement apporté par la combustion d'une partie des entrants.

Le cœur du réformeur se présente sous la forme d'un four comprenant une centaine de tubes réacteur de 10m de long et chargé en catalyseur (Nickel)

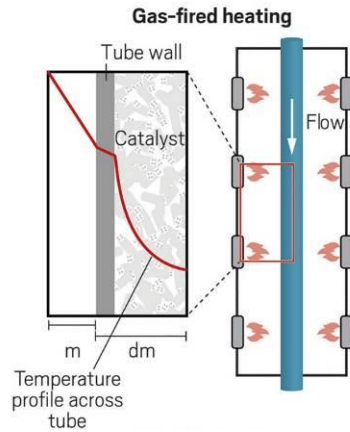
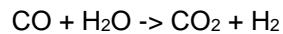


Figure 45- Schéma de principe d'un tube de réformeur. Source Harold Topsoe, Science (2019)

- **Phase 2 - Conversion Water Gas Shift (WGS) catalytique**

Le monoxyde de carbone est ensuite converti par la vapeur en hydrogène et dioxyde de carbone dans un réacteur de shift (avec catalyseur)



Cette réaction est exothermique.

- **Phase 3 - Epuration**

Le mélange CO₂ + H₂ est ensuite épuré pour produire un H₂ à pureté élevée.

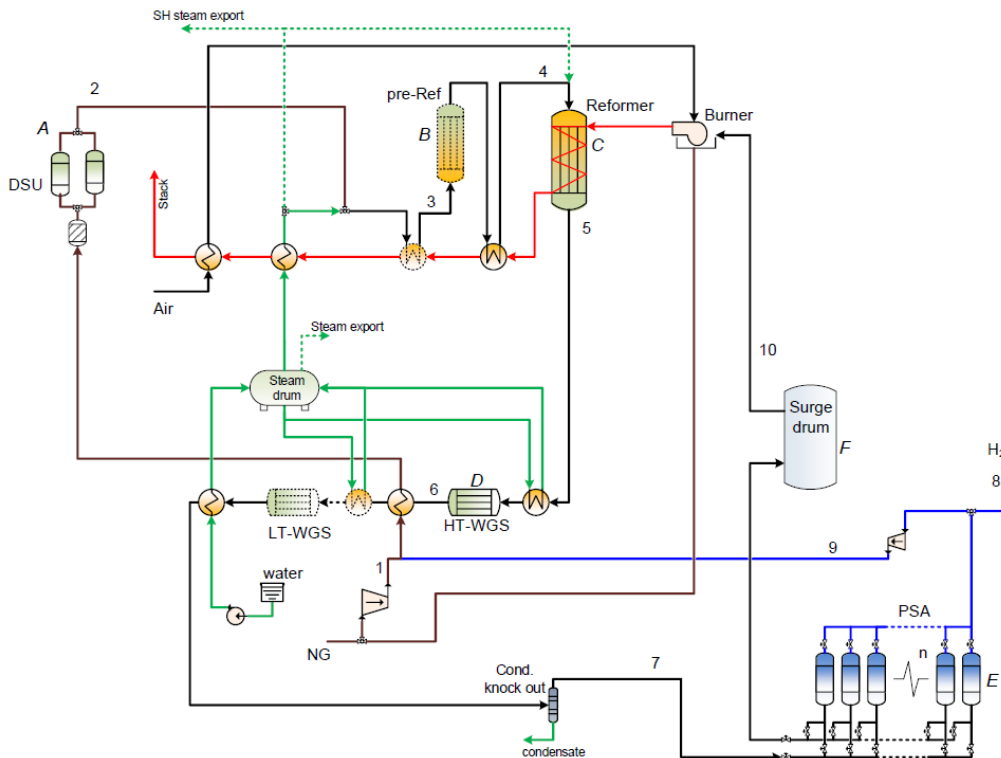


Figure 46 - Schéma de principe d'un procédé SMR de large puissance – (Guandalini et al, 2016)

Lecture : le Gaz Naturel (NG), éventuellement mélangé à de l'hydrogène est purifié dans une unité DSU, puis mélangé avec de la vapeur et acheminé dans un réformeur (réacteur C), éventuellement avec un pré-réformeur (B). La réaction se produit dans des conditions typiques de $T = 850^{\circ}\text{C}$ et $P = 25$ bar. Un brûleur mélangeant de l'air comburant et un combustible fournit la chaleur pour permettre la réaction.

Les gaz chauds sont refroidis pour permettre la production de vapeur avant les étapes de conversion à l'eau (WGS) typiquement à $T = 350^{\circ}\text{C}$, pouvant comporter une étape Haute Température et une étape Basse Température. Le circuit vapeur comporte un ballon (steam drum). Le mélange H_2/CO_2 est évacué de ses condensats puis passe dans un circuit d'épuration de type Pressure Swing Adsorber (PSA) où l'on sépare le CO_2 du H_2 ($T = 40^{\circ}\text{C}$ et $P = 22$ bar). Celui-ci peut ensuite être exporté ou en partie recirculer pour les besoins du procédé.

Point	P [bar _a]	T [°C]	F [°]	Composition (% molar)								Notes
				C _x H _y	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂	H ₂ S	
1	17 ÷ 37	120 ÷ 150	0.37 ÷ 0.41	94 ÷ 100	–	–	<2	–	<0.1	<5	<1	Flammable
2	16 ÷ 36	300 ÷ 400	0.37 ÷ 0.41	94 ÷ 100	<3	–	<2	–	<0.1	<5	<1 ppm	Flammable
3	16 ÷ 36	400 ÷ 600	1.4 ÷ 2	20 ÷ 28	<1	–	<1	72 ÷ 80	–	<1	<1 ppm	Flammable
4	16 ÷ 36	600 ÷ 700	1.5 ÷ 2.1	16 ÷ 22	6 ÷ 11	<0.1	1 ÷ 3	68 ÷ 72	–	<1	<1 ppm	Flammable
5	13 ÷ 33	800 ÷ 920	2.1 ÷ 2.8	0.4 ÷ 5	45 ÷ 48	7 ÷ 9	5 ÷ 7	35 ÷ 39	–	<1	<1 ppm	Flammable/toxic
6	11 ÷ 31	400 ÷ 440	2.1 ÷ 2.8	0.4 ÷ 5	51 ÷ 55	1 ÷ 3	11 ÷ 13	29 ÷ 33	–	<1	<1 ppm	Flammable/toxic
7	10 ÷ 30	30 ÷ 60	1.4 ÷ 1.9	0.6 ÷ 7	73 ÷ 79	2 ÷ 4	16 ÷ 18	0.1 ÷ 0.9	–	<1	<1 ppm	Flammable/toxic
8	9 ÷ 29	30 ÷ 60	0.9 ÷ 1.4	<0.1	Gr. 5.0	<0.2	<0.2	<0.1	–	<0.2	–	Flammable
9	10 ÷ 37	30 ÷ 60	<0.02	<0.1	Gr. 5.0	<0.2	<0.2	<0.1	–	<0.2	–	Flammable
10	1 ÷ 1.5	10 ÷ 40	0.5 ÷ 0.8	2 ÷ 17	21 ÷ 42	6 ÷ 10	39 ÷ 60	0.3 ÷ 3	–	<0.6	–	Flammable/toxic

Bold: assumptions from literature data.
^a All flows are in Nm³/h relative to a production of 1 Nm³/h of hydrogen.

Figure 47 - Conditions opératoires d'un procédé SMR (Guandalini et al, 2016)

L'intégration énergétique de ce procédé aux autres flux disponibles en raffinerie permet d'optimiser les performances énergétiques, notamment via la valorisation à haute température de vapeur externe et la combustion de résidus pétroliers à faible valeur ajoutée.

Les unités de forte puissance produisent ainsi de 10 à 250 000 Nm³/h de H₂.

La technologie est amplement mature commercialement avec un TRL 9.

Autres technologies :

Le procédé de reformage vapeur du méthane existe dans de nombreuses variantes. Il peut être important d'évoquer le procédé ATR (Auto-Thermal Reformer), au sein duquel, l'énergie thermique est apportée par la combustion in-situ du CH₄ en présence d'oxygène.

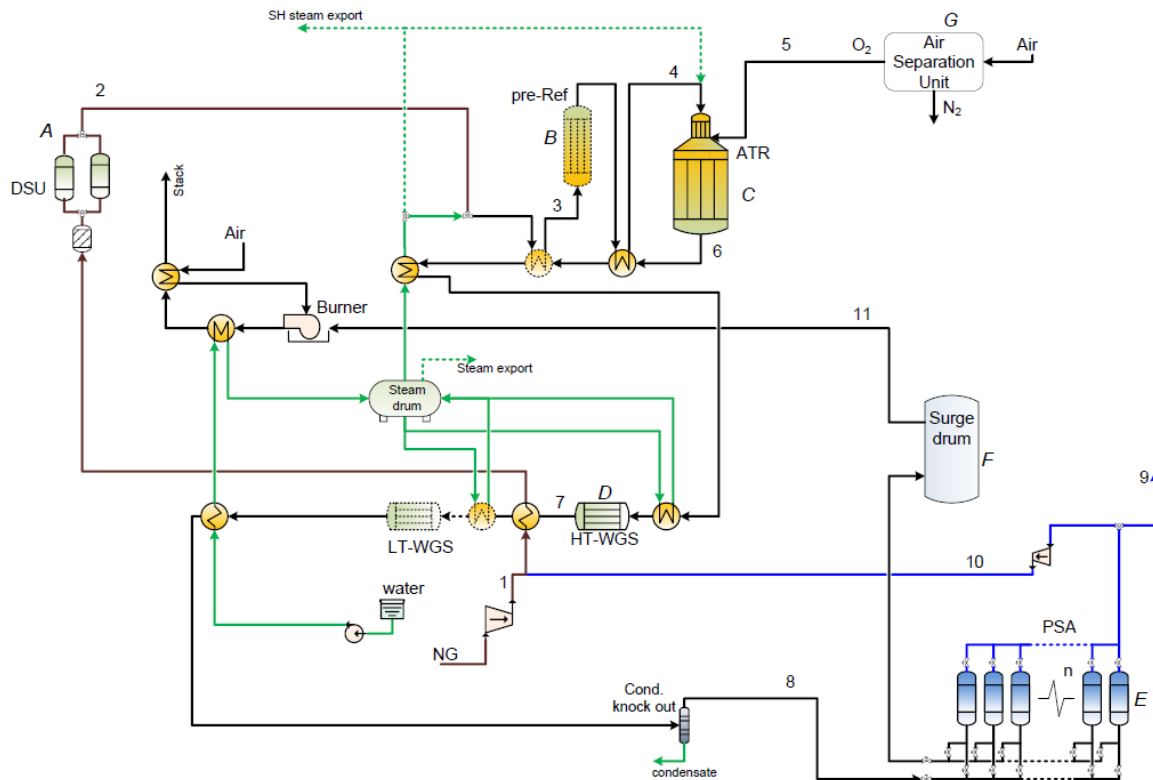


Figure 48 - Schéma de principe d'un procédé ATR de large puissance (Guandalini et al, 2016)

Le mélange d'hydrocarbure est introduit dans le réacteur et mélangé avec la vapeur et une quantité d'oxygène ou air en défaut. Le réacteur ATR comporte 3 sections différentes : combustion, zone thermique et zone catalytique. Dans la première section, une combustion en régime turbulent fournit de la chaleur pour la réaction endothermique. Les réactions de réformage vapeur et de conversion eau-gaz (WGS) démarrent à haute température dans la seconde zone, puis sont finalisées dans la dernière partie, en présence d'un catalyseur à base Nickel.

Cette technologie permet de fonctionner à plus haute pression (jusqu'à 70bar) et plus haute température (près de 1000°C) et pour des installations plus compactes avec une demande en vapeur plus faible. L'utilisation d'oxygène est plus complexe à mettre en œuvre mais permet de réduire le chauffage de N₂, cette dépense énergétique étant inutile sauf dans le cas de production d'ammoniac associée.

3.2.5.2. Bilan énergétique

Le bilan énergétique dépend de la configuration de l'unité et de son intégration énergétique, mais peut-être considéré entre 60 et 80%.

Les flux entrant/sortant sont essentiellement les débits de CH₄, de H₂ et de vapeur, la consommation d'électricité étant mineure, on peut considérer que ce bilan énergétique est proche du bilan énergétique en énergie primaire.

A noter que du point de vue des indicateurs Temps de retour Energétique (E-ROI) et du Payback énergétique (EPT), la production d'Hydrogène par SMR est relativement bien positionnée, en particulier par rapport à d'autres filières renouvelables.

Certains auteurs (Carlos E. Gómez-Camacho et al. 2019), considèrent un EROI de 2.47 et un EPT de 8.09 ans pour la production de H₂ par SMR.

3.2.5.3. Bilan environnemental

Cette activité dégage entre 6.6 et 11 kCO₂ par kgH₂ produit, dont entre 17 et 41% provient de la combustion (pour la production de chaleur).

Des scientifiques estiment que l'empreinte de cette activité est associée à 3% des émissions de CO₂ dans le monde et à la moitié de la production des ~70 MT de H₂ utilisée dans le monde.

Dans le plan national du déploiement de l'hydrogène (Ministère de la transition écologique et solidaire, Juin 2018), cette voie représente 41,1% de la part de l'hydrogène produit en France, 95% aux USA et près de 50% dans le monde.

3.2.5.4. Eléments principaux de coûts

Le prix de l'hydrogène en raffinerie est fortement lié au coût d'approvisionnement en CH₄. Différentes sources indiquent un prix de revient de l'ordre de 1 à 2€/kgH₂ distribué à très courte distance.

Des modules de reformage à « petites » échelles commencent à voir le jour afin d'éviter les coûts de transport depuis les sites de production vers les stations de mobilité hydrogène. Les graphiques suivants indiquent les coûts de revient attendus pour ce type d'installations :

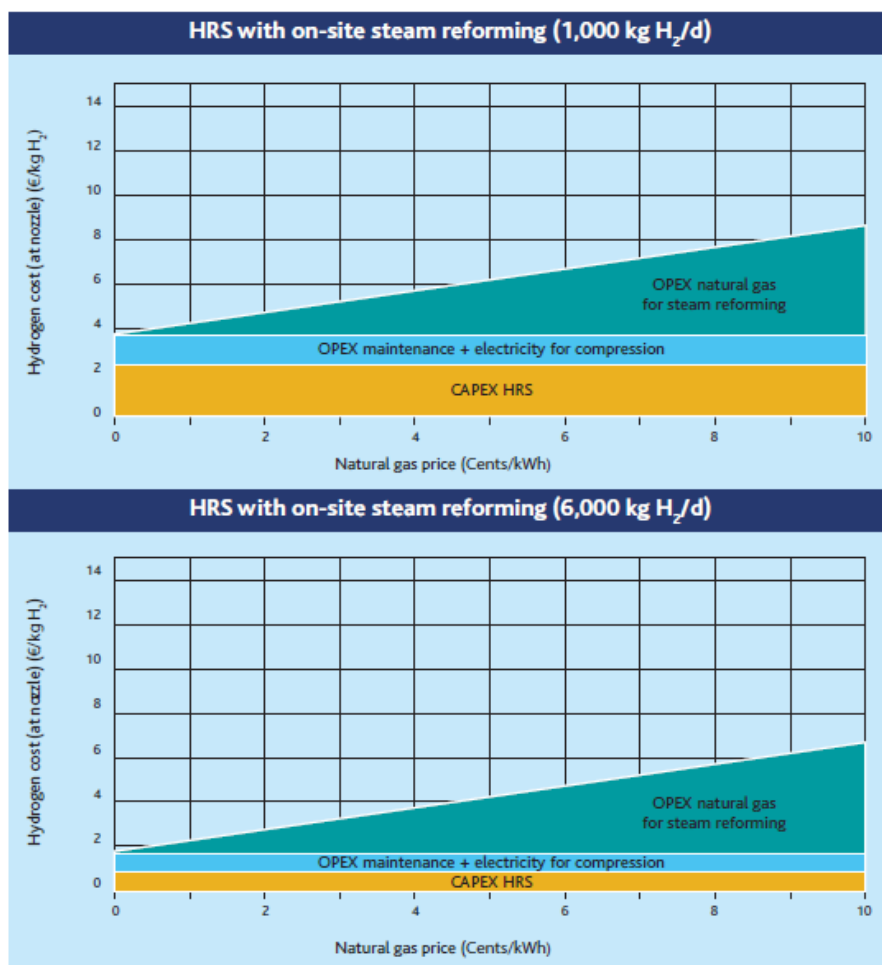


Figure 16: Coûts de revient pour une installation de reformage de gaz naturel sur site (New bus fuel, FCHU-JU)

3.2.5.5. Avantages et Inconvénients

Avantages	Inconvénients
Procédé mature et répandu	Fortes émissions de CO ₂
Faible coût du H ₂	H ₂ d'origine fossile
Pertinence énergétique (E-ROI)	Grandes installations essentiellement

Figure 49 – Tableau comparatif avantages – Inconvénients pour la filière SMR

3.2.5.6. Tendances

Au-delà de l'optimisation continue des procédés sur les aspects consommations énergétiques et coûts, plusieurs tendances sont intéressantes à noter :

- le captage de CO₂ sur les unités de SMR, pour pouvoir produire un H₂ « bleu », décarboné ;
- l'utilisation d'énergie renouvelable électrique pour le chauffage des tubes de SMR, en remplacement de la combustion d'énergie fossile, le développement de cette technologie pouvant à moyen terme réduire les émissions de CO₂ de 20 à 30% pour cette activité (ainsi que d'autres gains opérationnels) ;

3.2.6. Décomposition de méthane (et production de noir de carbone solide)

3.2.6.1. Principe

Selon cette technologie, le méthane est décomposé par une source haute température via en noir de carbone et H₂ selon :



La réaction est endothermique.

La réaction nécessite une source haute température (1200 °C) et peut être favorisée par l'utilisation de catalyseur. Plusieurs voies technologiques sont considérées

3.2.6.2. Réacteur avec torche à plasma (DMD, direct methane decomposition)

Cette voie est parmi les plus avancée pour cette technologie.

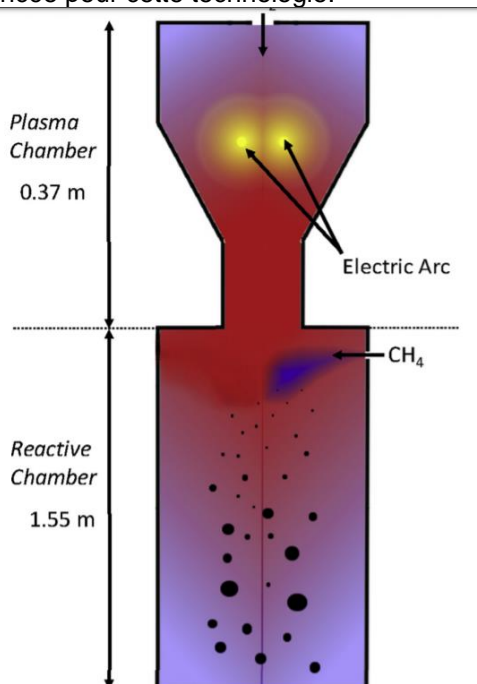


Figure 59 - Schéma de principe d'un réacteur plasma pour la production de noir de carbone et de H₂. (Gautier et al, 2017)

Les premiers essais de la décomposition des hydrocarbures dans un plasma remontent à 1920 (Rose). Le procédé CB&H (pour Carbon Black & Hydrogen) a été développé par Sintef/Kvaerner dans les années 1990 pour la production de noir de carbone et d'hydrogène. Une unité de 20 000 tons/an et 70M NM³ de H₂ a été construite en 1997 mais arrêtée en 2003, pour des raisons liées à la qualité du noir de carbone produit.

Des développements de long terme (plus de 20ans) dans le domaine des torches à plasma ont permis de relancer cette filière technologique. Historiquement, l'hydrogène est un coproduit. Le noir de carbone dispose d'applications dans le domaine des colorants (imprimantes) ou pour les pneumatiques, pour un marché de l'ordre de 12 millions de tonnes par an. En 2020, il est principalement produit principalement à partir de combustion incomplète d'hydrocarbures lourds, représentant plus de 50 M tCO₂/an.

Il existe plusieurs développements (en particulier sur la torche à plasma) pour proposer de nouvelles solutions techniques mettant en avant la production de H₂ décarboné, au même titre que le noir de carbone.



Figure 60 - Usine pilote de la start-up Monolith, Redwood city Californie, source : Monolith Fournisseurs :

- Monolith (sur base technologique développée aux Mines Paristech)
- BASF (unité pilote, avec unité commerciale en 2025)
- Plenesys (start-up basée à Sophia Antipolis, utilise la technologie développée aux Mines Paristech)
- Hiirac

Le TRL de la technologie est 8-9 (une nouvelle industrialisation massive est en place).

3.2.6.3. Autres voies technologiques pour la production de chaleur

Des auteurs rapportent d'autres pistes technologiques en remplacement d'une torche à plasma et notamment :

- **Concentrateur solaire**

Le projet SOLHYCARB (2011) avec un réacteur de pilote à une température entre 1500 et 2300 K, avec pour objectif la décomposition du méthane à plus de 80% pour une production de gaz riche en H₂ (75%) et un débit de 3Nm³/h H₂ et 1kg/h de noir de carbone.

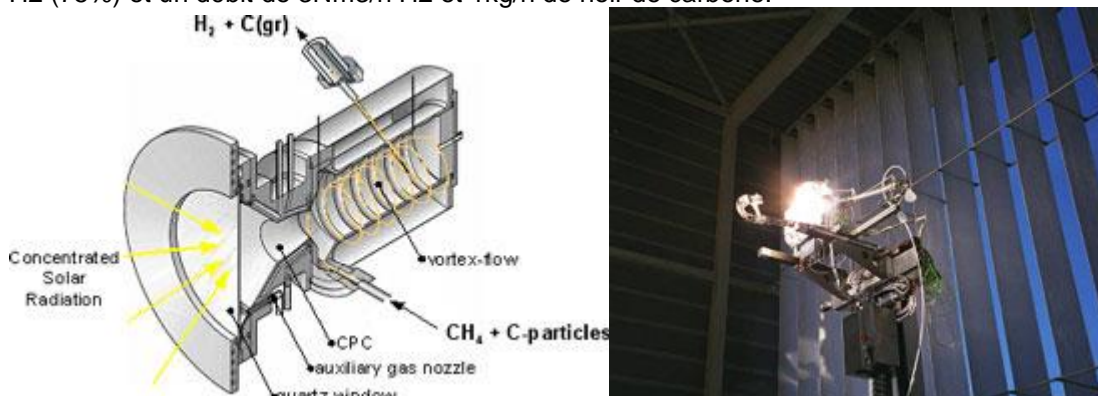


Figure 61 – Concept de réacteur solaire pour la décomposition de méthane, (Flamant et al 2011)

Le TRL de cette technologie est de 5 – 6, avec des perspectives économiques moins évidentes que la Torche à Plasma.

- Source externe de chaleur et utilisation de catalyseur

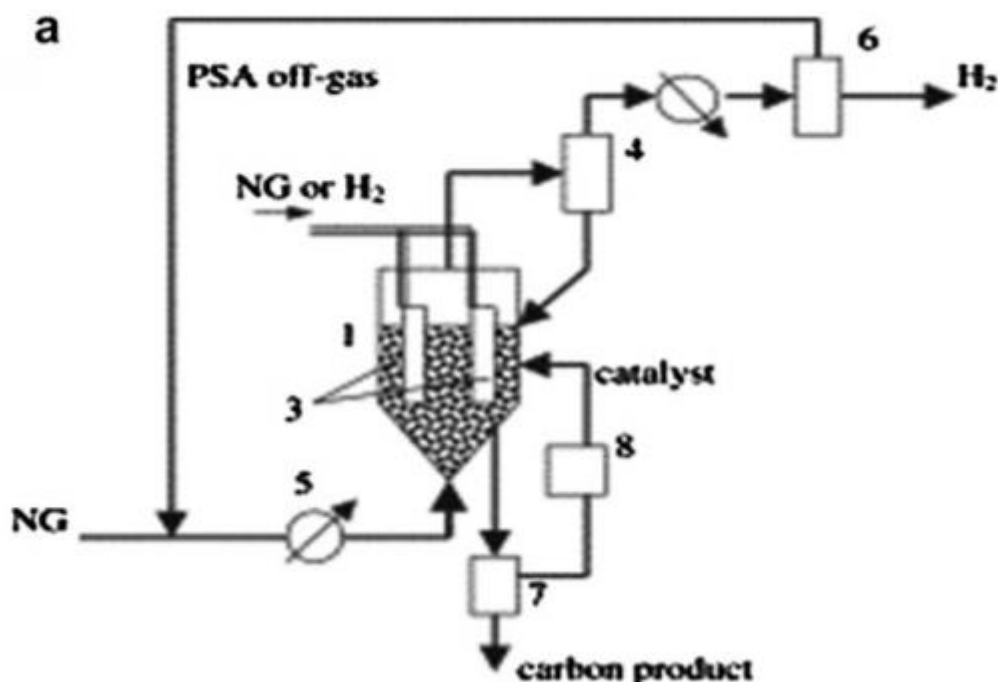


Figure 62 - Exemple de procédé de production de H₂ et de noir de carbone, en présence d'un catalyseur et avec source de chaleur externe, (Abbas et al 2009)

La capacité du procédé à produire un coproduit valorisable et avec un coût de catalyseur faible sur une longue durée est déterminante pour le potentiel d'émergence de la technologie.

3.2.6.4. Données techniques

Les données ont pour origine une étude de cas de Petrobras.

Débit de CH ₄	1900	kg/h
PCI du gaz	15,4	kWh/kg
Puissance CH ₄ PCI	29260	kW
Puissance thermique (plasma)	6876	kW
Débit de H ₂	476	kg/h
PCI du H ₂	39,4	kWh/kg
Puissance PCI H ₂	18754,4	kW
Débit de noir de carbone	1427	kg/h

Figure 63 – Données techniques de procédés (Labanca (Petrobras) 2019)

La pureté du H₂ produit dépend de la qualité du noir de carbone, un bon compromis sur les 2 aspects représentant un des enjeux technologiques actuels.

3.2.6.5. Bilan énergétique

Sur la base des données récoltées, le rendement énergétique est de 52% (sans compter la valorisation de noir de carbone).

En prenant en compte un rendement de 30% de la production d'électricité sur énergie primaire, le rendement en énergie primaire est de 36%.

Cette voie de production de H₂ (37.8 kJ/kg H₂) est d'un point de vue thermodynamique plus pertinente que le vaporeformage vapeur (63kJ/kg H₂) ou l'électrolyse (285kJ/kg H₂).

3.2.6.6. Bilan environnemental

Par rapport aux émissions actuelles associées à la production de noir de carbone (4kg/kg de noir de carbone), le bilan environnemental du procédé est extrêmement favorable.

Les émissions de CO₂ sont essentiellement liées à l'alimentation de la torche à plasma (et dépendent du contenu en CO₂ du réseau électrique local). On estime ces émissions quasi-neutres en CO₂ (si méthane fossile et électricité décarbonée) voire négatif (si biométhane, estimé à -12 kgCO₂/kgH₂)

3.2.6.7. Données économiques

Les promoteurs de la technologie visent une production d'hydrogène décarbonée de l'ordre de 1 à 3€/kg H₂ (selon les hypothèses), compétitif avec le prix SMR

Le prix du H₂ produit de cette manière dépend du prix du noir de carbone sur le marché.

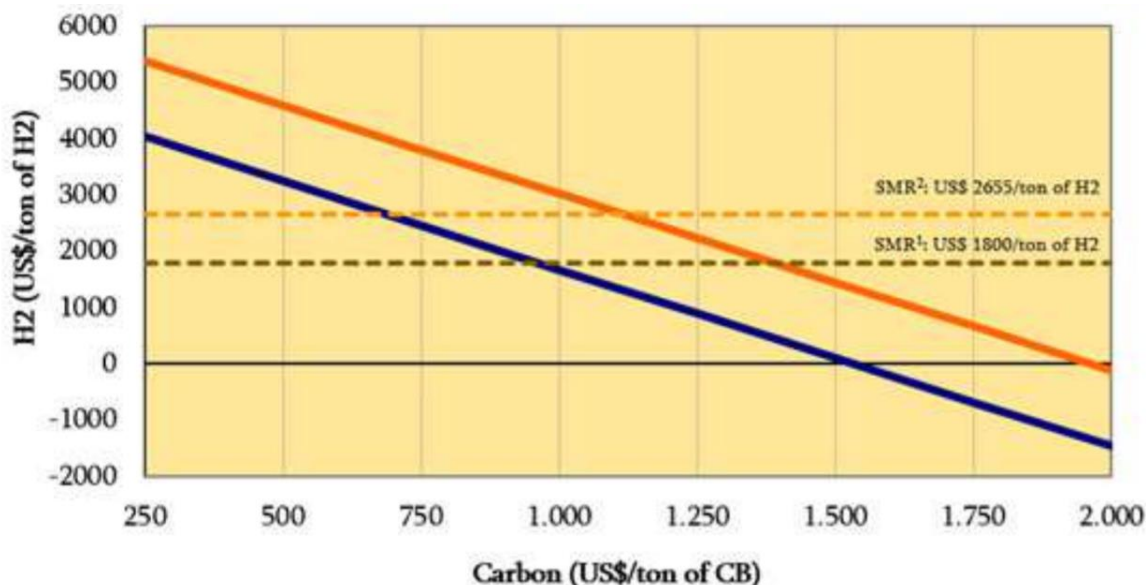


Figure 64 – Sensibilité du prix du H₂ par voie CB&H (Labanca (Petrobras) 2019)

A titre d'information, une unité de 200 000 Nm³/jour de H₂ (21 000 T/an de noir de carbone) est estimée avec un CAPEX de 80 MUSD.

3.2.6.8. Avantages et inconvénients

Avantages	Inconvénients
Procédé au point, nouvelle version en cours d'industrialisation	Prix selon prix du noir de carbone
Faible coût du H ₂	H ₂ d'origine fossile (CH ₄)
Faibles émissions CO ₂	Grandes installations uniquement
H ₂ massif	
Gain CO ₂ complémentaire sur la production de noir de carbone	
Pertinence énergétique (E-ROI)	

Figure 65 – Tableau comparatif avantages – Inconvénients pour la filière CB&H

3.2.6.9. Tendence

Cette voie de production de H₂ est considérée avec fort intérêt comme une alternative à la production SMR.

Avec un marché de noir de carbone de 12 Mt/an, c'est environ 4 MT de H₂ à un coût compétitif et avec une forte plus-value environnementale en matière d'émission de CO₂ qui pourrait être produit, à partir de méthane.

3.3. Principales Filières distribution / stockage

Cette partie présente ainsi les principales solutions technologiques avec le point de vue de l'étude, c'est-à-dire dans la perspective d'une utilisation en méthanation biologique.

Plusieurs vecteurs existent pour transporter, distribuer et stocker l'hydrogène, à des stades de maturité différents et s'adressant à des marchés également très différents. On considère dans cette partie le stockage notamment à des fins de distribution.

La figure 18 ci-dessous rappelle les contraintes du stockage de l'hydrogène à savoir une faible densité énergétique par unité de volume.

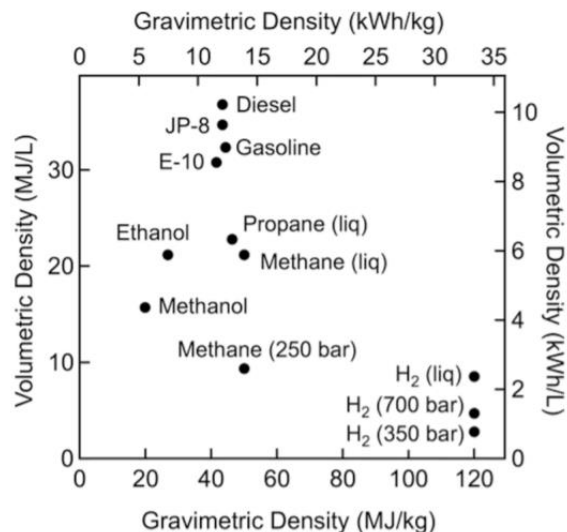


Figure 17 -Densité énergétique massique et volumique pour différents vecteurs énergétiques, source DOE

3.3.1. Stockage gazeux comprimé

- **Principe**

Il s'agit ici de la forme de stockage la plus courante utilisée dans l'industrie. L'hydrogène, à l'état gazeux à pression et température ambiante, est comprimé mécaniquement à l'aide d'un compresseur (à membrane, à piston ou encore ionique). Le gaz est ainsi comprimé à une pression allant de 200 bar à 1 000 bar selon les usages.

Le stockage gazeux consiste à maintenir dans une enveloppe l'hydrogène à cette pression. Un réservoir d'hydrogène comprimé est la plupart du temps constitué d'une première enveloppe (interne) assurant l'étanchéité et d'une deuxième enveloppe (externe) assurant la tenue mécanique.

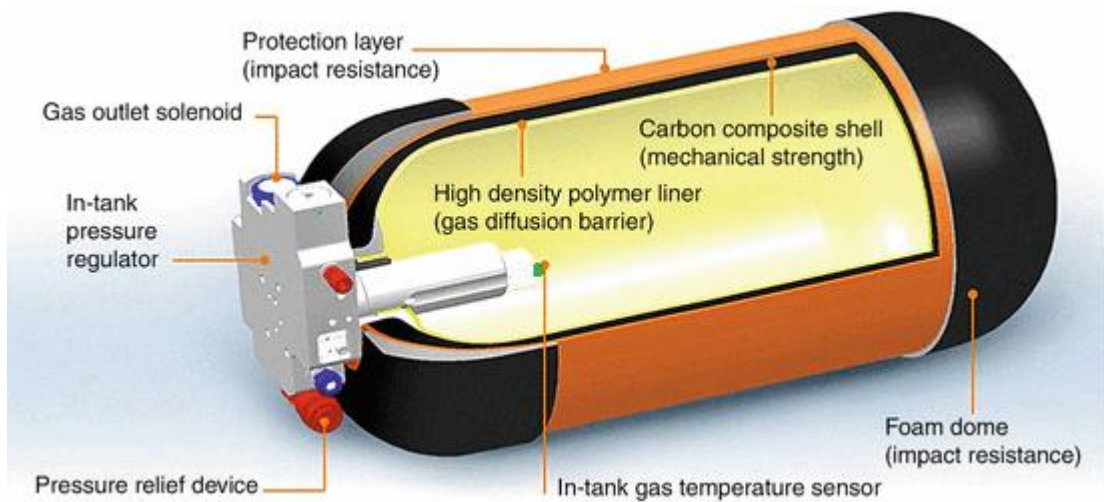


Figure 18 Illustration d'un réservoir d'hydrogène comprimé de type IV (Demirocak, 2016)



Crédit: CEA – Energy Observer

Figure 19 Illustration d'un réservoir d'hydrogène comprimé de type III intégré (bateau) – Source CEA – Energy Observer

- **Eléments techniques**

Plusieurs technologies de réservoir existent :

- Type I : Les fonctions d'étanchéité et de tenue mécanique sont assurées par une seule pièce en acier. Adapté pour les basses et moyennes pressions (200 bar).
- Type II : Le liner interne est en acier. La couche externe est en fibre de carbone ou en fibre de verre. Adapté pour les moyennes pressions (200 bar et 350 bar)
- Type III : Le liner interne est en acier inoxydable ou en aluminium. La couche externe est un mélange de fibre de carbone/composite et de résine époxy. Adapté à la mobilité (350 bar, 700 bar)
- Type IV : Le liner interne est un polymère permettant un allègement de l'ensemble. Développé pour la mobilité (700 bar, besoin de légèreté)
- Type V : Les fonctions d'étanchéité et de tenue mécanique sont assurées par une seule pièce (carbone)

Pression	200bar	350bar	700bar
Densité	12 gH ₂ /LH ₂	26.7 gH ₂ /LH ₂	40 gH ₂ /LH ₂

- **Bilan énergétique**

Une consommation d'énergie électrique égale à environ 15 % du contenu énergétique stocké (pouvoir calorifique de l'hydrogène x masse) est nécessaire pour sa compression (référence 500bar). Cette consommation dépend fortement de la pression amont comme l'illustre le tableau ci-dessous.

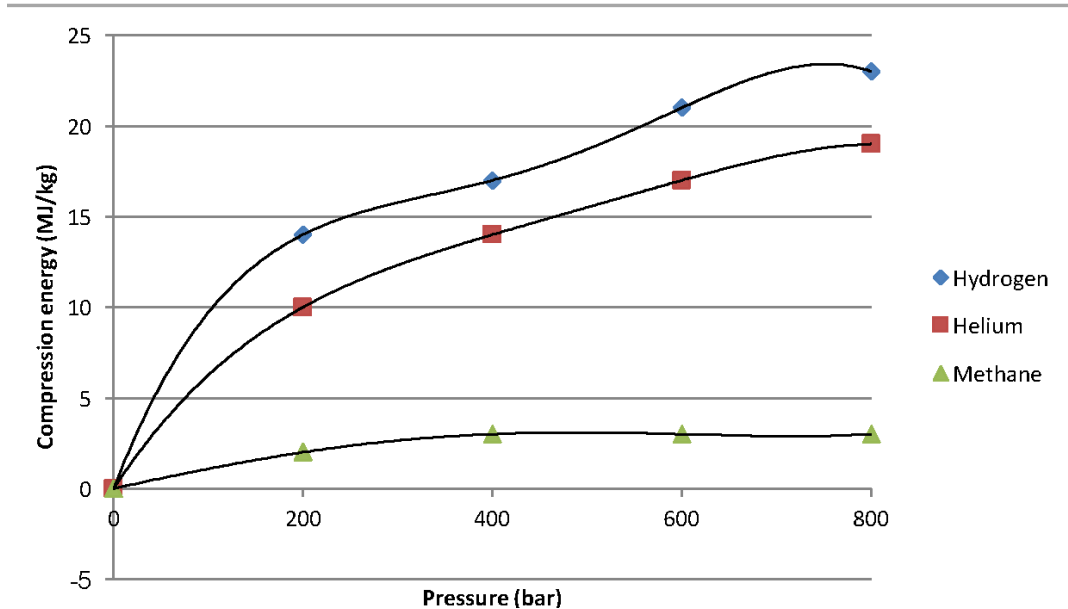


Figure 20 Energie nécessaire à la compression adiabatique de l'hydrogène gazeux (Gupta 2017)

- **Éléments économiques et industriels**

Le coût production des réservoirs est de l'ordre de 1 000 € par kilo d'hydrogène.

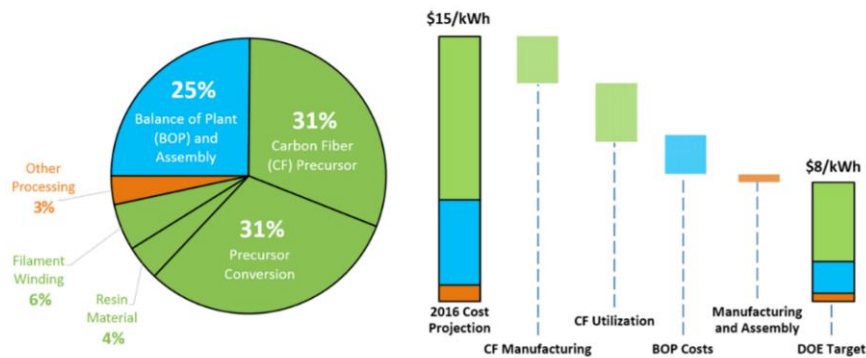


Figure 21 - Perspective de réduction des coûts des réservoirs 700bar - Source DOE

Dans le cas d'un transport de l'hydrogène à des fins de fourniture et non d'usage à bord d'un véhicule, on privilégiera des pressions plus basses au standard de 200 bars.

Le stockage par hydrogène comprimé compte de nombreux fournisseurs, dont :

- En France : Plastic Omnium, Faurecia , MaHytec, Stelia, Raigi, Pragma, Ad Venta, Ullit
- A l'international: Hexagon, Pure Energy, Faber, Dynetec / Luxfer, Quantum, Xperion , Toyota.

- **Avantages et inconvénients**

- Atouts : Cinétique rapide, répandu commercialement en moyenne pression.
- Inconvénients (sûreté) : Sécurité du fait de la haute pression (700 bars). Peu conformables: formes de base cylindriques ou sphériques.

- **Gaz cryocompressé**

Afin d'augmenter encore la densité du gaz comprimé, ce dispositif peut être couplé à un système de refroidissement, permettant de densifier le gaz tout en restant en phase gazeuse pour une même pression.

Il s'agit alors d'un gaz cryocompressé. Le graphique ci-dessous illustre les variations de densité associés à une réduction de température du gaz.

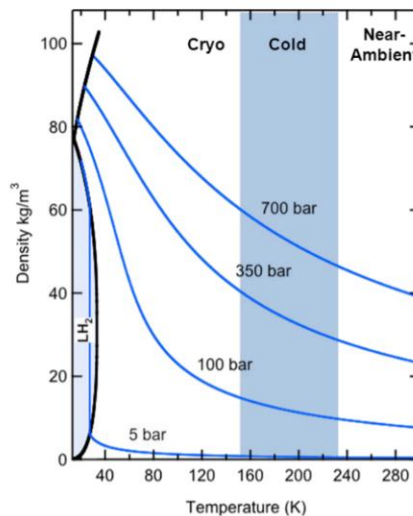


Figure 22 – Impact du refroidissement sur la densité du H₂ comprimé - source DOE

3.3.2. Stockage sous forme liquéfiée

L'hydrogène peut être stocké et transporté sous forme liquéfiée. C'est un moyen adapté pour les applications industrielles à partir de plusieurs centaines de Nm³/h mais pas pour un usage grand public.

- **Éléments techniques**

A la température de - 253°C (20K) et la pression de 1 bar, le H₂ se liquéfie. La densité est alors de 70 kg/m³, équivalente à celle sous forme comprimé.

Cette technologie dispose d'une maturité technologique élevée, avec des utilisations industrielles depuis des dizaines d'année.

Elle est utilisée pour des camions (trailer) de typiquement 4.5 tonnes et est envisagé pour des unités (maritime de plusieurs milliers de tonnes), avec des liquéfacteurs de 5 à 30 t/jour aujourd'hui (et des unités en projets de 100 t/jour).

"Large scale" liquefiers in operation (from 1960 to now)

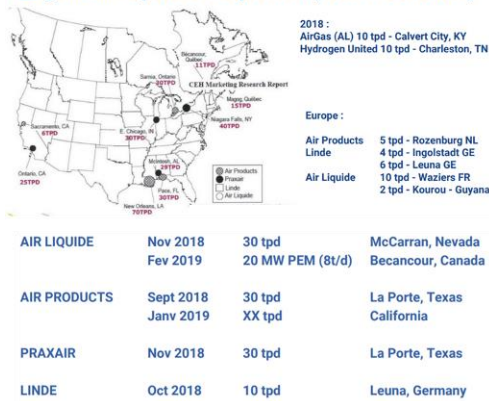


Figure 23 - Vue des infrastructures de liquéfaction et de stockage/transport (en projet) - Source Air Liquide, 2019

• Bilan énergétique

La consommation énergétique de l'opération de liquéfaction est significative, de l'ordre de 12 kWh/kg (projet avant 2012, faible capacité de l'ordre de 5t/jour), à comparer à une valeur énergétique intrinsèque de 33 kWh/kg (PCI). Plusieurs projets ont travaillé à améliorer ces performances (dont le projet Ideality 2013) visant une consommation de 6,4 kWh/kg pour des unités de 50 à 100 t/jour

D'autres améliorations sont envisageables lors de la phase de regazéification du H₂, dont la valorisation du gradient d'énergie thermique par des cycles rankine (source chaude = air ambiant, source froide = H₂ liquéfié).

On notera également les pertes par évaporation (jusque 1 % par jour) due au phénomène de boil-off.

o Parmi les fournisseurs on retrouve les grands acteurs des gaz industriels dont Air Liquide, Linde, Air Product....

Les réservoirs sont typiquement de forme sphérique/cylindriques multicouches: couches de vide / Perlite/mylar. Une grande partie de la complexité des unités réside dans les auxiliaires des systèmes (étanchéité, dispositif de remplissage, dispositif de vidange).

o Atouts: Répandu commercialement dans le contexte industriel, grande capacité volumique

o Inconvénients (sûreté..) : Sécurité contraignante. La liquéfaction à -253°C est complexe à maintenir et nécessite un équipement coûteux. Perte par évaporation (phénomène de boil-off) jusque 1 % par jour.

3.3.3. Stockage par vecteur liquide

L'hydrogène peut être stocké avec un vecteur organique: méthanol, ammoniac, acide formique, ou des molécules plus complexes baptisées LOHC pour Liquid organic Hydrogen Carrier.

• Principe

Dans une unité de chargement, on réalise l'hydrogénation d'un composé vecteur. Cette étape est exothermique. Le composé hydrogéné (généralement sous forme liquide à pression et température ambiante) est transporté, puis est extrait via une étape de déshydrogénation (endothermique). Le vecteur peut ensuite être retourné au site de chargement.

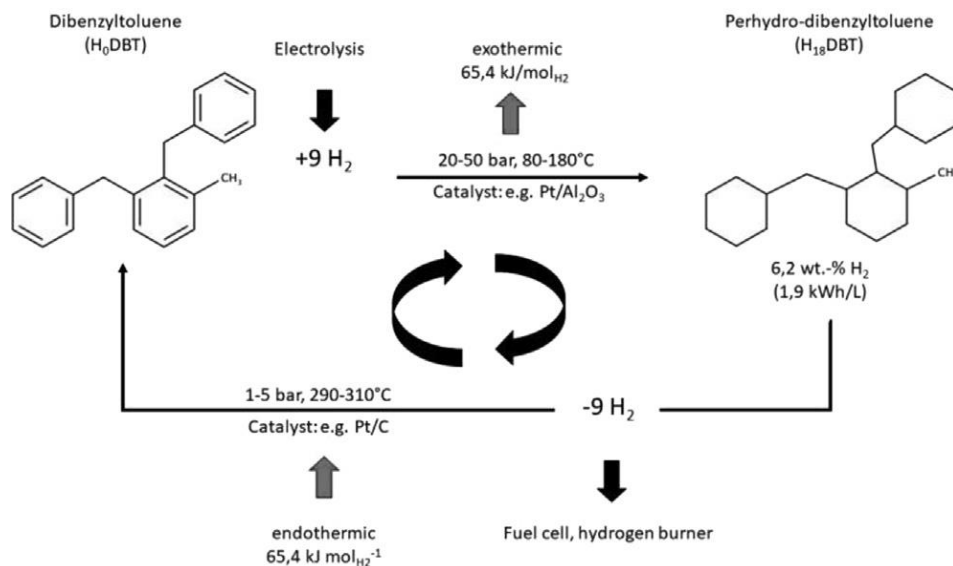


Figure 24 - Principe du stockage/déstockage de l'hydrogène au sein d'un vecteur liquide (ici le H₀DBT / H₁₈ DBT). (Niermann M et al 2019)

Cela nécessite donc 2 « unités » : une à l'expédition et une à la réception.

MCH transporté par navire ou camion

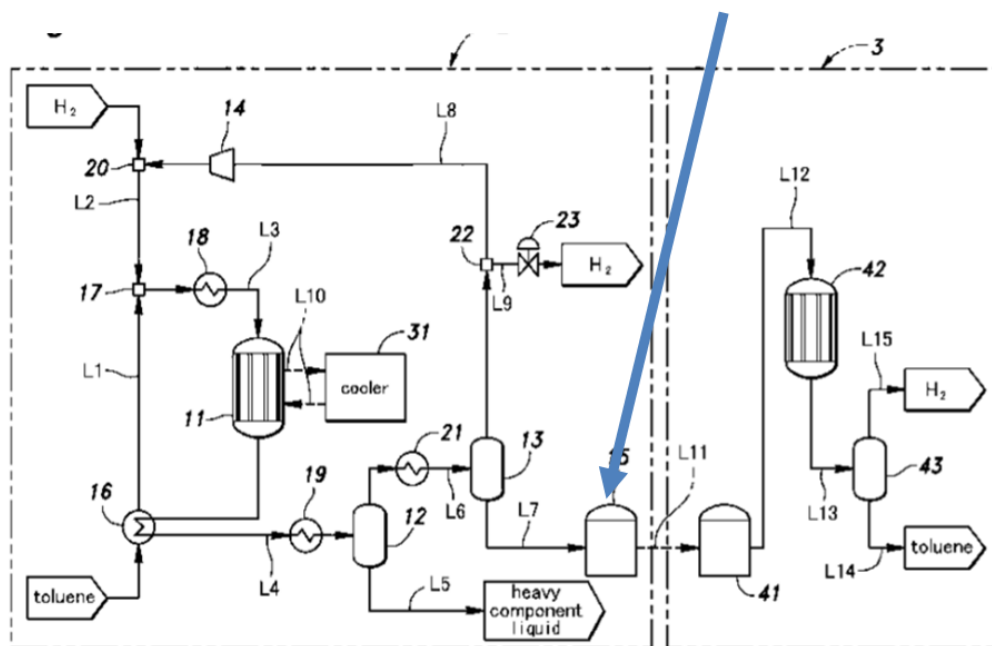


Figure 25 - Schéma de procédé d'une chaîne expédition/réception, d'après brevet Chiyoda (Système de stockage et transport d'Hydrogène et procédé utilisant ce système, EP3103783A1 2016-12-14)

2.2 Demonstration Test of MCH-LOHC Process

(1) Demonstration Plant - Reaction Section

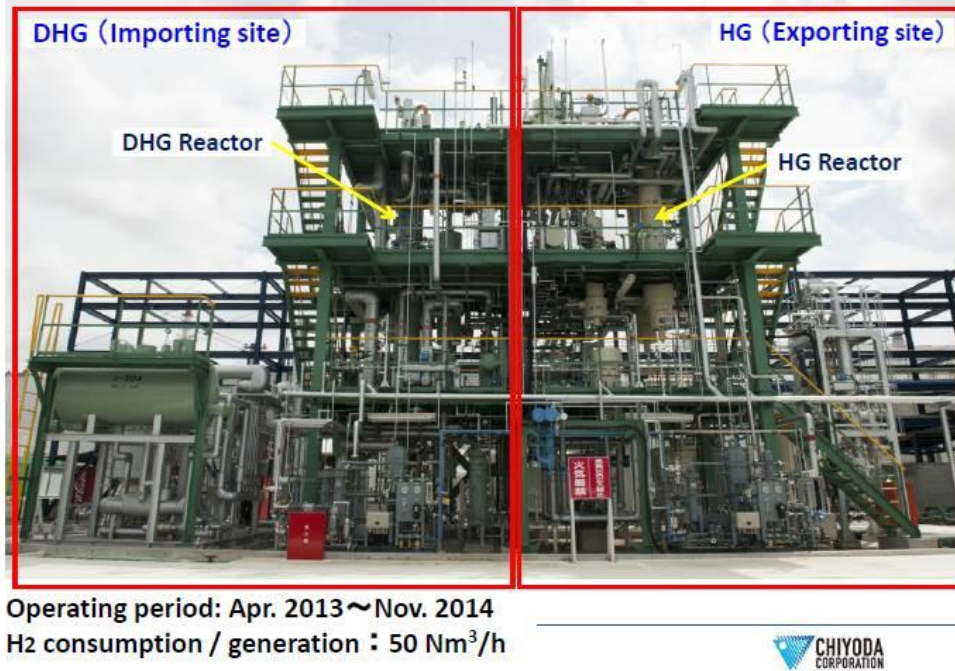


Figure 26 - Usine test de la société CHIYODA pour le couple Toluène/ MethylCyclo-hexane, source CHYODA

Plusieurs vecteurs sont des candidats possibles parmi lesquels :

- CO₂/Acide formique
- Ammoniac (TRL 9)
- Toluène / Methyl-Cyclohexane (TRL 8 ou TRL 9⁸)

Ex acteurs: Chiyoda Corporation (Japon)

- CO₂/Methanol
- (perhydro)dibenzyltoluene. (TRL 8-9)

Ex acteurs: Hydrogenius technology (Allemagne)

- On notera également les technologies de stockage dans un vecteur minéral à base de silice (hydroxyde de silicium) comme dans le procédé de la société Hysilabs (France). Le vecteur est chargé en H₂ sur le site de production d'hydrogène par les équipements appropriés. Il est déchargé en quelques secondes sur le site d'utilisation d'hydrogène sur le site de décharge, par un processus de "carburation", sans contraintes d'équipements lourds. Le vecteur liquide est ramené au site de charge.

Les rendements énergétiques et exergetiques sont similaires avec la filière NH₃ pour la plupart des LOHC, avec quelques variations et de manière générale : un avantage fort pour NH₃ en matière de maturité industrielle, couplé à un inconvénient fort en termes de toxicité/aspects réglementaires.

⁸ on sait hydrogéner/déshydrogéner du toluène depuis longtemps (TRL 9), mais pas dans des conditions technico-économiques compétitives (TRL 8). Le développement de nouveaux catalyseurs (2013 pour CHIYODA) et de nouveaux procédés a relancé des pistes technologiques.

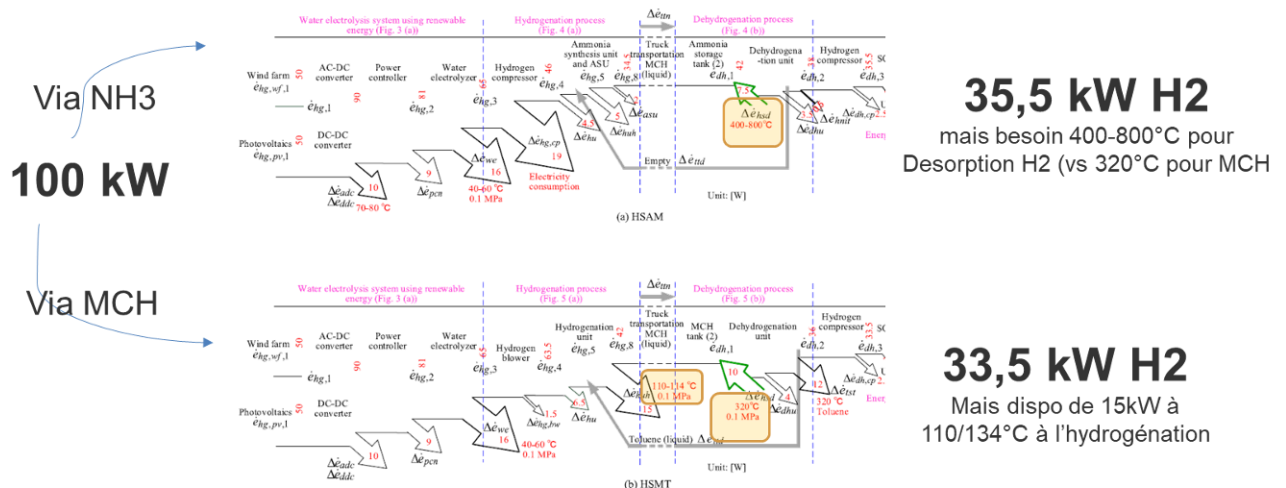


Figure 27 Analyse comparé des flux énergétiques et exergetiques concernant la logistique de transport d'hydrogène par camion sous forme d'ammoniac ou de methyl-cyclohexane, d'après (S.OBARA 2019) (annotations VOLTIGITAL)

- **Analyse technique**

Les vecteurs liquides sont considérés comme une solution pertinente pour le transport longue distance car leur logistique est très similaire à celle des produits pétroliers (pression ambiante, température ambiante) et nécessite relativement peu d'aménagement des chaines de distribution actuelles.

Les facteurs clés d'évaluation de cette technologie sont nombreux : capacité hydrogène, coût des vecteurs, coût énergétique de l'étape de déshydrogénation, cyclabilité (stockage/déstockage), procédés d'hydrogénation/deshydrogénation et catalyseurs associés, températures de réaction.... De nombreux vecteurs sont encore des candidats potentiels.

En l'état actuel de nos connaissances, cette voie de stockage du H₂ ne semble pas adaptée à une distribution pour les cas d'études considérés en biométhanation, en particulier vis-à-vis des investissements nécessaires à la déshydrogénation.

Cette technologie est donc essentiellement une solution pour le transport d'hydrogène.

3.3.4. Stockage solide

Les atomes d'hydrogène peuvent se lier à d'autres atomes/molécules au niveau atomique.

- **Stockage par adsorption**

L'augmentation de la densité de l'hydrogène à la surface d'un solide par l'effet de forces intermoléculaires est une piste pour le stockage de l'hydrogène. C'est un phénomène physique réversible, dépendant des conditions de pression, de température, de l'affinité du matériau avec l'hydrogène et de la surface de contact. L'hydrogène reste moléculaire

On recherche donc un solide très poreux et très divisé, mais également très compact.

Le charbon actif est un candidat (surface de contact plusieurs m² par gramme de charbon) mais ne permet d'envisager qu'un stockage de 2% massique de H₂ à température ambiante.

Dans des composés améliorés (nanotubes de carbones, disposant d'une structure filandreuses très aérées et préparés au préalable) une capacité maximum d'adsorption de 6% massique avec des surfaces spécifiques dépassant 3000m²/g.

Des recherches portant sur des matériaux organométalliques de type MOF (Metal Organic Framework) ont permis de développer des très grandes surfaces spécifiques (plusieurs milliers de m²/g) visant à atteindre une capacité d'adsorption massique de 8% de H₂ à basse température, dans des conditions cryogéniques.

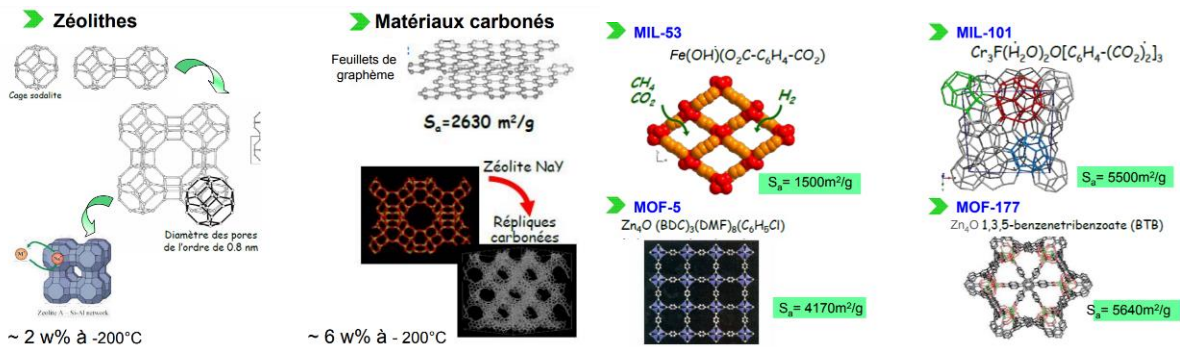


Figure 28 - Comparaison de différents composés pour le stockage par absorption - présentation au Collège de France, (JF. Tarascon 2011)

Ces technologies sont relativement peu matures sur le plan industriel

• **Stockage par absorption**

L'absorption ou chimisorption, est la combinaison chimique réversible de l'hydrogène avec les atomes d'une large variété de métaux ou d'alliages pour former des hydrures métalliques ou complexes hydrogène-métal. Il y a réaction chimique du type :



Ces solutions ont connus plusieurs développements sur le marché, notamment par des unités stockage solide hydru de Magnésium (CEA,CNRS, McPhy) (années 2008).

Un mélange de poudre d'hydru de magnésium et de matériaux de transition est mélangé avec du graphite expansé puis compacté sous forme de galettes, empilés dans des réservoirs cylindriques.

Les matériaux sont choisis pour présenter des cinétiques d'absorption et suffisamment rapide pour une application de stockage de l'hydrogène, et permettre une performance de stockage de 7,6% massique.

L'hydruration est fortement exothermique (problématique d'évacuation de la chaleur). A l'inverse, la déshydruration nécessite un apport de chaleur (typiquement 350 à 370°C).

L'avantage principal du stockage est la stabilité de l'hydrogène sous forme d'hydru métallique et sa densité volumique.

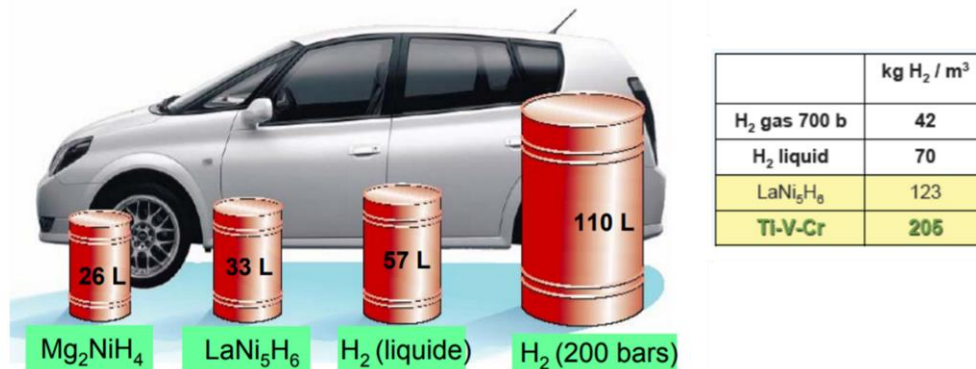


Figure 29 - Comparaison de différentes technologies de stockage du H2 pour les applications de mobilité. (L. Schlapbach & A. Züttel, 2001)

L'inconvénient principal est le coût, la masse du système (peu d'hydrogène pour beaucoup de matière) ainsi que la mise en œuvre de la solution (apport thermique). Près de 12 ans après la sortie de ces nouvelles solutions, celles-ci restent cantonnées à des applications de niches.

Il existe plusieurs fournisseurs (dont en France les sociétés McPhy ou Mahytec pour Mobyposte.).

- **Autres formes de stockage solide**

On notera notamment :

- les borohydrides (LiK(BH₄)₂ qui se décomposent selon :

$$M(BH_4) \rightarrow MH + B + 3/2H_2$$
- les composés à base amine de haute capacité en hydrogène

$$LiNH_2 + LiH \leftrightarrow Li_2NH + H_2 \text{ (5,5 \% en masse de H}_2\text{)}$$
- les composés à bases aluminium de haute capacité en hydrogène

$$3 NaAlH_4 \rightarrow Na_3AlH_6 + 2 Al + 3 H_2$$

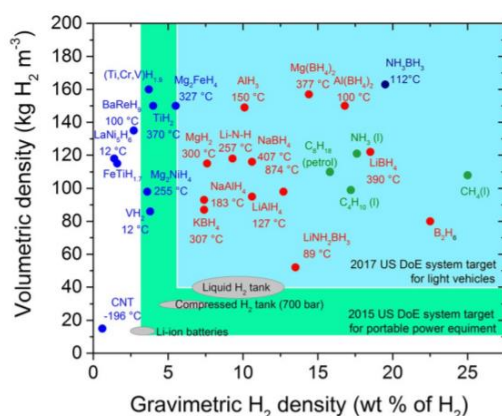
Cette liste est non-exhaustive.

- **Perspectives**

Si la maturité industrielle de ces solutions est relativement faible (hors stockage sur hydrure, peu développé), il existe de nombreuses recherches pour atteindre des objectifs de performances élevés de ces vecteurs, et en particulier pour des applications de mobilité. Les graphiques recensent les potentiels et niveau d'atteinte actuels pour le stockage solide d'hydrogène dans des applications de mobilités.

Toutefois, dans le contexte de la présente étude sur la méthanation biologique, ces voies ne paraissent pas pertinentes à envisager au-delà.

(a) Potential high capacity hydrides



(b) Exemples of current achievements

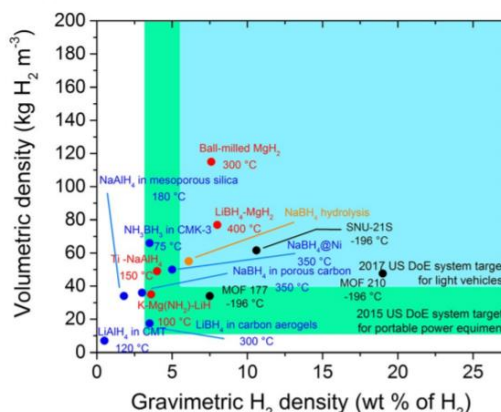


Figure 30 - Perspectives pour le stockage 'solide' de l'hydrogène (Lai et Al 2015)

Lecture :

Sur le graphique de gauche est présenté le potentiel de différents vecteurs (point) en fonction de leur densité en H₂ volumique ou massique, avec les valeurs cibles définies par le département de l'énergie américain (vers clairs et bleus) ainsi que le positionnement de filière déjà mature (LH₂, H₂ comprimé, batterie Li-Ion)

Sur le graphique de droite sont présentés les résultats atteints la date de la publication des auteurs (2015)

3.3.5. Autres filières

- **Stockage géologique**

Le stockage gazeux de l'hydrogène en caverne ou cavités géologiques permet de stocker de grandes quantités d'énergie renouvelable sur des périodes inter saisonnières, la technologie est ancienne et connue pour le gaz naturel et permet d'approvisionner la majorité des périodes de pointe hivernale. Ce stockage peut être réalisé dans des cavités aquifères étanches, des cavernes salines ou des gisements d'hydrocarbures épuisés (dit également déplétés). En dehors de ce dernier cas de nombreux investissements sont nécessaires comme l'équipement en tête des puits.

Parmi les projets récents sur ce sujet, le projet Hyunder achevé en 2014 réunissant douze partenaires européens, dont le CEA, EON, SHELL , HINICIO.

○ **Quelques éléments de coût:**

Une étude 2019 de Paul Doods, sur deux modes de stockage souterrain a communiqué les éléments suivants:

- en cavité saline, densité 2 MJ/litre, capacité 70 GWh pour quelques jours: 3,34 € / kWh (3£)
- en gisement de gaz déplété, d 0,2 MJ/l , capacité 12 000 GWh - 80 jours: 0,12€ / kWh (0,1£)

L'INERIS (étude 2016) donne des coûts d'investissement plus élevés en cavités salines: 8 à 10€/kWh

○ **Quelques références :**

De l'hydrogène est stocké au Texas dans une cavité de 300 m de haut et 50 m de diamètre de capacité 30 million de mètres cube.

Au Royaume-Uni un projet à Teeside de 210 000 m³ avec 3 cavités salines de 70 000 m³ à 45 bars , les installations ont été décommissionnées.

En France dans la région SUD le projet Hygreen de production et stockage hydrogène vert (budget 300 million d'euros) va démarrer sa production en 2023, et dès 2024 augmenter celle-ci , en réalisant son stockage dans 2 cavités salines creusées près de Manosque (profondeur 1000 m, hauteur >300m).

Dans le cadre de la présente étude, on relèvera la possibilité pour de grands sites de stockage de devenir des hubs locaux d'approvisionnement en hydrogène (par des moyens plus classiques)

3.3.6. Le transport

3.3.6.1. Transport sous pression par camion

L'hydrogène est comprimé entre 200b et 500b dans des bouteilles de volumes et technologies variables (acier ou composite). Les bouteilles sont transportées par camion et chargées/déchargées sur le lieu de consommation. Ce type de transport perd en compétitivité à partir d'une tonne d'hydrogène et d'un rayon logistique de 150km.



Figure 31 Transport d'hydrogène gazeux comprimé (Crédit Linde)

3.3.6.2. Transport liquide par camion

L'hydrogène est refroidi afin qu'il condense en phase liquide. Un camion-citerne adapté transporte ainsi un volume plus important que par bouteille d'hydrogène gazeux. La capacité de transport est de quelques tonnes et peut s'effectuer dans un rayon logistique de 500km.



Figure 32 Transport d'hydrogène cryogénique (crédit Air Liquide)

3.3.6.3. Transport par pipeline

On mentionne pour information le transport du dihydrogène par pipeline :

- en mélange avec du gaz naturel (voir partie 4.3 Paramètres opératoires\Qualité du gaz)
- dans des pipelines dédiés (typiquement pour des débits de 50 000Nm³/h)

En France, le réseau Air Liquide Nord est long de plus de 290 km. Il faut compte entre 250 k€ et 1 000k€ d'investissement par kilomètre de pipeline hydrogène (prix variable selon le terrain).



Figure 33 Photo d'un hydrogénoducs (crédit DoE)

3.3.6.4. Le choix du transport

Les premiers critères de choix entre ces solutions sont les distances et des volumes en jeu.

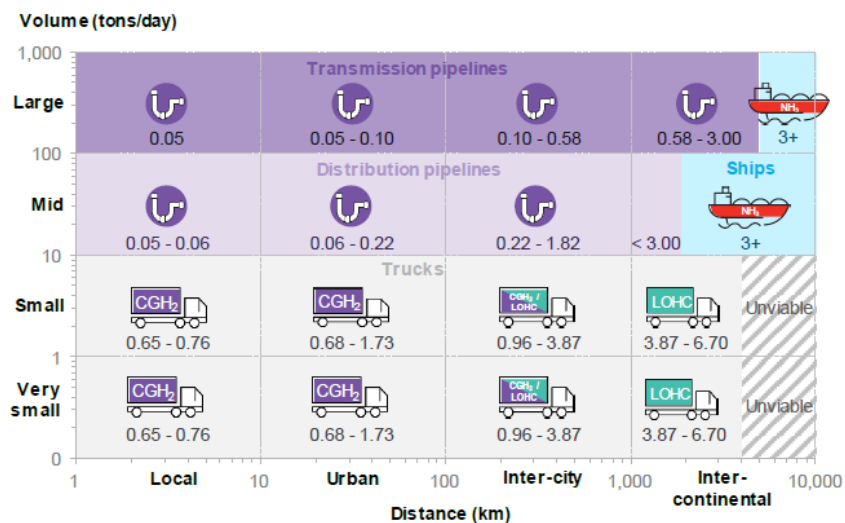


Figure 34 - Aperçu des principaux moyens pour stocker / distribuer/ transporter le H2 source Bloomberg NEF, 2020

Dans le cadre de notre étude sur la méthanation biologique, on se situe essentiellement dans cadran inférieur gauche.

Les niveaux de coûts pour les différentes filières sont présentés dans le graphes ci-dessous :

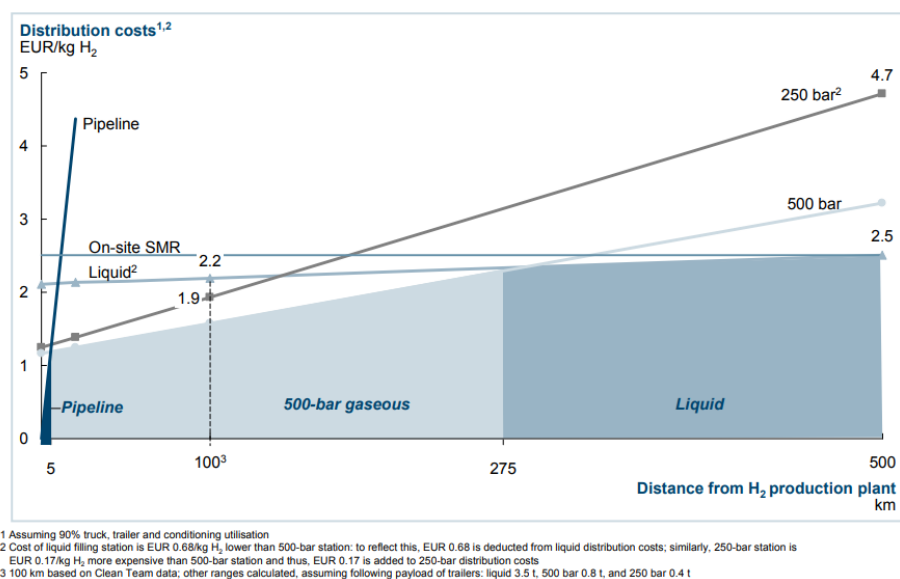


Figure 35 - Coût de distribution selon la distance d'un producteur (source power_trains_for_europe FCH-JU)

D'une manière générale, hors cas d'un pipeline installé, le moyens de transport le plus simple et économique sur des courtes distances est le transport sous forme comprimé.

4. Etat de l'art de la filière biométhanation

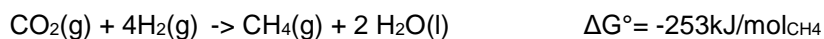
4.1. Synthèse

Principe de la méthanation biologique

La méthanation biologique est possible grâce aux rôles joués par des microorganismes méthanogènes, principalement de type Archées (Shin et al., 2015), strictement anaérobie, et déjà actifs durant la dernière étape de la digestion anaérobie.

La majorité de ces microorganismes méthanogènes utilisent du CO₂, du H₂ mais une fraction est capable d'utiliser d'autres substrats (acétate, CO) pour la production de méthane. Ils se développent généralement dans une plage de température entre 35 et 70°C (Rittmann, 2015 ; Taubner et al., 2015), et donc dans des régimes mésophiles, thermophiles voire extra thermophiles.

La réduction par voie biologique de CO₂ en CH₄ par ajout de H₂ est thermodynamiquement favorable⁹ (Thema et al, 2019):



La méthanation biologique est une technologie émergente qui a prouvé sur des unités en laboratoire et pour certaines configurations sur des sites industriels, la possibilité d'atteindre des productivités de CH₄ et des taux de méthane compatibles avec une injection sur les réseaux de gaz.

Deux grandes approches coexistent :

La voie *IN-SITU* : de nombreux verrous techniques

En méthanation biologique *IN-SITU* par ajout de H₂, le substrat fournit matière carbonée et microorganismes. On cherche à modifier les mécanismes de la digestion anaérobie pour favoriser la production d'un gaz très riche en CH₄, et idéalement pauvre en H₂ et épuré en CO₂.

Cette approche demeure à ce jour cantonnée au laboratoire et à quelques expérimentations de démonstration, car de nombreux verrous scientifiques identifiés freinent son développement. Ces principaux verrous sont :

- **Le faible taux de transfert du H₂** de la phase gazeuse à la phase liquide où se trouvent les microorganismes. De fait, il est difficile dans un réacteur existant (de méthanisation), non optimisé d'obtenir un gaz où le H₂ et le CO₂ ont été transformé en CH₄.
- **Les interactions biologiques** : d'une part H₂ est un inhibiteur de certaines étapes de la méthanisation, d'autres part, l'injection de H₂ mal contrôlée pouvant mener en théorie à un arrêt de la digestion notamment par perte de contrôle du pH ou de la quantité d'acides gras volatils (AGV). On notera que le faible taux de transfert du H₂ contribue à amplifier ce problème biologique.

De par sa complexité, beaucoup d'acteurs (y compris scientifique) ont choisi de ne pas / ne plus travailler sur cette voie *IN-SITU*, au profit de la voie *EX-SITU*.

⁹ On trouvera dans la littérature les valeurs d'enthalpie de réaction de -139kJ/mol (Madigan 2012), -139,2 kJ/mol (Moletta, 2017) ou encore -169,5 kJ/mol (Goetz, 2019) quand H₂O est en phase gazeuse, ce qui est adapté pour la méthanation catalytique, mais pas pour la méthanation biologique.

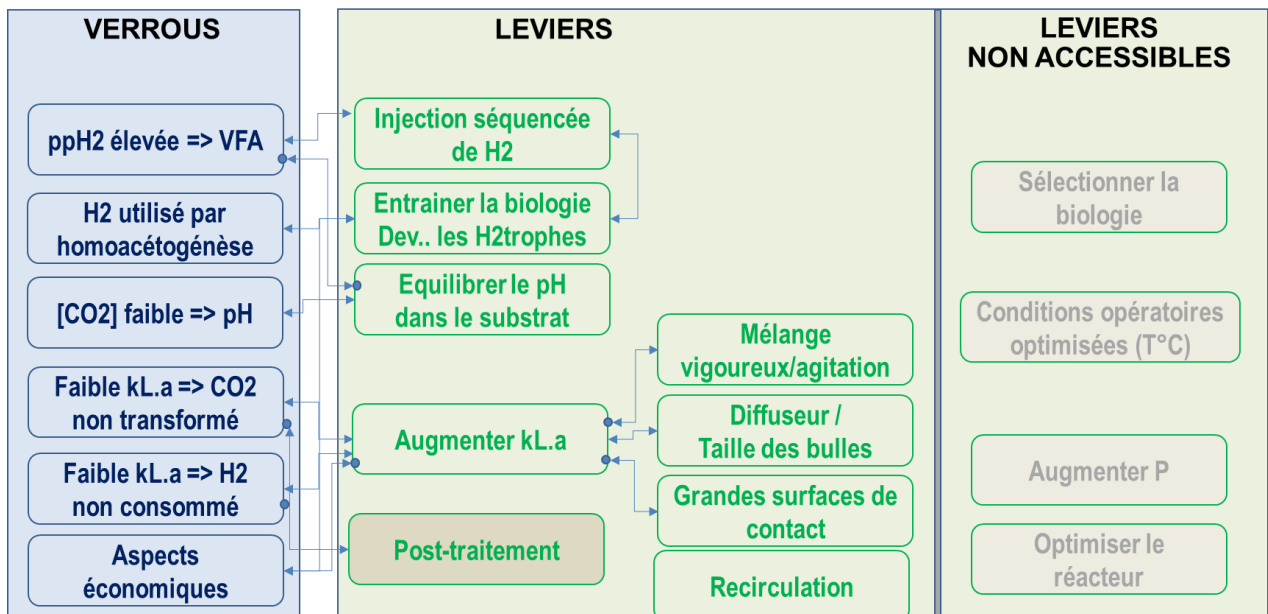


Figure 36 - Synthèse des verrous en méthanation biologique par voie *IN-SITU* (RECORD, 2020)

La voie *EX-SITU* : de la maturité technique vers la recherche d'un marché

En méthanation biologique *EX-SITU*, on réalise la transformation de matière organique gazeuse (CO₂ pur, biogaz, syngaz) dans un réacteur dédié ce qui permet de s'affranchir des principales contraintes de la voie *in-situ* afin de :

- optimiser la biologie : entraînée à partir d'un inoculum ou sélectionnée parmi une ou plusieurs souches ;
- optimiser les paramètres des réacteurs, afin de se placer dans les meilleures dispositions pour permettre un taux de diffusion du H₂ optimal ;
- ne pas interférer avec un autre processus industriel (méthanisation) et limiter les impacts (dont impact réglementaire).

Cette approche a donné des développements industriels pertinents, de plusieurs acteurs, y compris en France. En 2020, le verrou principal est d'ordre réglementaire et technico-économique :

- D'une part, le gaz de synthèse ne dispose pas (encore) en 2020 d'un statut particulier.
- D'autre part, le coût reste encore significatif, en particulier à cause d'un coût d'hydrogène élevé mais également à cause des montants d'investissement liés aux taux de transfert de H₂, que l'on pense néanmoins optimisable.



Figure 37 – Exemple de démonstrateurs industriels.
droite : Electrochaea, Store&Go, 2019 ; gauche : MicrobEnergy, 2015

Plusieurs concepts ont été développés :

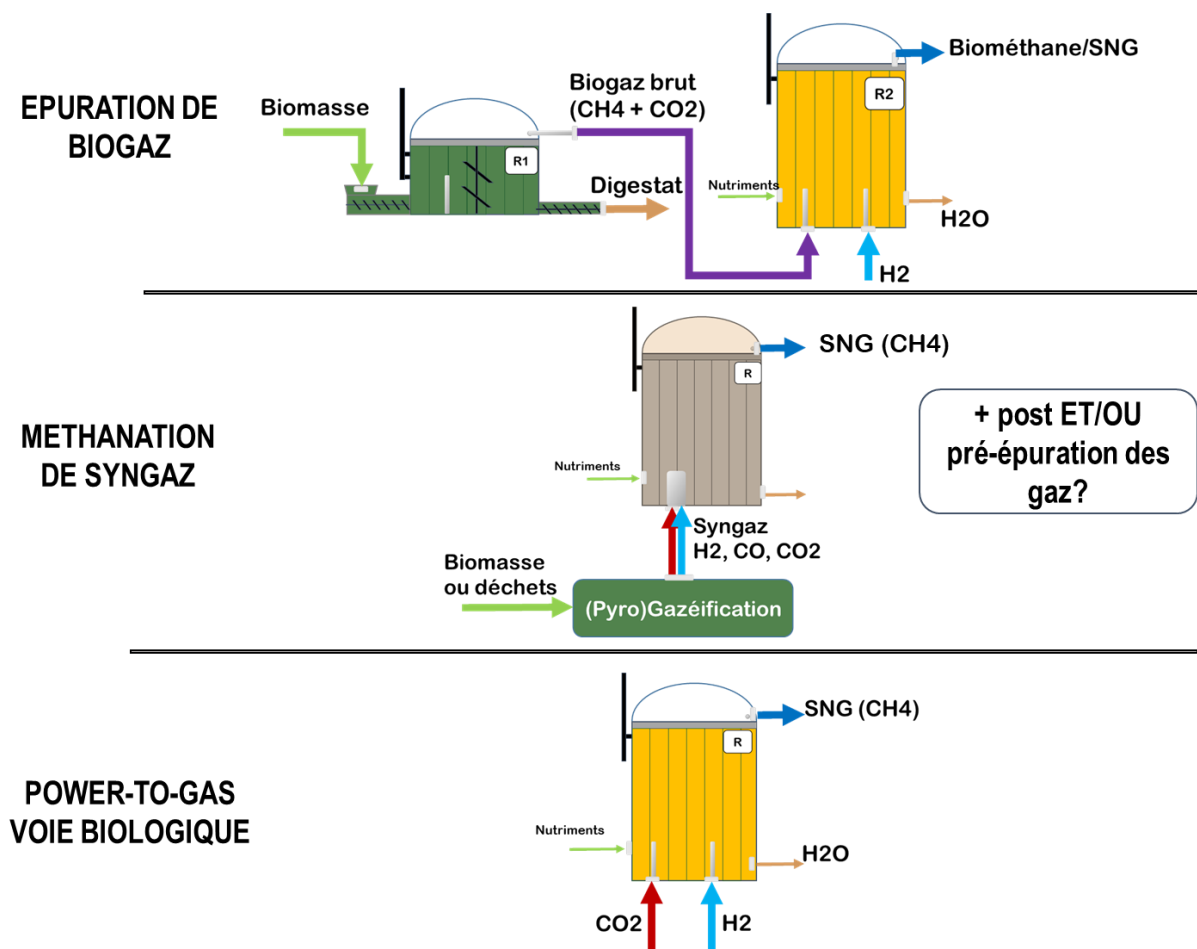


Figure 38 - Concepts de méthanation biologiques par voie *EX-SITU*, (RECORD, 2020)

L'enjeu pour la filière est désormais de trouver son marché et de continuer à se développer pour améliorer sa compétitivité et réduire ses coûts (notamment par effet d'échelle).

4.2. Aspects biologiques

Cette partie décrit les différentes réactions biologiques ainsi que les microorganismes responsables, les interactions (nombreuses) et comment ces aspects influent sur la phase de méthanogénèse dans les processus de digestion biologique.

La méthanation biologique étant une évolution technologique et une spécification des procédés régissant la digestion anaérobie, ceux-ci seront rappelés.

4.2.1. Réactions biologiques principales en digestion anaérobie

La digestion anaérobie est le fait d'une multitude d'espèces de microorganismes et de réactions biologiques associées, parfois en compétition.

Pour bien comprendre la méthanation par voie biologique, et notamment la biométhanation *IN-SITU*, il est important de rappeler les principales réactions biologiques de la digestion anaérobie, telles qu'indiquées ci-dessous :

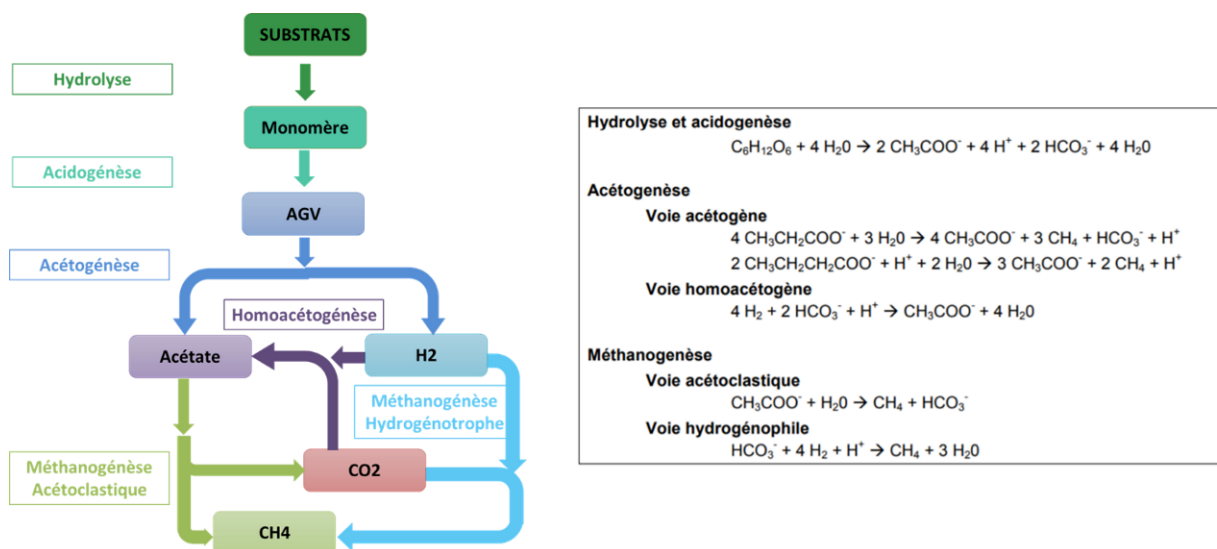


Figure 39 - Principales réactions contrôlant la méthanisation (RECORD,2020)

On décompose la digestion anaérobie en 4 phases principales (voir Figure 35). Dans la plupart des réacteurs de méthanisation, ces phases se déroulent simultanément dans le milieu.

4.2.1.1. Hydrolyse et acidogénèse

Durant la première phase d'hydrolyse (donc en présence d'eau), la matière organique sous forme de long composés est transformée en monomères. Cette phase est réputée longue.

Au-delà de la phase d'hydrolyse, la siccité (ou teneur en matière sèche) joue un rôle important dans le choix des procédés de méthanisation adaptés et leurs performances notamment pour l'accès des microorganismes à la matière organique.

Durant la phase d'acidogénèse, les monomères sont transformés par les bactéries dites acidogènes en acides gras volatils¹⁰ à chaîne courtes en alcool, en hydrogène (H₂) et en gaz carbonique (CO₂). Cette phase est significativement plus rapide que la phase d'hydrolyse.

4.2.1.2. Acétogénèse

En phase d'acétogénèse, ces molécules (propionate, butyrate, et autres acides gras, ainsi que les alcools) sont ensuite transformées en acétate, en hydrogène (H₂) et gaz carbonique (CO₂).

Plusieurs voies sont en concurrence :

- D'une part, une voie homoacétogène conduisant exclusivement à la production d'acétate (CH₃COO⁻) avec consommation de H₂.
- D'autre part, une voie acétogène conduisant à la production de H₂ et d'acétate

Réactions de dégradation des Acides Gras Volatils (AGV)	ΔG° (kJ/mol)	ppH ₂ (atm) pour ΔG positif
$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + 2 H_2 + H^+$	+ 9,6	< 10 ⁻¹
$CH_3CH_2COO^- + 2 H_2O \rightarrow CH_3COO^- + 3 H_2 + CO_2$	+ 76	< 3 x 10 ⁻⁵
$CH_3(CH_2)_2COO^- + 2 H_2O \rightarrow 2 CH_3COO^- + 2 H_2 + H^+$	+ 48	< 6 x 10 ⁻⁵

Figure 40 – Réactions principales de dégradations des acides gras volatils et rôle de la pression partielle en H₂, (Moletta 2017)

¹⁰ AGV désigne les Acides Gras Volatils : acétate, propionate, butyrate... Le terme anglais est Volatil Fatty Acid (VFA)

Ces réactions de dégradations des AGV sont possibles uniquement avec une pression partielle en H₂ faible (10⁻⁴ à 10⁻⁶ atm), l'accumulation du H₂ pouvant conduire à l'arrêt de l'acétogénèse.

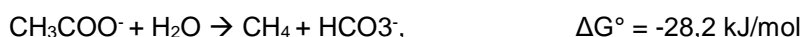
Elles sont réalisées par l'action de *bactéries productrices obligées d'hydrogène*, anaérobies strictes, également appelées dans la littérature OHPA (« Obligate Hydrogen Producing Acetogens »).

La consommation du H₂ par les méthanogènes est donc importante pour la stabilité de l'ensemble du processus de digestion anaérobie. Hors cette consommation n'est possible que si le H₂ est disponible en phase liquide au contact des microorganismes. Le faible taux de transfert du H₂(g) vers H₂ (liquide) est un verrou de la méthanisation biologique.

4.2.1.3. Méthanogénèse

Au cours cette dernière étape, deux voies principales peuvent coexister :

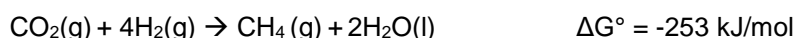
- **La voie acétoclastique** : Transformation de l'acétate en CH₄ et CO₂ :



Bien qu'elle soit est thermodynamiquement moins favorable que la voie hydrogénéophile, la voie acétoclastique est responsable de 70% de la production de CH₄ en digestion anaérobie¹¹.

Les microorganismes acétotrophes les plus abondants sont issues des familles *Methanosarcinaceae* and *Methanosaetaceae* (Zabranska et al 2017) Leur présence est influencée de manière négative par la concentration en NH₃ et en acides gras volatils ((El Mashad 2004).

- **voie hydrogénéotrophes (ou hydrogénéophile)** : Transformation du CO₂ et H₂ en CH₄



C'est cette voie que l'on cherche à favoriser (au détriment de la voie acétoclastique) en méthanation biologique.

Elle est thermodynamiquement plus favorable que la voie acétoclastique, mais elle consomme du H₂ qui, en digestion anaérobie, n'est pas présent en grande quantité dans le réacteur. De fait, elle est naturellement moins génératrice de CH₄ (en quantité). Toutefois, cet avantage thermodynamique permet d'envisager un plus grand développement des microorganismes méthanogènes hydrogénéophiles en cas d'injection (contrôlée) de H₂ dans le milieu.

Le processus de conversion du CO₂ et du H₂ en CH₄ est un processus complexe faisant intervenir de nombreux intermédiaires et décrit par dans la littérature comme le cycle de Wolfe pour la réduction du CO₂ par l'action des microorganismes méthanogènes hydrogénéophiles.

¹¹La voie acétoclastique produit l'essentiel du CH₄ : Cela s'explique par le fait que les réactions produisant de l'hydrogène en amont sont thermodynamiquement défavorables.

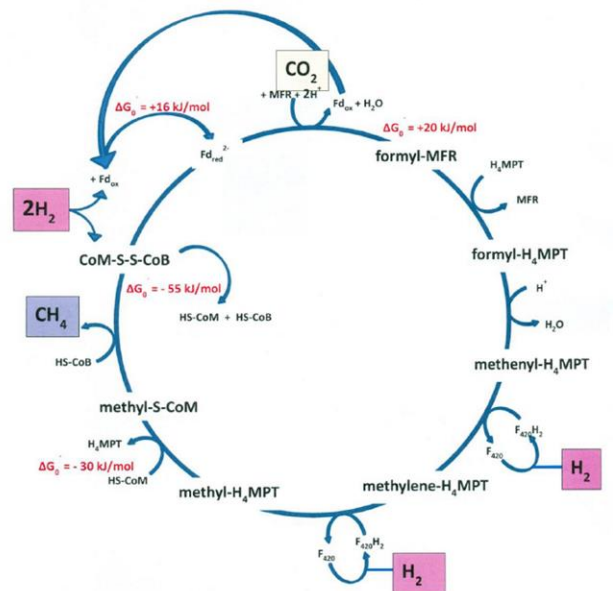


Figure 41 –Cycle de Wolfe de la réduction du CO₂ par action des méthanogènes Hydrogénéotrophes, d’après (Zabranska et al 2017)

Lecture : La conversion de 4H₂ + CO₂ donnant CH₄ et 3H₂O fait intervenir de nombreux intermédiaires (MFR – methanofuran, H₄MPT – tetrahydromethanopterin, CoM – coenzyme M, CoB – coenzyme B, HS-CoM - sulfhydryl coenzyme M, HS-CoB - sulfhydryl coenzyme B, CoM-SS- CoB – heterodisulfide coenzymes CoM and CoB, , Fd – ferredoxin).

Ainsi, la voie hydrogénéotrophe nécessite des apports en nutriments, généralement disponibles dans le milieu en digestion anaérobie ou en méthanation biologique **IN-SITU**, mais à fournir dans le cas de la méthanation biologique **EX-SITU**.

On notera également que cette conversion a un rôle important : en éliminant l’hydrogène gazeux (H₂) elle régule la production d’Acides Gras Volatils comme évoqué pour la phase d’acétogénèse.

En cas de dysfonctionnement du procédé (surcharge, variation de température ou de pH) ou par ajout trop important de H₂, l’accumulation d’hydrogène peut inhiber l’acétogénèse et la méthanisation sur acétate ce qui conduit ensuite à une accumulation d’AGV dans le milieu et une inhibition de la méthanogénèse, conduisant donc à une baisse de la production de méthane. En parallèle, l’accumulation des AGV peut aussi entraîner à son tour des modifications de pH qui peuvent inhiber la fermentation globale.

Ainsi, la digestion anaérobie peut être perturbée par l’accumulation de l’hydrogène et/ou d’Acides Gras Volatils.

4.2.2. Interactions et compétitions

Le H₂ et les Acides Gras Volatils sont des intermédiaires de réactions important en méthanisation et en biométhanation in-situ.

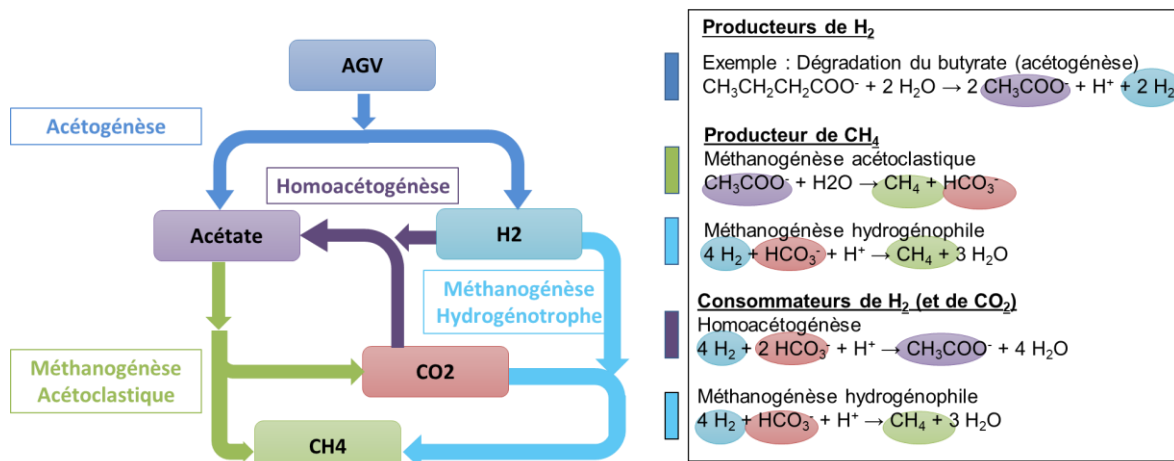


Figure 42 – Représentation simplifiée des principales interactions biologique dans les dernières phases de digestion anaérobie (RECORD,2020)

Les consortia de microorganismes sont en compétition pour la transformation des substrats. Les paramètres opératoires (pH, température, présences certains composés, concentration) influencent fortement les conditions de cette transformation.

On s'intéresse ici principalement aux enjeux liés à l'injection de H₂ dans un réacteur (méthanisation / méthanation biologique *IN-SITU*).

4.2.2.1. Compétition entre les voies méthanogènes acétoclastique et hydrogénotrophe

La voie méthanogène hydrogénotrophe est thermodynamiquement plus favorisée que la voie méthanogène acétoclastique, mais elle est limitée par la disponibilité de H₂ dans le milieu.

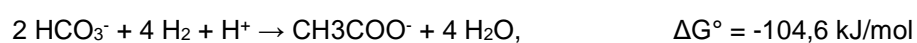
Sous réserve de ne pas perturber l'ensemble des autres réactions, l'injection régulée de H₂ dans le bioréacteur permet de faire croître les populations de microorganismes méthanogènes hydrogénotrophes et ainsi de favoriser cette voie au détriment de la voie méthanogène acétoclastique.

La capacité d'un réacteur à consommer le H₂ et le CO₂ pour la production de CH₄ dépend ainsi de plusieurs paramètres dont :

- de la part de méthanogènes hydrogénotrophes dans la population de microorganisme. Le plus la population de méthanogènes hydrogénotrophes est importante dans le milieu, le plus ces derniers seront susceptibles de consommer le H₂ disponible, et donc limiter son accumulation ;
- de la capacité du bioréacteur à transférer le H₂ en phase gazeuse à la phase liquide. A noter que les auteurs considèrent que c'est cette phase critique qui constitue la phase la plus lente dans les cinétiques ;
- de la stabilité du pH dans le bioréacteur, afin de ne pas altérer les réactions amont.

4.2.2.2. Compétition avec la voie homoacétogénèse

Plusieurs auteurs (Demirel and Scherer,(2008) ; (Zabranska et al 2017) indiquent que les microorganismes homoacétogènes tels que *Acetobacterium woodii* ou des espèces du groupe microbien *Clostridia* (Diekert and Wohlfarth,1994; (Rachbauer et al, 2017)) peuvent être en compétition avec les méthanogènes hydrogénotrophes pour transformer le HCO₃⁻ /CO₂ en acétate selon l'équation ci-dessous :



Quand le système n'est pas limité en hydrogène, l'homoacétogénèse est observée essentiellement dans les régimes de température psychrophiles, car les homoacétogènes sont mieux adaptés aux basses températures que les méthanogènes hydrogénophiles et qu'ils peuvent par ailleurs se développer avec d'autres substrats que l'hydrogène (Kotsyurbenko et al., 2001).

D'après Agneessens et al, 2018, les injections de H₂ semblent affecter la cinétique de formation de l'acétate, mais les paramètres gouvernant ces phénomènes sont encore mal connus.

Dans les conditions mésophiles ou thermophiles, les réactions avec homoacétogènes sont moins favorisées, les rendant incapables de rivaliser avec les méthanogènes pour des substrats H₂ / CO₂ (Conrad et Klose, 1999). Cela peut expliquer pourquoi dans d'autres études (Luo et Anglelidaki 2012), l'addition de H₂ a un effet positif sur la production de méthane sans avoir d'effet sur l'acétogénèse.

Dans le cadre d'injections de H₂ en bioréacteur, une accumulation d'acétate a été observée par différents auteurs pour des quantités stœchiométriques (ratio H₂ :CO₂ de 4 :1), (Mulat et al.,2017), ou en excès de H₂ ((Agneessens et al, 2018) ; (Luo et Anglelidaki 2012). Toutefois, Cazier et al.,(2015), indiquent que la méthanogénèse se produit de manière préférentielle à l'homoacétogénèse quand le H₂ et le CO₂ sont ajoutés ensemble au milieu.

(Zabranska et al 2017) indiquent que dans des conditions thermophiles, les homoacétogènes peuvent changer leur métabolisme pour transformer l'acétate en H₂/CO₂ (réaction inverse de la réaction classique), servant alors de substrats aux méthanogènes, ces derniers pouvant devenir dominants dans le microbiome cellulaire.

Dans une étude sur les paramètres affectant la concentration d'acétate en biométhanation in-situ, (Agneessens et al, 2018) ont étudié les différentes réactions en jeux, en présence d'injections de H₂. Ils en déduisent que sur une période longue les méthanogènes hydrogénotrophes sont favorisés par des injections répétées de H₂, l'homoacétogènes étant toutefois significative dans les premières injections de H₂. Pour les auteurs, cela signifie que des injections fréquentes de H₂ peuvent préparer la communauté microbienne et protéger le milieu contre l'accumulation d'acétate.

Ainsi, un effet d'entraînement et de croissance sélective des communautés microbiennes méthanogènes hydrogénotrophes a été identifié :

- Si l'injection de H₂ est soudaine, alors l'accumulation d'acétate est trop forte, le pH baisse. La production de CH₄ baisse et il existe un risque d'inhiber les réactions en amont ainsi que la voie méthanogène acétoclastique (Ahiring et al., 1995; Dupla et al., 2004) ;
- Si les injections de H₂ sont contrôlées et régulières, et que de fait l'acidification du réacteur ne dépasse pas une certaine limite, alors l'acétate joue simplement le rôle d'un stockage de H₂, et sera graduellement converti en CH₄ par la suite ;

On notera également, associé au pH, le rôle de la concentration en CO₂ dans le milieu, ainsi l'accumulation d'acétate se produit plus facilement dans des conditions de H₂ élevé et de CO₂ faible dans le bioréacteur. Ce point ouvre la perspective d'une consommation de CO₂ additionnel dans les digesteurs du futur fonctionnant en méthanation biologique in-situ.

4.2.3. Réactions biologiques secondaires

4.2.3.1. Autre réactions de production de CH₄

Le méthane (CH₄) peut être formé par des microorganismes méthanogènes à partir d'un nombre limité de substrats, dont principalement : CO₂ et H₂ et acétate (HCOO⁻) mais aussi à partir de CO, de composés en C1 tels que méthanol (CH₃OH), les méthylamines (methyl-amine : CH₃NH₂; diméthylethylamine : CH₃CH₂-N(CH₃)₂) et méthylsulfides (Costa and Leigh, 2014).

D'autres composés plus complexes de type methyl-éthanolamines sont également mentionnés comme substrat potentiel (Zabranska et al 2017):

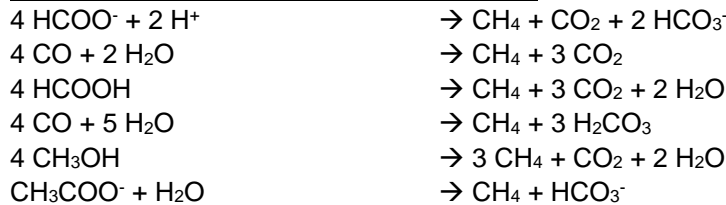
Réactions principales



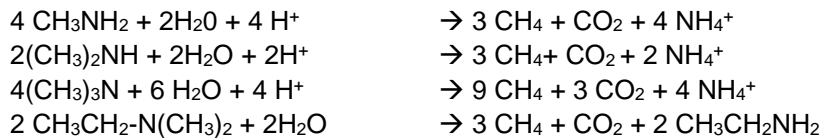
Réactions secondaires (avec H2)



Réactions secondaires (sans ajout de H2)



Réactions en base Azote



Réactions en base Soufre



Figure 43 – Réactions biologiques associées à la production de CH₄, d'après (Moletta, 2017 et Zabranska et al., 2017)

4.2.3.2. Réaction de méthanation du CO (cas de méthanation de syngaz, sans injection de H₂)

Certaines des réactions citées au paragraphe plus haut peuvent être utilisées dans le cas de la méthanation biologique de syngaz :



Le rôle du CO est à considérer avec attention en méthanation :

- du point de vue la de plupart des procédés biologiques de méthanation, le CO est vue comme un inhibiteur. De fait, en méthanation de syngaz, il existe une réserve pour les acteurs à choisir la méthanation biologique au lieu de la méthanation catalytique vis-à-vis de syngaz avec une composition de CO potentiellement élevé ;
- A contrario, certains acteurs¹² travaillent en méthanation de CO pure (le cas échéant sans ajout de H₂) ;

La méthanation de CO pur ou de syngaz à forte concentration CO pourrait faire l'objet d'une étude dédié (mais hors du cadre de la présente étude).

4.2.3.3. Oxydation syntrophique de l'acétate : Compétition avec la voie homoacétogénèse

¹² En particulier en France, la société Terrawatt et son projet Titan V

L'oxydation syntrophique de l'acétate (OSA) est un processus anaérobie thermodynamiquement peu favorable (Timmers et al, 2018) dans lequel :

- des bactéries oxydent l'acétate pour produire H₂ et CO₂ ou des formates ;
- ces produits sont ensuite utilisés soit par des archées méthanogènes hydrogénotrophes soit par des bactéries sulfatoréductrices (SRB)

La méthanogénèse acétoclastique est la réaction dominante en fermentation anaérobie. Toutefois, dans certaines conditions de milieu (forte concentration en ammoniac, en acide gras volatils et hautes températures), la voie OSA peut devenir dominante (Jiang et al, 2018).

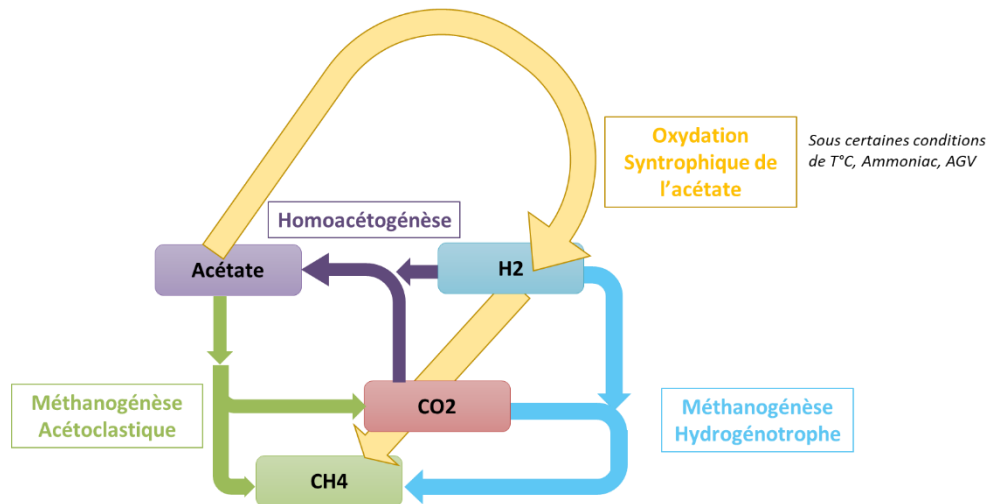


Figure 44 - représentation de l'oxydation syntrophique de l'acétate, dans le cadre de la compétition entre les réactions biologiques en digestion anaérobie (RECORD,2020)

La littérature identifie peu de bactéries capables de réaliser cette oxydation de l'acétate, on notera la souche « AOR » (Lee and Zinder, 1988), *Clostridium ultunense* (Schnürer et al., 1996), *Thermoacetogenium phaeum* (Hattori et al., 2005), *Tepidanaerobacter acetatoxydans* (Westerholm et al., 2011), *Pseudothermotoga lettingae* (Balk et al., 2002) et *Syntrophaceticus schinkii* (Westerholm et al., 2010).

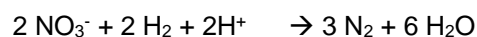
4.2.3.4. Autres réactions sur composés azotés

Dans les bioréacteurs, les composés azotés peuvent influencer sur plusieurs paramètres (pH, inhibition de certaines voies de méthanogénèse) et avoir des impacts sur le bon déroulement des réactions en méthanation biologique *IN-SITU* sans nécessairement intervenir directement dans la production de méthane.

L'azote ammoniacal à forte concentration influence la diversité des microorganismes méthanogènes et inhibe la méthanogénèse dans des bioréacteurs. (Vigneron et al. 2007)

On notera notamment 2 réactions du cycle de l'azote pouvant se produire en conditions anaérobie :

- **la dénitrification :**



Cette réaction consomme du H₂

- **L'oxydation anaérobie de l'ammonium :**



Cette réaction consomme du NH₄⁺

4.2.3.5. Réactions sur composés soufrés

En présence de sulfate et en milieu très réducteur, les microorganismes sulfato-réducteurs peuvent transformer l'hydrogène, l'acétate et les acides gras volatils en $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ et en hydrogène sulfureux ($\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$), il peut exister une compétition entre les réactions de sulfato-réduction réalisées par les Bactéries Sulfato Réductrices (BSR) et les réactions méthanogènes impliquant des archées (Percheron, 1997).

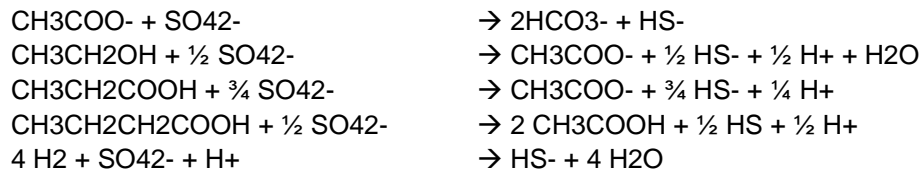


Figure 45 - Réactions sulfato-réductrices, d'après (Moletta 2017)

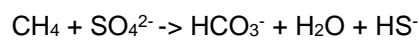
Plusieurs paramètres régissent la coexistence ou la compétition entre ces réactions. Le rapport entre la demande chimique en oxygène et la concentration d'ion sulfate ($\text{DCO}/\text{SO}_4^{2-}$), influe sur la prépondérance d'une voie carbone (archée) ou d'une voie soufre (BSR).

En cas de faible teneur en SO_4^{2-} , les BSR pourront tout de même coexister dans le milieu en produisant de l'acétate ou du propionate.

Cas de l'oxydation anaérobie du méthane

On trouve dans la littérature (Seifert et al, 2002) des études traitant de l'oxydation anaérobie du méthane (couplée à la sulfato-réduction) catalysée par des consortia microbiens (archées + BSR)

La réaction en jeu est :



Une étude indique que certains consortia de bactéries et d'archées ont la capacité d'oxyder le méthane en utilisant les nitrates au lieu des sulfates (Raghoebarsing, Pol et al. 2006)

4.2.4. Microorganismes clés : les archées méthanogènes

Troisième domaine du vivant après les bactéries et les eucaryotes, les archées sont des microorganismes connus depuis longtemps, mais dont la classification date des années 1977s et est due aux travaux du microbiologiste Carl Woese : depuis ses travaux, on sait que leur génome est aussi éloigné du notre que de ceux des bactéries.

Les archées se caractérisent par des petites cellules, une absence de noyaux et d'organites. Actives dans de nombreux processus biologiques à l'échelle planétaires, elles ont été observées dans des environnements extrêmes de températures, pH, salinité, ou de pression :

- fumeurs noirs ;
- profondeurs océaniques ;
- marais ;
- lac salé ;
- estomacs et appareils digestifs ;

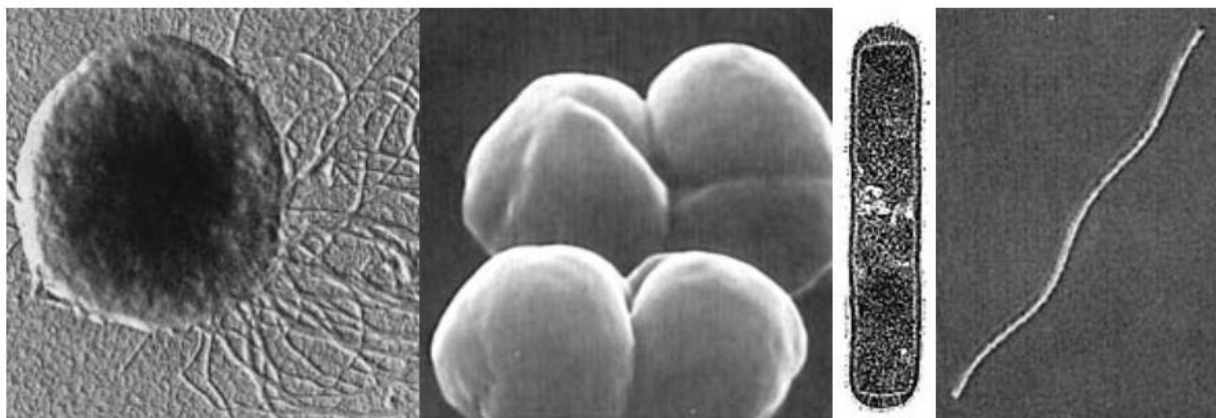


Figure 46 - Vue de différentes archées au microscope électronique, source Université de Berkeley, Museum de Paleontology

Lecture : A l'extrême gauche *Methanococcus janaschii*, une forme coccus avec de nombreuses flagelles situées sur un côté. Au centre gauche, *Methanosarcina barkeri*, une forme coccus lobée et absence de flagelle. Au centre droit, *Methanothermus fervidus*, un bacille court sans flagella. A l'extrême droite, *Methanobacterium thermoautotrophicum*, une forme de bacille allongée

Des auteurs estiment qu'environ 1 gigatonne de méthane se forme annuellement par l'action des archées méthanogènes dans des environnements anaérobies, tels que les sédiments, les marais, les champs de riz, décharge ou dans les intestins des ruminants.

De nombreuses archées résistent à des conditions de pression élevées (jusqu'à 100 atm). Ces microorganismes sont anaérobies strictes, très sensibles aux polluants toxiques et aux traces d'oxygène.

Les archées se répartissent en différents groupes selon un arbre phylogénétique dont les contours sont affinés au fur et à mesure des études menées sur ce sujet (Williams et al, 2017). On retiendra l'existence de plusieurs groupes tels que les

- Euryarchaeota, qui comprend les archées méthanogènes rencontrées dans l'état de l'art.
- DPANN (acronymes pour les principales variétés rencontrées : *Diapherotrites*, *Parvarchaeota*, *Aenigmarchaeota*, *Nanoarchaeota* et *Nanohaloarchaeota*)
- TACK/Proteoarchaeota

Au sein du phylum Euryarchaeota, on retient la classification¹³ selon 8 classes et dix ordres subdivisés en 19 familles représentant plus de 100 espèces (voir Annexe 1).

Ils y distinguent trois principaux groupes nutritionnels :

- les méthanogènes hydrogénéophiles (ou hydrogénéotrophes) qui réduisent le CO₂ par l'hydrogène,
- les acétoclastes (ou acétotrophes) qui produisent le méthane par rupture de la molécule d'acétate
- les méthylotrophes qui produisent CH₄ à partir du méthanol et des méthylamines.

Les archées méthanogènes sont un groupe spécifiquement anaérobique, avec un métabolisme énergétique strictement restreints à la formation de CH₄ à partir de CO₂, H₂, formate, méthanol, méthylamine et/ou acétate (Thauer et al, 2008). Elles peuvent nouer des relations syntrophiques avec d'autres microorganismes (bactéries, champignons).

¹³ Jean-Louis GARCIA, Jean-Luc CAYOL et Pierre ROGER
Laboratoire de microbiologie IRD UMR 235
Institut Méditerranéen d'Océanographie UMR 7294



Figure 47 – Prélèvement d'un réacteur de méthanation biologique, Source Electrochaea, projet BIOCAT

4.2.5. Stratégies biologiques

La littérature décrit différentes stratégies biologiques en ce qui concerne les microorganismes et leurs utilisation (dans le cas d'application **EX-SITU**).

Deux philosophies ont été identifiées :

- Des cultures mixtes entraînées
- Des mono-cultures sélectionnées

4.2.5.1. Cultures mixtes entraînées

En utilisant un inoculum issu par exemple d'un digestat d'unité de méthanisation, il est possible d'entraîner les microorganismes pour favoriser la croissance sélective de certains (notamment les méthanogènes hydrogénotrophes par injection de H₂).

Dès lors, on peut ensemençer un bioréacteur en microorganismes adaptés à la transformation de CO₂ en CH₄.

Cette voie peut être considérée comme la voie robuste, avec les avantages suivants mis en avant :

- Résistance aux polluants :
- Absence de complexité dans la mise en œuvre :

Certains acteurs industriels se positionnent comme des éleveurs de microorganismes biologiques.

4.2.5.2. Mono-culture(s) sélectionnée(s)

D'autres acteurs mettent avant la mono-culture sélectionnée avec les arguments suivants :

- Performances : Il vaut mieux garder les souches productives et ne pas conserver les autres ;
- Connaissance : une souche mono-culture bien connue (notamment via des essais dans différentes configurations) comportent moins d'inconnue qu'un ensemble entraînée, en particulier vis-à-vis des variations de conditions opératoires. La composition du milieu ne varie pas ;
- Connaissance des besoins en nutriment : l'alimentation des souches biologiques fait partie des points importants en méthanation IN-SITU.

La société Electrochaea a ainsi breveté une application de biométhanation avec une souche particulière dans des conditions particulières.

Cette voie peut être considérée comme la voie 'performante', avec des productivités mises en avant significativement élevées.

4.2.5.3. Comparaison des approches

Compte tenu de l'avancée des différents acteurs et de la relative faible maturité des marchés, il n'est pas possible de trancher si une philosophie se démarque de l'autre en termes de résultat.

Toutefois, on peut noter les points suivants :

- En méthanation de syngaz, la possibilité d'avoir à gérer un flux de polluants incertains est relativement élevée. Dès lors, il semble plus pertinent de favoriser des consortiums biologiques (pour augmenter la capacité du milieu à traiter certains polluants) plutôt que des mono-cultures ;
- Certains acteurs (Krajete, Micropyros) en mono-culture sélectionnée proposent différentes cultures pour différents cas de figures.
- Nous n'avons pas identifié d'applications en cultures mixtes sélectionnées, bien que cela soit envisageable.
- Certains acteurs se sont positionnés avec un modèle d'affaires de fournisseur d'expertise et de technologie, d'autres en tant que constructeur.

	CULTURE MIXTE	MONO CULTURE
SELECTION	<i>(Pas d'acteurs)</i>	Electrochea Krajete Micropyros PFI-Germany
ENTRAINEMENT	Arkolia Energies Enosis MicrobEnergy Micropyros Terrawatt	<i>Non applicable</i>

Figure 48 - Positionnement des acteurs selon leurs stratégies biologiques (RECORD,2020)

L'étude n'a pas identifié d'acteurs utilisant des souches génétiquement modifiées. A notre connaissance, il s'agit uniquement de souches naturelles.

4.3. Paramètres opératoires

Cette partie décrit l'ensemble des paramètres (non-biologiques) sur lesquels les concepteurs et/ou utilisateurs de réacteurs peuvent agir pour influencer et/ou faire évoluer la productivité d'un bioréacteur de méthanation biologique.

Les réacteurs (CSTR, filtres percolateurs...) sont présentés au paragraphe 4.4.

4.3.1. Pression du bioréacteur

L'augmentation de la pression des réacteurs biologiques peut augmenter l'efficacité de conversion en méthanation biologique en agissant :

- sur la solubilité des gaz dans le liquide (Goetz et al. 2016);
- la taille des bulles dans le gaz. Cette réduction de surface augmente ainsi la surface de contact et donc les transferts massiques de la phase gaz vers la phase liquide. Elle ralentit également la remontée de gaz dans le réacteur (Bredwell et al, 1999) ;

Des études montrent que les archées peuvent fonctionner à pression de milieu élevée, jusqu'à 100 bar. Plusieurs études mentionnent d'ailleurs l'intérêt de travailler à haute pression pour améliorer la croissance des microorganismes (Berhardt et al., 1988 ; Leu et al., 2011). L'augmentation de la pression est par ailleurs étudiée comme voie d'épuration de biogaz en soi en solubilisant le CO₂ dans la phase liquide (Sarker et al 2018)

L'augmentation de la pression opératoire du bioréacteur constitue un facteur de l'amélioration des performances des réacteurs qui s'explique par l'augmentation de la capacité de traitement par unité de volume actif, et par l'influence positive de ce paramètre sur le taux de transfert de l'hydrogène en phase liquide. La Figure 46 permet de comparer à partir des données collectées (Rittman et al, 2018) les écarts de performances observées en termes de productivité et pureté en méthane de bioréacteurs opérant en monocultures en surpression (jusqu'à 3 bar) et à pression atmosphérique.

Tandis qu'à pression atmosphérique, les puretés maximales atteintes se situent en deçà 65%, pour des valeurs de productivité mesurées inférieures à 100 L/L/j, on observe que des puretés jusqu'à près de 80% sont atteignables en opérant en surpression pour une productivité de l'ordre de 140 L/L/j.

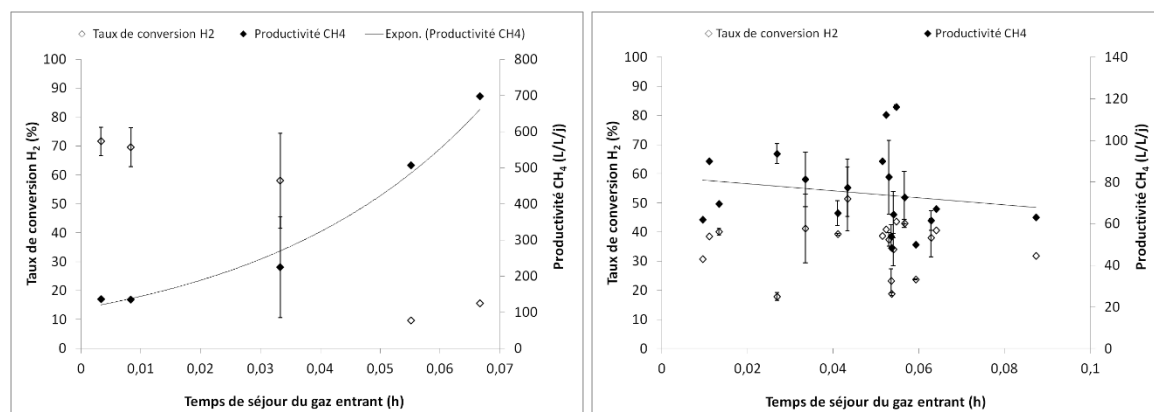


Figure 49 : Influence du temps de passage sur la productivité et la pureté en en méthane produit à partir de souches monocultures sélectionnées avec un ratio H₂:CO₂ ~4 – à gauche : bioréacteur pressurisé entre 1,15 et 3 bar, à droite : bioréacteur à pression atmosphérique (RECORD,2020)

On notera que les données présentées correspondent à une pression opératoire en deçà de celle de plusieurs démonstrateurs de biométhanation qui opèrent jusqu'à des pressions en valeur absolue de 10 bar.

D'un point de vue technico-économique, l'augmentation de la pression augmente le coût de conception et de réalisation des réacteurs (épaisseurs, classe de matériaux, contrôles règlementaires). Ce coût augmente d'autant plus que le réacteur est peu efficace (au sens du transfert de H₂g vers H₂l notamment, nécessitant ainsi un volume plus grand). Le compromis constaté à la date de réalisation de ce rapport se situe entre 4 et 12bar pour le choix de la pression dans le réacteur (à

noter que la hauteur d'eau de colonne peut impliquer une pression différentielle entre le haut et le bas des réacteurs).

Par ailleurs, l'augmentation de la pression en bio-méthanation de syngaz a un effet inhibiteur par augmentation de la solubilité du CO dans la phase liquide (dans le cas de méthanation de syngaz).

A notre connaissance, du point de vue industriel :

- en biométhanation **IN-SITU**, cette pratique semble difficile à mettre en œuvre, car elle n'est pas adaptée aux réacteurs de digestion anaérobie actuels, essentiellement de type continus infiniment mélangé (qui constituent des grands volumes de substrats) et occasionnerait des surcoûts prohibitifs pour les réacteurs.
- en biométhanation **EX-SITU** complet, cette pratique est mise en place dans les réacteurs dédiés, par l'ensemble des acteurs industriels

On indique également que les usages du biométhane nécessite généralement une compression du gaz (injection, gaz carburant), la pressurisation des réacteurs pouvant ainsi constituer une préparation à l'utilisation du biométhane

4.3.2. Température du bioréacteur

L'activité des méthanogènes est sensible à la température, sur une plage de 0 à 122°C (Cavicchioli, 2011; Taubner et al., 2015) avec en pratique une plage entre 15 °C (*Methanogenium* de l'ordre des *Methanomicrobiales*) et 98 °C (*Methanopyrus* de l'ordre des *Methanopyrales*) (Liu and Whitman, 2008).

Le choix de certains régimes favorisent ainsi certaines souches et dans certaines circonstances, la productivité des bioréacteurs.

De manière pratique en digestion anaérobie et par extension pour la méthanation, on distingue 2 régimes principaux :

- Le régime mésophile, de 35 à 45°C (le régime dominant en méthanisation) ;
- Le régime thermophile, de 55 à 65°C (le régime dominant en méthanation biologique **EX-SITU**) ;

On notera également :

- Le régime psychrophile de 4 à 25°C, méthanisation « naturelle », qui n'est en général pas utilisé sur le plan industriel ;
- Le régime ultra-thermophile >65°C, présenté dans l'état de l'art mais pas/peu représenté du point de vue industriel¹⁴.

La digestion anaérobie est peu exothermique et nécessite un apport externe de chaleur pour un fonctionnement en régime mésophile ou thermophile pour compenser les pertes thermiques des réacteurs.

La méthanation est exothermique et les réacteurs doivent être spécifiquement refroidis.

- **Cas de la méthanisation**

Les choix de régime de températures mésophiles ou thermophiles peuvent être guidés par différentes considérations :

- En fonction des biomasses entrantes, certains acteurs industriels considèrent un régime thermophile pour aider à la fluidification de la matière organique;
- Le régime mésophile constitue une approche moins performante (en termes de CH₄ produit par unité de matière organique), mais plus robuste en fonction de la variation des entrants.

¹⁴ Certains acteurs en méthanation **EX-SITU** citent une plage de température volontairement large de 55°C à 70°C, pour ne pas dévoiler d'éléments confidentiels.

- Le régime thermophile nécessite un chauffage forcé plus important et implique des pertes thermiques plus grandes. Les performances (en matière de temps de séjour optimal) sont néanmoins meilleurs ;
- Contrairement aux applications cogénération qui génèrent de la chaleur basse (typiquement 40-50°C) et moyenne température (90°C) au niveau des boucles de refroidissement des moteurs ou de l'échappement (typiquement >120°C), les applications d'injection de biométhane ne disposent pas d'une telle source de chaleur accessible. De fait, pour ces applications injection de biométhane, les régimes thermophiles sont moins envisagés.

En fonction du régime de température, différentes familles de bactéries seront privilégiées ce qui impactera les réactions biologiques, la production de CH₄ par unité de masse de matière organique ainsi que la qualité du digestat produit (hygiénisation) ou le temps optimal de résidence dans le réacteur de méthanisation.

On notera que l'approche mésophile est la plus répandue en France et en Allemagne, mais que l'approche thermophile est fortement présente au Danemark.

- **En méthanation biologique**

En méthanation biologique, l'approche thermophile est fortement préférée tant par les scientifiques que les industriels.

Différents travaux ayant examiné l'influence de la température du mélange réactionnel sur les performances du bioréacteur indiquent que des conditions thermophiles apparaissent plus favorables que mésophiles. Une amélioration sensible des taux de conversion avec l'augmentation de la température a pu être ainsi constatée dans le cas du traitement du CO₂ d'un biogaz ((Luo et Anglelidaki 2012, Guneratnam *et al.*, 2017, Yun *et al.*, 2017) et du CO pur (Sipma *et al.* 2003). Cet effet favorable de la température serait en partie expliqué par la modification des voies métaboliques préférentielles de la méthanogénèse, induites par l'acétate dans les conditions mésophiles et plutôt par l'hydrogène dans les conditions thermophiles. La plus grande diversité de la population bactérienne carboxydrotrophe et une accélération des vitesses des réactions de formation d'hydrogène en conditions thermophiles pourraient aussi jouer un rôle (Conrad *et al.*, 1990 ; Alemany *et al.* 2018) Des auteurs (Benjaminsson *et al.* 2013) notent que si l'augmentation de la température réduit la solubilité des gaz dans le milieu, l'augmentation de l'activité biologique (augmentée à plus haute température) compense largement cet effet.

Un régime thermophile permet également un gain technico-économique via la mise en œuvre de réacteurs plus compact (à iso charge organique).

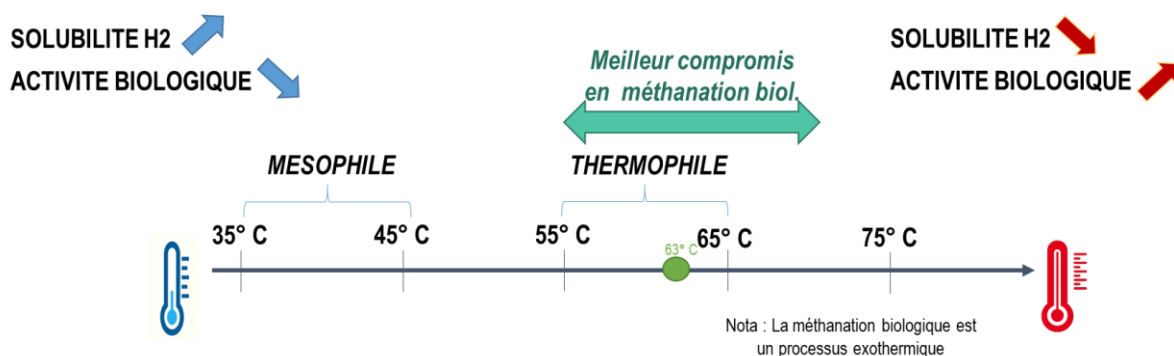


Figure 50 – Compromis solubilité | activité biologique | énergétique en méthanation biologique (RECORD,2020)

Nota : les réacteurs BIOCAT© de la société Electrochaesa sont indiqués fonctionnant à la température de 63°C.

Enfin, la méthanation étant un procédé exothermique, la chaleur fournie à environ 60°C a plus de valeur que celle fournie à environ 40°C, tant du point de vue exergétique pur, que du point de vue économique.

4.3.3. Pression partielle en H₂

Dans les procédés de méthanisation et de biométhanation *in-situ*, l'augmentation de la pression partielle en hydrogène (par injection de H₂ dans les réacteurs) agit comme inhibiteur de réactions d'oxydation des Acides Gras Volatils (propionate et butyrate en particulier), les microorganismes responsable de ces opérations se trouvant dans un environnement défavorable (Fukuzaki et al., 1990, McCarty, 1982). Sans mesure dédiés, cela conduit à une augmentation des acides gras volatils, préjudiciable à l'ensemble du processus de production de méthane.

La littérature scientifique indique des seuils de pression partielle en H₂ à ne pas dépasser pour permettre la continuité des réactions en méthanisation typique : Cazier et al, (2015) considère une pression partielle de 745mbar, Moletta (2017) de l'ordre de 3 à 6 x 10⁻⁵ bar pour les propionates et les butyrates, en deçà de 10 Pa (Bassani et al, 2017) .Selon (Liu, Y, Whitman, W.B. 2008) une pression partielle supérieure à cette valeur diminue l'efficacité du procédé par accumulation de lactate, ethanol, propionate et butyrate.

Pour maintenir une très faible pression partielle d'hydrogène, inférieure à 100 Pa dans le cas de l'oxydation du butyrate et à 10 Pa pour le propionate, il est préconisé de contrôler la quantité d'hydrogène introduite en continu dans le bioréacteur de façon à ce que sa métabolisation permette de maintenir sa pression partielle en deçà de 10 Pa (Deublein, D., Steinhauser, A 2010). Néanmoins, les expériences menées par Luo et Angelidaki (2013a) indiquent que même à des pressions partielles de l'hydrogène un peu plus élevées, jusqu'à près de 40 Pa en phase gaz, la dégradation des acides gras volatils n'est pas inhibée et l'activité hydrogénotrophe peut être maintenue. Lors de l'injection de pulses d'hydrogène, Agneessens et al. (2017) observent une forte diminution de la conversion hydrogénotrophe et une augmentation sensible de la concentration d'acétate seulement à partir d'un rapport molaire H₂/CO₂ de 10/1. Mulat *et al.* (2017) ont pour leur part mis en évidence un blocage réversible de l'activité méthanogène par l'introduction temporaire d'une quantité molaire d'hydrogène en excès par rapport à la stoechiométrie de la réaction, estimée alors à 4 fois la quantité molaire de CO₂ contenu dans le biogaz de référence, produit dans sans adjonction d'H₂. Cet effet s'accompagne d'une baisse drastique et concomitante de la teneur en CO₂ dans le gaz produit. L'effet inhibiteur de l'hydrogène a pu être attribué à l'acidification du milieu résultant de l'accumulation des acides gras volatils, à la stimulation de la voie homoacétogène et à une diminution de l'activité des méthanogènes acétoclastes (Mulat et al., 2017, Agneessens *et al* 2017).

Ces travaux permettent d'envisager un cadre pour l'injection de l'H₂ en biométhanation **IN-SITU**, notamment via une augmentation lente des quantités de H₂ injectées en réacteur pour permettra la croissance des méthanogènes hydrogénotrophes, augmenter la capacité du milieu à absorber le H₂ et ainsi éviter l'accumulation d'intermédiaires AGV.

D'autres paramètres sont également à considérer (pH, consommation du CO₂), liés à l'injection de H₂.

La présence de H₂ résiduel dans le gaz en sortie de méthanateur est un indicateur de performance du réacteur. On recherchera une consommation maximale du H₂ (et donc un taux de H₂ le plus faible possible) en sortie de réacteur. Un taux de 2% ou moins en masse (avec 98% ou plus de CH₄) est atteint sur les unités de méthanation **EX-SITU** à l'échelle industrielle.

4.3.4. pH

En digestion anaérobie, un pH neutre et en particulier entre 6 et 8,5 est recherché pour favoriser la réaction. L'alkalinité c'est-à-dire la stabilité de ce pH face aux modifications du milieu est également un paramètre important de l'exploitation des digesteurs (Moletta, 2017)

Les mécanismes modifiant le pH dans un réacteur sont notamment liés:

- au pH des substrats entrants ;
- la consommation de CO₂ pour la formation de CH₄ par les méthanogènes hydrogénotrophes.
- à l'accumulation des AGV : en méthanisation simple, cela peut conduire à une baisse du pH (milieu plus acide). En revanche, en méthanation biologique **IN-SITU**, l'injection de H₂ induit généralement une augmentation de la concentration en AGV et une augmentation du pH (milieu plus basique). Cette augmentation du pH est liée à la consommation du CO₂, par action des méthanogènes.

- à différentes réactions en lien avec la transformation de l'azote (Grossin-Debatista, 2011 ; Moletta, 2017) ;

Le contrôle du pH représente un enjeu majeur des bonnes performances du bioréacteur de méthanation *in situ*. En effet, la dissociation du CO₂ dissout dans la phase liquide conduisant à la formation d'ions H⁺ et HCO₃⁻, sa consommation entraîne de manière concomitante une augmentation du pH qui au-delà d'un seuil de 8,5, inhibe la réaction de méthanogénèse, qu'elle soit conduite en conditions mésophiles ou thermophiles (Bassani et al, 2015).

Afin de contrebalancer l'évolution basique du milieu résultant de la consommation du bicarbonate, l'adjonction d'un co-substrat acide dans le digesteur ou l'injection intermittente d'H₂ se sont avérés probants. Plus spécifiquement, Luo et Angelidaki et al, (2013) ont démontré le maintien possible du pH dans une gamme de valeurs optimales par la co-digestion de fumier et de lactoserum issu d'effluents de procédés fromagers. Dans le cas de la méthanation de boues mésophiles, Agneessens et al (2017) ont montré que l'injection séquentielle d'hydrogène dans le ciel du réacteur permettait de contrôler l'augmentation du pH à condition que le rapport molaire d'hydrogène injecté à la quantité journalière de CO₂ produite se situe en deçà de 10 :1.

4.3.5. Croissance des microorganismes

L'état de l'art scientifique indique une relation claire entre la croissance des microorganismes et la production de méthane (Gerhard et al., 1993). Cette croissance implique une consommation par le milieu d'une partie des gaz. Si les valeurs précises varient, des auteurs indiquent ainsi des consommations :

- de H₂ relativement faibles 0.28 et 0.43% et aux environ de 3% pour le CO₂, avec un ratio H₂:CO₂ de 3.9 :1 (Wise et al., 1978)
- de H₂ non décelable et une consommation de CO₂ de l'ordre de 8.5% (Fuchs et al., 1979)

Tenant compte de la fraction de carbone consommée par la biomasse, le rapport stoechiométrique H₂:CO₂ nécessiterait d'être ajusté à des valeurs de l'ordre de 3,7-3,8 :1. Selon Lecker et al. 2017, cette variation du taux de consommation en carbone par la biomasse peut être attribuée aux différentes cultures et à la composition des microbiomes. Ces auteurs estiment que d'autres travaux de recherche sont nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes en jeux, notamment la possibilité que les archées soient capables d'adapter leur traitement du carbone en fonction des ressources en substrat disponibles (et notamment la diminution), afin d'assurer les conditions de survie et le cas échéant leur capacité à récupérer rapidement (Taubner et al., 2015).

Selon Rittmann et al. (2018), le rendement Y_{x/CH_4} exprimant la quantité de carbone molaire consommée pour la croissance cellulaire par mole de méthane formé est indicatif d'une limitation par l'activité biologique du milieu ou par le transfert de matière gaz-liquide. Une valeur de ce rendement, typiquement comprise entre 0,1 et 0,3, est associée à une vitesse des réactions biologiques autocatalytiques qui n'est pas limitée par le transfert du carbone apporté par la phase gazeuse. La quantité de CH₄ produite rapportée à la concentration cellulaire dans le milieu n'est alors pas directement corrélée au temps de rétention du milieu biologique dans le bioréacteur, mais dépendante des conditions de température, pH du milieu.

A contrario, un procédé limité par les transferts de matière gaz-liquide implique une productivité variant linéairement avec ce temps de rétention à taux de consommation de carbone Y_{x/CH_4} donné, celle-ci étant d'autant plus élevée que le taux de dilution D (débit de la phase liquide entrante par unité de volume actif) est grand. Ce résultat est illustré sur la Figure 52 déduite de l'analyse de données de la littérature se rapportant à des études menées en monocultures.

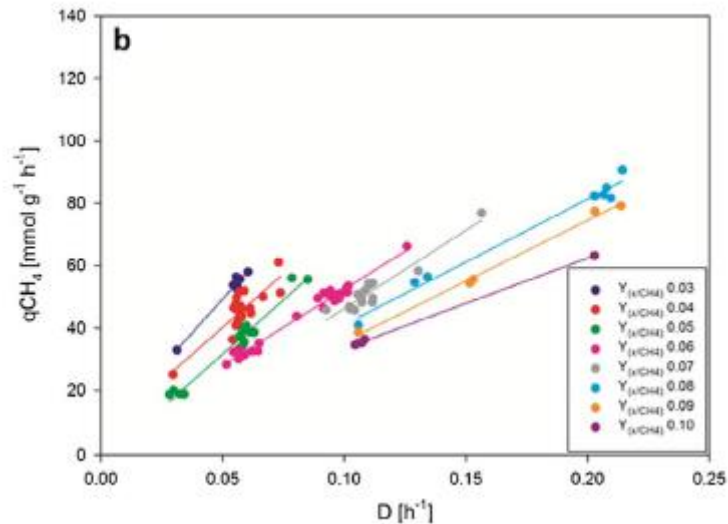


Figure 51 – Variations de la productivité en CH₄ rapportée à la concentration cellulaire avec le taux de dilution de la phase liquide D et fonction de Y_{x/CH_4} (Rittmann et al., 2018)

Les conditions de croissance des archées sont également des paramètres importants. Le tableau ci-dessous indique les principales caractéristiques optimales pour différentes populations d'archées méthanogènes.

Methanothermobacter	Température optimale	pH optimal	Taux de croissance spécifique	Temps de doublement	Taille
	°C		/h	h	μm x μm
<i>Crinale</i>	65	6.9	3.6	0.193	0.3x5
<i>Defluvii</i>	60	7	0.462	1.5	0.42x6
<i>Thermoflexum</i>	55	8.1	0.198	3.5	0.4x20
<i>Wolfeii</i>	60	7.25	0.185	3.75	0.4x25
<i>Tenebrarum</i>	70	7.3	0.058	12	0.5x10.5
<i>Marburgensis</i>	65	7.2	0.1	0.288	0.6x6
<i>Thermoautotrophicus</i>	67	7.4	0.231	3	0.6x7
<i>Thermophilus</i>	57	7.6			0.36x6.5

Figure 52 – Données pour les archées de type Methanothermobacter, d'après D.Rusmanis et al., 2019

4.3.6. Transfert massique Gaz – Liquide

La consommation de CO₂ et de H₂ par les méthanogènes est conditionnée par la vitesse à laquelle ils sont rendus disponibles dans le milieu.

De même, un faible transfert massique induit des grands réacteurs, peu efficaces et chers.

De fait, la limitation du taux transfert massique de H₂ de la phase gaz à la phase liquide est mentionnée dans l'ensemble de la littérature comme l'un des principaux facteurs limitant pour les projets de méthanation biologique (Luo et al., 2012 ; Seifert et al., 2014 ; Bassani et al., 2016).

Ce paramètre est critique car :

- pour atteindre des objectifs techniques fixés (consommer le CO₂ du milieu, pour avoir une teneur quasi nulle dans le gaz en sortie), un faible transfert massique sera compensé nécessairement par un réacteur plus grand, moins performant et plus cher.
- On recherche à maximiser la consommation de H₂ afin d'avoir un gaz quasiment pur en CH₄ en sortie de réacteur de méthanation. Une présence élevée de H₂ restant dans le gaz (de

l'ordre de 20% sur certaines configurations) peut constituer un verrou pour la faisabilité technique des projets (non conforme aux spécifications d'injection), ou une dépense inutile en coûts d'opération. Il est possible d'envisager une séparation CH₄/H₂ ultérieure, mais représentant une étape supplémentaire.

- Pour la biométhanation **IN-SITU** en particulier, l'augmentation de la pression partielle en H₂ inhibe les réactions de dégradations des acides gras volatils, ce qui peut compromettre l'ensemble des processus biologiques de la digestion anaérobie (Luo et al. 2011). Le cycle du H₂ injecté peut être résumé dans les étapes suivantes :
 - injection dans le réacteur de H₂ gazeux ;
 - diffusion du H₂(g) dans la phase liquide (étape limitante) ;
 - consommation du H₂ dans la phase liquide par les méthanogènes hydrogénotrophes.

Dans un bioréacteur entrainé avec une forte population de méthanogène, résultant d'injections séquentielles et régulées de H₂, le facteur limitant dans la transformation du H₂ est la diffusion du H₂.

Pour l'ensemble des projets de biométhanation, l'augmentation du transfert massique H₂ de la phase gaz à la phase liquide constitue un facteur important, si ce n'est le principal.

Selon Bassani et al. (2016), le taux de transfert de H₂(gaz) vers la phase liquide peut être décrit selon :

$$r_t = 22.414 * k_L a * (H_{2g} - H_{2l})$$

avec :

- r_t : le taux de transfert de masse gaz vers liquide en L/(L.h) (débit par volume de réacteur).
- 22,414 : le volume molaire de gaz en conditions standard de température de pression (en L/mol)
- $k_L a$: le coefficient de transfert (en h⁻¹)
- H_{2g} : la concentration en H₂ dans la phase gazeuse (en mol/L)
- H_{2l} : la concentration en H₂ dans la phase liquide (en mol/L)

Le coefficient $k_L a$ est lui-même le produit de :

- k_L : un coefficient de transfert de film (h⁻¹ par unité de surface)
- a : surface d'échange gaz_liquide (unité de surface)

Le $k_L a$ est extrêmement difficile à modéliser et dépend des espèces en jeu, températures, pressions, vitesses, couches limites...).

Selon Rittmann et al. (2018), les valeurs de $k_L a$ sont spécifiques à chaque réacteur pour des conditions de fonctionnement précises et se mesure expérimentalement. Des éléments de comparaison des réacteurs sont mentionnés aux paragraphes 4.4.5.

Différentes stratégies opératoires sont recensées pour augmenter le $k_L a$, dont notamment:

- l'agitation ;
- l'amélioration de la surface de contact via l'utilisation de réacteurs (type trickle bed, hollow fibre membrane) ;
- l'utilisation de diffuseurs spécifiques pour l'injection de H₂ (petites bulles pour augmenter la surface) ;
- augmentation du temps de rétention de la phase gazeuse (Burkhardt et al, 2015), toutefois défavorable aux montant d'investissement, d'autant plus si le ratio volume de liquide/volume de réacteur est élevé;
- optimisation des paramètres géométriques du réacteur, telle que favorisant une conception haute et étroite afin de permettre un parcours plus long pour le H₂ injecté et augmenter le temps de contact avec les organismes méthanogènes.

4.3.7. Agitation

Les conditions d'écoulement des phases gaz et liquide sont déterminantes de mélange (vitesse, forme) peuvent avoir un impact sur les valeurs de $k_L a$, l'augmentation de l'intensité du u mélange pouvant jouer un rôle positif mais jusqu'à un certain point au-delà duquel :

- la consommation énergétique est trop importante ;
- une vitesse trop forte de mélange peut avoir un impact négatif sur les microorganismes par effet de lessivage ;

A titre indicatif, Benjaminsson et al, (2013) mentionnent une puissance électrique requise estimée à $0,5 \text{ kW/m}^3$ dans le cas d'un biométhanateur de type CSTR à agitation axiale à une concentration cellulaire de 5g/l .

D'autres auteurs indiquent une valeur de 50 Wh.Nm^3 (voir partie 4.4.5). L'impact de ce point est envisagé dans le cadre des études de cas (Paragraphe 5)

La géométrie de l'agitateur et sa vitesse de rotation qui influent à la fois sur l'homogénéité du mélange et la taille des bulles, constituent des paramètres à optimiser auxquels certains auteurs ont porté une attention particulière (Luo *et al.*, 2012, Klasson et al.,1992). (Klasson et al, 1992) Klasson et al. (1992) rapportent ainsi une augmentation du $K_L a$ de 28 à 101 h^{-1} au cours de la biométhanation de CO pour une vitesse d'agitation passant de 300 tpm à 450 tpm. Luo et al. (2012) indiquent une amélioration de la teneur en biométhane de $89,9$ à $94,2\%$ lorsque la vitesse de l'agitateur est augmentée de 500 à 800 tpm. En grandeur réelle cependant, l'énergie requise pour obtenir une agitation intense du milieu biologique peut devenir très grande et impacte fortement le coût opératoire du procédé, imposant ainsi des limites à sa faisabilité (Alemany et al., 2018).

Dans le cadre des essais sur le pilote H2ADde méthanation biologique *IN-SITU*, Michael CHESSIRE de la société LUTRA (UK) indique (communication personnelle, Mars 2020) que contrairement aux attentes, l'agitation par recirculation de flux de gaz et formation de bulles (une agitation fortement vigoureuse) a eu des performances moins intéressantes qu'une agitation mécanique classique et que de manière optimale, un compromis peut-être recherché entre les deux formes d'agitation.

4.3.8. Aire de contact et dispositifs d'injection du H₂ dans les réacteurs

En voie *IN-SITU*, l'injection de H₂ dans les réacteurs constituent un élément clé de la mise au point d'une solution technologique fonctionnelle.

Une manière d'améliorer le coefficient $k_L a$ consiste à augmenter la surface d'échange, via la diminution de la taille des bulles de gaz.

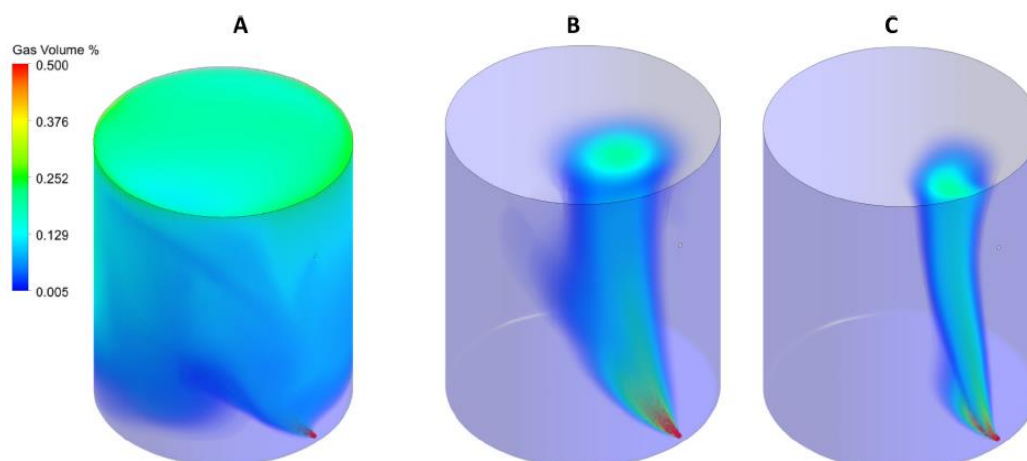


Fig. 4. H₂ volume fraction of the CFD simulated digester with 2.5 (A), 10 (B), and 40 (C) mm mean bubble diameter sizes. Volume fractions below 0.005% were ignored. Flow rates were $20 \text{ m}^3/\text{h}$ H₂ and $150 \text{ m}^3/\text{h}$ slurry.

Figure 53 – Modélisation de la diffusion du H₂ dans un réacteur de méthanisation en mode méthanation, source (Jensen et al, 2017)

Lecture : L'injection de H₂ et sa diffusion dans le digesteur (1200m³) a été modélisée en CFD selon 3 cas avec chacun trois tailles de bulles différentes : 2.5mm (A), 10mm (B) et 40mm(C).

Plusieurs approches ont été identifiées dans l'état de l'art :

- Les diffuseurs de type bulleurs ou barboteurs: un gaz sous pression est injecté via un système d'orifices créant une multitude de bulles ;

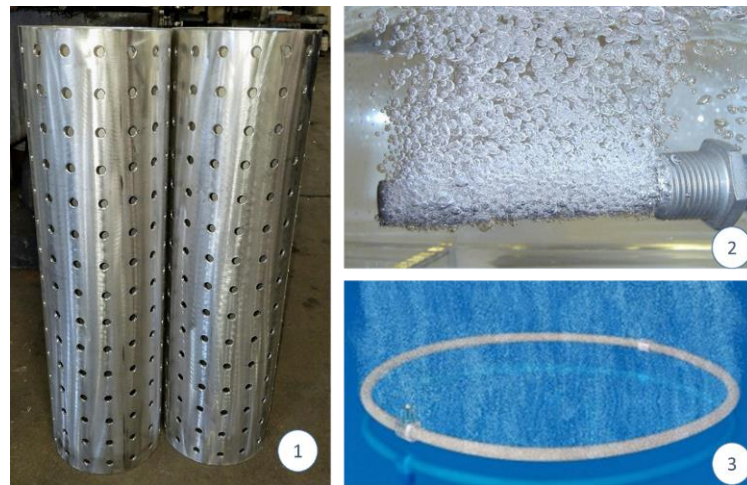


Figure 54 - Illustrations de diffuseurs de type bulleurs (non spécifiques à la méthanation)
Sources : (1) TMW Systems LLC | (2) GKN powder metallurgy (3) Divaenvitec

Des auteurs (Lai et al., 2008, Lee et al., 2012) ont constaté l'amélioration de la diffusion via l'utilisation de matériaux micro-poreux tels que les Hollow fibre membrane hollow fibre (HFM) afin de créer des petites bulles de H₂ et un ratio surface/volume élevé, améliorant le transfert du H₂ de la phase gazeuse vers la phase liquide.

- Les diffuseurs de type venturi (éjecteurs) : l'accélération/décélération d'un fluide (ici du liquide en recirculation) dans un ensemble de tuyères coniques convergente/divergente crée un phénomène d'aspiration d'un deuxième fluide (ici H₂)

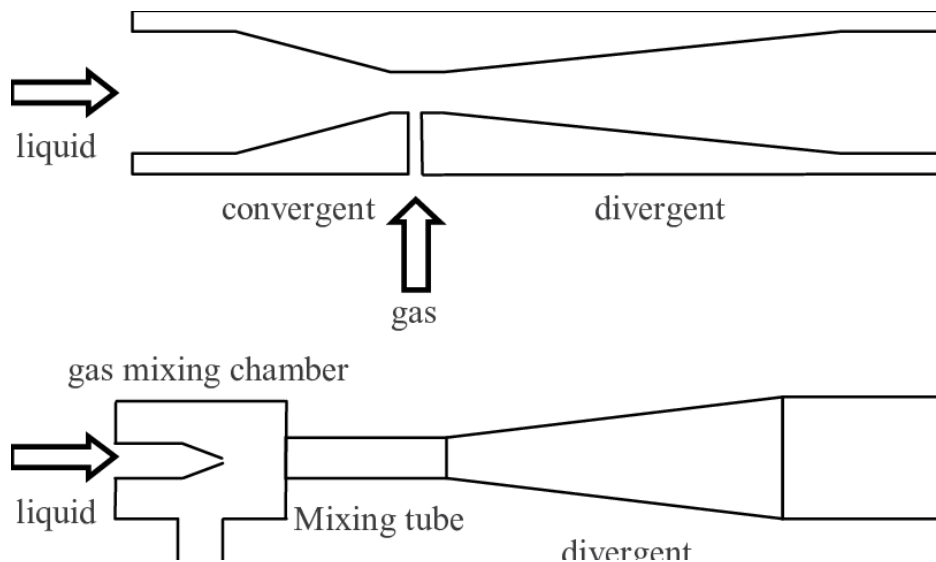


Figure 55 - Venturi conventionnel (en haut) et venturi de type éjecteur (en bas) (Bouchaib 2006)

Ces diffuseurs peuvent également être utilisés en voie **EX-SITU**.

4.3.9. Recirculation de gaz

La recirculation de gaz est considérée dans certaines études (Bassani et al., 2016 ; Kougias et al., 2017) pour prolonger le temps de contact gaz/microorganismes et ainsi augmenter la quantité de H₂ consommé par les microorganismes.

Afin de palier la diminution des performances de productivité en méthane résultant de la nécessité d'opérer avec de forts débits de gaz pour obtenir des vitesses de transfert et des taux de conversion suffisamment élevés, la recirculation partielle des gaz est souvent préconisée (Kougias et al., 2017, Yun et al. 2017, Diaz et al., 2015). Kougias et al (2017) reportent ainsi une amélioration d'environ 30 à 50% de la teneur en biométhane résultant de l'augmentation du taux de recirculation de la phase gaz de 4/3 à 3.

Diaz et al., 2015 ont quant à eux obtenu 95% de teneur en méthane dans le biogaz enrichi avec un taux de conversion d'hydrogène de 95% en appliquant un taux de recirculation du gaz compris entre 1,75 et 2,25. Le taux de charge maximal mesuré à la température du réacteur de 55°C est alors de 40 m³/m³ d'H₂.

Certaines études (Seifert et al., 2013) mentionnent qu'une recirculation trop forte peut réduire le temps de contact et donc ne pas avoir d'effet positif sur les performances. Le taux de recirculation du gaz devrait être optimisé de manière à augmenter le taux de conversion en méthane sans dégrader les performances de productivité par réduction du débit de gaz sortant.

Une expérimentation en méthanation par voie **IN-SITU** réalisée en environnement industriel (Jensen et al., 2017) indique toutefois que la recirculation de gaz sans moyen spécifique d'introduire le gaz dans le réacteur contribue peu à l'amélioration des performances, à cause d'une faible diffusivité de l'hydrogène gazeux dans la phase liquide. Dans cette même étude, l'injection de H₂ est réalisée sur une boucle de recirculation de liquide via un diffuseur de type venturi et la taille des bulles de gaz apparaît comme un moyen important d'augmenter la performance du réacteur. On peut envisager que la recirculation des gaz soit réalisée via un dispositif similaire.

4.3.10. Recirculation de liquide

Cette voie est évoquée dans la littérature comme permettant d'augmenter la production et le taux de méthane dans le gaz ((Burkhardt 2015) Cet aspect est toutefois fortement lié à la nature du bioréacteur, au mode de localisation des microorganismes et au risque de lessivage.

Le taux de recirculation du liquide est fortement lié à la nature du bioréacteur, au mode de localisation des microorganismes. Il est aussi limité par le risque de lessivage. Dans les bioréacteurs à forte rétention de liquide, la recirculation contribue à l'agitation du milieu favorisant ainsi son homogénéisation dans tout le volume du bioréacteur et la formation de turbulences locales favorables aux vitesses de transferts de matière. Dans les filtres percolateurs, elle est nécessaire pour maintenir les conditions de croissances des microorganismes immobilisés sur le support de garnissage.

4.3.11. Concentration en microorganismes - Récupération

Afin de concilier les performances attendues du procédé en termes de pureté et de productivité en CH₄, le bioréacteur doit maintenir une forte concentration cellulaire du milieu réactif afin d'induire une vitesse suffisamment grande des réactions biologiques permettant de compenser des temps de séjour limités de la phase gaz.

La concentration cellulaire est souvent évaluée à partir de la mesure de la concentration en matière sèche présente dans l'inoculum et dans le milieu biologique prélevé au sein du bioréacteur. Quelle que soit la nature du consortium de micro-organismes employé, il semble que cette concentration ne soit pas le facteur limitant des performances de conversion, notamment dans les procédés à forte rétention de liquide, La littérature indique pour ces procédés des valeurs types de concentration de l'ordre de 5-10 gMVS/L¹⁵. Elle est naturellement plus élevée dans le cas de bioréacteur à biomasse

¹⁵ MVS pour matière volatile en suspension

immobilisée, tels que filtres percolateurs, réacteurs membranaires, avec des valeurs recensées de l'ordre 25-50 gMVS/L.

Une revue des paramètres cinétiques de conversion de l'hydrogène associés à différentes souches d'Archées (Pavlostathis et Giraldo-Gomez, 1991) indique des vitesses de consommation de l'hydrogène comprises entre 2 et 90 gCOD¹⁶/gMVS/j. Diaz et al. (2015) rapportent des vitesses de consommation biologique mesurées en bioréacteur de méthanation situées dans les limites basses du potentiel des microorganismes présents, de l'ordre de 7 gCOD/gMVS/j, qu'ils expliquent par la limitation prépondérante par le transfert de matière gaz-liquide sur les performances.

Le recyclage des microorganismes est considéré par certains auteurs (Seifert et al, 2014) pour éviter le lessivage et obtenir des taux de méthane élevés, notamment dans le cas de réacteurs infiniment mélangés.

D'autres auteurs privilégient les approches par formation de biofilm.

La microfiltration ou la centrifugation des effluents est considéré également comme une possibilité pour concentrer les cultures de microorganismes (Lecker et al, 2017)

4.3.12. Taux de dilution / temps de rétention hydraulique

En régime continu, la quantité de substrat entrant dans un réacteur est égale à la quantité d'effluents quittant le réacteur, en déduisant la part convertie en biogaz. Le taux de dilution (en jour⁻¹) qui correspond à l'inverse du temps de rétention hydraulique, décrit combien de fois le volume du réacteur est remplacé par jour.

Ce paramètre dépend fortement du type de réacteur et du parcours hydraulique des microorganismes. Dans les réacteurs continus infiniment mélangés, une partie des microorganismes quitte le fermenteur à chaque évacuation du digestat. Ces réacteurs ont nécessairement un taux de dilution faible pour éviter les phénomènes de lessivage, typiquement de 0,096 jour⁻¹ (Luo et Angelidaki, 2013). Le temps de rétention est nécessairement beaucoup plus court (de l'ordre de quelques heures) en filtre percolateur qu'en bioréacteur de type mélangé (de l'ordre de plusieurs jours). Le lessivage de la biomasse microbienne réduit la production de méthane (Rittmann et al, 2015).

4.3.13. Qualité du gaz admissible

Pour pouvoir être injecté sur les réseaux gaziers, le gaz produit doit satisfaire différents critères au niveau de sa composition, et notamment un faible taux de CO₂ et un taux limité de H₂, et au niveau de ses caractéristiques du point de vue de la combustion (indice de Wobbe et PCI).

La figure ci-dessous présente les principaux référentiels aux niveaux Européens.

¹⁶ COD pour Chemical Oxygène Demand ou Demande Chimique en Oxygène

Country	In SNG		In grid ^(d, t)				
	CH ₄ %	CO ₂ %	CO ₂ %	H ₂ %	H ₂ S mg/m ³	Wobbe-Index WI Lower WI MJ/ms3 Upper WI MJ/ms3	
Austria	-	2	2	4	5	45.42	53.62
Belgium	-	2	2	0	5**	46.61	53.90
Bulgaria	-	1	1	-	2	-	-
Canada	-	-	-	4	-	-	-
Czech Republic	-	3	3	2	2	45.70	52.20
Denmark	-	3.0	3.0 ^d /2.5 ^t	-	5**	48.19	52.93
France	-	2.5	2.5	6	5**	46.47	53.48
EASEE-gas	-	-	2.5	-	5**	46.45	53.99
Estonia	-	-	1.5*	-	-	46.65	47.31
Germany	>95	6	-	2/10 ¹	5	43.62	53.46
Greece	-	3	3	-	5.4	44.29	55.32
Hungary	-	-	-	-	20	43.71	53.57
Ireland	-	2	2	-	5	47.20	51.41
Italy	-	3	3	0.5	6.6	47.31	52.33
Latvia	-	-	-	-	20	39.06	51.67
Luxembourg	-	-	-	-	-	46.45	53.99
Netherlands	-	-	-	12	5	41.23	42.13
New Zealand	-	-	-	0	-	-	-
Poland	-	3	-	-	7	-	-
Portugal	-	-	-	-	5	45.70	54.70
Romania	-	8	8	-	6.8	-	-
Slovakia	-	3	3	-	2	-	-
Slovenia	-	1.575	1.575	-	6.3	-	-
Spain	-	2.5	2.5	5	15**	45.65	54.70
Sweden	-	-	-	0.5	5	43.73	53.60
Switzerland	>96	-	-	4	-	-	-
United Kingdom	-	-	-	0.1	5	47.20	51.41

Figure 56 - Référentiel de la qualité du gaz admissible pour l'injection dans les réseaux de distribution, source : filière de méthanation biologique allemande, 2019

Cette teneur est portée à des niveaux supérieurs dans certaines expérimentations en cours, notamment le projet GRHYD à Dunkerque où un test avec une teneur de H₂ de 20% dans le gaz est en cours, ou le projet JUPITER 1000 à Fos sur Mer (injection de H₂ issu de méthanation catalytique pour 2% en vol).

Elle peut inclure certaines restrictions dans le cas d'équipements sensibles.

Des études menées par les opérateurs gaziers (Conditions techniques et économiques d'injection d'hydrogène dans les réseaux de gaz naturel, Juin 2019) indiquent la possibilité de monter la teneur en H₂ des réseaux jusqu'à 10, puis 20%, sous conditions (notamment d'investissement dans les réseaux, stockages et d'adaptation ou de modification des appareils de consommation industriels et particuliers).

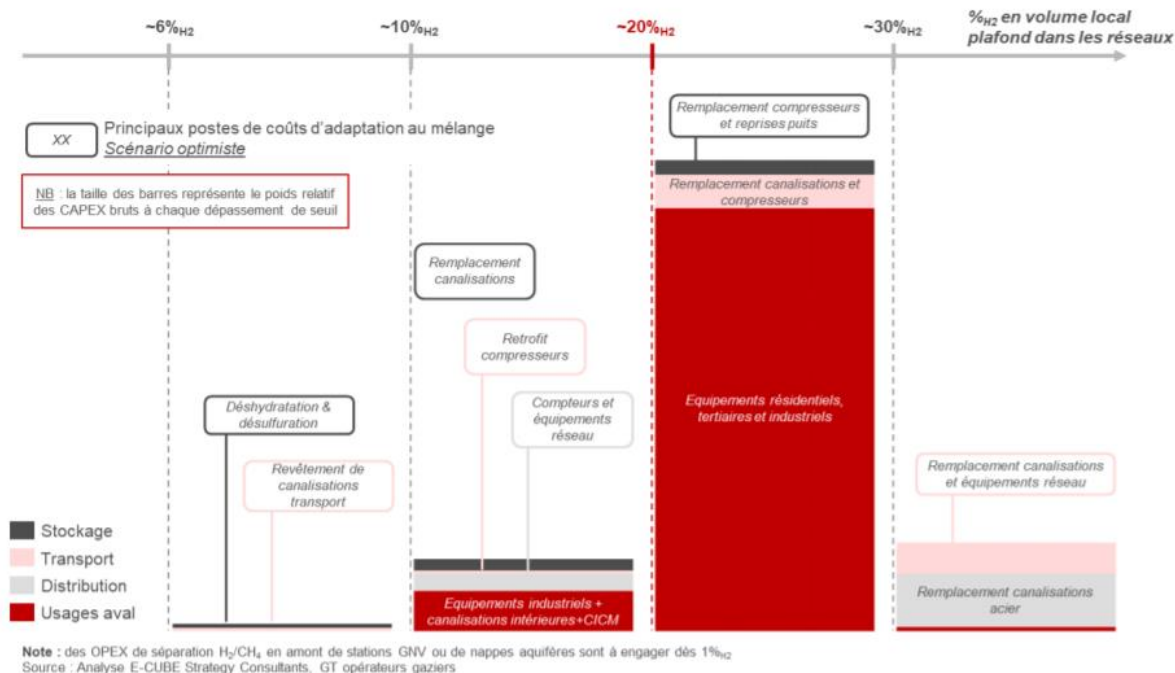


Figure 57 - Synoptique des coûts d'adaptation (CAPEX) à différents taux d'hydrogène, source gestionnaire de réseaux Français, 2019

On peut donc envisager que potentiellement des gaz de synthèse CH₄ + H₂ de type Hythane® (mélange de 80% CH₄, 20% H₂ utilisé à Dunkerque) soient injectés dans les réseaux¹⁷. Cela nécessiterait toutefois des études particulières dans les conditions actuelles.

- **Nota sur l'indice de Wobbe**

Pour une pression déterminée, la quantité de gaz qui passe à travers un orifice (tel un brûleur) est inversement proportionnelle à la racine carrée de sa densité ; la quantité d'énergie qui passe par cet orifice est donc proportionnelle au pouvoir calorifique du gaz et inversement proportionnelle à la racine carrée de sa densité

L'indice de Wobbe du combustible, qui est le ratio de son pouvoir calorifique (PCI ou PCS) sur la racine carrée de sa densité, indique la quantité d'énergie libérée par un brûleur alimenté avec une pression différentielle constante.

$$W = \frac{PCS}{\sqrt{d_o}}$$

avec

- W = Indice de Wobbe supérieur (en kWh/m³)
- PCS : le pouvoir calorifique supérieur (en kWh/m³)
- d_o : la densité du gaz par rapport à l'air (sans unité)

Deux gaz de même indice de Wobbe produiront une même quantité d'énergie sur un même brûleur fonctionnant avec une même pression différentielle, même si leur pouvoir calorifique est différent.

¹⁷ Le terme Hythane® est une marque déposée de la société ENGIE

4.4. Réacteurs et procédés de méthanation biologique

Les dimensions et caractéristiques technologiques des bioréacteurs dans lesquels est conduite la méthanation sont dépendantes de la cinétique des réactions de conversion qui détermine le temps de contact nécessaire des composés gazeux dissouts en phase liquide avec le milieu cellulaire pour l'obtention de taux de conversion élevés. Cependant, en raison de la faible solubilité des gaz traités (en particulier l'hydrogène), la vitesse des transferts de matière entre la phase gaz et la phase liquide constitue un facteur fortement limitant de l'avancement de ces réactions. Des taux de transferts élevés alliés à des bonnes performances de productivité en méthane prescrivent ainsi de travailler avec des débits de gaz suffisamment grands, et qui impliquent donc des temps de séjour modérés. Afin de concilier les performances attendues du procédé en termes de pureté et de productivité en CH_4 , d'autres critères doivent être pris en compte. Ainsi, le bioréacteur doit aussi assurer une répartition dans tout le volume du milieu réactif d'une concentration cellulaire suffisante pour garantir des taux de conversion élevés des gaz réactifs dissouts.

Cette partie explicite certains aspects abordés en partie II. Etat de l'art succinct de la filière méthanisation, avec un prisme spécifique pour les applications en méthanation biologique.

4.4.1. Réacteur continu mélangé (CSTR)

Continuous Stirred Tank Reactor

Les réacteurs continus mélangés (Continuous Stirred Tank Reactors, CSTR) sont la technologie la plus couramment mise en œuvre dans les procédés de fermentation de gaz. Le mélange est le plus souvent obtenu au moyen d'une agitation mécanique du milieu, mais il peut aussi être réalisé par recirculation partielle de la phase liquide dans le réacteur, voire du gaz. L'agitation permet une homogénéisation de la température et des concentrations dans tout le volume du réacteur et favorise aussi les transferts de matière gaz-liquide. L'état de l'art industriel fait apparaître de nombreux réacteurs mélangés n'étant pas nécessairement des réacteurs à mélange parfait. De fait ces réacteurs agités, continus, mélangés ne présentent pas un comportement de type infiniment mélangé. Ils se caractérisent toutefois par un volume liquide assez important.

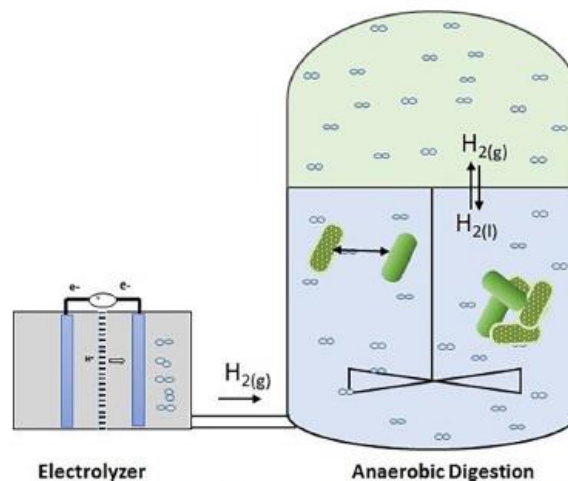


Fig. 2. Hydrogen (H_2) uptake in AD supplied from electrolyzer where " $\text{H}_2(\text{g})$ " is $\text{H}_2(\text{g})$ represents in gaseous phase, and $\text{H}_2(\text{l})$ in the liquid phase.

Figure 58 Principe d'un réacteur de méthanation de type CSTR, d'après Aryal et al., 2018)

L'agitation mécanique du milieu bien qu'elle permette une amélioration des transferts de matière est susceptible de consommer de grandes quantités d'énergie pénalisant les coûts opératoires du procédé (Rittmann *et al.*, 2015).

Afin d'augmenter les performances de transferts, ce type de technologie peut être complétée par la mise en place de dispositifs internes de diffusion du gaz permettant de créer une grande surface d'échange par dispersion sous forme de fines bulles au sein du milieu agité. De très nombreuses études se sont intéressées aux performances des CSTR, aussi bien pour des applications de biométhanation *in situ* qu'*ex situ*.

4.4.1.1. Application à la biométhanation *IN SITU*

Les CSTR correspondent à la configuration la plus répandue des digesteurs de méthanisation installés à la ferme et sont également présent pour les unités urbaines de traitement de déchets et de boues de station d'épuration. L'adaptation de ce type de technologie à la production de biométhane enrichi *in situ* est celle qui a par conséquent été considérée dans la majorité des travaux reportés dans la littérature. Suivant ce concept, l' H_2 injecté dans le digesteur réagit avec le CO_2 endogène produit par la méthanisation afin d'enrichir le biogaz en CH_4 par l'action de microorganismes méthanogènes hydrogénéophiles. Le substrat de méthanisation qui fournit la source carbonée, alimente et est extrait du réacteur en continu (Figure 56).

Les études publiées dans la littérature ouverte sur la mise en œuvre de CSTR appliqués à la biométhanation *in situ* restent, à ce jour, peu nombreuses, et pour l'essentiel se rapportent à l'échelle du réacteur de laboratoire (volume de l'ordre du litre) (Tableau 1, annexe 4).

En 2013, le groupe Wiessman avec sa société MicroBEnergy déclarait cependant mener des expérimentations sur une unité CSTR pilote de méthanisation, localisée sur le site de Schwandorf (Allemagne). Celle-ci aurait démontré une augmentation de la teneur en CH_4 dans le biogaz produit de 50 à 75% (Benjaminsson *et al.*, 2013). La société promeut aujourd'hui davantage la solution *ex situ*. Plus récemment, l'étude de Jensen *et al.*, (2017) rapporte des résultats d'essais d'injection d' H_2 par système venturi dans un digesteur agité de méthanisation en grandeur réelle (1100 m^3). Mais la plage de conditions opératoires testées étant restreinte, des capacités de consommations très partielle de l'hydrogène introduit ont été relevées, inférieures à 26%.

A l'échelle du laboratoire, les travaux montrent qu'il est possible d'obtenir un enrichissement quasi complet du biogaz en méthane en employant un bioréacteur de type CSTR, à condition de maintenir le pH à des valeurs comprises entre 7,9 et 8,4, de contrôler la pression partielle d'hydrogène et d'opérer dans des conditions qui garantissent des taux de transfert gaz-liquide par unité de volume suffisants (Tableau 1, Annexe 4).

Le mode d'injection d' H_2 dans le réacteur constitue un facteur déterminant des performances d'enrichissement du biogaz. La solubilité de l'hydrogène dans l'eau étant très faible (0,7 mmol/l/bar à 55°C), il importe de développer au sein du bioréacteur une grande surface d'échange aux transferts de matière. Pour cette raison, plusieurs auteurs ont proposé l'utilisation de différents types de d'injection de l'hydrogène placés au sein du réacteur : diffuseurs poreux (Luo *et al.*, 2012, Luo *et Angelidaki*, 2013, Voelklein *et al.*, 2019), modules membranaires à fibres creuses (Figure 22) (Luo *et Angelidaki*, 2013, Wang *et al.* 2014), système venturi (Jensen *et al.*, 2018).

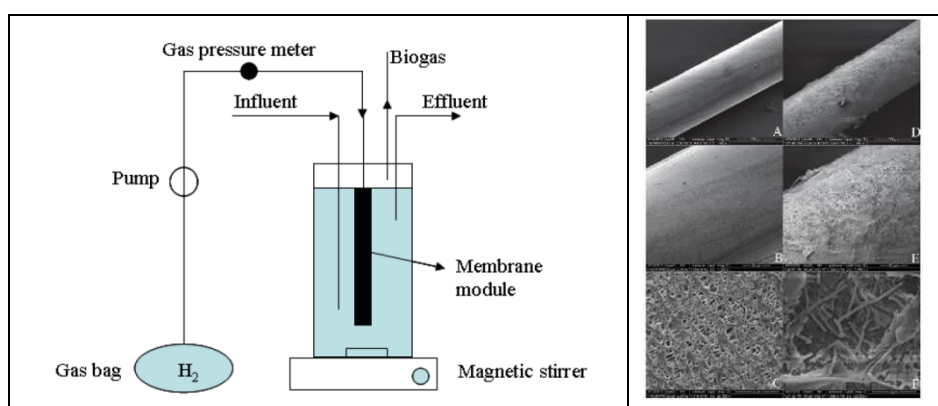


Figure 59 (droite) Dispositif expérimental décrit par Luo and Angelidaki, 2013 mettant en œuvre un module membranaire à fibres creuses pour l'injection d' H_2 en CSTR – (gauche) Images de microscopie électronique à balayage montrant l'état de la surface des fibres avant et après utilisation dans le bioréacteur.

Une équipe de recherche a ainsi comparé les performances d'enrichissement *in situ* de biogaz pour deux types de diffuseurs poreux de l'hydrogène placés à la base du digesteur : taille de pores 0,5-1 mm et 14-40 μm . Ils ont obtenu une amélioration notable du taux d'enrichissement en biométhane grâce à l'emploi du diffuseur céramique de plus grande porosité, atteignant 75% pour une vitesse

d'agitation de 150 tpm contre 53 et 68%, correspondant respectivement à la même vitesse d'agitation de 150 tpm et à une valeur augmentée à 300 tpm (Liu et al, 2006, Luo *et al.*, 2013). Le remplacement de ces diffuseurs par un module membranaire à fibres creuses a permis encore d'améliorer l'enrichissement du biogaz à 96,1%, tout en maintenant la vitesse d'agitation modérée à 150 tpm (Luo et Angelidaki, 2013). Cependant les auteurs notent qu'en raison la croissance du biofilm à la surface des fibres, des opérations de nettoyage périodiques devraient dans la pratique s'appliquer afin de ne pas dégrader la vitesse de perméation du gaz au travers de la membrane.

Utilisant le même dispositif membranaire, Wang et al (2014) reportent dans le cas de la digestion de boues en conditions mésophiles et à pH contrôlé, un taux d'enrichissement en méthane de 98-99% obtenu en remplaçant l'hydrogène pur par un mélange de composition typique d'un gaz de coke (92% H₂ and 8% CO).

En 2017, une équipe de recherche menée par l'université de Aachen au Danemark a conduit une expérimentation d'injection de H₂ sur un méthaniseur existant à Foulum (Jensen et al, 2018), procédant à des travaux de modélisation de la diffusion du H₂ et à l'essai de différents types de diffuseurs de type venturi.

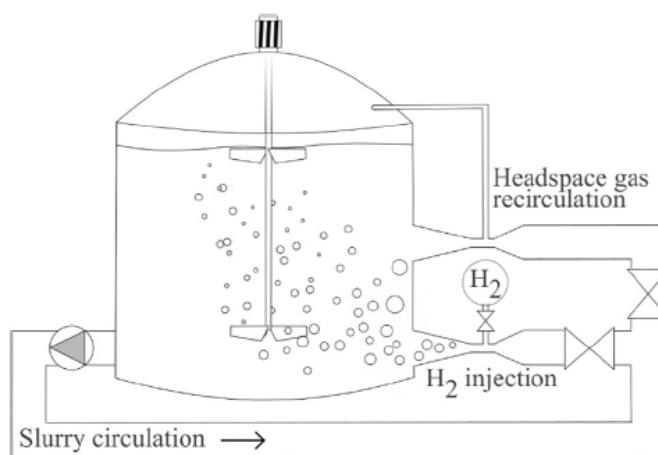


Figure 60 – Schéma de principe de la mise en œuvre de l'injecteur de H₂ en biométhanation IN-SITU, d'après Jensen et al., 2018

L'injection d'un volume de 33m³ sur une période de 6 mois dans un réacteur thermophile (52°C) de 1110m³ a eu un impact très limité sur les performances. En effet, les volumes injectés devaient correspondre à un potentiel de conversion de CH₄ entre +1.7 et 7%, mais la conversion incomplète du H₂ a limité le gain en conversion à un maximum entre 0.17 et 1.34% durant les phases d'injection ou la consommation de H₂ était la plus élevées. Ainsi seul entre 10 et 26% du H₂ injecté a été converti.

En revanche, plusieurs enseignements ont pu être tirés :

- l'étude montre une corrélation claire entre l'augmentation de la quantité de H₂ injecté et la consommation de H₂ par le système : le système semble avoir une marge de flexibilité pour accepter plus de H₂, sous réserve d'être entraîné à cela.
- les essais de plusieurs types de diffuseurs, couplés à une modélisation CFD (Computerized Flow Dynamics) ont permis de quantifier le gain apporté en matière de transfert massique du H₂g vers la phase liquide relié à la taille des bulles elle-même reliée à la taille des bulles de H₂ et à la surface de contact.
- la mise en œuvre d'un injecteur de H₂ sur une boucle de recirculation de liquide permet d'envisager une conversion 'simple' de digesteurs existant, sous réserve d'atteindre des performances plus élevées.
- la recirculation de gaz dans le réacteur sans dispositif d'injection dédié n'apporte peu/pas d'amélioration
- enfin, il est possible que dans les premiers jours, une grande quantité du H₂ injecté soit consommé pour la croissance de certains microorganismes

4.4.1.2. Application à la biométhanation *EX-SITU*

Les CSTR ont également fait l'objet de nombreuses études expérimentales de mise en œuvre pour des applications visant à la biométhanation *ex-situ*. Celles-ci ont surtout concerné l'enrichissement de biogaz (mélanges CO₂-CH₄) et la conversion de CO₂ capté d'effluents industriels, mais aussi la conversion de syngaz (mélanges CO-CO₂-H₂). Par rapport au procédé *in situ*, l'enrichissement de biogaz *ex-situ* (Tableau 2, annexe) présente plusieurs avantages : en l'absence de biodégradation de substrat organique, le procédé est plus stable et plus aisément transposable d'une ressource biomasse à une autre, l'apport supplémentaire de CO₂ par une source externe contribue de plus à une plus grande flexibilité du procédé.

Différents travaux ayant examiné l'influence de la température du mélange réactionnel sur les performances du bioréacteur indiquent que des conditions thermophiles apparaissent plus favorables que mésophiles. Une amélioration sensible de la productivité en CH₄ avec l'augmentation de la température a pu être ainsi constatée dans le cas du traitement par des cultures mixtes du CO₂ d'un biogaz (Luo *et al.*, 2012, Guneratnam *et al.*, 2017, Yun *et al.*, 2017) et dans le cas du traitement de CO pur (Sipma *et al.* 2003). Luo *et al.* (2012) rapportent par exemple une vitesse de production en CH₄ multipliée par 1,6 en conditions thermophiles par rapport à celle obtenue en conditions mésophiles, tandis que Guiot *et al.* (2011) indiquent un facteur 4.

Cet effet favorable de la température serait en partie expliqué par la modification des voies métaboliques préférentielles de la méthanogénèse, induites par l'acétate dans les conditions mésophiles et plutôt par l'hydrogène dans les conditions thermophiles. La plus grande diversité de la population bactérienne carboxydrotrophe et une accélération des vitesses des réactions de formation d'hydrogène en conditions thermophiles pourraient aussi jouer un rôle (Conrad *et al.*, 1990 ; Alemany *et al.*, 2018). Selon Benjaminsson *et al.* (2013), la plus faible solubilité des gaz à température plus élevée serait aussi compensée par une plus grande force motrice du transfert de matière gaz-liquide, résultant d'une consommation biologique plus rapide des gaz dissouts.

Les équipements auxiliaires ainsi que les conditions opératoires des réacteurs étudiés sont par ailleurs généralement définis afin de favoriser le transfert de matière gaz-liquide. De manière analogue aux procédés CSTR *in situ*, plusieurs auteurs ont ainsi proposé l'installation de dispositifs spécifiques de distribution des gaz immergés dans le bioréacteur : anneau d'aération percé, frittés, diffuseurs poreux, modules membranaires à fibres creuses (Martin *et al.*, 2013, Bassani *et al.*, 2017; Díaz *et al.*, 2015, Garcia Robledo *et al.* 2016, Yun *et al.* 2017).

Afin de concilier la nécessité d'opérer avec de forts de débits de gaz pour obtenir à la fois des vitesses de transfert élevées tout en maintenant des temps de séjour suffisants dans le bioréacteur qui maximisent la conversion des réactifs, la recirculation partielle des gaz est souvent préconisée (Kougias *et al.*, 2017, Yun *et al.* 2017, Diaz *et al.*, 2015). Kougias *et al.* (2017) rapportent une amélioration d'environ 15% du taux de conversion de l'hydrogène obtenue par l'augmentation du taux de recirculation du gaz, calculé par rapport au débit d'alimentation, de 25 à 80.

Diaz *et al.*, 2015 ont quant à eux cherché à optimiser le taux de recirculation du gaz distribué au moyen d'un module membranaire immergé dans le milieu biologique, mélangé seulement au moyen d'une recirculation partielle de la phase liquide, sans dispositif supplémentaire d'agitation mécanique. Leurs meilleures performances ont été obtenues pour un temps de séjour estimé à partir du débit de gaz entrant de l'ordre de 30 min. Le taux de recirculation appliqué égal à 3, est alors maximal et limité par la puissance de la pompe. Ces conditions leur permettent d'atteindre une productivité en CH₄ de 9,25 m³/m³/j. De manière intéressante, ces mêmes auteurs montrent une variation linéaire des coefficients de transferts partiels des réactifs en phase gaz (k_{L,CO_2} , k_{L,H_2}) fonction de la vitesse superficielle du courant gazeux traversant le réacteur. Estimée comme le rapport des débits entrants à l'aire de section droite du réacteur, l'augmentation de cette vitesse entre 0,9 et 12 m.h⁻¹ fait croître k_{L,H_2} d'un ordre de grandeur, avec une valeur passant de 30 à 430 h⁻¹, contre 20 à 300 h⁻¹ pour le CO₂ (Figure 24).

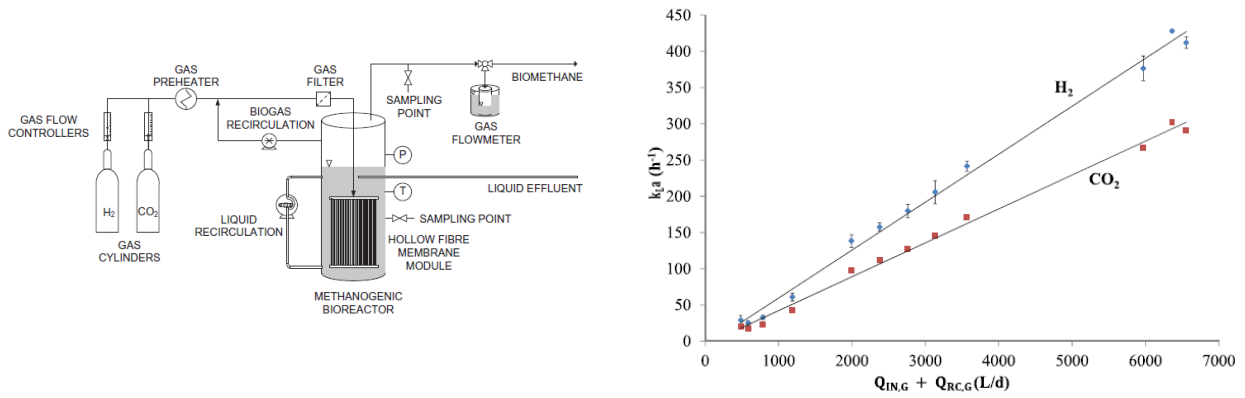


Figure 61 : Variations de k_{LaCO_2} , k_{LaH_2} avec l'augmentation du débit du gaz d'alimentation et de recirculation mesuré dans le bioréacteur avec diffuseur à module membranaire (d'après Diaz et al., 2015)

Lecture : (à gauche) Installation expérimentale incluant un bioréacteur (31L) mélangé par recirculation de la phase liquide avec module membranaire d'injection des gaz - (à droite)

La géométrie de l'agitateur et sa vitesse de rotation qui influent à la fois l'intensité des turbulences au sein du mélange et la taille des bulles, constituent des paramètres à optimiser auxquels certains auteurs ont porté une attention particulière (Ungerma et Heindel. 2017, Peillex et al., 1988, Luo et al., 2012, Klasson et al., 1992, Seifert et al. 2014,). Klasson et al. (1992) rapportent ainsi une augmentation du K_{La} de 28 à 101 h⁻¹ au cours de la biométhanation de CO pour une vitesse d'agitation passant de 300 tpm à 450 tpm. Luo et al. (2012) indiquent une amélioration de la teneur en biométhane de 89,9 à 94,2% lorsque la vitesse de l'agitateur est augmentée de 500 à 800 tpm. Certaines études rapportent des vitesses d'agitation encore plus élevées, jusqu'à 1000-1500 tpm appliquées à des bioréacteurs de quelques litres (Gerhard et al. (1993), Seifert et al., 2014). Cependant, l'augmentation de la vitesse de rotation de l'agitateur s'accompagne d'une perte de rendement mécanique, accentuée aussi par le traitement de forts débits de gaz (Ungerma et Heindel. 2017). Pour des systèmes en grandeur réelle cependant, l'énergie requise pour atteindre des performances de transferts suffisantes au moyen d'une agitation intense du milieu biologique devient très grande et impacte fortement le coût opératoire du procédé, imposant ainsi des limites à sa faisabilité (Alemany et al., 2018).

(Martin et al, 2013) ont quant à eux caractérisé les performances en réacteur agité continu (700 tpm) d'une culture thermophile présélectionnée d'archées méthanogènes préalablement acclimatée (*M. thermoautotrophicus*) pour l'enrichissement de mélanges synthétiques (H₂-CO₂ ; H₂-CO₂-CH₄) et d'un biogaz industriel. Ils montrent que tout en maintenant le rapport stoechiométrique H₂/CO₂ à 4, l'augmentation du débit partiel de CH₄ introduit dégrade sa productivité et le taux de conversion d'H₂, ce qui s'explique par la diminution de la pression partielle et de la capacité de transfert en solution des gaz réactifs (Figure 60).

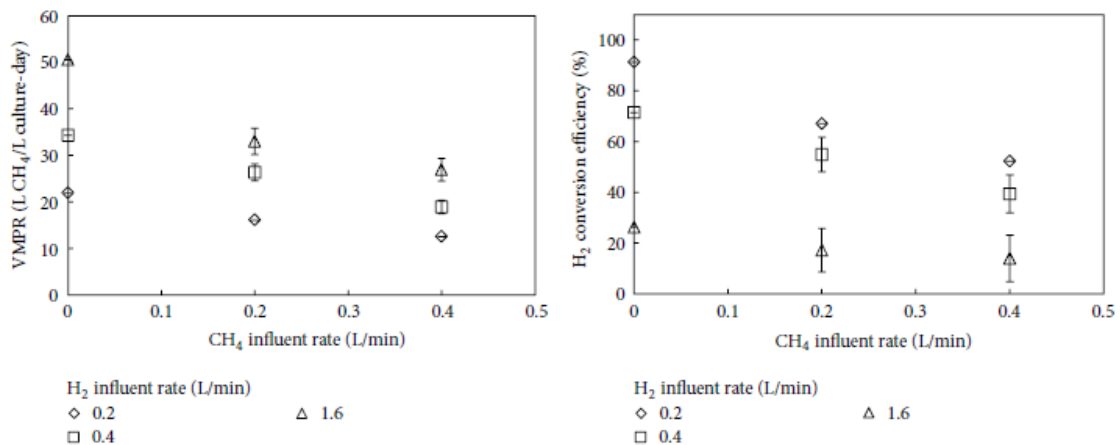


Figure 62 - Influence des débits partiels des gaz intrants sur la productivité en CH₄ et la conversion d'H₂ mesurées en CSTR (3L) à partir d'une culture sélectionnée d'archées (d'après Martin et al., 2013)

Afin d'augmenter la solubilité d' H_2 , ces mêmes auteurs ont proposé d'opérer la conversion d'un mélange (CO_2 - H_2) avec une surpression du ciel gazeux dans le bioréacteur. Portée à 0,22 bar au dessus de la pression atmosphérique, la productivité du méthane est améliorée d'environ 30% (Tableau 2, annexe). Seifert *et al* (2014) relèvent une amélioration d'à peine 20% de cette productivité, opérant de 1 à 1,8 bar avec une monoculture *M. Marburgensis*. Celle-ci s'accompagne aussi d'une amélioration de la teneur en CH_4 du gaz enrichi.

Nota : Réacteurs mélangés et réacteurs infiniment mélangés

L'état de l'art industriel fait apparaître de nombreux réacteurs avec agitation n'étant pas nécessairement des réacteurs CSTR parfait, le cas échéant avec des dispositifs spécifiques d'injection du H_2 ... De fait ces réacteurs agités, continus, mélangé ne présentent pas un comportement de type infiniment mélangé.

4.4.2. Colonnes à bulles et à extraction de gaz

(*bubble columns and up-flow fixed bed reactors*)

Les colonnes à bulles ou à extraction de gaz opèrent en lit fixe constitué par le medium biologique composé d'une fraction liquide et d'une fraction solide (biomasse, matières en suspension) plus ou moins concentrées, et éventuellement supporté sur garnissage. Le medium biologique est traversé par la phase gazeuse, généralement ascendante, qui diffuse au sein de la phase liquide les substrats faiblement solubles (CO , H_2 , CO_2) convertis par les microorganismes. Afin de maintenir le pH et l'activité de la biomasse, des nutriments et une solution tampon peuvent être ponctuellement ajoutés dans le bioréacteur (Figure 61).

Comparé à un réacteur à cuve mélangée, la géométrie cylindrique des colonnes permet le traitement de plus grands débits de gaz car le temps de séjour est relié à leur hauteur. Le mouvement ascendant des bulles diffusées dans le milieu biologique permet de générer des turbulences locales qui favorisent le transfert de matière entre les phases. La distribution du gaz peut être réalisée au moyen de diffuseurs placés à la base de la colonne ou radialement par l'intermédiaire d'une membrane. L'ajout d'un garnissage répartissant le milieu bioréactif en couche mince formant un biofilm permet d'augmenter la surface d'échange avec la phase gaz (Kougiaris *et al.*, 2017).

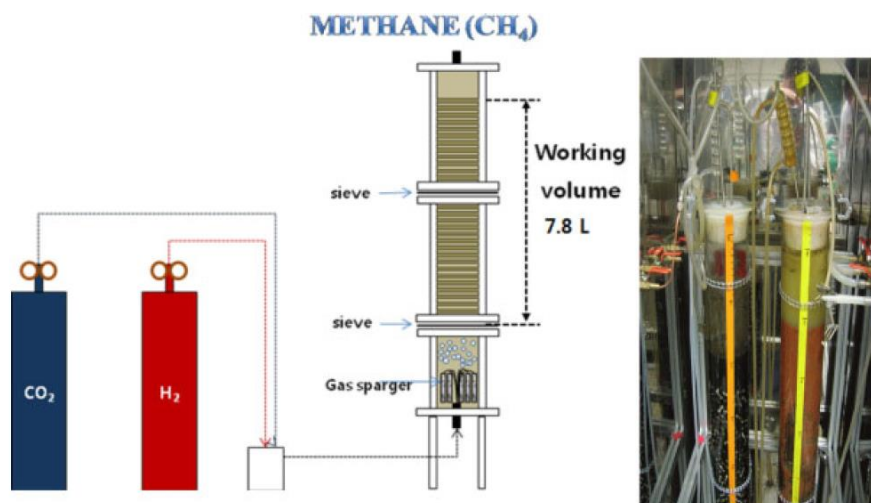


Figure 63 : Schéma du dispositif expérimental de colonne à garnissage mise en œuvre pour l'étude de la biométhanation ex-situ de biogaz (Lee *et al.*, 2012)

4.4.2.1. Application à la biométhanation *IN SITU*

Bassani *et al*, (2016) se sont intéressés à examiner les performances de ce type de procédé pour l'enrichissement *IN-SITU* de biogaz. Ce choix de configuration se justifie par la mise en œuvre de digesteurs à extraction de gaz opérant sur lits de boues granulaires, dits « UASB , Up-flow Anaerobic Sludge Blanket », communément rencontrés sur des unités de traitement d'eaux usées ou de rejets industriels chargées en composés organiques (Figure 62).



Figure 64 - Digesteur à lit de boue granulaire et extraction de biogaz (UASB, Upflow Anaerobic Sludge Blanket)

Dans sa partie supérieure, le bioréacteur est muni d'auxiliaires permettant la séparation des trois phases en présence (eaux, gaz et particules de boues): collecteurs du biogaz généralement en forme de dômes coniques, déversoirs pour la récupération des eaux épurées et chicanes horizontales arrêtant les particules en suspension. Les effluents à traiter alimentent le bas du réacteur et traversent le lit de boues granulaires constitué d'une première couche dense à forte concentration en micro-organismes, d'environ 2 m de hauteur et d'une nappe supérieure à faible densité de matière sèche (2%). La hauteur maximale d'un réacteur de type UASB est de 8 m, dans la pratique, elle se situe le plus souvent entre 4,5 et 6m. (Anji Reddy Mareddy, 2017).

L'étude en laboratoire menée par Bassani *et al.* (2016) a porté sur le couplage d'un bioréacteur de type UASB à échelle réduite (1,4 L) avec une colonne à garnissage amont d'absorption de l'hydrogène permettant la recirculation de la phase liquide enrichie en solutés (Figure 27).

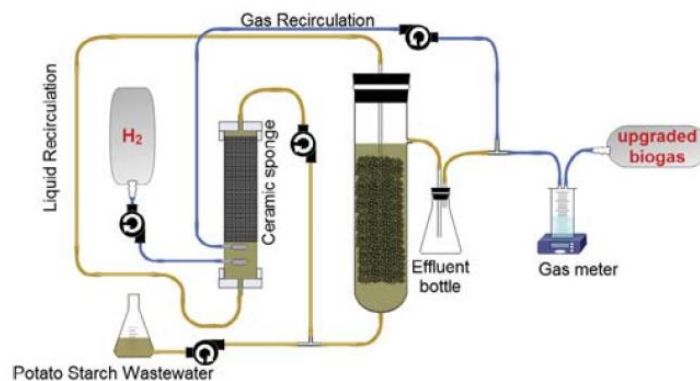


Figure 65 - Dispositif expérimental utilisé par Bassani *et al.* (2016) couplant un bioréacteur UASB avec une colonne à garnissage pour l'absorption d'H₂.

L'étude a permis de mettre en évidence certains paramètres clés du procédé qui déterminent le temps de contact du gaz avec la phase liquide: garnissage employé, dimensionnement de la colonne, taux de recirculation du gaz et du liquide dans le bioréacteur. Les meilleures performances obtenues portent ainsi l'enrichissement du biogaz en biométhane à 82% contre initialement 52%, avec une teneur résiduelle en H₂ et CO₂ respectivement égales à 8,5 et 10,2%. Ces performances correspondent à une configuration de colonne munie d'un diffuseur de gaz à sa base et d'un garnissage d'éponge céramique remplaçant des anneaux Rashig (5 mm de diamètre interne). Le volume de la colonne représente alors 25% du volume du bioréacteur.

4.4.2.2. Application à la biométhanation *EX-SITU*

Pour l'enrichissement *ex situ*, différentes études ont évalué la mise en œuvre de colonnes à bulles ou à extraction de gaz dans lesquelles le gaz intrant, représentatif d'un biogaz ou de syngaz, est mis en contact et réagit avec les consortia de microorganismes portés par différents sortes de média: digestats de méthanisation (Lee *et al.*, 2012, Bassani *et al.*, 2017, Kougiaris *et al.*, 2017), granules et

solutions extraites de boues ((Xu et al. 2015, Guiot et al, 2011, Bugante et al, 1989), solutions synthétiques (Klasson et al., 1990).

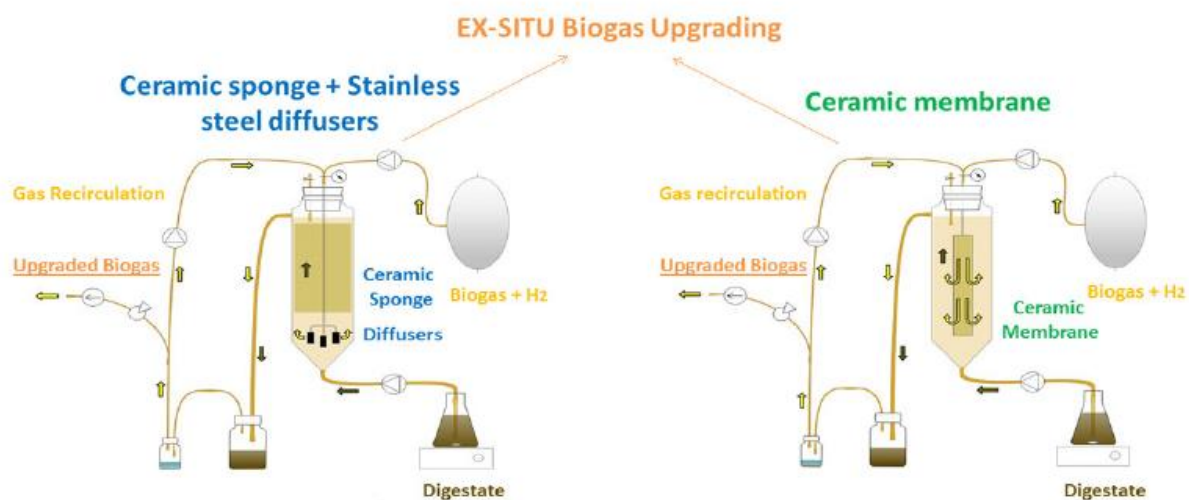


Figure 66 - Dispositifs expérimentaux utilisés par Bassani et al. 2017 pour l'étude de contacteurs de type colonne à bulles appliqués à l'enrichissement ex-situ de biogaz.

Les travaux ont examiné d'une part l'influence des paramètres agissant sur le transfert de matière gaz-liquide: mode de distribution du gaz dans le contacteur, type de garnissage employé, taux de recirculation du gaz (Figure 64). Ils se sont aussi intéressés à évaluer le potentiel méthanogène de différents types de média biologiques synthétiques ou naturels, éventuellement préalablement acclimatés avec ou non l'adjonction de co-substrats.

Les travaux de Bassani (2017) et Kougiaris (2017) se sont en particulier intéressés à comparer les performances de différentes configurations de contacteurs gaz-liquide pour l'enrichissement *ex situ* de prémélanges (CH_4 23%, CO_2 15%, H_2 62%) à partir de digestats de méthanisation thermophiles. Les digestats prélevés sont utilisés tels quels après avoir été filtrés (Kougiaris et al. 2017) ou après ajustement de leur pH et enrichissement de la concentration en microorganismes hydrogénotropes méthanogènes issus d'un inoculum préalablement acclimaté (Bassani et al., 2017). Différents dispositifs internes d'injection du pré-mélange de gaz et de mise en contact des phases dans les colonnes ont été testés : distributeurs en acier fritté combinés ou non avec un garnissage d'éponge céramique, membranes céramiques (Figure 65), caractérisés par différentes porosités (taille de pores comprises entre 0,4 μm et 2 μm).

Pour ces différentes configurations, le nombre d'étages (un à deux), la charge et le taux de recirculation de la phase gazeuse ont été modulés afin d'optimiser les performances de transfert et de maximiser la teneur et la productivité en CH_4 . Les auteurs rapportent ainsi avoir obtenu des enrichissements correspondant à 96-98% en CH_4 dans le biogaz produit, correspondant à la conversion complète de l' H_2 et du CO_2 introduits. Les plus grandes valeurs du K_{La} mesurées pour l'absorption d' H_2 sont alors obtenues avec les dispositifs internes présentant les plus grandes tailles de pores et sont de l'ordre de 750-775 h^{-1} . Les analyses microbiologiques révèlent par ailleurs une adaptation du milieu biologique avec une forte concentration en archaea méthanogènes *Methanothermobacter thermautotrophicus*, concomitante avec des bactéries syntrophiques qui confirment la prédominance de la voie métabolique hydrogénotrophe.

Lee et al (2012) ont pour leur part évalué le potentiel de digestat mésophile prélevé d'une station d'épuration d'eaux usées pour la conversion de mélanges (CO_2 - H_2) en bioréacteur à garnissage faisant varier le rapport molaire des réactifs entrants et la vitesse superficielle du gaz sans recirculation. Ils ont mis en évidence que la conversion du CO_2 résultait de l'action des microorganismes méthanogènes hydrogénotropes. Opérant dans le rapport stœchiométrique H_2/CO_2 de 4, ils obtiennent une conversion complète des gaz réactifs et une productivité maximale en CH_4 pour des temps de séjour supérieurs à 3,8h. L'excès d'hydrogène (rapport $\text{H}_2/\text{CO}_2 > 5$) dégrade en revanche la productivité par inhibition de l'activité microbiologique.

Considérant également l'enrichissement d'un biogaz, Xu *et al.* (2015) ont proposé de comparer l'activité méthanogène en conditions mésophiles de granules de boues préalablement acclimatées avec deux sortes de co-substrats : glucose et solution acide (acétate, propionate, éthanol). Des expériences en batch ont montré une plus grande activité des granules de boues acclimatées en conditions acide, ainsi qu'une influence sensible des transferts de matière sur celle-ci. La vitesse relativement plus élevée de la consommation d'hydrogène (4,6 mmol/gMVS/h) mesurée par rapport à celle rapportée par Luo et Angelidaki (2012) pour des boues flocculentes opérées en réacteur mélangé est expliquée par la plus forte concentration cellulaire contenue dans les granules de boue, estimée 4 à 5 fois supérieure (Regueiro *et al.*, 2012).

Au cours des essais de culture en continu menés en colonne de type UASB alimentée par un pré-mélange (CO₂ 20%-H₂ 80%) sur une période de 3 mois, les auteurs ont observé une granulation secondaire des boues acclimatées, concomitante avec une activité métabolique augmentée attribuée à la croissance d'une population de micro-organismes méthanogènes hydrogènotrophes spécialisés. concentration de boues dans de tels réacteurs étant estimée 4 à 5 fois plus grande que celle en réacteurs mélangés qui opèrent avec des boues flocculées, leur capacité méthanogène est sensiblement augmentée.

Guiot *et al.* (2011) ont examiné le potentiel de lits de granules de boue d'effluents d'une industrie agro-alimentaire pour la biométhanation d'un gaz constitué d'un mélange CO-N₂ exempt d'H₂. Pour ce faire, ils ont opéré un bioréacteur à extraction de gaz, d'un volume de 30L dans différentes conditions opératoires et sans acclimatation préalable du milieu biologique. Faisant varier les débits de charge et le taux de recirculation de la phase gaz, ils concluent que le transfert de matière est le principal facteur fortement limitant de la conversion en CO, tandis que l'activité des méthanogènes hydrogènotrophes prévaut aussi bien dans les conditions mésophiles que thermophiles et qu'elle est fortement accélérée avec l'augmentation de la température. A 60°C, la vitesse de conversion du CO s'avère ainsi être 5 fois plus grande qu'à 37°C, alors que même que sa solubilité est diminuée d'environ 35%. Evaluant un potentiel d'activité des boues à 20 mmolCH₄/gMVS/j en l'absence de limitation par les transferts de matière, ils prédisent ainsi une capacité de production en méthane d'un bioréacteur de type UASB jusqu'à 20 m³STP/m³/j en conditions thermophiles.

Bugante *et al.* (1989) ont examiné la conversion de CO₂ en présence d'H₂ et celle de CO pur par une solution de boues d'élevage préalablement enrichie en méthanogènes sur une période d'incubation de 6 mois. Les essais conduits en colonne à garnissage opérant en mode discontinu, avec une recirculation en boucle fermée de la phase gaz ont montré l'influence du type de garnissage et du débit de gaz recirculé.

Le meilleur taux de production en CH₄ est obtenu avec le garnissage dont la surface d'échange par unité de volume est la plus élevée : pour le garnissage de type Cristobalite PQ 10, ils observent ainsi un accroissement de 35% de la vitesse de production de méthane avec une surface d'échange modifiée seulement de 1020 à 1190 m²/m³. L'accroissement du débit de gaz a aussi un effet notable et permet d'améliorer les vitesses de consommation d'H₂ et de production de CH₄, atteignant respectivement jusqu'à 3000 mmol/L/j et 660 mmol/L/j, soit 15 m³STP/m³/jour.

Klasson *et al.* (1990) ont étudié pour leur part la mise en œuvre une solution synthétiqueensemencée d'une triculture sélectionnée de microorganismes : *Rhodospirillum rubrum*, *Methanobacterium formicicum* et *Methanosarcina barkeri* pour la biométhanation d'un mélange (CO₂, CO, H₂, Ar) en colonne à garnissage (anneaux Rashig, 895 m²/m³) munie d'une source lumineuse nécessaire à la croissance de *R. rubrum*.

Les auteurs observent l'établissement du régime permanent après 14 jours, ainsi que le colmatage par le biofilm du distributeur de gaz à la base de la colonne. La productivité maximale en CH₄ obtenue est alors de 9,6 mmol/L/j (pour un taux de conversion en CO de 79%. Ces performances s'avèrent bien moindres que celles mesurées en filtre percolateur, qui démontre une productivité en CH₄ 8,5 fois supérieure avec une conversion complète du CO. Ces écarts sont expliqués par les plus faibles performances de transfert observées dans la colonne à garnissage comparativement à celles du filtre percolateur, avec un coefficient de transfert apparent K_{La} mesuré pour le CO égal à 3,5 h⁻¹ contre 780 h⁻¹.

4.4.3. Filtres percolateurs (TBR)

trickle bed reactors

Les filtres percolateurs associent le mouvement de la phase liquide au mouvement ascendant ou descendant de la phase gaz sur un lit de particules supportant le biofilm. Ils se distinguent des

réacteurs à lit fixe par leur faible rétention de liquide. Le mode à co-courant requiert un séparateur externe des phases gaz et liquide (Figure 65).

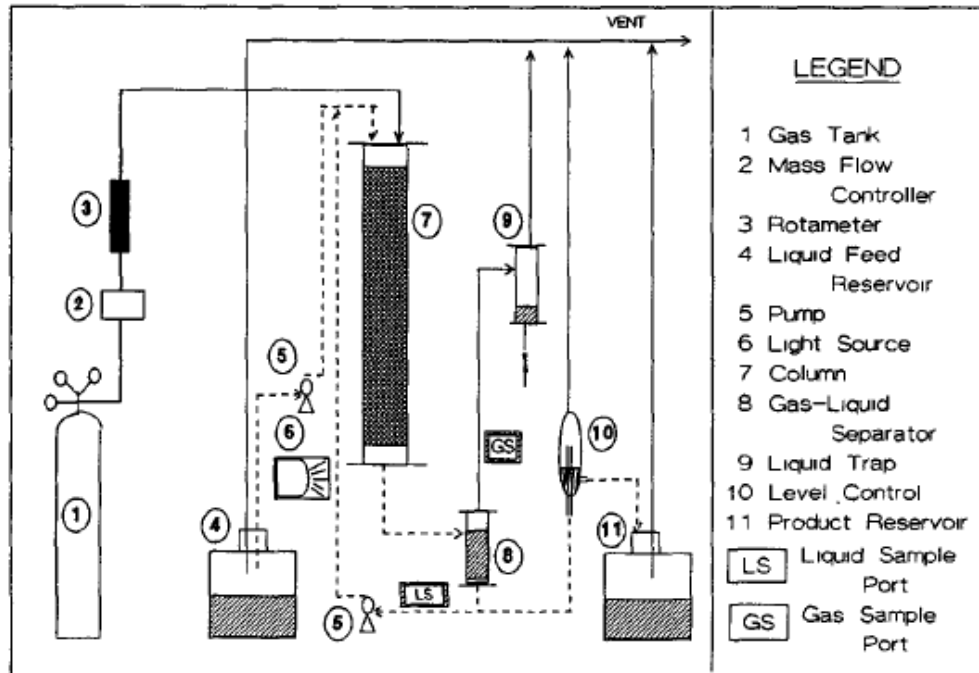


Figure 67 - Dispositif expérimental mettant en œuvre un filtre percolateur avec garnissage de selles Intalox opérant à co-courant (Klasson *et al.*, 1990)

Les filtres percolateurs ont été étudiés notamment pour des applications de biométhanation *ex situ*, qu'il s'agisse de la conversion biologique de CO₂ et de mélanges représentatifs de biogaz (Jee *et al.*, 1988, Lee *et al.* (2012), (Burkhardt *et al.*, 2013)), Burkhardt *et al.* (2015), (Alitalo *et al.*, 2015) Alitalo *et al.* (2015), (Rachbauer *et al.*, 2016) ou celle de gaz de synthèse Klasson *et al.* 1990, Kimmel *et al.*, 1991, (Guiot *et al.*, 2017, (Zamani *et al.* 2018).

Dans ces systèmes, les performances du procédé sont conditionnées d'une part par l'efficacité des transferts de matière gaz-liquide-biofilm dépendant de la vitesse superficielle des phases en écoulement, de l'uniformité de leur répartition dans tout le volume actif (absence de chemins préférentiels et de zones mortes par accumulation locale de biomasse) et de la surface d'échange développée par le garnissage (Figure 66).

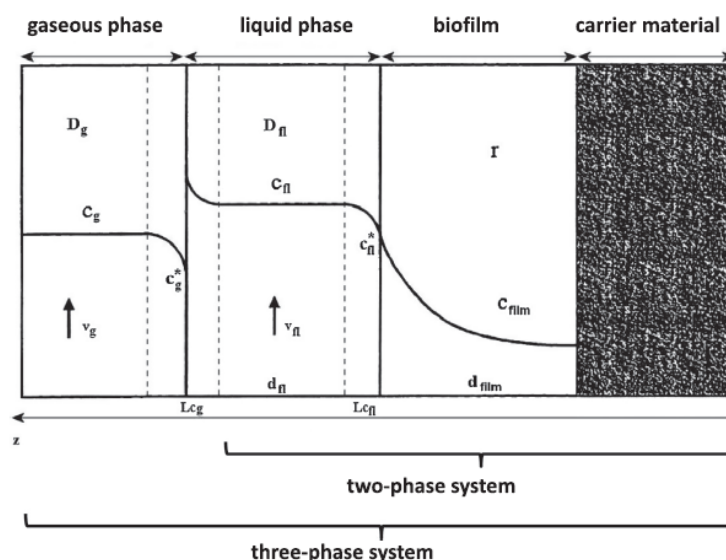


Figure 68 - Représentation schématique des résistances au transfert de matière intervenant dans les systèmes triphasiques tels que filtres percolateurs

Le maintien d'une concentration suffisamment élevée de la biomasse associée à une distribution uniforme et une faible épaisseur du biofilm déposé sur le lit de garnissage, ainsi que le contrôle de la

Etude RECORD n° 19-0419/1A 100/268

pression partielle des gaz ayant un potentiel effet inhibiteur sur l'avancement de la biométhanation sont également des paramètres déterminants.

Les travaux précurseurs de Buckhard et al. (2013) ont démontré les bonnes performances de conversion en CH₄ de mélanges (CO₂-H₂) atteignables en filtre percolateur, les vitesses de transferts de matière étant favorisées par la circulation concomitante des phases en écoulement piston sur lit à garnissage. A partir de boue mésophile et opérant en mode batch avec recirculation des phases, ils mesurent une productivité en CH₄ de 1,17 m³/m³_{réacteur}/j. Opérant ultérieurement en continu dans un bioréacteur de volume 88L, (rapport hauteur/diamètre de 5) équipé d'un garnissage de surface d'échange égale à 305 m²/m³ et sans recirculation du gaz, la productivité en CH₄ est augmentée jusqu'à 1,49 m³/m³_{réacteur}/j pour une conversion quasi complète des gaz réactifs introduits en proportion stoechiométrique et une pureté en CH₄ du gaz produit jusqu'à 98%.

L'étude menée par Alitalo *et al* (2015) démontre encore des performances supérieures avec une productivité maximale en CH₄ mesurée à 6,35 m³/m³_{réacteur}/j pour une conversion complète de l'hydrogène introduit, cette fois obtenues sur des boues préalablement acclimatées en conditions thermophiles.

La configuration étudiée implique alors deux biofiltres connectés en série de deux fois 2L (Figure 67), justifiée selon les auteurs pour garantir une meilleure stabilité et un meilleur contrôle opératoire. Le garnissage des lits constitué principalement d'un mélange de perlite et de vermiculite développe une surface d'échange modérée, estimée à 32 m²/m³ mais a été enrichi en nutriments par l'adjonction de cendres de bois supposées stimuler l'activité méthanogène, et en éléments métalliques traces (cobalt et nickel), dans le but de réduire le besoin en quantité de solution recirculée.

Les auteurs mettent cependant en évidence des fluctuations dans la mesure des concentrations du courant gazeux sortant qu'ils attribuent à un manque de stabilité du procédé.

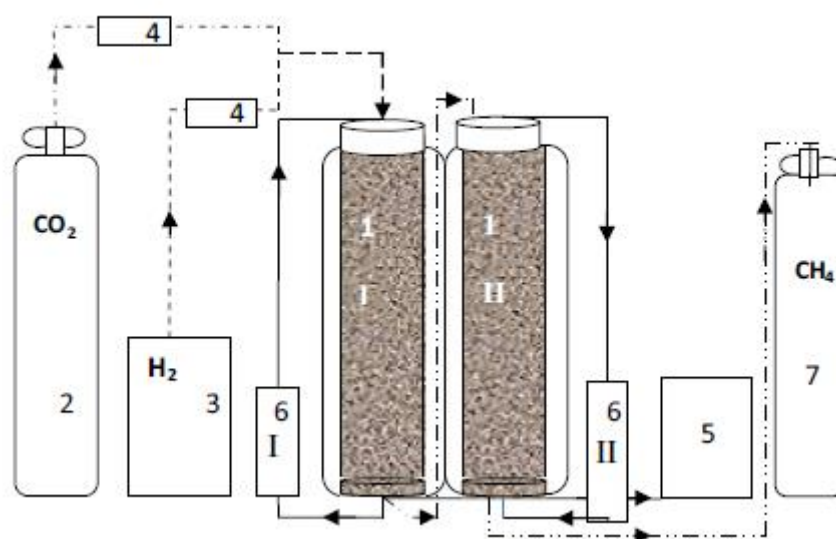


Figure 69 - Installation expérimentale utilisée par Alitalo *et al* (2015) opérant deux filtres percolateurs connectés en série.

Pour le traitement d'un mélange de type syngaz (CO-CO₂-H₂), Guiot *et al.* (2017) ont examiné les performances d'un filtre percolateur (1,13 m de hauteur, 0,2 m de diamètre) opérant en conditions mésophiles en mode contre-courant. Le garnissage employé présente une surface d'échange de 2000m²/m³. L'ensemencement du bioréacteur a été réalisé avec une boue industrielle (15,3 g MVS/m³ garnissage¹⁸), acclimatée in situ durant 175 jours sous flux de CO pur et par l'alimentation continue d'une solution tampon enrichie en nutriments.

Après traitement du syngaz, la concentration en biomasse dans le réacteur a été augmentée près de 450 fois, avec une proportion de 46% contenue dans le biofilm déposé sur les éléments de garnissage. Les conditions opératoires optimales requièrent alors une pression partielle en CO en deçà de 0,4 atm, le taux de conversion obtenu atteint alors 97% et le rendement stoechiométrique en CH₄ est de 100%.

¹⁸ MSV : Matières volatiles en suspension

Les travaux de Klasson et Kimmel (1990, 1991) se sont intéressés quant à eux à la mise en œuvre de tricultures synthétiques dans des filtres percolateurs appliqués au traitement de mélange modèles (CO-CO₂-H₂). La culture mixte employée qui comprend la bactérie photosynthétique *R. rubrum* convertissant sous l'action d'une source lumineuse le CO en CO₂ et H₂ (réaction water gas shift), ainsi que *M. formicicum* et *M. barkeri* pour la conversion de CO₂ et H₂ en CH₄ (réaction de méthanation), présente une période d'acclimatation relativement courte, de 10 à 14 jours. Le mode opératoire à co-courant est retenu, nécessitant un séparateur externe des phases gaz et liquide (Figure 67).

Les auteurs rapportent des performances notablement améliorées par rapport à celle d'une colonne à bulles, avec un taux de conversion obtenu en CO de 100% et un rendement stoechiométrique du CH₄ de 83% (Klasson *et al.*, 1990). L'influence du diamètre de la colonne et de la porosité du lit de garnissage sur les performances mesurées ont aussi été mises en évidence (Kimmel *et al.*, 1991) : un large diamètre de colonne favorise les hétérogénéités locales de concentration de la biomasse et de répartition de l'écoulement dégradant les performances, tandis qu'une trop grande taille des éléments de garnissage, qui doit être définie dans un rapport 1/9 par rapport au diamètre de la colonne afin d'assurer un écoulement uniforme des phases dans le lit, impose une surface limitée au support du biofilm, donc à la concentration de biomasse dans le bioréacteur.

4.4.4. Autres configurations

On trouve dans la littérature récente un certain nombre d'études qui évaluent de nouvelles configurations de bioréacteurs. Celles-ci visent notamment à une augmentation des taux de transfert gaz-liquide et/ou à une intensification de l'activité biologique par une distribution plus uniforme de la biomasse supportée.

4.4.4.1. Mise en œuvre de modules membranaires à fibres creuses

Hollow fiber membranes HFM

Les études qui ont porté sur la mise en œuvre de modules membranaires à fibres creuses placés à l'intérieur du bioréacteur et jouant le rôle de distributeur de la phase gaz au sein du milieu biologique s'accordent à observer la croissance d'un biofilm à la surface des membranes s'accompagnant de la formation d'autres dépôts susceptibles d'engendrer des passages préférentiels et le colmatage des pores (Luo et Angelidaki, 2013b, Wang *et al.* 2014, Diaz *et al.* 2015). Afin de palier à ce phénomène d'encrassement, Munasinghe *et al.* (2012), Lee *et al.* (2012) ont proposé de placer le module membranaire à l'extérieur du bioréacteur et d'opérer ainsi la dissolution des gaz au sein du courant liquide alimentant le réacteur.

Ces études n'ont cependant pas apporté aujourd'hui de démonstration expérimentale de la faisabilité du procédé de biométhanation, et restent limitées à la détermination du coefficient de transfert $k_{L,a}$ mesuré pour le CO pur dans l'eau, fonction des conditions opératoires appliquées (pression, surface d'échange, débits...).

4.4.4.2. Réacteurs à membranes inversées

Reverse membrane reactor RMR

Les bioréacteurs à membranes inversées opèrent par encapsulation des microorganismes à l'intérieur de membranes perméables à la diffusion des substrats et du biogaz produit. Par rapport à l'emploi d'un garnissage support en filtre, ce système doit permettre de mieux contrôler à la fois la répartition et la concentration cellulaire au sein du volume du réacteur. Ce type de procédé schématisé sur la figure 33 a été en particulier étudié par Chandolias et ses collaborateurs (Westman S. *et al.* 2016, Chandolias *et al.* 2019).

Les membranes polymères poreuses constituent des sachets à l'intérieur desquels les cultures biologiques sontensemencées, flottantes dans la phase liquide traversée par les bulles de gaz. Un autre avantage escompté de ce mode de mise en œuvre est ainsi l'augmentation du temps de rétention de la phase gaz.

Les performances de ce procédé ont été éprouvées à l'échelle expérimentale pour la méthanation de mélanges modèles de type gaz de synthèse (H₂-CO-CO₂) et comparées pour des conditions opératoires analogues à des configurations classiques de bioréacteurs (colonnes à bulles et à à

garnissage) (cf Tableau 2, annexe). L'épaisseur de la paroi de la membrane, ainsi que le ratio inoculum/substrat ont été montrés comme des paramètres influents du bioréacteur.

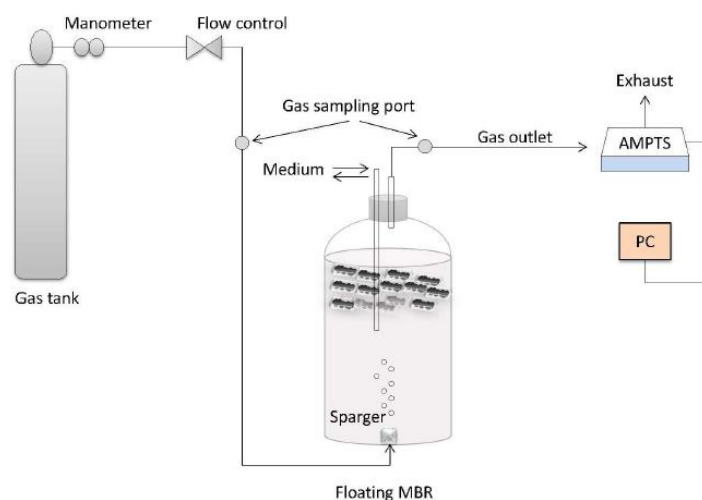


Figure 70 : Mise en œuvre expérimentale d'un bioréacteur à membranes flottantes inversées (Chandolias *et al.*, 2019)

4.4.4.3. Réacteur piston

Plug flow reactor

Deux inconvénients majeurs sont associés aux réacteurs de type CSTR : d'une part, la consommation d'énergie pour l'agitation et d'autre part, la dilution de la concentration cellulaire dans de grands volumes de liquide.

Dans un article de l'université de SouthWales, Savvas *et al.*, (2018) ont étudié deux modes de mise en œuvre d'un réacteur de méthanation ex-situ à écoulement piston et faible rétention de liquide. L'écoulement piston du gaz présente l'avantage d'imposer une vitesse superficielle élevée, générant des turbulences locales qui diminuent la résistance au transfert aux interfaces gaz-liquide et gaz-biofilm.

La géométrie en tubes longs permet par ailleurs l'obtention de temps de séjour élevés. Comparé à un CSTR, ce type de réacteur permet de plus de s'affranchir de l'énergie parasite due à l'agitation mécanique, fortement impactante sur les coûts opératoires et le bilan énergétique du procédé. Cette énergie parasite est en effet estimée par les auteurs jusqu'à 7% de l'énergie contenue dans le méthane produit, à raison de 40 L/L/j dans un réacteur de 2L, intensément mélangé (double agitateur Ruston à 1200 tpm), tandis qu'elle serait augmentée encore de 90% dans un réacteur de 5L.

Afin de limiter l'encombrement, Savvas *et al.*, ont considéré un flexible de PVC 7m de long et 13mm de diamètre interne, positionné dans une première partie de l'expérimentation de manière verticale sous forme de boucles successives, formant alternativement des compartiments de type UFR (Up Flow Reactor, réacteur piston, dans le sens ascendant de l'écoulement du gaz, dispersé sous forme de bulles dans le médium liquide) et TBR (Trickle Bed Reactor, ou filtre percolateur, dans le sens descendant, le biofilm étant supporté sur garnissage) (Figure 34).

Dans une deuxième partie de l'expérimentation, le flexible étant placé horizontalement après l'avoir vidé de la phase liquide, toute la phase gaz est directement en contact avec le biofilm déposé sur le support de garnissage ou sur les parois du réacteur. De meilleures performances sont obtenues suivant cette dernière configuration avec une productivité atteinte à 30 L/L/j d'un gaz riche à 90% en CH₄ (cf Tableau 2, annexe 4).

Les auteurs l'attribuent à une plus grande concentration cellulaire dans le réacteur et à une meilleure efficacité du transfert global du gaz vers le biofilm par réduction de la fraction liquide maintenue juste au niveau nécessaire à la croissance de la biomasse. Les analyses microbiennes ayant par ailleurs révélé que seulement 10% de la population de la biomasse composée d'une culture mixte mésophile non sélectionnée avait contribué à la production de méthane, les auteurs suggèrent qu'un enrichissement de cette biomasse en microorganismes méthanogènes pourrait constituer une voie d'amélioration de ce type de procédé.

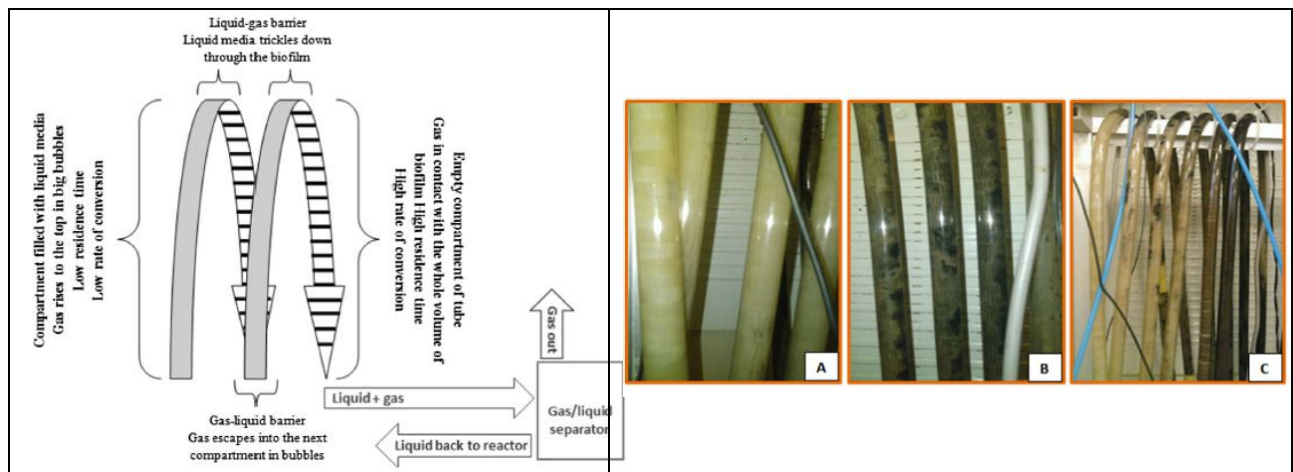


Figure 71 – (à gauche) Vue schématique de deux boucles successives du réacteur piston en position verticale, alternant compartiments UF et TBR – (à droite) Différences dans la formation du biofilm entre les compartiments UF et TBR formés par les boucles verticales, source Savas et al., 2018

4.4.5. Critères de comparaison des performances des bioréacteurs

D'un point de vue technico-économique, les performances des bioréacteurs peuvent être comparées selon plusieurs critères tels que :

- La productivité ou le taux d'évolution en méthane (MER: Methane Evolution Rate);
- la qualité du mélange de gaz, et en particulier, sa teneur en CH₄ ;
- la capacité à accepter des polluants (O₂, CO);
- les rendements de conversion;
- la consommation en électricité (auxiliaire);
- la flexibilité ;
- la contrôlabilité des réacteurs ;
- l'empreinte au sol ;
- les montants d'investissement (CAPEX) ;
- l'analyse de cycle de vie ;
- la fiabilité, traduite par un indicateur de disponibilité (en h/an);

En outre, dans un article de Mai 2019, intitulé *Biological CO₂-Methanation: An Approach to Standardization*, les principaux acteurs¹⁹ de la filière méthanation biologique allemande se sont réunis pour adopter des définitions communes vis-à-vis des principaux paramètres des réacteurs. Cette grille de lecture indique de nombreux critères techniques et un référentiel pour les comparer de manière homogène. Le lecteur pourra s'y reporter dans le cadre d'une comparaison technique détaillée de deux réacteurs.

¹⁹ Electrochaea, MicrobEnergy, Micropyros

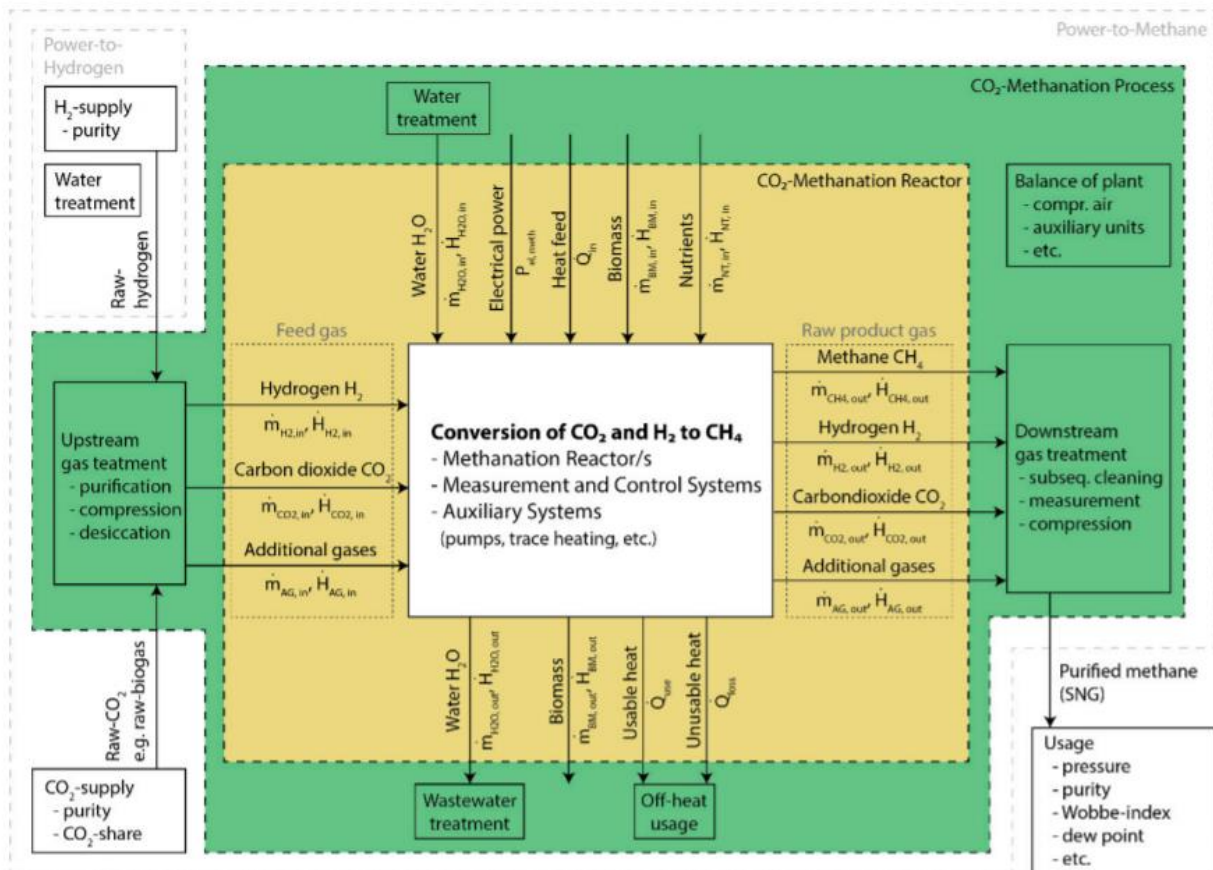


Figure 72 - Définitions proposées des limites de systèmes « réacteur de méthanation de CO₂ », « procédé de méthanation de CO₂ » et « power-Méthane », source auteurs variés de la filière scientifique et industrielle allemande en méthanation biologique

Le choix retenu dans la présente étude de l'état de l'art est de mentionner des critères de performances techniques et non techniques principaux.

1. la productivité (en débit par unité de volume de réacteur):

La productivité en méthane se définit comme la quantité de méthane produite par unité de volume de réacteur rapportée à une unité de temps. Elle est généralement indiquée en $\text{vol}_{\text{CH}_4}/\text{vol}_{\text{réacteur}}/\text{jour}$ (soit $\text{Nm}^3\text{CH}_4/\text{m}^3/\text{j}$). Dans les conditions de la norme DIN 1343 (Pression : 1atm ; Température : 273.15K (0°C)), la densité de méthane est de 0.72 kg/Nm³. Le volume de réacteur considéré est parfois défini en considérant le volume total interne de l'appareil. Celui-ci inclut alors les espaces occupés par la phase gaz en amont et en aval du milieu biologique, ainsi que les dispositifs internes d'injection des gaz notamment.

Pour une comparaison quantitative mieux généralisable par rapport aux différentes conditions de mise en œuvre, il peut être préférable de rapporter la productivité au volume actif, c'est-à-dire à la part du volume interne du réacteur occupé par le milieu bioréactif.

Dans la littérature, on trouve souvent l'utilisation de l'indice MER « Methane Evolution Rate » qualifiant les performances du réacteur vis-à-vis de sa productivité en méthane. Ce paramètre décrit la capacité d'un bioréacteur à produire un certain débit de méthane par unité de temps, ramené au volume du réacteur et compte tenu du débit de méthane entrant. Dans le cas de l'enrichissement d'un biogaz, ces deux indicateurs doivent donc être distingués.

Dans le cadre l'analyse bibliographique que nous avons menée, les valeurs reportées dans les tableaux 1 et 2 de l'annexe 4 correspondent au critère de productivité tel que défini dans l'équation ci-dessus.

Ces indicateurs sont en général bien décrits dans la littérature, mais d'une étude à l'autre, une analyse comparative exige de porter une attention particulière à la manière dont sont exprimées ces données et à les corriger éventuellement en fonction du référentiel adopté. Ceci peut aussi expliquer

en partie²⁰ aussi les très fortes disparités relevées entre ces grandeurs d'une part dans les études réalisées par les académiques et d'autre part, dans les études réalisées par les industriels.

=> On notera que toute information sur la productivité (MER) d'un réacteur devra être accompagnée d'informations complémentaires, en particulier sur la composition du gaz en sortie (% de H₂ notamment) et la pression de travail

Nota : la capacité d'un réacteur à convertir une certaine quantité de gaz en entrée ('total gas throughput') se mesure également en vol/vol/jour.

2. la qualité du SNG produit et la pureté en CH₄

S'il est relativement facile de démontrer la conversion du CO₂ et du H₂ en CH₄ dans un bioréacteur, la capacité à atteindre une composition du mélange aux conditions d'injection est un point important. Ces conditions sont dépendantes des normes d'injection locales mais peuvent en première approche être assimilées à une composition type : CH₄ >= 98%, H₂ < 2%, CO₂ ~ 0%.

A noter que cette qualité peut être atteinte « à tout moment » ou « en moyenne annuelle », selon les constructeurs. Dans ce dernier cas²¹, un dispositif de séparation H₂/CH₄ peut-être nécessaire.

3. la capacité à accepter des polluants dont (O₂, CO);

En fonction de la nature du gaz entrant, le système peut être soumis à différents polluants et notamment :

- biogaz de décharge et/ou CO₂ industriel : présence d'oxygène (O₂). Les archées sont des organismes anaérobies stricts.
- syngaz : présence de CO : certains consortia peuvent transformer le CO en CH₄ (en présence d'eau), mais le CO est un inhibiteur de la méthanogénèse.
- biogaz : présence de H₂S : la méthanation biologique est résistante aux traces de H₂S, mais un traitement de séparation en amont est a priori nécessaire.
- syngaz : composés aromatiques : sous certaines conditions, la méthanation biologique est résistante aux traces de polluants. Pour des quantités plus importantes, certains acteurs prévoient un entrainement des microorganismes (cas des cultures mixtes).

D'une manière générale, les constructeurs considèrent un gaz en entrée avec CO < 1% et O₂ < 0.5%.

4. la consommation en électricité (auxiliaire) ;

Les conditions d'agitation, en particulier des réacteurs de type CSTR (infiniment mélangé) nécessitent une agitation à vitesse relativement élevée, entraînant une consommation électrique pouvant être significative.

Les acteurs industriels indiquent toutefois une consommation électrique des auxiliaires (agitation, pompes de circulation, compresseurs de gaz etc...) de l'ordre de 5 à 2% de la consommation électrique totale, donc relativement faible par rapport à la consommation des électrolyseurs (de type PEM).

Cette consommation en électricité est à rapporter à l'enveloppe «procédé CO₂-méthanation » incluant les auxiliaires du réacteur, mais pas la chaîne d'approvisionnement en H₂.

5. le rendement de conversion;

Le rendement de conversion peut être défini selon :

²⁰ mais pas uniquement. Il existe des disparités assez grandes entre les productivités issues de la majorité des études et les productivités annoncées par certains industriels voir paragraphe 4.4.6.4

²¹ par exemple dans le cadre d'un problème de contrôle passager du réacteur suite à une perturbation (variation de charge, variation de qualité des gaz entrants)

$$\eta_{\text{total}} = \frac{\dot{m}_{\text{CH}_4,\text{out}} \cdot \text{LHV}_{\text{CH}_4} + \dot{m}_{\text{H}_2,\text{out}} \cdot \text{LHV}_{\text{H}_2} + \dot{Q}_{\text{use}}}{\dot{m}_{\text{H}_2,\text{in}} \cdot \text{LHV}_{\text{H}_2} + P_{\text{el, meth}} + \dot{Q}_{\text{loss}}}$$

avec :

- \dot{m} , débit massique
- LHV , pouvoir calorifique inférieur
- \dot{Q}_{use} : énergie thermique valorisée
- \dot{Q}_{loss} : énergie thermique perdue (ou dissipée)
- $P_{\text{el, meth}}$: Energie électrique consommée (par exemple pour l'agitation)

Contrairement à d'autres technologies, le rendement de conversion n'est probablement pas un paramètre très pertinent pour comparer des réacteurs entre eux.

D'une manière générale, la conversion de H₂ et CO₂ en CH₄ se fait selon un ratio proche du ratio stœchiométrique. Une partie des gaz introduits ou produits sont consommés par les microorganismes.

Nota : Rendement théorique maximal du méthanateur

Dans un réacteur de méthanation idéal, la réaction de méthanation se réalise dans les proportions stœchiométriques (selon 4mol de H₂ (et une mole de CO₂) donnent 1 mol de CH₄ (et 3 moles de H₂O)), et il n'y a pas de perte.

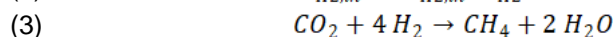
On peut définir ainsi un rendement théorique du méthanateur biologique selon :

$$\eta_{\text{idéal, total}} = \frac{\dot{m}_{\text{CH}_4,\text{out}} \cdot \text{LHV}_{\text{CH}_4}}{\dot{m}_{\text{H}_2,\text{in}} \cdot \text{LHV}_{\text{H}_2}}$$

Avec,

$$(1) \quad \dot{m}_{\text{CH}_4,\text{out}} = \dot{n}_{\text{CH}_4,\text{out}} \cdot M_{\text{CH}_4}$$

$$(2) \quad \dot{m}_{\text{H}_2,\text{in}} = \dot{n}_{\text{H}_2,\text{in}} \cdot M_{\text{H}_2}$$



$$(4) \quad \frac{\dot{n}_{\text{H}_2,\text{in}}}{4} = \dot{n}_{\text{CH}_4,\text{out}} \Rightarrow \dot{m}_{\text{H}_2,\text{in}} = \frac{4 \cdot \dot{m}_{\text{CH}_4,\text{out}} \cdot M_{\text{H}_2}}{M_{\text{CH}_4}}$$

Soit

$$\eta_{\text{idéal, total}} = \frac{\dot{m}_{\text{CH}_4,\text{out}} \cdot \text{LHV}_{\text{CH}_4}}{\dot{m}_{\text{H}_2,\text{in}} \cdot \text{LHV}_{\text{H}_2}} = \frac{\dot{m}_{\text{CH}_4,\text{out}} \cdot M_{\text{CH}_4} \cdot \text{LHV}_{\text{CH}_4}}{4 \cdot \dot{m}_{\text{CH}_4,\text{out}} \cdot M_{\text{H}_2} \cdot \text{LHV}_{\text{H}_2}}$$

$$\eta_{\text{idéal, total}} = \frac{16 * 50020}{4 * 2 * 119930} \approx 83,4\%$$

Ce rendement n'inclut pas :

- la valorisation de la chaleur (à environ 60°C) ;
- les pertes thermiques du réacteur ;
- les pertes par consommation électrique des auxiliaires (agitation du réacteur, refroidissement, compression des gaz, circulation des fluides) ;
- les pertes liées au non stœchiométrie parfaite de la réaction biologique (croissance des microorganismes) ;

6. **la flexibilité** (temps de démarrage, réalisation de cycles arrêt/démarrage) ;
Pour des applications de 'power to gas' avec des fluctuations fortes de la puissance électrique disponible (convertie en H₂), la flexibilité est un paramètre important.

7. **contrôlabilité des réacteurs** : capacité à revenir à la normale en fonction d'un évènement extérieur ;
Comme pour la flexibilité, il s'agit d'un paramètre clé dans le cadre de système 'power-to-gas' avec une activité de services réseaux (pour la régulation des réseaux électriques). Peu de renseignements sont disponibles sur ce point (et donc pour la comparaison des performances des réacteurs entre-deux).

8. **l'empreinte au sol**, qui pour une hauteur donnée dépendra de la productivité du réacteur

9. **les montants d'investissement (CAPEX)** ;

10. **l'analyse de cycle de vie** ;

11. **la fiabilité**, traduite par un indicateur de disponibilité (en h/an);

Compte tenu de la maturité actuelle de la méthanation biologique, il n'existe que peu d'information technique disponible pour réaliser une comparaison exhaustive de ces paramètres.

De même le paramètre CAPEX est fortement dépendant de la situation (réacteur, fournisseur de technologie, constructeur, taille du projet) et il est difficile de réaliser une comparaison isolant spécifiquement le type de réacteur.

La fiabilité des installations est clé dans les unités de méthanisation. Elle dépend des choix de conception, de la qualité de constructions, des matériels utilisés et des savoir-faire des exploitants. Il existe très peu d'information disponible sur ce critère au stade actuel de développement de la technologie.

Les différents rapports (dont rapport BIOCAT) ne permettent pas de tirer un enseignement suffisant (i.e. le nombre d'heures de fonctionnement reste relativement faible).

4.4.6. Analyse comparatives des performances des bioréacteurs

Note importante : il existe pour les valeurs de productivité une forte disparité entre les valeurs de l'état de l'art scientifique et les valeurs présentées par les industriels, opérant avec des modalités différentes.

On rappelle qu'il est important de comparer une valeur de productivité pour un référentiel donné (qualité du gaz en sortie, pression du réacteur...).

Dans le cadre de cet état de l'art, les auteurs présentent les valeurs identifiées auprès de sources considérées pertinentes, ainsi que les possibles écarts entre celles-ci.

4.4.6.1. Comparaison des performances exprimées en termes de productivité et pureté

L'analyse ci-dessous concerne principalement des valeurs recueillies dans le cadre de publication scientifique.

Les données extraites de l'analyse bibliographique et rassemblées dans les tableaux 1 et 2 en annexe permettent de qualifier les performances en terme de productivité et pureté en CH₄ des procédés de biométhanation fonction du type d'application envisagée : biogaz in situ et ex situ (gaz intrants constitué d'H₂ et d'un mélange synthétique CH₄-CO₂ ou de biogaz réel), et PtG ex situ (gaz intrants constitués d'un mélange H₂-CO₂ en tant que constituants majoritaires), et du type de bioréacteur employé (CSTR, BC, UF TBR).

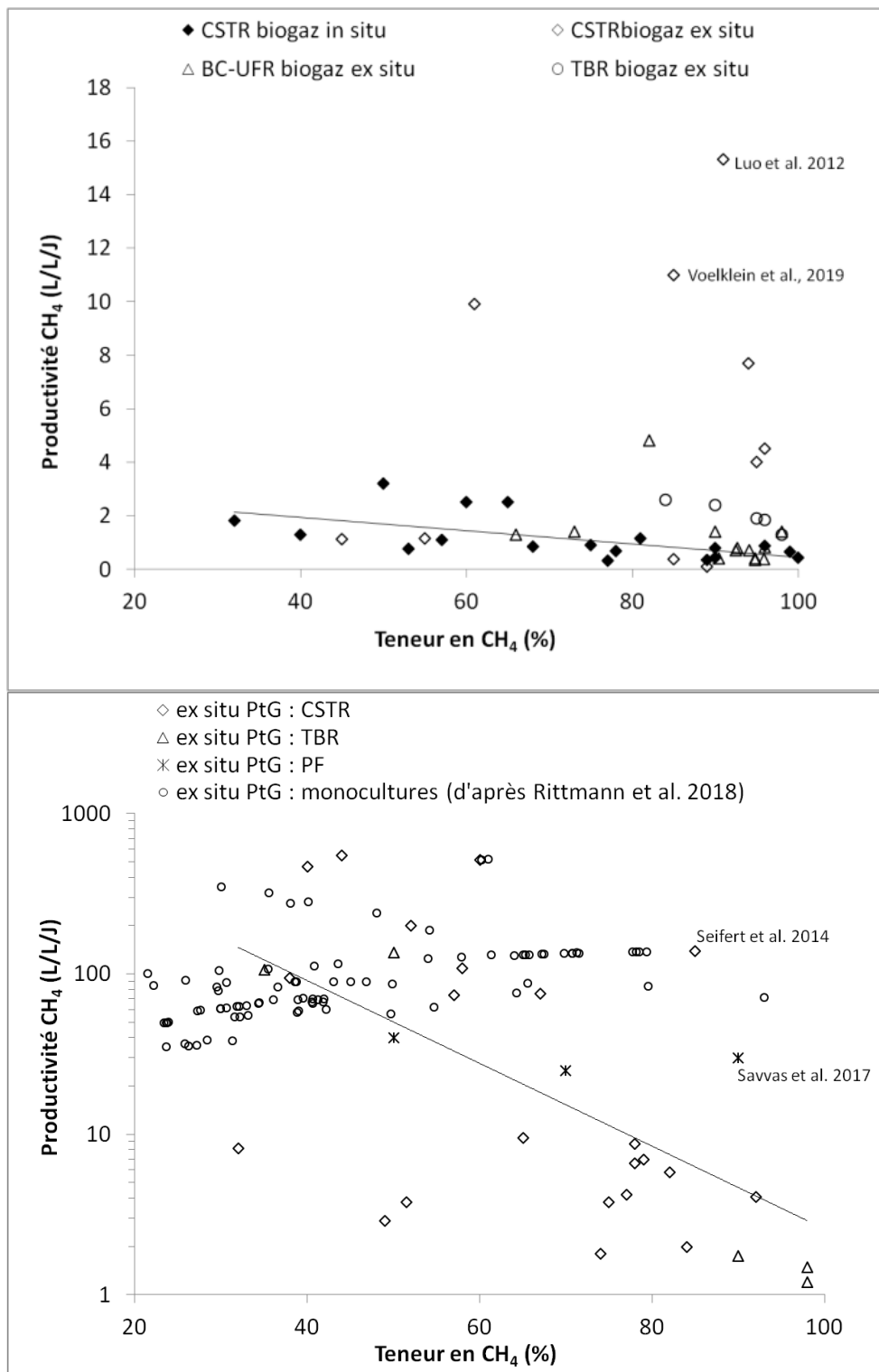


Figure 35 : Comparaison des variations de productivité en biométhane fonction de la richesse – en haut : applications biogaz *in situ*, *ex situ* – en bas : application power to gas (CO₂ pur),(RECORD, 2020)

Lecture : Les échelles sont différentes entre les 2 graphiques. La figure 35 montre une disparité importante entre les productivités atteintes dans le cas d'un procédé de méthanation d'un mélange type biogaz par rapport à un mélange type CO₂ capté d'effluents industriels. La biométhanation *in situ* présente des performances de productivité très limitées, moins de 1L/L/j pour atteindre une richesse en méthane supérieure à 90%. A richesse comparable, la biométhanation *ex situ* apparaît plus performante avec des valeurs de productivité sensiblement augmentées jusqu'à environ 15 L/L/j, et obtenues dans le cas de la mise en œuvre de réacteurs mélangés (CSTR). On notera que cette valeur maximale de productivité a été obtenue dans un réacteur de taille loin d'être représentative

d'un procédé en grandeur réelle (volume de réacteur de 0,6L). Les travaux menés par Voelklein et al. (2019) utilisant un volume de réacteur en mélange de 9,5 L sont indicatifs cependant de productivités atteignables supérieures à 10 L/L/j dans le cas de l'enrichissement *ex situ* d'un biogaz, et ce moyennant l'emploi d'un consortium biologique non sélectionné.

Dans le cas de la méthanation de CO₂ (procédé type PtG), et donc en l'absence de méthane dans le gaz intrant, le potentiel de productivité augmente notablement, d'un facteur 10 à 50 pour des teneurs supérieures à 60%. Les valeurs les plus élevées sont là encore reportées pour des configurations de réacteurs mélangés (CSTR). Elles tendent à diminuer avec la richesse en méthane, atteignant néanmoins jusqu'à 140 L/L/j pour une pureté de 85%, telle que rapportée dans l'étude de Seifert et al. (2014). A ce niveau de pureté, les filtres percolateurs semblent aujourd'hui démontrer des performances nettement moindres.

On notera que la comparaison qualitative du potentiel de productivité des différents types de réacteurs tirée de l'analyse que nous avons menée s'accorde avec celle menée par Rusmanis et al. (2019).

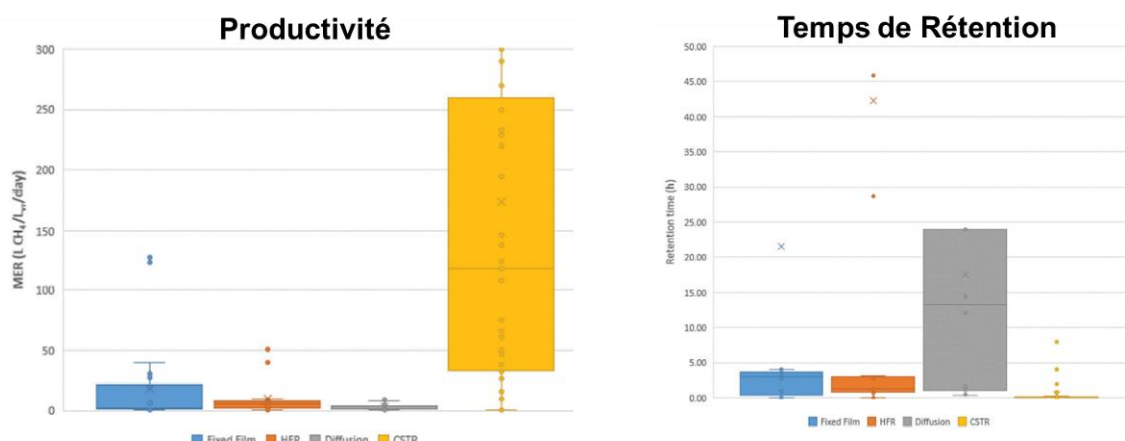


Figure 73 – Comparaison des données de productivité et du temps de séjour moyen du gaz pour 4 types de réacteurs (d'après Rusmanis et al., 2019)

La revue conduite par Lecker et al. (2017) fait état d'écarts de performances comparables des bioréacteurs appliqués à la méthanation *in situ* et *ex situ*. La dilution des gaz réactifs (CO₂, H₂) par le méthane dans le gaz traité diminuant la capacité de transfert gaz-liquide par réduction de leur pression partielle, elle est un facteur fortement limitant des performances de méthanation du biogaz.

4.4.6.2. Influence du temps de passage sur la productivité et le taux de conversion H₂

Le temps de passage du gaz (aussi appelé temps de rétention) τ tel que reporté dans les Tableaux 1 à 3 en annexe à partir des données de la littérature exprime le rapport du volume actif du bioréacteur au débit de gaz entrant :

Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme.

Cette grandeur qualifie la taille minimale de l'équipement requis fonction du débit de gaz à traiter. Elle est aussi indicative des temps limites imposés par les cinétiques des transferts et des réactions biologiques permettant d'atteindre des taux de conversion suffisamment élevés des gaz réactifs (CO₂, H₂).

La figure 36 montre pour les différents types d'applications envisagées (enrichissement biogaz *in situ*, *ex situ* et biométhanation PtG) les variations du taux de conversion de l'hydrogène et de la productivité en CH₄ fonction du temps de passage pour différents type de bioréacteurs.

Le taux de conversion (aussi appelé taux d'efficacité d'utilisation de l'hydrogène) est déterminé en fonction de la variation du débit d'hydrogène entrant et sortant du bioréacteur :

$$\eta_{H_2} = \frac{(\dot{q}_{H_2}^{entrée} - \dot{q}_{H_2}^{sortie})}{\dot{q}_{H_2}^{entrée}} \times 100$$

Lorsque les données ne sont pas disponibles, ce taux de conversion peut être estimé en négligeant la fraction d'hydrogène consommée par les microorganismes, et en tenant compte des quantités stoechiométriques de la réaction de biométhanation :

$$\eta_{H_2} = \frac{4P}{\dot{q}_{H_2}^{entrée}} \times 100$$

Les tendances observées montrent quelle que soit l'application considérée, que la conversion complète d'hydrogène peut être atteinte par augmentation du temps de passage du gaz au détriment de la productivité. De grandes valeurs du temps de passage sont en effet associées à de faibles débits de gaz traités, d'où une baisse de productivité, mais permettent d'atteindre jusqu'à 100% de conversion d'hydrogène.

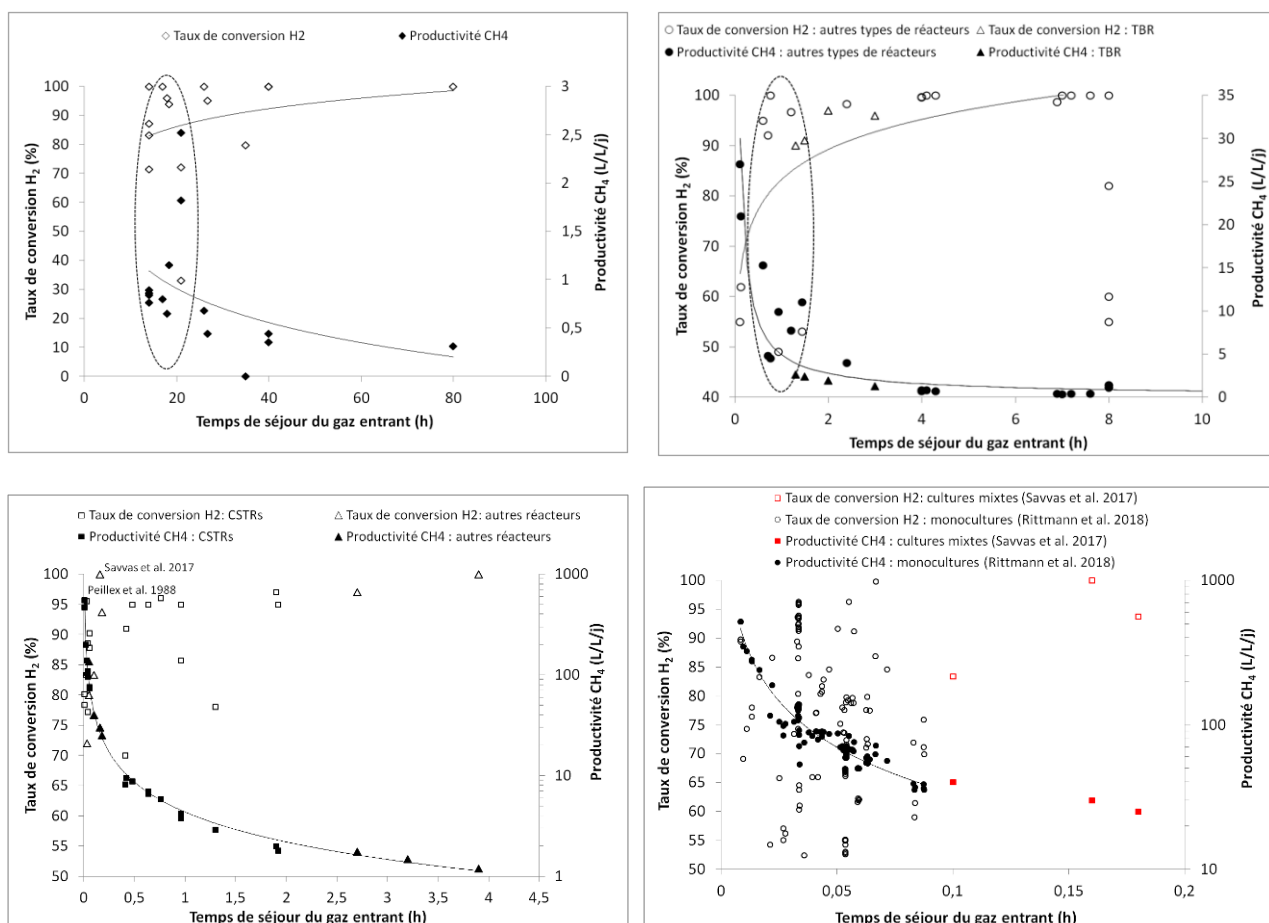


Figure 74 : Influence du temps de passage sur la productivité en biométhane et le taux de conversion d'hydrogène (RECORD, 2020)

Lecture : – en haut, à droite : biogaz in situ, en haut à gauche : biogaz ex situ, en bas, à gauche : application PtG, différents types de réacteurs, en bas, à droite : application PtG, monocultures et cultures mixtes non sélectionnées.

Les données rassemblées dans la Figure 72 permettent de comparer pour les différentes applications visées, les valeurs des temps de passage conciliant les meilleures performances de productivité avec un taux de conversion acceptable de l'hydrogène introduit. L'obtention de taux de conversion de l'hydrogène supérieurs à 95% imposerait ainsi un temps de passage de l'ordre de 20h dans un bioréacteur d'enrichissement de biogaz *in situ* contre 1h pour un bioréacteur *ex situ*. Les grands temps de séjour requis pour les bioréacteurs *in situ* s'expliquent en partie de plus faibles quantités de gaz introduites par unité de volume actif, s'agissant seulement d'hydrogène, généralement amené en quantité stoechiométrique par rapport à la production de CO₂ attendue d'un procédé de méthanisation. S'agissant des performances obtenues en réacteurs alimentés en mélanges CO₂-H₂, sans dilution par le méthane, les performances rapportées sont considérablement meilleures : à des temps de séjour de quelques minutes, des productivités maximales à 140 L/L/j et jusqu'à 520 L/L/j sont obtenues pour des taux de conversion estimés respectivement à 95 et 90%. Ces hautes performances ont été

rapportées dans le cas de CSTRs opérant en monoculture entraînée (*M. marburgensis*) et à des pressions plus élevées que l'atmosphère (Rittmann et al, 2018). Pour des réacteurs opérant en cultures mixtes non sélectionnées, les meilleures performances sont relevées en réacteur piston : 30 L/L/j pour un taux de conversion de 100% (Savvas et al. 2017).

4.4.6.3. Lien entre la productivité et le $k_{L,a}$

La cinétique de transfert de l'hydrogène de la phase gazeuse dans la phase liquide ou au sein du biofilm est une étape fortement limitante de sa conversion en méthane, une grande partie des études menées en laboratoire se sont consacrées à développer des technologies qui visent à promouvoir le coefficient de transfert $k_{L,a}$.

La figure 37 présente une comparaison des gammes dans lesquelles varient les surfaces effectives d'échange et les coefficients de transfert partiels correspondant à différents types de bioréacteurs :

Parameter	Unit	Trickle-Bed Reactor (TBR)	Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR)	Bubble Column Reactor (BCR)	Membrane Reactor (MR)
Gas hold-up ϵ_G	-	0.75–0.98	0.05–0.3	0.02–0.4	
Liquid hold-up ¹ ϵ_L	-	0.5–0.2	0.7–0.95	0.7–0.95	
Effective surface area a_{eff}	m^{-1}	60–640	100–1500	100–1000	70–180
Mass transfer coefficient k_L	m/s	$0.4-2 \times 10^{-4}$	$0.3-4 \times 10^{-4}$	$1-4 \times 10^{-4}$	$1-10 \times 10^{-4}$
Volume specific power input $p_{VR,k_{L,a}}$	Wh/m ³	4.3	50	12.5–15.6	

¹ Including volume of suspended microorganisms and solids.

Figure 37 - Comparaison des principaux types de réacteurs, source filière allemande, (Tema et 2019)

On notera une forte variabilité des grandeurs associées tant aux surfaces d'échange effectives qu'aux coefficients de transfert partiel k_L . Considérant le produit $k_{L,a}$, les auteurs identifient un avantage relatif aux technologies de type CSTR (11 à 2160 h^{-1}). Celles-ci sont aussi associées à une plus grande quantité d'énergie électrique consommée résultant de l'agitation mécanique (50 Wh/m³).

Plusieurs travaux de la littérature se sont attachés à évaluer le coefficient de transfert $k_{L,a}$ afin de qualifier la performance du mode de distribution des phases dans le bioréacteur en fonction des caractéristiques technologiques et des conditions opératoires appliquées. Les données recensées dans la littérature, présentées dans les tableaux 1 et 2 en annexe, restent à ce jour peu nombreuses, mais permettent de montrer l'influence positive de ce paramètre sur la productivité (Figure 38).

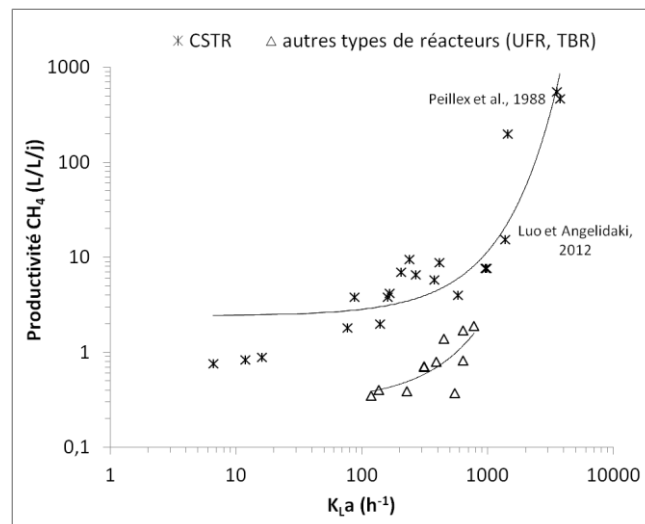


Figure 38 : Variations de la productivité en CH₄ avec le coefficient de transfert $k_{L,a}$ (RECORD,2020)

En particulier, d'après la figure 38, on remarque que les valeurs les plus élevées de $k_{L,a}$ mesurées dans les bioréacteurs de type CSTR (supérieures à 1000 h^{-1}) correspondent aux plus fortes productivités en CH₄ mesurées dans le cas de l'enrichissement *ex situ* de biogaz (Luo et al, 2012) ou

dans le cas de la conversion de CO₂ pur (Peillex et al, 1988). On note également une disparité des performances entre les CSTR et les autres types de bioréacteurs : à coefficient de transfert équivalent, les valeurs de productivité obtenues sont sensiblement plus grandes dans les CSTR comparées aux autres types de bioréacteurs étudiés, caractérisés par de plus faibles taux de rétention de liquide (UFR, TBR), suggérant un facteur cinétique limitant supplémentaire au transfert gaz-liquide.

4.4.6.4. Note sur la comparaison des réacteurs et les performances en termes de productivité

Les CSTR semblent à ce jour proposer les meilleures performances en terme de productivité. Cette analyse est partagée par la plupart des acteurs industriels.

On notera toutefois les réserves suivantes sur ces résultats :

1. le CSTR est le réacteur 'naturel' car le plus simple à mettre en œuvre et le plus représenté dans l'état de l'art scientifique. D'autres types réacteurs performant peuvent nécessiter plus de temps à être développé.
2. Il est difficile de classer les réacteurs proposés par les industriels dans une catégorie 'stricte', notamment pour les CSTR. Chaque acteur dispose de son design de réacteur spécifique, pouvant utiliser des caractéristiques particulières (contacteurs, agitateurs, dispositif d'injection du H₂). Les réacteurs industriels sont de type mélangés (pas nécessairement infiniment mélangé). Ces informations ne sont pas publiques.
3. Les résultats des études scientifiques publiés dans la littérature ouverte indiquent des performances mesurées qui se situent en deçà des éléments déclaratifs apportés par les industriels (qui eux-mêmes sont qualifiés pour réaliser des études scientifiques, souvent avec plus de moyens et plus d'expérience industrielle, et en collaboration avec d'autres acteurs scientifiques).

Ainsi, les sociétés Electrochaea (différentes présentations publiques en 2018) ou Krajete (communication personnelle, 2020) indiquent chacun des performances de productivité (en Methane Evolution Rate) pour des réacteurs de démonstration, de l'ordre de **800 vol/volR/jour**. Les études scientifiques publiées, (y compris celles qui soutiennent les développements technologiques de la société Electrochaea), ne permettent pas d'attester de telles performances directement obtenues en sortie de biométhanateurs. Ces études démontrent certes l'obtention possible de très hautes valeurs de productivité jusqu'à 800 NL/L/j moyennant l'utilisation de souches sélectionnées et la pressurisation du bioréacteur, mais qui correspondent à de faibles niveaux de richesse en méthane dans le gaz produit (Figure 72).

A partir de données de mesures relevées sur l'unité pilote Biocat à Avedore (Danemark), qui opère à une pression de 8 bar à 62°C, la production de biométhane à une richesse supérieure à 97% à partir d'injection de biogaz est en effet rapportée. Cependant, suivant les débits indiqués des gaz intrants, la productivité en méthane estimée par bilans de matière se situerait autour de 75 NL/L/j.

Cette valeur apparaît plus proche de celles par ailleurs communiquées en 2017 par Electrochaea (Hafenbradl et al., 2017), indiquant que l'unité Biocat est capable de produire 50 Nm³/h de CH₄, soit rapporté à un volume de réacteur d'environ 10m³ une productivité de 120 NL/L/j. A noter par ailleurs que l'unité Biocat est dotée de procédés aval de post-traitement du biométhane permettant l'élimination des poussières, contaminants, eau, excès d'H₂ et CO₂.

4.5. Verrous, leviers et stratégies

Cette partie reprend les principaux verrous, leviers et les stratégies mises en œuvre mentionnés dans la littérature.

4.5.1. Verrous en méthanation *IN-SITU*

En méthanation *IN-SITU*, les verrous sont nombreux et les leviers sont limités, du fait de travailler dans un réacteur existant et/ou optimisé pour la méthanisation.

De fait, à ce jour, il n'existe pas d'expérience à l'échelle de la démonstration permettant d'atteindre des performances intéressantes (H₂ entièrement consommé et taux de CH₄ supérieur à 98%).

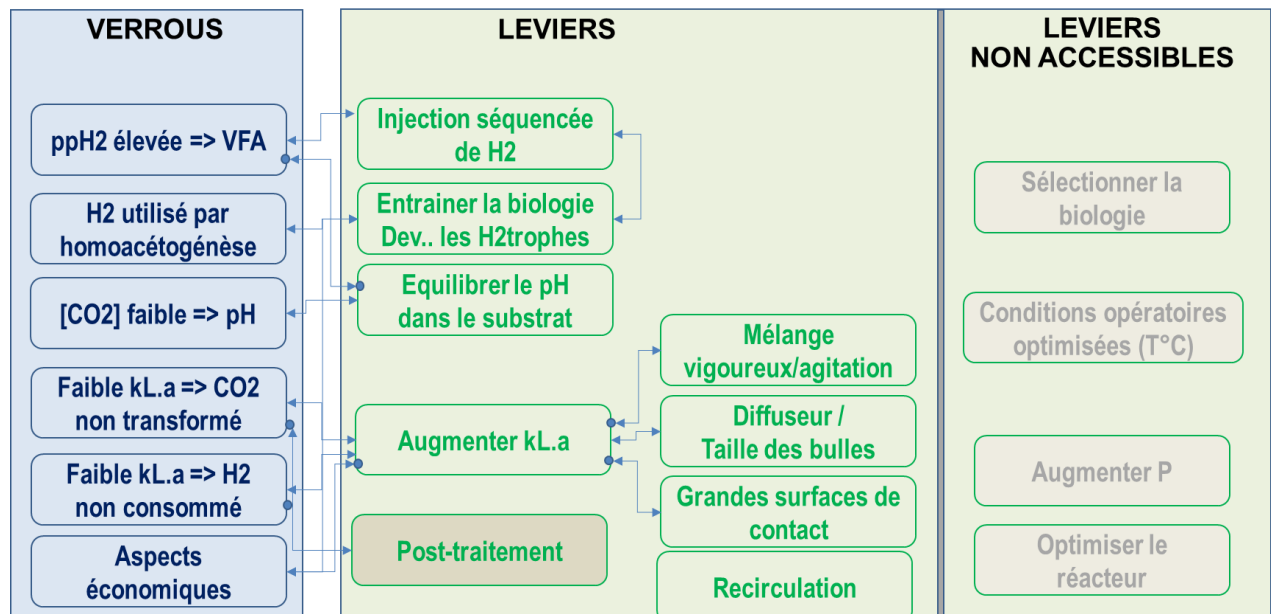


Figure 75 - Verrous principaux en méthanation *IN-SITU*, (RECORD,2020)

4.5.1.1. Verrous principaux

- **Verrou n° 1 : la pression partielle de H₂ élevée**

L'injection de H₂, si trop rapide, dans le réacteur est susceptible de modifier fortement l'équilibre de la digestion anaérobie. Une forte pression partielle en H₂ inhibe les réactions de dégradation des acides gras volatils (AGV), donnant lieu à une accumulation de ces AGV pouvant mener à une perte de contrôle du digesteur.

Pour contrer ce verrou, une injection séquencée et contrôlée de H₂ dans le réacteur permet de favoriser la croissance des archées méthanogènes hydrogénotrophes et d'entraîner progressivement le réacteur.

- **Verrou n° 2 : la consommation de H₂ pour d'autres réactions (homoacétogénèse)**

Les auteurs constatent qu'une injection de H₂ sert d'abord à produire de l'acétate. Toutefois, dans un temps relativement rapide, la croissance des méthanogènes, via des injections séquencées et contrôlée de H₂, est suffisante pour contrebalancer ce phénomène.

- **Verrou n°3 : pH élevé**

La réaction de méthanation consomme du CO₂. De fait, le pH dans le réacteur est modifié par la disparition progressive du CO₂ (il augmente). De fait, le pH peut dépasser les valeurs préconisées pour la maîtrise de la digestion anaérobie (pH = < 8.5). Un levier pour maîtriser le pH mis en évidence (Luo et al, 2012) réside dans un nouveau mix de substrat, plus acide.

- **Verrou n°4 : faible transfert H2g->liquide / gaz non conforme (trop de CO2)**, entraînant une consommation insuffisante du CO2 et par conséquent un gaz non conforme aux spécifications
- **Verrou n°5 : faible transfert H2g->liquide / gaz non conforme (trop de H2)**, entraînant une consommation insuffisante du H2 et par conséquent, un gaz non conforme aux spécifications

Pour ces 2 verrous, l'objectif est d'augmenter le coefficient d'échange (illustré par le coefficient $k_L \cdot a$), dans un réacteur donné. Plusieurs pistes sont envisageables en méthanation IN-SITU :

- augmenter l'agitation ;
- diminuer la taille des bulles de H2 pour augmenter la surface de contact H2 ;
 - En particulier via un dispositif d'injection du H2 adapté ;
- réaliser une recirculation du gaz (avec un dispositif spécial de réinjection) ;

D'autres pistes envisageables sont :

- l'augmentation du temps de séjour (mais au détriment de la productivité du réacteur, donc au détriment des montants d'investissement) ;
- l'acceptabilité d'un taux de H2 supérieur à 2% (respectivement 6% en France) (ce qui pourrait être potentiellement envisageable compte-tenu du fait que les réseaux de gaz considèrent des projets de 'power-to-gas' en injection de H2 pur dans les réseaux),

4.5.1.2. Autres verrous

Parmi les autres verrous identifiés, on notera :

- **aspects réglementaires** : Injecter de l'hydrogène dans un réacteur de grand volume (par exemple 1000m³) entraîne des complications vis-à-vis des conditions d'exploitation et de maintenance, et notamment vis-à-vis de la prise en compte des réglementations environnementales dont ATEX (atmosphère explosive).
- **contrôle des réacteurs et risque d'exploitation** : compte tenu d'une part de la forte variabilité des conditions d'exploitation en méthanisation (substrats variables en composition et débit) et d'autre part, du risque d'accumulation d'Acides Gras Volatils dans le réacteur (par injection de H2), il est relativement complexe d'exploiter un réacteur de méthanisation en mode biométhanation ET les conséquences économiques en cas d'échec (pic de AGV) sont importantes.
- **l'équation économique CAPEX** : Cette étape n'est pas abordée par les acteurs, les problématiques purement techniques n'étant pas atteintes. Certes un dispositif d'épuration complémentaire pourrait être envisagé, mais de fait la portée de l'installation d'un système de méthanation biologique serait fortement réduite.
- **l'équation économique OPEX** : A ce jour, le H2 décarboné (vert) est à un prix supérieur au CH4. Pour un coût de l'électricité à 50€/MWh, le coût énergie seul d'un méthane de synthèse (via injection de H2 issue d'électrolyseur) est de l'ordre de 100 €/MWh PCS, hors CAPEX, soit l'équivalent d'un coût moyen observé aujourd'hui du biométhane injecté.
- **Le statut du Gaz Naturel de Synthèse (SNG)** : Il n'existe pas de statut (et donc en particulier vis-à-vis de potentiel tarif d'achats) pour ce gaz à ce jour, même si différentes initiatives sont en cours (notamment via le club Power-to-gas de l'ATEE).

4.5.2. Verrous en méthanation EX-SITU

En méthanation biologique par voie *EX-SITU*, de nombreuses contraintes sont levées et il est possible d'atteindre des performances techniques conformes aux conditions d'injection de gaz en réseau, sans post-traitement²².

Ces nouveaux leviers disponibles sont :

- optimisation de la biologie
- optimisation du réacteur
- optimisation des conditions opératoires (température et pression)

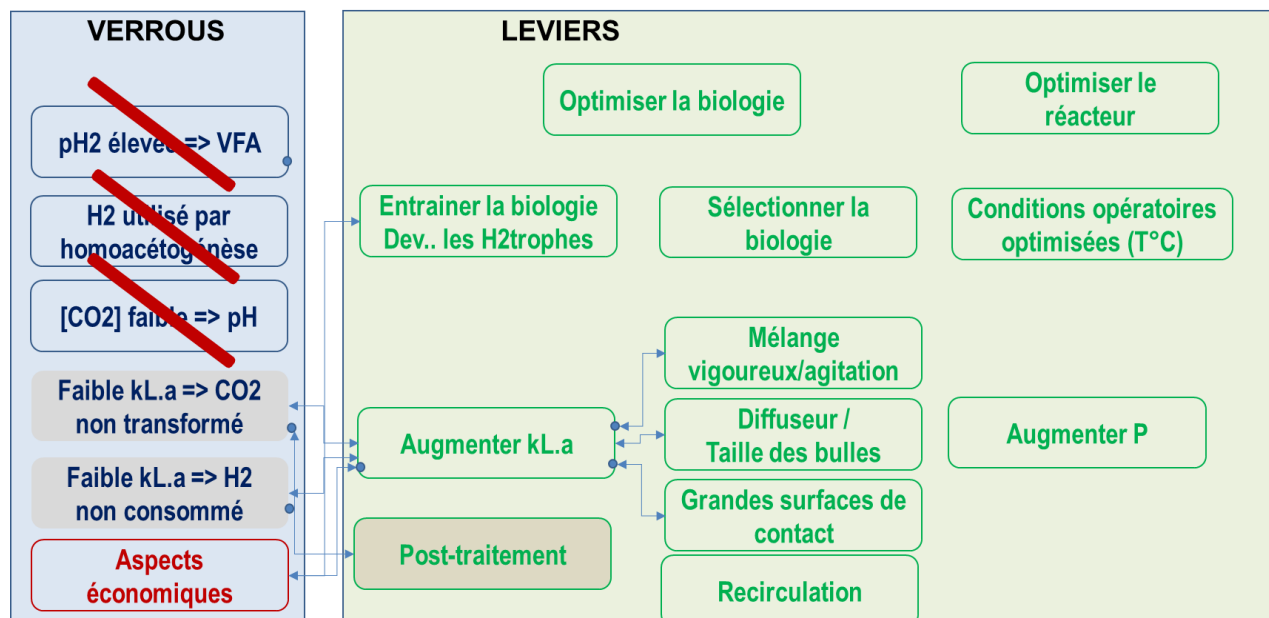


Figure 76 – Verrous principaux et leviers en méthanation EX-SITU (RECORD,2020)

De faits, les principaux au déploiement de la méthanation par voie EX-SITU sont :

4.5.2.1. Verrou n°1 : Aspects Technico- Economiques (Coût du H₂)

Comme pour la méthanation IN-SITU, un hydrogène à un coût élevé constitue une difficulté pour produire du CH₄ de synthèse à un coût acceptable par rapport aux autres sources de CH₄ (dont le biométhane)

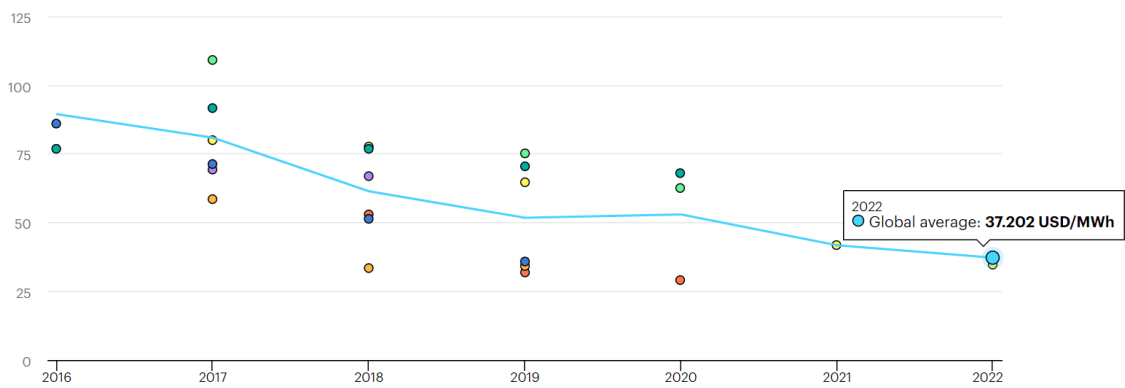
Plusieurs leviers sont envisageables :

- **Levier n°1 : le power-to-gas par méthanation en tant que solution d'accès au réseau d'énergie intermittente (H₂ à prix très faible).**

En Septembre 2019²³, le Portugal a attribué un appel d'offre de 1,15GW pour de l'énergie solaire photovoltaïque, dont une tranche de 150MW à un prix pendant 15 ans de 14,76€/MWh pour Akuo Energy (France), le projet le plus élevé (31,16€/MW pour 18MW, pour la société Aura Power). Ce cas, loin d'être isolé, illustre une tendance forte de baisse de coût du MWh significative.

²² avec toutefois éventuellement la réserve de ne pas atteindre en continu les performances pour l'injection, mais uniquement en moyenne.

²³ source : <https://www.lechodusolaire.fr/akuo-remporte-370-mw-de-projets-pv-au-portugal-dont-150-mw-au-prix-de-1476-e-mwh/>, consulté en Septembre 2019 et en Mars 2020.



IEA. All Rights Reserved

Figure 77 - Moyenne mondiale et par zone géographique des prix des appels d'offres (en USD/MWh) pour la production d'énergie solaire (date de mise en service) source IEA 2019²⁴

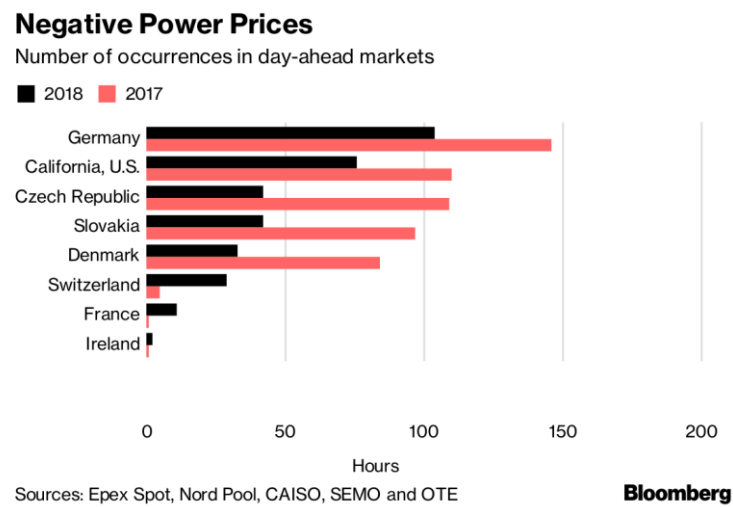
Ainsi, la principale barrière à la diffusion des énergies renouvelables n'est désormais plus le coût mais l'accès au réseau. L'électricité produite étant non pilotable, on peut considérer que les technologies permettant de résoudre cette problématique pourront bénéficier d'un coût du MWh faible et relativement régulier (bien qu'intermittent) de l'énergie. S'il est probable que les solutions de stockages (batteries) puis de 'power-to-gas' par injection de H₂ soit plus simples et/ou économiques à mettre en œuvre en première approche, la méthanation offre toutefois des perspectives intéressantes.

Dans un scénario à une énergie électrique à 15€/MWh (le coût marginal déjà constaté en 2019), la part énergie seule du coût de méthane de synthèse est ramenée à 30€/MWh_{PCS} (avec les technologies actuelles), une valeur plus proche de conditions de marchés réalistes.

4.5.2.2. Verrou n°2 : Aspects Technico- Economiques (Modèle d'affaire et rentabilité)

- **Levier n°2 : le power-to-gas par méthanation en tant que solution de régulation des réseaux**

Du fait d'une électricité intermittente en abondance sur les réseaux, le nombre d'heures avec une électricité à prix négatif augmente chaque année. De fait, la voie 'power-to-gas', en tant que consommateur d'électricité (pour la production de H₂) peut contribuer à équilibrer les réseaux électriques.



Sources: Epex Spot, Nord Pool, CAISO, SEMO and OTE **Bloomberg**

Figure 78 - Prix négatif de l'électricité (nombre d'occurrences sur les marchés un jour à l'avance) - Crédits Bloomberg

²⁴ Lien consulté le 31 mars 2020 : <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/average-auction-prices-for-solar-pv-by-region-and-commissioning-date-2016-2022>

Ce levier est différent du levier n°1 car il peut être mise en œuvre indépendamment d'une nouvelle centrale énergétique et implique une capacité à cycliser potentiellement différente.

Toutefois, la méthanation n'est pas nécessairement la première option technologique qui serait mise en œuvre pour ce type de service (par rapport au stockage d'électricité d'une part, et au 'power-to-gas' par injection de H₂ d'autre part). Les limitations du Power-to-H₂ constitueront des pistes pour le développement du Power-to-méthane. Le SNG Le SNG offre plus de souplesse et moins de contrainte réseaux. Cela permet de l'inscrire dans une logique à la fois court terme (pas besoin de modifications réseaux et/ou usages ni définition d'un taux harmonisé entre pays) et à la fois plus long terme (permet d'envisager des investissements compatibles avec des taux d'injection supérieurs à 7% en énergie).

- **Levier n°3 : le power-to-gas par méthanation comme élément d'une économie circulaire du CO₂**

Dans ce cas de figure, les projets pourraient bénéficier d'une bonification (en €/tCO₂) vis-à-vis de leur capacité à valoriser du CO₂ atmosphérique ou industriel. Cette bonification semble conceptuellement toutefois plus facile à obtenir pour du CO₂ biogénique que pour du CO₂ industriel.

On rappellera toutefois l'importance d'une analyse de cycle de vie complet (et notamment des coûts énergétiques du CO₂ atmosphérique actuels).

La nature du SNG est liée aux natures de l'hydrogène et du CO₂. Les débats sur les Garantie d'origine et de traçabilité de l'hydrogène en cours sont une étape importante et nécessaire pour la définition de la nature du SNG.

4.5.2.3. Verrou n°3 : Aspects Technico- Economiques (CAPEX et OPEX)

Pour réduire le coût du méthane de synthèse, l'amélioration des performances des réacteurs permet d'envisager une baisse des CAPEX et des OPEX.

Les leviers classiques sont :

- baisse des CAPEX par effet de taille ;
- baisse des CAPEX par industrialisation et production série ;
- baisse des CAPEX par optimisation des réacteurs (par optimisation du k_{L.a}) ;
- optimisation des consommations énergétiques des auxiliaires (typiquement 2 à 5% des coûts de H₂);

O notera également :

- capacité à traiter d'un mélange de CO₂ contenant une proportion de O₂. Ce levier (si maîtrisé) pouvant permettre de réduire les coûts de préparation du CO₂ (coûts économiques et énergétiques), dans l'éventualité d'une filière CCUS (Carbon Capture Use and Storage).

4.5.2.4. Verrou n°4 : Aspects Règlementaires

Sans statut réglementaire clair pour le gaz naturel de synthèse, il n'est pas possible de développer la filière. Ce verrou doit pouvoir être levé sans trop de complexité, à partir d'un nombre suffisamment représentatif d'installations de démonstrations (et avec un peu de délais administratifs)

4.6. Concepts techniques pour la mise en œuvre de la méthanation biologique

L'état de l'art fait apparaître plusieurs concepts de méthanation par voie biologique.

4.6.1. En voie *IN-SITU*

La voie **IN-SITU** est fortement liée aux procédés de digestion anaérobie.

Les principaux avantages potentiels de cette voie seraient :

- des économies d'investissement ;
- la possibilité de modifier un parc existant conséquent de méthaniseur ;

Toutefois, cette voie n'est pas mature à date et ne connaît pas de développement du point de vue industriel à ce jour. Parmi les initiatives pour promouvoir cette technologie, on notera :

- L'expérimentation de l'université de Aarhus (DK) à Foulum ;
- L'expérimentation H2AD (Lutra(UK) et les universités de Southampton, York et Cheffield) avec un pilote de 1200L ;

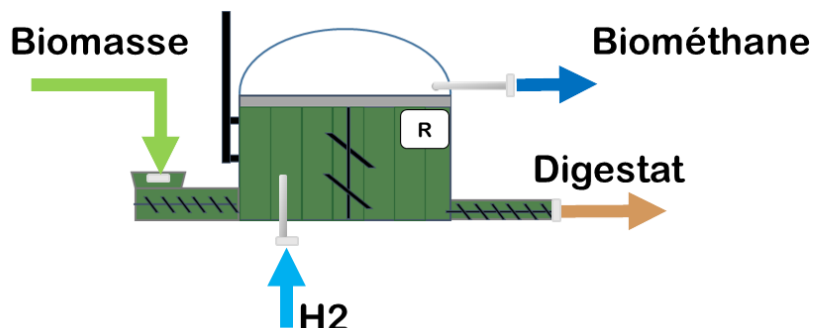


Figure 79 – Schéma de principe d'une unité de méthanisation en mode méthanateur par injection de H2 (RECORD,2020)

On notera certains aspects particuliers de ce concept.

4.6.1.1. Injecteurs localisés sur les boucles de recirculation de liquide

Dans la perspective de modifier/adapter des installations existantes avec des opérations minimales, la mise en place d'un système d'injection de H2 sur une ou plusieurs boucles de recirculation de liquide apparaît comme pertinente.

Cette solution est proposée par Jensen et al. (2017), ainsi que dans le cadre d'un brevet de la société FCC AQUALIA.

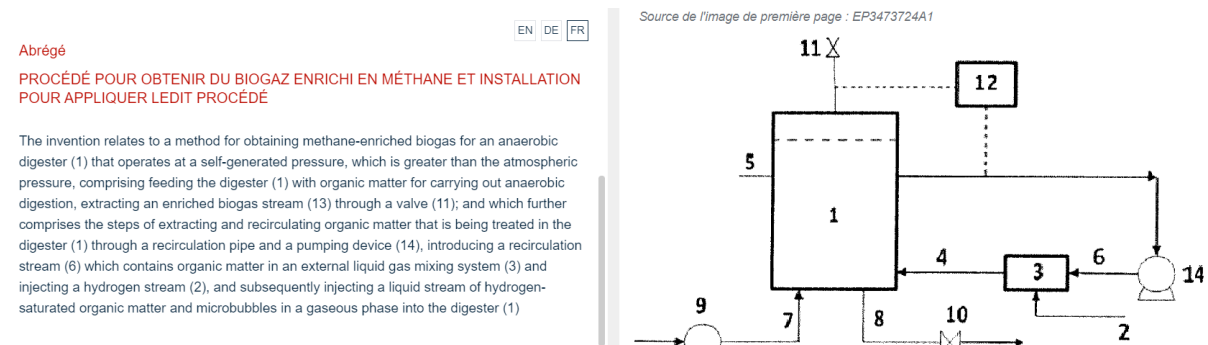


Figure 80 - Extrait du brevet EP3473724A1 de la société FCC AQUALIA (date de priorité 19 Octobre 2017), source EPO.org

4.6.1.2. Injection d'un mélange de gaz H₂/CH₄ dans les réseaux

Du point de vue des performances, une des principales difficultés de la méthanation IN-SITU est d'avoir un juste équilibre entre le H₂ consommé, le CO₂ consommé et un taux de méthane élevé.

Dans le réacteur pilote H₂AD (Lutra, UK) de 1200 L, les performances en consommation de H₂ sont bonnes mais les taux de méthane sont de l'ordre de 70 à 80%, ce qui est insuffisant pour ne pas avoir à rajouter un épurateur. Dès lors, la méthanation biologique apporte un gain marginal (puisque'il faut rajouter tout de même un épurateur). Pour nuancer cela, la quantification des gains en OPEX et CAPEX et en % de CH₄ traité pourrait faire l'objet d'une étude spécifique.

Un moyen de réduire le niveau de contraintes pourrait résider en la saturation en hydrogène du réservoir, de manière à éliminer complètement le CO₂, mais avec un excès de H₂.

On notera que, à date :

- le H₂ est à un prix significativement élevé par rapport au méthane
- en absence de référentiel réglementaire d'injection de H₂ (sans parler d'injection de mélange H₂/CH₄), il n'y a pas de mécanisme de bonification

De fait, il est compréhensible que les unités de démonstrations ne soient pas conçues selon ce principe.

Toutefois, s'il était possible (économiquement et réglementairement) d'injecter un gaz de type CH₄ 80% et 20% H₂ localement dans les réseaux, alors on peut penser que l'atteinte des performances (en termes de qualité de gaz en sortie) serait fortement simplifiée. Bien que l'augmentation de la teneur en hydrogène dans les réseaux soit à l'étude aujourd'hui au niveau normalisation européen, l'atteinte des 20% en H₂ dans les réseaux n'est pas encore à l'ordre du jour dans la révision des normes.

4.6.1.3. Système méthanisation – méthanation hybride

Ces dispositions peuvent être envisagées dans le cadre de l'épuration de biogaz. Dans un article de 2016, Bassani et al. proposent un couplage de digesteur anaérobie en série avec un réacteur de méthanation dédié, et une recirculation partielle des gaz au sein du premier digesteur. Cette configuration, qualifiée de 'hybride', peut être une voie intéressante de développement pour réduire la taille du réacteur de méthanation et utiliser les synergies méthanisation/méthanation.

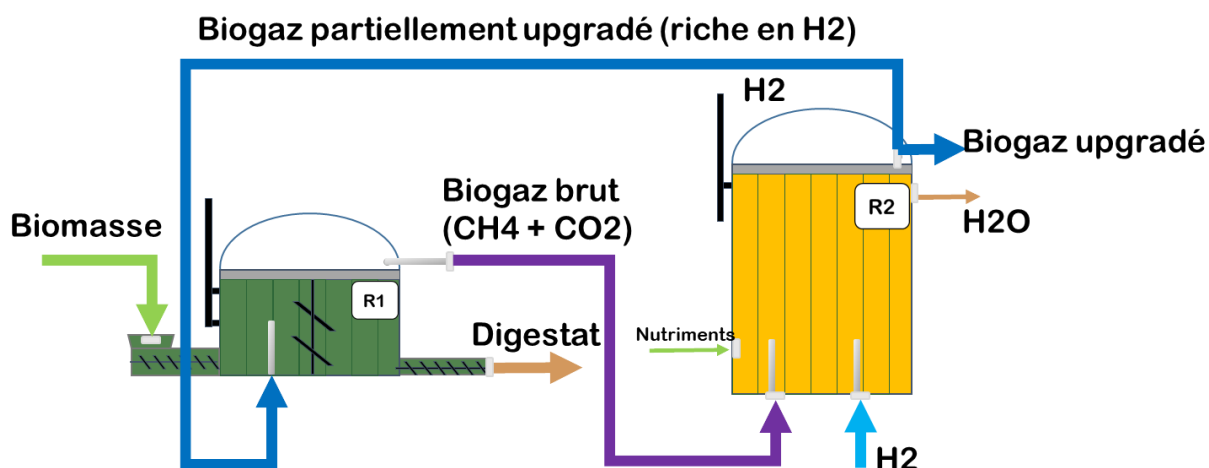


Figure 81 – Illustration d'un couplage méthanation biologique IN-SITU (R1) et EX-SITU avec recirculation de gaz pour l'épuration de biogaz (RECORD,2020)

Il est toutefois prévisible de disposer d'un moyen efficace de séparer H₂ et CH₄ en sortie du second réacteur pour que cet arrangement fonctionne de manière optimale.

4.6.1.4. Ajout de CO₂ externe

La société d'ingénierie et de recherche LUTRA et l'université de Southampton travaillent sur la possibilité de coupler la méthanation biologique avec un ajout de CO₂ externe.

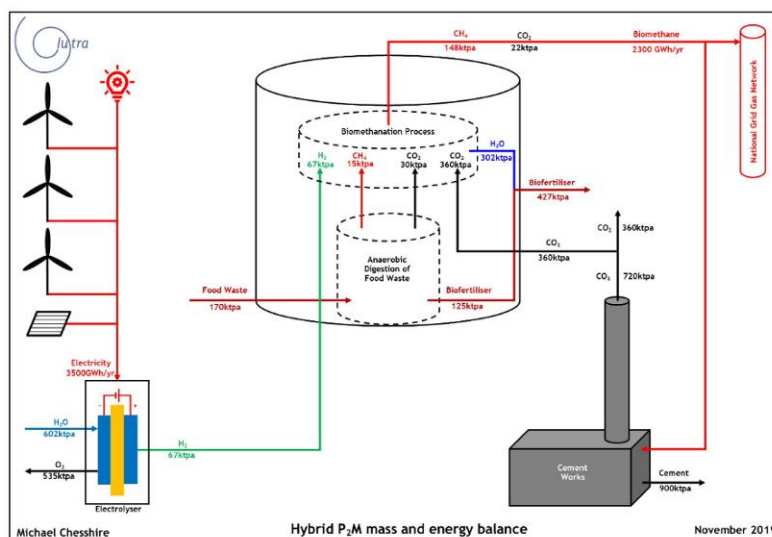


Figure 82 - Concept de couplage IN-SITU / EX-SITU avec ajout de CO₂ externe (LUTRA,2020)

Dans certaines configurations (non représentées), il est même proposé d'exploiter la capacité d'un réacteur anaérobie ('dirty reactor') à accepter un CO₂ de plus faible pureté (donc avec plus d'oxygène) dans la zone digestion avant de réaliser une étape de méthanation.

On note toutefois que les bactéries OHPA (mises en jeu dans la dégradation des AGV et productrices de H₂) sont également anaérobies strictes.

On notera également que l'ajout de CO₂ externe peut aider à réguler le pH dans le méthaniseur (sous réserve d'être injecté dans la zone correspondante).

4.6.1.5. Réacteurs en voie sèche compartimentée

Certains acteurs industriels proposent à l'état de concept des solutions que l'on peut qualifier de « compartimentées » ou « séquencés » pour la production de biogaz.

- Dans un brevet de M. Michel BONHOMME (un des inventeurs du procédé VALORGA), il est considéré un réacteur piston, en voie sèche, séquencé, avec un contrôle des conditions opératoires dans chaque compartiment.

PROCÉDÉ DE ET DISPOSITIF DE PRODUCTION DE BIOMÉTHANE EN RÉACTEUR COMPARTIMENTÉ EN VOIE VISQUEUSE

La présente invention concerne un procédé et un dispositif pour le brassage sectorisé de substrats visqueux méthanisés et d'enrichissement du biogaz recirculé en biométhane par la réduction du dioxyde de carbone réduit par de l'hydrogène endo et exogène. Le dispositif est composé de plusieurs compartiments à ciels de gaz fermés. La régulation du pH à 5,5 du premier compartiment d'hydrolyse et d'acidogénèse en température hyperthermophile favorise la production de CO₂ et d'H₂. Le biogaz produit dans les premiers compartiments et enrichi en H₂ est recirculé dans le dernier compartiment maintenu à une pression partielle régulant la solubilité du CO₂ et le pH en dessous de 7,3. Le CO₂ est réduit par l'hydrogène réintroduit dans le dernier compartiment à travers des rampes microporeuse intégrées au plancher. Le brassage ponctuel du substrat est assuré par du biogaz comprimé détendu dans les secteurs d'agitation de chaque compartiment à une pression, dépendant de la viscosité mesurée, à travers des injecteurs situés sous des plaques de dérivation intégrés au plancher. La régulation du pH est également assurée par la régulation du transfert du substrat de part et d'autre des parois de chaque compartiment par l'aspiration du substrat par le flux de gaz sous pression à proximité de la paroi. L'introduction de dihydrogène exogène par les rampes

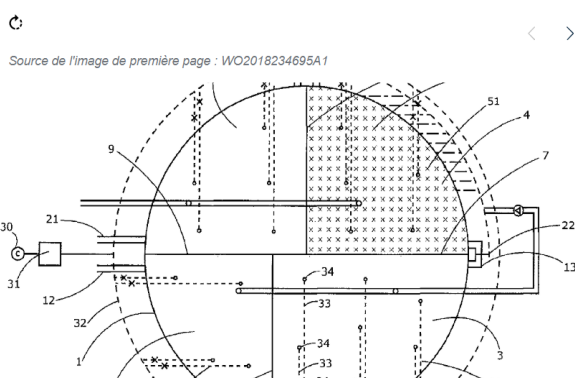


Figure 83 - Extrait du brevet WO2018234695A1 de M. Michel BONHOMME (date de priorité 20 Juin 2017), source EPO.org

- La société TANAGA Energies propose un concept de digesteur multi-compartmenté (voie sèche) avec des applications potentielles à l'étude en méthanation biologique. Le principe serait d'adapter chaque compartiment à une phase de la digestion anaérobie et de spécialiser le dernier compartiment en méthanogène.

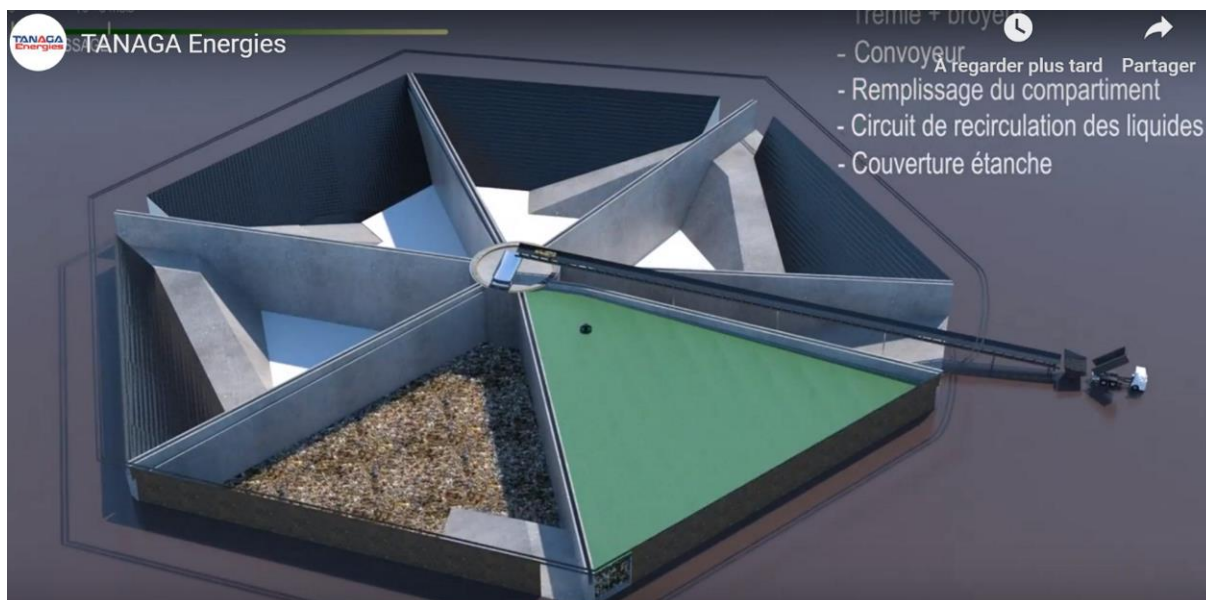


Figure 84 - Digesteur compartimenté, source Tanaga Energies

On nuancera ces concepts avec les difficultés de principe associés au transfert de l'hydrogène de la phase gazeuse vers une phase liquide vers une phase quasi-solide pour des applications, en voie sèche.

4.6.1.6. Voies de recherche : Production de H₂ IN-SITU et Electro-méthanogénèse

Plusieurs voies intéressantes en méthanation IN-SITU peuvent être mentionnées (bien que les niveaux de maturité technologies soient encore faibles [3 – 4].

- **Production de H₂ IN-SITU et électrolyse microbienne**

Des auteurs ont essayé de simplifier la fourniture de gaz exogène par la réalisation d'une électrolyse in-situ.

(Tartakovsky et al., 2011) ont mis en œuvre dans un digesteur des électrodes à une tension entre 2.8 et 3.5V, en absence de membrane de séparation. La production d'oxygène et d'hydrogène simultanée a été constatée, ainsi qu'une augmentation de la production de méthane de 10 à 25%, l'amélioration de la stabilité d'opération du réacteur et d'une baisse du H₂S dans le biogaz. Dans des recherches complémentaires (Tartakovsky et al. , 2014) portant sur la digestion anaérobie de fumiers en CSTR avec support électrolytique (réacteurs de 9.5L), des améliorations significatives de la qualité du biogaz (augmentation de la production de 26% et baisse du H₂S de 2500.. 3000ppm à moins de 10ppm) ont été constatées avec des densités de courant de 20 à 25mA par litre de réacteur. L'amélioration de la production a été possible grâce à une production complémentaire de CH₄ (grâce à la transformation du H₂) et possiblement grâce à une intensification de l'hydrolyse des substrats.

Le processus d'électrolyse génère de l'hydrogène et de l'oxygène et l'oxygène est un inhibiteur des archées (qui sont anaérobies strictes, tout comme les bactéries OHPA). L'hypothèse avancée par Tartakovsky et al. est que l'oxygène produit est consommé très rapidement par d'autres consortia bactériens, les archées demeurant dans des micro-clusters séparées.

Dans les conditions des expérimentations menées, pour des faibles densités de courants, le bilan énergétique est positif : l'énergie électrique déployée aux électrodes est inférieure au gain énergétique dans le digesteur. Cela s'explique par un fonctionnement de type électrolyse microbienne où une partie de l'énergie provient de la dégradation des substrats. Ce gain atteint toutefois un optimum. En revanche, dans les conditions de l'expérience, l'augmentation de la production de CH₄ est fortement corrélée avec l'augmentation de la densité électrique. On peut formuler toutefois l'hypothèse qu'à forte densité de courant, l'oxygène généré pourrait créer une inhibition des réactions de la digestion anaérobie (proportionnel à l'intensité de courant).

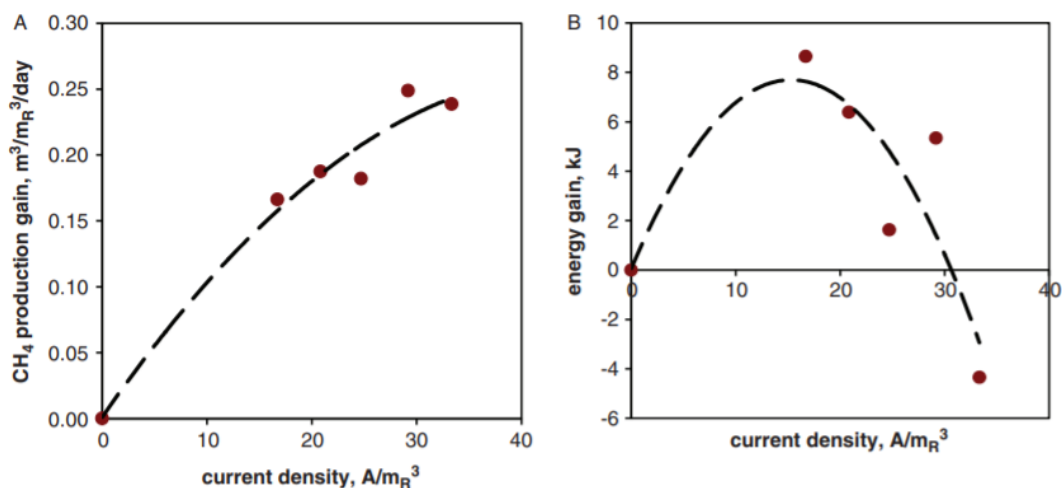


Figure 85 - Evolution de la production de méthane et gain énergétique, en fonction de la densité de courant, source Tartakovsky et al., 2013

D'autres auteurs ont comparé les efficacités respectives des procédés de méthanation *IN-SITU* électrolytique et *EX-SITU*. Guiot et al., (2015) ont constaté dans un réacteur de type filtre percolateur, la conversion totale du CO₂ et l'absence de H₂ dans le gaz par voie *IN-SITU* (dans le cas d'une méthanation *EX-SITU*, avec les conditions de l'expérience choisies, il restait 8% de CO₂ et 7% de H₂). Xu et al.(2014) ont également constaté une meilleure efficacité du procédé *IN-SITU* avec support électrolytique. L'analyse des microorganismes a montré la prédominance de *Methanobacterium petrolearium*, une archée hydrogénophile.

- **Electro-méthanogénèse**

Certains auteurs (Cheng et al, 2009) ont identifié la propriété de certains méthanogènes de réduire le CO₂ en CH₄ par action directe d'un flux électrique (sans passer par la production intermédiaire de H₂). Toutefois, il est possible que cela résulte d'une formation très rapide d'hydrogène selon $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, dihydrogène immédiatement consommé par les microorganismes méthanogènes.

Les mécanismes moléculaires de cette réaction sont encore mal compris.

Cette filière paraît très prometteuse mais également très complexe, avec des TRL relativement bas. A notre connaissance, il n'est pas envisagé de passage à une échelle industrielle d'ici un certain nombre d'année.

4.6.2. En voie *EX-SITU*

Bien qu'encore peu développée industriellement, la voie *EX-SITU* est plus mature du point de vue scientifique. Trois concepts de mise en œuvre ont été identifiés :

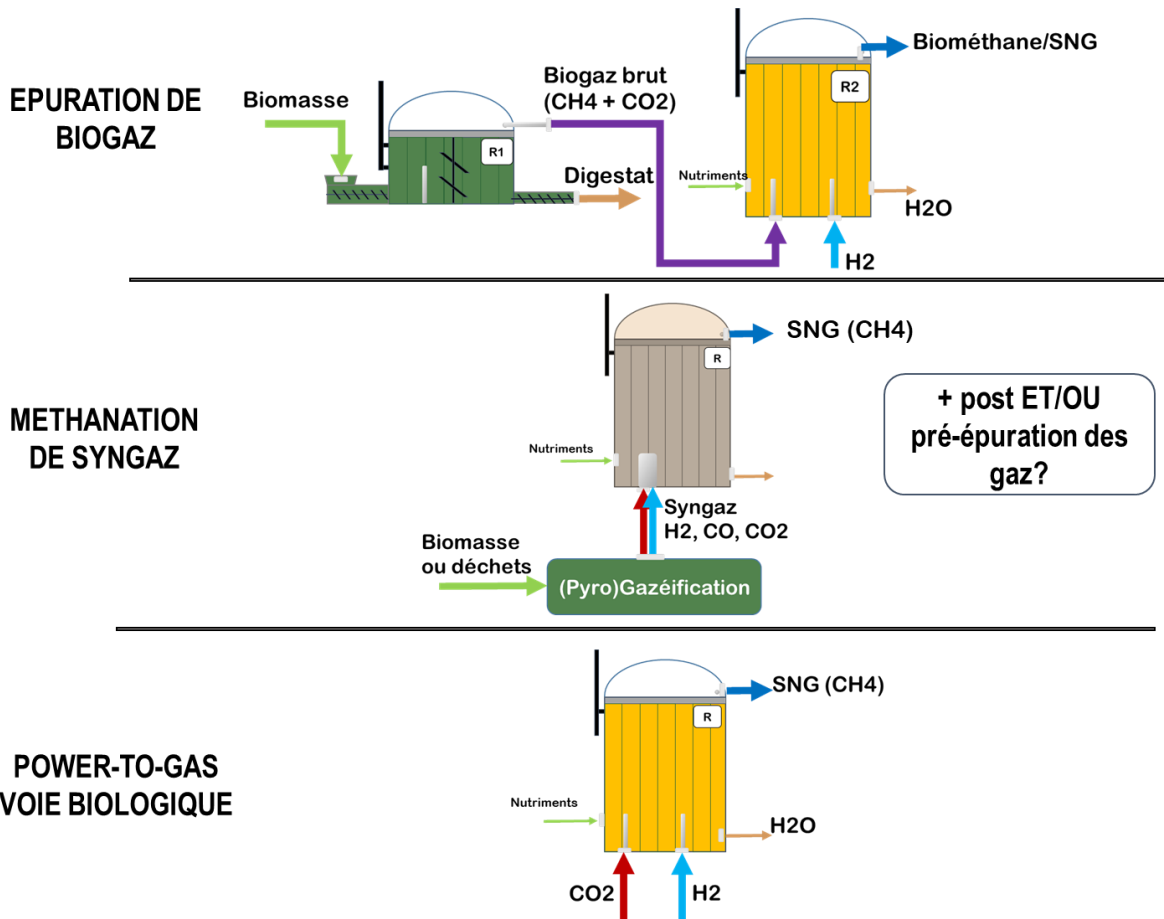


Figure 86 – Illustration des concepts de méthanation biologiques en voie EX-SITU (RECORD,2020)

4.6.2.1. Epuration de biogaz

Le biogaz issu de méthaniseurs agricoles, territoriaux, ou issu de station de traitement des eaux contient un mélange CH_4 : CO_2 (typiquement 60% : 40%) qui doit faire l'objet d'une épuration avant de pouvoir être injecté en tant que biométhane. Cette épuration consiste principalement à une séparation du CO_2 , précédée la plupart du temps d'un traitement du H_2S .

Par rapport au procédé *IN-SITU*, l'enrichissement de biogaz *EX-SITU* présente plusieurs avantages : en l'absence de biodégradation de substrat organique, le procédé est plus stable et plus aisément transposable d'une ressource biomasse à une autre, l'apport supplémentaire de CO_2 par une source externe contribue de plus à une plus grande flexibilité.

Une application de la méthanation *EX-SITU* consiste à ne pas séparer le CO_2 , mais au contraire à le convertir en CH_4 dans un réacteur biologique dédié. Dans ce cas d'application, l'hydrogène est soit fourni via une production locale (électrolyseur), soit distribué à partir d'une grosse unité centralisée.

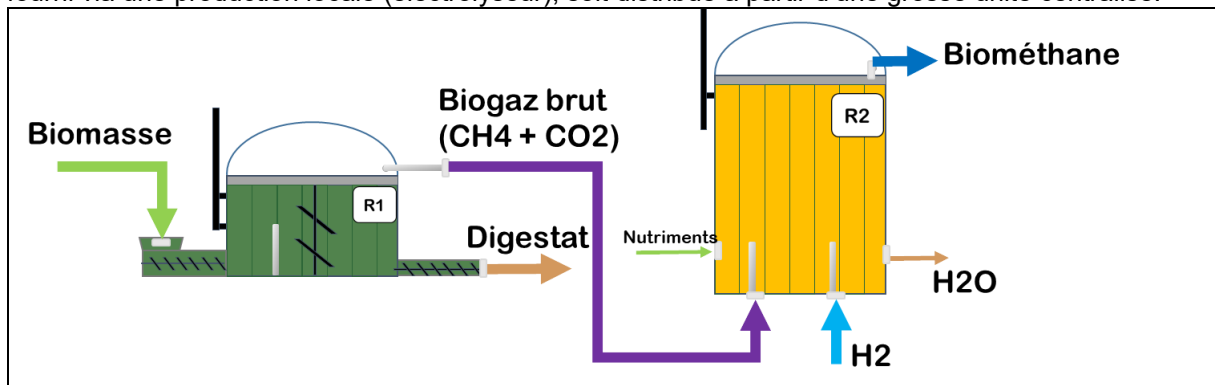


Figure 87 - Concept d'épuration de biogaz par biométhanation (RECORD,2020)

Les avantages de ce concept sont :

- l'augmentation de la quantité de biométhane²⁵ produite ;
- La disponibilité de chaleur en excès à environ 60°C au niveau du méthaneur pour alimenter un réacteur de digestion anaérobie mésophile, voire thermophile.
- la qualité du biogaz sortie méthaniseur en entrée est totalement compatible avec un procédé de bio-méthanation (éventuellement avec traitement du H₂S en amont) ;
- la compression du biogaz (à 4...12 bar) avant bioréacteur ne constitue pas une dépense vaine car elle est nécessaire pour l'injection sur le réseau ;
- diminution des émissions de CO₂ (qui n'est pas récupéré dans la plupart des procédés d'épuration) et valorisation de celui-ci, sans dépense excessive pour la purification ou le captage ;
- un CAPEX/OPEX marginal faible (car l'épuration du biogaz en biométhane nécessite forcément un investissement et des coûts d'opération) ;
- les projets sont de taille modeste (de quelques centaines de kW à quelques MW), ce qui en fait des tailles correctes pour démarrer le développement d'un marché.
- l'existence d'un parc de méthaniseurs existant important (dont une grande partie fonctionnant en mode production d'électricité pourrait être convertie en fin de tarif d'achat électrique).
- un développement important de la filière méthanisation (voir Partie 2. Etat de l'art succinct de la filière méthanisation)

Les aspects technico-économiques de cette application sont traités dans la Partie 5. Etude de faisabilité.

A ce jour, plusieurs références ont été construites pour ce genre d'application, dont on peut citer :

- Electrochaea : les unités BIOCAT (Danemark), le projet HYCAUNAIS (FR)
- Viessmann : les unités LIMECO (CH) et Schwandorf (DE)
- PFI-Germany : l'unité à Pirmasens-Winzeln (DE)

²⁵ On postule ici une certaine transitivity du point de vue réglementaire : hydrogène décarbonnée + biométhane + CO₂ biologique donne du biométhane. Ce n'est pas le cas à la date de rédaction de ce rapport.

4.6.2.2. Méthanation de syngaz

La méthanation de syngaz (éventuellement avec ajout de H₂) est une brique technologique intéressante pour la production de gaz naturel de synthèse d'origine biologique²⁶

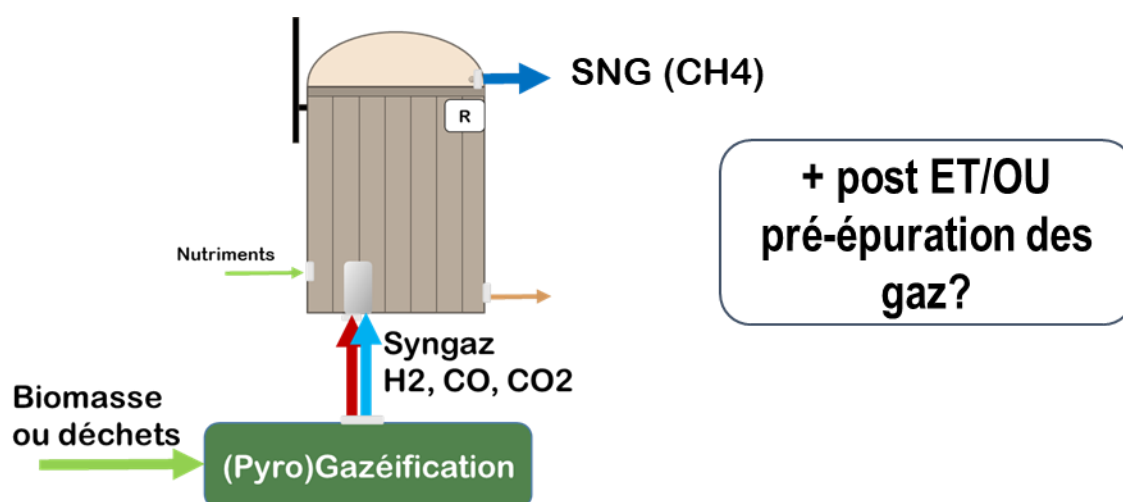


Figure 88 - Concept (pyro)-gazéification en couplage biométhanation (RECORD,2020)

La (pyro)-gazéification de biomasse permet de produire un mélange gazeux essentiellement composé de H₂/CO₂/CO.

Élément	Gazéification à l'air	Gazéification à l'oxygène
H ₂	17,6	34
CO	22,5	43,6
CH ₄	2	0,8
CO ₂	10,5	18,4
N ₂	45,1	3,2
autres	2,3	0
TOTAL	100	100

Figure 89 - Exemple de composition de syngaz produit à partir de biomasse, (RECORD, 2015)

Les proportions de ce mélange peuvent être modifiées via une réaction de Water Gas Shift, dont l'efficacité de conversion dépend notamment des paramètres opératoires et du type de catalyseur.

Les avantages de ce concept sont :

- Du point de vue économique, une relative indépendance au prix du H₂ (celui-ci étant partiellement produit par la réaction de gazéification) ;
- la possibilité (à terme) d'utiliser un gisement de type CSR²⁷ pour la production de CO/CO₂ et de H₂ ;
- la capacité des microorganismes à travailler avec du syngaz (base carbonée mixte CO/CO₂), sous réserve d'un entraînement particulier ;

²⁶ Réglementairement parlant, il n'a pas à notre connaissance en 2020, le statut de biométhane.

²⁷ Combustible Solide de Récupération

- la capacité des microorganismes, dans certaines conditions, à ne pas être affectés par certains polluants, et de manière générale une sensibilité moindre que la méthanation catalytique²⁸ ;
- des tailles d'unités (quelques centaines de kW à quelques MW) relativement adaptés aux gisements de biomasse pouvant être mobilisés (en particulier en France).

Ainsi, la méthanation de syngaz par voie biologique apparaît comme une filière intéressante pour la production de gaz naturel de synthèse.

Le type et le dimensionnement d'unité de traitement de gaz en amont et/ou en aval du réacteur est un point encore à l'étude.

4.6.2.3. Power-to-gas (méthanation) par voie biologique

La méthanation est une des filières du power-to-gas. Par opposition à l'épuration de biogaz, on envisage ici un projet dédié où le CO₂ peut provenir de différentes sources (dont industrielle) et différentes qualités.

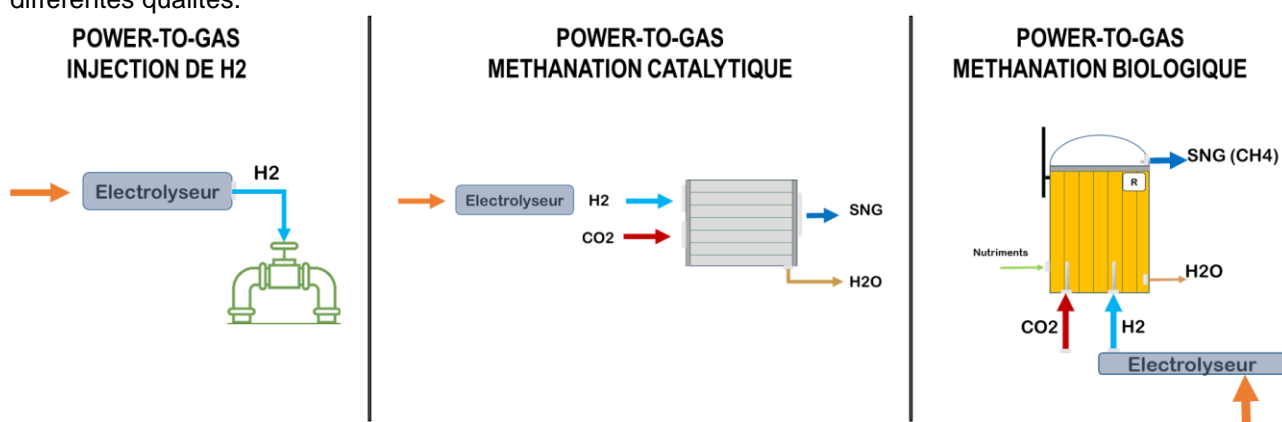


Figure 90 – Différentes filières de 'power-to-gas', dont la voie par méthanation biologique, (RECORD, 2020)

Ces éléments seront revus de manière plus approfondie au paragraphe VI. sur le potentiel d'émergence.

Les principaux avantages de cette filière sont :

- Les avantages du power-to-gas, à savoir le couplage des réseaux électriques et gaziers pour maximiser les avantages de chacun et en diminuer les limites. Le power to gas est une des solutions technologiques pour répondre d'une part à l'intermittence de production de l'énergie électrique renouvelable et aux défis du stockage d'électricité, et d'autre part à proposer une alternative bas carbone au gaz naturel (fossile), sans remplacement massif des infrastructures;
- Les avantages de la méthanation, à savoir la capacité à produire un gaz naturel de synthèse substituable au gaz naturel fossile sans adaptation de réseaux ou de matériels (les projections pour l'injection de H₂ dans les réseaux gaziers n'entrevoient pas plus de 20% de H₂ dans les réseaux existants) ;
- Par rapport à la méthanation catalytique, la méthanation biologique propose les avantages suivants :
 - Travail à faible température ;
 - Flexibilité du procédé vis-à-vis des arrêts et démarrages et cyclage rapide ;
 - Longue durée de vie du catalyseur ;

²⁸ Il s'agit d'une hypothèse généralement admise par la communauté scientifique, mais pour laquelle nous n'avons pas identifié de données chiffrées permettant d'affirmer cela.

On peut estimer²⁹ que ses inconvénients vis-à-vis de la méthanation catalytique sont :

- une plus faible maturité technologique ;
- des performances plus faibles ;
- une capacité à être déployée à grande échelle plus faible (en particulier une densité énergétique par volume beaucoup plus faible) ;

Nota : sous l'appellation de méthanation catalytique, on retiendra que divers procédés sont envisageables (réacteurs dit classiques, réacteurs dit milli-structurés) etc...

²⁹ Il s'agit là d'hypothèse généralement admise dans la communauté scientifique et technique en 2020, pas de faits scientifiques.

4.7. Activité industrielle et scientifique

4.7.1. Acteurs industriels

Cette catégorie désigne les acteurs actifs dans la conception et/ou la construction d'unités de méthanation par voie biologique.

Compte tenu de la nature fortement innovante de la technologie de méthanation biologique, les acteurs industriels réalisent ou ont réalisé également des activités de recherche.

Nota : les acteurs industriels sont présentés par ordre alphabétique

4.7.1.1. Arkolia Energies, France

<https://www.arkolia-energies.com/>

Contact : Dr. R TEIXEIRA FRANCO, responsable innovation



Arkolia Energies est un constructeur de centrales de production d'énergie renouvelables (solaire, éolien, méthanisation).

Arkolia Energies travaille sur la méthanation biologique depuis 2018 et dispose d'un pilote (10L) de laboratoire (EX-SITU) avec l'INSA Lyon au sein de la structure DEEP

Avec la méthanation biologique, Arkolia Energies vise le segment du 'Power-to-gas' de forte puissance (à long terme 10 -100MW), pour la valorisation des énergies renouvelables intermittentes. D'autres segments sont à l'étude, dont l'épuration de biogaz et la méthanation de syngaz.

Du point de vue des aspects biologiques :
la société travaille avec des cultures mixtes, entraînées

Du point de vue des réacteurs :
Arkolia Energies développe une solution propriétaire de type réacteur mélangé, avec un réacteur pressurisé entre 8 et 12 bar.
La société fait cependant l'hypothèse que certains réacteurs pourront être mieux adaptés à certains contextes (taille notamment) et étudie d'autres configurations, notamment dans le cadre de programme de recherche (en cours).

Concernant les références et projets, la société indique :

- qu'elle réalisera un projet pilote de méthanation biologique en 2021, dans le Gard, à proximité d'une centrale électrique solaire photovoltaïque de Arkolia ;
- qu'elle développe un projet massif de power-to-gas par voie biologique (de 1 à 10MW³⁰) dans le cadre de son projet SOLARZAC. Nota : le CO₂ de ce projet proviendrait de l'atmosphère, issue d'un système de Direct Air Capture (DAC).

³⁰ Nota : à long terme, la méthanation pourrait atteindre 138MW et 106 GWh/an (gaz) et couvrir 5 à 10ha, si le scénario 3 pour le projet Solarzac était retenu.

4.7.1.2. Electrochaea, France

www.electrochaea.com/

Contact : Dr. L. LARDON, Ingénieur Procédé



La création d'Electrochaea résulte des travaux du Prof. Laurens Mets à l'université de Chicago, débouchant sur l'identification d'une souche de méthanogènes pour le power-to-gas intensif, ex-situ, avec un premier brevet en 2006.

Electrochaea indique que sa souche biologique est résistante aux impuretés (traces) rencontrée dans le biogaz (H₂S) et à l'oxygène, ainsi qu'à la pureté de H₂ en sortie d'électrolyseur alcalin. Il n'est pas nécessaire de devoir recharger le réacteur.

La société travaille avec un concept de réacteur confidentiel, pressurisé et en régime thermophile, permettant de produire un mélange gazeux aux spécifications d'injection (avec entre 98 et 100% de CH₄, max 2% de H₂ et max 1% de CO₂)

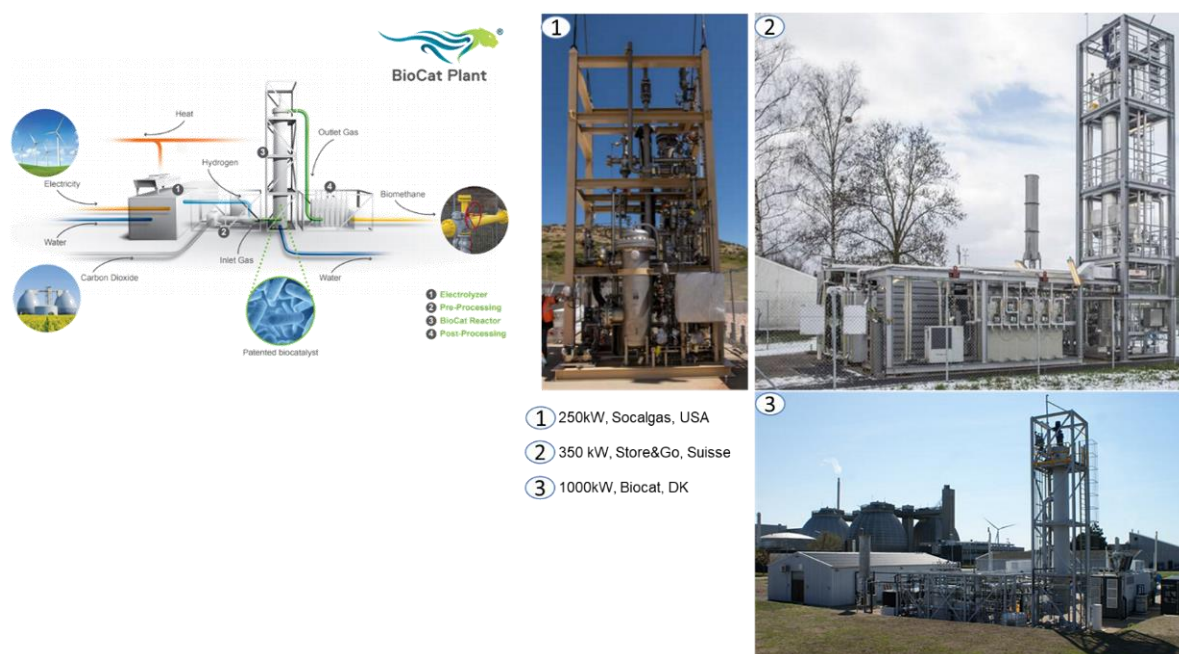


Figure 91 – Exemple de références de la société ELECTROCHAEA, source Electrochaea

La société dispose de références :

- dans le cadre du projet BIOCAT (Danemark, 2016), dans le cadre d'un projet de R&D financé, opéré par Electrochaea ;
- dans le cadre du projet STORE&GO (site Suisse) démarré en Mai 2019, opéré par Electrochaea ;
- dans le cadre d'un contrat avec NREL (Client), opéré par NREL au Colorado, USA.

Specifications of Electrochaea's BioCat methanation plants

	BioCat 1	BioCat 5	BioCat 10
Biocatalyst ^[a]	ECH 0100	ECH 0100	ECH 0100
Nominal gas input	200 Nm ³ /h H ₂ 50 Nm ³ /h CO ₂	1000 Nm ³ /h H ₂ 250 Nm ³ /h CO ₂	2000 Nm ³ /h H ₂ 500 Nm ³ /h CO ₂
Installed power	45 kW	135 kW	220 kW
Nominal outputs • Grid quality gas • Thermal energy • Metabolic water	50 Nm ³ /h CH ₄ 130 KWth 80 l/h	250 Nm ³ /h CH ₄ 640 KWth 400 l/h	500 Nm ³ /h CH ₄ 1275 KWth 800 l/h
Reactor temperature and pressure	63 °C, 10 barg	63 °C, 10 barg	63 °C, 10 barg
Efficiency at nominal load • Biological methanation reactor • Energy conversion efficiency H ₂ to CH ₄ • Total system energy conversion efficiency	>99% >74% ^[c] 52...58% ^[d]	>99% >74% ^[c] 52...58% ^[d]	>99% >74% ^[c] 52...58% ^[d]
Footprint	150 m ²	340 m ²	480 m ²
Controls and automation	Fully automated operation, according to client requirements/systems		
Conformity	According to client requirements and jurisdictions		

Figure 92 – Fiches produits de réacteurs 'standardisés', source : Electrochaea

La société continue son développement commercial et est en recherche de projets de forte puissance (notamment pour baisser les coûts des électrolyseurs) typiquement de 5 à 10MW minimum (puissance électrolyseur).

Electrochaea est partenaire de Storengy dans le cadre du projet Hyaunais (1MW mais permettant de gérer des pics de 2MW d'électrolyse).

Du point de vue de Electrochaea, la technologie est répliquée, mature industriellement et à un stade commercial. Les verrous sont constitués actuellement par une absence de tarif lié au caractère non défini comme renouvelable du gaz de synthèse

La société se positionne comme fournisseur de technologie (ingénierie, conseil et royalties pour la souche), pas d'équipement.

4.7.1.3. ENOSIS, France

Contact : Stéphane PALMADE, Directeur Technique



Créée en Septembre 2014 (anciennement LEAF) et basée à Toulouse, ENOSIS développe des solutions de méthanation en couplage avec la méthanisation ou la gazéification, pour des tailles de quelques centaines de kW à quelques MW.

ENOSIS collabore notamment avec TBI (Toulouse Biotechnology Institute) en tant qu'acteur scientifique

Nos applications

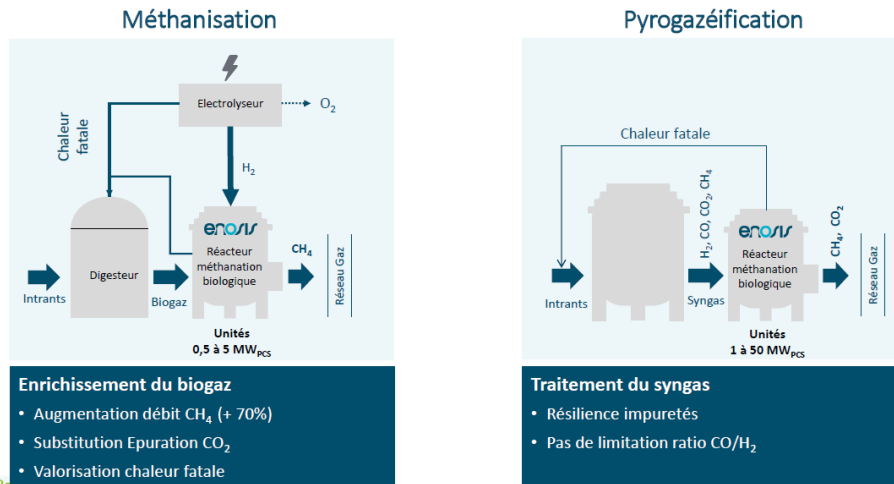


Figure 93 – Activités de ENOSIS en méthanation Source : ENOSIS, Salon REGEN, Nantes Janvier 2020

Sur la biologie, ENOSIS développe une communauté de micro-organismes (et pas de cultures pures), pour des applications H₂/CO₂ et H₂/CO₂/CO.

Le choix d'une communauté est fait pour favoriser la flexibilité et la robustesse de la biologie vis-à-vis de compositions de gaz fluctuantes.

ENOSIS n'a pas déposé de brevet sur la biologie, en prenant en compte le ratio risque/bénéfice Avec l'existence de consortia biologiques, on vise la constitution de populations principales (pour produire) et de populations mineures (pour protéger/augmenter la résilience)

Le positionnement d'éleveur de microorganismes répond à l'enjeu d'ensemencer les réacteurs

Sur la partie procédé, ENOSIS développe un réacteur spécifique (confidentiel), sans agitation, avec un brevet déposé, avec le choix de ne pas avoir de post traitement et pas de recirculation en aval du CO₂ et H₂.

La société travaille en régime thermophile, pressurisé

Les principaux thèmes de développement de la société sont dans les compromis entre réacteur résilient (fonctionne bien, faible CAPEX) et/ou réacteur productif (action ciblée sur l'épuration, forte productivité).

La gamme de puissance visée est :

- quelque centaine de kW à quelque MW PCS, en couplage avec méthanisation
- quelque MW à 10s MW en couplage pyro-gazéification et méthanisation

Les références actuelles sont dans la gamme de 10kW (unités de démonstration)

• **Projets et Références**

A la date de réalisation de cette étude, la société comptait 2 unités pilotes en cours de développement :

- unité mobile de test pour 2Nm³/h de CH₄ (BIMOTEP) : avec pour cible, la possibilité de se coupler à différents pilotes existant pour valider la biologie sur des compositions de gaz variables (en particulier syngaz) et caractériser les performances et dimensionner avec plus de précision. Plusieurs campagnes prévues, en lien avec le projet PLAINERGIE. Ce projet est lauréat concours innovation en Janvier 2019 et financé par l'ADEME via le concours i-Nov.
- DEMETA : industrialisation sur la méthanisation (couplage) : pour traiter jusqu'à 10Nm³/h de biogaz : focus procédé.

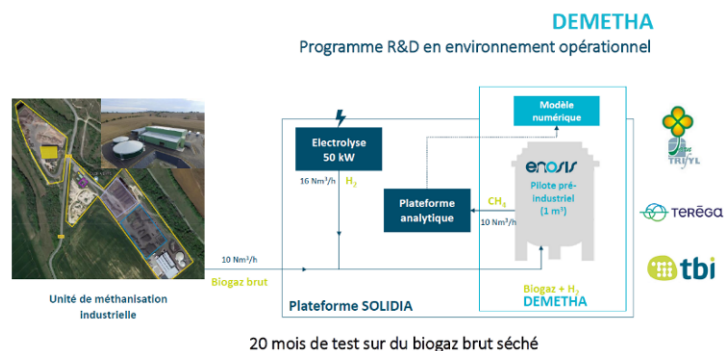


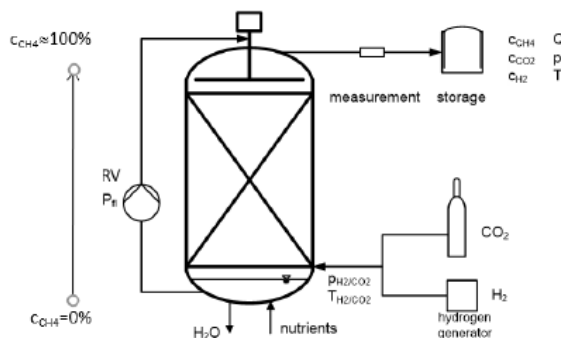
Figure 94 Source : ENOSIS, Salon REGEN, Nantes Janv2020

4.7.1.4. GICON, France

<https://www.gicon.de>

Contact : Niebling Falko

La société GICON développe une solution technologique de méthanation de CO₂ basée sur une approche culture Mixte et réacteur de type filtre percolateur, avec une unité pilote de laboratoire et une unité de taille plus importante.



Un Brevet a été déposé avec l'université de Cottbus (DE 102013209734.4).

La société est restée discrète sur ces développements actuels.

4.7.1.5. KRAJETE, France

www.krajete.com

Contact : Sébastien Bernacchi (KRAJETE depuis 2010)



KRAJETE gmbH est une société autrichienne active dans la méthanation biologique depuis 2007 (sous le nom GreenTitane puis Krajete). Dans le cadre du développement de son expertise technologique et scientifique, KRAJETE gmbH a mené plusieurs thèses et travaux de R&D en partenariat avec des universités Autrichiennes (TU WIEN) et Université de Linz.

La société se positionne sur des solutions EX-SITU, dans une approche sur-mesure adaptée aux contraintes des gisements disponibles (pureté de H₂, intermittence de H₂, composition des gaz carbonés CO/CO₂).

La philosophie de la société est orientée autour du concept de catalyseur biologique

Le choix de l'EX-SITU est de permettre de simplifier les contraintes afin de pouvoir se concentrer sur la recherche d'un taux transfert de H₂ de la phase gaz vers la phase liquide maximum.

Du point de vue de la biologie, KRAJETE utilise des souches naturelles, mono-cultures, testées dans de multiples configurations (avec différents polluants de gaz, différents types de syngaz). Le choix d'une mono-culture est justifié par la nécessité de bien connaître les caractéristiques de la biologie (organisme) et ses besoins nutritionnels.

Du point de vue de la technologie de réacteur, KRAJETE utilise de préférence des réacteurs infiniment mélangés de type CSTR customisé, avec interne spécifique et agitation, en régime thermophile, pressurisé (15bars typiquement, en R&D jusqu'à 100bar). D'autres designs de réacteurs (notamment de type colonne à bulle de gaz) ont été étudiés.

Des travaux R&D sur la maîtrise de consortium de microorganismes sont également menés (TRL 3-5).

Projets en référence – Exemples :

- H2020 ENGICOIN
- H2020 CELBICON
- réacteur pilote (projet Vienne)
- réacteur commercial, containerisé, en cours de réalisation

A la date de réalisation de ce rapport, KRAJETE se positionne sur la méthanation biologique comme un fournisseur d'expertise et de technologie (conception d'installation, conception de bioréacteur de méthanation, contrôle commande du procédé et maîtrise de la biologie).

Les principaux verrous de la biométhanation sont :

- un H2 plus cher que le CH4
- modèle économique à définir (valeur des services réseaux pour le power-to-gas, prix du CO2 ?)
- un marché relativement jeune et lent à démarrer avec une connaissance de la technologie « émergente » chez les acteurs/clients.

KRAJETE est également présente sur d'autres segments industriels avec 3 activités :

- Méthanation biologique
- Industrial Gas sampling (Etude publiée à la DFGV pour la normalisation des gaz)
- Purification des gaz

Via son équipe de recherche (Dr. A.SEIFERT, Dr. S.BERNACCHI), la société KRAJETE a publié de nombreux articles scientifiques sur la méthanation biologique.

4.7.1.6. Microbenergy, Viessmann, France

<http://www.microbenergy.com>

Contact Jonas Klückers, Business Developer.



Créée en 2011, MicrobEnergy est une filiale à 100% du Groupe Viessmann, basée en Bavière (Schwandorf). Elle a collaboré avec l'université de Ratisbonne (Regensburg), spécialisée dans la microbiologie et l'étude des archées.

La société a développé des solutions pour la méthanation IN-SITU et EX-SITU.

Dans la voie IN-SITU, l'entreprise a initialement réalisée plusieurs travaux et essais. Les principaux verrous rencontrés ont été principalement liés à un fort taux de H2 dans le gaz produit, sous forme de bulles de H2 non dissout, et lié au faible transfert gaz-liquide de l'hydrogène

En 2020, MicrobEnergy ne commercialise que des solutions EX-SITU. Elle propose :

- du point de vue de la biologie, une approche par consortium de microorganismes 'entraînés' aux conditions de fonctionnement spécifiques (en particulier teneur en H2). Il ne s'agit pas de monoculture dédiée.

- Un concept de réacteur continu infiniment mélangé, en régime thermophile (entre 55 et 70°C), de type pressurisé (entre 5 et 10bar).

La société est active sur les applications :

- Station de traitement des eaux et unité de méthanisation (agricole ou industrielle) ;
- Autres projets avec du CO2 industriels ;
- Méthanation de syngaz, avec la capacité de tester le syngaz.

Le marché restant émergent, chaque projet (étude ou réalisation) est aujourd'hui conçu sur mesure, mais MicrobEnergy a défini 3 tailles types de réacteurs à 2, 4 et 8MW (en puissance équivalente électrique d'électrolyseur).

Du point de vue des performances et de la qualité des gaz, MicrobEnergy indique :

- pouvoir traiter des gaz comprenant max 2% de CO et 0,5% de O2. Ce type de gaz est compatible avec une étape de Water Gaz Shift (en méthanation de syngaz) ;
- pouvoir traiter du H2 provenant d'électrolyseurs (alcalin ou PEM) ;
- pouvoir produire un mélange de gaz à plus de 98% en CH4, moins de 2% en H2 en moyenne annuelle. Pour un taux de H2 inférieur à 2% en permanence, un dispositif de post-traitement peut-être nécessaire.

L'activité de la société MicrobEnergy est dans l'ingénierie, la construction d'unités et la fourniture de services associés.

Les références de MicrobenEnergy sont :

- Unité pilote de Schwandorf, dans les locaux de la société, pour le développement de la technologie et la réalisation d'essais.
- Unité de Allendorf (en fonctionnement depuis 5ans), à partir de Biogaz, avec injection dans le réseau de gaz. Le Client est Wiessman (maison mère de MicrobEnergy).
- Unité de Dietikon (Suisse) en construction, mise en service prévue en 2020. Le Client est LIMECO. Puissance de 2.5MW (référence puissance électrique de l'électrolyseur).

4.7.1.7. MicroPyros

www.micropyros.de

Contact : M. RIEBESECKER



La société MicroPyros a été créée fin 2012, certains cofondateurs ayant réalisé auparavant des études sur les archéas et leur rôle en méthanisation.

MicroPyros travaille sur des solutions EX-SITU pour différentes applications dont :

- les projets power to gas 'greenfield' ;
- les projets d'épuration de biogaz (méthanisation, dont méthanisation des boues de stations d'épuration) ;
- la méthanation de syngaz ;

pour des puissances réalisées typiquement de 500 kW à 5000 kW (en PCI de CH4 en sortie de réacteur)

Sur les aspects biologiques, Micropyros travaille avec une cinquantaine de microorganismes mais avec différentes modalités selon les cas d'applications :

- Dans certains cas, il s'agit de microorganismes entraînés
- D'autres cas, il s'agit de souches pures spécifiquement utilisées pour l'application.

La société propose de réaliser un test sur ses équipements pilotes pour définir la meilleure stratégie biologique.

- Sur les aspects procédés, Micropyros dispose d'un réacteur spécifique, inspiré d'un design de colonne à bulle, avec un ratio hauteur sur diamètre élevé et sans agitation.

La société travaille à une température entre 60 et 65°C et à une pression entre 4 et 8bar.

Les références de Micropyros sont :

- Un projet pilote de laboratoire à Straubing (400L/h de CH₄), avec un fonctionnement sur plusieurs types de gaz :
 - Dans une première version, à partir de biogaz issu (de la méthanisation des boues) de station de traitement des eaux ;
 - Dans une seconde version, à partir de syngaz, obtenu par pyrogazéification ;

Ce projet (H₂gas) a bénéficié d'un financement national Allemand.

- Un projet à Altenstadt pour produire 10Nm³/h de CH₄. Il s'agit d'un projet R&D en scale-up (sur financement national également). Le projet R&D est terminé.

La société Micropyros travaille également sur un projet (à l'étude) dans le sud-ouest de la France.

4.7.1.8. PFI-Germany

<https://www.pfi-germany.de>

Contact : Dr Stefan Droege



La société PFI-Germany qui compte 100 personnes a débuté ses travaux sur la méthanation en 2012 (10 employés sur le sujet en 2020).

PFI-Germany travaille sur des projets EX-SITU pour les projets de type Power to gaz ou d'épuration de biogaz. Elle se positionne en tant qu'ingénierie et fournisseur de technologie.

Du point de vue biologique, PFI-Germany travaille avec une culture spécifique. Le réacteur est de type Filtre percolateur (Trickle bed reactor ou Rieselstromreaktor)

Les conditions opératoires sont thermophile (>60°C), et sous pression jusqu'à 10bar)

PFI-Germany dispose d'une référence à Pirmasens-Winzeln.

4.7.1.9. TERRAWATT, France

Contact Yann MERCIER, Fondateur

Créée en 2014, TERRAWATT vise à valoriser tout type de matières organiques de type biomasse sèche ou de déchets en CH₄ et en H₂.

Le procédé se décompose en un couplage de Gazéification + Séparation + Méthanation

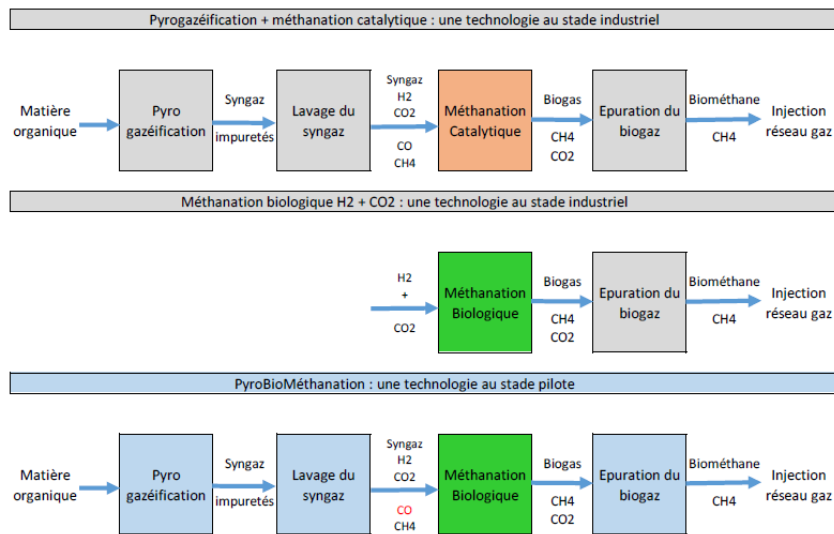
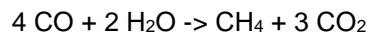


Figure 95 – concept du couplage gazéification et méthanation, source TERRAWATT

Parmi les réactions visées, TERRAWATT étudie la possibilité d'extraire le H₂ issue et de réaliser une méthanation seulement avec du CO pour la partie carbonée et sans ajout de H₂, via principalement la conversion de CO, selon :



TERRAWATT se positionne sur le couplage de ces briques qu'elle juge matures et sur l'optimisation de l'ensemble, en recherchant un système robuste et peu complexe.

- Du point de vue de la biologie, la société suit une approche de sélection de cultures entrainées aux conditions de fonctionnement, en partant de digestat de méthanisation, avec le concept de « crèche à microorganismes » pour fabriquer/entretenir en continu de l'inoculum dans un réacteur dédié, en parallèle des réacteurs de production.

- Du point de vue des réacteurs, la société vise un fonctionnement « rustique » pour baisser les coûts, avec un fonctionnement peu ou pas pressurisé, des cuves standard à lit fixe garnies de contacteurs, mises en série et sans agitateurs. Il peut être prévu un post-traitement pour épurer le mélange CO +CH₄ en sortie de réacteur de méthanation.

Les enjeux sont principalement l'optimisation de chacune des briques technologiques, la recherche d'un coût d'investissement faible et la maîtrise de la solubilité du CO dans la phase liquide.

La société vise des projets de l'ordre de 5 à 10MW de puissance en CH₄.

Après 2 ans de R&D et de fonctionnement au travers du projet Biosyp (avec INPT, Mines d'albi, TBI et Solagro), TerraWatt a annoncé le projet TITAN V, à Nantes en Janvier 2020, pour réaliser en condition industrielle des essais de fonctionnement sur un réacteur pilote, à partir d'un gazéifieur existant (Leroux et Lotz) (TRL 5 – 6).

Le projet servira également à quantifier la productivité du réacteur (estimée de l'ordre de quelques Nm³/h).

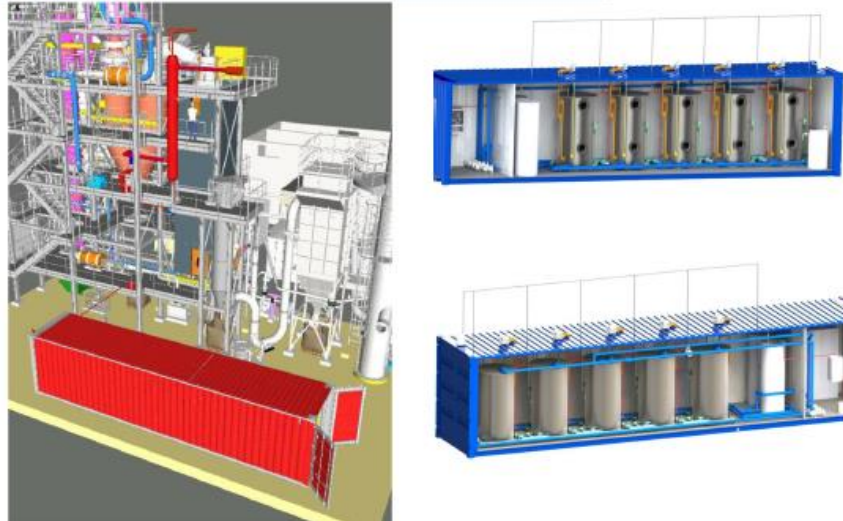


Figure 96 – Concept du projet TITAN V, source Terrawatt, Leroux et Lotz

4.7.1.10. TMA – Process

Contact Marc André THEOLEYRE



TMA-Process porte le projet METHA-GRID, un projet de R&D collaboratif avec ARD, CentraleSupélec, AgroparisTech, Cristal Union et GRTgaz, et financé par l'ADEME dans le cadre de l'appel à projets GRAINE.

Sur une période de 2ans à compter de 2019, le projet vise à développer et à tester un réacteur à membrane pour la méthanation biologique in-situ (sur effluents liquides) et ex-situ, puis de travailler à son scale-up.

Sur la base de leur expérience dans le domaine des membranes, TMA-process et ses partenaires développent un réacteur à membrane pour viser une très forte concentration de biomasse, augmenter la surface d'échange et viser une consommation d'énergie faible.

Au stade de l'échange, un réacteur pilote de 150L était à l'essai, un brevet avait été déposé et une publication était en cours d'écriture.

4.7.2. Acteurs scientifiques

4.7.2.1. En France

- **INRAE (Narbonne)**

Contact : Dr. JP DELGENES

Dans le domaine de la méthanation biologique, l'INRAE de Narbonne a choisi d'affronter la complexité en s'intéressant à la voie IN-SITU et ses nombreux enjeux : baisse du pH par conso du CO₂, modalité de l'injection de H₂ dans les réacteurs, impact du H₂ sur l'ensemble des voies métaboliques. Deux thèses sont actuellement en cours (en 2020) sur les sujets microbiologie et sur les sujets procédés.

Sujet en cours

- Thèses depuis fin 2017 (INRAE / ADEME et financement FEDER Région Occitanie)
- Projet ANR déposé 2019 (institut Pascal)

- **Toulouse Biotech Institute**

Contact : Dr. Claire DUMAS

Le LISBP devient Toulouse Biotech Institute depuis Mi-2019.

Les sujets de recherche en biométhanation sont exclusivement sur la voie EX-SITU, et portent notamment sur :

- l'étude des consortia biologiques, permettant une robustesse des systèmes et un retour à la normale après perturbations ;
- les transferts gaz-liquide
- le dosage des apports nutritionnels (sans lessivage)

TBI a participé / participe aux projets suivant (liste non exhaustive) :

- HYCABIOME (colonne à Bulle)
- DEMETA (avec ENOSIS)
- PLAINENERGIE (avec ENOSIS)

- **ENSAIA**

A indiqué travailler sur un programme de méthanation biologique (information obtenu au salon du biogaz à Lille le 3 septembre 2020). Aucune information n'a pu être obtenue de la part des interlocuteurs (motif confidentialité).

4.7.2.2. A l'étranger

- **DTU, Danemark**

Contact : Prof. Irini ANGELIDAKI

A partir de 2011, les travaux des équipes Luo, Angelidaki, Kougias, Bassani, ont fortement contribué à l'établissement d'un état de l'art solide dans le domaine de la méthanation biologique, tant sur la voie *IN-SITU* que la voie *EX-SITU*.

De nombreux articles 'amont' sur les phénomènes de méthanation (in-situ notamment) ont été publiés par les équipes de DTU.

Les recherches de DTU à date tendent à considérer les réacteurs à filtre percolateur comme les plus performant sur le long terme, car permettant par principe les meilleurs transferts de H₂ gazeux vers la phase liquide. (communication personnelle).

- **Université de Aarhus, Danemark,**

Contact : Dr. Lars JENSEN

L'université de Aarhus a participé à plusieurs travaux en lien avec le développement de la méthanation biologique au Danemark dont :

- participation au projet Biocat, avec Electrochaea ;
- une expérimentation d'injection de H₂ (méthanation in-situ) dans un digesteur existant à Foulum.

- une étude **IN-SILICO** sur la modélisation optimale de diffuseur de type venturi.
- des couplages méthanation **IN-SITU**, méthanation **EX-SITU** catalytique.

Dans le contexte danois (forte pénétration des énergies renouvelables intermittentes, donc excès d'électricité, et donc H₂ à un prix compétitif), les recherches de l'université de Aarhus portent sur les moyens de réduire au maximum les coûts de la méthanation (et notamment par la réduction des CAPEX). Les approches **IN-SITU** apparaissent comme celles pouvant permettre le plus faible coût d'investissement.

- **Université de Hohenheim, Allemagne**

L'université de Hohenheim (Stuttgart) a réalisé plusieurs travaux sur le développement d'un réacteur à filtre percolateur, son contrôle et ses performances (trickle bed en anglais ou Rieselstromreaktor en Allemand) pour application dans le domaine de la méthanation biologique.

- **Université South Wales, UK**

Contact : Prof Sandra ESTEVES, Dr. Savas SAVAS, Dr. Tim PATTERSON

Le département « Sustainable Environment Research Center » de l'université de SouthWales (Pays de Galles Sud) a une activité dans le domaine des procédés biologiques (procédés et microbiologie), et en particulier anaérobie, avec une orientation industrielle forte.

Le laboratoire a réalisé de nombreux travaux, notamment sur :

- les performances des réacteurs, (transfert gaz-liquide et consommation des auxiliaires)
- le pilotage / contrôle temps réels des unités,
- le développement de nouveaux concepts de réacteurs.

Des articles sur l'analyse économique des projets ont également été publiés.

Une société « spin-off » de l'université est en cours de création pour apporter ses connaissances scientifiques et techniques au monde industriel.

- **Université de Southampton, UK**

Dans le cadre du projet H₂AD, l'université de Southampton a travaillé sur un projet de méthanation **IN-SITU**, (sur les aspects expérimentaux en laboratoire), en collaboration avec l'université de Sheffield (procédés, contrôles et aspects économiques) et l'université de York (génétique).

- **LUTRA, UK**

Contact : Michael CHESHIRE

La société LUTRA est une société d'ingénierie et de recherche dans le domaine de la digestion anaérobie.

LUTRA travaille en collaboration avec l'université de Southampton (Prof. Charles BANKS) et a notamment réalisé un pilote de méthaniseur avec méthanation IN-SITU de 1500L, dans le cadre du projet H₂AD. L'unité est un réacteur CSTR, avec un diffuseur H₂ dédié (bulleur), fonctionnant avec des déchets alimentaires.

LUTRA travaille également sur de nouveaux concepts de réacteurs de méthanation hybride.

4.7.3. Synthèse sur la revue d'acteurs

Les différents acteurs identifiés durant l'étude, ainsi que leurs choix technologiques et stratégiques principaux sont présentés ci-dessous :

NOM	TYPE	Pays	Année	CHOIX DE CONCEPTION			MARCHES						
				IN-SITU ?	Mono-cultures sélectionnées	Cultures mixtes	Type de Réacteur	T°C	Pression (bar)	Clients	Epuraton de biogaz	Méthanation de syngaz	Power-to-gas
INRAE	Académique	FR											
TBI	Académique	FR											
Aarhus	Académique	DK				CSTR							
DTU	Académique	DK				CSTR,percolateur							
Southampton	Académique	UK				CSTR							
Southwales	Académique	UK				CSTR, piston							
Arkolia Energies	Industriel	FR	2018			CSTR		8..12bar					
Electrochaeta	Industriel	DE	2006			CSTR+contact/percol	63°C	8..10bar	NREL				
Enosis	Industriel	FR	2014				thermophile	>4 bar					
GICON	Industriel	DE											
Krajete	Industriel	AUT	2010			CSTR	thermophile	15 bar					
MicrobEnergy	Industriel	DE	2011			CSTR	55..70°C	5..10bar	LIMECO				
Micropyros	Industriel	DE	2012			Colonne à bulle	60..65°C	4..8 bar					
PFI-Germany	Industriel	DE	2012			Percolateur							
Terrawatt	Industriel	FR	2014			Percolateur							
TMA Process	Industriel	FR	2019			Percolateur							

Figure 97 – Tableau de synthèse des acteurs identifiés en méthanation biologique (RECORD,2020)

Nota : ce tableau ne prétend pas refléter l'intégralité des acteurs scientifiques travaillant dans le domaine de la méthanation biologique.

4.7.4. Revue de références

La méthanation biologique est une technologie émergente disposant de plusieurs références à un stade de développement mature ou quasi-mature, avec des premiers projets commerciaux.

La présente étude a permis de recenser une trentaine de projets segmentés selon 3 catégories :

- des réacteurs de laboratoire (liste non exhaustive), mentionnés dans la littérature, typiquement d'un volume de 5, 12 ou 20L, limités par les conditions d'exploitation accessibles aux laboratoires ;
- des réacteurs de démonstration, de taille variable mais plus importante qu'en laboratoire, pouvant aller jusqu'à l'injection sur le réseau ;
- des projets commerciaux, ie. il existe une entité qui passe une commande à un industriel/un groupement pour une unité avec des exigences de performances ;

4.7.4.1. Analyse des références identifiées

L'analyse de ces références permet de dresser plusieurs constats :

- Hormis 2 expérimentations de démonstration en in-situ, aujourd'hui seule la voie ex-situ se développe d'un point de vue industriel, en particulier car elle permet d'atteindre des performances techniques de point de vue de la qualité des gaz qui soient conformes avec les spécifications d'injection sur le réseau. La voie **IN-SITU** ne permet pas actuellement d'atteindre les spécifications d'injection (sauf avec un post traitement).
- Au sein de ces projets, plusieurs concepts émergent :
 - la méthanation de type power-to-gas, avec consommation de CO₂ et de H₂ dans un réacteur biologique dédié ;
 - l'épuration de biogaz ;
 - la méthanation de syngaz ;

- 17 projets de type démonstration ou commerciaux ont été identifiés, dont 10 avec une puissance électrique installée en entrée électrolyseur supérieur à 275kWelec (soit environ 100 à 150 kW PCS ou plus en équivalent CH₄) ;
- Plusieurs acteurs industriels portent une offre technologique, avec des références intéressantes, pouvant donner lieu à une compétition certaine
- Parmi ces projets, il existe en 2020 3 projets à un stade « commercial » réalisés (MicrobEnergy pour sa maison-mère Viessmann, MicrobEnergy pour LIMECO, Electrochaea pour NREL). Bien que le cadre réglementaire et économique ne soit pas parfaitement défini, l'offre industrielle se structure, avec plusieurs fournisseurs d'une part et des besoins côté client d'autre part ;
- Les unités de démonstration construites dans le cadre de programme de recherche et développement peuvent apparaître avec le statut « terminés » dans le tableau des références. Il convient de noter qu'en l'absence d'un modèle économique pérenne, chaque journée d'exploitation de l'unité de démonstration peut créer des dépenses pas toujours compensées par recettes.
Dès lors, certaines unités sont volontairement arrêtées à la fin du programme de recherche car les budgets prévus pour leur fonctionnement (notamment pour l'achat de l'hydrogène) arrivent à échéance.
Ainsi, les auteurs du rapport attirent l'attention du lecteur sur le fait que les unités de démonstration « terminées » ne sont pas arrêtées à priori pour des raisons de manque de fiabilité. Toutefois, on pourra estimer qu'un nombre de fonctionnement de quelques milliers d'heures n'est qu'un indicateur partiel sur la performance long terme d'une technologie.

N°	PROJET_id	VILLE	PAYS	ACTEUR	INJ ?	DATE	PUISSANCE (kW)	STATUT_1	STATUT_2	Type
1	P2G Foulum	Foulum	Danemark	Electrochaea	non	2013	25	DEM	terminé	ex-situ
2	SYMBIO	Lyngby	Danemark	Aarhus (univ)	non	2014		LAB		
3	BioPower2gas	Allendorf (Eder)	France	MicrobEnergy	INJ	2015	300	COM	opération	ex-situ
5	Mikrobielle Methanisiering	Schwandorf	France	MicrobEnergy	INJ	2015	275	DEM	terminé	ex-situ
6	GICON-Cottbus	Cottbus	France	GICON		2015		LAB		
7	Biogasbooster	Straubing	France	Micropyros	non	2015		LAB		
9	Energiepark	Pirmasens-Winzeln	France	PFI-Germany	INJ	2016	2500			ex-situ, épu
10	Biocat	Kopenhagen Avedore	Danemark	Electrochaea	INJ	2016	1000	DEM	terminé	ex-situ
11	Biological biogas		France		non	2016		LAB		
12	Rieselbettreaktoren....	Garching	France		non	2016		LAB		
13	Methanisierung	Hohenheim	France		non	2016		LAB		
14	Socalgas NREL	Golden	USA	Electrochaea	INJ	2017	250	COM	opération	ex-situ
15	BIOSYP		France	TERRAWATT		2017		LAB	terminé	ex-situ, syngaz
16	HYCABIOME		France	ENOSIS		2017		LAB	terminé	ex-situ, épu
17	Foulum	Foulum	Danemark	DTU	INJ	2017		DEM	terminé	in-situ,
18	Store&go	Solothurn/zuchwill	Suisse	Electrochaea	INJ	2018	350	DEM	opération	ex-situ
19	MicroPyros GmbH	Wellheim Schongau	France	Micropyros	INJ	2018	250	DEM	terminé	ex-situ
20	ORBIT (1st)	Regensburg	France		non	2018		LAB		
21	Dietikon	Dietikon	Suisse	MicrobEnergy	INJ	2019	2500	COM	construction	ex-situ
22	PLAINENERGIE		France	ENOSIS	INJ	2019		DEM	Projet	ex-situ, syngaz
23	HYCAUNAIS		France	Electrochaea	INJ	2019	2000	COM	projet	ex-situ
24	Lutra H2AD Pilot	Southampton	UK	LUTRA		2019		DEM	terminé	in-situ,
25	Orbit (2 nd)	Ibbenbüren	France			2020	1	LAB		ex-situ
26	INFINITY 1	Pfaffenhofen	France	Electrochaea		2020	1000	DEM	planifié ?	ex-situ
27	TITAN V	Nantes	France	TERRAWATT		2020		DEM	construction	ex-situ, épu
28	DEMETA		France	ENOSIS		2020		DEM	Projet	ex-situ, épu
29	BIMOTEP (ie Plainergie)		France	ENOSIS		2020		DEM	Projet	ex-situ, syngaz
30	XXX(confidentiel)	(Sud-Ouest)	France	Micropyros		2020		DEM	Projet	ex-situ
31	Démo-arkolia-gard	(gard)	France	Arkolia		2021		DEM	Projet	ex-situ

Figure 98 – Liste des références/projets identifiées (RECORD,2020)

Nota : ce tableau n'a pas vocation à recenser l'ensemble des références laboratoires (réacteurs de faible capacité 5L, 12L).

« ex-situ, épu » signifie méthanation par voie **EX-SITU** pour l'épuration de biogaz (issue d'un méthaniseur de boues de station de traitement des eaux ou d'un digesteur anaérobie de type agricole ou territorial).

4.7.4.2. Focus installation BIOCAT – Electrochaea

La société Electrochaea a successivement développé un premier réacteur pilote à Foulum, de démonstration, non pressurisé, puis un réacteur de démonstration, échelle 1, pressurisé (8bar, en base CO₂ ou biogaz) au travers du projet BIOCAT (2014 – 2019). Il ne s'agit pas de la dernière référence de la société, mais c'est probablement le projet le plus documenté.



Figure 99 – vue du projet BIOCAT, source Electrochaea

Cette unité a valorisé de l'hydrogène issu d'électrolyseurs cumulant une puissance de 1000 kWe.

L'unité mise en place en Avril 2016 a cumulé 4000h de fonctionnement jusqu'à Octobre 2019 date à laquelle elle a été arrêtée (absence de mécanisme incitatif permettant de compenser les coûts d'opération). L'unité a injecté du méthane de synthèse dans le réseau de gaz Danois.

Cette unité (opérée par Electrochaea) a permis de réaliser de nombreux tests, dont des tests de ramp-up et fonctionnement prolongé. L

L'unité BiocatP2G a été installée à proximité de l'usine de traitement d'eau 'BIOFOS Avedøre' dans le cadre d'un projet de power to gas de 1MWe, connecté aux réseaux de gaz et d'électricité.

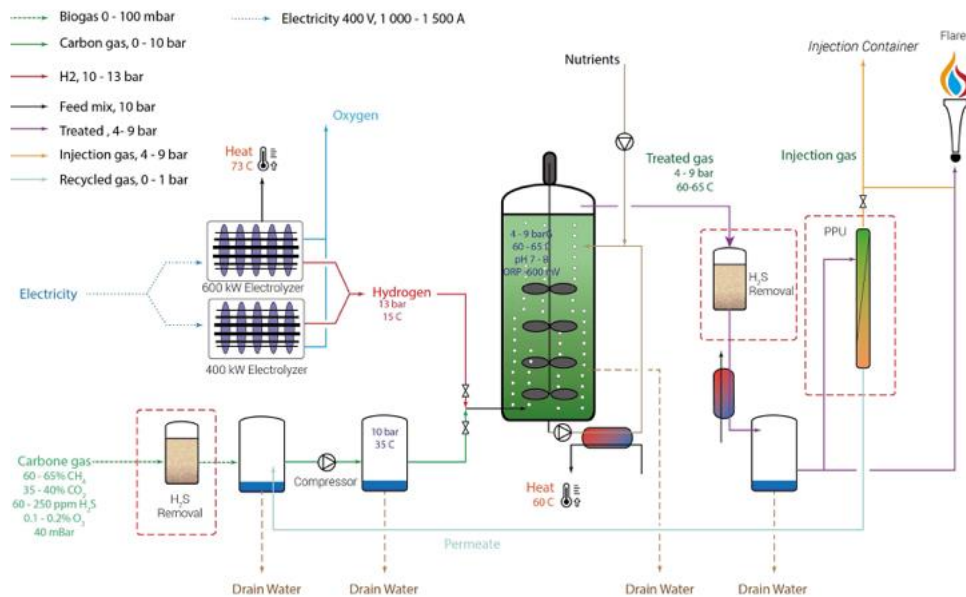


Figure 100 – Diagramme de procédé de l'unité Biocat, source projet BIOCAT, Electrochaeta

Le rapport de fin de projet mentionne un fonctionnement « pendant 8 mois au court du projet, incluant la phase de mise au point. Durant cette période, le projet le système a utilisé 42 193Nm³ de biogaz, 170m³ d'eau et 708 215 kWh d'électricité pour produire à partir de 129 290 Nm³ de H₂ et ~ 16 000Nm³ de CO₂ afin de produire 15 000 Nm³ de méthane synthétique et 85 000 kWh thermique. »

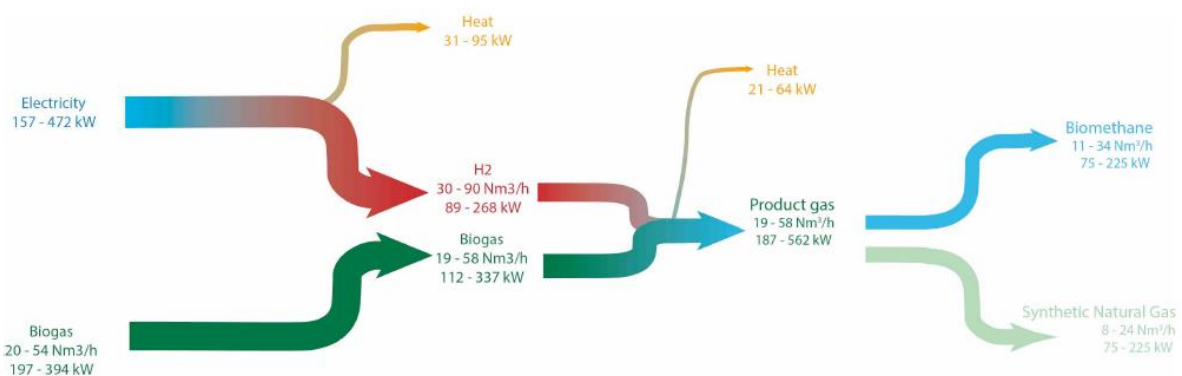


Figure 101 – Bilan de masse et énergie au point nominal, source BIOCAT, Electrochaeta

On notera que l'installation de 1MW d'électrolyseur ne correspond pas tout à fait à la réalité de l'unité de méthanation.

Résultats principaux du projet :

- fonctionnement avec un unique inoculum (sans rechargement) ;
- opération flexible et démarrage rapide (30min pour atteindre les spécifications réseaux pour le CH₄) ;
- réduction de 75% des émissions de CO₂ du méthane de synthèse par rapport au gaz naturel ;
- une consommation électrique (hors électrolyseur) de l'ordre de 3 à 5% de la consommation électrique totale.

Le rapport mentionne un gaz produit de qualité réseaux (plus de 97% de CH₄, moins de 2% de H₂, moins de 1% de CO₂ et moins de 5ppm en H₂S dans le gaz produit, à une pression entre 5 et 9 barg, la seule étape additionnelle étant une étape de déshydratation pour sécher le gaz de synthèse. Toutefois, durant la réalisation de l'étude, il nous a été rapporté la possibilité que des dispositifs de post-traitement aient été installés.

Le budget du projet R&D était de 8M€. Les études économiques réalisées durant le projet estiment le CAPEX d'une unité de Power-to-gas de 1MWe (electrolyseur) à 2,5M€³¹, avec une baisse importante des coûts pour une unité de 10MW.

Puissance (en MW électrolyseur)	1	10	20	50
Electrolyseur (en k€)	694	6 936	13 872	34 680
Methanation (en k€)	1 460	3 763	4 930	8 508
Gestion de Projet (en k€)	299	604	753	1 008
Mise en route (en k€)	55	181	268	454
Aléas (en k€)	50	149	198	347
TOTAL (en k€)	2 556	11 632	20 021	44 997
TOTAL (en €/kW)	2 556	1 163	1 001	900

Figure 102- Estimations de budgets (€₂₀₁₆) d'unité réalisés dans le cadre du projet BIOCAT, source projet BIOCAT

4.7.4.3. Focus installation LIMECO (MicrobEnergy)

En Octobre 2019, les sociétés MicrobEnergy (filiale Viessmann), Schmack (filiale Viessmann) et la société LIMECO (le Client, une société suisse) ont annoncé la construction d'une unité de biométhanation d'une puissance de 2.5MW électrolyseur à Dietikon, avec mise en service prévue en 2020 (projet démarré en 2019). La capacité totale d'injection de CH₄ est de 2.5MW (PCI CH₄), dont environ 50% provient de la méthanation.

L'unité sera alimentée :

- en Hydrogène via un électrolyseur PEM fourni par Siemens d'une puissance de 2.5MW pour un débit de 450 Nm³/h de H₂. L'alimentation électrique provient d'une usine de valorisation énergétique des déchets du client LIMECO.
- en CO₂, provenant d'une unité de méthanisation sur traitement des eaux, (70% CH₄ et 30%CO₂).

L'ordre de grandeur du budget pour cette unité est de 1000 €/kW électrolyseur soit de l'ordre de 2.5M€ pour le réacteur de méthanation.

Cette installation deviendrait la plus grosse installation de méthanation biologique à date. Elle fait suite à la construction d'une unité de 300kWe à Allendorf, en 2015 vendue à la maison mère de MicrobEnergy (Viessmann).

³¹ sans préciser s'il s'agit du même projet ou d'une unité fonctionnant à 1MW (électrolyseur) en nominal.



Figure 103 – Installation de Allendorf (300kW, 2015), source Viessmann

4.7.4.4. Focus installation PFI

En 2016, la société PFI Germany a construit à Pirmasens-Winzeln une unité de méthanation biologique pour épurer du biogaz.

Cette unité se compose de 2 réacteur de 40m³, de type filtres percolateurs, opérant à une pression de max 7bar.

L'unité est conçue pour un débit de 100 Nm³/h, avec une récupération d'eau de 80 L/h mettant en œuvre la récupération de nutriments.



Figure 104 – Installation de Pfirmasens-Winzeln (2000kW_{electrolyseur}, 2016), source PFI

5. Etudes de cas

Avant-propos : La présente étude de cas est une étude de faisabilité dont l'objectif est de concilier au mieux les différentes informations disponibles (et parfois contradictoires) pour une technologie émergente, avec des cas d'application concrets.

Les détails des calculs et des hypothèses de travail sont présentés afin de permettre au lecteur une évaluation voire une ré-évaluation de ceux-ci à la lumière de nouvelles informations ultérieures. Les calculs seront ainsi volontairement précis, mais les conclusions devront être prises avec un certain recul.

Le cas n°1 : Epuration par biométhanation sur un projet de méthanisation agricole en France est particulièrement détaillé du point de vue des aspects techniques de dimensionnement. Pour éviter des aspects redondants, cette analyse technique sera simplement passée en revue pour le cas n° 2 : Etude de cas Power-to-gas.

5.1. Epuration par biométhanation sur un projet de méthanisation agricole en France

5.1.1. Rappel du contexte

En 2020, le modèle Français de la méthanisation est principalement orienté vers l'injection de biométhane (pour les nouveaux projets) et porté par les projets agricoles (autonomes et territoriaux représentent près de 60% de la capacité d'injection en GWh/an).

Dans ce scénario, le cas de référence est une épuration du biogaz en biométhane (avec séparation du CO₂) pour une unité de 150 Nm³/h.

L'épuration de biogaz en biométhane d'origine peut être schématisée ci-dessous :

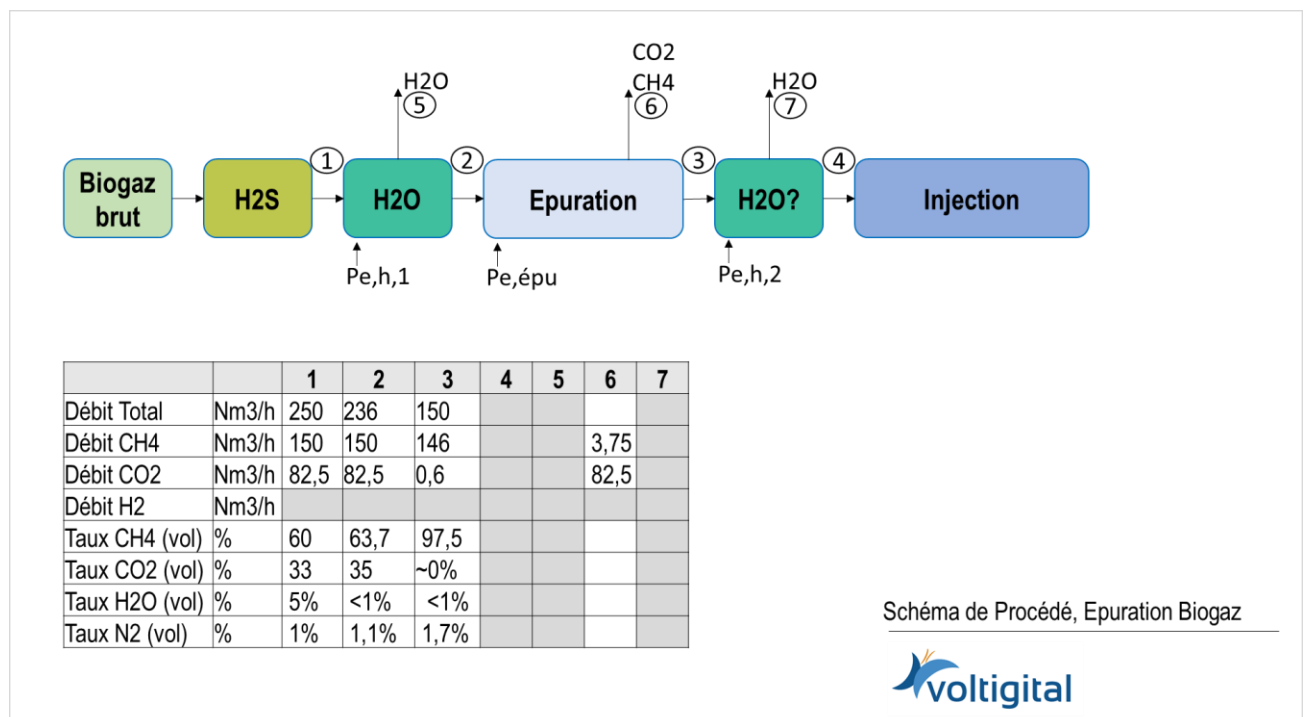


Figure 105 – Illustration du cas de référence – scénario épuration de Biogaz, (RECORD,2020)

En partant d'un biogaz brut (typiquement avec une composition volumique de 60% de CH₄ et 33% de CO₂, 5% de H₂O et 1% de N₂), on procède à une compression puis le cas échéant à une désulfuration, puis une déshydratation.

La déshydratation est typiquement réalisée par une étape de refroidissement en dessous du point de rosée (typiquement à 5°C) et évacuation des condensats.

Le biogaz séché est ensuite épuré pour atteindre un taux de CH₄ élevé. Cette épuration prend en compte :

- une perte de CH₄ dans le gaz exclu (dite perte 'offgas'), éventuellement détruite par combustion ;
- une efficacité d'épuration ;

Ces valeurs dépendent des technologies utilisées. Il peut être envisagé une deuxième étape de déshydratation.

Le biométhane (typiquement avec une composition de CH₄ de 97,5% volumique ou plus), est ensuite analysé puis injecté si conforme ou recyclé sinon. L'injection est réalisée généralement à une pression de 4 bar (g) pour les réseaux de distribution.

On retiendra les caractéristiques suivantes :

- Un débit de biométhane de 150 Nm³/h, avec une teneur de 97,5% en CH₄ ;
- Une production de 82,5 Nm³/h de CO₂ ;
- une perte off-gas de 2,5% de CH₄ ;
- une consommation électrique de 0,25 à 0,6 kWh/Nm³ (basée sur : Pe,h,1 + Pe,épu) ;
- Un investissement de l'ordre de 1.1 à 1.3 M€ (hors installation de méthanisation, hors poste d'injection)³² ;
- Des coûts d'opération et maintenance additionnels mais (hors énergie) de 5% du montant d'investissement ;
- Pour information, une consommation électrique d'environ 325 MWh/an.

Dans ces conditions, le coût de traitement est équivalent à environ 20 €/MWh (incluant CAPEX et OPEX, sur 15ans, avec inflation et TRI de l'ordre de ~12%).

5.1.2. Présentation du cas d'étude : méthanation du CO₂ issue de biogaz

5.1.2.1. Présentation

On se propose d'étudier ici le cas d'une épuration par méthanation biologique en lieu et place d'une épuration classique. Le principe de procédé est décrit dans la figure ci-dessous :

³² D'après information de l'état de l'art

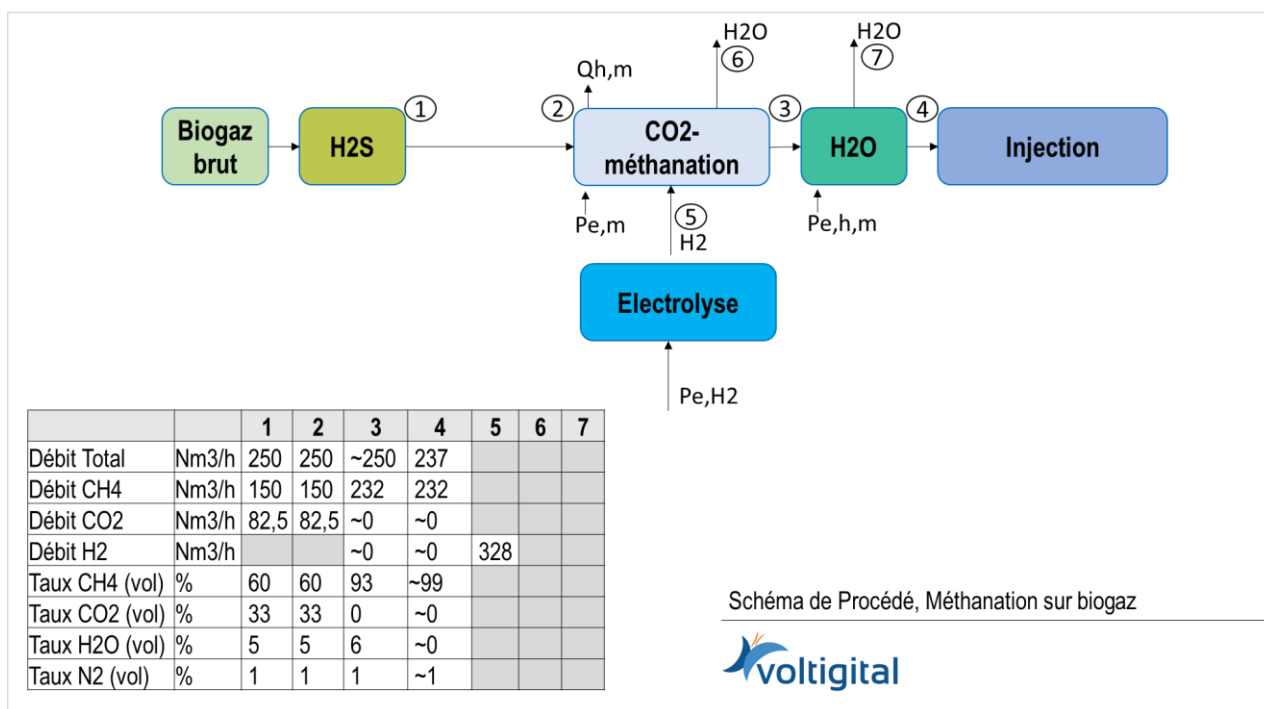


Figure 106 – Illustration du cas d'étude (méthanation) – scénario épuration de Biogaz, (RECORD, 2020)

Dans ce cas de figure, le biogaz brut (le cas échéant désulfuré) est comprimé puis introduit dans un réacteur de méthanation avec de l'hydrogène pour produire du méthane et de l'eau.

Le Gaz Naturel de Synthèse (SNG) obtenu en (3) est alors composé du méthane issu du biogaz et du méthane issu de la transformation du CO₂. Si la méthanation se déroule correctement, le gaz en sortie ne contient ni CO₂, ni H₂ résiduel.

Dans un cas non théorique, on peut considérer qu'il contient légèrement de CO₂ ou légèrement de H₂ ou les 2. Une post-épuration peut être nécessaire selon les exigences du réseau de gaz³³. Sa pression est de l'ordre de 4 à 12 bar (g).

Il est nécessaire de procéder à une déshydratation avant injection.

5.1.2.2. Définition du périmètre

Le périmètre considéré pour la comparaison va de la sortie de l'unité de désulfuration à l'entrée du poste d'injection.

5.1.2.3. Hypothèses

On fait les hypothèses suivantes :

- La méthanation se déroule en condition stœchiométrique mais une partie du CO₂ (ici 2%) disponible n'est pas transformé (soit il intervient comme prélèvement pour la croissance des organismes soit il se retrouve en sortie dans le gaz) ;
- La réaction (exothermique) se déroule à une température de l'ordre de 63°C, et à une pression de 9 bar g ;
- Le processus de méthanation consomme de l'énergie électrique pour la compression du biogaz brut, l'agitation du réacteur, les circuits de refroidissement, les pompes de circulation ;

³³ (notamment sur l'atteinte en chaque instant des valeurs d'injection ou si ces valeurs peuvent être légèrement dépassées, la moyenne sur une plage horaire étant satisfaisante).

- Le CO₂ provient du biogaz
 - En variante, l'installation valorise un supplément de CO₂ importé sur le site ;
- Le H₂ provient d'un électrolyseur sur site ;
- Le biométhane est injecté sur le réseau de distribution.

Autres hypothèses :

- Débit en Nm³/h (conditions normales : P = 1 bar(a) et T = 0°C)

Les recettes du projet proviennent de la vente de biométhane. Cette option est à comparer avec les autres technologies d'épuration.

5.1.2.4. Seuils réglementaires

Les seuils réglementaires pour les ICPE (installations classées pour la protection de l'environnement) sont :

- ICPE 4715 : Stockage : 100kg à 1ts de H₂ => Déclaration
- ICPE 3420 : manipulation de gaz et produits chimiques inorganiques en quantité industrielle => Applicable potentiellement selon la typologie du projet (très certainement dans le cas 2, peut-être dans le cas 1).

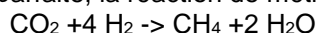
On pourra se reporter au document « IR_180116 fab quan. industr » (document de référence d'après la nomenclature ICPE) qui indique :

"Cependant, lorsque le procédé ne présente pas d'enjeu particulier, il sera possible de ne pas juger une fabrication comme étant en « quantité industrielle » quand bien même, le produit serait commercialisé. A titre d'exemple, la fabrication d'hydrogène par hydrolyse de l'eau pourrait, selon, notamment le volume d'eau consommée et des enjeux de pression sur les ressources en eau du secteur concerné ou de l'efficacité énergétique du dispositif, ne pas relever de la rubrique 3420."

5.1.3. Etude technique

5.1.3.1. Equation Bilan

Avec l'hypothèse une stœchiométrie parfaite, la réaction de méthanation est :



Ce qui permet d'écrire l'équation :

$$n_{\text{H}_2}/4 = n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CH}_4} = n_{\text{H}_2\text{O}}/2$$

Pour un débit de CO₂ de 82,5 Nm³/h et (2% de perte en CO₂), on calcule les débits suivants :

Débit CO ₂	Nm ³ /h	82,5
Débit H ₂	Nm ³ /h	328
Débit H ₂ O	kg/h	136
Débit CH ₄ _PTG	Nm ³ /h	80,65
Débit CH ₄ _biogaz	Nm ³ /h	150
Débit CH ₄ _total	Nm ³ /h	230,7

Figure 107 - Débits retenus pour le cas d'étude en épuration par méthanation biologique

5.1.3.2. Besoin en hydrogène

Le débit de H₂ est de ~320 Nm³_{H₂}/h soit 28,5 kg_{H₂}/h, soit 684 kg_{H₂}/jour.

Un stockage de 3jours, correspond donc à environ 2,1 tonnes de H₂ stockés.

D'autre part un stock de 1 tonne de H₂ correspond à environ 35 heures de fonctionnement

On envisage donc la production de H₂ par électrolyse. En première approche, il s'agit d'une production par électrolyse, selon les caractéristiques suivantes :

Débit H2	Nm3/h	321
Débit H2	kg/h	28,5
PCS H2	kW PCS /kg	39
Puissance H2	kW PCS	1112
Puissance H2	kW PCI	949

Figure 108 – Besoin en Hydrogène pour le cas d'étude en épuration par méthanation biologique

Le choix du rendement influence sur les performances et le coût. Le graphe suivant donne la puissance électrique consommée pour le débit de H₂ (320,9 Nm³/h) en fonction du rendement :

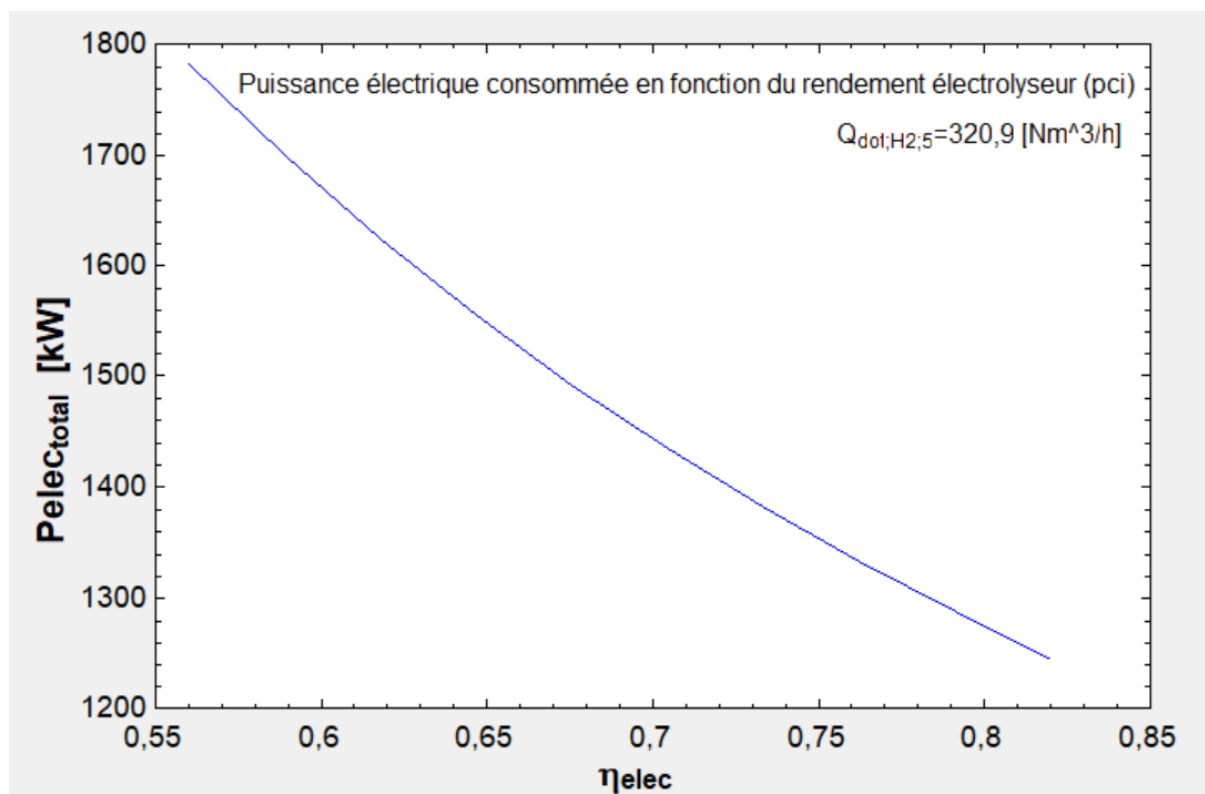


Figure 109 - influence du rendement électrique de l'électrolyseur sur la puissance électrique (épuration par méthanation), (RECORD,2020)

5.1.3.3. Choix de l'électrolyseur

Compte tenu de la puissance en jeu à ~1.5MW, le choix peut se porter sur un petit électrolyseur alcalin ou un gros électrolyseur PEM.

En matière de représentativité de la filière actuelle, on considérera un PEM (installé à BIOCAT ou chez LIMECO par exemple).

Le rendement retenu est de 62% sur PCI (soit 73% sur PCS).

- **Stockage sur site**

Les électrolyseurs PEM permettent un démarrage rapide. Il n'est pas prévu de stockage sur site pour les besoins du procédé.

En revanche, on peut envisager de dédier une partie de la production de H₂ à d'autres activités, comme par exemple la fourniture de H₂ pour des projets de mobilités (et modulo la mise en place d'installations dédiées, que l'on estime à 100 k€ pour maximum 10kg de H₂/jour (ce qui est un petit volume). On notera que les projets mobilités sont plus en lien avec des stations de 200 kgH₂ /j minimum

- **Comparaison avec l'électrolyseur alcalin**

Les systèmes alcalins sont plus gros (typiquement supérieur à 2MW voir supérieur à 5MW), moins cher mais avec un coût plus faible de l'ordre de 750 €/kWe (en 2020). Le rendement est typiquement de 78...80% sur PCS (alimentation en DC), mais de 72...74% sur PCS pour le système complet (soit approx. 62% sur PCI également, ou légèrement inférieur).

L'électrolyse alcalin entraîne des coûts d'exploitation plus élevés (gestion de l'électrolyte), mais des coûts de maintenance plus faibles (la filière PEM a un coût important de Gros Entretien Renouvellement pour les parties en matériaux nobles).

Le choix d'un électrolyseur alcalin n'est pas forcément pertinent sur une telle taille d'installation mais peut l'être significativement pour un projet de plus forte puissance en base. Il sera considéré dans l'étude de cas Power-to-gas.

5.1.3.4. Dimensionnement du réacteur de méthanation

La figure ci-dessous rappelle un comparatif des principales technologies de réacteurs.

Parameter	Unit	Trickle-Bed Reactor (TBR)	Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR)	Bubble Column Reactor (BCR)	Membrane Reactor (MR)
Gas hold-up ε_G	-	0.75–0.98	0.05–0.3	0.02–0.4	
Liquid hold-up ¹ ε_L	-	0.5–0.2	0.7–0.95	0.7–0.95	
Effective surface area a_{eff}	m ⁻¹	60–640	100–1500	100–1000	70–180
Mass transfer coefficient k_L	m/s	$0.4-2 \times 10^{-4}$	$0.3-4 \times 10^{-4}$	$1-4 \times 10^{-4}$	$1-10 \times 10^{-4}$
Volume specific power input $p_{VR,k_{L,a}}$	Wh/m ³	4.3	50	12.5–15.6	

¹ Including volume of suspended microorganisms and solids.

Sur cette base, on peut sélectionner un réacteur avec les caractéristiques suivantes :

- Type : CSTR
- Consommation spécifique du réacteur : ~50 Wh/m³ de réacteur
- Volume occupé par du liquide : 0,8
- Pression 10bar (abs)
- Température : 63°C (cible)

Nota :

On rappelle que la définition de ces catégories ne doit pas nécessairement être prise au pied de la lettre. En particulier, les réacteurs proposés de type CSTR dans des projets de démonstration disposent d'un ratio hauteur/surface élevé afin de prendre en compte une longueur de parcours spécifique pour la diffusion du H₂ de la phase gaz à la phase liquide.

Un réacteur de type CSTR n'est donc pas nécessairement un réacteur infiniment mélangé.

Le volume du réacteur VR dépend de la productivité de celui.

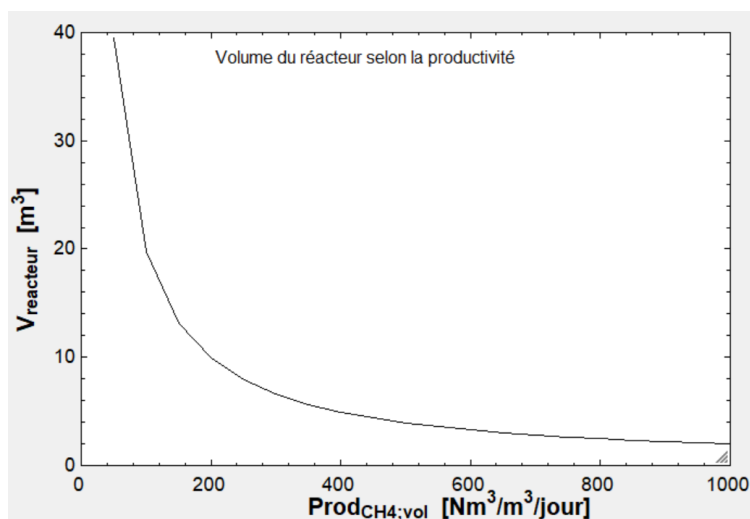


Figure 110 – Impact de la productivité sur le volume du réacteur (épuration par méthanation)

La valeur de la productivité dépend fortement selon les auteurs et selon les paramètres considérés (en particulier taux de CH₄ dans le gaz produit, pression, agitation). Par ailleurs, il existe différentes configurations pour ce volume, les réacteurs de méthanation préférant une hauteur importante pour une aire de base relativement faible.

On peut supposer que la hauteur du réacteur doit être calculée en fonction de la cinétique globale de la réaction (et donc essentiellement en fonction de la cinétique de diffusion du H₂ dans la phase liquide).

Ce calcul prend nécessairement en compte l'intensité de mélange et d'autres paramètres tels que la circulation des flux. Il n'est pas accessible dans le cadre de cette étude de faisabilité. On formule l'hypothèse d'une productivité de 100 Nm³/m³/jour, pour un gaz avec une teneur en CH₄ >97%.

		Hyp-Biocat	Hyp-REF
Productivité	Nm ³ /m ³ /jour	100	100
Débit de CO ₂	Nm ³ /h	50	82,5
Débit de CH ₄ _PTG	Nm ³ /h	50	82,3
Débit H ₂	Nm ³ /h	200	328
Vréacteur	m ³	12	20
Hauteur de liquide	m	8	8
Ratio Liq/total		0,9	0,9
Hauteur totale	m	9	9
Aire	m ²	1,3	2,2
Rayon	m	0,65	0,84

Figure 111 – Données de dimensionnement pour le réacteur (épuration par méthanation) (RECORD,2020)

Légende :

d : donnée du projet

c : valeur calculé

h : hypothèse technique

Le cas Hyp-Biocat découle d'une interprétation des données du projet BIOCAT³⁴.

Le cas Hyp-REF est la transposition de ces paramètres à notre cas d'étude.

³⁴ les valeurs de productivité ou de débit de méthane varient selon les sources d'information. Il s'agit ici d'un cas moyen

5.1.3.5. Refroidissement du réacteur

Pour un débit de 82 Nm³/h de CH₄ (soit 58,14 kg/h, soit encore 1mol/s), l'énergie générée par la réaction de méthanation (253 kJ/mol de CH₄) est de l'ordre de 250 kW à environ 60°C, soit 3kWh/Nm³CH₄ produit.

Cette énergie thermique va être utilisée pour réchauffer les gaz (le cas échéant) et une partie va être perdue par les parois (dont on peut supposer qu'elles seront tout de même légèrement isolées pour éviter les risques de contact avec une surface chaude et pour préserver le réacteur en cas d'arrêt par température ambiante basse).

Par comparaison, le projet BIOCAT indique une récupération possible de 126 kW (pour un débit de 50 Nm³/hCH₄), soit 2,52 kWh/Nm³CH₄ produit, ce qui correspond à 84% de la ressource théorique.

Ici on considère une puissance à dissiper de $\sim 250 \times 0,84 = \sim 210$ kWth avec un refroidissement selon une boucle d'eau 60°C sortie 50°C entrée, correspondant à un débit de 5kg/s, soit 18 m³/h d'eau à faire circuler et refroidir avec de l'air ambiant, via une batterie d'aéroréfrigérants.

5.1.3.6. Autres consommations électriques

Dans le cadre du projet BIOCAT, il est indiqué une consommation de 40 kW pour le procédé de méthanation avec 50 Nm³CH₄/h, soit 800 Wh/Nm³CH₄.

- Réacteur de Méthanation

L'état de l'art considère une consommation de 50 Wh/m³Reacteur, (ce qui donnerait 600 Wh/Nm³CH₄, pour le réacteur seul du projet BIOCAT).

Dans les phases d'arrêt, la consommation pour le maintien en condition du réacteur est de l'ordre de 4...5 kW dans le cadre du projet BIOCAT pour un débit nominal de 50 Nm³/h, soit une consommation de 80 à 100 Wh/Nm³CH₄ produit (agitation minimale).

- Compression de biogaz

Par ailleurs, on peut estimer la consommation liée à la compression de biogaz de 1 à 10 bar (a) à environ 80 à 120 Wh/Nm³, soit environ 25kW pour comprimer 250 Nm³/h de biogaz.

- Extraction de l'eau

Le procédé de méthanation génère 130 kg/h d'eau à une pression d'environ 10 bar(a) pour 82Nm³/h de CH₄ produit.

On peut envisager que cette extraction se fasse sans utilisation d'une pompe ou via la vidange dans un réservoir à pression atmosphérique, puis via une pompe de reprise. La consommation reste faible sur ce poste.

- Refroidissement du réacteur

On estime la consommation électrique pour refroidir 250 kWth de 60°C à 50°C avec des aérofrigérants avec de l'air ambiant (15°C) à environ 2 à 4 kWe

- Déshydratation du biométhane /SNG

Cette déshydratation est réalisée via un refroidissement du biométhane/ SNG de 65°C à 30°C par un refroidisseur à température ambiante puis de 30°C à 5°C par un groupe froid.

La puissance a dissipé est de 3 kW à l'air ambiant et 3kW par groupe froid (d'où une consommation d'environ 1 kWe, COP =3)

On retient une consommation totale de 1062 Wh/Nm³CH₄, avec une répartition les principaux postes ci-dessous

		Hyp-Biocat	Hyp-REF
Débit de CH ₄ _PTG	Nm ³ /h	50	82,3
Vréacteur	m ³	12	20
Consommation	Wh/Nm ³	800	1062
dont			
Réacteur	kW	32	53
Compression	kW	?	25
Refroidissement Réacteur	kW	2,4	4,8
Déshydratation SNG	kW	?	1
Divers	kW	3	4
TOTAL	kW	40(*)	87

Figure 112 – Bilan en puissance consommée (épuration par méthanation), (RECORD,2020)

Nota :

- on estime que l'utilisation d'un réacteur de type filtre percolateur (Trickle bed reactor) permettrait d'économiser environ 90% de la consommation du poste Réacteur, soit environ 44 kWe pour le cas d'étude.

- La valeur de 40 kWe provient du rapport de fin de projet du projet BIOCAT.

5.1.3.7. Rendement

Le rendement du réacteur de méthanation peut être calculé selon :

$$\eta_{\text{total}} = \frac{\dot{m}_{\text{CH}_4,\text{out}} \cdot \text{LHV}_{\text{CH}_4} + \dot{m}_{\text{H}_2,\text{out}} \cdot \text{LHV}_{\text{H}_2} + \dot{Q}_{\text{use}}}{\dot{m}_{\text{H}_2,\text{in}} \cdot \text{LHV}_{\text{H}_2} + P_{\text{el,meth}} + \dot{Q}_{\text{loss}}}$$

Soit :

$$\eta_{\text{recupth}} = \frac{786 + 207}{949 + 85 + 48} = 92\%$$

et sans récupération thermique

$$\eta_{\text{sansrecupth}} = \frac{786}{949 + 85 + 207 + 48} = 61\%$$

Hypothèse : $\text{PCI}_{\text{CH}_4} = 13,8 \text{ kWh/kg}$

5.1.4. Description du projet

5.1.4.1. Description générale

On décrit une unité de méthanation valorisant le CO₂ issu d'un biogaz de méthanisation et de l'hydrogène produit par électrolyse PEM

Le réacteur de méthanation est ainsi alimenté :

- en Biogaz brut correspondant à l'équivalent de 150 Nm³/h de biométhane avec une teneur en CH₄ de 60% (sur brut) et 33% en CO₂ (soit 82,5 Nm³/h de CO₂)
- en Hydrogène soit 321 Nm³/h

L'électrolyseur PEM d'une puissance de 1600 kWe permet également de produire 17 kg/jour de H₂ pour d'autres usages (vente en local).

On estime le volume du réacteur à environ 20m³ pour une hauteur de 10m, avec une consommation électrique de 87 kWe. Une puissance thermique de ~210 kWth valorisable selon une boucle 60/50°C.

Le projet permet l'injection de 231 Nm³/h de SNG/biométhane, avec une pureté supérieure à 98%. La puissance du poste à injection est de 2250 kW PCI de CH₄, dont 35% de la puissance provient de l'unité de PTG.

Le rendement global de la méthanation avec valorisation thermique est de 92% (et 61% sans valorisation thermique).

5.1.4.2. Schéma de procédé

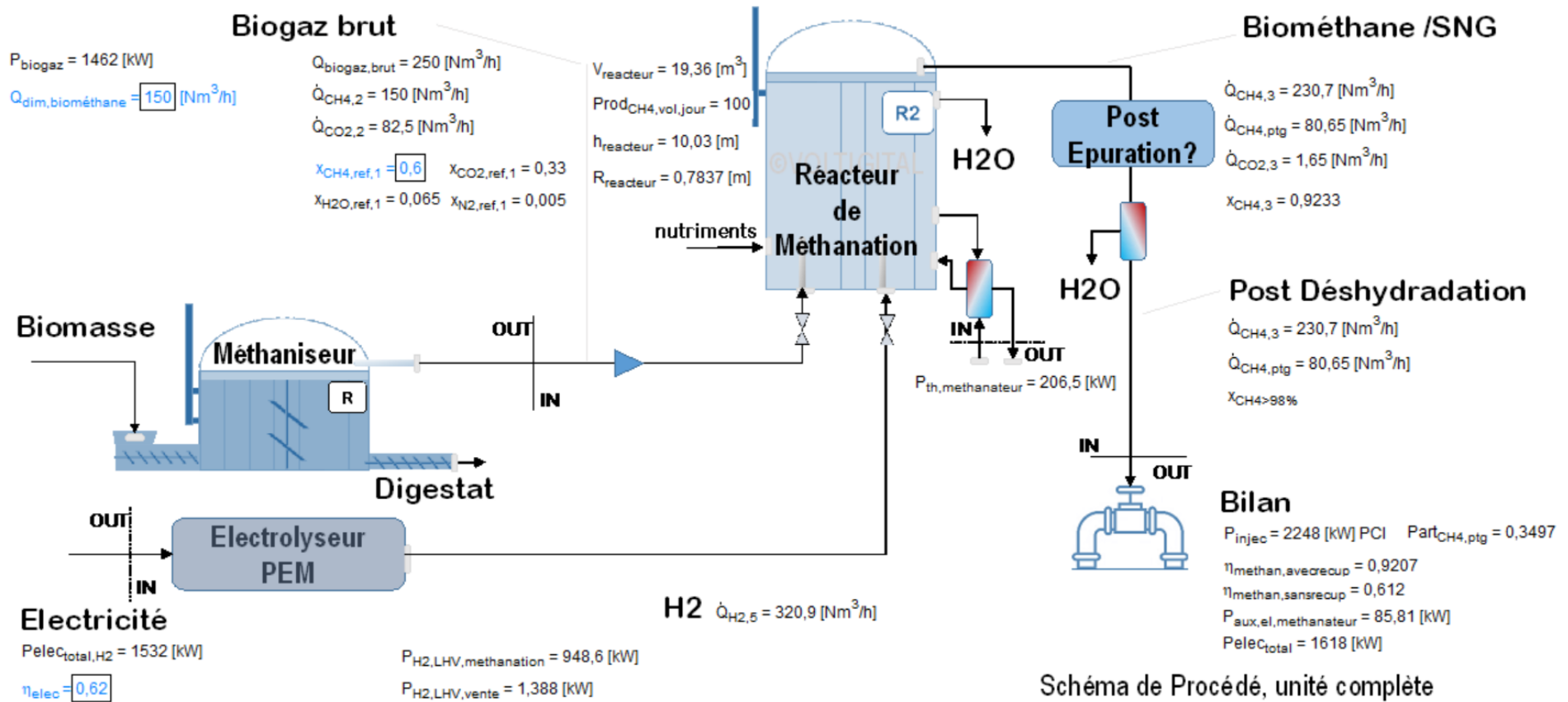


Schéma de Procédé, unité complète

Figure 113 – Schéma de procédé pour le cas étudié (épuration par méthanation), (RECORD,2020)

5.1.4.3. Liste des matériels et travaux

Le projet comporte :

- Item 1 - un compresseur de biogaz à 60% de CH₄, pour un débit de 250 Nm³/h, de 1 à 10bar
- Item 2 - un électrolyseur de type PEM, Pelec = 1600 kW, Rendement = 62% sur PCI pour la production de 321 Nm³/h de H₂ à 99,9%, à une pression de 12 bar, comprenant :
 - son raccordement électrique et son transformateur ;
 - son poste d'alimentation en eau ;
 - son unité de séparation de l'oxygène ;
- Item 3 - un réacteur de méthanation pour la conversion de 82 Nm³/h de CO₂, comprenant :
 - une cuve de réacteur, d'un volume de 20 m³ ;
 - structure et supports du réacteur ;
 - isolation thermique du réacteur ;
 - une charge en inoculum ;
 - un système d'agitation ;
 - un système de balayage N₂ ;
 - un système de purge liquide ;
 - instrumentation et contrôle ;
 - une soupape de sécurité ;
- Item 4 - une unité d'alimentation en nutriment
- Item 5 - un circuit de refroidissement, pour une puissance nominale de 210 kWth à évacuer de 60°/50°C
- Item 6 - Une unité d'évacuation de l'eau
- Item 7 - Un poste de déshydratation du biométhane/SNG
- Item 8 - Un système de contrôle commande global
- Item 9 - Un système électrique composé de :
 - Une arrivée électrique HTA
 - Une cellule de protection HTA pour l'électrolyseur
 - Un transformateur HT/BT pour les auxiliaires
 - Un départ BT pour l'alimentation des auxiliaires
- Item 10 - Stockage et Centre de conditionnement H₂ (pour max 10kgH₂/jour)

Les travaux à prévoir pour ce projet sont :

- Ingénierie ;
- Gestion de Projet ;
- Travaux de Génie-civil ;
- Travaux de montage électrique ;
- Travaux de montage mécanique ;
- Mise en Service ;

5.1.4.4. Limites de fournitures

Les limites de fournitures sont :

N°	Item	Interfaces
1	Biogaz	Après Désulfuration
2	SNG/Biométhane	Avant poste d'injection
3	Electricité HT	Aux bornes du transformateur de l'électrolyseur (transformateur inclus)
4	Oxygène	Sortie électrolyseur
5	Eau – Electrolyseur	Connexion au réseau
6	Eau – méthanateur	Connexion au réseau
7	Nutriments	Bac de versement, en amont du réacteur
8	Eau – refroidissement	Brides en sortie du réacteur de méthanation, sur un réseau d'eau dédié (hors refroidisseur)
9	Signaux et Contrôle	Interne
10	Purge réacteur	Sortie purgeur
11	Purge déshydrateur	Sortie purgeur
12	Electricité BT	Alimentation dédié aux bornes d'un TGBT local
15	Soupape	Au sommet du réacteur de méthanation

Figure 114 – Liste des interfaces (épuration par méthanation)

5.1.5. Etude économique

5.1.5.1. Montant d'investissement (CAPEX)

- **Préambule**

Tant du point de vue des électrolyseurs (mature mais en phase de décollage commercial) que des réacteurs de méthanation (filrière peu mature), il existe une forte variabilité des prix et des performances, avec différentes sources.

Ces valeurs doivent être prises avec précaution, et entendue dans une perspective d'évolution

On rappelle que les montants d'investissements doivent intégrer :

- les coûts d'équipements
- les frais de mise en œuvre (ingénierie, gestion de projet, montage, mise en service), selon les différentes modalités de réalisation (Clé-en-main, lots séparés...)
- les frais annexes (acquisition de terrain, raccordements, études préliminaires, coût des équipes client en suivi de projets, assurances....)

- **Valeurs 2019 / 2020**

Dans le cadre de nos investigations, nous retenons la valeur de 2500 €/kW par kW d'électrolyse (cas de projet récent 2019), se séparant en 1250 k€/kWe pour l'électrolyseur PEM et 1250 €/kWe pour la méthanation. Le rendement pris en compte est de 62% sur PCI.

Dans le cas du présent projet, le CAPEX est donc considéré de **4 M€ livré monté** pour l'étendue de prestation considérée. Les variations du CAPEX sont traitées dans le cas de l'étude de faisabilité.

Il n'intègre pas les frais supplémentaires éventuels :

- de terrain ;
- d'assurance ;
- d'études préliminaires ;
- de méthanisation ;
- d'injection ;
- de génie civil complexe ;
- de raccordement électrique ou gazier ;
- de traitement supplémentaire pour le gaz ;

L'hypothèse d'avoir ces frais quasi-nuls ici est relativement correcte vis-à-vis d'un plan d'affaire ou la méthanation est comparée à l'épuration classique. Cette hypothèse ne sera pas prise en compte pour un projet de power to gas.

5.1.5.2. Méthodologie retenue

On présente plusieurs cas de figure :

- **N°1 : Cas de base :** des valeurs 2019/2020 : le résultat est le payback calculé selon $CAPEX / (\text{revenus} - OPEX)$
- **N°2 : Cas de base avec tarif adapté :** Avec les mêmes paramètres, mais avec un payback contraint à 7ans, la variable d'ajustement est le montant du tarif du SNG/biométhane nécessaire
- **N°3 : Cas « viable » long terme :** payback contraint à 7ans et hypothèses en phase avec un futur réaliste (industrialisation, prix du biométhane injecté en lien avec les attentes). La variable d'ajustement est : le prix moyen de l'électricité
- **N°4 : « Cas volontariste » :** Optimisation des valeurs de performances. Soutien public massif (via une prime au traitement du CO₂), payback à 7ans, prix de l'électricité à 42€/MWh. La variable d'ajustement est le CAPEX

5.1.5.3. Description des coûts dans le cas de base

Dans une première étape, on se base sur un cas d'application 2020, et les hypothèses correspondantes pour le cas de base sont ainsi notées *en bleu italique*.

Les conditions de rentabilité et leurs plausibilités sont discutés dans la partie analyse des résultats.

Les coûts d'exploitation incluent :

- l'achat de biogaz brut

Puissance PCI dans le biogaz brut (1462 kW) x nb d'heures de fonctionnement x tarif (€/MWh)

On considère ici un coût du biogaz, soit le tarif d'achat (soit 105 €/MWh PCS ou encore 114,5 €/MWh PCI), duquel on déduit les coûts liés à l'épuration (environ 18 €/MWh PCS soit 19,2 €/MWh PCI), soit 95 €/MWh PCI

La tendance du tarif est plutôt à la baisse.

- l'achat d'électricité

Puissance électrique de l'installation (1618 kWe) x nb d'heures de fonctionnement x tarif moyen (€/MWh)

On considère ici un tarif d'achat égal au réseau. Le prix sur les marchés de gros est de l'ordre de 55€/MWh, mais pour une puissance souscrite entre de l'ordre de 2MW, il est fort probable que le prix d'achat se situent plutôt aux environs de 70 à 80 €/MWh.

Dans le cas favorable d'un projet de méthanation sur le site d'un projet de production d'énergie renouvelable (intermittente et excédentaire), les conditions pourraient être différentes.

- les coûts d'exploitation

Incluent les coûts humains, achats et prestations liés à l'exploitation de l'unité. Ils sont indépendants du nombre d'heures de fonctionnement.

Nota : les coûts d'injection (typiquement 73 000€/an de location de poste et 15 000€/an d'analyse de biométhane³⁵) ne sont pas inclus ici, car ils font partie du coût d'achat biogaz.

³⁵ d'après étude S3D D2016

- les coûts de maintenance

Incluent les coûts associés à la maintenance, annualisés. Ils sont indépendants du nombre d'heures de fonctionnement.

Les coûts d'exploitation et maintenance hors Gros Entretien Renouvellement sont de l'ordre de 3% des CAPEX pour les électrolyseurs « matures ». On suppose un montant légèrement supérieur pour la partie méthanation.

Par ailleurs, pour un électrolyseur PEM inclure des frais de rénovation (GER) assez élevés à 5ans (de l'ordre de qq% du CAPEX chaque année si lissés).

Ici, on retient 4% en première approche au total, ce qui est déjà optimiste.

5.1.5.4. Description des Revenus

Les sources de revenus du projet sont :

- la revente de SNG

Puissance PCI dans le SNG (2248 kW PCI) x nb d'heures de fonctionnement x tarif (€/MWh)

On considère ici un tarif d'achat égal à celui du biométhane soit 114,5 €/MWh PCI

- la revente de chaleur

Puissance thermique de l'installation x nb d'heures de fonctionnement x tarif moyen (€/MWh)

On considère ici un tarif d'achat égal de 25 €/MWh (référence industrielle pour de la basse température). Ce tarif relativement faible prend en compte le fait que la chaleur est à basse température et localisée à un endroit précis (avant transport vers un consommateur).

- les revenus CO2

Tonnage de CO₂ évité x tarif du CO₂ (en €/tCO₂)

On considère que chaque tonne de CO₂ évitée donne lieu à un certificat d'une valeur de 45 €/tCO₂. Ce dispositif n'est pas en place à notre connaissance en Mai 2020.

- les services réseaux

On postule ici la possibilité pour l'unité PTG d'être rémunérée par sa capacité soit à absorber de l'électricité du réseau (à prix négatif), soit par un fee payé par des producteurs d'énergies renouvelables intermittentes pour accéder aux réseaux énergétiques de gaz quand les réseaux électriques sont saturés.

En Mai 2020, cette valeur est nulle dans le cas d'un site agricole isolée. En revanche, dans le cadre d'un complexe énergétique (éolien/PV + méthanisation + méthanation), cette valeur peut être non-nulle. Ce point sera discuté ultérieurement.

- Vente d'hydrogène excédentaire

Quantité de H₂ vendu (jour) x jour/an x Tarif (en €/kg)

On considère ici une vente d'hydrogène pour un usage mobilité (prix de vente départ 7€/kg) pour un prix livré à 8€/kg en 2020. En première approche, le tonnage est de 17kg/jour.

On peut estimer que ce prix va se maintenir (dans le cadre d'un développement conjoint de l'offre et de la demande).

Remarque : Les quantités retenus dans l'étude sont relativement modestes à la fois au vu des débouchés et de l'impact sur les revenus.

Il a cependant été choisis dans le cadre de cette étude de ne pas coupler le projet (à la base une unité de méthanisation) avec les logiques territoriales H₂ (industrie, écosystèmes de mobilités) qui aurait pu apporter une meilleure rentabilité à l'hydrogène vendu, mais pour des quantités et des coûts très différents.

5.1.5.5. Synthèse du cas de base

Dans le cas de base, on utilise les valeurs applicables à la date de l'étude. Dans ces conditions, les revenus sont inférieurs aux recettes et le projet n'est pas viable économiquement.

CAPEX		k€	4000
DELTA CAPEX			
Payback		ans	28,7433
			1
REVENUS - COUTS	valeur	k€	139,163
	% Revenus	%	6%

TOTAL REVENUS		k€	2202,2	TOTAL COUTS		k€	2063,04
Injection	Puissance	kW	2248	Biogaz	Puissance	kW	1462
	Energie	GWh	17,984		Energie	GWh	11,696
	Tarif	€/MWh	114,5		Tarif	€/MWh	95
	Rev_injection	k€	2059,17		Coût_biogaz	k€	1111,12
Revenue Chaleur	Puissance	kW	210	Electricité	Puissance	kW	1618
	Energie	GWh	1,68		Energie	GWh	12,944
	Tarif	€/MWh	25		Tarif	€/MWh	55
	Revchaleur	k€	42		Coût_elec	k€	711,92
Revenue CO2	Tonnage	tCO2	1280	Exploitation	volume horaire	h	
	Tarif	€/tCO2	45		Coût exploitation	k€	80
	Rev_CO2	k€	57,6	Maintenance	% Inv_Electrolyseur	%	4%
Services Réseaux	Rev_réseaux	k€			Coût_Electrolyseur	k€	80
Hydrogène	Capacité	kg/jour	17		% Inv_Methanateur	%	4%
	Tonnage	T/an	6,205		Coût_Methanateur	k€	80
	Tarif	€/kg	7		Maintenance	k€	160
	RevH2	k€	43,435				

Figure 115 – Analyse économique cas de base (épuration par méthanation) (RECORD,2020)

Avec l'hypothèse d'un CAPEX total à 4 M€, le montant du tarif d'injection nécessaire pour un payback à 7ans est de **138 €/MWh PCI**.

Un tel tarif est très élevé par rapport au prix du méthane carboné (environ 20 €/MWh PCI), du biométhane (115 €/MWh PCI) actuel, ainsi que du prix cible de celui-ci vers 60 €/MWh décarboné. Par ailleurs, le payback est très sensible au montant du tarif celui-ci représentant près de 95% des revenus.

Le constat (non définitif), sans prendre en compte les externalités, un projet d'épuration par méthanation épuration biologique ne semble pas viable économiquement dans les conditions actuelles.

5.1.5.6. Recherche d'un cas de figure « viable long terme »

Dans cette variante, on étudie la possibilité d'un cas viable (prix du SNG conforme aux objectifs de la filière) avec un ajustement par le prix de l'électricité.

Dans cette hypothèse, on envisage ainsi :

- un CAPEX réduit à 3000 k€ soit 1875 €/kWe (puissance électrolyseur)
- un prix d'injection du SNG de l'ordre de 65 €/MWh
- un coût du biogaz à 80% du coût du SNG (soit 52€/MWh PCI)
- un fonctionnement 8 000 h/an
- un prix du CO2 plus élevé (150€/tCO2)
- un CAPEX réduit (selon les projections des acteurs du domaine)

- un prix de l'électricité faible et/ou une rémunération pour l'accès au réseau

Le scénario est donc travaillé avec le prix de l'électricité comme variable d'ajustement.

CAPEX		k€	3000
DELTA CAPEX			
Payback		ans	7,105
			3
REVENUS - COUTS	valeur	k€	422,3
	% Revenus	%	29%

TOTAL REVENUS				TOTAL COUTS			
		k€	1446			k€	1024
Injection	Puissance	kW	2248	Biogaz	Puissance	kW	1462
	Energie	GWh	17,98		Energie	GWh	11,7
	Tarif	€/MWh	65		Tarif	€/MWh	52
	Rev_injection	k€	1169		Coût_biogaz	k€	608,2
Revenu Chaleur	Puissance	kW	210	Electricité	Puissance	kW	1618
	Energie	GWh	1,68		Energie	GWh	12,94
	Tarif	€/MWh	25		Tarif	€/MWh	19
	Revchaleur	k€	42		Coût_elec	k€	245,9
Revenu CO2	Tonnage	tCO2	1280	Exploitation	volume horaire	h	
	Tarif	€/tCO2	150		Coût exploitation	k€	50
	Rev_CO2	k€	192	Maintenance	% Inv_Electrolyseur	%	4%
Services Réseaux	Rev_réseaux	k€	0		Coût_Electrolyseur	k€	60
Hydrogène	Capacité	kg/jour	17		% Inv_Methanateur	%	4%
	Tonnage	T/an	6,205		Coût_Methanateur	k€	60
	Tarif	€/kg	7		Maintenance	k€	120
	RevH2	k€	43,44				

Figure 116 – Analyse économique - cas valorisation long terme (épuration par méthanation), (RECORD, 2020)

Sans subvention pour services réseaux, le prix moyen de l'électricité pour atteindre cet objectif est alors de 19€/MWh, ce qui paraît difficilement atteignable.

En effet, un scénario simple avec des prix négatif maintenu pendant plusieurs milliers d'heures par an tel que présenté ci-dessous illustre la difficulté de l'exercice

	Nb d'heures	Prix moyen (€/MWh)
	3000	-10
	3000	40
	2000	50
Exemple 1	8000	23,75
Exemple2	6000	15

5.1.5.7. Recherche d'un cas de figure «volontariste » (Cas N°4) (RECORD,2020)

Ce cas prend en compte une volonté forte de mettre en œuvre cette technologie. L'ensemble des avantages potentiels sont considérés

Dans cette hypothèse, on envisage ainsi :

- Un gain de biogaz de 8% sur la part méthanisation correspondant à l'énergie dépensée en combustion directe de biogaz par un réacteur de méthanisation mésophile, soit une puissance injectée augmentée de 90 kWPCI, mais plus de revenus thermiques. Cela représente un gain net de 30k€/an
- un CAPEX réduit à 2500 k€ soit 1560€/kWe (kWe électrolyseur) (par exemple avec de l'industrialisation ou des subventions)
- un prix d'injection du SNG bonifié de l'ordre de 65 €/MWh
- un coût du biogaz à ~80% du coût du SNG, soit 50 €/MWh
- un fonctionnement 8 000 h/an
- un soutien au CO2 plus élevé (280€/tCO2)
- une vente de 10kgH2/jour à 8€/kg (optimiste)
- un prix de l'électricité faible (40€/MWh en moyenne) et/ou une rémunération pour l'accès au réseau
- des OPEX réduits

CAPEX		k€	2500
DELTA CAPEX			
Payback		ans	7,0
			4
REVENUS - COUTS	valeur	k€	356,819
	% Revenus	%	22%

TOTAL REVENUS		k€	1659,38	TOTAL COUTS		k€	1302,56
Injection	Puissance	kW	2365	Biogaz	Puissance	kW	1462
	Energie	GWh	19		Energie	GWh	11,696
	Tarif	€/MWh	65		Tarif	€/MWh	50
	Rev_injection	k€	1230		Coût_biogaz	k€	585
Revenue Chaleur	Puissance	kW	210	Electricité	Puissance	kW	1618
	Energie	GWh	1,68		Energie	GWh	12,944
	Tarif	€/MWh	25		Tarif	€/MWh	40
	Revchaleur	k€	42		Coût_elec	k€	518
Revenue CO2	Tonnage	tCO2	1280	Exploitation	volume horaire	h	
	Tarif	€/tCO2	280		Coût exploitation	k€	50
	Rev_CO2	k€	358,4	Maintenance	% Inv_Electrolyseur	%	4%
Services Réseaux	Rev_reseaux	k€	0		Coût_Electrolyseur	k€	50
Hydrogène	Capacité	kg/jour	10		% Inv_Methanateur	%	4%
	Tonnage	T/an	3,65		Coût_Methanateur	k€	100
	Tarif	€/kg	8		Maintenance	k€	150
	RevH2	k€	29,2				

Figure 117 – Analyse économique cas 'volontariste' (épuration par méthanation) (RECORD,2020)

Ces conditions volontaristes sont fixées pour obtenir un payback à 7 ans. Toutefois, le projet reste risqué car le ratio (revenu – coût)/revenus est relativement faible (22% des revenus), et donc une faible augmentation des coûts ou une faible baisse des revenus peut rapidement mettre le projet en danger.

Cette configuration pourrait être acceptable, mais plus probablement dans l'hypothèse où l'épuration par méthanation biologique offrait des avantages non-économique par rapport aux autres filières d'épuration du biogaz en biométhane, par exemple en favorisant l'acceptabilité sociale ou en favorisant l'intégration d'énergie renouvelable dans un réseau donné.

Nota : Une modification de rendement pris pour l'électrolyseur (de 62 à 70% sur PCI) permet un gain de 1,7ans sur le payback.

5.1.5.8. Etude de sensibilité des paramètres

On réalise une analyse de sensibilité de type tornade sur le cas volontariste, pour laquelle on reporte la modification de payback à la baisse (orange) ou à la hausse (bleu) en fonction d'une modification des paramètres (entre -30% et + 30%). Chaque paramètre est modifié indépendamment des autres (qui restent à leur valeur de référence).

L'analyse montre que dans ces conditions, les tarifs et coûts du SNG/biométhane sont les plus impactants.

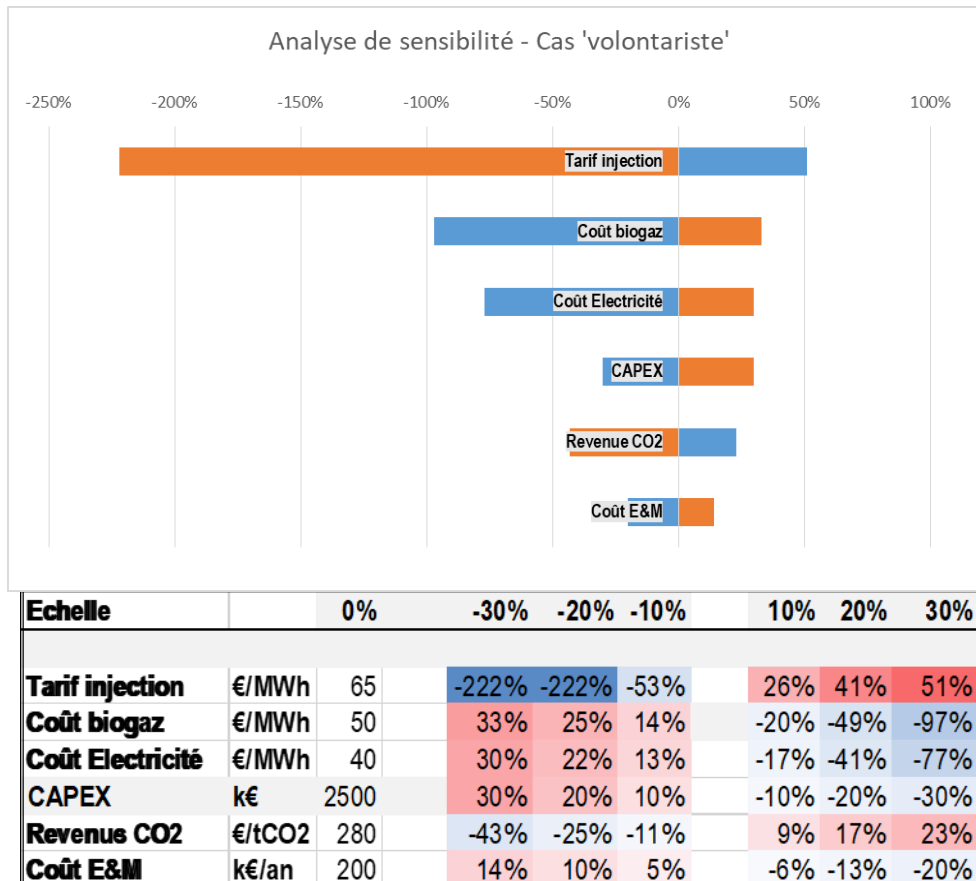


Figure 118 - Analyse de sensibilité dans le cas volontariste (épuración par méthanation), (RECORD, 2020)

Lecture :

Par rapport à un cas de référence, avec une baisse de 10% du tarif d'injection (toute chose étant égale par ailleurs), le payback augmente de 53% (et atteint donc 10,7 ans au lieu de 7ans).

5.1.6. Discussion

5.1.6.1. Analyse du cas d'étude

L'analyse du scénario d'épuración de biogaz par méthanation biologique en lieu et place d'un système d'épuración classique montre qu'il est envisageable dans certaines conditions d'utiliser la méthanation biologique comme une possibilité pour épuración le biogaz.

Ces conditions sont notamment :

- une réduction importantes des montants d'investissement et des coûts d'exploitation (qu'il n'est pas impossible d'avoir, compte tenu de l'émergence de la filière, et des baisses de coûts dans les électrolyseurs (notamment alcalin) ;
- un prix de l'énergie faible (typiquement de l'ordre de 40/45 €/MWh ou moins)

- une revalorisation du prix de CO₂ ou un soutien, en supplément du prix de rachat du biométhane.

Cette hypothèse suppose également et principalement le maintien des tarifs du biométhane. Ainsi, la méthanation biologique ne devrait pas permettre à court terme de réduire les coûts de production du biométhane.

Du point de vue de l'utilisateur (un exploitant d'unité de méthanisation agricole en France), on notera que cette technologie apporte peu d'intérêt par rapport à l'existant:

- un risque élevé de ne pas couvrir ses coûts (influence du tarif et du prix de l'électricité) ;
- une complexité d'exploitation plus grande (risques de panne plus importants avec arrêt de la production etc...)
- le risque d'adopter une nouvelle technologie;

Les avantages perçus seraient liés essentiellement au caractère novateur du procédé et à la possibilité de trouver un débouché pour le CO₂. Hors le CO₂ biogénique issue de méthanisation est susceptible de trouver des débouchés commerciaux (générant une ressource supplémentaire).

Hormis dans le cas de démonstrateurs, il est fort probable que les sacrifices perçus l'emportent sur les avantages perçus du point de vue des utilisateurs de méthaniseur agricole.

5.1.6.2. Variantes et ouvertures

Plusieurs modalités pourraient être étudiées en marge de ce type de projet :

Valoriser l'électricité uniquement certaines heures de l'année

- Cela paraît difficilement rentable dans les conditions actuelles et futures. Il faudrait un CAPEX très faible et des prix de l'électricité négatif très longtemps.
- Le caractère intermittent n'est pas compatible avec une fonction d'épuration. Ainsi, cette modalité est à priori non pertinente.

Utiliser du H₂ livré sur site

- Cette modalité permet d'économiser l'investissement dans un électrolyseur, et le cas échéant de bénéficier d'un coût d'énergie plus faible (sur le site de production du H₂ par rapport au site de méthanisation).
- Dans ce cas, le stockage nécessaire serait à priori supérieur à 1t. L'unité de méthanisation pourrait aussi jouer le rôle de dépôt H₂ pour d'autres utilisateurs (des coûts seraient à prévoir)
- Cette variante serait pertinente pour un H₂ décarboné à ~ 3,5 €/kg livré, non fossile. Ces niveaux de prix sont extrêmement bas par rapport aux développements actuels de l'hydrogène.

Site mutualisé (biogaz) de plus forte capacité

- Certains scénarios considèrent la mutualisation de biogaz, par exemple alimenté en biométhane porté (avec transport du CO₂ séparé) en biogaz porté (développements technologiques en cours) ou par réseau de biogaz. On pourrait ainsi envisager un site de 10MWe fonctionnant en continu.
- Ce cas pourrait bénéficier d'une situation économique plus adaptée et d'une meilleure acceptabilité sociétale, mais dépend de nombreuses hypothèses ;
- Le service rendu pour les utilisateurs est clair en biogaz porté ou réseau de biogaz : le cas d'étude semble pertinent. La situation économique sera plus proche d'un projet PTG (voir cas suivant, mais avec tarif biométhane (et non SNG), dont le contexte réglementaire est plus clair).

Site mutualisé (en H₂) de plus forte capacité

- Il est envisagé des écosystèmes Hydrogènes (électrolyseur commun et différents usages industriels, mobilité). Ce schéma est potentiellement favorisé en 2020 dans le cadre de la relance, avec un soutien fort ;

- La pertinence de la localisation d'une unité de méthanisation en proximité immédiate d'un électrolyseur pourra faire l'objet d'études ultérieures.

Valorisation de CO₂ excédentaire

- On peut envisager que le site de méthanation reçoive également du CO₂ issue d'autres filières.
- Ce cas d'étude serait pertinent à étudier, avec toutefois un impact économique et coût de revient pour le déposant du CO₂ à voir.

Utiliser des électrolyseurs avec un rendement plus élevé (SOEC)

- Cette technologie n'étant pas mature à ce stade, les coûts sont encore très élevés et devraient le rester encore longtemps. Toutefois, il semble indispensable pour la méthanation ex-situ de bénéficier d'un rendement d'électrolyse élevé pour être viable.

Cas d'unité équipé de moteurs biogaz dont le contrat ne sera pas renouvelé mais trop loin d'un réseau de gaz.

- Ces sites peuvent bénéficier d'un coût de biogaz plus faible associé à des matériels déjà amortis.
- Si des équipements amortis permettent dans l'absolu de réduire le coût du biométhane, la méthanation biologique n'apporte pas un avantage significatif par rapport à une simple épuration.

5.1.6.3. Conclusion

L'épuration de biogaz par méthanation biologique apparaît comme une solution difficile à mettre en œuvre du point de vue économique sur l'essentiel des sites de méthanisation aux dimensions actuelles, du moins dans la perspective de réduction de coût que recherche la filière biométhane.

Il est toutefois possible dans certains contextes, qu'un certain nombre de projets de démonstration de ~150 Nm³/h de biométhane (par exemple type 1.5MWe d'électrolyse) ou plus probablement de plus forte puissance puissent voir le jour dans les prochaines années, en bénéficiant de conditions économiques avantageuses.

Le segment de marché de la méthanisation des boues de STEP³⁶ peut faire partie de ces applications, pour lequel les utilisateurs sont des donneurs d'ordre public pouvant avoir une approche très volontariste sur la réduction des émissions de CO₂ et accepter de payer un coût de traitement élevé.

Ces projets pourraient permettre de conforter la mise au point de technologies par des innovateurs ou de stratégie par des développeurs, qui seraient intéressés par d'autres marchés de la méthanation (power to gas).

³⁶ STEP pour Station d'épuration des eaux usées

5.2. Etude de cas Power-to-gas

5.2.1. Rappel du contexte

Le terme « power-to-gas » désigne les activités de transformation de l'énergie électrique en un vecteur gazeux, transportable dans les réseaux. Trois sous-filières sont à considérer :

- Le Power to H₂ ;
- Le Power to Methane avec,
 - La Méthanation catalytique³⁷ ;
 - La Méthanation biologique ;

Dans un article, Blanco et Al, (2018) estiment le potentiel du Power to Methane en Europe jusqu'à 546 GW à l'horizon 2050, mais de nombreux gap technologiques et économiques sont encore à considérer dont :

- la réduction des CAPEX ;
- l'augmentation des rendements ;
- la baisse des prix de l'électricité ;
- l'augmentation du prix du CO₂ ;

L'étude de Thema et al., 2019 dresse un panorama des projets de power to gas en Europe.

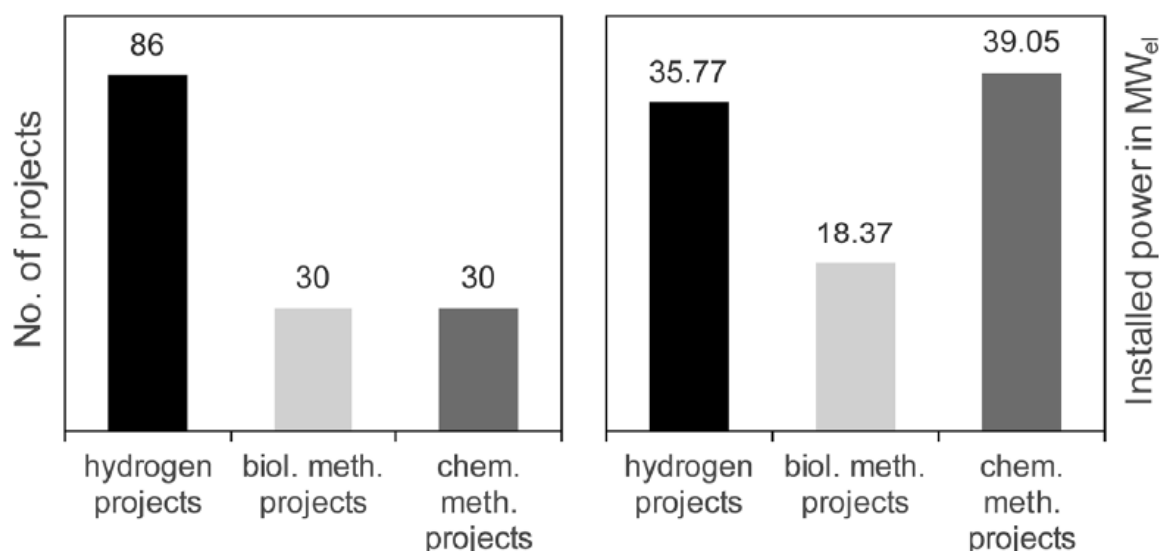


Figure 119 – Panorama des projets de démonstration en power to gas (source : Thema et Al., 2019)

Plusieurs moteurs sont à considérer dans le cas de la méthanation biologique en format power to gas :

- Valoriser de l'électricité renouvelable à prix compétitif ;
- Eliminer des congestions réseaux électriques et contribuer au stockage;
- Valoriser du CO₂ (qui sera réémis ultérieurement, mais substituant l'équivalent de CH₄ fossile)
- Produire du CH₄ localement (celui-ci étant autrement essentiellement importé);
- Produire du Biométhane utilisé en mobilité (BioGNV³⁸), la compétition économique avec les autres carburants (taxés) étant pertinente pour du BioGNV de synthèse³⁹.

³⁷ Cette catégorie regroupant elle-même plusieurs technologies

³⁸ BioGNV : Bio Gaz Naturel Véhicule

Nota : Selon la Programmation pluriannuelle de l'Energie (PPE), les objectifs de production de biométhane sont de 14 TWh puis 24 TWh (ou 32TWh) de biométhane, respectivement en 2023 et 2028.

La demande de GNV⁴⁰ est estimée par le gouvernement en 2019 à 6,3 TWh en 2023 et à 13,7 TWh en 2028

Selon de nombreux acteurs, pour atteindre la viabilité le concept de power-to-gas implique des tailles supérieures à celles pertinentes pour des projets de méthanisation / épuration biologique, typiquement de l'ordre de 10 à 100 MWe unitaire.

5.2.2. Présentation du cas d'étude : power-to-gas par voie biologique

5.2.2.1. Présentation

On considère un projet de power to gas avec les caractéristiques suivantes :

- énergie renouvelable intermittente partiellement en courant continue ;
- valorisant sur une boucle non adaptée à une injection massive de H2 ;
- disposant de CO2 concentré capté livré ;

2 types de Clients sont considérés ici :

- Producteur d'énergie renouvelable devant évaluer un prix moyen de l'électricité
- Gestionnaire de réseau cherchant à éviter des coûts de renforcement réseau

Une étude détaillée devrait considérer la variabilité de la production électrique (en puissance instantanée) et un arbitrage entre la vente d'électricité sur le réseau et la part à transformer en SNG (Gaz Naturel de Synthèse). Cependant ce degré de complexité sort du cadre de la présente étude. On se basera dans le cas d'une production en base avec une capacité installée de 20MWe

5.2.2.2. Définition du périmètre

Le cas d'étude est une installation de production d'énergie électrique reliée au réseau gaz, via une unité de méthanation, et d'autre part reliée au réseau électrique pouvant fonctionner en injection et en soutirage.

³⁹ Toutefois, on pourrait comparer la pertinence énergétique de ces filières (H2, GNV, électrique) et selon les usages

⁴⁰ Source : Réponse du Ministère de la transition écologique et solidaire, publiée dans le JO Sénat du 13/06/2019 - page 3101, consulté sur <https://www.senat.fr/questions/base/2019/qSEQ190309247.html> le 1^{er} Aout 2020

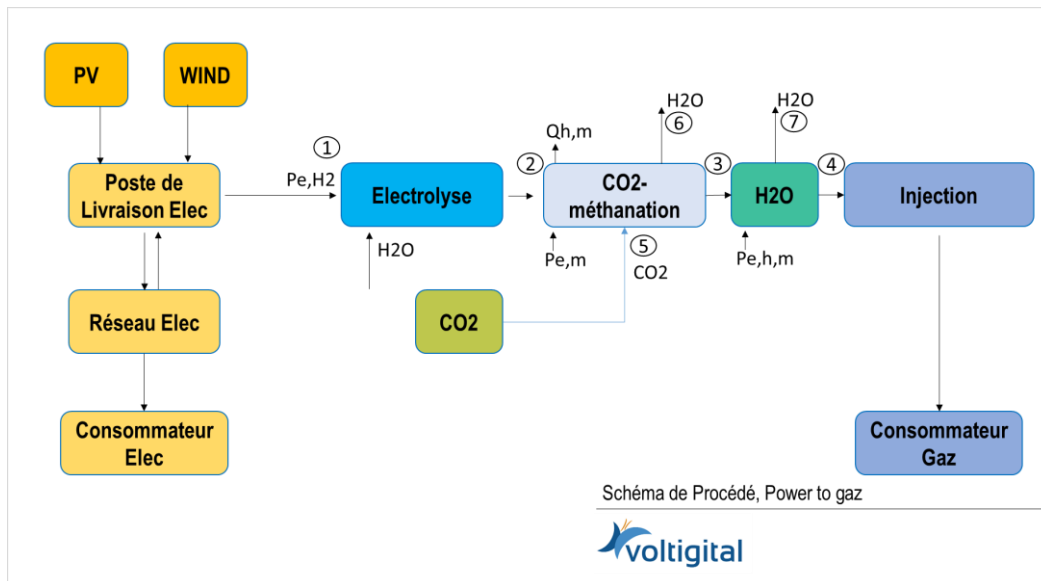


Figure 120 - Schéma de principe du cas d'étude (power to gas) (RECORD,2020)

5.2.2.3. Hypothèses

On fait les hypothèses suivantes :

- L'électrolyse et la méthanation fonctionnent en régime stable à 20MWe
- Le CO₂ est livré à une pression supérieure à 10 bar ;
- Le SNG peut comporter une part faible de H₂ en sortie (2% en vol), et sort du réacteur à 10bar
- Le SNG est injecté à 70 bar dans le réseau;

5.2.3. Description du projet - étude technique simplifiée

5.2.3.1. description

On décrit ainsi un projet de power to gas d'une capacité de 20 MW installé.

L'unité est équipée d'un électrolyseur alcalin de puissance maximale 20MWe et de rendement 77% sur PCS produisant jusqu'à 4300 Nm³/h de H₂ pressurisé, soit une capacité légèrement supérieure à 9tH₂/jour.

Un stockage temporaire minimal peut être envisagé pour lisser le démarrage de l'installation. Au vu des puissances, l'électrolyseur est de type alcalin.

Un réacteur de méthanation permettant la valorisation de 1 077 Nm³/h de CO₂ (soit 2 088kg/h) produit 1097 Nm³/h de SNG avec une teneur en CH₄ de 98% à 10 barg et une température de l'ordre de 60°C en sortie (le SNG comporte donc 2% de H₂).

Sur la base d'une productivité de 150 m³/m³/jour, le volume de réacteur nécessaire en CSTR est de l'ordre de 150m³, ce qui peut se concevoir comme un réacteur cylindrique de 15m de hauteur, 1,8m de rayon et un ratio de liquide de 0,8 sur la hauteur. Ces dimensions sont semblables à des unités industrielles de la chimie/pétrochimie.

Une unité de déshydratation + compression (2 étages de compression à 75% de rendement avec refroidissement amont et intermédiaire) remonte la pression à 70 barg. Le SNG est ensuite injecté sur le réseau pour une puissance de 11 675 kW PCS.

Les consommations électriques des auxiliaires sont :

- 645 kWe pour les auxiliaires de la méthanation⁴¹;
- 86 kWe pour l'unité de compression du SNG;

Le rendement de l'installation de power-to-gas⁴² est de 58%, calculé selon

$$\eta_{ptg \text{ sans récup}} = \frac{\dot{m}_{CH_4} * PCS_{CH_4} + \dot{m}_{H_2_SNG} * PCS_{H_2}}{P_{elec}}$$

En termes de co-produit, l'unité produit de la chaleur via 2 sources (électrolyseur et réacteur de méthanation) pour une puissance de 6 167 kWth à environ 50°C.

Nota :

Il peut être envisagé en variante la mise en œuvre d'une Pompe à Chaleur (PAC) pour alimenter un réseau de chaleur selon une boucle 80/60°C. (COP 3.5)

En cas d'utilisation de la PAC, une partie de la puissance électrique disponible (2338kWe) est consommé par la PAC. La puissance à l'injection disponible baisse à 7457 kW PCS, et la puissance thermique valorisable est alors de 5 845 kWth.

5.2.3.2. Liste des matériels et travaux

Le projet comporte :

- Item 2 - un électrolyseur de type alcalin, Pmax= 20MW, Rendement = 77% sur PCS pour la production de 9,2 tH2/jour à 99,9%, à une pression de 12 bar, comprenant :
 - son raccordement électrique et son transformateur ;
 - son poste d'alimentation en eau ;
 - son unité de séparation de l'oxygène ;
- Item 3 - un réacteur de méthanation pour la conversion de 1 077 Nm3/h de CO2, comprenant :
 - une cuve de réacteur, d'un volume de 175 m3 ;
 - structure et supports du réacteur ;
 - isolation thermique du réacteur ;
 - une charge en inoculum ;
 - un système d'agitation ;
 - un système de balayage N2 ;
 - un système de purge liquide ;
 - instrumentation et contrôle ;
 - une soupape de sécurité ;
- Item 4 - une unité d'alimentation en nutriment
- Item 5 - un circuit de refroidissement, pour une puissance nominale de 6 200 kWth à évacuer de 50°/40°C
- Item 6 - Une unité d'évacuation de l'eau
- Item 7 - Un poste de déshydratation et de compression du SNG, muni :
 - d'un compresseur bi-étagé (RP⁴³ ~3 pour chaque étage), rendement 75%, pression de refoulement 70bar.
 - d'un refroidisseur intermédiaire
- Item 7 - Un poste d'injection du SNG
- Item 8 - Un système de contrôle commande global

⁴¹ il s'agit d'une estimation correspondant à un ratio de 590 Wh/Nm3 de SNG, à comparer à 800 Wh/Nm3 pour le projet BIOCAT et 1087 Wh/Nm3 pour le projet d'épuration de biogaz par méthanation biologique.

⁴² ce rendement n'est pas directement comparable au rendement pour l'épuration par méthanation biologique

⁴³ RP : Rapport de pression entre l'amont et l'aval

- Item 9 - Un système électrique composé de :
 - Une arrivée électrique HT en courant continue
 - Une arrivée électrique HT provenant du réseau
 - Les cellules de protection associée
 - Un transformateur HT/BT pour les auxiliaires
 - Un départ BT pour l'alimentation des auxiliaires

Les travaux à prévoir pour ce projet sont :

- Ingénierie ;
- Gestion de Projet ;
- Travaux de Génie-civil ;
- Travaux de montage électrique ;
- Travaux de montage mécanique ;
- Mise en Service ;

5.2.3.3. Schéma de procédé

Sur la base des considérations présentées dans l'étude de cas précédente, le schéma de procédé pour le cas standard est présenté page suivante.

Le tableau ci-dessous récapitule les informations du projet.

	Item	unité	Standard	Valo th optimisée
1	Puissance électrique	kW e	20 000	20 000
2	Rendement électrolyseur	%PCS	77,2%	77,2%
3	Puissance électrolyseur	kW	19 269	17 016
4	Capacité électrolyseur	t/j	9,2	8,1
5	Débit de H2	Nm3/h	4 298	3 796
6	Débit de CO2	kg/h	2 088	1 844
7	Puissance SNG	kW PCS	11 675	10 310
8	Débit de SNG	Nm3/h	1 097	969
9	Teneur en CH4	%vol	98%	98%
10	Pression	barg	70	70
11	Puissance thermique	kW	6 167	5 845
12	Température valo. thermique	°C	50	80

Figure 121 - Tableau des performances (cas power to gas) (RECORD,2020)

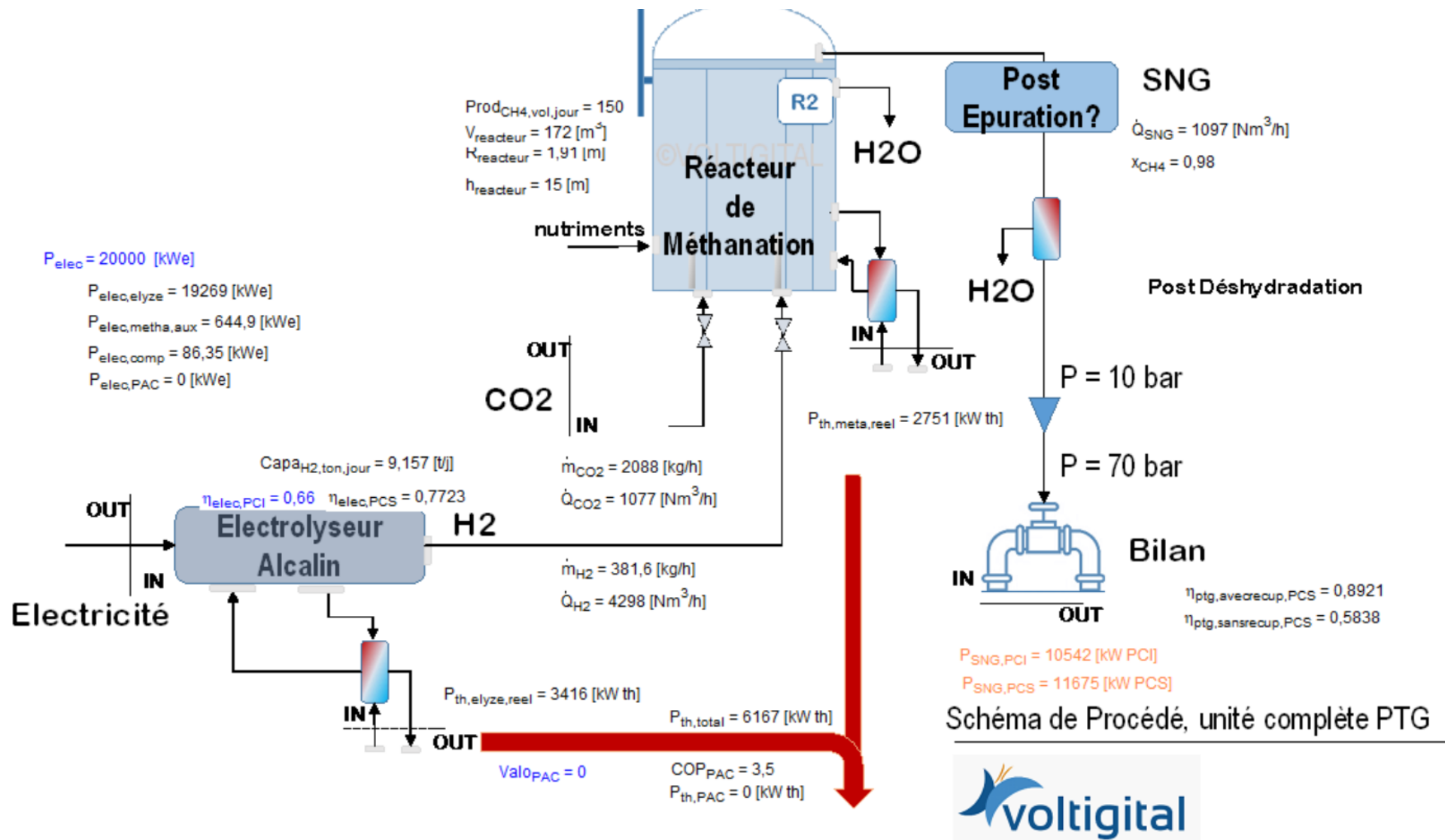


Figure 122 – Schéma de procédé unité Power to gas (standard, absence de valorisation Pompe à Chaleur), (RECORD,2020)

5.2.4. Etude économique

Avant-propos : Cette étude économique vise à exploiter les données de l'étude de l'état de l'art et à mettre en perspective les mécanismes économiques généraux de ce type de projet.

Les hypothèses de prix du gaz, de l'électricité ou du prix CO₂ long terme peuvent paraître trop ou trop peu favorables, mais il n'est pas du champ de l'étude de réaliser des prévisions sur ces valeurs. On considèrera donc différents cas de figure et on analysera la rentabilité d'une unité de power-to-gas dans ces différents cas.

Le lecteur prendra toute précaution avant d'utiliser les résultats ci-dessous pour toute application.

5.2.4.1. Montant d'investissement (CAPEX)

On considère 3 cas d'investissement, correspondant à 3 niveaux de maturité, résumés dans le tableau ci-dessous :

	Cas 1	Cas 2	Cas 3
Electrolyseur alcalin 20MW	13 000	11 000	7 000
Réacteur de méthanation	12 400	7 700	6 400
Poste de compression	350	350	300
Balance of Plant Electrique et Mécanique	3 203	2 453	2 200
Poste d'injection gaz	650	650	600
Ingénierie, Gestion de projets, Montage et Mise en service	6 301	4 863	3 556
Prix d'achat	38 418	29 653	17 781
Frais de maîtrise d'ouvrage	3 073	2 372	3 073
Cout total d'investissement	41 492	32 025	20 854
Prix au kWe	2 075	1 601	1 043

Figure 123 – Détail des montants d'investissement retenus (power to gas), (RECORD,2020)

Cas 1 : Maturité émergente :

On considère les premiers projets de la filière. L'électrolyseur alcalin est à un prix de 650 €/kWe (prix obtenu sur consultation en 2020), la méthanation à 1067 €/kW PCS CH₄. Le projet est acheté en clé-en-main. Une marge s'ajoute donc à l'ensemble des coûts (ratio de l'industrie de l'EPC⁴⁴).

Cas 2 : Maturité moyenne :

Les équipements sont matures : l'électrolyseur alcalin est à un prix de 550 €/kWe (prix attendu en consultation sur 2022), la méthanation à 660€/kW PCS CH₄ (estimatif de Electrochaea dans le rapport Biocat 2016 pour 20MW). Les frais d'ingénierie et gestion de projets sont également réduits. Le projet est acheté en clé-en-main. Une marge s'ajoute donc à l'ensemble des coûts (ratio de l'industrie de l'EPC).

Cas 3 : Maturité confirmée :

Les prix des équipements sont maîtrisés électrolyseur à 350 €/kWe (prix obtenu en 2020 sur des projets de grandes puissances⁴⁵) et méthanation à 550 €/kW PCS CH₄). Les projets sont gérés en lots séparés : les coûts d'ingénierie et gestion de projets demeurent, mais pas les marges de constructeurs. Cette pratique est envisageable pour des projets sans risque. Les frais de maîtrise d'ouvrage remontent légèrement (plus de responsabilité côté maître d'ouvrage).

- **Nota sur les montants d'investissement :** Contrairement à l'étude précédente (épuration sur un méthaniseur), le projet de power-to-gas étudié diffère sur les plans de l'étendue de périmètre considéré (le projet power to gas considère les coûts de maîtrise d'ouvrage et d'injection) et sur

⁴⁴ EPC : « Engineering Procurement Construction », désigne un mode de contractualisation

⁴⁵ Commande de Nikola pour NEL de 26.7M€ pour 85 MW, soit 317€/kWe. Annonce lue sur: <https://www.h2-mobile.fr/actus/nikola-commande-nel-electrolyseurs-40-tonnes-jour/>

les modalités de contractualisation (en clé en main pour les 2 premiers scénarios). Ce point de vue différencié vise à rendre de compte de l'analyse qui serait faite pour les différents types d'acteurs (d'une part des agriculteurs/opérateurs de petits méthaniseurs, d'autre part des acteurs de l'énergie).

- **Éléments d'autres études**

A noter que pour un électrolyseur alcalin de l'ordre de 2MW, une valeur de 750€/kWe est possible selon J. Proost (2018). Pour des puissances supérieures (de l'ordre de 10 / 20MW), une valeur de ~600 €/kWe a été confirmée par consultation en alcalin.

Le rapport de fin de projet du projet BIOCAT mentionne les valeurs suivantes (gauche).

	1MW	10MW	20MW	50MW
Electrolyseur	696	6 963	13 927	34 817
Methanation	1 465	3 777	4 950	8 542
Gestion de Projet	300	606	755	1 012
Mise en services	55	181	269	456
Aléas	50	149	199	348
TOTAL k€	2566	11678	20100	45175
TOTAL €/kW	2566	1168	1005	904

Figure 124 - Données projet 1MWe BIOCAT (2017), mise en euro⁴⁶

A noter que les valeurs de 2017 sont assez proches de celle retenues pour notre étude de cas méthanisation. Toutefois, de notre point de vue :

- ces valeurs n'intègrent pas les coûts associés à un projet neuf (frais de maîtrise d'ouvrage, coût d'injection), ni les coûts d'un clé en main....
- ces valeurs sont très optimistes pour un électrolyseur PEM de forte puissance, pour lesquels, les coûts constatés sont encore significativement supérieurs aux électrolyseurs alcalins.

Une étude de l'université de Southwales présente d'autres estimations pour un projet d'environ 10MW (électrolyse).

	(10MW - 2017)	(10MW, future)
Electrolyseur	8850	7316
Méthanation	1534	1298
Installation	708	590
TOTAL k€	11092	9204
TOTAL €/kW	1109	920

Figure 125 – Données de CAPEX 10MWe, Patterson et al. (2017) (valeurs 2017 et 2022)

- **Projections réalistes**

Plusieurs auteurs s'accordent sur une convergence des CAPEX des électrolyseurs PEM et Alcalin autour de 550 à 650 €/kWe à un horizon 2030 pour des tailles de l'ordre de 2MW électrique et plus.

⁴⁶ Initialement en couronne danoise

5.2.4.2. Description des revenus et des coûts

Les revenus proviennent de :

- l'injection de Gaz Renouvelable Synthétique (SNG) (67,6 GWh PCS/an)
- de vente de la chaleur, le cas échéant (pour 47 GWh/an)
- d'une rémunération CO₂ (16 704 tCO₂/an)

Les coûts proviennent :

- D'un coût d'achat d'électricité (160 GWh/an)
- De coûts d'exploitation (considéré comme fixe à l'année)
- De coûts de maintenance, pourcentage de l'investissement (électrolyseur + réacteur de méthanation) + un montant fixe annuel.

Ces valeurs sont considérées dans un cas de base.

5.2.4.3. Revue de scénarios

L'évaluation d'un projet de power-to-gas repose sur de nombreuses hypothèses économiques (prix du gaz, prix de l'électricité, prix du CO₂) sur lesquelles les auteurs de la présente étude se refusent à faire de prévisions. Les scénarios sont donc comparés sur des hypothèses de prix.

Précautions Importantes : Le but de cet exercice est de mettre en évidence les situations dans lesquelles le power-to-gas pourrait ou ne pourrait pas avoir un rôle à jouer, le cas échéant les actions à mener pour rendre cette technologie favorable.

Les auteurs de l'étude ne formulent aucune prédiction sur la valeur des prix de l'électricité, du CO₂ ou du biométhane. Il s'agit ici d'hypothèse de travail.

Les paramètres sont représentés dans le graphique ci-dessous, avec les 'Payback' et les différentiels « REVENUS – COUTS » associés.

		1	2	3	4	5	6	7	8
CAPEX	k€	41 492	32 000	32 000	32 000	35 500	32 000	20 856	20 856
REVENUS									
SNG	€/MWh	25	122	80	60	60	60	65	46
Chaleur	€/MWh	0	0	0	0	40	0	0	0
CO2	€/tCO2	50	50	250	50	250	250	250	0
COUTS									
Electricité	€/MWh	40	40	40	5	40	40	40	0
O&M %CAPEX		3%	4%	4%	4%	4%	4%	6%	6%
Payback	ans	-9,18	7,05	8,08	7,36	10,58	15,31	8,16	6,94
REVENUS - COUTS	k€	-4519,8	4540	3958	4349,2	3354,8	2090	2557	3006,4

Figure 126 - Revue de scénarios 'power to gas' - vue simplifiée (RECORD,2020)

Nota : la valorisation de l'oxygène produit pourrait faire l'objet d'une évaluation permettant potentiellement d'améliorer la rentabilité de l'installation

Le cas n°1 prend en considération des paramètres à un niveau de prix proche de ceux constatés en 2020, à savoir un gaz naturel à environ 25 €/MWhPCS (fourchette haute) et une électricité à en moyenne 40 €/MWh (prix de marché, hors frais d'acheminement), ainsi qu'un prix du CO₂ à 50 €/t. La modélisation réalisée ne trouve pas de rentabilité dans ce schéma.

Nota : Par la suite, on considèrera dans l'étude des CAPEX pour des filières déjà développées (maturité moyenne et confirmée)

Le cas n°2 considère une baisse de CAPEX et un ajustement par le tarif du SNG, celui-ci est alors de 122€/MWh. Compte tenu de l'effort sur la dépense publique, ce cas ne paraît pas probable.

Le cas n°3 est une variante du cas n°2, avec une baisse du tarif du SNG à 80€/MWhPCS mais un soutien pour le CO₂ (à 250€/t), toujours peu probable à court terme.

Le cas n°4 considère un ajustement par le prix de l'électricité. Dans ce cas, la valeur nécessaire pour un SNG à 60€/MWh et un soutien CO₂ à 50€/t est de 5€/MWh électrique. Ce cas est également peu probable.

Le cas 5 considère une situation long-terme avec un prix du SNG de 60 €/MWh (prix dit 'de convergence' entre gaz fossile et gaz renouvelable), et un prix de l'électricité à 40€/MWh. Dans ces conditions, un prix du carbone de l'ordre de 250€/tCO₂ est nécessaire pour équilibrer l'équation économique. Ce prix en plus du soutien du SNG paraît très élevé, donc peu probable.

En variante, le cas n°6 permet de juger la pertinence d'une revalorisation de la chaleur. Ici, dans lequel, on met en œuvre une Pompe à Chaleur afin de valoriser les rejets basse températures de l'unité. La productivité en SNG décroît (moins d'électricité disponible), mais avec une revente de la chaleur à 40€/MWh, la rentabilité s'améliore (sous réserve de vendre l'intégralité de la chaleur pendant l'année). Ce cas illustre qu'en considérant les nombreuses pertes énergétiques, une meilleure intégration thermique peut être favorable à un projet de power to gas.

Le cas n°7 prend en considération une maturité avancée, donc un scénario long-terme. Dans ces conditions, et le cas échéant avec une amélioration des performances des installations, on peut envisager un modèle économique favorable (CAPEX réduit, SNG à 65€/MWh, soutien CO₂ à 250€/t, prix électricité à 40€/MWh). Les questions du time-to-market et du « parcours » conduisant à une telle amélioration des coûts et des performances restent entières.

Le cas n°8 considère le point de vue d'un gestionnaire de réseau avec des situations d'excès d'énergie renouvelable ('curtailment')

Dans ce cas de figure, l'électricité est 'gratuite' (car perdue sinon). Avec les hypothèses retenues de CAPEX (~1000 €/kW), le prix du SNG pour atteindre une rentabilité est de 46€/MWh PCS, ce qui le rend compatible avec les objectifs long termes. Cette situation demeure rare, mais pas inexistante (voir section Potentiel d'Emergence).

5.2.4.4. Revue d'un cas d'étude 'volontariste' (cas n° 7)

On étudie un cas volontariste (cas n° 7) pour un CAPEX de 20,85 M€ (pouvant correspondre à un CAPEX plus élevé mais bénéficiant de subventions).

Du point de vue des revenus, ils correspondent d'une part :

- à l'injection de 93,4 GWh PCS de gaz naturel synthétique à un tarif de 65€/MWh ;
- d'un revenu soutien CO₂ (à 250€/tCO₂). Pour l'émetteur de CO₂ initial, ce montant viendrait à s'ajouter aux coûts de capture et transport de CO₂ (raisonnablement de l'ordre de 50 à 100 €/tCO₂ supplémentaire).

Du point de vue des coûts, ils correspondent :

- au coût d'achat d'électricité (au tarif moyen de 40€/MWh) ;
- aux coûts d'exploitation (150k€) et de maintenance (560k€) ;

CAPEX	k€	20 856
Payback	ans	8,16
REVENUS - COUTS	k€	2557
	%	25%
		7

TOTAL REVENUS		k€	10247	TOTAL COUTS		k€	7690
				COUTS			
Injection	Puissance	kW	11675	Electricité	Puissance	kW	20 000
	Energie	GWh	93,4		Energie	GWh	160
	Tarif	€/MWh	65	Electricité	Tarif	€/MWh	40
	Rev_injection	k€	6071		Coût_elec	k€	6400
				Exploitation	Coût exploitation	k€	460
Revenus Chaleur	Puissance	kW	5875				
	Energie	GWh	47	Maintenance	% Inv_Electrolyseur	%	4%
	Tarif	€/MWh	0		Coût_Electrolyseur	k€	480
	Revchaleur	k€	0		% Inv_Methanateur	%	4%
					Coût_Methanateur	k€	200
Revenus CO2	Tonnage	tCO2	16704		Divers	k€	150
	Tarif	€/tCO2	250		Maintenance	k€	830
	Rev_CO2	k€	4176	O&M %CAPEX			6%

Figure 127 - Etude d'un cas 'volontariste' : power-to-gas (RECORD,2020)

Ce cas de figure est volontariste vis-à-vis des CAPEX et des revenus issus du CO₂, mais réaliste pour les prix de gaz et d'électricité.

On notera que les revenus du CO₂ correspondent à plus de la moitié des revenus de l'installation. Une telle hypothèse ne paraît pas en phase avec les moteurs de la méthanation à l'heure actuelle.

5.2.4.5. Etude de sensibilité des paramètres

Le graphique ci-contre indique pour le cas n°5 ci-dessus la sensibilité des différents paramètres.

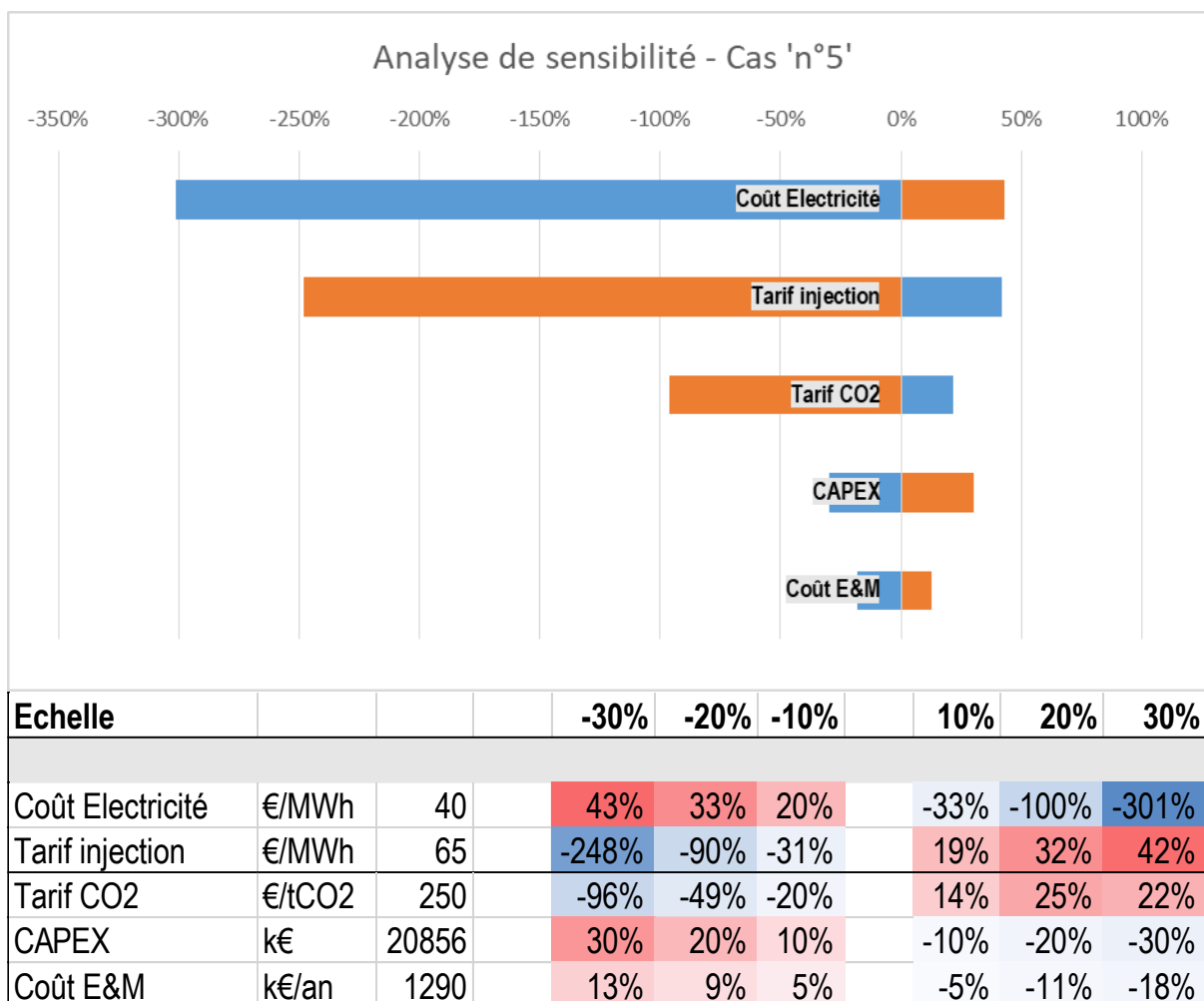


Figure 128 - Analyse Tornado du cas PTG N°5 (CAPEX à 1042€/kWe et SNG à 65€/MWh), (RECORD,2020)

Lecture : Pour les paramètres retenus, le coût de l'électricité est le facteur le plus impactant du plan d'affaire.

Si le coût de l'électricité augmente de 30% (passant de 40 à $40 \times [1+30\%] = 52$ €/MWh), alors le Payback est dégradé de 301%, passant de 8,2 ans à $8,2 \times [1 - (-301\%)] \sim 32,7$ ans

On notera que le tarif chaleur n'est pas représenté dans le graphique (l'hypothèse de base étant l'absence de valorisation). Compte tenu d'une revente potentielle de 47 GWh thermique, pour un tarif de 10€/MWh, le revenu est de l'ordre de 470 k€/an. Une bonne intégration thermique peut servir à améliorer la rentabilité d'un projet, mais ne constitue pas un paramètre significatif du point de vue du potentiel d'émergence de la technologie.

5.2.5. Discussion

L'analyse de ce cas de figure permet de dresser plusieurs constats :

5.2.5.1. Arguments en faveur du power-to-gas par méthanation biologique (Opportunités)

- **Il existe des cas d'applications à large échelle du power-to-gas sous conditions**

Ces conditions sont des CAPEX faibles (typiquement de l'ordre de 1 000 €/kWe) et des niveaux de prix CO₂, SNG, électricité favorables.

Ces niveaux de prix sont plausibles à moyen long terme. Toutefois, il est nécessaire de pouvoir construire un 'chemin' permettant de développer la filière (hors marché) durant cette durée.

- **La baisse des CAPEX est une condition nécessaire de la diffusion de la technologie à long terme, hors niche**

Cette baisse est envisageable dans le cas d'une industrialisation massive (standardisation, hausse des volumes, aménagements des modalités de projets). Elle devra probablement être soutenue pendant un temps certain.

- **L'amélioration des performances technologiques est possible**

Concernant la méthanation, les améliorations attendues porteront essentiellement sur les CAPEX (augmentation de la productivité en vol/vol/jour) et OPEX (réduction des coûts d'exploitation, de maintenance et de la consommation électrique). Hormis l'optimisation de la consommation électrique (agitation), il n'existe pas à notre connaissance de démarche en faveur de l'amélioration des rendements, ceux-ci étant au maximum théorique de la réaction de méthanation. D'autres routes technologiques seraient à envisager.

Concernant le volet Electrolyse, on peut attendre un gain significatif par l'utilisation d'électrolyse haute température de type SOEC, à la fois sur les rendements de conversion et sur la possibilité d'utiliser des ressources non électriques (vapeur) pour augmenter la production.

- **L'intégration thermique est un facteur améliorant la rentabilité des projets**

Quand près de 60% de l'énergie entrante est rejetée sous forme de chaleur à ~50°C, il semble pertinent de valoriser cette énergie thermique (pompe à chaleur, préchauffage industriel).

Par ailleurs, il pourrait être pertinent de s'intéresser à la valorisation de l'oxygène produit (non considéré dans la présente étude).

- **La production de SNG par power-to-gas peut permettre de satisfaire les attentes du marché de la mobilité.**

Le GNV d'origine renouvelable est un bon candidat pour dé-carboner les véhicules, car les coûts d'équipements sont relativement faibles par rapport aux véhicules à hydrogène, pour un service rendu similaire (que ne peut pas toujours offrir un véhicule électrique).

Les carburants étant aujourd'hui fortement taxés, certains acteurs entrevoient une possibilité de développement du bioGNV de synthèse à un prix de marché compétitif avec les carburants.

Cette approche est d'autant plus plausible que les quantités de biométhane projetés ne permettent pas de couvrir les besoins de mobilité futurs dans le cas du scénario de développement du GNV.

5.2.5.2. Freins au développement du power-to-gas par méthanation biologique

- **L'atteinte d'un cas de plan d'affaire 'rentable' paraît fortement liée à des conditions économiques non-existantes à ce jour**

En particulier, en absence de rémunération du CO₂, il semble difficile de produire un SNG à un coût « compétitif » avec d'autres vecteurs dé-carbonés comme le biométhane. Hors les niveaux de prix du CO₂ nous paraissent élevés, et difficilement compatibles avec les montants en cours pour une taxe carbone.

- **La dégradation du potentiel énergétique et exergétique demeure significative**

La conversion de 20 MWe électrique donne une puissance gaz d'environ 11,5 MWPCS. Si des progrès techniques sont envisageables (rendement des électrolyseurs notamment), il demeure que le power-to-gas par méthanation s'annonce comme une solution faiblement efficace : quelques soient les niveaux de prix disponibles, il faudra produire beaucoup d'énergie renouvelable pour la valoriser en méthanation.

- **La méthanation (et en particulier la méthanation biologique) s'impose difficilement comme une solution de référence pour résoudre un problème unique identifié.**

Que ce soit la réalisation d'un nouveau réseau électrique ou l'injection de H₂ en direct dans les réseaux gaziers ou encore la valorisation du CO₂, il existe toujours une autre solution à étudier en priorité pour résoudre un problème donné.

5.2.5.3. Analyse

Il est vraisemblable de voir émerger des projets commerciaux de power-to-gas tel que celui décrit dans des conditions spécifiques d'abord de 'niche' puis hors niche, et sous réserve d'un accompagnement des pouvoirs publics, justifié pour d'autres considérations que la production de gaz renouvelable à un prix de marché.

La méthanation biologique peut participer à l'émergence de ces projets, préférentiellement avec une réduction forte des CAPEX (donc des puissances importantes) et avec une prise en compte de la valeur de la méthanation en tant qu'usage de CO₂ (et une rémunération associée).

Toutefois, compte tenus des freins existants, il semble que l'émergence de la méthanation biologique prenne du temps avant d'acquérir une maturité commerciale.

On notera que les arguments présentés ci-dessus ne permettent pas à ce stade de distinguer fortement la méthanation biologique de la méthanation catalytique.

6. Potentiel d'émergence

6.1. Quelques rappels sur la méthanation biologique

6.1.1. Autres filières de méthanation

La méthanation peut être réalisée par différentes technologies. Outre la méthanation biologique, on distingue la filière de méthanation dite catalytique plus ancienne et qui elle-même comprend plusieurs sous-divisions.

En méthanation catalytique, la conversion se fait dans un réacteur dédié, en présence de catalyseur, en phase gazeuse et à haute température (vers entre 250 et 400°C). Les principaux enjeux sont :

- la durée de vie du catalyseur ;
- le refroidissement ;
- les coûts ;

> Dans une certaine famille de réacteurs, ces derniers sont de type tubes et calandre, le réacteur comprend une nappe de tubes d'un diamètre de quelques centimètres remplis de catalyseur, et l'ensemble fonctionne à quelques bars. Le contrôle thermique est réalisé par circulation d'eau (vapeur) ou de sels fondus. La durée de vie du catalyseur peut ne pas excéder 1an et celui-ci peut être très sensible à certaines impuretés.

> Dans d'autres familles de réacteurs, dit millistructurés, le contrôle thermique est amélioré peut être réalisé par un vecteur classique (de type huile minérale), à une température plus faible (250 à 300°C). La durée de désactivation du capteur est supérieure. En France, cette technologie est portée par Khimod (groupe ALCEN) et testée sur le projet Jupiter 1000. Elle est plus mature que la méthanation biologique, mais moins mature que la méthanation catalytique isotherme conventionnelle.



Figure 129 - Vue d'un réacteur millistructuré (source khimod)

Comparativement, la méthanation biologique se distingue par les caractéristiques suivantes

FORCES

- > La méthanation biologique se déroule à basse température ;
- > Elle est plus robuste aux impuretés, donc nécessite moins de pré-traitement et permet une durée de fonctionnement continue plus longue ;
- > Son contrôle (et en particulier thermique) est plus souple ;
- > L'énergie nécessaire est moindre car l'eau reste en phase liquide ;
- > Elle peut fonctionner en régime variable sur des périodes courtes (arrêts fréquents et démarrages rapides)

FAIBLESSES

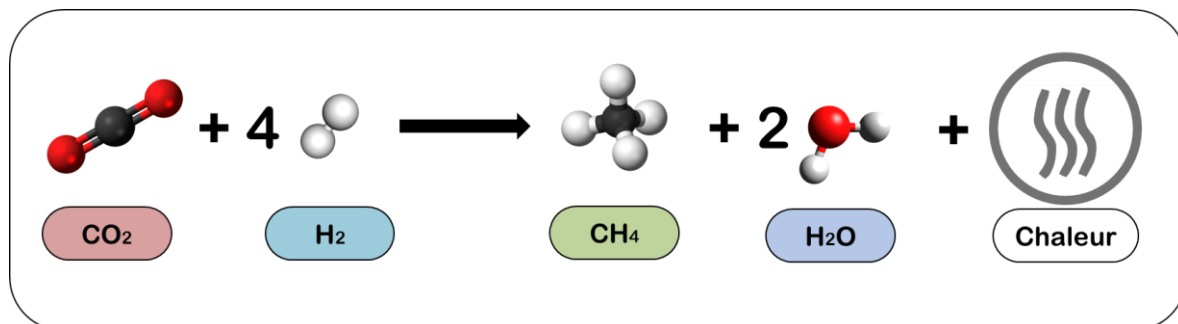
- > la chaleur perdue est à relativement basse température (50°C) et à moins de valeur ;
- > la densité énergétique volumique est plus faible, donc les unités sont plus grandes et leur montée en taille (scale-up) est moins évident ;
- > elle nécessite des compétences croisées (génie des procédés/biologie) ;
- > les CAPEX sont supérieurs en méthanation biologique ;
- > les dépenses électriques (agitation) sont supérieures ;
- > elle est moins mature d'un point de vue technologique (il y a moins de références)
- > elle n'est pas prévue pour fonctionner de manière saisonnière (3000h en hiver par exemple).

À la date de rédaction de ce rapport, l'avantage significatif de la méthanation biologique semble être sa capacité à accepter des impuretés. D'après ses promoteurs, elle pourrait être compétitive du point de vue des CAPEX avec la méthanation catalytique dans les fortes puissances (mais cette promesse n'est pas étayée aujourd'hui). Toutefois des évolutions sont à attendre pour chacune de ces filières.

6.1.2. Propositions de valeur et enjeux pour la méthanation biologique

La diffusion d'une technologie dépend de son adoption par des utilisateurs. Le terme 'produit' est souvent utilisé pour présenter la mise en forme d'une technologie, en mettant l'accent sur une certaine fonctionnalité de la technologie.

Pour identifier ces fonctionnalités ou propositions de valeur, on rappelle l'équation de base de la méthanation ci-dessous :



Les propositions de valeur principales de la méthanation sont présentées ci-dessous :

- 1. Valoriser du CO₂ excédentaire;**
 - Il s'agit ici d'une voie de valorisation de CO₂ dans une démarche CCUS, pour éviter une émission de CO₂ ;
- 2. Epurer un flux de gaz en CO₂ ;**
 - On considère l'action de retirer à un flux de gaz du CO₂, par exemple dans le cas de l'épuration de biogaz ;
- 3. Intégrer des énergies renouvelables** fluctuantes dans les réseaux (caractère fluctuant / stockage) ;
 - Via la transformation de l'électricité en Hydrogène dans un électrolyseur, l'hydrogène pouvant être stocké selon des modalités complémentaires que l'électricité elle-même ;
 - Le point de vue adopté ici est celui d'un producteur d'énergie
- 4. Mieux acheminer l'énergie / Décongestionner les réseaux électriques** (congestion) ;
 - L'usage ici est de transporter du gaz plutôt que de l'électricité.
 - Le point de vue adopté ici est celui d'un gestionnaire de réseaux.
- 5. Valoriser du H₂** (et par extension, valoriser de l'énergie électrique excédentaire) ;
- 6. Epurer un flux de gaz en H₂ ;**
- 7. Décarboner les usages des réseaux de gaz** (point de vue réseau);
- 8. Produire du méthane à bas contenu CO₂** (en local, point de vue utilisateur) ;

Autres propositions de valeurs (non retenues) :

9. Purifier un flux de gaz (extraction d'impuretés de type CO₂):
 - Certains procédés (par exemple la distillation cryogénique des gaz) peuvent avoir besoin d'une teneur en CO₂ très faible (typiquement inférieure à 0,01%). Sur la base de nos échanges avec des acteurs de la méthanation, on envisage à ce jour une purification de l'ordre de 0,1% pour la méthanation biologique ;
 - Une telle opération nécessiterait de rajouter du H₂ dans le mélange CH₄ + CO₂. Cela pourrait toutefois être acceptable dans certaines conditions (seul, le H₂ se liquéfie à une température plus faible que le CH₄, mais l'impact sur les conditions de mélange peut être non nul).
10. Purifier un flux de gaz (extraction d'impuretés de type H₂);
 - Une telle opération nécessiterait de rajouter du CO₂ dans le mélange CH₄ + H₂.
11. Produire de l'eau :
 - A ce stade, nous n'avons pas trouvé d'application pour cet usage (l'hydrogène étant généralement produit à partir d'eau en local) ;
12. Produire de la chaleur
 - Il s'agit ici essentiellement d'un coproduit pouvant être valorisé;

6.1.3. Filières 'concurrentes'

6.1.3.1. Comparaison usage / filière

Pour les 7 propositions de valeur retenues, on identifie 10 filières « concurrentes » à la méthanation biologique. Le caractère concurrent s'apprécie pour les usages considérés.

1. Gaz naturel
2. Injection de Biométhane
3. Injection de hydrogène
4. Méthanation catalytique
5. Méthanolation
6. Monoxyde de carbone
7. Electrification
8. Stockage d'électricité
9. Aménagement des réseaux électriques
10. Epuration de gaz

Le croisement des usages et des filières concurrentes donne le graphique ci-dessous.

	Gaz naturel	Injection de Biométhane	Injection de hydrogène	Méthanation catalytique	Méthanolation	Monoxyde de carbone	Electrification	Stockage d'électricité	Réseaux électriques	Epuration de gaz
Valoriser du CO2 excédentaire					1					
Epurer un flux de gaz en CO2										2
Intégrer des ENR aux réseaux (vue producteur)			3						4	
Mieux acheminer l'énergie renouvelable (vue réseau)			5						4	
Valoriser de l'élec. Intermittente (vue réseau)								6		
Epurer un flux en H2										
Décarboner les usages des réseaux de gaz (vue réseau)		8	7							
Produire du CH4 à bas contenu CO2 (vue utilisateur)	9									

compétition neutre
 avantage méthanation biologique
 avantage autre filière

Figure 131 - Matrice usage vs compétition (RECORD,2020)

Lecture

En vert pale, les domaines où la concurrence est jugée équilibrée.

En jaune, les domaines où la concurrence est à la défaveur de de la méthanation biologique.

Plusieurs points de ce tableau nécessitent une clarification :

6.1.3.2. Méthanation vs autres voies de valorisation du CO₂

Usage « Valoriser du CO₂ excédentaire »

(1) La méthanation (dont méthanation biologique) est vue comme une voie assez énergivore et intensive en capital pour transformer le CO₂ en un autre produit utilisable (ici CH₄). Dans les filières CCUS, elle peut être comparée à d'autres filières telles que:

- à la voie monoxyde de carbone ou ;
- à la voie méthanolation (pour produire du méthanol, liquide),
- ou à la voie Gas To Liquid (Fischer Tropsch ou procédé fonctionnant sur base CO₂ directement);

plutôt de manière défavorable à la méthanation du point de vue plusieurs acteurs industriels contactés durant l'étude (grands gaziers, grand pétrolier).

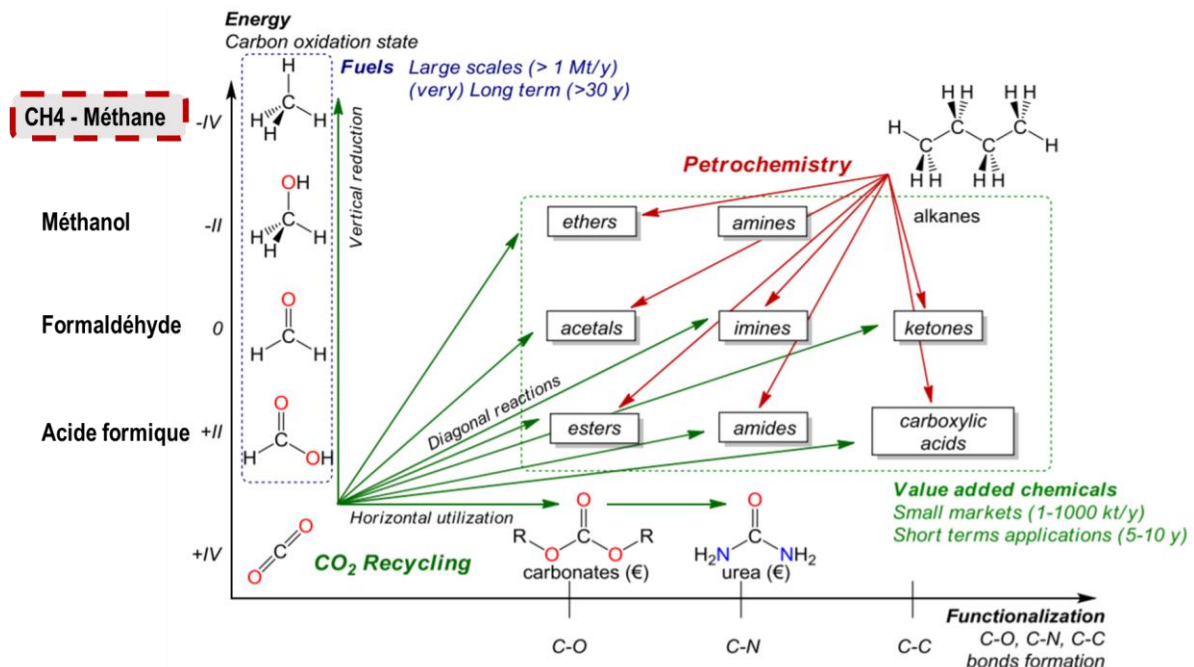


Figure 132 - Diagramme des possibilités de transformation du CO₂, d'après présentation T.CANTAT⁴⁷ (CEA)

Lecture :

Le CO₂ peut être transformé en différentes espèces, soit via une approche de fonctionnalisation (nouvelle liaison), soit via une approche de d'état d'oxydation. Le méthane CH₄ en haut à gauche du graphique correspond à un état d'oxydation élevée (dépense énergétique élevée) avec peu de fonctionnalités chimiques, donc un produit de base à faible valeur ajoutée pour des volumes importants.

Nota : Le monoxyde de carbone CO a un état d'oxydation du carbone +II.

Un avantage clé de la méthanation toutefois est sa capacité à pouvoir offrir une solution pour des unités de taille moyenne, qui si elles sont connectées aux réseaux de gaz, bénéficient d'une chaîne logistique déjà en place pour distribuer le produit (ici CH₄).

⁴⁷ cité par T.CANTAT, CEA, 2014 " CO₂ RECYCLING, A DIAGONAL APPROACH", <http://www.fondation-tuck.fr/upload/docs/application/pdf/2014-12/presentation-t-cantat.pdf> consulté le 20 Juillet 2020

6.1.3.3. Méthanation vs Epuration

Usage « Epurer un flux de gaz en CO₂ »

(2) Comme indiqué dans le cadre de l'étude de faisabilité, l'épuration classique (membrane, PSA) apparaît comme une solution plus fonctionnelle (moins chère, plus robuste) pour épurer un biogaz en CO₂.

Toutefois, la méthanation pourrait permettre de valoriser ce CO₂ pour produire plus de gaz renouvelable, mais à des coûts potentiellement élevés.

La méthanation in-situ, bien que non mature et peu développée, reste une piste de recherche intéressante, pour une pré-épuration partielle.

6.1.3.4. Méthanation vs Injection de H₂ dans les réseaux

Usages « Intégrer des énergies renouvelables dans les réseaux » et « Mieux acheminer l'énergie renouvelable »

(3) L'injection de H₂ dans les réseaux existant est possible théoriquement à hauteur de 6%vol en France, ce pourcentage étant amené à être augmenté progressivement à 10% puis à 20%.

Sauf contre-indication, l'injection de H₂ dans les réseaux sera réalisée de manière prioritaire par rapport à la méthanation (moins cher, moins énergivore, plus simple), et cela jusqu'à l'atteinte des seuils d'injection.

Toutefois, sur des cas particuliers, l'injection de H₂ pourrait ne pas être envisageable (clients sensibles, ouvrages spéciaux sur le réseau).

En particulier, l'injection de H₂ peut poser des problèmes de files d'attente : le taux de H₂ max est un taux aval qui impact l'ensemble (amont y compris) d'une ligne du réseau. S'il est atteint en un point, la connexion d'autres producteurs en amont de cette ligne peut être complexe.

Dans ce cas la méthanation peut être une solution pertinente pour intégrer des ENR aux réseaux. L'évaluation de ces cas particuliers est encore mal documentée (à voir avec les gestionnaires de réseaux, dans le cadre d'étude d'injection).

(5), (7) La méthanation permet d'exploiter le potentiel complet des réseaux de gaz existants, sans modification majeure de ces derniers, mais avec des investissements. Au-delà de 20% en vol de H₂, il sera à priori nécessaire de construire un nouveau réseau de H₂ ou d'adapter un réseau existant au 100% H₂ ce qui est possible, mais doit nécessiter une infrastructure dédiée.

(9) Certains usages du gaz naturel (CH₄) se font sur la base de la molécule CH₄ et pas uniquement de son pouvoir énergétique. Un gaz de réseau riche en H₂ peut ne pas être compatible avec certains usages actuels du CH₄, en particulier dans la chimie.

6.1.3.5. Méthanation vs amélioration des réseaux électriques

Usages « Intégrer des énergies renouvelables dans les réseaux » & « mieux acheminer l'électricité renouvelable »

(4) Il est généralement plus simple de déployer un réseau électrique pour connecter un producteur électrique. Toutefois, dans certains cas de figure, l'électricité disponible à un endroit ne peut être acheminée et de l'énergie renouvelable est perdue dans le cadre d'un mécanisme d'adaptation du réseau (« curtailment » ou abattement).

Ainsi, dans certains cas de figure il peut être coûteux voire impossible de tirer des lignes électriques. Par ailleurs, les réseaux de gaz permettent d'acheminer à un coût plus faible et avec une capacité instantanée plus importante⁴⁸.

⁴⁸ Il existe toutefois des congestions sur les réseaux de distribution de gaz, notamment dans les zones à fort potentiel de biométhane mais faibles consommations industrielles, ces congestions étant favorisées à certaines périodes de l'année. Il existe des solutions pour réduire l'impact des congestions, tels que les postes de rebours, mais nécessitant eux-aussi des investissements et des coûts d'exploitation.



Figure 133 - Comparaison de projets électriques et gaziers Source Coenen, 2013, citant Gasunie

A titre de complément, le rapport « conditions techniques et économiques de l'injection d'hydrogène dans les réseaux, (auteurs gestionnaires de réseaux gaziers français, Juin 2019) mentionne que la puissance délivrée au pic de l'hiver à la frontière Franco/allemande au point frontière Obergailbach est de 25GW en gaz, alors que la capacité d'échange est de 1,6 GW en électrique

Par ailleurs, il peut être pertinent d'utiliser un réseau gazier existant plutôt que de construire de nouvelles lignes électriques.

Certains acteurs (Arkolia, projet Solarzac⁴⁹ option 3) envisagent la méthanation comme un débouché de l'énergie renouvelable dans des zones congestionnées.

6.1.3.6. Méthanation vs stockage électrique

Usages « valoriser de l'énergie renouvelable intermittente »

(6) Les batteries connaissent un fort développement permettant une réduction significative des coûts.

La valorisation de l'énergie renouvelable intermittente (électrique en particulier) par la méthanation peut constituer un cas d'usage, mais qui paraît difficilement compétitif seul par rapport à un projet batterie. Par ailleurs de nombreux développements de moyens de stockage d'électricité, voire de l'électrification sont en cours et devraient limiter les excédents d'électricité sur les réseaux.

Cet usage de valorisation peut néanmoins être pertinent en complément d'autres usages prédominants.

6.1.3.7. Méthanation vs biométhane

Usages « Décarboner les réseaux de gaz » et « Produire du CH4 à bas contenu CO2 »

(8) Le biométhane est un vecteur désormais reconnu pour dé-carboner les usages des réseaux de gaz. Bien qu'à un coût encore élevé (par rapport au gaz naturel fossile), il est aujourd'hui nettement moins cher que le méthane de synthèse et son développement correspond à une logique d'aménagement territorial propre.

Si les 2 vecteurs ne sont pas incompatibles, l'avènement du gaz naturel de synthèse (SNG) issu de méthanisation ne peut pas s'envisager pleinement tant que le potentiel de développement du biométhane n'est pas encore fortement atteint. En d'autres termes, Il est plus simple et moins cher de produire du biométhane que du SNG, donc le temps du SNG pour décarboner les usages de réseaux de gaz viendra probablement « après » l'épuisement des potentiels en biométhane.

⁴⁹ A voir sur : <https://www.solarzac.fr/les-3-scenarios-envisages/> (consulté le 1^{er} Aout 2020)

6.1.3.8. Méthanation vs gaz naturel fossile

(0) Il convient de rappeler que le gaz naturel est une ressource amplement disponible, entraînant des baisses d'émissions de CO₂ par rapport à la matrice énergétique dominante dans de nombreux pays (mais non neutre en CO₂) et à un prix relativement faible (de 12 à 20 €/MWh PCS). Certes, en France et en Europe, le gaz naturel est très majoritairement importé, mais il est possible de bénéficier d'un approvisionnement diversifié et de capacité de stockage, afin d'assurer la sécurité énergétique.

Une fois produit, il n'existe pas de différence forte entre le gaz naturel (qualité réseau) et le SNG. Par analogie avec l'électricité (renouvelable vs non- renouvelable), c'est d'abord via la promesse d'une baisse de prix drastique que les technologies ont été industrialisées (dans le cadre de tarif d'achat). C'est ensuite par l'atteinte de la « parité réseau » (compétitivité prix entre l'électricité renouvelable et l'électricité classique) que la dynamique se poursuit.

Ainsi, il paraît peu probable que les conditions d'un SNG naturellement compétitif avec le gaz naturel soient atteignables à moyen / long terme, limitant le potentiel d'émergence de ce vecteur.

6.1.3.9. Cas de la filière « pyro-méthanation »

Dans cette filière dont l'objectif est de produire du biométhane, la gazéification de biomasse sèche produit un gaz riche en CO, H₂ et CO₂ qui est purifié (notamment de ses goudrons) puis injecté dans un réacteur de méthanation (puis épuré de manière complémentaire).

Ce gaz peut être assimilé à du biométhane de 2ème génération, si son origine est entièrement biogénique (cas de la biomasse, mais pas du déchet).

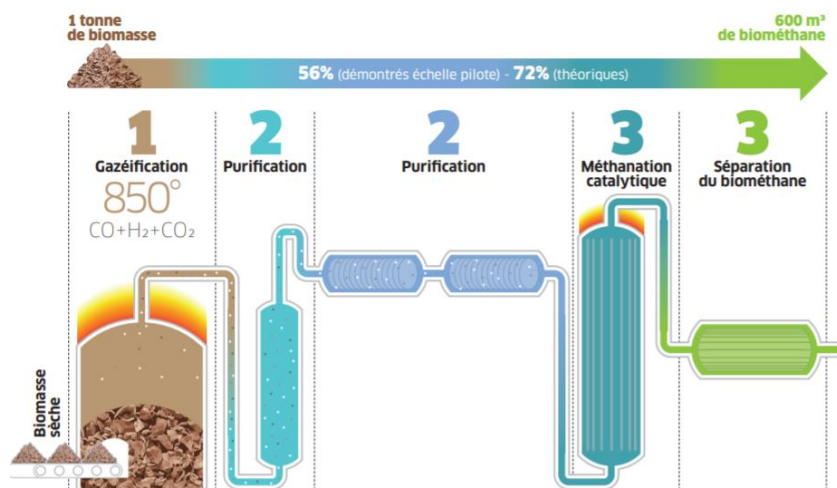


Figure 134 – Procédé de production de biométhane à partir de biomasse sèche par gazéification et méthanation Source projet GAYA, engie

Dans le cadre de cette filière, la méthanation biologique pourrait être en compétition avec la méthanation catalytique.

Au-delà sujets de coûts et rendement, les enjeux portent sur la capacité de la méthanation biologique:

- à accepter des entrants plus variables (d'où une épuration moindre) ;
- à accepter du CO en quantité variable sans pour autant que celui-ci ait un rôle inhibiteur;
- à produire un gaz contenant moins d'impureté (d'où un post-traitement moindre) ;

6.1.4. Tendances

Sur les secteurs concernés par la méthanation, nous avons relevé plusieurs tendances susceptibles d'impacter fortement le secteur :

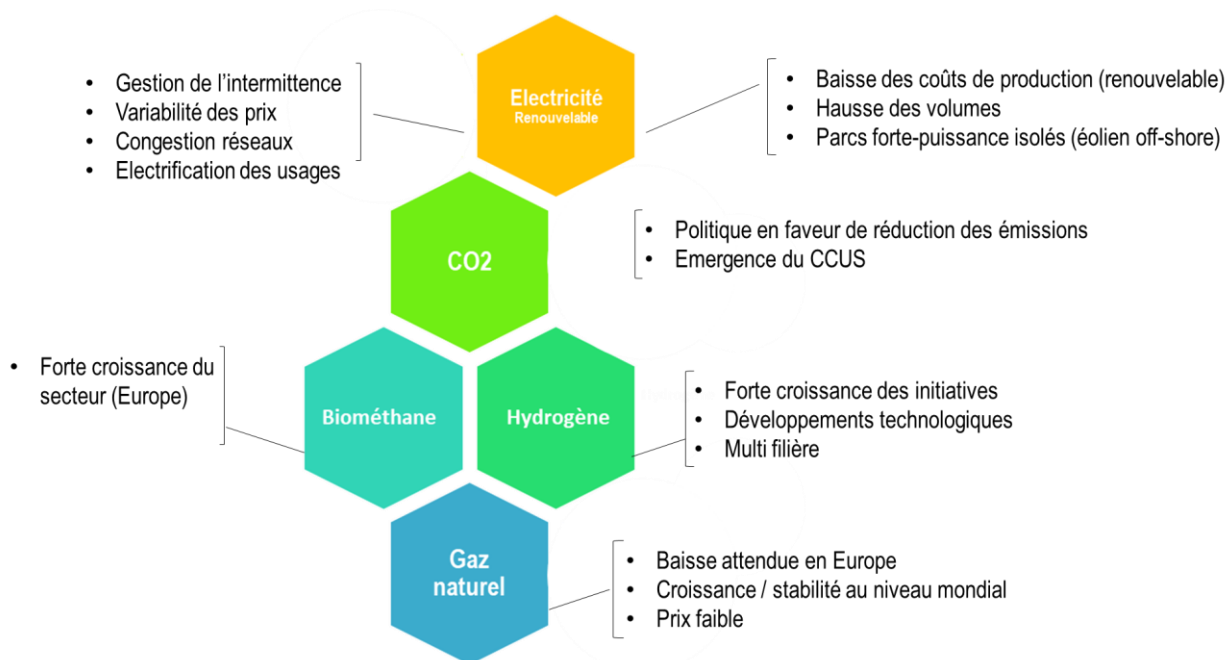


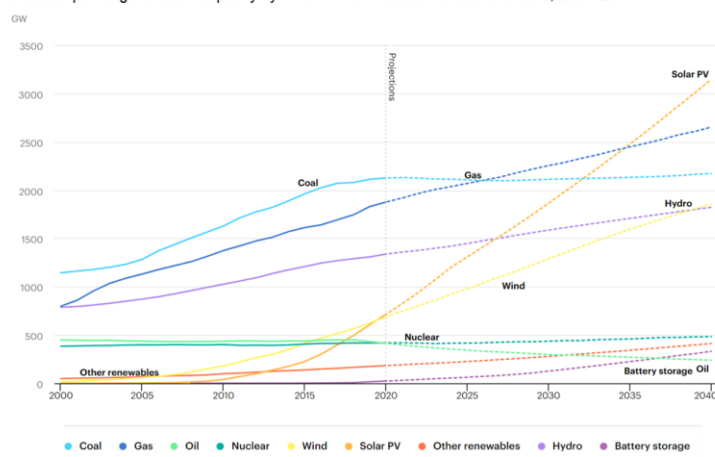
Figure 135 - Tendances sur les vecteurs considérés, (RECORD,2020)

6.1.4.1. Gaz naturel

○ Tendance n°1 : Montée en puissance du gaz naturel au niveau mondial

Du fait de prix faibles du gaz naturel et de niveaux d'émissions de CO₂ plus faible que pour le charbon ou le pétrole, on peut prévoir un maintien ou un développement du gaz comme source d'énergie au niveau mondial.

Installed power generation capacity by source in the Stated Policies Scenario, 2000-2040



Gas demand by region and scenario, 2018-2040

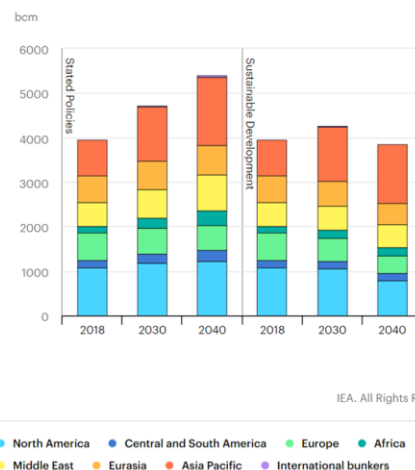


Figure 136 - Evolution de la consommation du gaz naturel au niveau mondial, source IEA, 2019

○ Tendance n° 2 : Réduction du gaz naturel (Europe)

Dans une perspective de décarbonation et de recherche d'indépendance énergétique, les acteurs du gaz naturel prévoient en Europe une baisse de la consommation. En France, cette baisse est également confirmée par la programmation pluriannuelle de l'énergie.

Gas remains important part of the Dutch energy supply, but volumes will decline

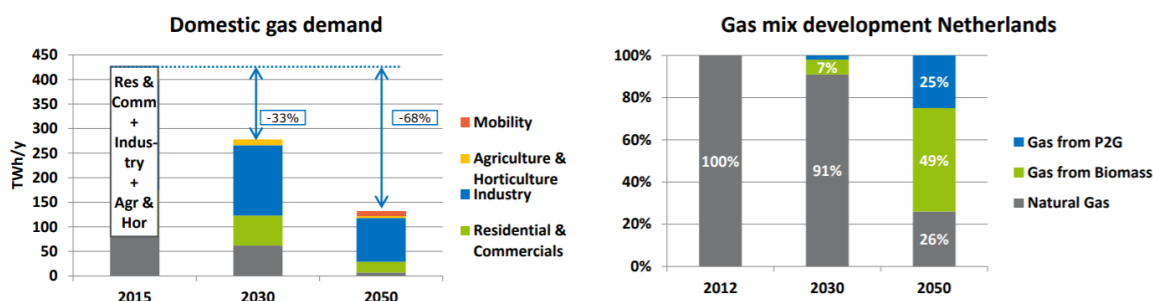


Figure 137 - Source vision pour le réseau de gaz Hollandais, H. Coenen pour GreenGas initiative, 2016,

6.1.4.2. Biométhane

- **Tendance n°3 : Montée en puissance du biométhane (Europe)**

Comme présenté au paragraphe II. Etat de l'art succinct de la méthanisation, il existe aujourd'hui un fort engouement pour la filière biométhane et plus généralement les gaz renouvelables.

- **Tendance n°4 : Demande en BioGNV**

Une forte demande en BioGNV (en compétition avec les carburants fossiles) peut modifier les équilibres de prix et financer autrement que par des tarifs de rachat la montée en puissance du biométhane

6.1.4.3. Hydrogène

- **Tendance n°5 : Développement de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique**

Annoncé depuis plusieurs décennies, l'hydrogène en tant que vecteur énergétique émerge comme une tendance forte sous l'effet de différentes tendances, dont la baisse des coûts des énergies renouvelables, la recherche de nouveau vecteur non-électrique (pour la mobilité), et accélérer par les plans de relances prévus pour 2020 – 2025.

6.1.4.4. Energies renouvelables électriques

- **Tendance 6 : Baisse des coûts et augmentation des volumes en énergies renouvelables (intermittentes)**

Cette tendance forte entraîne une modification des réseaux électriques et des besoins d'usage. La notion « d'électricité à un prix négatif » devient significative, mais uniquement quelques heures par an.

- **Tendance 7 : Développement de centrales de forte puissance intermittentes et isolées**

La production d'énergie centralisée et éloignée des usages n'est pas nouvelle, mais il s'agit ici d'intégrer des sources décarbonées de types intermittentes, en particulier éolien offshore ou solaire PV, pour des prix attendus très faibles.

Les enjeux de raccordements et de choix de vecteurs sont très importants pour ces projets futurs.

6.1.4.5. CO2

- **Tendance 8 : Politiques en faveur de la réduction des émissions de CO₂**

Il s'agit d'une tendance vouée à être accentuée dans les prochaines décennies. L'électrification des procédés fait partie (en France) des pistes de réduction de CO₂.

- **Tendance 9 : Emergence d'une filière CCUS**

Avec l'annonce de plusieurs projets de grande ampleur et l'engagement de certains acteurs majeurs du secteur de l'énergie, on constate l'émergence d'une filière de capture de CO₂ / logistique / séquestration, en Europe ou USA⁵⁰ ainsi qu'un volet « Utilisation » potentiellement conséquent.

Le lecteur pourra se reporter aux éléments suivants :

- investissement annoncé de TOTAL au côté de Shell et Equinor dans le projet Northern Light⁵¹ (1,5 Mt/an)
- projet Porthos⁵² à Rotterdam, pour capter, transporter et séquestrer les émissions de CO₂ des industries autour du port de Rotterdam, un projet impliquant notamment EBN, Gasunie, ExxonMobil, Shell, Air Liquide et Air Products

On rappellera que le potentiel des technologies de Capture et Séquestration du CO₂ en France est considéré comme limité.

6.1.4.6. Divers

En France, la Programmation pluriannuelle de l'Energie (version 2020) définit les orientations du pays en matière de planification énergétique.

Parmi les tendances, on retiendra concernant la méthanation biologique :

- Des mesures pour étudier les retours d'expérience d'installation de type pyro-méthanation (page 106)
- Un besoin en power-to-gas à grande échelle vraisemblablement pas avant 2035, (page 108)
- 10 à 100 MWe de démonstrateur de « power to gas » à l'horizon 2028, (page 109)

6.2. Etude des marchés

Cette partie vise à faire ressortir différentes opportunités de marché, c'est-à-dire les couples (Client, Application), également appelés segments de marchés, puis à étudier les caractéristiques de ces opportunités.

⁵⁰ aux USA, le développement du CCS est plus développé, notamment dans le cadre des activités d'amélioration de la productivité des puits pétroliers (EOR) bénéficiant de crédit d'impôt appelé 45Q.

⁵¹ <https://www.ep.total.com/fr/innovations/recherche-developpement/total-investit-massivement-dans-le-ccus-carbon-capture>

⁵² <https://www.porthosco2.nl/en/news/>

6.2.1. Segmentation

6.2.1.1. Vue générale

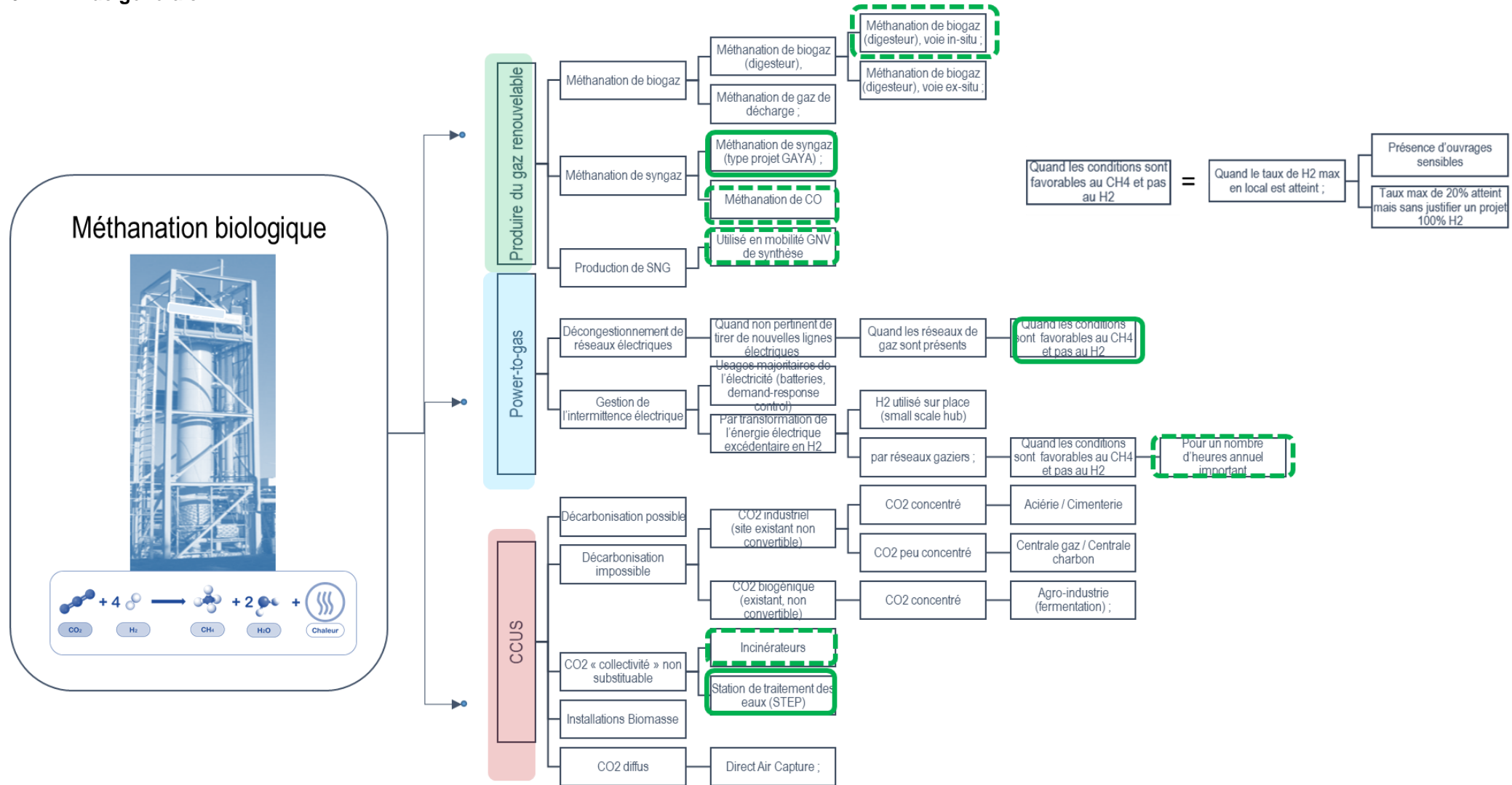


Figure 138 –Revue des segments de marchés pour la méthanation biologique (RECORD,2020)

6.2.1.2. Segment « Produire du gaz renouvelable »

La figure ci-dessous détaille les segments de marchés identifiés :

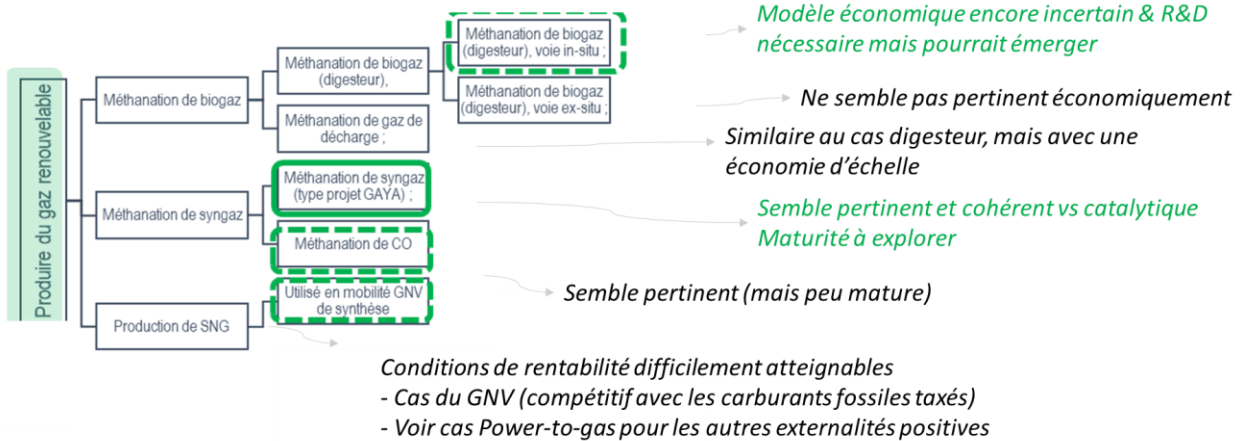


Figure 139 - Vue annotée des sous-segments de "produire du gaz renouvelable", (RECORD,2020)

> **Produire du gaz renouvelable par méthanation de syngaz** apparaît comme un segment pertinent, car la méthanisation biologique y dispose d'avantages spécifiques : elle peut permettre d'améliorer les taux de disponibilité et réduire les coûts d'exploitation ainsi que les CAPEX liés à la purification des gaz. Les tailles d'installation (quelques MW à quelques dizaines de MW) sont compatibles avec le développement de la filière. Toutefois, la maturité technologique de cette filière est encore à explorer.

Le besoin long terme peut être significatif (en prenant en compte la disponibilité de matière première d'une part et les besoins en gaz renouvelable d'autre part), mais l'horizon d'émergence de cette filière est encore inconnu. En France, la PPE prévoit des démonstrateurs et l'opportunité de réfléchir à des appels d'offres.

Sur ce segment, les Clients sont des Constructeurs d'unité de gazéification de biomasse pour la production de biométhane. Les Utilisateurs sont en revanche les exploitants.

A noter que cette filière est dans la plupart des cas sans injection de H₂, et donc hors du cadre principal de cette étude.

> **La méthanation IN-SITU** pourrait constituer un segment pertinent sous certaines conditions. L'épuration du CO₂ demeurerait nécessaire par la suite, donc le potentiel de réduction de coûts est marginal pour la filière biométhane.

En revanche, cette voie, si maîtrisée technologiquement pourrait permettre d'augmenter les quantités de gaz renouvelables (5, 10%, plus ?).

Dans le cas où le bioCO₂ issue des unités de méthanisation ne disposait plus d'exutoire et qu'il devenait nécessaire de le traiter comme un déchet, cette voie permettrait de réduire la charge affectée à ce poste en diminuant les quantités de bioCO₂ (sans probablement les supprimer entièrement).

Toutefois à l'heure actuelle, le bioCO₂ représente une valorisation potentielle, mais n'est pas envisageable sur tous les sites (pour des problèmes de CAPEX et de coûts fixes sur les petites unités, ainsi que de débouchés locaux suffisamment conséquents).

Sur ce segment, les Clients et Utilisateurs sont les exploitants de méthaniseurs (agricoles ou territoriaux).

> **La demande en BioGNV de synthèse** peut constituer un appel fort pour la production de gaz renouvelable. Dans cette optique, la demande en gaz renouvelable est tirée par la consommation de GNV, elle-même motivée par le marché de la mobilité, entraînant une hausse du prix des garanties d'origine. Compte tenu des niveaux de prix, on peut penser que la demande sera d'abord de type

biométhane (méthanisation) puis biométhane 2G (de pyrogazéification) et enfin gaz de synthèse, mais le différentiel de coût entre carburant fossile taxé et bioGNV non taxé est intéressant.

Nota sur les autres segments :

- Suite aux études de cas réalisées, la méthanisation en voie EX-SITU semble difficilement viable économiquement.
- Le cas des ISDND⁵³ pourrait s’avérer plus favorable (grâce aux économies d’échelles d’une part, et à la difficulté à valoriser le bioCO₂ d’autre part), mais le modèle économique est encore incertain compte tenu tant des CAPEX que des coûts d’énergies électriques élevés pour produire le H₂.
- Comme vu au paragraphe Etude de faisabilité / power to gas, il est difficile de concevoir un scénario dans lequel produire du SNG pour des raisons économiques constitue la finalité d’un tel projet. Les autres éventualités sont regardées dans le cas Power-to-gas.

6.2.1.3. Segment Power-to-gas

Potentiel réel dans les projets de fortes puissances, avec des obligations d’incorporations de ENR.

-Ex: Déséquilibre Nord/Sud Allemand, Export de ENR par le Danemark ou le Portugal

La condition d’un réseau de gaz existant semble essentielle (un réseau H2 dédié peut être une variante compétitive)

- Des cas en faibles puissances sont plausibles également (plus adaptés à la méthanisation biologique mais le nombre de cas est inconnu).

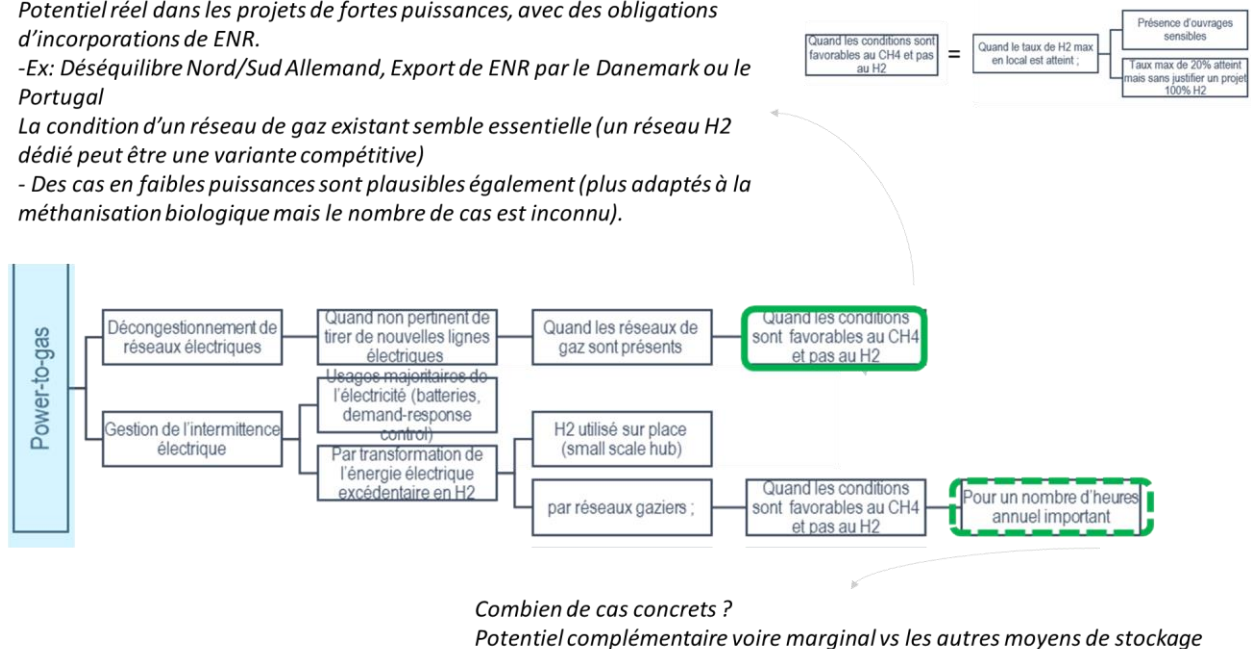


Figure 140- Vue annotée des sous-segments de ‘power-to-gas’ (RECORD,2020)

> Décongestionnement de réseaux électriques quand il n’est pas possible de tirer des lignes électriques & quand les réseaux de gaz sont présents & quand les conditions sont favorables à au CH₄ et pas au H₂:

- Ce segment regroupe plusieurs cas de figure :
- l’acheminement de grands projets de production d’énergie renouvelable à des coûts très compétitifs vers les centres de consommation, de type international ou intranational ;
 - l’acheminement d’énergie renouvelable de zones rurales vers les centres de consommation (transferts interrégionaux, voire interdépartementaux) ;

A ce jour, c’est l’un des segments le plus pertinent pour la méthanation (et par extension la méthanation biologique). Toutefois la visibilité sur les cas d’usage est encore faible, en particulier car elle nécessite une

⁵³ ISDND = Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux

coopération multi-acteurs (économie pour les réseaux électriques reportée sur un usage des réseaux de gaz). Les données sont peu disponibles à l'heure actuelle.

De part, la configuration du réseau électrique en Europe et la dynamique de développement des énergies renouvelables, il est possible que le marché soit essentiellement à l'export.

> Gestion de l'intermittence des réseaux électriques par transformation de l'énergie électrique excédentaire en H2 & quand les conditions sont favorables à au CH4 et pas au H2 :

Il existe beaucoup de freins à l'utilisation de la méthanation comme vecteur de flexibilité des réseaux électriques. D'une part, parce qu'il existe des moyens « électriques » de gérer cette problématique (au premier rang desquelles les stockages d'électricité par batteries électrochimiques ou la gestion de la demande, ainsi que de nombreux moyens en cours de développement (stockage dans les batteries des véhicules électriques, power-to-X). D'autre part parce que dans le cadre de la filière power-to-gas, le potentiel de transformer de l'électricité excédentaire en H2 et de l'injecter directement dans les réseaux, sans considérer l'étape méthanation est encore significatif.

Pour des raisons économiques et d'efficacité énergétique, la méthanation apparaît donc comme une solution qui doit laisser la priorité à l'injection de H2 dans les réseaux, elle-même étant secondaire par rapport à la gestion électrique des réseaux (batteries, pilotage des usages, autres filières en power - to - X).

La nécessité de disposer d'un stock de CO2 à un prix de rachat équilibré fait également partie des contraintes de mise en œuvre.

Enfin les électrolyseurs les plus disponibles et les moins chers (Alcalins) sont également les moins flexibles par rapport au PEM. Sans parler du fait qu'un CAPEX élevé en méthanation sera difficilement rentable sur des durées de fonctionnement faibles.

Localement, selon la nature des ouvrages gaziers et du réseau électrique, les conditions pourront être favorables à la méthanation biologique, mais le potentiel semble marginal ici.

Nota sur les autres segments :

Le sous-segment Production de SNG est mentionné ici et dans la partie « produire du gaz renouvelable ».

6.2.1.4. Segment CCUS

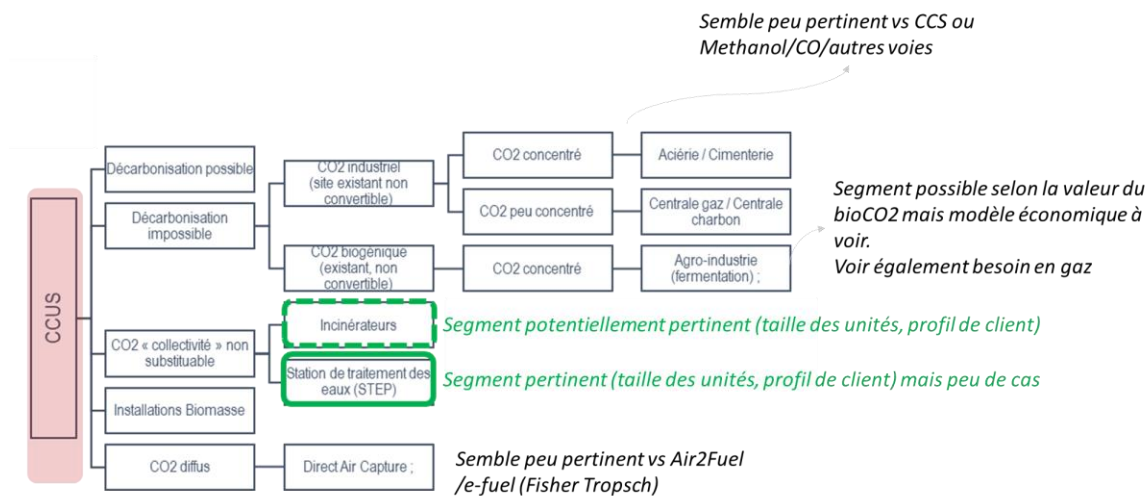


Figure 141- Vue annotée des sous-segments de 'CCUS (RECORDER,2020)

> Réduire les émissions de CO₂ des incinérateurs

De part, leur principe de fonction (incinération de déchets), les incinérateurs sont des émetteurs de CO₂ pour lesquels il n'existe pas de procédé similaire qui permettrait une substitution d'une ressource carbonée par une décarbonée. Par ailleurs, ils sont souvent exploités par des maitres d'ouvrage public, plus enclin à enclencher une transition bas carbone rapidement et moins sensible à la compétition internationale.

Ce segment nous apparait potentiellement comme pertinent pour la méthanation, mais les coûts de capture du CO₂ sont élevés.

> Réduire les émissions de CO₂ des stations de traitement des eaux

Similaire au segment méthanisation MAIS avec un profil Client très différent (proche ou identique à celui du segment Incinérateurs)

Ce segment apparait comme un segment d'application possible, sachant que la problématique du financement reste entière.

> Emissions de bioCO₂ (fermentation)

Il s'agit d'un segment possible et potentiellement très similaire au cas de la méthanisation sur digesteur et par conséquent avec des modalités économiques difficiles.

On précise que certaines installations (production de biocarburants en France) captent le bioCO₂ pour le valoriser sur des marchés spécialisés, avec une valeur marchande élevée à la revente.

Par ailleurs, les volumes étant importants, il est possible d'envisager d'autres applications (Fischer Tropsch, Méthanol) à plus forte valeur ajoutée pour le bioCO₂.

Nota sur les autres segments :

- La valorisation du CO₂ industriel provenant d'autres installations industrielles (de forte puissance) semble difficilement envisageable car les modèles économiques impliquent un coût de traitement du CO₂ relativement élevé. Il existe d'autres voies qui semblent plus adaptées, soit en utilisation du CO₂ par méthanolation, ou par production de CO, soit en électrification, soit en usage direct du H₂, soit encore en Carbon Capture Et Sequestration (CCS).

- La valorisation du CO₂ par méthanation sur les centrales de fortes puissances ne semble pas adaptée à la méthanation biologique (ne serait-ce que pour une question de puissance).

- Le CO₂ provenant de la combustion de biomasse peut également être capté et réutilisé/stocké pour viser un des émissions négatives de CO₂. Pour autant, ce concept de BECS (pour Biomass Energy Carbone Storage) n'a pas été exploré ici. Il faudrait une volonté politique forte (voir le segment des incinérateurs).

- Enfin, la filière Direct Air Capture par ses coûts élevés ne semble pas adaptée à un couplage méthanation pour des raisons économiques et d'efficacité énergétique. D'autres produits à plus haute valeur pour lesquels les substitutions sont plus difficiles (e-kerosène d'avion) paraissent plus adaptés.

6.2.1.5. Synthèse

Afin de déterminer le potentiel d'émergence, on retient donc 6 segments de marché pour la méthanation biologique, tel que présentés ci-dessous :

<u>Filières</u>	<u>Segment</u>	<u>Client</u>	<u>2nd Utilisateur</u>
Produire du gaz renouvelable	1/ Produire du gaz renouvelable par méthanation de syngaz	Energéticien	Réseau gazier
	2/ Décongestionnement de réseaux	Energéticien	Réseau Electrique / Réseau Gazier
Power-to-gas	3/ Réduire les émissions de CO2 des unités a) de traitement d'eau STEP, b) incinérateurs	Incinérateur / STEP	Collectivité / Réseau Gazier
	4/ Augmenter marginalement la production de biométhane des unités de méthanisation par méthanation in-SITU	Agriculteur	Réseau Gazier
CCUS	5/ Gestion de l'intermittence des réseaux électriques	Energéticien	Réseau Electrique / Réseau Gazier

Figure 142 - Synthèse des opportunités de marché retenues, (RECORD,2020)

6.2.2. Evaluation de l'attractivité

6.2.2.1. Outil d'évaluation

Pour évaluer l'attractivité d'un segment de marché, on peut évaluer séparément le potentiel d'une part et les enjeux d'autre part :

- Le potentiel est une combinaison des besoins Clients, des volumes de marché et de la viabilité économique.
- Les enjeux sont une combinaison des obstacles à la mise en œuvre, des décalages temporels entre le Produit et le Marché et la Complexité sur un plan non-technique.

La figure ci-dessous présente le cas pour le premier segment de marché retenu.

Nota sur la méthodologie :

Cette approche est réalisée pour chacun des segments retenus (voir en Annexe). Il s'agit ici d'une évaluation qualitative, donc sujette à interprétation. S'agissant ici d'une évaluation du potentiel d'émergence on arrête l'analyse à certains paramètres et certains aspects (tel que l'évaluation des cas d'usage Clients) n'est pas prise en compte. Ainsi pour le premier segment, l'aspect économique actuel du SNG issu de méthanation de syngaz n'est pas considéré comme une barrière forte.

En outre, on incitera le lecteur à réfléchir au raisonnement et les arguments multi-critères plutôt que de retenir une conclusion « tranchée ». Ainsi, il est difficile de quantifier certains enjeux. Par exemple : est-il plus plausible qu'un grand nombre de collectivités souhaitent devenir neutres en carbone à un horizon temporel 2030 OU que les gestionnaires de réseaux et d'électricité Européens s'accordent sur des modalités d'usage des unités de power-to-gas à la même temporalité ? Cette approche ne permet pas de répondre quantitativement à cette question.

Enfin, les choses n'étant pas figées il est possible que les conditions de marché changent nécessitant ainsi la mise à jour de cette évaluation. En partie 6.3 sont ainsi préconisés des éléments pour permettre les modifications de ces conditions de marché et favoriser l'émergence de la méthanation biologique.

6.2.2.2. Analyse du premier segment : Produire du gaz renouvelable par méthanation de syngaz

1/ Produire du gaz renouvelable par méthanation de syngaz

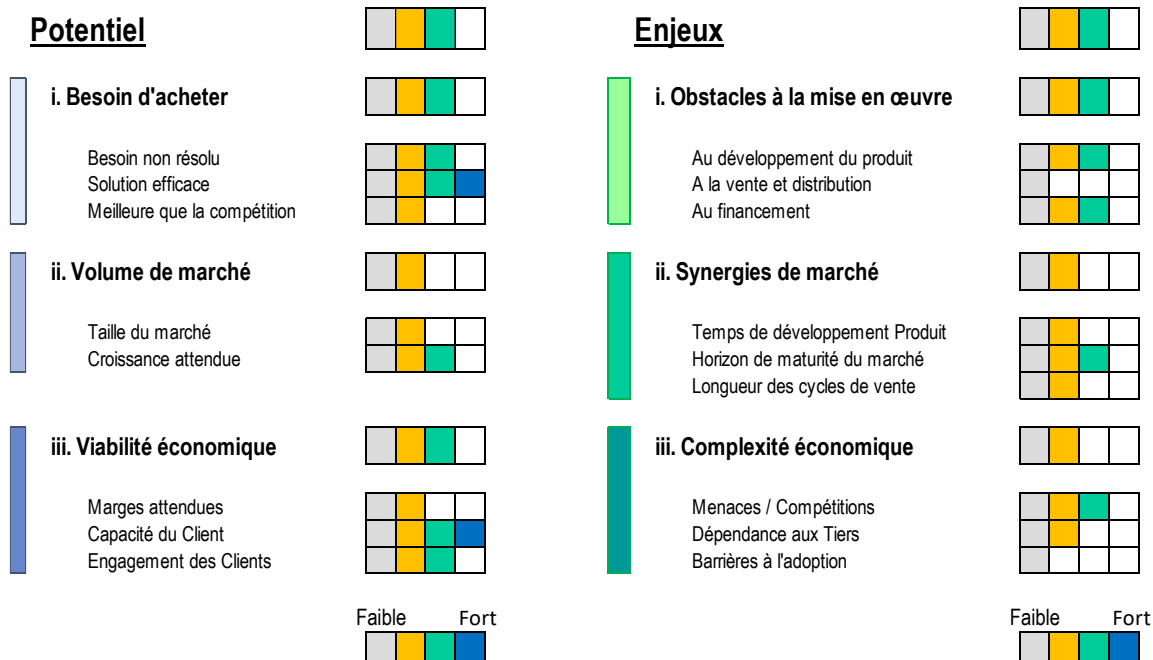


Figure 143 - Analyse de l'attractivité pour le segment « Produire du gaz renouvelable par méthanation de syngaz », (RECORD,2020)

Du point de vue du potentiel

> Une étude ADEME dans le cadre d'un gaz 100% renouvelable à l'horizon 2050 positionne la pyrogazéification avec un potentiel entre 40 et 148 TWh selon les différents scénarios retenus. Certes avec une temporalité à 2050 et un prix de 90 à 120€/MWh PCS, ces hypothèses peuvent être considérés comme extrêmement volontaristes, toutefois le potentiel technique est présent.

> La fourniture d'un gaz renouvelable massif décarboné en complément du biométhane issu de méthanisation est une nécessité vitale pour de nombreux secteurs, en premier lieu le secteur du transport et distribution de gaz. Les attentes sont fortes et les récents soutiens et développements de la méthanisation sont un signal fort pour la filière.

> Les ressources sont diversifiées et ne font pas l'objet des limites évoquées de coût pour l'hydrogène et d'autres secteurs industriels (papetiers, fabricants de panneaux) ont par ailleurs démontré la possibilité d'avoir des filières structurées à des prix compétitifs (même si le débat sociétal peut être complexe quant à la quantité et au coût des ressources biomasse mobilisables).

Les rendements énergétiques sont significatifs de 65 à 85%. Par ailleurs les prix considérés à l'heure actuelle (90 à 120 €/MWh), sont susceptibles de faire l'objet d'une réduction de coût par industrialisation.

Du point de vue des enjeux

> Les obstacles à la mise en œuvre ne sont pas nuls : manque de maturité technologique, échecs industriels nombreux, coûts encore élevés, objection sur la disponibilité des ressources.

Toutefois, la méthanation de syngaz fait l'objet de travaux de recherche et il n'y a pas de barrière technologique significative à l'émergence de cette filière. On peut penser que les conditions d'émergence

de ce type de projet sont moins limitantes que pour d'autres cas d'étude de la méthanation (qui prendrait en compte une électricité à 10€/MWh, ou une tonne de CO₂ à plus de 250€).

> La maîtrise industrielle (réduction des risques technologiques, massification possible des installations, à coûts et disponibilité maîtrisés) est encore en devenir mais pourrait émerger, notamment avec des dispositifs de soutien dédiés.

> Sous réserve de la mise en place d'un tarif similaire à celui existant pour le biométhane, l'émergence d'un marché peut se concrétiser rapidement et avec peu d'acteurs dans la chaîne de décision. Le business model est clair (« acheter du bois, vendre du gaz »).

> Vis-à-vis des externalités, la méthanation biologique se positionne comme une technologie robuste vis-à-vis des intrants, avec une plus grande flexibilité sur la qualité des gaz (goudrons, impuretés etc...). On mentionne toutefois des enjeux techniques et technologiques suivant :

- La sensibilité de la méthanation biologique au CO en grande quantité (inhibiteur de certaines réactions biologiques) ;
- Le gain de la méthanation biologique vs les conditions actuelles en méthanation catalytique (dont la phase d'épuration des goudrons);
- la capacité de la filière à être compétitive par rapport à de la méthanation catalytique sur des puissances supérieures à 20MW ;
- l'intégration thermique (la méthanation catalytique à haute température dégage de la chaleur réutilisable pour le procédé de gazéification).

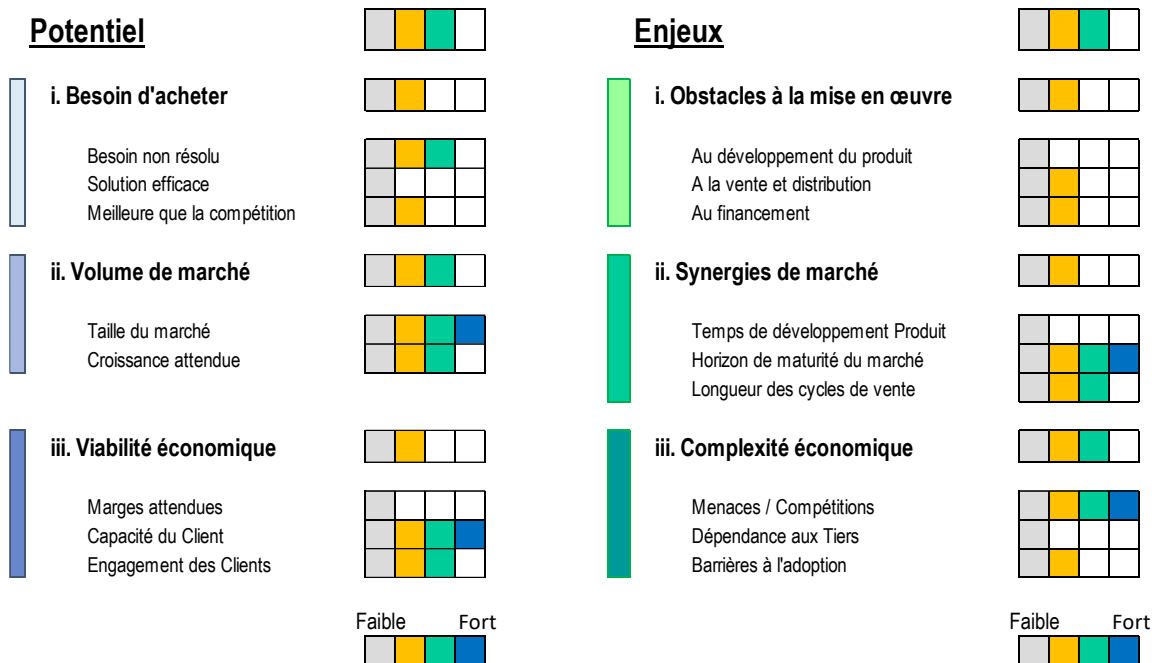
Dans le contexte actuel, la filière gazéification + méthanation catalytique a déjà atteint une certaine maturité (notamment avec des démonstrateurs comme GobiGas ou Güssing). Pour la version avec la brique méthanation biologique, bien que séduisante, la maturité est moindre, même si des démonstrateurs (Titan V par Terrawatt, Plainenergie avec ENOSIS) sont avancés, incluant le CO comme base carbonée.

Si cette promesse nécessite d'être validée sur le plan de pilote industriel, on notera que la méthanation biologique pourrait apparaître comme une solution de référence sur ce segment, et que sous réserve de réaliser les baisses de CAPEX annoncées, elle pourrait concurrencer la méthanation catalytique.

Potentiel élevé, enjeux importants mais raisonnablement accessibles, avantages concurrentiels crédibles, la méthanation de syngaz semble donc être un segment de développement pertinent pour la méthanation biologique.

6.2.2.3. Analyse du second segment : Décongestionnement de réseaux (électriques)

2/ Décongestionnement de réseaux électriques quand il n'est pas possible de tirer des lignes électriques & quand les réseaux de gaz sont présents



Source : RECORD,2020

Du point de vue du potentiel

> En 2019, 1,6% de l'électricité renouvelable en Allemagne fait l'objet de mesure d'abattement ('curtailment') sur 3 trimestres consécutifs. De fait, il existe des situations où la production d'énergie renouvelable (électrique) ne peut rencontrer de consommateurs. Le cas d'exemple Allemand concerne la dissymétrie entre les potentiels de production au Nord et les utilisateurs au Sud, pour lesquels tirer des lignes électriques n'est pas toujours faisable.

Avec l'essor des énergies marines renouvelables (et en particulier de l'éolien offshore de forte puissance) certains pays comme le Danemark ont des surplus conséquents d'énergie renouvelable à exporter

Le power to gas répond ici à un besoin très spécifique dans les cas où :

- Il y a un excès d'énergie renouvelable en production
 - Qui ne peut pas être consommé /stocké sur place
- ET il y a un besoin d'incorporer une certaine quantité d'énergie renouvelable dans le mix énergétique / transport (ou de décarboner le mix énergétique/transport)
- ET de nouvelles lignes électriques ne peuvent raisonnablement être mises en œuvre
- ET il existe un réseau gazier non saturé
 - ET le potentiel de transformation de l'électricité en H₂ est supérieur au taux acceptable localement par le réseau, et dans le cas général à 10 ou 20% en volume de gaz,
 - MAIS dans des proportions du reste suffisamment faible pour ne pas justifier un réseau H₂ dédié.

OU que le coût d'adaptation à l'injection de H₂ soit prohibitif.

Cela fait beaucoup de conditions, mais ce cas de figure existe déjà et est amené à se développer dans le futur. En ce sens, la méthanation (tant catalytique que biologique) répond à un besoin non résolu.

> L'injection de H₂ dans les réseaux est conditionnée à un taux maximal d'incorporation et à des adaptations de réseaux et des installations des utilisateurs. Un projet d'injection H₂ dans un réseau impacte donc l'ensemble des projets futurs potentiels en amont de celui-ci. La méthanation peut venir en support pour lever, au moins localement certaines contraintes d'injection de H₂. Il est envisageable que les gestionnaires de réseaux soient responsables de la conversion, et non les producteurs. Dans ce cas, des mécanismes économiques incitatifs traduisant l'intérêt collectif de la méthanation pourraient être mis en œuvre plus facilement (car plus facile à modéliser du point de vue de la concurrence et des règles applicables, en particulier Européennes).

> Les volumes de marché peuvent être significatifs

La production d'énergie renouvelable en Europe en 2020, était de 1 210 TWh électrique. Si toute l'Europe se comportait comme l'Allemagne, cela correspondrait à environ $1210 * 1,6\% = 19$ TWh à revaloriser en power-to-gas, soit l'équivalent de 2400 MWe (2,4 GW) de Power to gas⁵⁴.

Les projets de power to gas peuvent toutefois prendre la forme d'unités de quelques dizaines de MWe (en particulier car ce sont les lignes électriques secondaires qui peuvent être saturées), et donc compatible avec la méthanation biologique.

> Les utilisateurs étant des gestionnaires de réseaux, si les nombreuses conditions (économiques) nécessaires sont réunies, on peut considérer que la viabilité économique est considérée acquise pour les acteurs industriels de la filière, même si les marges attendues ne seront peut-être pas très élevées.

Du point de vue des enjeux

> L'obstacle principal reste la mise en place d'un financement. Même si le secteur énergétique a dans son ensemble besoin de valoriser cette électricité renouvelable, l'identification d'un Client atteignant une rentabilité de projet est difficile à concrétiser.

Des dispositifs spécifiques seront à mettre en place (appel à projets, contributions, tarif pour le SNG....) pour pouvoir établir un cadre économique permettant la mise en œuvre des projets de power to gas.

> Parce que de nombreuses conditions doivent être réunies, il est possible que l'horizon de marché soit lointain et que les cycles de ventes soient longs. Cela n'empêche pas la réalisation de quelques projets à court – moyen terme, sans pour autant voir un décollage de la filière.

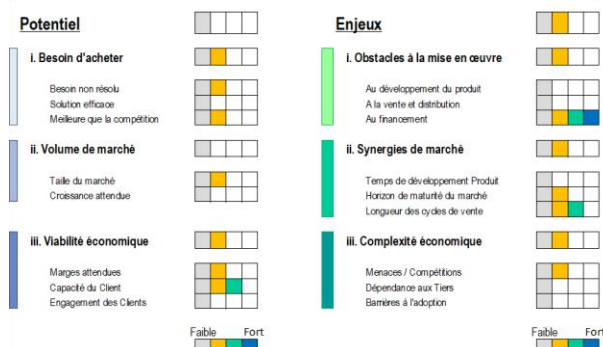
> Enfin, en attendant l'émergence de projets power to gas, il est possible que d'autres changements (nouvelles technologies, nouvelles organisations des réseaux électriques, nouveaux usages de l'énergie renouvelable) aient lieu, ceux-ci agissant comme autant de menaces ou d'opportunités sur les projets power-to-gas.

Avec un potentiel fort et des enjeux également forts, le segment du power-to-gas dans des conditions très particulières peut être un marché pertinent pour la méthanation biologique.

6.2.2.4. Analyse du troisième segment : Réduire les émissions de CO₂ des incinérateurs et des unités de traitement d'eau

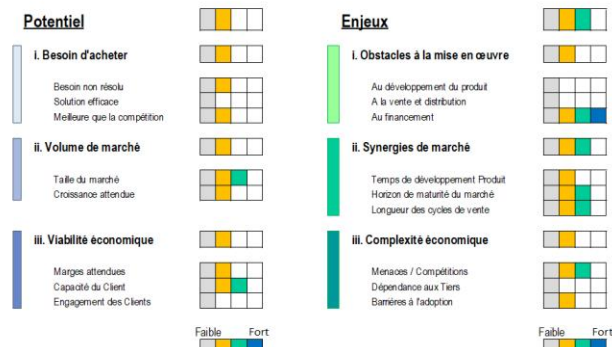
⁵⁴ A titre de comparaison, on rappelle que dans un article, Blanco et Al, (2018) estiment le potentiel du Power to Methane en Europe jusqu'à 546 GW à l'horizon 2050.

3a/ Réduire les émissions de CO2 des stations de traitement des eaux en produisant du gaz renouvelable



Source : RECORD, 2020

3b/ Réduire les émissions de CO2 des incinérateurs en produisant du gaz renouvelable



> Points communs potentiel et enjeux

Les deux sous-segments correspondent à une logique simple :

- ces installations produiront nécessairement du CO₂. Il n'est pas substituable ;
- il n'existe peu ou pas de solutions pour valoriser le CO₂ d'installations de types méthanisation des boues ou incinérateurs, qui restent des 'petits producteurs'.
- Les clients publics ne sont pas soumis à la concurrence et peuvent faire des choix volontaristes (traiter le CO₂ comme un déchet et payer pour son traitement). Il y a potentiellement une volonté d'être neutre en CO₂ et bien avant 2050.

La méthanation biologique peut répondre à ces enjeux.

> Différenciation entre les sous-segments

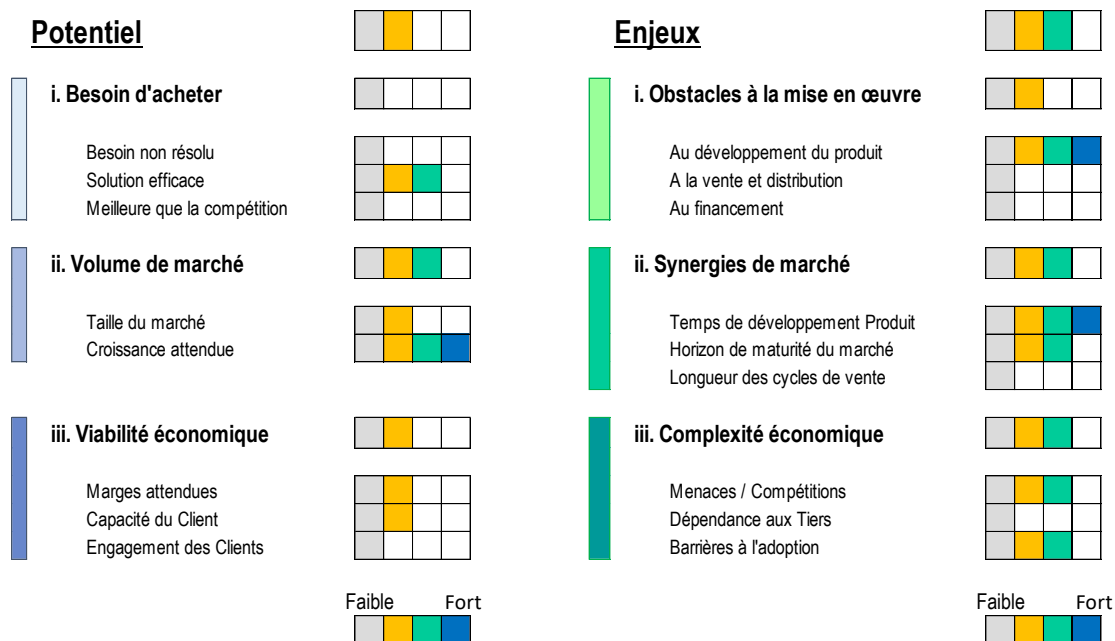
Le segment des STEP correspond à une niche de marché relativement étroite (peu d'unité et peu de croissance) mais avec du CO₂ concentré, donc facile à capter.

Le segment des incinérateurs est plus important en volume (et en croissance dans certains pays), mais avec des difficultés de captage du CO₂ plus importante (CO₂ dilué)

On notera que la méthanation biologique, si elle confirme sa capacité à traiter des flux potentiellement avec certaines impuretés, pourrait se prêter mieux que la méthanation catalytique pour cette application.

6.2.2.5. Analyse du quatrième segment : Augmenter marginalement la production de biométhane des unités de méthanisation par méthanation in-situ

4/ Augmenter marginalement la production de biométhane des unités de méthanisation par méthanation in-SITU



Source : RECORD,2020

> Du point de vue du potentiel

La méthanation in-situ ne répond pas à un besoin non résolu aujourd'hui, ce qui peut freiner son développement (il est plus simple et plus économique d'épurer par membrane ou par PSA, voire de revendre le CO₂ que de procéder à sa méthanation).

Cependant, parce qu'elle est peut se greffer sur le développement du biométhane, le potentiel de cette technologie est pertinent, et avec un potentiel de croissance important.

Avec des prix d'énergie électrique bas et des développements technologiques conséquents, elle pourrait permettre de réduire les coûts du biométhane.

> Du point de vue des enjeux

Des obstacles importants en matière de développement produit demeurent. Toutefois, les équilibres économiques pourraient être favorables à ce type de méthanation en pré-traitement avant épuration.

Des pistes de recherche sont proposées en Annexe 4 pour étudier la méthanation in-situ plus en détail.

6.2.2.6. Comparaison des cas et analyse

Les 6 segments sont ainsi comparés sur un axe « potentiel » et un axe « enjeux » dans le graphique ci-dessous :

Potentiel

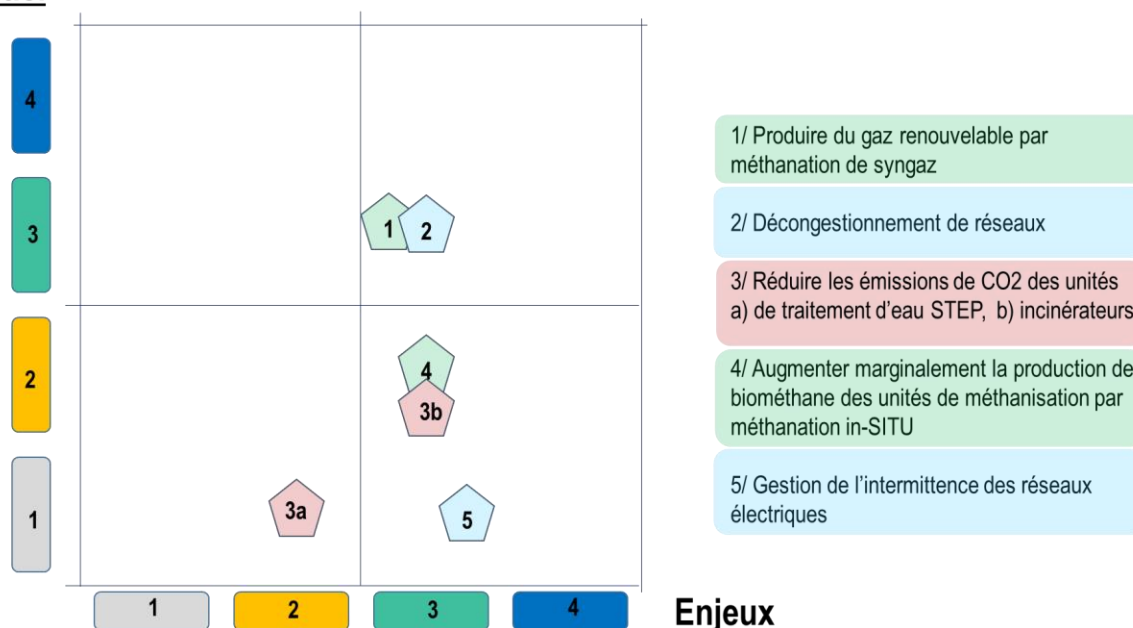


Figure 144 - Comparaison des potentiels et enjeux de l'émergence de chaque segment (RECORD,2020)

De cette comparaison, il ressort que :

- Sur certains segments, le potentiel de développement peut-être significatif et les enjeux sont important mais à priori maîtrisables;
- Les produits mettant en forme la technologie de la méthanation biologique peuvent être toutefois bien différents, soit par leur fonctionnalité, soit par leur taille, soit par leur adéquation avec un couple Client / Marché visé ;
- Certes il est nécessaire de réaliser des travaux de recherche pour résoudre les barrières technologiques, mais les enjeux sont plutôt de type marché, tel que i) la pertinence vis à vis besoin Client, ii) perspective réelle de baisse des prix et iii) la baisse spécifique des prix en méthanation biologique par rapport à d'autres technologies concurrentes ;
- La spécificité du type de clients est à prendre en compte. Pour un industriel soumis à une concurrence internationale, réaliser une opération de méthanation en payant le CO₂ à un prix élevé (250€/tCO₂) est une hypothèse peu réaliste face aux autres solutions possibles (électrification, changement des procédés, délocalisation, changement d'activité etc...). En revanche, pour une collectivité fonctionnant sur budget et avec des objectifs sociétaux non économiques, la possibilité de mise en œuvre du même type de projet, mais dans un contexte différent est possible, s'il n'existe pas d'autres alternatives technologiques ;

6.3. Feuille de route

6.3.1. Pistes de développements

Sur la base de la figure n°144, les objectifs à poursuivre dans le cadre de pistes de développement de la filière méthanation biologique résident dans l'augmentation des potentiels et la réduction des enjeux.

Du point de vue de la filière, des pistes de développements sont présentées ci-dessous (sans ordre de priorité, et de manière non exhaustive) :

6.3.1.1. D'un point de vue technologique

1. Poursuivre le développement de la filière méthanation de syngaz
 - Mettre au point des pilotes industriels (tel que Titan V, Plainergie) ;
 - Valider les 'attentes' du point de vue de la robustesse aux polluants ;
 - Valider ou invalider des avantages compétitifs vis-à-vis de la méthanation catalytique pour la méthanation de syngaz;
2. Poursuivre voire relancer l'étude et l'expérimentation de la méthanation in-situ (voir Annexe 4) :
 - en rétrofit d'unités de méthanisation existantes
 - sans espérer à court terme obtenir un gaz totalement épuré en CO₂
 - et avec une injection partielle de H₂ ;
3. Dans la perspective de réduire les CAPEX et OPEX, continuer les travaux de recherche visant à améliorer :
 - la productivité des réacteurs de méthanation ex-situ ;
 - le bilan énergétique (électrique) de la méthanation ex-situ ;
4. Maintenir une veille sur des moyens de production de H₂ hors électrolyse alcaline ou PEM, hors voie CH₄ dont notamment :
 - le H₂ naturel ;
 - les technologies d'électrolyse intégrées aux panneaux solaires ;
 - les électrolyseurs haute performances de nouvelle génération (type SOEC) ;

6.3.1.2. Technique et économique

1. Etablir un comparatif précis des avantages respectifs de la méthanation biologique et de la méthanation catalytique :
 - vis-à-vis des polluants acceptables en entrée (ou de la nécessité de purifier le H₂ et le CO₂) ;
 - vis-à-vis des performances énergétiques et exergetiques (ie en valorisant la chaleur en fonction du niveau de température) ;
 - vis-à-vis des CAPEX à moyen et long terme ;
2. Repositionner la méthanation par rapport à d'autres filières de CCUS.
 - Il existe peu d'information de synthèse disponible sur les différentes filières technologiques de valorisation du CO₂ ;
 - Etudier le coût complet en CO₂ (de la capture à la réutilisation) ;
 - Participer aux analyses de cycle de vie orientée CO₂ ;
3. Etudier les projets de power-to-gas dans une perspective d'intégration énergétique (et de la valorisation de la chaleur)

6.3.1.3. Aspects organisationnels et réglementaires

1. Améliorer la visibilité des gaz renouvelables du point de vue réglementaires :
 - sur le traitement des émissions de CO₂ des unités biogaz et sur le statut du bioCO₂ ;
 - sur le gaz naturel de synthèse ;
2. Améliorer le partage d'information entre gestionnaire de réseaux électriques et gaziers pour identifier les opportunités de projets de power-to-gas ;
3. Pour les porteurs de technologie en méthanation: mieux cerner leurs marchés potentiels et probablement diversifier leurs catalogues de solution (hors méthanation) en attendant l'émergence du marché.

6.3.2. Perspectives

6.3.2.1. Un horizon temporel assez lointain

Une chronologie très simplifiée de la filière peut être lue ci-dessous :

- **2006** : Dépôt du premier brevet de Mets (Université de Chicago), comme fondation scientifique à la société Electrochaea quelques années plus tard ;
- **2010** : Travaux de recherche fournis sur la méthanation biologique d'abord IN-SITU, puis EX-SITU) de Luo et Angelidaki au DTU (Danemark) ;
- **2016** : Pilote significatif au travers du projet Biocat de Electrochaea ;
- **2020** : Projet commercial de Viessman/MicrobEnergy auprès de LIMECO (Suisse, 2,5MWe d'électrolyseur) ;

Ainsi en 2020, il existe des premiers projets commerciaux, plusieurs fournisseurs de technologies et un certain nombre d'unités 'pilotes' à des échelles allant du laboratoire au pilote industriel (TRL >8) .

Du point de vue technologique et technique, la filière est relativement mature dans la compréhension des phénomènes et des enjeux. En revanche, au niveau marché, il y a encore un écart important entre les besoins des Clients et ce que peut offrir la technologie.

Si de nouvelles avancées scientifiques peuvent toujours permettre d'envisager une amélioration des performances (coûts, rendement etc...), il n'y a pas d'attentes fortes à ce jour pour lever des verrous qui permettraient l'accès au marché.

Le frein à la diffusion de la méthanation biologique est plutôt dans l'absence en 2020 de conditions de marchés à savoir:

- Electricité dé-carbonée bon marché ;
- Valorisation du traitement du CO₂ ;
- Rehausse du prix du gaz ;
- Statut du SNG ;
- Problèmes de congestion réseaux ;

Il est difficile de pouvoir prédire l'émergence de ces conditions de marché.

Ainsi si le power-to-gas est régulièrement évoqué comme une solution d'avenir, c'est généralement à un horizon post 2030/2035.

Sauf modification rapide de ces conditions de marchés, il semble difficile de voir émerger une activité commerciale robuste dans les 5 prochaines années.

Toutefois, sous l'impulsion des acteurs scientifiques, des entrepreneurs et des gestionnaires de réseaux de gaz, il est fort possible de voir des projets de démonstrations émerger. Ces projets permettront essentiellement d'améliorer la connaissance scientifique, de fournir des éléments en matière de baisse

des CAPEX et de retour d'exploitation et de soutenir l'activité d'entreprises innovantes, en attendant un contexte plus favorable.

6.3.2.2. Estimation des tailles de marché

Ce paragraphe vise à présenter quelques ordres de grandeurs en lien avec le potentiel de marché, à titre informatif.

Hypothèses :

- Durée annuelle de fonctionnement 8000 h/an
- Rendement méthanation : 50% en PCS sur l'énergie électrique en entrée de système
- CAPEX : 625 €/kWCH₄ pour la méthanation seule (à terme)
- CAPEX : 1000 €/kWe pour le power to gas (à terme)
- Pouvoir calorifique du déchet : 2,3 MWh PCI /t
- Emission de CO₂ d'une tonne de déchets : 1tCO₂/t déchets (entre 0,7 et 1.2 selon le GIEC)
- Consommation de CO₂ en power-to-gas : 0,1 tCO₂ / MWe

1/ Produire du gaz renouvelable par méthanation de syngaz

En France, le potentiel estimé dans l'étude ADEME 2050 est de 40 à 148 TWh PCS de gaz naturel de synthèse d'origine gazéification de biomasse (ou de déchets), soit en « hypothèse basse » de 5 000 MW PCS, d'où un montant de CAPEX cumulé de 3125 M€.

2/ Décongestionnement de réseaux

En 2019, 1,6% de l'électricité renouvelable en Allemagne fait l'objet de mesure d'abattement ('curtailment') sur 3 trimestres consécutifs. En parallèle, la production d'énergie renouvelable en Europe en 2020, était de 1 210 TWh électrique.

Si toute l'Europe se comportait comme l'Allemagne, cela correspondrait à environ $1210 * 1,6\% = 19$ TWh à revaloriser en power-to-gas, soit l'équivalent de 2420 MWe de Power to gas représentant, à terme, un CAPEX de 2420 M€.

3/ Réduire les émissions de CO₂ des incinérateurs et des STEP

Scarlat et al (2018) indiquent 512 incinérateurs en Europe, avec un potentiel supplémentaire de 248 unités, et représentant 96 Mt de déchets incinérés (en 2016), soit environ 96 Mt de CO₂ émis annuellement qui pour être valoriser intégralement en méthanation nécessiterait un apport de 1 200 MWe, soit un CAPEX en power-to-gas de 1200 M€.

Le potentiel des STEP semble significativement inférieur.

Si on estime en France le potentiel maximal de biométhane issue de STEP à 0,5 TWh/an (ADEME, 2014), avec un ratio calculé dans le cadre des études de faisabilité, le potentiel de SNG est de l'ordre de 150 GWh de SNG. Ramené aux émissions de CO₂ évitées, il s'agit d'une vingtaine de MW PCS à installer (et donc un CAPEX de l'ordre quelques dizaines de M€) pour la France

4/ Augmenter marginalement la production de biométhane des unités de méthanisation par méthanation in-SITU

La capacité d'injection de biométhane en file d'attente fin 2019 en France était de 24 TWh/an environ, dont 56% par des unités agricoles⁵⁵. Certains acteurs de la filière ont annoncé un objectif de 30% de gaz renouvelable en 2030, le potentiel réel pourrait être supérieur.

Si l'on retient 40 TWh de biométhane injecté et une amélioration de 5% de la production, le potentiel pour la méthanation In-SITU est de 2 TWh, soit ~ 250 MW PCS. Correspondant à une puissance électrique installée de 500 MWe. Pour un CAPEX modifié (de l'ordre de 1000 €/kWe comptant l'électrolyseur de petite puissance et la modification du méthaniseur), le montant est de l'ordre de 500 M€ (dont une grande partie pour l'électrolyseur).

6.3.2.3. Recommandations

1. Pour les porteurs de projets et innovateurs

En matière de perspective, il est possible que l'émergence d'un marché commercial stable pour la méthanation et en particulier la méthanation biologique prenne encore du temps. Cette attente est possible pour les institutions académiques, mais difficilement soutenables pour les entreprises privées.

Afin de surmonter cette période, on pourra encourager les développeurs de technologies à :

- bien étudier les segments de marché dans lesquelles ils souhaitent se développer ;
- évaluer les potentielles retombées de leurs travaux dans des domaines connexes (hors méthanation biologique) ;
- arriver rapidement à une solution fonctionnelle, résolvant un besoin particulier d'un utilisateur mieux que les autres ;
- maîtriser les frais de développements et éviter les croissances trop rapides (par exemple en réponse à des appels d'offre) qui ne pourraient être soutenues par une activité commerciale stable ;

3 segments seraient à prioriser dans cette optique :

- 1) la valorisation du CO₂ des stations de traitement des eaux sur le modèle du projet LIMECO (mais nécessite un financement spécifique). Il s'agit toutefois d'un segment de marché assez étroit en volume.
- 2) la filière biométhane par gazéification (mais nécessite un tarif spécifique). En France, cette filière est mentionnée dans la PPE, mais son avènement n'est pas encore d'actualité.
- 3) la filière power –to-gas, sur des cas d'applications précis à relever avec les gestionnaires de réseaux gaziers et électriques, avec probablement plus de cas d'application dans les pays avec un fort taux d'énergies renouvelables intermittentes.

2. Pour les scientifiques et académiques

- 1) La faible diffusion de l'hydrogène gaz dans la phase liquide apparaît comme le verrou scientifique principal. Il nous paraît pertinent de développer des travaux de recherche sur ces thèmes pour améliorer la productivité et réduire les CAPEX.
- 2) La méthanation in-situ peut être une solution pertinente, plus économique que l'injection de H₂ en direct dans les réseaux de gaz. Elle est néanmoins confrontée à un verrou technologique (les faibles transferts) et à des difficultés pratiques (une amélioration du contrôle des digesteurs, la

⁵⁵ Pour rappel, la PPE prévoit un mix gazier comportant, en 2023, comportant 350 TWh de gaz naturel.

gestion d'hydrogène sur site). Il serait intéressant de poursuivre des études et pilote de démonstration tels que menés par l'université de Aarhus (Danemark) ou SouthWales (UK).

- 3) En matière de diffusion également, les travaux de méthanation en base CO mériteraient également des études approfondies dans le cadre du développement d'une filière pyrogazéification.
- 4) Par ailleurs, l'étude d'autres procédés biologiques connexes de valorisation du CO₂, mais répondant plus aux conditions de marchés (électro-méthanogénèse, production de composés spécifiques mais à plus forte valeur ajoutées) pourraient être une suite naturelle des recherches en méthanation biologique.

3. Pour les pouvoirs publics

- 1) Afin de préparer au mieux les grandes transformations de nos pays et de leurs réseaux énergétiques, il est important de pouvoir donner de la visibilité sur les filières de demain et notamment sur les sujets tels que le prix futur du CO₂ ou les futures obligations des acteurs économiques en matière de réduction des émissions de GES.
- 2) Par ailleurs, s'il est important de pouvoir soutenir une filière technologique émergente comme la méthanation biologique, il sera particulièrement sain d'offrir une visibilité long terme aux acteurs s'engageant dans la démarche ou à défaut de communiquer sur l'absence de soutien de certaines filières, afin d'éviter de soutenir au mauvais moment et/ou pas assez des filières qui pourraient être condamnées par la suite par absence de marché.

4. Pour les industriels

- 1) La méthanation constitue une des filières les plus matures pour la valorisation du CO₂ (CCUS). La méthanation biologique est piste intéressante, de part sa robustesse annoncée vis-à-vis de la faible pureté du CO₂ entrant.
- 2) Si les industriels utilisent des procédés qui ne peuvent pas réduire leurs émissions de CO₂ (par substitution de vecteur énergétique, par modification de procédé ou autre), alors ceux-ci doivent se préparer à devoir assumer dans le futur le coût du CO₂ émis.
- 3) La méthanation biologique peut constituer une voie intéressante pour faire réintégrer le CO₂ dans l'économie, pour des unités de petite taille industrielle.

5. Pour les gestionnaires de réseaux

Les gestionnaires de réseaux gaziers sont très volontaristes dans la promotion des gaz renouvelables. Dans le cadre de cette étude, on notera la recommandation suivante :

- 1) Faciliter l'échange d'informations entre gestionnaires de réseaux électriques, gaziers et entre porteurs de projets permettra de faire apparaître les besoins non satisfaits en matière de décongestionnement et les opportunités de projets.

6.3.2.4. Pistes d'actions de recherche

PISTES D' ACTIONS DE RECHERCHE POUR LA REDUCTION DES COUTS DU BIOMETHANE PAR METHANATION BIOLOGIQUE IN-SITU

- **Introduction**

La méthanation biologique est une technologie émergente visant à convertir le CO₂ et H₂ en CH₄ et eau. Mi 2020, on recense 30 projets et une dizaine de porteurs industriels, ainsi que quelques projets commerciaux, le dernier étant une unité de 2.5MWe valorisant le CO₂ d'un flux de biogaz issu d'une station de traitement des eaux (méthanisation) en Suisse (Client = LIMECO).

La technologie peut être mise en œuvre selon plusieurs modalités :

- en voie IN-SITU, il s'agit de modifier les consortia biologiques des digesteurs pour que ceux-ci puisse transformer du H₂ excédentaire et du CO₂ en CH₄. Il s'agit d'un procédé complexe due aux interactions en jeux.
- en voie EX-SITU, on réalise la transformation dans un réacteur dédié. C'est cette voie qui est la plus développée du point de vue industriel.

Nos études sur le potentiel d'émergence de la méthanation biologique ont permis d'évaluer plusieurs segments de marché pertinents, ainsi que certaines pistes difficilement viables économiquement.

Parmi les pistes, la voie IN-SITU, bien que complexe et peu mature paraît prometteuse en vue d'une baisse des coûts. La méthanation IN-SITU a été étudiée notamment à partir des années 2010 par les équipes de recherche de DTU (Luo et Angelidaki). A cause de sa complexité, de nombreux acteurs industriels se sont tournés vers la méthanation EX-SITU, avec toutefois des coûts qui semblent prohibitifs pour de nombreuses applications. Toutefois, nos études internes montrent qu'il semble peu possible de réduire les coûts de la filière biométhane par épuration de biogaz en méthanation EX-SITU.

Ce document présente l'opportunité d'étudier des axes pour poursuivre les études sur la méthanation biologique IN-SITU.

- **Contexte**

La capacité d'injection de biométhane en file d'attente fin 2019 en France était de 24 TWh/an environ, dont 56% par des unités agricoles⁵⁶ et pour une production de 1,2 TWh. Certains acteurs de la filière ont annoncé un objectif de 30% de gaz renouvelable en 2030, le potentiel réel pourrait être supérieur.

Si l'on retient 40 TWh de biométhane injecté à moyen terme et une amélioration de 15% de la production, le potentiel pour la méthanation In-SITU est de 6 TWh, sans consommation de ressource excédentaire, et à un coût pouvant être compétitif.

L'intérêt de la méthanation IN-SITU réside dans la possibilité de convertir des unités existantes à la méthanation avec à moyen/long terme, des coûts potentiellement très bas. (Jensen et al, 2017).

Des opérations de démonstration sur site industriel ont été réalisées. Si les attentes étaient élevées, les résultats ont été en deçà des attentes (faible taux de conversion du H₂ dans le digesteur), possiblement par manque de connaissance des mécanismes de diffusion du H₂ et au vu de la courte durée de l'expérimentation.

⁵⁶ Pour rappel, la PPE prévoit un mix gazier comportant, en 2023, comportant 350 TWh de gaz naturel.

- **Principe d'une unité de méthanisation améliorée**

On considère une unité de méthanisation injectant 200 Nm³/h (avant optimisation)

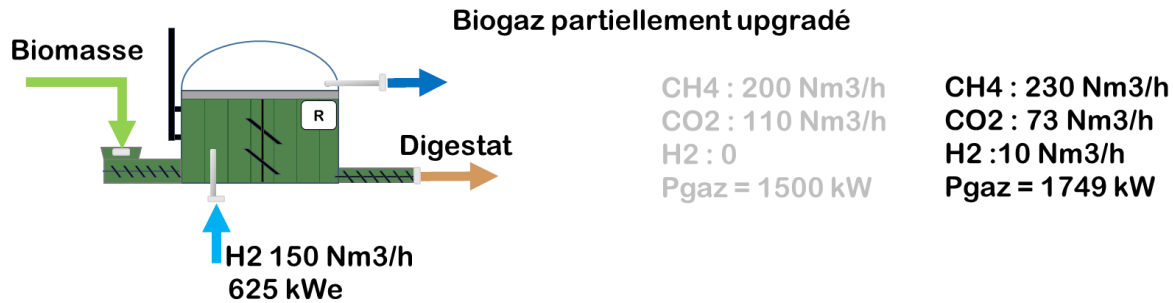


Figure 145 - Schéma de principe (RECORD,2020)

L'hydrogène issu d'un électrolyseur est injecté dans le méthaniseur (axe de recherche n°1). La réaction de méthanation se produit dans le digesteur et dégage de la chaleur permettant une économie de biogaz (à quantifier, axe de recherche n°2). Les conditions opératoires (pH et AGV) sont maintenues opérationnelles, possiblement via une instrumentation et des protocoles automatisés (axe de recherche n°3).

En sortie de méthaniseur, le biogaz partiellement épuré en CO₂ contient encore du H₂. Les conditions de diffusion du H₂ dans la phase liquide ont été optimisées (axe de recherche n°1bis), et on étudie la possibilité d'injecter ce gaz en mélange dans le réseau (axe de recherche n°4).

- **Aspects économiques**

Les aspects suivants sont à étudier :

Coûts additionnels

- Coût de production de l'hydrogène (CAPEX et OPEX d'un électrolyseur ou coût de livraison sur site) et de stockage temporaire ;
- surcoût d'injection de H₂ ;
- Coût de monitoring ;

Bénéfices additionnels

- Production de biométhane additionnel ;
- Réduction des OPEX en traitement du CO₂ ;
- Réduction des émissions de CO₂ ;
- Réduction des dépenses de chauffage des digesteurs (méthanation exothermique, et éventuellement par récupération de chaleur sur l'électrolyseur) ;
- Amélioration de la productivité des réacteurs (cas de monitoring) ;
- Potentiel de baisse de coûts du biométhane ;

Autres bénéfices

- Possibilité d'intégrer des énergies renouvelables locales sans congestion de réseaux
- Possibilité de traiter du CO₂ additionnel (provenant d'autres sources), et peu purifié.

Au-delà des aspects de recherche, la faisabilité économique dépendra de la relation entre le coût du H₂ et le coût du CH₄. On peut envisager l'intégration d'énergie renouvelable locale (PV, éolien), pour quelques MWe, possiblement sur l'exploitation agricole, et sans coûts supplémentaires (conversion DC/AC, coûts de réseaux), donc possiblement très compétitifs.

Sous réserve d'effets d'échelle, la méthanation In-Situ peut apparaître comme compétitive avec le power-to-gas (par injection de H₂ dans les réseaux de gaz) et sans limite d'incorporation de H₂.

- **Axes de R&D proposés**

La méthanation IN-SITU est une voie technologie plus complexe mais potentiellement plus pertinente (du point de vue énergétique et économique) à long terme. Les axes de recherche proposés sont :

- Axe 1 - Injection du H₂ dans les réacteurs existants et optimisation de la diffusion en phase liquide
- Axe 2 - Etude de l'intégration thermique et des gains associés
- Axe 3 - Maintien des conditions opératoires, possiblement par un monitoring dédié
- Axe 4 - Etude de l'injection d'un mélange de gaz (avec H₂)

En parallèle, il semble pertinent d'étudier l'électrolyse in-situ

- Axe 5 - Electrolyse in-situ

- **Bibliographie**

- RECORD (F. Michel, P. Pré, K. Hubert), Biométhanation par injection de H₂, étude de l'état de l'art et du potentiel d'émergence, 2020
- Jensen et al., Venturi-type injection system as a potential H₂ mass transfer technology for full-scale in-situ biomethanation», 2017;
- Luo et al, «Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor», 2012;
- Luo et al, «Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H₂: process performance and microbial insights», 2013;
- Tartakovsky et al., «Electrolysis-enhanced co-digestion of switchgrass and cow manure» 2011.

PISTES D' ACTIONS DE RECHERCHE POUR L'INTEGRATION DE LA GAZEIFICATION HYDROTHERMALE ET DE LA METHANATION BIOLOGIQUE

• Contexte

La gazéification hydrothermale est une technologie permettant la transformation et la séparation de matière organique en méthane, H₂, CO₂, eau, matières minérales et perméat.

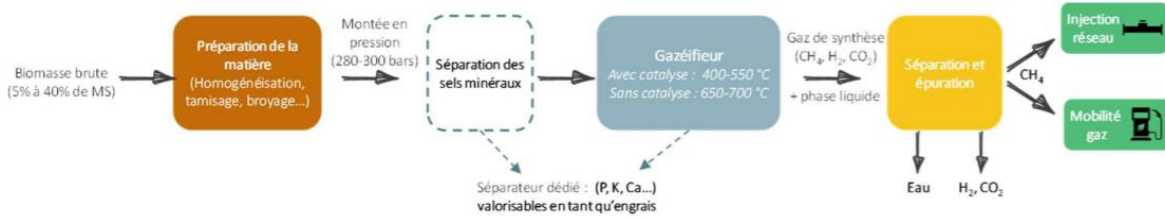


Schéma de principe, source GRTgaz et ENEA (2019)

La réaction est réalisée en présence d'eau, à forte pression et forte température.

Complémentaire à la méthanisation, elle vise à adresser certains substrats tels que les digestats ou les boues d'épuration. Des auteurs estiment le potentiel à l'horizon 2050 à au moins 58 TWh, pouvant monter jusqu'à 138 TWh.

Il s'agit d'une technologie émergente (TRL jusqu'à 7) mais développée par plusieurs acteurs et soutenue par la communauté scientifique et industrielle.

Par ailleurs, l'état de l'art de la méthanation biologique révèle que :

- les archées responsables de la réaction de transformation de l'hydrogène et du CO₂ en méthane sont susceptibles d'exister à des pressions élevées, et jusqu'à 100 bar ;
- la diffusion de l'hydrogène gaz dans l'eau est favorisée à haute pression ;

Dès lors, il semble pertinent d'étudier le potentiel de la méthanation biologique haute pression couplé à la gazéification hydrothermale. L'enjeu est d'apporter une brique complémentaire pour rendre la gazéification hydrothermale neutre en CO₂.

• Axes de R&D proposés

Dans cette perspective, on pourra s'intéresser aux éléments suivants :

- Revue de la composition du syngaz en sortie de réacteur et avant épuration, selon les technologies, substrats et conditions de fonctionnement ;
- Revue des conditions de fonctionnement d'un réacteur biologique pressurisé de type méthaneur par voie biologique adapté aux conditions de fonctionnement : choix d'une technologie de réacteur, choix entre microorganismes sélectionnés ou entraînés, dimensionnement préliminaire du réacteur ;
- Etude et dimensionnement de l'apport en hydrogène pour le réacteur de méthanation (vs hydrogène disponible in-situ) ;
- Analyse de la pertinence technique, économique, énergétique et environnementale et choix d'une pression de travail la plus adaptée, y compris pour tenir compte des pressions d'injection sur les réseaux ;
- Bilan économique et environnemental de la solution ;

- **Bibliographie**

- ENEA, GRTGaz: Potentiel de la Gazéification Hydrothermale en France, 2019”
- RECORD (F. Michel, P. Pré, K. Hubert), Biométhanation par injection de H₂, étude de l'état de l'art et du potentiel d'émergence, 2020
- Pappenreiter et al, 'Development of a simultaneous bioreactor system for characterization of gas production kinetics of methanogenic archaea at high pressure', 2019

7. Bibliographie

1. Abbas et al., «Hydrogen production by methane decomposition,» 2009.
2. ADEME. «Réaliser une unité de méthanisation à la ferme .» 2019.
3. Agneessens et al., «In-situ biogas upgrading with pulse H₂ additions: the relevance of methanogen adaption and inorganic carbon level.» 2017.
4. —. «Parameters affecting acetate concentrations during in-situ biological hydrogen methanation.» 2018.
5. Alemany et al. « Syngas biomethanation: state-of-the-art review and perspectives, Biofuels, bioporducts and biorefining, .» 2018.
6. Alfaro et al. «evaluation of process performance, energy consumption and microbiota characterization in a ceramic membrane bioreactor for ex situ biomethanation of H₂ and CO₂.» 2018.
7. Alitalo et al., «Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in a fixed bed bioreactor.» 2015.
8. Anji Reddy Mareddy, . «Technology in EIA.» 2017.
9. Aryal N. et al., « An overview of microbial biogas enrichment.» 2018.
10. Bassani et al, . «Biogas upgrading via hydrogenotrophic methanogenesis in two-stage continuous stirred tank reactors at mesophilic and thermophilic conditions. .» 2015.
11. Bassani et al., «Hydrogen assisted biological biogas upgrading.» 2017.
12. —. «In-situ biogas upgrading in thermophilic granular UASB reactor : key factors affecting the hydrogen mass transfer rate.» 2016.
13. —. «Optimization of hydrogen dispersion in thermophilic up-flow reactors for ex situ biogas upgrading.» 2017.
14. Benjaminsson et al., «Power-to-gas – a technical review.» 2013.
15. Bouchaib. «Analyse et étude comparative des performances hydrodynamiques et de transfert de matière gaz/liquide dans trois types de réacteurs polyphasiques : Colonnes à bulles, Airlift rectangulaire et Emulsair,» 2006.
16. Bugante et al, . «.Methane Production from Hydrogen and Carbon Dioxide and monoxide in a column bioreactor of thermophilic methanogens by Gas Recirculation.» 1989.
17. Burkhardt. «Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in an anaerobic three-phase system.» 2015.
18. Burkhardt et al, . «Methanation of hydrogen and carbon dioxide.» 2013.
19. Carlos E. Gómez-Camacho et al. «Energy Sustainability Analysis (ESA) of Energy-Producing processes: a case study on distributed H₂.» 2019.
20. Chandolias et al. «Floating Membrane Bioreactors with high Gas hold-up for Syngas to bioemthane conversion.» 2019.
21. Crouzet et al, . «Hydrothermal Steel Slag Valorization-Part II: Hydrogen and Nano-Magnetite Production .» 2018.
22. David. «Advances in alkaline water electrolyzers: A review.» 2019.
23. Davis Rusmanis. «Biological hydrogen methanation systems – an overview of design and efficiency.» 2019.
24. Demirocak. «Hydrogen Storage Technology.» 2016.
25. Deublein, D., Steinhäuser, A. «Biogas from Waste and Renewable Resources.» 2010.
26. EBA . «Statistical Report.» 2018.
27. El Mashad. «Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure.» 2004.
28. Flamant et al. «Hydrogen from SolarThermal Energy: High Temperature Solar Chemical Reactor for Co-production of hydrogen and carbon black from natural gas cracking Final Report.» 2011.
29. Gautier et al. «Direct decarbonization of methane by thermal plasma for the production of hydrogen and high value-added carbon black.» 2017.
30. Gerhard et al. «Improved growth and methane production conditions for Methanobacterium thermoautotrophicum.» 1993.

31. Gestionnaires de réseaux de gaz,. «Conditions techniques et économiques d'injection d'hydrogène dans les réseaux de gaz naturel.» Juin 2019.
32. Ghimire et al. «Dark fermentative biohydrogen production from organic waste and application of by-products in a biorefinery concept.» 2015.
33. Goetz et al. «Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review.» 2016.
34. Guandalini et al. «Comparative assessment and safety issues in state-of-the-art hydrogen production technologies.» 2016.
35. Guiot et al, . «Potential of Wastewater-Treating Anaerobic Granules for Biomethanation of Synthesis Gas.» 2011.
36. Guiot et al,. «Compared performance of trickle-bed and fluidized bed bioreactors for syngas bio-upgrading into RNG.» 2017.
37. Gupta. «Hydrogen Storage , Distribution and Cleaning Study in collaboration with AGA AB.» 2017.
38. Halfenbradt et al,. «Power-to-Gas by Biomethanation– From Laboratory to Megawatt Scale.» 2017.
39. IRENA, . «Renewable Capacity Statistics 2016.» 2017.
40. Jee et al. «Production from H₂ and CO₂ by Methanobacterium thermoautotrophicum in a fixed-bed reactor.» 1988.
41. Jensen et al, . « In silico screening of venturi designs and operational conditions for gas-liquid mass transfer applications.» 2019.
42. —. «Venturi-type injection system as a potential H₂ mass transfer technology for full-scale in-situ biomethanation.» 2017.
43. JF. Tarascon. 2011.
44. Jiang et al. «Quantifying the percentage of methane formation via acetoclastic and syntrophic acetate oxidation pathways in anaerobic digesters.» 2018.
45. Joost. « State-of-the art CAPEX data for water electrolyzers, and their impact on renewable hydrogen price settings.» 2019.
46. Kimmel et al,. «Performance of trickle-bed bioreactors for converting synthesis gas to methane.» 1991.
47. Klasson et al. «Methane production from synthesis gas using a mixed culture of *R. rubrum* M. barkeri, and *M. formicicum*.» 1990.
48. Klasson et al,. «Bioconversion of synthesis gas into liquid or gaseous fuels.» 1992.
49. Kougiyas et al,. «Ex-situ biogas upgrading and enhancement in different reactor systems.» 2017.
50. L. Schlapbach & A. Züttel,. « NATURE, 414, 2001, 353-358.» 2001.
51. Labanca (Petrobras). «Carbon Black and hydrogen production analysis.» 2019.
52. Lai et Al. «Hydrogen Storage Materials for Mobile and Stationary Applications: Current State of the Art .» 2015.
53. Lardon,. «Prés. Powerstep Conference (Electrochea).» Munich, 17 Mai 2017.
54. Lecker et al,. «Biological hydrogen methanation – A Review.» 2017.
55. Lee et al, . «Biological conversion of CO₂ to CH₄ using hydrogenotrophic methanogen in a fixed bed reactor.» 2012.
56. Liu et al,. «Hydrogen and methane production from Household solid waste in the two stage fermentation process.» 2006.
57. Liu, Y., Whitman, W.B. «Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of the methanogenic archaea.» 2008.
58. Luo et al,. «Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor.» 2012.
59. Luo et Angelidaki. «Hollow fiber membrane based H₂ diffusion for efficient in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor. .» 2013.
60. —. «Integrated Biogas Upgrading and Hydrogen Utilization in an Anaerobic Reactor Containing Enriched Hydrogenotrophic Methanogenic Culture.» 2012.
61. Luo et Angelidaki, . «Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H₂: process performance and microbial insights. .» 2013.
62. Marcelo Carmo et al. «A comprehensive review on PEM water electrolysis.» 2013.
63. Martin et al,. «A Single-Culture Bioprocess of Methanothermobacter thermoautotrophicus to Upgrade Digester Biogas by CO₂-to-CH₄ Conversion with H₂.» 2013.
64. Megret et al, . «Production de dihydrogène à partir de déchets, Etude RECORD.» 2015.

65. Moletta. «la méthanisation.» 2017.
66. Mulat et al., «Exogenous addition of H₂ for an in situ biogas upgrading through biological reduction of carbon dioxide into methane.» 2017.
67. Niermann M et al. «Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) Assessment based on chemical and economic properties .» *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019.
68. Pavlostathis et Giraldo-Gomez,. «Kinetics of Anaerobic Treatment.» 1991.
69. Peillex et al. «Growth of *Methanococcus thermolithotrophicus* in batch and continuous culture on H₂ and CO₂: influence of agitation.» 1988.
70. Prinzhofer et al. «Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bouarakebougou (Mali).» 2018.
71. Rachbauer et al., «Biological biogas upgrading capacity of a hydrogenotrophic community in a trickle-bed reactor.» 2016.
72. —. «Characteristics of adapted hydrogenotrophic community during biomethanation.» 2017.
73. «Rapport Final Power-to-Gas via Biological Catalysis (P2G-Biocat).» 5 Avril 2017.
74. Regueiro et al., «Methane Production from Hydrogen and Carbon Dioxide and microbial community structures.» 2012.
75. RICOUL. «Association d'un procédé de gazéification avec une pile à combustible haute température pour la production d'électricité à partir de biomasse.» 2016.
76. Rittman et al., «Essential prerequisites for successful bioprocess development of biological CH₄ production from CO₂ and H₂.» 2015.
77. —. «Kinetics, multivariate statistical modelling, and physiology of CO₂-based.» 2018.
78. S. OBARA. «Energy and exergy flows of a hydrogen supply chain with truck transportation of ammonia or methyl cyclohexane.» 2019.
79. Säck et al. «High temperature hydrogen production: Design of a 750 KW demonstration plant for a two steps thermochemical cycle.» 2016.
80. Sapountzi et al, . «Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas, .» 2017.
81. Sarker et al. «Overview of recent progress towards in-situ biogas upgradation techniques.» 2018.
82. Savas et al., «Biological methanation of CO₂ in a novel biofilm plug-flow reactor: A high rate and low parasitic energy process.» 2018.
83. Seifert et al, . «Microbial Reefs in the Black Sea Fueled by Anaerobic Oxidation of Methane.» 2002.
84. Seifert et al., «Analysis of process related factors to increase volumetric productivity and quality of biomethane with *Methanothermobacter marburgensis*.» 2014.
85. Sipma et al. *Carbon monoxide conversion by anaerobic bioreactor sludges*. 2003.
86. Tartakovsky et al., «Electrolysis-enhanced co-digestion of switchgrass and cow manure.» 2011.
87. Thauer et al, . «Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation.» 2008.
88. Thema et al., «Biological CO₂-Methanation: An Approach to Standardization.» Mai 2019.
89. Timmers et al., *Metabolism and Occurrence of Methanogenic and Sulfate-Reducing Syntrophic Acetate Oxidizing Communities in Haloalkaline Environments*. 2018.
90. Valente et al. «Life cycle sustainability assessment of hydrogen from biomass gasification, .» 2019.
91. Vigneron et al. «Effect of ammonia on the methanogenic diversity and activity in simulated MSW bioreactor landfills.» 2007.
92. Voelklein. «Biological methanation: Strategies for in-situ and ex-situ upgrading in anaerobic digestion.» 2019.
93. Westman S. et al. «Biomethanation in a Semi-Continuous Reverse Membrane Bioreactor (RMBR), .» 2016.
94. Williams et al., «Integrative modeling of gene and genome evolution roots the archaeal tree of life.» 2017.
95. Xu et al. «High-rate hydrogenotrophic methanogenesis for biogas upgrading: the role of anaerobic granules.» 2015.
96. Zabranska et al. «Bioconversion of carbon dioxide to methane using hydrogen and hydrogenotrophic methanogens.» 2017.

97. Zamani et al. «Modeling and optimization of carbon dioxide methanation via in situ hydrogen generated from aluminum foil and alkaline water by Box–Behnken design.» 2018.

8. Listes des figures

Figure 1 – Le biogaz, du substrat d'origine à sa valorisation, source RECORD, 2020	9
Figure 2 - Evolution de la puissance électrique installée en base biogaz – Source : International Renewable Energy Agency (IRENA , 2017).....	10
Figure 3 – Infographie sur la méthanisation en Europe, Source RECORD (2020), Crédits : VOLTIGITAL, données EBA : 2018.....	11
Figure 4 - Unité de production de biogaz (gauche) et de biométhane (droite) en Europe, (EBA , 2018)..	12
Figure 5 - Nombre d'unités de biogaz par pays, fin 2017, (EBA , 2018).....	12
Figure 6 - Puissance moyenne en MW des projets par pays pour la valorisation de biogaz en électricité, (EBA , 2018)	13
Figure 7 - Pourcentage (base massique) des entrants pour la production de biogaz en Europe (exception des ISDND) à fin 2017, par pays, par entrant. (EBA , 2018)	13
Figure 8 - Pourcentage (base massique) des entrants pour la production de biométhane en Europe à fin 2017, par pays, par entrant (EBA , 2018).....	14
Figure 9 - Carte des projets de liquéfaction de Biométhane à fin 2019, source CIB biogas Italie	15
Figure 10 - Evolution de la capacité d'injection mise en service annuelle et cumulée, par filière, (gestionnaires de réseaux, 2020)	15
Figure 11 – Evolution du nombre de sites en injection de biométhane (gestionnaires de réseaux, 2018)	16
Figure 12 - Chiffres du biométhane, source VOLTIGITAL d'après données : gestionnaires de réseaux, 2020.....	16
Figure 13 - L'injection de biométhane en France en 2018, par filière et 'projet type', d'après données (gestionnaires de réseaux, 2018), Source : RECORD, 2020.....	16
Figure 14 - Voies de dégradation de la matière organique sous conditions anaérobies méthanogène (d'après (Marchaim, 1992))	17
Figure 15- Perspectives de développement de l'hydrogène dans les différents secteurs, Source Hydrogen Council.....	26
Figure 16: Coûts de revient pour une installation de reformage de gaz naturel sur site (New bus fuel, FCHU-JU)	46
Figure 17 -Densité énergétique massique et volumique pour différents vecteurs énergétiques, source DOE	51
Figure 18 Illustration d'un réservoir d'hydrogène comprimé de type IV (Demirocak, 2016)	52
Figure 19 Illustration d'un réservoir d'hydrogène comprimé de type III intégré (bateau) – Source CEA – Energy Observer	52
Figure 20 Energie nécessaire à la compression adiabatique de l'hydrogène gazeux (Gupta 2017)	53
Figure 21 - Perspective de réduction des coûts des réservoirs 700bar - Source DOE	53
Figure 22 – Impact du refroidissement sur la densité du H2 comprimé - source DOE.....	54
Figure 23 - Vue des infrastructures de liquéfaction et de stockage/transport (en projet) - Source Air Liquide, 2019	55
Figure 24 - Principe du stockage/déstockage de l'hydrogène au sein d'un vecteur liquide (ici le H0DBT / H18 DBT). (Niermann M et al 2019).....	56
Figure 25 - Schéma de procédé d'une chaîne expédition/réception, d'après brevet Chiyoda (Système de stockage et transport d'Hydrogène et procédé utilisant ce système, EP3103783A1 2016-12-14).....	56
Figure 26 - Usine test de la société CHIYODA pour le couple Toluène/ MethylCyclo-hexane, source CHYODA	57
Figure 27 Analyse comparé des flux énergétiques et exergétiques concernant la logistique de transport d'hydrogène par camion sous forme d'ammoniac ou de methyl-cyclohexane, d'après (S.OBARA 2019) (annotations VOLTIGITAL).....	58
Figure 28 - Comparaison de différents composés pour le stockage par absorption - présentation au Collège de France, (JF. Tarascon 2011).....	59

Figure 29 - Comparaison de différentes technologies de stockage du H2 pour les applications de mobilité. (L. Schlapbach & A. Züttel, 2001)	59
Figure 30 - Perspectives pour le stockage 'solide' de l'hydrogène (Lai et al 2015).....	60
Figure 31 Transport d'hydrogène gazeux comprimé (Crédit Linde).....	61
Figure 32 Transport d'hydrogène cryogénique (crédit Air Liquide)	62
Figure 33 Photo d'un hydrogénéoducs (crédit DoE)	62
Figure 34 - Aperçu des principaux moyens pour stocker / distribuer/ transporter le H2 source Bloomberg NEF, 2020.....	62
Figure 35 - Coût de distribution selon la distance d'un producteur (source power_trains_for_europe FCH-JU)	63
Figure 36 - Synthèse des verrous en méthanation biologique par voie <i>IN-SITU</i> (RECORD, 2020).....	65
Figure 37 – Exemple de démonstrateurs industriels. droite : Electrochaea, Store&Go, 2019 ; gauche :MicrobEnergy, 2015.....	65
Figure 38 - Concepts de méthanation biologiques par voie <i>EX-SITU</i> , (RECORD, 2020)	66
Figure 39 - Principales réactions contrôlant la méthanisation (RECORD,2020)	67
Figure 40 – Réactions principales de dégradations des acides gras volatils et rôle de la pression partielle en H ₂ , (Moletta 2017)	67
Figure 41 –Cycle de Wolfe de la réduction du CO ₂ par action des méthanogènes Hydrogénotrophes, d'après (Zabranska et al 2017)	69
Figure 42 – Représentation simplifiée des principales interactions biologique dans les dernières phases de digestion anaérobie (RECORD,2020)	70
Figure 43 – Réactions biologiques associées à la production de CH ₄ , d'après (Moletta, 2017 et Zabranska et al., 2017).....	72
Figure 44 - représentation de l'oxydation syntrophique de l'acétate, dans le cadre de la compétition entre les réactions biologiques en digestion anaérobie (RECORD,2020)	73
Figure 45 - Réactions sulfato-réductrices, d'après (Moletta 2017)	74
Figure 46 - Vue de différentes archées au microscope électronique, source Université de Berkeley, Museum de Paleontology	75
Figure 47 – Prélèvement d'un réacteur de méthanation biologique, Source Electrochaea, projet BIOCAT	76
Figure 48 - Positionnement des acteurs selon leurs stratégies biologiques (RECORD,2020)	77
Figure 49 : Influence du temps de passage sur la productivité et la pureté en méthane produit à partir de souches monocultures sélectionnées avec un ratio H ₂ :CO ₂ ~4 – à gauche : bioréacteur pressurisé entre 1,15 et 3 bar, à droite : bioréacteur à pression atmosphérique (RECORD,2020)	78
Figure 50 – Compromis solubilité activité biologique énergétique en méthanation biologique (RECORD,2020).....	80
Figure 51 – Variations de la productivité en CH ₄ rapportée à la concentration cellulaire avec le taux de dilution de la phase liquide <i>D</i> et fonction de <i>Y_{X/CH4}</i> (Rittmann et al., 2018)	83
Figure 52 – Données pour les archées de type Methanothermobacter, d'après D.Rusmanis et al., 2019	83
Figure 53 – Modélisation de la diffusion du H ₂ dans un réacteur de méthanisation en mode méthanation, source (Jensen et al, 2017)	85
Figure 54 - Illustrations de diffuseurs de type bulleurs (non spécifiques à la méthanation) Sources : (1) TMW Systems LLC (2) GKN powder metallurgy (3) Divaenvitec.....	86
Figure 55 - Venturi conventionnel (en haut) et venturi de type éjecteur (en bas) (Bouchaib 2006)	86
Figure 56 - Référentiel de la qualité du gaz admissible pour l'injection dans les réseaux de distribution, source : filière de méthanation biologique allemande, 2019	89
Figure 57 - Synoptique des coûts d'adaptation (CAPEX) à différents taux d'hydrogène, source gestionnaire de réseaux Français, 2019	90
Figure 58 Principe d'un réacteur de méthanation de type CSTR, d'après Aryal et al., 2018)	91
Figure 59 (droite) Dispositif expérimental décrit par Luo and Angelidaki, 2013 mettant en œuvre un module membranaire à fibres creuses pour l'injection d'H ₂ en CSTR – (gauche) Images de microscopie électronique à balayage montrant l'état de la surface des fibres avant et après utilisation dans le bioréacteur.....	92
Figure 60 – Schéma de principe de la mise en œuvre de l'injecteur de H ₂ en biométhanation IN-SITU, d'après Jensen et al., 2018	93

Figure 61 : Variations de $k_{LA_{CO_2}}$, $k_{LA_{H_2}}$ avec l'augmentation du débit du gaz d'alimentation et de recirculation mesuré dans le bioréacteur avec diffuseur à module membranaire (d'après Diaz <i>et al.</i> , 2015)	95
Figure 62 - Influence des débits partiels des gaz intrants sur la productivité en CH_4 et la conversion d' H_2 mesurées en CSTR (3L) à partir d'une culture sélectionnée d'archées (d'après Martin <i>et al.</i> , 2013)	95
Figure 63 : Schéma du dispositif expérimental de colonne à garnissage mise en œuvre pour l'étude de la biométhanation ex-situ de biogaz (Lee <i>et al.</i>, 2012).....	96
Figure 64 - Digesteur à lit de boue granulaire et extraction de biogaz (UASB, Upflow Anaerobic Sludge Blanket).....	97
Figure 65 - Dispositif expérimental utilisé par Bassani <i>et al.</i> (2016) couplant un bioréacteur UASB avec une colonne à garnissage pour l'absorption d' H_2	97
Figure 66 - Dispositifs expérimentaux utilisés par Bassani <i>et al.</i> 2017 pour l'étude de contacteurs de type colonne à bulles appliqués à l'enrichissement ex-situ de biogaz.....	98
Figure 67 - Dispositif expérimental mettant en œuvre un filtre percolateur avec garnissage de selles Intalox opérant à co-courant (Klasson <i>et al.</i> , 1990)	100
Figure 68 - Représentation schématique des résistances au transfert de matière intervenant dans les systèmes triphasiques tels que filtres percolateurs.....	100
Figure 69 - Installation expérimentale utilisée par Alitalo <i>et al.</i> (2015) opérant deux filtres percolateurs connectés en série.	101
Figure 70 : Mise en œuvre expérimentale d'un bioréacteur à membranes flottantes inversées (Chandolias <i>et al.</i> , 2019).....	103
Figure 71 – (à gauche) Vue schématique de deux boucles successives du réacteur piston en position verticale, alternant compartiments UF et TBR – (à droite) Différences dans la formation du biofilm entre les compartiments UF et TBR formés par les boucles verticales, source Savas <i>et al.</i> , 2018.....	104
Figure 72 - Définitions proposées des limites de systèmes « réacteur de méthanation de CO_2 », « procédé de méthanation de CO_2 » et « power-Méthane », source auteurs variés de la filière scientifique et industrielle allemande en méthanation biologique	105
Figure 73 – Comparaison des données de productivité et du temps de séjour moyen du gaz pour 4 types de réacteurs (d'après Rusmanis <i>et al.</i> , 2019)	110
Figure 74 : Influence du temps de passage sur la productivité en biométhane et le taux de conversion d'hydrogène (RECORD, 2020).....	111
Figure 75 - Verrous principaux en méthanation IN-SITU, (RECORD,2020).....	114
Figure 76 – Verrous principaux et leviers en méthanation EX-SITU (RECORD,2020)	116
Figure 77 - Moyenne mondiale et par zone géographique des prix des appels d'offres (en USD/MWh) pour la production d'énergie solaire (date de mise en service) source IEA 2019.....	117
Figure 78 - Prix négatif de l'électricité (nombre d'occurrences sur les marchés un jour à l'avance) - Crédits Bloomberg	117
Figure 79 – Schéma de principe d'une unité de méthanisation en mode méthanateur par injection de H_2 (RECORD,2020).....	119
Figure 80 - Extrait du brevet EP3473724A1 de la société FCC AQUALIA (date de priorité 19 Octobre 2017), source EPO.org.....	119
Figure 81 – Illustration d'un couplage méthanation biologique IN-SITU (R1) et EX-SITU avec recirculation de gaz pour l'épuration de biogaz (RECORD,2020)	120
Figure 82 - Concept de couplage IN-SITU / EX-SITU avec ajout de CO_2 externe (LUTRA,2020)	121
Figure 83 - Extrait du brevet WO2018234695A1 de M.Michel BONHOMME (date de priorité 20 Juin 2017), source EPO.org.....	121
Figure 84 - Digesteur compartimenté, source Tanaga Energies	122
Figure 85 - Evolution de la production de méthane et gain énergétique, en fonction de la densité de courant, source Tartakovsky <i>et al.</i> , 2013	123
Figure 86 – Illustration des concepts de méthanation biologiques en voie EX-SITU (RECORD,2020) ...	124
Figure 87 - Concept d'épuration de biogaz par biométhanation (RECORD,2020)	124
Figure 88 - Concept (pyro)-gazéification en couplage biométhanation (RECORD,2020)	126
Figure 89 - Exemple de composition de syngaz produit à partir de biomasse, (RECORD, 2015)	126
Figure 90 – Différentes filières de 'power-to-gas', dont la voie par méthanation biologique, (RECORD, 2020).....	127
Figure 91 – Exemple de références de la société ELECTROCHAEA, source Electrochea	130

Figure 92 – Fiches produits de réacteurs 'standardisés', source : Electrochaea.....	131
Figure 93 – Activités de ENOSIS en méthanation Source : ENOSIS, Salon REGEN, Nantes Janvier 2020	132
Figure 94 Source : ENOSIS, Salon REGEN, Nantes Janv2020	133
Figure 95 – concept du couplage gazéification et méthanation, source TERRAWATT	137
Figure 96 – Concept du projet TITAN V, source Terrawatt, Leroux et Lotz	138
Figure 97 – Tableau de synthèse des acteurs identifiés en méthanation biologique (RECORD,2020) ...	141
Figure 98 – Liste des références/projets identifiées (RECORD,2020)	143
Figure 99 – vue du projet BIOCAT, source Electrochaea	144
Figure 100 – Diagramme de procédé de l'unité Biocat, source projet BIOCAT, Electrochaea	145
Figure 101 – Bilan de masse et énergie au point nominal, source BIOCAT, Electrochaea	145
Figure 102- Estimations de budgets (€ ₂₀₁₆) d'unité réalisés dans le cadre du projet BIOCAT, source projet BIOCAT	146
Figure 103 – Installation de Allendorf (300kW, 2015), source Viessmann	147
Figure 104 – Installation de Pfirmasens-Winzeln (2000kW _{électrolyseur} , 2016), source PFI	147
Figure 105 – Illustration du cas de référence – scénario épuration de Biogaz, (RECORD,2020).....	148
Figure 106 – Illustration du cas d'étude (méthanation) – scénario épuration de Biogaz, (RECORD, 2020)	150
Figure 107 - Débits retenus pour le cas d'étude en épuration par méthanation biologique.....	151
Figure 108 – Besoin en Hydrogène pour le cas d'étude en épuration par méthanation biologique	152
Figure 109 - influence du rendement électrique de l'électrolyseur sur la puissance électrique (épuration par méthanation), (RECORD,2020)	152
Figure 110 – Impact de la productivité sur le volume du réacteur (épuration par méthanation).....	154
Figure 111 – Données de dimensionnement pour le réacteur (épuration par méthanation) (RECORD,2020).....	154
Figure 112 – Bilan en puissance consommée (épuration par méthanation), (RECORD,2020)	156
Figure 113 – Schéma de procédé pour le cas étudié (épuration par méthanation), (RECORD,2020).....	158
Figure 114 – Liste des interfaces (épuration par méthanation).....	160
Figure 115 – Analyse économique cas de base (épuration par méthanation) (RECORD,2020)	163
Figure 116 – Analyse économique - cas valorisation long terme (épuration par méthanation), (RECORD, 2020).....	164
Figure 117 – Analyse économique cas 'volontariste' (épuration par méthanation) (RECORD,2020)	165
Figure 118 - Analyse de sensibilité dans le cas volontariste (épuration par méthanation), (RECORD, 2020)	166
Figure 119 – Panorama des projets de démonstration en power to gas (source : Thema et Al., 2019) ..	169
Figure 120 - Schéma de principe du cas d'étude (power to gas) (RECORD,2020)	171
Figure 121 - Tableau des performances (cas power to gas) (RECORD,2020)	173
Figure 122 – Schéma de procédé unité Power to gas (standard, absence de valorisation Pompe à Chaleur), (RECORD,2020).....	174
Figure 123 – Détail des montants d'investissement retenus (power to gas), (RECORD,2020)	175
Figure 124 - Données projet 1MWe BIOCAT (2017), mise en euro	176
Figure 125 – Données de CAPEX 10MWe, Patterson et al. (2017) (valeurs 2017 et 2022)	176
Figure 126 - Revue de scénarios 'power to gas' - vue simplifiée (RECORD,2020).....	177
Figure 127 - Etude d'un cas 'volontariste' : power-to-gas (RECORD,2020)	179
Figure 128 - Analyse Tornade du cas PTG N°5 (CAPEX à 1042€/kWe et SNG à 65€/MWh), (RECORD,2020).....	180
Figure 129 - Vue d'un réacteur millistructuré (source khimod)	183
Figure 130 - Représentation de l'équation bilan de la méthanation (RECORD,2020).....	184
Figure 131 - Matrice usage vs compétition (RECORD,2020)	185
Figure 132 - Diagramme des possibilités de transformation du CO2, d'après présentation T.CANTAT (CEA).....	186
Figure 133 - Comparaison de projets électriques et gaziers Source Coenen, 2013, citant Gasunie	188
Figure 134 – Procédé de production de biométhane à partir de biomasse sèche par gazéification et méthanation Source projet GAYA, engie	189
Figure 135 - Tendances sur les vecteurs considérés, (RECORD,2020)	190
Figure 136 - Evolution de la consommation du gaz naturel au niveau mondial, source IEA, 2019.....	190

Figure 137 - Source vision pour le réseau de gaz Hollandais, H. Coenen pour GreenGas initiative, 2016,	191
Figure 138 –Revue des segments de marchés pour la méthanation biologique (RECORD,2020).....	193
Figure 139 - Vue annotée des sous-segments de "produire du gaz renouvelable", (RECORD,2020)	194
Figure 140- Vue annotée des sous-segments de 'power-to-gas' (RECORD,2020)	195
Figure 141- Vue annotée des sous-segments de 'CCUS (RECORD,2020)	196
Figure 142 - Synthèse des opportunités de marché retenues, (RECORD,2020)	198
Figure 143 - Analyse de l'attractivité pour le segment « Produire du gaz renouvelable par méthanation de syngaz », (RECORD,2020)	199
Figure 144 - Comparaison des potentiels et enjeux de l'émergence de chaque segment (RECORD,2020)	205
Figure 145 - Schéma de principe (RECORD,2020)	212
Figure 146 -Solution Hyris-lab de production de H2 à forte pression. Source Ergosup	225
Figure 147 –Tableau des avantages et inconvénients.....	225
Figure 148 –Schéma de principe de l'électrolyser à oxide solide	226
Figure 149 - Vue de la solution Electrolyseur/Pile à combustible réversible, Source: Sylfen	227
Figure 150 -Vue de la solution Electrolyseur/Pile à combustible réversible, Source: Sunfire GmbH.....	227
Figure 151 - Paramètres techniques SOE	227
Figure 152 - Tableau Avantages et Inconvénients SOE	228
Figure 153 - Principe d'un électrolyser EAM, source ENAPTER	228
Figure 154 - Tableau Avantages et Inconvénients AEM.....	229
Figure 155 -Illustration d'une cellule d'électrolyse microbienne Source Deretsky, 2010	229
Figure 156 - Exemple d'expérimentations en électrolyse microbienne. Source: A review of the substrates used in microbial electrolysis cells (MECs) for producing sustainable and clean hydrogen gas, Kadier et al, 2014.....	230
Figure 157 - Présentation du concept BIORARE Source IRSTEA, INRAE et Suez, 2017	231
Figure 158 - Schéma de principe d'une unité de pyrolyse avec production d'hydrogène, Bakhtyari et al. 2018.....	232
Figure 159 - Exemple d'installation de pyrolyse Biogreen®. Source : ETIA	232
Figure 160 - Mise en œuvre de photo-bioréacteurs dans le cadre du projet Hyvolution (2006-2010)	235
Figure 161 - Schéma de principe de différents photo-bioréacteurs, Source : Bio-hydrogen production from waste materials., Kapdan et al., 2006	235
Figure 162 - Tableau des avantages et inconvénients de la photofermentation	236
Figure 163 - Tableau des avantages et inconvénients biophotolyse de l'eau	237
Figure 164 - Schéma de principe du procédé VABHYOGAZ, source Tryfil et AIBHyon.....	238
Figure 165 - Vue de l'installation pilote de 10 kg H2 /jour sur le site de Tryfil Source : HERA, Tryfil, 2014	238
Figure 166 - Données techniques production de H2 par réformage de biogaz.....	239
Figure 167 – Données constructeur pour le calcul des rendements de la production de H2 par réformage de biogaz. Source : HERA.....	239
Figure 168 - Calcul du rendement selon différentes modalités, réformage biogaz.....	239
Figure 169 – Tableau des avantages et inconvénients pour le réformage de biogaz	239
Figure 170 - Schéma de principe d'un procédé de gazéification de charbon de large puissance – Source Guandalini G et al., 2016.....	240
Figure 171 – Tableau comparatif avantages – Inconvénients pour la filière gazéification de charbon	241
Figure 172 - Schéma de principe Source : Proton international	241
Figure 173 - Liste des intermédiaires de réactions en combustion in-situ. Source: Potential for hydrogen generation from in situ combustion of Athabasca bitumen, Kapadia et al., 2011	242
Figure 174 - Modélisation de la productivité d'hydrogène (en %molaire) selon les conditions de températures et de pression pour le réservoir de bitumeux Athabasca au Canada. Source: Potential for hydrogen generation from in situ combustion of Athabasca bitumen, Kapadia et al., 2011	242
Figure 175 - extrait de la visite vidéo du site de proton technologies. Source youtube, proton technologies	243
Figure 176 - Principe du procédé d'oxydation des hydrocarbures – Source Linde	245
Figure 177 – Avantages et Inconvénients d'oxydation des hydrocarbures.....	245

Figure 178 - Production d'hydrogène et sélectivité de monoxyde de carbone de différents processus de la transformation du méthanol, Pacheco-Sandoval, 2012	246
Figure 179 – Couple CO ₂ / Méthanol pour le stockage de H ₂ , en tant que Liquid organic Hydrogen Carrier (LOHC) Source : Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) : Assessment based on chemical and economic properties, Nirmann et al. 2019.....	247
Figure 180 - Efficacité énergétique d'un système couplé vaporéformeur –Electrolyseur PEM pour différents fuels, avec efficacité de l'électrolyse considérée à 60% Source : Techno-Economic Study of Hydrogen Production via Steam Reforming of Methanol, Ethanol, and Diesel, Mousavi et al., 2014	248
Figure 181 – Avantages et Inconvénients de la production par vapo-réformage de méthanol	249
Figure 182 - Principe de la réaction de déshydrogénation de l'éthane, source Enerka	249
Figure 183 – Principaux sites de raffinage produisant de l'éthylène en France. Source APPE	250
Figure 184 - Vue d'une batterie de four à coke (source Charbonnage De France) et composition typique d'un gaz de cokerie (Mazur et al., 2006)	250
Figure 185 : Principe de fonctionnement de la production du chlore	251
Figure 186 Sites de production et de consommation du chlore en France (ENERKA)	252
Figure 187 - Cartographie des émanations d'hydrogène naturel Source : IFP energies nouvelles	253
Figure 188 – Schéma présentant les réservoirs à H ₂ identifiés, source (Prinzhofer et al. 2018) PETROMA	253
Figure 189 - Serpentinisation partielle de l'olivine (en jaune), Source B.Evans, université de Washington	255
Figure 190 - Schéma de principe de l'application de la réaction aux résidus d'aciérie (« steel slag ») (Crouzet et al, 2018).....	256
Figure 191 - Autres voies envisagées pour la séparation de l'eau par voie solaire thermochimique, source DOE	257
Figure 192 - Concept du réacteur solaire - Source (Säck et al. 2016).....	257
Figure 193 - Vue du site pilote pour le projet hydrosolplant- Source projet HYDROSOL, solarpaces	258
Figure 194 - Concentrateur solaire pilote pour la production de H ₂ aux EUA, source Wahaj Solar, 2020	258
Figure 195 - Panneau solaire pour la production directe d'hydrogène – source société Hypersolar	259
Figure 196 - Vue d'un panneau produisant de l'hydrogène alimenté par rayonnement solaire - Crédit Université Catholique de Louvain (2020).....	260

9. Annexes

9.1. Autres filières de production de H₂ (importance secondaire pour l'étude)

9.1.1. Electrolyse à base de Zinc

9.1.1.1. Principe

Cette technologie vise notamment à obtenir un hydrogène fortement pressurisée, via une technique de compression électrochimique qui s'intègre dans un processus en 2 étapes découplées et indépendantes. Une solution d'électrolyte (comprenant de l'eau, du zinc et des additifs) est électrolysée. Lorsque le courant passe, de l'O₂ est produit à l'anode, pendant ce temps le zinc se dépose autour de la cathode et le dégagement d'hydrogène est bloqué (selon un phénomène appelé surtension d'hydrogène, conduisant à un état électrochimique hors équilibre). Lors de l'étape de conversion électrochimique, un retour à l'équilibre permet de dégager de l'hydrogène en libérant l'énergie accumulée lors de l'étape d'électrolyse. Quand on coupe le courant, le zinc se redissout dans la solution et de l'hydrogène sous pression est produit. On notera que le Zinc n'est pas le seul métal utilisable pour ce procédé.

Le principal avantage est d'éviter un coût de compression élevé (tant du point de vue énergétique que des investissements) qui est nécessaire pour les applications de mobilités et le transport de l'hydrogène.

La technologie est disponible sur le marché pour des premières applications (TRL 8-9) commerciales et notamment via la société ERGOSUP pour des applications 0,7 à 4 kg/semaine à 100 bar visant les niches de marchés des laboratoires et de l'alimentation des drones.

D'autres applications à plus fort débit et plus forte pression (au-delà de 100bar) sont envisagées à moyen terme.



Figure 146 -Solution Hyris-lab de production de H₂ à forte pression. Source Ergosup

9.1.1.2. Avantages et Inconvénients

Avantages	Inconvénients
Compression évitée de ~1 à 100 bar évité (CAPEX, OPEX, rendement)	Maturité industrielle et commerciale à venir
	Faible débit actuellement

Figure 147 –Tableau des avantages et inconvénients

9.1.2. Electrolyse SOE (haute température)

A la différence des technologies alcalines et PEM, l'électrolyse SOE (pour Solid Oxide Electrolysis) se produit à haute température et vise des rendements de conversion significativement plus élevé.

En permettant de diviser l'eau pure (sous forme de vapeur d'eau) en hydrogène et en oxygène par l'application d'une tension continue, des molécules d'eau sont alors oxydées en oxygène et en protons et des électrons sont libérés. Les protons (ions H⁺) passent par une membrane conductrice en céramique y forment du gaz hydrogène avec les électrons circulant le long du circuit conducteur extérieur. La particularité de l'électrolyse HTE est que l'eau est injectée sous forme de vapeur, ce qui augmente considérablement le rendement de l'installation (>80%, voir >90%).

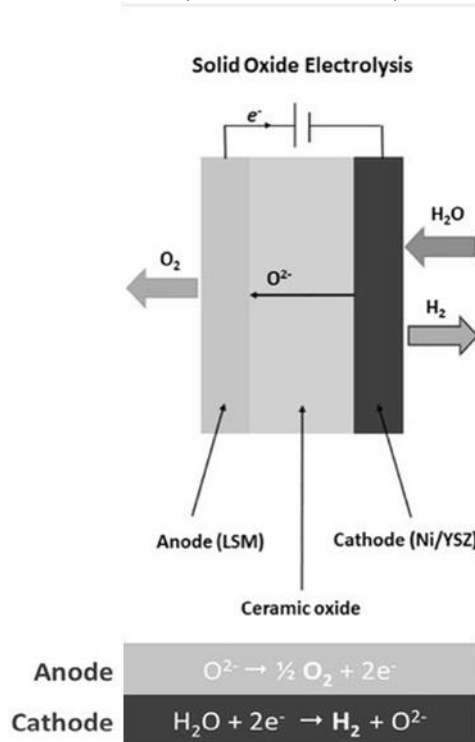


Figure 148 –Schéma de principe de l'électrolyseur à oxyde solide

Cette technologie est essentiellement considérée comme étant en développement pré-industriel, non disponible commercialement (hors démonstration) à ce jour, mais il existe des acteurs qui proposent des unités pilotes ou des produits intégrant la technologie pour des applications spécifiques.

Le TRL est 7 – 8

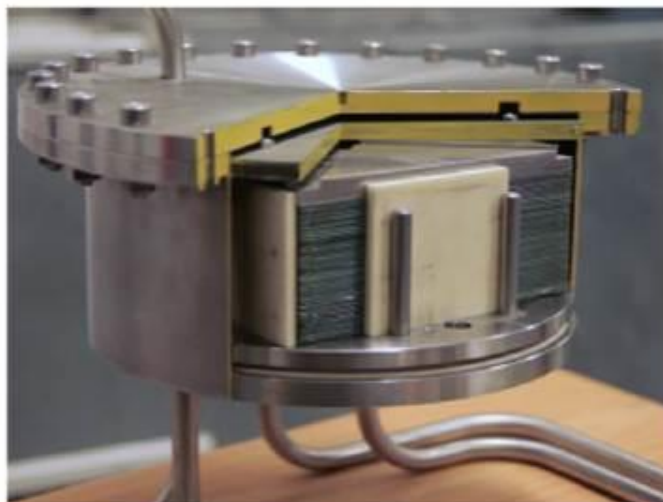


Figure 149 - Vue de la solution Electrolyseur/Pile à combustible réversible, Source: Sylfen



Figure 150 -Vue de la solution Electrolyseur/Pile à combustible réversible, Source: Sunfire GmbH

9.1.2.1. Paramètres techniques

		SOE
Température	°C	900-1000
Pression	bar	=<30
Efficacité	%	81 - 89
Pureté	%	?
Production par stack	Nm3/h	< 10
Charge partielle minimale	%	?
Durée de vie stack	k.heures	?
Durée de vie du système	an	?
Temps de démarrage à froid	min	?
Investissement	€/kW	> 2000

Figure 151 - Paramètres techniques SOE

A ce stade, la technologie n'est pas complètement disponible sous la forme de produit industriel et les paramètres techniques ne sont pas parfaitement connus.

Exemple d'acteurs :

- le CEA ;
- Sylfen, entreprise créée en 2015 sur la base d'une technologie développée au CEA, propose une solution de stockage d'énergie pour le bâtiment intégrant la technologie d'électrolyseur SOE avec les particularités :
 - Opération réversible électrolyseur / pile à combustible avec la même machine ;
 - Pertes thermiques à haute température, dont plus de 50% valorisable pour un besoin chaleur à 80-90°C ;
 - Possibilité d'opérer (en mode pile à combustible) avec du CH₄ comme source d'énergie (au lieu de H₂) sans réformeur ;

Actuellement en phase de pré-industrialisation, Sylfen vise le marché du bâtiment avec des applications de stockage d'énergie et une puissance unitaire de 40 kW (en mode Electrolyseur). Nota : en 2020, Sylfen ne propose pas de produit « électrolyseur SOE ».

- Sunfire GmbH, entreprise Allemande qui vise à développer une solution réversible avec les caractéristiques suivantes :
 - Production d'hydrogène jusqu'à 15bar ;

- Rendement de 88,8% base (PCI du H₂) ;
- Capacité à valoriser de la vapeur d'origine externe pour maximiser la production;

9.1.2.2. Avantages et inconvénients

Avantages	Inconvénients
Réversible	Faible maturité technologique
Rendement élevé	CAPEX importants
Pas de matériaux rares ou précieux	Non disponible commercialement
Capacité à valoriser de la chaleur externe (en mode Electrolyseur)	

Figure 152 - Tableau Avantages et Inconvénients SOE

9.1.3. Electrolyse AEM

9.1.3.1. Aspects techniques

L'électrolyse AEM pour (Anion Exchange Membrane) combine des caractéristiques communes aux solutions alcalines et PEM : la structure est similaire à une cellule PEM mais ce sont les anions (ions OH⁻) qui passent par une membrane conductrice, au lieu des ions H⁺, la réaction qui se produit dans les électrodes est la même que celle qui se produit pour les cellules alcalines classiques ;

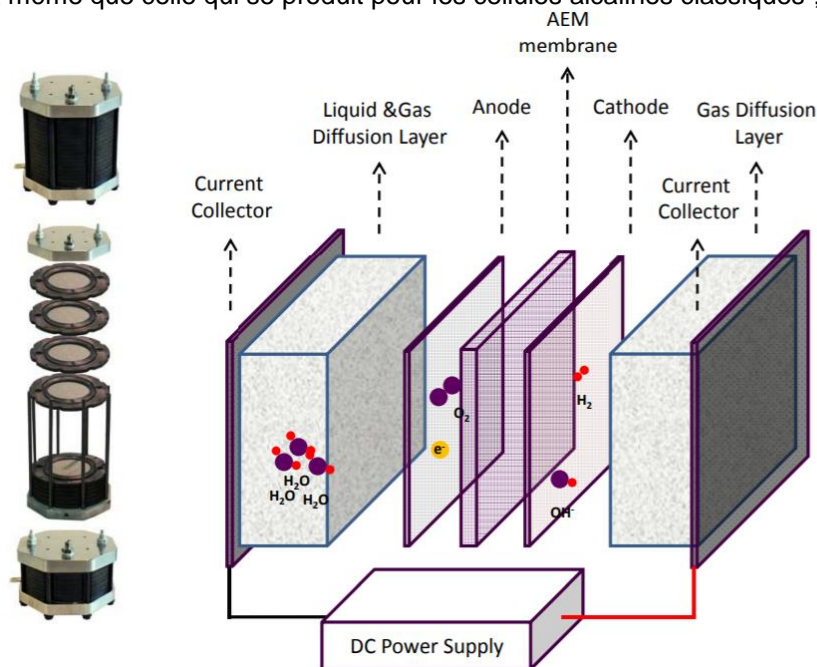


Figure 153 - Principe d'un électrolyseur EAM, source ENAPTER

Le TRL de cette technologie est 8 – 9, légèrement plus avancée que la technologie Solid Oxide Electrolyser. Il existe des applications pilotes depuis 2016.

Les avantages de cette technologie sont :

- absence de précipitation de carbone due à un manque de cations métalliques ;
- moins de perte ohmiques parce que les membranes AEM sont plus fines que les membranes classiques ;
- la membrane est moins chère qu'en PEM ;

- il n'est pas nécessaire d'utiliser une solution de potasse KOH concentrée, rendant l'unité plus simple à opérer ;
- de ne pas requérir de matériaux nobles (contrairement aux cellules PEM qui utilisent des catalyseurs base platine) ;
- de pouvoir produire du H₂ à une meilleure pureté (vs les électrolyseurs alcalins)

Les enjeux principaux sont d'identifier des solutions pour augmenter la durabilité des membranes utilisées, qui ont une faible durée de vie due à une faible stabilité chimique.

La société ENAPTER (Allemagne), avec une offre à 0.5 Nm³/h pré-compressé à 35 bar, pour un débit d'industrialisation de la technologie, pureté d'hydrogène de 99.95% ou supérieure ; ENAPTER dispose de plusieurs références en faible débit (typiquement 2000L/h) en réseau isolé notamment et propose une machine industrialisée de 0.5 Nm³/h

9.1.3.2. Aspects économiques

Les perspectives de réduction de coût sont importantes comparé à l'électrolyse PEM du fait de l'absence de matériaux nobles. Ainsi, l'AEM pourrait atteindre des coûts de production inférieur de 50% à 75% par rapport à l'électrolyse PEM (source DOE), permettant ainsi une production d'hydrogène inférieur à 2\$/kgH₂.

9.1.3.3. Avantages et inconvénients

Avantages	Inconvénients
Flexibilité de la PEM au coût de l'alcalin	Maturité industrielle (1 seul fabricant recensé)
Absence d'électrolyte	Faible puissance
Références existantes (pilotes)	

Figure 154 - Tableau Avantages et Inconvénients AEM

9.1.4. Cellule d'électrolyse microbienne

9.1.4.1. Principe

Dans une cellule d'électrolyse microbienne (MEC), des bactéries actives d'un point de vue électrochimique oxydent la matière organique et génère du CO₂, des électrons, des protons. Les bactéries transfèrent les électrons à l'anode et les protons sont libérés dans une solution (electrolyte). Les électrons rejoignent la cathode par un fil électrique. Les Protons traversent une membrane pour rejoindre la cathode et se recombinaient avec les protons libres en solution pour former du H₂. Cependant ce phénomène ne se produit pas spontanément et une différence de potentiel est requise.

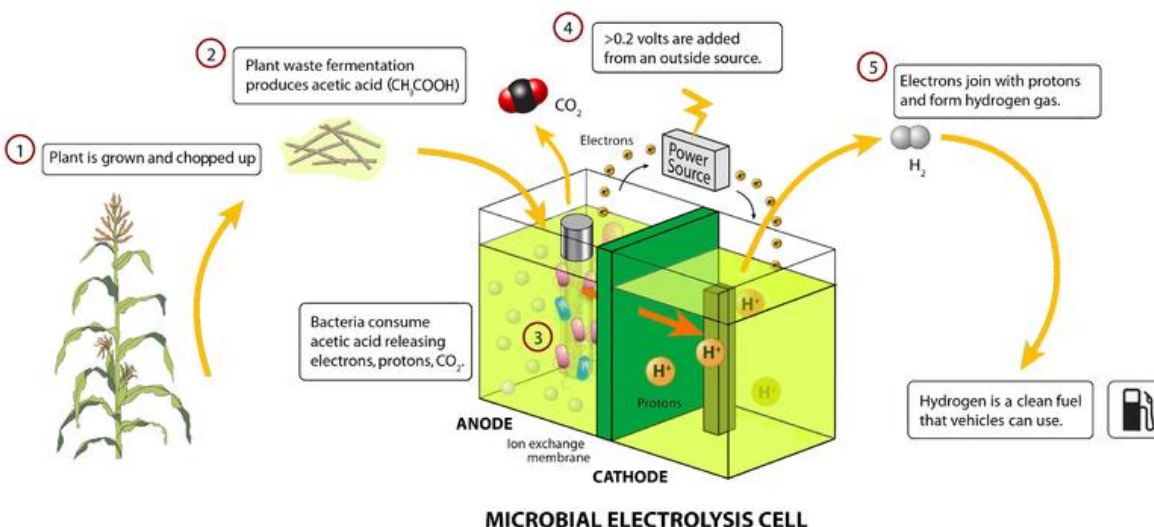
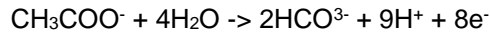


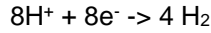
Figure 155 - Illustration d'une cellule d'électrolyse microbienne Source Deretsky, 2010

Dans le cas où le substrat est de l'acétate CH₃COO⁻, les réactions dans chaque compartiment sont :

A l'Anode :



A la Cathode



Ces réactions se produisent dans les conditions standard biologiques (P=1 atm, T= 25°C, pH= 7).

La présence d'un substrat organique est importante en Electrolyse microbienne car elle sert à la fois pour la croissance de la biomasse microbienne et en tant qu'énergie primaire. Les substrats les plus courants sont l'acide acétique, l'acide butyrique, le glucose... L'acétate est fortement envisagé en tant que produit résultat de la fermentation sombre.

Le type de substrat influence la communauté bactérienne sur le biofilm à l'anode, ainsi que les performances de l'unité.

Le choix des matériaux pour l'anode est généralement un matériau carbonnée (papier carbone, graphite...) vis-à-vis de sa compatibilité biologique, coût, conductivité.

A la cathode, la mise en œuvre d'un catalyseur (platine, nickel, acier inox) permet d'accélérer les réactions et/ou de diminuer la différence de tension à employer. La mise en œuvre de conditions spécifiques dans le compartiment de la cathode (électrolyte enrichi en phosphate ou de perchlorate) améliore les performances.

Les performances des cellules d'électrolyse microbiennes sont ainsi déterminées par :

- la tension de référence
- le type de substrat(s) et les concentrations
- le type d'électrodes

Type of substrate	Concentration (g/L)	MEC Volume (ml)	Type of electrodes used in MEC		Hydrogen production rate (Q) (m ³ H ₂ m ⁻³ day ⁻¹).	Applied voltage Eap (V)
			Anode	Cathode		
Acetic acid	1 (COD)	42	Graphite granules	Carbon cloth/Pt 0.5 mg/cm ² catalyst	1.10	0.6
Glucose					1.23	
Butyric acid					0.45	
Lactic acid					1.04	
Propionic acid					0.72	
Valeric acid					0.14	
Acetate (sodium acetate)	2.72	40	Graphite felt	Ni foam	50	1.0
Acetate (sodium acetate)	1	28	Ammonia- treated graphite brush	Carbon cloth/Pt 0.5 mg/cm ² catalyst	1.99 ± 0.02	0.6
Glucose	2	26	Ammonia- treated graphite brush	Carbon cloth/Pt 0.5 mg/cm ² catalyst	3.12 ± 0.02	0.8
Glucose	1	28	Ammonia- treated graphite brush	Carbon cloth/Pt 0.5 mg/cm ² catalyst	0.25 ± 0.03	0.6
Glucose					0.37 ± 0.04	0.8
P-Glycerol					0.83 ± 0.18	0.5
P-Glycerol					1.87 ± 0.30	0.9
B-Glycerol					0.80 ± 0.08	0.5
B-Glycerol					2.01 ± 0.41	0.9
B-Glycerol					0.14 ± 0.06	0.5
Synthetic effluent	1	28	Graphite fiber brush	Carbon cloth/Pt (10 wt% Pt/C) catalyst	0.41 ± 0.13	0.9
Lignocelluloses					1.11 ± 0.13	0.5
					1.00 ± 0.19	

Figure 156 - Exemple d'expérimentations en électrolyse microbienne. Source: A review of the substrates used in microbial electrolysis cells (MECs) for producing sustainable and clean hydrogen gas, Kadier et al, 2014

Les résidus post-fermentation (dans le compartiment anode) peuvent encore contenir des coproduits pouvant être utilisés en digestion anaérobie.

Le TRL de cette technologie est de TRL 5 – 6

Nota : Dans certaines configurations, les dispositifs peuvent être utilisés pour change la composition des consortia microbiens et/ou orienter les voies de dégradation de la matière organique pour la production de certains composés, on parle alors d'électro-fermentation. Sur cette thématique, le projet BIORARE (INRAE, IRSTEA, SUEZ) de 2011 à 2017 a visé à développer cette piste technologique, en cherchant à

produire des molécules organiques à forte valeur ajoutées à partir de déchet, le H₂ n'étant pas nécessairement recherché.

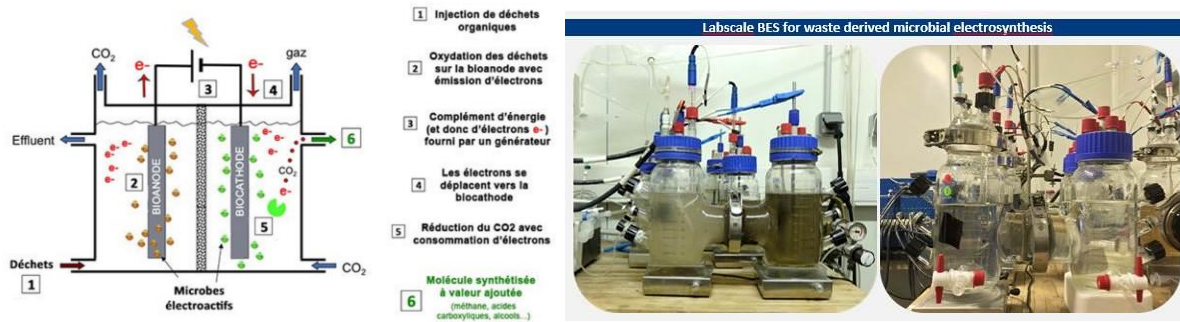


Figure 157 - Présentation du concept BIORARE Source IRSTEA, INRAE et Suez, 2017

Les principales perspectives économiques et industrielles résident :

- dans le développement d'électrode performante à faible coût ;
- la capacité à traiter des flux variables en matières organique ;
- l'intégration dans des procédés couplés (fermentation sombre notamment) ;

9.1.5. Thermolyse/Pyrolyse

9.1.5.1. Principe de fonctionnement

Il est possible de réaliser uniquement une pyrolyse de la matière carbonée : Après avoir été débarrassé d'une partie de son contenu en eau lors du séchage, le matériau solide est décomposé par craquage thermique au cours de la pyrolyse. La pyrolyse consiste à les chauffer à des températures généralement comprises entre 350 et 650 °C en l'absence d'oxygène, (ou en présence d'une très faible quantité d'oxygène ou d'air, destinée à apporter, par combustion très partielle, l'énergie nécessaire au processus de pyrolyse).

Les produits résultants peuvent alors être regroupés en trois catégories correspondant à une fraction gazeuse condensable (huile de pyrolyse), une fraction gazeuse non condensable et un résidu solide (appelé char). L'huile de pyrolyse peut ensuite être traitée comme une base carbonée, qui peut être également traitée par réformage vapeur.

Dans ces procédés, l'hydrogène provient d'une part de la séparation des gaz de pyrolyse et d'autre part du réformage des huiles de pyrolyse.

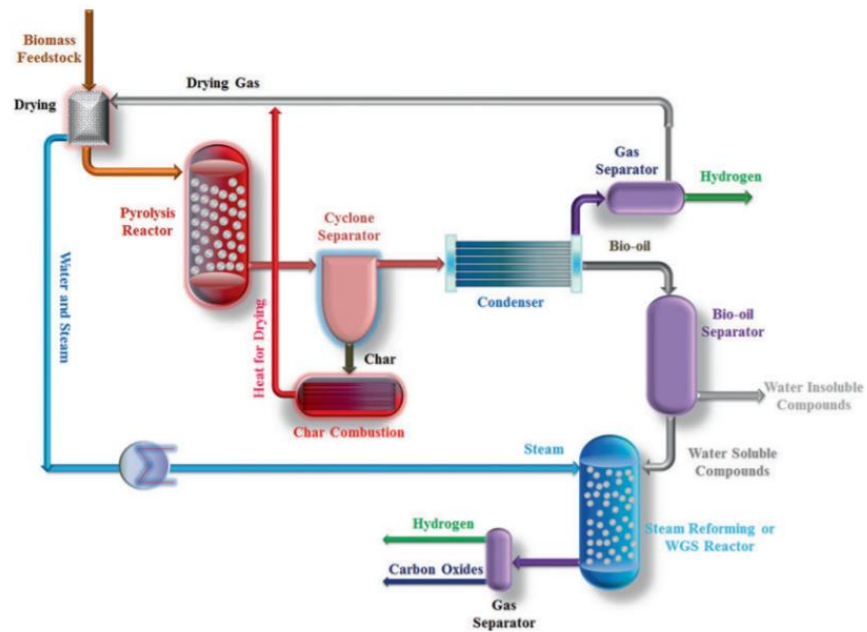


Figure 158 - Schéma de principe d'une unité de pyrolyse avec production d'hydrogène, Bakhtyari et al. 2018

En pyrolyse, la vitesse de réaction de pyrolyse influe sur la composition (solide/gaz) du mélange obtenue, une vitesse lente favorisant la production de solide. Les défis technologiques sont notamment liés au procédé de chauffe rapide et à haute température de la biomasse dans le réacteur de pyrolyse avec déplacement de la matière (ce cœur de procédé étant par exemple une vis sans fin chauffée).

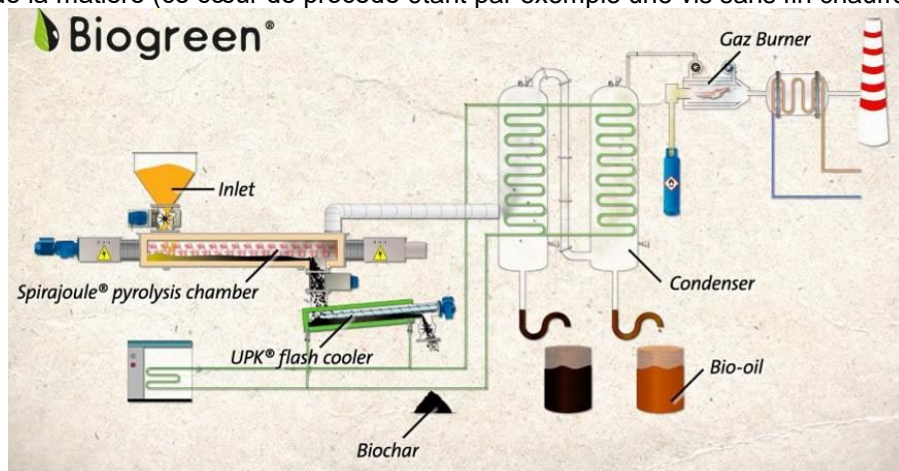


Figure 159 - Exemple d'installation de pyrolyse Biogreen®. Source : ETIA

Pour cette voie technologique, les différentes briques technologiques existent (pyrolyse, séparation des gaz de pyrolyse, réformage vapeur), mais à notre connaissance, il n'existe pas de réalisation industrielle intégrée pour la production de H₂.

Au stade d'avancement actuel, il est difficile de positionner cette technologie par rapport à la voie gazéification. On notera toutefois que la pyrolyse de biomasse permet la production d'huile de pyrolyse et de biochar, dont la valeur économique peut être significative.

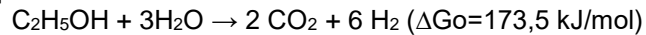
Le TRL est de l'ordre de 6 – 7, car les différentes briques technologiques n'ont pas été assemblées et testées ensemble pour la production d'hydrogène.

9.1.6. Reformage de bioéthanol

9.1.6.1. Principe

Le bioéthanol est une ressource renouvelable produite massivement à partir de la fermentation du sucre (filière canne, betterave ou grains), suivi d'une distillation et d'une déshydratation. Les principaux pays producteurs sont le Brésil et les USA (70% de la production), pour une production de 108 Mds de litre en 2018. Des procédés plus modernes visent à produire de l'éthanol d'origine cellulosique, ouvrant le potentiel à d'autres gisements (bois, paille) : on parle de bioéthanol de 2eme génération.

Le vaporeformage du bioéthanol peut s'écrire selon la réaction



L'activité des catalyseurs est importante pour cette réaction, qui est endothermique et qui combine plusieurs chemins réactionnels

- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$, l'acétaldéhyde CH_3CHO réagissant rapidement pour donner CO et CH₄
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$

Parmi ces produits intermédiaires, on peut noter que :

- le méthane est plus difficile à reformer, pénalisant le rendement en CH₄
- l'éthylène C₂H₄ est un des précurseurs de la formation de coke (polymère), sous forme de dépôt carboné à l'origine de la désactivation des catalyseurs et du bouchage des réacteurs industriels de vaporeformage.

9.1.6.2. Statut et tendances

Autour des années 2004 – 2007, des résultats dans des travaux de recherche menés dans le réformage du bio-éthanol ont laissé penser que cette filière pouvait être une piste d'ouverture du marché des piles à combustible. L'activité scientifique a été relativement importante, mais a fortement décru par la suite.

En France, plusieurs pilotes ont été réalisés :

- Liberthy, réformage autotherme d'éthanol (en collaboration avec la société Hyradix).
- Biopac2, Vaporeformage d'éthanol (en collaboration avec Helion, aujourd'hui AREVA2gen)

Le procédé ne semble pas disposer de complexité ne pouvant être résolu et la technologie est bien décrite dans l'état de l'art scientifique. Toutefois, les développements industriels et commerciaux de cette filière sont aujourd'hui à l'arrêt, pour des raisons :

- de manque de visibilité sur les équilibres économiques (prix éthanol, prix hydrogène) ;
- d'absence de débouché de la filière éthanol-pile à combustible pour la mobilité ;
- de bilan environnemental complet de la filière éthanol ne permettant pas toujours d'avoir une utilisation vertueuse des biocarburants ;

Le TRL est estimé à 6-7.

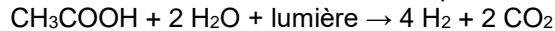
A notre connaissance, il n'existe pas d'application industrielle de la technologie.

9.1.7. Photofermentation

9.1.7.1. Principe

La production d'hydrogène par photofermentation est réalisée en absence d'oxygène par des bactéries pourpres photosynthétiques non sulfureuses, (appelées PNSB) des genres *Rhodobacter* sp. ou *Rhodospseudomonas* sp. Dans ce cas, l'énergie lumineuse est utilisée par ces microorganismes pour assimiler des sources simples de carbone, tels que les sucres simples (glucose) ou des molécules organiques produites lors de la fermentation sombre (acides gras volatils à courtes chaînes du C2 au C6, des alcools). Contrairement à la voie photosynthétique, la production d'hydrogène s'accompagne d'une production simultanée de dioxyde de carbone.

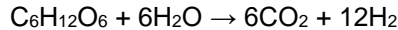
A titre d'exemple, la photofermentation de l'acétate consiste en l'équation suivante :



Les microorganismes photofermentaires utilisent alors des molécules organiques en tant que donneur d'électrons pour réduire les éléments cellulaires précurseurs de la synthèse de biomasse.. Afin que cette réaction se réalise, il est alors nécessaire d'avoir une carence en azote dans le milieu de croissance.

Les productivités maximales rapportées pour ces procédés sont de l'ordre de 300 mmol/L/h.

En comparaison avec la fermentation sombre, La production théorique est de 12 mol de H₂ par mol de glucose, selon la réaction ci-dessous :



La majorité des procédés rapportés dans la littérature concerne des souches pures de microorganismes (ou en co-cultures c'est à dire en mélange artificiel de cultures pures), et leur utilisation n'est envisageable qu'en absence de contamination microbienne externe afin d'en garantir les performances.

On estime le TRL de ces technologies à 6-7

Le passage à un TRL plus élevé requiert une plus forte visibilité sur les possibilités commerciales de ce type de procédé.

9.1.7.2. Eléments techniques

Les paramètres influant sur la production de H₂ sont :

- la disponibilité de source carbonée,
- la disponibilité contrôlée de source azotée ;
- un pH neutre
- la présence de cofacteurs Molybdène et Fer
- une intensité lumineuse suffisante, dans une bande de longueur d'onde entre 500 et 850 nm.
- une température entre 30 et 40°C
- l'âge de l'inoculum et sa concentration

Il est difficile d'avoir des éléments technico-économiques précis. Le projet Hyvolution (2006 – 2010), avec une expérimentation sur site de biophotofermenteur constitue la source d'information « mise en pratique » la plus avancée retrouvée dans l'état de l'art.

Aachen

Ankara

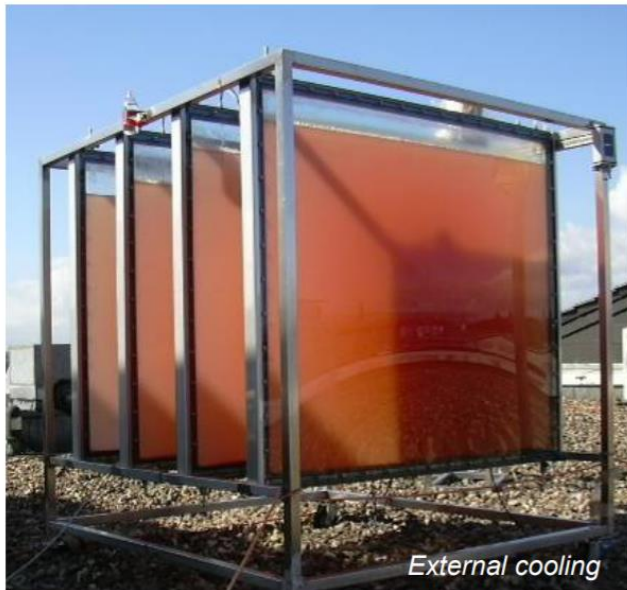


Figure 160 - Mise en œuvre de photo-bioréacteurs dans le cadre du projet Hyvolution (2006-2010)

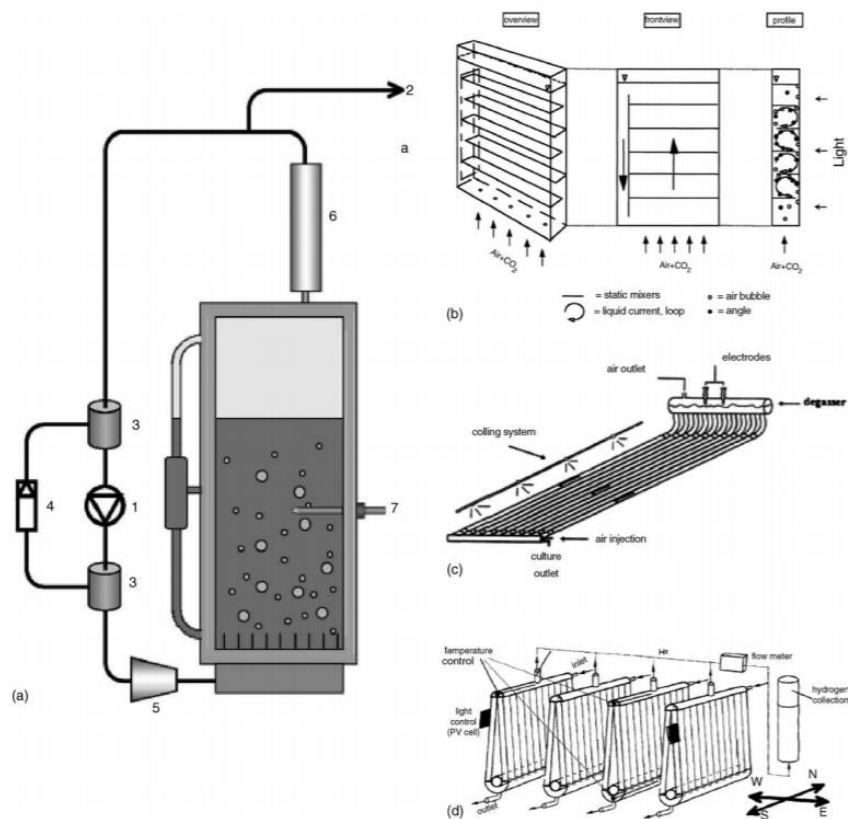


Figure 161 - Schéma de principe de différents photo-bioréacteurs, Source : Bio-hydrogen production from waste materials., Kapdan et al., 2006

Les performances (données retraitées par Megret, Trably et al., 2015) sont

- Rendement moyen de production d'H₂ :

- sur substrat simple : 0.6 mole H₂/mole acétate (max. théorique de 4) avec env.75% de conversion
- sur substrat complexe : 0.3 mole H₂/mole acétate, avec env. 50% de conversion
- Productivité maximale :
 - sur substrat simple : 17,4 mL/h/L-1 ou 110 mL/m²/h
 - sur substrat complexe : 6,5 mL/h/L ou 40,1 mL/m²/h

Le coût de production de H₂ était de l'ordre de 19.93 €/kg (cas de base), avec des projections à long terme à 6.14€/kg, incluant le coût de prétraitement, la fermentation sombre, la photofermentation et l'épuration du gaz.

9.1.7.3. Avantages et inconvénients

Avantages	Inconvénients
Plus simple que la biophotolyse de l'eau	Faible productivité
Complémentaire à la fermentation sombre pour la production de H ₂ à partir d'acétate	Mise en œuvre des photobioréacteurs
	Maturité technologique
	Absence de contamination microbienne externe Relativement peu de développements depuis les années 2010

Figure 162 - Tableau des avantages et inconvénients de la photofermentation

9.1.8. Biophotolyse de l'eau

9.1.8.1. Principe

Cas des microalgues :

En présence de lumière, certaines micro-algues, telle que *Chlamydomonas reinhardtii*, *Chlorella* sp., *Scenedesmus* sp. peuvent produire de l'hydrogène en réalisant une réaction de photolyse de molécules d'eau suivant la réaction suivante :



Ainsi, cette réaction conduit à une production simultanée d'hydrogène et d'oxygène. Or la production d'hydrogène par les hydrogénases est fortement inhibée par la présence d'oxygène et ne peut donc pas se produire simultanément. De plus, dans le cas d'un fonctionnement « normal » de la cellule, les électrons énergétiques générés par la photosynthèse sont utilisés soit pour produire de la biomasse, soit des hydrates de carbone, composés de stockage intracellulaire du carbone par fixation du CO₂. Il est donc nécessaire de réorienter ce métabolisme vers un dysfonctionnement métabolique pour que les cellules « évacuent » leurs électrons sous forme d'hydrogène par réduction des protons cellulaires. Ce phénomène est obtenu en faisant fonctionner les microorganismes dans certaines conditions opératoires (et notamment en carence en soufre).

Les productivités en hydrogène rapportées dans la littérature sont de l'ordre de 0,07 mmol/h/L.

La majorité des procédés rapportés dans la littérature concerne des souches pures de microorganismes, et leur utilisation n'est envisageable qu'en absence de contamination microbienne externe afin d'en garantir les performances.

Cas des cyanobactéries

Certaines cyanobactéries peuvent également réaliser la biophotolyse indirectement lors d'un processus de fixation de l'azote, au sein de cellule différenciée où l'oxygène ne diffuse pas dans la cellule. Afin de réaliser la production d'hydrogène, une carence en azote est nécessaire. Des productivités de 0,355 mmol/h/L ont été rapportées en utilisant des souches mutantes d'*Anabaena* sp.

On estime le TRL de ces technologies à 3 – 4.

Le passage à un TRL plus élevé requiert une plus forte visibilité sur les possibilités commerciales de ce type de procédé.

9.1.8.2. Avantages et Inconvénients

Avantages	Inconvénients
Pas de CO2	Faible productivité
Fonctionnement simple avec lumière, algues et eau	Mise en œuvre des photo-bioréacteurs et découplage des phases
	Maturité technologique
	Absence de contamination microbienne externe

Figure 163 - Tableau des avantages et inconvénients biophotolyse de l'eau

9.1.9. SMR (Steam Methane Reforming) - réformage du biogaz

9.1.9.1. Principe

Le procédé consiste à adapter le réformage vapeur aux conditions du biogaz, et en particulier du biogaz de décharge.

Le biogaz est un mélange gazeux issu de la digestion anaérobie (en absence d'oxygène) de matière organique. Il est composé essentiellement de méthane CH₄ (50 à 75%) et de dioxyde de carbone CO₂ (25 à 50%) et saturé en eau. Il est produit dans des méthaniseurs à la ferme, industriels ou encore dans des stations de traitements d'eau.

Issue de la digestion anaérobie des déchets dans les installations de stockages de déchets non dangereux (ISDND), le biogaz de décharge comporte des caractéristiques spécifiques dont notamment:

- des polluants spécifiques (siloxane) ;
- de la présence de gaz de l'air (O₂ et N₂) en quantité non négligeable, consécutif à la non étanchéité parfaite des casiers des ISDND;
- un débit de production qui se forme de manière 'résiduelle' (pouvant être important)

La production de H₂ par réformage du biogaz (et spécifiquement du biogaz de décharge) est une voie intéressante, alternative à la production de biométhane ou la cogénération de biogaz.

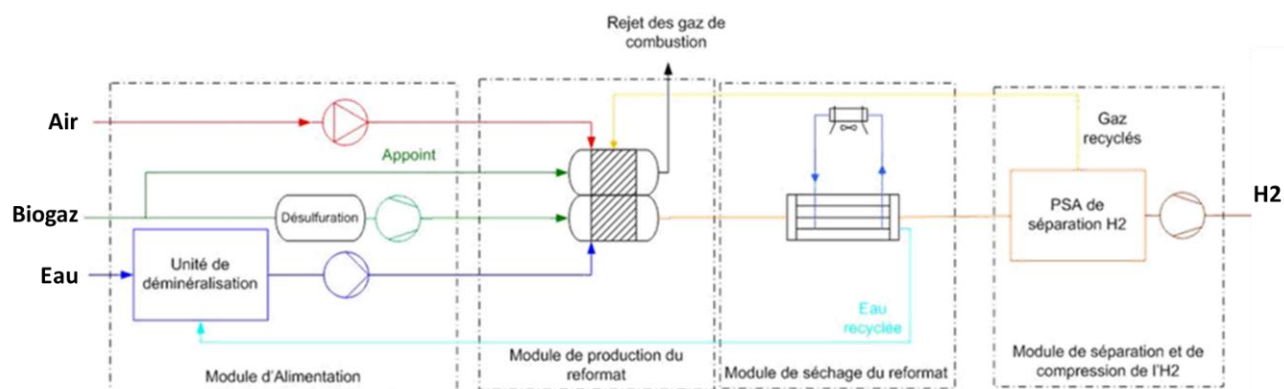


Figure 164 - Schéma de principe du procédé VABHYOGAZ, source Tryfil et AIBHyon
 Depuis 2006, le projet VABHYOGAZ et ses différentes phases sur le site de Tryfil dans le TARN ont mis en évidence la faisabilité de l'opération. La société HERA s'est positionnée pour la fourniture d'installations couplées à des postes de livraison de H2 pour des applications de mobilité.



Figure 165 - Vue de l'installation pilote de 10 kg H2 /jour sur le site de Tryfil Source : HERA, Tryfil, 2014

9.1.9.2. Données techniques

La société HERA propose des modules commerciaux (pré-industrialisation) de 20 à 400 kgH₂/jour avec les caractéristiques suivantes

		Réformage de Biogaz
Pression	bar	35
Capacité nominale	kg/jour	20 ... 400
Consommation de biogaz (60% de CH ₄)	Nm ³ /h	8 ... 152
Consommation d'eau	L/h	10 ... 105
Consommation électrique	kW	7 ... 75

Niveau de prix H2	€/kgH2	6 à 14
Pureté du H2	%	99,99%

Figure 166 - Données techniques production de H₂ par réformage de biogaz

9.1.9.3. Rendement

Le rendement énergétique de cette solution sur énergie primaire est calculé pour une installation de 150 Nm³/h de biogaz (400 kgH₂/j) sur la base des données constructeurs ci-dessous :

Débit de biogaz	152	Nm ³ /h
PCI du biogaz @60% de CH ₄	6	kJ/Nm ³
Puissance PCI biogaz	912	kW
Conso élec	75	kW
Débit de H ₂	400	kg/j
Débit de H ₂	16,7	kg/h
PCI H ₂	33,33	kWh/kg
Puissance (PCI) dans le H ₂	555,5	kW
Puissance thermique valorisable	150	kW
Rendement EP électricité	30%	%

Figure 167 – Données constructeur pour le calcul des rendements de la production de H₂ par réformage de biogaz. Source : HERA

Le rendement énergétique est calculé selon différentes hypothèses de définition du périmètre ci-dessous et présenté ci-dessous :

	Avec prise en compte chaleur	Hors prise en compte chaleur
Rendement	71%	56%
Rendement énergie primaire	61%	48%

Figure 168 - Calcul du rendement selon différentes modalités, réformage biogaz

Du point de vue émission de gaz à effet de serre, le ratio de 0,5 kgCO₂ par kg de H₂ est annoncé pour l'ensemble de cycle de vie du projet (source projet VABHYOGAZ).

9.1.9.4. Avantages et Inconvénients

Avantages	Inconvénients
Procédé mature	Peu d'acteurs et de projets
Bilan environnemental intéressant, indépendamment de l'origine de l'électricité	Quantité unitaire faible par site
Bilan énergétique pertinent	Coût encore élevé (avant industrialisation)
Valorisation intéressante du biogaz de décharge	
Pureté élevée (mobilité)	

Figure 169 – Tableau des avantages et inconvénients pour le réformage de biogaz

9.1.9.5. Perspectives de développement

Le déploiement de ces solutions est limité actuellement par la capacité des marchés de l'hydrogène pour la mobilité à consommer les quantités disponibles localement.

En 2020, la valorisation du biogaz de décharge sous forme d'épuration en biométhane et injection sur les réseaux de gaz est largement privilégiée car bénéficiant de politique de soutien significative (et d'un tarif pour l'injection) et de débouchés importants. Toutefois, ces politiques pourraient s'infléchir dans les années à venir, une fois les principaux objectifs de la PPE atteints (24 TWh, avec déjà 22 TWh en file

d'attente d'après les gestionnaires de réseaux). A contrario, le développement de l'hydrogène et en particulier pour les applications de mobilité, pourrait connaître un développement important. Ce type de solution pourrait être amené à se développer plus fortement à ce moment.

Il y a environ 220 sites ISDND en France, un nombre en baisse depuis plusieurs années, la voie de l'enfouissement étant moins privilégiée que d'autres pour la gestion des déchets dans le cadre des politiques actuelles.

En revanche, le nombre de méthaniseurs (à la ferme, industriel, station de traitement d'eau) est en forte croissance près de 18000 en Europe en 2017 et en croissance de 4% (source : données VOLTIGITAL, d'après EBA statistical).

9.1.10. Gazéification du charbon

9.1.10.1. Principe

Le principe de la production de H₂ par gazéification du charbon est similaire à celui de la gazéification de la biomasse avec les différences majeures suivantes :

- Le procédé est hautement mature et répandu (TRL 9). Les technologies sont disponibles et fortement développées, en particulier pour des unités de fortes puissance ;
- Le charbon dispose d'impuretés propres (azote, soufre, métaux lourds) ;
- Une étape de purification avant l'utilisation de catalyseurs (pour le WGS notamment) pour supprimer certains composés (soufrés)

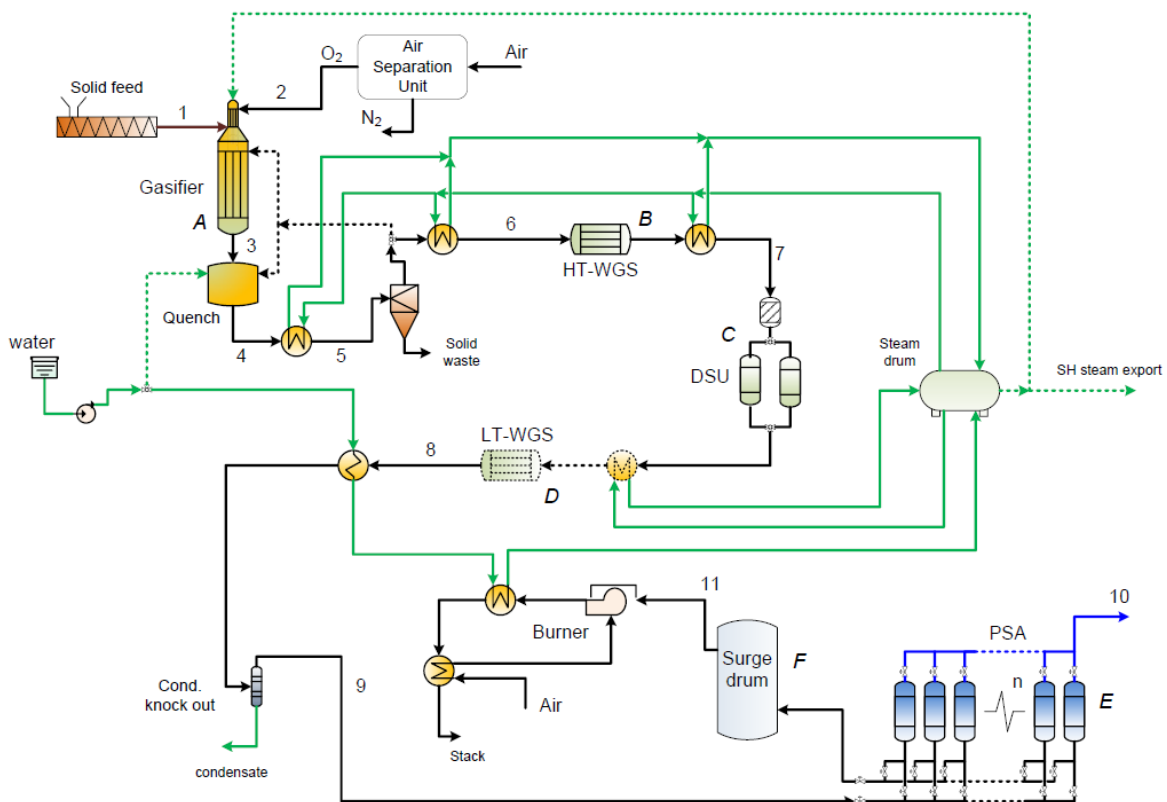


Figure 170 - Schéma de principe d'un procédé de gazéification de charbon de large puissance – Source Guandalini G et al., 2016

Les installations sont généralement pour des tailles supérieures à 20 000 Nm³/h de charbon. Les rendements énergétiques sont généralement plus faibles que pour les unités SMR (de 50 à 75%), d'où des productions de CO₂ par unité d'hydrogène supérieures à la filière SMR.

9.1.10.2. Avantages et inconvénients

Avantages	Inconvénients
Les avantages du SMR en moins marqués	Les inconvénients du SMR en plus marqués
Permet aux acteurs ayant du charbon de produire du H ₂	Plus cher en CAPEX et plus complexe que la filière SMR
	Gestion de co-produits (cendre)

Figure 171 – Tableau comparatif avantages – Inconvénients pour la filière gazéification de charbon

Dans le plan national du déploiement de l'hydrogène (Ministère de la transition écologique et solidaire, Juin 2018), la gazéification de charbon est indiquée représenter 13,8% de la part de l'hydrogène produit en France⁵⁷, le document ne précisant pas la part selon le procédé présenté ici et la part produite par production de Coke dans la sidérurgie.

9.1.11. Combustion in-situ dans les champs pétrolifères avec injection d'O₂

9.1.11.1. Principe

Les champs d'hydrocarbures, même abandonnés, contiennent encore des quantités importantes de produits pétroliers qui selon certains auteurs peuvent être transformés en hydrogène.

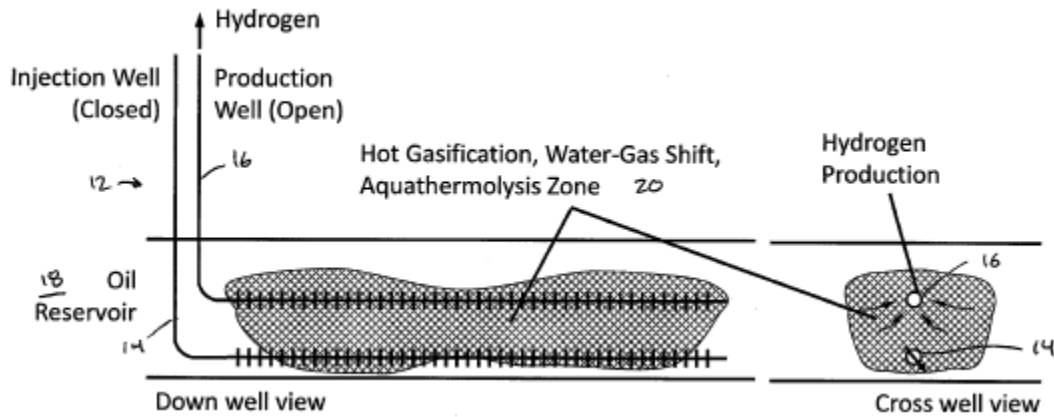


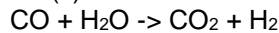
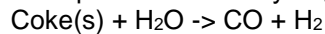
Figure 172 - Schéma de principe Source : Proton international

Première étape : injection d'oxygène

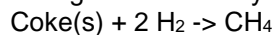
Un air riche en oxygène est produit (en surface) et injecté en profondeur dans les champs pétrolifères, via des puits spécialisés. Les hydrocarbures rémanents (gaz, coke, hydrocarbures lourds) sont oxydés sur place selon une combustion in-situ. Du fait de cette réaction exothermique, le réservoir devient localement chaud, allant atteindre des températures et pressions élevées, conditions auxquelles les hydrocarbures et l'eau deviennent des sources de H₂.

L'objectif de cette étape est de réaliser un ensemble de réaction de type gazéification des hydrocarbures, thermolyse de l'eau, gazéification du coke, Water Gas Shift in-situ, afin de produire du syngaz (essentiellement H₂ + CO).

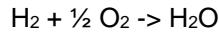
De nombreux intermédiaires de réactions sont produits lors de la dégradation des hydrocarbures (maltènes, asphaltènes, coke). Les réactions produisant de l'hydrogène in fine sont :



A noter que certaines réactions consomment également de l'hydrogène, telles que :



⁵⁷ Note : C'est le ministère qui le dit en page 8/19 du rapport : https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/sites/default/files/2018.06.01_dp_plan_deploiement_hydrogene_0.pdf



Component	Molecular weight M_w (kg/gmol)	Critical temperature T_c (°C)	Critical pressure P_c (kPa)
Water	0.01802	373.85	22107
Maltenes	0.4067	618.85	1478
Asphaltenes	1.0928	903.85	792
$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$	0.0432	21.85	7176
CH_4	0.01604	-82.55	4600
CO	0.02801	-140.25	3496
CO_2	0.04401	31.05	7376
O_2	0.0320	-119.15	5046
H_2	0.002016	-239.96	1315
N_2	0.002801	-146.95	3394
Coke	0.01313	-	-

Figure 173 - Liste des intermédiaires de réactions en combustion in-situ. Source: Potential for hydrogen generation from in situ combustion of Athabasca bitumen, Kapadia et al., 2011

Le niveau de température influe sur la productivité en H_2 : pour une température optimale, le craquage thermique et l'oxydation à basse température prédomine, favorisant la production de coke, ce qui entraîne une accélération de la production de H_2 . Pour une température top importante, le coke est consommé via des réactions d'oxydations haute température et moins de H_2 est produit.

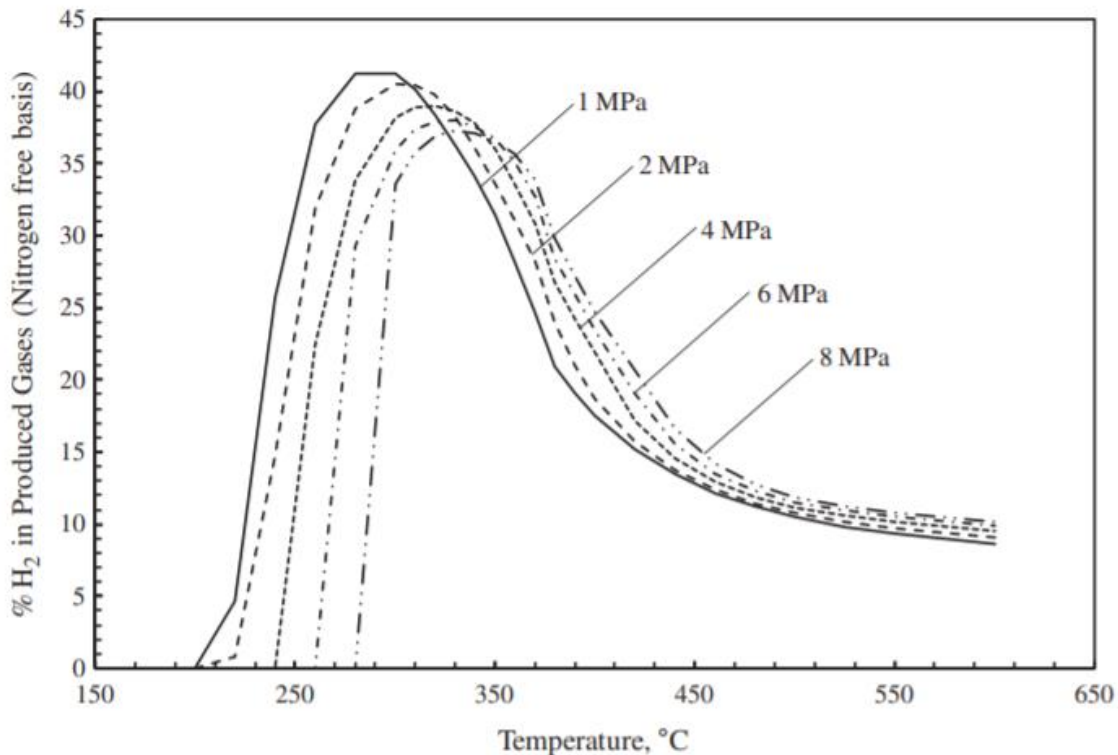


Figure 174 - Modélisation de la productivité d'hydrogène (en %molaire) selon les conditions de températures et de pression pour le réservoir de bitumeux Athabasca au Canada. Source:

Potential for hydrogen generation from in situ combustion of Athabasca bitumen, Kapadia et al., 2011

Cette première étape est prévue pour durer potentiellement plusieurs semaines. Le chauffage peut être accentué par différents moyens additionnels. On mentionne l'utilisation de radio-fréquence, de résistance électrique ou d'injection de vapeur.

Seconde étape : extraction d'hydrogène

L'hydrogène est ensuite être récupéré par des puits d'extraction muni de filtre à H₂. Ces filtres sont des membranes sélectives, perméable au H₂. L'état de l'art considère différentes configurations, dont une configuration en cartouche combinant un milieu poreux, une couche de céramique et l'utilisation d'alliage de palladium, vanadium, tantale ou niobium.

Dans le cas d'une extraction de syngaz, du carbone peut être relargué à l'atmosphère ou recirculé dans le réservoir. Préférentiellement, les composés carbonés restent dans le réservoir (à condition de ne pas passer le filtre H₂).

Cette voie est essentiellement proposée par la société Proton Technologies au Canada.

Au stade actuel, les étapes du procédé ne sont pas totalement définies (notamment les modalités de séparation du CO et du H₂, la nécessité ou non de compresser le syngaz avant filtration).

9.1.11.2. Statut actuel

Ce procédé vise une production massive d'hydrogène. Il est bien décrit dans la littérature scientifique, mais reste cependant à un TRL moyen (5-6), mais avec encore de nombreuses incertitudes compte tenu des enjeux liés aux réservoirs.

La société Proton Technologies dispose d'un site pilote en Alberta, de faible capacité et avec une approche pouvant sembler très « expérimentale ».



Figure 175 - extrait de la visite vidéo du site de proton technologies. Source youtube, proton technologies⁵⁸

Le bilan environnemental (en CO₂) est mal connu. En théorie, les gaz en base carbonés restent dans le réservoir et ne sont pas extraits.

Les coûts de revient annoncés (par Proton technologies) sont de l'ordre de 0.65 à 0.5 USD/kg H₂.

⁵⁸ Source de la visite du site de PROTON INTERNATIONAL : <https://youtu.be/NfN7DbWWmS0>

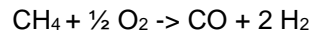
9.1.12. Craquage des hydrocarbures POx (Partial Oxydation)

9.1.12.1. Principe

- Cas du méthane

Parmi les variantes à la voie SMR, l'oxydation partielle (POx) ou l'oxydation partielle (CPOM pour catalytic partial oxidation of Methane) du méthane ou éventuellement d'autres hydrocarbures pour la production de syngaz, et par extension de H₂, est une voie fortement étudiée.

Ce procédé est basé sur une alimentation mixte fuel et oxygène (ou air), dans des proportions permettant la réaction :



permettant la production de Syngaz avec un ratio H₂/CO de 2:1, pouvant ensuite être converti via une étape de Water Gas Shift (WGS) en un flux très riche en H₂. Le ratio carbone/oxygène des intrants est contrôlé pour maîtriser le rendement de production en H₂/CO.

Le schéma de principe est quasi-similaire au procédé Autothermal Reformer, mais avec une consommation de vapeur plus faible

Les avantages du procédé sont nombreux :

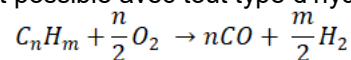
- Le procédé est exothermique, permettant un meilleur bilan énergétique et ne nécessitant pas de vapeur.
- Les réactions sont rapides et les réacteurs peuvent être plus compacts.
- En théorie en absence de vapeur, avec toutefois une amorce pour une étape de pré-réformage, la vapeur étant de toute façon requise pour l'étape suivante de WGS

La réaction peut être catalytique (à très haute température, de l'ordre de 1300°C) ou non. Dans le cas d'une réaction catalytique, le choix de catalyseur performant est complexe due aux hautes températures et avec des dépôts de carbone

Cependant, le contrôle de la réaction est plus délicat car il est important de ne pas réaliser une combustion complète et les températures sont plus élevées.

- Cas des hydrocarbures

Cette réaction d'oxydation partielle est possible avec tout type d'hydrocarbure selon :



Elle est appliquée pour le craquage d'hydrocarbure, en particulier pour les résidus liquides hautement visqueux des procédés de raffinage.

Basic flow diagram of a gasification plant

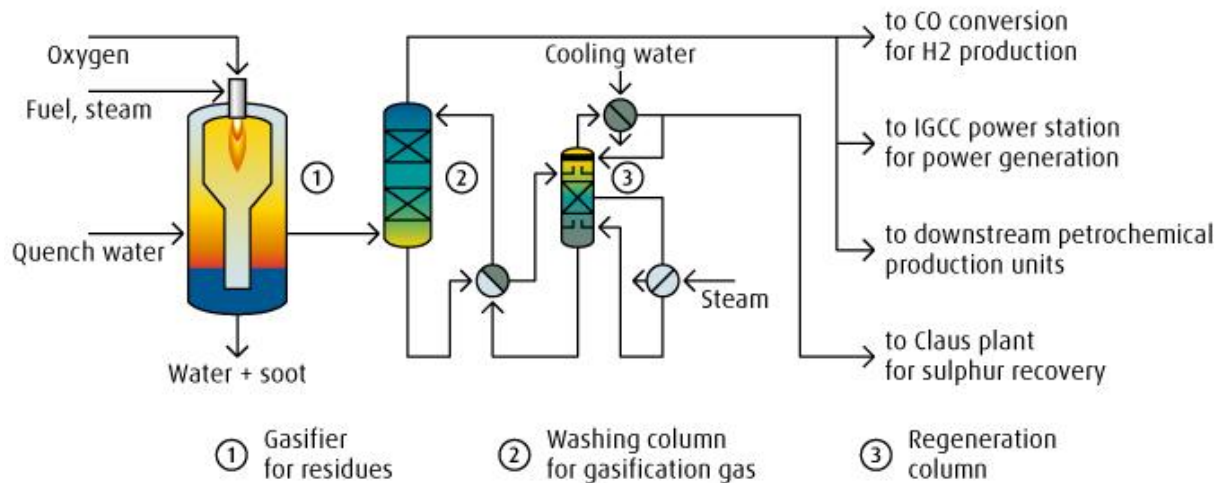


Figure 176 - Principe du procédé d'oxydation des hydrocarbures – Source Linde

Moins performant que le procédé de vaporéformage du méthane du point de vue de l'hydrogène, l'oxydation partielle des hydrocarbures permet toutefois de valoriser certains co-produits de raffinage, ce qui présente un intérêt économique et industriel certain.

Cette technologie est parfaitement mature (TRL 9).

Cette voie représente près de 40% de la production de H₂ en France et 30% dans le monde (source Ministère de la transition écologique et solidaire, Juin 2018).

9.1.12.2. Avantages et Inconvénients

Avantages	Inconvénients
Maturité industrielle	Ressource fossile
Coût	Production importante de CO ₂
Grandes installations	
Valorisation des résidus de raffinerie	

Figure 177 – Avantages et Inconvénients d'oxydation des hydrocarbures

9.1.13. Production d'hydrogène à partir de méthanol

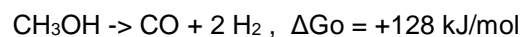
9.1.13.1. Principe

Le méthanol est le plus simple des alcools avec un unique atome de carbone. Il est liquide à température ambiante et biodégradable, mais inflammable et légèrement toxique.

Trois processus coexistent pour produire de l'hydrogène par transformation du méthanol

- **La décomposition**

La décomposition du méthanol se produit en présence d'un catalyseur (base Cu, Ni ou Pd,Pt) selon la réaction :

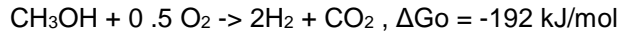


Cette réaction est fortement endothermique. Les pourcentages théoriques de gaz produits sont de 67% pour le H₂ et 33% pour le CO.

Une étape de Water Gas Shift peut être envisagée par la suite pour convertir le CO + H₂O en H₂ + CO₂.

- **L'oxydation partielle**

L'oxydation partielle du méthanol est une réaction rapide et exothermique, en présence contrôlée d'oxygène et de catalyseurs.

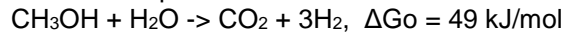


Les catalyseurs sont à base Cuivre, voire palladium. L'augmentation rapide de la température peut favoriser la formation de points chauds dans le réacteur, lesquels peuvent provoquer localement la désactivation du catalyseur.

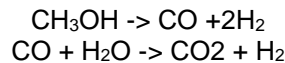
Si l'oxygène est pris dans l'air, la production maximale de H₂ est abaissée à 41% (au lieu de 67% théorique).

- **Le vapo-reformage**

Le vaporéformage du méthanol (également appelé Steam Methanol Reforming) est une réaction endothermique qui peut se dérouler selon plusieurs ensembles de réactions résumés selon l'équation :



Une première voie considère la séquence décomposition du méthanol suivi d'une réaction de Water Gas Shift (WGS) :



Cette réaction se réalise en présence de catalyseurs, avec une température associée.

La littérature indique ainsi une voie de réformage vapeur à 420°C, non pressurisé, avec un catalyseur hétérogène à base Iridium (Ir) et platine (Pt) dopé au à l'oxyde de cerium-zirconium $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, avec un réformage en 2 heure, un débit de 44,8gH₂ /L/h (L = unité de volume d'un batch) et un faible reliquat de CO. D'autres voies sont possibles, en particulier en basse température (<100°C), avec un temps plus long et un rendement plus faible (entre 15 et 84% selon le catalyseur donnée) et en présence de solvant.

D'autres compromis peuvent exister dans les applications industrielles, généralement autour de 200 – 300°C. Une purification supplémentaire de l'hydrogène peut s'avérer nécessaire.

Le vapo-reformage du méthanol est exothermique et la demande en énergie est de ~16.5 kJ/mol de H₂ (équivalent à 49 kJ/mol).

Le TRL de la voie haute température est 9 et de 4 en basse température.

Les performances des différents procédés pour la production de H₂ (teneur base molaire) sont indiquées ci-dessous :

Réaction	T (K)	H ₂ (%)	CO (%)
Vapo-reformage, Agrell (2003), Peppley (1997)	500-580	75	< 2
Oxydation partielle, Agrell (2003), Lee et al (1999)	500-630	67 @ O ₂	~3-8
		41 @ air	-
Décomposition, Choi et al (202), Purnama et al (2004)	500-600	67	33
Vapo-reformage combiné, Agrell (2003), Reuse (2003)	500-630	60 @ O ₂	~ 1-1,5
		51 @ air	~ 1-2

Figure 178 - Production d'hydrogène et sélectivité de monoxyde de carbone de différents processus de la transformation du méthanol, Pacheco-Sandoval, 2012

Le couple CO₂ / méthanol est envisagé en tant que vecteur hydrogène, en tant que liquid organic carrier.

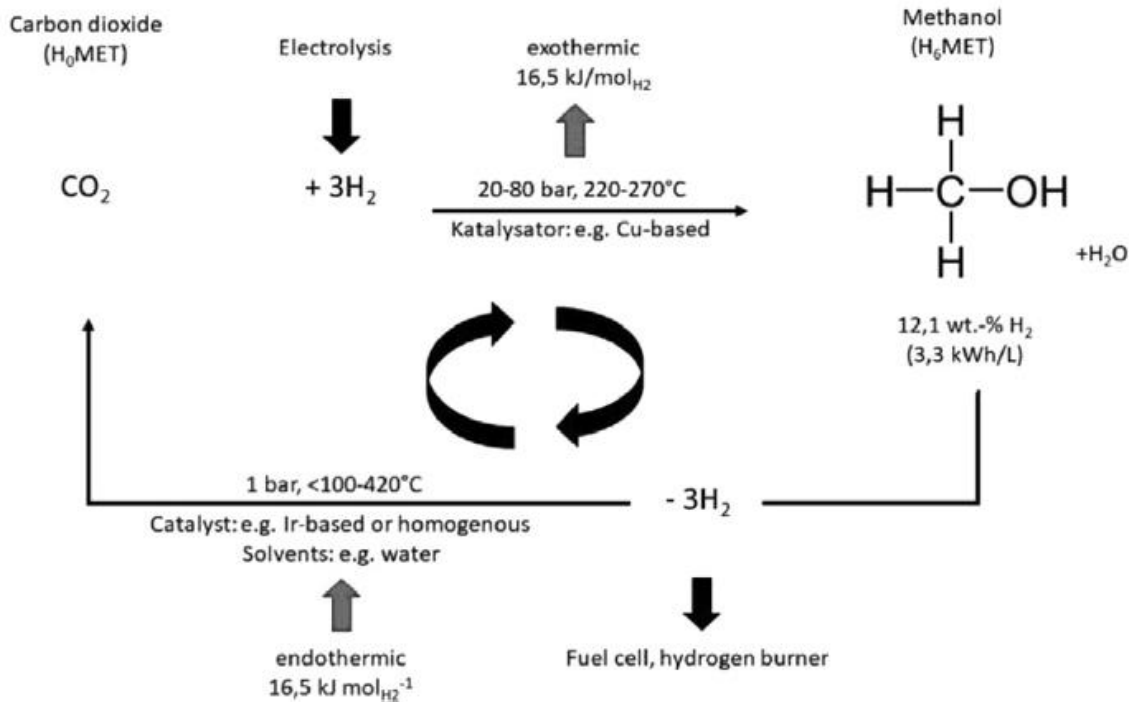


Figure 179 – Couple CO₂/ Méthanol pour le stockage de H₂, en tant que Liquid organic Hydrogen Carrier (LOHC) Source : Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) : Assessment based on chemical and economic properties, Nirmann et al. 2019

9.1.13.2. Éléments divers

Le prix du méthanol en Europe est de l'ordre de 275€/t en Février 2020 (450€/t en fin 2018), soit de l'ordre de 0,3€/kg à 0,5€/kg du méthanol.

En faisant l'hypothèse d'un rendement de l'ordre de 60%, le coût « matière » de l'hydrogène produit par méthanol peut être de l'ordre de 1,5€/kg.

Si le reformage de méthanol a des coûts CAPEX/OPEX similaire au reformage de méthane (1 à 2€/kg), le prix du H₂ peut être de l'ordre dans la fourchette 2.5... 3.5 €/kg.

L'origine du méthanol (fossile, renouvelable) pourra influencer sur le prix.

9.1.13.3. Bilan énergétique

Le bilan énergétique du réformage vapeur de méthanol est estimé de l'ordre de 60%.

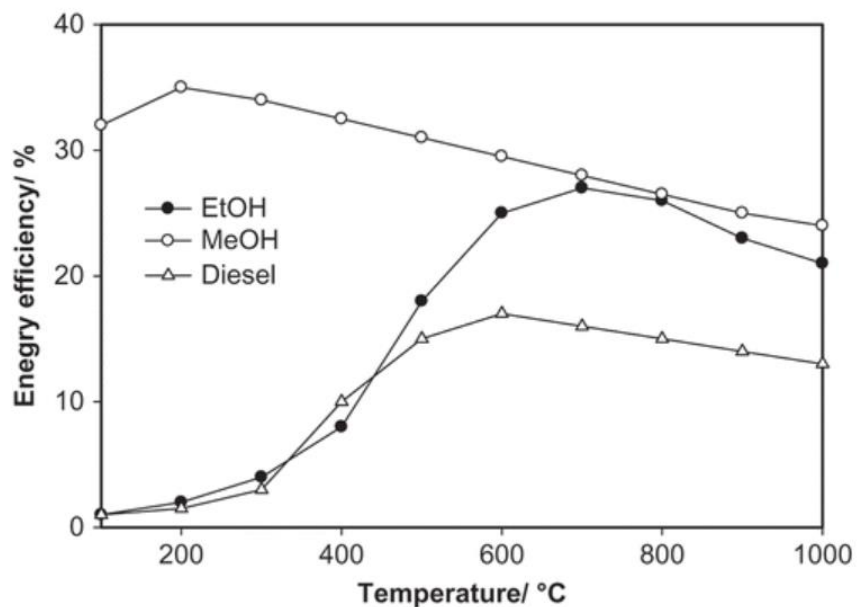


Figure 180 - Efficacité énergétique d'un système couplé vaporéformeur –Electrolyseur PEM pour différents fuels, avec efficacité de l'électrolyse considérée à 60%
 Source : Techno-Economic Study of Hydrogen Production via Steam Reforming of Methanol, Ethanol, and Diesel, Mousavi et al., 2014

9.1.13.4. Bilan environnemental

Des auteurs estiment à 1,2 kgCO₂/kg H₂ le bilan environnemental de l'étape de vaporeformage du méthanol (hors émissions de CO₂ liée à la production de méthanol).

Le méthanol peut provenir de différentes sources : fossiles (gaz naturel, principalement), biologique ou alternative (liqueur noire, co-produit / déchet de papeterie).

9.1.13.5. Avantages / Inconvénients

Avantages	Inconvénients
Maturité industrielle	Selon origine du méthanol
Grandes installations	Haute température, installation complexe (comme SMR)
Applications en stockage LOHC	Faible pureté du H ₂

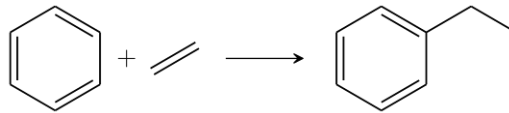
Figure 181 – Avantages et Inconvénients de la production par vapo-réformage de méthanol

9.1.14. Co-production d'hydrogène industriel

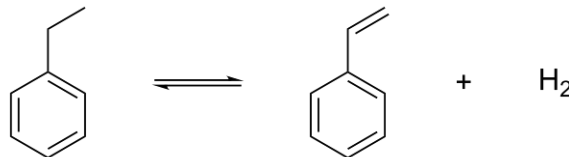
9.1.14.1. Production de Styrène

Synthèse de l'éthylbenzène : 99 % de la production d'éthylbenzène provient de la synthèse a lieu par alkylation du benzène par l'éthylène :

Synthèse du styrène : Près de 80 % de la production de styrène provient de la déshydrogénation de



l'éthylbenzène :



Pour une tonne de styrène produit : la production de dihydrogène est de **220 Nm³ de H₂** (riche à 80%) soit **15,7 kg de H₂**

9.1.14.2. Production d'éthylène

La production d'éthylène donne 370 Nm³ d'H₂/t d'éthylène pour une consommation de 180 Nm³ d'H₂/t d'éthylène soit : **un bilan positif de 190 Nm³ d'H₂/t d'éthylène**

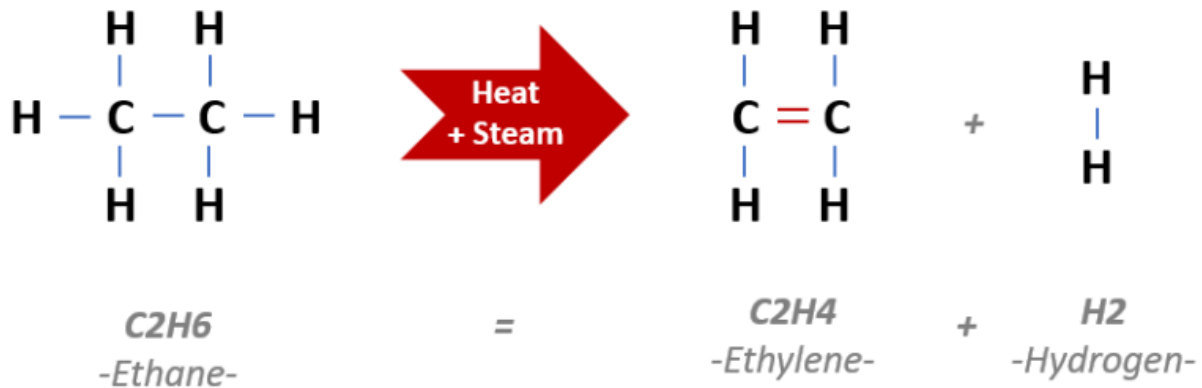


Figure 182 - Principe de la réaction de déshydrogénation de l'éthane, source Enerka

Cette technologie est mature (TRL 9) et largement employée en raffinerie. L'hydrogène est utilisé pour la désulfuration et sous forme de chaleur.

en milliers de tonnes/an

Vapocraqueurs	Opérateurs	Capacités
Lavéra (13)	Naphtachimie ¹	740
Gonfreville (76)	Total	525
Aubette (Berre) (13)	LyondellBasell	470
Notre Dame de Gravenchon (76)	ExxonMobil	425
Dunkerque (59)	Versalis (ENI)	380
Feyzin (69)	A.P. Feyzin ²	250

Source : APPE

¹ Naphtachimie : 50 % Ineos – 50 % Total

² A.P. Feyzin : 57,5 % Total – 42,5 % Ineos

Figure 183 – Principaux sites de raffinage produisant de l'éthylène en France. Source APPE

9.1.14.3. Fabrication de Coke

La fabrication de coke, également appelée carbonisation, est une étape de la fabrication d'acier. Cette technologie est amplement mature.

Dans la cokerie, des fours chauffés en absence d'oxygène (pyrolyse), certains charbons commencent à fondre vers 400°C et sont transformés en coke à 1100°C. Un dégagement de H₂ se produit au-delà de 550°C, passe par un maximum à 700°C et cesse entre 1000 et 1100°C. Le coke en fusion est ensuite extrait et refroidi dans une tour d'extinction où il subit un arrosage d'eau.

Le gaz extrait, appelé gaz de cokerie, est un mélange riche en H₂, méthane, CO, CO₂, mais aussi azote et oxyde d'azote, éthylène. Il est utilisé en tant que combustible dans l'usine et en particulier pour le chauffage des fours à coke.

La production de gaz de coke est environ égale à 550 L de gaz par kg de charbon (densité de 55 kg/m³), soit environ 30kg de gaz de coke par kg de charbon.



Component	Unit	Average value
CO	Volume %	6.600
H ₂	Volume %	57.300
CO ₂	Volume %	2.600
N ₂	Volume %	7.200
CH ₄	Volume %	23.700
CnHm	Volume %	2.400
Density	kg/m ³	0.484
Calorific value	kJ/m ³	17,170.000

Source: Mazur et al. (2006)

Figure 184 - Vue d'une batterie de four à coke (source Charbonnage De France) et composition typique d'un gaz de cokerie (Mazur et al., 2006)

9.1.14.4. Production d'acétylène et d'acide cyanhydrique

La production d'**acétylène** par oxydation partielle du méthane produit de l'hydrogène, à raison de 3 400 m³ H₂/t d'acétylène (2 CH₄ = C₂H₂ + 3 H₂) ; la production d'acétylène par décomposition d'hydrocarbure sous arc électrique qui donne 2 470 m³ H₂/t d'acétylène.

L'hydrogène est également un coproduit de la fabrication **d'acide cyanhydrique** selon la réaction : $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 = \text{HCN} + 3 \text{H}_2$ qui donne 2 470 m³ H₂/t de HCN.

9.1.14.5. Fabrication du chlore

La fabrication du chlore se base sur l'électrolyse de la saumure (eau saturée en sel). Ainsi, de l'hydrogène est nécessairement produit lors de cette réaction.

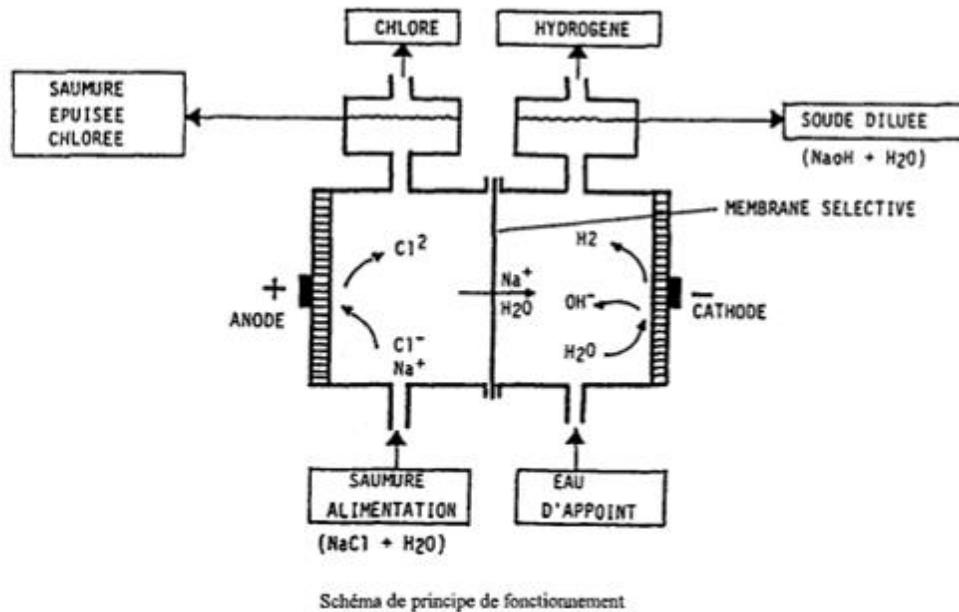
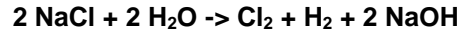


Figure 185 : Principe de fonctionnement de la production du chlore

Ainsi, 100 kg de chlorure de sodium fournissent :

- 60 kg de chlore,
- 68 kg de soude
- 1,7 kg d'hydrogène soit 28 kgH₂/t Cl₂.

Ce procédé de fabrication est mature technologiquement et est aujourd'hui éprouvé à l'échelle industrielle comme illustré sur la carte ci-dessous.

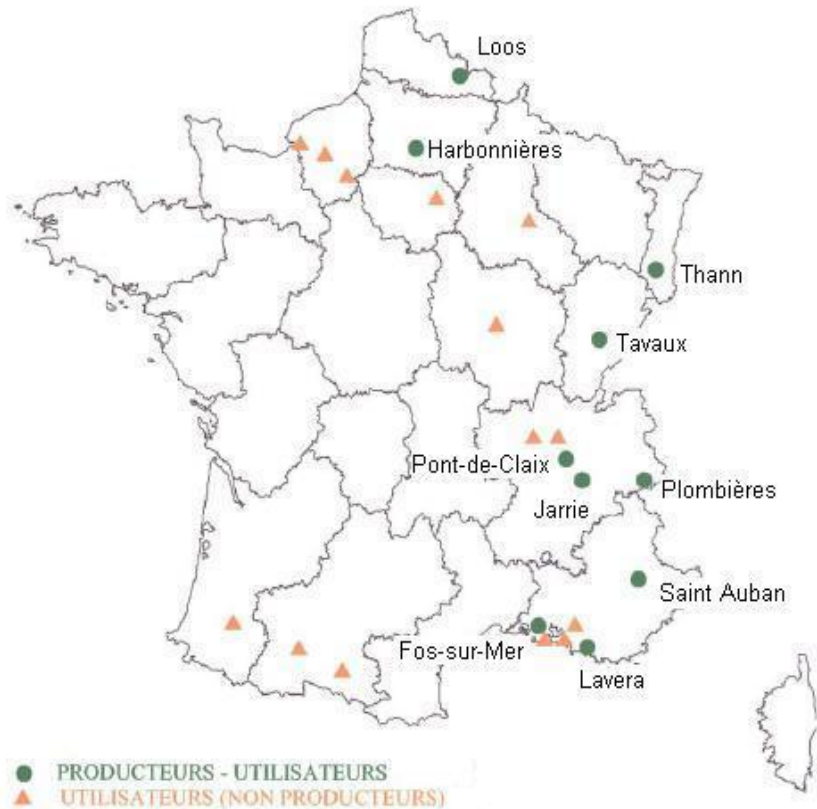


Figure 186 Sites de production et de consommation du chlore en France (ENERKA)

A noter que le chlore est, en 2018, en Europe, à 86,6 % valorisé pour produire divers produits tels que le méthanol, le peroxyde d'hydrogène, l'acide chlorhydrique... ou utilisé comme combustible.

9.1.14.6. Traitement de surface électrochimique

Certains procédés de traitement surface sont basés sur des réactions électrochimiques (zingage, surfaçage d'alumine, etc...). Ces procédés dégagent de l'hydrogène qui est le plus souvent dilué (< 2% volumique) et aspiré pour évacuation dans les cheminées. Les installations standard de ce type co-produisent en 5 et 12 tonnes d'hydrogène par an. Cet hydrogène n'est pas valorisé.

9.1.15. H₂ naturel

9.1.15.1. Principe

Les premières découvertes de gisements d'hydrogène naturels ont été détectées dans les années 1970 sur les systèmes hydrothermaux océaniques, suivi par la suite de découvertes à terre. Jusqu'à peu, les gisements d'hydrogène naturels ont constitué une curiosité géologique mais des découvertes récentes laissent entrevoir un potentiel d'exploration production d'hydrogène naturel.

Selon les études scientifiques en cours, il ne s'agit pas d'hydrogène fossile, mais d'une production continue, renouvelable et native (similaire à la géothermie).

Des gisements ont été annoncés dans différentes régions du monde, associées avec des structures géologiques appelées ophiolites (Oman, Nouvelle calédonie, Turquie, Philippines), signes d'activité sismique océanique ancienne. D'autres régions continentales (Brésil, Russie et USA) pourraient également disposer de gisements importants.

Nota : Les ophiolites sont un ensemble de roches appartenant à une portion de lithosphère océanique, charriée sur un continent lors d'un phénomène de collision (convergence) de deux plaques lithosphériques.

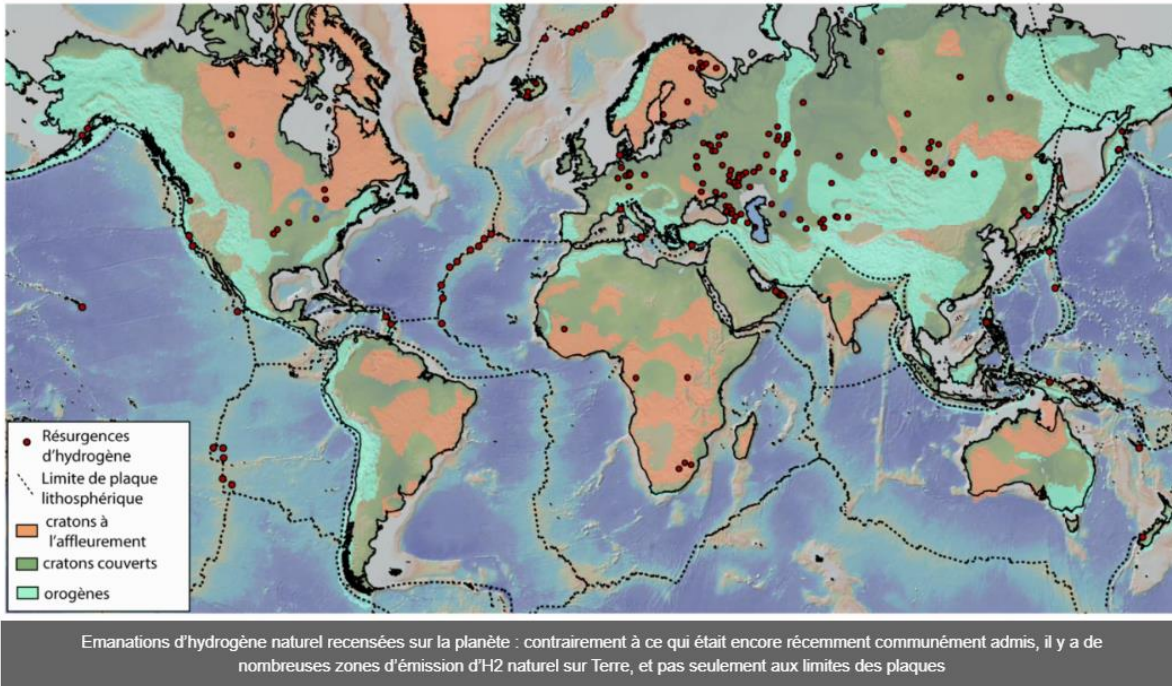


Figure 187 - Cartographie des émanations d'hydrogène naturel Source : IFP energies nouvelles

A ce jour, le site le plus avancé est un site situé au Mali à Bourakébougou (50km de Bamako), où des forages (22 puits) ont été réalisés entre 2017 et 2018 et 5 réservoirs de H₂ ont été identifiés, à des profondeurs faibles entre 30-135m à moyenne 1125 – 1500m). La pureté constatée de ce gisement est supérieure à 97%, l'hélium étant parmi les composés secondaires principaux.

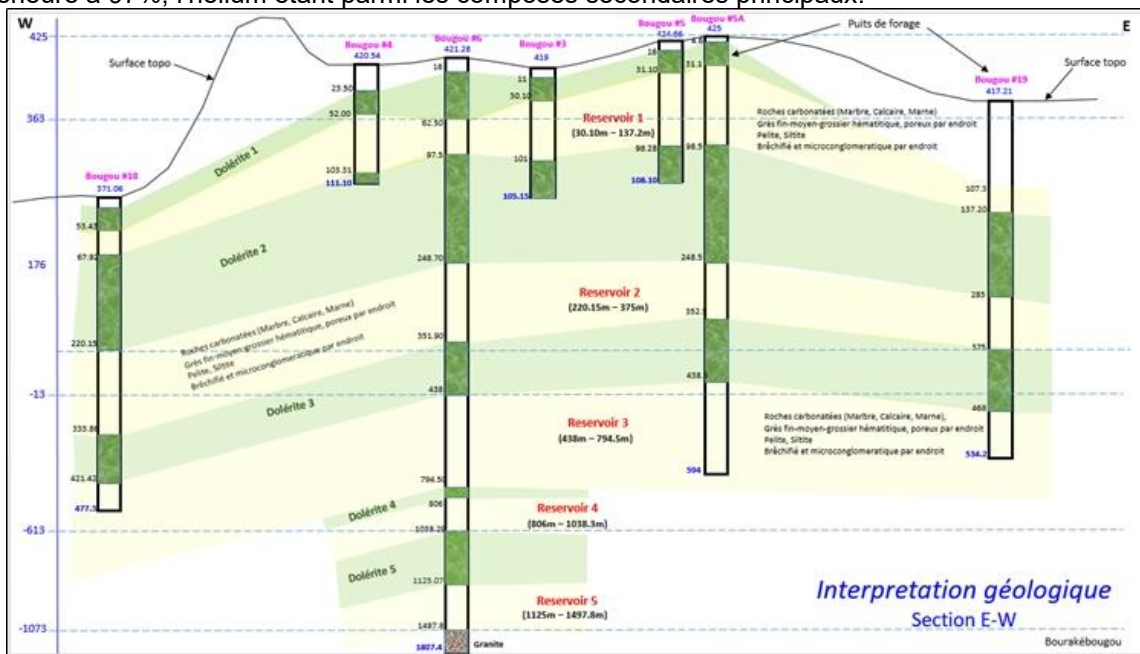


Figure 188 – Schéma présentant les réservoirs à H₂ identifiés, source (Prinzhofer et al. 2018) PETROMA

Les éléments techniques concernant les mécanismes de formation de H₂ naturel, renouvelables, non carboné, non fossiles sont encore mal connus et plusieurs modèles sont en compétition. Certaines pistes incluent la formation de H₂ par séparation d'eau dans des zones géologiques où des réserves en eau et des sources chaudes très hautes températures (issues des profondeurs de la terre) se rencontrent.

9.1.15.2. Eléments technico-économiques

Du point de vue technico-économique, les informations suivantes ont été récoltées via des échanges avec des développeurs :

- des gisements de quelques centaines de kg à plusieurs tonnes/jour ;
- des gisements multiples à la surface du globe ;
- des coûts estimés entre 0,1 et 1 USD/kg H₂ pour un hydrogène naturel;
- des taux de pureté élevés supérieurs à 80 voire supérieurs à 97% ;

Cette forme d'hydrogène à bas coût pourrait accélérer le développement de l'hydrogène en tant que source d'énergie décarbonée via le développement d'économies locales à l'hydrogène et l'export massif de quantité d'hydrogène par voie transcontinentale, un scénario qui est uniquement envisagé à long terme à ce jour.

Le TRL de cette technologie est de 4-5, mais pourrait progresser fortement dans les prochaines années.

9.1.15.3. Tendances

Une partie des efforts actuels visent à identifier les gisements de H₂ naturel, dont les réserves aujourd'hui sont inconnues.

Le projet collaboratif sen4H₂ (Sentinel Data for the Detection of Naturally Occurring Hydrogen Emanations), soutenu par l'Agence spatiale européenne (ESA), Engie et Storengy, a été lancé début 2019 pour un programme d'un an.

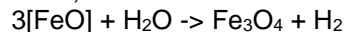
9.1.16. Cas du H₂ produit avec l'olivine (serpentinisation)

Nota : Ce cas particulier pourrait expliquer à minima une partie de la formation d'hydrogène naturel

9.1.16.1. Principe

L'olivine est une roche de la famille des ophiolites.

Chauffées à des températures entre 200°C et 350°C, l'eau et l'olivine réagissent, produisant un nouveau minéral (la serpentine) des oxydes de fer et un dégagement d'oxygène. Cette réaction s'appelle la serpentinisation. Elle implique l'oxydation du Fe de l'olivine (sous forme Fe²⁺) au contact de l'eau, ce qui entraîne la dissociation de la molécule d'eau, selon une réaction du type :



La serpentinisation produit théoriquement 3kg de H₂ par m³ d'olivine, soit environ 1kg de H₂ produit par kg de roche. L'ajout d'aluminium accélère la réaction.

Cette réaction se produit de manière au niveau des dorsales océaniques, avec une source de chaleur d'origine magmatique.

Elle a été reproduite expérimentalement en laboratoire pour des pressions de quelques centaines de bars à quelques milliers de bars, et avec un optimum de température entre 200 et 350°C

Les roches à olivines sont abondantes en mer mais aussi à la surface de la terre.

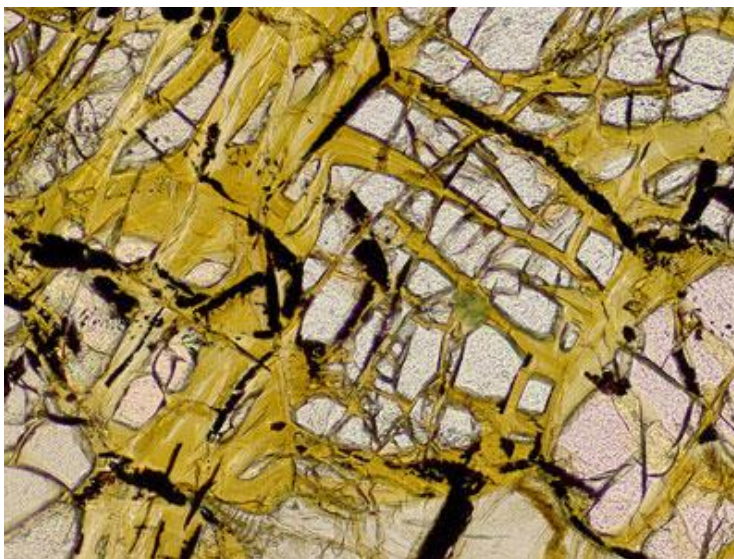
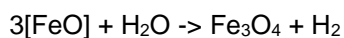


Figure 189 - Serpentinisation partielle de l'olivine (en jaune), Source B.Evans, université de Washington

On estime que la quantité de H₂ relarguée au niveau des dorsales par ces réactions est de l'ordre de plusieurs centaines de milliers de tonnes de H₂ par an, non récupérables actuellement (à la différence de la transformation des roches de surface).

9.1.16.2. Application aux coproduits de l'industrie de l'acier.

La réaction



peut par ailleurs être appliquée aux résidus et coproduits de fabrication de l'acier, dans des conditions adéquats de pression, température et en présence de catalyseur. On parle alors d'oxydation hydrothermale du Fer ferreux (Hydrothermal Ferrous Iron Oxidation).

Plusieurs équipes travaillent sur le sujet, dont en France

La réaction est amplifiée en présence d'acide acétique, donnant lieu (en laboratoire) à une production de 2,5g de H₂ par kg de FeO (150°C, 300bar, 11 jours de réaction).

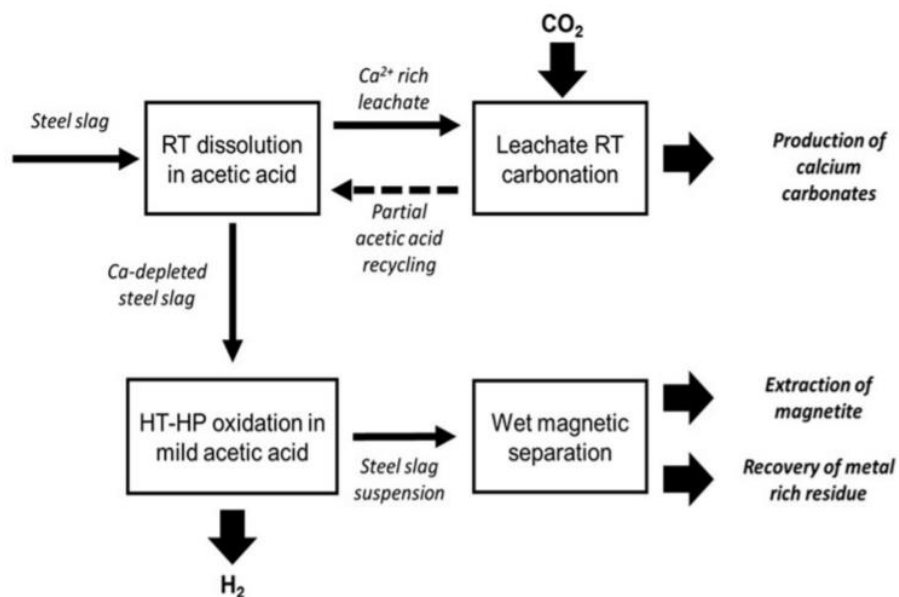


Figure 190 - Schéma de principe de l'application de la réaction aux résidus d'aciérie (« steel slag ») (Crouzet et al, 2018)

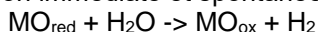
Sur la base de la production de laitiers d'aciérie, Malvoisin et al.(2013) ont évalué un potentiel à environ 80 000 t/an de H₂ à haute pureté équivalent à 9MT/an de production de magnétite, donnant à cette filière un potentiel d'émergence fortement lié à la valeur de la magnétite ainsi produite..

9.1.17. Séparation thermo-chimique de l'eau par concentration solaire

9.1.17.1. Principe

Les radiations solaires sont concentrées pour réaliser dans un réacteur dédié la séparation de l'eau. Plusieurs procédés sont envisageables.

Le procédé développé dans le cadre du projet HYDROSOL PLANT (2016 - 2017) est présenté ci-dessous. Un cycle en 2 étapes est mise en œuvre. Dans une première étape, dans un réacteur dédiée composé d'une couche d'oxyde métallique, celle-ci est oxydée par un flux de température à haute température (entre 800 et 110°C). L'oxyde capture l'oxygène dans l'eau et l'hydrogène est relargué. L'effet de capture est important pour éviter la recombinaison immédiate et spontanée de l'eau.



Dans une seconde étape, l'oxyde de métal est régénéré à une température entre 1100 et 1400°C dans une atmosphère sans O₂ (typiquement un flux N₂). Dans ces conditions, l'oxygène peut être libéré et le réacteur est prêt pour un nouveau cycle.

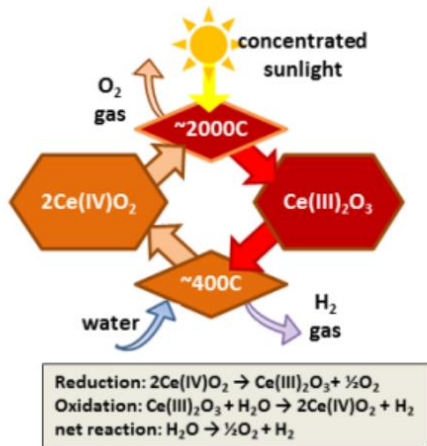


Pour optimiser le fonctionnement, il est proposé la mise en parallèle de 3 réacteurs.

L'énergie thermique nécessaire à cette réaction est fournie par la concentration solaire sur un récepteur.

L'oxyde métallique utilisé MO_{ox} / MO_{red} est typiquement un mélange (nickel ferrite) avec le Fer comme composant principal, mais d'autres concepts sont à l'étude

cerium oxide two step cycle



copper chloride hybrid cycle

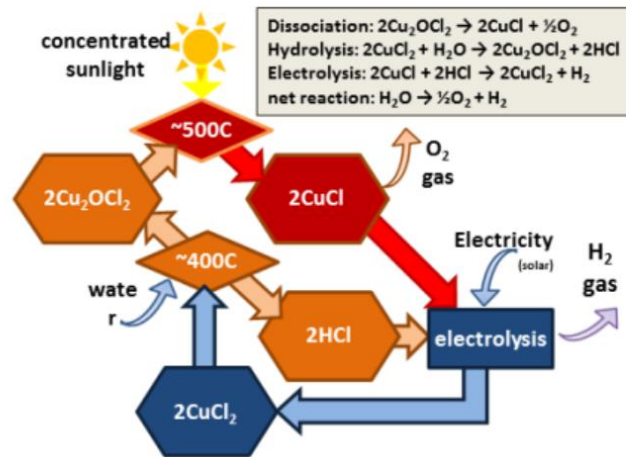


Figure 191 - Autres voies envisagées pour la séparation de l'eau par voie solaire thermo-chimique, source DOE

Le réacteur (sa tenue aux hautes températures, ses performances etc..) constitue un des points clés du développement de cette piste technologique.

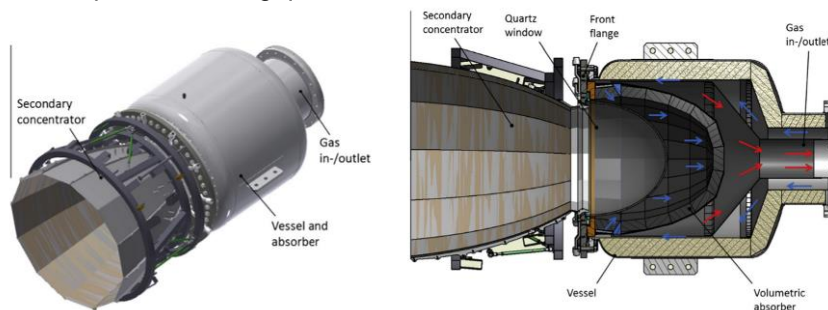


Figure 192 - Concept du réacteur solaire - Source (Säck et al. 2016)

Dans le cas du projet HYDROSOL PLANT, un pilote de 100 puis de 750kWth a été construit à Almeria en Espagne, et visant à produire 3kg/semaine de H2.



Figure 193 - Vue du site pilote pour le projet hydrosolplant- Source projet HYDROSOL, solarpaces
Le TRL de cette technologie est de 4-5

En 2020, la société Wahaj Solar a démarré la construction d'une unité pilote de 50kWth visant à produire de l'hydrogène



Figure 194 - Concentrateur solaire pilote pour la production de H2 aux EUA, source Wahaj Solar, 2020

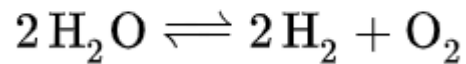
Nota : Cette technologie peut - être envisagée avec d'autres sources de chaleur à très haute température (de l'ordre de 1100 à 1300°C)

9.1.18. Photolyse de l'eau

9.1.18.1. Principe

Un matériau spécifique (catalyseur) sous forme de poussière mis en suspension dans un bain d'eau permet en contact avec des photons la production d'hydrogène par la séparation des molécules d'eau (water splitting).

$$E > 1.23 \text{ eV}$$



avec E : l'énergie d'un photon

Cette technologie est actuellement développée en laboratoire avec un TRL 3 et des résultats intéressants mais loin de toute commercialisation.

Différentes configurations de catalyseurs sont à l'étude dont BismuthVanadate, NaTaO₃:La ou encore K₃Ta₃B₂O₁₂. A l'échelle des laboratoires, des rendements de l'ordre de 10 mmol/h ont été obtenus avec un rendement quantique de 5 à plus de 50%, rendement défini selon :

QY (%) = taux de réaction photochimique / taux d'absorption des photons.

Au laboratoire LRGP à l'université de Lorraine, on étudie notamment la formulation en pérovskite LaFeO₃ en couches minces et en nano-particules et la création d'une hétérojonction avec g-C₃N₄ pour la production de l'hydrogène.

Les enjeux sont : la mise en œuvre des dispositifs, la récupération de l'hydrogène, l'origine des catalyseurs et l'analyse de cycle de vie, ainsi que les sujets génériques de transformation d'une technologie en produit.

9.1.18.2. Le panneau solaire producteur d'hydrogène

Plusieurs équipes ont développé le concept de panneau solaire producteur d'hydrogène.

La société HyperSolar développe ainsi un panneau solaire à triple jonction réalisant la séparation de l'hydrogène directement, sans étape supplémentaire

HyperSolar's Approach GEN I

GEN I uses commercially available low-cost triple-junction silicon solar cells for designing self-contained hydrogen-generating PEC cell and panels array to obtain pilot data that will be applied for GEN II

The Solution: Distributed "Green" Hydrogen

Using renewable energy to produce decentralized hydrogen lowers the carbon footprint and reduces the cost for distribution infrastructures. HyperSolar aims to produce hydrogen using Sunlight as the only source of energy input.

HyperSolar is developing a cost-effective and transformative photoelectrochemical (PEC) based H₂ production system that addresses incumbent PEC technology limitations on durability, hydrogen production efficiency and system capital cost. This is achieved through innovations in light absorber materials, catalysts, and systems engineering.

Figure 195 - Panneau solaire pour la production directe d'hydrogène – source société HyperSolar

On estime le TRL de cette solution à 4-5 (communication de l'entreprise le 29 Octobre 2019)

L'université catholique de Louvain en Belgique a également développé une solution similaire avec un panneau de 1.6M² visant à convertir l'énergie solaire en hydrogène par séparation de l'eau (avec un rendement de 15%). Cette solution s'appuie notamment sur la mise en œuvre par déposition de couche

atomique (ALD pour Atomic Layer Deposition) afin de recouvrir une photo-électrode d'une fine couche de catalyseur (base fer et cobalt).



Figure 196 - Vue d'un panneau produisant de l'hydrogène alimenté par rayonnement solaire - Crédit Université Catholique de Louvain (2020)

9.2. Annexe 2 – Phylum All. Euryarchaeota

- Classe I. Methanobacteria
 - Ordre I. Methanobacteriales
 - Famille I. Methanobacteriaceae: Methanobacterium, Methanobrevibacter, Methanosphaera, Methanosphaerula, Methanothermobacter
 - Famille II. Methanothermaceae : Methanothermus
- Classe II. Methanococci
 - Ordre I. Methanococcales
 - Famille I. Methanococcaceae : Methanococcus, Methanothermococcus
 - Famille II. Methanocaldococcaceae : Methanocaldococcus, Methanotorrus
- Classe III. Methanomicrobia
 - Ordre I. Methanomicrobiales
 - Famille I. Methanomicrobiaceae: Methanomicrobium, Methanoculleus, Methanofollis, Methanogenium, Methanolacinia, Methanoplanus
 - Famille II. Methanocorpusculaceae : Methanocorpusculum
 - Famille III. Methanospirillaceae : Methanospirillum

- Famille IV. Methanoregulaceae: Methanoregula, Methanolinea, Methanosphaerula
 - Methanomicrobiales non classées : Methanocalculus
 - Methanomicrobia non classées : Methanomassiliicoccus
 - Ordre II. Methanosarcinales
 - Famille I. Methanosarcinaceae : Methanosarcina, Methanimicrococcus , Methanococcoides , Methanohalobium, Methanohalophilus, Methanolobus, Methanomethylovorans, Methanosalsum
 - Famille II. Methanosaetaceae : Methanosaeta
 - Famille III. Methermicoccaceae : Methermicoccus
 - Ordre III. Methanocellales
 - Famille I. Methanocellaceae : Methanocella
- Classe IV. Halobacteria
 - Ordre I. Halobacteriales
 - Famille I. Halobacteriaceae : Halobacterium, Haladaptatus, Halalkalicoccus, Halarchaeum, Haloamina, Haloarchaeobius, Haloarcula, Halobaculum, Halobellus, Halobiforma, Halococcus, Haloferax, Halogeometricum, halogranum, Halolamina, Halomarina, Halomicrobium, Halonotius, Halopelagius, Halopenitus, Halopiger , Haloplanus, Haloquadratum, Halorhabdus, Halorientalis, Halorubellus, Halorubrobacterium, Halorubrum, Halorussus, Halosarcina, Halosimplex, Halostagnicola, Haloterrigena, Halovenus, Halovivax, Natrionalba, Natrinema, Natronoarchaeum, Natronobacterium, Natronococcus, Natronolimnobius, Natronomonas, Natonorubrum, Salarchaeum, Salinarchaeum
- Classe V. Thermoplasmata
 - Ordre I. Thermoplasmatales
 - Famille I. Thermoplasmataceae : Thermoplasma
 - Famille II. Picrophilaceae : Picrophilus
 - Famille III. Ferroplasmaceae : Ferroplasma, Acidiplasma
 - Thermoplasmatales non classées : Thermogymnomonas
- Classe VI. Thermococci
 - Ordre I. Thermococcales
 - Famille I. Thermococcaceae: Thermococcus, Palaeococcus, Pyrococcus
 - Thermococcales non classées : Caldococcus
- Classe VII. Archaeoglobi

- Ordre I. Archaeoglobales
 - Famille I. Archaeoglobaceae : Archaeoglobus, Ferroglobus, Geoglobus
- Classe VIII. Methanopyri
 - Ordre I. Methanopyrales
 - Famille I. Methanopyraceae : Methanopyrus

9.3. Annexe3 – Comparaison de réacteurs de biométhanation (littérature)

Tableau 1 : Comparaison des performances des réacteurs de biométhanation *in situ* : enrichissement de biogaz, (RECORD,2020)

Réacteur / volume actif	Mode d'injection H ₂	Substrat	T (°C)	pH	TRH (j)	Temps de passage H ₂ (h)	Rapport molaire des gaz réactifs	Taux de conversion H ₂ (%)	K _{La} (h ⁻¹)	Teneur en CH ₄ (%)	Productivité CH ₄ (L/L/j)	Référence	
CSTR / 3,5L	Continu – diffuseur céramique	Fumier et digestat	55	8,3	14	35	H ₂ /CO ₂ : 4	79,7	–	65	0,45	Luo et al. 2012	
2 CSTR en série/ 0,6L et 0,6L	Continu – diffuseur colonne (0,5-1mm) et céramique (14-40µm)	Fumier et digestat + lactoserum acidifiant	55	7,7	15	14	H ₂ /CO ₂ : 4	71,4	6,6	53	0,76	Luo et Angelidaki 2013a	
				7,8				83,1		11,8	68		0,84
				7,9				87,2		16,1	75		0,89
CSTR / 0,6L	Continu – module membranaire	Fumier et digestat + lactoserum acidifiant	55	7,6	15	26	H ₂ /CO ₂ : 4	100	–	78	0,68	Luo et Angelidaki, 2013b	
				7,9		17				90	0,80		
				8,3		14				96	0,86		
2 CSTR en série/ 0,4L et 3L	Continu	Déchets ménagers	37	7,5	2 +15	112	–	–	–	65	2,5	Liu <i>et al.</i> 2006	
CSTR / 1L	Pseudo-continu : injection par pulses dans le ciel du réacteur	Boue de méthanisation	38	7,9	20	80	2	100	–	77	0,31	Agneessens <i>et al.</i> 2017	
				7,9		40	4	100		89	0,35		
				7,9		26,7	6	95		100	0,44		
CSTR / 2L	Continu – module membranaire	Boue de STEP	37	7,5	10	40	H ₂ /(CO+CO ₂): 3-5	>100	–	90	0,44	Wang <i>et al.</i> 2014	
				8		18		96		99	0,65		
CSTR / 9,5L	Batch – bulleur et diffuseur céramique	Ensilage d'herbe	55	8,0	46	21	H ₂ /CO ₂ : 4	33	–	32	1,82	Voelklein <i>et al.</i> 2019	
				8,4		21		72		60	2,52		
UASB / 1,4L	Colonne d'absorption 0,4L éponge céramique	Effluent industriel de féculs de pommes de terre	55	7,9	7	18,4	H ₂ /CO ₂ : 3,5	93,9	–	81	1,15	Bassani <i>et al.</i> 2016	
CSTR / 1100m ³	Pseudo continu : injection initiale par système venturi puis recirculation du ciel du réacteur	Mélange lisier, litière, ensilage végétal	52	7,5-7,8	13	–	H ₂ /CO ₂ : 0,38	21	–	~40	~1,3	Jensen <i>et al.</i> 2018	
							H ₂ /CO ₂ : 0,63	17		~57	~1,1		
							H ₂ /CO ₂ : 0,14	10		~50	~3,2		

Tableau 2: Comparaison des performances des réacteurs de biométhanation ex situ : enrichissement biogaz et application PtG (CO₂-H₂), (RECORD,2020)

Réacteur/ volume actif	Milieu biologique	T (°C)	pH	P (bar)	Type de gaz traité	Rapport molaire H ₂ /CO ₂	Mode d'injection de la phase gaz	Temps de passage gaz (h)	Taux de recirculation du gaz	K _{1a} (h ⁻¹)	Taux de conversion H ₂ (%)	Teneur en CH ₄ (%)	Productivité CH ₄ (L/L/j)	Référence	
CSTR 1,6L	Monoculture <i>M. thermolithotrophicus</i>	65	6,8	1	CO ₂	4	Disque poreux Teflon immergé	0,007	0	3550	-	44	550	Peillex et al., 1988	
								0,02		1450		52	200		
								0,008		3750		40	470		
CSTR 3,5L et 3L	Mono culture <i>M. thermautotrophicus</i>	60	7,35	1	CO ₂	4	Anneau de barbotage	0,058	0	-	-60	47,9	Martin et al. 2013		
				1,22	CO ₂			0,02			-25	65,6			
				1	CH ₄ - CO ₂ (66,7-33,3)			0,114			-55	27			
				1	Biogaz industriel			0,133			61,9	21			
CSTR 9,5L	Digestat d'ensilage	55	8,1	1,2	CO ₂	4	Diffuseur céramique immergé	1,30	33	-	78	49	2,9	Voelklein et al. 2019	
			7,4					0,26	6,6		49	15	9,1		
			7,1					0,41			70	32	8,2		
			8,1		CH ₄ - CO ₂ (30,8 :69,2)	3,9		0,94	8,8		49	61	9,9		
			8,2		CH ₄ - CO ₂ (69,6 : 30,4)	3,3		1,44	35,9		53	85	11		
CSTR 2L	Digestat de fumiers	35	8,2	1	Biogaz (69,7 :30,3)	4	Diffuseur immergé	84,8	0	-	92,7	89	0,1	Bassani et al 2015	
		55	8,5		Biogaz (67,1 :32,9)			30,6			92,1	85	0,36		
CSTR 0,6L	Digestat de fumiers	55	7,8	1	CH ₄ - CO ₂ (62,5 : 37,5)	4	Diffuseur céramique immergé	2,4	0	577	98,3	95	4,0	Luo et al. 2012	
								1,2			955	96,7	94		7,7
								1,2			980	94,2	90		7,7
								0,6			1369	95	91		15,3
								0,77			5,9	100	96		4,5
CSTR311	Digestat de boue	55	7,2	1	CO ₂	4	Module membranaire HFM	1,9	4,1	H ₂ : 140 CO ₂ : 100	97	84	2,0	Diaz et al. 2015	
								0,96	2,1	H ₂ :160 CO ₂ : 110	95	75	3,8		
								0,64	2,1	H ₂ : 205 CO ₂ : 150	95	79	7,0		
								0,42	2,8	H ₂ : 240 CO ₂ : 170	91	65	9,5		

Réacteur/ volume actif	Milieu biologique	T (°C)	pH	P (bar)	Type de gaz traité	Rapport molaire H ₂ /CO ₂	Mode d'injection de la phase gaz	Temps de passage gaz (h)	Taux de recirculation du gaz	K _L a (h ⁻¹)	Taux de conversion H ₂ (%)	Teneur en CH ₄ (%)	Productivité CH ₄ (L/L/j)	Référence
								0,76	2,2	H ₂ : 375 CO ₂ : 265	96	82	5,8	
								0,48	2,8	H ₂ : 415 CO ₂ : 295	95	78	8,8	
CSTR 60L	Digestat de boue	55	7,4	1	CO ₂	4	Module membranaire céramique	1,92	15,4	H ₂ : 77 CO ₂ : 54	95	74	1,8	Alfaro et al. 2018
								0,96	7,7	H ₂ : 87 CO ₂ : 61	85,7	51,5	3,8	
								0,96	11,8	H ₂ : 166 CO ₂ : 177	95	77	4,2	
								0,64	7,9	H ₂ : 268 CO ₂ : 190	95	78	6,6	
CSTR 3,5L et 5L	Monoculture (<i>M. marburgensis</i>)	65	6,85	1			Ciel du réacteur	0,039	0	-	-	38	95	Seifert et al. 2014
				1,75				0,039				58	109	
				-				-				60	517	
				1				0,033				85	139	
				1,75				0,057				57	74	
				0,057				67				76		
CSTR 10L	Mono culture <i>M. thermoautotrophicus</i>	60	6,8	1	CO ₂	4	-	13,3	0	-	<75	-	131	Gerhardt et al. 1993
CSTR 100L	Boue de STEP	37	7,1- 7,3	1	CO ₂ d'effluent industriel (98,5%)	5	Ciel du réacteur	34,8	13,3	-	~76	92	4,1	Kim et al.2013
CSTR 1,2L	Digestat de méthanisation	52	8	1	CH ₄ - CO ₂ (60,5 :39,5)	4,1	Diffuseur acier inox poreux	8	26,7	-	-55	-45	1,13	Kougias et al. 2017
			8,3					80	-60		-55	1,16		
BC 1,2L			8,1					8	26,7		82	73	1,41	Kougias et al. 2017
8,5			80					100	98		1,39			
BC en série 1,4L+1,4L	8,3	18,6	26,6	80	66	1,28	Kougias et al. 2017							
	8,3	79,7	100	90	1,39									
UASB 6,3L	Boue d'épuration d'eaux	55	7,1 - 7,3	1	CH ₄ - CO ₂ (60 :40)	4	Disque fibres de verre poreux immérgé	0,71	8,9	-	92	82	4,8	Yun et al. 2017

Réacteur/ volume actif	Milieu biologique	T (°C)	pH	P (bar)	Type de gaz traité	Rapport molaire H ₂ /CO ₂	Mode d'injection de la phase gaz	Temps de passage gaz (h)	Taux de recirculation du gaz	K _{La} (h ⁻¹)	Taux de conversion H ₂ (%)	Teneur en CH ₄ (%)	Productivité CH ₄ (L/L/j)	Référence	
UFR 0,85L	Digestat de méthanisation enrichi	55	8,3	1	CH ₄ - CO ₂ (60,5 :39,5)	4,1	diffuseurs acier céramique (0,5 µm) et garnissage éponge céramique	7,0	70,3	119	100	94,8	0,35	Bassani et al. 2017	
			8,1					4,0	81,5	388	99,6	92,7	0,79		
			8,3					7,2	72,6	228	100	94,8	0,39		
			8,0				diffuseurs acier céramique (2 µm) et garnissage éponge céramique	4,1	82,5	634	100	96	0,82		
			8,3					Membrane céramique (0,4 µm)	6,9	69,6	136	98,7	90,4		0,40
			8,1					4,0	80,0	313	99,7	92,5	0,70		
			8,3				Membrane céramique (1,2 µm)	7,6	76,0	545	100	95,9	0,37		
			8,1					4,3	86,5	311	100	94,1	0,71		
			UFR 7,8L				Digestat de boue de STEP	35			CO ₂	4	Barboteur et garnissage éponge polyester- urethane réticulé		6,5
3,8	100	1,34													
2,1	71	1,79													
1,5	68	3,23													
Floating MBR 1,7L	Digestat de méthanisation	55	8	1	CO-CO ₂ (84,6 :15,4)	2	Barboteur	1,9	0	-		16,5	Chandolias et al. 2019		
18,7												0,24			
9,5												0,15			
12,5												0,16			
BC 1,5L							Barboteur + garnissage	1,7			19,6	0,31			
TBR en série 4L	Solution de boue acclimatée	54	6,9- 6,7	CO ₂	4	Coquilles de vermiculite et grains de perlite	144	2,7	97	90	1,75	Alitalo et al. 2015			
TBR 61L	Boue de traitement d'eaux usée	37	7,2- 7,4	CO ₂	3,76	Garnissage plastique en vrac /305	3,9	3,9	~100	98	1,2	Buckhardt et al. 2015			
							7,7	3,2			1,49				
					CH ₄ - CO ₂ (78 :23)		7,7	21,7		96	1,83				
TBR 0,05L	Monoculture (M. thermoautotrophicus)	65	6,6	CO ₂	4	Argile granulaire (2-3 mm)	3,3	0,02	38,4	15,3	127,3	Jee et al. 1988			
							5,9	0,033	72	35	106,8				

Réacteur/ volume actif	Milieu biologique	T (°C)	pH	P (bar)	Type de gaz traité	Rapport molaire H ₂ /CO ₂	Mode d'injection de la phase gaz	Temps de passage gaz (h)	Taux de recirculation du gaz	K _L a (h ⁻¹)	Taux de conversion H ₂ (%)	Teneur en CH ₄ (%)	Productivité CH ₄ (L/L/j)	Référence
								0,053	80	50	136,4			
TBR 58L	Boue de digesteur	37	6,8- 7,0		Biogaz réel : CH ₄ - CO ₂ (42 :36)	3,7-3,9	Garnissage polypropylène en vrac / 313	3,9	3	96	98	1,3	Rachbauer et al. 2016	
						3,8-4,1			2	97	95	1,9		
						3,7-4,1			1,5	91	90	2,4		
						3,8-4,0			1,3	90	84	2,6		
PF vertical 0,75L	Boue de digesteur	37	-	CO ₂		4	Garnissage anneaux polyéthylène en vrac / 500	1,25	0,18	-	~70	25	Savvas et al. 2017	

Tableau 3 : Comparaison des performances des réacteurs de biométhanation *ex situ* : conversion de syngaz (RECORD,2020)

Réacteur/ volume actif	Milieu biologique	T (°C)	pH	Type de gaz traité	Rapport molaire H ₂ /C	Type de garnissage/surface spécifique (m ² /m ³)	Temps de rétention de la phase liquide (h)	Temps de passage gaz (h)	K _{La} (h ⁻¹)	Taux de conversion H ₂ (%)	Teneur en CH ₄ (%)	Productivité CH ₄ (L/L/j)	Référence
BC /2,7L	triculture <i>R. rubrum</i> , <i>M. formicicum</i> , et <i>M. barkeri</i>	34	6,8- 7,2	1	Ar-CO ₂ -CO (19:12:69)	0,32	Anneaux Rashig	2,7	0	3,5	44	<18	0,27
TBR /1L	triculture <i>R. rubrum</i> , <i>M. formicicum</i> , et <i>M. barkeri</i>	37	-	Ar-CO ₂ -CO (18,5:12:69,5)	0,30	Selles intalox	-	0,59	450- 640	-	-	1,14	Kimmel et al. 1991
								0,61				1,4	
								0,66				1,69	
TBR /26L	triculture <i>R. rubrum</i> , <i>M. formicicum</i> , et <i>M. barkeri</i>	37	-	Ar-CO ₂ -CO (18,7:12,3:67)	0,33	Selles intalox ou Anneaux Pall	-	13	-	-	-	0,25	Kimmel et al. 1991
								4,3				0,126	
								1				0,04	
TBR /0,98L	triculture <i>R. rubrum</i> , <i>M. formicicum</i> , et <i>M. barkeri</i>	37	6,8- 7,2	Ar-CO ₂ -CO (18,4:12,4:69,2)	0,30	Selles Intalox	58,3	0,61	780	~100	<30	1,91	Klasson et al., 1990
TBR /13L	Boue industrielle	35	6,5 - 7,1	N ₂ -CO-CO ₂ (62,5:25,0:12 ,5)	0,67	Anneaux Rashig / 2000	2,64	4,33	-	100	-	0,7	Guiot et al., 2017