

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C12P 3/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01140458.2

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1176216C

[22] 申请日 2001.12.7 [21] 申请号 01140458.2
[71] 专利权人 中国科学院化学研究所
地址 100080 北京市海淀区中关村北一街 2 号
[72] 发明人 沈建权 刘光臻 华扬 陈申
沈涛
审查员 朱洪杰

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称 利用植物秸秆的生物制氢发酵液的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种利用植物秸秆生物制氢发酵液的制备方法，该方法是以植物秸秆为原料，在无氧的条件下，加入动物胃中的固液混合物、加入我们研制开发的生物制氢发酵液（公开号：CN1276430A）进行发酵制氢，通过细菌发酵来获得利用植物秸秆生物制氢所需的发酵液。本方法所制得的这种氢气发酵液具有较高的产氢能力，不但能够利用植物秸秆进行生物制氢，而且能够利用杂草、劣树、水生植物、藻类等进行生物制氢，且原料来源广泛，代谢产物单纯，具有工业产氢的实用性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种利用植物秸秆的生物制氢发酵液的制备方法，该方法由以下两个步骤组成：

(1) 制备植物秸秆发酵成可溶性糖类物质的培养液

将植物秸秆与水混合置于密闭透明容器中，用氮气或二氧化碳气体置换容器中的氧气，在室温条件下加入动物胃中的固液混合物进行发酵反应，发酵反应时间为5~9个月，得到植物秸秆发酵成可溶性糖类物质的培养液；

(2) 制备植物秸秆发酵制氢发酵液

将(1)制备的培养液在无氧的条件下继续在15~55℃发酵，同时加入公开号为CN1276430A的发明专利申请中的生物制氢发酵液进行发酵制氢，发酵过程在无氧条件下进行，发酵时间为5~9个月，得到利用植物秸秆的生物制氢发酵液。

2. 按照权利要求1所述的利用植物秸秆的生物制氢发酵液的制备方法，其特征在于其中制备生物制氢发酵液的反应温度为25~35℃。

3. 按照权利要求1所述的利用植物秸秆的生物制氢发酵液的制备方法，其特征在于其中制备植物秸秆发酵成可溶性糖类物质的培养液的发酵反应时间为6~7个月。

利用植物秸秆的生物制氢发酵液的制备方法

本发明涉及一种发酵液的制备方法，特别是一种利用植物秸秆生物制氢发酵液的制备方法。该生物制氢发酵液在一般制氢设备中即可制备氢气。

目前作为主体的矿石燃料储量有限，而且燃烧时产生 CO_2 和氮、硫等的氧化物，这些物质一旦排放到大气中，都是影响人类生存环境的大气污染物。为了促使经济与环境协调发展，实施可持续的发展战略，需要寻求能源合理利用的新途径。开发并转而应用其他可再生的新能源已在世界范围形成共识，这就使氢气成为各国科研人员一致公认的理想开发对象。

氢气在燃烧时只产生水，是一种能够实现污染零排放的清洁能源。作为二十一世纪人们所能够利用的一种能源，它的位置举足轻重。自然界中几乎没有氢气存在。传统的制氢方法有水电解法、合成气转化法、天然气转化法等，这些方法耗能过大，制氢的成本很高。因此，利用能够生产出氢气的微生物来制氢，是一种无污染且经济有效的好方法。

生物制氢是1938年由M. Mickelson和C. H. Werkman提出来的。能够产生氢气的微生物，根据微生物生长所需能量来源，大体上可分为两大类：一类是利用有机物生长的非光合微生物（以下称厌氧型氢气生成细菌），厌氧型氢气生成细菌通常利用有机物生存，并把有机物分解成有机酸、 H_2 、 CO_2 ；另一类是利用光能生长的光合微生物（以下称光合细菌），光合细菌通常利用有机酸生存，并把有机酸分解成 H_2 、 CO_2 。这两大类氢气生成细菌，都是厌氧型氢气生成细菌。利用光合细菌通过有机酸制氢的研究在七十、八十年代就已形成了一个体系。由于原料来源有机酸，限制了工业化大规模生物制氢。

国际科学界利用有机物发酵后（参与发酵反应的细菌种类各异）可产生氢气的特点，一直在寻求更为经济的生物制氢方法。

本申请人研制开发的生物制氢发酵液（CN1276430A），在无光照的条件下可以把含有糖类、蛋白质等物质进行发酵，生成有机酸、 H_2 、 CO_2 。其中，有机酸中主要含有乙酸、丁酸，乙酸、丁酸可直接回收利用。

本申请人通过厌氧发酵法，以植物秸秆为原料，成功地培养出了把植物秸秆分解成可溶性糖类物质的微生物，可溶性糖类物质利用我们研制开发的生物制氢发酵液（CN1276430A）进行发酵制氢，生成氢气和二氧化碳。二氧化碳一旦被排放到大气中就是一种温室气体。但如固定下来也有

很多用途。如制干冰，作为超临界萃取的溶剂，用于碳酸饮料等。

本申请人的研究成果符合国家可持续发展战略的能源政策和环境政策，表明人类完全能从土地中培育出高效清洁能源。具有广阔的应用前景和显著的经济效益和社会效益。

因此，本发明的目的是提供一种利用植物秸秆的生物制氢发酵液的制备方法。利用本发明提供的发酵液，能够使杂草、劣树、水生植物、藻类、植物秸秆等通过发酵液的作用产生氢气。利用本发明提供的发酵液制氢，既可控制环境污染，又可变废为宝，产生新能源，且大大降低制氢成本，其成本远远低于传统的工业制氢方法。

本发明的基本出发点是：在无氧的条件下，通过细菌发酵来获得所需的发酵液，植物秸秆通过发酵液的作用产生氢气，通过气体分离装置，可获得99.5%的纯氢气。

本发明所提供的植物秸秆生物制氢发酵液的制备方法如下：

(1) 制备植物秸秆发酵成可溶性糖类物质的培养液

将植物秸秆与水混合置于密闭透明容器中，用氮气或二氧化碳气体置换容器中的氧气，在室温条件下加入动物胃中的固液混合物进行发酵反应，发酵反应时间为5~9个月，得到植物秸秆发酵成可溶性糖类物质的培养液；

(2) 制备植物秸秆发酵制氢发酵液

将(1)制备的培养液在无氧的条件下继续进行室温发酵，同时加入我们研制开发的生物制氢发酵液（公开号：CN1276430A）进行发酵制氢，发酵过程在无氧条件下进行，发酵时间为5~9个月，得到利用植物秸秆的生物制氢发酵液。

本方法的特点是，在上述密闭透明容器中，不加入事先制备的菌种，而是用动物胃液或水在自然状态下所含有的微生物进行发酵反应，得到利用植物秸秆的生物制氢发酵液。

许多杂草、劣树中都含有纤维物质，因此本发明的方法可使用许多常见的杂草、劣树、水生植物、藻类、植物秸秆等。在上述的制备方法中，反应时间优选3~4个月。

本发明方法制备的生物制氢发酵液，由于菌种是在自然状态下，经发酵得到的，在使用过程中，克服了纯菌种的局限性，使工业化生物制氢变得可能，且经济可效。使用本方法制备的生物制氢发酵液与利用厌氧活性污泥（中国专利申请92114474.1）进行有机废水发酵法生物制氢相比，本发明得到的发酵液中不含有消耗氢气的甲烷生成细菌等厌氧细菌，因此，可大量回收氢气。利用本发明得到的发酵液制备氢气过程中，其代谢产物单纯，为 H_2 ， CO_2 ，乙酸，丁酸。

上述反应均可在室温下进行，随地点或季节的不同，反应温度可随之变化，一般为15~55℃，多数情况下为25~35℃。在上述反应中，水与原

料（如植物秸秆）的比例可以在很大的范围内变化，这只是对后续在具体制氢装置中的生产带来一些影响，例如浓度大则可能操作上相对难一些，而浓度小操作上简单一些，但制氢能力又受到限制。一般在上述方法中水与原料的比例（重量比）为10%:90%至95%:5%。

将本发明制得的生物制氢发酵液连续地送入一般常用的生物制氢设备中，即可连续地制得氢气。

以下通过实施例对本发明的内容进一步详细地加以说明。

实施例1

将干燥的稻草5克及4900毫升水移入10000毫升的容器中，然后用二氧化碳气体置换容器中的氧气，在室温条件下加入动物胃中的固液混合物100毫升进行发酵反应，发酵反应时间为5个月，5个月后加入我们研制开发的生物制氢发酵液（公开号：CN1276430A）进行发酵制氢，发酵过程在无氧条件下进行，发酵时间为3个月，反应温度为20℃，这样，就得到生物制氢发酵液5000毫升。

实施例2

将干燥的麦壳5克及4900毫升水移入10000毫升容器中，然后用氮气置换容器中的氧气，在室温条件下加入动物胃中的固液混合物100毫升进行发酵反应，发酵反应时间为9个月，9个月后加入我们研制开发的生物制氢发酵液（公开号：CN1276430A）进行发酵制氢，发酵过程在无氧条件下进行，发酵时间为3个月，反应温度为30℃，这样，就得到生物制氢发酵液5000毫升。从得到的5000毫升生物制氢发酵液中取500毫升生物制氢发酵液移入2000毫升容器中，同时用氮气置换容器中的氧气，在厌氧、35℃条件下将干燥的麦壳5克及500毫升水移入2000毫升容器中，进行发酵反应，发酵反应24小时后，得到发酵产物：乙酸306mg/l，丁酸461mg/l，二氧化碳气体578 ml/l，氢气385 ml/l。

本发明得到的发酵液能够使杂草、劣树、水生植物、藻类、植物秸秆等通过发酵液的作用产生氢气。利用本发明提供的发酵液制氢，既可控制环境污染，又可变废为宝，产生新能源，且大大降低制氢成本，其成本远远低于传统的工业制氢方法。本方法所制得的这种氢气发酵液的产氢能力比目前报导的产氢细菌的产氢能力提高了许多，原料来源广泛，且代谢产物单纯，具有工业产氢的实用性。

本申请人的研究成果符合国家可持续发展战略的能源政策和环境政策，表明人类完全能从土地中培育出高效清洁能源。具有广阔的应用前景和显著的经济效益和社会效益。