

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 285**

51 Int. Cl.:

**C12M 1/107** (2006.01)

**C12M 1/16** (2006.01)

**C12M 1/12** (2006.01)

**C12M 1/00** (2006.01)

**C12P 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2015 PCT/FI2015/050880**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16097478**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2015 E 15820198 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 3234100**

54 Título: **Bioreactor y procedimiento de fermentación para producción de hidrógeno**

30 Prioridad:

**19.12.2014 FI 20146125**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**28.03.2019**

73 Titular/es:

**QVIDJA KRAFT AB (100.0%)**

**Kuitiantie 337**

**21630 Lielähti TL, FI**

72 Inventor/es:

**ALITALO, ANNI;**

**AURA, ERKKI y**

**NISKANEN, MARKO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 706 285 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

Bioreactor y procedimiento de fermentación para producción de hidrógeno

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fermentación en estado sólido para la producción de hidrógeno, y a un bioreactor y soporte sólido para su uso en dicho procedimiento.

**Antecedentes de la invención**

El hidrógeno (H<sub>2</sub>) es el elemento el más simple y el más abundante en el universo. Sin embargo, siempre está combinado con otros elementos y únicamente se producen de manera natural pequeñas cantidades como gas sobre la tierra.

10 El hidrógeno puede producirse mediante la conversión de monóxido de carbono (CO) a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrógeno (H<sub>2</sub>) mediante una reacción con agua (H<sub>2</sub>O) en una reacción de conversión agua-gas:  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ . La reacción puede ser catalizada mediante dos vías alternativas: inorgánicamente usando catalizadores de metal a temperaturas de algunos cientos de grados Celsius, o microbiológicamente a algunas decenas de grados Celsius.

15 Teniendo en cuenta la muy alta temperatura de operación requerida y la naturaleza explosiva del hidrógeno, la producción de hidrógeno en catalizadores inorgánicos es una tarea complicada. Este inconveniente puede evitarse mediante el uso de bioreactores de fermentación de hidrógeno catalizados microbiológicamente.

20 Los factores medioambientales generales que afectan la actividad microbiana en cualquier bioreactor incluyen contenido en agua, temperatura, pH, presión parcial de oxígeno disuelto y otros gases, condiciones nutricionales, y grado de homogeneidad. Tradicionalmente, los procedimientos de fermentación se llevan a cabo o bien en líquido o bien sobre partículas sólidas húmedas. El batido o agitación mecánica es la vía más común para incrementar la transferencia de gases y otras sustancias en el bioreactor. La fermentación líquida compaginada con la agitación proporciona bioreactores que son fáciles de controlar. Sin embargo, dichos bioreactores son caros y la agitación consume altas cantidades de energía. Si la bioreacción usa sustratos gaseosos y/o produce productos finales gaseosos, el asegurar la transferencia de gas de manera eficaz a bajo coste llega a ser extremadamente difícil.

25 Los procedimientos de fermentación en estado sólido proporcionan diversas ventajas sobre los procedimientos de fermentación líquidos. Por ejemplo, el agua que es un requisito previo para que el crecimiento microbiológico exista fundamentalmente como adsorbido dentro de o unido capilarmente a las partículas sólidas húmedas en los bioreactores en estado sólido. Así, la fase agua en los espacios entre las partículas es discontinua y la mayor parte del espacio inter-partícula está llenado por la fase gas. Esto hace relativamente fácil alimentar materiales de partida gaseosos dentro del bioreactor mediante la aplicación de presión. Además, ningún producto final gaseoso puede salir del sistema por diferencias de presión. En los bioreactores en estado sólido no se necesita agitación y, por ello, la instrumentación puede ser mucho más simple que en los bioreactores líquidos. Además, puede lograrse un desarrollo microbiano notablemente más denso sobre las partículas sólidas húmedas, dando con ello como resultado una alta eficacia de fermentación. La vía de estado sólido es particularmente adecuada para procedimientos de fermentación a gran escala y bioreactores en aquellos casos en los que los precios unitarios de los productos finales son bajos y, por ello, el objetivo es construir bioreactores de bajo coste con bajos costes de mantenimiento.

40 Los reactores de lecho percolador son un tipo de bioreactores de lecho fijo para su uso en fermentación en estado sólido. En estos reactores, el líquido gotea sobre el lecho empaquetado de partículas de catalizador por gravedad, en tanto que el gas fluye simultáneamente de una manera o bien concurrente o bien a contracorriente. Así, el lecho percolador tiene un nivel de saturación tan alto con el líquido que las partículas de catalizador húmedo no puede producir la succión del líquido. La alimentación de suficiente líquido es particularmente importante en reacciones de fermentación que consumen el líquido.

45 Wolfrum y Watt divulgan en Proceedings of the 2001 U.S. DOE Hydrogen Program Review, Baltimore, MD, United States, April 17-19, 2001, págs. 11-22, el uso de un reactor de lecho percolador en contracorriente para la metabolización de CO por microorganismos que se producen de manera natural, conjuntamente con agua, para producir H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Se suministró agua en un medio de cultivo estéril, del cual periódicamente se agregaron partes alícuotas del mismo al reactor para rellenar la fase líquida. Los materiales soporte ensayados incluían esferas de vidrio de dos diámetros diferentes, material esponja celulósico, y madera dura molida. El rendimiento del reactor fue diferente según el material soporte suministrado,

50 Además, existen diversas desventajas asociadas con la fermentación en estado sólido. Por ejemplo, en función de las condiciones variantes medioambientales físicas y químicas, el crecimiento microbiano y su eficacia puede distribuirse de manera desigual sobre las partículas sólidas. Puesto que los bioreactores de estado sólido no pueden homogeneizarse mediante agitación, la disponibilidad de nutrientes a los microorganismos puede ser desigual y puede ser difícil disponer del control de pH. Además, la aireación o transferencia de sustancias gaseosas entre diferentes partes del bioreactor puede estar limitada. Esto puede ser debido, por ejemplo, a un bloqueo del espacio inter-partícula por condensación de agua, o por el agua producida en la bioreacción. Por otro lado, en casos en los

que la bioreacción no produzca agua, las partículas sólidas pueden desecarse debido a la gravedad o al flujo de gas, reduciéndose, de esta manera, la capacidad de fermentación de los microorganismos.

5 La presente invención pretende evitar las desventajas de los bioreactores de estado sólido convencionales, especialmente cuando la bioreacción implica materiales de partida y/o productos de reacción gaseosos, y se desean bajos costes de instalaciones y de mantenimiento.

#### **Breve descripción de la invención**

Un aspecto de la presente invención se refiere a un bioreactor que comprende un sistema de alimentación de CO, un sistema de alimentación de H<sub>2</sub>O, un sistema de recirculación de efluente, y un sistema de recogida de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, en el que

10 el bioreactor está cargado con un material sólido poroso, al menos el 10% del cual tiene un tamaño de poro que da como resultado en una succión de agua de aproximadamente 1 kPa hasta aproximadamente 100 kPa, comparada con el agua libre, en el que

dicho nivel de succión de agua para dicho al menos 10% de los volúmenes de poros se obtiene mediante la carga del bioreactor con un soporte sólido, el cual comprende o bien

- 15 (i) partículas que tienen un diámetro de 0,1 mm a 10 mm para al menos el 20% de las partículas;
- (ii) un material esponjoso que tiene un tamaño de poro de 0,1 mm a 10 mm para al menos el 10% de sus poros;
- (iii) un material filamentosos, en el que el diámetro de los espacios inter-filamentosos es desde 0,1 mm a 10 mm para al menos el 10% de sus espacios inter-filamentosos; o bien
- 20 (iv) cualquier mezcla de (i) a (iii),

y en el que el soporte sólido está inoculado con microorganismos que catalizan la reacción de conversión agua-gas; y

el bioreactor comprende una fase sólida, una fase líquida y una fase gaseosa, en la que el volumen de la fase gaseosa el 20% al 80% del volumen del bioreactor, en el que el bioreactor no es un reactor de lecho percolador.

25 Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento insaturado para la generación de hidrógeno mediante fermentación en estado sólido, que comprende las etapas de a) proporcionar un bioreactor de acuerdo con cualquier realización de la presente invención, b) alimentar CO y H<sub>2</sub>O dentro del reactor, c) bioconversión anaeróbica de dichos CO y H<sub>2</sub>O en hidrógeno y dióxido de carbono, y d) recoger el hidrógeno procedente del bioreactor.

30 Otro aspecto aún de la invención se refiere al uso de un soporte sólido que comprende (i) partículas que tienen un diámetro de 0,1 mm a 10 mm para al menos 20% de las partículas; (ii) un material de estructura esponjosa que tiene un tamaño de poro de 0,1 mm a 10 mm para al menos 10% de sus poros; o (iii) un material de estructura filamentosos, en el que el diámetro de los espacios inter-filamentosos es desde 1 mm a 10 mm para al menos 10% de sus espacios inter-filamentosos; o una mezcla de los mismos, para generar hidrógeno a partir de monóxido de carbono y agua, en un procedimiento de fermentación en estado sólido.

35 Las realizaciones específicas de la invención están establecidas en las reivindicaciones dependientes. Otros aspectos, detalles, realizaciones y ventajas de la presente invención resultarán obvios a partir de los dibujos, descripción detallada y ejemplos siguientes.

#### **Breve descripción del dibujo**

40 En lo que sigue, la invención se describirá con mayor detalle mediante realizaciones preferidas con referencia al dibujo adjunto, en el cual, la Figura 1 muestra una representación esquemática de un ejemplo de bioreactor de hidrógeno.

#### **Descripción detallada de la invención**

45 La presente invención se refiere a un procedimiento de fermentación en estado sólido (SSF) insaturado y a un bioreactor, en el que monóxido de carbono (CO) y agua (H<sub>2</sub>O) se convierten en hidrógeno (H<sub>2</sub>) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) mediante microorganismos que se desarrollan sobre un soporte sólido poroso en el bioreactor y que son capaces de catalizar una reacción de conversión agua-gas (WGS).

50 Los microorganismos adecuados para su uso en el presente procedimiento SSF y bioreactor, pueden obtenerse a partir de una diversidad de fuentes tales como colecciones de cultivo o aislarse, por ejemplo, a partir de pantanos, tales como turberas o esfagnos de pantano, u otros humedales, o a partir de órganos digestivos o un tracto digestivo. La elección del microorganismo en el presente procedimiento puede depender de varios factores incluyendo,

pero sin limitarse a ellos, exigencias de nutriente, temperatura, y pH de un microorganismo dado como ya fácilmente entenderá una persona experta. En algunas realizaciones, los microorganismos que trabajan bien en temperaturas más bajas pueden ser preferidos dado que sería necesaria una menor energía para el calentamiento de la bioreacción. Una persona experta en la técnica es capaz de determinar si un microorganismo es adecuado o no para ser usado en diferentes realizaciones de la presente invención.

El bioreactor de acuerdo con la presente invención comprende tres fases principales, es decir, una fase sólida que comprende un soporte sólido poroso, una fase líquida que comprende agua empleada en el procedimiento de fermentación, y una fase gaseosa que comprende CO, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. El volumen de la fase gaseosa suele ser 20% a 80% del volumen del bioreactor con el fin de lograr una intercara líquido-sólido suficientemente grande. Además, cuanto mayor sea la fase gaseosa, mayor será el tiempo de reacción y, por tanto, mayor eficacia del bioreactor. Es importante que la fase sólida esté distribuida por igual en la fase gaseosa dispersante a lo largo del bioreactor.

De manera importante, el presente bioreactor está insaturado con la fase líquida. Tal como se usa en la presente invención, el término "insaturado" se refiere no a estar saturado, es decir, tener la succión para contener aún más de la fase líquida, típicamente agua. Por consiguiente, el presente bioreactor es fundamentalmente diferente de los bioreactores saturados, tal como los reactores de lecho percolador. Tal como se usa en la presente invención, el término "saturado" se refiere a estar saturado, es decir, no tener la succión para retener nada más de líquido, tal como agua.

La conductividad capilar y el suficiente volumen de gas inter-soporte sólido definen las características de flujo de gas y líquido a través del soporte sólido. Se requiere la adecuada conductividad capilar para asegurar que la transferencia de gas y líquido pueda distribuirse de manera uniforme y mantenerse a los niveles deseados durante la duración del procedimiento de fermentación. Además, la humedad en el bioreactor debe ser suficientemente elevada como para hacer posible que los microorganismos se desarrollen sobre el soporte sólido. Por otra parte, un contenido demasiado elevado de humedad sería perjudicial para al menos algunos tipos de microorganismos, así como por bloquear la transferencia de gas debido al llenado del espacio inter-soporte sólido.

El soporte sólido adecuado para su uso en la presente invención debe ser poroso, con el fin de obtener condiciones de fermentación suficientes tal como se describen en la presente invención. El agua se une a los poros del soporte sólido por las fuerzas de capilaridad resultantes de la adsorción y tensión superficial. La intensidad de la unión puede expresarse mediante unidades de presión, tales como kPas. Un tamaño de poro dado corresponde a una cierta intensidad de unión. Suponiendo que los poros son tubos cilíndricos, el radio de los poros más grandes llenos con agua puede calcularse a partir de la ecuación siguiente:

$$r = 2\gamma/h\rho g,$$

en la que r es el radio del poro (m);

y es la tensión superficial del agua, es decir, 0,073 N/m;

h es la succión del agua expresada como la altura de la columna de agua (m) (el valor absoluto del potencial capilar del agua);

$\rho$  es la densidad del agua, es decir, 1000 kg/m<sup>3</sup>;

g es la aceleración de la gravedad, es decir, 9,81 m/s<sup>2</sup>.

Esta ecuación se presenta frecuentemente en una forma simplificada:

$$D = 0,3/h,$$

en la que D es el diámetro del poro (cm); y

h es la succión de agua expresada como la altura de la columna de agua (cm) (el valor absoluto del potencial capilar del agua).

El soporte sólido adecuado para su uso en la presente invención debe ser tal que al menos 10% de los volúmenes de los poros tienen diámetros de poros que dan como resultado una succión de agua de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100 kPa, comparada con el agua libre.. Este nivel de succión de agua es un requisito previo para que el presente bioreactor sea funcional en condiciones insaturadas.

Dicho nivel de succión de agua requerido de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100 kPa para al menos el 10% de los volúmenes de poros se logra usando un soporte sólido de acuerdo con cualquier realización establecida más adelante.

En algunas realizaciones, el soporte sólido puede comprender o estar en forma de partículas que tienen un diámetro de 0,1 mm a 10 mm. Cualquier tamaño de partícula dentro de este intervalo o cualquier combinación de las mismas puede usarse en el presente procedimiento y el bioreactor. Los ejemplos no limitativos de diámetros promedio ade-

cuados de los poros están situados dentro del intervalo de aproximadamente 10 nm hasta aproximadamente 100 nm, y los materiales en partículas adecuados incluyen, pero sin limitarse a ellos, mezclas de materiales que comprenden vermiculita, vermiculitas modificadas, materiales de tipo vermiculita, o vermiculitas sintéticas; resinas de intercambio de cationes sintéticas; varios tipos de turbas; otros materiales orgánicos; y mezclas de los mismos siempre y cuando tengan o proporcionen las características físicas y químicas requeridas descritas en la presente invención. Es particularmente importante que el soporte sólido proporcione una fase gaseosa, el volumen de la cual sea 20% a 80% del volumen del bioreactor, y que esté distribuida por igual a lo largo del bioreactor.

En algunas otras realizaciones, el soporte sólido puede comprender o estar en la forma de una estructura esponjosa conteniendo una distribución de tamaño de poros dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 mm hasta aproximadamente 10 mm en al menos 10% de sus volúmenes de poros. Los ejemplos no limitativos de materiales esponjosos adecuados incluyen materiales esponjosos sintéticos, tales como polímeros plásticos espumados, así como esponjas naturales.

En aún algunas otras realizaciones, el soporte sólido puede proporcionarse en forma de una estructura filamentosa. En dichos casos, los espacios inter-filamentosos pueden considerarse como los poros del soporte sólido filamentoso, y su distribución de diámetros debe estar dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 mm hasta aproximadamente 10 mm para al menos el 10% de los espacios inter-filamentosos.

Un ejemplo no limitativo de un material filamentoso adecuado incluye la lana de acero. Puesto que la lana de acero no tiene ninguna propiedad de intercambio de cationes, esta puede proporcionarse en una mezcla con partículas que tienen suficientes propiedades de intercambio de cationes. Como alternativa o además, la lana de acero puede recubrirse o aplicarse con un material orgánico, tal como poliacrilamida, con el fin de lograr suficientes propiedades de intercambio de cationes.

El soporte sólido poroso puede ser, igualmente, cualquier mezcla de partículas, materiales esponjosos y filamentos, siempre y cuando que cumpla con las exigencias físicas establecidas en la presente invención.

La porosidad del soporte sólido no solamente afecta a las condiciones de humedad en el bioreactor, sino que también proporciona una gran superficie de unión para microorganismos y le protege de derramamientos. Además, la porosidad incrementa el área superficial específica del soporte sólido. En algunas realizaciones, el área superficial específica del soporte sólido es al menos de 5 m<sup>2</sup>/g.

A su vez, un área superficial específica alta, da como resultado una alta capacidad de intercambio de iones del soporte sólido poroso. Con el fin de adecuarlo para su uso en el presente procedimiento de fermentación, el soporte sólido debe tener alta capacidad de intercambio catiónico, típicamente mayor de 0,1 mmol/g. Puesto que la mayoría de las sustancias nutrientes son catiónicas, las propiedades de intercambio de cationes del soporte sólido son más importantes que las propiedades de intercambio de aniones. No obstante, en algunas realizaciones, el soporte sólido puede igualmente poseer propiedades de intercambio de aniones. En algunas realizaciones adicionales, la capacidad de intercambio de cationes y la capacidad de intercambio de aniones puede ser también casi igual una y otra.

Además, un alta área superficial conjuntamente con alta capacidad de intercambio de cationes da como resultado la formación de una biopelícula. Esta, a su vez, incrementa la eficacia del procedimiento de fermentación debido al alto contenido de microorganismos.

Las propiedades anteriormente mencionadas del soporte sólido proporcionan propiedades de regulación suficientes en el procedimiento de fermentación. Cuando el soporte sólido, debido a su capacidad de intercambio de cationes, es capaz de intercambiar hidrógeno y/o iones hidroxilo con una fase líquida, no será necesario un control de pH adicional.

Los soportes sólidos no adecuados para su uso en la presente invención incluyen materiales que son inactivos en términos de su capacidad de intercambio de cationes. Los ejemplos más específicos de dichos materiales incluyen materiales a base de sílice tal como vidrio, materiales a base de madera, la mayoría de los plásticos (salvo los emparejados con grupos activos), y la mayoría de materiales de piedra, tal como feldespato y cuarzo. Es notable que aunque la vermiculita existe en formas que tienen una capacidad de intercambio de cationes suficiente, no es un material soporte sólido adecuado para ser usado en el presente bioreactor. Esto es debido a que no es posible lograr un volumen de fase gaseosa suficiente solo con vermiculita. La compactación espontánea mediante el efecto de mojado y secado reduciría el volumen de la fase gaseosa por debajo del 20% del volumen del bioreactor, incluso si en algunos casos específicos pudiera ser posible lograr un volumen de fase gaseosa inicial ligeramente por encima del 20% del volumen del bioreactor. De acuerdo con ello, si ha de usarse vermiculita en el presente bioreactor, es necesario suministrarla en una mezcla con otros materiales no planos, tales como perlita, con el fin de cumplir la exigencia de que el volumen de la fase gaseosa debe ser el 20% al 80% del volumen del bioreactor.

El presente procedimiento puede llevarse a cabo en un bioreactor el cual es, por ejemplo, un tanque o recipiente de vidrio, acero inoxidable o plástico. El material del bioreactor debe ser no tóxico para los microorganismos usados en el procedimiento. El tamaño y forma del bioreactor puede variar dentro de un intervalo conocido para una persona experta en la técnica, dependiendo de diferentes parámetros, tal como la elección del material de soporte sólido.

Preferiblemente, el tamaño es adecuado para la producción de hidrógeno a escala industrial.. El bioreactor debe ser de bajo coste, fácil de operar, y fiable.

En la Figura 1 se ilustra un bioreactor a modo de ejemplo. El extremo superior del recipiente bioreactor 10 está provisto con un sistema de distribución de CO 20 y un sistema de distribución de agua 30, en tanto que el extremo inferior del recipiente 10 está provisto con un sistema de recogida de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> 40 y un sistema de recogida de efluente 50. La parte inferior del recipiente bioreactor está cubierta con una capa de piedra caliza triturada 60, mientras que el resto del recipiente está cargado con un material soporte sólido poroso 70 descrito en la presente invención. El recipiente bioreactor está rodeado por una circulación de agua de calentamiento 80.

En algunas realizaciones, el sistema de recogida de efluente 50 es un sistema de recirculación de efluente, el cual está conectado al sistema de distribución de agua 30. Tal como se usa en la presente invención, el término "efluente" se refiere a un flujo saliente de agua procedente del bioreactor.

El H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> producidos pueden separarse uno del otro mediante procedimientos conocidos en la técnica. Esta etapa de separación puede o no estar incluida en el presente procedimiento de fermentación.

El bioreactor puede estar provisto con varios sensores para controlar parámetros deseados, tales como la temperatura, pH y humedad en el reactor. Dichos sensores se encuentran fácilmente disponibles en la técnica. El bioreactor puede igualmente estar provisto con un analizador de gases para controlar la operación del bioreactor y el rendimiento de la producción de hidrógeno.

El control de temperatura del presente procedimiento puede obtenerse, por ejemplo, mediante la conexión de un sistema de circulación cerrado de circulación de agua al bioreactor. Dicho sistema puede proporcionar o bien calentamiento o bien enfriamiento al procedimiento, dependiendo de las necesidades de un microorganismo dado. El calor es transferido entre el sistema de circulación de agua y el bioreactor por conductividad. Otros medios y procedimientos para ajustar la temperatura del presente procedimiento son bien conocidos en la técnica.

El monóxido de carbono usado como un material de partida en el presente procedimiento de fermentación puede capturarse a partir de cualquier fuente adecuada incluyendo, pero sin limitarse a ellas, gas de síntesis procedente de combustibles fósiles tal como carbón, aceite o gas en plantas de energía.

Los microorganismos requieren nutrientes adicionales tales como nitrógeno, níquel y/o cobalto para su desarrollo. Estas sustancias pueden ser suministradas durante el procedimiento de fermentación o, preferiblemente, suministrarse unidas a un soporte sólido que tenga capacidad de intercambio de cationes, tal como se ha descrito anteriormente, dando con ello como resultado un procedimiento auto-sostenido a este respecto. El nitrógeno puede proporcionarse, por ejemplo, en la forma de urea o carbonato de amonio. En algunas realizaciones, puede usarse la ceniza de madera para proporcionar nutrientes adicionales a los microorganismos. La concentración específica sobre estos elementos depende del microorganismo que se esté usando.

Un bioreactor funcional y un procedimiento de fermentación de hidrógeno de acuerdo con los presentes requisitos pueden ponerse a punto en un corto periodo de tiempo, tal como un par de días. Después de que el procedimiento de fermentación está a punto y en marcha, el bioreactor continuará produciendo hidrógeno y dióxido de carbono durante un periodo de varios meses o años. En algunas realizaciones, la eficacia de la bioreacción puede exceder de varios vatios por litro y/o la pureza del gas producido puede estar cerca de valores teóricos del 50% de hidrógeno y 50% de dióxido de carbono. Cuanto mayor sea la eficacia del bioreactor en volumen, menor puede ser su tamaño.

El hidrógeno recogido del bioreactor puede ser usado para cualquier fin deseado incluyendo, pero sin limitarse a ellas, pilas de combustible. Igualmente, el hidrógeno puede usarse como un material de partida para la producción de varios hidrocarburos, tal como metano.

Resultará obvio para una persona experta en la técnica que, conforme avance la tecnología, el concepto de invención puede ser implementado de varias maneras. La invención y sus realizaciones no están limitadas a los ejemplos descritos más adelante, pero pueden variar dentro del alcance de las reivindicaciones.

#### 45 **Ejemplo 1**

En la Figura 1 se ilustra un bioreactor vertical de 18,15 litros construido a partir de una tubería de desagüe de cloruro de polivinilo con un diámetro de 160 mm y una altura de 1000 mm. En la parte superior de la tubería se dispusieron dos tubos de entrada de nilón para el suministro de CO y efluente del bioreactor. En la parte inferior de la tubería se dispusieron dos tubos de salida, uno para la recogida del gas y el otro para posibles procedimientos de mantenimiento tal como el reciclado del efluente del bioreactor. La parte inferior del tubo de desagüe se cubrió con una capa de 10 cm de espesor de piedra caliza molida y el resto del bioreactor se llenó con un soporte sólido, vermiculita. Antes del llenado, se mezclaron 2,5 kg de vermiculita con 700 g de perlita, 40,0 g de cenizas de madera, 0,8 g de sulfato de cobalto hidratado (CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) y 0,8 g de cloruro de níquel hidratado (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). El bioreactor se inoculó con una lechada acuosa de 8,4 litros de microorganismos obtenida de un bioreactor previo y almacenada en un CO mediante bombeo a través de la entrada de la parte superior del bioreactor.

## ES 2 706 285 T3

Para el calentamiento del bioreactor se usó un sistema de circulación de agua. La temperatura del agua de calentamiento se ajustó a un nivel deseado, típicamente 53 a 55°C.

5 El efluente del bioreactor y CO se transportaron al bioreactor a través de dos tubos de entrada de nilón dispuestos en la parte superior del bioreactor. La proporción y modo de suministro del CO y del efluente del bioreactor se ajustaron al comienzo del procedimiento de fermentación en base a variables tales como la sequedad del bioreactor.

10 Se recogieron muestras de gas procedentes de la salida del reactor. El CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> se analizaron mediante un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 mediante el uso del detector TCD. El H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> se midieron con un analizador de gas COMBIMASS GA-m mediante el uso de sensores electroquímicos. Debido a la alta concentración de los componentes del gas medido, la muestra de gas se diluyó antes de la medición de la composición del gas. La dilución para la medición de CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> fue de 100 veces. La dilución para la medición de H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y O<sub>2</sub> fue de 500 a 1000 veces. La medición continua del nivel del gas de salida CO<sub>2</sub> se realizó con un analizador de gas Dräger GasVisi X-am 7000.

15 Cuando el caudal de alimentación de CO varió entre 30 litros/día y 300 litros/día, la eficacia promedio del bioreactor varió entre 0,2 vatios/litro y 2 vatios/litro, en tanto que el H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> fueron de 45% en volumen y 45% en volumen, respectivamente.

## REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un bioreactor insaturado que comprende un sistema de alimentación de CO, un sistema de alimentación de H<sub>2</sub>O, un sistema de recirculación de efluente y un sistema de recogida de H<sub>2</sub>, en el que el bioreactor está cargado con un soporte sólido poroso, al menos el 10% del cual tiene un tamaño de volumen de poro que da como resultado en una succión de agua de aproximadamente 1 kPa hasta aproximadamente 100 kPa, comparada con el agua libre,
- en el que dicho nivel de succión de agua para dicho al menos 10% de los volúmenes de poros se obtiene mediante la carga del bioreactor con un soporte sólido, el cual comprende
- (i) partículas que tienen un diámetro de 0,1 mm a 10 mm para al menos el 20% de las partículas; o
- 10 (ii) un material esponjoso que tiene un tamaño de poro de 0,1 mm a 10 mm para al menos el 10% de sus poros; o
- (iii) un material filamentoso, en el que el diámetro de los espacios inter-filamentosos es desde 0,1 mm a 10 mm para al menos el 10% de sus espacios inter-filamentosos; o
- (iv) cualquier mezcla de (i) a (iii),
- y en el que el soporte sólido está inoculado con microorganismos que catalizan la reacción de conversión agua-gas;
- 15 y
- el bioreactor comprende una fase sólida, una fase líquida y una fase gaseosa, en el que el volumen de la fase gaseosa es del 20% al 80% del volumen del bioreactor,
- en el que el bioreactor no es un reactor de lecho percolador.
- 20 **2.** El bioreactor de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho soporte sólido tiene una capacidad de intercambio catiónico de al menos 0,1 mmol/g.
- 3.** El bioreactor de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho soporte sólido tiene un área superficial específica de al menos 5 m<sup>2</sup>/g.
- 25 **4.** El bioreactor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las partículas de dicho soporte sólido están seleccionadas entre el grupo que consiste en mezclas de materiales que comprenden vermiculita, mezclas de materiales que comprenden vermiculita modificada, mezclas de materiales que comprenden material de tipo vermiculita, mezclas de materiales que comprenden vermiculitas sintéticas, resinas de intercambio de cationes sintéticas, varios tipos de turbas, y mezclas de los mismos.
- 5.** El bioreactor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho material esponjoso está seleccionado entre el grupo que consiste en materiales esponjosos sintéticos y esponjas naturales.
- 30 **6.** El bioreactor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho material filamentoso es lana de acero recubierto o no recubierto.
- 7.** Un procedimiento insaturado para la generación de hidrógeno mediante fermentación en estado sólido, que comprende las etapas de
- a) proporcionar un bioreactor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
- 35 b) alimentar CO y H<sub>2</sub>O dentro del reactor,
- c) bioconvertir anaeróbicamente dicho CO y H<sub>2</sub>O en hidrógeno y dióxido de carbono, y
- d) recoger dicho hidrógeno y dióxido de carbono procedente del bioreactor.
- 8.** Uso de un soporte sólido que comprende
- (i) partículas que tienen un diámetro de 0,1 mm a 10 mm para al menos el 20% de las partículas;
- 40 (ii) un material de estructura esponjosa que tiene un tamaño de poro de 0,1 mm a 10 mm para al menos el 10% de sus poros; o
- (iii) un material de estructura filamentosa, en el que el diámetro de los espacios inter-filamentosos es desde 0,1 mm a 10 mm para al menos el 10% de sus espacios inter-filamentosos; o
- 45 una mezcla de los mismos para la generación de hidrógeno a partir de monóxido de carbono y agua en un procedimiento de fermentación en estado sólido insaturado.



- 9.** El uso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho soporte sólido tiene una capacidad de intercambio catiónico de al menos 0,1 mmol/g.
- 10.** El uso de acuerdo con la reivindicación 8 ó 9, en el que dicho soporte sólido tiene un área superficial específica de al menos 5 m<sup>2</sup>/g.
- 5 **11.** El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que dichas partículas están seleccionadas entre el grupo que consiste en mezclas de materiales que comprenden vermiculita, mezclas de materiales que comprenden vermiculita modificada, mezclas de materiales que comprenden materiales de tipo vermiculita, mezclas de materiales que comprenden vermiculitas sintéticas, resinas de intercambio de cationes sintéticas, varios tipos de turbas, y mezclas de los mismos.
- 10 **12.** El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que dicho material esponjoso está seleccionado entre el grupo que consiste en materiales esponjosos sintéticos y esponjas naturales.
- 13.** El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que dicho material filamentoso es lana de acero recubierto o no recubierto.

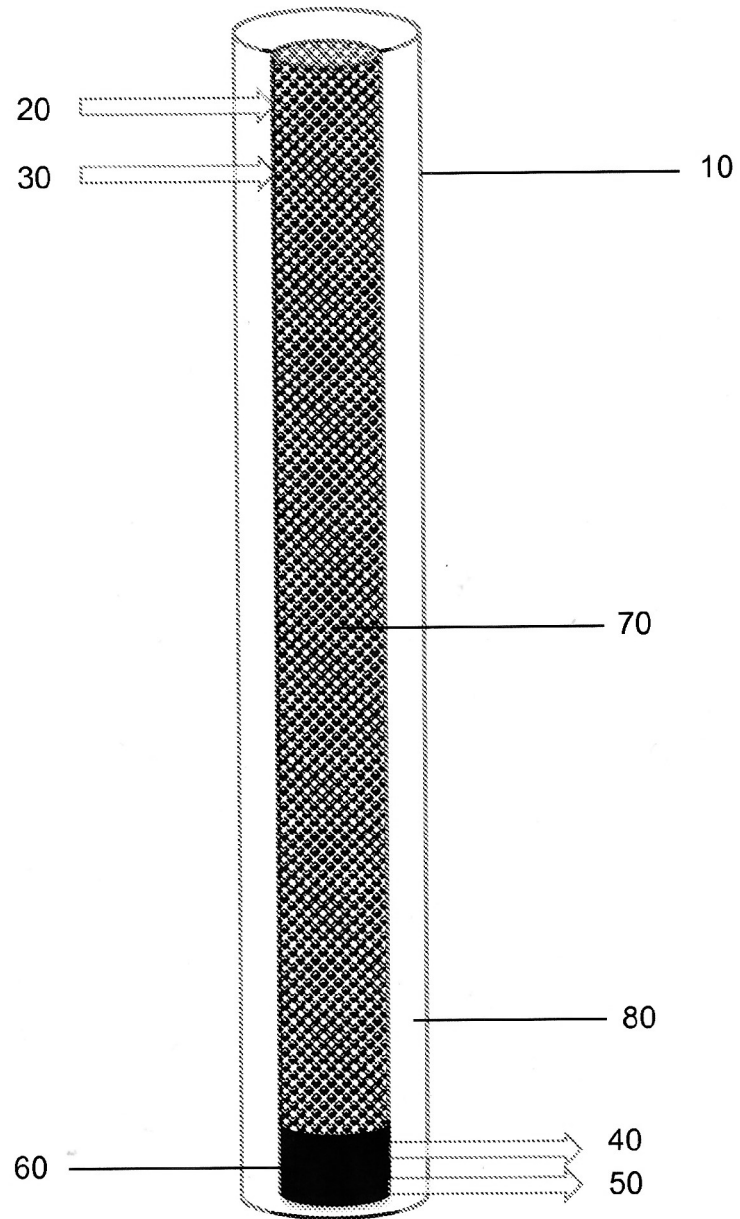


Figura 1