

Thermodynamique de la méthanisation

1. Réactions métaboliques principales de la digestion anaérobie à partir du glucose

Réaction	ΔG° (kJ/réaction)	
Réactions d'hydrolytiques et d'acidogénèses		
$C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O$	$\rightarrow 2 \text{éthanol} + 3 HCO_3^- + 2 H^+$	-225,4
$C_6H_{12}O_6$	$\rightarrow 2 \text{lactate}^- + 2 H^+$	-198,1
$C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O$	$\rightarrow \text{butyrate}^- + 2 HCO_3^- + 3 H^+ + 2 H_2$	-254,4
$C_6H_{12}O_6$	$\rightarrow 3 \text{acétate}^- + 3 H^+$	-310,6
$C_6H_{12}O_6 + HCO_3^-$	$\rightarrow \text{succinate}^{2-} + \text{acétate}^- + \text{formiate}^- + 3 H^+ + H_2O$	-144,0
3 lactate ⁻	$\rightarrow 2 \text{propionate}^- + \text{acétate}^- + HCO_3^- + H^+$	-164,8
Réactions d'hydrolytiques et d'acétogénèses		
lactate ⁻ + 2 H ₂ O	$\rightarrow \text{acétate}^- + 2 H_2 + 3 HCO_3^- + H^+$	-3,9
éthanol + 2 HCO ₃ ⁻	$\rightarrow \text{acétate}^- + 2 \text{formiate}^- + H_2O + H^+$	+7,0
éthanol + 2 H ₂ O	$\rightarrow \text{acétate}^- + 2 H_2 + H^+$	+9,6
butyrate ⁻ + 2 H ₂ O	$\rightarrow 2 \text{acétate}^- + 2 H_2 + 3 H^+$	+48,1
propionate ⁻ + 3 H ₂ O	$\rightarrow \text{acétate}^- + 3 H_2 + HCO_3^- + H^+$	+76,1
Réaction d'homoacétogénèse		
$4 H_2 + 2HCO_3^- + H^+$	$\rightarrow \text{acétate}^- + 4H_2O$	-104,6
Réactions de méthanogénèses		
acétate ⁻ + H ₂ O	$\rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-31,0
$4 H_2 + HCO_3^- + H^+$	$\rightarrow CH_4 + 3 H_2O$	-135,6
$4 \text{formiate}^- + H_2O + H^+$	$\rightarrow CH_4 + 3 HCO_3^-$	-130,4

2. Equation et énergie libre des réactions de dégradation anaérobie de l'éthanol, du propionate et du butyrate.

Réactions	$\Delta G_o'$ (kJ)	ppH ₂ (atm) à partir de laquelle $\Delta G^{*'} < 0$
$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + 2H_2 + H^+$	+9,65	$< 10^{-1}$
$CH_3CH_2COO^- + 2 H_2O \rightarrow CH_3COO^- + 3H_2 + CO_2$	+71,67	$< 3 \cdot 10^{-5}$
$CH_3(CH_2)_2COO^- + 2H_2O \rightarrow 2 CH_3COO^- + 2H_2 + H^+$	+48,10	$< 6 \cdot 10^{-5}$

Les valeurs de $\Delta G_o'$ sont calculées à partir des enthalpies libres de formation des composés données par (Thauer *et al.*, 1977) ; $\Delta G^{*'}$ est calculée en modifiant seulement la pression partielle en H₂ par rapport à ΔG°

3. Réactions de méthanogénèse et variation d'énergie libre standard

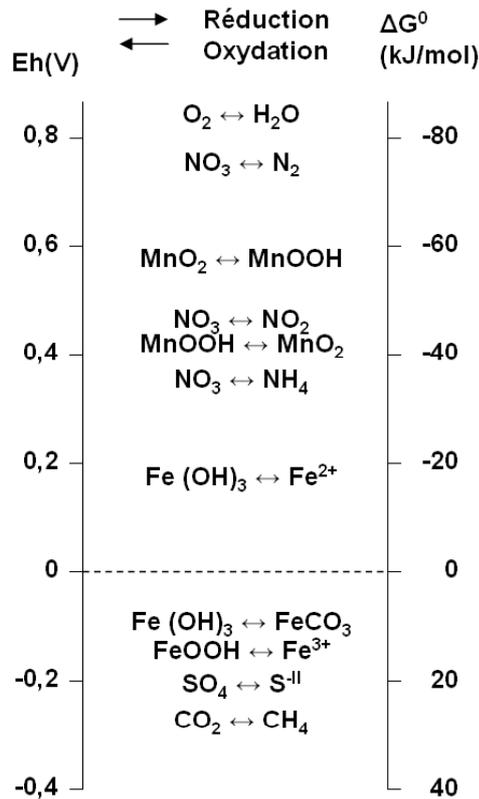
REACTION	Delta G° à pH 7 KJ. Mole ⁻¹ de CH ₄
4 H ₂ + CO ₂ → CH ₄ + 2 H ₂ O	- 139,2
4 HCOO ⁻ + 2 H ⁺ → CH ₄ + CO ₂ + 2 HCO ₃ ⁻	- 126,8
HCOO ⁻ + 3 H ₂ + H ⁺ → CH ₄ + 2 H ₂ O	- 134,3
4CO + 2 H ₂ O → CH ₄ + 3 CO ₂	- 185, 1
4 CH ₃ OH → 3 CH ₄ + CO ₂ + 2 H ₂ O	- 102,5
CH ₃ OH + H ₂ → CH ₄ + H ₂ O	- 121,1
4 CH ₃ NH ₂ + 2 H ₂ O + 4 H ⁺ → 3 CH ₄ + CO ₂ + 4 NH ₄ ⁺	- 101,6
2 (CH ₃) ₂ NH + 2 H ₂ O + 2 H ⁺ → 3 CH ₄ + CO ₂ + 2 NH ₄ ⁺	- 86,3
4 (CH ₃) ₃ N + 6 H ₂ O + 4 H ⁺ → 9 CH ₄ + 3 CO ₂ + 4 NH ₄ ⁺	- 80,2
2 CH ₃ CH ₂ - N (CH ₃) ₂ + 2 H ₂ O → 3 CH ₄ + CO ₂ + 2 CH ₃ CH ₂ NH ₂	- 70
CH ₃ COO ⁻ + H ₂ O → CH ₄ + HCO ₃ ⁻	- 28,2

4. Données thermodynamiques sur la sulfato-réduction

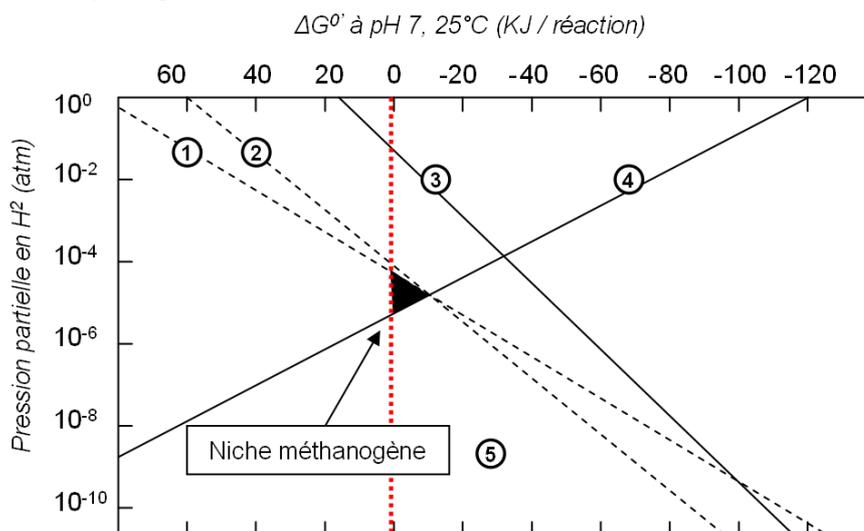
	ΔG ⁰ , (kJ)
Oxydation de l'acétate	
CH ₃ COO ⁻ + SO ₄ ²⁻ ⇌ 2HCO ₃ ⁻ + HS ⁻	-47.6
Oxydation de l'éthanol	
CH ₃ CH ₂ OH + ½ SO ₄ ²⁻ ⇌ CH ₃ COO ⁻ + ½ HS ⁻ + ½ H ⁺ + H ₂ O	-46.5
Oxydation du propionate	
CH ₃ CH ₂ COOH + 3/4 SO ₄ ²⁻ ⇌ CH ₃ COO ⁻ + ¾ HS ⁻ + ¼ H ⁺	-37.7
Oxydation du butyrate	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH + ½ SO ₄ ²⁻ ⇌ 2 CH ₃ COOH + ½ HS ⁻ + ½ H ⁺	-27.8
Oxydation de l'hydrogène	
4 H ₂ + SO ₄ ²⁻ + H ⁺ ⇌ HS ⁻ + 4 H ₂ O	-151.9
Oxydation du thiosulfate	
S ₂ O ₃ ²⁻ + H ₂ O ⇌ SO ₄ ²⁻ + HS ⁻ + H ⁺	-22
4SO ₃ ²⁻ + H ⁺ ⇌ 3 SO ₄ ²⁻ + HS ⁻	-236

Données thermodynamiques sur la sulfato-réduction (Stams *et al.*, 2005). Les valeurs de ΔG^0 sont calculées à partir des enthalpies de formation des composés données par Thauer (Thauer *et al.*, 1977).

5. Potentiel rédox des demi-couples impliqués dans les réactions biochimiques



6. Niche thermodynamique de la méthanogénèse pour différentes pression partiel d'hydrogène



Evolution de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^{*}) des réactions de conversion de l'éthanol, du propionate, du butyrate en acétate et de la production de méthane à partir de H_2/CO_2 en fonction de la pression partielle en hydrogène. [propionate] = [butyrate] = [éthanol] = [acétate] = 1 mM ; $[HCO_3^-] = 100$ mM ; pression en $CH_4 = 0,5$ atm. 1, 2 et 3 : acétogénèse du propionate, du butyrate et de l'éthanol, 4 et 5: méthanogénèse autotrophe (H_2 , CO_2) et acétoclaste.

Référence : JJ Godon dans dans « La méthanisation », Edition Tec Doc Lavoisier (2008) R. Moletta coordonnateur , ISBN 978-2-7430-1036-2