

LABO – Institut Pascal Axe GePEB

Directeur de thèse : Jean-Sébastien GUEZ (IGR), email : j-sebastien.guez@uca.fr
Co-directeur de thèse : Christophe Vial (PR), email : christophe.vial@uca.fr
Encadrante : Alina-Violeta Ursu (MCF), email : alina-violeta.ursu@sigma-clermont.fr
Encadrant : Alain Marcati (MCF), email : alain.marcati@sigma-clermont.fr

Titre du sujet de thèse :

Intensification du procédé de méthanation biologique : entre limite de solubilité de l'hydrogène et inhibition par excès d'hydrogène dissous

Résumé du sujet de thèse :

Avec une production annuelle estimée à 500 millions de tonnes de méthane, les archées méthanogènes sont des acteurs clés du cycle global du carbone. La formation biologique de méthane (CH_4) à partir de dihydrogène (H_2) et de dioxyde de carbone (CO_2), appelée biométhanation, n'est pas seulement un processus important d'un point de vue quantitatif, mais probablement l'un des plus anciens [1]. D'un point de vue industriel, cette réaction présente le double intérêt de permettre la production d'un vecteur énergétique tel que le CH_4 à partir d'une énergie intermittente stockable, tout en contribuant à la décarbonation. L'industrialisation de la biométhanation en réacteur est cependant limitée par la vitesse du transfert gaz-liquide de H_2 [2,3]. La solution classique consiste à augmenter l'agitation, mais cela peut avoir un effet antagoniste sur les processus biologiques à cause de la sensibilité au stress mécanique des archées, qui aboutit à une réduction de la productivité. Un compromis est donc nécessaire, d'autant plus que le coût énergétique de l'agitation peut aussi induire un verrou économique additionnel sur le procédé.

Un procédé breveté mettant en jeu un système biphasique gaz-liquide en colonne à bulle a été mis en place récemment au sein de l'axe GePEB [4]. Les résultats ont montré que l'intensification du procédé était probablement liée à un phénomène d'accélération du transfert d' H_2 ou bien à une augmentation de l'aire d'échange provoqué par la génération in situ de biosurfactants, inévitable dans un procédé fonctionnant sur des temps longs. Théoriquement, une réaction biologique rapide pourrait induire une accélération du transfert de masse [5], mais ce point n'a jamais été abordé de façon claire dans la littérature jusqu'à présent.

Dans le cadre du travail de thèse proposé, des expériences originales impliquant des consortiums microbiens riches en archées méthanogènes seront réalisées pour mesurer le coefficient de transfert volumétrique (k_{LA}), tout d'abord dans une cellule thermostatique/pressurisée puis dans une colonne à bulles équipées de sondes à hydrogène dissous, afin de pouvoir conclure sur l'accélération possible du transfert gaz-liquide de H_2 lors de la réaction de biométhanation. Une montée en pression sera envisagée pour lever des limitations de transfert d' H_2 tout en recherchant un point limite de pression pouvant provoquer une inhibition du processus de biométhanation se produisant à des concentrations trop élevées de H_2 dans la phase liquide [6,7]. D'un point de vue de l'aire interfaciale d'échange, des essais seront menés sur l'outil de dispersion du gaz (sparger) et sur la présence de surfactants issus de campagne de production, car les cellules synthétisent et libèrent dans les milieux de culture des tensioactifs [8] ayant un effet sur le transfert de gaz [9]. La présence de biosurfactants réduit en effet la tension superficielle du milieu de culture favorisant la formation de bulles de plus petits diamètres. Dans ce cas, elle entraîne une augmentation de l'aire interfaciale spécifique des bulles, ce qui conduit à une augmentation des coefficients de transfert de masse [10]. Mais les surfactants peuvent aussi avoir un effet négatif [11] ouvrant un débat dans la communauté scientifique [12]. Les mécanismes expliquant l'influence des tensioactifs sur les coefficients de transfert de masse et l'aire interfaciale spécifique seront donc aussi étudiés dans le cadre de cette thèse.



1. Balch, W.E.; Fox, G.E.; Magrum, L.J.; Woese, C.R.; Wolfe, R.S. Methanogens: Reevaluation of a Unique Biological Group. *Microbiol. Rev.* **1979**, *43*, 260–296, doi:10.1128/mr.43.2.260-296.1979.
2. Rafrafi, Y.; Laguillaumie, L.; Dumas, C. Biological Methanation of H₂ and CO₂ with Mixed Cultures: Current Advances, Hurdles and Challenges. *Waste Biomass Valorization* **2021**, *12*, 5259–5282, doi:10.1007/s12649-020-01283-z.
3. Jensen, M.B.; Ottosen, L.D.M.; Kofoed, M.V.W. H₂ Gas-Liquid Mass Transfer: A Key Element in Biological Power-to-Gas Methanation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *147*, 111209, doi:10.1016/j.rser.2021.111209.
4. Keramati, M.; Erdogan, K.; Guez, J.-S.; Ursu, A.V.; Dubessay, P.; Vial, C.; Fontanille, P. Intensification of Ex-Situ Biomethanation in a Bubble Column Bioreactor by Addition of Colonized Biochips. *Bioresour. Technol. Rep.* **2024**, 101938, doi:10.1016/j.biteb.2024.101938.
5. Cussler, E.L. Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems Available online: <https://www.cambridge.org/highereducation/books/diffusion/52ADCBD2746CA771AFF0CC572CE190A6> (accessed on 12 September 2023).
6. Laguillaumie, L.; Rafrafi, Y.; Moya-Leclair, E.; Delagnes, D.; Dubos, S.; Spérandio, M.; Paul, E.; Dumas, C. Stability of Ex Situ Biological Methanation of H₂/CO₂ with a Mixed Microbial Culture in a Pilot Scale Bubble Column Reactor. *Bioresour. Technol.* **2022**, *354*, 127180, doi:10.1016/j.biortech.2022.127180.
7. Lecker, B.; Illi, L.; Lemmer, A.; Oechsner, H. Biological Hydrogen Methanation – A Review. *Bioresour. Technol.* **2017**, *245*, 1220–1228, doi:10.1016/j.biortech.2017.08.176.
8. Meijboom, F.W.; Vogtländer, J.G. The Influence of Surface-Active Agents on the Mass Transfer from Gas Bubbles in a Liquid—I. *Chem. Eng. Sci.* **1974**, *29*, 857–861, doi:10.1016/0009-2509(74)80205-8.
9. Volger, R.; Puiman, L.; Haringa, C. Bubbles and Broth: A Review on the Impact of Broth Composition on Bubble Column Bioreactor Hydrodynamics. *Biochem. Eng. J.* **2024**, *201*, 109124, doi:10.1016/j.bej.2023.109124.
10. Garcia-Ochoa, F.; Gomez, E. Bioreactor Scale-up and Oxygen Transfer Rate in Microbial Processes: An Overview. *Biotechnol. Adv.* **2009**, *27*, 153–176, doi:10.1016/j.biotechadv.2008.10.006.
11. Lebrun, G.; Benaissa, S.; Le Men, C.; Pimienta, V.; Hébrard, G.; Dietrich, N. Effect of Surfactant Lengths on Gas-Liquid Oxygen Mass Transfer from a Single Rising Bubble. *Chem. Eng. Sci.* **2022**, *247*, 117102, doi:10.1016/j.ces.2021.117102.
12. Nekoeian, S.; Aghajani, M.; Alavi, S.M.; Sotoudeh, F. Effect of Surfactants on Mass Transfer Coefficients in Bubble Column Contactors: An Interpretative Critical Review Study. *Rev. Chem. Eng.* **2021**, *37*, 585–617, doi:10.1515/revce-2018-0089.