
This is the **published version** of the master thesis:

Tarrida Levy, Marçal [et al.]. *Model matemàtic multifàsic de la biometanització en biofiltres percoladors*. (Universitat Autònoma de Barcelona), 2026 (Enginyeria Biològica i Ambiental)

This version is available at <https://ddd.uab.cat/record/336538>

under the terms of the  license.



Model matemàtic multifàsic de la biometanització en biofiltres percoladors

Marçal Tarrida Levy

MÀSTER EN ENGINYERIA BIOLÒGICA I AMBIENTAL

Tutors: David Gabriel Buguña, Juan Antonio Baeza Labat i
Albert Guisasola Canudas

Febrer 2026

Per a aquest treball s'utilitza com a referència la guia d'autor del [*Chemical Engineering Journal*](#). Exceptuant l'idioma, que està escrit en català i que s'ha afegit un índex.

Informació Suplementaria: Un fitxer addicional (*Informació_Suplementaria_TFM_MTL*) acompanya a aquest document amb figures per l'ajut i suport dels resultats exposats a aquest treball.

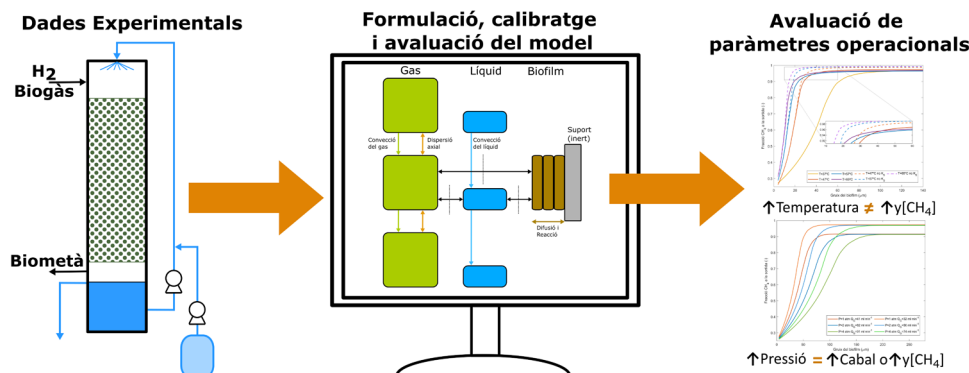
ÍNDEX

<i>Highlights</i>	1
Abstract	1
Nomenclatura	2
1. Introducció	3
2. Materials i Mètodes	5
2.1 Configuració del sistema	5
2.2 Estructura del model	6
2.2.1 Hipòtesis del model	6
2.2.2 Formulació del model.....	8
2.2.3 Paràmetres del model.....	10
2.3 Mètode de càlcul	12
3. Resultats i Discussió	13
3.1 Calibratge i avaluació del model.....	13
3.2 Anàlisi de sensibilitat	18
3.3 Efecte de la temperatura	21
3.4 Efecte de la pressió.....	24
4. Projeccions futures de recerca	27
5. Conclusions	28
Agraïments	28
Referències	29

Highlights

- Calibratge d'un model matemàtic de biometanització en biofiltres percoladors.
- Modelització de la interacció entre biopel·lícula parcialment mullada i líquid de reg.
- L'àrea interfacial, el gruix de biopel·lícula i $\mu_{\max}$ són els paràmetres més sensibles.
- L'augment de temperatura no millora la puresa del gas per pèrdua d'afinitat.
- El model prediu un increment de la productivitat amb l'augment de la pressió.

Graphical Abstract



Abstract

Un model matemàtic que descriu els fenòmens fisicoquímics i biològics de la biometanització en biofiltres percoladors ha estat desenvolupat, calibrat i avaluat a partir de dades experimentals d'un sistema d'escala laboratori. El model considera les principals interaccions entre les tres fases del reactor (gas, líquid i biopel·lícula). A diferència del model de referència que considera dues biopel·lícules diferenciades, el model proposat introdueix el concepte d'una biopel·lícula parcialment mullada en contacte simultani amb ambdues fases, permetent la transferència d'espècies des de la fase líquida. Es va dur a terme una anàlisi de sensibilitat per verificar que la discretització espacial no afecta les sortides del model i per identificar, i posteriorment calibrar, els paràmetres que tinguin més influència en les simulacions. L'àrea interfacial, el gruix de biopel·lícula, la velocitat específica màxima de creixement, la difusivitat i la constant de Henry de l'hidrogen van resultar els paràmetres més sensibles. La incorporació de l'efecte de la temperatura sobre els paràmetres cinètics mostra que, en operar a baixos cabals de gas d'entrada per assolir altes pureses de metà, l'increment de la constant de semisaturació de l'hidrogen amb la temperatura domina el règim operatiu, compensant els beneficis associats a l'augment de la velocitat específica màxima de creixement, donant lloc a un millor rendiment del procés en condicions termòfiles moderades. Finalment, l'efecte de la pressió evidencia que l'augment de la solubilitat de l'hidrogen permet incrementar el cabal de gas tractat o assolir pureses de metà més elevades, tot i existir una limitació en aquest efecte.

Keywords: biogas upgrading, biotrickling filter, biological methanation, mathematical modelling, sensitivity analysis, temperature effects

Nomenclatura

Símbol	Paràmetre
a_i	Superfície interfacial específica del rebliment, $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
A_G	Secció transversal buida del reactor, m^2
$A_{nw}[i]$	Superfície interfacial no mullada del rebliment per a la secció i , m^2
$A_w[i]$	Superfície interfacial mullada del rebliment per a la secció i , m^2
$C_B[i, j, k]$	Concentració del component k a la biopel·lícula a la secció vertical i , i profunditat del biopel·lícula j , g m^{-3}
$C_G[i, k]$	Concentració del component k en el gas a la secció vertical i , g m^{-3}
$C_{gi1}[i, k]$	Concentració del component k en la interfície G-L a la secció vertical i , g m^{-3}
$C_{gi2}[i, k]$	Concentració del component k en la interfície G-B a la secció vertical i , g m^{-3}
$C_L[i, k]$	Concentració del component k en el líquid a la secció vertical i , g m^{-3}
$C_{li}[i, k]$	Concentració del component k en la interfície L-B a la secció vertical i , g m^{-3}
$D[k]$	Coefficient de la difusivitat del component k , $\text{m}^2 \text{h}^{-1}$
D_{ax}	Coefficient de la dispersió axial, $\text{m}^2 \text{h}^{-1}$
$Diam$	Diàmetre intern del reactor, m
dw	Percentatge de biomassa seca a la biopel·lícula, %
f	Fracció mullada de la biopel·lícula
FT	Gruix de la biopel·lícula, m
$H[k]$	Constant de Henry de volatilitat adimensional pel component k
k_G	Coefficient individual de transferència de matèria al gas, m h^{-1}
$k_G a$	Coefficient volumètric de transferència de matèria al gas, h^{-1}
k_L	Coefficient individual de transferència de matèria al líquid, m h^{-1}
$k_L a$	Coefficient volumètric de transferència de matèria al líquid, h^{-1}
K_{s, H_2}	Constant de semi saturació per l'hidrogen, g m^{-3}
K_{s, CO_2}	Constant de semi saturació pel diòxid de carboni, g m^{-3}
L	Alçada del empaquetament de PUF, m
$MW[k]$	Pes molecular del component k , g mol^{-1}
n	Exponent de la cinètica de Moser
nb	Nombre de segments de la biopel·lícula
nvs	Nombre de segments vertical del reactor
$Q_G[i]$	Cabal volumètric de gas a la secció vertical i , $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
$Q_g[i, k]$	Cabal volumètric individual de gas pel component k a la secció vertical i , $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
Q_L	Cabal volumètric de líquid de degoteig, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
Q_E	Cabal volumètric de líquid d'entrada, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
Q_S	Cabal volumètric de líquid de purga, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
R_{max}	Velocitat màxima de consum d' H_2 per volum de biopel·lícula, $\text{g H}_2 \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$
R_B	Velocitat de consum d' H_2 per volum de biopel·lícula, $\text{g H}_2 \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$
V_B	Volum de biopel·lícula al reactor, m^3
V_{bed}	Volum buit del reactor, m^3
V_G	Volum de gas al reactor, m^3
$V_G[i]$	Volum de gas al reactor a la secció i , m^3
V_L	Volum de líquid al reactor, m^3
$V_L[i]$	Volum de líquid al reactor a la secció i , m^3
V_{Res}	Volum de líquid al reservori, m^3
V_T	Volum total del reactor, m^3
X	Concentració de biomassa al BTF, g VSS m^{-3} biopel·lícula
$y[i, k]$	Fracció molar en el gas del component k
$Y_{X/S}$	Rendiment biomassa hidrogen, $\text{g VSS g}^{-1} \text{H}_2$
GRT	Temps de residència del gas, min
δ_1	Alçada del segment i del BTF, m
δ_2	Gruix del segment j de la biopel·lícula, m
ε	Porositat del llit
μ_{max}	Velocitat específica màxima de creixement, d^{-1}
$\rho[k]$	Densitat del component k en el gas, g m^{-3}
ρ_{H_2O}	Densitat de l'aigua, g m^{-3}
$v[k]$	Relació estequiomètrica de la reacció amb l'hidrogen, $\text{g k g}^{-1} \text{H}_2$
φ	"Hold-up" dinàmic de líquid

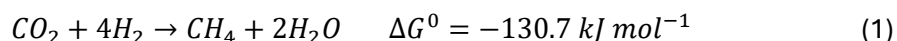
1. Introducció

La dependència energètica d'Europa respecte al gas natural importat ha posat de manifest la vulnerabilitat del sistema energètic actual, especialment en contextos d'inestabilitat geopolítica, amb increments significatius del preu del gas natural durant episodis de manca de subministrament. Paralelament, les polítiques energètiques europees estableixen com a objectiu la neutralitat climàtica l'any 2050, fet que implica una reducció dràstica de les emissions de gasos amb efecte hivernacle i una substitució progressiva dels combustibles fòssils per alternatives renovables [1].

En aquest context, el biogàs produït mitjançant digestió anaeròbia (DA) es presenta com una font renovable amb un elevat potencial de contribució a la transició energètica. No obstant, el biogàs presenta habitualment una composició aproximada del 60% de metà (CH_4) i del 40% de diòxid de carboni (CO_2), fet que en limita el seu ús. El procés de “*biogas upgrading*” permet incrementar la puresa del metà fins a valors superiors al 96–98%, obtenint biometà apte per a la injecció a la xarxa de gas natural o per al seu ús com a combustible en el sector del transport [2].

Actualment, les tecnologies de “*biogas upgrading*” més implantades a escala industrial es basen principalment en processos fisicoquímics, separant el CH_4 i CO_2 , com l'absorció amb aigua o amines, la separació mitjançant membranes o l'adsorció per canvi de pressió. Tot i la seva maduresa tecnològica, aquests processos comparteixen com a limitació principal un elevat consum energètic, associat a les condicions d'operació (altes pressions), o en alguns casos els requeriments de regeneració dels solvents, fet que en pot comprometre la seva sostenibilitat global [2].

Com a alternativa als processos convencionals, la biometanització biològica permet dur a terme el “*biogas upgrading*” mitjançant l'activitat de microorganismes metanògens hidrogenotròfics, que utilitzen el CO_2 com a font de carboni i l'hidrogen (H_2) com a donador d'electrons per a la producció de més metà, Eq.1. Quan l'hidrogen s'obté a partir d'electricitat renovable mitjançant electròlisi, aquest procés s'integra dins del concepte “*Power-to-Gas*” (P2G), facilitant l'emmagatzematge d'energia renovable en forma de gas i contribuint així a la flexibilització del sistema energètic [3].



La biometanització pot dur-se a terme tant en configuracions *in-situ*, mitjançant la injecció directa d' H_2 en digestors anaerobis existents, com en configuracions *ex-situ*, on el biogàs es tracta en un reactor específic. En aquest darrer cas, s'han investigat diverses configuracions, com reactors continus de tanc agitat, reactors de membrana, columnes de bombolleig o biofiltres percoladors. Malgrat les diferències de disseny, tots aquests sistemes comparteixen un repte fonamental: la transferència de massa gas-líquid, especialment limitant en el cas de l' H_2 a causa de la seva baixa solubilitat [3].

Dins d'aquest context, els biofiltres percoladors (“*biotrickling filters*”, BTF) han emergit com una configuració prometedora per a la biometanització, ja que permeten una elevada relació entre el volum de reacció (volum de l'empaquetat de la columna) i volum de líquid, facilitat el transport d' H_2 cap a la biomassa [4]. A més, es tracta d'un tipus de reactor amb un consum energètic relativament baix, atès que no requereixen agitació mecànica, i és una configuració que ja ha estat àmpliament utilitzada en processos de dessulfuració de biogàs [5].

Els BTFs utilitzats per a la biometanització són reactors heterogenis trifàsics, habitualment en forma de columna empaquetada, en els quals coexisteixen tres fases: una fase gasosa, que circula al llarg del reactor; una fase líquida, que s'aporta des de la part superior i permet el subministrament de nutrients; i una biopel·lícula immobilitzada sobre el material d'empaquetament, on té lloc la major part de l'activitat microbiana [4]. En aquests sistemes, la interacció entre les diferents fases i les condicions d'operació exerceixen una influència determinant sobre la transferència de massa i el rendiment global del procés.

Diversos estudis han analitzat l'efecte de les principals variables operatives en BTF per a la biometanització, posant de manifest que un increment de la temperatura, passar de condicions mesòfiles (30-40 °C) a termòfiles (45-65 °C), o de la pressió afavoreix tant la conversió de CO₂ com la productivitat de biometà. En el primer cas, aquest efecte s'associa a una major activitat dels microorganismes metanògens hidrogenotròfics, mentre que en el segon es deu principalment a una millora de la solubilitat de l'hidrogen en la fase líquida [6],[7]. Així mateix, el control del pH i dels àcids grassos volàtils (AGV) és un aspecte clau del procés, ja que l'acumulació d'AGV, degut a l'activitat i creixement no controlats de microorganismes homoacetògens (a causa de baixa temperatura o baix pH en el BTF), pot provocar una disminució del pH a valors inferiors a 6.5 i acabar inhibint l'activitat metanogènica, afectant negativament la puresa i la productivitat del biometà [8]. Aquests efectes es troben sovint relacionats amb la procedència de l'inòcul, on la utilització de cultius de metanògens hidrogenotròfics enriquits redueix la presència de bacteris homoacetògens i metanògens acetoclàstics, minimitzant l'acumulació d'acetat i el risc d'acidificació del medi dins del BTF [5].

Tot i l'interès creixent en l'aplicació dels BTF per a la biometanització, la major part dels models matemàtics desenvolupats fins ara en BTFs se centren en processos de tractament de contaminants gasosos, com l'eliminació de H₂S [9],[10],[11], en tecnologies de "*biogas upgrading*" no biològiques [12],[13], o en la biometanització en un DA tipus RCTA [14]. En relació amb la biometanització en BTF, només s'ha reportat un nombre molt limitat de models específics, entre els quals destaca el model proposat per Dupnock i Deshusses [15], que incorpora fenòmens clau com la reducció del cabal gasós i la dispersió axial. Tanmateix, aquests model presenta limitacions en la descripció de la interacció entre la secció de la biopel·lícula més activa i la fase líquida, la biomassa que produeix la major quantitat de metà no interactua amb el líquid, que és on hi ha components que poden afectar o limitar la productivitat en el BTF. Factor que pot resultar determinant si es vol introduir l'efecte de l'acetat, pH o despreniment de biomassa, i que justifiquen la necessitat de noves formulacions.

L'objectiu principal d'aquest treball és adaptar els models matemàtics existents per a la biometanització en biofiltres percoladors a un model que permeti descriure de manera més explícita la interacció entre una biopel·lícula parcialment mullada i la fase líquida del sistema. El model proposat manté un nivell de complexitat computacional moderat, evitant la introducció de dinàmiques temporals addicionals, i incorpora els principals fenòmens de transferència de massa i reacció rellevants en aquest tipus de reactors. El model es calibra i avalua a partir de dades experimentals disponibles a la bibliografia, es valora la sensibilitat dels paràmetres que l'integren sobre la puresa de metà i s'utilitza posteriorment per analitzar l'efecte de diferents condicions d'operació, temperatura i pressió, per identificar els paràmetres amb major influència sobre el rendiment del procés.

2. Materials i Mètodes

2.1 Configuració del sistema

Per al calibratge i validació del model matemàtic desenvolupat en aquest treball són necessàries dades experimentals d'operació a llarg termini d'un biofiltre percolador per a la biometanització en condicions estacionàries. Atès que no es disposava d'un sistema experimental propi operat sota aquestes condicions, s'han utilitzat les dades experimentals corresponents al sistema de Dupnock i Deshusses [15], que constitueix la base de referència del present estudi.

El sistema de referència considerat en aquest treball correspon a una columna vertical, construïda de PVC, amb un diàmetre intern de 3 cm i una longitud total de 140 cm. Els darrers 40 cm de la columna s'utilitzen com a reservori de líquid, amb un volum aproximat de 350 mL, mentre que el metre superior correspon al llit empaquetat del reactor. Aquest llit està format per escuma de poliuretà de porus obert ("*polyurethane foam*", PUF), tallada en elements cilíndrics, amb una superfície específica de $600 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, que actua com a suport per al creixement de la biopel·lícula.

El gas alimentat al reactor està format per una mescla d'hidrogen i biogàs sintètic, aquest darrer compost per un 60% metà i 40% diòxid de carboni, resultant en una relació volumètrica total de 60:15:25 ($\text{H}_2:\text{CO}_2:\text{CH}_4$), corresponent a una entrada d'hidrogen i diòxid de carboni en relació estequiomètrica (Eq.1). El gas s'introdueix en co-corrent (de dalt a baix) a un cabal volumètric de 41 mL min^{-1} . La fase líquida es recircula des del reservori inferior fins a la part superior del reactor mitjançant una bomba peristàltica, amb un cabal de degoteig de 16 mL min^{-1} . Addicionalment, el medi mineral fresc es subministra de manera contínua a un cabal de 360 mL d^{-1} , amb una composició basada en estudis previs [16]. Un esquema del sistema considerat es mostra a la **Fig. 1A**.

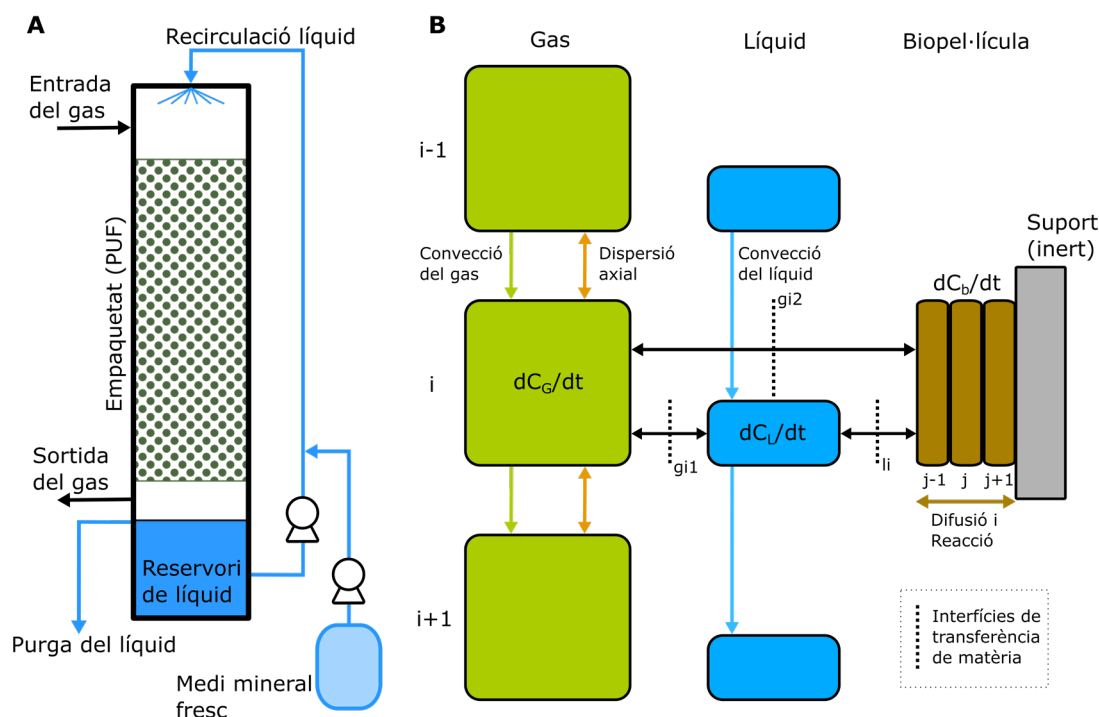


Fig. 1 (A) Diagrama del muntatge experimental. (B) Esquema conceptual del model matemàtic.

El sistema opera sota condicions mesòfiles, a una temperatura de 37 °C, i pressió atmosfèrica, amb un pH controlat al voltant de 7.8 i condicions redox inferiors a -240 mV. La determinació de les concentracions de gasos (H_2 , CO_2 i CH_4) es va realitzar mitjançant cromatografia de gasos amb detector de conductivitat tèrmica (GC-TCD) [15],[16].

2.2 Estructura del model

El model desenvolupat per descriure els processos que tenen lloc en el BTF considera tres fases: gas, líquid i biopel·lícula. Tant la fase gasosa com la líquida circulen en règim de co-corrent. A causa del baix cabal de degoteig del líquid, es considera que la biopel·lícula no es troba completament recoberta de líquid, donant lloc a dues interfícies de transferència de matèria diferenciades: una entre el gas i la biopel·lícula, i una altra entre el líquid i la biopel·lícula.

A diferència del model original proposat per Dupnock i Deshusses [15], que considera biopel·lícules diferenciades en funció de la fase de contacte, en aquesta adaptació s'introdueix el concepte d'una única biopel·lícula parcialment mullada que es troba simultàniament en contacte amb la fase gasosa i la fase líquida (vegeu en la **Fig. 2** una comaprativa). Aquesta aproximació es basa en la hipòtesi de que la quantitat total de superfície de biopel·lícula en contacte amb el líquid es manté constant al llarg del temps, però la localització espacial d'aquesta superfície sobre el material d'empaquetament pot variar de posició en el temps, permetent el reg complet de tota la biopel·lícula. En conseqüència, no es fixa una zona específica de la biopel·lícula com a permanentment mullada, sinó que es defineix una superfície efectiva de contacte amb el líquid mitjançant la fracció mullada de biopel·lícula. Aquest plantejament permet descriure el sistema mitjançant una única biopel·lícula parcialment mullada, connectant la fracció de biopel·lícula predominantment exposada al gas (més activa) amb la fase líquida, facilitant així la incorporació d'espècies rellevants per al procés de biometanització que es troben principalment dissoltes en el líquid [3].

Pel que fa als mecanismes de transport, en la fase gasosa el transport és per advecció i dispersió axial, associada al llarg temps de residència i als gradients de concentracions al llarg del reactor. En la fase líquida, el transport s'assumeix dominat per l'advecció, mentre que en la biopel·lícula el transport dels components té lloc per difusió. La biotransformació associada a la reacció de biometanització (Eq.1) té lloc exclusivament en la biopel·lícula i es descriu mitjançant cinètiques de tipus Monod o Moser. Un esquema conceptual del model es mostra a la **Fig. 1B**.

2.2.1 Hipòtesis del model

Per a la formulació matemàtica del model s'han adoptat les següents hipòtesis:

1. El reactor opera sota condicions isotermes i isobàriques. Es negligeix la generació de calor metabòlica i l'existència de perfils de temperatura, així com la pèrdua de càrrega del gas al travessar el llit empaquetat.
2. El transport axial del gas es descriu assumint un règim de flux pistó, discretitzant el reactor en un nombre finit de segments verticals ("*number of vertical segments*", *nvs*), modelitzats com RCTAs d'igual volum.
3. El cabal volumètric del gas varia al llarg del reactor a conseqüència de la reacció biològica de biometanització (Eq.1), en la qual es produeix una disminució del nombre total de mols gasosos.

4. La dispersió axial en la fase gasosa es descriu mitjançant una expressió equivalent a la llei de Fick, assumint un coeficient de dispersió igual per a tots els components.
5. Els components de la mescla gasosa compleixen el model de gas ideal.
6. La transferència de matèria en les fases gasosa i líquida es descriu mitjançant coeficients de transferència individuals (k_G i k_L), iguals per a tot tipus d'interfície d'intercanvi (gas-líquid, gas-biopel·lícula i líquid-biopel·lícula) i per a tots els components.
7. A les interfícies d'intercanvi es considera equilibri termodinàmic instantani, d'acord amb la llei de Henry i la teoria de la doble pel·lícula, sense acumulació de matèria a la interfície.
8. No es considera activitat biològica a la fase líquida, atesa la baixa concentració de biomassa present en aquesta.
9. No es considera transferència de matèria entre el líquid del reservori i el gas de sortida del reactor.
10. Es considera que tot el material d'empaquetament de PUF es troba recobert de biopel·lícula, el qual presenta un gruix uniforme i una distribució homogènia al llarg de l'alçada del reactor.
11. La biopel·lícula es representa mitjançant una única biopel·lícula parcialment mullada en contacte simultani amb la fase gasosa i la fase líquida, assumint una fracció mullada constant. La **Fig. 2** presenta una comparació esquemàtica d'aquesta aproximació amb models de biopel·lícula utilitzats en estudis previs.
12. No es consideren dinàmiques associades a la biopel·lícula, com ara el creixement de la biomassa o el despreniment.
13. El transport de components dins de la biopel·lícula es descriu mitjançant la llei de Fick i es resol discretitzant la biopel·lícula en un nombre finit de segments (*"number of segments in biofilm"*, nb), cadascun modelitzat com un RCTA.
14. La reacció biològica es descriu mitjançant cinètiques de tipus Monod o Moser, assumint que els paràmetres cinètics són constants en el temps i uniformes a tot el reactor, tant en la posició vertical com en la profunditat de la biopel·lícula.
15. Es negligeix l'adsorció de components sobre el suport sòlid, considerat inert.
16. L'aigua no es considera com una variable d'estat del model, ni en forma d'aigua metabòlica (Eq.1) ni com a humitat del gas. La seva inclusió incrementaria significativament la complexitat del model amb termes difícils d'estimar en absència de dades experimentals específiques. Els resultats obtinguts permeten verificar a posteriori la validesa d'aquesta hipòtesi.

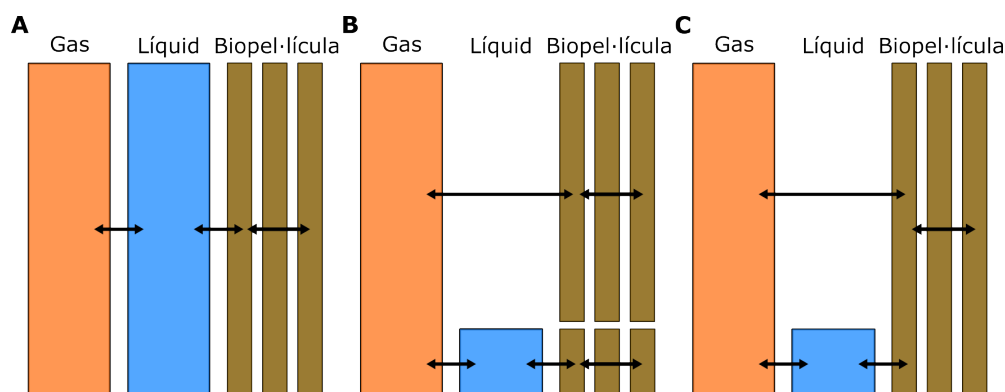


Fig. 2 Comparació entre diferents models amb biopel·lícula mullada o no mullada per a BTFs, (A) [10]^a (B) [9]^a, [11]^a, [15]^b (C) Proposat en aquest treball. ^a Per models de dessulfuració de biogàs i ^b per models de biometanització.

2.2.2 Formulació del model

Les equacions que constitueixen el model es deriven a partir de les hipòtesis descrites a l'apartat 2.2.1 Hipòtesis del model. Els balanços de matèria es formulen per a cada fase i component, considerant una discretització espacial tant al llarg de l'eix del reactor com en la profunditat de la biopel·lícula.

La posició axial al reactor s'indexa mitjançant i , amb $i=1$ corresponent a la part superior i $i=nvs$ a la part inferior del BTF. Les variables d'entrada al reactor i les corresponents al reservori de líquid es denoten respectivament amb els subíndexs ent i res . La discretització de la biopel·lícula s'expressa mitjançant l'índex j , on $j=1$ correspon al gruix de biopel·lícula en contacte amb la interfície i $j=nb$ al gruix en contacte amb el suport. Finalment, l'índex k s'utilitza per identificar els components considerats en el model: $k=1$ per a H_2 , $k=2$ per a CO_2 i $k=3$ per a CH_4 .

2.2.2.1 Balanços de matèria per la fase gasosa

Els balanços de matèria per a la fase gasosa en estat no estacionari es descriuen mitjançant les Eqs.2-4, diferenciant el primer segment, els segments interns i l'últim segment del reactor, respectivament. Les condicions inicials per a la resolució son $C_G=0$ per a $t=0$.

$$\frac{dC_G[1,k]}{dt} = \frac{Q_G[ent] \cdot C_G[ent,k] - Q_G[i] \cdot C_G[i,k] - k_G \cdot A_w[i] \cdot (C_G[i,k] - C_{gi1}[i,k]) - k_G \cdot A_{nw}[i] \cdot (C_G[i,k] - C_{gi2}[i,k]) - D_{ax} \cdot A_G \cdot (C_G[i,k] - C_G[i+1,k]) / \delta_1}{V_G[i]} \quad (2)$$

$$\frac{dC_G[i,k]}{dt} = \frac{Q_G[i-1] \cdot C_G[i-1,k] - Q_G[i] \cdot C_G[i,k] - k_G \cdot A_w[i] \cdot (C_G[i,k] - C_{gi1}[i,k]) - k_G \cdot A_{nw}[i] \cdot (C_G[i,k] - C_{gi2}[i,k]) - D_{ax} \cdot A_G \cdot (2 \cdot C_G[i,k] - C_G[i-1,k] - C_G[i+1,k]) / \delta_1}{V_G[i]} \quad (3)$$

$$\frac{dC_G[nvs,k]}{dt} = \frac{Q_G[i-1] \cdot C_G[i-1,k] - Q_G[i] \cdot C_G[i,k] - k_G \cdot A_w[i] \cdot (C_G[i,k] - C_{gi1}[i,k]) - k_G \cdot A_{nw}[i] \cdot (C_G[i,k] - C_{gi2}[i,k]) - D_{ax} \cdot A_G \cdot (C_G[i,k] - C_G[i-1,k]) / \delta_1}{V_G[i]} \quad (4)$$

2.2.2.2 Balanços de matèria per la fase líquida

Els balanços de matèria en estat no estacionari per a la fase líquida en l'empaquetament i el reservori es descriuen mitjançant les Eq.5 i Eq.6 respectivament. En l'Eq.5 per $i=1$ $C_L[i-1]$ es reemplaça per $C_L[res]$. En l'Eq.6 s'assumeix que el cabal d'entrada és igual que el cabal de purga i $C_L[ent]=0$ per a tots els components. Les condicions inicials per a la resolució son $C_L=0$ per a $t=0$.

$$\frac{dC_L[i,k]}{dt} = \frac{Q_L \cdot (C_L[i-1,k] - C_L[i,k]) + k_G \cdot A_{nw}[i] \cdot (C_G[i,k] - C_{gi1}[i,k]) - k_L \cdot A_w[i] \cdot (C_L[i,k] - C_{li}[i,k])}{V_L[i]} \quad (5)$$

$$\frac{dC_L[res,k]}{dt} = \frac{Q_L \cdot C_L[nvs,k] + Q_E \cdot C_L[ent,k] - Q_L \cdot C_L[res,k] - Q_S \cdot C_L[res,k]}{V_{Res}} \quad (6)$$

2.2.2.3 Balanços de matèria per la biopel·lícula

Les Eqs.7-9 descriuen els balanços de matèria en estat no estacionari a la biopel·lícula, diferenciant la secció del gruix en contacte amb les interfícies, les capes internes i secció en contacte amb el suport, respectivament. A la interfície amb el suport sòlid ($z=FT$) s'imposa una condició de no flux difusiu, $\frac{\partial C_B[i,j]}{\partial z}(z=FT) = 0$. En la formulació discretitzada, aquesta condició es tradueix en la igualtat aproximada entre les concentracions de les dos darreres seccions de la biopel·lícula, $C_B[i, nb-1, k] \approx C_B[i, nb, k]$. Les condicions inicials per a la resolució son per $C_B=0$ a $t=0$.

$$\frac{dC_B[i,1,k]}{dt} = \frac{D[k] \cdot A_w[i] \cdot (C_{li}[i,k] - C_B[i,j,k]) + D[k] \cdot A_{nw}[i] \cdot (C_{gi2}[i,k]/H[k] - C_B[i,j,k])}{(A_w[i] + A_{nw}[i]) \cdot \delta_2^2} - \frac{D[k] \cdot (C_B[i,j,k] - C_B[i,j+1,k])}{\delta_2^2} - R_B[i,j] \cdot v[k] \quad (7)$$

$$\frac{dC_B[i,j,k]}{dt} = \frac{D[k] \cdot (C_B[i,j-1,k] - 2 \cdot C_B[i,j,k] + C_B[i,j+1,k])}{\delta_2^2} - R_B[i,j] \cdot v[k] \quad (8)$$

$$\frac{dC_B[i,nb,k]}{dt} = \frac{D[k] \cdot (C_B[i,j-1,k] - C_B[i,j,k])}{\delta_2^2} - R_B[i,j] \cdot v[k] \quad (9)$$

2.2.2.4 Balanços a les interfícies

Les concentracions a les interfícies s'obtenen a partir de balanços de matèria estacionaris, assumint equilibri local i teoria de la doble pel·lícula. Les Eqs.10-12 corresponen respectivament a les interfícies gas-líquid, gas-biopel·lícula i líquid-biopel·lícula.

$$C_{gi1}[i,k] = \frac{k_G \cdot C_G[i,k] + k_L \cdot C_L[i,k]}{k_G + \frac{k_L}{H[k]}} \quad (10)$$

$$C_{gi2}[i,k] = \frac{k_G \cdot C_G[i,k] + \frac{D[k]}{\delta_2} \cdot C_B[i,1,k]}{k_G + \frac{D[k]}{\delta_2 \cdot H[k]}} \quad (11)$$

$$C_{li}[i,k] = \frac{k_L \cdot C_L[i,k] + \frac{D[k]}{\delta_2} \cdot C_B[i,1,k]}{k_L + \frac{D[k]}{\delta_2}} \quad (12)$$

2.2.2.5 Reducció del cabal volumètric

La reducció del cabal volumètric de gas al llarg del biofiltre percolador es deu a la disminució del nombre total de mols gasosos associada a la reacció de biometanització (Eq.1). El cabal volumètric total de gas a cada segment es calcula com la suma dels cabals volumètrics parcials de cada component (Eq.13). Els quals es determinen tenint en compte el cabal volumètric del segment superior (entrada per $i=1$) i es corregeixen sostraint el volum equivalent als fluxos de massa transferits cap al líquid, la biopel·lícula i per dispersió axial, Eq.14 per $i=1$, Eq.16 per $i=nvs$ i Eq.15 per la resta de segments.

$$Q_G[i] = \sum Q_g[i, k] \quad (13)$$

$$Q_g[1, k] = Q_G[ent] \cdot y[ent, k] - \frac{k_G \cdot A_w[i] \cdot (C_G[i, k] - C_{gi1}[i, k])}{\rho[k]} - \frac{-k_G \cdot A_{nw}[i] \cdot (C_G[i, k] - C_{gi2}[i, k]) - D_{ax} \cdot A_G \cdot (C_G[i, k] - C_G[i+1, k]) / \delta_1}{\rho[k]} \quad (14)$$

$$Q_g[i, k] = Q_g[i-1, k] - \frac{k_G \cdot A_w[i] \cdot (C_G[i, k] - C_{gi1}[i, k])}{\rho[k]} - \frac{-k_G \cdot A_{nw}[i] \cdot (C_G[i, k] - C_{gi2}[i, k]) - D_{ax} \cdot A_G \cdot (2 \cdot C_G[i, k] - C_G[i-1, k] - C_G[i+1, k]) / \delta_1}{\rho[k]} \quad (15)$$

$$Q_g[nvs, k] = Q_g[i-1, k] - \frac{k_G \cdot A_w[i] \cdot (C_G[i, k] - C_{gi1}[i, k])}{\rho[k]} - \frac{-k_G \cdot A_{nw}[i] \cdot (C_G[i, k] - C_{gi2}[i, k]) - D_{ax} \cdot A_G \cdot (C_G[i, k] - C_G[i-1, k]) / \delta_1}{\rho[k]} \quad (16)$$

2.2.2.6 Cinètiques microbianes

Les equacions 17 i 18 descriuen les cinètiques microbianes de consum d'hidrogen associades a l'activitat de metanògens hidrogenotròfics immobilitzats a la biopel·lícula. En funció de la formulació cinètica adoptada, la Eq.17 correspon a una cinètica de tipus Monod doble respecte a l'hidrogen i el diòxid de carboni [17], mentre que la Eq.18 correspon a una cinètica de tipus Moser respecte a l'hidrogen i de tipus Monod respecte al diòxid de carboni. Aquesta darrera formulació ha estat proposada com una cinètica adequada per a cultius de metanògens hidrogenotròfics enriquits [18], on R_{max} i K_{S, H_2} depenen de la temperatura.

$$R_B[i, j] = R_{max} \cdot \left(\frac{C_B[i, j, 1]}{K_{S, H_2} + C_B[i, j, 1]} \right) \cdot \left(\frac{C_B[i, j, 2]}{K_{S, CO_2} + C_B[i, j, 2]} \right) \quad (17)$$

$$R_B[i, j] = R_{max} \cdot \left(\frac{C_B[i, j, 1]^n}{K_{S, H_2} + C_B[i, j, 1]^n} \right) \cdot \left(\frac{C_B[i, j, 2]}{K_{S, CO_2} + C_B[i, j, 2]} \right) \quad (18)$$

2.2.3 Paràmetres del model

En aquest apartat es recullen els valors dels paràmetres utilitzats en les diferents simulacions del model. A la **Taula 1** es presenten els paràmetres relacionats amb la configuració geomètrica del sistema (apartat 2.1 Configuració del sistema), el repartiment de volums entre fases, i la discretització. Cal destacar que els valors del “hold-up” dinàmic del líquid i de la fracció mullada de la biopel·lícula corresponen al cabal de degoteig concret utilitzat durant l'operació experimental. Els valors de nvs i nb han estat seleccionats a partir d'un anàlisi de sensibilitat (apartat 3.2 Anàlisi de sensibilitat), mentre que FT constitueix un dels paràmetres d'ajust del model (apartat 3.1 Calibratge i avaluació del model).

A la **Taula 2** es presenten els paràmetres associats als fenòmens de transport i a les propietats fisicoquímiques utilitzats al model. Els coeficients de transferència de matèria individuals, k_G i k_L , s'han obtingut a partir de k_{Ga} i k_{La} , dividint-los entre a_i , i els seus valors corresponen als cabals d'operació. Així mateix, tant les difusivitats moleculars com les constants de Henry s'han calculat a la temperatura d'operació del sistema.

Taula 1 Valor dels paràmetres de les dimensions del muntatge, repartiment entre fases i discretització

Paràmetre	Valor	Referència
L	1 m	[15]
$Diam$	0.03 m	[15]
nvs	10	Aquest estudi
nb	40	Aquest estudi
FT	80 m	Aquest estudi
a_i	$600 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$	[15]
ε	0.97	[19]
φ	7%	[15]
f	20%	[15]
V_T	$L \cdot \pi \cdot 0.25 \cdot Diam^2$	
V_{bed}	$V_T \cdot \varepsilon$	
V_L	$V_{bed} \cdot \varphi$	
V_B	$V_T \cdot a_i \cdot FT$	
V_G	$V_{bed} - V_L - V_B$	
$V_G[i]$	V_G/nvs	
$V_L[i]$	V_L/nvs	
δ_1	L/nvs	
A_G	$\pi \cdot 0.25 \cdot Diam^2 \cdot \varepsilon$	
$A_{nw}[i]$	$\frac{V_T \cdot a_i \cdot (1-f)}{nvs}$	
$A_w[i]$	$\frac{V_T \cdot a_i \cdot f}{nvs}$	
δ_2	FT/nb	

Taula 2 Valor dels paràmetres pels fenòmens de transport i propietats fisicoquímiques

Paràmetre	Valor	Referència
$k_G a$	60 h^{-1}	[15]
$k_L a$	4.3 h^{-1}	[15]
D_{ax}	$0.1 \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$	[15],[20]
$D[H_2]$	$2.85 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ (a 37°C)	[21]
$D[CO_2]$	$0.94 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ (a 37°C)	[21]
$D[CH_4]$	$1.38 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ (a 37°C)	[21]
$H[H_2]$	55.8 (a 37°C)	[22]
$H[CO_2]$	1.60 (a 37°C)	[22]
$H[CH_4]$	35.5 (a 37°C)	[22]
$MW[H_2]$	2 g mol^{-1}	
$MW[CO_2]$	44 g mol^{-1}	
$MW[CH_4]$	16 g mol^{-1}	
$\rho[k]$	$\frac{1000 \cdot MW[k] \cdot P}{0.082 \cdot T}$	Gas ideal
ρ_{H_2O}	1000 g m^{-3}	[20]

A la **Taula 3** es presenten els paràmetres associats a la biopel·lícula i a les cinètiques microbianes del model. Els paràmetres μ_{max} , X i K_{S,H_2} han estat ajustats durant el calibratge del model (apartat 3.1 Calibratge i avaluació del model). El valor de K_{S,CO_2} s'ha fixat d'acord amb el valor reportat per [15], ja que aquest paràmetre ha mostrat una nul·la sensibilitat sobre les sortides del model, tal com es discuteix a l'apartat 3.2 Anàlisi de sensibilitat. La concentració de biomassa activa a la biopel·lícula, X , s'ha estimat assumint que la biopel·lícula presenta una densitat equivalent a la de l'aigua.

Taula 3 Valor dels paràmetres de les cinètiques microbianes

Paràmetre	Valor	Referència
μ_{max}	0.34 d^{-1}	Aquest estudi
K_{S,H_2}	$0.02 \text{ g H}_2 \text{ m}^{-3}$	Aquest estudi
K_{S,CO_2}	$0.02 \text{ g CO}_2 \text{ m}^{-3}$	[15]
$Y_{X/S}$	$0.43 \text{ g VSS g}^{-1} \text{ H}_2$	[15],[23]
dw	15%	[24]
X	$\rho_{H_2O} \cdot dw$	
R_{max}	$\frac{\mu_{max} \cdot X}{24 \cdot Y_{X/S}}$	Equació 19

A la **Taula 4** es recullen els paràmetres d'operació del BTF utilitzats per reproduir les condicions experimentals emprades en el calibratge i l'avaluació del model.

Taula 4 Valor dels paràmetres d'operació

Paràmetre	Valor	Referència
$Q_G[ent]$	41 mL min ⁻¹	[15]
Q_L	16 mL min ⁻¹	[15]
Q_E i Q_S	360 mL d ⁻¹	[15]
$y[ent, H_2]$	0.6	[15]
$y[ent, CO_2]$	0.15	[15]
$y[ent, CH_4]$	0.25	[15]
$C_G[ent, k]$	$y[ent, k] \cdot \rho[k]$	

A la **Taula 5** es recullen els paràmetres trobats per Fachal-Suarez et al. [18], amb els valors cinètics per un cultiu hidrogenotròfic metanogènic enriquit en funció de la temperatura.

Taula 5 Valors dels paràmetres cinètics en funció de la temperatura trobats per Fachal-Suarez et al. [18].
Les unitats de K_{S,H_2} es reajusten en la integració amb el model.

Temperatura (°C)	q_{max} (g H ₂ kgVSS ⁻¹ d ⁻¹)	K_{S,H_2} (mmol ⁿ L ⁻ⁿ)	n (-)
37	376	$1.95 \cdot 10^{-4}$	2.38
47	850	$2.73 \cdot 10^{-4}$	2.66
57	1230	$3.48 \cdot 10^{-4}$	2.94
65	1546	$4.23 \cdot 10^{-4}$	2.90

2.3 Mètode de càlcul

El sistema d'equacions diferencials ordinàries (EDOs) obtingut es va resoldre amb MATLAB [25], emprant la funció pròpia *ode15s*, un “solver” de pas i ordre variables basat en fórmules de diferenciació numèrica d'ordres 1 a 5, recomanat per a sistemes rígids (“stiff”). Es van considerar altres “solvers”, com *ode23s*, però es van descartar per requerir temps de simulació més elevats sense generar canvis significatius en les variables de sortida (dades no mostrades). Les toleràncies d'error absolut i relatiu es van fixar en 10⁻⁸.

Per reduir el temps de simulació derivat de la discretització de la biopel·lícula, la resolució de les EDOs es va realitzar en dos passos. Primer, amb una discretització inicial de nb=10, es va aconseguir resoldre el sistema d'EDOs, tot i que amb resolució insuficient dins de la biopel·lícula. A continuació, es van interpolar linealment les concentracions per a la discretització final desitjada (per exemple, nb=40), utilitzant aquests valors com a condicions inicials per a la resolució definitiva de les EDOs amb la precisió adequada. Aquest procediment no altera la solució final del sistema, sinó que únicament accelera la convergència numèrica cap a l'estat estacionari. Els temps de simulació reportats a l'apartat 3. Resultats i Discussió corresponen a l'execució del model en un ordinador amb CPU i7-8700, 3.2 GHz i 16 GB de RAM, utilitzant MATLAB versió 2024b.

Després de cada simulació, es va comprovar que el sistema hagués assolit l'estat estacionari, és a dir, que totes les concentracions dins del BTF no variessin amb el temps. A més, el codi del model inclou una rutina de verificació del balanç global de matèria, calculant l'aigua produïda amb la producció de metà, amb les entrades i sortides assegurant que la diferència sigui nul·la. Per al cas de calibratge, l'aigua produïda va ser de 0.49 g/h, corresponent aproximadament al 3 % de l'aigua d'entrada, validant així la suposició 16 de l'apartat 2.2.1 Hipòtesis del model. Finalment, es va verificar el perfil de velocitats de reacció dins de la biopel·lícula per assegurar que cap zona romangués inactiva (vegeu apartat 3.1 Calibratge i avaluació del model).

3. Resultats i Discussió

3.1 Calibratge i avaluació del model

Per al calibratge del model, es van comparar els resultats de múltiples simulacions numèriques amb les dades experimentals reportades per Dupnock i Deshusses [15], variant els principals paràmetres cinètics del procés ($R_{\max}$, FT i K_{S,H_2}). El paràmetre K_{S,CO_2} no es va incloure en el procés de calibratge, atès que l'anàlisi de sensibilitat va mostrar una influència nul·la sobre les variables de sortida del model, i es va mantenir el valor reportat a l'article original (vegeu apartat 3.2 Anàlisi de sensibilitat).

Com a primer pas, el calibratge es va abordar considerant exclusivament la fracció molar de metà a la sortida del BTF a l'estat estacionari ($y[CH_4]=0.9$ a 1 m de longitud), amb l'objectiu d'identificar regions de l'espai de paràmetres capaces de reproduir la puresa experimental de metà, abans d'incorporar altres valors experimentals addicionals per a afinar el calibratge del model.

Per a cada valor de K_{S,H_2} , es van explorar amplis rangs de $R_{\max}$ i FT, ajustant el nombre de segments de la biopel·lícula (nb) per tal de mantenir constant el gruix de discretització (δ_2) tal com es discuteix a l'apartat 3.2 Anàlisi de sensibilitat, vegeu a **Fig. S1** un exemple de mal ajust. Els resultats obtinguts mostren que existeixen múltiples combinacions de $R_{\max}$ i FT que condueixen a la mateixa fracció molar de metà a la sortida del reactor, tal com es representa a la **Fig. 3**.

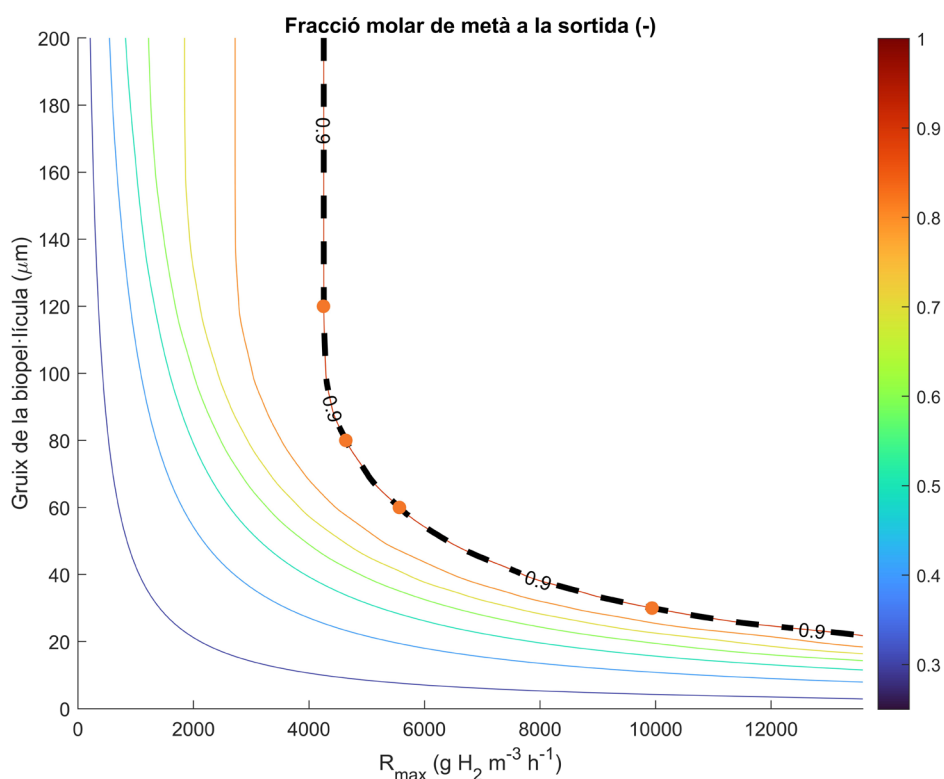


Fig. 3 Resultats de les simulacions per múltiples combinacions de valors de $R_{\max}$ i FT per a $K_{S,H_2}=0.02\ g\ H_2/m^3$. On (---) és la corba sobre els valors de la concentració de metà experimentals a la sortida i (●) són les 4 combinacions seleccionades; FT=120 μm i $R_{\max}=4250\ g\ H_2\ m^{-3}\ h^{-1}$, FT=80 μm i $R_{\max}=4650\ g\ H_2\ m^{-3}\ h^{-1}$, FT=60 μm i $R_{\max}=5550\ g\ H_2\ m^{-3}\ h^{-1}$, i FT=30 μm i $R_{\max}=9950\ g\ H_2\ m^{-3}\ h^{-1}$.

El cribratge dels paràmetres cinètics mostra l'existència de múltiples combinacions de FT i $R_{\max}$ que, per a un valor donat de K_{S,H_2} , reproduïxen la fracció molar experimental de metà a la sortida del reactor. Les corbes d'ajust obtingudes per valors de K_{S,H_2} iguals a 0.002 i 0.2 g H_2 m⁻³ es presenten a la informació suplementària (**Fig. S2** i **Fig. S3**). Tot i això, K_{S,H_2} es manté al valor reportat per [15], atès que es tracta d'un paràmetre amb baixa sensibilitat sobre les variables de sortida del model (vegeu 3.2 Anàlisi de sensibilitat) i que es troba dins del rang i ordre de magnitud més àmpliament reportats a la bibliografia [26],[27],[28]. A més, el valor adoptat és coherent amb els paràmetres cinètics obtinguts per Fachal-Suarez et al. [18], fet que facilita la posterior implementació de la dependència amb la temperatura a l'apartat 3.3 Efecte de la temperatura.

L'anàlisi de la corba $R_{\max}$ -FT corresponent a $y[CH_4]=0.9$ (**Fig. 3**) revela l'existència d'una asymptota vertical aproximadament a $R_{\max} \simeq 4250$ g H_2 m⁻³ h⁻¹, a partir de la qual l'increment del gruix de la biopel·lícula no comporta cap variació apreciable en la concentració de metà a la sortida del reactor. Aquest comportament s'associa a la limitada penetració de l'hidrogen en la biopel·lícula, derivada de la seva elevada hidrofobicitat, que provoca l'aparició de zones de biomassa inactiva en les capes més profundes de la biopel·lícula. Aquest fenomen implica una pèrdua de sensibilitat del model respecte al paràmetre FT, i fa que aquestes combinacions de paràmetres siguin incompatibles amb un calibratge fiable del gruix de la biopel·lícula.

De manera anàloga, per valors elevats de $R_{\max}$ (superiors aproximadament a 11000 g H_2 m⁻³ h⁻¹), la sensibilitat del model respecte a $R_{\max}$ disminueix mentre augmenta la dependència amb FT, generant de nou una manca de fiabilitat en el calibratge dels paràmetres. Per aquests motius, aquestes regions de l'espai de paràmetres es descarten com a solucions candidates per al calibratge del model.

De les múltiples combinacions de $R_{\max}$ i FT que, mitjançant les simulacions del model, reproduïxen la concentració experimental de metà a la sortida del reactor, se seleccionen quatre parelles representatives de diferents regions de sensibilitat de la corba d'ajust (**Fig. 3**): FT=120 µm i $R_{\max}=4250$ g H_2 m⁻³ h⁻¹, FT=80 µm i $R_{\max}=4650$ g H_2 m⁻³ h⁻¹, FT=60 µm i $R_{\max}=5550$ g H_2 m⁻³ h⁻¹, i FT=30 µm i $R_{\max}=9950$ g H_2 m⁻³ h⁻¹. El conjunt de parelles de valors ($R_{\max}$ -FT) segueixen la tendència que caldria esperar en un sistema biològic, on gruixos de biopel·lícula més prims requereixen més velocitat de consum per m³ de biopel·lícula en comparació als gruixos més gruixuts, ja que disposen de menys volum per a fer la mateixa producció de metà que resulta en una major velocitat de consum volumètrica. Per a aquestes combinacions, es comparen les prediccions del model amb els perfils experimentals de les concentracions d' H_2 i CH_4 al gas, la concentració d' H_2 al líquid i el cabal de gas al llarg del reactor [15]. Ja que són les úniques variables mesurades que es disposen per dur a terme el calibratge i validació del model (**Fig. 4**).

Per a les quatre combinacions analitzades, el model mostra una bona concordança amb les dades experimentals a la sortida del BTF, tot i que es detecten diferències significatives en alguns dels perfils al llarg del reactor. En particular, les combinacions corresponents a FT=120 µm i $R_{\max}=4250$ g H_2 m⁻³ h⁻¹, i a FT=80 µm i $R_{\max}=4650$ g H_2 m⁻³ h⁻¹, reproduïxen de manera més acurada els perfils experimentals de concentració en fase gasosa, captant correctament la forma convexa del perfil de metà a la meitat del llarg del reactor (**Fig. 4A**).

En canvi, per a les combinacions amb gruixos de biopel·lícula més reduïts ($FT=60$ i $30 \mu\text{m}$), el perfil calculat pel model presenta una forma més còncava a la meitat del reactor, donant lloc a un ajust menys satisfactori amb les dades experimentals. Aquestes diferències posen de manifest la importància d'utilitzar perfils axials, i no únicament valors a la sortida, com a criteri per discriminar entre solucions candidates obtingudes en el procés de calibratge.

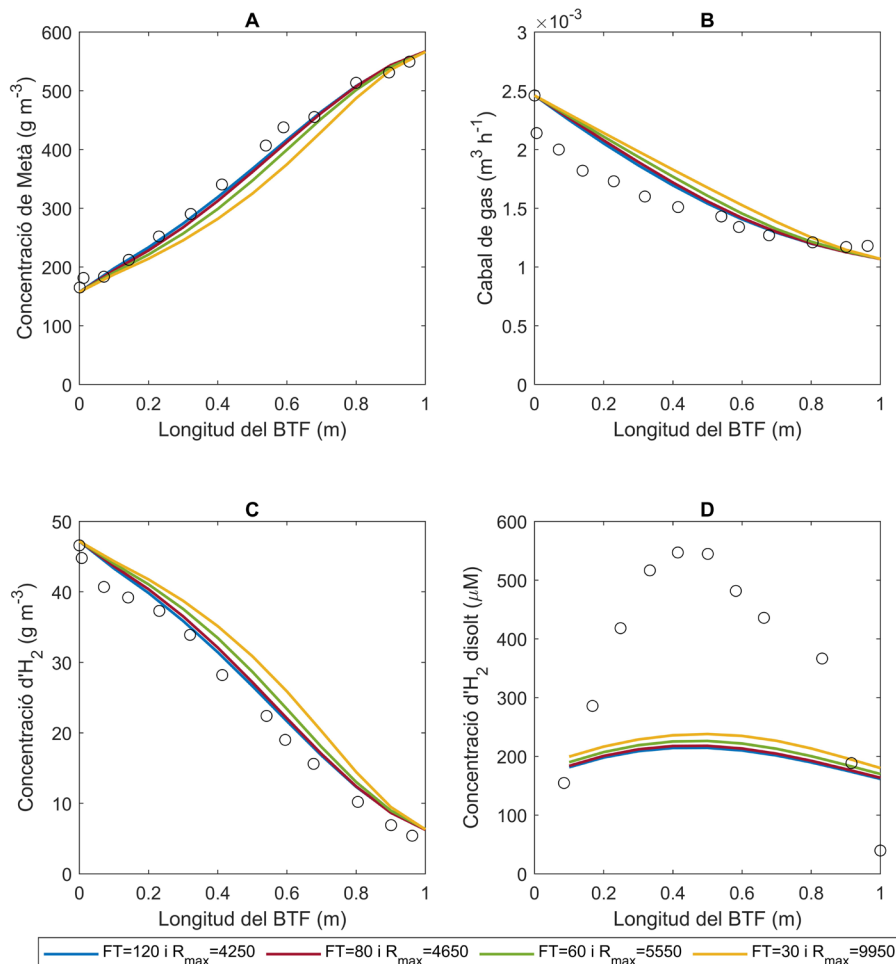


Fig. 4 Comparació entre les simulacions del model propi (línies de colors), els valors experimentals (símbols) [15]. (A) Per a la concentració de metà al gas (g m^{-3}). (B) Per al cabal volumètric de gas ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$). (C) Per a la concentració d' H_2 al gas (g m^{-3}). (D) Per a la concentració d' H_2 al líquid (μM).

Pel que fa al cabal de gas, i de manera consistent amb el model original, les simulacions subestimen la disminució del cabal durant els primers 60 cm del reactor per a les quatre combinacions analitzades (**Fig. 4B**). A partir d'aquesta posició, els valors predits pel model mostren un millor ajust amb les dades experimentals, especialment cap a la sortida. L'ajust del cabal de gas millora més ràpidament quan el gruix del biopel·lícula és major i la velocitat màxima de reacció és menor, un comportament coherent amb el que s'observa en l'ajust dels perfils de concentració de metà.

Aquesta discrepància en el tram inicial pot estar associada a fenòmens d'absorció a l'entrada del reactor que no són captats pel model (transferència gas-líquid o gas-biopel·lícula), degut a la consideració d'una k_G mitjana, que implica l'estimació d'una menor transferència a la zona pròxima de l'entrada del reactor. O a una possible distribució no homogènia de la biomassa al llarg de l'eix axial del BTF, que amb l'ús de valors locals de $R_{\max}$ i FT (que puguin variar amb la posició vertical al reactor) afavorixin un consum més intens

de substrats a l'entrada. Ambdues hipòtesis requereixen l'ampliació del conjunt de dades experimentals per a la seva verificació, ja que el repartiment axial de la biopel·lícula i la seva evolució a llarg termini depenen fortament de les condicions específiques d'operació de cada BTF i no són coneguts en el sistema estudiat.

La discrepància més significativa entre les prediccions del model i les dades experimentals es troba en la concentració d'hidrogen dissolt en fase líquida (**Fig. 4D**). Per a totes les combinacions analitzades, el model prediu un perfil axial de forma parabòlica, amb un màxim aproximadament a la meitat del reactor (0.5 m des de l'entrada de gas), en concordança amb la distribució experimental. No obstant això, la magnitud de les concentracions calculades no coincideix amb els valors mesurats experimentalment.

Com en el cas del cabal de gas, aquestes diferències poden estar relacionades amb fenòmens de transferència que no són considerats pel model (desorció d' H_2) o processos biològics (consum H_2 per biomassa en suspensió) que tinguin lloc en el reservori. On les concentracions mesurades d' H_2 dissolt són pròximes a zero i el model prediu valors de 160 μM , influïent en les concentracions en el líquid de tot el BTF al ser la concentració d'entrada del líquid en $nvs=1$. Per a resoldre aquesta discrepància es requereix informació addicional i experiments específics per a ser incorporats de manera rigorosa al model.

S'observen diferències addicionals entre els perfils de la velocitat de consum d' H_2 (Eq.17) en funció de la profunditat de la biopel·lícula per a cadascuna de les parelles de paràmetres considerades, vegeu **Fig. 5**.

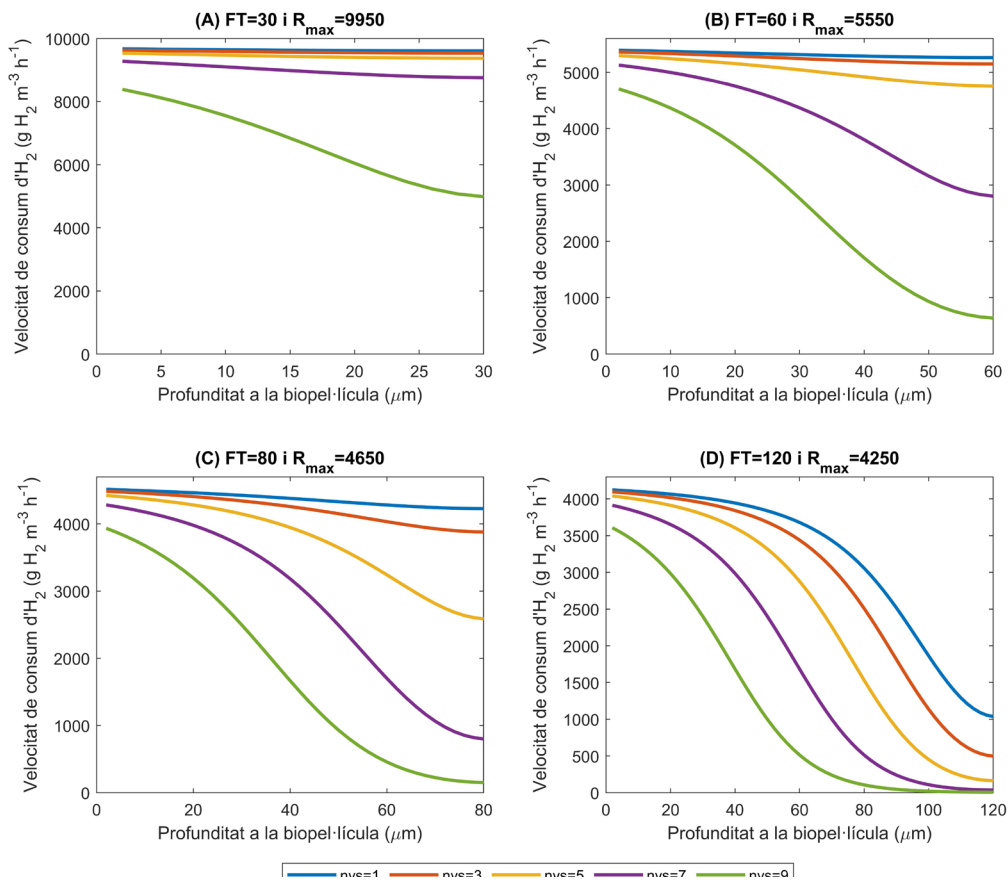


Fig. 5 Perfils de la velocitat de consum d'hidrogen ($g H_2 m^{-3} h^{-1}$) simulats amb el model en la profunditat de la biopel·lícula (μm), per diferents altures en el BTF. (A) Per a $FT=30 \mu m$ i $R_{max}=9950 g H_2 m^{-3} h^{-1}$. (B) Per a $FT=60 \mu m$ i $R_{max}=5550 g H_2 m^{-3} h^{-1}$. (C) Per a $FT=80 \mu m$ i $R_{max}=4650 g H_2 m^{-3} h^{-1}$. (D) Per a $FT=120 \mu m$ i $R_{max}=4250 g H_2 m^{-3} h^{-1}$.

Els perfils de velocitat de reacció presenten diferències notables entre els quatre casos analitzats, especialment en els segments axials més propers a la sortida del BTF ($nvs=7$ i 9). En aquests segments, la velocitat de consum d' H_2 disminueix significativament (respecte la màxima) a mesura que augmenta la profunditat dins de la biopel·lícula, i major és la disminució per a simulacions amb major gruix de biopel·lícula. Aquest comportament s'explica per la limitació progressiva d'hidrogen en les capes més profundes de la biopel·lícula, derivada tant de la disminució de la concentració d' H_2 en fase gasosa al llarg del reactor, més accentuada per gruixos més elevats (**Fig. 4A**) com de les limitacions de transferència associades a la baixa solubilitat de l'hidrogen (constant de Henry de volatilitat elevada [22]).

Com a conseqüència, la concentració d' H_2 dins de la biopel·lícula es redueix significativament, vegeu **Fig. S4**, limitant la transferència de l'hidrogen cap a les capes internes i provocant una disminució de l'activitat biològica en aquestes regions. Aquest comportament és coherent amb els resultats de l'anàlisi de sensibilitat del model respecte a la difusivitat i a la constant de Henry de l' H_2 (vegeu apartat 3.2 Anàlisi de sensibilitat).

En relació amb el calibratge del model, l'anàlisi del perfil corresponent a la combinació $FT=120\ \mu m$ i $R_{max}=4250\ g\ H_2\ m^{-3}\ h^{-1}$ (**Fig. 5D**) mostra que la biomassa esdevé pràcticament inactiva en els segments més profunds de la biopel·lícula, a partir d'aproximadament $80\ \mu m$ per al novè segment vertical i de $110\ \mu m$ per al setè segment. Aquesta presència de zones inactives implica una pèrdua de sensibilitat del model respecte al gruix de la biopel·lícula, fet que impedeix una estimació robusta d'aquest paràmetre. Reafirmant que les combinacions amb valors elevats de FT associats a velocitats màximes de reacció baixes son incompatibles amb un calibratge fiable del model. Aquest resultat és coherent amb el comportament asimptòtic observat prèviament a la **Fig. 3**.

Per a la resta de combinacions candidates, els valors estimats de R_{max} es van avaluar mitjançant la seva correspondència amb valors de velocitat específica de creixement màxima (μ_{max}) reportats a la bibliografia. Cal tenir en compte que la concentració de biomassa a la biopel·lícula (X) no és coneguda experimentalment i s'estima a partir de valors bibliogràfics, assumint un contingut de pes sec de la biopel·lícula (dw , de l'anglès *dry weight*) comprès entre el 5 i el 20% [24]. Aquesta incertesa limita la determinació directa de μ_{max} , ja que aquest paràmetre depèn linealment de X i de R_{max} (Eq.19), i no pot ser acotat de manera unívoca sense informació experimental addicional. En conseqüència, els valors de R_{max} obtinguts es van contrastar amb rangs típics de μ_{max} reportats per a cultius de metanògens hidrogenotròfics, utilitzant la coherència biològica com a criteri addicional per discriminar entre possibles ajustos.

Per a cultius de metanògens hidrogenotròfics en condicions mesòfiles, els valors de μ_{max} reportats a la bibliografia varien àmpliament entre 0.02 i $2.6\ d^{-1}$ [26], tot i que els valors més freqüents se situen en l'interval 0.2 - $0.5\ d^{-1}$ [15],[18],[27]. Assumint un contingut de pes sec de la biopel·lícula del 5% (escenari menys favorable), els valors de R_{max} estimats corresponen a μ_{max} de $1.0\ d^{-1}$, $1.2\ d^{-1}$ i $2.2\ d^{-1}$ per a FT de 80 , 60 i $30\ \mu m$, respectivament, situant-se fora del rang més habitualment reportat. En canvi, considerant un contingut de pes sec del 15%, els valors resultants de μ_{max} són de $0.34\ d^{-1}$, $0.41\ d^{-1}$ i $0.73\ d^{-1}$, essent coherents amb valors reportats per arqueus metanògens hidrogenotròfics.

Considerant conjuntament els perfils axials de concentració i cabal (**Fig. 4**), l'anàlisi de la biopel·lícula (**Fig. 5**) i la coherència dels paràmetres cinètics amb els valors bibliogràfics, es

determina que la combinació $K_{S,H_2}=0.02 \text{ g m}^{-3}$, $FT=80 \text{ }\mu\text{m}$ i $R_{\max}=4650 \text{ g H}_2 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ proporciona el millor ajust global a les dades experimentals. Aquesta combinació correspon a una velocitat específica de creixement $\mu_{\max}=0.34 \text{ d}^{-1}$ assumint un contingut de pes sec de la biopel·lícula del 15%, resultant plenament versemblant per a cultius de metanògens hidrogenotròfics en condicions mesòfiles.

Comparant els resultats del calibratge obtinguts amb $K_{S,H_2}=0.02 \text{ g m}^{-3}$ amb els ajustos candidats corresponents a $K_{S,H_2}=0.2 \text{ g m}^{-3}$ i $K_{S,H_2}=0.002 \text{ g m}^{-3}$, mantenint constant el gruix de la biopel·lícula en $FT=80 \text{ }\mu\text{m}$, s'observen diferències rellevants en la qualitat de l'ajust (vegeu **Fig. S5** de la informació suplementària). En aquests casos, els valors estimats de $R_{\max}$ són de $9500 \text{ g H}_2 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ per a $K_{S,H_2}=0.2 \text{ g m}^{-3}$ i de $4000 \text{ g H}_2 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ per a $K_{S,H_2}=0.002 \text{ g m}^{-3}$.

Els perfils simulats amb $K_{S,H_2}=0.2 \text{ g m}^{-3}$ mostren un millor ajust global als perfils experimentals, tant en les concentracions del gas, especialment en el cas de l'hidrogen, com en el cabal de gas al llarg del reactor, reproduint la seva disminució durant una fracció més gran de la longitud del BTF. No obstant això, aquest millor ajust s'assoleix a costa d'utilitzar valors de paràmetres cinètics que queden fora del rang més habitualment reportat per a cultius de metanògens hidrogenotròfics, tant pel que fa a $K_{S,H_2}=0.2 \text{ g m}^{-3}$ com al valor de $\mu_{\max}=0.70 \text{ d}^{-1}$ (assumint un dw del 15%).

Com que aquests valors no disposen d'un suport biològic que en justifiqui la seva validesa, aquest ajust, tot i ser matemàticament més favorable, es descarta com a solució final del calibratge. Tanmateix, aquests resultats posen de manifest la necessitat de disposar de dades experimentals addicionals per reduir la incertesa associada a la determinació de K_{S,H_2} . En particular, la realització d'experiments amb diferents cabals i composicions del gas d'entrada, que permetin obtenir perfils experimentals detallats de concentracions i cabals al llarg del BTF, així com la caracterització simultània de la biomassa en la biopel·lícula. A més, l'ús de metodologies experimentals que permetin estimar les constants cinètiques en condicions sense limitacions per transferència de manera simultània a l'operació amb el BTF, com les reportades a [18], podria facilitar una determinació més robusta i independent del valor de K_{S,H_2} .

3.2 Anàlisi de sensibilitat

Simultàniament al calibratge i l'avaluació del model, es va realitzar un anàlisi de sensibilitat amb l'objectiu d'identificar els paràmetres amb una influència significativa sobre les variables de sortida comparades amb les dades experimentals, i així garantir un calibratge robust i físicament consistent. En aquest context, es distingeix entre paràmetres físics del model i paràmetres estrictament numèrics associats a la discretització espacial del reactor.

Els paràmetres nvs i nb corresponen al nombre de segments utilitzats per a la discretització axial del reactor i de la biopel·lícula, respectivament, i no tenen una interpretació física directa. Tot i això, aquests paràmetres poden afectar tant els resultats del model, si la discretització és insuficient per descriure adequadament el flux pistó o els processos de difusió governats per la llei de Fick, com el temps de resolució del sistema d'equacions diferencials, que augmenta significativament quan la discretització no es limita.

A la **Fig. 6** es mostra l'evolució de la fracció molar de metà a la sortida del reactor i del temps de simulació en funció del nombre de discretitzacions. En ambdós casos, la concentració de metà augmenta mostrant una clara tendència a la saturació amb el nombre de

segments, mentre que el temps de simulació creix de manera quasi exponencial. Per tal de seleccionar valors adequats de n_v i n_b , els resultats es van comparar amb els valors utilitzats per Dupnock i Deshusses [15] ($n_v=10$ i $n_b=10$). En el cas de la discretització axial (**Fig. 6A**), un valor de $n_v=10$ situa la concentració de metà dins del *plateau* de saturació, sense un compromís computacional excessiu, motiu pel qual es manté aquest valor en la resta de simulacions.

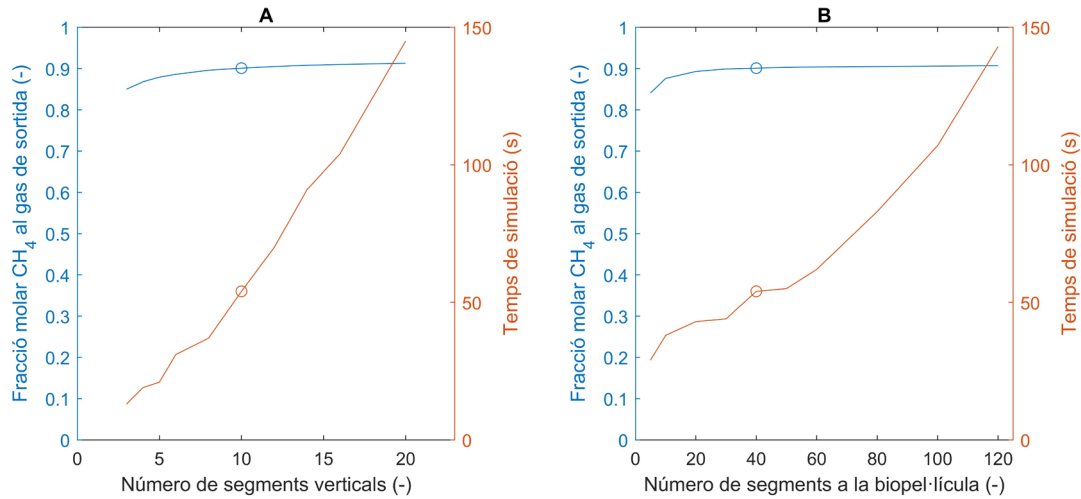


Fig. 6 Anàlisi de la sensibilitat en la concentració de metà del gas de sortida i el temps de simulació per a diferents discretitzacions, en cercles els valors pels n_v i n_b seleccionats. Pel cas de $FT=80$ i $R_{max}=4650$. (A) Per a la discretització del llarg del BTF. (B) Per a la discretització en la profunditat de la biopel·lícula.

En canvi, per a la discretització de la biopel·lícula (**Fig. 6B**), un valor de $n_b=10$ resulta insuficient, ja que condueix a una subestimació de la concentració de metà deguda a una resolució inadequada dels gradients difusionals dins de la biopel·lícula. Aquest efecte es manifesta especialment quan s'incrementa el gruix de la biopel·lícula mantenint constant el nombre de segments, tal com es mostra a la **Fig. S1** de la informació suplementària, on apareixen solucions impossibles des d'un punt de vista físic, que requereixen valors creixents de R_{max} amb l'augment de FT . Amb un valor de $n_b=40$ s'assoleix una solució numèricament estable, situada en el *plateau* de saturació, sense un increment significatiu del temps de simulació, i es manté constant el gruix del segment de biopel·lícula ($\delta_2=2 \mu m$), d'acord amb [15]. En els apartats següents, quan varia FT , es respecta sempre aquest valor de δ_2 . Cal remarcar que els temps de simulació reportats corresponen al codi optimitzat descrit a l'apartat 2.3 Mètode de càlcul, fet que explica la presència de dos *plateaus* en la corba de la **Fig. 6B**, i que augmenten quan les condicions de simulació impliquen pureses de metà elevades (exemple un 97%).

Per a la resta de paràmetres del model; relacionats amb les dimensions del BTF, les propietats fisicoquímiques, els fenòmens de transport i les cinètiques microbianes; es determina la sensibilitat relativa de les concentracions de metà i hidrogen, i cabal de gas a la sortida del reactor. La sensibilitat es defineix com el quocient entre el canvi relatiu de la variable dependent i el canvi relatiu del paràmetre considerat, d'acord amb l'Eq.20.

$$Sensibilitat_x^y = \frac{(y-y_0)/y_0}{(x-x_0)/x_0} \quad (20)$$

La sensibilitat definida a l'Eq.20 correspon a una sensibilitat local, calculada mitjançant una aproximació de diferències finites al voltant del valor de referència de cada paràmetre. Per a la seva determinació, els paràmetres del model es varien en un $\pm 10\%$ respecte al seu

valor original, és a dir, $\frac{x-x_0}{x_0} = \pm 0.1$. A la **Taula 6** es recullen els principals paràmetres que afecten el transport i el consum d'hidrogen, així com els valors de sensibilitat obtinguts per a la concentració d'hidrogen i metà, i cabal de gas a la sortida del BTF, ja que dels paràmetres utilitzats en el calibratge son els que presenten major concordança amb les dades experimentals.

Taula 6 Resultats de la sensibilitat de les concentracions del gas i cabal a la sortida per diferents paràmetres d'interès del model del BTF

Paràmetres	$Q_G[ent] = 41 \text{ mL min}^{-1}$					
	$y[CH_4]$		$Q_G[sort]$		$y[H_2]$	
	$-\Delta 10\%$	$+\Delta 10\%$	$-\Delta 10\%$	$+\Delta 10\%$	$-\Delta 10\%$	$+\Delta 10\%$
FT	0.20	0.10	-0.16	-0.08	-1.85	-0.91
μ_{max}	0.35	0.24	-0.28	-0.18	-3.14	-2.17
K_{s,H_2}	-0.04	-0.04	0.03	0.03	0.35	0.34
K_{s,CO_2}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
k_G	0.04	0.03	-0.03	-0.03	-0.38	-0.31
k_L	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
D_{ax}	-0.02	-0.02	0.01	0.01	0.17	0.17
$D[H_2]$	0.17	0.13	-0.14	-0.10	-1.57	-1.21
$H[H_2]$	-0.18	-0.19	0.14	0.15	1.66	1.76
f	-0.01	-0.01	0.01	0.01	0.11	0.12
a_i	0.52	0.36	-0.42	-0.28	-4.72	-3.29

D'entre les variables de sortida analitzades (**Taula 6**), la fracció molar d'hidrogen a la sortida del reactor ($y[H_2]$) és la que presenta una sensibilitat més elevada per a tots els paràmetres considerats, tant per increments com per disminucions del 10%. En canvi $y[CH_4]$ i $Q_G[nvs]$, mostren sensibilitats inferiors i de magnitud similar, però amb signe contrari. Aquest comportament reflecteix la relació directa entre el consum d'hidrogen i la producció de metà, i justifica l'ús combinat d'aquestes tres variables en el calibratge i l'avaluació del model a partir de les dades experimentals disponibles.

Tot i que les sensibilitats absolutes difereixen entre variables, la proporció relativa de sensibilitat entre paràmetres és similar per a totes elles. Els paràmetres associats als fenòmens de transport i al repartiment entre fases (k_G , k_L , D_{ax} i f) presenten una sensibilitat relativament baixa ($|Sensibilitat| < 0.1$ per $y[CH_4]$), variacions menors a un 1% en la concentració de metà a la sortida per una variació d'un 10% del paràmetre. Aquest resultat és positiu, ja que aquests paràmetres s'obtenen a partir de valors mitjans experimentals [15] o mitjançant correlacions empíriques [20], i acumulen una incertesa inherent en els seus valors exactes.

Pel que fa a les constants de semisaturació, ambdues mostren una baixa sensibilitat sobre les variables de sortida del model. En particular, K_{s,CO_2} no presenta cap influència apreciable, fet pel qual es manté fixat al seu valor original i no es considera un paràmetre calibrable. El paràmetre K_{s,H_2} , tot i mostrar una certa influència sobre la concentració d'hidrogen, no és prou sensible per permetre un calibratge específic amb les dades disponibles, tal com es discuteix a l'apartat 3.1 Calibratge i avaluació del model.

Pel que fa als paràmetres amb una sensibilitat més elevada, una part significativa correspon a les propietats fisicoquímiques de l'hidrogen, concretament la difusivitat en el líquid i la constant de Henry. Aquesta elevada sensibilitat és coherent amb el fet que el sistema es troba fortament limitat per la baixa solubilitat de l'hidrogen i per la necessitat d'assolir una sortida del reactor altament enriquida en metà. Aquest comportament posa de manifest una limitació clara en la disponibilitat d' H_2 per a la biotransformació, tal com

es pot observar a la **Fig. 5** i **Fig S4**, on es mostra la reduïda penetració de l'hidrogen dins de la biopel·lícula.

A més, els altres paràmetres amb major influència sobre les variables de sortida del model són els associats a la velocitat màxima de consum d'hidrogen i a la quantitat de biomassa disponible, és a dir $\mu_{\max}$, FT i a_i . Aquest resultat és esperable, ja que tant la producció de metà com el consum d'hidrogen depenen directament de les velocitats de reacció microbianes i del volum efectiu de biopel·lícula actiu. El fet que aquests paràmetres siguin els més sensibles justifica el seu ús prioritari en el procés de calibratge i permet obtenir ajustos més fiables amb les dades experimentals disponibles. Resultats similars pel que fa a la jerarquia de sensibilitats han estat reportats prèviament per [15].

Atès que $\mu_{\max}$ i la concentració de biomassa a la biopel·lícula, X , presenten la mateixa sensibilitat dins del model (Eq.19), aquests resultats tenen implicacions rellevants per a l'aplicació del model a altres BTF. En particular, la seva implementació requereix conèixer l'estat operacional del reactor, ja que en sistemes amb pocs mesos de funcionament la biopel·lícula pot no estar completament desenvolupada i la concentració de biomassa a la biopel·lícula pot ser significativament inferior a la d'un reactor en règim estacionari de llarg termini. En aquests casos, la forta sensibilitat del model a aquests paràmetres pot limitar la seva capacitat de descriure adequadament el desenvolupament inicial de la biopel·lícula, especialment si existeix una contribució no negligible de biomassa activa en fase líquida, fenomen que no es contempla explícitament en el model present.

3.3 Efecte de la temperatura

L'augment de la temperatura d'operació del BTF per treballar en condicions termòfiles és una de les estratègies més àmpliament descrites a la bibliografia per incrementar la productivitat de metà [6],[29],[30]. Aquest efecte s'associa generalment a una major activitat biològica dels metanògens hidrogenotròfics, reflectida en un increment de la velocitat específica de creixement i una major productivitat de metà, que compensa la disminució de la solubilitat de l'hidrogen amb la temperatura [22].

Estudis recents han mostrat que l'augment de la temperatura no només comporta un increment de $\mu_{\max}$, sinó que també pot comportar un augment de K_{S,H_2} [18]. A partir del model calibrat i avaluat en els apartats anteriors, s'implementen les dependències cinètiques amb la temperatura proposades per Fachal-Suarez et al. [18] (vegeu **Taula 5**). A més de la variació dels paràmetres cinètics, el model incorpora explícitament l'efecte de la temperatura sobre la difusivitat de l'hidrogen i la seva constant de Henry, identificats prèviament com part dels paràmetres més sensibles del model (apartat 3.2 Anàlisi de sensibilitat).

A la **Fig. 7** es mostren els perfils de la fracció molar de metà a la sortida del reactor en funció del gruix de la biopel·lícula, per a diferents temperatures i amb un cabal de gas d'entrada de 20 mL min^{-1} .

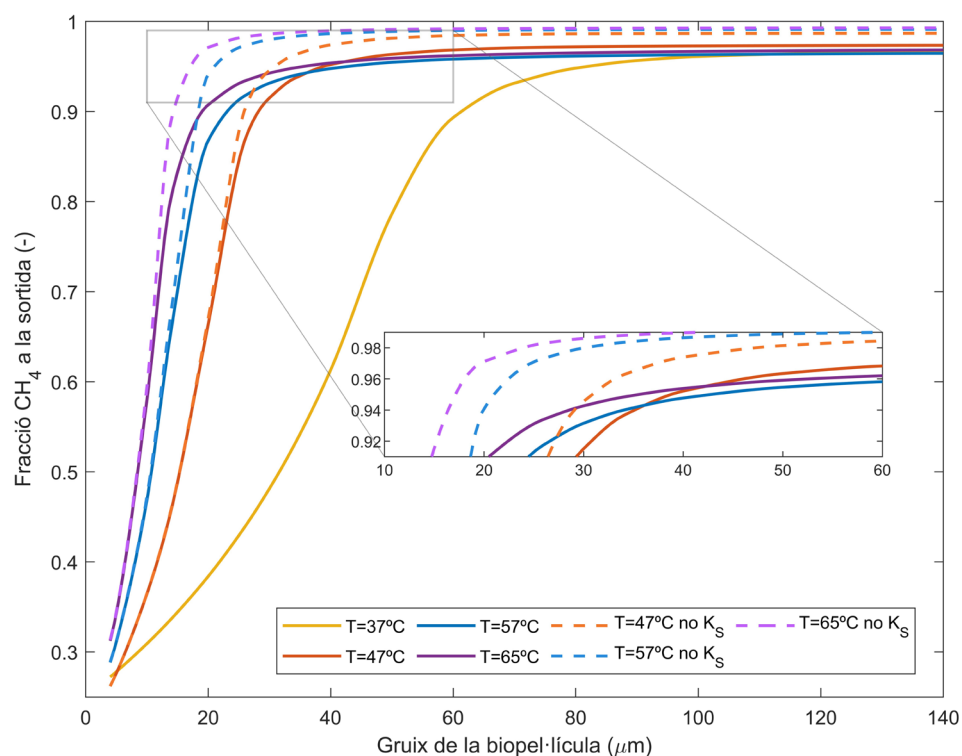


Fig. 7 Perfils de la concentració de metà a la sortida per a diferents temperatures d'operació amb diferents gruixos de biopel·lícula, i tenint o no en compte l'efecte de la temperatura sobre la K_{S,H_2} per un cabal de gas d'entrada de 20 mL min^{-1} , concentracions de sortida amb la puresa d'interès 95-98%.

A la **Fig. 7**, per a biopel·lícules primes ($FT < 35 \mu\text{m}$), les simulacions prediuen que l'augment de la temperatura condueix a una major puresa de metà a la sortida, coherentment amb l'increment de les velocitats cinètiques. No obstant això, per a gruixos de biopel·lícula superiors a aproximadament $35 \mu\text{m}$, quan es considera la dependència de K_{S,H_2} amb la temperatura, l'augment de la temperatura no comporta una millora addicional de la puresa de metà. En aquest règim, els casos operats a temperatures més baixes, tot i presentar valors de μ_{max} menys favorables, es veuen compensats per una menor K_{S,H_2} , que afavoreix el consum d'hidrogen en condicions de baixa concentració. Aquest canvi de tendència reflecteix el fet que, quan el BTF opera per assolir altes pureses de metà, una part significativa del reactor treballa a concentracions d'hidrogen molt baixes. En aquestes condicions, la transferència d'hidrogen dins la biopel·lícula esdevé limitant i una fracció important de la biomassa opera en règim de limitació per substrat, on la velocitat de reacció (Eq.18) està dominada pel valor de K_{S,H_2} , tal com s'analitza posteriorment a la **Fig. 8**.

Al comparar aquests resultats amb els perfils de puresa de metà obtinguts a partir de simulacions en què no es considera la variació de la constant de semisaturació per a l'hidrogen (K_{S,H_2}) amb la temperatura (**Fig. 7**), s'observa que aquest canvi de tendència no es produeix. En aquest cas, l'augment de la temperatura, i per tant de la velocitat màxima de reacció, comporta sistemàticament una major puresa de metà a la sortida del reactor. Aquest comportament implica que, en absència de la dependència de K_{S,H_2} amb la temperatura, l'operació en condicions termòfiles permet assolir la mateixa puresa de metà amb un menor volum efectiu de biopel·lícula, o bé tractar cabals de gas més elevats per a un mateix gruix de biopel·lícula.

En la **Fig. 8** es troben els perfils de la velocitat de reacció (calculats amb l'Eq.18) per a cada temperatura, que amb un gruix de biopel·lícula de 50 μm arriba a pureses de metà del 95%, en la **Fig. 7**.

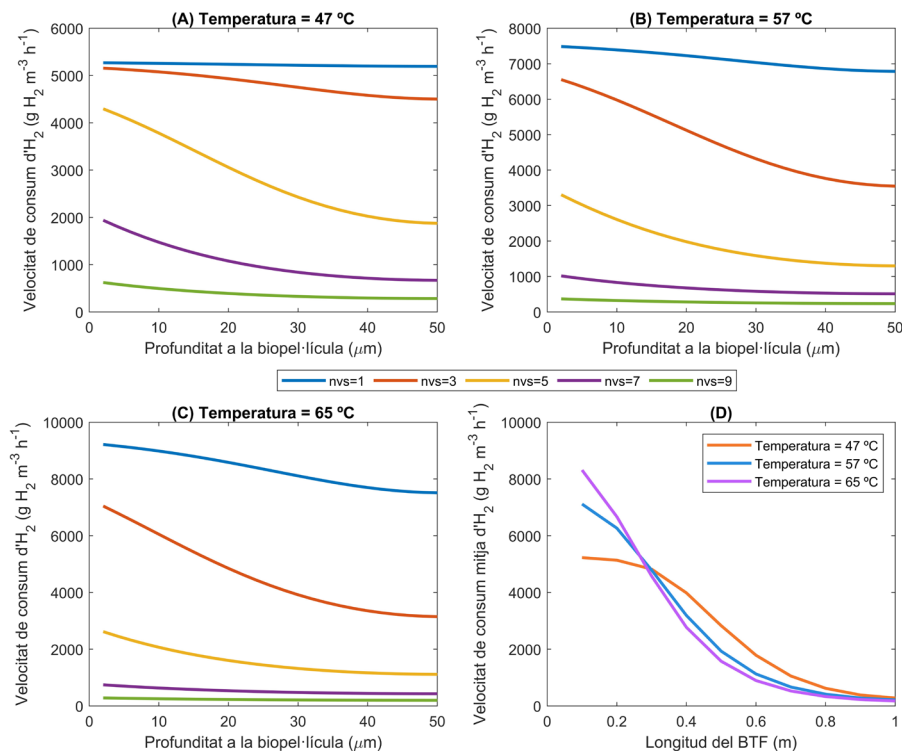


Fig. 8 Velocitats de consum de H_2 en la profunditat de la biopel·lícula per un cabal de gas de 20 mL min^{-1} a 37°C i 1 atm per diferents temperatures. (A) Per una temperatura d'operació de 47°C . (B) Per una temperatura d'operació de 57°C . (C) Per una temperatura d'operació de 65°C . (D) Velocitats de consum mitja d' H_2 en la longitud del BTF per diferents temperatures.

A partir dels perfils de la velocitat de reacció en funció de la profunditat de la biopel·lícula (**Fig. 8**), s'observa que, a mesura que augmenta la temperatura, disminueix la fracció de biomassa que opera a la velocitat màxima de reacció, tant en la profunditat de la biopel·lícula com al llarg de la longitud del reactor. Aquest efecte es fa evident en tots els perfils analitzats i indica que una part creixent de la biopel·lícula treballa amb limitació per substrat. Per exemple, en els perfils corresponents a 47°C , la velocitat de consum d'hidrogen es manté per sobre del 80% de R_{max} durant aproximadament els primers 30 cm del reactor. En canvi, aquest llinar es redueix a uns 20 cm per a 57°C i a només 10 cm per a 65°C . Aquest desplaçament cap a l'entrada del reactor reflecteix que l'hidrogen és consumit més ràpidament a temperatures elevades, fet que provoca una disminució prematura de la seva concentració, tant al llarg del BTF com en la profunditat de la biopel·lícula, tal com es mostra a la **Fig. S6** de la informació suplementària.

Aquest comportament és conseqüència de l'efecte combinat de la temperatura sobre els paràmetres cinètics del model. D'una banda, l'augment de μ_{max} accelera el consum d'hidrogen a l'entrada del reactor, quan la concentració d' H_2 es elevada. De l'altra, l'increment simultani de $K_{\text{S,H}_2}$ redueix l'afinitat dels microorganismes per l'hidrogen, de manera que una fracció de la biopel·lícula i BTF passa a operar en règim de limitació per substrat quan les concentracions d' H_2 són baixes. Com a resultat, tot i l'existència de regions amb velocitats locals elevades, una part important del reactor presenta velocitats de reacció significativament inferiors a R_{max} . Aquesta dinàmica es reflecteix en els valors

globals de funcionament del reactor. La puresa de metà a la sortida resulta ser de 0.961, 0.952 i 0.957 per a temperatures de 47, 57 i 65 °C, respectivament. De manera coherent, la velocitat mitjana de consum d'hidrogen al llarg del reactor, estimada a partir dels perfils de la **Fig. 8D**, pren valors molt similars: 2613, 2599 i 2606 g H₂ m⁻³ h⁻¹ per a 47, 57 i 65 °C, respectivament. Aquests resultats indiquen que, tot i que a temperatures més elevades existeixen zones de la biopel·lícula amb un consum d'hidrogen més ràpid, aquest guany local no compensa la reducció global de l'activitat reactiva causada per la limitació per substrat en la resta del BTF, al obtenir un biometà d'alta puresa.

Per a un cabal de gas d'entrada de 41 mL min⁻¹, les fraccions de metà obtingudes a la sortida del BTF són globalment inferiors en comparació amb els casos de menor cabal. En aquest règim d'operació, l'augment de la temperatura comporta una millora sistemàtica de la puresa del metà a la sortida, tant quan es considera la variació de K_{S,H2} amb la temperatura com quan aquesta es manté constant (vegeu **Fig. S7** a la informació suplementària). En aquestes condicions, l'increment de $\mu_{\max}$ domina clarament la resposta del sistema, ja que la major part del BTF no opera sota limitacions per hidrogen i, per tant, l'efecte desfavorable associat a l'augment de K_{S,H2} és secundari. Tot i això, en comparar simulacions a una mateixa temperatura amb i sense la dependència de K_{S,H2} amb la temperatura, s'observa el mateix comportament identificat per a cabals inferiors: considerar la variació de K_{S,H2} condueix a pureses de metà menors de les que es predirien si només es tingués en compte l'augment de $\mu_{\max}$.

A partir dels resultats obtinguts per a diferents cabals i temperatures (**Fig. 7** i **Fig. S7**), el gruix de la biopel·lícula es pot interpretar com un indicador de l'estat de maduresa del reactor. Gruixos de biopel·lícula primers corresponen a etapes inicials d'operació del BTF, mentre que biopel·lícules més desenvolupades representen una operació a llarg termini amb una biopel·lícula ja madura. En aquest context, els resultats indiquen que, durant les fases inicials d'operació o quan el sistema no treballa orientat a obtenir biometà d'alta puresa, l'augment de la temperatura té un efecte clarament positiu i gairebé proporcional sobre el rendiment del reactor. En canvi, per a una operació a llarg termini amb biopel·lícules madures i condicions orientades a maximitzar la puresa del metà, els resultats suggereixen que l'efecte de la temperatura ha de ser avaluat amb cautela. Si el cultiu metanogènic presenta una dependència significativa de K_{S,H2} amb la temperatura, un increment de la temperatura no només pot no millorar la puresa del biometà ni la capacitat de tractament del reactor, sinó que tampoc estaria justificat des del punt de vista dels costos operacionals associats al manteniment del BTF a temperatures més elevades.

3.4 Efecte de la pressió

Un altre paràmetre operatiu clau per incrementar la productivitat volumètrica i millorar la conversió de biogàs en biometà en biofiltres percoladors és la pressió d'operació del reactor [7],[31]. L'augment de la pressió comporta una major solubilitat de l'hidrogen (substrat limitant) en la fase líquida i biopel·lícula, incrementant-ne la biodisponibilitat i afavorint, en conseqüència, les velocitats de reacció biològica.

Per avaluar aquest efecte mitjançant el model, es van calcular els cabals de gas (expressats a 37 °C i 1 atm) corresponents a pressions d'operació d'1, 2 i 4 atm que permeten assolir fraccions molars de metà a la sortida de 0.91 i 0.97 en condicions de biopel·lícula madura (**Fig. 9**). En la implementació del model, l'efecte de la pressió es va considerar únicament sobre les concentracions dels gasos mitjançant la llei dels gasos ideals, sense incloure'n

la influència sobre k_G , k_L ni D_{ax} . Aquesta simplificació es justifica pel fet que aquests paràmetres presenten una baixa sensibilitat sobre les variables de sortida del model (vegeu l'apartat 3.2 Anàlisi de sensibilitat) i, en tot cas, suposa una aproximació conservadora, ja que l'augment de la pressió tendeix a millorar els processos de transferència de matèria.

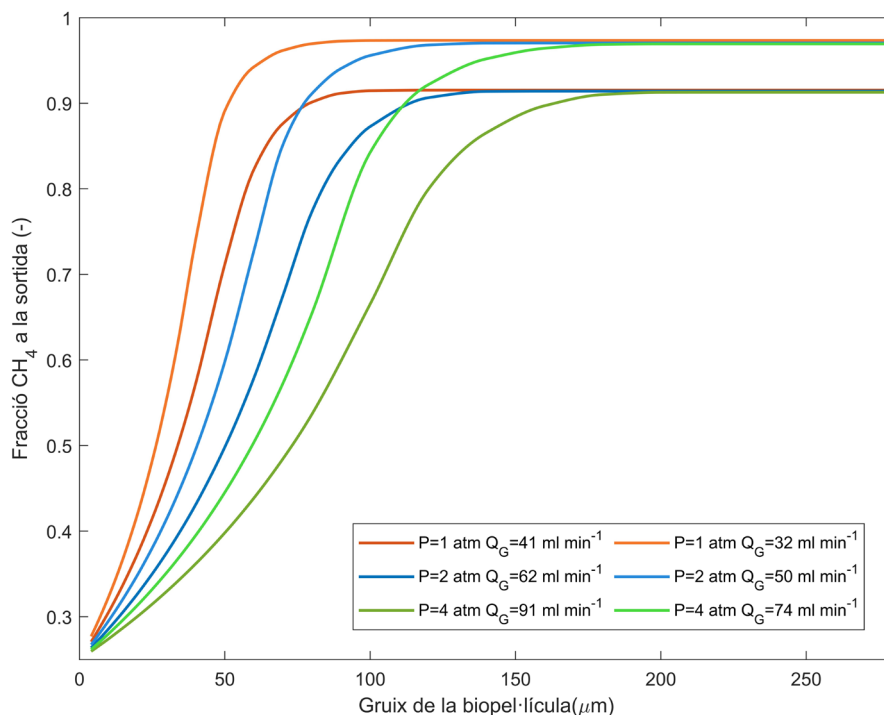


Fig. 9 Perfils de les concentracions de metà a la sortida en funció del gruix de la biopel·lícula per a diferents pressions d'operació i cabals de gas d'entrada (cabals de gas referenciats a $37^\circ C$ i 1 atm).

En comparar les simulacions que assoleixen una mateixa puresa de metà a la sortida (**Fig. 9**), s'observa que l'augment de la pressió permet tractar cabals de gas significativament superiors, en concordança amb els resultats experimentals reportats a la bibliografia [7]. Per a una puresa del 97%, l'increment del cabal tractable és del 56.3% en passar d'1 a 2 atm, i del 131.3% en passar d'1 a 4 atm. De manera anàloga, per a una puresa del 90%, els increments corresponents són del 51.2% i del 122%, respectivament. Si es relativitzen aquests increments de cabal respecte l'augment de pressió, s'observa una tendència decreixent, també consistent amb la literatura [7]. En concret, per a una puresa del 97%, l'increment és del 56.3% per atm en passar d'1 a 2 atm, mentre que es redueix fins al 43.8% per atm en passar d'1 a 4 atm, indicant l'existència d'un màxim en el benefici assolible, degut a que la solubilització de més H_2 deixa d'afectar en la velocitat de reacció (Eq.17), i s'aproxima a un ordre zero (R_{max}) al haver concentracions molt més superiors al valor de K_{S,H_2} .

A més, el model també prediu que operar a majors pressions permet el desenvolupament de biopel·lícules de major gruix. Aquest efecte s'atribueix a l'augment de la solubilitat de l'hidrogen, que facilita una major penetració de l' H_2 dins de la biopel·lícula i desplaça la inactivació de la biomassa cap a profunditats més elevades. Aquest comportament es posa de manifest en simulacions realitzades amb el mateix cabal de gas d'entrada i gruix de biopel·lícula per a diferents pressions d'operació, tal com es mostra a la **Fig. 10**.

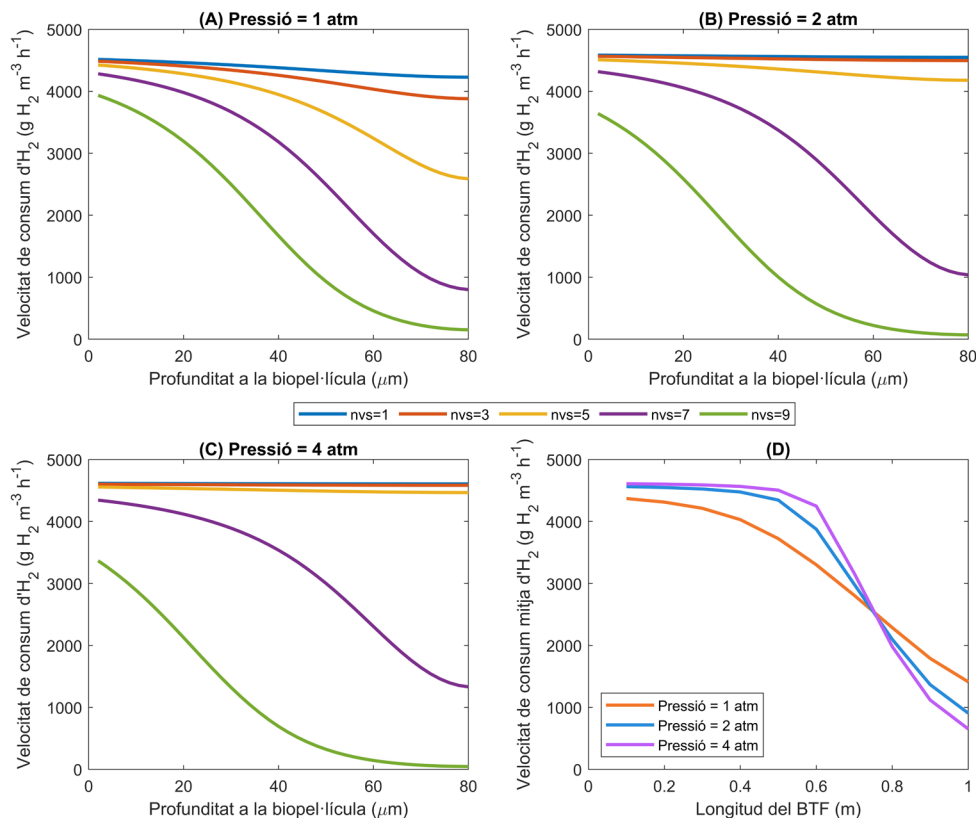


Fig. 10 Velocitats de consum de H_2 en la profunditat de la biopel·lícula per un cabal de gas de 41 mL min^{-1} a 37°C i 1 atm per diferents pressions. (A) Per una pressió d'operació de 1 atm. (B) Per una pressió d'operació de 2 atm. (C) Per una pressió d'operació de 4 atm. (D) Velocitats de consum mitja d' H_2 en la longitud del BTF per diferents pressions.

Dels perfils de la velocitat de consum d'hidrogen en funció de la profunditat de la biopel·lícula per a diferents pressions d'operació (**Fig. 10**), s'observa que l'augment de la pressió permet que una fracció més gran de la biopel·lícula operi a velocitats pròximes a R_{max} , tant en la profunditat de la biopel·lícula com al llarg de la longitud del reactor. Aquest comportament s'explica per l'increment de la concentració d'hidrogen en el gas ($\text{g H}_2 \text{ m}^{-3}$) a majors pressions, que afavoreix una major penetració de l' H_2 dins de la biopel·lícula. Com es mostra a la **Fig. S8**, a majors pressions s'assoleixen concentracions d'hidrogen més elevades en els segments verticals més propers a l'entrada del reactor (fins aproximadament $nvs=7$). En conseqüència, els perfils de velocitat de reacció als trams finals del BTF, 30 últims centímetres, presenten formes i magnituds similars per a totes les pressions, amb l'excepció de les capes més superficials de la biopel·lícula. En aquestes zones, a pressions més baixes es manté una disponibilitat de H_2 lleugerament superior, ja que una fracció menor de l'hidrogen ha estat consumida en els segments verticals precedents.

L'anàlisi del perfil de la velocitat mitjana de consum al llarg de la longitud del BTF (**Fig. 10D**) mostra que, a mesura que augmenta la pressió, una fracció més gran del reactor opera a velocitats pròximes a R_{max} . No obstant això, a partir d'uns 75 cm de longitud del BTF, s'observa una inversió dels valors de la velocitat de reacció, amb velocitats lleugerament superiors per a les pressions més baixes. Com s'ha esmenat anteriorment, aquest fenomen s'atribueix al fet que, en aquesta zona, la concentració d'hidrogen és tan baixa que

l'augment de la pressió no compensa la limitació per substrat. El model prediu fraccions molars de metà a la sortida de 0.901, 0.973 i 0.992 per a pressions d'1, 2 i 4 atm, respectivament. Al quedar menys H_2 al gas, es un clar indicatiu de que el sistema té la capacitat de tractar cabals de gas més elevats sense comprometeren la puresa de sortida, hi ha part del volum de biopel·lícula que podria tractar més H_2 i CO_2 però no s'ha subministrat el suficient cabal de gas per arribar al límit, vegeu **Fig. 9** amb els cabals que en el límit operacional. Finalment, les fraccions molars de metà a la sortida mostren de nou una relació no lineal entre la pressió d'operació i la puresa del biometà obtingut.

4. Projeccions futures de recerca

A partir dels resultats obtinguts, es proposen diverses línies de treball futur orientades a complementar, validar i ampliar tant el model desenvolupat com la comprensió dels fenòmens que governen la biometanització en BTFs.

En primer lloc, el calibratge i l'avaluació del model s'ha basat en un conjunt representatiu de dades experimentals, tot i que limita en quantitat i diversitat, i sense una validació independent pròpiament dita. En aquest sentit, seria necessari ampliar la base experimental mitjançant experiments addicionals amb diferents cabals i composicions del gas d'entrada, que permetin obtenir un rang més ampli de pureses de metà a la sortida i perfils de concentració i cabal més diversos en el reactor. A més, la discrepància observada entre les concentracions simulades i experimentals d'hidrogen dissolt posa de manifest la necessitat de realitzar experiments específics que permetin identificar els mecanismes responsables i, si escau, introduir modificacions en la formulació del model.

En segon lloc, per incrementar la fiabilitat del model i aprofundir en la comprensió del paper dels diferents paràmetres, seria recomanable dur a terme una anàlisi de sensibilitat global ("*global sensitivity analysis*", GSA). Aquest tipus d'anàlisi permetria identificar quins paràmetres d'entrada dominen la variabilitat de les sortides del model en tot el seu rang d'incertesa, així com les possibles interaccions entre ells. Això facilitaria un calibratge més eficient i contribuiria a reduir la incertesa associada a les prediccions del model.

D'altra banda, els resultats obtinguts a partir de les simulacions en què es varia la temperatura prediuen comportaments que no han estat reportats experimentalment fins al moment. En aquest context, seria d'interès contrastar aquestes prediccions mitjançant experiments específics per avaluar si, sota diferents condicions termòfiles, és possible obtenir biometà d'alta puresa tal com suggereix el model. De manera anàloga, també seria rellevant verificar experimentalment si l'augment de la pressió d'operació afavoreix el desenvolupament de biopel·lícules més gruixudes en operacions a llarg termini, tal com indiquen les simulacions.

Finalment, la nova formulació del model, connecta tota la biopel·lícula amb la fase líquida, i obre la porta a la incorporació de cinètiques associades a altres grups microbians, com els homoacetògens i els metanògens acetoclàstics. Aquesta extensió permetria avaluar processos addicionals, com la producció d'àcid acètic, pH o el despreniment de biomassa, i hauria d'anar acompanyada d'experiments addicionals que incloguin la mesura d'acetat, pH i l'anàlisi de la comunitat microbiana de la biopel·lícula i el líquid, amb l'objectiu d'assolir una descripció més completa i realista amb els processos de BTF a major escala.

5. Conclusions

En aquest treball s'ha desenvolupat amb èxit un model matemàtic per descriure la biometanització en un biofiltre percolador, connectant la fracció no mullada de la biopel·lícula amb la fase líquida. El model desenvolupat reproduïx de manera satisfactòria les dades experimentals de la fase gas disponibles al llarg del reactor, sense comprometre el valor dels paràmetres, que queden dins dels rangs més comuns reportats a la bibliografia.

L'anàlisi de sensibilitat ha permès confirmar que la discretització espacial adoptada no condiciona les sortides del model i que els paràmetres seleccionats per al calibratge corresponen als més influents. A més, les dimensions de la biopel·lícula, paràmetres cinètics i les propietats fisicoquímiques de l'hidrogen són els que determinen la puresa de metà. Aquests resultats proporcionen criteris clars per prioritzar la caracterització experimental i el control operatiu en futures aplicacions de BTF.

La incorporació de la dependència amb la temperatura dels paràmetres cinètics mostra que l'impacte de la temperatura sobre la productivitat del biometà depèn fortament del règim operatiu. En condicions de biopel·lícules madures i d'altres pureses de metà a la sortida l'augment de K_{S,H_2} amb la temperatura contraresta l'efecte positiu de l'increment de μ_{max} , anul·lant els beneficis esperats de treballar a temperatures més elevades. En canvi quan el sistema no es troba limitat per l'hidrogen, l'augment de la temperatura comporta una millora clara del rendiment del BTF, com en les referències bibliogràfiques.

Finalment, l'estudi de l'efecte de la pressió d'operació mostra que es pot tractar més cabal de gas mantenint una mateixa puresa de metà o obtenir una major puresa pel mateix cabal amb l'augment de la pressió, com en les referències bibliogràfiques. I posa de manifest que aquesta millora no és lineal amb la pressió.

En conjunt, el model desenvolupat, tot i realitzar moltes assumpcions, constitueix una eina robusta per analitzar, dissenyar i optimitzar reactors BTF per a la producció de biometà, i destaca la importància de considerar simultàniament els fenòmens de transferència, cinètica i condicions operatives per a una avaluació realista del rendiment del procés. Tot i això, caldria recerca addicional per cobrir el buit científic romanent, relacionat amb la manca de precisió en la concentració d'hidrogen del líquid, l'estratificació de la biopel·lícula, l'activitat microbiana en el líquid i possibles fenòmens de transport menyspreats en el BTF, aspectes que no han estat abordats experimentalment. D'aquesta manera, el model podrà acabar sent de gran utilitat per abordar el canvi d'escala en reactors per a la biometanització d'aquest tipus.

Agraïments

Agraïments a en Manuel Fachal per a les ensenyances i coneixements aportats sobre la biometanització i a en Dr. David Gabriel, Dr. Juan Antonio Baeza i Dr. Albert Guisasola per l'ajut en el desenvolupament del model, els coneixements i la supervisió del treball.

Referències

- [1] Brunsch, Daniel, Julian Radek, Lars Ostmeier, i Christoph Weber. «Midterm Perspectives on Natural Gas after the European Gas Crisis: Reviewing German Energy Transition Studies». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 210 (març de 2025): 115223. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.115223>.
- [2] Khan, Muhammad Usman, Jonathan Tian En Lee, Muhammad Aamir Bashir, et al. «Current Status of Biogas Upgrading for Direct Biomethane Use: A Review». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 149 (octubre de 2021): 111343. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111343>.
- [3] Lecker, Bernhard, Lukas Illi, Andreas Lemmer, i Hans Oechsner. «Biological Hydrogen Methanation – A Review». *Bioresource Technology* 245 (desembre de 2017): 1220-28. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.176>.
- [4] Feickert Fenske, Carolina, Dietmar Strübing, i Konrad Koch. «Biological Methanation in Trickle Bed Reactors - a Critical Review». *Bioresource Technology* 385 (octubre de 2023): 129383. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129383>.
- [5] Sposob, Michal, Radziah Wahid, i Keno Fischer. «Ex-Situ Biological CO₂ Methanation Using Trickle Bed Reactor: Review and Recent Advances». *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 20, núm. 4 (2021): 1087-102. <https://doi.org/10.1007/s11157-021-09589-7>.
- [6] Lemmer, Andreas, i Timo Ullrich. «Effect of Different Operating Temperatures on the Biological Hydrogen Methanation in Trickle Bed Reactors». *Energies* 11, núm. 6 (2018): 1344. <https://doi.org/10.3390/en11061344>.
- [7] Ullrich, Timo, Jonas Lindner, Katharina Bär, Friedemann Mörs, Frank Graf, i Andreas Lemmer. «Influence of Operating Pressure on the Biological Hydrogen Methanation in Trickle-Bed Reactors». *Bioresource Technology* 247 (gener de 2018): 7-13. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.069>.
- [8] Zhang, Wei, Kun Dai, Xiu-Yang Xia, et al. «Free Acetic Acid as the Key Factor for the Inhibition of Hydrogenotrophic Methanogenesis in Mesophilic Mixed Culture Fermentation». *Bioresource Technology* 264 (setembre de 2018): 17-23. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.049>.
- [9] Kim, Seongyup, i Marc A. Deshusses. «Development and Experimental Validation of a Conceptual Model for Biotrickling Filtration of H₂ S». *Environmental Progress* 22, núm. 2 (2003): 119-28. <https://doi.org/10.1002/ep.670220214>.
- [10] López, L.R., A.D. Dorado, M. Mora, X. Gamisans, J. Lafuente, i D. Gabriel. «Modeling an Aerobic Biotrickling Filter for Biogas Desulfurization through a Multi-Step Oxidation Mechanism». *Chemical Engineering Journal* 294 (juny de 2016): 447-57. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.013>.
- [11] Bonilla-Blancas, Wenceslao, Mabel Mora, Sergio Revah, et al. «Application of a Novel Respirometric Methodology to Characterize Mass Transfer and Activity of

- H₂S-Oxidizing Biofilms in Biotrickling Filter Beds». *Biochemical Engineering Journal* 99 (juliol de 2015): 24-34. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.02.030>.
- [12] Wantz, Eliot, David Benizri, Nicolas Dietrich, i Gilles Hébrard. «Rate-Based Modeling Approach for High Pressure Water Scrubbing with Unsteady Gas Flowrate and Multicomponent Absorption Applied to Biogas Upgrading». *Applied Energy* 312 (abril de 2022): 118754. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.118754>.
- [13] Jin, Xiang, Jie Xie, Sihao Wang, et al. «A Two-Dimensional Mathematical Model for CO₂/CH₄ Separation through High-Permeable Hollow Fiber DD3R Zeolite Membranes». *Journal of Membrane Science* 720 (març de 2025): 123764. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2025.123764>.
- [14] Inkeri, Eero, Tero Tynjälä, Arto Laari, i Timo Hyppänen. «Dynamic One-Dimensional Model for Biological Methanation in a Stirred Tank Reactor». *Applied Energy* 209 (gener de 2018): 95-107. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.10.073>.
- [15] Dupnock, Trisha L., i Marc A. Deshusses. «Development and Validation of a Comprehensive Model for Biotrickling Filters Upgrading Biogas». *Chemical Engineering Journal* 407 (març de 2021): 126614. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126614>.
- [16] Dupnock, Trisha L., i Marc A. Deshusses. «Detailed Investigations of Dissolved Hydrogen and Hydrogen Mass Transfer in a Biotrickling Filter for Upgrading Biogas». *Bioresource Technology* 290 (octubre de 2019): 121780. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121780>.
- [17] Karadagli, Fatih, i Bruce E. Rittmann. «Kinetic Characterization of *Methanobacterium Bryantii* M.o.H.». *Environmental Science & Technology* 39, núm. 13 (2005): 4900-4905. <https://doi.org/10.1021/es047993b>.
- [18] Fachal-Suárez, Manuel, Álex Gaona, Pablo Benavides, et al. «Assessing the Temperature Effect on the Kinetics of a Hydrogenotrophic Methanogenic Culture Using a Novel Headspace-Free Methodology». s.d.
- [19] Gabriel, David, Huub H. J. Cox, i Marc A. Deshusses. «Conversion of Full-Scale Wet Scrubbers to Biotrickling Filters for H₂S Control at Publicly Owned Treatment Works». *Journal of Environmental Engineering* 130, núm. 10 (2004): 1110-17. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2004\)130:10\(1110\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:10(1110)).
- [20] Perry, Robert H., and Don W. Green. «Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7th ed». New York: McGraw-Hill, 1997
- [21] Akgerman, Aydin, i John L. Gainer. «Predicting Gas-Liquid Diffusivities». *Journal of Chemical & Engineering Data* 17, núm. 3 (1972): 372-77. <https://doi.org/10.1021/jc60054a008>.
- [22] Sander, Rolf. «Compilation of Henry's Law Constants (Version 5.0.0) for Water as Solvent». *Atmospheric Chemistry and Physics* 23, núm. 19 (2023): 10901-2440. <https://doi.org/10.5194/acp-23-10901-2023>.

- [23] Dupnock, Trisha L., i Marc A. Deshusses. «High-Performance Biogas Upgrading Using a Biotrickling Filter and Hydrogenotrophic Methanogens». *Applied Biochemistry and Biotechnology* 183, núm. 2 (2017): 488-502. <https://doi.org/10.1007/s12010-017-2569-2>.
- [24] Kraakman, Norbertus J. R., Jose Rocha-Rios, i Mark C. M. Van Loosdrecht. «Review of Mass Transfer Aspects for Biological Gas Treatment». *Applied Microbiology and Biotechnology* 91, núm. 4 (2011): 873-86. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3365-5>.
- [25] MathWorks. *MATLAB*. Versió R2024b. Natick, MA: The MathWorks, Inc., 2024. <https://www.mathworks.com>.
- [26] Rafrafi, Yan, Léa Laguillaumie, i Claire Dumas. «Biological Methanation of H₂ and CO₂ with Mixed Cultures: Current Advances, Hurdles and Challenges». *Waste and Biomass Valorization* 12, núm. 10 (2021): 5259-82. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01283-z>.
- [27] Tsapekos, Panagiotis, Merlin Alvarado-Morales, i Irini Angelidaki. «H₂ Competition between Homoacetogenic Bacteria and Methanogenic Archaea during Biomethanation from a Combined Experimental-Modelling Approach». *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10, núm. 2 (2022): 107281. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107281>.
- [28] Muñoz-Tamayo, Rafael, Milka Popova, Maxence Tillier, et al. «Hydrogenotrophic Methanogens of the Mammalian Gut: Functionally Similar, Thermodynamically Different—A Modelling Approach». *PLOS ONE* 14, núm. 12 (2019): e0226243. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0226243>.
- [29] Asimakopoulos, Konstantinos, Mateusz Łężyk, Antonio Grimalt-Alemany, et al. «Temperature Effects on Syngas Biomethanation Performed in a Trickle Bed Reactor». *Chemical Engineering Journal* 393 (agost de 2020): 124739. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124739>.
- [30] Luo, Gang, i Irini Angelidaki. «Integrated Biogas Upgrading and Hydrogen Utilization in an Anaerobic Reactor Containing Enriched Hydrogenotrophic Methanogenic Culture». *Biotechnology and Bioengineering* 109, núm. 11 (2012): 2729-36. <https://doi.org/10.1002/bit.24557>.
- [31] Chu, Chin-Pang, Yu-Tzu Liu, Wen-Chien Kuo, Chih-Ming Liang, i Ping-Heng Hsieh. «Methane Enrichment through Hydrogenotrophic Methanogenesis in a Thermophilic Trickling Biofilter Reactor under Different Pressures». *Renewable Energy* 259 (març de 2026): 125073. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2025.125073>.