



PhD dissertation by **Meritxell Romans Casas**

***Bio-electro CO₂ recycling into added value compounds:
insights, routes, strategies and performance improvements***

Supervisors: Dr. Sebastia Puig Broch, Dra. Maria Dolors Balaguer Condom and Dr. Paolo Dessì (University of Naples Federico II)

Friday, 22nd November 2024, 10:00h, Aula Magna Rosalind Franklin, Facultat de Ciències, UdG,

c/ M^a Aurèlia Capmany 69, 17003 Girona



Abstract

Converting carbon dioxide (CO₂) into valuable resources contributes to industry decarbonization and fosters circular economy. Main biological processes for CO₂ conversion are **microbial electrosynthesis (MES)** and anaerobic **fermentation (AF)**. MES is based on the electro-reduction of CO₂ catalyzed by microorganisms. MES are particularly promising as i) do not consume chemical reagents and ii) provide reducing power *in-situ*, which can be obtained from renewable sources. Up to date, MES studies have mostly focused on CO₂ conversion to acetic acid or methane. This doctoral thesis goes one step further and targets more valuable compounds such as ethanol and longer chain carboxylic acids (butyric and caproic acids). Additionally, it studies for the first time the coupling of microbial electrosynthesis with anaerobic fermentation processes and the implementation of a membrane-based system. The goal is to increase production rates, reduce energy consumption and improve product selectivity of the target compounds by optimizing operational conditions.

Ethanol is used as fuel, chemical solvent and in the synthesis of several organic compounds, among other applications. This thesis aimed to trigger ethanol bioelectrochemical production from CO₂ via solventogenesis (by means of *Clostridium* species). Meritxell Romans investigated at laboratory scale new materials for the cell (i.e. stainless steel), optimized reactor configurations (i.e. low-gap electrically efficient cell stacks) and new operation strategies. Moreover, she implemented an automated control system. This allowed defining the optimal operational parameters for enhancing ethanol production: low pH (< 5.0), low partial CO₂ pressures (pCO₂ < 0.1 atm), high hydrogen partial pressure (pH₂ > 2.0 atm) and acetic acid concentration above 6.0 g L⁻¹. Following this approach, she achieved for the first time a continuous ethanol production rate of 777,7 mg per liter of cell and day (mg L⁻¹ d⁻¹) and a production selectivity of 60%.

Butyric and caproic acids are used to produce numerous compounds for the chemical, energy and pharmaceutical sectors. As with ethanol production, Meritxell Romans investigated the use of low-gap MES cells to produce butyric acid from CO₂ and reached 78% selectivity with a power demand of 34.6 kWh kg⁻¹, two-fold lower than previously required. On the other hand, she designed and developed a new two-step integrated system in which the ethanol and acetic acid produced in a microbial electrosynthesis cell act as a feedstock of an anaerobic fermentation process for chain elongation to butyric and caproic acid. This configuration produced caproic acid at a rate of 0.74 g L⁻¹ d⁻¹. Finally, she developed an innovative membrane-submerged fermenter system, in which ethanol and acetic acid ratios are tweaked to the desired ones by using non-porous membranes, achieving up to 94 % selectivity and production rates of 3.1 g L⁻¹ d⁻¹. The invention has been patented.

Such remarkable results will contribute to the upscale and commercialization of microbial electrosynthesis technologies and their integration with fermentation processes to convert CO₂ into valuable chemicals. The impact of this circular approach is high, both in terms of industry decarbonization and reduction of dependency of fossil resources. The thesis was supervised by Dr Sebastia Puig and Dr Maria Dolors Balaguer from LEQUIA research group (University of Girona), and by Dr. Paolo Dessì (University of Naples Federico II).

Main publications:

- M. Romans-Casas et al, Selective butyric acid production from CO₂ and its upgrade to butanol in microbial electrosynthesis cells, Environmental Science and Ecotechnology, 17, 2024, 100303, <https://doi.org/10.1016/j.esse.2023.100303>.
- M. Romans-Casas et al, Boosting ethanol production rates from carbon dioxide in MES cells under optimal solventogenic conditions, Science of The Total Environment, 56, 1, 2023, 159124, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159124>.
- M. Romans-Casas et al, Bio-electro CO₂ recycling platform based on two separated steps, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9, 5, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105909>.

Resum

Convertir diòxid de carboni (CO₂) en recursos valuosos contribueix a la descarbonització de la indústria i a la promoció de l'economia circular. Els processos biològics principals de conversió del CO₂ són l'**electro-síntesi microbiana** (en anglès, *microbial electrosynthesis* o **MES**) i la **fermentació anaeròbica** (en anglès, *anaerobic fermentation* o **AF**). La MES és particularment prometedora, ja que no consumeix reactius químics i proporciona energia reductora *in situ*, que es pot obtenir de fonts renovables. Fins ara, els estudis de MES s'han centrat majoritàriament en la conversió del CO₂ a àcid acètic o metà. Aquesta tesi doctoral fa un pas endavant i apunta a compostos més valuosos com l'etanol i àcids carboxílics de cadena més llarga (àcid butíric i caproic). A més, estudia per primer cop l'acoblament de l'electro-síntesi microbiana amb processos de fermentació anaeròbica i la implementació d'un sistema basat en membranes. L'objectiu és incrementar els ratis de producció, reduir el consum d'energia i millorar la selectivitat dels productes mitjançant l'optimització de les condicions operacionals.

L'etanol s'utilitza com a combustible i dissolvent químic, i en la síntesi de diversos compostos orgànics, entre altres aplicacions. Aquesta tesi es va centrar en la producció bioquímica d'etanol a partir de CO₂ via solventogènesi (amb espècies *Clostridium*). La Meritxell Romans va investigar a escala laboratori nous materials per la cel·la (acer inoxidable), configuracions optimitzades de reactors (cel·les elèctricament eficients apilades, amb distància curta entre elèctrodes) i noves estratègies operacionals. A més a més, va implementar un sistema de control automàtic. Això va permetre definir els paràmetres operacionals òptims per afavorir la producció d'etanol: pH baix (< 5.0), pressions parcials de CO₂ baixes (pCO₂ < 0.1 atm), pressions parcials d'hidrogen altes (pH₂ > 2.0 atm) i concentracions d'àcid acètic superiors a 6.0 g L⁻¹. Aplicant aquests coneixements, la investigadora va assolir una producció contínua d'etanol de 777,7 mg per litre de cel·la i dia (mg L⁻¹ d⁻¹) i una selectivitat de producció del 60%.

Els àcids butíric i caproic s'utilitzen per produir nombrosos compostos per la indústria química, energètica i farmacèutica. De manera anàloga a l'etanol, Meritxell Romans va investigar l'ús de cel·les de distància curta entre elèctrodes per produir àcid butíric a partir de CO₂ i va assolir una selectivitat del 78% amb una demanda d'energia de 34.6 kWh kg⁻¹, un valor dos cops inferior al que s'havia requerit amb anterioritat. D'altra banda, la investigadora va dissenyar i desenvolupar un nou sistema integrat de dues etapes en el qual l'etanol i l'àcid acètic que es produeixen en una cel·la d'electro-síntesi microbiana actuen com a substrat en un procés de fermentació anaeròbica per elongar a àcids butíric i caproic. Aquesta configuració permet obtenir àcid caproic a un rati de 0.74 g L⁻¹ d⁻¹. Finalment, va dissenyar un sistema innovador de membrana submergida en un fermentador per dosificar l'etanol i l'àcid acètic amb membranes no poroses, assolint una selectivitat del 94% i ratis de producció de 3.1 g L⁻¹ d⁻¹. La invenció ha estat patentada.

Aquests resultats tan notables contribuiran a escalar i comercialitzar les tecnologies d'electro-síntesi microbiana i la seva integració amb processos de fermentació per convertir el CO₂ en compostos valuosos. L'impacte d'aquest enfocament circular és alt, tant en relació a la descarbonització de la indústria com a la reducció de la dependència dels recursos fòssils. La tesi ha estat dirigida pel Dr. Sebastià Puig i la Dra. Maria Dolors Balaguer del grup de recerca LEQUIA (Universitat de Girona) i pel Dr. Paolo Dessì (Universitat de Nàpols Federico II).

Publicacions principals:

- M. Romans-Casas et al, Selective butyric acid production from CO₂ and its upgrade to butanol in microbial electrosynthesis cells, *Environmental Science and Ecotechnology*, 17, 2024, 100303, <https://doi.org/10.1016/j.ese.2023.100303>.
- M. Romans-Casas et al, Boosting ethanol production rates from carbon dioxide in MES cells under optimal solventogenic conditions, *Science of The Total Environment*, 56, 1, 2023, 159124, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159124>.
- M. Romans-Casas et al, Bio-electro CO₂ recycling platform based on two separated steps, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 5, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105909>.

Resumen

Convertir dióxido de carbono (CO₂) en recursos valiosos contribuye a la descarbonización de la industria y a la promoción de la economía circular. Los principales procesos biológicos de conversión del CO₂ son la **electro-síntesis microbiana** (en inglés, *microbial electrosynthesis* o **MES**) y la **fermentación anaeróbica** (en inglés, *anaerobic fermentation* o **AF**). La MES es particularmente prometedora, ya que no consume reactivos químicos y proporciona energía reductora *in situ*, que se puede obtener de fuentes renovables. Hasta la fecha, los estudios de MES se han centrado mayoritariamente en la conversión del CO₂ a ácido acético o metano. Esta tesis doctoral da un paso adelante y apunta a compuestos más valiosos como el etanol y ácidos carboxílicos de cadena más larga (ácidos butírico y caproico). Además, estudia por primera vez el acoplamiento de la electro-síntesis microbiana con procesos de fermentación anaeróbica y la implementación de un sistema basado en membranas. El objetivo es incrementar las ratios de producción, reducir el consumo de energía y mejorar la selectividad de los productos mediante la optimización de las condiciones operacionales.

El **etanol** se utiliza como combustible y disolvente químico, y en la síntesis de varios compuestos orgánicos, entre otras aplicaciones. Esta tesis se centró en la producción bioquímica de etanol a partir de CO₂ vía solventogénesis (con especies *Clostridium*). La Meritxell Romans investigó a escala laboratorio nuevos materiales para la celda (acero inoxidable), configuraciones optimizadas de reactores (celdas eléctricamente eficientes apiladas, con una corta distancia entre electrodos) y nuevas estrategias operacionales. Además, implementó un sistema de control automático. Ello permitió definir los parámetros operacionales óptimos para favorecer la producción de etanol: bajo pH (< 5.0), bajas presiones parciales de CO₂ (pCO₂ < 0.1 atm), altas presiones parciales de hidrógeno (pH₂ > 2.0 atm) y concentraciones de ácido acético superiores a 6.0 g L⁻¹. Aplicando estos conocimientos, la investigadora consiguió una producción continua de etanol de 777,7 mg por litro de celda y día (mg L⁻¹ d⁻¹) y una selectividad de producción del 60%.

Los ácidos butírico y caproico se utilizan para producir numerosos compuestos para la industria química, energética y farmacéutica. De forma análoga al etanol, Meritxell Romans investigó el uso de celdas de distancia corta entre electrodos para producir ácido butírico a partir de CO₂ y alcanzó una selectividad del 78% con una demanda de energía de 34.6 kWh kg⁻¹, un valor dos veces inferior al que se había requerido con anterioridad. Por otro lado, la investigadora diseñó y desarrolló un nuevo sistema integrado en dos etapas en el cual el etanol y el ácido acético que se producen en una celda de electro-síntesis microbiana actúan como sustrato en un proceso de fermentación anaeróbica para elongar a ácidos butírico y caproico. Esta configuración permite obtener ácido caproico a una ratio de 0.74 g L⁻¹ d⁻¹. Finalmente, diseñó un sistema innovador de membrana sumergida en un fermentador para dosificar el etanol y el ácido acético con membranas no porosas, consiguiendo una selectividad del 94% y ratios de producción de 3.1 g L⁻¹ d⁻¹. La invención ha sido patentada.

Estos resultados tan notables contribuirán a escalar y comercializar las tecnologías de electro-síntesis microbiana y su integración con procesos de fermentación para convertir el CO₂ en compuestos valiosos. El impacto de este enfoque circular es alto, tanto con relación a la descarbonización de la industria como con la reducción de la dependencia de los recursos fósiles. La tesis ha sido dirigida por el Dr. Sebastià Puig y la Dra. Maria Dolors Balaguer del grupo de investigación LEQUIA (Universidad de Girona) y por el Dr. Paolo Dessì (Universidad de Nápoles Federico II).

Principales publicaciones:

- M. Romans-Casas et al, Selective butyric acid production from CO₂ and its upgrade to butanol in microbial electrosynthesis cells, *Environmental Science and Ecotechnology*, 17, 2024, 100303, <https://doi.org/10.1016/j.ese.2023.100303>.
- M. Romans-Casas et al, Boosting ethanol production rates from carbon dioxide in MES cells under optimal solventogenic conditions, *Science of The Total Environment*, 56, 1, 2023, 159124, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159124>.
- M. Romans-Casas et al, Bio-electro CO₂ recycling platform based on two separated steps, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 5, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105909>.