

**ENEA**

Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,  
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLA TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

## Sviluppo di un modello matematico per la simulazione ed ottimizzazione del processo di upgrading del biogas

F. Malpei, M. Trionfini



**POLITECNICO**  
MILANO 1863

Report RdS/PTR2021/187

## SVILUPPO DI UN MODELLO MATEMATICO PER LA SIMULAZIONE ED OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO DI UPGRADING DEL BIOGAS

F. Malpei, M. Trionfini  
Con la collaborazione di A. Santus e V. Corbellini  
(Politecnico di Milano – DICA)

Dicembre 2021

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico (oggi Ministero della Transizione Ecologica) - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: N. 1 - Tecnologie

Progetto: 1.6 - Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali

Work package: 5-Efficientamento energetico degli impianti di depurazione municipale e del trattamento delle acque reflue in ambito industriale.

Linea di attività: LA 5.9 "Sviluppo di un modello matematico per la simulazione ed ottimizzazione del processo di upgrading del biogas"

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti, ENEA

Responsabile del Work package: Davide Mattioli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Sviluppo di un modello matematico per la simulazione ed ottimizzazione del processo di upgrading del biogas*"

Responsabile scientifico ENEA: Antonio Giuliano

Responsabile scientifico Politecnico di Milano - DICA: Prof.ssa Francesca Malpei

## Indice

|  |    |
|--|----|
| SOMMARIO.....  | 4  |
| 1 INTRODUZIONE.....  | 5  |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....   | 5  |
| 2.1 STATO DELL'ARTE SULLA MODELLAZIONE DEI PROCESSI BIOLOGICI ANAEROBICI, DI UPGRADE E DI TRASFERIMENTO DELL'IDROGENO6 |    |
| 2.2 MATERIALI E METODI (MODELLO DI UPGRADING BIOLOGICO DEL BIOGAS E REATTORI) .....                                    | 8  |
| 2.2.1 <i>Equazioni del modello di upgrading biologico del biogas</i> .....   | 9  |
| 2.2.2 <i>Implementazione in OpenModelica</i> .....   | 14 |
| 2.2.3 <i>Identificazioni dei parametri: Linear Fractionation Transformation (LFT)</i> .....                            | 18 |
| 2.2.4 <i>Impianto pilota REM2</i> .....  | 20 |
| 2.2.5 <i>Impianto pilota BioUP ENEA</i> .....  | 23 |
| 2.3 MATERIALI E METODI: SHMA .....   | 25 |
| 2.4 RISULTATI .....  | 27 |
| 2.4.1 <i>Impianto pilota REM2</i> .....  | 28 |
| 2.4.2 <i>Impianto pilota BioUP ENEA</i> .....  | 29 |
| 3 CONCLUSIONI.....   | 31 |
| 4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....  | 33 |
| 5 CONTRIBUTI A CONVEGNI:.....  | 34 |
| 6 APPENDICE LFT.....   | 35 |

## Sommario

Recentemente, il processo di upgrading biologico del biogas per mezzo della metanogenesi idrogenotrofa ha suscitato sempre più interesse. Di conseguenza, avere un modello matematico che descriva accuratamente questo processo biologico risulta essenziale al fine di poter agire tempestivamente ad eventuali malfunzionamenti di impianti su scala laboratorio/pilota, capire eventuali fenomeni di inibizione dovuti a cambiamenti delle condizioni operative di pH, temperatura e carenza di nutrienti. Inoltre, un modello può essere utilizzato nelle fasi di progettazione di futuri impianti su scala dimostrativa e applicativa. Nel paragrafo 2.1 viene presentato un breve excursus sulla modellazione dei processi biologici anaerobici. Per quello che concerne modelli di upgrading biologico del biogas, in letteratura si trovano già due modelli per configurazioni diverse da quelle proposte in questo report. Nei successivi paragrafi vengono presentati rispettivamente i materiali e metodi. Il paragrafo 2.2 riporta le equazioni del modello, facendo riferimento alla matrice di Petersen. Vengono riportati tutti i parametri cinetici e stechiometrici utilizzati e in particolare viene descritta la relazione tra il valore di *Specific Hydrogenotrophic Methanogenic Activity* (SHMA) e il parametro di velocità massima del modello ( $\mu_{\max, X_{H_2}}$ ). Nel paragrafo 2.3 viene riportata una descrizione del metodo di misura della SHMA, di utilità per la gestione delle attività di upgrading. Nel paragrafo 2.2.2 viene presentato un breve accenno all'implementazione del modello sul software OpenModelica e vengono riportati i risultati di un'analisi di sensitività dei parametri del modello. L'analisi di sensitività ha dimostrato che il carico di idrogeno in ingresso (HLR) e il coefficiente di trasferimento gas-liquido ( $k_{L,a}$ ) sono parametri sensibili del modello. Il paragrafo 2.2.3 descrive invece il metodo di linearizzazione frazionata (LFT) implementato invece in Matlab®, il quale ha permesso di indentificare i parametri del modello a partire dai dati sperimentali. Nei paragrafi 2.2.4 e 2.2.5 vengono descritti brevemente le condizioni di funzionamento dei due impianti pilota su cui poi è stato calibrato il modello.

Nella sezione 2.4 sono riportati i risultati dell'identificazione parametrica sul parametro  $k_{L,a}$  e la successiva validazione sui dati sperimentali di due impianti pilota con configurazioni diverse, una colonna a bolle e un CSTR. I risultati mostrano che il modello predice correttamente la portata di metano generata da entrambi gli impianti pilota. Per dimostrarne l'accuratezza vengono riportati due indici di valutazione, *Theil Inequality Coefficient* (TIC) e *Mean Absolute Relative Error* (MARE). Per entrambi i piloti si sono ottenuti valori di TIC < 0.3 e MARE < 0.24 per la produzione di metano. Questi risultati permettono di affermare che il modello predice con accuratezza i valori sperimentali. Inoltre, le due configurazioni hanno riportato valori di  $k_{L,a}$  differenti tra di loro e differenti rispetto al valore caratterizzato attraverso le prove in bianco in acqua di misura dell'ossigeno disciolto ( $k_{L,a}O_2$ ). Il pilota in configurazione a colonna a bolle è caratterizzato da un valore di  $k_{L,a}$  di un ordine di grandezza maggiore rispetto alla configurazione CSTR, in accordo con quanto visto in altri studi di attività sperimentali.

Sulla base di queste considerazioni si può dire che combinare la misura di SHMA con il modello matematico sviluppato può ottimizzare le fasi di conduzione del processo di upgrading biologico del biogas. Questo permetterà inoltre di velocizzare la realizzazione di impianti a scala dimostrativa e di aiutare nella gestione durante le fasi di funzionamento.

## 1 Introduzione

L'attività svolta dal Politecnico di Milano – DICA nell'ambito dell'accordo di programma MiSE-ENEA sulla ricerca di Sistema Elettrico Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 Progetto 1.6 "Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali" si è declinata nell'ambito dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo di un modello matematico per la simulazione ed ottimizzazione del processo di upgrading del biogas", contenente due linee di attività:

- LA 5.8: Metodica standard per la misura dell'attività specifica idrogenotrofica SHMA e modellazione del processo.
- LA 5.9: Sviluppo di un modello matematico per la simulazione e ottimizzazione del processo di upgrading del biogas.

La prima, terminata, è stata oggetto di un precedente report inoltrato a ENEA il 7 aprile 2020. In tale report sono state descritte le prove ed attività di ricerca funzionali a elaborare una metodica di misura della SHMA. Oltre alle determinazioni sperimentali, era stata svolta una approfondita ricerca bibliografica sul processo biologico di upgrade del biogas, sulle equazioni che lo descrivono e sui valori dei parametri cinetici e stechiometrici. Questi elementi costituiscono, insieme al metodo SHMA che permette la misura reale dei parametri cinetici pertinenti una data biomassa/inoculo/reattore, la base della modellazione del processo, sviluppata poi nelle attività LA 5.9, oggetto di questo report.

L'attività svolta in LA 5.9 è consistita in:

- attività di ricerca bibliografica inerente la modellazione dei processi di trasferimento di gas nel liquido, con particolare riferimento al caso dell' $H_2$  e la modellazione dei processi di upgrade;
- definizione della matrice di Petersen riferita all'upgrade ex-situ e scrittura delle equazioni di bilancio del modello matematico in condizioni dinamiche;
- implementazione del modello in OpenModelica, un software opensource che permette di simulare sistemi di equazioni dinamiche;
- analisi di sensitività del modello, che ha permesso di individuare i parametri che influenzano in maggior misura le variabili di interesse del processo di upgrading biologico, quali ad esempio la velocità di trasferimento dell' $H_2$  da fase gas a fase liquida e la produzione specifica di metano ( $CH_4$ ) etc.;
- calibrazione del modello su dati sperimentali, attraverso una trasformazione lineare del modello (*Linear Fractionation Transformation, LFT*) in Matlab®;
- infine, identificati i parametri del modello, si sono svolte le simulazioni, confrontate coi dati sperimentali derivati da due attività pilota, riportando criteri di bontà e accuratezza del modello.

Il modello è stato validato con successo, rappresentando quindi uno strumento molto utile sia nell'ambito della ricerca e sviluppo di questi processi, che per supportare la progettazione di impianti ex-situ a scala dimostrativa e per ottimizzarne la gestione.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

In questa sezione verranno forniti approfondimenti sulle attività svolte e sui risultati conseguiti. Verrà fornita una panoramica sullo stato dell'arte sulla modellazione dei processi biologici, concentrando l'attenzione sui processi di upgrading biologico del biogas. Verranno poi presentate le equazioni del modello in forma di matrice Petersen esplicitando le variabili e i parametri utilizzati. Verranno infine riportati i risultati inerenti l'analisi di sensitività del modello e la sua successiva calibrazione su dati sperimentali di due attività sperimentali, una di un impianto pilota gestito dal Politecnico DICA all'interno del progetto PerFORM Water

2030 (POR FESR 2014-2020) e l'altra svolta da ENEA all'interno di questo stesso progetto 1.6 "Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali" (WP5 Progetto 1.6 PTR 2019-2021).

## 2.1 Stato dell'arte sulla modellazione dei processi biologici anaerobici, di upgrade e di trasferimento dell'idrogeno

La modellazione dei processi biologici anaerobici è di fondamentale importanza non solo per il dimensionamento dei digestori anaerobici, ma anche per lo studio dei parametri operativi e per l'ottimizzazione e controllo del processo [1]. Tra i primi modelli in letteratura sui processi di digestione anaerobica si annoverano quello di Graef & Andrews [2] e l'AMOCO [3].

Entrambi questi modelli risultano alquanto semplici, in quanto descrivono l'intero e complesso processo, caratterizzato come è noto da molti sotto-processi, sia in serie che in parallelo, con solo uno o due processi. Il modello che, ad oggi, descrive in maniera molto approfondita la degradazione anaerobica della sostanza organica è l'*Anaerobic Digestion Model No. 1 – ADM1* [4], sviluppato nel 2002 da un Task Group dedicato dell'IWA International Water Association, poi modificato poi da Blumensaat & Keller nel 2005 [5].

Il modello ADM1 è composto da 24 variabili di stato, 19 processi bio-chimici, 3 processi di trasferimento gas-liquido ed equazioni di equilibrio acido-base, che possono essere scritte sia come set algebrico che differenziale.

Il consumo dei substrati e la crescita batterica sono descritti da una cinetica di tipo Monod. Un esempio è riportato nella seguente equazione:

$$\rho = \mu_{max, X_{h_2}} \cdot \frac{S_{h_2}}{S_{h_2} + K_{S_{h_2}}} \cdot X_{h_2} \cdot I \quad 2.1$$

dove:

- $\mu_{max, X_{h_2}}$  ( $d^{-1}$ ) rappresenta la velocità massima di crescita dei microrganismi, in questo caso rappresentati da metanigeni idrogenotrofi  $X_{h_2}$  ( $gCOD \cdot L^{-1}$ );
- $S_{h_2}$  ( $gCOD \cdot L^{-1}$ ) rappresenta la concentrazione del substrato, in questo caso l'idrogeno disciolto, principale substrato per far avvenire la reazione di metanogenesi idrogenotrofa;
- $K_{S, h_2}$  ( $gCOD \cdot L^{-1}$ ) è la costante di semi saturazione dei microrganismi rispetto all'idrogeno disciolto e rappresenta appunto il valore di concentrazione del substrato tale per cui la velocità di consumo è dimezzata;
- $I$  (-) rappresenta un prodotto di inibizione, il quale è funzione di pH, presenza di sostanze inibenti e/o mancanza di nutrienti. Generalmente  $I$  è nel range 0-1.

Il modello ADM1 comprende la metanogenesi idrogenotrofa, che è sempre presente nella digestione anaerobica convenzionale e concorre, insieme con la metanogenesi acetoclastica, alla produzione di metano. Non comprende invece i trasferimenti gas liquido dell'idrogeno, né un suo input al processo.

Ad oggi, i modelli pubblicati in letteratura sull'upgrading biologico del biogas sono solo due:

1. Un modello in configurazione *Continuous Stirred Tank Reactor* (CSTR) in-situ sviluppato da Lovato et al., (2017) [6]. Il modello in questione introduce modifiche ad un modello di digestione anaerobica presentato da Angelidaki et al., (1993) [7]. Facendo riferimento alla configurazione di upgrade in-situ, il modello considera al suo interno tutti gli step della digestione anaerobica, quali disintegrazione, idrolisi, acido genesi ed infine metanogenesi. Oltre all'inclusione dei microrganismi idrogenotrofi è stata posta attenzione sull'equazione del trasferimento di massa gas-liquido dell'idrogeno. Il modello è stato poi validato su dei casi studio. La produzione di biogas e la composizione volumetrica vengono correttamente predetti con una deviazione standard al di sotto del 10% rispetto le misure sperimentali. È stata svolta anche un'analisi di sensitività dei parametri che ha mostrato che il

modello è influenzato sensibilmente dal carico di H<sub>2</sub> in ingresso e dal coefficiente di trasferimento di massa ( $k_L a$ ).

2. Un modello in configurazione Biological Trickling Filter (BTF) ex-situ sviluppato da Dupnock & Deshusses (2021) [8]. Il modello considera il trasporto convettivo e la dispersione dei gas all'interno del trasferimento all'interno del letto fisso e la reazione di assorbimento del gas all'interno del biofilm. Nel modello sono stati considerati biofilm bagnato e non, contrazione del volume di gas attraverso il letto fisso e la dispersione assiale. Il biofilm bagnato rappresenta quello spessore dove la biomassa adesa è in contatto con la fase liquida, mentre il biofilm non bagnato rappresenta quello spessore dove la biomassa adesa è invece in diretto contatto con la fase gas. Il modello ha predetto con successo la composizione volumetrica di un reattore di upgrading BTF su scala di laboratorio. Anche di questo modello è stata svolta un'analisi di sensitività, da cui risulta che i parametri più sensibili sono il flusso di gas in ingresso, la superficie specifica del biofilm e il rateo massimo di reazione. Inoltre, il modello ha mostrato che riducendo la percentuale di biofilm bagnato del 54% (12% di biofilm bagnato su biofilm complessivo) si riesce ad ottimizzare la produzione di metano ottenendo una percentuale nel gas maggiore del 97% (v/v), rendendo così possibile la sua iniezione nella rete del gas naturale (USA). Questa misura può essere ottenuta applicando un flusso di spruzzi ad intermittenza nel reattore. Al contrario di quanto ottenuto da Lovato et al., (2017) il coefficiente  $k_L a$  non si è mostrato un parametro sensibile sul modello. Questo perché la maggior parte della conversione del substrato si svolge nel biofilm non bagnato, identificando l'importanza di ottimizzare il rapporto tra biofilm bagnato e non in questa tipologia di configurazione. Complessivamente, il modello di Dupnock & Deshusses (2021) fornisce un solido quadro concettuale per sviluppi futuri sui processi di upgrading biologico.

A causa della bassa solubilità di H<sub>2</sub>, il trasferimento dalla fase gas alla fase liquida rappresenta un importante fattore limitante dell'upgrading biologico ([9], [10]). Assume quindi un ruolo fondamentale l'adozione di un efficiente sistema di alimentazione dei gas, la cui progettazione deve garantire la massimizzazione del coefficiente globale di trasferimento di massa  $k_L a$  (h<sup>-1</sup>), parametro derivato dalla legge di Fick, che riassume l'influenza di tutti i fattori che governano la proporzionalità tra la velocità di trasferimento  $r_g$  (mole·L<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>) e la concentrazione del gas in fase liquida  $[g]_L$  (mol·L<sup>-1</sup>), espressa dalla seguente relazione:

$$r_g = \frac{d[g]_L}{dt} = k_L a \cdot ([g]_L^* - [g]_L) \quad 2.2$$

con  $[g]_L^*$  (mole·L<sup>-1</sup>) concentrazione di equilibrio termodinamico. In particolare,  $k_L a$  è funzione della natura del gas, delle proprietà fisico-chimiche della fase liquida e dalle condizioni idrodinamiche presenti all'interno dell'ambiente di crescita [10], oltre che dalla sua geometria e dalla tipologia del sistema di aerazione.

La sua stima viene tipicamente condotta su base sperimentale, misurando la variazione nel tempo della concentrazione di gas nel liquido e affidandosi a relazioni ottenute dall'integrazione dell'equazione precedente equazione, oppure monitorando sia la concentrazione che il rateo di trasferimento di massa (identificabile attraverso l'uptake batterico di idrogeno) e stimando la  $k_L a$  direttamente dall'Equazione 2.2.

La prima strada è stata percorsa da Kodama et al., [11] che, a partire da un reattore batch per la crescita di *Archaea* idrogenotrofi, hanno stimato la  $k_L a$  di un sistema di aerazione costituito da circuito di alimentazione di H<sub>2</sub> sotto battente, accoppiato ad un miscelatore meccanico: volumi di liquido contenente il gas disciolto venivano estratti e inviati ad un recipiente ausiliario, dove il liquido non miscelato era mantenuto in contatto con un'atmosfera ricca di idrogeno, in modo da evitarne lo strappaggio. Da qui, erano estratti rapidamente tramite siringa dei campioni di liquido, poi sottoposti a strappaggio tramite gorgogliamento di N<sub>2</sub> come gas vettore fino a completa rimozione di H<sub>(1)</sub> dal liquido. La miscela strappata era quindi sottoposta a gas-cromatografia per determinare il quantitativo di idrogeno e derivare la concentrazione originaria in soluzione. Per la valutazione della  $k_L a$  è stata infine utilizzata la seguente integrazione della Equazione 2.2:

$$k_L a \cdot (t - t_0) = \ln \left( \frac{[g]_L^* - [g]_{L,0}}{[g]_L^* - [g]_L} \right) \quad 2.3$$

in cui  $[g]_{L,0}$  è la concentrazione misurata al tempo  $t_0$  di avvio della prova e  $[g]_L$  la concentrazione al tempo  $t$ .

Per il secondo caso, invece, un esempio di applicazione è riportato nel lavoro di Bassani et al., [10]. La procedura proposta per la determinazione della concentrazione di idrogeno disciolto prevede innanzitutto il congelamento dei campioni estratti da due *upflow reactors*, dotati rispettivamente di diffusori in acciaio inossidabile e di una membrana ceramica per la diffusione del gas. Successivamente, tali campioni sono sottoposti a riscaldamento per fondere il contenuto e favorire il rilascio dell'idrogeno, misurato nella fase gassosa per mezzo di un gas cromatografo. La  $k_L a$  è stata quindi calcolata facendo ricorso alla seguente relazione:

$$k_L a = \frac{r_g}{22.4 \frac{L_n}{mol} \cdot ([g]_L^* - [g]_L)} \quad 2.4$$

in cui la velocità di trasferimento  $r_g$  è stata posta pari all'HUR ( $L_{H_2} \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ ) dei due sistemi, ricavato imponendo dei bilanci di massa ai reattori.

Tuttavia, la misura diretta della concentrazione di idrogeno in fase liquida risulta essere affetta da difficoltà tecniche che compromettono sia l'affidabilità del dato che la praticità della sua determinazione, come affermato anche dagli autori degli articoli proposti.

In alternativa, in letteratura sono riportati metodi indiretti che correlano la  $k_L a$  di  $H_2$  con quella misurata direttamente per altri gas, per i quali risulta essere più agile la determinazione della concentrazione in fase liquida. Un esempio è rappresentato dall'espressione descritta nello studio di Kodama et al., [11] poi ripresa da Pauss et al., [12]:

$$k_L a_{H_2} = k_L a_{O_2} \cdot \left( \frac{D_{H_2}}{D_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.5$$

che esprime la proporzionalità dei coefficienti di trasferimento di  $H_2$  e  $O_2$  attraverso la radice dei coefficienti di diffusione dei gas  $D$  ( $cm^2/s$ ), i cui valori possono essere reperiti in letteratura o calcolati attraverso l'impiego di equazioni empiriche [13]. Tuttavia, nello stesso studio [11] è possibile osservare come la  $k_L a_{H_2}$  ottenuta applicando l'Equazione 2.5 spesso si discosti dai valori reali, specialmente nel caso vengano utilizzati valori di  $D$  da letteratura.

Sempre tra i metodi indiretti, si colloca poi un gran numero di relazioni empiriche che esprimono la correlazione tra la  $k_L a$  e la portata volumetrica del gas  $Q$ . Si riporta di seguito la forma generalizzata di tali espressioni [14], che presenta la struttura di una legge di potenza:

$$k_L a = \alpha \cdot Q^\beta \quad 2.6$$

## 2.2 Materiali e metodi (modello di upgrading biologico del biogas e reattori)

Il modello di upgrading biologico del biogas in configurazione ex-situ sviluppato è un modello di tipo deterministico, composto da una serie di equazioni differenziali basate sul bilancio di massa. Le equazioni sono state poi implementate in OpenModelica e, successivamente, l'identificazione dei parametri si è svolta in Matlab® attraverso una linearizzazione del sistema di equazioni (LFT) utilizzando due set di dati sperimentali:

1. Impianto pilota REM2 in configurazione CSTR progettato e realizzato nell'ambito del Progetto PerFORM Water 2030 (WP REM2 POR FESR 2014-2020);
2. Impianto pilota ENEA in configurazione "bubble column" all'interno del Progetto 1.6 "Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali" (WP5 Progetto 1.6 PTR 2019-2021).

### 2.2.1 Equazioni del modello di upgrading biologico del biogas

Il modello riportato in questa sezione descrive dal punto di vista biologico il processo di upgrading del biogas in configurazione ex-situ.

Partendo dalle equazioni di bilancio riportate nel modello ADM1, sono state effettuate delle modifiche rimuovendo i processi privi di interesse quali la disintegrazione, idrolisi, acidogenesi e metanogenesi acetoclastica. Gli unici microrganismi considerati all'interno di esso sono quindi i metanigeni idrogenotrofi, ovvero microrganismi in grado di produrre metano a partire da idrogeno e anidride carbonica.

In seguito, sono state modificate le equazioni di trasferimento gas-liquido per tenere in considerazione due fattori:

1. nei comuni processi di digestione anaerobica non è previsto un flusso di gas in ingresso;
2. il coefficiente di trasferimento gas-liquido,  $k_{La}$  ( $d^{-1}$ ), è un parametro rilevante nei processi di upgrading biologico, in quanto permette di comprendere il trasferimento dell'idrogeno dalla fase gas alla fase liquida per essere poi utilizzato dalla biomassa idrogenotrofa.

Le equazioni del modello vengono presentate attraverso la matrice di Petersen, riportata in Tabella 2.1. Essa permette di visualizzare in maniera comprensiva tutte le reazioni biochimiche che avvengono all'interno di un reattore. Il numero di colonne dipende dalle componenti considerate (i: sostanze chimiche, gassose, inquinanti, microrganismi ecc.), mentre il numero di righe dipende dai processi considerati (j: trasferimento gas-liquido, consumo di substrato, decadimento batterico ecc.). L'ultima colonna riporta il rateo, che descrive quindi la cinetica delle reazioni.

**Tabella 2.1 Matrice di Petersen del modello di upgrading biologico del biogas in configurazione ex-situ.**

| Componente → i |                                       | 1                    | 2                             | 3         | 4         | 5         | Rateo $p_j$ ( $gCOD \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ )                              |
|----------------|---------------------------------------|----------------------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|---|
| j              | Processo ↓                            | $S_{H_2}$            | $S_{CH_4}$                    | $S_{IC}$  | $S_{IN}$  | $X_{H_2}$ |   |
| 1              | Crescita dei metanigeni idrogenotrofi | $-\frac{1}{Y_{H_2}}$ | $\frac{1 - Y_{H_2}}{Y_{H_2}}$ | $-k_{IC}$ | $-k_{IN}$ | $+1$      | $\mu_{max, X_{H_2}} \cdot \frac{S_{H_2}}{S_{H_2} + K_{S, H_2}} \cdot X_{H_2}$ |
| 2              | Decadimento $X_{H_2}$                 |                      |                               |           |           | $-1$      | $k_d \cdot X_{H_2}$   |
| 3              | Trasferimento gas-liquido $H_2$       | $-1$                 |                               |           |           |           | $k_{La, H_2} \cdot (S_{H_2} - 16 \cdot KH_{H_2} \cdot p_{gas, H_2})$          |
| 4              | Trasferimento gas-liquido $CH_4$      |                      | $-1$                          |           |           |           | $k_{La, CH_4} \cdot (S_{CH_4} - 64 \cdot KH_{CH_4} \cdot p_{gas, CH_4})$      |
| 5              | Trasferimento gas-liquido $CO_2$      |                      |                               | $-1$      |           |           | $k_{La, CO_2} \cdot (S_{CO_2} - KH_{CO_2} \cdot p_{gas, CO_2})$               |

I termini  $k_{IC}$  ( $mole \cdot gCOD^{-1}$ ) e  $k_{IN}$  ( $mole \cdot gCOD^{-1}$ ) rappresentano il consumo di carbonio e azoto inorganici necessari per il metabolismo crescita e sono calcolati come:

$$k_{IC} = C_{bac} + C_{ch4} \cdot Y_{H_2} \cdot (1 - Y_{H_2}) = 0.032 \frac{mole}{gCOD} \quad 2.7$$

$$k_{IN} = N_{bac} = 0.00625 \frac{mole}{gCOD} \quad 2.8$$

Considerando come formula di riferimento cellula degli idrogenotrofi quella riportata da Batstone et al., (2002) [4], ovvero  $C_5H_7O_2N$ , il cui  $PM = 130 g/mole_{bio}$ ,  $COD = 160 gCOD/mole_{bio}$ .

Ne derivano di conseguenza i seguenti valori e rapporti:

- il contenuto di carbonio della cellula batterica:  $C_{bac} = 0.03125$  mole/gCOD;
- contenuto di carbonio del metano:  $C_{ch4} = 0.0156$  mole/gCOD;
- contenuto di azoto della cellula batterica:  $N_{bac} = 0.00625$  mole/gCOD.

In Tabella 2.2 sono riportate le definizioni delle variabili di stato, mentre in Tabella 2.3 dei parametri utilizzati.

**Tabella 2.2 Variabili del modello di upgrading biologico del biogas in configurazione ex-situ.**

| Variabile     | Definizione  | Unità di misura      |
|---------------|--|----------------------|
| $X_{h2}$      | Metanigeni idrogenotrofi                             | gCOD·L <sup>-1</sup> |
| $S_{h2}$      | Idrogeno disciolto                                   | gCOD·L <sup>-1</sup> |
| $S_{ch4}$     | Metano disciolto                                     | gCOD·L <sup>-1</sup> |
| $S_{IC}$      | Carbonio inorganico                                  | mole·L <sup>-1</sup> |
| $S_{IN}$      | Azoto inorganico                                     | mole·L <sup>-1</sup> |
| $S_{gas,h2}$  | Concentrazione H <sub>2</sub> nello spazio di testa  | gCOD·L <sup>-1</sup> |
| $S_{gas,ch4}$ | Concentrazione CH <sub>4</sub> nello spazio di testa | gCOD·L <sup>-1</sup> |
| $S_{gas,co2}$ | Concentrazione CO <sub>2</sub> nello spazio di testa | mole·L <sup>-1</sup> |
| $p_{gas,h2}$  | Pressione parziale H <sub>2</sub>                    | bar                  |
| $p_{gas,ch4}$ | Pressione parziale CH <sub>4</sub>                   | bar                  |
| $p_{gas,co2}$ | Pressione parziale CO <sub>2</sub>                   | bar                  |
| $p_{gas,h2o}$ | Pressione parziale vapore acqueo                     | bar                  |
| $p_{gas}$     | Pressione nello spazio di testa                      | bar                  |
| <b>pH</b>     | pH   | -                    |
| $S_h$         | ione idrone  | mole·L <sup>-1</sup> |
| $S_{co2}$     | CO <sub>2</sub> disciolta                            | mole·L <sup>-1</sup> |
| $S_{hco3}$    | ione bicarbonato                                     | mole·L <sup>-1</sup> |
| $S_{nh4}$     | ione ammonio   | mole·L <sup>-1</sup> |
| $S_{nh3}$     | Ammoniaca disciolta                                  | mole·L <sup>-1</sup> |
| $S_{an}$      | Concentrazione complessiva anioni                    | mole·L <sup>-1</sup> |
| $S_{cat}$     | Concentrazione complessiva cationi                   | mole·L <sup>-1</sup> |

**Tabella 2.3 Parametri cinetici e stechiometrici del modello di upgrading biologico del biogas in configurazione ex-situ.**

| Parametro                            | Definizione                                 | Unità di misura                          |
|--------------------------------------|---|--|
| $Y_{h2}$                             | Reso di crescita dei microrganismi $X_{h2}$ | gCOD·gCOD <sup>-1</sup>                  |
| $\mu_{max,Xh2}$                      | Velocità massima di crescita $X_{h2}$       | d <sup>-1</sup>                          |
| $k_{m,Xh2} = \mu_{max,Xh2} / Y_{h2}$ | Massimo rateo di consumo di $X_{h2}$        | gCOD·gCOD <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> |
| $K_{S,h2}$                           | Costante di semi saturazione                | gCOD·L <sup>-1</sup>                     |
| $k_d$                                | Coefficiente di decadimento                 | d <sup>-1</sup>                          |

Per quanto concerne il valore da assegnare ai singoli parametri, si è svolta una ricerca bibliografica su diversi studi sperimentali svolti su biomassa idrogenotrofa. In Tabella 2.4 sono riportati valori raccolti da Batstone et al., (2002) [4]. Il valore di velocità massima della biomassa idrogenotrofa ( $\mu_{max,Xh2}$ ) è stato invece determinato a partire dal valore di attività specifica idrogenotrofa (*Specific Hydrogenotrophic Methanogenic Activity*, SHMA mL<sub>N</sub> CH<sub>4</sub>·gSSV<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>) ottenuta sperimentalmente, come nel seguito descritto.

La velocità massima è data da:

$$\mu_{max, X_{H_2}} = \frac{SHMA \cdot \frac{64 \text{ gCOD}_{CH_4}}{\text{mole}_{CH_4}}}{VM \cdot 1.42 \frac{\text{gCOD}}{\text{gSSV}}} \cdot Y_{H_2} \quad 2.9$$

dove VM (L·mole<sup>-1</sup>) rappresenta il volume molare in condizioni standard dei gas (p<sub>st</sub> = 1.01325 bar, T<sub>st</sub> = 273.15 K).

**Tabella 2.4 Parametri cinetici e stechiometrici da letteratura, per i metanigeni idrogenotrofi.**

| Riferimento | Y <sub>H<sub>2</sub></sub> (gCOD·gCOD <sup>-1</sup> ) | μ <sub>max, X<sub>H<sub>2</sub></sub> (d<sup>-1</sup>)</sub> | K <sub>S, H<sub>2</sub></sub> (gCOD·L <sup>-1</sup> ) | k <sub>d</sub> (d <sup>-1</sup> ) | T <sub>op</sub> (°C) | Substrato                 |
|-------------|---|--|---|-----------------------------------|----------------------|---------------------------|
| [15]        | 0.056   | 1.4  | 6e <sup>-4</sup>                                      | -                                 | 33                   | -                         |
| [16] (max)  | 0.183   | 12   | 6e <sup>-4</sup>                                      | 0.009                             | 33-60                | H <sub>2</sub> /butirrato |
| [16] (min)  | 0.014   | 0.02   | 1.8e <sup>-5</sup>                                    | -                                 | -                    | -                         |
| [17]        | 0.06  | 2.6  | 8.8e <sup>-5</sup>                                    | 0.009                             | 35                   | Melassa                   |
| [18]        | 0.05  | 2  | 1e <sup>-6</sup>                                      | 0.3                               | 35                   | Fanghi primari            |
| [18]        | 0.05  | 8  | 5e <sup>-6</sup>                                      | 1.2                               | 55                   | Fanghi primari            |

Le equazioni inerenti la fase gas sono state quindi estese. A titolo di esempio viene riportata l'equazione del bilancio di massa dell'idrogeno in fase gas:

$$\frac{dS_{gas, H_2}}{dt} = \frac{q_{gas, in}}{V_{gas}} \cdot S_{gas, H_2, in} - \frac{q_{gas, out}}{V_{gas}} \cdot S_{gas, H_2} + k_L a_{H_2} \cdot (S_{H_2} - 16 \cdot KH_{H_2} \cdot p_{gas, H_2}) \cdot \frac{V}{V_{gas}} \quad 2.10$$

La portata di gas in uscita può essere calcolata in due modi, come descritto da Batstone et al., (2002) [4]. La modalità utilizzata nel modello presentato è la seguente:

$$q_{gas, out} = k_p \cdot (p_{gas} - p_{atm}) \quad 2.11$$

dove k<sub>p</sub> (L·bar<sup>-1</sup>) rappresenta il coefficiente di resistenza del gas in uscita, p<sub>atm</sub> la pressione atmosferica e T<sub>op</sub> (°C) la temperatura operativa del reattore. La portata di gas in uscita è quindi normalizzata alla condizioni standard sulla base della legge dei gas perfetti:

$$q_{gas, out, st} = q_{gas, out} \cdot \frac{p_{gas}}{p_{atm}} \cdot \frac{273.15}{(T_{op} + 273.15)} \quad 2.12$$

Questa modalità permette di controllare la portata in uscita fissando una sovrappressione nello spazio di testa. Infatti, la maggior parte degli impianti viene costruita inserendo un'elettrovalvola che si apre una volta raggiunta la pressione desiderata. Si è quindi implementato un controllore PID (Proporzionale Integrale Derivativo) che descrive matematicamente i comportamenti delle elettrovalvole (Figura 2.1).

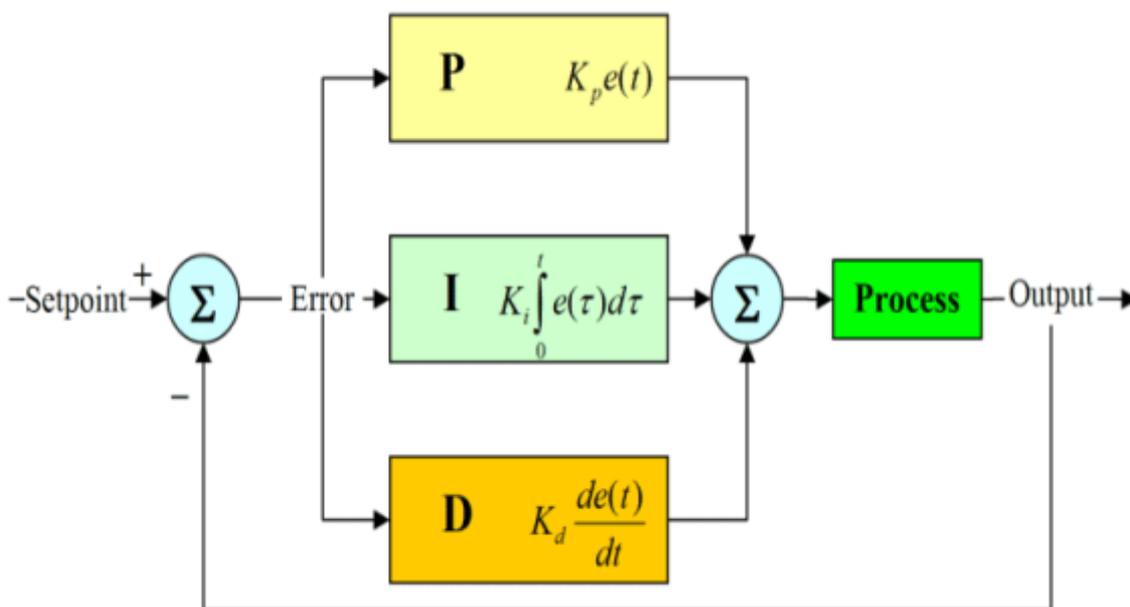


Figura 2.1 Schema di un controllore PID.

Dato un input o segnale ( $u_s$ ) che in questo caso rappresenta il valore attuale della pressione di gas nello spazio di testa ( $p_{gas}$ ), il controllore PID applica una reazione all'errore  $e$ , nel caso in questione  $q_{gas,out}$ , per far sì che  $u_s$  corrisponda al valore desiderato di pressione  $u_m$  ( $p_{gas}$  di progetto). Quindi, il controllore PID regola la portata in uscita di gas per mantenere fissa la sovrappressione di progetto (Figura 2.2).

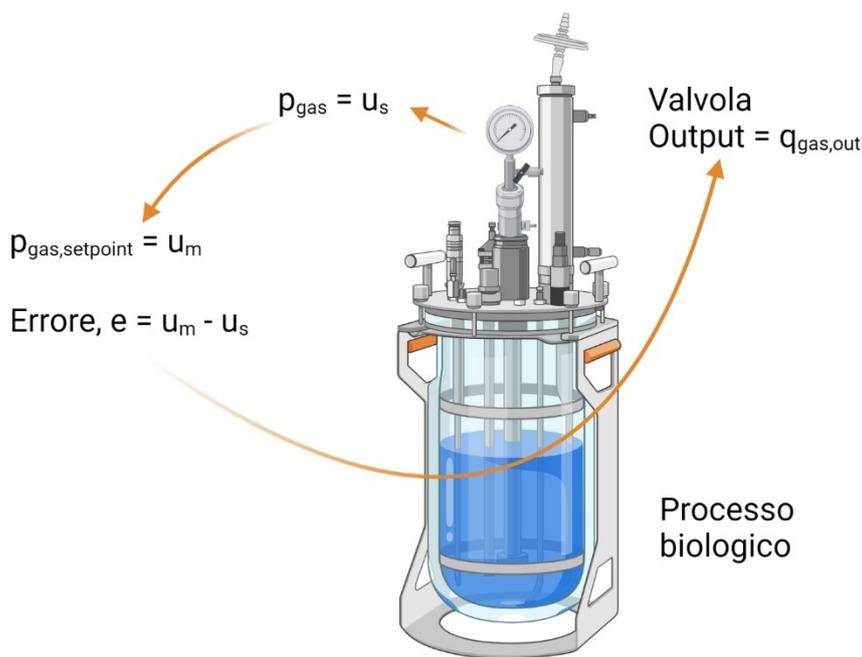
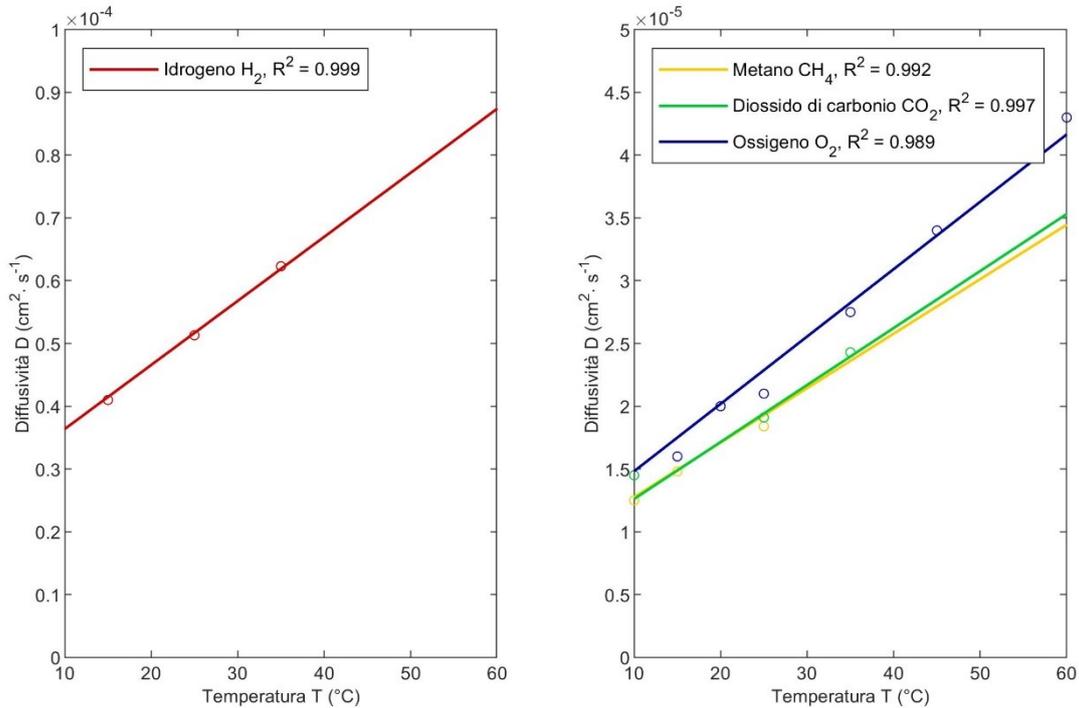


Figura 2.2 Schema di controllo della pressione per reattore biologico con produzione di biogas.

I coefficienti di trasferimento gas-liquido delle componenti "n" (dove  $n = \{H_2, CH_4, CO_2\}$ ) sono invece espressi a partire dal coefficiente di trasferimento gas-liquido dell'ossigeno e dalle rispettive diffusività seguendo la legge di Pauss et al., (1990) [12] come precedentemente riportato nell'Equazione 2.5. Questa modalità è stata implementata perché determinare il coefficiente  $k_L a_{O_2}$  risulta molto più semplice attraverso l'utilizzo di

una sonda di ossigeno disciolto. I valori dei coefficienti di diffusività sono stati presi dallo studio di Jähne et al., (1987) [19] per H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>. I valori alla temperatura di 55 °C sono stati ricavati attraverso interpolazione lineare, come da Figura 2.3. I valori di O<sub>2</sub> sono stati ricavati da Xing et al., (2014) [20].



**Figura 2.3 Diffusività di H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> in funzione della temperatura.**

Il set di equazioni inerente gli equilibri acido-base è stato sviluppato come set di equazioni differenziali per un motivo prettamente numerico. Quando in un modello co-esistono equazioni differenziali caratterizzate da parametri cinetici aventi ordini di grandezza differenti, come avviene in questo processo dove si hanno processi biologici, più lenti ed equilibri chimici, che variano quasi istantaneamente, tale modello viene definito “stiff”. In questi casi, la soluzione al sistema di equazioni diventa instabile.

L’implementazione di equazioni differenziali, invece di algebriche, permette di ovviare a questo tipo di problema, come viene spiegato da Rosen et al., (2006) [21].

Il set di equazioni di equilibrio acido-base è così costruito:

$$\frac{dS_{hco3}}{dt} = -kAB_{co2} \cdot (S_{hco3} \cdot (K_{a,co2} + S_h) - S_{IC} \cdot K_{a,co2}) \quad 2.13$$

$$\frac{dS_{nh3}}{dt} = -kAB_{IN} \cdot (S_{nh3} \cdot (K_{a,IN} + S_h) - S_{IN} \cdot K_{a,IN}) \quad 2.14$$

da cui è poi possibile ricavare:

$$S_{co2} = S_{IC} - S_{hco3} \quad 2.15$$

$$S_{nh4} = S_{IN} - S_{nh3} \quad 2.16$$

Infine si è scritta l’equazione differenziale dello ione idrogeno (S<sub>h</sub>), come riportato da Thamsiririroj e Murphy (2011) [22]:

$$\frac{dS_h}{dt} = \frac{\left[ \frac{dS_{an}}{dt} + \frac{dS_{IN}}{dt} \cdot \frac{K_{a,IN}}{(K_{a,IN} + S_h)} + \frac{dS_{IC}}{dt} \cdot \frac{K_{a,CO2}}{(K_{a,CO2} + S_h)} - \frac{dS_{IN}}{dt} - \frac{dS_{cat}}{dt} \right]}{\left[ 1 + \frac{K_{a,IN} \cdot S_{IN}}{(K_{a,IN} + S_h)^2} + \frac{K_{a,CO2} \cdot S_{IC}}{(K_{a,CO2} + S_h)^2} + \frac{K_W}{S_h^2} \right]}$$

da cui si ricava infine:

$$pH = -\log_{10}(S_h) \tag{2.18}$$

Le costanti di dissociazione acido-base (Tabella 2.5) sono state corrette in funzione della temperatura attraverso la legge di Van't Hoff. Altre costanti corrette in funzione della temperatura operativa sono le costanti di Henry e la pressione del vapore acqueo  $p_{gas,h2o}$ .

**Tabella 2.5 Parametri chimico fisici del modello di upgrading biologico del biogas.**

| Costante  | Definizione  | Unità di misura                  |
|---|--|----------------------------------|
| $kAB_{CO2} = 10e^8$   | Rateo di dissociazione $CO_2 \rightarrow HCO_3^-$    | $mole \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ |
| $kAB_{IN} = 10e^8$  | Rateo di dissociazione $NH_4^+ \rightarrow NH_3$     | $mole \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ |
| $K_{a,CO2} = 10^{-6.35} \cdot e^{\left(\frac{7'646}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)}$ | Costante di dissociazione $CO_2 \rightarrow HCO_3^-$ | $mole \cdot L^{-1}$              |
| $K_{a,IN} = 10^{-9.25} \cdot e^{\left(\frac{51'965}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)}$ | Costante di dissociazione $NH_4^+ \rightarrow NH_3$  | $mole \cdot L^{-1}$              |
| $K_W = 10^{-14} \cdot e^{\left(\frac{55'900}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)}$        | Costante di dissociazione $H^+ \rightarrow OH^-$     | $mole \cdot L^{-1}$              |
| $KH_{H2} = 7.8^{-4} \cdot e^{\left(\frac{-4'418}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)}$    | Costante di Henry $H_2$                              | $bar \cdot L \cdot mole^{-1}$    |
| $KH_{CH4} = 0.0014 \cdot e^{\left(\frac{-14'240}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)}$    | Costante di Henry $CH_4$                             | $bar \cdot L \cdot mole^{-1}$    |
| $KH_{CO2} = 0.035 \cdot e^{\left(\frac{-19'410}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)}$     | Costante di Henry $CO_2$                             | $bar \cdot L \cdot mole^{-1}$    |
| $p_{gas,h2o} = 0.031 \cdot e^{\left(5'290 \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)}$              | Pressione parziale vapore acqueo                     | bar                              |

### 2.2.2 Implementazione in OpenModelica

Le equazioni riportate nella sezione precedente sono state implementate in OpenModelica, un software opensource che permette di scrivere e simulare in maniera compatta sistemi di equazioni differenziali ed algebriche (Figura 2.4). Il metodo di integrazione utilizzato in tutte le simulazioni è il DASSL.

```

480 model Monod
481   /* Parameters definition */
482   parameter Real Mu_max(unit = "1/d") = 4 "Monod maximum velocity";
483   parameter Real k_dec(unit = "1/d") = 0.12 "First order decay rate";
484   parameter Real K_S(unit = "mgCOD/L") = 0.25 "Half-saturation constant of dissolved hydrogen";
485   parameter Real Y_h2(unit = "mgCOD/mgCOD") = 0.06 "Hydrogenotrophic growth yield";
486   /* State variables definition */
487   Real X_h2(unit = "mgCOD/L", fixed = true, start = X_h2_0) "Hydrogenotrophic methanogens";
488   Real S_h2(unit = "mgCOD/L", fixed = true, start = S_h2_0) "Dissolved hydrogen concentration";
489   /* Initial conditions definition */
490   parameter Real X_h2_0(unit = "mgCOD/L") = 1 "Hydrogenotrophic methanogens concentration at time t = 0";
491   parameter Real S_h2_0(unit = "mgCOD/L") = 50 "Dissolved hydrogen concentration at atime t = 0";
492   equation
493     24 * 3600 * der(X_h2) = Mu_max * S_h2 * X_h2 / (S_h2 + K_S) - k_dec * X_h2;
494     24 * 3600 * der(S_h2) = -Mu_max / Y_h2 * S_h2 * X_h2 / (S_h2 + K_S);
495   annotation(
496     experiment(StartTime = 0, StopTime = 864000, Tolerance = 1e-06, Interval = 2400),
497     __OpenModelica_commandLineOptions = "--matchingAlgorithm=PFPlusExt --
indexReductionMethod=dynamicStateSelection -d=initialization,NLSanalyticJacobian -d=initialization ",
498     __OpenModelica_simulationFlags(lv = "LOG_STATS", s = "dassl"));
499 end Monod;

```

**Figura 2.4 Implementazione equazioni differenziali OpenModelica.**

Per la valutazione della correttezza numerica del modello matematico, si è verificato il bilancio di massa delle componenti, su base COD, che, in condizioni stazionarie, è dato da:

$$COD_{IN} - COD_{OUT} = COD_{tr} \quad 2.19$$

dove  $COD_{IN}$  ( $gCOD \cdot d^{-1}$ ) è dato da:

$$COD_{IN} = HLR \cdot V_{tot} \cdot \frac{16 \frac{gCOD_{H_2}}{mole_{H_2}}}{VM} \quad 2.20$$

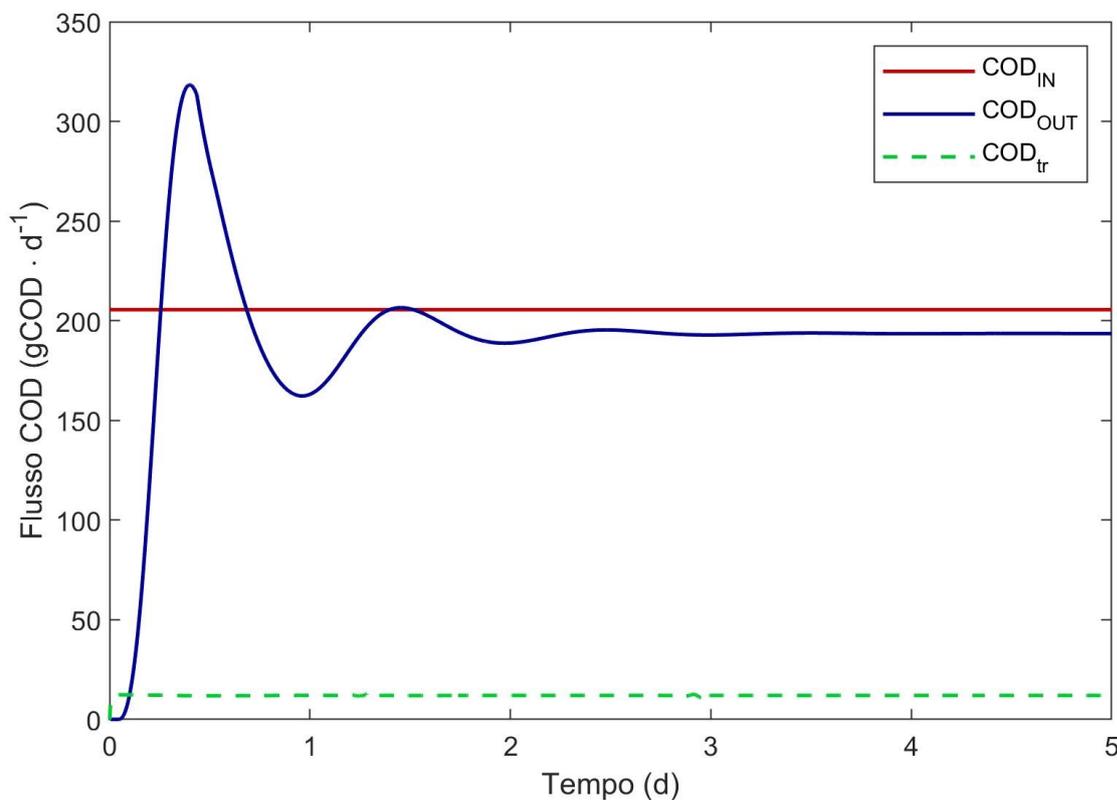
mentre  $COD_{OUT}$  ( $gCOD \cdot d^{-1}$ ) è dato da:

$$COD_{OUT} = q_{gas,out} \cdot (S_{gas,h_2} + S_{gas,ch_4}) + Q_{L,out} \cdot (X_{h_2} + S_{h_2} + S_{ch_4}) \quad 2.21$$

$COD_{tr}$  ( $gCOD \cdot d^{-1}$ ) è composto dalla quantità di COD utilizzata dalla biomassa idrogenotrofa per la crescita ed è:

$$COD_{tr} = Y_{h_2} \cdot \mu_{max,X_{h_2}} \cdot \frac{S_{h_2}}{S_{h_2} + K_{S,h_2}} \cdot X_{h_2} \cdot V_{liq} \quad 2.22$$

In Figura 2.5 è riportato il bilancio del COD di una simulazione effettuata sul reattore di ENEA, reattore che verrà descritto più avanti nella sezione 2.2.5. Si può notare che dopo una prima fase di assestamento iniziale della portata in uscita i valori allo stato stazionario rispettano il bilancio di massa ( $COD_{IN} = 205.5 gCOD \cdot d^{-1}$ ,  $COD_{OUT} = 193.5 gCOD \cdot d^{-1}$ ,  $COD_{tr} = 12 gCOD \cdot d^{-1}$ ).



**Figura 2.5** Bilancio COD in condizioni stazionarie del modello di upgrading biologico del biogas in configurazione ex-situ.

Prima della calibrazione del modello, è stata effettuata un'analisi di sensitività dei parametri al fine di interpretare al meglio il comportamento del modello in funzione dei suoi parametri. L'analisi è stata svolta in OpenModelica, attraverso l'utilizzo di OMSens [23].

I parametri selezionati durante l'analisi e, quindi, perturbati sono:

- $k_{LaO_2}$  ( $d^{-1}$ ), con valore di riferimento  $k_{LaO_2} = 500 d^{-1}$ ;
- HLR ( $L_{n,H_2} \cdot L_R^{-1} \cdot d^{-1}$ ), con valore di riferimento  $HLR = 4.5 L_N H_2 \cdot L_R^{-1} \cdot d^{-1}$ ;
- $Y_{h_2}$  ( $gCOD \cdot gCOD^{-1}$ ), con valore di riferimento  $Y_{h_2} = 0.06 gCOD \cdot gCOD^{-1}$ ;
- $k_d$  ( $d^{-1}$ ), con valore di riferimento  $k_d = 0.02 d^{-1}$ ;
- $K_{S,Sh_2}$  ( $gCOD \cdot L^{-1}$ ), con valore di riferimento  $K_{S,Sh_2} = 1e^{-6} gCOD \cdot L^{-1}$ ;
- $\mu_{max,Ch_2}$  ( $d^{-1}$ ), con valore di riferimento  $\mu_{max,Ch_2} = 2 d^{-1}$ .

Le variabili selezionate durante l'analisi sono invece costruite dalle prestazioni del reattore BioUP ENEA:

- Methane Formation Rate (MFR,  $L_N CH_4 \cdot L_R^{-1} \cdot d^{-1}$ ) e rappresenta la produzione volumetrica di metano;
- Il rateo di trasferimento dell'idrogeno ( $rt_{H_2}$ ,  $L_N H_2 \cdot L_R^{-1} \cdot d^{-1}$ ) e rappresenta la quantità di idrogeno trasferita dalla fase gas alla fase liquida.

Il tempo di simulazione è di 10 giorni. I risultati delle simulazioni svolte sono riportati in Figura 2.6 e Figura 2.7. In Figura 2.6 è riportato il REL index, il quale calcola la variazione di una variabile (a fine simulazione) con e senza la perturbazione del parametro (all'inizio della simulazione):

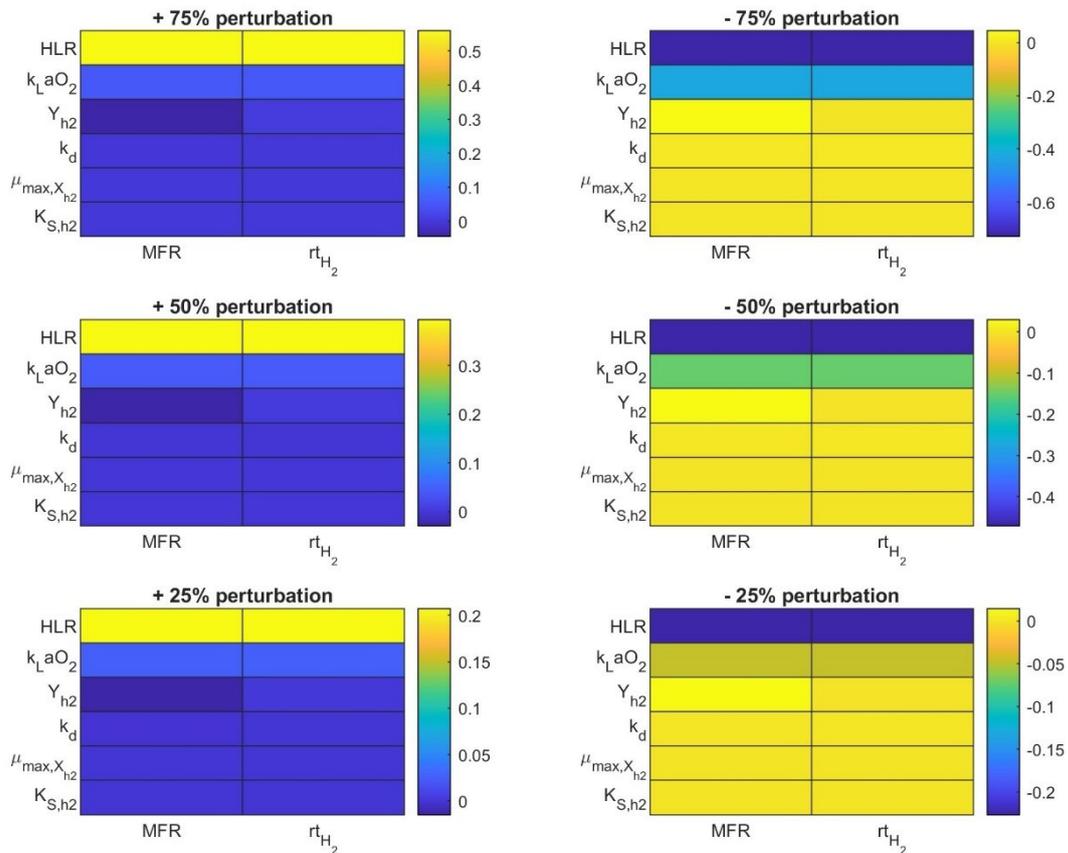
$$REL = \frac{y_{per} - y}{y} \quad 2.23$$

Dove  $y_{per}$  rappresenta il valore assunto dalla variabile con la perturbazione del parametro, mentre  $y$  il valore assunto dalla variabile senza perturbazione. Il REL index può essere usato per ordinare i parametri a seconda dell'impatto che hanno su una variabile di stato al tempo finale di simulazione. Invece in Figura 2.7 è rappresentato RMS (*Root Mean Square*) index, il quale calcola la radice quadrata media delle differenze tra il valore assunto da una variabile (lungo tutto il tempo di simulazione) con e senza la perturbazione del parametro:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{m=1}^N (y_{per,m} - y_m)^2} \quad 2.24$$

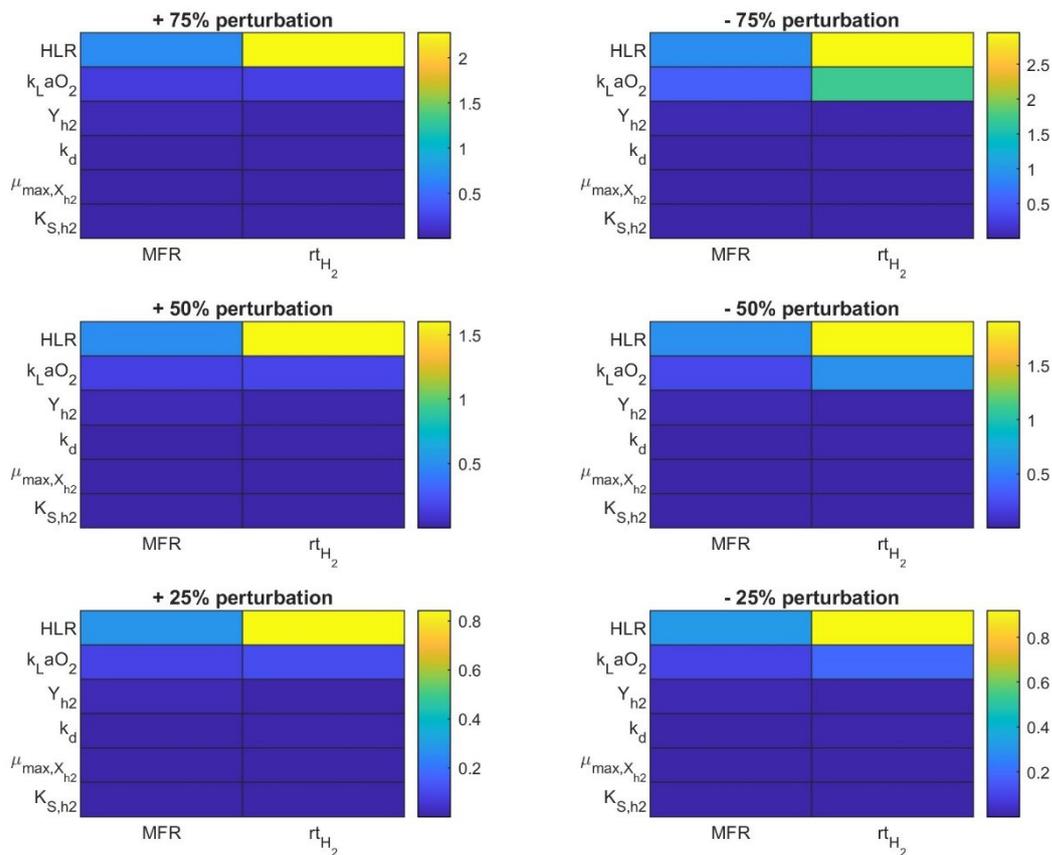
Dove  $N$  rappresenta la durata complessiva della simulazione e  $m$  il passo temporale. Può essere utilizzato per ordinare i parametri a seconda del loro impatto cumulato durante la simulazione. Di conseguenza RMS risulta di maggiore interesse per valutare l'impatto dei parametri sul modello biologico di upgrading del biogas.

I range di perturbazione % dei parametri vanno da - 75% a + 75% con passo del 25%. Per quanto riguarda l'indice RMS, si può notare da Figura 2.7 che i parametri che influenzano maggiormente le variabili selezionate sono il carico di idrogeno HLR e il coefficiente di trasferimento gas-liquido dell'ossigeno,  $k_{LaO_2}$ . Per una migliore interpretazione, un aumento del 75% della  $k_{LaO_2}$  consegue un RMS = 0.2 sia per il Methane Formation Rate che per il tasso di trasferimento dell'idrogeno.



**Figura 2.6** Indice REL: calcola la variazione di una variabile di stato (a fine simulazione) con e senza la perturbazione del parametro (a inizio simulazione).

Essendo HLR un valore noto, in quanto fissato a priori durante le normali fasi di attività sperimentale, si è deciso di selezionare come parametro da identificare il coefficiente di trasferimento gas-liquido  $k_L a_{O_2}$  del sistema e confrontarlo con il valore sperimentale determinato attraverso prove di misura dell'ossigeno disciolto, le quali verranno presentate nel successivo paragrafo.



**Figura 2.7** Indice RMS: calcola la variazione degli scarti tra i valori assunti da una variabile di stato lungo tutta la simulazione con e senza la perturbazione del parametro.

### 2.2.3 Identificazioni dei parametri: Linear Fractionation Transformation (LFT)

L’identificazione dei parametri si è svolta utilizzando i due set di dati sperimentali già menzionati, ovvero:

1. Un impianto pilota di upgrading biologico in configurazione ex-situ (REM2) all’interno del progetto PerFORM Water 2030. L’attività sperimentale si è svolta nell’arco dell’anno 2021. Il periodo di attività sperimentale selezionato per l’identificazione è di 200 giorni a partire dal 23 Novembre 2020 al 11 Giugno 2021. I dati sperimentali utilizzati per l’identificazione sono la portata complessiva di gas in uscita e la sua composizione volumetrica.
2. Un impianto pilota di upgrading biologico in configurazione ex-situ all’interno del presente progetto MiSE-ENEA. L’attività sperimentale si è svolta nell’arco dell’anno 2021. Il periodo di attività sperimentale selezionato per l’identificazione è di 50 giorni a partire dal 14 Giugno 2021 al 6 Agosto 2021. Anche per questo dataset, i dati sperimentali utilizzati per l’identificazione sono la portata complessiva di gas in uscita e la sua composizione volumetrica.

In Tabella 2.6 sono riassunti gli intervalli di identificazione e validazione per entrambi i piloti.

**Tabella 2.6** Intervalli selezionati per l’identificazione e successiva validazione dei due impianti pilota.

| Impianto pilota | Data calibrazione          | Giorni calibrazione | Data validazione           | Giorni validazione |
|-----------------|----------------------------|---------------------|----------------------------|--------------------|
| REM2            | Da 24/11/2020 a 08/02/2021 | 0 – 77              | Da 09/02/2021 a 11/06/2021 | 78 – 200           |

|            |                            |        |                            |         |
|------------|----------------------------|--------|----------------------------|---------|
| ENEA BioUP | Da 14/06/2021 a 08/07/2021 | 0 – 24 | Da 09/07/2021 a 09/08/2021 | 25 – 53 |
|------------|----------------------------|--------|----------------------------|---------|

Sebbene il modello risulti semplificato, esso rimane comunque non lineare e l'identificazione dei parametri non può essere eseguita attraverso metodi classici. Si è quindi deciso di modificare le equazioni del modello attraverso una trasformazione lineare frazionaria (LFT) come descritto da Della Bona et al., (2015) [24]. Le equazioni del modello vengono linearizzate per eseguire successivamente un'identificazione lineare basata sul metodo di "Massima Verosimiglianza". Considerando un generico sistema dinamico non-lineare tempo-invariante espresso come:

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \boldsymbol{\delta}) \quad 2.25$$

$$\mathbf{y}(t) = \mathbf{g}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \boldsymbol{\delta}) \quad 2.26$$

Dove  $\mathbf{f}$  e  $\mathbf{g}$  sono funzioni note,  $\mathbf{x}(t)$  è il vettore delle variabili di stato,  $\mathbf{u}(t)$  e  $\mathbf{y}(t)$  sono rispettivamente ingresso e uscita del sistema,  $\boldsymbol{\delta}$  i parametri del modello di cui  $\boldsymbol{\delta}_0$  il valore esatto. Partendo da questo modello, conoscendo la storia temporale di  $\mathbf{u}(t)$  e  $\mathbf{y}(t)$  ( $t_k \in [0, T]$ ) definita con  $k = 1, \dots, N$  campioni, si vogliono identificare quei parametri non noti a priori determinando quel valore tale per cui la simulazione del modello approssimi al meglio l'uscita misurata (e.g. portata di CH<sub>4</sub> in uscita, concentrazione di solidi volatili ecc.). Viene quindi creata una funzione costo che deve essere minimizzata:

$$J(\boldsymbol{\delta}) = \frac{1}{2N} \sum_{k=1}^N \mathbf{e}^T(t_k, \boldsymbol{\delta}) \mathbf{W} \mathbf{e}(t_k, \boldsymbol{\delta}) \quad 2.27$$

Con

$$\tilde{\boldsymbol{\delta}} = \arg \min J(\boldsymbol{\delta}) \quad \boldsymbol{\delta} \in R^q \quad 2.28$$

dove:

$$\mathbf{e}(t_k, \boldsymbol{\delta}) = \check{\mathbf{y}}(t_k) - \check{\mathbf{y}}(t_k, \boldsymbol{\delta}) \quad 2.29$$

rappresenta l'errore di predizione tra i dati misurati  $\check{\mathbf{y}}(t_k)$  e l'output del modello  $\check{\mathbf{y}}(t_k, \boldsymbol{\delta})$ , utilizzando i parametri  $\boldsymbol{\delta}$  e  $\mathbf{W}$  è una matrice dei pesi.  $\tilde{\boldsymbol{\delta}}$  rappresenta la stima "Massima Verosimiglianza" e può essere determinata attraverso la nota procedura iterativa di ottimizzazione di Gauss-Newton [25].

$$\tilde{\boldsymbol{\delta}}(v+1) = \tilde{\boldsymbol{\delta}}(v) - \alpha(v) \hat{\mathbf{H}}^{-1}(\tilde{\boldsymbol{\delta}}(v)) \mathbf{g}(\tilde{\boldsymbol{\delta}}(v)) \quad 2.30$$

Dove  $v$  è il numero di iterazione,  $\alpha(v)$  è la dimensione del passo,  $\mathbf{g}(\boldsymbol{\delta})$  e  $\hat{\mathbf{H}}(\boldsymbol{\delta})$  sono rispettivamente il gradiente e un'approssimazione della matrice Hessiana della funzione costo rispetto ai parametri non noti. Riscrivere quindi il modello in forma lineare permette il calcolo diretto del gradiente e dell'Hessiano della funzione costo [24].

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{A}\mathbf{x}(t) + \mathbf{B}_1\mathbf{w}(t) + \mathbf{B}_2\xi(t) + \mathbf{B}_3\mathbf{u}(t) \quad 2.31$$

$$\mathbf{z}(t) = \mathbf{C}_1\mathbf{x}(t) + \mathbf{D}_{11}\mathbf{w}(t) + \mathbf{D}_{12}\xi(t) + \mathbf{D}_{13}\mathbf{u}(t) \quad 2.32$$

$$\boldsymbol{\omega}(t) = \mathbf{C}_2\mathbf{x}(t) + \mathbf{D}_{21}\mathbf{w}(t) + \mathbf{D}_{22}\xi(t) + \mathbf{D}_{23}\mathbf{u}(t) \quad 2.33$$

$$\mathbf{y}(t) = \mathbf{C}_3\mathbf{x}(t) + \mathbf{D}_{31}\mathbf{w}(t) + \mathbf{D}_{32}\xi(t) + \mathbf{D}_{33}\mathbf{u}(t) \quad 2.34$$

$$\mathbf{w}(t) = \Delta\mathbf{z}(t) = \text{diag}\{\delta_1\mathbf{I}_{r1}, \dots, \delta_q\mathbf{I}_{rq}\}\mathbf{z}(t) \quad 2.35$$

$$\xi(t) = \Theta(\boldsymbol{\omega}(t)) \quad 2.36$$

Dove  $\mathbf{z}$ ,  $\boldsymbol{\omega}$ ,  $\mathbf{w}$ ,  $\boldsymbol{\xi}$  sono i vettori delle variabili ausiliarie,  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}_i$ ,  $\mathbf{C}_i$ ,  $\mathbf{D}_{ij}$  sono 16 matrici costanti,  $r_i$  sono le dimensioni delle corrispondenti matrici identità  $\mathbf{I}_{r_i}$  nel  $\Delta$  blocco e  $\boldsymbol{\Theta}(\boldsymbol{\omega})$  è un vettore noto non lineare.

Maggiori informazioni sull'implementazione della LFT si possono trovare nell'articolo di Della Bona et al., (2015) [24]. Inoltre, il toolbox è disponibile gratuitamente<sup>1</sup>. Infine, nella sezione 6 verranno riportate a titolo informativo le matrici utilizzate per la scrittura linearizzata del modello.

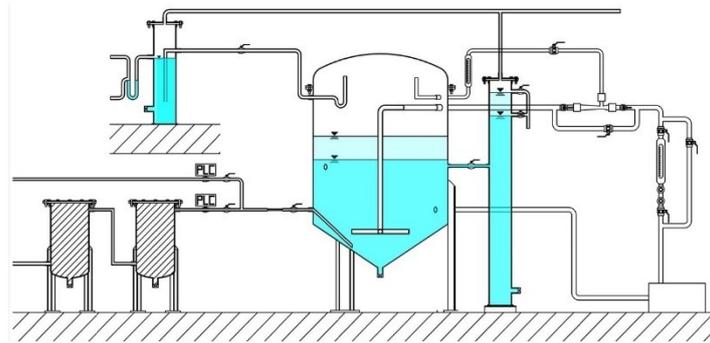
#### 2.2.4 Impianto pilota REM2

In questa sottosezione viene descritto brevemente l'impianto pilota REM2, principalmente costituito da:

- Reattore di volume  $V_{\text{tot}} = 840$  L (Volume liquido  $V_{\text{liq}} = 380$  L; volume dello spazio di testa  $V_{\text{gas}} = 460$  L). Il volume liquido è regolato attraverso una guardia idraulica;
- Linea gas in ingresso composta da idrogeno e  $\text{CO}_2$ /biogas, i quali una volta miscelati attraverso un miscelatore statico vengono insufflati sotto battente.
- Linea gas in uscita con un misuratore volumetrico di portata e dalla quale è possibile prelevare il gas per misurarne la composizione volumetrica. La pressione nello spazio di testa ( $p_{\text{gas}} = 30$  mbarg) è regolata da una guardia idraulica con 30 cm d'acqua;
- Ricircolo liquido interno, per miscelare al meglio la fase liquida, che ha anche la funzione di prelevare gas dallo spazio di testa, incrementando l'idrogeno trasferito. Il gas presente nello spazio di testa è infatti aspirato attraverso un eiettore posto sulla linea di ricircolo del liquido per poi restituire la miscela liquido gas attraverso una croce forata posizionata al centro del pilota. Lo schema dell'impianto è riportato in Figura 2.8;
- 3 pompe volumetriche per dosare nutrienti e/o acidi e basi per controllare il valore di pH durante l'attività sperimentale;
- Una tracciatura elettrica necessaria a mantenere la temperatura operativa di  $T_{\text{op}} = 37$  °C (mesofilia).

---

<sup>1</sup> Il toolbox Matlab® è disponibile a questo link: <https://github.com/looms-polimi/LFTSolver>

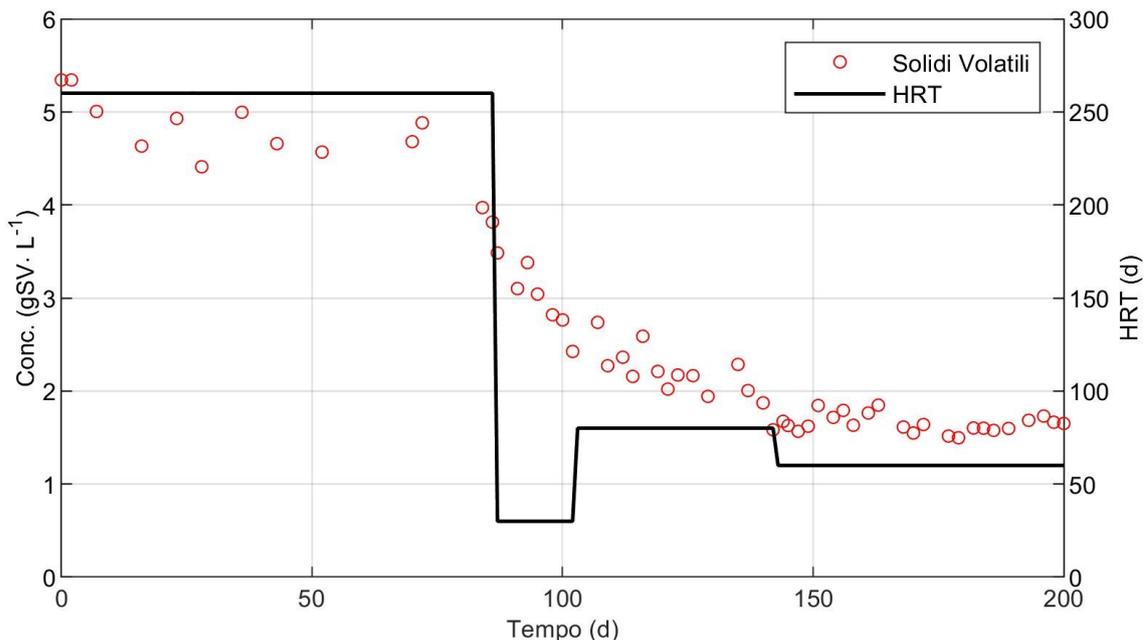


**Figura 2.8** Impianto pilota REM2.

Le fasi di gestione dell'impianto ed alcuni valori medi di parametri operativi sono riportati in Tabella 2.7. In Figura 2.9 viene riportato l'andamento nel tempo della concentrazione di solidi volatili e del tempo di residenza idraulico della biomassa, HRT (d).

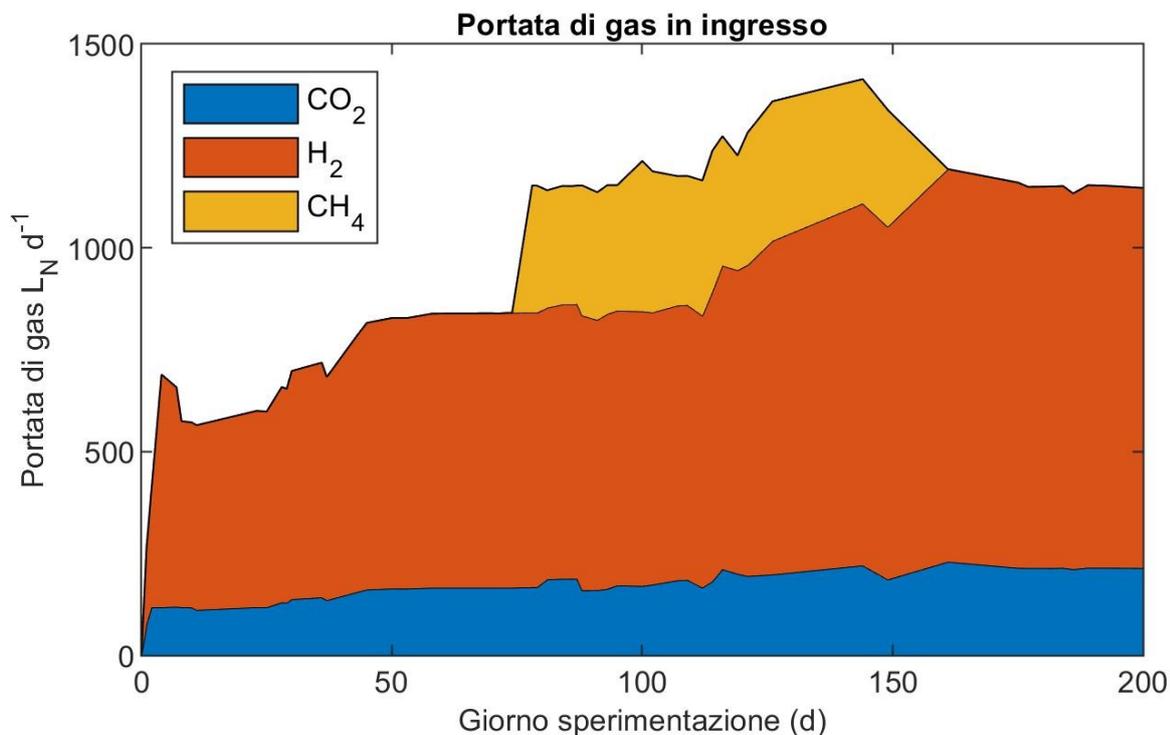
**Tabella 2.7** Fasi di gestione dell'impianto REM2 e valori medi di parametri operativi.

| Periodo         | Data       | Giorno | GRT (h) | HLR ( $L_N H_2 \cdot L_R^{-1} \cdot d^{-1}$ ) | pH   | Alcalinità ( $mgCaCO_3 \cdot L^{-1}$ ) | Fonte CO <sub>2</sub> |
|-----------------|------------|--------|---------|---|------|--|-----------------------|
| <b>Inoculo</b>  | 27/10/2020 | -      | -       | -   | 7.37 | -                                      | -                     |
| <b>Fase I</b>   | 24/11/2020 | 1      | 78      | 0.9-1.26                                      | 7.84 | 1'993                                  | Bombola               |
| <b>Fase II</b>  | 08/02/2021 | 77     | 20      | 1.26  | 7.76 | 984                                    | Biogas                |
| <b>Fase III</b> | 10/03/2021 | 107    | 17      | 1.26-1.53                                     | 7.82 | 982                                    | Biogas                |
| <b>Fase IV</b>  | 01/04/2021 | 161    | 35      | 1.53-1.67                                     | 7.75 | 1'128                                  | Bombola               |



**Figura 2.9** Concentrazione solidi volatili e tempo di residenza idraulico durante il periodo di sperimentazione REM2.

In Figura 2.10 sono riportate le portate in ingresso durante la sperimentazione. Si può notare che dal giorno 78 al giorno 160, la CO<sub>2</sub> in ingresso all’impianto di upgrading è quella costituita da biogas dell’impianto di depurazione di San Giuliano Milanese Ovest gestito da CAP.



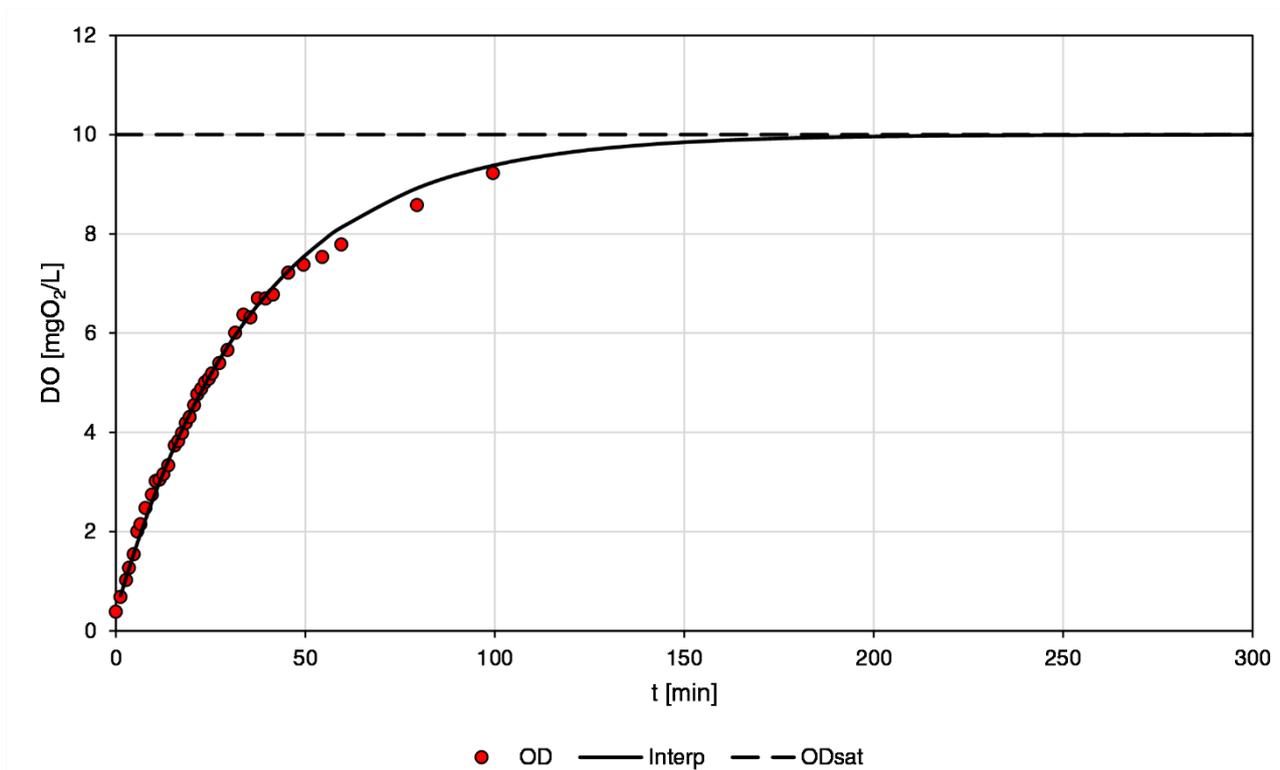
**Figura 2.10** Portata in ingresso al reattore REM2.

I valori dei coefficienti cinetici e stechiometrici adottati per il reattore REM2 sono i valori proposti da Batstone et al., (2002) [4] e Rosen et al., (2006) [21] e sono riportati nella seguente Tabella 2.8:

**Tabella 2.8 Parametri cinetici e stechiometrici biomassa idrogenotrofa REM2.**

| Parametro                            | Valore    | Unità di misura                     |
|--------------------------------------|-----------|-------------------------------------|
| $Y_{h2}$                             | 0.06      | $gCOD \cdot gCOD^{-1}$              |
| $\mu_{max,Xh2}$                      | 0.48      | $d^{-1}$                            |
| $k_{m,Xh2} = \mu_{max,Xh2} / Y_{h2}$ | 8         | $gCOD \cdot gCOD^{-1} \cdot d^{-1}$ |
| $K_{S,h2}$                           | $5e^{-5}$ | $gCOD \cdot L^{-1}$                 |
| $k_d$                                | 0.02      | $d^{-1}$                            |

Si ricorda che il parametro  $\mu_{max,Xh2}$  è ricavato dall'attività specifica idrogenotrofa come spiegato nel paragrafo 2.2.1 attraverso l'Equazione 2.9. Il parametro  $k_{LaO_2}$  è stato determinato attraverso una prova in bianco sull'impianto pilota misurando la concentrazione di ossigeno disciolto OD (Figura 2.11). Il risultato della prova aveva identificato un valore di  $k_{LaO_2} = 40 d^{-1}$ .



**Figura 2.11 Prova trasferimento O<sub>2</sub> su impianto pilota REM2.**

### 2.2.5 Impianto pilota BioUP ENEA

In questa sottosezione viene descritto brevemente l'impianto pilota ENEA, principalmente costituito da:

- Reattore principale di volume  $V_{tot} = 64$  L, di cui il volume liquido  $V_{liq} = 50$  L al quale corrisponde un volume dello spazio di testa  $V_{gas} = 14$  L;
- Linea gas in ingresso composta da idrogeno e CO<sub>2</sub>/biogas, i quali una volta miscelati vengono insufflati attraverso un eiettore di tipo venturi;
- Linea gas in uscita con un misuratore di portata e campionamento della composizione del gas in uscita attraverso gas cromatografia;

Il reattore lavora in termofilia  $T = 55$  °C. In Figura 2.12 è riportato lo schema dell'impianto. In Figura 2.13 invece sono riportate le portate in ingresso e uscita dell'impianto pilota lungo il periodo di sperimentazione (14 giugno 2021 – 6 agosto 2021).



Figura 2.12 Impianto pilota BioUP ENEA.

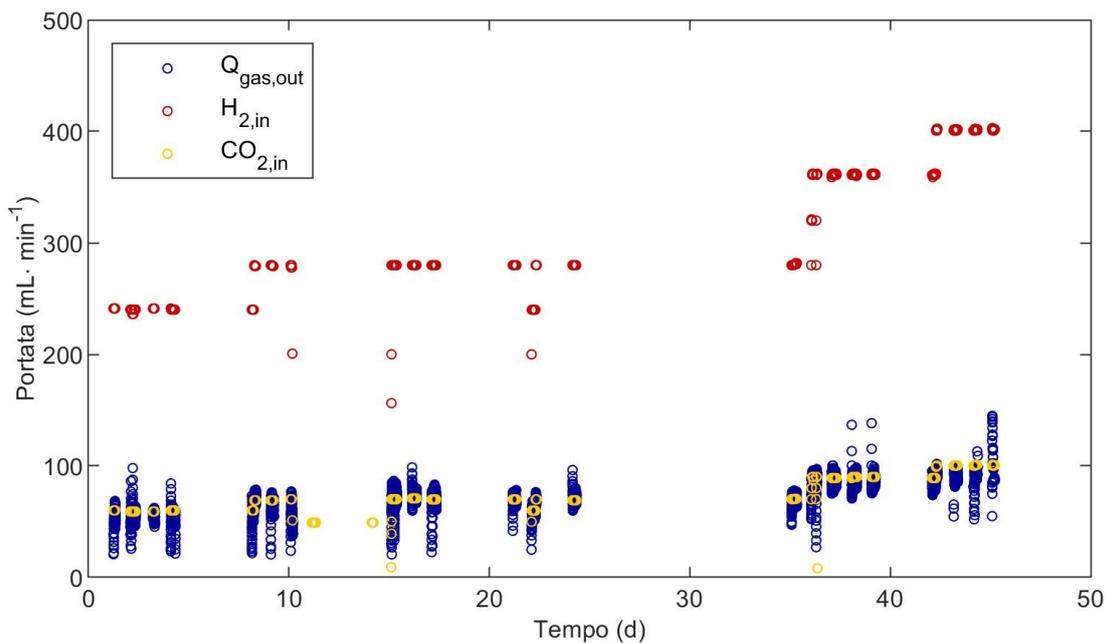


Figura 2.13 Portate ingresso e uscita impianto pilota BioUP ENEA.

I valori dei coefficienti cinetici e stechiometrici adottati sono quelli proposti da Batstone et al., (2002) [4] e Rosen et al., (2006) [21] e sono riportati nella seguente Tabella 2.9:

Tabella 2.9 Parametri cinetici e stechiometrici biomassa idrogenotrofa pilota BioUP ENEA.

| Parametro                            | Valore    | Unità di misura                     |
|--------------------------------------|-----------|-------------------------------------|
| $Y_{h2}$                             | 0.06      | $gCOD \cdot gCOD^{-1}$              |
| $\mu_{max,Xh2}$                      | 0.7       | $d^{-1}$                            |
| $k_{m,Xh2} = \mu_{max,Xh2} / Y_{h2}$ | 11        | $gCOD \cdot gCOD^{-1} \cdot d^{-1}$ |
| $K_{S,h2}$                           | $5e^{-5}$ | $gCOD \cdot L^{-1}$                 |
| $k_d$                                | 0.02      | $d^{-1}$                            |

In Figura 2.14 sono invece riportati i risultati della prova di trasferimento O<sub>2</sub> dell'impianto pilota ENEA attraverso sistema Venturi, come fornita dalla stessa ENEA che l'ha effettuata secondo metodiche standard.

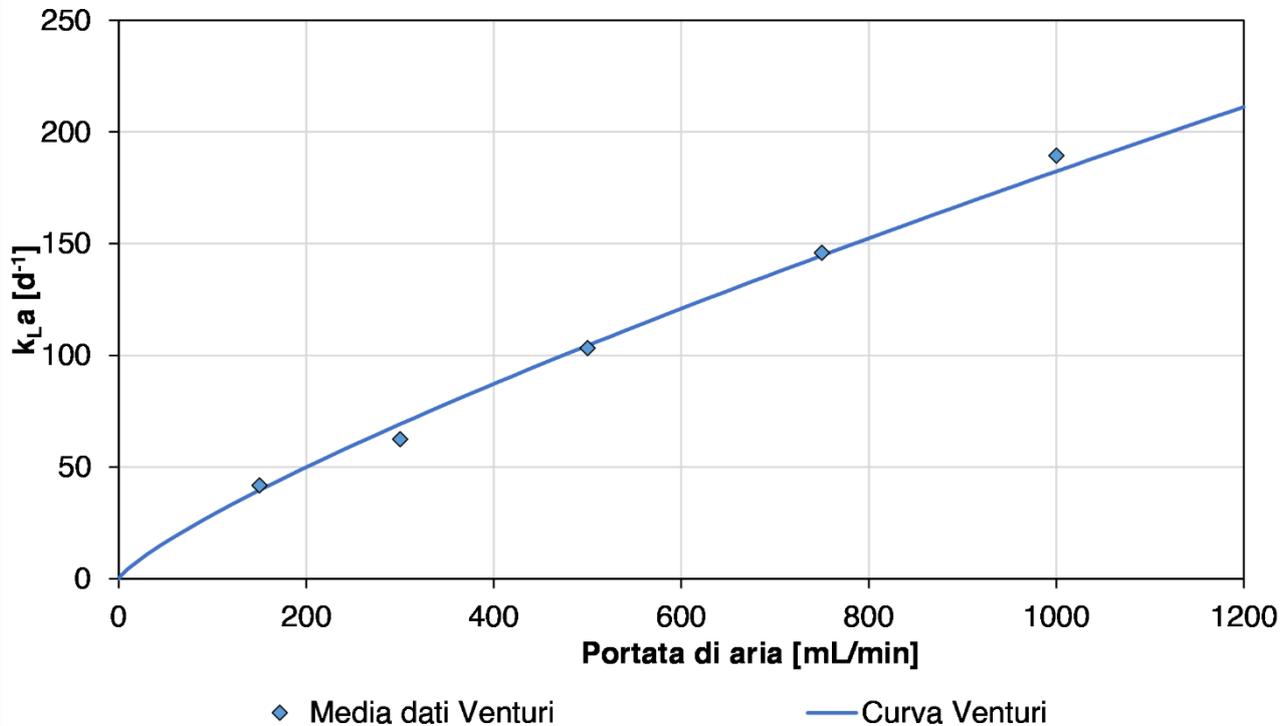


Figura 2.14 Risultati prova trasferimento con Venturi dell'impianto pilota BioUP ENEA.

### 2.3 Materiali e metodi: SHMA

La misura dell'attività specifica di metanogenesi idrogenotrofa, legata al consumo da parte della biomassa di idrogeno e anidride carbonica per la produzione di metano secondo la stechiometria stabilita dalla reazione di Sabatier:



è stata sviluppata nel corso dell'attività LA 5.8, partendo da quanto indicato da Coates et al., (1996) [26], poi adattato da Politecnico di Milano. La misura di SHMA secondo il metodo in precedenza sviluppata è stata effettuata nell'ambito dell'attività LA 5.9 per ottenere il valore di crescita massima da inserire nelle simulazioni modellistiche applicate al reattore ENEA.

Le misure di SHMA sono state effettuate con l'apparato Methantube<sup>®</sup> già descritto nel report LA 5.8, cui si rimanda per tutti i dettagli relativi alle modalità di prova ed al calcolo della SHMA. Il Methantube<sup>®</sup> (Figura 2.15) è composto da un corpo in alluminio coibentato, dotato di tracciatura, capace di mantenere una temperatura costante, nel range di +/- 1°C, e di un coperchio che su cui sono montate sonde ed attacchi pneumatici per il carico e lo scarico del gas. Le prove eseguibili con questo apparato sono di tipo batch, poiché il materiale viene caricato solo ad inizio prova, ed è stato progettato per realizzare misure della durata di alcune decine di giorni con range di temperatura da 25 a 70°C. Al fine di una corretta esecuzione dell'SHMA, data la necessità di inertizzare lo spazio di testa della prova e di procedere con l'insufflazione di una miscela di Idrogeno e CO<sub>2</sub>, sul coperchio dello strumento sono presenti tre fori che permettono l'ingresso e l'uscita di gas e l'alloggiamento pressostato.

Il serbatoio cilindrico, che funge da digestore, è di 3.76 L e le prove al suo interno possono arrivare ad una pressione massima di 4 bar relativi, per questo motivo sulla testa del dispositivo è presente un quarto foro in cui è alloggiata una valvola di sicurezza che permette lo scarico del gas qualora esso dovesse raggiungere

pressioni troppo elevate. Va inoltre riportato che il valore minimo di pressione relativa misurabile è di circa -0.350 bar come si vedrà in Figura 2.16. Bisogna tuttavia sottolineare che questo non è un problema ai fini del risultato della prova, in quanto il valore di SHMA (pendenza massima della curva) si raggiunge sempre prima del valore di pressione minimo misurato dallo strumento (Figura 2.16). Oltre a ciò, si sono sfruttati 4 agitatori magnetici VELP con range da 0-1'200 rpm e 4 ancorette magnetiche cilindriche da 9.5 x 80 mm per la miscelazione del fango immesso.



Figura 2.15 Apparato in fase di esecuzione della prova.

La misura sul fango proveniente dal reattore di metanogenesi di ENEA di Brasimone (BO) è stata effettuata in data 15 Ottobre 2021, a 55°C, temperatura di lavoro di tale pilota.

Le condizioni operative della prova sono riportate in Tabella 2.10 e possono costituire un riferimento futuro utile ad ENEA per valutare l'attività della biomassa idrogenotrofa.

Tabella 2.10 Condizioni operative prova SHMA.

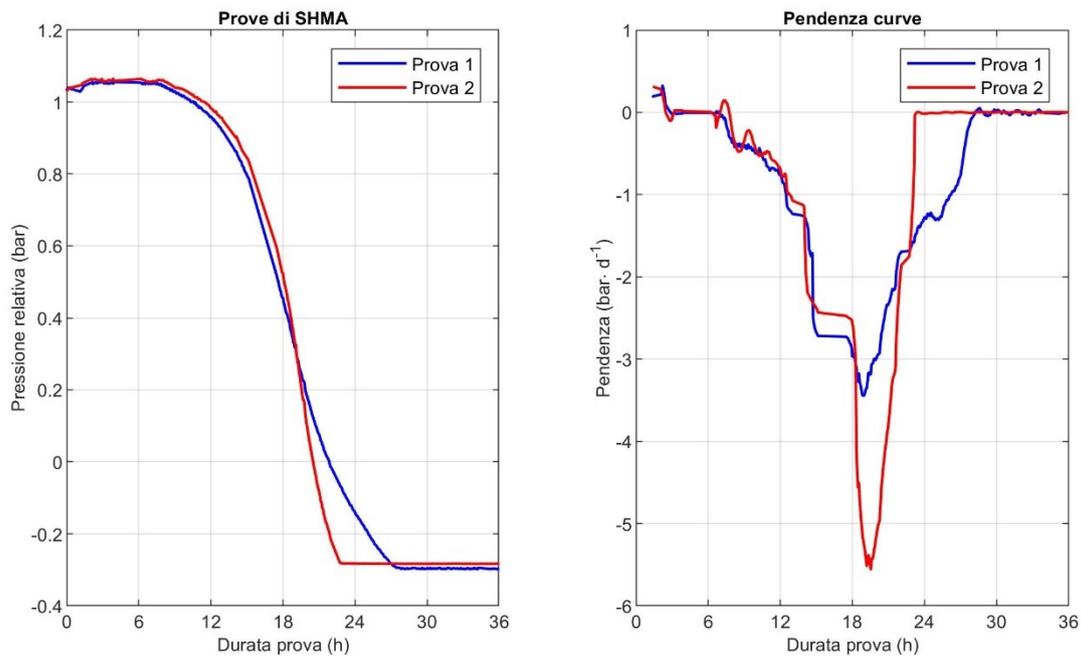
| Parametro                         | Valore | Unità di misura |
|-----------------------------------|--------|-----------------|
| Temperatura $T_{op}$              | 55     | °C              |
| Pressione iniziale relativa $p_0$ | 1      | Bar             |
| Volume liquido                    | 200    | mL              |
| Miscelazione                      | 800    | rpm             |

I risultati e dati di prova sono riportati in Tabella 2.11, le curve di pressione e il rispettivo differenziale in Figura 2.16.

Il fango da provare è stato diluito da 9.44 gSV·L<sup>-1</sup> a 3.74 gSV·L<sup>-1</sup>, al fine di rientrare nell'intervallo mantenuto nella metodica sviluppata dal Politecnico di Milano (2-5 gSV·L<sup>-1</sup>).

**Tabella 2.11 Risultati SHMA inoculo ENEA.**

| Prova SHMA                   | Valore | Unità di misura   |
|------------------------------|--------|---|
| Concentrazione SV            | 3.74   | gSV·L <sup>-1</sup>   |
| P1                           | 3.305  | mL <sub>N</sub> CH <sub>4</sub> ·gSV <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> |
| P2                           | 5.337  | mL <sub>N</sub> CH <sub>4</sub> ·gSV <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> |
| Media                        | 4.231  | mL <sub>N</sub> CH <sub>4</sub> ·gSV <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> |
| Coefficiente Variazione (CV) | 33,2 % | [-]   |



**Figura 2.16 Prova di SHMA inoculo impianto pilota BioUP ENEA.**

## 2.4 Risultati

In questa sezione sono riportati i risultati delle calibrazioni e delle simulazioni effettuate. Il metodo LFT è stato utilizzato per identificare il parametro  $k_{1a}O_2$  per entrambe le configurazioni ed è stato poi utilizzato in tutte le simulazioni riportate.

Vengono riportati come indici di valutazione del modello il *Theil's Inequality Coefficient* ( $U^2$ ) e il MARE (Mean Absolute Relative Error) per quantificare la bontà del modello [27]. Il coefficiente di Theil enfatizza maggiori differenze tra il valore predetto al tempo "i" ( $y_i$ ) e il valore sperimentale sempre al tempo "i"-esimo ( $\hat{y}_i$ ) e si calcola come:

$$U^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^N \hat{y}_i^2} \quad 2.38$$

Il MARE enfatizza invece maggiori differenze rispetto all'errore medio sempre tra valore osservato e valore predetto.

$$MARE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \frac{|\hat{y}_i - y_i|}{\hat{y}_i + \varepsilon} \quad 2.39$$

Dove  $\epsilon$  rappresenta un valore infinitesimo per gestire eventuali  $\hat{y}_i = 0$ .

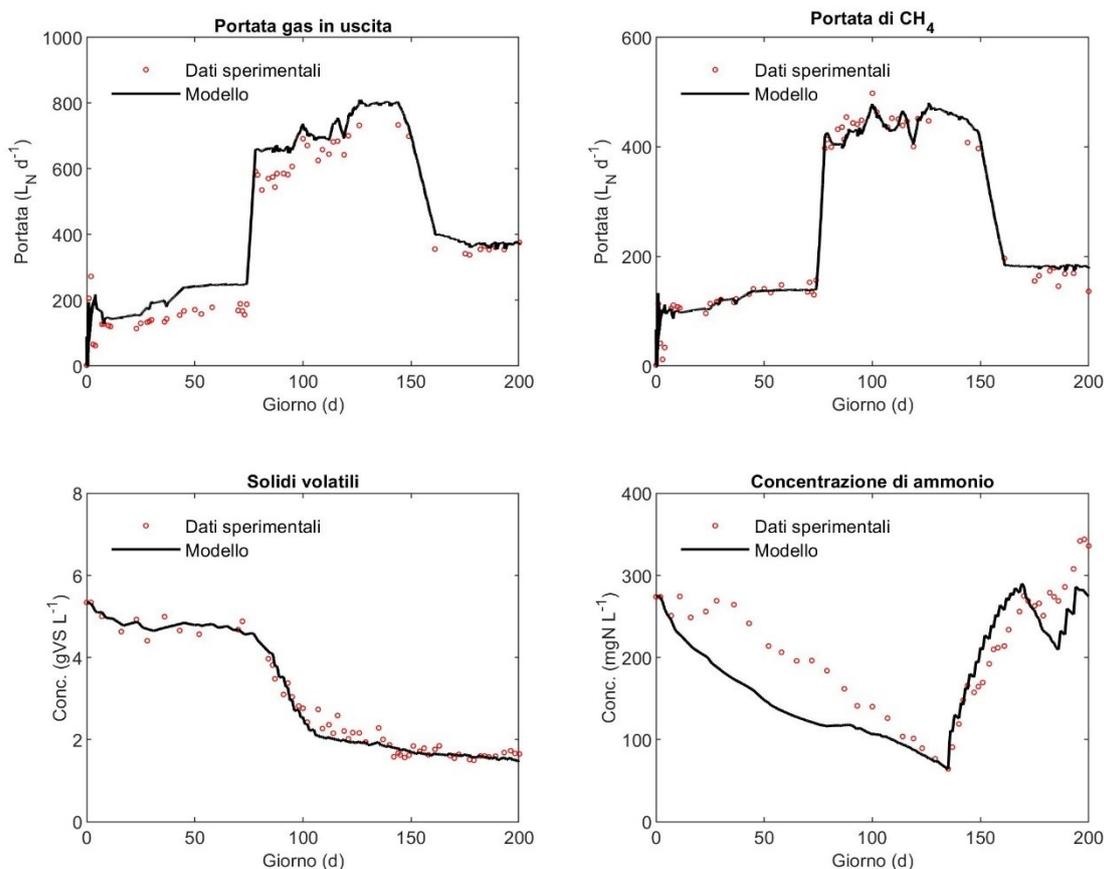
### 2.4.1 Impianto pilota REM2

La calibrazione del coefficiente di trasferimento dell'ossigeno  $k_L a_{O_2}$  ha riportato un valore di un ordine di grandezza maggiore rispetto a quello determinato con prove sperimentali (Tabella 2.12).

**Tabella 2.12 Risultati LFT REM2.**

| Parametro                  | Test in bianco | Identificazione |
|----------------------------|----------------|-----------------|
| $k_L a_{O_2}$ ( $d^{-1}$ ) | 40             | 250             |

In Figura 2.17 sono rappresentati i risultati sull'impianto pilota REM2 e in Tabella 2.13 i valori di TIC e MARE.



**Figura 2.17 Risultati modello di upgrading biologico del biogas REM2.**

**Tabella 2.13 Coefficienti TIC e MARE da calibrazione REM2.**

| Variabile                              | $U^2$ | MARE  |
|--|-------|-------|
| Portata di gas in uscita $q_{gas,out}$ | 0.126 | 0.176 |
| Portata di metano in uscita $q_{ch4}$  | 0.079 | 0.241 |
| Solidi Volatili SV                     | 0.070 | 0.055 |
| Ammonio $NH_4^+$                       | 0.207 | 0.175 |

Si può notare che il modello simula accuratamente i dati sperimentali, per quello che riguarda la portata di metano in uscita e la concentrazione di solidi volatili ( $U^2 < 0.1$ ). La riduzione di concentrazione dei solidi volatili a partire dal giorno 65, è dovuta ad una riduzione dell'HRT del sistema, che ha portato al dilavamento

di una parte della biomassa. Si osservano risultati soddisfacenti anche per la portata complessiva di gas in uscita. Per quanto riguarda la concentrazione di  $\text{NH}_4^+$ , il discostamento iniziale osservato è con ogni probabilità dovuto alla ammonificazione dell'azoto organico presente nell'inoculo, processo che non è stato considerato nel modello di upgrading del biogas. L'incremento della concentrazione a partire dal giorno 140 è dovuto al dosaggio di bicarbonato di ammonio ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ), per ristabilire concentrazioni di azoto congrue con il metabolismo anaerobico.

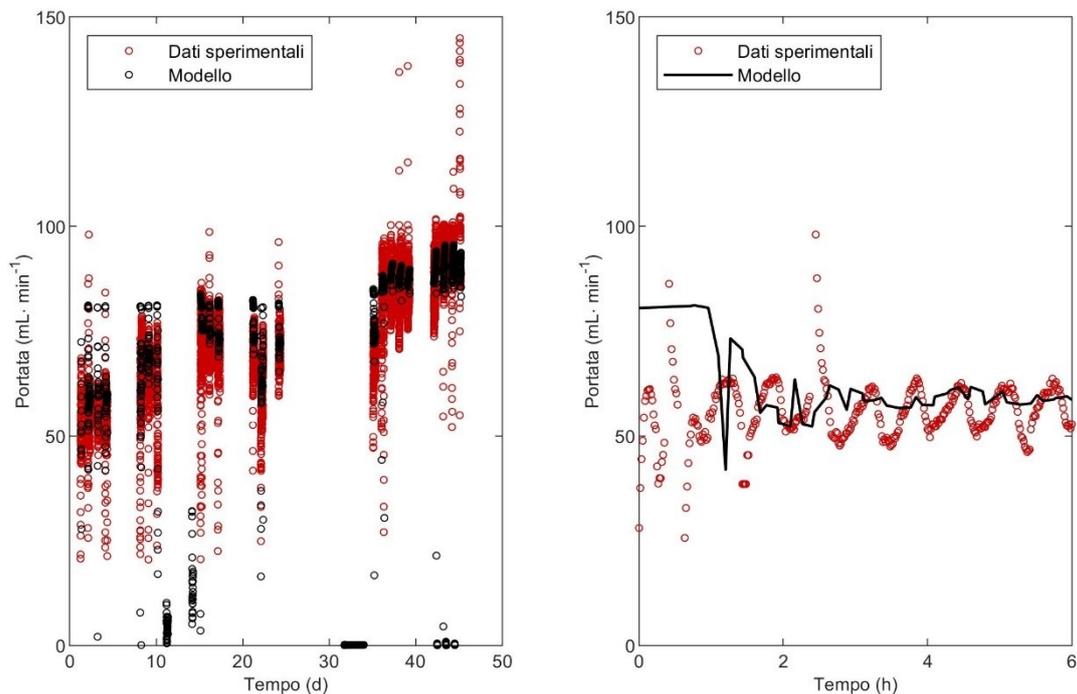
#### 2.4.2 Impianto pilota BioUP ENEA

Anche in questo dataset, la calibrazione riporta un valore di coefficiente di trasferimento dell'ossigeno  $k_L a_{\text{O}_2}$  molto maggiore rispetto a quello determinato con prove sperimentali (Tabella 2.14).

**Tabella 2.14 Risultati LFT pilota ENEA BioUP.**

| Parametro  | Test in bianco | Identificazione |
|--|----------------|-----------------|
| $k_L a_{\text{O}_2}$ con Venturi ( $\text{d}^{-1}$ ) | 50-150         | 1'500           |

In Figura 2.18 sono riportati i risultati della portata complessiva in uscita di gas del reattore ENEA. Nella figura di sinistra è rappresentata la portata complessiva lungo i 50 giorni di sperimentazione. A sinistra è invece rappresentato il dettaglio sulla conduzione di 6 ore. Si può osservare un'iniziale oscillazione della portata di gas dovuta alla regolazione di pressione nello spazio di testa che poi tende ad avvicinarsi al valore medio sperimentale. Questo risultato comporta uno step ulteriore di calibrazione del controllore PID.



**Figura 2.18 Risultati portata in uscita reattore BioUP ENEA.**

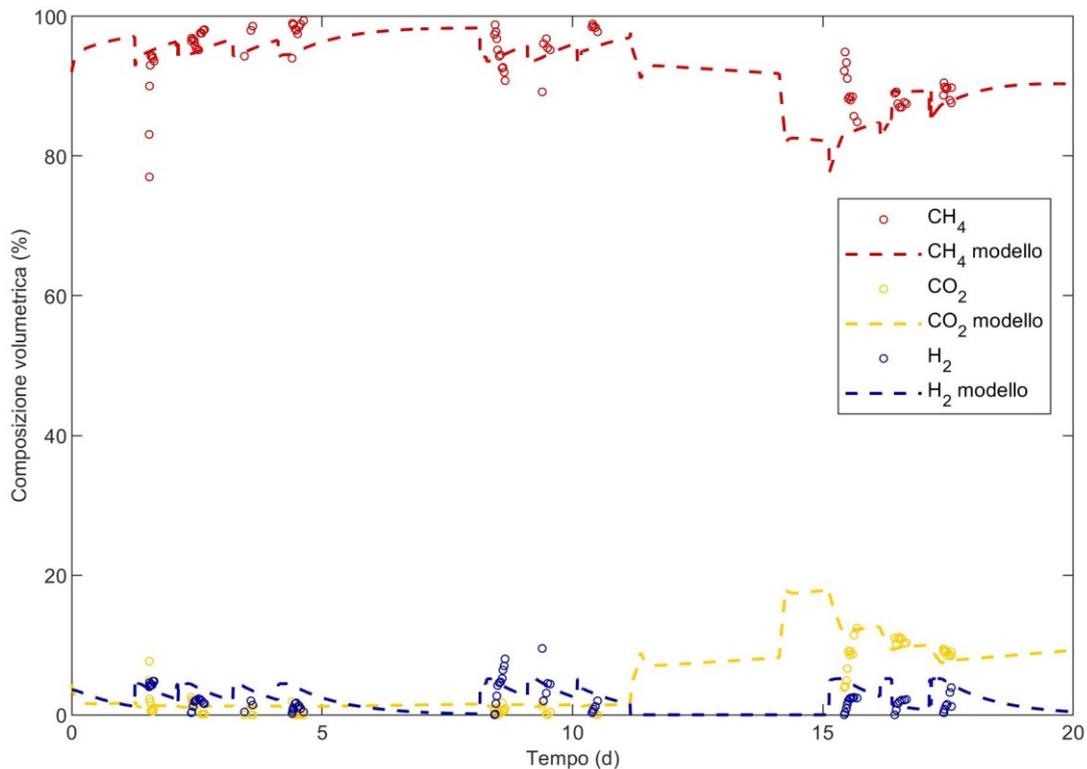


Figura 2.19 Risultati composizione volumetrica del gas in uscita.

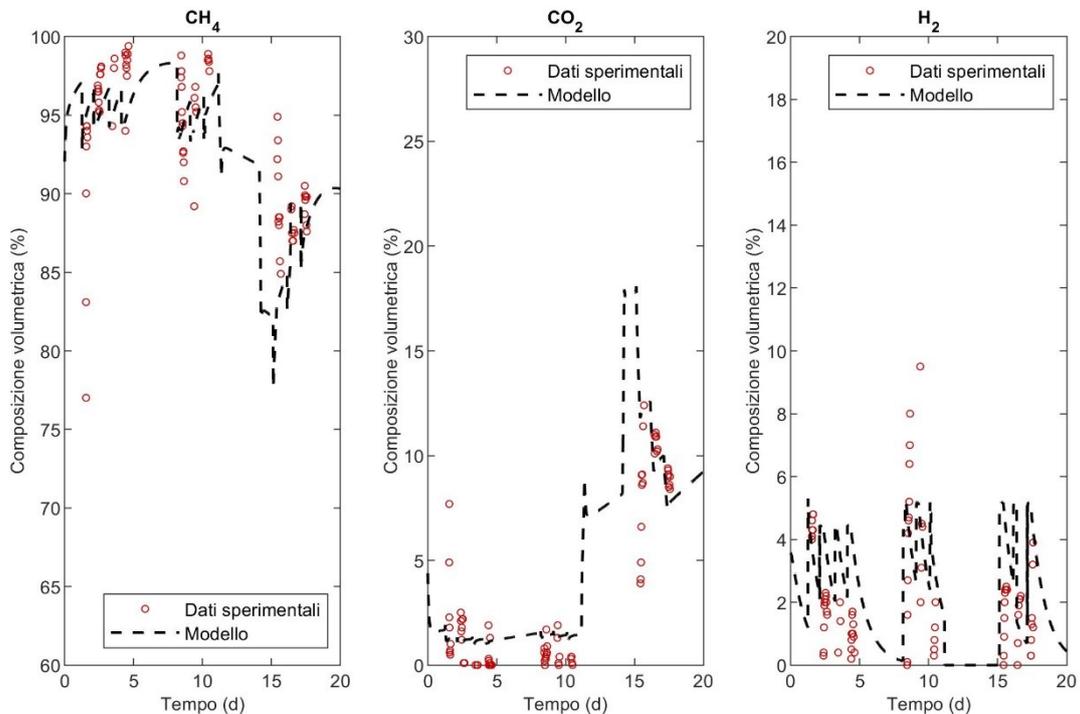


Figura 2.20 Risultati composizione volumetrica del gas in uscita.

Anche in questo caso si può vedere come il modello segua accuratamente i dati sperimentali per quello che riguarda la portata complessiva di gas in uscita (Figura 2.18) e il contenuto volumetrico di metano in uscita

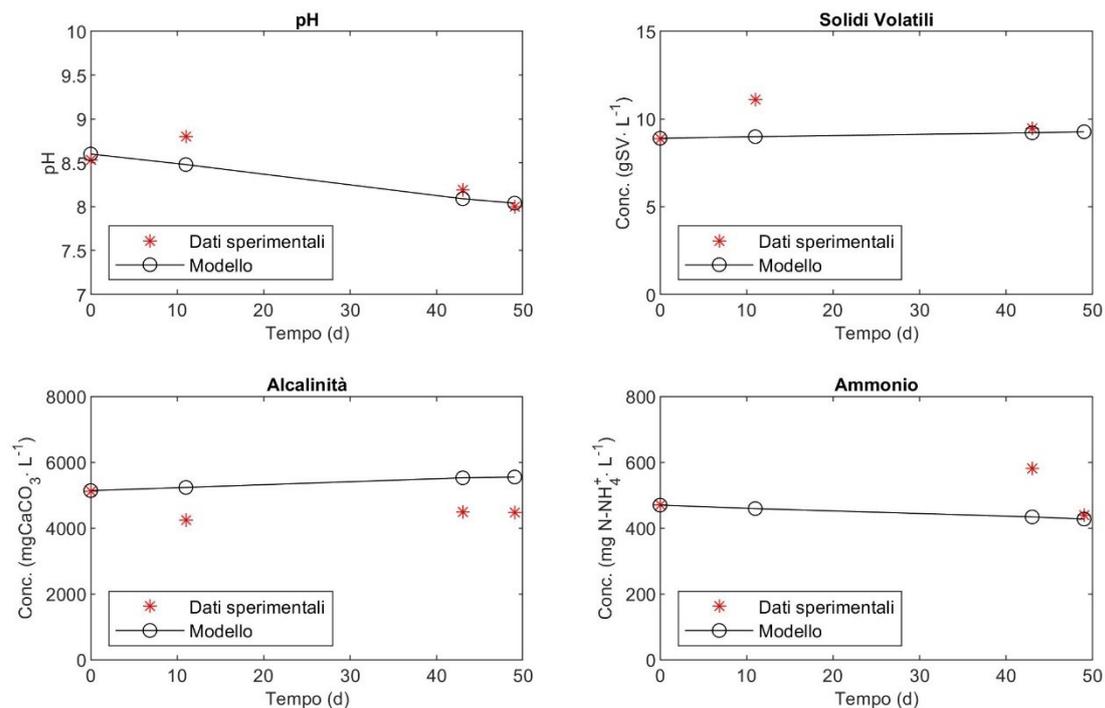
(Figura 2.19 e Figura 2.20). Per quello che riguarda la concentrazione di solidi volatili, ammonio e alcalinità, il modello segue l'andamento medio dell'attività sperimentale (Figura 2.21).

In Tabella 2.15 sono riportati i coefficienti  $U^2$  e MARE per le variabili considerate. Tutte le variabili mostrano valori ottimi di  $U^2$  e MARE ad eccezione del contenuto volumetrico di  $H_2$  e  $CO_2$ .

Nonostante il dataset delle variabili biologiche sia composto da pochi valori vengono comunque riportati i coefficienti  $U^2$  e MARE.

**Tabella 2.15 Coefficienti TIC e MARE da calibrazione pilota BioUP ENEA.**

| Variabile                              | $U^2$ | MARE  |
|--|-------|-------|
| Portata di gas in uscita $q_{gas,out}$ | 0.286 | 0.106 |
| Contenuto $CH_4$ v/v                   | 0.068 | 0.056 |
| Contenuto $CO_2$ v/v                   | 0.909 | 11    |
| Contenuto $H_2$ v/v                    | 0.979 | 0.719 |
| pH                                     | 0.049 | 0.036 |
| Solidi Volatili SV                     | 0.125 | 0.073 |
| Alcalinità                             | 0.195 | 0.235 |
| Ammonio $NH_4^+$                       | 0.170 | 0.094 |



**Figura 2.21 Risultati pilota ENEA BioUP parametri biologici.**

### 3 Conclusioni

Il modello sviluppato, calibrato e validato in OpenModelica per il processo di upgrading in configurazione ex-situ ha riportato buoni risultati in termini di bontà di predizione della portata di gas in uscita e della portata di metano, su entrambe le configurazioni cui è stato applicato, operanti l'uno in mesofilia e l'altro in termofilia. La possibilità di ottenere una buona simulazione del reattore ENEA, anche nell'ipotesi che condizioni fluidodinamiche siano quelle di un CSTR (e non *un bubble column*) è spiegabile in considerazione della presenza di un ricircolo interno importante.

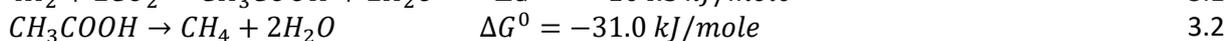
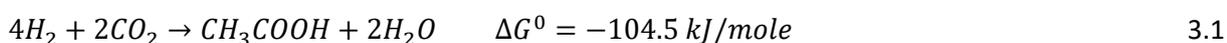
Quello che è stato osservato in entrambe le configurazioni è una differenza alquanto significativa tra il valore del coefficiente di trasferimento gas-liquido dell'idrogeno ottenuto dalla calibrazione ed i valori ricavati sperimentalmente a partire dal coefficiente di trasferimento dell'ossigeno misurato con test in bianco in acqua. La spiegazione di tali differenze è con ogni probabilità da ricercare nelle differenze causate dal tipo di liquido (miscela batterica rispetto ad acqua) e nella approssimazione insita nel derivare in via diretta il coefficiente di trasferimento dell'idrogeno, a partire da quanto osservato con O<sub>2</sub>.

Inoltre, il valore di k<sub>l</sub>a si è dimostrato di un ordine di grandezza superiore nel caso del pilota BioUP ENEA, rispetto al pilota CSTR, per effetto delle diverse geometrie ed altezze e la presenza di sistemi di trasferimento intrinsecamente più efficienti.

L'analisi di sensitività ha mostrato che i parametri da ottimizzare durante la fase di progettazione sono il valore di k<sub>l</sub>a e il carico di idrogeno (HLR).

Come ulteriori punti di sviluppo ed approfondimento futuro possono essere segnalati:

- l'estensione con l'introduzione di altri processi biologici che consumano l'idrogeno disciolto, quali l'*omoacetogenesi*:



- la validazione del modello su altre configurazioni e/o dati sperimentali;
- introduzione di un controllore PID per controllare il pH al valore di progetto desiderato andando a modificare il rapporto di miscela H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

Il modello matematico e la misura sperimentale di SHMA rappresentano strumenti fondamentali a supporto dello sviluppo ed implementazione di questa tecnologia, anche in Italia, consentendo di studiare ed ottimizzare condizioni operative e tecnologiche diverse, sia in fase progettuale che di gestione e monitoraggio.

In termini di prospettive, il piano di transizione ecologica PTE adottato dal Ministero per la Transizione Ecologica nel dicembre 2021 riguarda obiettivi ambiziosi per la penetrazione delle fonti rinnovabili (RES) nella generazione di energia elettrica, con una copertura pari al 72% da RES nel 2030, fino a livelli prossimi al 95-100% nel 2050. Alla luce della natura intermittente e non programmabile di RES come il fotovoltaico, già a partire dal 2030 ci si attende una crescita significativa della quota di elettricità RES in eccesso rispetto ai consumi (soprattutto nelle ore diurne e nei mesi estivi) che, potrebbe essere opportunamente convertita in idrogeno verde da elettrolisi, in una logica di accumulo energetico.

In questo contesto, molti dei siti dove sia presente la digestione anaerobica e la produzione di biogas (depurazione acque reflue e fanghi, FORSU, residui agro-industriali e zootecnici, etc.) potrebbero offrire un ambito di applicazione particolarmente conveniente per la produzione e l'utilizzo di idrogeno in sistemi Power-to-Gas basati su upgrade biologico, traendo vantaggio da:

- la disponibilità di spazi per l'installazione di ulteriore potenza RES, principalmente fotovoltaico;
- la disponibilità di CO<sub>2</sub> per il processo di metanazione e le sinergie con l'impiantistica già presente per l'immissione in rete di biometano, capitalizzando inoltre l'esperienza degli operatori nell'ambito dei processi di conversione energetica per via batterica;
- le possibili sinergie derivanti dal recupero e utilizzo in loco dell'ossigeno co-prodotto dall'elettrolizzatore.

e generando un impatto potenzialmente rilevante a livello nazionale, in quanto la rete integrata di tali siti potrebbe essere esercita come un grande sistema d'accumulo, secondo una logica di sistema.

A tal fine, il modello potrà anche supportare analisi di scenario, a piccola o media/grande scala, in relazione alla dinamica di disponibilità dell'idrogeno da elettrolisi prima citata.

## 4 Riferimenti bibliografici

- [1] Ficara E, Hassam S, Allegrini A, Leva A, Malpei F, Ferretti G. Anaerobic Digestion Models: a Comparative Study. *IFAC Proceedings Volumes* 2012;45:1052–7. <https://doi.org/10.3182/20120215-3-AT-3016.00186>.
- [2] Graef P. Stephen, Andrews F. John. *Stability and Control of Anaerobic Digestion* 1974:19.
- [3] Bernard O, Hadj-Sadok Z, Dochain D, Genovesi A, Steyer J-P. Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process. *Biotechnol Bioeng* 2001;75:424–38. <https://doi.org/10.1002/bit.10036>.
- [4] IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes. Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1). *Water Intelligence Online* 2015;4:9781780403052–9781780403052. <https://doi.org/10.2166/9781780403052>.
- [5] Blumensaat F, Keller J. Modelling of two-stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). *Water Research* 2005;39:171–83. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.024>.
- [6] Lovato G, Alvarado-Morales M, Kovalovszki A, Peparah M, Kougias PG, Rodrigues JAD, et al. In-situ biogas upgrading process: Modeling and simulations aspects. *Bioresource Technology* 2017;245:332–41. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.181>.
- [7] Angelidaki I, Ellegaard L, Ahring BK. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: Focusing on ammonia inhibition. *Biotechnol Bioeng* 1993;42:159–66. <https://doi.org/10.1002/bit.260420203>.
- [8] Dupnock TL, Deshusses MA. Development and validation of a comprehensive model for biotrickling filters upgrading biogas. *Chemical Engineering Journal* 2021;407:126614. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126614>.
- [9] Luo G, Angelidaki I. Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture. *Biotechnol Bioeng* 2012;109:2729–36. <https://doi.org/10.1002/bit.24557>.
- [10] Bassani I, Kougias PG, Treu L, Porté H, Campanaro S, Angelidaki I. Optimization of hydrogen dispersion in thermophilic up-flow reactors for ex situ biogas upgrading. *Bioresource Technology* 2017;234:310–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.055>.
- [11] Kodama T, Goto E, Minoda Y. Determination of dissolved hydrogen concentration and  $kLa_{H_2}$  in submerged culture vessels. *Agricultural and Biological Chemistry* 1976;40:2373–7. <https://doi.org/10.1080/00021369.1976.10862424>.
- [12] Paus A, Andre G, Perrier M, Guiot SR. Liquid-to-Gas Mass Transfer in Anaerobic Processes: Inevitable Transfer Limitations of Methane and Hydrogen in the Biomethanation Process. *Appl Environ Microbiol* 1990;56:1636–44. <https://doi.org/10.1128/aem.56.6.1636-1644.1990>.
- [13] Wilke CR, Chang P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal* 1955;1:264–70. <https://doi.org/10.1002/aic.690010222>.
- [14] Schill N, Van Gulik WM, Voisard D, Von Stockar U. Continuous cultures limited by a gaseous substrate: Development of a simple, unstructured mathematical model and experimental verification with *Methanobacterium thermoautotrophicum*. *Biotechnology and Bioengineering* 1996;51:645–58. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19960920\)51:6<645::AID-BIT4>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19960920)51:6<645::AID-BIT4>3.0.CO;2-H).
- [15] Gujer W, Zehnder AJB. Conversion Processes in Anaerobic Digestion. *Water Science and Technology* 1983;15:127–67. <https://doi.org/10.2166/wst.1983.0164>.
- [16] Pavlostathis SG, Giraldo-Gomez E. Kinetics of anaerobic treatment: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Control* 1991;21:411–90. <https://doi.org/10.1080/10643389109388424>.
- [17] Romli M, Keller J, Lee PL, Greenfield PF. Model prediction and verification of a two-stage high-rate anaerobic wastewater treatment system subjected to shock loads n.d.

- [18] Siegrist H, Vogt D, Garcia-Heras JL, Gujer W. Mathematical Model for Meso- and Thermophilic Anaerobic Sewage Sludge Digestion. *Environ Sci Technol* 2002;36:1113–23. <https://doi.org/10.1021/es010139p>.
- [19] Jähne B, Heinz G, Dietrich W. Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. *J Geophys Res* 1987;92:10767. <https://doi.org/10.1029/JC092iC10p10767>.
- [20] Xing W, Yin M, Lv Q, Hu Y, Liu C, Zhang J. Oxygen Solubility, Diffusion Coefficient, and Solution Viscosity. Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts, Elsevier; 2014, p. 1–31. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00001-X>.
- [21] Rosen C, Vrecco D, Gernaey KV, Pons MN, Jeppsson U. Implementing ADM1 for plant-wide benchmark simulations in Matlab/Simulink. *Water Science and Technology* 2006;54:11–9. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.521>.
- [22] Thamsiriroj T, Murphy JD. Modelling mono-digestion of grass silage in a 2-stage CSTR anaerobic digester using ADM1. *Bioresource Technology* 2011;102:948–59. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.051>.
- [23] Fritzson P, Pop A, Abdelhak K, Ashgar A, Bachmann B, Braun W, et al. The OpenModelica Integrated Environment for Modeling, Simulation, and Model-Based Development. *MIC* 2020;41:241–95. <https://doi.org/10.4173/mic.2020.4.1>.
- [24] Della Bona A, Ferretti G, Ficara E, Malpei F. LFT modelling and identification of anaerobic digestion. *Control Engineering Practice* 2015;36:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.conengprac.2014.11.008>.
- [25] Simpkins A. System Identification: Theory for the User, 2nd Edition (Ljung, L.; 1999) [On the Shelf]. *IEEE Robot Automat Mag* 2012;19:95–6. <https://doi.org/10.1109/MRA.2012.2192817>.
- [26] Coates JD, Coughlan MF, Collieran E. Simple method for the measurement of the hydrogenotrophic methanogenic activity of anaerobic sludges. *Journal of Microbiological Methods* 1996;26:237–46. [https://doi.org/10.1016/0167-7012\(96\)00915-3](https://doi.org/10.1016/0167-7012(96)00915-3).
- [27] Hauduc H, Neumann MB, Muschalla D, Gamerith V, Gillot S, Vanrolleghem PA. Efficiency criteria for environmental model quality assessment: A review and its application to wastewater treatment. *Environmental Modelling & Software* 2015;68:196–204. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2015.02.004>.

## 5 Contributi a convegni:

1. A. Santus, V. Corbellini, M. Trionfini, F. Malpei, G. Ferretti “Ex-situ biological biogas upgrading: modelling and simulation”, SIDISA 20210, XI International Symposium on Environmental Engineering, Torino, 26 giugno 2021 – 2 luglio 2021.
2. A. Santus, V. Corbellini, M. Trionfini, F. Malpei, G. Ferretti “Modelling and parameter identification of ex-situ biological biogas upgrading”, MATHMOD 2022, 10th Vienna International Conference on Mathematical Modelling, Vienna, 27 – 29 Luglio 2022.

## 6 Appendice LFT

In questa sezione verranno riportate a titolo informativo le matrici del modello linearizzato descritto nella sezione 2.2.3.

Definiti i seguenti parametri aggregati:

| <b>d</b>        | <b>a</b>                       | <b>b</b>                        | <b>c</b>                        | <b>p</b>                               | <b>D</b>                                 |
|-----------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|--|
| $\frac{1}{HRT}$ | $\sqrt{\frac{D_{H2}}{D_{O2}}}$ | $\sqrt{\frac{D_{CH4}}{D_{O2}}}$ | $\sqrt{\frac{D_{CO2}}{D_{O2}}}$ | $\frac{10^{-pH}}{10^{-pH} + Ka_{CO2}}$ | $\frac{RT_{op}V}{p_{gas} - p_{gas,h2o}}$ |

Definiti i vettori di ingresso  $\mathbf{u}$ , delle variabili di stato  $\mathbf{x}$  e delle variabili di output  $\mathbf{y}$ :

$$\mathbf{u} = \begin{bmatrix} X_{h2,in} \\ S_{h2,in} \\ S_{ch4,in} \\ S_{IC,in} \\ S_{IN,in} \\ S_{gas,h2,in} \\ S_{gas,ch4,in} \\ S_{gas,co2,in} \\ q_{gas,in} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} X_{h2} \\ S_{h2} \\ S_{ch4} \\ S_{IC} \\ S_{IN} \\ S_{gas,h2} \\ S_{gas,ch4} \\ S_{gas,co2} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{y} = \begin{bmatrix} x_5 \\ q_{gas,out} \\ x_6 \\ x_7 \\ x_8 \end{bmatrix}$$

Definito il vettore dei parametri  $\delta$ :

$$\delta = [Y_{h2} \quad km_{h2} \quad K_{S,h2} \quad k_d \quad k_L a_{O_2}]$$

Il modello presentato può essere riformulato come:

$$\dot{\mathbf{x}} = \begin{bmatrix} -dx_1 + du_1 + w_1 - w_4 \\ -dx_2 + du_2 - w_2 - w_5 \\ -dx_3 + du_3 + w_2 - w_1 - w_6 \\ -dx_4 + du_4 + C_{ch4}(w_1 - w_2) + C_{bac}(w_4 - w_1) - w_7 \\ -dx_5 + du_5 + N_{bac}(w_4 - w_1) \\ \frac{1}{V_{gas}}(\xi_2 - \xi_5 + Vw_5) \\ \frac{1}{V_{gas}}(\xi_3 - \xi_6 + Vw_6) \\ \frac{1}{V_{gas}}(\xi_4 - \xi_7 + Vw_7) \end{bmatrix}, \quad \mathbf{y} = \begin{bmatrix} x_5 \\ u_9 + D \left( \frac{w_5}{16} + \frac{w_6}{64} + w_7 \right) \\ x_6 \\ x_7 \\ x_8 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{w} = \begin{bmatrix} \delta_1 z_1 \\ \delta_2 z_2 \\ \delta_3 z_3 \\ \delta_4 z_4 \\ \delta_5 z_5 \\ \delta_5 z_6 \\ \delta_5 z_7 \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\omega} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \\ x_7 \\ x_8 \\ w_3 \\ w_5 \\ w_6 \\ w_7 \\ u_6 \\ u_7 \\ u_8 \\ u_9 \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\xi} = \begin{bmatrix} \frac{\omega_1 \omega_2^2}{\omega_2^2 + \omega_9} \\ \omega_{16} \omega_{13} \\ \omega_{16} \omega_{14} \\ \omega_{16} \omega_{15} \\ \omega_6 \left[ \omega_{16} + D \left( \frac{\omega_{10}}{16} + \frac{\omega_{11}}{64} + \omega_{12} \right) \right] \\ \omega_7 \left[ \omega_{16} + D \left( \frac{\omega_{10}}{16} + \frac{\omega_{11}}{64} + \omega_{12} \right) \right] \\ \omega_8 \left[ \omega_{16} + D \left( \frac{\omega_{10}}{16} + \frac{\omega_{11}}{64} + \omega_{12} \right) \right] \end{bmatrix}, \quad \mathbf{z} = \begin{bmatrix} w_2 \\ \xi_1 \\ x_2 \\ x_1 \\ a(x_2 - RT_{op} KH_{h_2} x_6) \\ b(x_3 - RT_{op} KH_{ch_4} x_7) \\ c(px_4 - RT_{op} KH_{c_2} x_8) \end{bmatrix}$$

## Curriculum scientifico del gruppo di lavoro



**Prof.ssa Francesca Malpei**

Laureata in Ingegneria Civile al Politecnico di Milano, Dottore di Ricerca, professore ordinario di “Trattamento delle Acque Reflue” dal gennaio 2016.

Membro del Collegio di Dottorato in Ingegneria Sanitaria Ambientale del Politecnico di Milano dal 2005 al 2008 e, dal 2015, del Collegio Docenti del Dottorato di Ingegneria Ambientale e delle Infrastrutture.

E' responsabile scientifico dei laboratori "A.Rozzi" e di Ingegneria Ambientale del Dip.DICA del Politecnico e di "Fabbrica della Bionergia" (Polo di Cremona, Politecnico di Milano), centro di ricerca e trasferimento tecnologico specificamente dedicato ai processi anaerobici.

Le attività di ricerca ed implementazione nell'ambito della digestione anaerobica hanno riguardato, negli ultimi 10 anni, i pretrattamento per aumentare la biodegradabilità anaerobica, ai metodi di misura e valutazione sostenibilità della degradazione anaerobica all'interno di Gruppi di lavoro del Comitato Termotecnico Italiano CTI, l'impiego di bioreattori a membrana anaerobici in ambito industriale, la produzione di bioidrogeno per dark fermentation e la metanazione di CO<sub>2</sub> mediante metanogenesi idrogenotrofa, per processi di upgrade biogas e power to gas.

Co-chair della 5th IWA International Conference on Ecotechnologies for Wastewater Treatment

Milan, Italy - June 21-25, 2021 e membro dei Comitati Scientifici del “13th IWA World Congress on Anaerobic Digestion”, Santiago de Compostela (ES), 25 – 28 June 2013 e “14th IWA World Congress on Anaerobic Digestion”, Vina del Mar, (Chile), 15 – 18 November 2015.

Responsabile scientifico, negli ultimi 7 anni, dei seguenti progetti su bando:

- *PERFORM WATER2030 (2017-2020) Platform for Integrated Operation Research and Management of Public Water towards 2030”, Lombardy Region and EC (Por Fesr 2014-2020 axis 1 action I.1.b.1.3);*
- *POLIS (2016-2017) Studying the bricks of microbial cities: characterization and structural properties of exopolysaccharides and their interaction with proteins and cations in anammox granular sludge EU H2020 – MSCA – IF- 2015*
- *ERA-NET WATER WORKS2014 Biorg4WasteWaterVal+;*
- *H2020-MSCA-IF-2014 MSCA- 661429 (POLIS);*

Autrice di oltre 175 pubblicazioni, Indici bibliometrici (gennaio 2022): 67 pubblicazioni; 1977 citazioni in 1792 articoli; H index: 24; <https://orcid.org/0000-0003-1479-377X>



**Ing. Mirko Trionfini**

Laurea Magistrale in Ingegneria Civile – Civil Engineering con specialistica in Idraulica, presso Politecnico di Milano. Tesi di laurea “Upgrading biologico del biogas con processo ex-situ a scala pilota”.

Assegnista di ricerca (12/2021) – Sviluppo di metodiche per la gestione del processo di upgrading biologico ex-situ. Progetti 1.6 MiSE-ENEA. Accordo di programma sulla ricerca di Sistema Elettrico.



**Dr. Ing. Viola Corbellini**

Laureata in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio al Politecnico di Milano, Dottore di Ricerca, ed esercitatrice del corso di "Trattamento delle Acque Reflue".

E'ricercatrice post-DOC al Politecnico di Milano con borsa di assegnista nell'ambito del progetto PerformWater2030.

Le attività di ricerca riguardano il tema della digestione anaerobica ed in particolare la metanazione di CO<sub>2</sub> mediante metanogenesi idrogenotrofa per processi di upgrade biogas e power to gas, oggetto della tesi di dottorato "Biological H<sub>2</sub>-mediated in-situ biogas upgrading" XXXI ciclo.

Ultimi lavori pubblicati:

- Corbellini, V., Feng, C., Bellucci, M., Catenacci, A., Stella, T., Espinoza-Tofalos, A., and Malpei, F. (2021) Performance Analysis and Microbial Community Evolution of In Situ Biological Biogas Upgrading with Increasing H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Ratio. *Archaea*, **2021**(1), 1–15.
- Corbellini, V., Catenacci, A., and Malpei, F. (2019) Hydrogenotrophic biogas upgrading integrated into WWTPs: Enrichment strategy. *Water Science and Technology*, **79**(4), 759–770.
- Corbellini, V., Ferretti, G., Ficara, E., Leva, A., Malpei, F., and Negri, A. (2019) "Modelling and structure-tailored control of biogas plants fed on agro-food residues" in 2019 18th European Control Conference, ECC 2019.
- Corbellini, V., Kougiyas, P. G., Treu, L., Bassani, I., Malpei, F., and Angelidaki, I. (2018) Hybrid biogas upgrading in a two-stage thermophilic reactor. *Energy Conversion and Management*, **168**.



**Ing. Anna Santus**

Laurea magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio presso Politecnico di Milano. Tesi di laurea "Ex-situ biological biogas upgrading: model implementation".

Attualmente dottoranda di ricerca in esso il Politecnico di Milano, con progetto di tesi "Experimental and modelling study on biological CO<sub>2</sub> reduction to CH<sub>4</sub>