

Prétraitement de la biomasse lignocellulosique: Valorisation en BioH₂ et BioCH₄

Florian Monlau
Doctorant



La substitution des produits pétrochimiques par des énergies renouvelables



80%

Sources fossiles

**Energies
renouvelables**

20%



Solaire

Hydroélectrique

Eolien

Géothermie

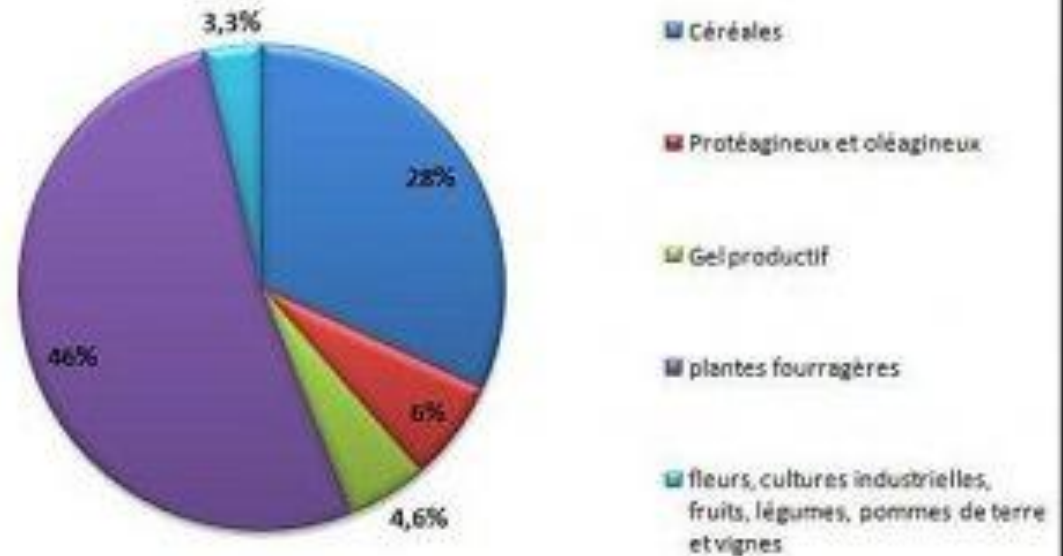
Biomasse

Les gisements de biomasse



<http://www.ecoco2.com/blog>

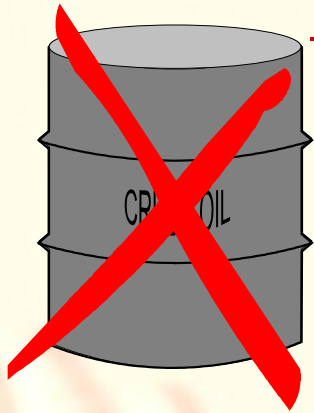
répartition des surfaces agricoles



En France

Valorisation de la biomasse lignocellulosique

KYOTO



**Bioénergie dite de 1^{ère}
génération**

Conflit alimentaire

**Bioénergie dite de 2^{ème}
génération**



Emergence des énergies dite de 2nd génération



Déchets agricoles



Cultures énergétiques

Utilisation de la partie non alimentaire
Valorisation de substrats souvent brûlés dans les champs
Sources abondantes et renouvelables
Sources de revenus complémentaires pour les agriculteurs

Utilisation de terres agricoles dans le cadre des cultures énergétiques
Amendement agricole

Plan

- 1- La structure lignocellulosique
- 2- Valorisation de la biomasse en bioénergie de 2nd génération
- 3- Prétraitement de la biomasse
- 4- Effet des prétraitements sur la production de BioH₂ et/ou BioCH₄

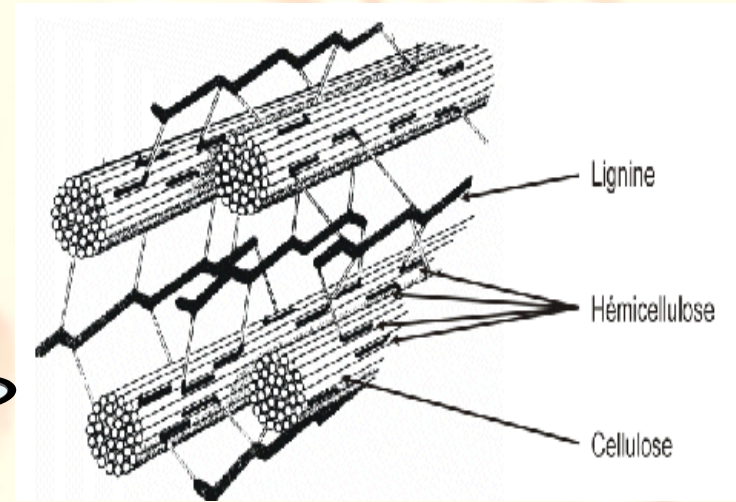
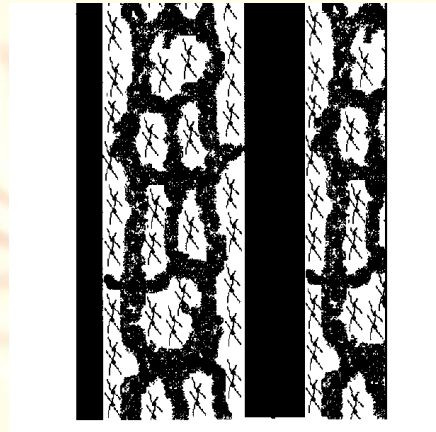
La structure lignocellulosique

Hemicellulose

Lignine

Cellulose

Cellulose : 30-60%
Hemicellulose : 10-40%
Lignine 5-30%

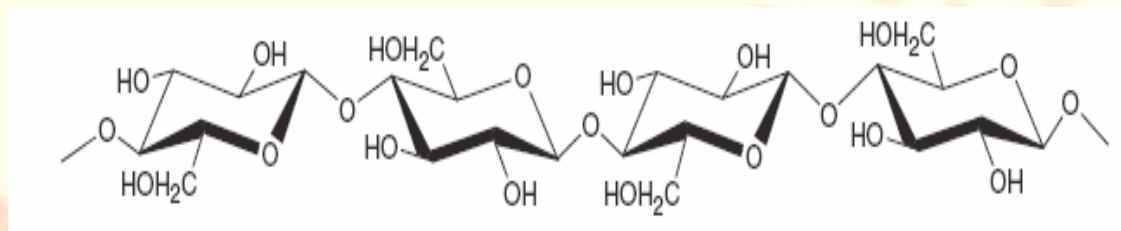


**Les structures cellulosiques
sont reliées entre elles par un
réseau d'hémicelluloses
incrustées par les lignines.**

(d'après l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne)

Holocelluloses

Celluloses

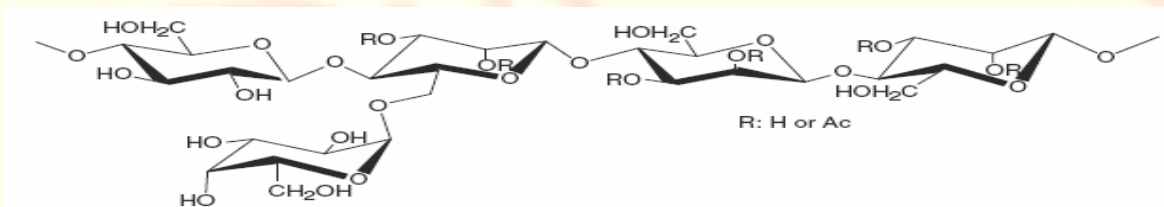


Glucose

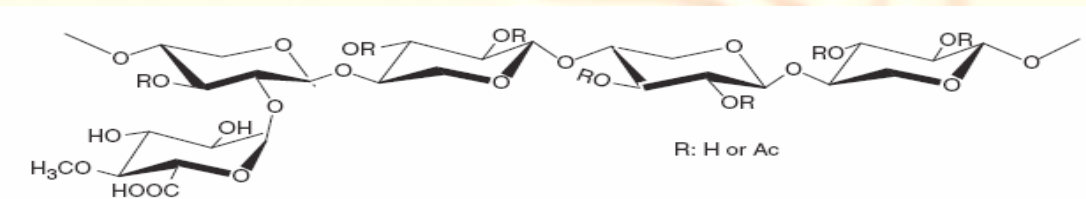
Carte d'identité

Nom : Cellulose
Polymère: Glucose
DP: 500-10000
Structure: Cristalline/Amorphe

Hémicelluloses



Glucomannan



Xylan

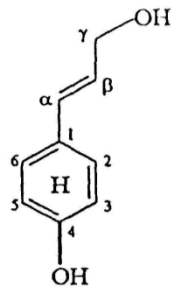
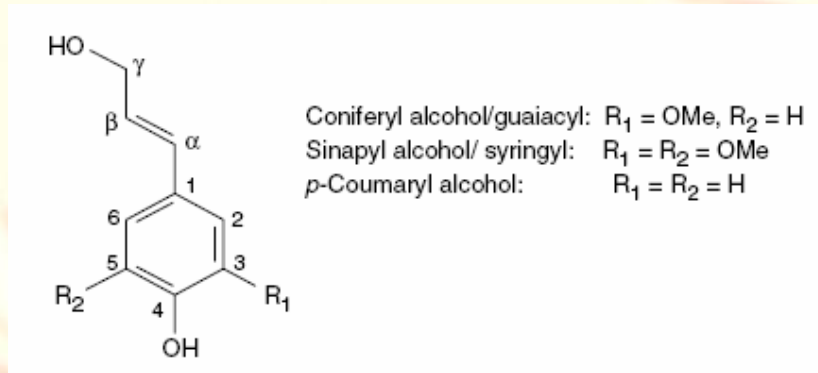
Carte d'identité

Nom : Hémicellulose
Polymère: xylose/arabinose/manose/galactose
DP: 50-300
Structure: Amorphe

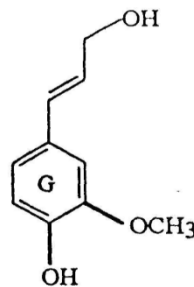
Lignine

« Assure la rigidité de la plante et la protège contre les attaques des microorganismes »

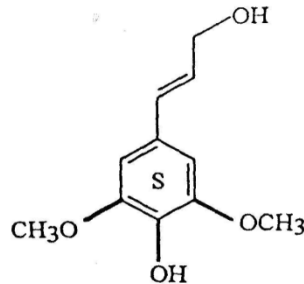
Les phénylpropanes :



p- Coumaryl alcohol (H)



Coniferyl alcohol guaiacyl (G)



Sinapyl alcohol Syringyl (S)

Carte d'identité

Nom : Lignine
Polymère: phénylpropane
Structure: Amorphe

| Origine du végétal | Composition monomérique H/G/S |
|--------------------------------|-------------------------------|
| Softwood « Epicéa » | 2/98/tr |
| Hardwood « Peuplier » | -/32/63 |
| Non woody « Paille de blé » | 5/49/46 |

Variations de la composition lignocellulosique

| Substrats | Cellulose (%) | Hémicellulose (%) | Lignine (%) |
|--------------------------|---------------|-------------------|-------------|
| <u>Résidus agricoles</u> | | | |
| Paille de blé | 39.6 | 28.2 | 21 |
| Paille de son | 42.6 | 22.6 | 3.4 |
| Paille de riz | 32 | 18 | 11.2 |
| Paille d'orge | 37.6 | 26.3 | 16 |
| Tiges tournesol | 55.1 | 19.6 | 21.7 |
| Miscanthus | 38.2 | 23 | 25 |
| Bagasse | 38.9 | 26.2 | 23.9 |
| Sorgho | 42.3 | 41.7 | 7 |
| Canne de Provence | 43.8 | 27.6 | 14.8 |
| Prairie (3 mois) | 18 | 14 | 3 |
| Prairie (7 mois) | 30 | 23 | 7 |
| <u>Hardwood</u> | | | |
| Eucalyptus | 44.5 | 22.4 | 19.5 |
| Peuplier | 54.1 | 18.4 | 21.6 |
| <u>Softwood</u> | | | |
| Epicéa | 45.5 | 24.8 | 27.6 |
| Pin | 43.3 | 21.5 | 28.3 |



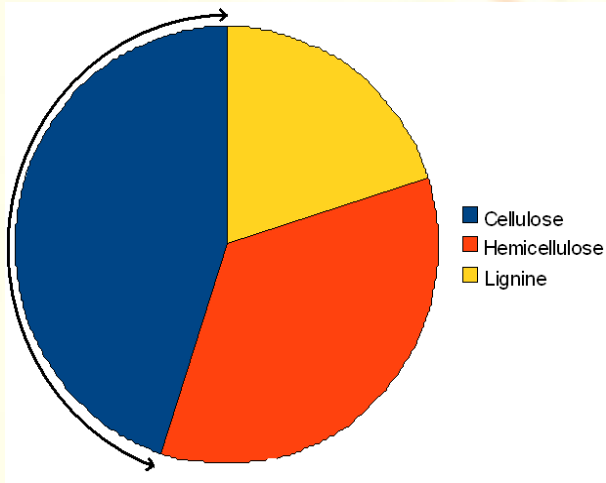
La composition dépend du substrat et de sa maturité

Les bioénergies de 2nd génération

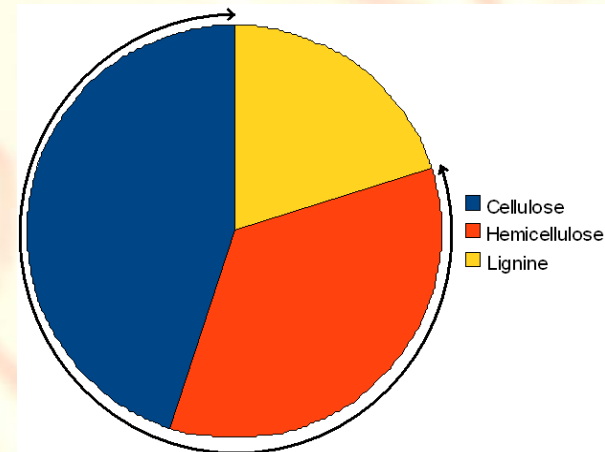
Substrats
lignocellulosiques



Bioéthanol



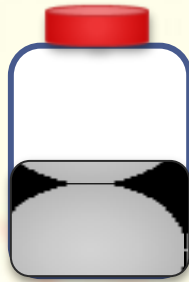
Biohydrogène



Biométhane

Le bioH₂

BHP : Biochemical Hydrogen potential



pH = 5.5
T = 35 C
S/X = 25

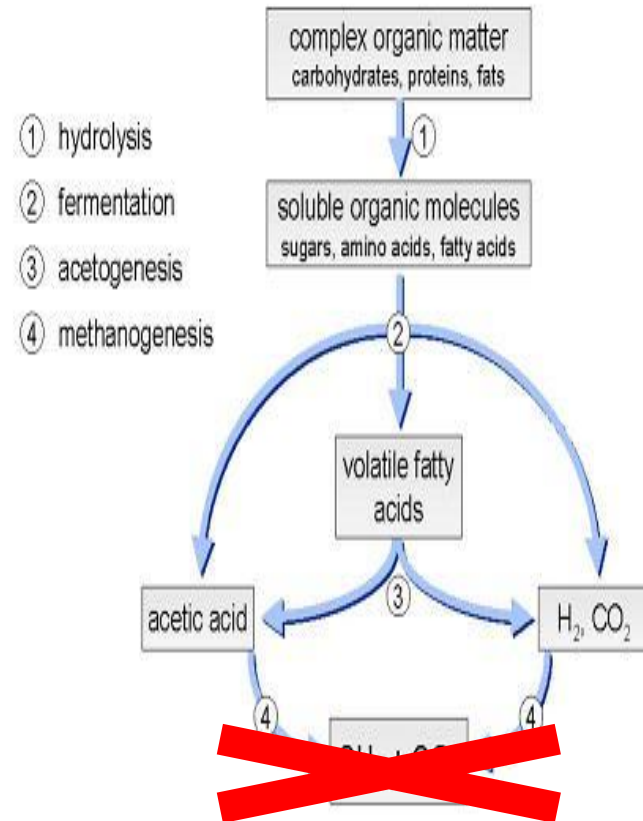
Inhibition des méthanogènes:

Choc thermique (100 C. 10min)

Inhibition par contrôle de pH

Inhibition chimique (acétylène
chloroforme)

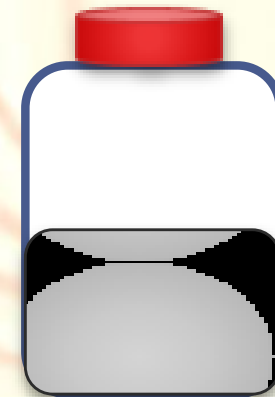
Guo et al., 2010



Université de Laval

BHMP : Biochemical Hydrogen & Methane potential

BMP



pH = 6.5
T = 35 C
S/X = 0.5

AGVs
Ethanol
Lactate

Séparer les étapes
d'acidogénèse et de
méthanogénèse afin de les
optimiser

BHP



10-20% de
la DCO
convertis
en H₂

pH = 5.5
T = 35 C
S/X = 25

Potentiels H₂ et CH₄ de résidus agricoles

| Substrats | CH ₄ (L CH ₄ /g VS) | H ₂ (L H ₂ /g VS) | Réf |
|---|---|---|---|
| Sorgho | 260 | 30.5 | Chynoweth et al., 1993 / Ivanova et al., 2009 |
| Paille de blé | 276 | 46 | Bauer et al., 2009 / Ivanova et al., 2009 |
| Miscanthus | 200 | - | Uellendahl et al, 2008 |
| Paille de riz | 190 | - | Zhang et al., 1998 |
| Paille d'orge | 229 | - | Dinuccio et al., 2009 |
| Feuilles de peupliers | - | 15 | Cui et al, 2010 |
| Feuilles de maïs | - | 17 | Ivanova et al, 2009 |
| Paille de son | - | 51 | Pan et al, 2008 |
| Glucose | 350 | 107 | Barakat et al, 2010; Liu et al, 2009 |
| Cellulose Avicel | 370 | | Chynoweth et al., 1993 |
| Biomasse lignocellulosique théorique | 397 | - | Frigon and Guiot, 2010 |

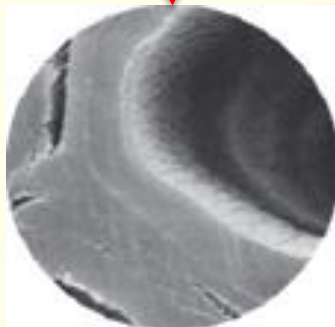


Loin du potentiel théorique

Paramètres limitant la biodégradabilité 1

Lignine

Lignine : composé non hydrolysable et récalcitrant à la production de bioH₂&BioCH₄



Pourquoi les potentiels méthanés sont-ils inférieurs aux théoriques ???

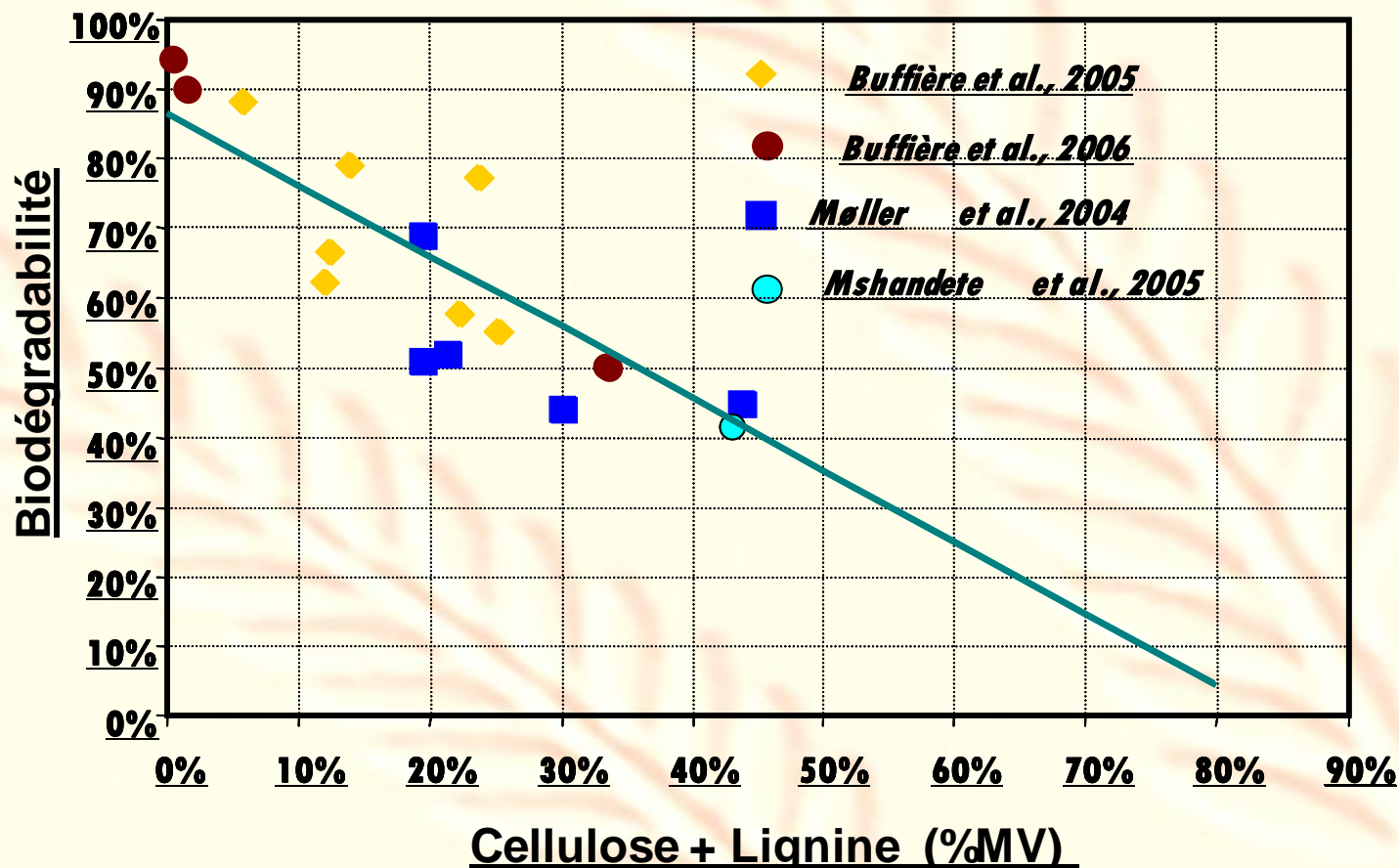
Surfaces accessibles des holocelluloses

Cristallinité la cellulose

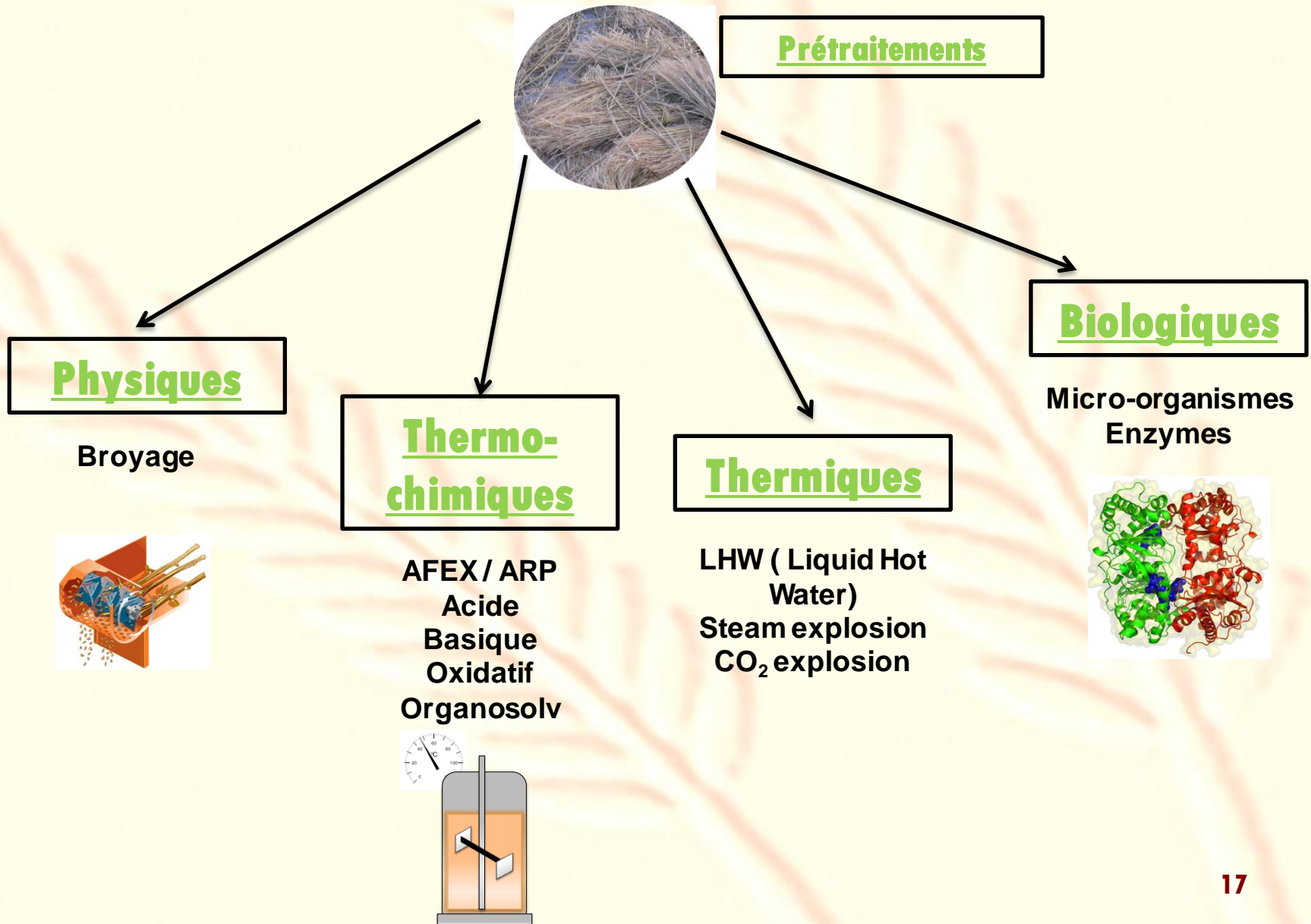


Zone amorphe plus facilement biodégradable.

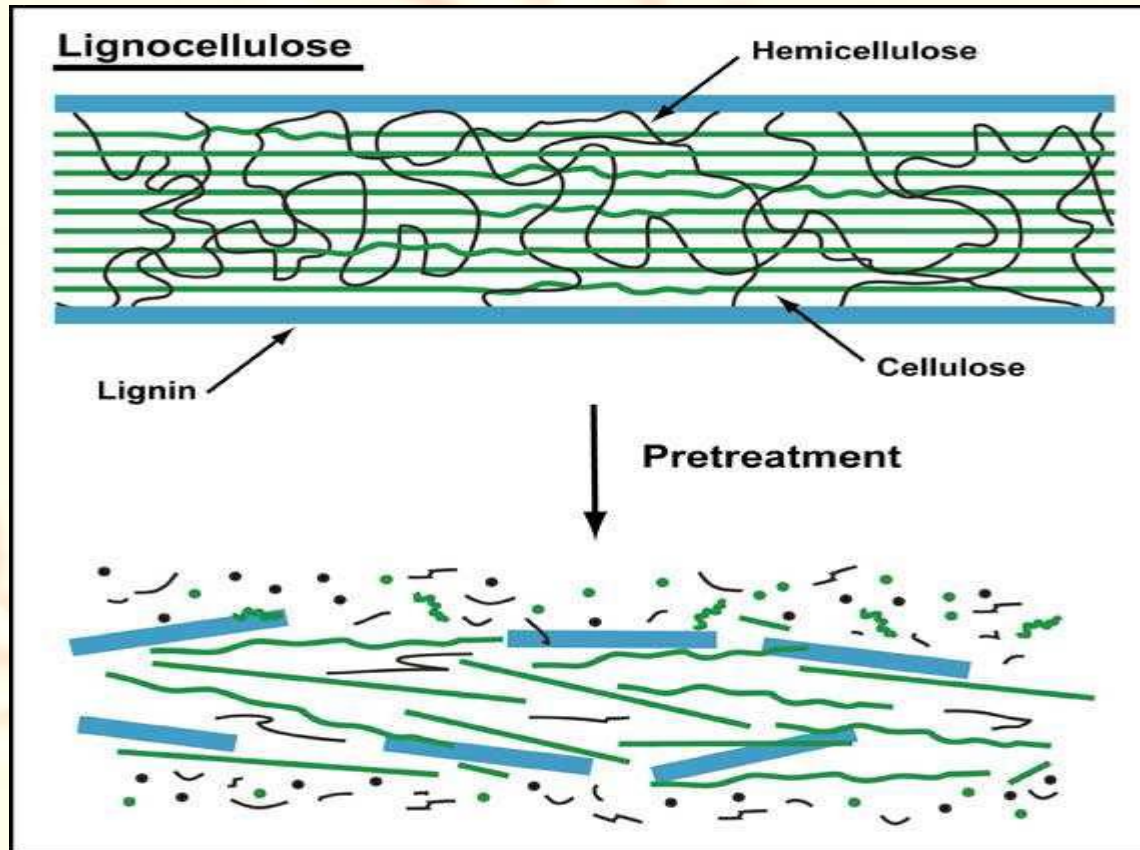
Paramètres limitant la biodégradabilité 2



Prétraitements : 4 catégories



Objectifs du prétraitement

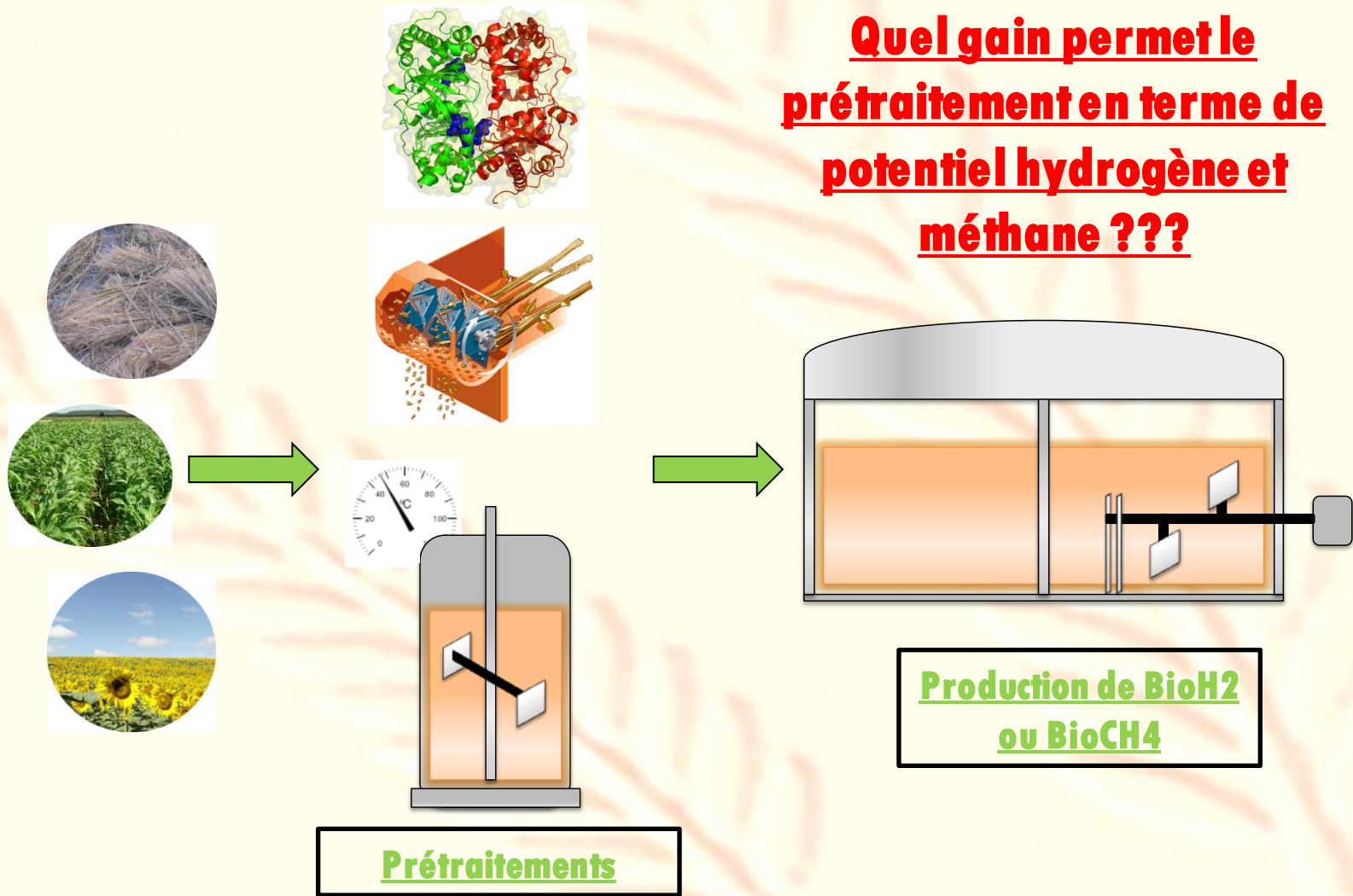


Délignifier et réduire la cristallinité de la cellulose afin de favoriser l'accès et la dégradation des holocelluloses

Effet du prétraitement sur la structure lignocellulosique

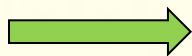
| | Impact sur la production de H ₂ | Impact sur la production de CH ₄ | Réalisé par |
|---|--|---|--|
| Augmentation de la surface accessible | + | + | Broyage, Steam explosion, Liquid Hot Water, CO ₂ explosion, AFEX, acid, basique, oxydation, organosolv et enzymes lignolytiques |
| Réduction de la cristallinité de la cellulose | + | + | Liquides ioniques, AFEX, Oxydation |
| Alteration of lignin structure (Cleavage of lignin-carbohydrate complex) | + | + | Basique, acide, AFEX, Oxydation, CO ₂ explosion, enzymes lignolytics, rot fungi. |
| Solubilisation of hemicellulose | + | -/+ | Acide, Liquid hot water, Steam explosion, CO ₂ explosion, Oxydation FeCl ₃ , organosolve, xylanase |
| Solubilisation of cellulose | + | -/+ | Acide, liquides ioniques |
| Solubilisation of lignin | + | + | AFEX, basique, oxydation O ₃ , Organosolve, liquides ioniques, enzymes lignolytics, rot fungi. |

+ : positive impact, -/+ no significant impact, - : negative impact



Prétraitements Physiques

| References | Substrats | Prétraitement | L CH ₄ .kg ⁻¹ MV | | Impact |
|-----------------------|---|-----------------|--|--------|--------|
| | | | brute | traité | |
| Mshandete et al, 2006 | Sisal fiber residues | Milling 2 mm | | | + 23% |
| Sharma et al., 1988 | <i>Mirabilis</i> and Cowlyflower leaves Rice straw Wheat straw Bermuda grass | Milling <0.4 mm | 290 | 339 | + 17% |
| | | | 358 | 429 | + 20% |
| | | | 241 | 365 | + 34% |
| | | | 162 | 249 | + 54% |
| | | | 137 | 226 | + 65% |
| Palmowski et al. 2000 | Maple leaves Hay stems Sunflower seeds | Comminution | | | + 15% |
| | | | | | + 18% |
| | | | | | + 19% |
| Guiot et al, 2009 | Switchgrass | Grinding | 125 | 112 | -10% |



Pas d'étude du broyage sur la production de H₂

Prétraitements Thermiques

| Référence | Substrats | Prétraitement | L H ₂ .kg ⁻¹ VS | | L CH ₄ .kg ⁻¹ VS | | Impact |
|-------------------------|----------------|---|---------------------------------------|--------|--|--------|--------|
| | | | brute | traité | brute | traité | |
| Pan et al, 2008 | Wheat bran | Steam explosion, 0.27MPa, 60 min, 0.01M HCl | 50 | 86 | | | + 69% |
| Bauer et al, 2010 | Wheat straw | Steam explosion, 170°C, 10 min, 20 bar | | | 276 | 361 | + 31% |
| Kobayashi et al. 2004 | Bamboo chipped | Steam explosion 243°C, 10 min, 35,3 bar | | | <5* | 215* | |
| Kryvoruchko et al, 2008 | Potatoes pulp | LHW, 107°C, 15min, 0.4-0.8 bar | | | 332 | 373 | + 12% |
| Jackowiak et al., 2011 | Switch grass | LHW, microwaves, 150°C | | | 296 | 320 | + 8% |

* L CH₄.kg⁻¹ TS

Prétraitements Thermo Chimiques

Prétraitements acides

| Reference | Substrats | Prétraitement | L H ₂ .kg ⁻¹ VS | | L CH ₄ .kg ⁻¹ VS | | Impact |
|----------------------|---------------------------|---|---------------------------------------|--------|--|--------|----------------|
| | | | brute | traité | brute | traité | |
| Zhang et al ., 2006 | Cornstalk | 0.2 % HCl | 2 | 150 | | | + 5300% |
| Pan et al ., 2008 | Wheat bran | 0.01M HCl | | - | | | + 58% |
| Pan et al ., 2009 | Corn cob | 1% HCl, 100°C, 30min | | - | | | + 728% |
| Monlau et al ., 2010 | Sunflower oil cake | H ₂ SO ₄ , 1% (w/w), 170°C, 5 min | 289 | 195 | 289 | 195 | + 48% |
| Kivaisi et al, 1994 | Bagasse Coconut fibers | 1M HCl, 25°C, 30 d | | | - | - | + 22% + 76% |

Prétraitements oxydatifs

| Reference | Substrats | Prétraitement | L CH ₄ .kg ⁻¹ VS | | Impact |
|---------------------------|-------------|---|--|--------|--------|
| | | | brute | traité | |
| Lissens et al ., 2004 | Biowastes | Wet oxidation 185°C, 12 bar, 15 min | 345 | 685 | + 98 % |
| Uellendahl et al, 2008 | Miscanthus | Wet oxidation | 200 | 360 | + 80% |
| | Corn stover | | 360 | 360 | 0 |

Prétraitements Thermo Chimiques

Prétraitements basiques

| Reference | Substrats | Prétraitement | L H ₂ .kg ⁻¹ VS | | L CH ₄ .kg ⁻¹ VS | | Impact |
|-------------------------------|---------------------------|--|---------------------------------------|--------|--|--------|----------------|
| | | | brute | traité | brute | traité | |
| Zhang et al, 2006 | Corn stalks | | 3 | 57 | | | + 1966% |
| Chairattanamakorn et al, 2009 | Bagasse | | | 300 | | | |
| Shi et al, 2009 | Sorghum stalk | | 51 | 127 | | | + 144% |
| Kivaisi et al, 1994 | Bagasse Coconut fibers | 1M NH ₄ OH, 25 C, 30 d | | | | | + 32% + 46% |
| | Bagasse Coconut fibers | 1M NaOH, 25 C, 30 d | | | | | + 44% + 73% |
| Pavlostathis et al, 1985 | Wheat straw | NaOH 1N 0,5 g.g ⁻¹ TS, 26 C, 24h | | | 120** | 280** | +133 % |
| Hashimoto, 2006 | Wheat straw | NaOH, 34 g OH ⁻ .kg ⁻¹ VS, 90 C, 1 h | | | 300 | 383 | + 27% |
| Lehtomaki et al, 2004 | Grass hay | 4% NaOH (w/w) 25 C, 24h or 3% Ca(OH) ₂ + 4% Na ₂ CO ₃ (w/w) 25 C, 72h | | | 230 | 270 | +17 % |
| | Sugar beet tops | 2% NaOH (w/w) 20 C, 24h | | | 310 | 350 | + 13% |
| Zheng et al, 2009 | Corn stover | 2% NaOH (w/w) / 20 C / 3 days | | | 114 | 215 | + 89% |
| Neves et al, 2005 | Barley straw | 30% NaOH (w/w) / 25 C / 12h | | | 25 | 222 | + 788% |
| Azzam and Nasr, 1993 | Sugar cane bagasse | 4 g CaO.kg ⁻¹ VS, 200 C, 2h | | | 72** | 637** | + 485% |

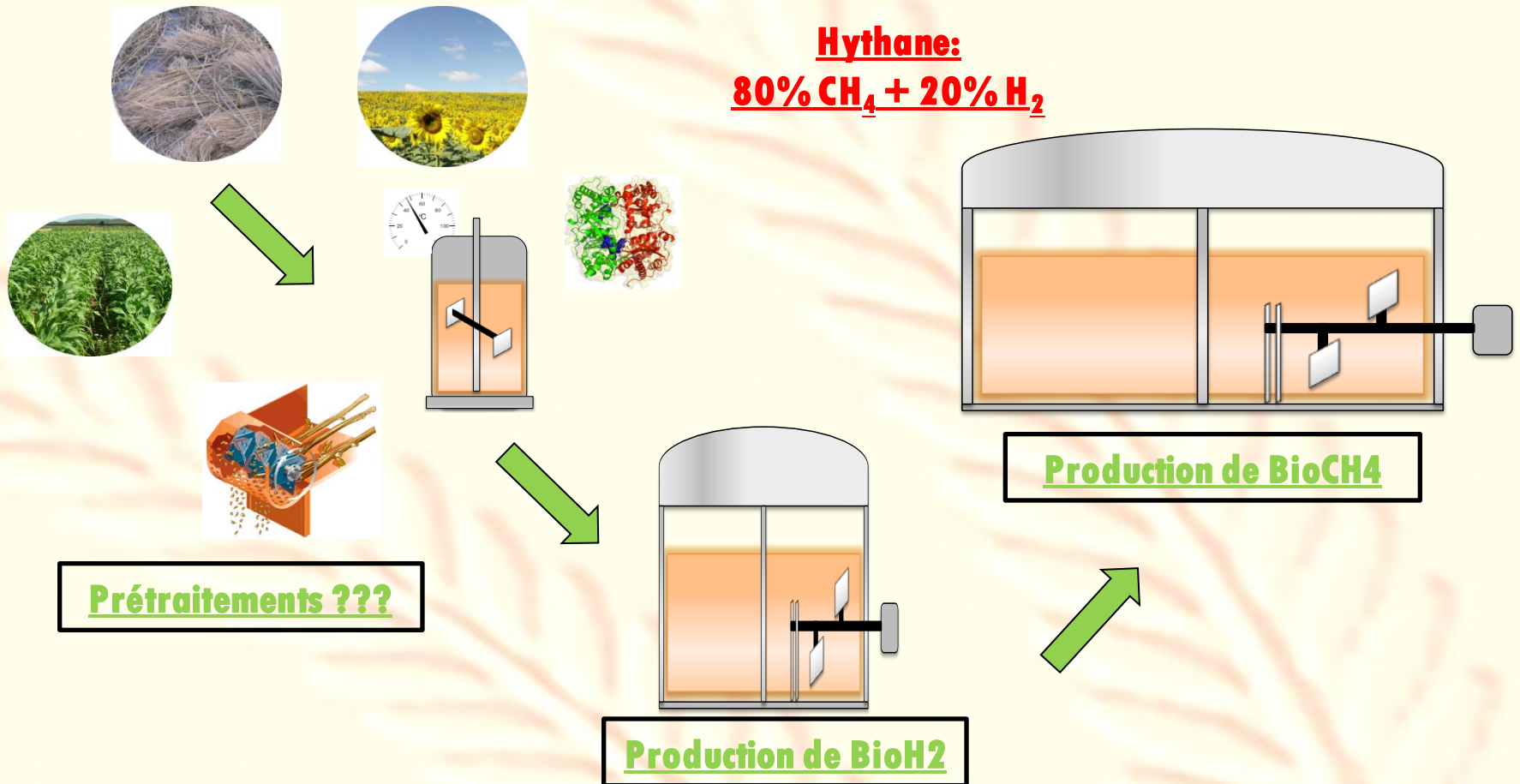
**** L CH₄.kg⁻¹ COD**

Prétraitements biologiques

| Reference | Substrats | Prétraitement | L H ₂ .kg ⁻¹ VS | | L CH ₄ .kg ⁻¹ VS | | Impact |
|-----------------------|---------------|--|---------------------------------------|--------|--|--------|--------|
| | | | brute | traité | brute | traité | |
| Cui et al., 2010 | Poplar leaves | 2 % (v/v) viscozyme L | | | | | +206% |
| Ivanova et al., 2009 | Maize leaves | Aerobic bacterium Bacillus amyloquefaciens | 16.5 | 73.13 | | | +333% |
| Ghosh et al, 1998 | Rice straw | Rot fungi : - white : <i>Phanerochaete Chrysosporium</i> - brown : <i>Polyporus ostreiformis</i> | | | 224 | 328 | +46% |
| | | | | | | 295 | +32% |
| Lehtomaki et al, 2004 | Hay grass | White rot fungus : <i>Pleurotus ostreatus</i> 2Xylanases +2Cellulases, 0.1 % | | | 230 | 240 | +4% |
| | | | | | | 280 | +22% |
| Guiot et al, 2009 | Switchgrass | Lignin peroxidase Manganese peroxidase | | | 125 | 202 | +62% |
| | | | | | | 223 | +78% |

Production couplée de BioH2 et Bio CH4


Hythane:
80% CH₄ + 20% H₂



Quels avantages d'un procédé couplé ?
Y a-t-il un intérêt d'appliquer un prétraitement dans un système couplé ?


Couplage Bio H₂ & BioCH₄ (1)

Ensillage « Grass »

| | H ₂ (mL H ₂ / gVS) | CH ₄ (mL CH ₄ / gVS) | |
|-----------------------------------|---|---|--|
| Grass sillage | - | 431 |  +8% |
| Grass sillage | 5.6 | 467 | |
| Grass sillage 4g NaOH / 100gMS | 6.5 | 473 | |


Pakarinen et al, 2009

Microalgues

| | H ₂ (ml H ₂ / gVS) | CH ₄ (ml CH ₄ / gVS) | |
|---|---|---|---|
| Microalgal biomass (20g NaOH / 100g MS, 100°C, 8h) | - | 322 |  +22% |
| Microalgal biomass (20g NaOH / 100g MS, 100°C, 8h) | 46 | 393 | |

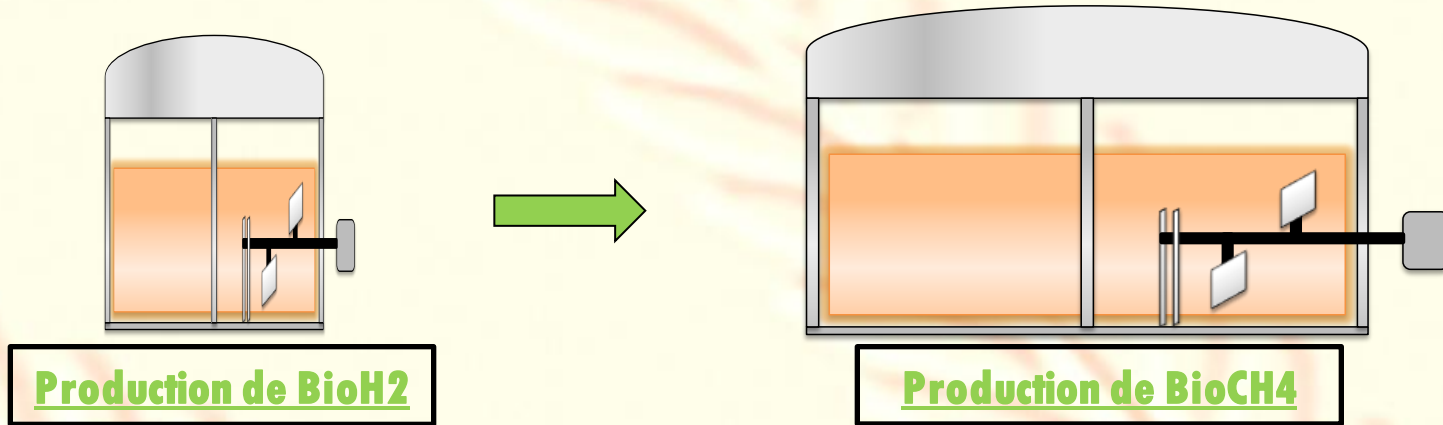
Yang et al, 2010

Déchets ménagers

| | H ₂ (mL H ₂ / gVS) | CH ₄ (mL CH ₄ / gVS) | |
|-----------------|---|---|---|
| Household waste | - | 413 |  +21% |
| Household waste | 543 | 500 | |

Liu al, 2006

Couplage Bio H₂ & BioCH₄ (2)



-Le couplage des deux procédés permet d'augmenter le potentiel méthane.

La phase de production de H₂ en solubilisant la matière joue le rôle de prétraitement.

Conclusions

Composition lignocellulosique dépend du substrat et de sa maturité

Lignine et cristallinité limitent la biodégradabilité des substrats lignocellulosiques

Les prétraitements sont efficaces pour accroître les potentiels méthanés et hydrogènes.

→ Acide pour H₂
Basique pour CH₄

Le couplage BioH₂ & BioCH₄ joue le rôle de prétraitement et augmente le potentiel méthane