

Borsa di studio attivata ai sensi di quanto disposto dal D.M. n. 1061 del 10/08/2021

Titolo del progetto: Processi bioelettrochimici innovativi per l'upgrading del biogas a biometano

La borsa sarà attivata sul seguente corso di dottorato accreditato per il XXXVII ciclo:

PROCESSI CHIMICI PER L'INDUSTRIA E PER L'AMBIENTE

Responsabile scientifico: Marianna Villano

Area per la quale si presenta la richiesta: GREEN

Numero di mensilità da svolgere in azienda: 6

Numero di mensilità da svolgere all'estero: 6 presso Laboratoire de Genie Chimique of Toulouse (Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, CAMPUS INP – ENSIACET

Azienda: InnovEn S.r.l.

Il Dipartimento è disponibile a cofinanziare per un importo pari a euro: 10000

Dipartimento finanziatore: DIPARTIMENTO DI CHIMICA con delibera del 20-09-2021

Progetto di ricerca:

L'upgrading del biogas consiste nella produzione di biometano dal biogas ottenuto dal processo di digestione anaerobica mediante la rimozione selettiva della CO₂ dalla miscela gassosa. Il biometano, che presenta una percentuale di metano superiore al 95%, è equivalente al gas naturale compresso e, grazie al suo consistente potere calorifico, può essere utilizzato come combustibile per autotrazione o distribuito in rete. Il processo di upgrading del biogas normalmente prevede una fase di purificazione dedicata alla rimozione delle impurezze (H₂S, NH₃, silossani) mentre la rimozione selettiva di CO₂ dalla miscela di gas consiste nell'effettivo processo di upgrading. La maggior parte delle tecniche di upgrading si basano su processi fisico-chimici che sfruttano la diversa solubilità di CO₂ e CH₄ in acqua o solventi organici. A causa degli elevati costi di installazione, di esercizio e di manutenzione, solo il 3% degli impianti europei produttori di biogas è dotato di un impianto di produzione di biometano. Tuttavia, grazie alle recenti iniziative di incentivazione europea, il settore dell'upgrading è in rapida crescita. Una prospettiva interessante per la produzione di biometano è anche rappresentata dall'upgrading biologico mediante metanazione biologica della CO₂. La metanazione biologica rappresenta un approccio interessante per l'upgrading del biogas, basato sulla capacità dei microrganismi metanigeni di convertire la CO₂ in metano in presenza di idrogeno. In tale contesto, l'uso dell'elettricità rinnovabile per la produzione di idrogeno costituisce un vero e proprio approccio di stoccaggio di energia rinnovabile consentendo la conservazione dell'energia elettrica rinnovabile prodotta in eccesso in una molecola chimica stabile facilmente utilizzabile e distribuibile. Nel processo di upgrading biologico l'idrogeno molecolare può essere fornito direttamente al digestore anaerobico o in un reattore separato dedicato alla metanazione della CO₂ contenuta nel biogas. A causa della scarsa solubilità dell'idrogeno in acqua, il trasferimento dell'idrogeno risulta spesso un passaggio limitante. Una strategia innovativa per superare i limiti del trasferimento di massa può essere offerta dall'utilizzo di sistemi bioelettrochimici in cui un elettrodo polarizzato può essere utilizzato da microrganismi elettroattivi come accettore o donatore di elettroni nel loro metabolismo energetico. In una cella di elettrolisi microbica (MEC), un elettrodo a base di grafite può essere utilizzato come donatore di elettroni per fornire il potere riducente ai microrganismi elettroattivi per la produzione di metano, denominata in questo caso bioelettrometanogenesi. La reazione di bioelettrometanogenesi consiste nell'utilizzo di un catodo che fornisce il potere riducente al biofilm metanigeno presente sulla superficie elettrodica, determinando così una vera e propria interfase bioelettrochimica denominata appunto biocatodo. In un biocatodo, l'alcalinità generata dal fenomeno del pH split nella camera catodica permette la rimozione di 9 moli di CO₂ per ogni mole di CH₄ prodotta grazie al mantenimento dell'elettroneutralità. Il

fenomeno del pH split nei sistemi bioelettrochimici consiste nella progressiva acidificazione anodica e alcalinizzazione catodica dovuta al trasporto di specie ioniche diverse dai protoni e dagli ossidrili attraverso le membrane a scambio ionico. La sinergia tra la reazione di bioelettrometanogenesi e la generazione di alcalinità nel biocato do consente di aumentare la capacità di rimozione della CO₂ del biocato do, contribuendo a ridurre i consumi energetici del processo. Sulla base di tali premesse, l'obiettivo principale del progetto di ricerca è lo sviluppo di un processo bioelettrochimico per l'upgrading del biogas da digestione anaerobica mediante l'utilizzo del processo di bioelettrometanogenesi. Lo sviluppo di una MEC per l'upgrading del biogas è un argomento di ricerca consolidato nel campo dei processi bioelettrochimici, tuttavia, nonostante il consistente numero di pubblicazioni negli ultimi anni, l'applicazione della tecnologia in piena scala non è ancora stata effettuata. Il seguente progetto di ricerca si propone di indagare processi bioelettrochimici continui in scala di laboratorio per la metanazione biologica della CO₂ contenuta in un biogas attraverso l'ottimizzazione del trasferimento di potere riducente ai metanigeni. Infatti, in un biocato do di MEC, gli elettroni (ovvero il potere riducente) possono fluire direttamente dal materiale elettrodico ai metanigeni, oppure gli stessi possono essere utilizzati per la riduzione del protone ad idrogeno che viene successivamente utilizzato nella riduzione della CO₂ in metano dai microrganismi metanigeni idrogenofili. In questo contesto, il progetto proposto sarà indirizzato al confronto delle prestazioni del processo in presenza di un biocato do di grafite o un catodo produttore di idrogeno abiotico per l'upgrading biologico del biogas.

In particolare, la metanazione della CO₂, ovvero la sua riduzione in metano, sarà esplorata in diverse configurazioni di celle di elettrolisi microbiche che consentono l'accoppiamento dell'ossidazione bioelettrochimica della sostanza organica nella camera anodica per sostenere parzialmente la richiesta energetica della reazione catodica di bioproduzione di metano. In combinazione con il bioanodo, verranno esplorate due principali configurazioni catodiche durante esperimenti in modalità continua. La prima sarà basata sull'impiego di catodi di grafite per la stimolazione della reazione di bioelettrometanogenesi, mentre l'altra configurazione prevederà l'uso di materiali elettrodici finalizzati alla produzione abiotica di idrogeno per l'alimentazione di un biofilm metanigeno idrogenofilo. Più in dettaglio, la produzione abiotica di idrogeno da parte di un materiale come l'acciaio inossidabile o di elettrodi a base di titanio, sarà considerata una strategia per ottimizzare la riduzione elettrochimica dei protoni massimizzando le densità di corrente senza sottoporre i microrganismi metanigeni a potenziali shock. Il consorzio metanigeno sarà alimentato con l'idrogeno prodotto nel catodo con due configurazioni principali che prevedono la presenza diretta dei microrganismi nel comparto catodico della MEC adesi su un supporto non conduttivo, o in un reattore separato che consentirà inoltre un miglior controllo delle condizioni di reazione evitando anche l'inibizione dei metanigeni a causa dell'alcalinizzazione della fase liquida catodica. L'alcalinizzazione della fase liquida catodica, direttamente collegata allo svolgimento delle reazioni (bio)elettrochimiche, verrà anch'essa investigata come strategia per aumentare la rimozione della CO₂ mediante il suo assorbimento come ione bicarbonato, inoltre, la fase liquida catodica ricca in bicarbonato potrà essere utilizzata come strategia di alimentazione del consorzio metanigeno contenuto all'interno della camera catodica stessa o in un reattore dedicato. Gli obiettivi del progetto di ricerca saranno realizzati in collaborazione con il gruppo del Dr Benjamin Erable presso il Laboratoire de Genie Chimique (LGC) di Tolosa (Francia). Il gruppo di ricerca presso l'LGC ha una grande esperienza nello sviluppo di celle di elettrolisi microbica per la produzione di idrogeno a partire dal trattamento di scarti organici. La collaborazione tra il gruppo di ricerca proponente e il gruppo di ricerca LGC prevederà un periodo di scambio di 6 mesi del dottorando che sarà coinvolto nel progetto di ricerca. La collaborazione tra il proponente è già stata instaurata nell'ambito della ricerca europea conclusasi nel 2020 denominata progetto WEMET (ERANET_NEXUS-14-035, "Sustainable wastewater treatment coupled to energy recovery with microbial electrochemical technologies") focalizzato sullo sviluppo di processi bioelettrochimici per la produzione di biocarburanti dal trattamento delle acque reflue. L'ultima parte del progetto di ricerca prevederà il test della tecnologia ottimizzata con un biogas reale prodotto da un digestore anaerobico per testare il processo in uno scenario più rappresentativo. La MEC a flusso continuo per l'upgrading del biogas, ottimizzata in condizioni di laboratorio, sarà testata con biogas reale prodotto da un digestore anaerobico su scala pilota alimentato con rifiuti agricoli in una piattaforma sperimentale situata nel nord-est dell'Italia. Il test in ambiente reale sarà condotto in collaborazione con INNOVEN S.r.l., mediante lo scambio dello studente di dottorato coinvolto in questo progetto per un periodo di 6 mesi. INNOVEN S.r.l. è un'azienda italiana con la quale la tematica dell'upgrading del biogas mediante MEC è già stata

condivisa nell'ambito del progetto di ricerca Horizon 2020 NOAW (Grant number 688338, "No Agro-Waste: Innovative approaches to turn agricultural waste into ecological and economic assets") focalizzato sulla valorizzazione degli scarti agricoli mediante loro conversione in biocarburanti e prodotti ad elevato valore aggiunto.

I risultati del progetto di ricerca consentiranno un significativo avanzamento delle conoscenze attuali sull'upgrading del biogas biologico attraverso celle di elettrolisi microbica, mediante la raccolta di importanti informazioni relative all'utilizzo di un biogas reale e agli effetti connessi alla presenza di contaminanti solitamente presenti in questo tipo di matrice. Un ulteriore importante risultato del progetto di ricerca proposto sarà anche legato al consolidamento della collaborazione di ricerca tra università, industrie e centri di ricerca a livello nazionale ed europeo, che potrà portare alla creazione di nuovi consorzi di ricerca nell'ambito dello sviluppo di tecnologie ambientali più sostenibili.

Titolo del progetto (inglese): Innovative bioelectrochemical processes for biogas upgrading into biomethane

Progetto di ricerca (inglese):

Biogas upgrading consists in the production of biomethane from the anaerobic digestion biogas through the selective CO₂ removal from the gas mixture. The biomethane, which requires a percentage of methane higher than 95%, is equivalent to the compressed natural gas and, due to its consistent calorific power, it can be used in automotive engines or distributed by the grid. The biogas upgrading process usually involves a purification step which is devoted to the impurity removal (H₂S, NH₃, siloxane) while the selective CO₂ removal from the gas mixture is named upgrading. Most of the upgrading techniques presently used are based on physical chemical processes which exploit the different solubility of CO₂ and CH₄ in different matrixes such as water or organic solvents. Due to the relevant capital and operational costs of the available technology, only nearly 3 % of the biogas installations are equipped with an upgrade plant for biomethane production. In spite of that, however, also thanks to the recent European incentive initiatives, the upgrading sector is quickly growing. Besides physical chemical processes, an attractive perspective for biomethane production is represented by the biological upgrading by CO₂ biological methanation. Biological methanation represents an attractive approach for biogas upgrading due to the capability of methanogens to convert CO₂ into methane in the presence of hydrogen, with this latter being conveniently produced using renewable energy sources. Being the methanogens responsible for hydrogen partial pressure regulation in the anaerobic digestion trophic chain, they are largely abundant in the anaerobic digestion processes, hence representing cheap catalysts for the CO₂ methanation. Moreover, the use of renewable electricity for hydrogen production also represents a viable strategy for the storage of the surplus renewable electricity into a stable chemical molecule (i.e., hydrogen gas). In the biological upgrading process, molecular hydrogen can be directly supplied to the anaerobic digester or in a separate reactor devoted to the methanation of the CO₂ contained in the biogas. Hydrogen supply to methanogens typically represents the limiting step which affects the biological CO₂ reduction process. Indeed, the hydrogen supply to CO₂-reducing microorganisms is limited by the low mass transfer rate of the hydrogen into the liquid media due to the low hydrogen solubility. An innovative strategy to overcome mass transfer limitations can be offered by the utilization of bioelectrochemical systems in which an electrode can be used by electroactive microorganisms as electron acceptor or donor in their metabolisms. In a microbial electrolysis cell (MEC), a graphite-based electrode can be used as electron donor to supply the reducing power to electro-active microorganisms for methane production, also known as bioelectromethanogenesis reaction. The bioelectromethanogenesis reaction consists in the use of methanogenic biocathode, in which the electrode supplies the reducing power to the methanogenic biofilm growing on the electrode surface. Moreover, in a biocathode, the alkalinity generated in the cathodic chamber by the phenomenon of the pH split permits the removal of 9 moles of CO₂ for each mole of CH₄ produced in the biocathode. The pH split phenomenon in bioelectrochemical systems consists in the progressive anode acidification and cathode alkalization due to the transport of ionic species different from protons and hydroxyls through the ion exchange membranes. The synergy between bioelectromethanogenesis reaction and the alkalinity generation in the biocathode allows to boost the CO₂ removal capacity of the biocathode allowing a comparable energy consumption of the bioelectrochemical process with full scale technologies.

Based on these considerations, the main objective of the research project is the development of a bioelectrochemical

process for the upgrading of biogas from anaerobic digestion by the use of biological CO₂ methanation. The development of a microbial electrolysis cell for biogas upgrading is a consolidated research topic in the field of electro microbiology. However, in spite of the consistent number of publications over the last years, no real full-scale applications of the technology have been reported yet. The herein presented research project will investigate under continuous-flow conditions, lab scale bioelectrochemical processes for the biological methanation of the CO₂ contained in a biogas through the optimization of the reducing power supply to methanogens. Indeed, in a microbial electrolysis cell biocathode, the electrons (i.e., the reducing power) can flow directly from the electrodic material to the methanogens while, in the indirect mechanism, the electrons are used for the reduction of protons into hydrogen gas which is in turn used for the biological reduction of CO₂ into methane by hydrogenophilic methanogens. In this context, a graphite biocathode or an abiotic hydrogen-producing cathode will be compared for the biological biogas upgrading process.

In particular, the CO₂ methanation, i.e. the reduction of the CO₂ into methane, will be explored in different microbial electrolysis configurations, in which the bioelectrochemical organic matter oxidation in the anodic chamber will partially sustain the energy demand of the process. In combination with the bioanode, two main cathode configurations will be explored during continuous-flow experiments. The first approach will be the investigation of graphite-based materials for the stimulation of the bioelectromethanogenesis reaction, while the use of inorganic material for the abiotic hydrogen production will be tested for the direct hydrogen evolution in combination with the presence of an hydrogenophilic methanogenic biofilm. More in detail, the abiotic production of hydrogen by an inorganic material, such as stainless steel or titanium-based electrodes, will be considered as a strategy to optimize the electrochemical proton reduction while maximizing the current densities without adversely affecting the methanogenic microorganisms. The methanogenic consortium will be fed with the hydrogen produced in the cathode with two main configurations, which include the direct presence of the microorganisms in the MEC cathode on a nonconductive support, or in a separated reactor which will prevent methanogens inhibition due to medium alkalization. The catholyte alkalization, directly linked to the proceeding of bioelectrochemical reactions, will be also investigated as a strategy to increase the CO₂ removal through the CO₂ sorption as bicarbonate ion in the cathodic chamber. Notably, the bicarbonate-rich catholyte will be used as growing medium for the methanogenic consortium. The research project objectives will be carried out in collaboration with the group of Dr Benjamin Erable located in the Laboratoire de Genie Chimique (LGC) of Toulouse (France). The LGC research group has a great expertise in the development of microbial electrolysis cell for hydrogen production in combination with wastewater treatment. The collaboration between the proponent research group and the LGC research group will foresee an exchange period of 6 months of the PhD student involved in the research project. The collaboration among the proponent and the LGC group has been already established in the frame of the European research ended in 2020 named WEMET project (ERANET_NEXUS-14-035, "Sustainable wastewater treatment coupled to energy recovery with microbial electrochemical technologies") which investigated the development of innovative bioelectrochemical processes for biofuel production from wastewater treatment. The last part of the research project will foresee the test of the optimized technology with a real biogas produced by an anaerobic digester to test the technology in a more representative environment. The continuous-flow microbial electrolysis cell for biogas upgrading, optimized under laboratory conditions will be tested with real biogas produced by a pilot scale anaerobic digester fed with agricultural waste in an experimental platform located in the northeast of Italy. The test under conditions close to real environment will be carried out in collaboration with INNOVEN S.r.l., an Italian company, by exchanging the involved PhD student for 6 months. The collaboration between the proponent and INNOVEN S.r.l. in the frame of the biological biogas upgrading by microbial electrolysis cell has been investigated during the Horizon 2020 NOAW project (Grant number 688338, "No Agro-Waste: Innovative approaches to turn agricultural waste into ecological and economic assets") focused on the valorization of the agricultural waste in terms of biofuel and material recovery.

The expected outcomes of the research project will be the valorisation of several laboratory activities in the field of biogas upgrading by the exploration and optimization of an innovative biotechnological process. The results of the research project will allow a significant advancement of the knowledge on biological biogas upgrading through microbial electrolysis cells, more in detail with the collection of important information related to the use of a real biogas

and the effects of the contaminants which are usually present in this type of matrix. An important additional outcome of the proposed research project is also related to the consolidation of research collaboration among universities, industries and research centres at national and European level, which in turn can lead to the creation of a new research consortium in the frame of sustainable technologies development.