

Modelado matemático en Digestión Anaerobia

Enfoques, aplicación y desarrollos recientes



Jorge Rodríguez R. *PhD MEng FHEA*
Associate Professor
Chemical & Environmental Engineering (CEE)



PO Box 54224 Abu Dhabi UAE

D: +971 2 810 9173

jrodriguez@masdar.ac.ae

envbioprom.labs.masdar.ac.ae

@Jorge_r2

Modelo = Representación de un sistema real



Los modelos matemáticos son **representaciones** de sistemas reales mediante **expresiones matemáticas**

$$\begin{aligned}
 Q_m &= \frac{eC A_{throat} \sqrt{2\rho\Delta p}}{\sqrt{1-\beta^4}} & Q_a &= \frac{Q_m}{\rho} & Q_s &= Q_a P_{std} \\
 \rho &= \frac{P_1}{RT} & e &= 1 - (0.41 + 0.35\beta^4) \frac{\Delta P}{K P_1} & \beta &= \frac{d}{D} \\
 Re_D &= \frac{V_{pipe} D}{\nu} & Re_d &= \frac{V_{throat} d}{\nu} & \psi &= \frac{Q_a}{Q_s} \\
 w &= \frac{\sqrt{1-\beta^4} - C\beta^2}{\sqrt{1-\beta^4} + C\beta^2} \Delta P & K_m &= \frac{\rho V_{pipe}^2}{\Delta P} & A_{pipe} &= \frac{\pi D^2}{4} \\
 V_{throat} &= \frac{Q_a}{A_{throat}} & A_{throat} &= \frac{\pi d^2}{4}
 \end{aligned}$$

PARA QUÉ?

Objetivos del modelado de la Digestión Anaerobia

- **MODELOS PARA DISEÑO BÁSICO**

- **Cuánto y en cuanto tiempo se puede degradar un substrato**

Calidad de efluente y tamaño de reactor

- **Cuánto metano se puede producir y de qué calidad**

Recuperación energética

- **MODELOS PARA CONTROLAR y OPTIMIZAR**

- **Efecto de cambios en el influente**

Impacto dinámico de cambios de caudal y composición

Evaluación impacto nuevos substratos (codigestión)

- **Efecto de cambios ambientales**

Cambios de temperatura de tóxicos

- **Gestión de riesgos de operación**

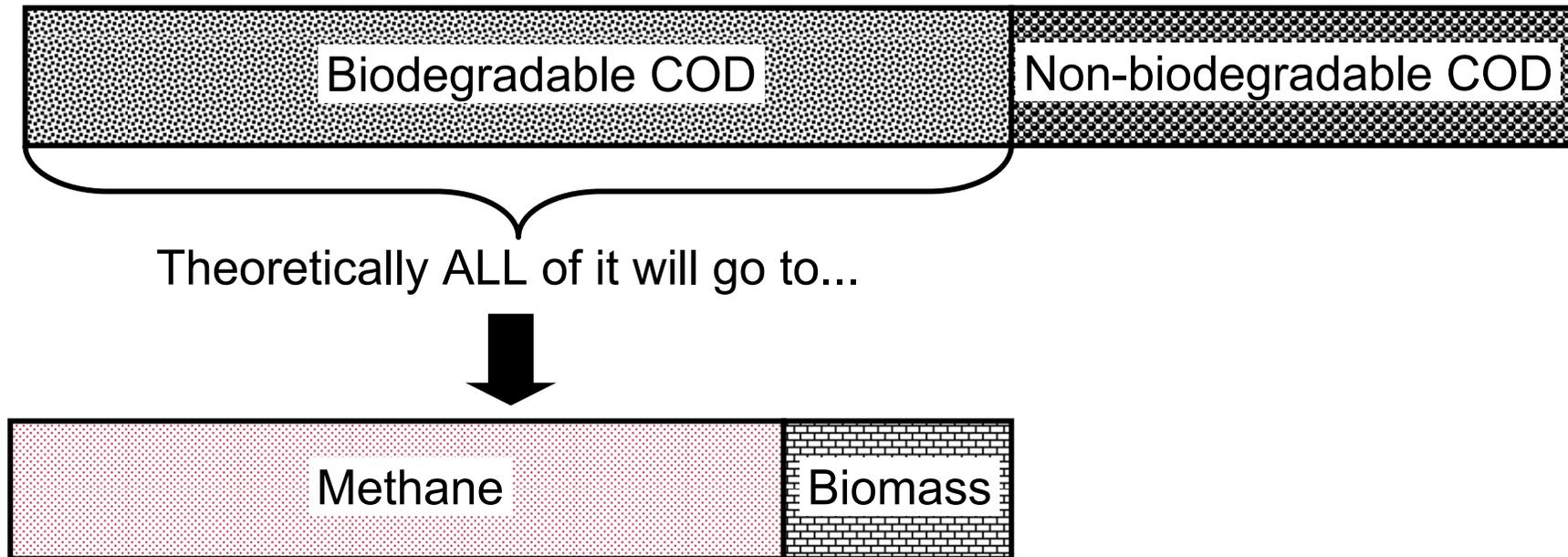
Riesgo de desestabilización,

Optimización de recuperaciones

*Maximización de capacidad, estabilidad. **Minimización del riesgo***

MODELADO PARA DISEÑO BÁSICO

EL CUÁNTO?

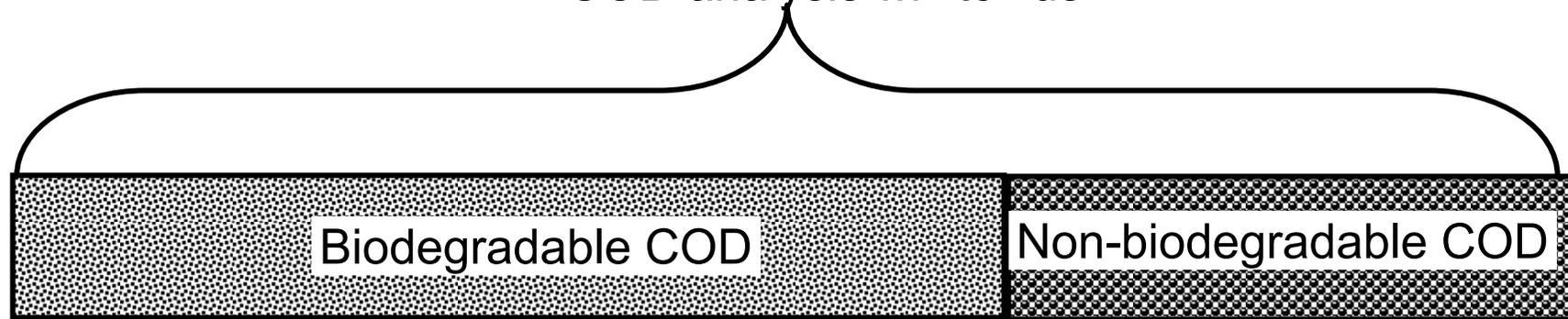


ES POSIBLE UNA ESTIMACIÓN PRECISA DE LA PRODUCCIÓN DE METANO DADO QUE LA DQO ES UNA MAGNITUD CONSERVADA

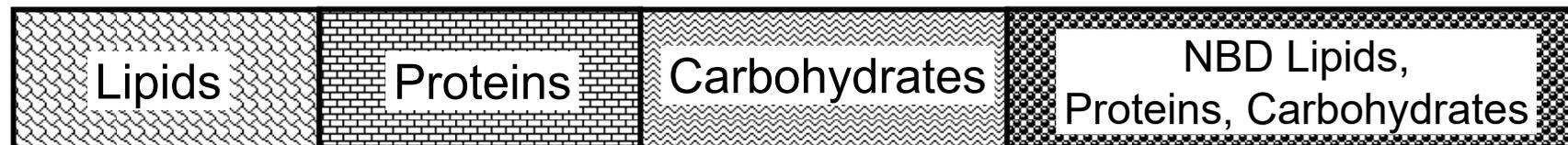
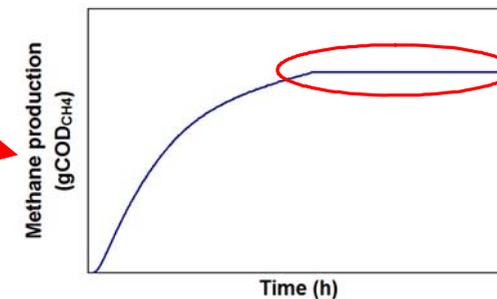
MODELADO PARA DISEÑO BÁSICO

EI CUANTO?

COD analysis will tell us



BMP test will tell us



Specific analyses will tell us.

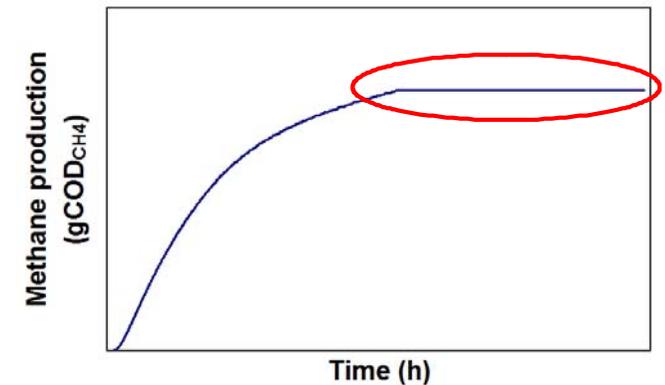
(Optional depending on the level of model segregation used)

MODELADO PARA DISEÑO BÁSICO

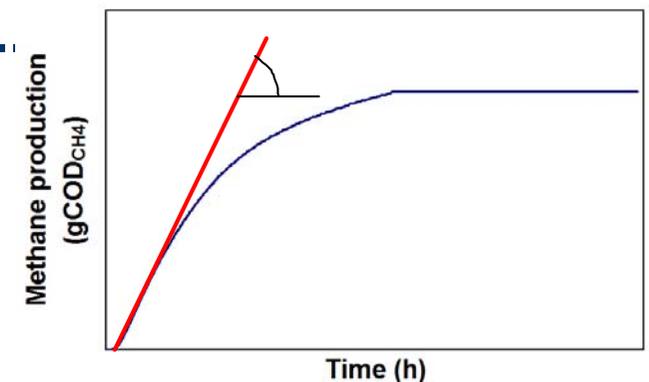
EL TEST DE POTENCIAL DE BIOMETANIZACIÓN (BMP)

Entre otros aspectos el test BMP de un substrato específico nos indica:

- La cantidad de biogas que se puede producir **el CUÁNTO?**



- La velocidad a la que podemos producir el gas.. **el CÓMO DE RÁPIDO?**



MODELADO PARA DISEÑO BÁSICO

El estado de oxidación promedio del carbono en un sustrato define la composición teórica del biogás

$$\gamma_s=6$$



$$\gamma_s=4$$



$$\gamma_s=2$$

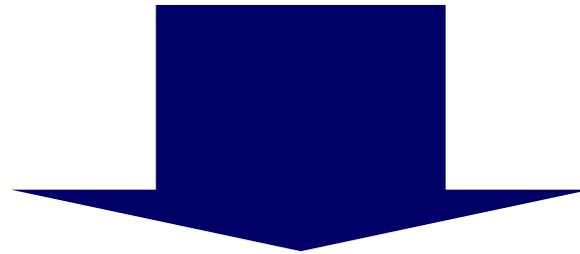


Todo el **CO₂** teórico → **CO₂** en gas y (**HCO₃⁻** + **CO₂**) en líquido

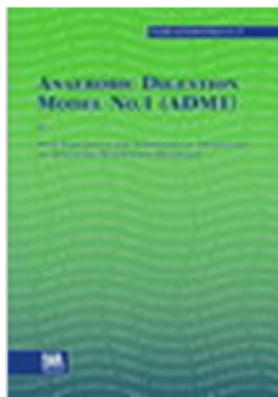
Todo el **N** orgánico u oxidado → **NH₄⁺** + **NH₃** en fase líquida

Todo el **S** soluble → **SH₂** en gas y (**SH₂** + **SH⁻**) en líquido

MODELADO PARA CONTROLAR Y OPTIMIZAR



MODELOS DINÁMICOS... EL ADM1



Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1)

Author(s): IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes

Publication Date: 01 Feb 2002 • ISBN: 9781900222785

Pages: 80 • Paperback

Elementos constituyentes de los modelos

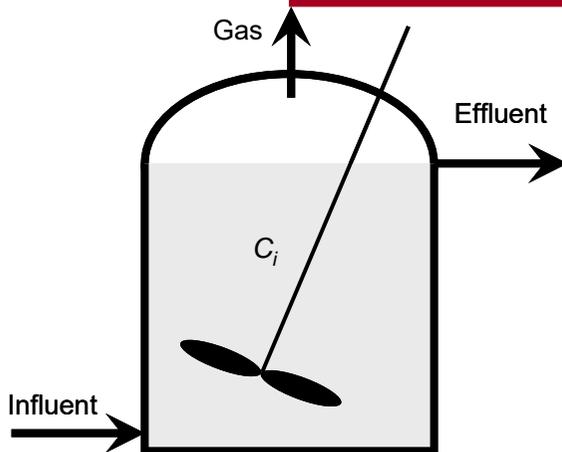
La mayoría de modelos dinámicos en reactores de mezcla perfecta en biotecnología ambiental toman la forma:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, u, t, \theta)$$

x: State variables, usually concentrations

u: Inputs, variables we can modify
(e.g. flow rates, influent concentrations, temperature)

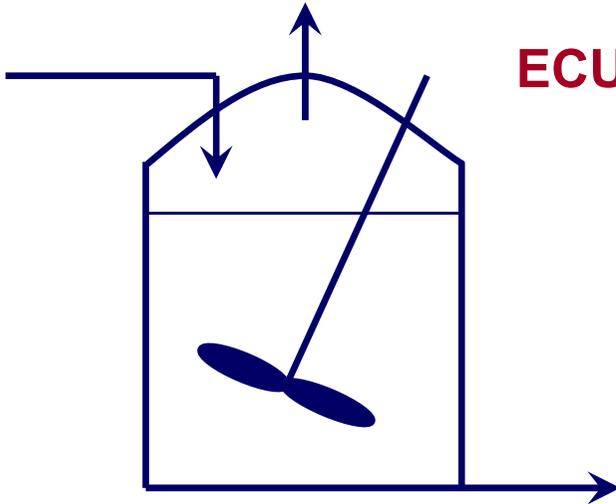
θ: Constants and model parameters.



E.g. CSTR mass balances

$$\frac{dC}{dt} = D \cdot (C_{(nx1)}^{inf} - C_{(nx1)}) + STO_{(npx)} \cdot r_{(px1)}$$

MODELO TÍPICO PARA BIOPROCESOS EN REACTOR PERFECTAMENTE MEZCLADO



ECUACIÓN GENERALIZADA DE BALANCE DE MATERIA

$$\frac{dx}{dt} = D \cdot (x_{in} - x) + K \cdot r(x)$$

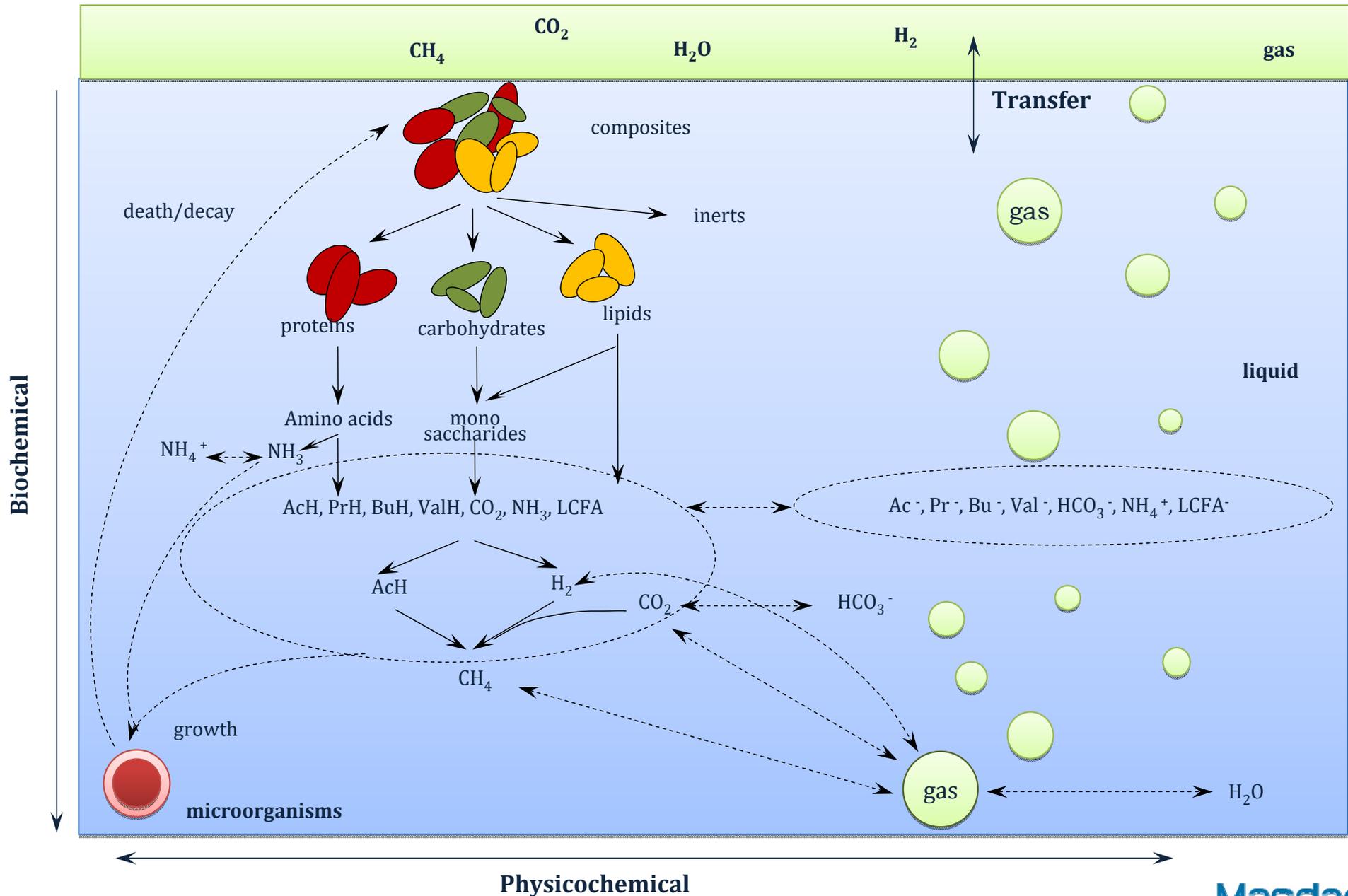
Concentrations of Species

Conversion rates

Processes **Rates** **Net Production**

	p_1 p_2 ... p_j ... p_p				
Variables	$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \dots & s_{1j} & \dots & s_{1p} \\ s_{21} & s_{22} & \dots & s_{2j} & \dots & s_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ s_{i1} & s_{i2} & \dots & s_{ij} & \dots & s_{ip} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ s_{n1} & s_{n2} & \dots & s_{nj} & \dots & s_{np} \end{bmatrix}$	X	$\begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \dots \\ r_j \\ \dots \\ r_p \end{bmatrix}$	=	$\begin{bmatrix} Rx_1 \\ Rx_2 \\ \dots \\ Rx_i \\ \dots \\ Rx_n \end{bmatrix}$
	$n \times p$ Matrix		$p \times 1$ Matrix		$n \times 1$ Matrix

La digestión anaerobia según el modelo ADM1



Source: Adapted from Batstone et al. (2002)

Los procesos fisicoquímicos en ADM1

- Reacciones ácido-base en fase líquida para CO_2 , NH_4^+ y AGVs y balance de cargas.

$$\sum S_{C^{+}} - \sum S_{A^{-}} = 0$$

$$S_{\text{Ca}^{2+}} + S_{\text{NH}_4^+} + S_{\text{H}^+} - S_{\text{HCO}_3^-} - \frac{S_{\text{Ac}^-}}{64} - \frac{S_{\text{Pr}^-}}{112} - \frac{S_{\text{Bu}^-}}{160} - \frac{S_{\text{Va}^-}}{208} - S_{\text{OH}^-} - S_{\text{Al}^-} = 0$$

- Fenómenos de transferencia entre las fases líquida y gas, para el H_2 , CH_4 y CO_2 .

$$R_{T,i} = k_{T,a} (K_H p_{\text{gas},i} - S_{\text{liq},i})$$

IWA ADM1 – matriz de componentes en suspensión

Component	1	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Rate (g _p / kg COD _{org} · m ³ · d ⁻¹)
1 Growth	+	μ_{max}	$\mu_{max} \cdot X_{biom}$														
2 Hydrolysis Carbohydrates			-1														$h_{max,2} \cdot \frac{S_{20}}{K_{S,20}} \cdot X_{biom}$
3 Hydrolysis of Proteins				-1													$h_{max,3} \cdot \frac{S_{30}}{K_{S,30}} \cdot X_{biom}$
4 Hydrolysis of Lipids					-1												$h_{max,4} \cdot \frac{S_{40}}{K_{S,40}} \cdot X_{biom}$
5 Uptake of Sugars						Y_{5m}											$h_{max,5} \cdot \frac{S_{50}}{K_{S,5} + S_{50}} \cdot X_{5m} \cdot I_1$
6 Uptake of Amino Acids							Y_{6m}										$h_{max,6} \cdot \frac{S_{60}}{K_{S,6} + S_{60}} \cdot X_{6m} \cdot I_1$
7 Uptake of LCFA								Y_{7m}									$h_{max,7} \cdot \frac{S_{70}}{K_{S,7} + S_{70}} \cdot X_{7m} \cdot I_2$
8 Uptake of Valerate									Y_{8m}								$h_{max,8} \cdot \frac{S_{80}}{K_{S,8} + S_{80}} \cdot X_{8m} \cdot \frac{1}{1 + S_{80}/S_{90}} \cdot I_2$
9 Uptake of Butyrate										Y_{9m}							$h_{max,9} \cdot \frac{S_{90}}{K_{S,9} - S_{90}} \cdot X_{9m} \cdot \frac{1}{1 + S_{90}/S_{100}} \cdot I_2$
10 Uptake of Propionate											Y_{10m}						$h_{max,10} \cdot \frac{S_{100}}{K_{S,10} + S_{100}} \cdot X_{10m} \cdot I_2$
11 Uptake of Acetate												Y_{11m}					$h_{max,11} \cdot \frac{S_{110}}{K_{S,11} + S_{110}} \cdot X_{11m} \cdot I_2$
12 Uptake of Hydrogen													Y_{12m}				$h_{max,12} \cdot \frac{S_{120}}{K_{S,12} + S_{120}} \cdot X_{12m} \cdot I_1$
13 Decay of X_{5m}		1				-1											$h_{d,5m} \cdot X_{5m}$
14 Decay of X_{6m}		1					-1										$h_{d,6m} \cdot X_{6m}$
15 Decay of X_{7m}		1						-1									$h_{d,7m} \cdot X_{7m}$
16 Decay of X_{8m}		1							-1								$h_{d,8m} \cdot X_{8m}$
17 Decay of X_{9m}		1								-1							$h_{d,9m} \cdot X_{9m}$
18 Decay of X_{10m}		1									-1						$h_{d,10m} \cdot X_{10m}$
19 Decay of X_{12m}		1										-1					$h_{d,12m} \cdot X_{12m}$
																	Inhibition factors (&Tilde;): $I_1 = I_{11m} \cdot I_{12m} \cdot I_{13m}$ $I_2 = I_{21m} \cdot I_{22m} \cdot I_{23m}$ $I_3 = I_{31m} \cdot I_{32m} \cdot I_{33m} \cdot I_{34m} \cdot I_{35m}$
																	

VARIABLES DE ESTADO EN EL ADM1

<i>i</i>	<i>Nombre</i>	<i>Descripción</i>
1	S_{su}	Monosacáridos
2	S_{aa}	Aminoácidos
3	S_{fa}	LCFA totales
4	S_{va}	Valerato total
5	S_{bu}	Butirato total
6	S_{pro}	Propionato total
7	S_{ac}	Acetato total
8	S_{h2}	Hidrógeno
9	S_{ch4}	Metano
10	S_{IC}	*Carbono inorgánico
11	S_{IN}	*Nitrógeno inorgánico
12	S_I	Inertes solubles
	S_{cat}	*Cationes
	S_{an}	*Aniones

<i>i</i>	<i>Nombre</i>	<i>Descripción</i>
13	X_c	Complejos
14	X_{ch}	Carbohidratos
15	X_{pr}	Proteínas
16	X_{li}	Lípidos
17-23	X_{su-pro}	Biomasa
24	X_I	Inertes particulados

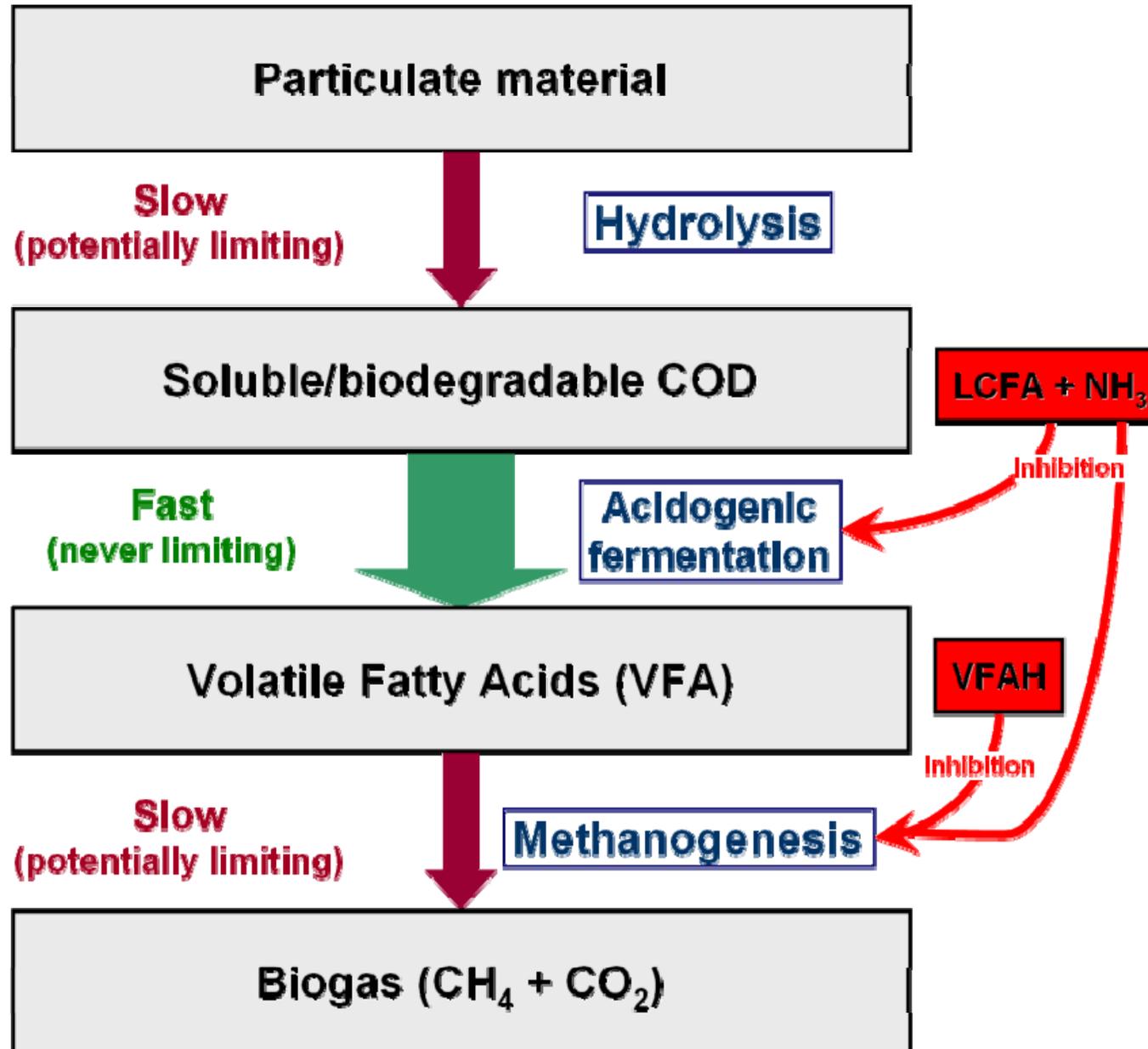
Unidades *kg-DQO/m³*

**Unidades* *kmol/m³*

**ADM1 PROPORCIONA mucha información pero...
también DEMANDA mucha a cambio**

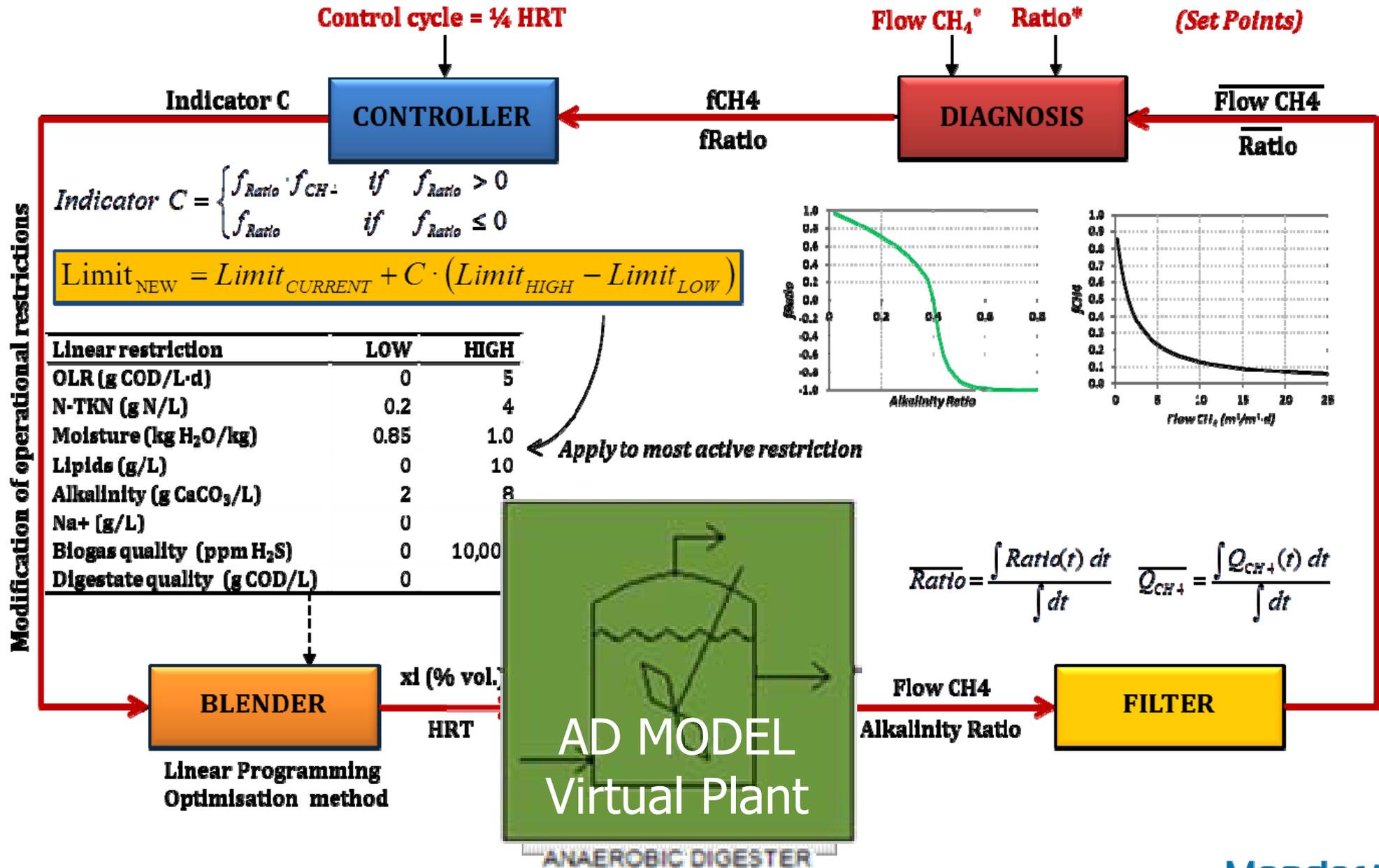
REALMENTE LO NECESITAMOS?

Modelado dinámico necesario para control de estabilidad



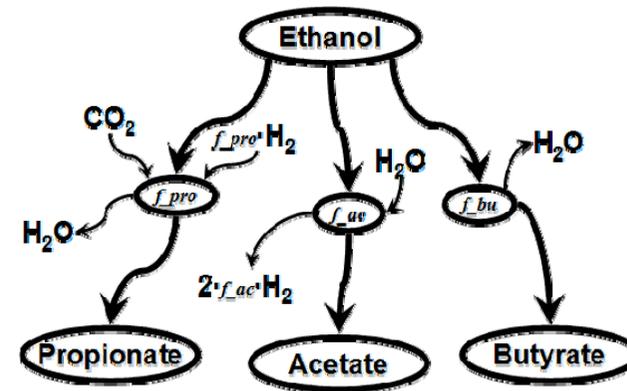
El modelo como PLANTA VIRTUAL

Evaluación y calibración de estrategias de control avanzadas



QUÉ PASA SI MI SUBSTRATO NO ESTÁ EN EL MODELO?

Expandiendo el modelo para nuevos substratos



Component	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
Process	Set	Ssu	Saa	Sfa	Sva	Sbu	Spro	Sac	Sh2	Schd	Sic	Sln	Sl	Xc	Xch	Xpr	Xil	Xet	Xsu	Xaa	Xfa	Xc4	Xpro	Xac	Xh2	Xl	
1 Disintegration												inN	fai xc	-1	fch xc	fpr xc	fil xc										fx xc
2 Hydrolysis of Carbohydr.		1																									
3 Hydrolysis of Proteins			1																								
4 Hydrolysis of Lipids		1-fa li		fai li																							
5 Uptake of Ethanol	-1					(1-Yet)fbu_et	(1-Yet)fpro_et	(1-Yet)fac_et	(1-Yet)fh2_et		α _{b,5}	-YetNbac						Yet									
6 Uptake of Sugars		-1				(1-Ysu)fbu_su	(1-Ysu)furu_su	(1-Ysu)fac_su	(1-Ysu)fh2_su		α _{b,6}	-YsuNbac							Ysu								
7 Uptake of Amino Acids			-1		(1-Yaa)fva_aa	(1-Yaa)fba_aa	(1-Yaa)for_aa	(1-Yaa)fac_aa	(1-Yaa)fh2_aa		α _{b,7}	Naa-YaaNbac								Yaa							
8 Uptake of LCFA				-1			(1-Yfa)0.7	(1-Yfa)0.3			α _{b,8}	-YfaNbac									Yfa						
9 Uptake of Valerate					-1		(1-Yc4)0.54	(1-Yc4)0.31	(1-Yc4)0.15		α _{b,9}	-Yc4Nbac										Yc4					
10 Uptake of Butyrate						-1		(1-Yb4)0.8	(1-Yb4)0.2		α _{b,10}	-Yb4Nbac										Yb4					
11 Uptake of Propionate							-1	(1-Ypro)0.57	(1-Ypro)0.43		α _{b,11}	-YproNbac										Ypro					
12 Uptake of Acetate								-1		(1-Yac)	α _{b,12}	-YacNbac												Yac			
13 Uptake of Hydrogen									-1	(1-Yh2)	α _{b,13}	-Yh2Nbac													Yh2		
14 Decay of Biomass Xet																		-1									
15 Decay of Biomass Xsu																			-1								
16 Decay of Biomass Xaa																				1							
17 Decay of Biomass Xfa																					-1						
18 Decay of Biomass Xc4																						-1					
19 Decay of Biomass Xpro																							-1				
20 Decay of Biomass Xac																								-1			
21 Decay of Biomass Xh2																									-1		

Es esto viable?

TENEMOS

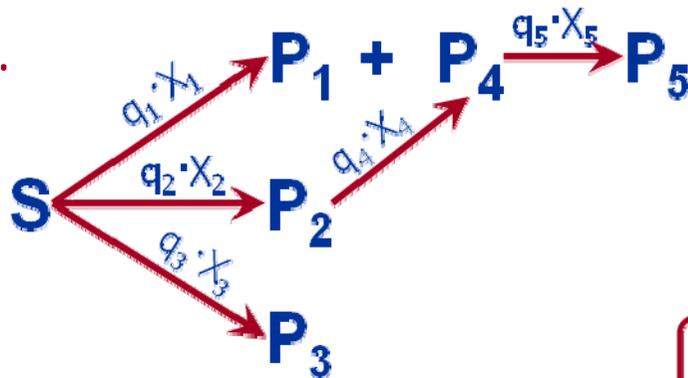
Un proceso altamente complejo con múltiples microorganismos interactuando en una red de reacciones compleja y con interacciones ecológicas poco desconocidas...

QUEREMOS... predecir (y controlar) su actividad de forma eficiente y estable.

PODEMOS...

Utilizar los existentes **modelos estructurados existentes** con múltiples grupos de biomasa tipo ASMs y ADM1 donde estos grupos microbianos se definen por su actividad metabólica principal

PERO...



$$r_i = q_i \cdot X_i = \frac{q_{i,max} \cdot S_i}{K_s + S_i + \frac{P_i}{K_{II}}} \cdot X_i$$

$$X_i = f(Y_{X_i})$$

$$q_i \cdot X_i = f(q_{i,max}, K_{S_i}, K_{II}, Y_{X_i})$$

$$q_i \quad [g/(g_X \cdot h)]$$

$$S_i, P_i, (X_i) \quad [g_{(X)}/L]$$

- **3 or more parameters** required per conversion.
- **Extreme difficulty** for individual identification of $q_{i,max}$ from Y_{X_i} .
- K_{S_i} and K_{II} **difficult** to measure.
- **Predicted** of observed behaviour may require **massive parameter fitting**.
- **Limited mechanistic significance**.

LOS MODELOS DINÁMICOS DE GRAN DETALLE COMO ADM1

- **Requieren mucha información de entrada**

Es necesaria una caracterización detallada del influente no siempre disponible.

- **Contienen un gran número de parámetros**

Muchos de los parámetros son de baja sensibilidad o importancia

Muchos parámetros son imposibles de identificar de forma práctica

Muchos parámetros son innecesarios si se utilizan completamente la información basada en principios fundamentales.

- **Son frecuentemente calibrados de forma inadecuada**

El uso de técnicas de optimización de errores de ajuste con múltiples parámetros simultáneamente no garantizan valores únicos de los parámetros.

Por qué casi imposibles de identificar?

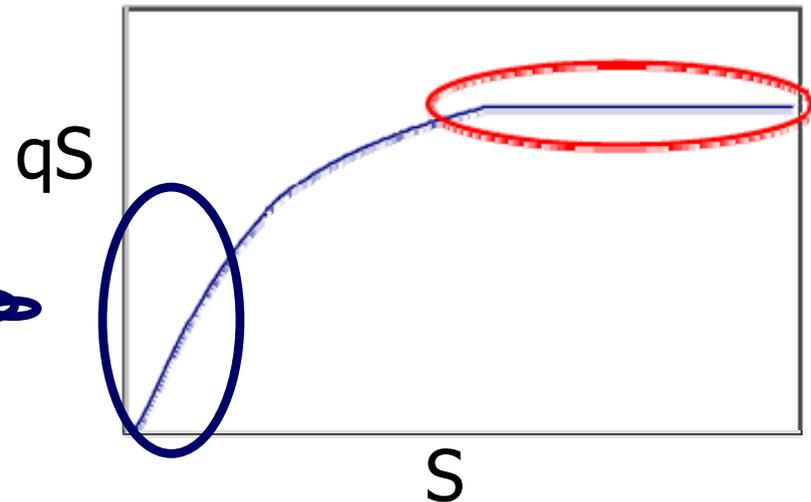


En reacciones en serie el intermedio no se observa independientemente

El producto $q_{max} \cdot X$ es casi imposible de separar

$$r_s = q_A^{max} \frac{S}{K_S + S} X_{cS}$$

Casi siempre la velocidad corre cerca de q_{max} → no hay info para K_S





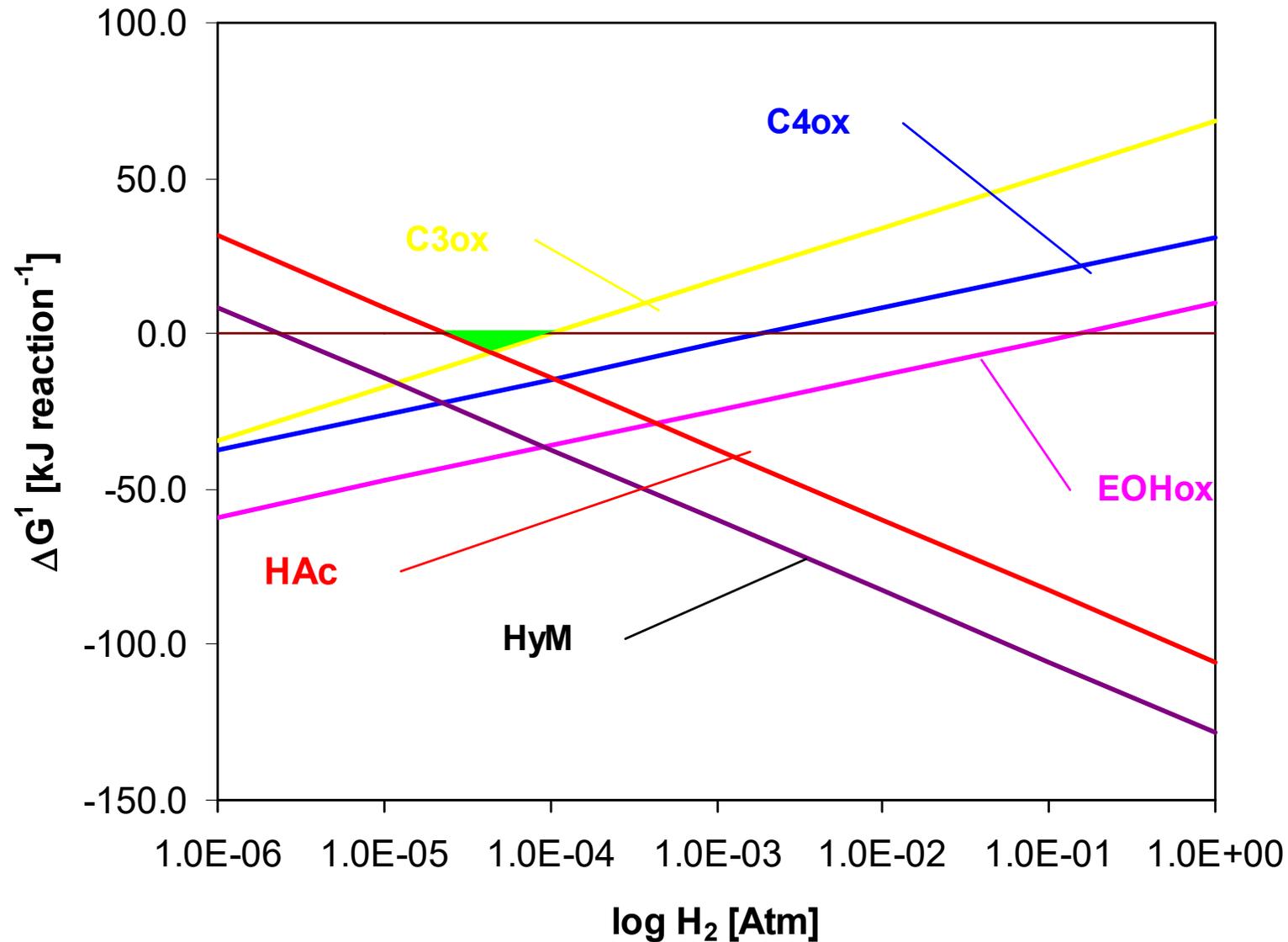
Incorporación de la termodinámica en ADM1

Mayor exactitud sin parámetros adicionales



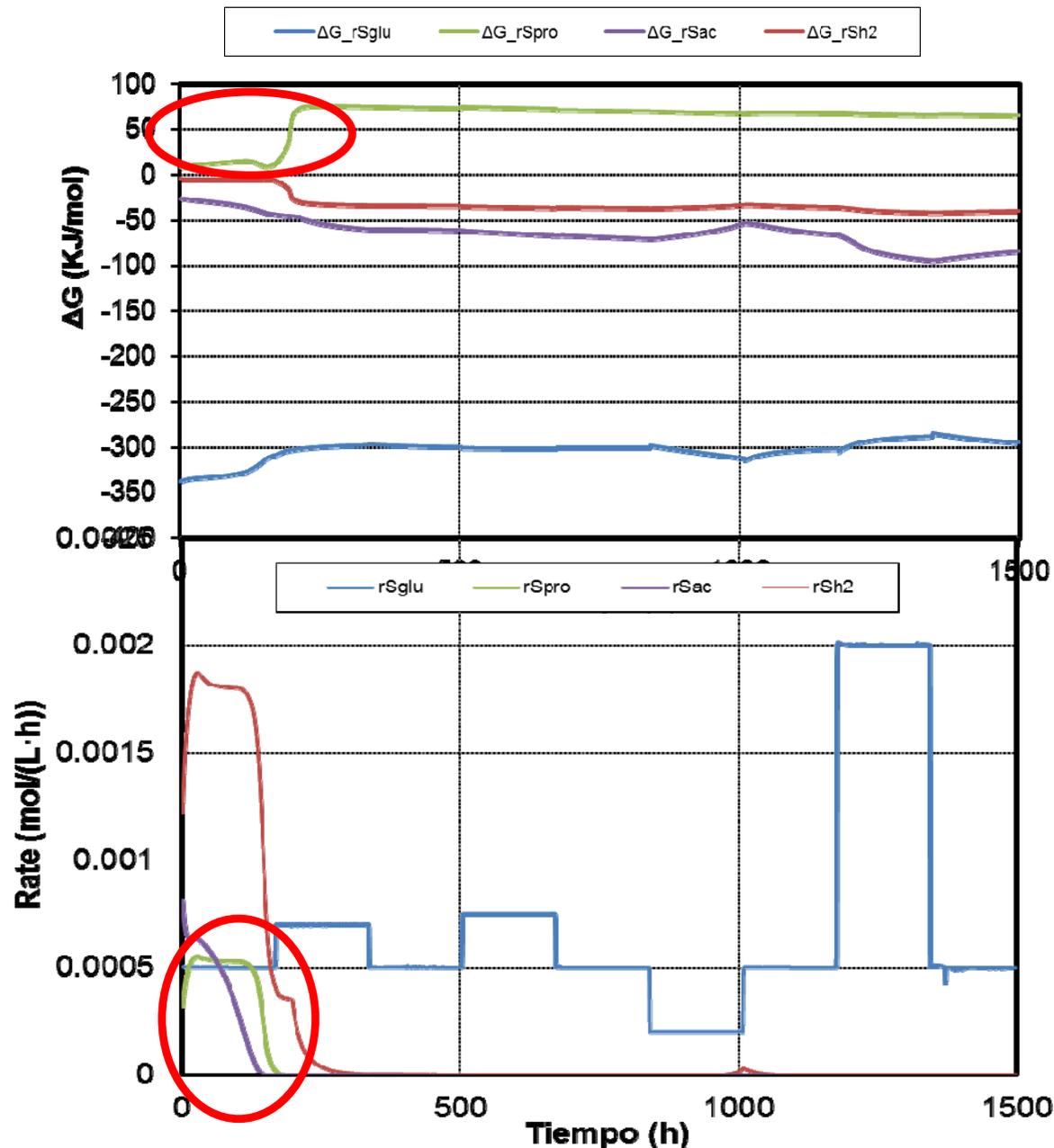
Mauricio Patón G.
Estudiante de Doctorado
Masdar Institute

El nicho termodinámico metanogénico



Slide adapted from Dr R. Kleerebezem

ADM1 permite reacciones correr a ΔG positivas!
y puede corregirse...gratis (ejemplo consumo de propionato)



Por qué la termodinámica en estos modelos?

- Incorporación de la termodinámica a los modelos.
- Ventajas:
 - Ofrecer una explicación mecanística de las reacciones
 - Evitar que reacciones ocurran con un ΔG positivo: Propionato ADM1 (Ruwisch, 1996)
 - Reducción de parámetros (i.e. términos de inhibición por hidrógeno)
 - Reducir posibilidad de overfitting
- Posibles aplicaciones:
 - Incluir la termodinámica en lugar de utilizar parámetros de inhibición (H_2).
 - Modelado de sistemas bioelectroquímicos.
 - Evaluación de rutas metabólicas en bioprocesos anaerobios.

Como se puede calcular la termodinamica?

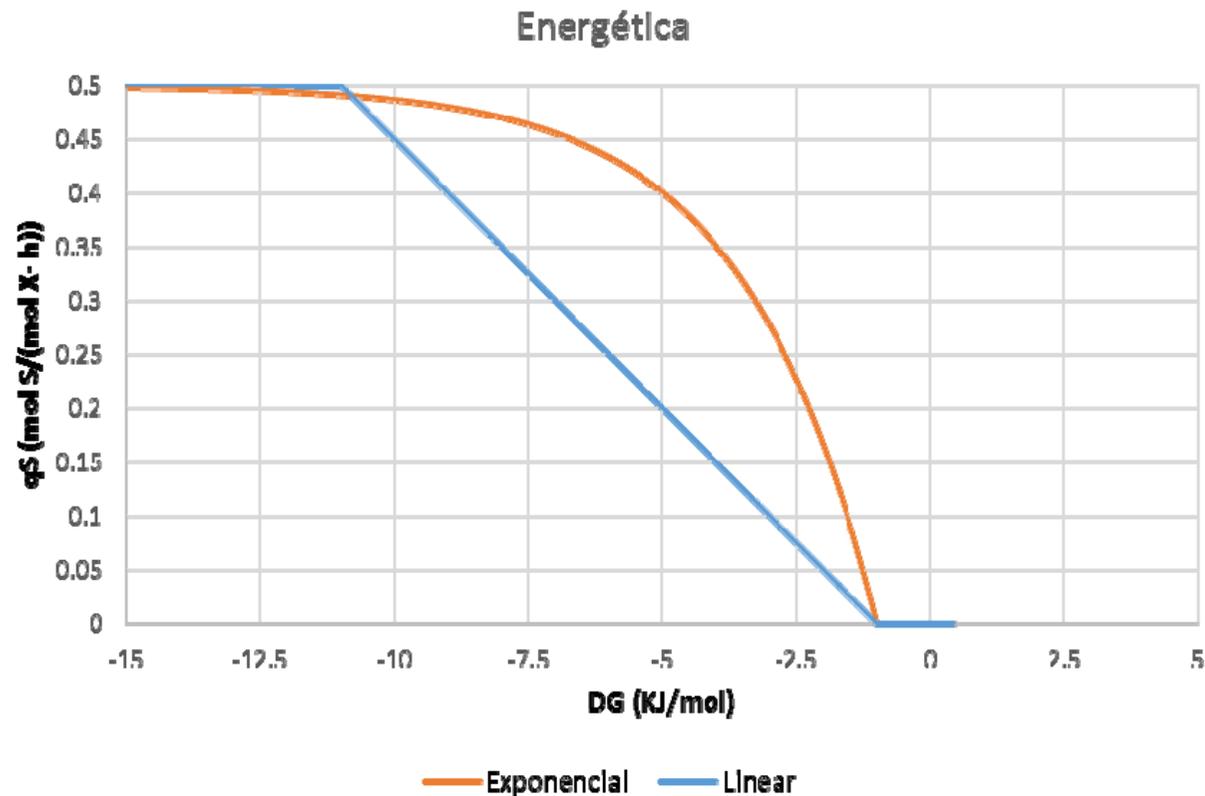
- La energética de las reacciones es calculada con:

$$\Delta G_R = \sum_{i=1}^n \left[\Delta G_{f,i}^0 + R_{th} \cdot T \cdot \ln a_i \right]$$

- Donde:

- $\Delta G_{f,i}^0$: Gibbs de formación en condiciones estandar del componente i
- a_i : Actividad del componente i
- R_{th} : Constante universal de los gases (bar/(mol K))
- T: Temperatura (K)
- n: Número de componentes de la reacción

Como podemos parar reacciones con ΔG positivas! sin aumento de complejidad de parámetros



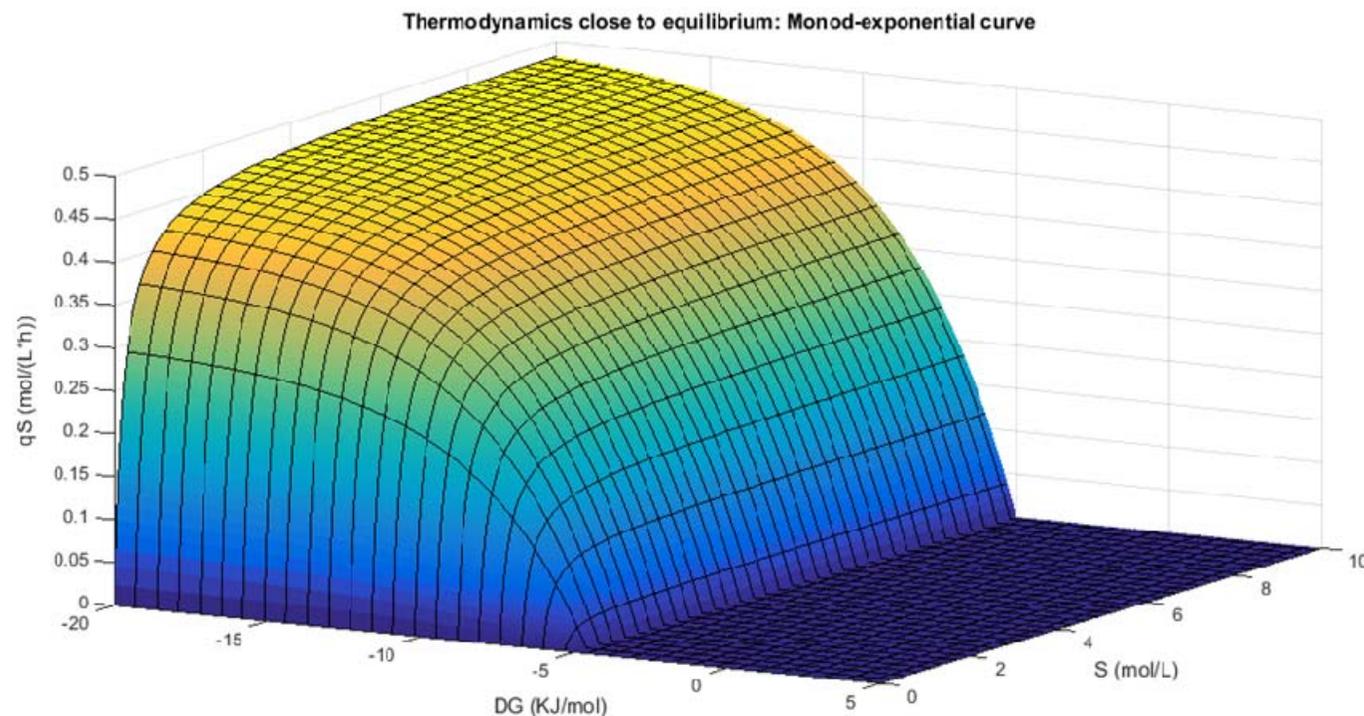
$$q_{S,Exp} = q_{max} \cdot 1 - e^{\frac{K_{th} \cdot (\Delta G_R - \Delta G_{min})}{R \cdot T}}$$

$$q_{S,linear} = q_{max} \cdot m \cdot (\Delta G_{min} - \Delta G)$$

$$\text{if } q_{S,linear} > q_{max}, q_{S,linear} = q_{max}$$

La ecuación cinética depende de concentraciones y de la ΔG

$$q_{\max} = 0.5 \text{ mol S}/(\text{mol X}\cdot\text{h}); K_s = 0.2 \text{ mol/L}$$



$$q_s = q_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot I_{th}$$

$$I_{th} = 1 - e^{-\frac{K_{th} \cdot (\Delta G_R - \Delta G_{min})}{R \cdot T}}$$



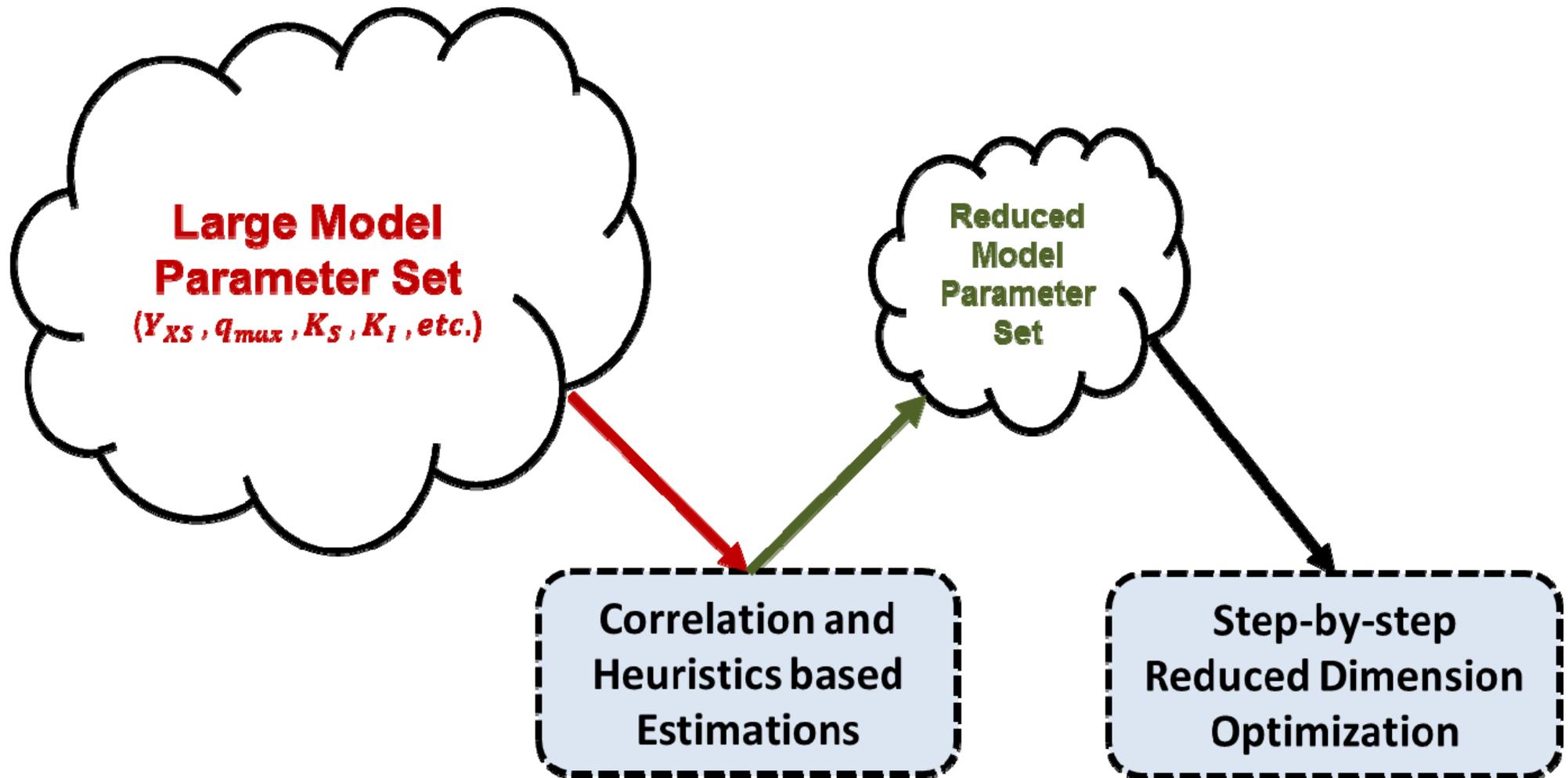
Racionalización de la calibración e identificación de parámetros

Eliminación del *overfitting* de parámetros



Wasim Ahmed
Estudiante de Doctorado
Masdar Institute

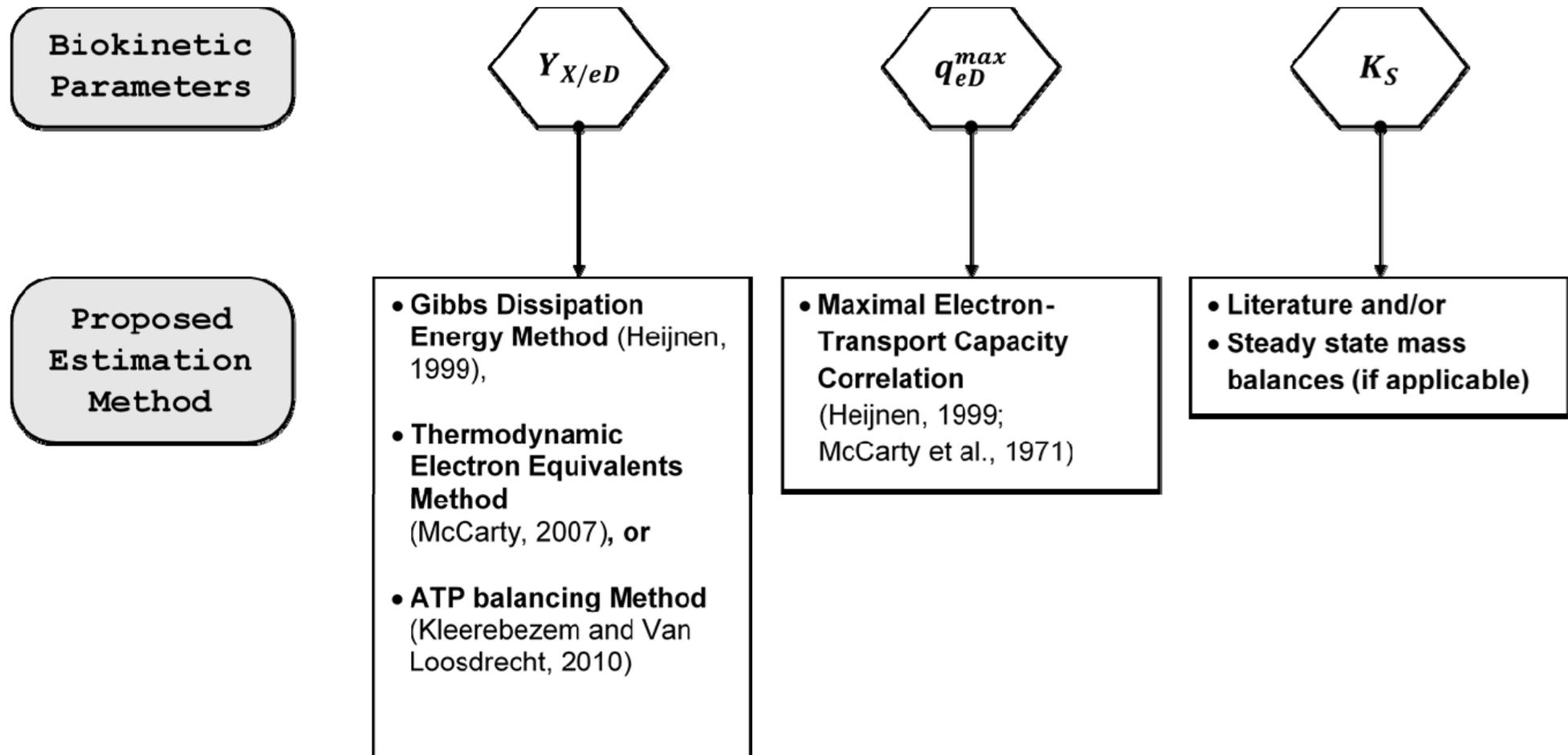
Estrategia de calibración de parámetros (La cruzada contra el *overfitting*)



PASO 1

Enfoque heurístico para estimación de parámetros

Especialmente aquellos no identificables o de baja sensibilidad

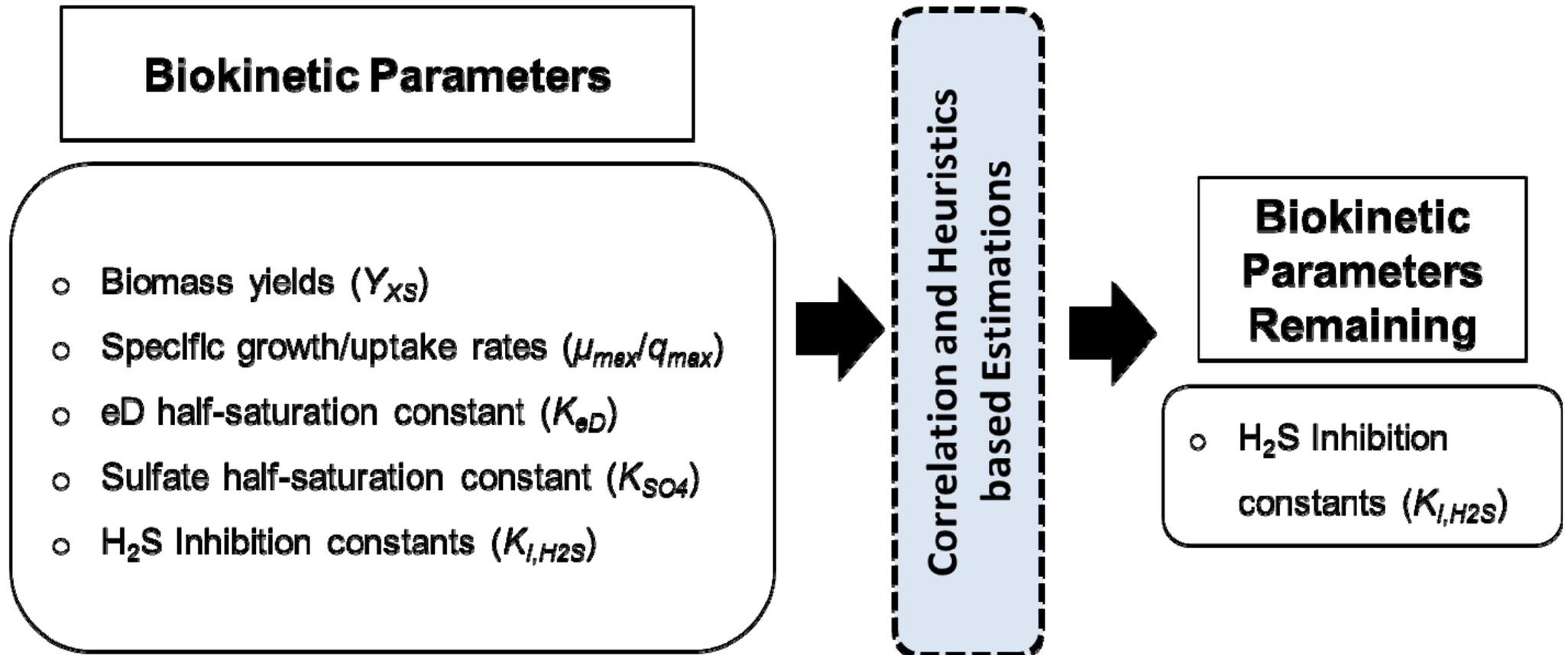


PASO 1

Enfoque heurístico para estimación de parámetros

Especialmente aquellos no identificables o de baja sensibilidad

E.g. Sulfate reduction

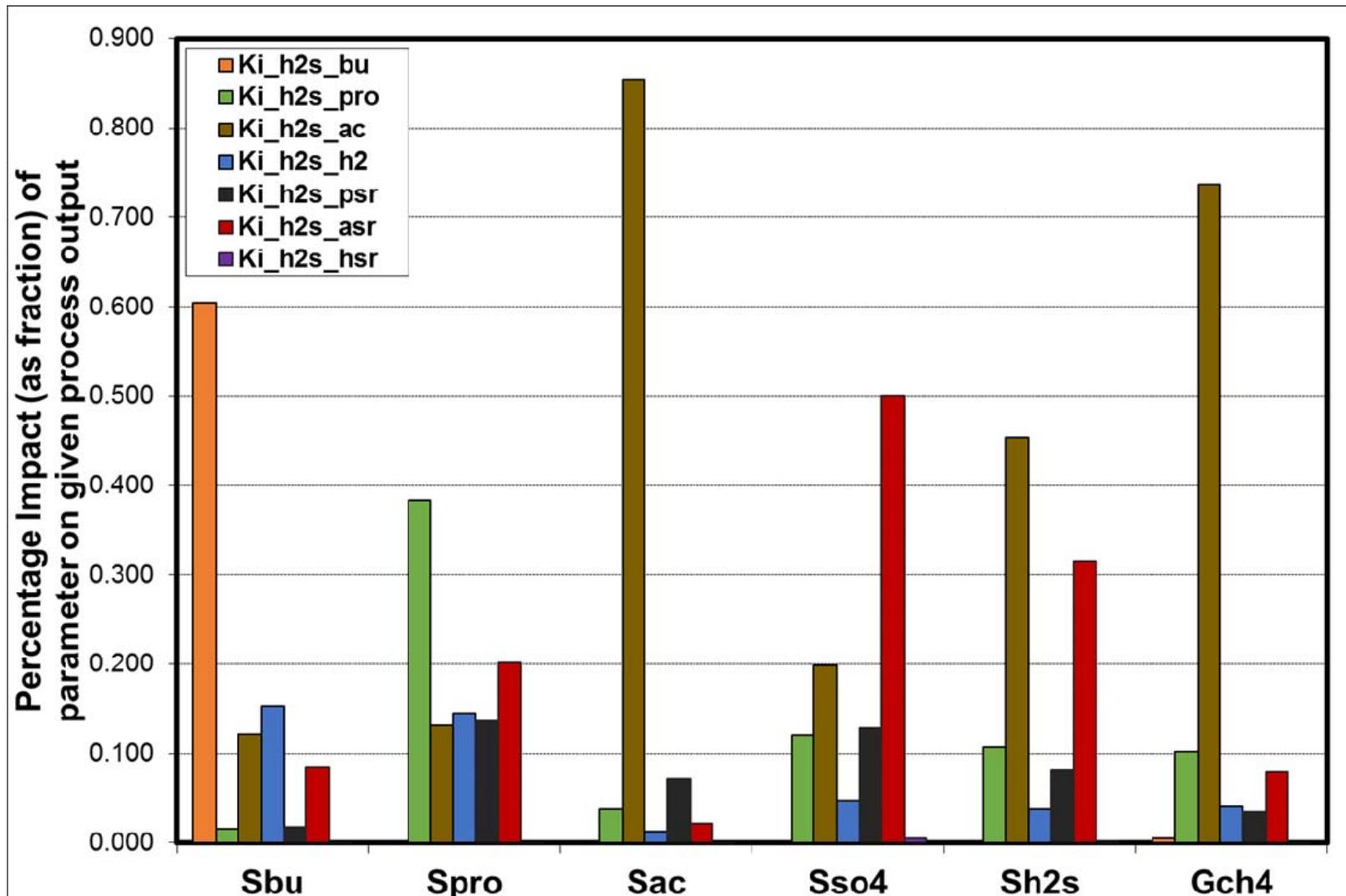


PASO 2

Separación del problema de optimización de parámetros

Parámetros de importancia fuera de optimización multivariable

- E.g. Calibrating K_{i,H_2S} for sulfate reduction



CONCLUSIONES

- Modelos muy avanzados de Digestión Anaerobia **disponibles**

Gracias al buen conocimiento mecanístico de los principios fundamentales del proceso

- Estos modelos (como ADM1)

Proporcionan mucha información de salida pero la requieren de entrada, dan mucho pero piden a cambio

Muchos parametros son casi imposibles de identificar de forma práctica

- Los avances en modelado de DA deben basarse en

Uso completo de principios fundamentales

Racionalización de la calibración de parámetros

REFERENCIAS DE POSIBLE INTERÉS

- Batstone DJ., Puyol D, Flores-Alsina X, Rodríguez J (2015) Mathematical modelling of anaerobic digestion processes: applications and future needs. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, pp.1-19
- García-Gen S., Rodríguez J., Lema J.M. (2015) Control strategy for maximum anaerobic co-digestion performance. *Water Research* (DOI: doi:10.1016/j.watres.2015.05.029)
- García Gen S., Sousbie P., Rangaraj G., Lema JM., Rodríguez J.; Steyer J-P. and Torrijos M. (2015) Kinetic modelling of anaerobic hydrolysis of solid wastes, including disintegration processes. *Waste Management* 35, 96-104
- García-Gen S., Lema J.M. and Rodríguez J. (2013) Generalised modelling approach for anaerobic co-digestion of fermentable substrates. *Bioresource Technology* 147, pp. 525–533
- Rodríguez J., Lema J.M. and Kleerebezem R. (2008). Energy based models for environmental biotechnology. *Trends in Biotechnology* 26(7), pp. 366-374.
- Rodríguez J., Kleerebezem R., Lema J.M., van Loosdrecht M.C.M. (2006) Modelling product formation in mixed culture fermentations. *Biotechnology & Bioengineering* 93(3), pp.592-606.
- Batstone DJ. and Rodríguez J (2015) Modelling Anaerobic Digestion Processes. In: Fang HHP. And Zhang T.. (eds.) “*Anaerobic Biotechnology*” Imperial College Press, London 2015

EnvBioProM Lab

<http://envbioprom.labs.masdar.ac.ae>



Jorge Rodríguez R. PhD MEng FHEA
Associate Professor
Chemical & Environmental Engineering (CEE)



PO Box 54224 Abu Dhabi UAE
D: +971 2 810 9173
jrodriguez@masdar.ac.ae
envbioprom.labs.masdar.ac.ae
[@jorge_r2](#)

