



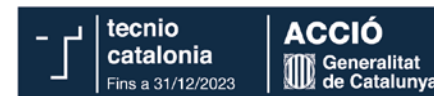
PhD dissertation by **Laura Rovira Alsina**

Roadmap for scaling up thermophilic CO₂ bioreduction to acetate: shedding light on using surplus renewable energy and industrial off-gases

Supervisors: Dr Maria Dolors Balaguer and Dr Sebastià Puig Broch

December 2nd 2022, 10:30h, Sala de Graus de la Facultat de Dret de la UdG

Carrer de la Universitat de Girona, 12, Campus Montilivi, 17003 Girona



Abstract

Carbon dioxide (CO₂) is an inorganic compound naturally occurring in the terrestrial atmosphere. From the industrial revolution onwards, burning of fossil fuels, production of electricity and other industrial processes have increased its concentration exponentially, leading to the current speed of global warming. Compared to other technologies for CO₂ capture and conversion that use scarce and expensive materials to catalyse the reduction of carbon, **microbial electro-synthesis (MES)** utilises electro-active microorganisms. However, although successful outcomes have been obtained at laboratory scale, commercialisation is still not feasible.

Laura Rovira Alsina's doctoral thesis addresses the challenges of scaling up microbial electrosynthesis of **acetate** (HA) from CO₂. The researcher used real industrial off-gases for her experiments, investigated a mixed microbial culture able to work at high temperatures, and fed the process with electricity from renewable sources. The following results were obtained:

- 1) Taking into account that the industrial sector emits CO₂ at high temperatures, all experiments were carried out under **thermophilic conditions** (50 °C). This enhanced the kinetics of the reactions as well as the selectivity of the final product.
- 2) To address one of the main challenges of the technology linked to the electricity utilisation as the main OPEX cost, **renewable energy** use was considered, and operation was simulated with only the **surplus** without battery storage, resulting in intermittent power supply. This reduced energy consumption by a factor of three and resulted in the combination of bioelectrochemical and microbial fermentation processes, achieving continuous acetate production (43 g m⁻² d⁻¹) and promising carbon conversion rates (2.2 kg CO₂ kg HA⁻¹). In terms of the intensification of the process, a developed **thermodynamic model** allowed to determine the most favourable operating conditions depending on the desired end product. Analysis of the results showed that under thermophilic conditions, the chain elongation of HA to longer carboxylates was not spontaneous, rendering its conversion in successive anaerobic fermentation steps under mesophilic conditions as the most viable option.
- 3) To bring the technology one step closer to field application, the systems were tested with **real industrial off-gases** containing impurities and a lower percentage of CO₂ (from 100 to 14 %). The microbial community proved to be robust enough to maintain similar productivities compared to the operation with synthetic gas (2.5 % of difference) and to adapt to the new conditions, developing synergies to mitigate the impacts derived from the use of real gas with the presence of 12 % of oxygen (O₂).

These findings were brought together to design, build, and operate the **first pilot plant** for microbial electrosynthesis from CO₂ with digital **monitoring and control** of the key operational variables. This allowed defining control ranges with different levels of variability and immediate signal-response actions for the proper use and exploitation of the resources, achieving the best product/energy ratio obtained to date (483 g acetate kWh⁻¹). This milestone approaches microbial electro-synthesis to market, although some relevant challenges remain, such as obtaining electrodes with biocompatible, cheap, and efficient materials, along with the constraints that limit production rates.

The thesis, which was directed by Dr Maria Dolors Balaguer and Dr Sebastià Puig from the Laboratory of Chemical and Environmental Engineering of the University of Girona (LEQUIA) will be defended on December 2nd at 10:30h, at "Sala de Graus de la Facultat de Dret de la UdG". The event is open to the public.

Main publications:

- Rovira-Alsina, L., Perona-Vico, E., Bañeras, L., Colprim, J., Balaguer, M.D., Puig, S., 2020. Thermophilic bio-electro CO₂ recycling into organic compounds. *Green Chem.* 22, 2947–2955. <https://doi.org/10.1039/d0gc00320d>
- Rovira-Alsina, L., Balaguer, M.D., Puig, S., 2021. Thermophilic bio-electro carbon dioxide recycling harnessing renewable energy surplus. *Bioresour. Technol.* 321. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124423>
- Rovira-Alsina, L., Romans-Casas, M., Balaguer, M.D., Puig, S., 2022. Thermodynamic approach to foresee experimental CO₂ reduction to organic compounds. *Bioresour. Technol.* 354. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127181>
- Rovira-Alsina, L., Balaguer, M.D., Puig, S., 2022. Transition roadmap for thermophilic carbon dioxide microbial electrosynthesis: Testing with real exhaust gases and operational control for a scalable design. *Bioresour. Technol.* 365. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128161>

Resum

El **diòxid de carboni (CO₂)** és un compost inorgànic que es troba de manera natural a l'atmosfera terrestre. D'ençà de la revolució industrial, però, la crema de combustibles fòssils, la generació d'electricitat i altres processos industrials n'han augmentat la concentració de manera exponencial, provocant l'actual acceleració de l'escalfament global. Entre les diverses tecnologies que s'han proposat per capturar el CO₂ i convertir-lo en un producte valuós destaca l'**electro-síntesi microbiana** (en anglès, *microbial electro-synthesis* o **MES**). A diferència d'altres tecnologies que utilitzen materials cars i/o escassos per a catalitzar la reducció del CO₂, la MES emprava microorganismes electro-actius. Tot i així, si bé s'han obtingut resultats satisfactoris al laboratori, actualment la comercialització encara no és viable.

La tesi doctoral de **Laura Rovira Alsina** aborda els reptes de l'escalatge industrial de l'electrosíntesi microbiana d'**acetat (HA)** a partir de CO₂. La investigadora va treballar amb emissions de gasos industrials reals, va emprar un cultiu microbià mixt capaç de suportar altes temperatures i va obtenir l'energia necessària de fonts renovables. Els resultats principals en cadascun d'aquests tres paràmetres són els següents:

- 1) Tenint en compte que el sector industrial emet CO₂ a altes temperatures, tots els experiments es van realitzar en **condicions termòfiles** (50 °C), fet que va millorar la cinètica de les reaccions, així com la selectivitat del producte final.
- 2) Per a abordar un dels principals reptes de la tecnologia relacionat amb la utilització de l'electricitat com a principal cost operatiu, es va considerar l'ús d'**energia renovable**, i es va simular el funcionament només amb l'**excedent** sense emmagatzematge en bateries, donant lloc a un subministrament d'energia intermitent. Això va reduir per tres el consum d'energia i va promoure la combinació de processos bioelectroquímics i de fermentació microbiana, aconseguint una producció contínua d'acetat (43 g m⁻² d⁻¹) i unes taxes de conversió de carboni prometedores (2,2 kg CO₂ kg HA⁻¹). En quant a la intensificació del procés, es va desenvolupar un **model termodinàmic** que va permetre determinar les condicions d'operació més favorables en funció del producte final desitjat. L'anàlisi dels resultats va mostrar que, en condicions termòfiles, l'elongació d'acetat a carboxilats de cadena més llarga no era espontània, per la qual cosa la seva conversió en successius passos de fermentació anaeròbica en condicions mesòfiles va resultar ser l'opció més viable.
- 3) Per tal de que la tecnologia estigui un pas més prop de la seva aplicació comercial, els sistemes es van provar amb **gasos industrials reals** que contenien impureses i un percentatge menor de CO₂ (del 100 al 14 %). La comunitat microbiana mixta va demostrar ser prou robusta com per a mantenir productivitats similars a l'operació amb gas sintètic (2,5 % de diferència) i adaptar-se a les noves condicions, desenvolupant sinèrgies per a mitigar els impactes derivats de l'ús de gas real amb presència d'un 12 % d'oxigen (O₂).

Tots aquests coneixements van permetre dissenyar, construir i posar en marxa la **primera planta pilot d'electrosíntesi microbiana a partir de CO₂ amb monitoratge i control digital** de les principals variables operacionals. Això va permetre definir rangs de control amb diferents nivells de variabilitat i obtenir accions de senyal-resposta immediates per al correcte ús i aprofitament dels recursos, aconseguint la millor relació producte/energia obtinguda fins al moment (483 g d'acetat kWh⁻¹). Una fita que acosta de manera significativa la tecnologia al mercat, però que encara deixa alguns reptes importants per resoldre com ara l'obtenció d'elèctrodes amb materials biocompatibles, barats i eficients, i les restriccions que limiten les taxes de producció.

La tesi, que ha estat dirigida per la Dra. Maria Dolors Balaguer i el Dr. Sebastià Puig del grup de recerca "Laboratori d'Enginyeria Química i Industrial" (LEQUIA), es defensarà el proper 2 de desembre a les 10:30h a la Sala de Graus de la Facultat de Dret de la UdG. L'acte està obert al públic.

Publicacions principals:

- Rovira-Alsina, L., Perona-Vico, E., Bañeras, L., Colprim, J., Balaguer, M.D., Puig, S., 2020. Thermophilic bio-electro CO₂ recycling into organic compounds. *Green Chem.* 22, 2947–2955. <https://doi.org/10.1039/d0gc00320d>
- Rovira-Alsina, L., Balaguer, M.D., Puig, S., 2021. Thermophilic bio-electro carbon dioxide recycling harnessing renewable energy surplus. *Bioresour. Technol.* 321. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124423>
- Rovira-Alsina, L., Romans-Casas, M., Balaguer, M.D., Puig, S., 2022. Thermodynamic approach to foresee experimental CO₂ reduction to organic compounds. *Bioresour. Technol.* 354. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127181>
- Rovira-Alsina, L., Balaguer, M.D., Puig, S., 2022. Transition roadmap for thermophilic carbon dioxide microbial electrosynthesis: Testing with real exhaust gases and operational control for a scalable design. *Bioresour. Technol.* 365. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128161>

Resumen

El **dióxido de carbono (CO₂)** es un gas que se halla de forma natural en la atmósfera terrestre. Sin embargo, desde la revolución industrial la quema de combustibles fósiles, la generación de electricidad y otros procesos industriales han aumentado su concentración exponencialmente, provocando la aceleración del calentamiento global. Entre las distintas tecnologías que se han propuesto para capturar el CO₂ y convertirlo en un producto valioso destaca la **electro-síntesis microbiana** (en inglés, *microbial electro-synthesis* o **MES**). A diferencia de otras tecnologías que utilizan materiales caros y/escasos para catalizar la reducción del carbono, la MES emplea microorganismos electro-activos. Sin embargo, aun habiéndose obtenido resultados satisfactorios en el laboratorio, su comercialización aun no es viable.

La tesis doctoral de **Laura Rovira Alsina** aborda los retos del escalado industrial de la **electro-síntesis microbiana de acetato (HA)** a partir de CO₂. La investigadora trabajó con emisiones de gases industriales reales, utilizó un cultivo microbiano mixto capaz de soportar altas temperaturas y obtuvo la energía necesaria de fuentes renovables, obteniendo los siguientes resultados:

- 1) Teniendo en cuenta que el sector industrial emite CO₂ a altas temperaturas, todos los experimentos se realizaron en **condiciones termófilas** (50 °C), lo que mejoró la cinética de las reacciones, así como la selectividad del producto final.
- 2) Para abordar uno de los principales retos de la tecnología relacionado con la utilización de la electricidad como principal coste operativo, se consideró el uso de **energía renovable**, y se simuló el funcionamiento sólo con el **excedente** sin almacenamiento en baterías, dando lugar a un suministro de energía intermitente. Esto redujo en tres el consumo de energía y promovió la combinación de procesos bioelectroquímicos y de fermentación microbiana, logrando una producción continua de HA (43 g m⁻² d⁻¹) y unas tasas de conversión de carbono prometedoras (2,2 kg CO₂ kg HA⁻¹). En cuanto a la intensificación del proceso, se desarrolló un **modelo termodinámico** que permitió determinar las condiciones de operación más favorables en función del producto final deseado. El análisis de los resultados mostró que, en condiciones termófilas, la elongación de HA a carboxilatos de cadena más larga no era espontánea, por lo que su conversión en sucesivos pasos de fermentación anaeróbica en condiciones mesófilas resultó ser la opción más viable.
- 3) Para que la tecnología esté un paso más cerca de su aplicación comercial, los sistemas se probaron con **gases industriales reales** que contenían impurezas y un porcentaje menor de CO₂ (del 100 al 14 %). La comunidad microbiana demostró ser lo suficientemente robusta como para mantener productividades similares a la operación con gas sintético (2,5 % de diferencia) y adaptarse a las nuevas condiciones, desarrollando sinergias para mitigar los impactos derivados del uso de gas real con presencia de un 12 % de oxígeno (O₂).

Estos nuevos conocimientos permitieron diseñar, construir y poner en marcha la **primera planta piloto de electro-síntesis microbiana a partir de CO₂ con monitorización y control digital de las principales variables operativas**. Esto permitió definir rangos de control con diferentes niveles de variabilidad y obtener acciones de señal-respuesta inmediatas para el correcto uso y aprovechamiento de los recursos, logrando la mejor relación producto/energía obtenida hasta la fecha (483 g HA kWh⁻¹). Un hito que acerca de forma significativa la tecnología al mercado, pero que aún presenta algunos retos importantes sin resolver como la obtención de electrodos con materiales biocompatibles, baratos y eficientes, junto con las restricciones que limitan las tasas de producción.

La tesis, que ha sido dirigida por la Dra. Maria Dolors Balaguer y el Dr. Sebastià Puig del grupo de investigación “Laboratorio de Ingeniería Química e Industrial” (LEQUIA), se defenderá el próximo 2 de diciembre a las 10:30h en la Sala de Grados de la Facultad de Derecho de la UdG. El acto está abierto al público.

Publicaciones principales:

- Rovira-Alsina, L., Perona-Vico, E., Bañeras, L., Colprim, J., Balaguer, M.D., Puig, S., 2020. Thermophilic bio-electro CO₂ recycling into organic compounds. *Green Chem.* 22, 2947–2955. <https://doi.org/10.1039/d0gc00320d>
- Rovira-Alsina, L., Balaguer, M.D., Puig, S., 2021. Thermophilic bio-electro carbon dioxide recycling harnessing renewable energy surplus. *Bioresour. Technol.* 321. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124423>
- Rovira-Alsina, L., Romans-Casas, M., Balaguer, M.D., Puig, S., 2022. Thermodynamic approach to foresee experimental CO₂ reduction to organic compounds. *Bioresour. Technol.* 354. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127181>
- Rovira-Alsina, L., Balaguer, M.D., Puig, S., 2022. Transition roadmap for thermophilic carbon dioxide microbial electrosynthesis: Testing with real exhaust gases and operational control for a scalable design. *Bioresour. Technol.* 365. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128161>