

La production d'hydrogène par fermentation anaérobie :

Voies d'optimisation
et d'application du bioprocédé

Thèse présentée par
Laurent BECKERS
En vue de l'obtention du grade de
Docteur en Sciences de l'Ingénieur

Année Académique 2012 - 2013



Centre Wallon de Biologie Industrielle



Faculté des Sciences Appliquées - Université de Liège, Belgique



La production d'hydrogène par fermentation anaérobie:

Voies d'optimisation et d'application du bioprocédé

Travail de thèse défendu par

Laurent Beckers

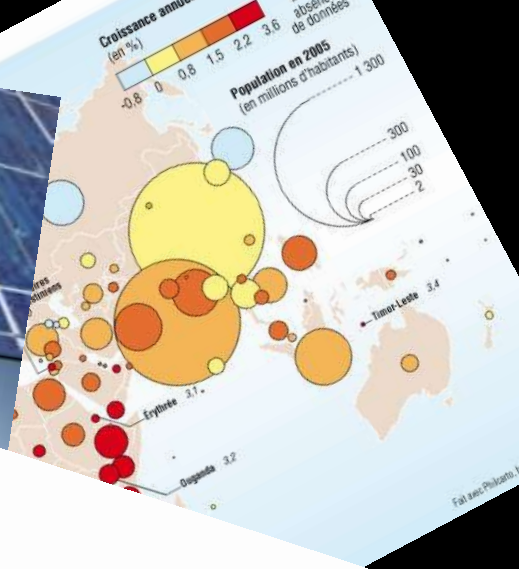
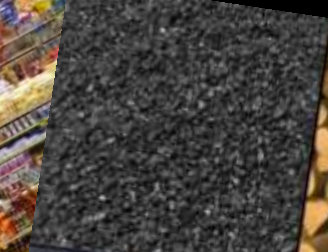
En vue de l'obtention du grade de
Docteur en Sciences de l'Ingénieur

Promoteurs de thèse:

Prof. P. Thonart et M. Crine

Liège, mardi 26 mars 2013



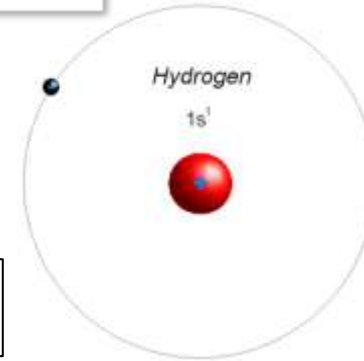




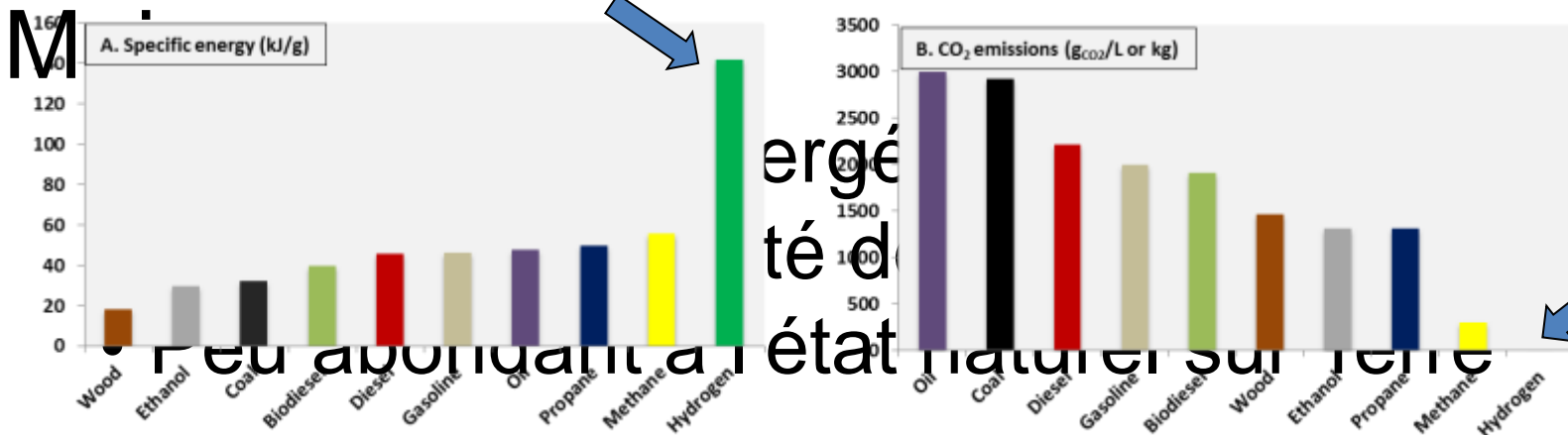
LA SOCIÉTÉ HYDROGÈNE

Pourquoi l'hydrogène?

- Universel
- $2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- Haute densité énergétique massique



dihydrogen
 H_2



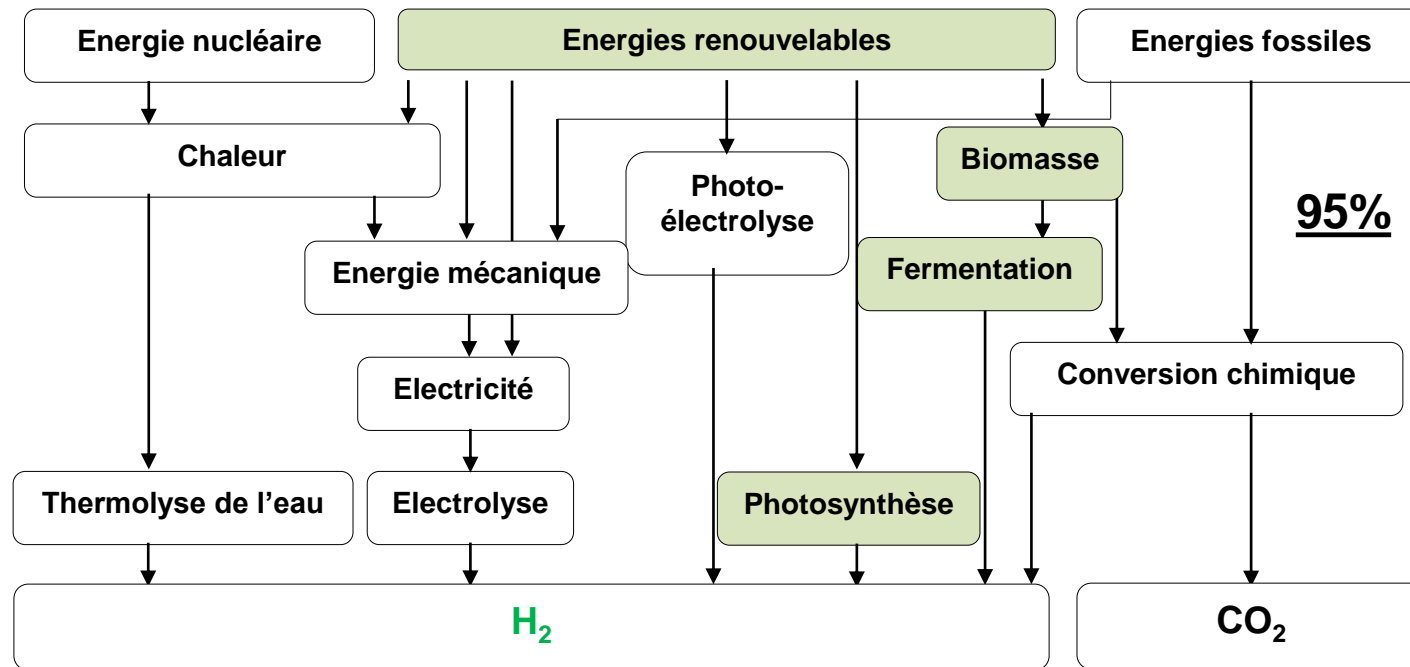
L'hydrogène est un vecteur énergétique et non une ressource!



LA SOCIÉTÉ HYDROGÈNE

Voies de production industrielles

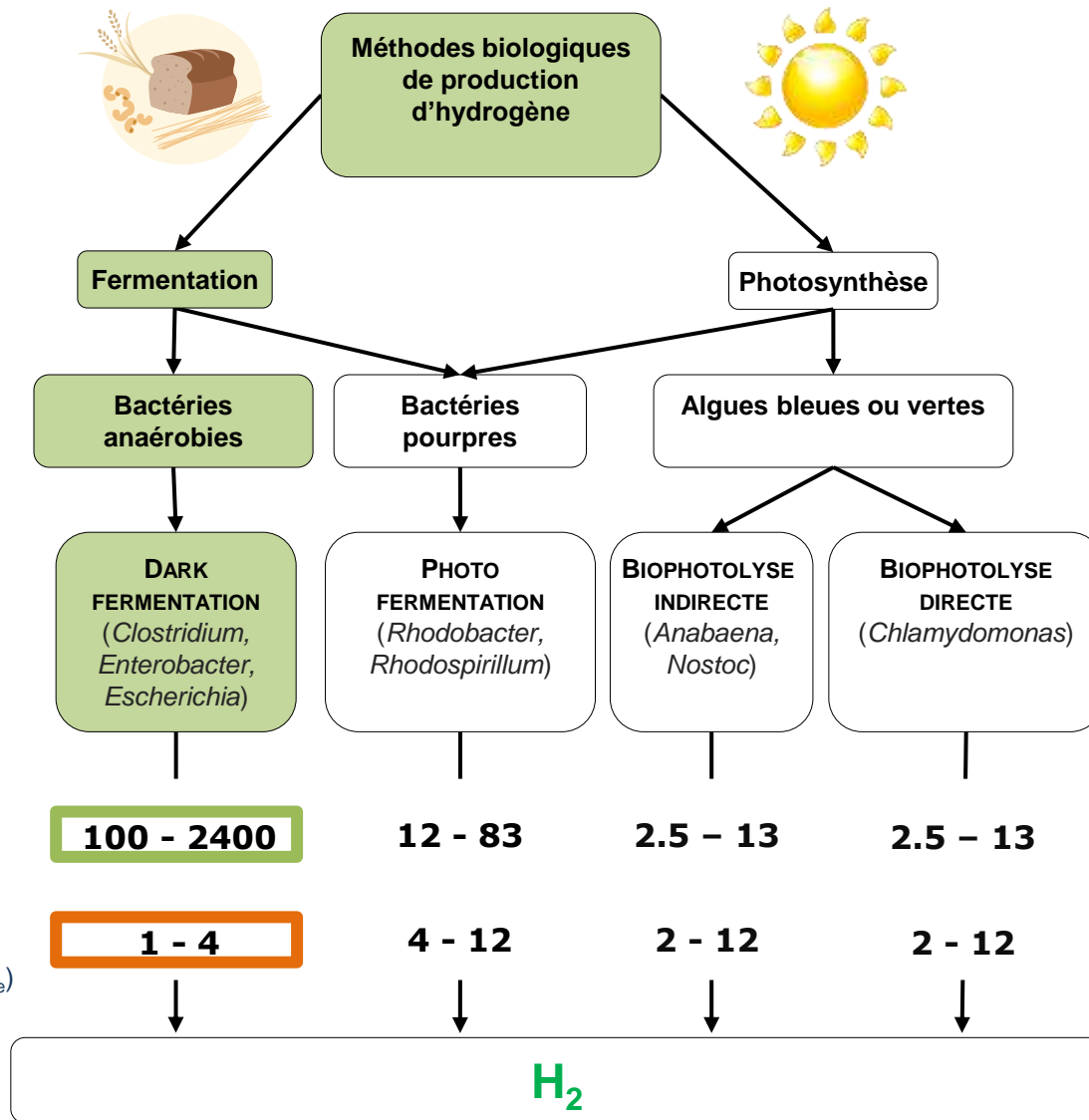
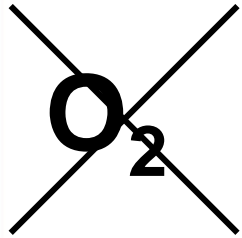
$630 \cdot 10^9 \text{ Nm}^3 - 56.8 \cdot 10^6 \text{ T}$



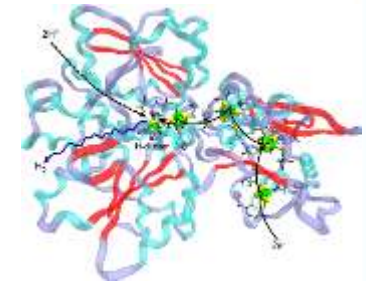
Biohydrogène



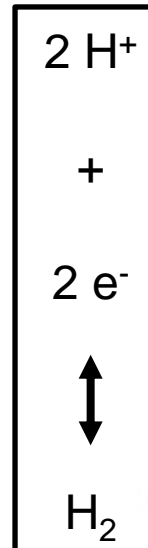
LE BIOHYDROGÈNE



Réduction enzymatique des protons en hydrogène :



(Hydrogénase)

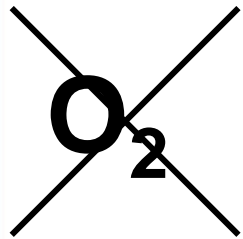


Productivité H₂ :
(mL_{H₂}/L/h)

Rendement H₂ :
(mol_{H₂}/mol_{glucose})



LE BIOHYDROGÈNE



(1) Hydrolyse

*Bacteria, Protozoa,
Fungi, Archaea*

(2) Acidogenèse

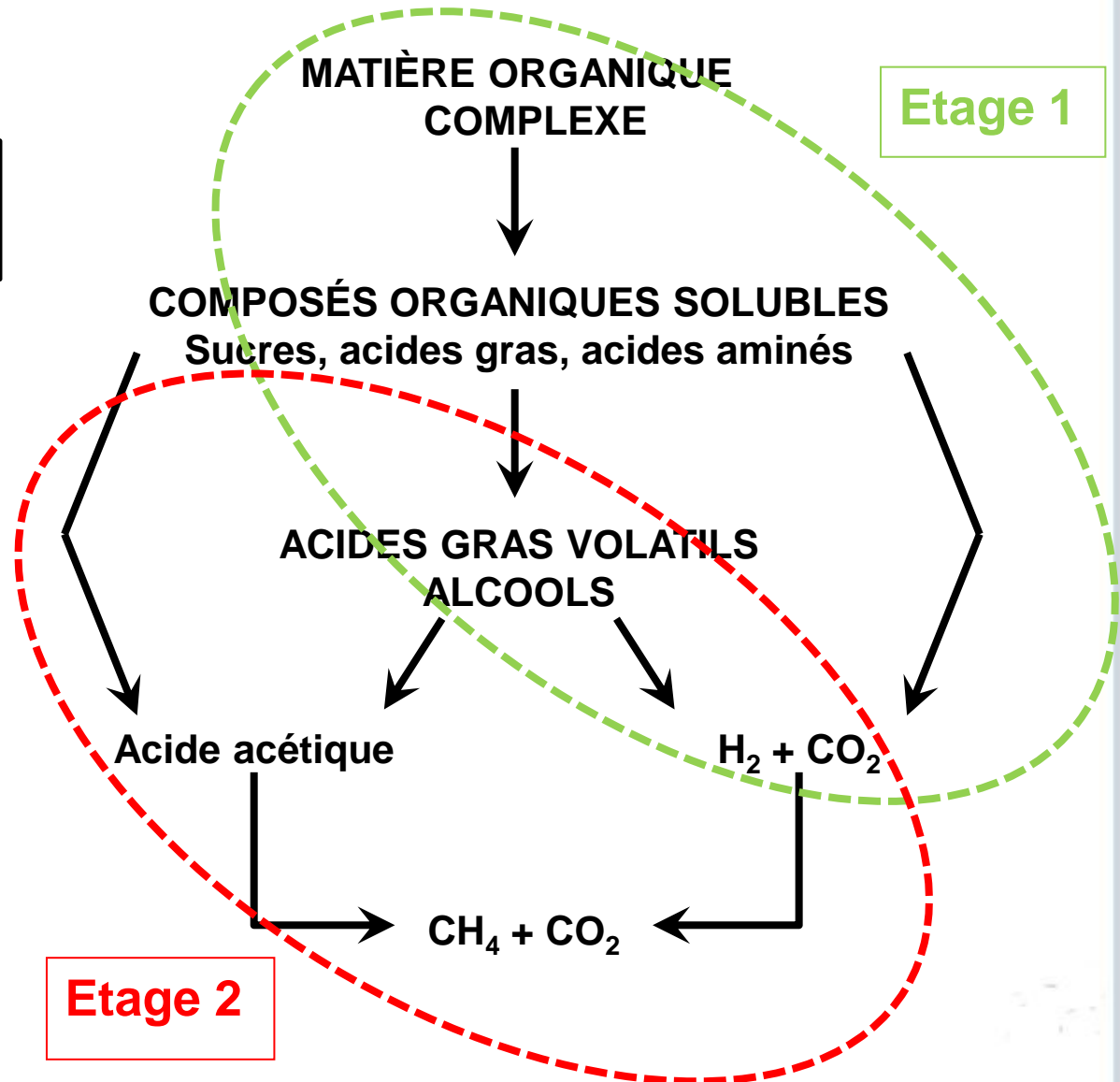
Bacteria

(3) Acétogenèse

Acetogenic bacteria

(4) Méthanogenèse

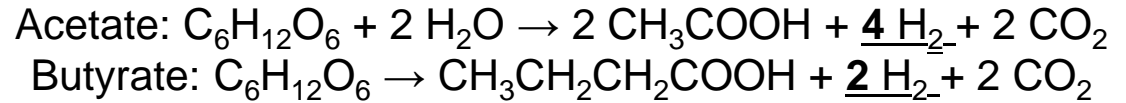
*Acetoclastic methanogenic Archaea,
Hydrogenotrophic methanogenic
Archaea*



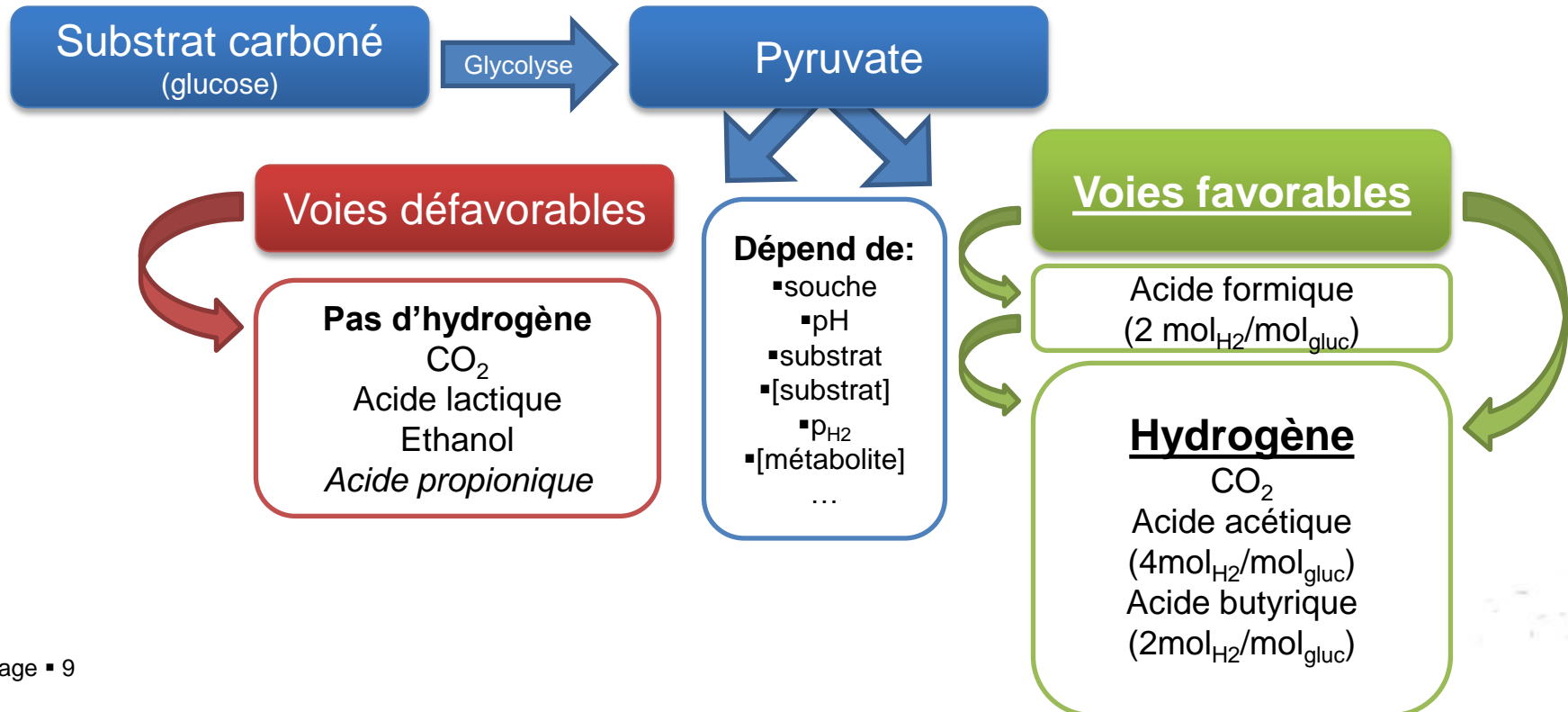
LE BIOHYDROGÈNE



Clostridium butyricum CWBI1009



Différentes voies métaboliques existent:





OBJECTIFS

Constat:

La production de bioH₂ est actuellement cantonnée à l'échelle du laboratoire

Pas d'applications industrielles avant la « société hydrogène »

Question:

Comment préparer le procédé pour le porter à plus grande échelle?

De nombreux paramètres ont déjà été bien caractérisés

... mais il faut encore ...

- vérifier la stabilité du procédé à moyen et long terme
- améliorer les performances (rendements et productivités, simultanément)
- inscrire le biohydrogène dans un procédé énergétiquement intégré



STRUCTURE DU TRAVAIL

1^{ère} partie:

- { Maintient de la production d'hydrogène sur de longues périodes
Diversification des substrats et travail en cultures mixtes

2^{ème} partie:

- { La concentration en hydrogène: comprendre et quantifier
Amélioration des rendements ($\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{glucose}}$)
Application dans le bioréacteur à biodisque

3^{ème} partie:

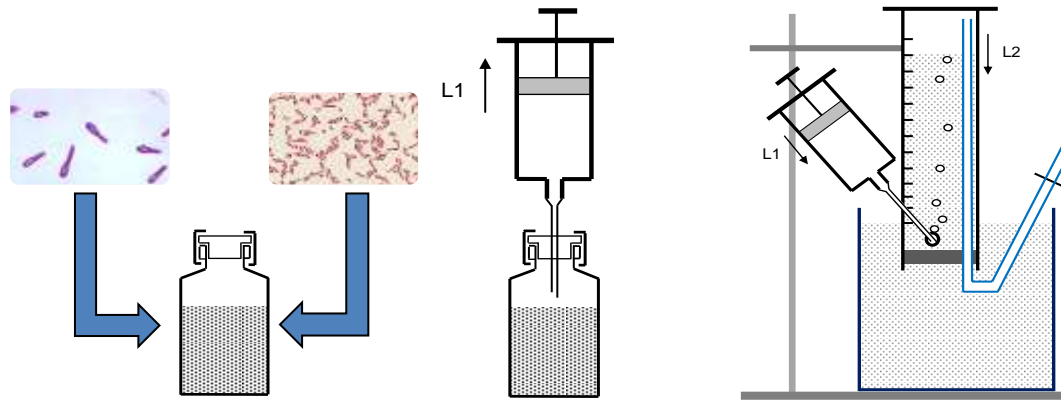
- { Ajout de nanoparticules métalliques
Amélioration des productivités ($\text{mL}_{\text{H}_2}/\text{L}/\text{h}$)

Discussion générale:

- { Comparaison des résultats
Intégration du procédé énergétique et économique

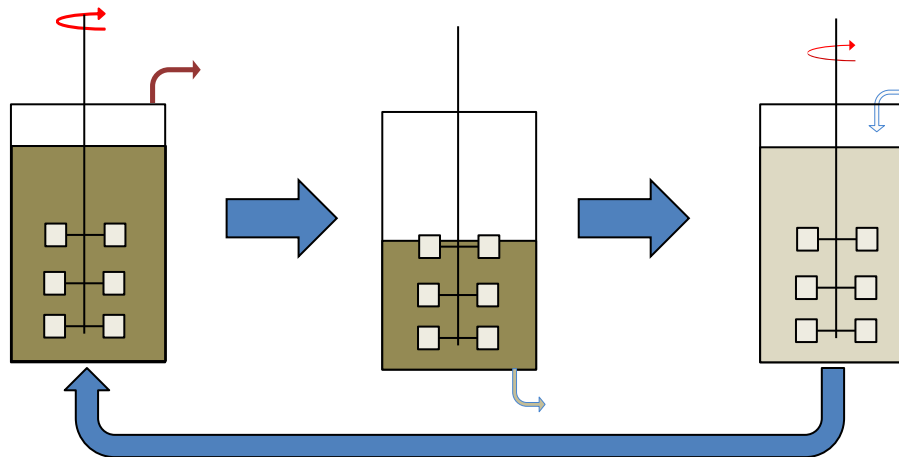
MÉTHODE DE TRAVAIL

Expériences en cultures BHP (Biological Hydrogen Potential):



Cultures en « AnSBR »: alimentation séquencée « semi-continue »

- pH contrôlé
- possibilité de plusieurs séquences successives





CULTURE PURE / CULTURE MIXTE

1^{ère} partie:

→ { Maintient de la production d'hydrogène sur de longues périodes
Diversification des substrats et travail en cultures mixtes

2^{ème} partie:

La concentration en hydrogène: comprendre et quantifier
Amélioration des rendements ($\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{glucose}}$)
Application dans le bioréacteur à biodisque

3^{ème} partie:

Ajout de nanoparticules métalliques
Amélioration des productivités ($\text{mL}_{\text{H}_2}/\text{L}/\text{h}$)

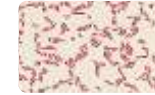
Discussion générale:

Comparaison des résultats
Intégration du procédé énergétique et économique



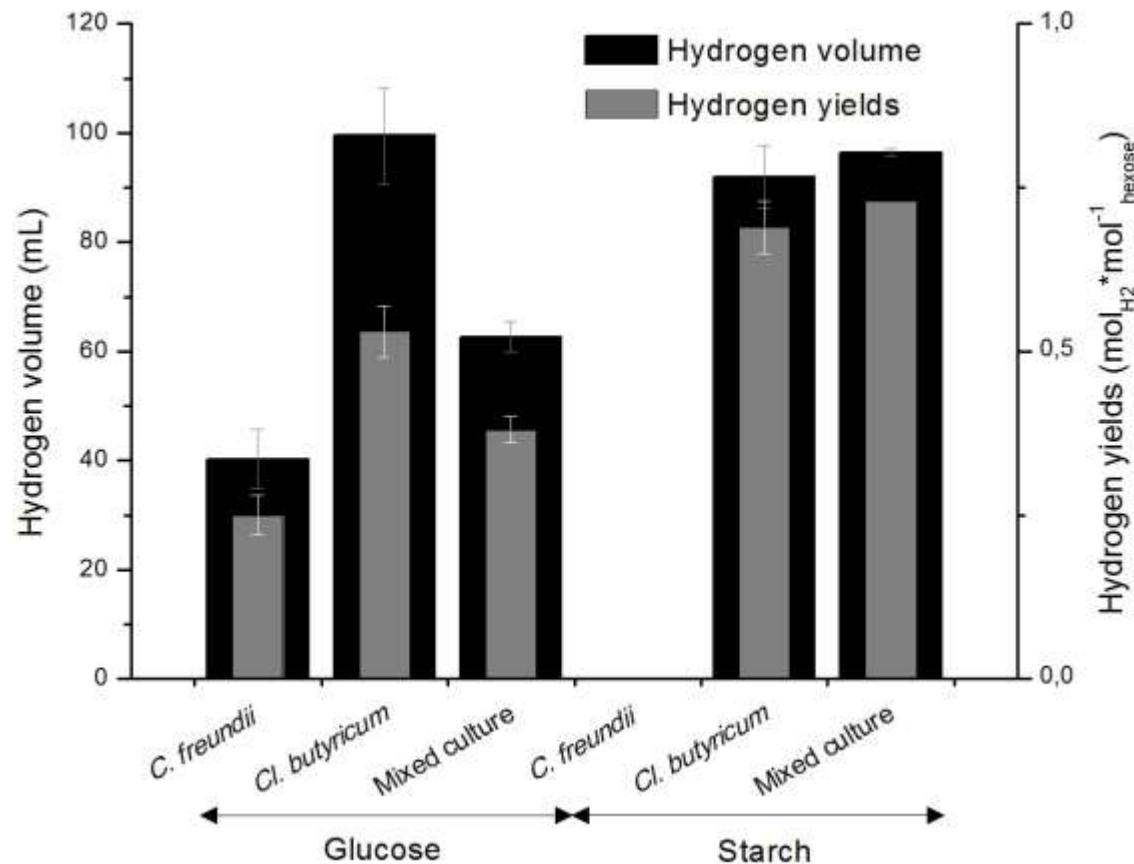
CULTURE PURE / CULTURE MIXTE

Objectif: évoluer vers une culture mixte



➔ Mélange des deux souches connues: *C. butyricum* et *C. freundii*.
Culture en BHP

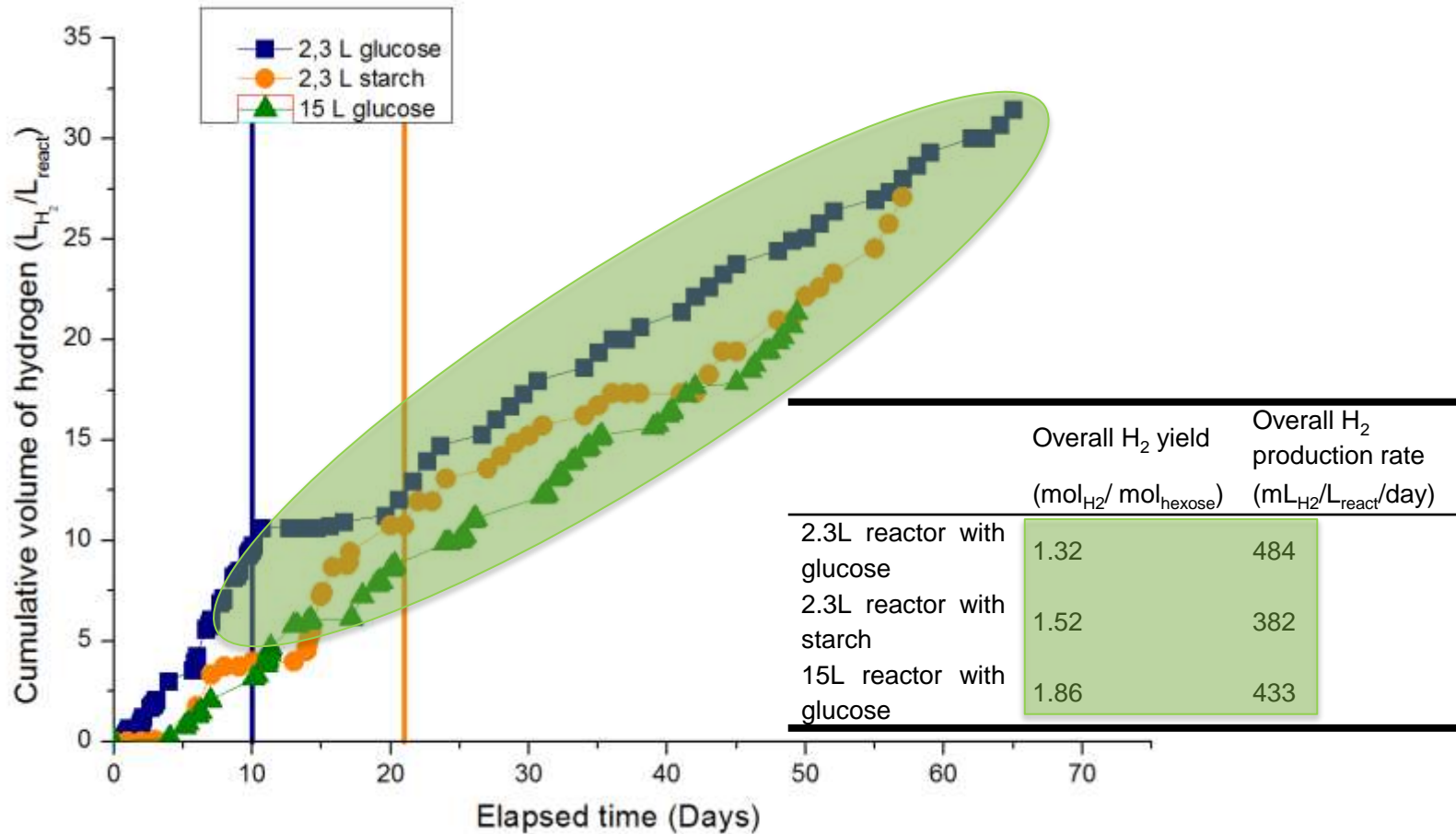
En général: rendement faible ... car pH libre!





CULTURE PURE / CULTURE MIXTE

En AnSBR: conditions de stérilité difficilement tenables sur le long terme
 évolution d'une culture pure vers une culture mixte

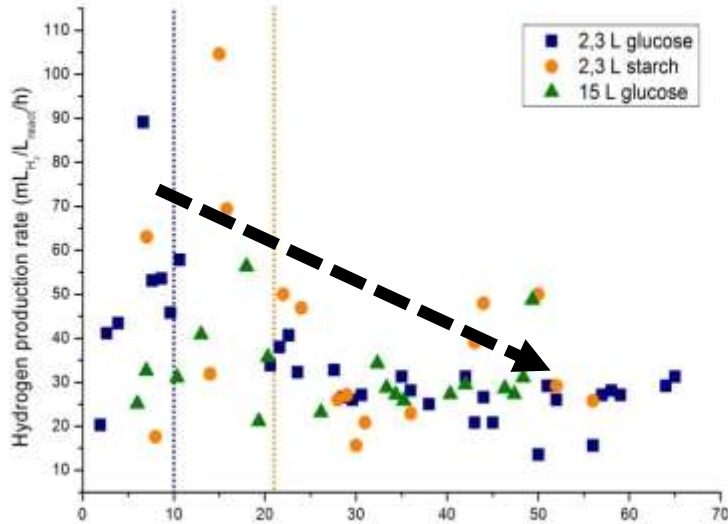


Production d'hydrogène maintenue... avec une même efficacité?



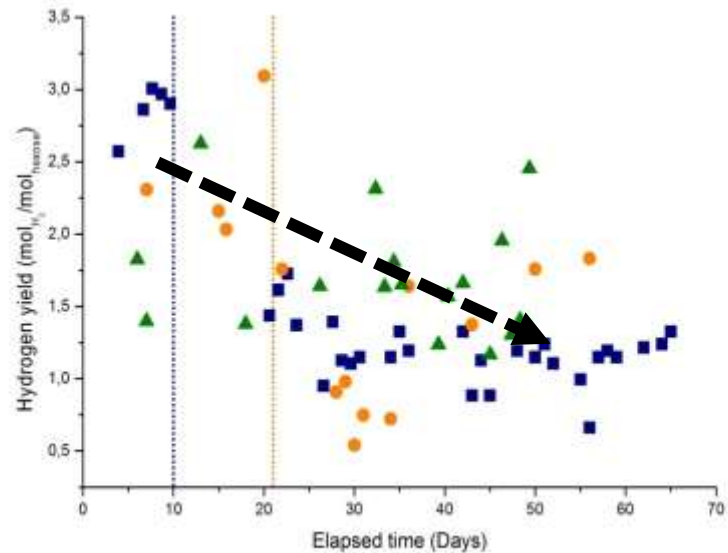
CULTURE PURE / CULTURE MIXTE

Performances calculées par séquence



Productivités moyennes ($\text{mL}_{\text{H}_2}/\text{L}_{\text{react}}/\text{h}$)

56 -44.5 % → 31



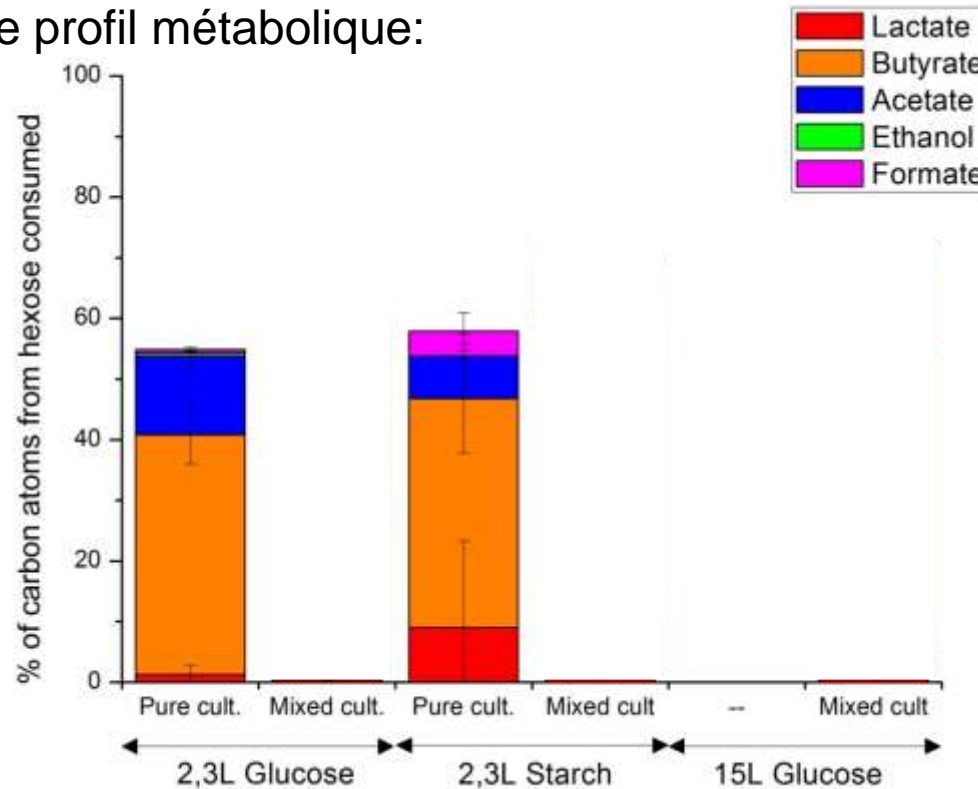
Rendements moyens ($\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{hexose}}$)

2.62 -48 % → 1.36



CULTURE PURE / CULTURE MIXTE

Développement de contaminants... au détriment de *C. butyricum*?
Influence sur le profil métabolique:



Majoritairement: **butyrate et acétate** (associés à la production d' H_2)

➔ Survie de *C. butyricum* après contamination

Ethanol haut en « 2.3L glucose »; lactate et formiate plus importants

➔ Influence des autres microorganismes



CULTURE PURE / CULTURE MIXTE

1^{ère} partie des résultats - récapitulatif:

- Intérêt du travail en AnSBR
→ **Meilleurs rendements et tests à moyen terme**
- *Clostridium butyricum* semble poursuivre la production d'H₂
→ **Souche résistante et efficace**
- Diminution des performances
→ **-45 % à -50 %**
- Quels sont les contaminants?
→ **Déterminer les populations en présence!**



EFFET DE LA CONCENTRATION EN HYDROGÈNE

1^{ère} partie:

Maintient de la production d'hydrogène sur de longues périodes
Diversification des substrats et travail en cultures mixtes

2^{ème} partie:

→ { La concentration en hydrogène : comprendre et quantifier
Amélioration des rendements ($\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{glucose}}$)
Application dans le bioréacteur à biodisque

3^{ème} partie:

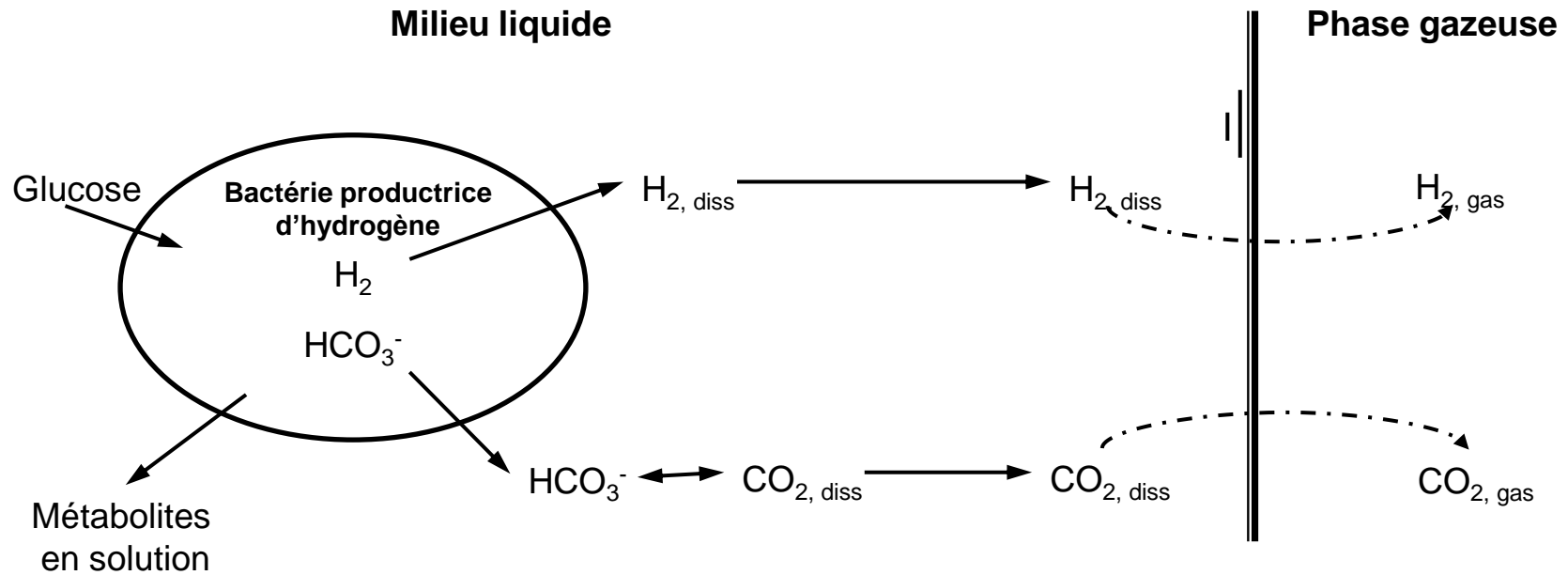
Ajout de nanoparticules métalliques
Amélioration des productivités ($\text{mL}_{\text{H}_2}/\text{L}/\text{h}$)

Discussion générale:

Comparaison des résultats
Intégration du procédé énergétique et économique



EFFET DE LA CONCENTRATION EN HYDROGÈNE



Objectif:

diminuer la concentration en hydrogène « vue » par la bactérie
 → concentration dans le milieu liquide

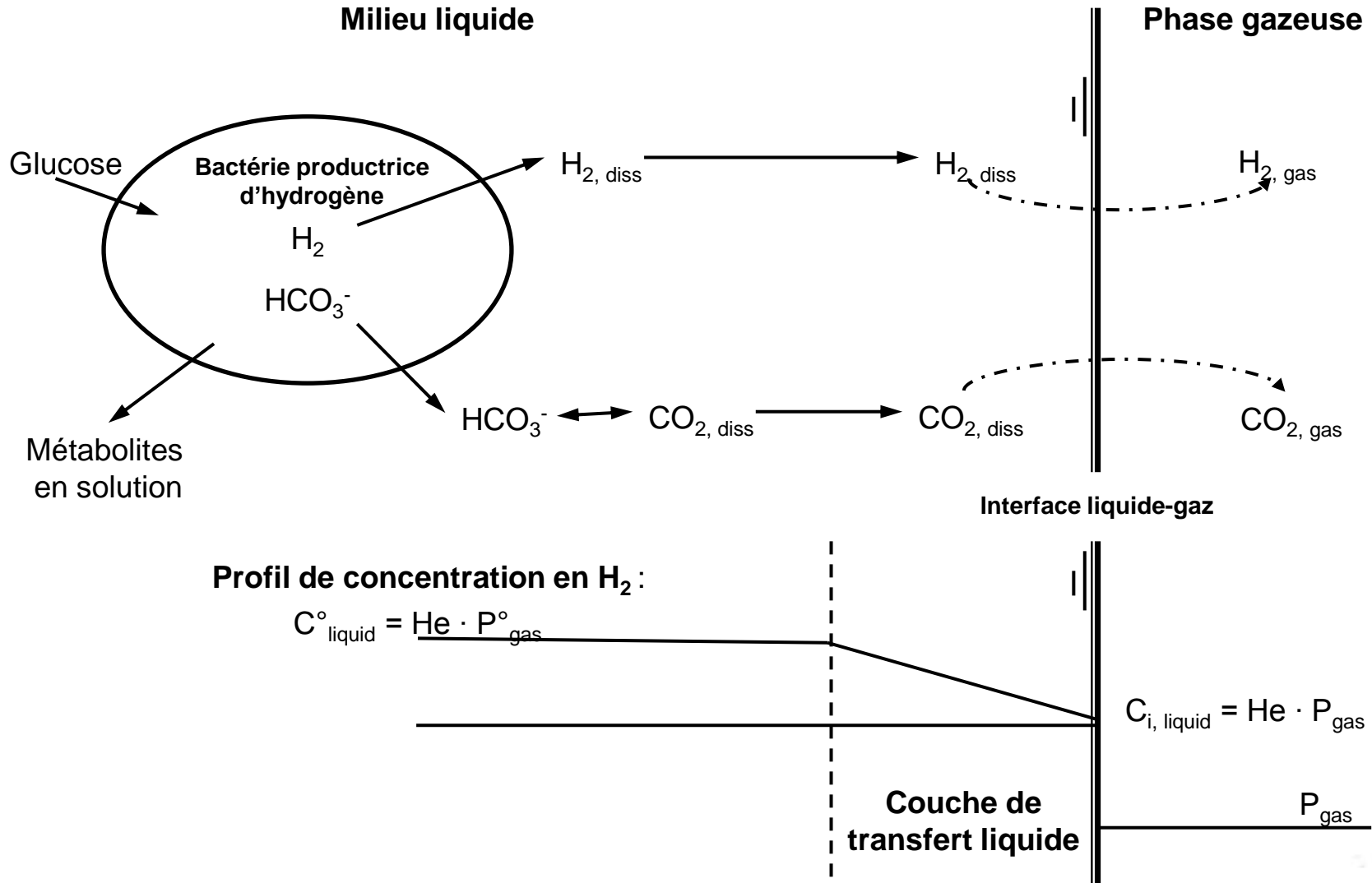
- Augmenter l'agitation
- Augmenter la surface de contact liquide – gaz (« aire interfaciale »)



PAGE CACHÉE POUR CONTENU NON PUBLIÉ



EFFET DE LA CONCENTRATION EN HYDROGÈNE

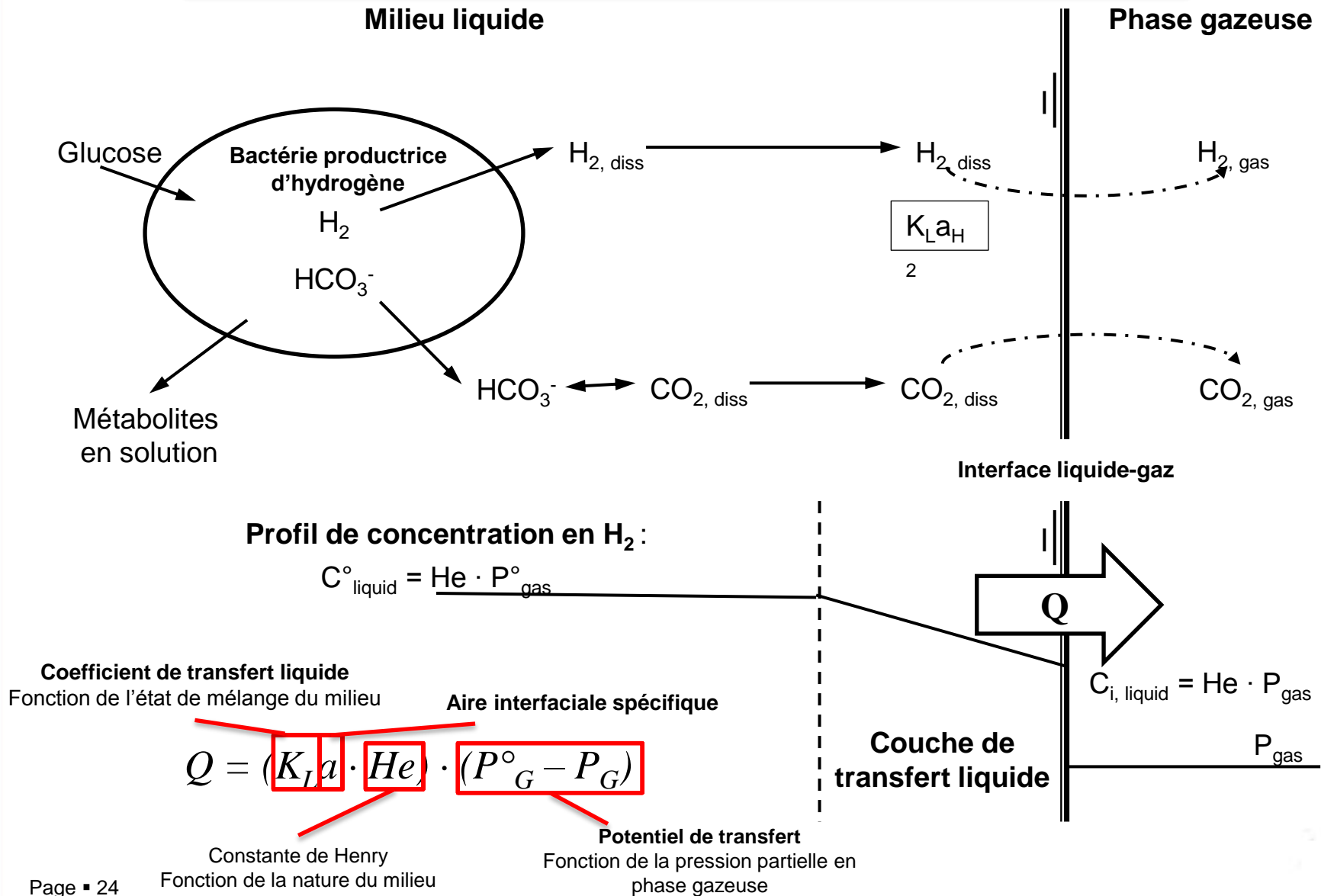




PAGE CACHÉE POUR CONTENU NON PUBLIÉ



EFFET DE LA CONCENTRATION EN HYDROGÈNE





PAGE CACHÉE POUR CONTENU NON PUBLIÉ



RÉACTEUR À BODISQUE



T: 30°C

V_{tot} : 2.3 l

V_{liq} : 300 ml

•Avantages:

- Supporte et concentre la biomasse (découplage du SRT et HRT)
- Ratio volumique liquide-gaz faible, brassage lent et continu du milieu
- Grande surface d'échange g-l (cylindre rotatif)
- Alimentation continue du milieu riche MAIS pas de régulation directe du pH



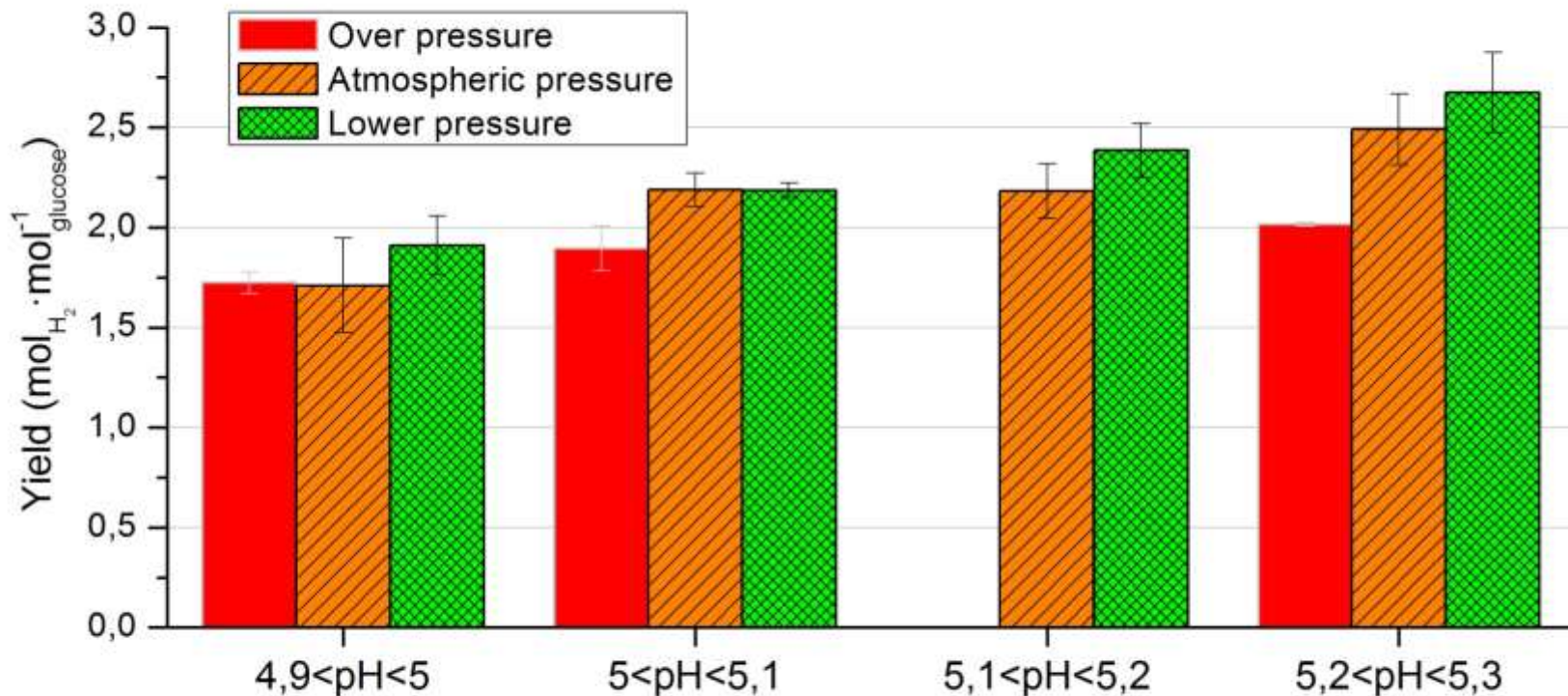
PAGE CACHÉE POUR CONTENU NON PUBLIÉ



RÉACTEUR À BODISQUE

Et si on améliorait encore plus le transfert gazeux?

$$Q = (K_L a \cdot H_e) \cdot \underline{(P_G^\circ - P_G)}$$



Les rendements sont augmentés de **30%** en diminuant la pression totale



EFFET DE L'HYDROGÈNE ET RÉACTEUR À BIODISQUE

2^{ème} partie des résultats - récapitulatif:

- Lien établi entre [H₂ dissout] et les rendements
 - ➔ **Amélioration de + 100%**
 - ➔ **Effet net sur le métabolisme cellulaire**
- Lien établi entre le transfert d'hydrogène et les rendements
 - ➔ **Importance dans le choix du bioréacteur**
- Test en bioréacteur original continu à biodisque
 - ➔ **Excellentes performances**
- Limitations du biodisque?
 - ➔ **Peu envisageable à plus large échelle**



STRUCTURE DU TRAVAIL

1^{ère} partie:

Maintien de la production d'hydrogène sur de longues périodes
Diversification des substrats et travail en cultures mixtes

2^{ème} partie:

La concentration en hydrogène : comprendre et quantifier
Amélioration des rendements ($\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{glucose}}$)
Application dans le bioréacteur à biodisque

3^{ème} partie:

 Ajout de nanoparticules métalliques
Amélioration des productivités ($\text{mL}_{\text{H}_2}/\text{L}/\text{h}$)

Discussion générale:

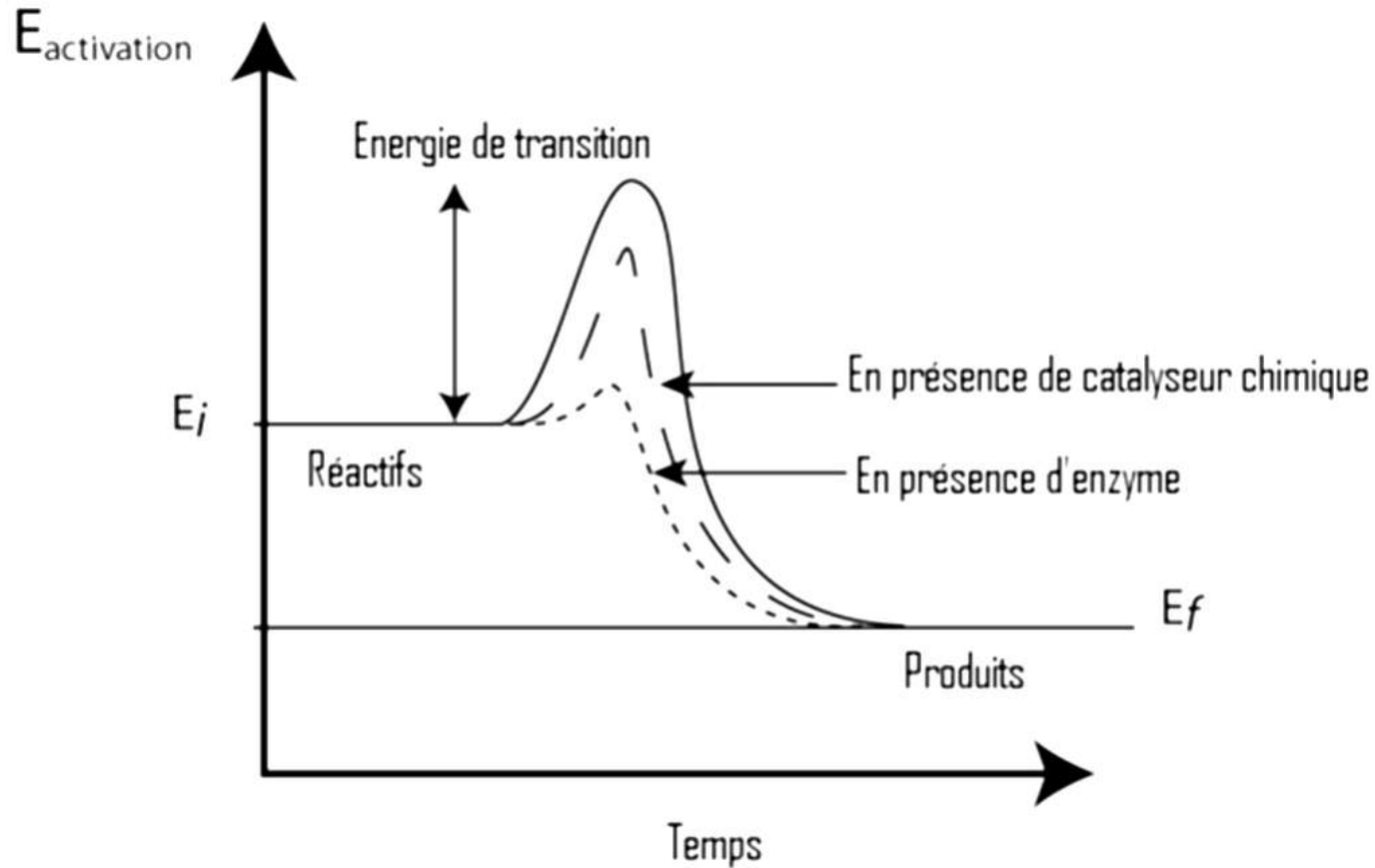
Comparaison des résultats
Intégration du procédé énergétique et économique



EFFET DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

Analogie enzymes – catalyseurs chimiques

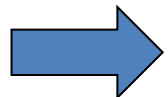
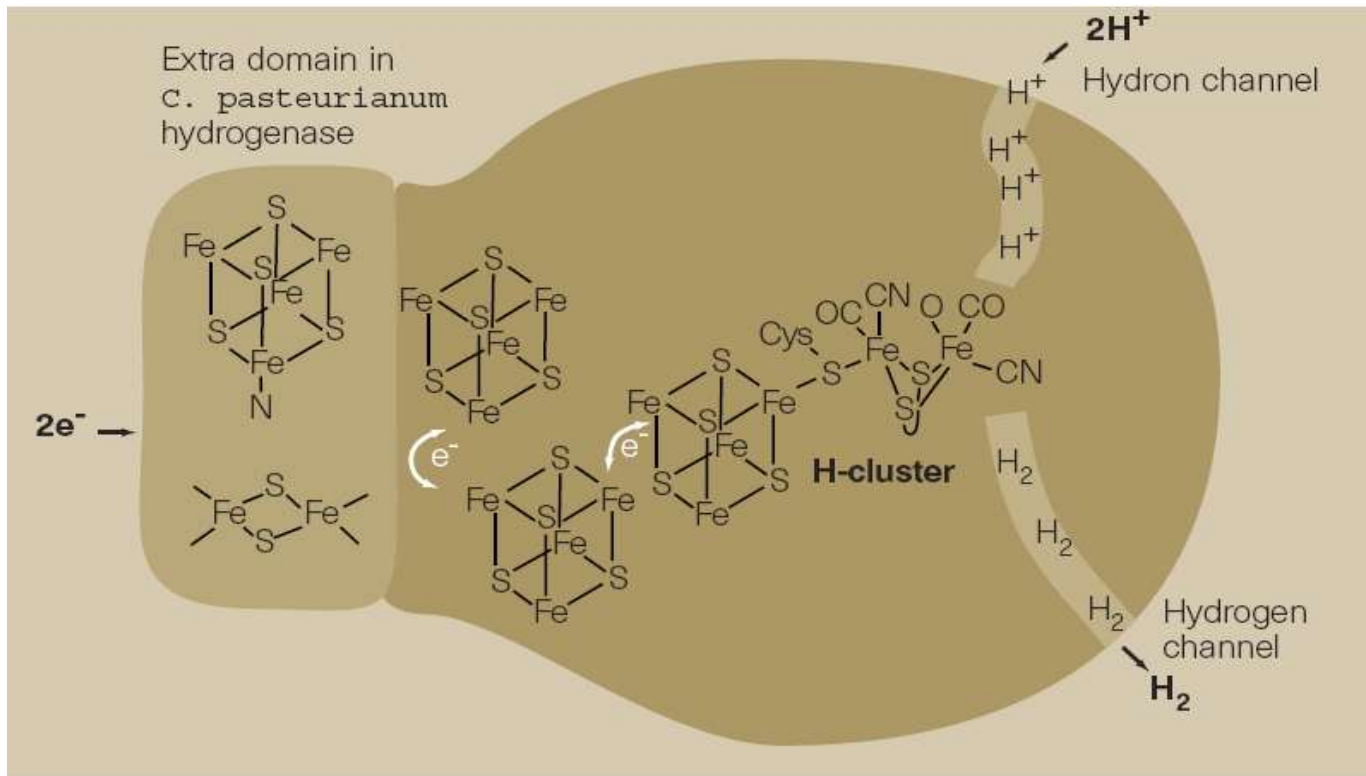
1° Le principe de la catalyse:



EFFET DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

Analogie enzymes – catalyseurs chimiques

2° Chez *Clostridium*: l'enzyme responsable de la production d'hydrogène:

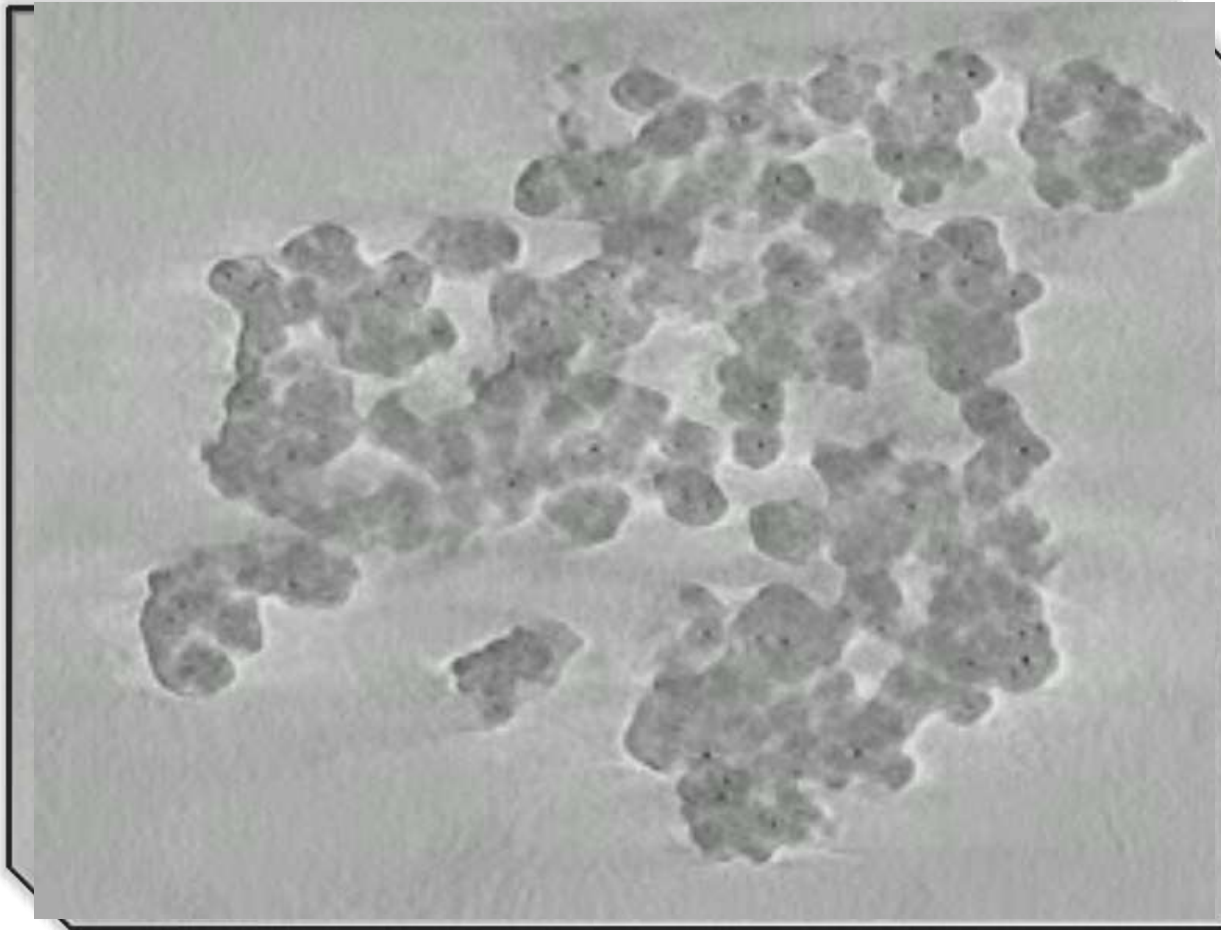


Ajout de particules métalliques aux milieux de fermentation



EFFET DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

Catalyseurs chimiques: intérêt des nanoparticules et encapsulation



NP denotation

SiO₂

Pd/SiO₂

Ag/SiO₂

Fe/SiO₂ dissol

Fe/SiO₂ cogel

Cu/SiO₂

Essais à très faible
concentration:

10⁻⁶ mol_{métal}/L

Source: LGC, Université de Liège



EFFET DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

« Screening » en BHP

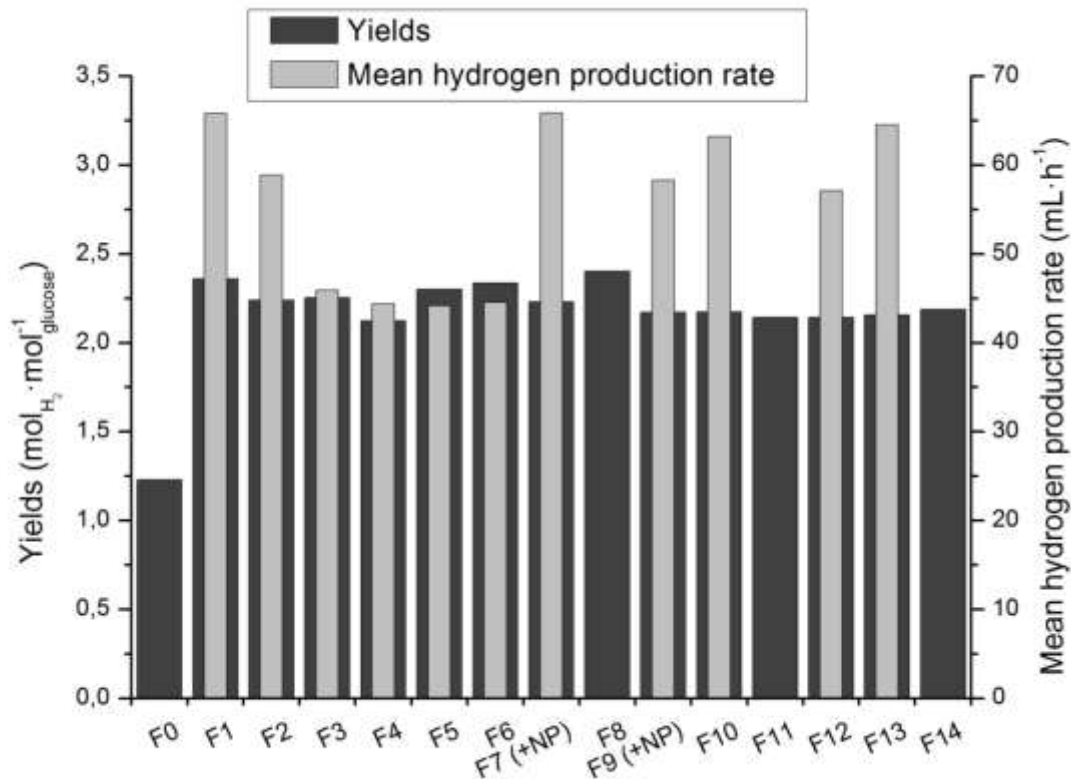
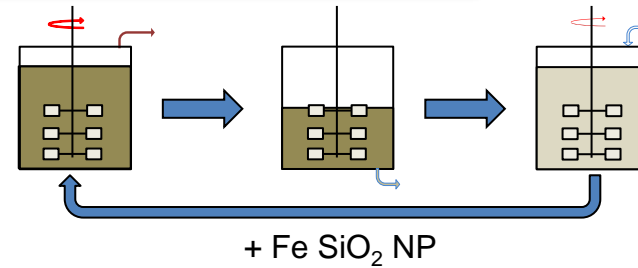
	Yields (mol _{H₂} ·mol _{glucose} ⁻¹) 1)	Gompertz model Maximum H ₂ production rate (mL _{H₂} ·h ⁻¹)
Reference	0.92 ± 0.08	1.97 ± 0.24
Pd/SiO ₂	0.97 ± 0.09	2.33 ± 0.22
Ag/SiO ₂	0.97 ± 0.02	2.21 ± 0.17
Fe/SiO ₂ dissol	1.08 ± 0.06 + 15 %	3.49 ± 0.31 + 61 %
Fe/SiO ₂ cogel	1.05 ± 0.01	2.85 ± 0.15
Cu/SiO ₂	1.01 ± 0.08	2.4 ± 0.6
SiO ₂	0.96 ± 0.02	2.13 ± 0.7



EFFET DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

Confirmation en AnSBR avec Fe/SiO_2

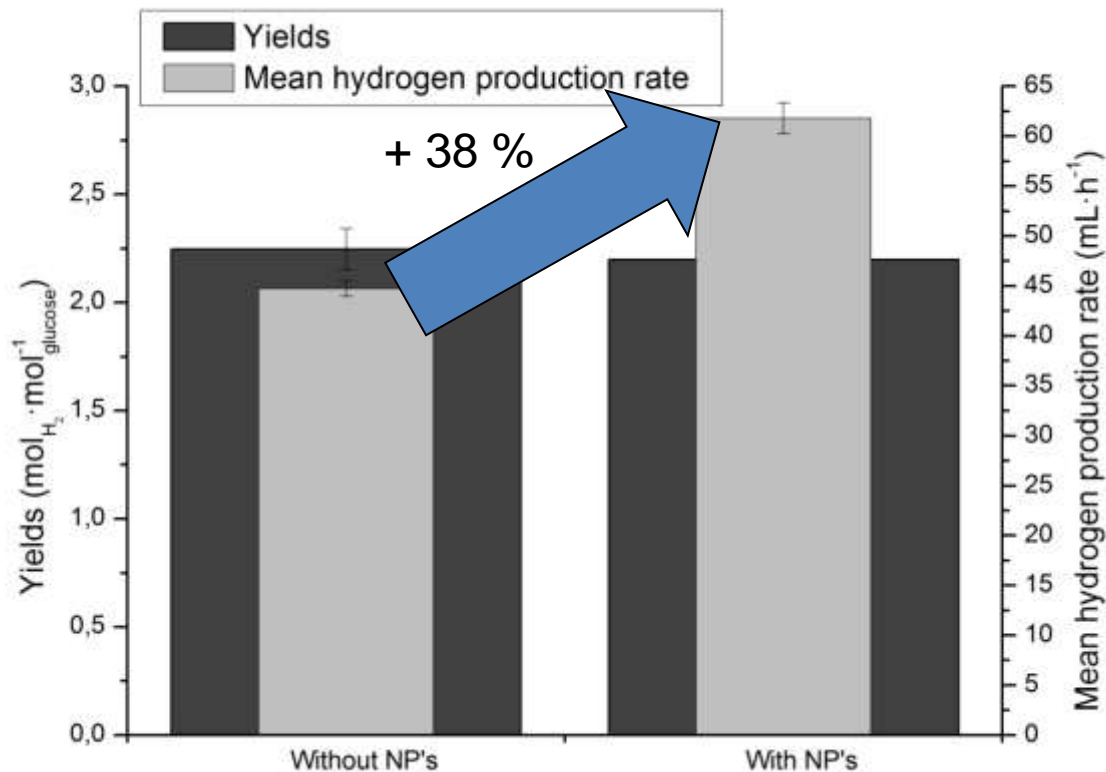
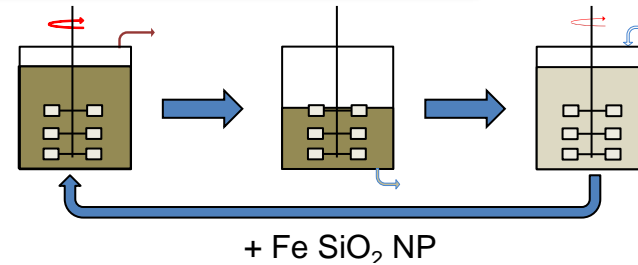
- Stabilisation des performances
- Ajout de NP dans le bioréacteur



EFFET DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

Confirmation en AnSBR avec Fe/SiO_2

- Stabilisation des performances
- Ajout de NP dans le bioréacteur





EFFET DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

3^{ème} partie des résultats - récapitulatif:

- Effet des NP Fe/SiO₂ montré en BHP et AnSBR
 - ➔ **Amélioration des productivités**
 - ➔ **Pas d'effet sur le métabolisme / rendements**
- Amélioration de la cinétique de la production d'hydrogène
- Pas d'effet de consommation des NP
 - ➔ **Utilisation à très faibles concentrations**
- Quelles sont les interactions?
 - ➔ **Large champ de recherches en perspective!**



STRUCTURE DU TRAVAIL

1^{ère} partie:

Maintien de la production d'hydrogène sur de longues périodes
Diversification des substrats et travail en cultures mixtes

2^{ème} partie:

La concentration en hydrogène : comprendre et quantifier
Amélioration des rendements ($\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{glucose}}$)
Application dans le bioréacteur à biodisque

3^{ème} partie:

Ajout de nanoparticules métalliques
Amélioration des productivités ($\text{mL}_{\text{H}_2}/\text{L/h}$)

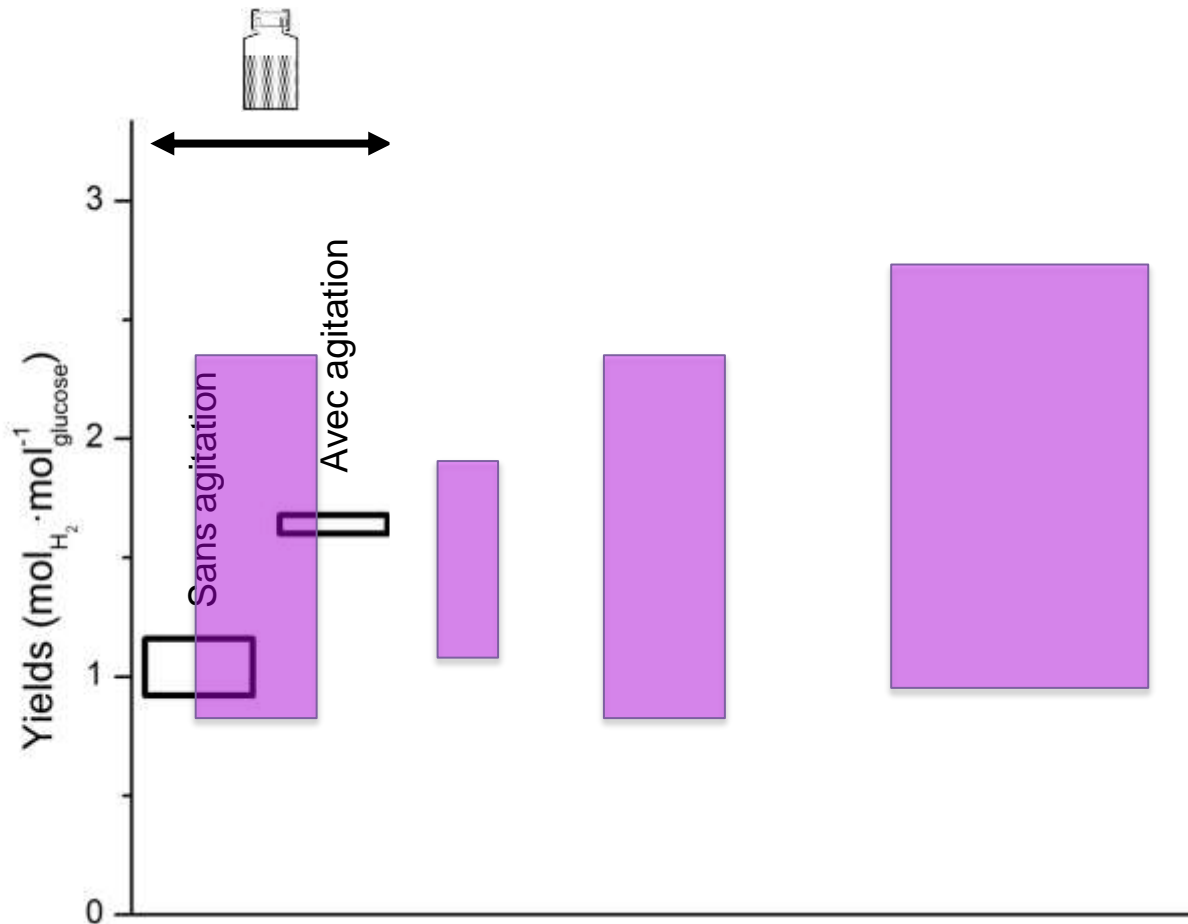
Discussion générale:

 **Comparaison des résultats**
Intégration du procédé énergétique et économique



DISCUSSION GÉNÉRALE

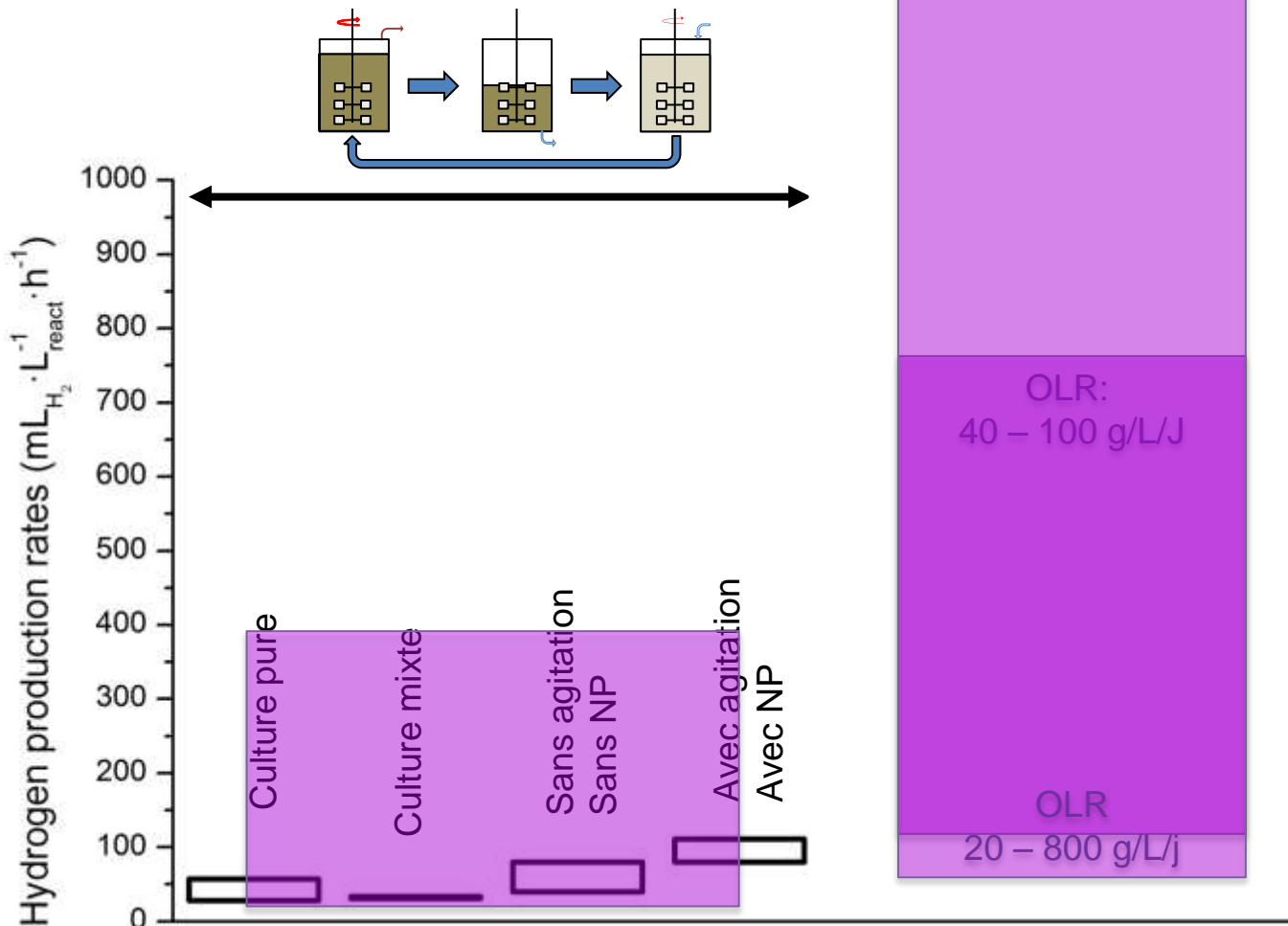
Comparaison des rendements obtenus:





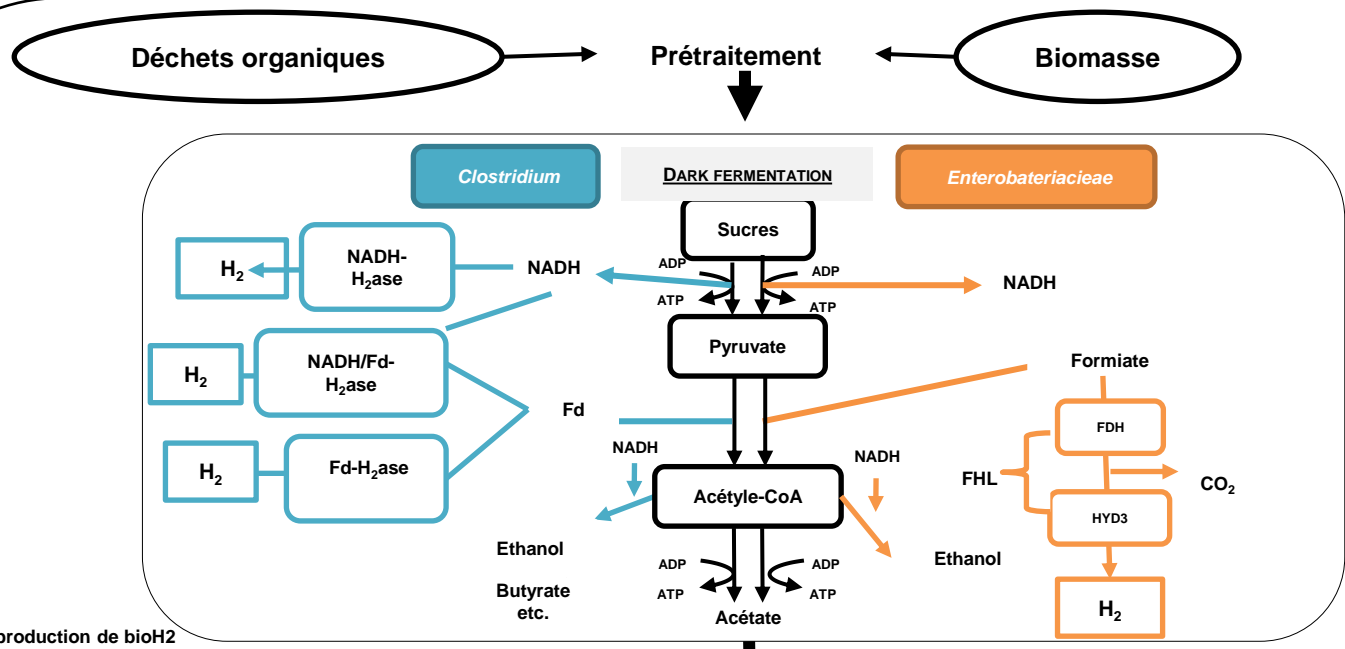
DISCUSSION GÉNÉRALE

Comparaison des productivités obtenues



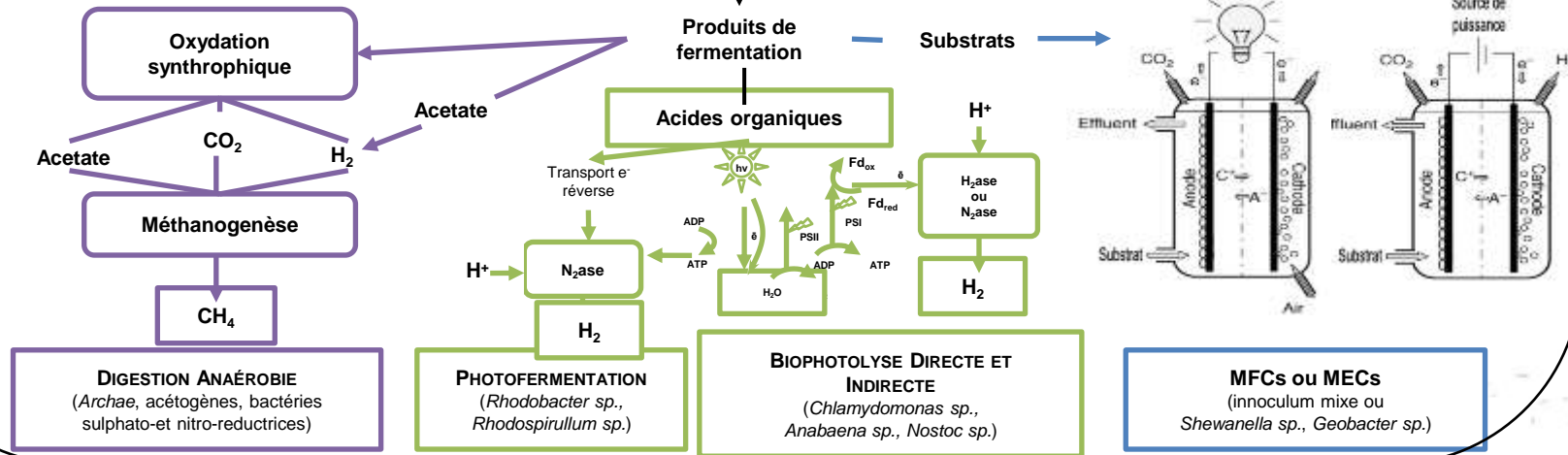


DISCUSSION GÉNÉRALE



1^{ère} étape : production de bioH₂

2^{ème} étape : abattement de la DCO



DIGESTION ANAÉROBIE
(Archae, acétogènes, bactéries
sulphato-et nitro-reductrices)

PHOTOFERMENTATION
(*Rhodobacter sp.*,
Rhodospirillum sp.)

**BIOPHOTOLYSE DIRECTE ET
INDIRECTE**
(*Chlamydomonas sp.*,
Anabaena sp., *Nostoc sp.*)

MFCs ou MECs
(innoculum mixte ou
Shewanella sp., *Geobacter sp.*)

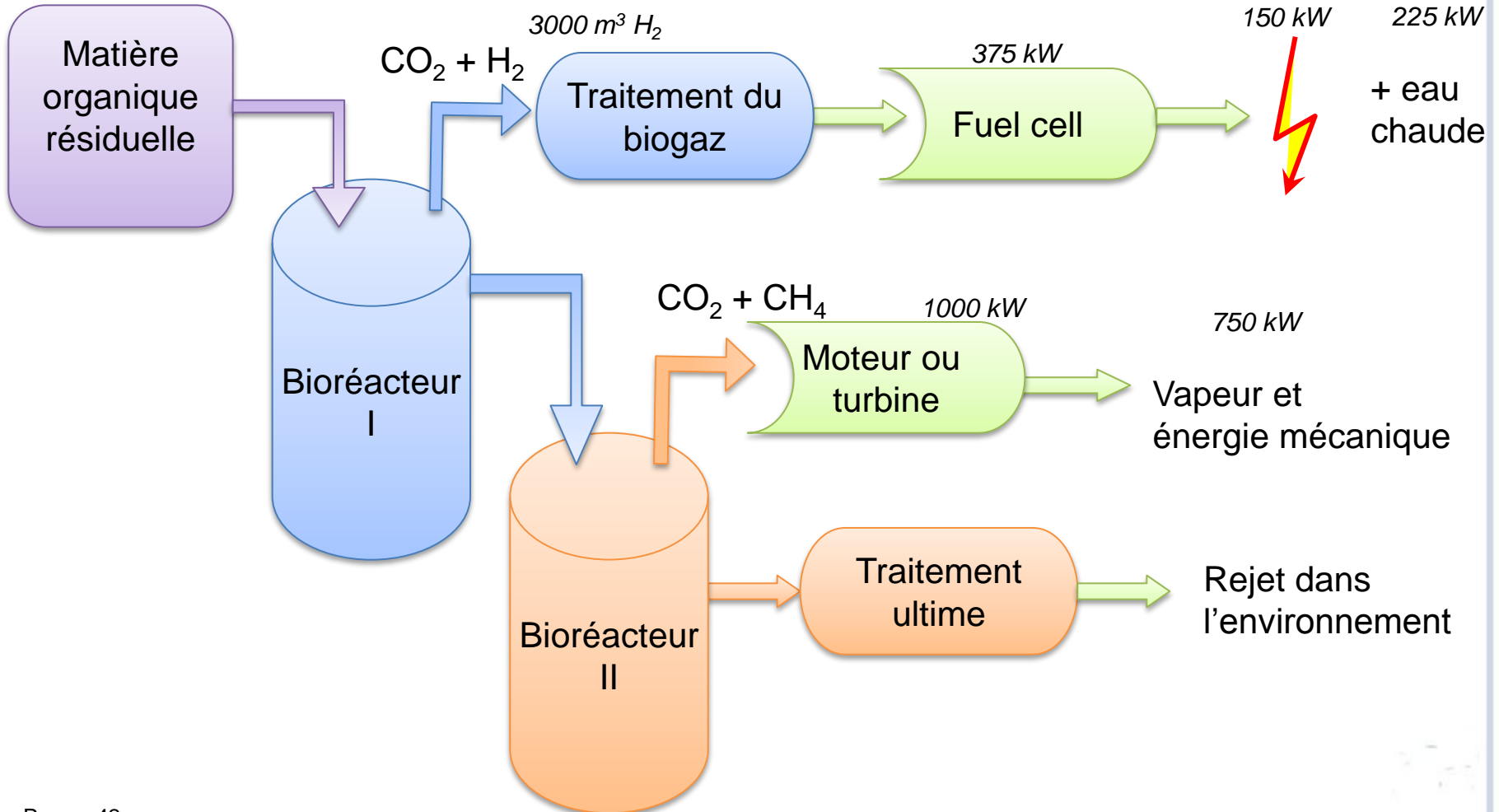


DISCUSSION GÉNÉRALE

Effluents brassicoles

10 000 m³/j eaux usées

1400 mg/L DBO₅





CONCLUSIONS

Notre mode de vie est irresponsable

Croire en l'hydrogène pour l'avenir
et préparer la diversification des procédés dès aujourd'hui
Le biohydrogène est une des voies à envisager

Pour pouvoir l'appliquer, il faut:

Créer des bioréacteurs

- continu
- à hauts rendement ($> 3 \frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{\text{mol}_{\text{hexose}}}$)
- à hautes productivités (biomasse fixée)

Objectif : technologie prête à l'horizon 2030 - 2050



CONCLUSIONS



Pour vous laisser le temps de rassembler vos questions...



CONCLUSIONS





CONCLUSIONS





Centre Wallon de Biologie Industrielle



Faculté des Sciences Appliquées - Université de Liège, Belgique



La production d'hydrogène par fermentation anaérobie: Voies d'optimisation et d'application du bioprocédé

Travail de thèse défendu par

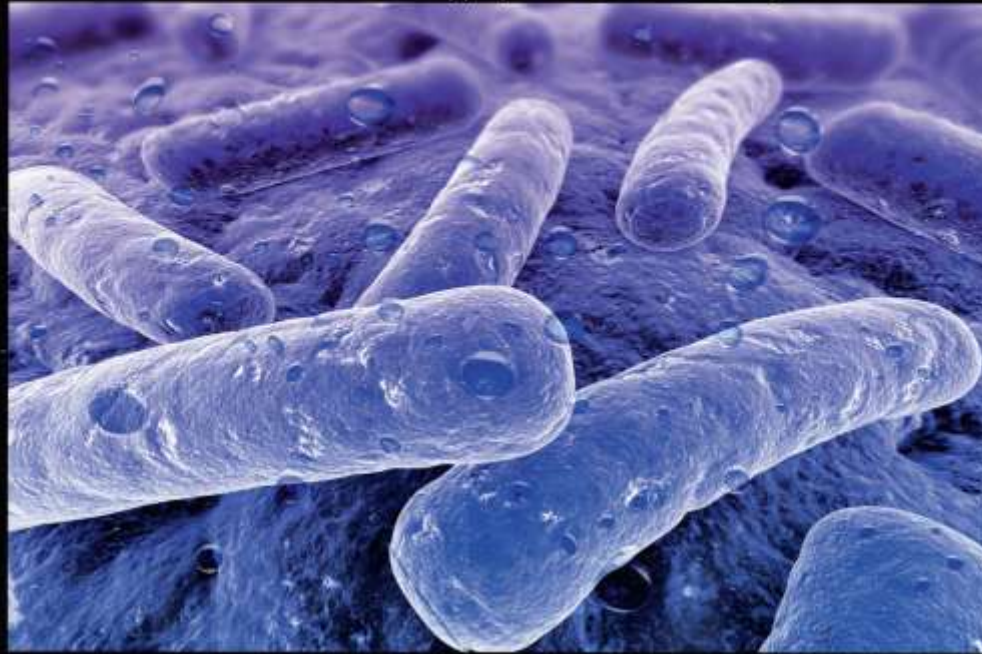
Laurent Beckers

En vue de l'obtention du grade de
Docteur en Sciences de l'Ingénieur

Promoteurs de thèse:

Prof. P. Thonart et M. Crine

Liège, mardi 26 mars 2013



La production d'hydrogène par fermentation anaérobie :

Voies d'optimisation
et d'application du bioprocédé

Thèse présentée par
Laurent BECKERS
En vue de l'obtention du grade de
Docteur en Sciences de l'Ingénieur

Année Académique 2012 - 2013