

Model-free controller for microalgae bioreactors

Miguel Antonio González-Serrano * Alejandro Vargas *

* Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Blvd.
Juriquilla 3001, 76230, Querétaro, Qro., México. {MGonzalezS,
AVargasC}@iingen.unam.mx.

Resumen This work is proposed as a first simulation approach to controllers based on fast extremum seeking to maximize the biomass production of the microalgae *Tetradismus obliquus* in various continuous operation scenarios. These controllers achieved an average performance of up to 96.7% (for stable input concentrations) and 105% (for variable concentrations) with respect to a priori optimized systems under a variety of operating conditions.

Keywords: Bioprocesses, microalgae, lutein, model-free control, feedback.

1. INTRODUCCIÓN

$$D = \frac{F}{V} \quad (1)$$

Los biocombustibles de tercera generación han generado interés por las ventajas que presentan, como: absorción de CO₂ atmosférico, alta tasa de crecimiento, bajo uso de suelo, capacidad de absorber nutrientes provenientes de aguas residuales y capacidad para producir materia orgánica con distintos usos (Azarpour et al., 2022; Bagchi et al., 2024; Bentahar, 2023; Datta et al., 2019; Goyal et al., 2023; Oliveira et al., 2021; Peter et al., 2022; Sundaram et al., 2023).

Para poder optimizar su cultivo se requieren estrategias de control que puedan intervenir en el proceso en tiempo real (Dewasme et al., 2017). Los controladores libres de modelo son preferidos por su robustez ante incertidumbres y complejidades presentes en los modelos además de que requieren mediciones pocas variables de salida (Tebhani et al., 2016).

En este trabajo se plantean sistemas de control retroalimentado libre de modelo basados en búsqueda rápida de extremos para maximizar la producción de biomasa en el cultivo de la microalga *Tetradismus obliquus*. Estos sistemas fueron simulados en Matlab utilizando un modelo dinámico previamente propuesto (Bentahar and Deschênes, 2024) y validado (Bentahar, 2023) así como un algoritmo de búsqueda de máximos, mínimos y mesetas construido a partir del propuesto por Vargas and Moreno (2015).

2. MODELO UTILIZADO

El modelo utilizado es una modificación del propuesto por Bentahar and Deschênes (2024), diseñado para aumentar la producción de biomasa y luteína de la microalga *Tetradismus obliquus*, contemplando la tasa de dilución D (d⁻¹) y la entrada de nutrientes G_{in} (g_{glucosa} L⁻¹), N_{in} (g_{nitrato} L⁻¹) y P_{in} (g_{fosfato} L⁻¹). La tasa de dilución D está dada por la relación entre el flujo de alimentación al biorreactor (F en L d⁻¹) y el volumen del mismo (V en L) tal como se ve en la ecuación (1) (Doran, 2013).

Dicho modelo contempla siete ecuaciones diferenciales (ecuaciones (2) a (8)) para siete variables: la concentración de biomasa X (g_{células} L⁻¹), la concentración de glucosa G (g_{glucosa} L⁻¹), la concentración de nitrato N (g_{nitrato} L⁻¹), la concentración de fosfato P (g_{fosfato} L⁻¹), la concentración de luteína L (g_{luteína} L⁻¹), y las cuotas internas de nitrógeno y fósforo q_N (g_N g_C⁻¹) y q_P (g_P g_C⁻¹) respectivamente.

$$\dot{X} = \mu(G, q_N, q_P)X - XD \quad (2)$$

$$\dot{G} = -K_G f_{cell} \mu(G, q_N, q_P)X + (G_{in} - G)D \quad (3)$$

$$\dot{N} = -f_{cell} K_{nitrato} \rho_N(N, q_N)X + (N_{in} - N)D \quad (4)$$

$$\dot{P} = -f_{cell} K_{fosfato} \rho_P(P, q_P)X + (P_{in} - P)D \quad (5)$$

$$\dot{L} = \alpha \mu(G, q_N, q_P)X + \beta X - LD \quad (6)$$

$$\dot{q}_N = \rho_N(N, q_N) - \mu(G, q_N, q_P)q_N \quad (7)$$

$$\dot{q}_P = \rho_P(P, q_P) - \mu(G, q_N, q_P)q_P \quad (8)$$

El parámetro K_G es el inverso del rendimiento de biomasa con respecto a glucosa en condiciones de operación en lote (g_{glucosa} g_C⁻¹). f_{cell} representa la fracción de carbono en las células (g_C g_{células}⁻¹). Los parámetros $K_{nitrato}$ y $K_{fosfato}$ son relaciones máxicas (g_{nitrato} g_N⁻¹ y g_{fosfato} g_P⁻¹ respectivamente). α (mg_{luteína} g_{células}⁻¹) y β (mg_{luteína} g_{células}⁻¹ d⁻¹) son parámetros para la productividad de luteína.

μ es la tasa de crecimiento específica y está dada por una combinación de los modelos de Monod y Droop (9):

$$\mu(G, q_N, q_P) = \max(\bar{\mu}, 0), \quad (9)$$

con:

$$\bar{\mu} = \mu_{max} \left(1 - \frac{Q_{Nmin}}{q_N}\right) \left(1 - \frac{Q_{Pmin}}{q_P}\right) \left(\frac{G}{K_{sG} + G}\right), \quad (10)$$

donde μ_{max} (d⁻¹) es la tasa de crecimiento específica máxima para la ruta mixotrófica y K_{sG} (g_{glucosa} L⁻¹) es la constante de media saturación para el consumo de glu-

cosa. $Q_{N\min}$ y $Q_{P\min}$ son las cuotas mínimas de nitrógeno y fósforo debajo de las cuáles no hay crecimiento.

Las tasas de acumulación de nitrógeno ρ_N ($g_N g_C^{-1} d^{-1}$) y fósforo ($g_P g_C^{-1} d^{-1}$) también se obtienen al emplear el modelo Monod multiplicado por un factor lineal que disminuye linealmente respecto a la cuota correspondiente hasta llegar a cero para la cuota máxima:

$$\rho_N = \rho_{N\max} \left(\frac{N}{K_{sN} + N} \right) \left(1 - \frac{q_N}{Q_{N\max}} \right) \quad (11)$$

$$\rho_P = \rho_{P\max} \left(\frac{P}{K_{sP} + P} \right) \left(1 - \frac{q_P}{Q_{P\max}} \right), \quad (12)$$

donde $\rho_{N\max}$ y $\rho_{P\max}$ son las máximas tasas de consumo de nitrógeno y fósforo respectivamente, y $Q_{N\max}$ y $Q_{P\max}$ son las cuotas máximas de nitrógeno y fósforo.

Los parámetros del modelo están descritos en la tabla 1.

Cuadro 1. Parámetros del modelo

Parámetro	Unidades	Valor
μ_{\max}	1/d	4.0557
$\rho_{N\max}$	g_N/g_C	0.9795
$\rho_{P\max}$	g_P/g_C	0.6002
$Q_{N\max}$	g_N/g_C	0.1657
$Q_{N\min}$	g_N/g_C	0.0511
$Q_{P\max}$	g_P/g_C	0.0821
$Q_{P\min}$	g_P/g_C	0.0029
K_{sN}	$g_{nitrato}/L$	0.1350
K_{sP}	$g_{fosfato}/L$	0.0815
K_{sG}	$g_{glucosa}/L$	7.8841
K_G	$g_{glucosa}/g_C$	2.9984
α	$mg_{luteína}/g_{células}$	1.2525
β	$mg_{luteína}/g_{células}/d$	0.1046
f_{cell}	$g_C/g_{células}$	0.5058*
$K_{nitrato}$	$g_{nitrato}/g_N$	4.4286
$K_{fosfato}$	$g_{fosfato}/g_P$	3.0645

*Obtenido de Ahiahonu et al. (2021).

La productividad de biomasa puede definirse como $P_X = XD$, mientras que la productividad de luteína es $P_L = LD$. Debido a que X es una función positiva monótona decreciente respecto a D , para un conjunto de datos de entrada fijos, existe un punto de operación en el que la tasa de dilución es óptima ($D = D_X$) y maximiza la productividad de biomasa, ocurriendo algo análogo con la luteína (Deschênes, 2023). Este punto puede ser estimado numéricamente (Figura 1), pero los parámetros del modelo pueden variar ligeramente en la realidad, además de que las concentraciones de entrada probablemente oscilen alrededor de valores nominales. Lo anterior motiva que se busque una estrategia de control para hallarlo automáticamente.

3. ALGORITMOS PROPUESTOS

Para maximizar la productividad de biomasa P_X , el algoritmo alterna entre dos tasas de dilución basado en la detección de máximos y mínimos (o mesetas) en la productividad (González-Serrano, 2024).

El algoritmo tiene dos modos de operación definidos como LOW y HIGH (Figura 2) en los que la tasa de dilución D cambia de forma dinámica disminuyendo en el modo LOW y aumentando en el modo HIGH. Debido a las trayectorias trazadas por el sistema, es posible generar picos

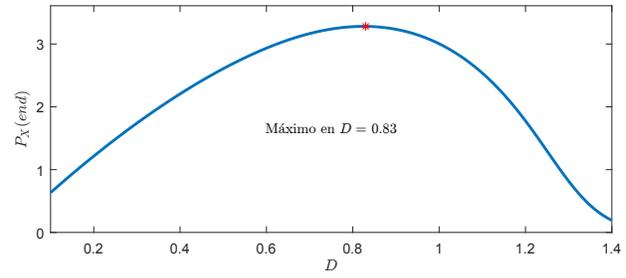


Figura 1. Productividad en estado estacionario contra tasa de dilución para un conjunto de valores de entrada.

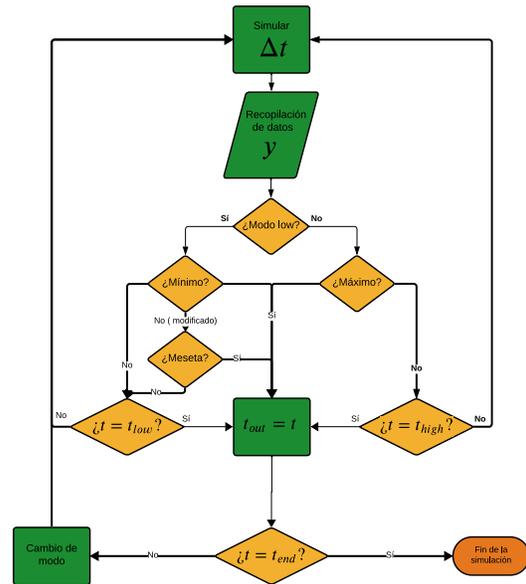


Figura 2. Diagrama de flujo del sistema

de máxima y mínima productividad después de haber pasado por la tasa óptima D_X . Al detectar estos picos y cambiar el modo de operación se trabajará alrededor del punto óptimo sin determinarlo anteriormente y a pesar de que éste cambie.

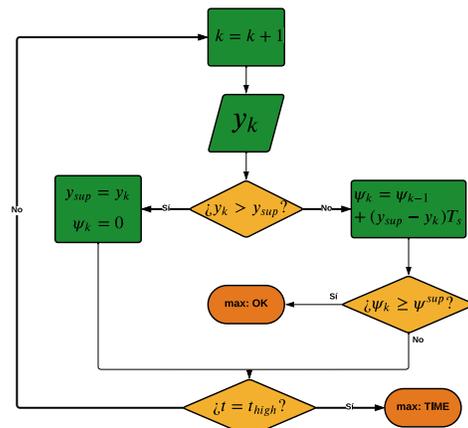


Figura 3. Algoritmo de detección de máximos

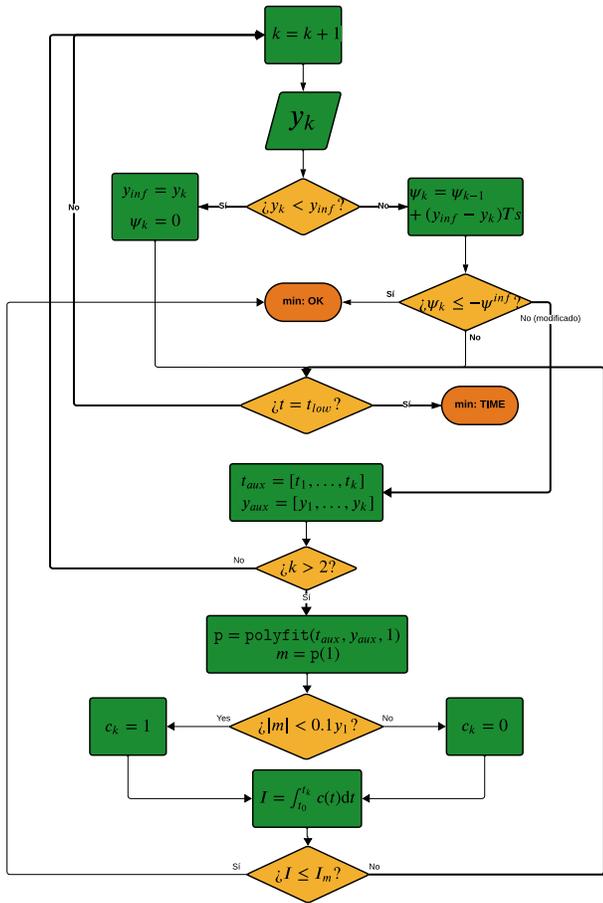


Figura 4. Algoritmo de detección de mínimos y mesetas

Para detectar los picos de máxima y mínima productividad se recurre a dos estrategias (Figuras 3 y 4): un detector de máximos y mínimos y un detector de mesetas acoplado al detector de mínimos. Esta estrategia funciona estimando de forma discreta la integral de la diferencia entre la señal y y su extremo más reciente (y^{inf} o y^{sup}) con (13) donde $T_s = t_k - t_{k-1}$. Al superar un valor establecido (ψ^{inf} o ψ^{sup} acorde al caso) el sistema cambia de modo. También cambia si no se ha llegado a ese valor pero el sistema se ha encontrado demasiado tiempo en un modo de acuerdo a los parámetros t_{lo} y t_{hi} (Zavala-Méndez et al., 2022).

$$\psi_k = \begin{cases} \psi_{k-1} + (y^{\text{inf}} - y_k)T_s & \text{Modo LOW} \\ \psi_{k-1} + (y^{\text{sup}} - y_k)T_s & \text{Modo HIGH} \end{cases} \quad (13)$$

Los valores extremos de y^{inf} y y^{sup} son actualizados de acuerdo a:

$$y^{\text{inf}} = \min(y^{\text{inf}}, y_k) \quad y^{\text{sup}} = \max(y^{\text{sup}}, y_k) \quad (14)$$

Esta estrategia funciona siempre que las trayectorias alrededor del punto óptimo produzcan extremos, pero esto no está garantizado. Cuando $D(t)$ no ha subido suficiente en el modo HIGH puede que no se produzca el pico mínimo esperado al cambiar a modo LOW (Figura 5). En estos casos suele generarse una meseta antes de que la productividad se reduzca, es decir, la productividad se mantiene más o menos constante después de disminuir

rápido y antes de volver a hacerlo con menor velocidad, lo que puede detectarse como una reducción de la pendiente.

La estrategia de detección de mesetas determina la pendiente del modo LOW con una regresión lineal de la señal y en el tiempo t a partir del cambio de modo y hasta el tiempo presente (t_k, y_k). Las pendientes aproximadas menores al 10% de la productividad inicial son tomadas como mesetas. El valor de 10% se tomó debido a que un valor concreto no funciona para todos los influentes, además, la meseta puede no ser totalmente plana, sino una disminución notoria de la pendiente.

La estrategia de búsqueda de mínimo con detección de meseta se puede observar en la Figura 4 (la ramificación modificada), un ejemplo de su ejecución con entradas constantes en la Figura 6 y un ejemplo de su trayectoria con entradas variables en la Figura 7.

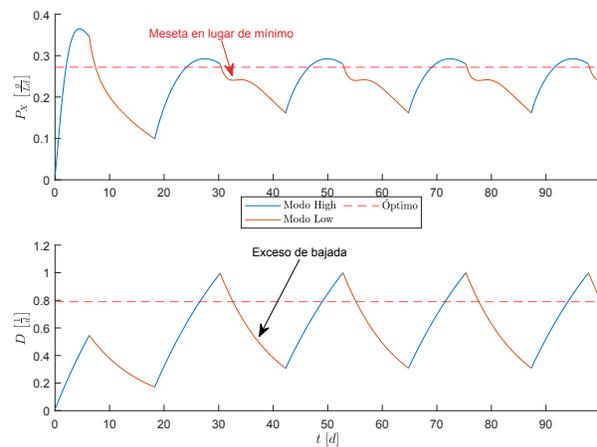


Figura 5. Ausencia de mínimo en el modo LOW

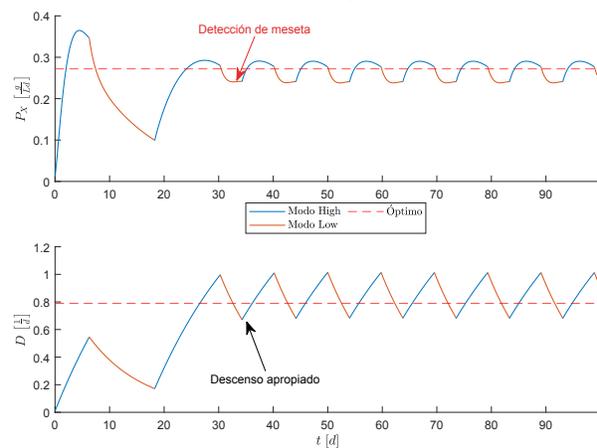


Figura 6. Detección de meseta en el modo LOW

El controlador propuesto es dinámico en el sentido de que la determinación del valor de la entrada real al sistema (D) no es generado con relaciones algebraicas entre la señal de salida (y) o los estados, sino que involucra una ecuación diferencial (15), donde w_{lo} y w_{hi} son tasas de dilución por debajo y por encima de la tasa óptima D_X (desconocida), sujeta a una ley de control (ϕ), de modo

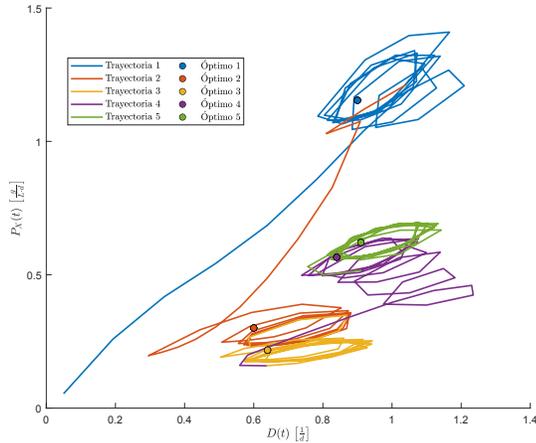


Figura 7. Ejemplo de la ejecución del algoritmo completo (modificado) con concentraciones de entrada estables en 5 niveles

que la entrada D es continua al igual que las salidas P_X y P_L .

$$\dot{D} = \phi(P_X, D, w_{\{lo,hi\}}) \quad (15)$$

4. METODOLOGÍA

Los algoritmos fueron sometidos a simulaciones realizadas en Matlab con diferentes entradas de entre un conjunto de casos (con influente de composición constante) cuyas productividades máximas y tasas de dilución óptimas fueron determinadas previamente de forma numérica coincidiendo con las obtenidas en Bentahar (2023). Se le proporcionó al controlador una medida para P_X cada hora simulada. Los parámetros t_{hi} y t_{lo} se mantuvieron en 12 d mientras que w_{lo} y w_{hi} fueron de 0.05 d^{-1} y 2 d^{-1} respectivamente.

Para la primera comparativa se seleccionaron aleatoriamente 5 casos del conjunto resuelto de forma que se generaran cambios abruptos en la composición del influente cada 45 días, modificando la tasa óptima D_X así como la productividad máxima alcanzable. Estos cambios se simularon para un sistema con $D(t) = D_X(t)$ así como para los algoritmos de control sin y con detector de mesetas probando las funciones de control que van de la ecuación (16) a la (19) y cuyos parámetros para el controlador se encuentran en la tabla 2.

$$\phi_1(P_X, D, w_{\{lo,hi\}}) = k_{\{lo,hi\}}(w_{\{lo,hi\}} - D) \quad (16)$$

$$\phi_2(P_X, D, w_{\{lo,hi\}}) = k_{\{lo,hi\}} \frac{w_{\{lo,hi\}} - D}{P_X} \quad (17)$$

$$\phi_3(P_X, D, w_{\{lo,hi\}}) = k_{\{lo,hi\}} \frac{(w_{\{lo,hi\}} - D)D}{P_X} \quad (18)$$

$$\phi_4(P_X, D, w_{\{lo,hi\}}) = k_{\{lo,hi\}} \sin(w_{\{lo,hi\}} - D) \quad (19)$$

Cuadro 2. Parámetros de las funciones de control

	k_{lo}	k_{hi}	$\psi^{inf}/24$	$\psi^{sup}/24$	I_m
ϕ_1	0.15	0.05	0.30	0.40	1.75
ϕ_2	0.30	0.20	0.10	0.05	1.30
ϕ_3	0.40	0.30	0.10	0.05	1.80
ϕ_4	0.16	0.16	0.10	0.01	1.00

Se compararon las producciones totales (20) (21) alcanzadas respecto a las producciones máximas posibles (22) (23), donde $PT_X(\tau)$ y $PT_L(\tau)$ son las producciones totalizadas de biomasa y luteína al tiempo τ , respectivamente. Se realizaron 60 conjuntos de simulaciones con esta estrategia.

$$PT_X(\tau) = \int_{t=0}^{t=\tau} P_X(t) dt \quad (20)$$

$$PT_L(\tau) = \int_{t=0}^{t=\tau} P_L(t) dt \quad (21)$$

$$PT_X(\tau)_{\max} = \int_{t=0}^{t=\tau} P_{X_{\max}}(t) dt \quad (22)$$

$$PT_L(\tau)_{\max} = \int_{t=0}^{t=\tau} P_{L_{\max}}(t) dt \quad (23)$$

Para la segunda comparativa, las entradas fueron generadas como señales cuasiperiódicas en el sentido de que oscilan de forma casi periódica con periodos de 1.5 d, 3 d y 10 d con amplitudes aleatorias que representan un porcentaje de cambio de 15% alrededor de valores nominales. En esta comparativa únicamente se evaluó al algoritmo de control con detector de mesetas y se compararon sus producciones totales respecto a un sistema en el que $D(t) \approx D_X(t)$

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La producción total de biomasa PT_X es considerablemente mejor para el algoritmo de control con detector de mesetas comparada con la del algoritmo sin este detector (Figura 8), especialmente para ϕ_1 y ϕ_4 . Las producciones totales de luteína PT_L también mejoraron de forma significativa. Todas las funciones de control además de mejorar su producción total de biomasa y luteína, también arrojaron resultados más consistentes a lo largo de las simulaciones, lo que se observa como una disminución del rango intercuartil.

En la segunda comparativa realizada se observan producciones totales promedio por debajo (y cercanas) o por encima de las que se lograron simulando un sistema operando en $D(t) \approx D_X(t)$ (Figuras 9, 10 y 11). Esto indica que el algoritmo modificado puede adaptarse a variaciones de entradas (especialmente para ϕ_1 , ϕ_3 y ϕ_4). La función con mejor desempeño fue ϕ_1 , con valores inferiores de producción total de biomasa de 95.16%, 92.5% y 92.31% para periodos de 1.5 d, 3 d y 1 d respectivamente y 96.21%, 94.58% y 91.86% para la producción total de luteína en ese mismo orden.

Las funciones ϕ_3 y ϕ_4 se encuentran en rendimientos semejantes para la biomasa con una pequeña ventaja para ϕ_4 aunque ϕ_3 resulta la mejor de ambas para la producción de luteína.

La función ϕ_2 tiene el menor rendimiento entre las cuatro, igual que con las concentraciones estables, lo que puede deberse tanto a la propia función (multiplicada por u) como a un error no contemplado durante la afinación.

De cualquier manera, puede observarse que el algoritmo es consistente con los porcentajes de rendimiento a pesar de

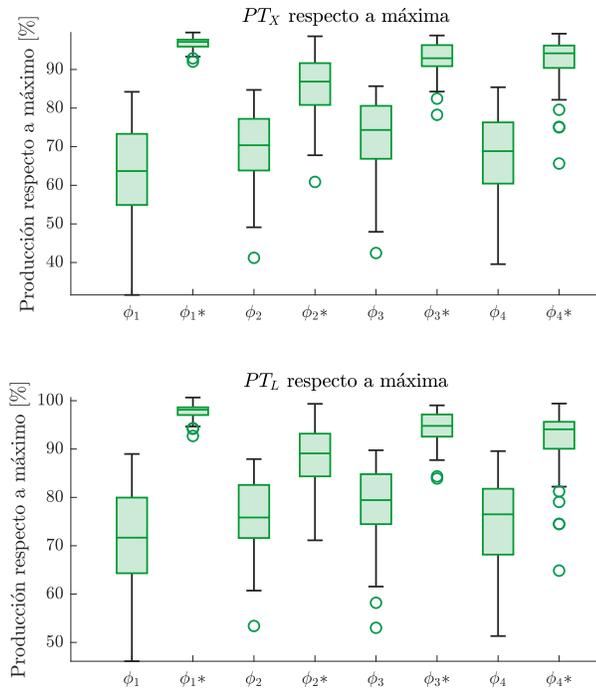


Figura 8. Producciones totales con concentraciones estables en 5 niveles, el algoritmo modificado se denota con *

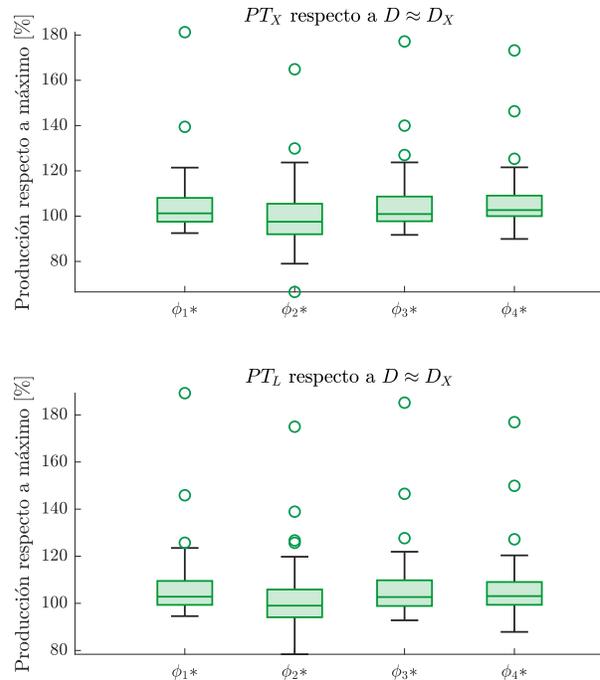


Figura 10. Producciones totales con concentraciones variables (periodo = 3 d)

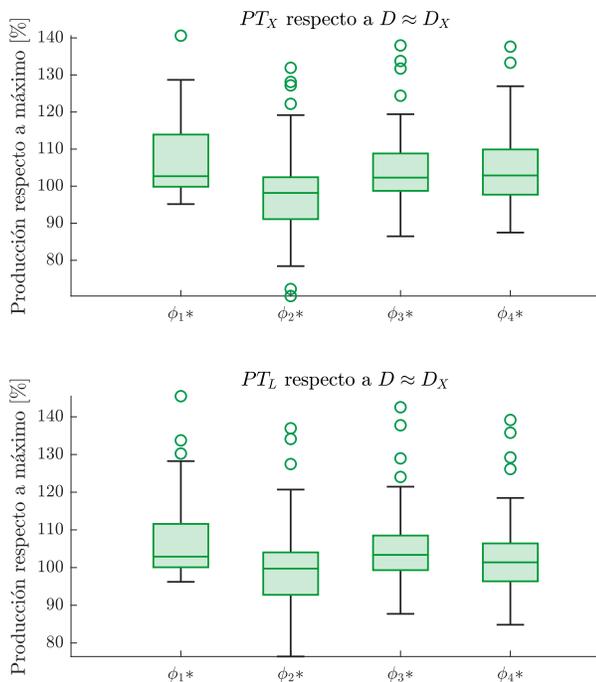


Figura 9. Producciones totales con concentraciones variables (periodo = 1.5 d)

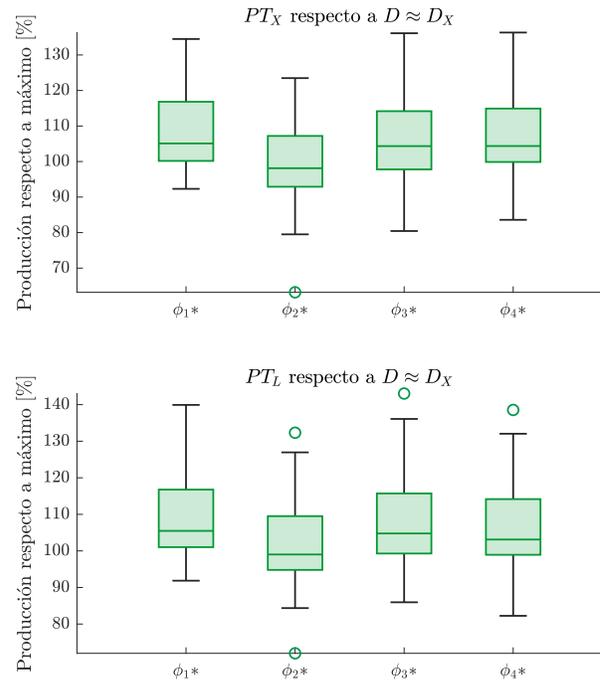


Figura 11. Producciones totales con concentraciones variables (periodo = 10 d)

las variaciones en el periodo de las señales cuasiperiódicas por lo que, en principio, puede utilizarse una función diferente correctamente ajustada, lo cual debería resultar en valores semejantes sin importar las variaciones en las entradas del sistema.

6. CONCLUSIONES

El algoritmo de control retroalimentado y libre de modelo basado en la detección de máximos y mínimos o mesetas demostró ser capaz de alcanzar trayectorias cercanas a los puntos óptimos de máxima productividad utilizando diferentes funciones de control. También mostró robustez para operar con concentraciones de entrada estables en varios niveles así como variables con diferentes periodos.

Esto parece apuntar a que esta estrategia de control puede ser viable para este tipo de sistemas especialmente en entornos propensos a cambios de concentración en el influente.

La estrategia propuesta en este trabajo está basada en experiencias previas de implementación de controladores en otro tipo de biorreactores y fue probada aquí mediante simulaciones. Como trabajo futuro queda demostrar formalmente la convergencia al punto de operación deseado para este modelo en particular y de esta manera determinar propiedades importantes del controlador.

7. AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo del programa de becas del Instituto de Ingeniería, así como al proyecto GII-IIUNAM 3406.

REFERENCIAS

- Ahiahonu, E.K., Anku, W.W., Roopnarain, A., Green, E., Govender, P.P., and Serepa-Dlamini, M.H. (2021). Bioresource potential of *Tetrademus obliquus* UJEA_AD: critical evaluation of biosequestration rate, biochemical and fatty acid composition in BG11 media. *Journal of chemical technology and biotechnology/Journal of chemical technology biotechnology*, 97(3), 689–697. doi:10.1002/jctb.6951. URL <https://doi.org/10.1002/jctb.6951>.
- Azarpour, A., Zendejboudi, S., Mohammadzadeh, O., Rajabzadeh, A.R., and Chatzis, I. (2022). A review on microalgal biomass and biodiesel production through Co-cultivation strategy. *Energy conversion and management*, 267, 115757. doi:10.1016/j.enconman.2022.115757. URL <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115757>.
- Bagchi, S.K., Patnaik, R., Rawat, I., Prasad, R., and Bux, F. (2024). Beneficiation of paper-pulp industrial wastewater for improved outdoor biomass cultivation and biodiesel production using *Tetrademus obliquus* (Turpin) Kützing. *Renewable energy*, 222, 119848. doi:10.1016/j.renene.2023.119848. URL <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119848>.
- Bentahar, J. (2023). Développement de stratégies de production de biomasse à haute densité cellulaire et de composés à haute valeur ajoutée par les microalgues en conditions mixotrophes : le cas de la microalgue verte *Tetrademus Obliquus*.
- Bentahar, J. and Deschênes, J. (2024). A robust multinutrient kinetic model for enhanced nutrient and biomass yields in mixotrophic microalgae cultivation: A step towards successful large-scale productions. *Biotechnology and bioengineering*, 121(5), 1596–1608. doi:10.1002/bit.28663. URL <https://doi.org/10.1002/bit.28663>.
- Datta, A., Hossain, A., and Roy, S. (2019). An overview on biofuels and their advantages and disadvantages. *Asian Journal of Chemistry/Asian journal of chemistry*, 31(8), 1851–1858. doi:10.14233/ajchem.2019.22098. URL <https://doi.org/10.14233/ajchem.2019.22098>.
- Dewasme, L., Letchindjio, C.G.F., Zuniga, I.T., and Wouwer, A.V. (2017). Micro-algae productivity optimization using extremum-seeking control. *25th Mediterranean Conference on Control and Automation (MED)*. doi:10.1109/med.2017.7984195. URL <https://doi.org/10.1109/med.2017.7984195>.
- González-Serrano, M.A. (2024). Validación de algoritmos de control para biorreactores microalgales.
- Goyal, S., Dhanker, R., Hussain, T., Ferreira, A., Gouveia, L., Kumar, K., and Mohamed, H.I. (2023). Modern Advancement in Biotechnological Applications for Wastewater Treatment through Microalgae: a Review. *Water, air and soil pollution/Water, air soil pollution*, 234(7). doi:10.1007/s11270-023-06409-2. URL <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06409-2>.
- Oliveira, C.Y.B., Oliveira, C.D.L., Prasad, R., Ong, H.C., Araujo, E.S., Shabnam, N., and Gálvez, A.O. (2021). A multidisciplinary review of *Tetrademus obliquus*: a microalga suitable for large-scale biomass production and emerging environmental applications. *Reviews in aquaculture*, 13(3), 1594–1618. doi:10.1111/raq.12536. URL <https://doi.org/10.1111/raq.12536>.
- Peter, A.P., Koyande, A.K., Chew, K.W., Ho, S.H., Chen, W.H., Chang, J.S., Krishnamoorthy, R., Banat, F., and Show, P.L. (2022). Continuous cultivation of microalgae in photobioreactors as a source of renewable energy: Current status and future challenges. *Renewable sustainable energy reviews*, 154, 111852. doi:10.1016/j.rser.2021.111852. URL <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111852>.
- Sundaram, T., Rajendran, S., Gnanasekaran, L., Rachmadona, N., Jiang, J.J., Khoo, K.S., and Show, P.L. (2023). Bioengineering strategies of microalgae biomass for biofuel production: recent advancement and insight. *Bioengineered*, 14(1). doi:10.1080/21655979.2023.2252228. URL <https://doi.org/10.1080/21655979.2023.2252228>.
- Tebbani, S., Titica, M., Join, C., Fliess, M., and Dumur, D. (2016). Model-based versus model-free control designs for improving microalgae growth in a closed photobioreactor: Some preliminary comparisons. *24th Mediterranean Conference on Control and Automation (MED)*. doi:10.1109/med.2016.7535870. URL <https://doi.org/10.1109/med.2016.7535870>.
- Vargas, A. and Moreno, J.A. (2015). On-line maximization of biogas production in an anaerobic reactor using a pseudo-super-twisting. *IFAC-PapersOnLine*, 48(8), 14–19. doi:10.1016/j.ifacol.2015.08.150. URL <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2015.08.150>.
- Zavala-Méndez, M., Vargas, A., and Carrillo-Reyes, J. (2022). Maximization of bio-hydrogen production from winery vinasses using on-line feedback control. *International journal of hydrogen energy*, 47(78), 33259–33271. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.07.196. URL <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.196>.