



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105189763 B

(45) 授权公告日 2021.06.18

(21) 申请号 201380045544.3

(22) 申请日 2013.07.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105189763 A

(43) 申请公布日 2015.12.23

(30) 优先权数据
2012/05680 2012.07.27 ZA
2012/06901 2012.09.14 ZA

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2015.02.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2013/056215 2013.07.29

(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/016815 EN 2014.01.30

(73) 专利权人 FFGF有限公司
地址 英属维尔京群岛托托拉岛

(72) 发明人 史蒂文·艾伦·沃尔福威茨

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 蔡胜有 冷永华

(51) Int.Cl.
C12P 5/02 (2006.01)
C12M 1/42 (2006.01)
C12M 1/107 (2006.01)
C25B 1/04 (2021.01)
C25B 3/03 (2021.01)
C25B 3/26 (2021.01)
C25B 9/00 (2021.01)

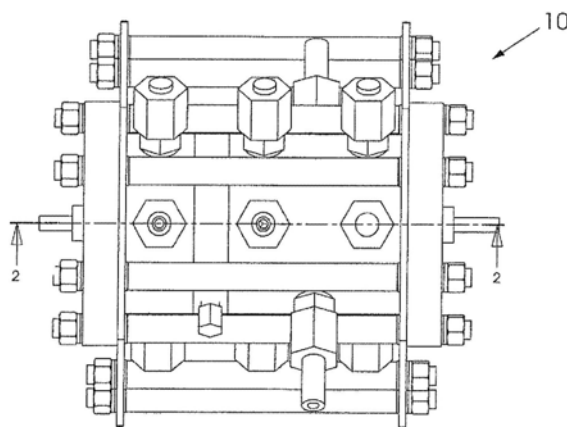
(56) 对比文件
US 2011165667 A1, 2011.07.07
审查员 杨光

权利要求书3页 说明书15页 附图9页

(54) 发明名称
甲烷的生产

(57) 摘要

本发明涉及在氢和一种或更多种产甲烷菌的存在下由二氧化碳和水生产烃的方法。该一种或更多种产甲烷菌在含水生长基质中提供,该含水生长基质用包含二氧化碳的加压流体加压到5巴至1000巴的压力。在本发明的一个实施方案中,提供阴极以产生氢并且还控制含水生长基质的pH。本发明还涉及用于进行该方法的设备。



1. 一种由二氧化碳、氢气和一种或更多种作为厌氧古菌的产甲烷菌生产甲烷的方法，包括以下步骤：

a) 提供阳极反应容器 (14)，其含有正极 (阳极) 以及包含水和电离材料的液体电解介质；

b) 提供阴极反应容器 (12)，其含有负极 (阴极)、电解用含水生长基质、一种或更多种产甲烷菌、二氧化碳和氢气，其中利用由液体二氧化碳组成的加压流体、或者由液体二氧化碳和氢气的混合物组成的加压流体将所述阴极反应容器 (12) 和电解用含水生长基质加压到5巴至1000巴的压力；

c) 用连接方式连接所述阳极反应容器和所述阴极反应容器，所述连接方式允许电子和/或离子在所述阳极反应容器和所述阴极反应容器的电解介质之间通过；

d) 向所述正极和所述负极施加直流电流以：

- 影响所述阴极反应容器 (12) 中的氢电离以产生氢气并且还提高所述电解用含水生长基质的pH；和

- 影响所述阳极反应容器 (14) 中的经电离的氧以形成氧气，其中间歇地实施电解以控制所述阴极反应容器 (12) 中的pH。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中所述阴极反应容器 (12) 和所述阳极反应容器 (14) 在相同的内压下操作。

3. 根据权利要求1所述的方法，其中所述连接方式是电解介质，提供允许电子和任选的一些离子通过的膜，以及所述连接方式提供有与所述电解介质绝缘的阀。

4. 根据权利要求1所述的方法，其中所述阳极反应容器和所述阴极反应容器在不同的温度下操作。

5. 根据权利要求4所述的方法，其中所述阳极反应容器 (14) 在环境温度下操作，并且所述阴极反应容器 (12) 在对所述一种或更多种产甲烷菌生长而言最佳的温度下操作。

6. 根据权利要求5所述的方法，其中所述一种或更多种产甲烷菌是超嗜热的超嗜极性厌氧古菌，并且其中所述阴极反应容器 (12) 中的反应在50℃至400℃的温度下进行。

7. 根据权利要求6所述的方法，其中所述阴极反应容器 (12) 中的反应在80℃至200℃的温度下进行。

8. 根据权利要求6所述的方法，其中所述阴极反应容器 (12) 中的反应在80℃至150℃的温度下进行。

9. 根据权利要求5所述的方法，其中所述一种或更多种产甲烷菌是嗜冷的/嗜寒的厌氧古菌，并且其中所述阴极反应容器 (12) 中的反应在-50℃至50℃的温度下进行。

10. 根据权利要求9所述的方法，其中所述阴极反应容器 (12) 中的反应在-5℃至-20℃的温度下进行。

11. 根据权利要求1所述的方法，其中所述阴极反应容器 (12) 和所述阳极反应容器 (14) 被加压到5巴至500巴的压力。

12. 根据权利要求11所述的方法，其中所述阴极反应容器 (12) 和所述阳极反应容器 (14) 被加压到5巴至200巴的压力。

13. 根据权利要求12所述的方法，其中所述阴极反应容器 (12) 和所述阳极反应容器 (14) 被加压到10巴至150巴的压力。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中所述阴极反应容器(12)和所述阳极反应容器(14)被加压到20巴至150巴的压力。

15. 根据权利要求14所述的方法, 其中所述阴极反应容器(12)和所述阳极反应容器(14)被加压到40巴至150巴的压力。

16. 根据权利要求1所述的方法, 其中阴极反应容器(12)用由氢气和二氧化碳的混合物组成的加压流体加压。

17. 根据权利要求16所述的方法, 其中所述氢气和二氧化碳以4:1至1:4的摩尔比存在。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述氢气和二氧化碳以2:1至1:4的摩尔比存在。

19. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述氢气和二氧化碳以1:1至1:4的摩尔比存在。

20. 根据权利要求19所述的方法, 其中所述氢气和二氧化碳以1:2至1:4的摩尔比存在。

21. 根据权利要求1所述的方法, 其中在所述阴极反应容器(12)中提供充足的电解用含水生长基质, 以提供1:1至4:1的电解用含水生长基质相对顶部空间的体积比。

22. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述电解用含水生长基质相对顶部空间的体积比是2:1至3:1。

23. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述电解用含水生长基质的pH保持在6至7.5的范围内。

24. 根据权利要求23所述的方法, 其中所述电解用含水生长基质的pH保持在6.5至7的范围内。

25. 根据权利要求1所述的方法, 其中跨经所述正极和所述负极施加的电压是-0.2v至-40v。

26. 根据权利要求25所述的方法, 其中跨经所述正极和所述负极施加的所述电压是-2v至-40v。

27. 根据权利要求26所述的方法, 其中跨经所述正极和所述负极施加的所述电压是-10v至-40v。

28. 根据权利要求27所述的方法, 其中跨经所述正极和所述负极施加的所述电压是-20v至-40v。

29. 根据权利要求28所述的方法, 其中跨经所述正极和所述负极施加的所述电压是-25v至-35v。

30. 根据权利要求1所述的方法, 其中跨经所述正极和所述负极流动的直流电流是约75至125毫安培。

31. 一种用于由二氧化碳、氢气和一种或更多种作为厌氧古菌的产甲烷菌生产甲烷的设备, 其包括:

用于容纳二氧化碳和电解用水的阴极反应容器(12);

用于容纳电解用水的阳极反应容器(14);

位于所述阴极反应容器(12)内的能够支持厌氧古菌产甲烷菌的负极(阴极);

位于所述阳极反应容器(14)内的正极(阳极); 和

连接装置, 所述连接装置用于连接所述阴极反应容器(12)和阳极反应容器(14)中的电解用水, 以使直流电流能够在两者之间流动,

其特征在于, 所述阴极反应容器(12)和所述阳极反应容器(14)适合于被加压到5巴至

1000巴的压力,所述阴极反应容器(12)适合于用由液体二氧化碳组成的加压流体、或由液体二氧化碳和氢气的混合物组成的加压流体加压,并且阴极反应容器(12)和阳极反应容器(14)的内表面由不导电的非腐蚀性材料制成,所述不导电的非腐蚀性材料使所述电解用水与所述设备的其余部分绝缘,但在所述阴极反应容器和所述阳极反应容器内与电解用水接触的所述阴极和阳极除外,以及其中通过跨经正极和负极施加直流电压而启动的电解反应能够用以控制所述阴极反应容器中所述电解用水的pH,

其中所述连接装置是含有液体电解质的导管。

32. 根据权利要求31所述的设备,其中所述阴极反应容器(12)和所述阳极反应容器(14)适合于被加压到5巴至500巴的压力。

33. 根据权利要求32所述的设备,其中所述阴极反应容器(12)和所述阳极反应容器(14)适合于被加压到5巴至200巴的压力。

34. 根据权利要求33所述的设备,其中所述阴极反应容器(12)和所述阳极反应容器(14)适合于被加压到10巴至150巴的压力。

35. 根据权利要求34所述的设备,其中所述阴极反应容器(12)和所述阳极反应容器(14)适合于被加压到20巴至150巴的压力。

36. 根据权利要求35所述的设备,其中所述阴极反应容器(12)和所述阳极反应容器(14)适合于被加压到40巴至150巴的压力。

37. 根据权利要求31所述的设备,其中所述导管包括半透膜,所述半透膜允许离子在所述阴极反应容器(12)和所述阳极反应容器(14)中的所述电解用水之间通过。

38. 根据权利要求31所述的设备,其中所述导管具有不与所述电解质进行电接触的阀。

39. 根据权利要求31所述的设备,其中所述阴极反应容器(12)中的负极呈能够支持产甲烷菌生物膜形成的多孔结构形式。

40. 根据权利要求39所述的设备,其中所述负极是中空微孔圆筒,所述中空微孔圆筒在一端是封闭的并且由Pt汞合金或Pt,或其他铂族金属,钛,或镀有铂族金属的钛制成。

41. 根据权利要求31所述的设备,其中所述阳极反应容器(14)中的所述正极由Pt或铂族金属,或经电镀的钛制成。

42. 根据权利要求31所述的设备,其包括用于平衡所述阴极反应容器(12)和阳极反应容器(14)中的压力的装置。

43. 根据权利要求42所述的设备,其中所述压力平衡装置通过所用的加压流体来加压,以对所述阴极反应容器(12)加压,也同时对所述阳极反应容器(14)加压。

44. 根据权利要求43所述的设备,其中所述压力平衡装置提供所述阴极反应容器(12)和阳极反应容器(14)之间的电绝缘。

45. 根据权利要求43所述的设备,其中所述压力平衡装置包括具有位于其内的活塞的不导电管,和用于指示所述活塞在所述管内位置的指示器。

46. 根据权利要求31所述的设备,其包括用于加热或冷却所述阴极反应容器(12)的热控制装置。

47. 根据权利要求31所述的设备,其包括在所述阴极反应容器(12)内的搅拌器。

48. 根据权利要求31所述的设备,其中所述导管位于不导电的耐热屏障内,所述不导电的耐热屏障在所述阴极反应容器(12)和阳极反应容器(14)之间。

甲烷的生产

[0001] 发明背景

[0002] 目前行星地球被两个对其及其居民有严重影响的主要问题所困扰,即:

[0003] 由产生二氧化碳过多引起的全球变暖;和

[0004] 过高的原油价格以及因此高的汽油和柴油价格。

[0005] 本发明的一个目的是缓解这些问题。

[0006] 使用化石燃料的发动机的产量增长导致对原油过多的需求,进而导致过高的价格。这些燃料和燃油、燃气和燃煤发电站等的消耗增加了产生的二氧化碳量,这导致全球变暖。树对二氧化碳的吸收和所产生的氧气释放因大量森林被除去而减弱。这种失衡已使且持续累积地使世界生态失常。

[0007] 由于呈指数增长的人口和他们的期望,提高发动机效率和减少化石燃料产品消耗的努力几乎没有改善状况的可能。其它技术正在积极的寻求中。

[0008] 解决上述问题的方式包括:

[0009] 减少大气中的二氧化碳;

[0010] 减少“碳足迹”(碳产品的使用);和

[0011] 减少对原油和其它化石燃料的需求(通过找到替代品,导致它们的价格降低)。

[0012] 本发明的一个目的是提供有助于以上减少并进一步提供甲烷生产的方法和设备。

发明内容

[0013] 本发明涉及由二氧化碳、氢气和提供于含水生长基质中的一种或更多种厌氧古菌产甲烷菌生产甲烷的方法,该含水生长基质利用由二氧化碳组成的加压流体、或由二氧化碳和氢气的混合物组成的加压流体加压到5至1000巴,通常5至500巴,优选5至200巴,更优选10至150巴,更优选20至150巴,最优选40至150巴的压力。

[0014] 优选地,该方法在反应容器中进行,在所述反应容器中提供充足的含水生长基质,以提供含水生长基质相对顶部空间的体积比为1:1至4:1,通常体积比为2:1至3:1。

[0015] 含水生长基质可以用氢气和二氧化碳的混合物来加压,所述氢气和二氧化碳可以以如下摩尔比存在:4:1至1:4,2:1至1:4,大于1:1至1:4,或甚至1:2至1:4。

[0016] 含水生长介质的pH优选保持在6至7.5,优选6.5至7的范围。

[0017] 一种或更多种产甲烷菌可以是超嗜热的超嗜极菌或嗜冷菌/嗜寒菌和/或胞外产电(exoelectrogenic)微生物有机体。

[0018] 该方法在对一种或更多种产甲烷菌生长而言最佳或接近最佳的温度下进行。

[0019] 在一种或更多种产甲烷菌是超嗜热的超嗜极性厌氧古菌的情况下,反应容器可以在50℃至400℃,优选80℃至200℃,更优选80℃至150℃的温度下操作。

[0020] 在一种或更多种产甲烷菌是嗜冷性/嗜寒性厌氧古菌的情况下,反应容器可以在-50℃至50℃,优选-5℃至-20℃,最优选约-15℃的温度下操作。

[0021] 优选地,控制含水生长介质的pH。

[0022] 可以通过在反应容器中提供阴极并且使电流通过含水生长介质以生成氢气且还

利用电解控制pH来控制含水生长介质的pH。

[0023] 根据本发明的优选实施方案,提供由二氧化碳、氢气和一种或更多种厌氧古菌产甲烷菌生产甲烷的方法,该方法包括以下步骤:

[0024] a) 提供阳极反应容器(14),其含有正极(阳极)以及包含水和电离材料的液体电解介质;

[0025] b) 提供阴极反应容器(12),其含有负极(阴极)、电解含水生长基质、一种或更多种产甲烷菌、二氧化碳和氢气,其中所述阴极容器(12)和含水生长基质被加压到5至1000巴的压力;

[0026] c) 用连接方式连接第一反应容器和第二反应容器,所述连接方式允许电子和/或离子在所述阳极反应容器和所述阴极反应容器的电解介质之间通过;

[0027] d) 向所述正极和所述负极施加直流电流以:

[0028] • 影响阴极反应容器(12)中的氢电离以产生氢气并且还提高电解含水生长基质的pH;和

[0029] • 影响第一反应容器(14)中的经电离的氧以形成氧气。

[0030] 可以间歇地实施电解以控制阴极反应容器(12)中的pH。

[0031] 从阴极反应容器(12)回收甲烷。

[0032] 从第一反应容器(14)回收氧气。

[0033] 反应容器(12)和(14)在相同的内部压力下操作,并且可以在不同的温度下操作。

[0034] 连接方式优选是电解介质,在此情况下提供允许电子和可能的一些离子通过的膜。

[0035] 优选地,连接方式具有与电解质绝缘的阀。

[0036] 反应容器可以在不同的条件下操作,例如阳极反应容器(14)可以在约25℃的环境温度下操作,而阴极反应容器(12)可以在对一种或更多种产甲烷菌生长而言最佳或接近最佳的温度下操作。

[0037] 在一种或更多种产甲烷菌是嗜热的超嗜极性厌氧古菌的情况下,阴极反应容器(12)可以在50℃至400℃,优选80℃至200℃,更优选80℃至150℃的温度下操作。

[0038] 在一种或更多种产甲烷菌是嗜冷性/嗜寒性厌氧古菌的情况下,阴极反应容器(12)可以在-50℃至50℃,优选-5℃至-20℃,最优选约-15℃的温度下操作。

[0039] 阴极反应容器(12)和阳极反应容器(14)可以用由二氧化碳和氢气的混合物组成的加压流体加压到5至500巴,优选5至200巴,更优选10至150巴,更优选20至150巴,最优选40至150巴的压力。

[0040] 阴极反应容器(12)可以用氢气和二氧化碳的混合物来加压,所述氢气和二氧化碳可以以如下摩尔比存在:4:1至1:4,2:1至1:4,大于1:1至1:4,或甚至1:2至1:4。

[0041] 优选地,在阴极反应容器(12)中提供充足的含水生长基质,以提供含水生长基质相对顶部空间的体积比为1:1至4:1,通常体积比是2:1至3:1。

[0042] 含水生长介质的pH优选保持在6至7.5,优选6.5至7的范围。

[0043] 跨经正极和负极施加的电压可以是-0.2v至-40v,-2v至-40v,-10v至-40v,-20v至-40v,通常是-25v至-35v。

[0044] 跨经正极和负极流动的直流电流可以是约75至125毫安培。

[0045] 根据本发明的第二实施方案,提供了用于由二氧化碳、氢气和一种或更多种厌氧古菌产甲烷菌生产甲烷的设备,所述设备包括:

[0046] 用于容纳二氧化碳和电解水的阴极反应容器(12);

[0047] 用于容纳电解水的阳极反应容器(14);

[0048] 位于阴极反应容器(12)内的能够支持厌氧古菌产甲烷菌的负极(阴极);

[0049] 位于阳极反应容器(14)内的正极(阳极);和

[0050] 连接装置,所述连接装置用于连接阴极反应容器(12)和阳极反应容器(14)中的电解水,以使电流可以在两者之间流动,

[0051] 其特征在于,阴极反应容器(12)和阳极反应容器(14)适合于被加压到5巴至1000巴的压力,阴极反应容器(12)适合于用由二氧化碳组成的加压流体、或由二氧化碳和氢气的混合物组成的加压流体加压,并且阴极反应容器(12)和阳极反应容器(14)的内表面由不导电的非腐蚀性材料制成,所述不导电的非腐蚀性材料使电解介质与设备的其余部分绝缘,但在所述反应容器内与电解水接触的所述阴极和阳极除外。

[0052] 优选地,阴极反应容器(12)和阳极反应容器(14)适合于被加压到5至500巴,优选5至200巴,更优选10至150巴,更优选20至150巴,最优选40至150巴的压力。

[0053] 优选地,连接装置是含有液体电解质的导管。

[0054] 该导管可以包括半透膜,所述半透膜允许离子在阳极反应容器(14)和阴极反应容器(12)中的电解水之间通过。

[0055] 优选地,该导管具有不与电解质进行电接触的阀。

[0056] 优选地,阴极反应容器(12)中的负极呈能够支持产甲烷菌和它们可产生的生物膜的多孔结构形式。例如,第二反应容器(12)中的负极是中空微孔圆筒,所述中空微孔圆筒在一端是封闭的并且由Pt汞合金或Pt,或铂族金属,或钛,或镀有铂族金属的钛制成。

[0057] 优选地,阳极反应容器(14)的正极由Pt或铂族金属,或经电镀的钛制成。

[0058] 优选地,该设备包括用于平衡阴极反应容器(12)和阳极反应容器(14)中的压力的装置。

[0059] 优选地,压力平衡装置通过所用的加压流体来加压,以对阴极反应容器(14)加压,也同时对阳极反应容器(12)加压。

[0060] 优选地,压力平衡装置提供在阴极反应容器(12)和阳极反应容器(14)之间的电绝缘。

[0061] 压力平衡装置可以包括具有位于其内的活塞的不导电、高抗拉、耐高温的管,和用于指示活塞在管内位置的指示器。

[0062] 优选地,该设备包括用于加热或冷却阴极反应容器(12)的热控制装置。

[0063] 优选地,在阴极反应容器(12)内提供搅拌器。

[0064] 导管可以位于在阴极反应容器(12)和阳极反应容器(14)之间的不导电的耐热屏障中。

附图说明

[0065] 图1是根据本发明的一个实施方案的反应器的侧视图;

[0066] 图2是图1所示的反应器沿线2-2的截面图;

[0067] 图3是在根据本发明的一个实施方案的反应器上用于平衡反应容器内压力的设备的截面图；

[0068] 图4是示出测定CO₂对电解含水生长基质的pH的影响的实验结果的图。

[0069] 图5是示出测定电解对本发明所用电解介质的pH的影响的实验结果的图。

[0070] 图6是示出利用热自养甲烷嗜热球菌 (*Mc. thermolithotrophicus*) , 5巴, 30V, 65℃的实验结果的图；

[0071] 图7是示出利用热自养甲烷嗜热球菌, 5巴, 12V, 65℃的实验结果的图；

[0072] 图8是示出利用热自养甲烷嗜热球菌, 10巴, 30V, 65℃的实验结果的图；

[0073] 图9是示出利用热自养甲烷嗜热球菌, 20巴, 30V, 65℃的实验结果的图；

[0074] 图10是示出实验结果的图, 该实验示出氧在本发明的阳极反应容器中产生。

[0075] 图11是示出利用坎氏甲烷火菌 (*M. kandleri*) , 10巴, 30V, 97℃的实验结果的图；

[0076] 图12是示出利用坎氏甲烷火菌, 20巴, 30V, 97℃的实验结果的图；

[0077] 图13是示出利用坎氏甲烷火菌, 20巴, 30V, 105℃的实验结果的图；

[0078] 图14是示出利用詹氏甲烷暖球菌 (*Mc. jannaschii*) , 10巴, 30V, 85℃的实验结果的图；

[0079] 图15是示出利用詹氏甲烷暖球菌, 10巴, 30V, 92℃的实验结果的图；

[0080] 图16是示出利用詹氏甲烷暖球菌, 20巴, 30V, 92℃的实验结果的图；以及

[0081] 图17是示出利用詹氏甲烷暖球菌, 30巴, 92℃的实验结果的图。

具体实施方式

[0082] 本发明涉及利用包含二氧化碳的加压流体在大于或等于5巴且至多1000巴的高压下, 在二氧化碳和氢气的存在下, 由在含水基质溶液中培养的产甲烷古菌 (产甲烷菌) 来生产甲烷的方法。本发明还涉及用于进行产甲烷反应的设备。

[0083] 产甲烷反应保持在厌氧条件下。

[0084] 参照图1和2, 产甲烷菌在一般用数字10表示的反应器中培养。反应器10包括反应室12和14, 其适合于在高达500℃或者大于或等于500℃的温度下和大于或等于5巴且至多1000巴的内压下操作。

[0085] 反应室12和14被限定在由能够耐高温的不导电材料 (在此情况下是聚醚醚酮 (PEEK)) 制成的管16中, 管16在由金属拉杆19保持在一起的金属壳体18内得以增强。

[0086] 由烧结铂或镀铑钛制成的正极 (阳极) 20延伸进入“阳极”反应室14中。提供出口22以从阳极反应室14移除材料, 并且提供入口24和26以将材料供应到阳极反应室14中。

[0087] 由烧结铂或镀铑钛或钛制成的负极 (阴极) 28延伸进入“阴极”反应室12中。负极28具有中空芯30, 和用碳布34包覆并且有助于产甲烷菌形成生物膜的穿孔盘32, 所述碳布34能够支持产甲烷菌。

[0088] 由不导电材料、优选PEEK制成的绝缘屏障36隔开反应室12和14, 所述反应室12和14通过贯穿屏障36的导管38连接。导管38包括用于打开和关闭导管38的阀机构。该阀与反应室12和14的内容物绝缘并包含螺纹分段光滑杆, 所述螺纹分段光滑杆在旋入时使得光滑杆段能够通过导管中的“急转弯道 (dog-leg)”, 以在完全旋入时有效阻断电解质连续性。膜固定在导管38内的空腔容器内。空腔容器位于导管38内隔开两个容器12和14的阀的阳极

侧,以容纳一对短的孔/套从而固定它们之间的薄膜。该孔/套位于且用不导电簧环固定在容器内的位置。

[0089] 电极20和28之间的距离优选是60mm或更小。反应室12和14的内表面,包括阀电解质接触表面在内,使这些室内的电解介质与设备的其余部分绝缘,但与室12和14内的电解介质接触的电极20和28除外。

[0090] 不导电的经涂覆的磁力搅拌棒40位于碳布34之下的阴极反应室12内,其由旋转磁力搅拌机构42驱动。

[0091] 提供出口44以从阴极反应室12移除材料,并且提供入口46、48和50以将材料供应到阴极反应室12中。

[0092] 出口可以具有电动、气动或液动的螺线管阀(未在附图中示出),其将有出口连接装置的反应器连接至外部的收集或供给容器。

[0093] 电极20和28连接在一起,并且由直流电源供电。

[0094] 提供装置以控制阳极反应容器14内的压力,并平衡其内压与阴极反应容器12内的压力:参照图3,经加压的 CO_2 和/或 H_2/CO_2 混合物60直接供应到阴极反应容器的入口50。经加压的 CO_2 和/或 H_2/CO_2 经由高压平衡器62与阳极反应容器连接,所述高压平衡器62阻止经加压的 CO_2 和/或 H_2/CO_2 混合物与阳极反应容器14的内容物接触或反应。高压平衡器62包括由不导电、高抗拉、耐高温的管材制成的管道64,并且被能够耐5巴以上但至多1000巴高压的壳体66覆盖。活塞68位于管道64之内。活塞68可以沿管道66的长度方向移动,并对管道64阳极侧的电解质密封管道66阴极侧的 CO_2 和/或 H_2/CO_2 混合物,同时均等地传递压力至阳极内容物。提供指示器以指示活塞68在管道64内的位置-在此情况下指示器是位于活塞68内的磁性金属球70,所述磁性金属球70激活沿管道64的长度方向设置的发光二极管(LED,未示出)。LED当与磁性球70的磁场接触时亮起,从而指示活塞68在管道64内的位置。

[0095] 在使用中,电解过程启动之前,关闭导管38中的阀,将阳极电解质通过入口26转移至阳极反应容器14中。阳极电解质包含含有1.25M Mg_2SO_4 的水溶液。

[0096] 将含水产甲烷菌基质溶液通过入口48转移至阴极反应容器12中。含水基质溶液包含如下物质的组合:矿物(主要是氯化物、硫酸盐和碳酸盐,以及乌尔夫(Wolfe)矿物)和产甲烷菌维生素,例如能够支持产甲烷菌的乌尔夫维生素。溶液的pH范围是6至7.5,优选6.5至7。溶液在厌氧条件下用一种或更多种产甲烷菌细胞接种,然后通过入口46转移至阴极反应容器中。将充足的含水产甲烷菌基质溶液转移至阴极反应容器12中以保留厌氧的顶部空间。顶部空间体积与溶液体积之间的比率通常是1:1至1:3。

[0097] 阳极反应容器14的入口26与压力平衡器62连接。 CO_2 通过入口48被泵送到阴极反应容器12中以清除顶部空间的包括氧气的空气,空气通过出口44排出。关闭入口24、48和46以及出口22和24,并且用液体 CO_2 对阴极反应容器12加压。当反应容器12和14内的压力相同时,打开导管38中的阀,并且使用高压平衡器62在反应容器12和14内保持同等的压力。反应容器12和14中的压力可以维持在5巴至1000巴。已经发现,提高 CO_2 的压力可以导致含水产甲烷菌基质溶液的pH降低。当pH达到5.5以下时这是有问题的。理想地,pH需要维持在6至7.5,优选6.5至7的范围中。

[0098] 反应容器12和14内的温度可以是相同的,或它们可以通过加热或冷却容器的循环材料来分开加热或冷却。可以借助于绝缘铜或导热材料51附近的加热筒或一个或更多个加

热元件来加热绝缘铜或导热材料51,从而控制反应容器12内的温度。

[0099] 一种或更多种产甲烷菌可以是厌氧古菌,其可以是超嗜热的、超嗜极菌或嗜冷菌/嗜寒菌和/或胞外产电微生物有机体。

[0100] 产甲烷菌的实例包括嗜碱甲烷杆菌 (*Methanobacterium alcaliphilum*)、布氏甲烷杆菌 (*Methanobacterium bryantii*)、刚果甲烷杆菌 (*Methanobacterium congolense*)、德氏甲烷杆菌 (*Methanobacterium defluvii*)、依斯帕诺拉甲烷杆菌 (*Methanobacterium espanolae*)、甲酸甲烷杆菌 (*Methanobacterium formicicum*)、伊氏甲烷杆菌 (*Methanobacterium ivanovii*)、沼泽甲烷杆菌 (*Methanobacterium palustre*)、热聚甲烷杆菌 (*Methanobacterium thermaggregans*)、泥沼甲烷杆菌 (*Methanobacterium uliginosum*)、耐酸甲烷短杆菌 (*Methanobrevibacter acididurans*)、嗜树甲烷短杆菌 (*Methanobrevibacter arboriphilicus*)、高氏甲烷短杆菌 (*Methanobrevibacter gottschalkii*)、羊瘤胃甲烷短杆菌 (*Methanobrevibacter olleyae*)、反刍甲烷短杆菌 (*Methanobrevibacter ruminantium*)、史氏甲烷短杆菌 (*Methanobrevibacter smithii*)、沃斯氏甲烷短杆菌 (*Methanobrevibacter woesei*)、沃氏甲烷短杆菌 (*Methanobrevibacter wolinii*)、马尔堡甲烷嗜热杆菌 (*Methanothermobacter marburgensis*)、热自养甲烷嗜热杆菌 (*Methanothermobacter thermoautotrophicus*)、热自养甲烷杆菌 (*Methanobacterium thermoautotrophicus*)、弯曲嗜热甲烷嗜热杆菌 (*Methanothermobacter thermoflexus*)、嗜热甲烷嗜热杆菌 (*Methanothermobacter thermophilus*)、沃氏甲烷嗜热杆菌 (*Methanothermobacter wolfeii*)、群居甲烷嗜热菌 (*Methanothermus sociabilis*)、巴伐利亚甲烷粒菌 (*Methanocorpusculum bavaricum*)、小甲烷粒菌 (*Methanocorpusculum parvum*)、基孔甲烷袋状菌 (*Methonoculleus chikuoensis*)、海底甲烷袋状菌 (*Methonoculleus submrinus*)、寒冷甲烷袋状菌 (*Methanogenium frigidum*)、泥游产甲烷菌 (*Methanogenium liminatans*)、海产甲烷菌 (*Methanogenium marinum*)、嗜乙酸甲烷八叠球菌 (*Methanosarcina acetivorans*)、巴氏甲烷八叠球菌 (*Methanosarcina barkeri*)、梅氏甲烷八叠球菌 (*Methanosarcina mazei*)、嗜热甲烷八叠球菌 (*Methanosarcina thermophila*)、运动甲烷微菌 (*Methanomicrobium mobile*)、詹氏甲烷暖球菌 (*Methanocaldococcus jannaschii*)、杂色甲烷球菌 (*Methanococcus aeolicus*)、海沼甲烷球菌 (*Methanococcus maripaludis*)、万氏甲烷球菌 (*Methanococcus vannieli*)、沃氏甲烷球菌 (*Methanococcus voltae*)、热自养甲烷嗜热球菌 (*Methanothermococcus thermolithotrophicus*)。

[0101] 在一种或更多种产甲烷菌是超嗜热的超嗜极性厌氧古菌的情况下,阴极反应容器(12)可以在50℃至400℃,优选80℃至200℃,更优选80℃至150℃的温度下操作。在一种或更多种产甲烷菌是嗜冷性/嗜寒性厌氧古菌的情况下,阴极反应容器(12)可以在-50℃至50℃,优选-5℃至-20℃,最优选约-15℃的温度下操作。

[0102] 除了CO₂外,可以通过入口50将H₂分别供给到阴极反应容器12,以使阴极反应容器用CO₂/H₂的混合物加压。可以以摩尔比4:1至1:4,2:1至1:4,1:1至1:4,或甚至1:2至1:4加入H₂和CO₂。CO₂和H₂的浓度通过排除其它用于加压的物质来最大化,以使最大的反应体系体积可以用于CH₄的转化。

[0103] 根据本发明,典型的产甲烷菌是嗜热性产甲烷古菌,例如:甲烷球菌

(Methanococci) 纲,即詹氏甲烷暖球菌 (*Methanocaldococcus jannaschii*) (旧称詹氏甲烷球菌 (*Methanococcus jannaschii*)) 的优选温度是85℃,和甲烷火菌 (*Methanopyrus*) 属,即坎氏甲烷火菌 (*Methanopyrus kandleri*) 的优选温度是105℃,和甲烷嗜热球菌 (*Methanothermococcus*) 属,即热自养甲烷嗜热球菌 (*Methanothermococcus thermolithotrophicus*) 的优选温度是65℃。

[0104] 通过跨经正极20和负极28施加-0.2v直至-35v、通常-20v至-35v的直流电压来启动电解反应。跨经正极和负极流动的直流电流可以是约75至125毫安培,通常是约100毫安培。施加的电荷使反应容器内的电解介质中的原子电离。电解过程的启动引起由存在于电解介质中的H₂O形成初生(经电离)氢离子。根据本发明,电解过程不仅产生氢气,还提高了含水基质溶液的pH,而且可以控制溶液的pH至高于5.5的pH,在此pH下产甲烷菌不仅可以产生甲烷,而且还可以在6至7.5、优选6.5至7的范围中生长(即繁殖)。根据本发明的一个方法,起初含水基质溶液的pH由介质中的电解质提供在6至7.5的正确范围中。用CO₂加压增加了酸度并由此使pH降低。如果pH降得过低,那么间歇地实施电解以提高碱度并将pH提高至需要的范围中。

[0105] 包括烃在内的反应产物可以从出口44获取。在阳极反应容器14中,电子流动导致带负电的氧离子被吸引至其内带正电的电极20,从而在该电极处释放氧分子。氧气产物可以从出口22获取。

[0106] 可以有阳离子单向流动性质的导管38是必要的,以允许电子传递并将反应容器14中释放的氧气与反应容器12隔离,从而避免与那里的碳和/或氢再结合以及避免厌氧古菌的氧污染。屏障36也用于减少热传导,以使在反应容器12和14中可以保持不同的温度条件,从而增强和促进其中发生的不同反应并节约能量成本。

[0107] 如果必要,产甲烷菌可以通过电极28的中空芯30被供应到反应室12中,并且这些产甲烷菌停留在碳布34上,所述碳布34为产甲烷菌提供了产生生物膜和进行产甲烷作用的庇护所。

[0108] 电荷极化用于使产生的甲烷和氧气彼此分离用于使产甲烷菌进行其转化工作的足够短的时间并且也用于通过增强的电解来增强该过程。在此过程期间氧气在远离带负电的阴极28的阳极20处产生,在所述带负电的阴极28处发生产甲烷反应,在电流流经电路的同时在阴极附近提供了足够厌氧的条件。

[0109] 输出流可以在分离所产生的甲烷和未反应的材料之后循环使用,实现对死亡或无活性的产甲烷菌的移除,并且该过程可以连续不断地重复。

[0110] 根据本发明的另一个方面,已发现通过将氢气加入阴极反应容器14的顶部空间,可以在更高的压力下增进产甲烷反应。

[0111] 根据本发明的一个实施方案,建立了标准工序,并且标准条件是:

[0112] 阴极:100ml顶部空间,300ml介质;用0.5g冷冻细胞接种

[0113] 阳极:用1.25M MgSO₄溶液(~100ml)完全充满

[0114] 电压:30V

[0115] 工序:在室温下接种,电解在夜间自动开始。第一次顶部空间测量是在次日上午。如果氢气含量>50体积%,则停止电解。然后开始加热至合适的温度。随后是数次顶部空间测量(接种~3小时、接种6小时,在次日上午)直至产生的氢气已(完全)转化为甲烷。

[0116] 使用超嗜热的产甲烷菌的三种菌株：詹氏甲烷暖球菌(旧称詹氏甲烷球菌)、坎氏甲烷火菌-优选温度是105℃,和热自养甲烷嗜热球菌甲烷嗜热球菌,使用如图1至3所示和如上所述的设备进行实验。所有三种菌株已根据此工序进行了试验。

[0117] 进行以下实验：

[0118] 1. 热自养甲烷嗜热球菌,10巴,30V,65℃,300ml电解质/100ml顶部空间

[0119] 2. 热自养甲烷嗜热球菌,20巴,30V,65℃,300ml电解质/100ml顶部空间

[0120] 3. 坎氏甲烷火菌,10巴,30V,97℃,300ml电解质/100ml顶部空间

[0121] 4. 坎氏甲烷火菌,20巴,30V,97℃,300ml电解质/100ml顶部空间

[0122] 5. 坎氏甲烷火菌,20巴,30V,105℃,300ml电解质/100ml顶部空间

[0123] 6. 詹氏甲烷暖球菌,10巴,30V,85℃,300ml电解质/100ml顶部空间

[0124] 7. 詹氏甲烷暖球菌,10巴,30V,92℃,300ml电解质/100ml顶部空间

[0125] 8. 詹氏甲烷暖球菌,20巴,30V,92℃,300ml电解质/100ml顶部空间

[0126] 试验结果的汇总提供于下表1中：

[0127] 表1

[0128]

	有机体 温度 [°C]	实施例	持续时间 [H]	顶部空间中 甲烷的百分 比组成	产生的CH ₄ 总计 [ML]	每ML培养基 产生的CH ₄ [ML/ML]	CH ₄ 的生产速率 [ML/H] *	
	1. 10巴 CO ₂ 和 30 V	热自养甲烷 嗜热球菌 65	实施例 6	总计45.75 加热29	18	184	0.6	4/6.3
	2. 20巴 CO ₂ 和 30 V	热自养甲烷 嗜热球菌 65	实施例 7	总计69 加热51.5	22.5	399	1.3	5.8/7.7
	3. 10巴 CO ₂ 和 30 V	坎氏甲烷火菌 97	实施例 9	总计41 加热24	15	120	0.4	5
	4. 20巴 CO ₂ 和 30 V	坎氏甲烷火菌 97	实施例 10	总计47 加热40.5	25	400	1.3	9.9
	5. 20巴 CO ₂ 和 30 V	坎氏甲烷火菌 105	实施例 11	总计48.5 加热29.5	19	285	0.95	9.7
	6. 10巴 CO ₂ 和 30 V	詹氏甲烷暖球菌 85	实施例 12	总计41 加热22.5	30.5	244	0.8	10.8
	7. 10巴 CO ₂ 和 30 V	詹氏甲烷暖球菌 92	实施例 13	总计41.5 加热16	19.5	195	0.65	12.2
	8. 20巴 CO ₂ 和 30 V	詹氏甲烷暖球菌 92	实施例 14	总计41.5 加热22	31	465	1.55	21.1

[0129] 表1反映的结果表明,甲烷的生产速率和甲烷的总体积%随压力和试验温度的提高而提高。各个有机体的培养温度应在其最佳温度附近。

[0130] 参照实施例13-利用詹氏甲烷暖球菌在30V、92℃和10巴下的实验：

[0131] 由30V下的电解产生了约57体积%的H₂(初始顶部空间)

[0132] 产甲烷菌在92℃的恒温下将氢气完全转化为19体积%的CH₄。H₂在顶部空间中的最终体积百分数是1体积%

[0133] H₂至CH₄的转化率是98.2%

[0134] CH₄的生产速率是12.1ml/h

[0135] 参照实施例14-利用詹氏甲烷暖球菌在30V、92℃和20巴下的实验：

[0136] 由电解产生65.5体积%的H₂(初始顶部空间)

[0137] 产甲烷菌在92℃的恒温下将氢气完全转化为31体积%的CH₄。H₂在顶部空间中的最

终体积百分数是0.4体积%

[0138] H_2 至 CH_4 的转化率是99.4%

[0139] CH_4 的生产速率是21.1ml/h

[0140] 由于温度、电解质、顶部空间相对介质的比率、接种工序和电压保持恒定,因此这两个实验是可比较的。没有加入外部氢气。

[0141] 这两个实验支持以下结论:

[0142] 1. 提高压力提高了效率以及由 H_2 (由 H_2O 电解产生) 和 CO_2 至 CH_4 的生物生产速率。20巴的实验中的转化率高于10巴的实验中的转化率。

[0143] 2. 产甲烷菌由于因产甲烷作用引起的甲烷生产而用尽了所有产生的氢气。

[0144] 3. 使用本发明方法的甲烷的生物生产 (产甲烷作用) 不一定需要4:1的 H_2 : CO_2 比。当 CO_2 过量时对氢气的完全消耗可能是有利的 (相比于4:1的氢气: CO_2 比)。

[0145] 1大气压=101325kPa

[0146] 1巴=100kPa

[0147] 以下将参照以下非限制性的实施例更详细地描述本发明。

[0148] 实施例1

[0149] 在该实施例中,对三种产甲烷菌:坎氏甲烷杆菌、热自养甲烷嗜热球菌和詹氏甲烷暖球菌的甲烷生产进行了试验。

[0150] 在该实施例中使用以下生长含水基质溶液 (生长介质):

[0151] MJ介质-用于詹氏甲烷暖球菌

[0152]

添加物	量
NaCl	30.0 g
NaHCO ₃	1.00 g
MgCl ₂ × 6 H ₂ O	4.10 g
MgSO ₄ × 7 H ₂ O	3.40 g
KCl	0.33 g
NH ₄ Cl	0.25 g
K ₂ HPO ₄	0.14 g
CaCl ₂ × 2 H ₂ O	0.14 g
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ × 6 H ₂ O	0.01 g
NiCl ₂ × 6 H ₂ O	0.5 mg
NaSeO ₄	0.5 mg
乌尔夫矿物10 × /pH 1.0/neu -T	1.0 ml
乌尔夫 维生素 10 ×	1.0 ml
刃天青, 0.1%ig	1.0 ml
Na ₂ S × 7-9 H ₂ O	0.5 g
或:	
Na ₂ S × 2 H ₂ O	0.25 g
H ₂ O, 补足	1000.0 ml

[0153]

乌尔夫矿物		
添加物	量	浓度
$\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$	30.0 g	121.70 mM
$\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$	5.00 g	29.60 mM
NaCl	10.0 g	171.10 mM
$\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$	1.00 g	3.60 mM
$\text{CoCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$	1.00 g	7.57 mM
$\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	1.00 g	6.80 mM
$\text{ZnSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$	1.80 g	6.30 mM
$\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$	0.10 g	0.40 mM
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$	0.18 g	0.38 mM
H_2BO_3	0.10 g	1.62 mM
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	0.10 g	0.41 mM
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$	2.80 g	7.09 mM
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	0.10 g	0.30 mM
Na_2SeO_4	0.10 g	0.53 mM
H_2O , 补足	1000.0 ml	

[0154]

乌尔夫维生素		
添加物	量	浓度
生物素	20 mg	81.9 μM
叶酸	20 mg	45.3 μM
盐酸吡哆胺 = 维生素B6	100 mg	386.0 μM
盐酸硫胺素 = 维生素B1	50 mg	148.0 μM
核黄素 = 维生素B2	50 mg	133.0 μM
烟酸	50 mg	406.0 μM
DL-泛酸钙	50 mg	105.0 μM
氰钴胺 = 维生素B12	1 mg	0.74 μM
对氨基苯甲酸 = PABA	50 mg	365.0 μM
硫辛酸	50 mg	242.0 μM
二次蒸馏 H_2O , 补足	1000 ml	

[0155] SME介质-用于坎氏甲烷火菌

添加物	量
SME 储备溶液	1000.0 ml
KH_2PO_4	0.5 g
NH_4Cl	0.5 g
乌尔夫矿物/10 $\times$ /pH 1.0/neu -T	1.0 ml
刃天青, 0.1%ig	1.0 ml
$\text{Na}_2\text{S} \times 7-8 \text{H}_2\text{O}$	0.5 g
或:	
$\text{Na}_2\text{S} \times 2 \text{H}_2\text{O}$	0.25 g

[0156]

[0157]

SME 储备溶液		
添加物	量	浓度
NaCl	27.7 g	473.99 mM
$\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$	7.0g	28.4 mM
$\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$	5.5 g	27.1 mM
$\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	0.75 g	5.1 mM
KCl	0.85g	8.7 mM
NaBr	0.1 g	0.87 mM
H_2BO_3	0.03 g	0.49 mM
$\text{SrCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$	0.015 g	0.056 mM
KJ-Lsg., 0.1%ig	0.1 ml	0.30 μM
H_2O , 补足	1000.0 ml	

[0158] MGG介质-用于热自养甲烷嗜热球菌

[0159]

添加物	量
NaCl	18,00 g
NaHCO ₃	5,50 g
MgSO ₄ x 7 H ₂ O	3,40 g
MgCl ₂ x 6 H ₂ O	4,30 g
KCl	0,35 g
K ₂ HPO ₄ x 3 H ₂ O	0,14 g
NH ₄ Cl	0,25 g
CaCl ₂ x 2 H ₂ O	0,14 g
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ x 6 H ₂ O	0,002 g
乌尔夫矿物 10 x / pH 1.0 / neu -T	1,0 ml
刃天青, 0.1%ig	1,0 ml
Na ₂ S x 7-9 H ₂ O	0,5 g
或: Na ₂ S x 2 H ₂ O	0,25 g
H ₂ O, 补足	1000,0 ml

[0160] 实施例2-50巴下的CO₂实验,未电解[0161] 进行该实验以确定CO₂对电解质pH值的影响。[0162] 在65°C下用50巴CO₂开始试验。阴极室的电解质是SME,pH为7。每15分钟监测pH的改变。实验结果如下表2所示。

[0163] 表2

[0164]

日期	时间	压力	温度	阴极pH
5.12.12	11.00	大气	65°C	7
5.12.12	13.50	50巴CO ₂	65°C	7
5.12.12	14.05	50巴CO ₂	65°C	6.5
5.12.12	14.20	50巴CO ₂	65°C	5.5
5.12.12	14.35	50巴CO ₂	65°C	5.5
5.12.12	14.50	50巴CO ₂	65°C	5.5
5.12.12	14.02	80巴CO ₂	65°C	加压至80巴
5.12.12	14.17	80巴CO ₂	65°C	5.5

[0165] CO₂对pH的影响如图4所示。[0166] 结论:在50巴CO₂的压力下,pH由7降至5.5且在该值保持恒定。5.5的pH是产甲烷菌可以容忍的最小pH。[0167] 实施例2-在65°C和大气压力(不存在CO₂)下的电解实验[0168] 进行该实验以确定当CO₂不存在时电解反应对pH的影响。

[0169] 电解质:SME(阴极),不含氯化物的SME(阳极)

[0170] 电压:31.5V恒定

[0171] 气相:空气

[0172] 实验结果如表3和图5所示。

[0173] 表3

[0174]

	开始 (65°C)	15分钟后	30分钟后	45分钟后	1小时后	2小时后
电流	220mA	250mA	320mA	300mA	320mA	300mA
阳极pH	6.5	5.5	3.5	2.5	2	2
阴极pH	8	9	10	11	11	11

[0175] 阴极处的pH由8提高至11,在11保持恒定。阳极处的pH变为酸性,由6.5降至2。

[0176] 结论:由于电解,阴极中的电解质成为碱性而阳极反应室成为酸性。阴极处pH 11对产甲烷菌来说过高。它们的pH范围是5.5至8,最佳在7附近。电解反应可以用于控制溶液的pH。

[0177] 实施例4

[0178] 在5巴的CO₂和30V下利用热自养甲烷嗜热球菌的FFGF反应

[0179] 阴极电解质:280ml SME,pH 6.5

[0180] 阳极电解质:Mg₂SO₄,1.25M

[0181] 接种:0.8g冷冻细胞和20ml预培养液体

[0182] 气相:5巴的CO₂

[0183] 接种之后立刻开始电解;当存在足够的氢气时,加热至最终温度

[0184] 电压:30V

[0185] 实验结果如图6所示。

[0186] 在此实验中顶部空间中仅有CO₂,而没有额外的氢气。氢气仅由电解产生,所述电解在接种之后立刻开始。在45%的氢气浓度下切换至加热以活化产甲烷菌。电解再进行~3.5小时直至停止。在夜间产甲烷菌由CO₂和氢气产生~15%的甲烷。最后的测量显示顶部空间包含~25%的甲烷。在实验之后注意到,冷冻细胞位于阴极的顶部上,而没有在介质中再悬浮。因此,在以下的实验中液体预培养。

[0187] 实施例5

[0188] 在5巴的CO₂和12V下利用热自养甲烷嗜热球菌的FFGF反应

[0189] 阴极电解质:240ml SME,pH 6.5

[0190] 阳极电解质:Mg₂SO₄,1.25M

[0191] 接种:60ml预培养液体

[0192] 气相:5巴的CO₂

[0193] 接种之后立刻开始电解;当存在足够的氢气时,加热至最终温度

[0194] 电压:12V

[0195] 弃去5ml气体样品,分析10ml气体样品

[0196] 此实验的结果如图7所示。

[0197] 在与实施例4相同的条件但在12V的电解下花费更长的时间以由电解产生相似量的氢气(8小时和>33%H₂相比于2.5小时和45%H₂)。电解在夜间停止。在早晨,产甲烷菌已将氢气和CO₂转化为~6%的甲烷。电解重新开始以研究是否产生更多甲烷并且情况为:达到~8%CH₄的最终浓度。该产量当与30V下的实施例4所述的5巴实验相比时少了三分之二。结论是在更高的电压下可以产生更多甲烷。

[0198] 实施例6

[0199] 在10巴的CO₂和30V下利用热自养甲烷嗜热球菌的FFGF反应

[0200] 阴极电解质:240ml SME,pH 7

[0201] 阳极电解质:Mg₂SO₄,1.25M

[0202] 接种:60ml预培养液体

[0203] 气相:10巴的CO₂

[0204] 电压:30V

[0205] 此实验的结果如图8所示。

[0206] 此实验在10巴的CO₂下进行,而没有额外氢气。氢气由午夜自动开始的30V下的电解产生。在此阶段反应器处于室温。在早晨,当电解进行8.5小时时测出气相中有~70%H₂。加热反应器以使产甲烷菌进入活性模式(见图8)。电解开始3.5小时。次日我们能够检测到甲烷的最终浓度~18%。

[0207] 实施例7

[0208] 在20巴的CO₂和30V下利用热自养甲烷嗜热球菌的FFGF反应

[0209] 阴极电解质:240ml SME, pH 7

[0210] 阳极电解质:Mg₂SO₄, 1.25M

[0211] 接种:60ml 预培养液体

[0212] 气相:20巴的CO₂

[0213] 定时开关控制电解在22:00自动开始

[0214] 电压:30V

[0215] 此实验的结果如图9所示。

[0216] 此实验在20巴的CO₂下进行,而没有额外的氢气。氢气由夜间22:00自动开始的30V下的电解产生。在此阶段反应器处于室温。在早晨,当电解进行10.25小时时测出气相中有~63%H₂。切换至加热以活化产甲烷菌(见图9)。最终的甲烷浓度为~22.5%。

[0217] 实施例8

[0218] 对阳极处气体采样,并且在GC中分析。用我们的GC机可以检测氧(但非定量;氮气作为载气不适合于氧气定量)。但是,为粗略估计阳极处产生的氧气量用两个标准(100%纯氧气和空气约21%O₂)做“校准曲线”。产生的峰(在相同的保留时间)具有不同的面积。通过将面积(其与注入的气体成正比)对体积百分数作图,得到“校准曲线”(见图10)。在注入组成未知的“阳极”样品之后我们可以粗略估计氧气的体积百分数,对应于~30%(注意在此情况中电解在30V下进行了~13小时)。虽然在给定条件下(氮气作为载气)仅有两个测量点的校准曲线对精确定量来说是不准确的,但可以说阳极中的氧气量比空气中的高。因此证明了氧气在阳极反应器处产生。

[0219] 实施例9

[0220] 在10巴的CO₂和30V下的坎氏甲烷火菌(97℃),用冷冻细胞接种阴极电解质:280ml SME, pH 6

[0221] 阳极电解质:Mg₂SO₄, 1.25M

[0222] 接种:0.5g冷冻细胞,在厌氧条件下在20ml SME中再悬浮

[0223] 气相:10巴的CO₂

[0224] 夜间经由定时器在室温下开始电解(30v),持续6小时

[0225] 在早晨当存在足够氢气时开始加热

[0226] 取15ml气体样品,排出5ml(死体积),10ml用于200μl等份的分析

[0227] 此实验的结果如图11所示。

[0228] 该利用坎氏甲烷火菌的10巴CO₂实验确实产生了甲烷。冷冻细胞作为接种物使用,这是成功的方法。电解在室温下开始,6小时内产生了~85%的氢气。在培养日内97℃下该

产甲烷菌产生了15体积%的 CH_4 。决定对于随后的实验使用经冷冻的坎氏甲烷火菌细胞。

[0229] 实施例10

[0230] 在20巴的 CO_2 和30V下的坎氏甲烷火菌(97℃),用冷冻细胞接种

[0231] 阴极电解质:280ml SME,pH 6

[0232] 阳极电解质: Mg_2SO_4 ,1.25M

[0233] 接种:0.5g冷冻细胞,在厌氧条件下在20ml SME中再悬浮

[0234] 气相:20巴的 CO_2

[0235] 接种之后立刻开始电解(30V)

[0236] 当由电解产生足够的氢气时开始加热

[0237] 此实验的结果提供于图12中。

[0238] 在此利用20巴 CO_2 的实验中,接种了再悬浮的冷冻细胞并在室温下立刻开始电解。在晚上,~7小时之后停止电解并且加热反应器(存在50% H_2)。过夜,坎氏甲烷火菌将 H_2 和 CO_2 转化为~25%的甲烷。然后我们重新开始电解,但电流迅速降至0.07至0.01A。在释放阳极反应室中产生的气体之后(>200ml),电流立刻提高但仅维持短的时间。有趣的是,在释放阳极气体之后阴极顶部空间中的 H_2 和 CO_2 的百分数也降低。因为电流低,无法产生更多的 H_2 。剩余的 H_2 (晚上~6%)过夜被活性产甲烷菌完全转化为甲烷。

[0239] 实施例11

[0240] 在20巴的 CO_2 和30V下的坎氏甲烷火菌(105.5℃),用冷冻细胞接种

[0241] 阴极电解质:280ml SME,pH 6

[0242] 阳极电解质: Mg_2SO_4 ,1.25M

[0243] 接种:0.5g冷冻细胞,在厌氧条件下在20ml SME中再悬浮

[0244] 气相:20巴的 CO_2

[0245] 夜间经由定时器在室温下开始电解(30V),持续6小时

[0246] 在早晨,当存在足够氢气时开始加热

[0247] 取15ml气体样品,排出5ml(死体积),10ml用于200 μ l等份的分析

[0248] 此实验的结果如图13所示。

[0249] 在此实验中电解在室温下开始。在8小时内~60%的氢气由电解产生(在初始20巴的 CO_2 下),其足够支持产甲烷菌的生长。加热在10:00开始,产甲烷菌立刻开始产生甲烷,因此在晚上可以测出2%的 CH_4 (见图13)。在24小时内产甲烷菌将所有的氢气转化为甲烷至最终浓度19%。如果存在更多氢气,产甲烷菌将甚至可能产生更多甲烷。

[0250] 实施例12

[0251] 在10巴的 CO_2 、30V和85℃下的詹氏甲烷暖球菌

[0252] 阴极电解质:240ml 介质,pH 6.5和60ml预培养液体

[0253] 阳极电解质: Mg_2SO_4 ,1.25M

[0254] 初始气相:10巴的 CO_2

[0255] 夜间经由定时器在室温下开始电解(30V),持续8小时

[0256] 在早晨测量氢气含量,并且如果必要加入额外的氢气,然后开始加热

[0257] 取15ml气体样品,排出5ml(死体积),10ml用于200 μ l等份的分析

[0258] 此实验的结果提供于图14中。

[0259] 接种预培养液体并且在10巴的CO₂下开始。电解在30V下进行8小时。接种22.5小时之后在最终温度(85℃)下甲烷浓度是~30体积%，这对应于总计244ml甲烷。然后释放气体并加入外部的氢气。

[0260] 实施例13

[0261] 在10巴CO₂、30V和92℃下的詹氏甲烷暖球菌

[0262] 阴极电解质:280ml介质,pH 6.5和0.5g冷冻细胞,在厌氧条件下在20ml中再悬浮

[0263] 阳极电解质:Mg₂SO₄,1.25M

[0264] 初始气相:20巴的CO₂

[0265] 夜间经由定时器在室温下开始电解(30V),

[0266] 在早晨测量氢气含量,如果必要加入额外的氢气,然后开始加热

[0267] 取15ml气体样品,排出5ml(死体积),10ml用于200μl等份的分析

[0268] 此实验的结果如图15中所示。

[0269] 此试验在不加入外部氢气的情况下产生了总计19.5体积%(见图15)。在总培养时间41.5小时内产甲烷菌将所有存在的氢气转化为甲烷。

[0270] 实施例14

[0271] 在20巴的CO₂、30V和92℃下的詹氏甲烷暖球菌

[0272] 阴极电解质:280ml介质,pH 6.5和0.5g冷冻细胞,在厌氧条件下在20ml中再悬浮

[0273] 阳极电解质:Mg₂SO₄,1.25M

[0274] 初始气相:20巴的CO₂

[0275] 夜间经由定时器在室温下开始电解(30V),

[0276] 在早晨测量氢气含量,如果必要加入额外的氢气,然后开始加热

[0277] 取15ml气体样品,排出5ml(死体积),10ml用于200μl等份的分析

[0278] 此实验的结果如图16中所示。

[0279] 此试验产生31体积%的甲烷,这对应于465ml的气态甲烷(见图16)。未加入外部氢气。所有存在的氢气均由电解产生并且均被产甲烷菌所利用以合成甲烷。

[0280] 实施例15

[0281] 92℃、在30巴的H₂/CO₂下的詹氏甲烷暖球菌,加入外部的氢气,

[0282] 阴极电解质:280ml介质,pH 6.5和0.5g冷冻细胞,在厌氧条件下在20ml中再悬浮

[0283] 阳极电解质:Mg₂SO₄,1.25M

[0284] 初始气相:15巴CO₂和15巴外部氢气=>30巴的H₂/CO₂气相,~70/30(v/v)H₂/CO₂

[0285] 未电解

[0286] 取15ml气体样品,排出5ml(死体积),10ml用于200μl等份的分析

[0287] 测定将所有氢气转化为甲烷所用的时间

[0288] 测定CH₄的生产速率

[0289] 此实验的结果如图17所示。

[0290] 在80/20(v/v)H₂/CO₂的初始比例下开始实验(见图17)。在最终温度下詹氏甲烷暖球菌需要22.5小时的培养以(接近)消耗所有存在的氢气。甲烷的总量是~48体积%,这对应于1425ml甲烷。此实验的甲烷生产速率是63ml/h。pH在6.5保持恒定。

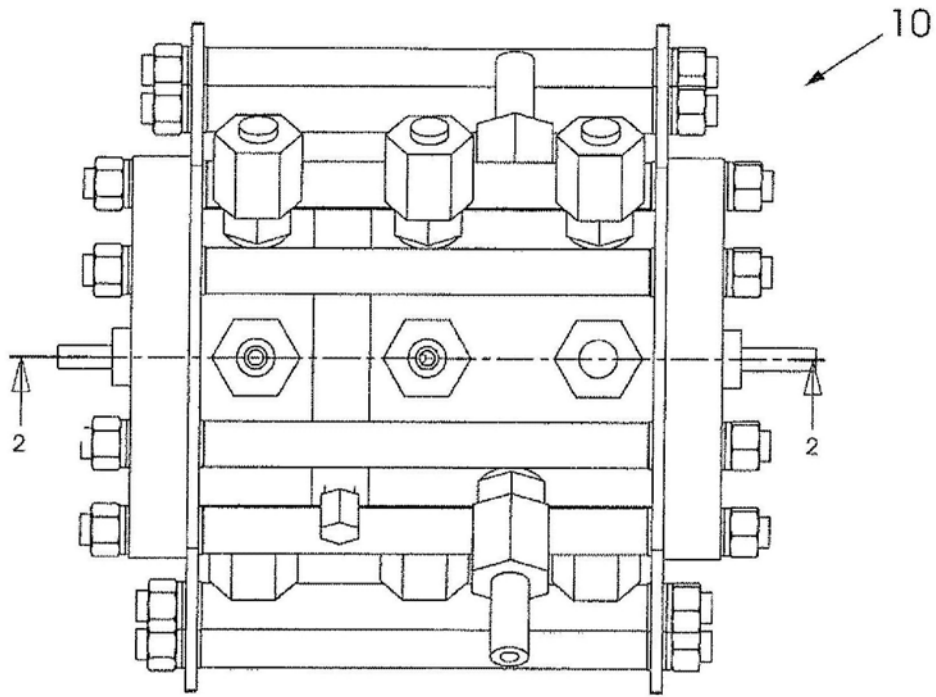


图1

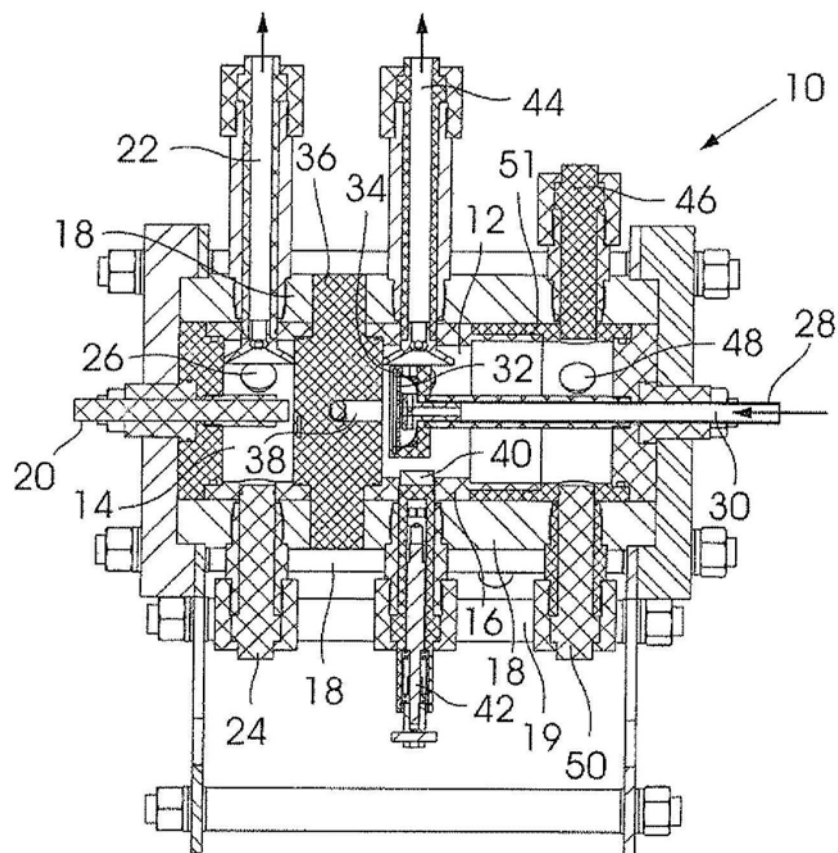


图2

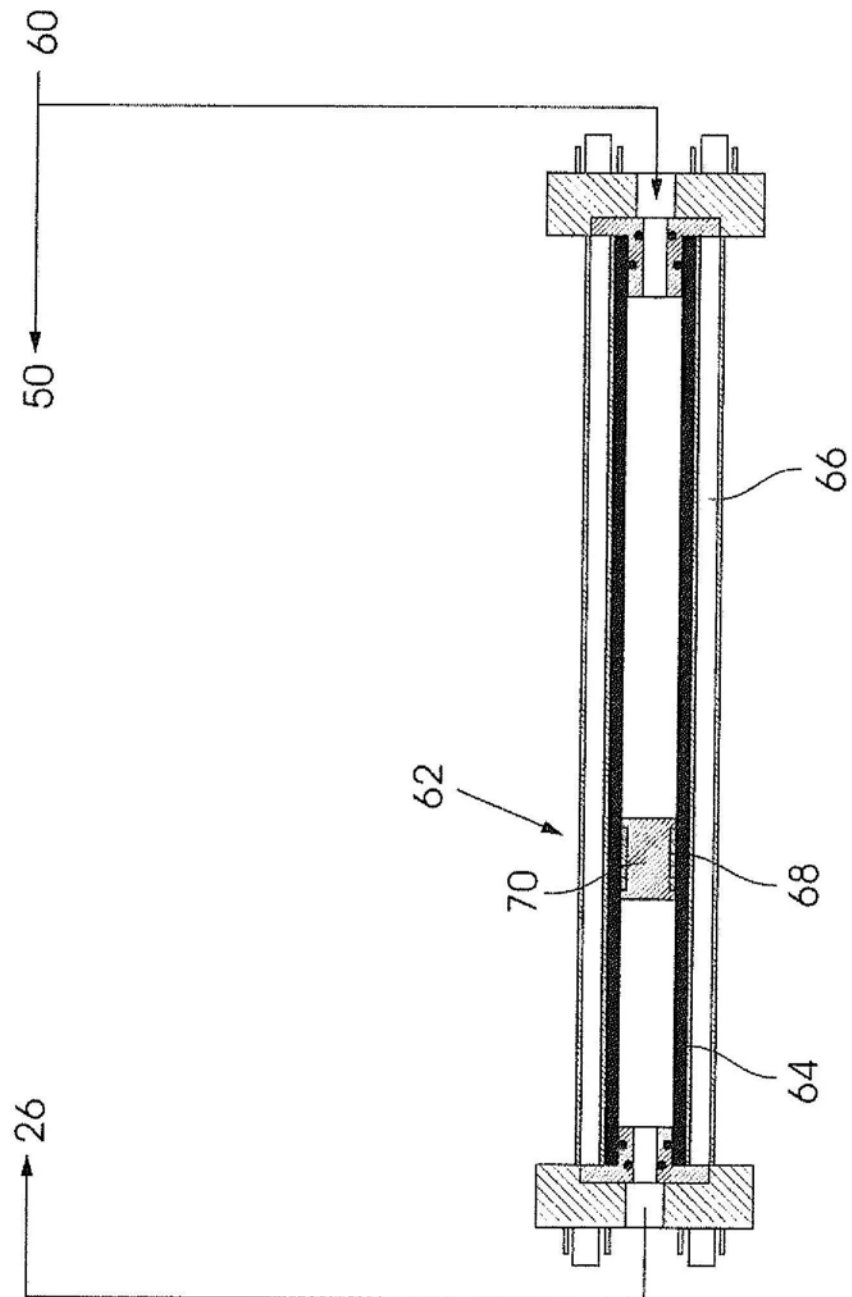


图3

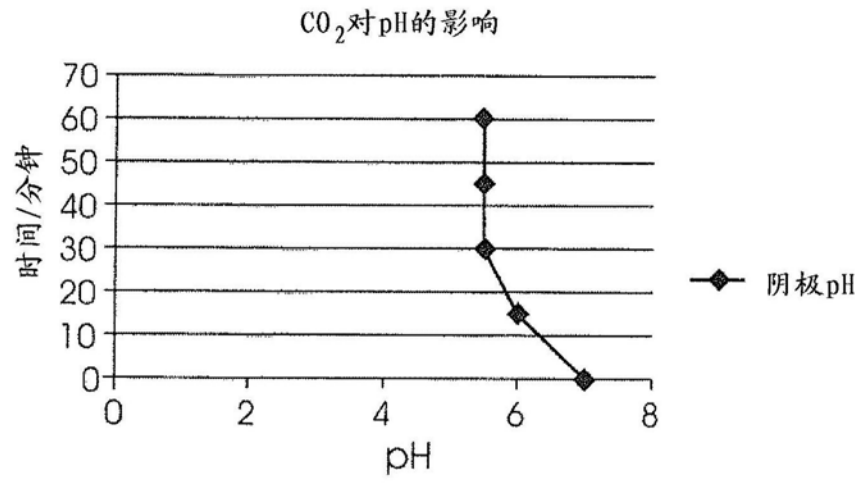


图4

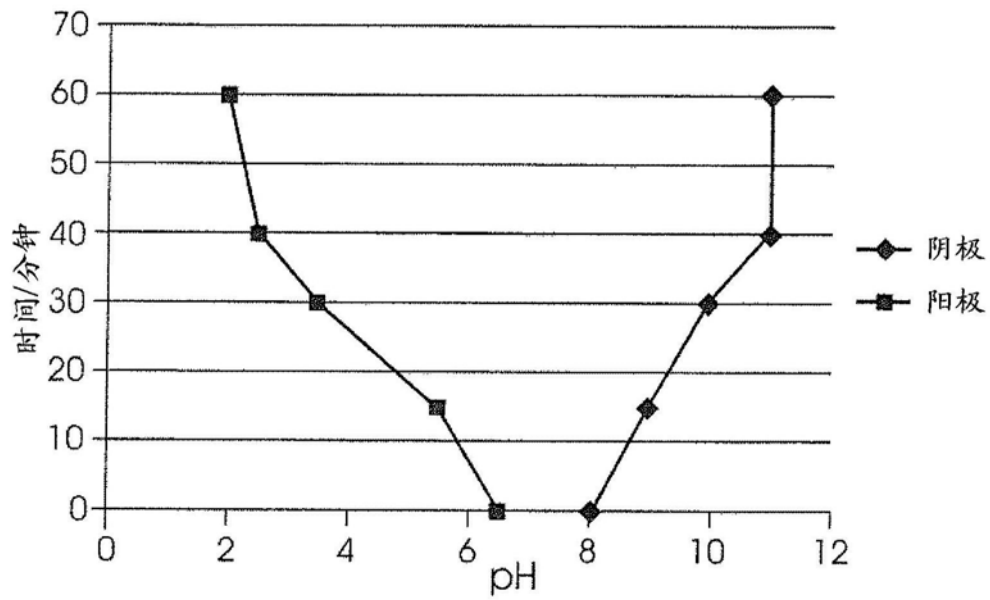


图5

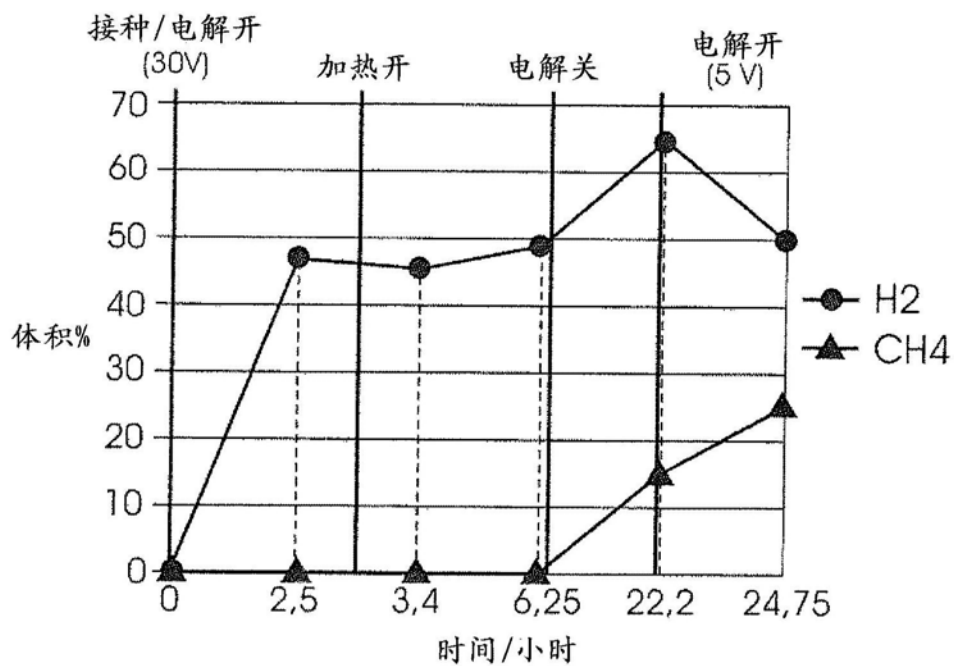


图6

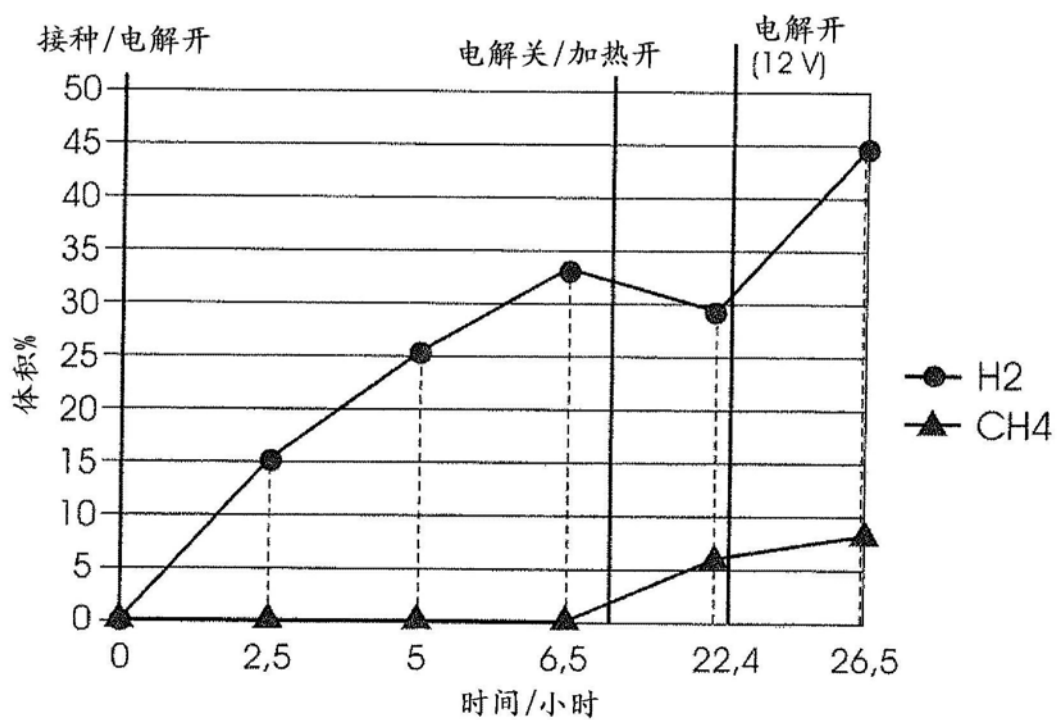


图7

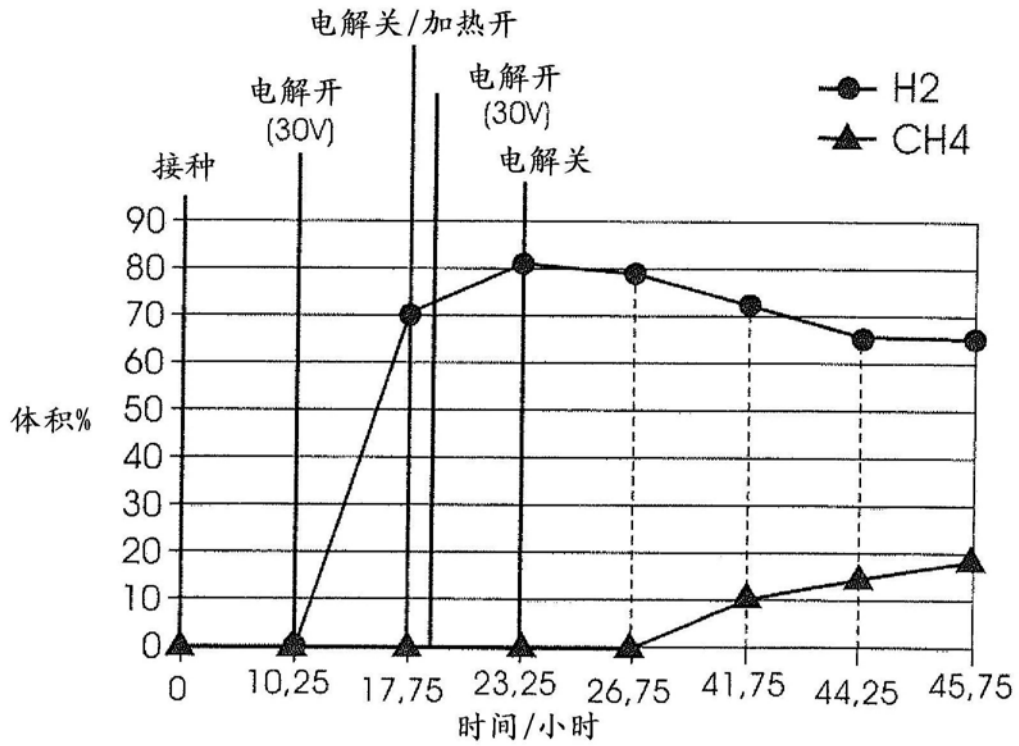


图8

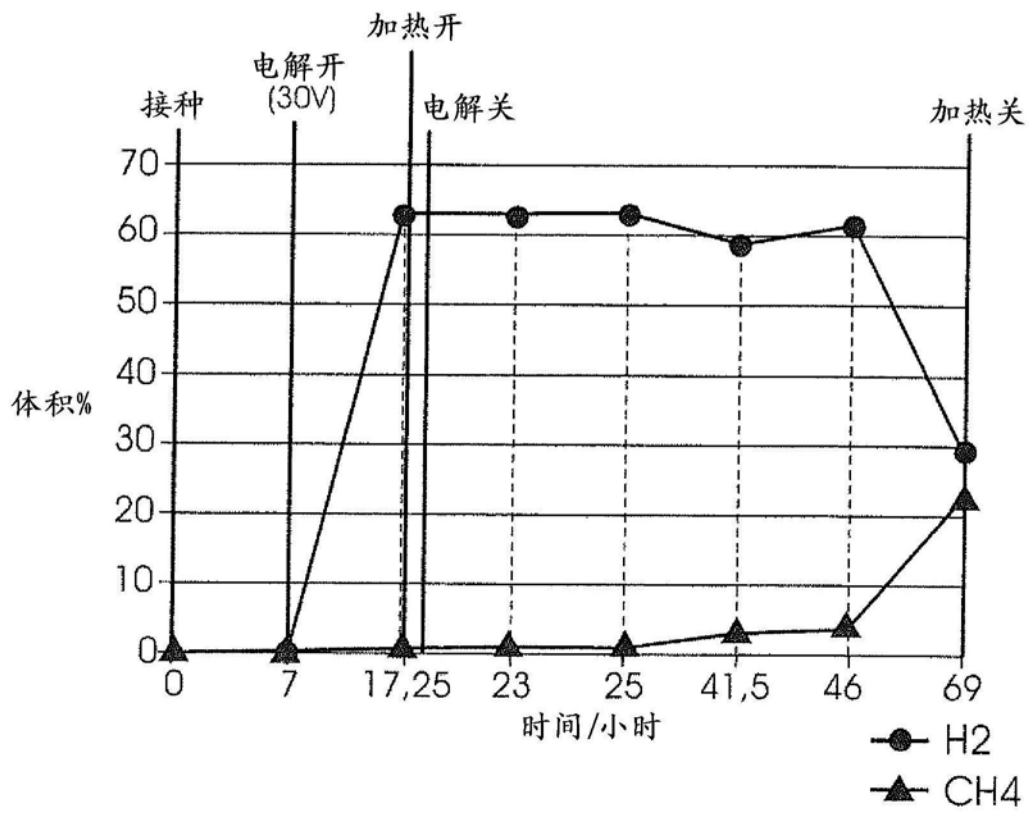


图9

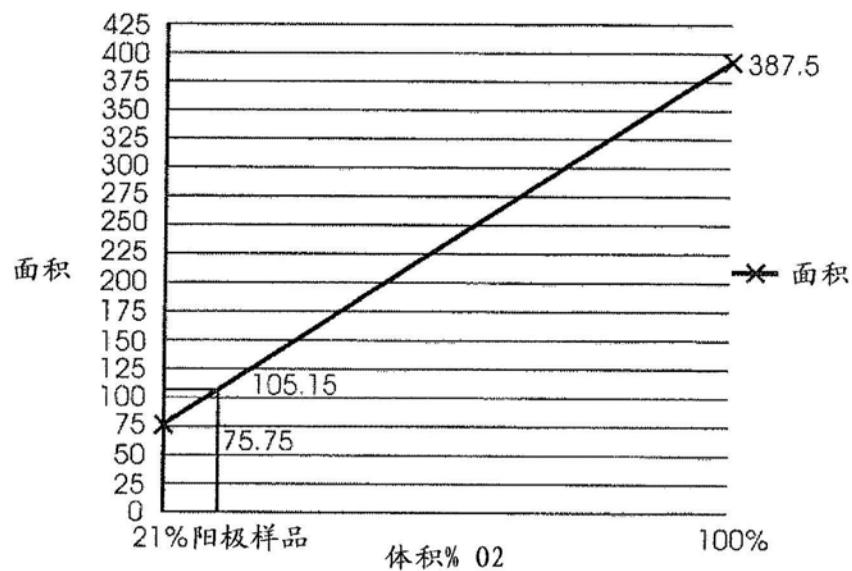


图10

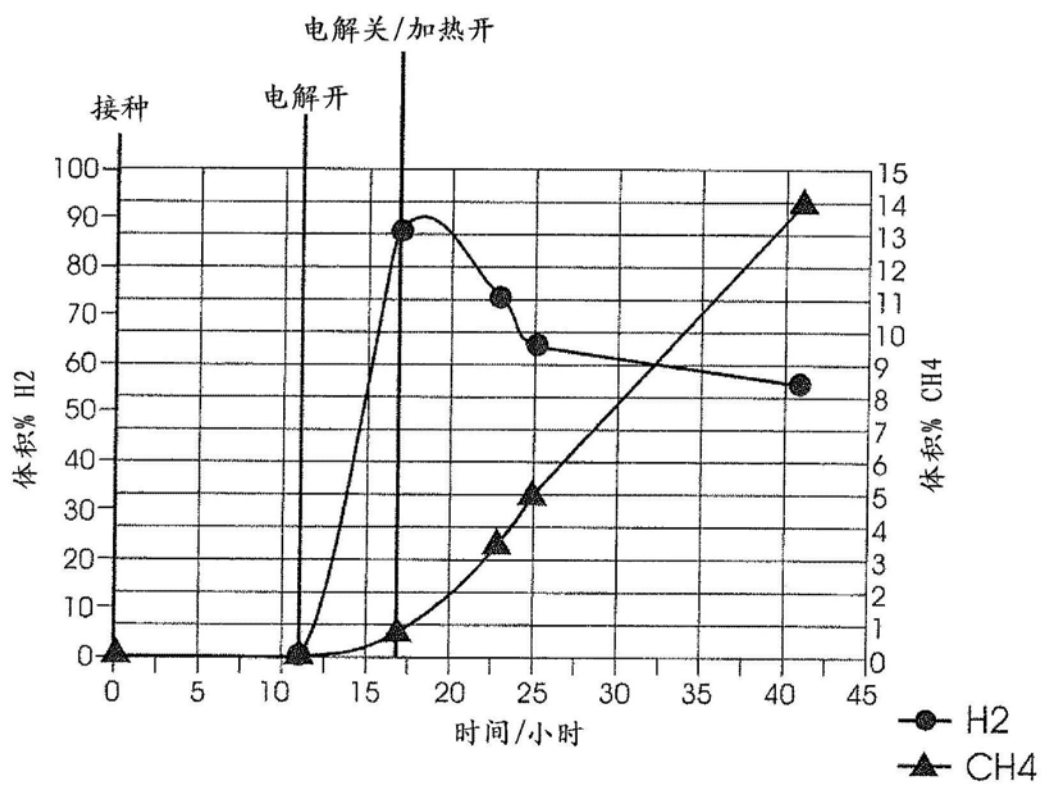


图11

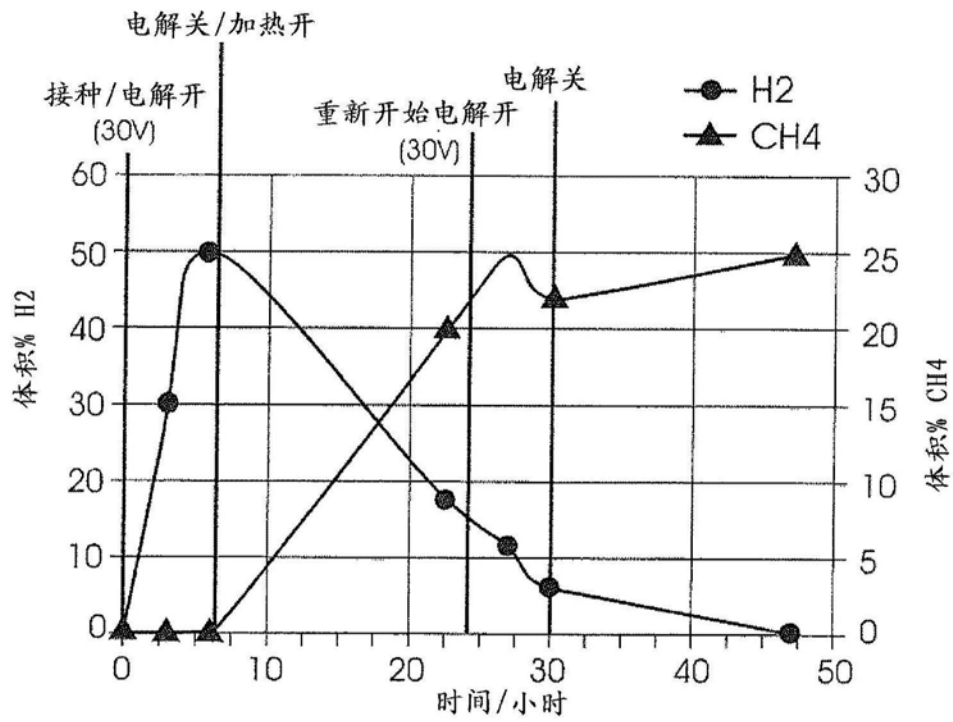


图12

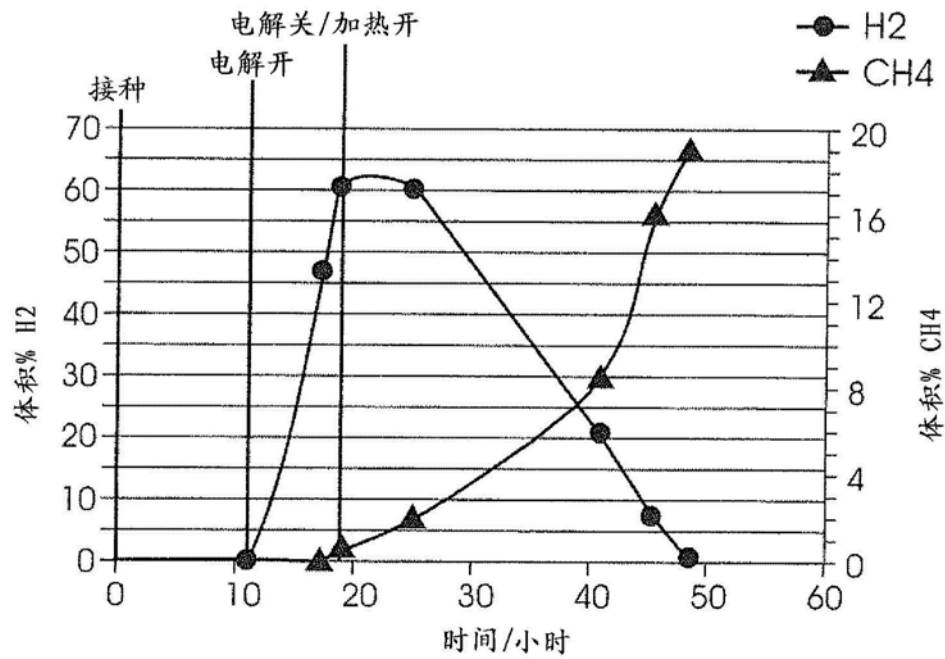


图13

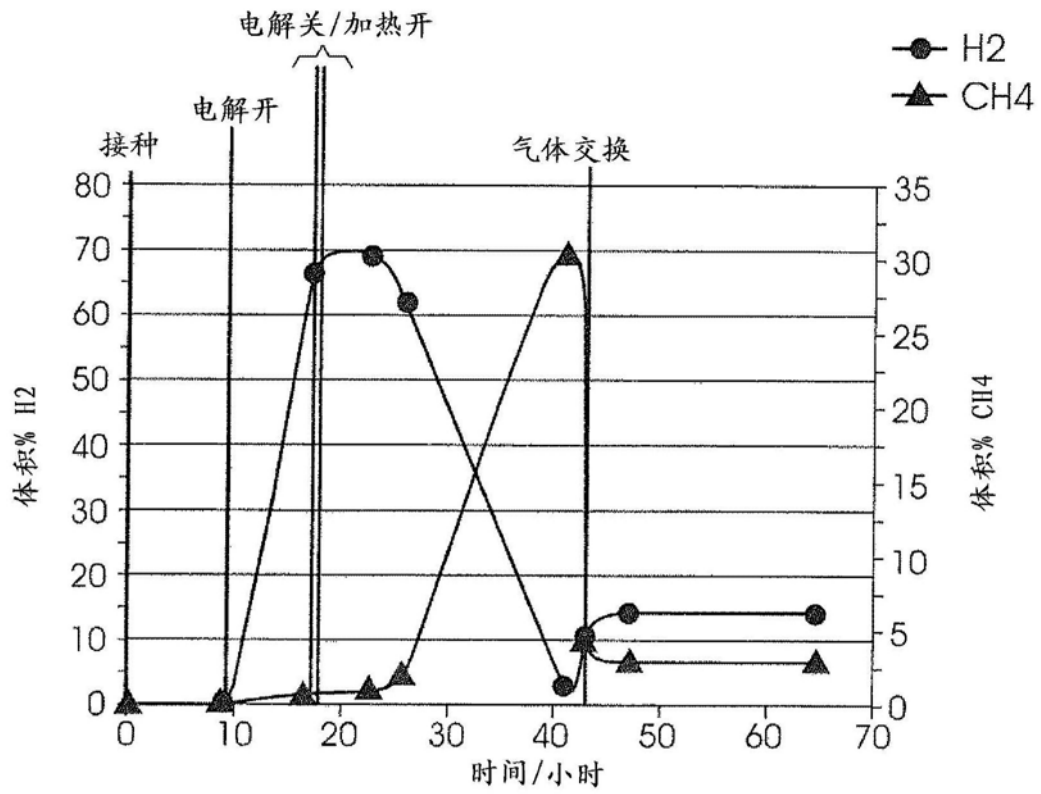


图14

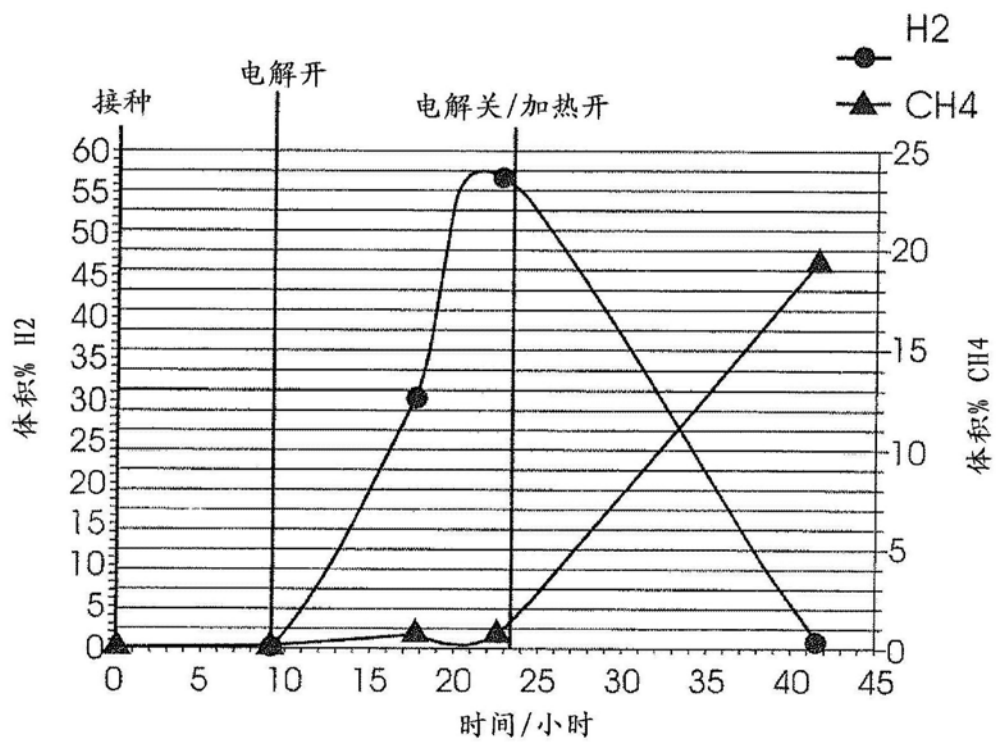


图15

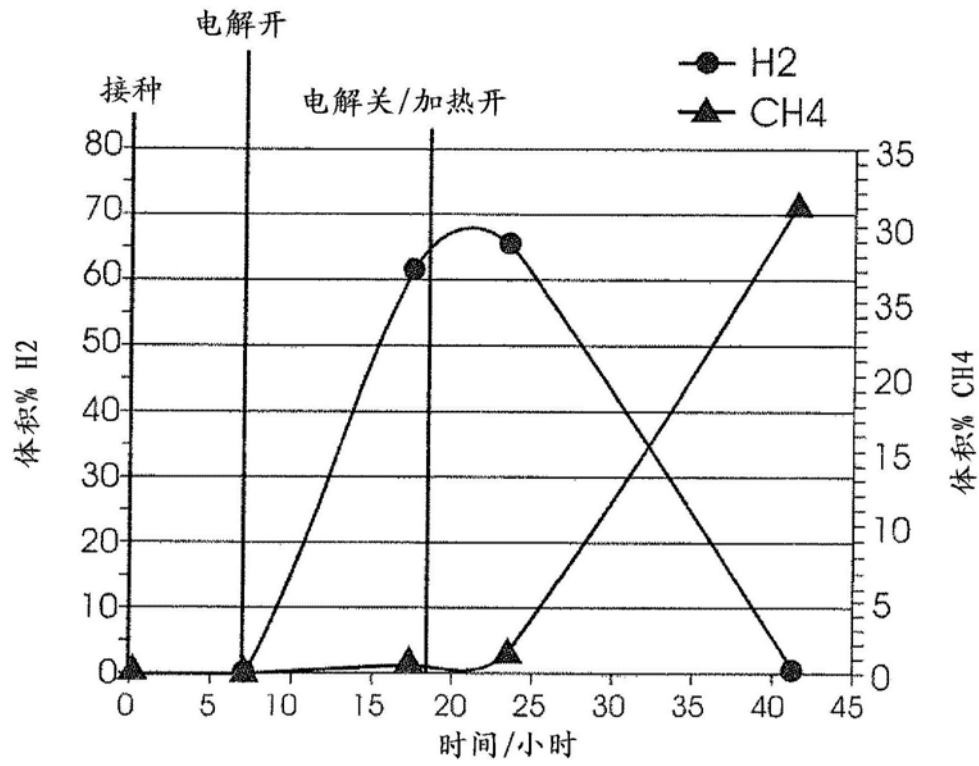


图16

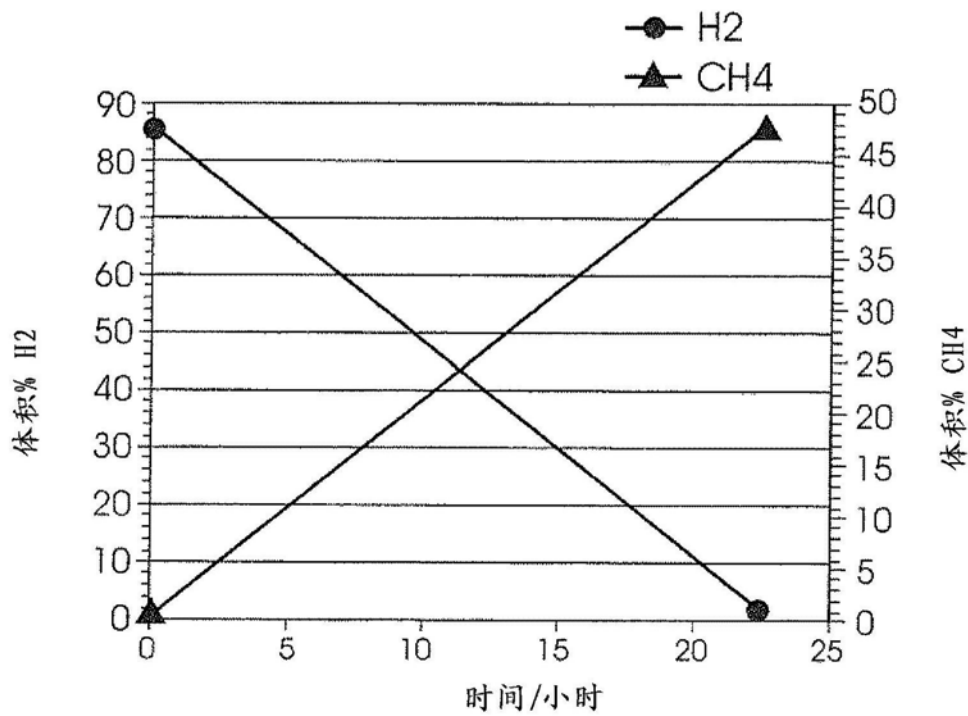


图17