



HAL
open science

Développement d'un procédé de méthanation biologique à l'aide d'une approche de modélisation multi-échelle Biological methanation process development using a multi-scale modeling approach

Vincent Ngu, Claire Dumas, Yan Rafrafi, Morchain Jéôrme, Arnaud Cockx

► To cite this version:

Vincent Ngu, Claire Dumas, Yan Rafrafi, Morchain Jéôrme, Arnaud Cockx. Développement d'un procédé de méthanation biologique à l'aide d'une approche de modélisation multi-échelle Biological methanation process development using a multi-scale modeling approach. TSM. Techniques Sciences Méthodes – Génie urbain, génie rural, 2024. hal-04952699

HAL Id: hal-04952699

<https://hal.science/hal-04952699v1>

Submitted on 17 Feb 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

1 **Développement d'un procédé de méthanation biologique à l'aide d'une approche de modélisation**
2 **multi-échelle**

3 **Biological methanation process development using a multi-scale modeling approach**

4 **NGU Vincent¹, DUMAS Claire¹, RAFRAFI Yan¹, MORCHAIN Jéôrme¹, COCKX Arnaud^{1,*}**

5 ¹ Toulouse Biotechnology Institute, Université de Toulouse, CNRS, INRAE, INSA, Toulouse, France

6 *cockx@insa-toulouse.fr et 06 52 60 41 21

7
8 **CATEGORIE DE L'ARTICLE** : *Recherche appliquée*

9 **FORMAT DE L'ARTICLE** : *Article scientifique/technique*

10 **RELECTEURS** : *Pierre BUFFIERE* (pierre.buffiere@insa-lyon.fr); *Eric OLMOS* (eric.olmos@univ-lorraine.fr);
11 *Christophe VIAL* (christophe.vial@uca.fr); *Benôt HAUT* (benoit.haut@ulb.be); *Sylvie GILLOT*
12 (sylvie.gillot@inrae.fr)

13 **TABLE DES MATIERES**

14	Résumé / Abstract.....	p. 2
15	1. Introduction.....	p. 4
16	1.1 Contexte sur la méthanation biologique.....	p. 4
17	1.2 Type de bioréacteur appliqué pour la méthanation biologique.....	p. 6
18	1.2.1 Réacteur agité	p. 6
19	1.2.2 Réacteur à lit-fixe.....	p. 6
20	1.2.3 Réacteur de type colonne à bulles.....	p. 7
21	1.2.4 Réacteur à membrane.....	p. 7
22	1.3 Le changement d'échelle pour la méthanation biologique.....	p. 7
23	1.4 La stratégie de modélisation multi-échelle en méthanation biologique.....	p. 8
24	2. Matériels et méthodes.....	p. 9
25	2.1 Dispositif expérimental du pilote de méthanation biologique.....	p. 9
26	2.2 Brève description de l'unité de méthanation biologique d'Electrochaea.....	p. 10
27	2.3 Modèle 1D spatiotemporel développé pour la méthanation biologique.....	p. 10
28	2.4 Modèle CFD Eulérien développé pour la colonne de méthanation biologique.....	p. 11
29	3. Résultats et discussions.....	p. 13
30	3.1.1 Performance de méthanation biologique dans une colonne pilote de 22 L.....	p. 13
31	3.1.2 Simulations CFD du réacteur de méthanation biologique d'Electrochaea.....	p. 14
32	3.1.3 Recommandations pour le changement d'échelle de méthanation biologique.....	p. 19
33	4. Conclusion.....	p. 21
34	Remerciements.....	p. 22
35	Bibliographie.....	p. 22

37 **Résumé**

38 La méthanation biologique est une technologie verte prometteuse qui permet de valoriser les déchets
39 organiques et de stocker l'excès d'énergie renouvelable sous forme de méthane. Toutefois, cette technologie
40 en est encore à ses débuts en termes de commercialisation, car les recherches actuelles se concentrent sur
41 des études de preuve de concept à l'échelle laboratoire/pilote et les exemples à grande échelle sont encore
42 rares. Par ailleurs, les modèles numériques simplifiés (à une dimension 1D) ou tridimensionnels (CFD -
43 Computational Fluid Dynamics) sont des outils pertinents pour le changement d'échelle et l'optimisation des
44 bioréacteurs. Ce travail fourni un exemple concret du changement d'échelle du procédé de méthanation
45 biologique, appuyé par des outils de simulation 1D et 3D. Les modèles ont d'abord été validés avec de
46 données expérimentales à l'échelle pilote (volume de 22 L), puis appliqués à l'échelle industrielle au cas du
47 réacteur d'Electrochaea (volume de $\sim 5 \text{ m}^3$). Il s'avère que le transfert gaz-liquide de l'hydrogène a un impact
48 limitant sur la performance biologique. A l'échelle du laboratoire, l'injecteur de gaz joue un rôle crucial dans la
49 génération de la population de bulles, ce qui affecte ultérieurement le transfert de masse et la performance
50 biologique globale. La pureté du méthane a été multipliée par deux avec une plaque poreuse uniforme par
51 rapport à 4 diffuseurs ponctuels. À plus grande échelle, le modèle CFD révèle des écoulements instables dus
52 à des gradients de densité résultant d'un fort appauvrissement gazeux, puisque l'injection de 4 moles
53 d'hydrogène et 1 mole de dioxyde de carbone forment au plus 1 mole de méthane en sortie. L'article se termine
54 par des recommandations pour le changement d'échelle et la conception des réacteurs de méthanation,
55 notamment des stratégies visant à améliorer le transfert gaz-liquide à grande échelle. Ces stratégies
56 impliquent une conception de distributeur uniforme permettant l'injection de petites bulles et la conception de
57 hauts bioréacteurs pour améliorer les performances liées au transfert d'hydrogène.

58 **Mots-clés** : Bioréacteur, méthanation, CFD, Modélisation, changement d'échelle, hydrogène, Power-to-Gas

59 **Abstract**

60 Biological methanation is a promising green technology for recovering organic wastes and storing excess
61 renewable energy in the form of methane. However, the technology is still in its early-stage of
62 commercialisation, as the recent research focus on laboratory/pilot-scale proof-of-concept studies and the
63 large-scale examples are still scarce. Numerical models such as the one-dimensional (1D) model and the
64 computational fluid dynamics (CFD) model are valuable tools for scaling-up and optimizing bioreactors. The
65 current work provides a conceptual example of scaling up the biological methanation process. The models
66 were initially validated using pilot-scale (22 L volume) experimental data and subsequently applied to simulate
67 the Electrochaea reactor ($\sim 5 \text{ m}^3$ volume). It is found that hydrogen gas-liquid mass transfer has a significant
68 impact on biological performance. The sparger design plays a crucial role in determining bubble diameter,
69 which subsequently affects the mass transfer and the overall biological performance. A two-fold increase in
70 the methane purity was obtained with a uniform porous sparger as compared to a point-wise sparger. In the
71 large-scale, the CFD model unravels the unsteady flow patterns due to density gradients resulting from huge
72 gas depletion, as 4 moles of hydrogen and 1 mole of carbon dioxide from the inlet are reduced to 1 mole of
73 methane at the outlet. The paper concludes with recommendations for upscaling and reactor design, namely
74 strategies to improve large-scale gas-liquid mass transfer. These strategies involve a uniform sparger design,
75 small bubble diameters, and designing tall bioreactors for enhanced performance.

76 **Keywords:** Bioreactor, methanation, CFD, 1D model, Scale up, Hydrogen, Power-to-Gas

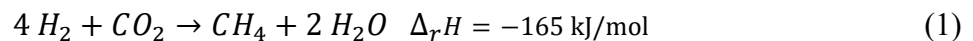
77

78 1. Introduction

79 1.1. Contexte sur la méthanation biologique

80 Au cours des dernières décennies, la demande en énergie liée au développement économique mondial a
81 connu une augmentation significative, et de nombreux pays continuent d'exploiter fortement les combustibles
82 fossiles pour répondre à cette demande énergétique ("IEA Data overview," 2019). L'utilisation généralisée des
83 combustibles fossiles s'accompagne d'effets indésirables pour l'homme et l'environnement. En effet, la
84 combustion de ces combustibles fossiles émet du dioxyde de carbone, et son accumulation au fil du temps
85 entraîne une multiplication des événements catastrophiques tels que sécheresses, incendies de forêt et
86 inondations (Westerling and Bryant, 2008; Xu et al., 2009). Face à ces défis, il est impératif de réduire la
87 demande énergétique tout en explorant des sources d'énergie renouvelables afin d'atténuer l'impact du
88 réchauffement planétaire et d'accroître l'indépendance énergétique de l'Europe.

89 Afin de lutter contre le changement climatique et d'atteindre l'objectif zéro émission nette de CO₂, une
90 transformation profonde du système énergétique mondial est indispensable. Outre la réduction de la demande
91 en énergie, un développement des énergies renouvelables telles que l'énergie éolienne et solaire est
92 nécessaire pour substituer progressivement les combustibles fossiles (Thema et al., 2019; Zwart and Nap,
93 2017). Cependant, les sources d'énergie solaire et éolienne sont intermittentes et imprévisibles en termes de
94 production d'électricité. Pour équilibrer la production d'électricité fluctuante avec la demande d'électricité, la
95 présence d'un tampon énergétique est essentielle. Bien que plusieurs technologies de stockage soient
96 disponibles, la plus mature et prometteuse est le stockage sous forme de méthane, souvent appelé « Power-
97 to-Gas ». Ses principaux avantages par rapport aux autres méthodes résident dans sa capacité de stockage
98 élevée et son temps de décharge élevé (Schaaf et al., 2014). Le méthane peut être produit soit par la voie
99 chimique catalytique, soit par la voie biologique via la réaction de Sabatier :



100 La méthanation biologique représente une avancée technologique prometteuse dans les domaines de
101 l'énergie renouvelable et du traitement des déchets. L'hydrogène (H₂) nécessaire pour la réduction du dioxyde
102 de carbone peut être généré par électrolyse de l'eau à l'aide de l'électricité excédentaire issue des énergies
103 renouvelables. Le dioxyde de carbone peut provenir des émissions des centrales électriques, des usines ou
104 des installations de biogaz/traitements des eaux usées (Strübing et al., 2018). Une fois purifié, le méthane
105 ainsi produit est directement injecté dans le réseau de gaz naturel existant sans besoin d'infrastructure
106 supplémentaire. Par conséquent, la technologie Power-to-Methane facilite l'interconnexion entre les réseaux
107 de gaz et d'électricité, ce qui offre un système de stockage et de distribution d'énergie plus flexible.

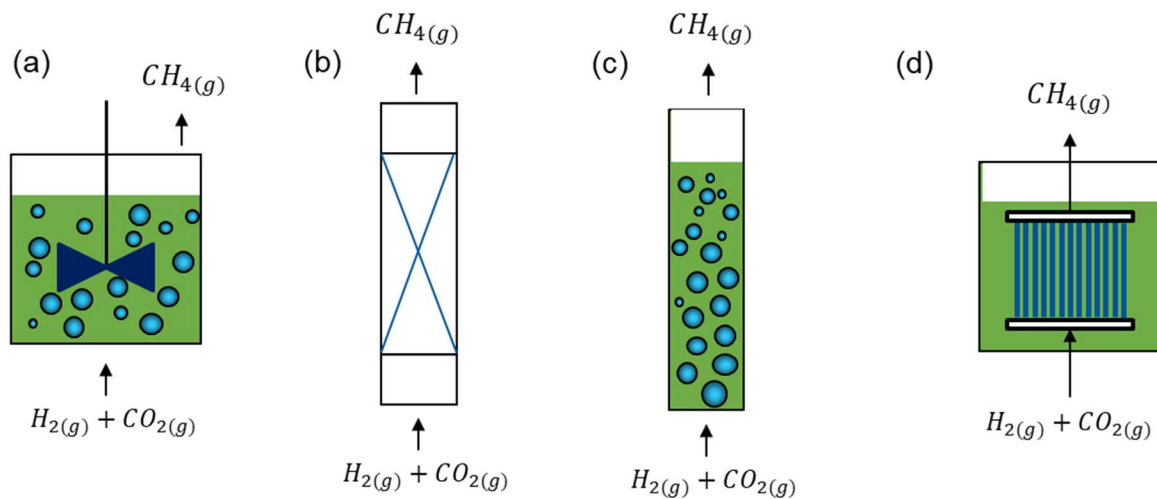
108 En plus de son interconnexion avec le réseau électrique alimenté par des énergies renouvelables, la
109 méthanation biologique peut être intégrée aux stations d'épuration des eaux usées (STEP) et aux digesteurs
110 anaérobies, comme c'est le cas de l'installation de méthanation biologique sur le site de BIOFOS à Avedøre,
111 Danemark (Lardon et al., 2018). De plus, le co-produit de l'électrolyse de l'eau, l'oxygène (O₂), peut être utilisé
112 pour l'aération de bassin de STEP voisine, tout en réduisant les dépenses énergétiques des compresseurs
113 d'air. La pureté du biogaz issu de la digestion anaérobie, principalement composé de méthane (CH₄) et de

114 dioxyde de carbone (CO₂), peut être enrichie par la méthanation biologique. La chaleur produite par la
115 méthanation biologique peut être utilisée pour chauffer le digesteur anaérobie. En effet, la méthanation
116 biologique est un processus exothermique qui fonctionne généralement à une température supérieure à 50°C,
117 tandis que la digestion anaérobie des boues d'épuration est un processus endothermique, qui fonctionne
118 généralement à la température mésophile nécessitant un chauffage à une température d'environ 35 à 37°C.
119 Une intégration thermique peut être réalisée entre ces deux procédés (Angenent et al., 2018) pour créer une
120 synergie, avec un bilan énergétique positif réalisable à grande échelle (Lardon et al., 2018).

121 Il existe deux grandes familles de procédés de méthanation biologique : in-situ et ex-situ. Dans le cadre d'un
122 système in-situ, l'hydrogène est injecté directement dans le digesteur anaérobie pour obtenir la méthanation.
123 La production de méthane se combine alors avec les autres réactions telles que l'hydrolyse des matières
124 organiques, l'acidogenèse et l'acétogenèse. En revanche, pour un système ex-situ, un bioréacteur distinct est
125 mis en œuvre, alimenté par le biogaz issu d'un méthaniseur et de l'hydrogène additionnel (Lecker et al., 2017).

126 Malgré les nombreux avantages de la méthanation biologique, plusieurs verrous techniques restent à résoudre
127 avant de pouvoir commercialiser cette technologie à grande échelle. Le principal défi de la méthanation
128 biologique, similaire au défi des bioprocédés aérobies, réside dans le transfert de matière gaz-liquide,
129 notamment celui d'hydrogène (Lecker et al., 2017; Rafrafi et al., 2020). En effet, l'hydrogène est très peu
130 soluble dans l'eau, avec une solubilité de l'ordre de 1 mg/L en conditions normales, environs dix fois plus faible
131 que celle de l'oxygène de l'air. Seules quelques unités de méthanation biologique à grande échelle, avec un
132 volume compris entre 3 et 100 m³, sont répertoriées dans la littérature, ce qui signifie que la technologie en
133 est encore à ses débuts dans son application industrielle (Rafrafi et al., 2020).

134 L'état de l'art actuel se concentre sur la preuve de concept à l'échelle pilote avec des études extensives sur le
135 design du réacteur, la configuration et les conditions opératoires. Les types de réacteur les plus étudiés sont
136 le réacteur agité, le réacteur à lit-fixe, la colonne à bulles et le réacteur à membrane, avec chacun leurs
137 avantages et leurs inconvénients. La section suivante présente une courte revue des différentes technologies
138 de méthanation biologique et les propositions pour améliorer le transfert gaz-liquide d'hydrogène afin
139 d'augmenter la productivité et la qualité en méthane. Pour mieux illustrer les différentes technologies
140 présentées ci-dessous, la Figure 1 montre les types de bioréacteurs couramment appliqués pour la
141 méthanation biologique.



142

143

144

Figure 1 : Différents procédés de méthanation biologique (a) Réacteur agité (b) Réacteur à lit-fixe (c) Colonne à bulles (d) Réacteur à membrane

145

146 1.2. Type de bioréacteur appliqué pour la méthanation biologique

147 1.2.1. Réacteur agité

148

149

150

151

152

153

154

155

156

Le réacteur le plus étudié pour la méthanation biologique est le réacteur agité (Grimalt-Alemany et al., 2018; Lecker et al., 2017). La performance biologique dépend de plusieurs paramètres qui impactent l'hydrodynamique et le transfert de matière : la puissance d'agitation, la configuration et la conception de la turbine d'agitation, le débit de gaz, et le diamètre de bulles. Peillex et al. (1988) ont montré que la performance augmente lorsqu'une turbine de Rushton est utilisée par rapport à une turbine à axiale, grâce à un coefficient d'échange gaz-liquide plus élevé. Luo and Angelidaki (2012) ont observé une augmentation de pureté de méthane de 90% à 95% lorsque la vitesse d'agitation a été augmentée de 500 à 800 rpm. Une augmentation de débit de gaz entraîne une augmentation de productivité mais la pureté de méthane est systématiquement diminuée (Luo and Angelidaki, 2012; Seifert et al., 2014).

157 1.2.2. Réacteur à lit-fixe

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

Le réacteur à lit-fixe est un réacteur intéressant car il offre une grande surface d'échange gaz-liquide. La performance de méthanation dépend du matériau utilisé pour le garnissage, du débit de gaz, de la pression, et du bon fonctionnement hydrodynamique. Ullrich et al. (2018) ont observé une augmentation de conversion de H_2 et CO_2 avec la pression, et donc une meilleure pureté en méthane à la sortie. Une autre stratégie mentionnée pour augmenter la performance biologique est de moduler le débit d'arrosage de liquide. Il a été démontré que la pureté du CH_4 passe de 89% à 97% en passant d'un intervalle de pause d'arrosage de liquide de 2 minutes à 1 jour (Ullrich and Lemmer, 2019). La modulation permet (1) une meilleure répartition de la solution nutritive, (2) un film liquide plus mince pour un meilleur transfert gaz-liquide, et (3) une baisse de consommation énergétique. Alitalo et al. (2015) n'observent par ailleurs aucune perte d'activité biologique si le matériau de garnissage n'est mouillé qu'une fois toutes les 72 heures, démontrant la robustesse du procédé. Bien que le liquide ne soit fourni que de manière discontinue, une distribution homogène du liquide sur le

169 garnissage est essentielle pour limiter les zones mortes sans activité méthanogène (Dupnock and Deshusses,
170 2019). Une bonne répartition du liquide et une bonne mouillabilité du matériau entraînent une meilleure
171 productivité du procédé (Kimmel et al., 1991). Comme pour tous les réacteurs de ce type, la performance
172 dépend ainsi fortement du bon ruissellement du liquide sur le garnissage.

173 **1.2.3. Réacteur de type colonne à bulles**

174 La colonne à bulles est moins présente comme technologie de réacteur par rapport aux réacteurs agités ou à
175 lit-fixe (Rusmanis et al., 2019). Comme en réacteur agité, la performance biologique dépend fortement du
176 mélange et du transfert gaz-liquide – la vitesse superficielle de gaz, le diamètre de bulles, le diffuseur de gaz
177 détermine l'intensité du transfert. Elle offre également un mélange non mécanique dit pneumatique et donc un
178 coût de fonctionnement relativement faible par rapport à un réacteur agité (Grimalt-Alemany et al., 2018).
179 Cependant, une pureté de méthane > 90% est difficile à obtenir sans optimisation des conditions opératoires
180 et géométriques (Bassani et al., 2016; Voelklein et al., 2019). Par exemple, la recirculation de gaz est une
181 stratégie couramment utilisée pour augmenter la pureté de méthane dans une colonne à bulles (Grimalt-
182 Alemany et al., 2018; Kougias et al., 2017; Voelklein et al., 2019). Le design de diffuseur joue également un
183 rôle important sur la taille de bulles et éventuellement donc le transfert gaz-liquide et les performances
184 biologiques (Möller et al., 2017; Ngu et al., 2023).

185 **1.2.4. Réacteur à membrane**

186 Le réacteur à membrane offre une technologie alternative aux réacteurs plus conventionnels cités
187 précédemment. Il ressort souvent que le coefficient volumétrique de transfert gaz-liquide ($k_L a$) est beaucoup
188 plus intéressant que celui de réacteur agité ou de colonne à bulles. Díaz et al. (2015) expliquent que ceci est
189 dû à l'aire interfaciale d'échange d'un réacteur à membrane qui est beaucoup plus élevée par rapport à celle
190 des diffuseurs de gaz en réacteur agité. Luo and Angelidaki (2013) ont montré que la pureté et la productivité
191 de méthane augmente simultanément avec le débit de gaz, ce qui n'est pas le cas pour un réacteur agité ou
192 une colonne à bulles. Cependant, cette technologie est limitée par le débit de gaz, ce qui se traduit par une
193 plus faible production en méthane (M. B. Jensen et al., 2021; Rusmanis et al., 2019). Le risque de colmatage
194 entraîne également une nécessité de rétrolavage qui implique une perte d'efficacité.

195 **1.3. Le changement d'échelle pour la méthanation biologique**

196 Comme discuté, la technologie de méthanation biologique en est encore à ses débuts à l'échelle industrielle.
197 A ce jour, très peu de projets sont référencés dans la littérature. Parmi les plus connus il existe par exemple
198 les projets de MicrobEnergy, (Viessmann) et d'Electrochaea (Rafafi et al., 2020). Le changement d'échelle du
199 procédé de méthanation biologique est une étape très complexe industriellement, car des pertes de
200 performance sont généralement observées tout au long du processus du scale-up. La méthode classique
201 basée sur des essais expérimentaux empiriques pourrait être coûteuse à grande échelle et ne pas permettre
202 d'explorer pleinement les plages de fonctionnement disponibles. Dans ce contexte, l'utilisation de modèles
203 numériques s'avère indispensable pour effectuer des simulations de bioréacteurs à diverses conditions
204 opératoires, ce qui aboutit à une conception optimale du réacteur et garantit les performances recherchées
205 (concept de jumeau numérique). Les deux modèles numériques de réacteur largement utilisés dans la

206 littérature sont le modèle 1D « one-dimensional model » qui décrit la variation spatiale des espèces dans une
207 direction axiale, et le modèle CFD « Computational Fluid Dynamics » qui résout finement l'écoulement de
208 fluide et l'impact de l'hydrodynamique sur d'autres phénomènes physiques (transfert de matière, performance
209 biologique, métabolisme microbien) présents dans un bioréacteur. Ces modèles sont devenus des outils de
210 conception de bioréacteurs conceptuels fiables pour minimiser les risques de changement d'échelle et définir
211 les dimensions optimales (Scully et al., 2020; Siebler et al., 2020, 2019).

212 **1.4. La stratégie de modélisation multi-échelle en méthanation biologique**

213 Dans une stratégie de développement de procédé, il est préférable de commencer par acquérir des données
214 de bases dans un pilote représentatif du procédé industriel à l'échelle laboratoire. Ces données de bases vont
215 être utilisées pour l'acquisition de connaissances et la validation des modèles numériques. Il est plus facile de
216 commencer par un modèle macroscopique du type modèle 1D pour faire des calculs rapides. Néanmoins, ce
217 dernier doit englober les lois physiques nécessaires et adéquates décrivant les bioréacteurs. Sur la base des
218 résultats du modèle macroscopique, une analyse plus locale peut ensuite être réalisée à l'aide de la
219 modélisation CFD pour caractériser plus précisément les hétérogénéités spatiotemporelles. Les résultats du
220 modèle 1D peuvent aussi être utilisés pour développer des relations asymptotiques ou des règles de calcul.
221 Ces règles simplifiées aident à déterminer les paramètres clés qui contrôlent réellement le bioprocédé
222 complexe pour mieux comprendre et valoriser les résultats expérimentaux.

223 L'objectif de cet article est d'illustrer l'application de cette stratégie de modélisation multi-échelle à la
224 méthanation biologique ex-situ à l'aide des données issues d'une installation pilote. Cette contribution
225 démontre l'utilisation pertinente des modèles CFD et 1D pour la simulation de bioréacteurs de méthanation
226 biologique. En outre, des analyses et des comparaisons entre les résultats des modèles CFD et 1D avec les
227 données expérimentales sont présentés et explicités. Par ailleurs, les modèles numériques CFD et 1D ont
228 été appliqués pour prédire la performance biologique de l'unité industrielle d'Electrochaea. Enfin, quelques
229 recommandations et lignes directrices pour un meilleur dimensionnement et fonctionnement du bioréacteur
230 de méthanation sont proposées.

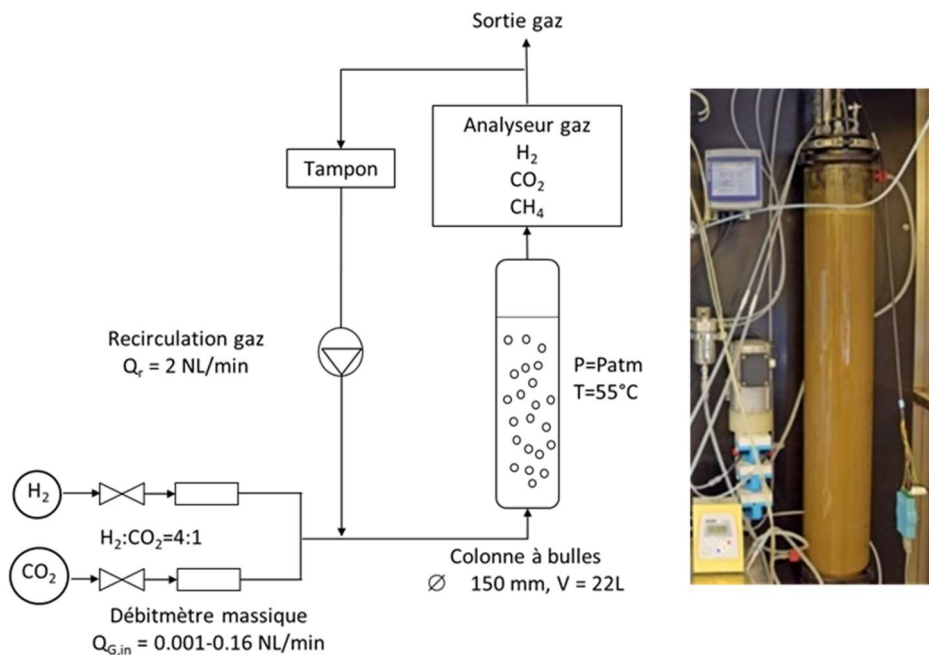
231

232 2. Matériels et méthodes

233 Dans cette section, le pilote sur lequel les données de bases ont été acquises et le cas de référence utilisé
234 (Electrochaea) vont être exposés de manière synthétique car la description complète peut être consultée dans
235 la littérature ouverte ou dans l'article original. Premièrement, le pilote de méthanation biologique à l'échelle
236 laboratoire TBI et l'unité de méthanation biologique d'Electrochaea vont être présentés. Ensuite, les outils
237 numériques de calculs, en particulier, les modèles 1D et CFD vont être présentés. Le modèle 1D
238 spatiotemporel est décrit brièvement car les méthodes de résolution détaillées sont décrits dans Ngu et al.
239 (2022). Enfin, le modèle CFD utilisé pour simuler le réacteur d'Electrochaea, est également décrit brièvement,
240 les détails étant disponibles dans Ngu et al. (2023).

241 2.1. Dispositif expérimental du pilote de méthanation biologique

242 Le schéma simplifié du pilote comme montré dans la Figure 2 a été composé d'une colonne à bulles de 22 L
243 avec un diamètre interne de 15 cm et une hauteur d'eau de 125 cm. La méthanation biologique a eu lieu à la
244 pression atmosphérique et dans des conditions thermophiles (température de 55°C). La température a été
245 régulée à l'aide d'un thermostat en faisant circuler de l'eau dans la double enveloppe de la colonne. Le mélange
246 gazeux $H_2:CO_2$ a été injecté dans un rapport stœchiométrique de 4:1 avec deux types de diffuseur de pour
247 étudier leur efficacité sur la performance biologique. Le premier est composé de 4 petits diffuseurs frittés en
248 verre de diamètre de 10 mm chacun. Le second est une plaque poreuse occupant l'ensemble de la section
249 transversale de la colonne. Le débit de gaz en entrée de mélange H_2/CO_2 peut atteindre 0.16 NL/min. L'analyse
250 en phase gaz a été suivie par infrarouge pour le CO_2 et CH_4 , ainsi que par un analyseur de conductivité
251 thermique pour l' H_2 . Pour augmenter la conversion de l'hydrogène sans augmenter la pression, une forte
252 recirculation du gaz a été mise en place. Le taux de recirculation (R) qui définit comme débit de recirculation
253 sur débit entrant peut atteindre jusqu'à $R = 12.5$.



254
255 *Figure 2 : Schéma simplifié du dispositif expérimental et image du réacteur de colonne à bulles*

256 2.2. Brève description de l'unité de méthanation biologique d'Electrochaea

257 Dans la littérature, il est revendiqué qu'une de plus grande installation de méthanation biologique ex-situ au
258 monde est l'unité d'Electrochaea à Avedøre, au Danemark. Figure 3 montre l'installation d'Electrochaea qui
259 est constitué d'une colonne de méthanation biologique couplé avec des méthaniseurs et des énergies
260 éoliennes. Le bioréacteur a été dimensionné pour traiter le CO₂ provenant d'un digesteur anaérobie, avec un
261 mélange de biogaz typique composé de 60 % de CH₄ et de 40 % de CO₂ (Lardon et al., 2018; Rusmanis et
262 al., 2019). Le CO₂ provenant du biogaz est valorisé dans un bioréacteur de méthanation pour produire un total
263 de 125 Nm³/h de CH₄ avec une alimentation complémentaire de 200 Nm³/h de H₂ généré par électrolyse de
264 l'eau à l'aide d'électricité renouvelable excédentaire. Il est mentionné que l'électrolyseur fonctionne à une
265 capacité électrique maximale de 1 MW. Le réacteur fonctionne dans des conditions thermophiles, à une
266 température de 65°C et sous une pression de 8 bars.



267
268 Figure 3 : Site industriel avec colonne de biométhanation d'Electrochaea au Danemark (Crédit : www.electrochaea.com)

269 2.3. Modèle 1D spatiotemporel développé pour la méthanation biologique

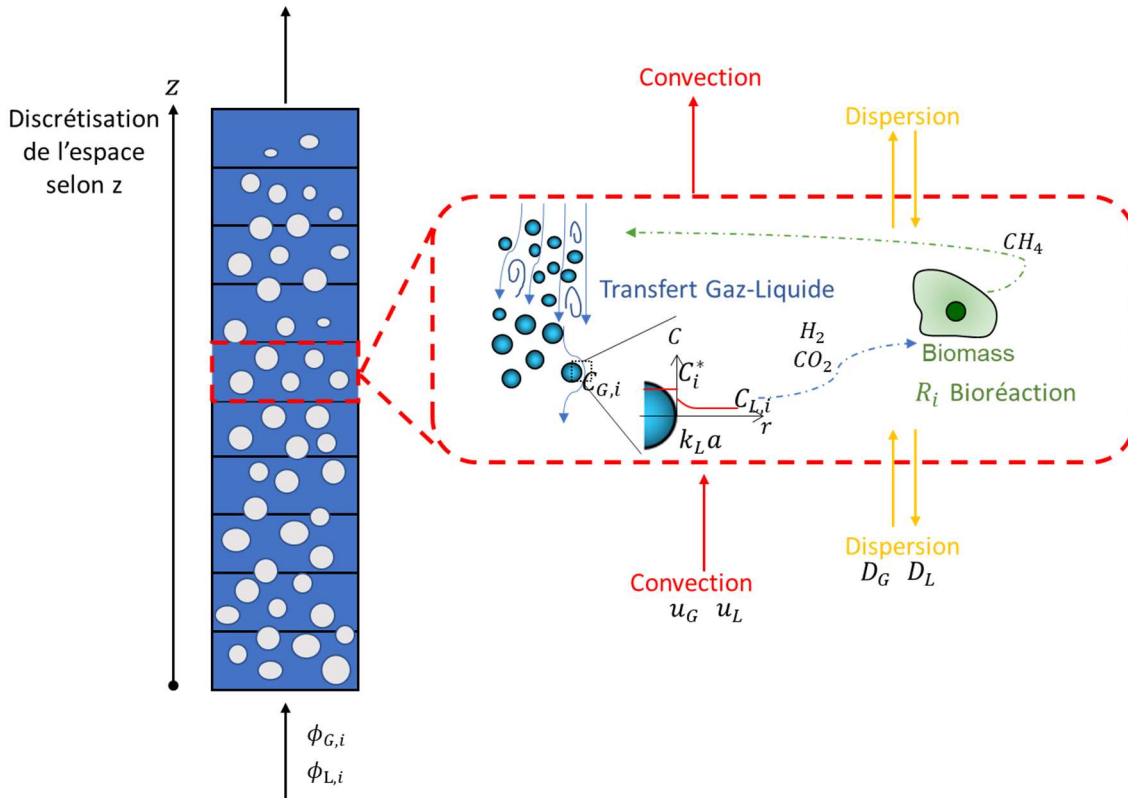
270 Le modèle 1D spatiotemporel précédemment développé a été validé pour différentes applications telles que
271 la méthanation biologique (Ngu et al., 2022a, 2023), ainsi que l'absorption réactive du CO₂ (Ngu et al., 2022b).
272 Le modèle 1D est composé d'équations de transport d'espèces, telles qu'illustrées dans les équations (2)-(3)
273 qui font référence à la conservation de la masse dans un volume élémentaire de hauteur, dz .

$$\frac{\partial \phi_{G,i}}{\partial t} + \frac{\partial u_G \phi_{G,i}}{\partial z} = D_G \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon_G \frac{\partial C_{G,i}}{\partial z} \right) - k_{L,i} a (C_i^* - C_{L,i}) \quad (2)$$

$$\frac{\partial \phi_{L,i}}{\partial t} + \frac{\partial u_L \phi_{L,i}}{\partial z} = D_L \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon_L \frac{\partial C_{L,i}}{\partial z} \right) + k_{L,i} a (C_i^* - C_{L,i}) + \varepsilon_L R_i \quad (3)$$

274 u_G et u_L représentent respectivement les vitesses du gaz et du liquide. ε_G et ε_L sont les fractions volumiques
275 du gaz et du liquide. $C_{G,i}$ et $C_{L,i}$ représentent les concentrations de l'espèce i dans les phases gazeuse et
276 liquide. Par conséquent, $\phi_{G,i}$ est la concentration de l'espèce i dans la phase gazeuse par unité de volume de
277 la colonne, c'est-à-dire $\phi_{G,i} = \varepsilon_G C_{G,i}$. De manière similaire, nous avons $\phi_{L,i} = \varepsilon_L C_{L,i}$. D_G et D_L sont les
278 coefficients de dispersion axiale qui représentent le mélange du le gaz et du liquide. Le terme de transfert de
279 masse se compose de $k_{L,i}$, le coefficient de transfert côté liquide pour l'espèce i , a est l'aire interfaciale

280 volumétrique et $C_i^* - C_{L,i}$ est la force motrice du transfert ou potentiel d'échange avec C_i^* la solubilité du gaz i
 281 dans le liquide. R_i représente les réactions de consommation et de production décrivant la biométhanation qui
 282 a lieu uniquement en phase liquide (Ngu et al. 2023). Toutes les variables du modèle dépendent de l'espace
 283 et du temps, ce qui permet une représentation riche de la physique et une analyse détaillée des résultats, d'où
 284 le modèle spatio-temporel comme illustré dans Figure 4.



285

286 *Figure 4 : Illustration du modèle 1D et de sa signification physique*

287 **2.4. Modèle CFD Eulérien développé pour la colonne de méthanation biologique**

288 La simulation de l'écoulement gaz-liquide a été réalisée à l'aide de logiciel de CFD ANSYS Fluent 2021 R1.
 289 Le comportement de chaque phase de l'écoulement est résolu de manière Eulérienne c'est-à-dire via des
 290 grandeurs moyennes qui représentent statistiquement les vitesses, la composition et la proportion de chaque
 291 phase, la turbulence présente dans la phase liquide mais aussi les interactions entre le gaz et le liquide
 292 (transfert de masse, forces entre les bulles et le liquide et interactions liées à la turbulence). La configuration
 293 du modèle CFD peut-être assez complexe et délicate, elle nécessite une bonne connaissance des processus
 294 physiques importants dans le cadre du procédé étudié. Pour la colonne à bulles à grande échelle, nous avons
 295 principalement suivi les recommandation du travail de Siebler et al. (2019). Les équations de Navier Stokes y
 296 sont résolues en moyenne statistique de Reynolds (RANS) pour chaque phase, complété par le modèle
 297 standard de turbulence $k - \epsilon$ modifié pour les écoulements dispersés à bulles.

298 Le diamètre des bulles à l'entrée est estimé à 2 mm, d'après le travail de Ngu et al. (2022a) s'appuyant sur la
 299 modélisation 1D du réacteur d'Electrochae. De la même manière, la variation de la taille des bulles a été prise
 300 en compte pour décrire les effets (i) de la pression hydrostatique et (ii) de la perte importante de moles dans

301 la phase gazeuse, comme décrit par l'équation (1). En effet, 4 moles de H₂ et 1 mole de CO₂ à l'entrée vont
302 être réduites à 1 mole de CH₄ à la sortie, soit une réduction de 80% du flux molaire si la conversion est totale.
303 Cet effet de variation du volume de gaz et donc du diamètre des bulles sera marquant sur les 10 mètres de
304 hauteur du réacteur par rapport à la colonne pilote de 1,25 m. Pour modéliser ces effets, l'équation de transport
305 d'aire interfaciale a été activée dans ANSYS Fluent, pour calculer la variation du diamètre moyen des bulles
306 en tout point. Les effets de coalescence et de rupture ont été négligés ici.

307 Le gaz est injecté uniformément sur la totalité de la section basse de la colonne avec une vitesse superficielle
308 (débit de gaz/section) de 0.031 m.s⁻¹. La sortie est à la pression de 8 bars. Le rapport de fraction molaire des
309 espèces gazeuses à l'entrée, H₂:CO₂:CH₄, était de 61,5 %:15,3 %:23,2 %, il tient compte du mélange entre le
310 biogaz et l'hydrogène produit par l'électrolyseur. La colonne est fermée au liquide et le gaz se comporte comme
311 un gaz parfait sans recirculation.

312 La résolution numérique se fait en plusieurs étapes pour favoriser une bonne obtention des résultats. Dans un
313 premier temps, l'hydrodynamique gaz-liquide est résolue en instationnaire jusqu'à convergence. Ensuite, les
314 équations de transport de chaque espèce (H₂, CO₂, H₂O, CH₄) ont été activées conjointement avec les
315 équations d'écoulement, mais sans transfert gaz-liquide ni réaction biologique. Ensuite, le transfert de masse
316 et la réaction biologique ont été activés, et toutes les équations ont été résolues simultanément en
317 instationnaire. Une fois quasi-stationnaire, un suivi transitoire est fait pendant 100 secondes supplémentaires,
318 pour enregistrer les données toutes les secondes. Toutes les simulations ont été effectuées avec un pas de
319 temps de 0.01 s et avec des résidus numériques < 0(10⁻⁴), ce qui permet une bonne description de
320 l'écoulement transitoire et une bonne précision du calcul.

321 Pour la méthanation biologique, il est généralement admis que le taux de transfert de matière gaz-liquide d'H₂
322 est le facteur limitant du procédé (Mads Borgbjerg Jensen et al., 2021; Lecker et al., 2017; Rafrafi et al., 2020).
323 Il est ici proposé que l'état stationnaire (après la phase de croissance) de la biomasse X (g/l) se caractérise
324 par un équilibre entre la quantité d'hydrogène transférée et celle consommée par la biomasse. Ce taux
325 spécifique d'absorption d'hydrogène (le transfert de matière divisé par la concentration en biomasse) équilibre
326 le taux de maintenance spécifique m nécessaire pour garder en vie de cette même biomasse (Ngu et al.,
327 2022a). A partir de cet état d'équilibre, les taux de consommation de dioxyde de carbone et de production de
328 méthane seront constants, tous deux étant proportionnels au taux de transfert de masse d'hydrogène. Étant
329 donné que le taux de transfert de masse d'hydrogène est le facteur limitant pour le métabolisme, le taux
330 spécifique d'absorption d'hydrogène à l'état stationnaire est égal au taux maximal de transfert de masse

331 d'hydrogène par masse cellulaire $\varphi_{H_2,max} = m = \frac{k_L a (C_{H_2}^* - 0)}{\varepsilon_L X}$ et par conséquent en régime stationnaire, le

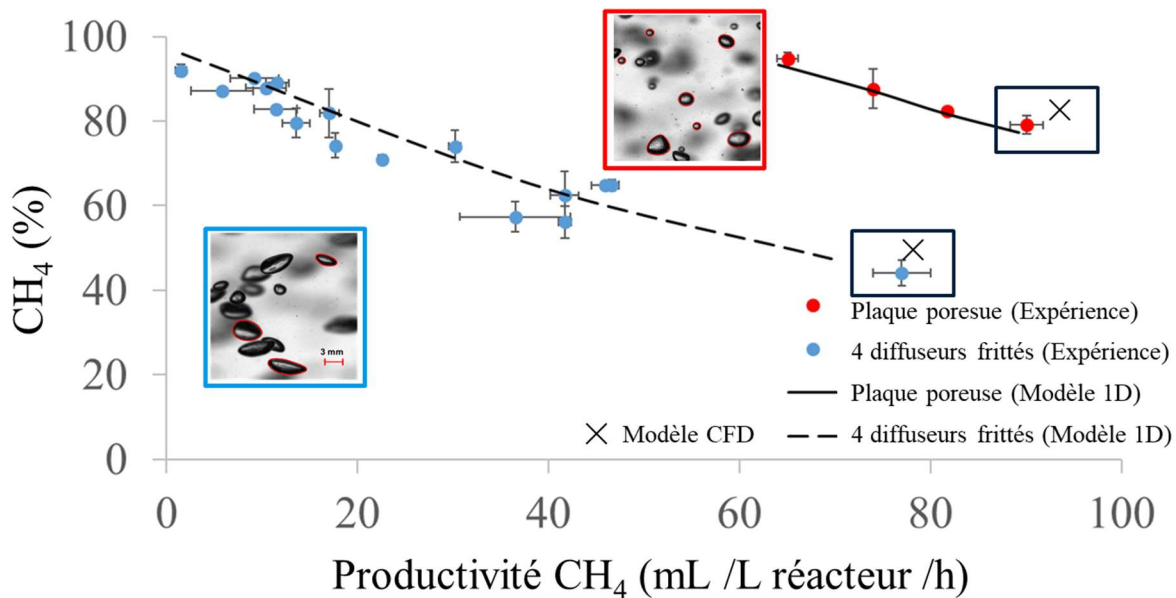
332 taux spécifique de consommation du dioxyde de carbone et de production du méthane est exprimé de manière
333 stœchiométrique comme suit $\varphi_{CO_2} = \frac{\varphi_{H_2,max}}{4} \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_{H_2}}$ et $\varphi_{CH_4} = \frac{\varphi_{H_2,max}}{4} \cdot \frac{M_{CH_4}}{M_{H_2}}$. Comme l'objectif ici est de

334 prédire les performances du bioréacteur à l'état stationnaire et de les comparer avec les résultats industriels
335 de la littérature, il est choisi de fixer une concentration de biomasse constante obtenue en fin de croissance
336 grâce au modèle 1D pour le même réacteur (Ngu et al., 2022a). Étant donné que le taux de croissance des
337 méthanogènes est généralement très faible, de l'ordre de plusieurs jours, il n'est en effet pas réaliste de simuler
338 la phase transitoire de croissance avec le modèle CFD au contraire de ce qui a pu être fait en 1D.

339 3. Résultats et discussions

340 3.1.1. Performance de méthanation biologique dans une colonne pilote de 22 L

341 Les résultats expérimentaux en conditions permanentes sont présentés sur la Figure 5 sous forme de cercle
342 bleu pour le diffuseur avec 4 petits frittés en verre et de cercle rouge pour la plaque poreuse uniforme. Le débit
343 de gaz à l'entrée de la colonne augmente de gauche à droite. Plus le débit de gaz entrant est grand, plus la
344 productivité est élevée mais moins le gaz est riche en méthane via l'effet de dilution. Cela signifie également
345 que pour la même pureté de méthane en sortie (iso-y), la plaque poreuse permet de traiter une plus grande
346 quantité de gaz, et donc d'obtenir une plus grande productivité. De même, pour un débit donné de gaz à
347 l'entrée, la conversion biologique est nettement meilleure avec la plaque poreuse. Comme le montre les
348 rectangles noirs sur la Figure 5, la pureté en sortie a quasi-doublé en changeant le type d'injecteur. Ceci est
349 dû au fait que le diamètre de bulles généré par la plaque poreuse est plus petit que celui de 4 frittés en verre,
350 ce qui offre un plus grand flux de transfert gaz-liquide pour le même flux de gaz réactif à l'entrée du réacteur.
351 Le modèle 1D représenté par les courbes a pu reproduire et expliquer la tendance expérimentale. Une
352 approche théorique basée sur la réduction du modèle 1D permet d'identifier les paramètres déterminant pour
353 la performance biologique. Le modèle alors simplifié à 0D montre clairement que le paramètre qui contrôle la
354 performance de la biométhanation est le transfert d'hydrogène – C'est le verrou technique à surmonter. Ce
355 modèle simplifié 0D va être présenté à la section § 3.1.3. Plus de détails sur les résultats expérimentaux et
356 numériques peuvent être trouvés dans (Laguillaumie et al., 2022; Ngu et al., 2023). Les modèles numériques
357 étant validés à l'échelle pilote, ils peuvent être utilisés pour l'étude CFD du bioréacteur de méthanation à
358 grande échelle, objet de la section suivante.

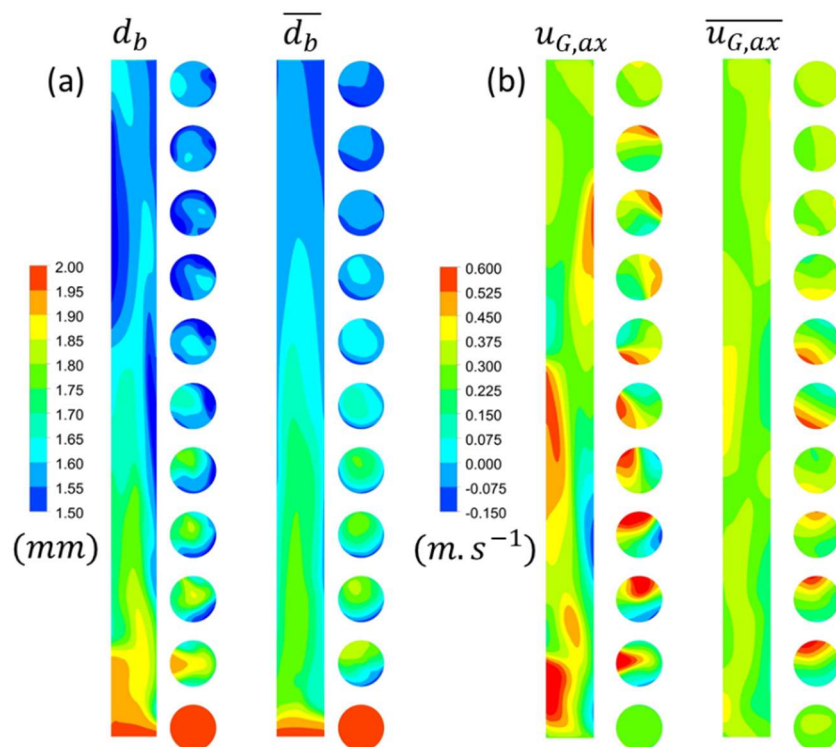


359

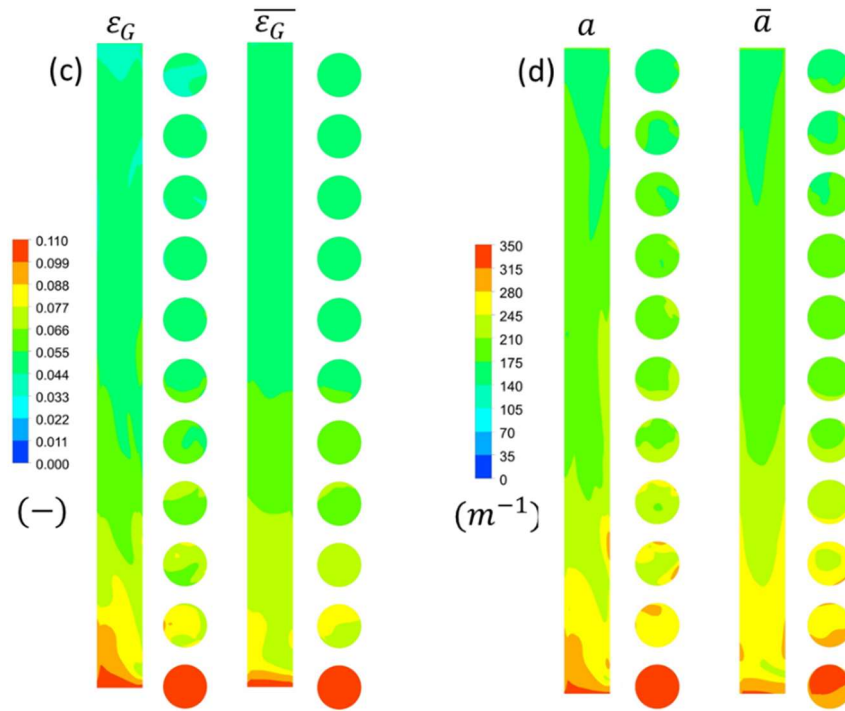
360 *Figure 5 : Les résultats expérimentaux confrontés avec le modèle 1D et le modèle CFD pour les deux types de diffuseurs de gaz –*
361 *plaque poreuse (diffuseur uniformément réparti sur la section totale de la colonne) et 4 petits diffuseurs (injection à point). Les carrés*
362 *représentent la performance biologique à toutes conditions égales par ailleurs pour les deux diffuseurs.*

363 3.1.2. Simulations CFD du réacteur de méthanation biologique d'Electrochaea

364 Dans cette section, les résultats de la simulation du réacteur d'Electrochaeta sont présentés. Tout d'abord, la
 365 prédiction des variables hydrodynamiques telles que le diamètre des bulles, la rétention de gaz, la vitesse du
 366 gaz et l'aire interfaciale en présence de la réaction biologique est décrite, comme la montre la Figure 6. Le
 367 comportement hydrodynamique dans le réacteur est instationnaire. Le diamètre des bulles varie dans l'espace
 368 et dans le temps. La moyenne temporelle sur une période transitoire de 100 s révèle que la taille moyenne
 369 des bulles diminue globalement du pied vers la tête de la colonne, comme la montre la Figure 6(a). La vitesse
 370 axiale du gaz de la Figure 6(b) reflète l'influence des différentes tailles de bulles sur leurs vitesses
 371 ascensionnelles mais également l'effet des recirculations du liquide dans la colonne. Près des parois, il arrive
 372 que le gaz redescende transitoirement. En raison de la grande consommation de H₂ et de CO₂, la rétention
 373 de gaz diminue considérablement de l'entrée à la sortie, passant d'environ 10 % en bas de colonne à 5 % en
 374 haut, comme la montre la Figure 6(c) et ce malgré la détente du gaz par diminution de la pression
 375 hydrostatique. Les 15% de dioxyde de carbone se solubilisent très rapidement, dès le premier mètre après
 376 l'injection du gaz (non présenté). Cette réduction de près de deux fois de la rétention de gaz crée un gradient
 377 axial fort, conduisant à un fluide mixte gaz/liquide plus lourd en haut de la colonne qu'en bas. La forte instabilité
 378 de l'écoulement diphasique provient de cette différence de densité. Par conséquent, le mélange à grande
 379 échelle est favorisé, ce qui entraîne des dispersions axiales et radiales importantes. Les Figure 6(c) et (d)
 380 montrent des champs de rétention de gaz et d'aire interfaciale avec des valeurs maximales situées au bas de
 381 la colonne et les valeurs les plus basses en tête de la colonne. La combinaison d'une aire interfaciale et d'une
 382 pression hydrostatique plus élevées au bas de la colonne permet d'obtenir un flux de transfert de gaz-liquide
 383 maximum dans cette région. Les profils radiaux moyennés dans le temps (moyenne transitoire) de la rétention
 384 de gaz et de l'aire interfaciale deviennent quasiment homogènes à mi-hauteur de colonne.

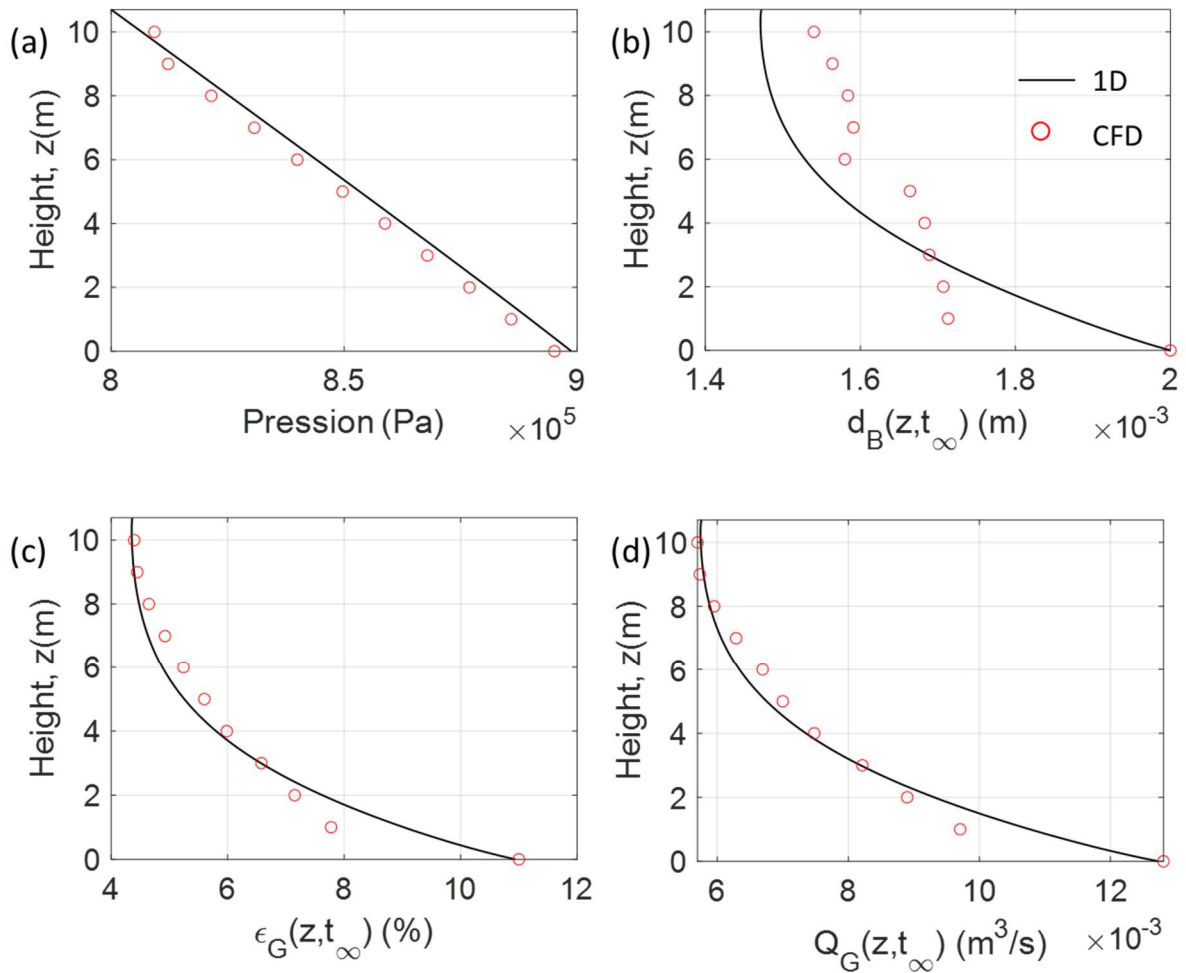


385



386
 387 *Figure 6 : Profils des contours instantanés et moyennes transitoires sur un plan axial et des sections transversales (à chaque mètre*
 388 *de hauteur) pour (a) le diamètre des bulles (b) la vitesse du gaz axiale (c) la rétention de gaz et (d) l'aire interfaciale. Les tracés de*
 389 *surface instantanés ont été obtenus après 500 secondes de simulation. Les moyennes transitoires ont été faites sur les 100 dernières*
 390 *secondes.*

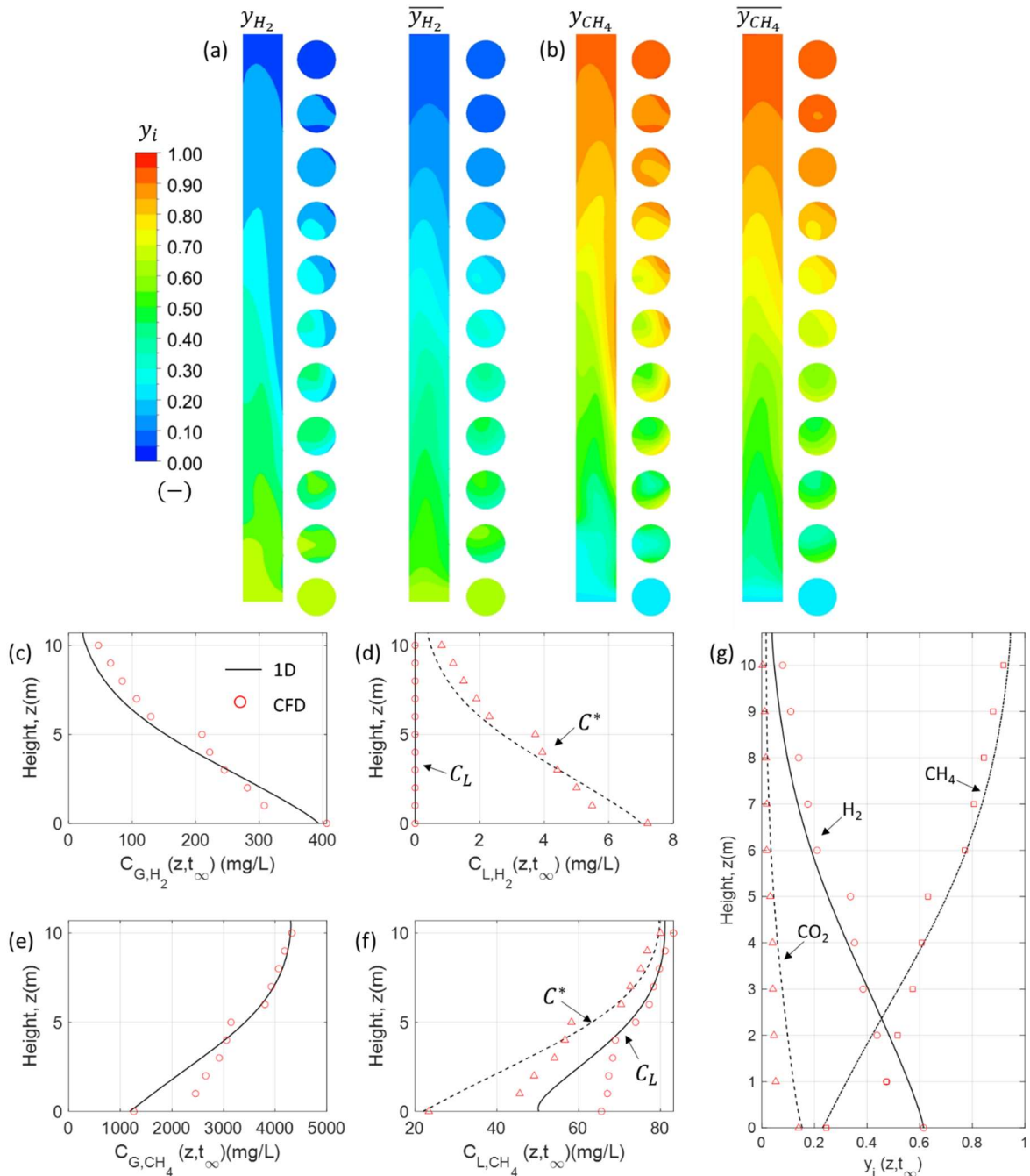
391 Précédemment, le modèle 1D spatiotemporel a été utilisé pour prédire les performances de méthanation
 392 biologique du réacteur d'Electrochaea (Ngu et al., 2022a). Dans cette section, quelques résultats CFD ont été
 393 comparés à ces résultats 1D précédemment publiés, comme la montre la Figure 7.



394

395 *Figure 7 : Comparaison de profils axiaux de paramètres hydrodynamiques entre les modèles CFD et 1D. (a) Pression hydrostatique*
 396 *(b) diamètre de bulles (c) rétention gazeuse (d) débit de gaz. Les points CFD ont été calculés à partir de la moyenne surfacique de*
 397 *résultats en moyenne transitoire.*

398 Globalement, le modèle CFD suit la même tendance que le modèle 1D. La pression hydrostatique diminue
 399 linéairement du bas vers le haut de la colonne, comme la montre la Figure 7(a). Avec la diminution de la
 400 pression hydrostatique et la vitesse de la réaction biologique, la rétention gazeuse et le débit de gaz diminuent
 401 fortement du bas vers le haut de la colonne, comme le montrent respectivement la Figure 7(c) et la Figure
 402 7(d). Comme pour la rétention gazeuse, le débit volumique de gaz est réduit environ d'un facteur deux. Selon
 403 la stœchiométrie de la réaction, telle qu'exprimée dans l'équation (3), le débit devrait être réduit d'un facteur 5
 404 (5 moles de réactif conduit à 1 mole de méthane), mais étant donné que la pression hydrostatique varie d'un
 405 facteur deux dans une colonne de 10 mètres de haut, la réduction théorique du débit est donc de 2.5, ce qui
 406 est conforme à la réduction observée. En haut de la colonne, la rétention gazeuse reste presque stable autour
 407 de 5 %, ce qui représente un écoulement à bulles en régime homogène (Krishna et al., 1999; Shah et al.,
 408 1982). La Figure 7(b) montre que deux zones pour le diamètre des bulles peuvent être distinguées, avec une
 409 moyenne de 1.7 mm dans la partie inférieure de la colonne et une moyenne de 1.55 mm dans la partie
 410 supérieure. Cela reflète qu'en bas, où la rétention gazeuse est plus élevée, les instabilités liquides et les effets
 411 d'essaim induisent un mélange entre les bulles grandes et petites, conduisant à un diamètre de bulle moyen.



412
413
414
415
416

Figure 8 : Profils des contours instantanés et moyennes transitoires pour (a) fraction molaire d'hydrogène gazeux (b) fraction molaire de méthane gazeux. Comparaison entre les profils axiaux CFD et 1D pour (c) et (d) concentration hydrogène en phase gaz et phase liquide, respectivement ; (e) et (f) concentration méthane en phase gaz et en phase liquide, respectivement. (g) Fraction molaire des espèces. Les contours CFD ont été calculés à partir de la moyenne spatiale de la moyennes transitoire..

417
418
419
420
421
422
423
424
425

La Figure 8(a) et la Figure 8(b) présentent respectivement les contours des fractions molaires pour l'hydrogène et le méthane. La fraction molaire d'hydrogène varie d'environ 60 % à l'entrée à moins de 5 % à la sortie. Une valorisation réussie du biogaz a été réalisée, car la fraction molaire de méthane augmente de 25 % à l'entrée à 95 % en sortie. Cela prouve que la conception du bioréacteur choisie, en tant que "colonne à bulles mince et de haute taille", convient à la production de méthane de haute qualité en favorisant le transfert de masse H_2 gaz-liquide, sans avoir besoin de recirculer le gaz comme à l'échelle pilote. Les colonnes à bulles de grande taille sont donc avantageuses pour le transfert de masse en raison de l'augmentation du temps de séjour du gaz et de la solubilité du gaz (pression hydrostatique), comme cela a été discuté précédemment dans la littérature (Deckwer et al., 1978; Ngu et al., 2022a; Siebler et al., 2019). De plus, les résultats CFD ont montré

426 que les gradients radiaux sont négligeables en comparaison des gradients axiaux, ce qui explique que les
427 résultats 1D sont assez proches sans être aussi précis que la CFD au vu des fortes instabilités axiales
428 observées.

429 La Figure 8(c) et la Figure 8(d) présentent respectivement les profils axiaux de concentration de gaz et de
430 liquide pour l'hydrogène. De même, la Figure 8(e) et la Figure 8(f) présentent les profils pour le méthane. Le
431 dioxyde carbone n'est pas présenté car il disparaît dès le premier mètre de la colonne. Les prédictions
432 numériques présentent les résultats 3D et 1D : la concentration en hydrogène diminue dans tout le réacteur,
433 par transfert de masse puis conversion en méthane. Dans le liquide, la concentration en hydrogène reste à
434 zéro, signifiant que l'hydrogène dissous est consommé directement par la réaction biologique. La
435 concentration en hydrogène et sa solubilité obtenue par CFD sont en accord avec les prédictions du modèle
436 1D. Pour les concentrations en méthane, les différences entre le modèle CFD et 1D sont plus importantes
437 dans la partie inférieure de la colonne. Cela pourrait être dû à l'instabilité de l'écoulement diphasique dans la
438 colonne à bulles de grande taille là où la réaction et le transfert de masse sont les plus intenses. En raison de
439 la stœchiométrie de la bioréaction, une perte importante de gaz était attendue, ce qui contribue aux de forts
440 gradients axiaux de rétention gazeuse, qui induisent des recirculations liquides instables pilotés par les
441 gradients de densité. Comme le modèle 1D simplifie le mélange axial via un terme de dispersion, il est probable
442 que la réalité est mieux représentée par les résultats de la CFD, en particulier dans cette partie basse.

443 Dans l'ensemble, après la mi-hauteur, les prédictions CFD concordent bien avec les résultats du modèle 1D.
444 Cela est attendu car les gradients axiaux après cette hauteur sont relativement faibles, comme le montrent les
445 tracés de contour de la Figure 8. On peut remarquer dans la Figure 7(c) que l'évolution axiale de la rétention
446 gazeuse est plus faible en haut de la colonne, ce qui induit une relative stabilité de l'écoulement diphasique
447 qui devient plus homogène. Cela justifie le choix du modèle 1D pour simuler le réacteur de méthanation
448 biologique d'Electrochaea, car il est suffisant pour obtenir des résultats globaux. À la sortie, le modèle CFD
449 prédit une pureté de CH₄ de 95 % et une productivité de 126.5 Nm³/h, ce qui concorde bien avec la prédiction
450 du modèle 1D de 95 % et 123 Nm³/h (Ngu et al., 2022a) et les valeurs rapportées par Electrochae de 90-95
451 % et 125 Nm³/h de CH₄ ("Electrochaea - Carbon and Energy storage," 2017; Sveinbjörnsson and Münster,
452 2017). La similarité des résultats entre les deux modèles confirme que la mise en œuvre cohérente des
453 différentes approches 1D et 3D et la sélection des lois de fermeture sont adéquates physiquement. L'instabilité
454 de l'écoulement observée dans l'étude CFD 3D est modélisée comme un terme de dispersion dans le modèle
455 1D. Les corrélations habituelles pour l'estimation de ce coefficient de dispersion se sont néanmoins avérées
456 satisfaisantes dans la configuration simulée ici. En ce qui concerne la biologie, l'état stationnaire coïncide avec
457 un équilibre entre la consommation et la maintenance de la biomasse, ce qui se traduit par $\varphi_{H_2,max} = <$
458 $\frac{k_L a C_{H_2}^*}{\varepsilon_L X} > = m$. Cette formule, relie de manière pratique la concentration de la biomasse, la maintenance, et le
459 flux de transfert d'hydrogène pour donner une estimation rapide des trois paramètres si deux d'entre eux sont
460 connus.

461

462 3.1.3. Recommandations pour le changement d'échelle de méthanation biologique

463 Dans cette section, les paramètres clés du procédé de méthanation biologique vont être présentés dans le but
464 de souligner leur importance pour le dimensionnement optimal d'une colonne à bulles et le bon fonctionnement
465 du procédé. Un modèle simplifié a été établi par une réduction du modèle 1D avec les conditions suivantes:
466 régime permanent, limitation par le transfert d'hydrogène, composition entrée de $H_2:CO_2 = 4:1$. Ce modèle
467 réduit conduit à pouvoir calculer directement la pureté et la productivité du méthane en sortie du réacteur à
468 partir des équations (2) et (3) (Ngu et al., 2023) à partir du rendement de transfert η :

$$y_{CH_4} = \frac{\eta}{5 - 4\eta} \quad (2)$$

$$Productivité = \frac{\eta}{4V} Q_{H_2,in} \quad (3)$$

$$\eta = \frac{T_{H_2}}{F_{H_2,in}} \quad (4)$$

469 T_{H_2} est le flux molaire de transfert d'hydrogène et $F_{H_2,in}$ est le flux molaire d'hydrogène à l'entrée. L'équation
470 (1) représente la conversion d'hydrogène qui est directement lié au transfert gaz-liquide T_{H_2} . L'amélioration du
471 transfert gaz-liquide conduit à une meilleure performance biologique et par conséquent une meilleure
472 conversion en méthane.

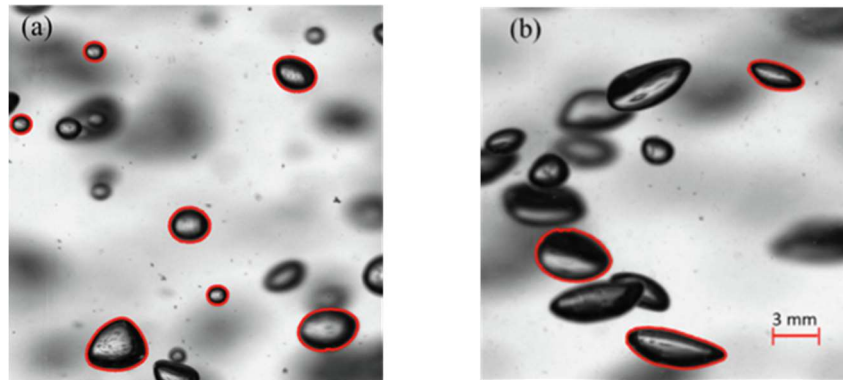
473 Les prochaines discussions vont être basées sur les bonnes pratiques et les recommandations en termes
474 d'ingénierie pour le design du bioréacteur de méthanation biologique qui passe nécessairement par un bon
475 transfert de l'hydrogène injecté pour que η se rapproche de 1.

476 • Distributeur de gaz

477 Comme pour la plupart des procédés gaz-liquide, le distributeur de gaz joue un rôle important sur
478 l'hydrodynamique du réacteur. Dans la littérature, de nombreux travaux concernant l'influence du distributeur
479 sur le mélange, la rétention gazeuse et le transfert gaz-liquide peuvent être trouvés (Abro et al., 2021; Besagni
480 et al., 2018; Chaumat et al., 2006; Han and Al-Dahhan, 2007; McClure et al., 2016; Möller et al., 2017). Toutes
481 conditions étant égales par ailleurs, un distributeur homogène et uniformément repartis sur la section du
482 réacteur possède une meilleure performance de transfert gaz-liquide (Roustan, 2003). Cela évite également
483 des zones sous ou sur concentrée en gaz dans la colonne qui génère des instabilités d'écoulement et des
484 pertes de performances liées aux amas de bulles voire à leur coalescence. Pour les colonnes de laboratoire
485 ou les pilotes, les distributeurs de type poreux en verre ou en métal (pore en 10 à 100 μm) sont préférés, alors
486 que pour les installations industrielles, les plateaux, tores ou tubes perforés sont majoritaires (Trambouze and
487 Euzen, 2002). A l'échelle pilote, le diffuseur type plaque poreuse offre une meilleure performance de transfert
488 gaz-liquide ($k_L a$) grâce à des plus petite taille de bulles générées (Ngu et al., 2023). Pour faciliter le
489 changement d'échelle et être représentatif du régime hydrodynamique industriel, il est recommandé que la
490 colonne utilisée pour les essais pilote présente un diamètre supérieur à 0,15 m, une hauteur supérieure à 1 m
491 et un diamètre d'orifice compris entre 2 mm et 15 mm, avec le nombre à déterminer pour assurer un débit
492 sensiblement égal à travers chaque orifice (Trambouze and Euzen, 2002; Wilkinson et al., 1992).

493 • **Diamètre de bulles**

494 Comme le facteur principal pour la performance biologique est le transfert d'hydrogène, le transfert gaz-liquide
495 doit être maîtrisé pour permettre un changement d'échelle optimal. Le diamètre de bulles est un paramètre
496 déterminant pour le transfert gaz-liquide. Plus le diamètre est petit, plus la surface spécifique d'échange gaz-
497 liquide est important. En terme de l'ordre de grandeur, il a été montré par le calcul que le bioréacteur de
498 Electrochaea nécessite un diamètre de 2 mm pour atteindre la spécificité de pureté et productivité de gaz à la
499 sortie du réacteur (Ngu et al., 2023, 2022a). Dans une autre application industrielle de fermentation du syngaz
500 par les bactéries de type *C. Jungdahlii*, il a également montré qu'un diamètre de bulles de 2 mm est nécessaire
501 pour garantir la performance de transfert gaz-liquide (Puiman et al., 2022).



502

503 *Figure 9 : Population de bulles générées avec des distributeurs homogène sur la section (à gauche, moyenne de 2,6 mm) et localisés*
504 *en 4 frittés (moyenne de 4,1 mm) sur le pilote de laboratoire TBI.*

505 • **Le diamètre et la hauteur de la colonne**

506 Pour un débit de gaz donné, le diamètre du réacteur fixe la vitesse superficielle de gaz et donc le régime
507 d'écoulement : régime homogène, régime de transition, et régime hétérogène (Krishna et al., 1999; Shah et
508 al., 1982). Le diamètre de la colonne influe donc aussi sur les phénomènes de coalescence et le diamètre
509 moyen des bulles. Il a été suggéré par différent auteurs que le diamètre de bulles moyen varie avec $D^{-0.3}$ en
510 général (Trambouze and Euzen, 2002). Plus le diamètre du réacteur est petit, plus le risque de coalescence
511 des bulles est grand, et plus le diamètre des bulles est grand, moins il est intéressant pour le transfert gaz-
512 liquide.

513 Concernant la hauteur du réacteur, il est recommandé d'avoir une grande hauteur. Etant donné la faible
514 solubilité d'hydrogène, il est primordial d'avoir un long temps de séjour des bulles pour prolonger le temps de
515 contact gaz-liquide. A défaut, il faut envisager de recirculer une partie du gaz. Cela induira une meilleure
516 conversion d'hydrogène et une sortie plus riche en méthane, d'après l'équation (2). Une hauteur de réacteur
517 élevée implique également une pression hydrostatique plus élevée au fond de la colonne, et donc une plus
518 grande solubilité des gaz. En supposant que le bioréacteur est en régime physique (concentration de substrat
519 égal à zéro car consommé par la biomasse), la forte solubilité en pied de colonne augmente la force motrice
520 du transfert gaz-liquide, ΔC , ce qui privilège le transfert d'hydrogène dès l'entrée du gaz. Le design du réacteur
521 Electrochaea qui est une colonne de grande hauteur est donc très favorable pour l'échange gaz-liquide.

522 • **Pression opératoire**

523 Dans la littérature, il a été revendiqué que l'augmentation de pression opératoire donne un impact positif sur
524 la performance de conversion biologique (Martin et al., 2013; Seifert et al., 2014). Intuitivement, l'augmentation
525 de pression peut améliorer le transfert gaz-liquide en augmentant la solubilité de gaz. Cependant, il a été
526 montré que l'augmentation de pression n'a pas nécessairement d'impact sur le transfert gaz-liquide (Maalej
527 et al., 2003; Ngu et al., 2023; Puiman et al., 2022). Maalej et al. (2003) ont montré que pour un débit massique
528 de gaz donné, l'augmentation de pression implique une diminution drastique de $k_L a$, ce qui diminue
529 rapidement le flux de transfert. En effet, d'après la loi de gaz parfait, pour un débit massique du gaz donné,
530 plus la pression est grande, plus la rétention gazeuse sera faible, plus le $k_L a$ est petit. L'effet positif de la
531 pression sur la solubilité sera exactement compensé par la chute de rétention gazeuse. Cet effet a été
532 également démontré dans l'étude de fermentation de syngaz pour la production de bioéthanol (Puiman et al.,
533 2022).

534 Néanmoins, il a été revendiqué qu'une pression élevée est bénéfique pour retarder l'apparition du régime
535 hétérogène en augmentant la vitesse de gaz superficielle de transition à une vitesse plus élevée (Clark, 1990;
536 Wilkinson, 1991). Une surpression permet de délivrer un débit de gaz plus important par section de la colonne
537 tout en restant dans un régime d'écoulement homogène, ce qui permet de retarder les phénomènes de
538 coalescence ou d'essaims. Il est donc intéressant pour les applications industrielles de faire fonctionner les
539 colonnes à bulles sous pression pour traiter une grande quantité de gaz-substrat. Les raisons sont davantage
540 liées au régime d'écoulement gaz-liquide plus favorable qu'au flux transféré qui n'est pas amélioré via la
541 solubilité du gaz.

542 **4. Conclusion**

543 Dans ce travail, une méthodologie pour le développement du procédé de méthanation biologique a été
544 démontrée de l'échelle pilote à l'échelle industrielle. Tout d'abord, les données de bases sur la méthanation
545 biologique ont été acquises dans une colonne à bulles de 22 L, notamment la pureté et la productivité du
546 méthane en sortie. Deux types d'injecteur de gaz ont été testés expérimentalement pour étudier ses impacts
547 sur la performance biologique. Il a été montré que le diffuseur uniforme et poreux offre un meilleur transfert
548 gaz-liquide ce qui implique un meilleur rendement et une meilleure pureté en méthane pour un même débit
549 massique de gaz. Sur la base de ces essais, deux modèles numériques complémentaires – le modèle 1D et
550 le modèle CFD ont été développés et validés pour expliquer le rôle des phénomènes physiques dans le
551 procédé de méthanation biologique. Les résultats numériques permettent d'expliquer les tendances
552 expérimentales et d'isoler le paramètre clé pour avoir une bonne performance biologique – le rendement du
553 transfert d'hydrogène. Par ailleurs, une réduction du modèle a pu être réalisée pour les praticiens afin de faire
554 des prédictions rapides sans avoir besoin de faire les simulations lourdes en temps de calcul. Les modèles
555 1D et CFD validés à l'échelle pilote ont été extrapolés pour prédire les performances d'Electrochaea – une
556 des plus grandes unités de méthanation biologique actuelle. Les simulations numériques sont cruciaux pour
557 la conception des procédés, car les essais à grande échelle sont coûteux et représentent de nombreux défis
558 techniques. A grand échelle, l'hydrodynamique se complique du fait de la réduction de débit de gaz lors de la
559 réaction. Le diamètre des bulles et le taux de gaz diminuent du bas vers le haut de la colonne, ce qui génère
560 une instabilité de l'écoulement et du panache de bulles, notamment dans la zone basse de la colonne. Pour
561 obtenir des bonnes performances biologiques à l'échelle industrielle, il est essentiel de parvenir à une

562 conversion élevée de l'hydrogène en ayant des bulles de petit diamètre, des diffuseurs de gaz uniformément
563 répartis et des colonnes de grande taille pour favoriser le temps de contact gaz-liquide. L'approche peut être
564 transposée à tous les types de bioréacteurs avec fermentation gazeuse, ce qui facilite l'extrapolation du
565 bioprocédé de l'échelle réduite à l'échelle industrielle qui s'appuie ainsi sur des règles issues de modèles
566 rationnels et multi-échelles.

567 **Remerciements**

568 Ce travail a bénéficié d'une subvention de l'Etat gérée par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le
569 cadre du programme des Investissements d'Avenir sous la référence ANR-18-EURE-0021. Les travaux de
570 CFD ont pu réaliser grâce aux ressources HPC du centre de calcul CALMIP dans le cadre de la subvention
571 2022 (P22025). Le travail expérimental a été réalisé grâce au financement de la Région Occitanie et de
572 l'ADEME dans le cadre des programmes HYCABIOME et HYDROMET.

573 **5. Bibliographie**

574 Abro, M., Yu, L., Yu, G., Chen, X., Qazi, A.B., 2021. Experimental investigation of hydrodynamic parameters
575 and bubble characteristics in CO₂ absorption column using pure ionic liquid and binary mixtures: Effect of
576 porous sparger and operating conditions. *Chemical Engineering Science* 229, 116041.
577 <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116041>

578 Alitalo, A., Niskanen, M., Aura, E., 2015. Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in a fixed
579 bed bioreactor. *Bioresource Technology* 196, 600–605. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.021>

580 Angenent, L.T., Usack, J.G., Xu, J., Hafenbradl, D., Posmanik, R., Tester, J.W., 2018. Integrating
581 electrochemical, biological, physical, and thermochemical process units to expand the applicability of
582 anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 247, 1085–1094. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.104>

583 Bassani, I., Kougias, P.G., Angelidaki, I., 2016. In-situ biogas upgrading in thermophilic granular UASB reactor:
584 key factors affecting the hydrogen mass transfer rate. *Bioresource Technology* 221, 485–491.
585 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.083>

586 Besagni, G., Gallazzini, L., Inzoli, F., 2018. Effect of gas sparger design on bubble column hydrodynamics
587 using pure and binary liquid phases. *Chemical Engineering Science* 176, 116–126.
588 <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.10.036>

589 Chaumat, H., Billet, A.-M., Delmas, H., 2006. Axial and Radial Investigation of Hydrodynamics in a Bubble
590 Column; Influence of Fluids Flow Rates and Sparger Type. *International Journal of Chemical Reactor
591 Engineering* 4. <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1342>

592 Clark, K.N., 1990. The effect of high pressure and temperature on phase distributions in a bubble column.
593 *Chemical Engineering Science* 45, 2301–2307. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)80109-R](https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)80109-R)

594 Deckwer, W.-D., Adler, I., Zaidi, A., 1978. A comprehensive study on CO₂-interphase mass transfer in vertical
595 cocurrent and countercurrent gas-liquid flow. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 56, 43–55.
596 <https://doi.org/10.1002/cjce.5450560107>

597 Díaz, I., Pérez, C., Alfaro, N., Fdz-Polanco, F., 2015. A feasibility study on the bioconversion of CO₂ and H₂
598 to biomethane by gas sparging through polymeric membranes. *Bioresource Technology* 185, 246–253.
599 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.114>

600 Dupnock, T.L., Deshusses, M.A., 2019. Detailed investigations of dissolved hydrogen and hydrogen mass
601 transfer in a biotrickling filter for upgrading biogas. *Bioresource Technology* 290, 121780.
602 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121780>

603 Electrochaea - Carbon and Energy storage, 2017.

604 Grimalt-Alemany, A., Skiadas, I.V., Gavala, H.N., 2018. Syngas biomethanation: state-of-the-art review and
605 perspectives. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 12, 139–158. <https://doi.org/10.1002/bbb.1826>

606 Han, L., Al-Dahhan, M.H., 2007. Gas-liquid mass transfer in a high pressure bubble column reactor with
607 different sparger designs. *Chemical Engineering Science, Fluidized Bed Applications* 62, 131–139.
608 <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.08.010>

609 IEA Data overview [WWW Document], 2019. . IEA. URL <https://www.iea.org/data-and-statistics> (accessed
610 7.9.22).

611 Jensen, M. B., Ottosen, L.D.M., Kofoed, M.V.W., 2021. H₂ gas-liquid mass transfer: A key element in biological
612 Power-to-Gas methanation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 147, 111209.
613 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111209>

614 Jensen, Mads Borgbjerg, Poulsen, S., Jensen, B., Feilberg, A., Kofoed, M.V.W., 2021. Selecting carrier
615 material for efficient biomethanation of industrial biogas-CO₂ in a trickle-bed reactor. *Journal of CO₂ Utilization*
616 51, 101611. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101611>

617 Kimmel, D.E., Klasson, K.T., Clausen, E.C., Gaddy, J.L., 1991. Performance of trickle-bed bioreactors for
618 converting synthesis gas to methane. *Appl Biochem Biotechnol* 28, 457. <https://doi.org/10.1007/BF02922625>

619 Kougiass, P.G., Treu, L., Benavente, D.P., Boe, K., Campanaro, S., Angelidaki, I., 2017. Ex-situ biogas
620 upgrading and enhancement in different reactor systems. *Bioresource Technology* 225, 429–437.
621 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.124>

622 Krishna, R., Urseanu, M.I., van Baten, J.M., Ellenberger, J., 1999. Influence of scale on the hydrodynamics of
623 bubble columns operating in the churn-turbulent regime: experiments vs. Eulerian simulations. *Chemical*
624 *Engineering Science* 54, 4903–4911. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00211-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00211-0)

625 Laguillaumie, L., Rafrafi, Y., Moya-Leclair, E., Delagnes, D., Dubos, S., Spérandio, M., Paul, E., Dumas, C.,
626 2022. Stability of ex situ biological methanation of H₂/CO₂ with a mixed microbial culture in a pilot scale bubble
627 column reactor. *Bioresource Technology* 354, 127180. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127180>

628 Lardon, L., Thorberg, D., Krosgaard, L., 2018. Biogaz valorization and efficient energy management [WWW
629 Document]. URL [http://powerstep.eu/system/files/generated/files/resource/d3-2-technical-and-economic-](http://powerstep.eu/system/files/generated/files/resource/d3-2-technical-and-economic-analysis-of-biological-methanationdeliverable.pdf)
630 [analysis-of-biological-methanationdeliverable.pdf](http://powerstep.eu/system/files/generated/files/resource/d3-2-technical-and-economic-analysis-of-biological-methanationdeliverable.pdf)

631 Lecker, B., Illi, L., Lemmer, A., Oechsner, H., 2017. Biological hydrogen methanation – A review. *Bioresource*
632 *Technology* 245, 1220–1228. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.176>

633 Luo, G., Angelidaki, I., 2013. Hollow fiber membrane based H₂ diffusion for efficient in situ biogas upgrading
634 in an anaerobic reactor. *Appl Microbiol Biotechnol* 97, 3739–3744. [https://doi.org/10.1007/s00253-013-4811-](https://doi.org/10.1007/s00253-013-4811-3)
635 [3](https://doi.org/10.1007/s00253-013-4811-3)

636 Luo, G., Angelidaki, I., 2012. Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor
637 containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture. *Biotechnol. Bioeng.* 109, 2729–2736.
638 <https://doi.org/10.1002/bit.24557>

639 Maalej, S., Benadda, B., Otterbein, M., 2003. Interfacial area and volumetric mass transfer coefficient in a
640 bubble reactor at elevated pressures. *Chemical Engineering Science* 58, 2365–2376.
641 [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00085-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00085-X)

642 Martin, M.R., Fornero, J.J., Stark, R., Mets, L., Angenent, L.T., 2013. A Single-Culture Bioprocess of
643 *Methanothermobacter thermautotrophicus* to Upgrade Digester Biogas by CO₂-to-CH₄ Conversion with H₂
644 [WWW Document]. *Archaea*. <https://doi.org/10.1155/2013/157529>

645 McClure, D.D., Wang, C., Kavanagh, J.M., Fletcher, D.F., Barton, G.W., 2016. Experimental investigation into
646 the impact of sparger design on bubble columns at high superficial velocities. *Chemical Engineering Research*
647 *and Design* 106, 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.12.027>

648 Möller, F., Seiler, T., Lau, Y.M., Weber, Mf., Weber, Mk., Hampel, U., Schubert, M., 2017. Performance
649 comparison between different sparger plate orifice patterns: Hydrodynamic investigation using ultrafast X-ray
650 tomography. *Chemical Engineering Journal* 316, 857–871. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.114>

651 Ngu, V., Fletcher, D.F., Kavanagh, J.M., Rafrafi, Y., Dumas, C., Morchain, J., Cockx, A., 2023. H₂ mass
652 transfer – A key factor for efficient biological methanation: Comparison between pilot-scale experimental data,
653 1D and CFD models. *Chemical Engineering Science* 268, 118382. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118382>

654 Ngu, V., Morchain, J., Cockx, A., 2022a. Spatio-temporal 1D gas–liquid model for biological methanation in
655 lab scale and industrial bubble column. *Chemical Engineering Science* 251, 117478.
656 <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117478>

- 657 Ngu, V., Morchain, J., Cockx, A., 2022b. In-depth analysis of reactive bubbly flow using two-way coupled
658 spatio-temporal 1D model. *Chemical Engineering Science* 261, 117963.
659 <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117963>
- 660 Peillex, J.-P., Fardeau, M.-L., Boussand, R., Navarro, J.-M., Belaich, J.-P., 1988. Growth of *Methanococcus*
661 *thermolithotrophicus* in batch and continuous culture on H₂ and CO₂: influence of agitation. *Appl Microbiol*
662 *Biotechnol* 29, 560–564. <https://doi.org/10.1007/BF00260985>
- 663 Puiman, L., Abrahamson, B., Lans, R.G.J.M. van der, Haringa, C., Noorman, H.J., Picioreanu, C., 2022.
664 Alleviating mass transfer limitations in industrial external-loop syngas-to-ethanol fermentation. *Chemical*
665 *Engineering Science* 259, 117770. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117770>
- 666 Rafrafi, Y., Laguillaumie, L., Dumas, C., 2020. Biological Methanation of H₂ and CO₂ with Mixed Cultures:
667 Current Advances, Hurdles and Challenges. *Waste Biomass Valor.* [https://doi.org/10.1007/s12649-020-](https://doi.org/10.1007/s12649-020-01283-z)
668 [01283-z](https://doi.org/10.1007/s12649-020-01283-z)
- 669 Roustan, M., 2003. Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux,
670 Tec et Doc Lavoisier. ed. France.
- 671 Rusmanis, D., O'Shea, R., Wall, D.M., Murphy, J.D., 2019. Biological hydrogen methanation systems – an
672 overview of design and efficiency. *Bioengineered* 10, 604–634.
673 <https://doi.org/10.1080/21655979.2019.1684607>
- 674 Schaaf, T., Grünig, J., Schuster, M.R., Rothenfluh, T., Orth, A., 2014. Methanation of CO₂ - storage of
675 renewable energy in a gas distribution system. *Energy Sustain Soc* 4, 2. [https://doi.org/10.1186/s13705-014-](https://doi.org/10.1186/s13705-014-0029-1)
676 [0029-1](https://doi.org/10.1186/s13705-014-0029-1)
- 677 Scully, J., Considine, L.B., Smith, M.T., McAlea, E., Jones, N., O'Connell, E., Madsen, E., Power, M., Mellors,
678 P., Crowley, J., O'Leary, N., Carver, S., Van Plew, D., 2020. Beyond heuristics: CFD-based novel
679 multiparameter scale-up for geometrically disparate bioreactors demonstrated at industrial 2kL–10kL scales.
680 *Biotechnology and Bioengineering* 117, 1710–1723. <https://doi.org/10.1002/bit.27323>
- 681 Seifert, A.H., Rittmann, S., Herwig, C., 2014. Analysis of process related factors to increase volumetric
682 productivity and quality of biomethane with *Methanothermobacter marburgensis*. *Applied Energy* 132, 155–
683 162. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.002>
- 684 Shah, Y.T., Kelkar, B.G., Godbole, S.P., Deckwer, W.-D., 1982. Design parameters estimations for bubble
685 column reactors. *AIChE Journal* 28, 353–379. <https://doi.org/10.1002/aic.690280302>
- 686 Siebler, F., Lapin, A., Hermann, M., Takors, R., 2019. The impact of CO gradients on *C. ljungdahlii* in a 125 m³
687 bubble column: Mass transfer, circulation time and lifeline analysis. *Chemical Engineering Science* 207, 410–
688 423. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.06.018>

689 Siebler, F., Lapin, A., Takors, R., 2020. Synergistically applying 1-D modeling and CFD for designing industrial
690 scale bubble column syngas bioreactors. *Engineering in Life Sciences* 20, 239–251.
691 <https://doi.org/10.1002/elsc.201900132>

692 Strübing, D., Moeller, A.B., Mößnang, B., Lebuhn, M., Drewes, J.E., Koch, K., 2018. Anaerobic thermophilic
693 trickle bed reactor as a promising technology for flexible and demand-oriented H₂/CO₂ biomethanation.
694 *Applied Energy* 232, 543–554. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.225>

695 Sveinbjörnsson, D., Münster, E., 2017. Gas conditioning and grid operation: Upgrading of Biogas to
696 Biomethane with the Addition of Hydrogen from Electrolysis.

697 Thema, M., Bauer, F., Sterner, M., 2019. Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review.
698 *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 112, 775–787. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.06.030>

699 Trambouze, P., Euzen, J.-P., 2002. *Les réacteurs chimiques - de la conception à la mise en oeuvre*, TECHNIP.
700 ed. Technip, Paris, France.

701 Ullrich, T., Lemmer, A., 2019. Performance enhancement of biological methanation with trickle bed reactors
702 by liquid flow modulation. *GCB Bioenergy* 11, 63–71. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12547>

703 Ullrich, T., Lindner, J., Bär, K., Mörs, F., Graf, F., Lemmer, A., 2018. Influence of operating pressure on the
704 biological hydrogen methanation in trickle-bed reactors. *Bioresource Technology* 247, 7–13.
705 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.069>

706 Voelklein, M.A., Rusmanis, D., Murphy, J.D., 2019. Biological methanation: Strategies for in-situ and ex-situ
707 upgrading in anaerobic digestion. *Applied Energy* 235, 1061–1071.
708 <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.11.006>

709 Westerling, A.L., Bryant, B.P., 2008. Climate change and wildfire in California. *Climatic Change* 87, 231–249.
710 <https://doi.org/10.1007/s10584-007-9363-z>

711 Wilkinson, P.M., 1991. Physical aspects and scale-up of high pressure bubble columns.

712 Wilkinson, P.M., Spek, A.P., Dierendonck, L.L. van, 1992. Design parameters estimation for scale-up of high-
713 pressure bubble columns. *AIChE Journal* 38, 544–554. <https://doi.org/10.1002/aic.690380408>

714 Xu, J., Grumbine, R.E., Shrestha, A., Eriksson, M., Yang, X., Wang, Y., Wilkes, A., 2009. The Melting
715 Himalayas: Cascading Effects of Climate Change on Water, Biodiversity, and Livelihoods. *Conservation*
716 *Biology* 23, 520–530. <https://doi.org/10.1111/j.1523-1739.2009.01237.x>

717 Zwart, K., Nap, J.P., 2017. Power to methane.: state-of-the-art and future prospects of biological power-to-
718 methane (BioP2M) approaches.