



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110241010 B

(45) 授权公告日 2023.07.14

(21) 申请号 201910526434.8

(22) 申请日 2012.09.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110241010 A

(43) 申请公布日 2019.09.17

(30) 优先权数据
13/243,159 2011.09.23 US

(62) 分案原申请数据
201280054518.2 2012.09.14

(73) 专利权人 赛纳塔生物有限公司
地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 理查德·E·托贝 R·希基
S-P·蔡

(74) 专利代理机构 北京市君合律师事务所
11517
专利代理师 张怡 顾云峰

(51) Int.Cl.
C12M 1/04 (2006.01)
C12M 1/02 (2006.01)
C12M 1/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102094048 A,2011.06.15
CN 1444658 A,2003.09.24
CN 1275968 A,2000.12.06
WO 02096835 A2,2002.12.05
US 2010227377 A1,2010.09.09
CN 101952393 A,2011.01.19
Rohit P. Datar et al..Fermentation of Biomass-Generated Producer Gas to Ethanol.《BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING》.2004,第86卷(第5期), Pradeep Chaminda Munasinghe et al..Syngas Fermentation to Biofuel: Evaluation of Carbon Monoxide Mass Transfer Coefficient (kLa) in Different Reactor Configurations.《Biotechnol. Prog》.2010,第26卷(第6期), Pradeep Chaminda Munasinghe et al..Biomass-derived syngas fermentation into biofuels: Opportunities and challenges.《Bioresource Technology》.2010,第101卷

审查员 孙昊

权利要求书2页 说明书16页 附图3页

(54) 发明名称

启动用于由一氧化碳和氢气制备含氧有机化合物的深槽厌氧发酵反应器的方法

(57) 摘要

在此提供用于启动厌氧深槽发酵系统的方法,该系统在处于气态基质流中的氢气和一氧化碳到含氧有机化合物如乙醇的厌氧生物转化中使用。在这些方法中,使用驱动液体的喷射器被用于将气体基质引入至该深槽发酵反应器中,其中以下方式中的至少一种:(i)调整通过喷射器的气体与液体流量比;(ii)改变通过喷射器的液体流的速率;并且(iii)通过与至少一种其他气体混合而调整该气体进料中的一氧化碳摩尔分数,其中一氧化碳到该反应器中的水性溶媒的质

量传递得到控制从而实现该微生物的稳健生长,同时将一氧化碳浓度维持在对该微生物过度不利的量之下。在本发明的优选方面,来自该反应器的顶部空间的再循环气体被用于调节一氧化碳到该水性溶媒的供应。

CN 110241010 B

1. 深槽反应器, 该深槽反应器用于气体基质在包含微生物的水性溶媒中的厌氧生物转化, 所述气体基质衍生自含碳材料的气化、来自厌氧消化的生物气或天然气的重整、或包含工业排气流, 并且包含一氧化碳、氢气以及二氧化碳, 所述微生物适于将所述基质转化成含氧有机化合物, 反应器具有至少2500万升的体积, 包括:

(a) 适配成容纳水性溶媒的深鼓泡塔发酵反应器(102), 其中用于启动的水性溶媒的初始进料的高度指示为线一(104), 并且用于稳态操作的目标高度指示为线二(106), 水性溶媒之上的区域是顶部空间(108),

(b) 管线一(140), 其中将二氧化碳、氮气以及低级烷烃中的至少一种经由所述管线一(140)提供至顶部空间(108)以覆盖所述反应器(102)的该水性溶媒之上的顶部空间(108)以基本排除氧气,

(c) 设置在深鼓泡塔发酵反应器(102)底部的喷射器支线(112), 喷射器支线(112)包括至少一个喷射器,

(d) 与喷射器支线(112)流体连通的流分布网(110),

(e) 另一管线二(134), 其中将包含气体基质的气体进料经由该另一管线二(134)提供至流分布网(110), 再经由流分布网(110)提供至反应器底部, 以及

(f) (f1) 液体再循环集管一(114)和管线三(126), 所述液体再循环集管被适配成从深鼓泡塔发酵反应器(102)中抽出水性溶媒, 所述管线三(126)被适配成将从深鼓泡塔发酵反应器(102)中抽出的发酵液体传送至流分布网(110)以用作喷射器支线(112)中的驱动流体; 和/或,

(f2) 管线四(128), 其中经由管线四(128)提供水性溶媒的补充液体至流分布网(110)的管线四(128)。

2. 根据权利要求1的深槽反应器, 其中喷射器包括狭缝喷射器、射流混合器/充气器。

3. 根据权利要求1或2的深槽反应器, 设有再循环集管二(138), 其中经由再循环集管二(138)将顶部空间中的气体的至少一部分再循环作为气体进料的一部分。

4. 根据权利要求3的深槽反应器, 设有管线五(136), 管线五(136)提供新鲜气体进料至再循环集管二(138), 在这里新鲜气体进料与再循环的气体混合并且被引导至流分布网(110)。

5. 根据权利要求1或2的深槽反应器, 其中包含两个或更多个喷射器。

6. 根据权利要求5的深槽反应器, 其中管线四(128)与管线三(126)流体连通。

7. 深槽反应器, 该深槽反应器用于气体基质在包含微生物的水性溶媒中的厌氧生物转化, 所述气体基质衍生自含碳材料的气化、来自厌氧消化的生物气或天然气的重整、或包含工业排气流, 并且包含一氧化碳、氢气以及二氧化碳, 所述微生物适于将所述基质转化成含氧有机化合物, 反应器具有至少2500万升的体积, 包括:

(a) 适配成容纳水性溶媒的深液体混合反应器(102), 其中用于启动的水性溶媒的初始进料的高度指示为线一(104), 并且用于稳态操作的目标高度指示为线二(106), 所述反应器提供有顶部空间(108),

(b) 设置在深液体混合反应器(102)内的搅动器(302), 搅动器(302)具有在中央轴线(308)上的桨叶叶片(306),

(c) 管线一(140), 其中将二氧化碳、氮气以及低级烷烃中的至少一种经由所述管线一

(140) 提供至顶部空间 (108) 以覆盖所述反应器 (102) 的该水性溶媒之上的顶部空间 (108) 以基本排除氧气,

(d) 设置在深液体混合反应器 (102) 的不同高度处的喷射器支线 (112), 喷射器支线 (112) 包括至少一个喷射器,

(e) 与喷射器支线 (112) 流体连通的流分布网 (110),

(f) 管线二 (134), 其中将包含气体基质的气体进料经由管线二 (134) 提供至流分布网 (110), 再经由流分布网 (110) 提供至反应器底部; 以及

(g) (g1) 再循环集管一 (114) 和管线三 (126), 所述液体再循环集管被适配成从深液体混合反应器 (102) 中抽出水性溶媒, 所述管线三 (126) 被适配成将从深液体混合反应器 (102) 中抽出的发酵液体传送至流分布网 (110) 以用作喷射器支线 (112) 中的驱动流体; 和/或,

(g2) 管线四 (128), 其中经由管线四 (128) 提供水性溶媒的补充液体至流分布网 (110)。

8. 根据权利要求7的深槽反应器, 其中喷射器包括狭缝喷射器、射流混合器/充气器。

9. 根据权利要求7或8的深槽反应器, 设有再循环集管二 (138), 其中经由再循环集管二 (138) 将顶部空间中的气体的至少一部分再循环作为气体进料的一部分。

10. 根据权利要求9的深槽反应器, 设有管线五 (136), 管线五 (136) 提供新鲜气体进料至再循环集管二 (138), 在这里新鲜气体进料与再循环的气体混合并且被引导至流分布网 (110)。

11. 根据权利要求7或8的深槽反应器, 其中包含两个或更多个喷射器。

12. 根据权利要求11的深槽反应器, 其中管线四 (128) 与管线三 (126) 流体连通。

启动用于由一氧化碳和氢气制备含氧有机化合物的深槽厌氧发酵反应器的方法

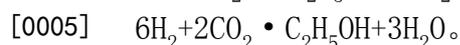
[0001] 本申请是申请号为201610357719.X的发明专利申请的分案申请,原申请的申请日为2012年9月14日,发明名称为:启动用于由一氧化碳和氢气制备含氧有机化合物的深槽厌氧发酵反应器的方法。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于启动厌氧深槽发酵系统的方法,这些厌氧深槽发酵系统在处于一种气态基质流中的氢气、一氧化碳以及二氧化碳到含氧有机化合物如乙醇的厌氧生物转化中使用。

背景技术

[0003] 氢气和一氧化碳的厌氧发酵涉及处于一种液体发酵溶媒中的基质气体与能够产生如乙醇、乙酸、丙醇以及正丁醇的含氧有机化合物的微生物的接触。这些含氧有机化合物的产生要求大量的氢气和一氧化碳。例如,用于一氧化碳和氢气到乙醇的转化的理论公式是:



[0006] 如可见的,一氧化碳的转化导致二氧化碳的生成。氢气的转化涉及氢气和二氧化碳的消耗,并且此转化有时被称为 H_2/CO_2 转化。出于在此的目的,它被称为氢气转化。

[0007] 典型地,用于一氧化碳和氢气转化的基质气体是,或来源于来自含碳材料的气化的合成气(synthesis gas)((合成气(syngas));来源于天然气和/或来自厌氧消化的生物气的重整;或来源于各种工业方法的排气流。气体基质包含一氧化碳、氢气以及二氧化碳,并且通常包含其他组分,如水蒸汽、氮气,甲烷,氨、硫化氢等。(出于在此的目的,所有气体组成都以干基报告,除非另外说明或从上下文文明了。)

[0008] 这些基质气体典型地比相等热含量的化石燃料更昂贵。因此,对有效地使用这些气体来制备更高价值产品存在希望。任何转化方法的商业可行性,尤其是针对商品化学品如乙醇和乙酸,将取决于资金成本、一氧化碳和氢气到所寻求产品的转化效率、以及实现转化的能量成本。

[0009] 合成气发酵过程遭受气体基质即二氧化碳和氢气在发生生物过程的发酵溶媒的液相中的差溶解性。穆纳辛格(Munasinghe)等人在生物燃料中的生物质来源的合成气发酵:机遇与挑战(Biomass-derived Syngas Fermentation in Biofuels:Opportunities and Challenges),生物来源技术(Biosource Technology),101(2010)5013-5022中概述了到发酵介质的体积质量传递系数,这些体积质量传递系数是在文献中针对各种反应器构型和流体动力学条件下的合成气和一氧化碳进行报告的。多种条件可提高合成气到液相的质量传递。例如,增大气体进料与液相之间的界面面积可以提高质量传递速率。

[0010] 已披露了多种用于一氧化碳和氢气到含氧化合物的转化的方法。一种这样的方法

如通过使用马达驱动的叶轮将用于转化的微生物悬浮于搅拌槽反应器中所包含的水性溶媒中。搅拌槽发酵反应器提供许多优势。对于搅拌槽反应器,据说加大叶轮的搅动会提高质量传递,因为获得了较小的气泡大小。另外,搅拌动作不仅在水性溶媒中分布气相,而且这些相之间的接触持续时间可得到控制。另一个非常重要的益处是搅拌槽内的组成会相对均匀。例如,穆纳辛格等人在后来的出版论文:合成气发酵成生物燃料:不同反应器构型中的一氧化碳质量传递系数(kua)的评估(Syngas Fermentation to Biofuel:Evaluation of Carbon Monoxide Mass Transfer Coefficient(kua) in Different Reactor Configurations),生物技术进展(Biotechnol.Prog.),2010,第26卷,第6期,第1616-1621页中将鼓泡器(0.5毫米直径的孔)与不同旋转速率的机械混合相组合以提供增强的质量传递。这种均匀性使得能够良好地控制在稳态操作过程中的发酵过程。这在其中存在两种转化途径的一氧化碳和氢气到含氧化合物的厌氧转化中特别有利。因此,由一氧化碳的转化产生的二氧化碳在位置上接近于消耗二氧化碳的氢气消耗途径。均匀性进一步促进新鲜气体基质的添加。搅拌槽反应器所带来的问题是资金成本、在所需混合和搅动中消耗的大量能量、以及对实现基质的高转化的多级的需要。

[0011] 布拉德维尔(Bredwell)等人在合成气发酵的反应器设计问题(Reactor Design Issues for Synthesis-Gas Fermentations),生物技术进展,15(1999)834-844中披露了在机械搅动下使用微气泡鼓泡。在第839页,他们陈述了:“当使用微气泡鼓泡时,只有必须向反应器施加足够的动力以提供充分的液体混合。因此当在搅拌槽中使用微气泡时,设计成具有低剪切和高泵送能力的轴流式叶轮将是适合的。”

[0012] 他们通过以下声明得出结论:

[0013] “需要预测并控制聚结速率的改进的能力来合理地设计采用微气泡鼓泡的商业规模的生物反应器”。(第841页)

[0014] 另一种类型的发酵设备是鼓泡塔发酵反应器,其中基质气体在容器底部引入,并且鼓泡穿过水性溶媒(“鼓泡反应器”)。参见穆纳辛格等人,于生物燃料中的生物质来源的合成气发酵:机遇与挑战,生物来源技术,101(2010)5013-5022中。为了实现从气相到液相的所寻求的质量传递,工作人员已经向鼓泡塔提供了处于微气泡形式的气体进料。作者在一项研究中报告了,针对鼓泡塔反应器所获得的质量传递高于针对搅拌槽反应器所获得的质量传递,这主要是因为使用鼓泡塔反应器获得了更高的界面表面积。有利的是,商业规模的鼓泡塔发酵反应器在设计和构造上是相对简单的并且要求相对少的操作能量。

[0015] 在与此同一日期提交的共同待决的美国专利申请号[代理人案号2073]中,披露了用于提高大规模的厌氧发酵罐的性能的方法。在这些方法中,使用具有至少约10米的一种水性溶媒深度的一个反应器,并且将处于稳定的气体在液体中的分散体形式的气体进料供应至水性溶媒中。水性溶媒以足以在该水性溶媒中提供相对均匀的液相组成而不过度不利地影响该气体在液体中的分散体的速率进行机械搅拌。出于在此的目的,这被称为机械辅助的液体分布槽反应器,或MLD槽反应器。使至少一部分来自水性溶媒的排气再循环以在一个单个反应器级中获得至少约80百分比的处于气体基质中的总氢气和一氧化碳到含氧有机化合物的摩尔转化效率。因此,可以获得优于常规搅拌槽反应器的资金成本节约和能量节约。

[0016] 出于在此的目的,以稳定的气体进料在液体中的分散体供应的并且使用低搅拌速

率的深鼓泡塔发酵反应器与大规模MLD槽反应器两者都被称为深槽反应器。

[0017] 使用微气泡的深槽反应器可以为合成气到含氧有机化合物的转化提供经济上有吸引力的设施,但会带来多个难题。在他们的早期评论文章中,穆纳辛格等人报告了气体-液体质量传递是气态基质扩散的主要阻力。作者在第5017页陈述了:

[0018] “高压操作提高了气体在水相中的溶解性。然而,在更高浓度的气态基质(尤其是CO)下,厌氧微生物受到抑制。”

[0019] 其他工作者已经理解过量一氧化碳的存在会不利地影响微生物和它们的性能。参见美国公开的专利申请号20030211585(加迪(Gaddy)等人)第0075至0077段和0085至0086段,该专利申请披露了用于由微生物发酵来产生乙醇的持续搅拌槽生物反应器。在第0077段,加迪等人陈述了:

[0020] “不幸的是,过量CO的存在还导致差的 H_2 转化,这在经济上可能是不利的。在基质抑制下延长操作的后果是差的 H_2 摄取。这最终导致细胞溶解,并且必须重启反应器。在这种方法在培养物初始生长期间或之后具有CO基质抑制(对于可用细胞而言存在过多CO)的非预期结果的情况下,气体进料速率和/或搅动速率减小,直到基质抑制得到缓解为止”。

[0021] 在第0085段,加迪等人讨论了供应过量一氧化碳和氢气。他们陈述了:

[0022] “通过达到稳定操作并且接着逐步增大气体进给速率和/或搅动速率(10%或更小增量)直到CO和 H_2 转化刚开始下降为止来获得轻微过量的CO和 H_2 ”。

[0023] 对于深槽反应器,水性溶媒的高度是发生生物转化的接触时间的主要决定因素。此高度也是反应器的底部部分的静压头的决定因素。更高的压力产生更小的气泡大小和更高的分压,这两者都增强发酵反应器中的质量传递效率和气体基质转化效率。因此,在商业规模上,深槽反应器具有至少约10米、优选至少约15米的深度,并且使用气体进料微气泡,以便实现供应至反应器的总氢气和一氧化碳的至少约60百分比的摩尔转化效率。然而,这些操作参数增大了一氧化碳抑制的风险。

[0024] 深槽反应器中的一氧化碳抑制的风险在启动时更加明显。典型地在启动时,反应器供应有来自种场的微生物培养物,并且培养物的大小通常被限制到稳态时的反应器中的培养物浓度的约10%或更小。接着,操作反应器以使得培养物稳健生长至稳态操作所寻求的密度。非常稀的培养物浓度比稳态时的更致密的培养物更容易受到损害。尤其对于商业规模的反应器,即具有至少约1百万升、并且更经常至少约5百万升(即5百万升至2500万升)的液体容量的反应器,完全填充反应器容量的足够的培养物体积通常是不可获得的。因此,反应器仅可被部分填充有水性溶媒,并且培养物必须首先生长以增大在该填充部分的密度。接着,添加另外的液体到反应器中,并且培养物必须经历进一步生长到可行密度。继续此方法直到深槽反应器已达到其所寻求容量。

[0025] 为了减少启动所需的时间,需要向微生物提供足够的基质以用于稳健生长。然而,为了减小一氧化碳对微生物过量加料的风险,一种常见惯例一直是在启动过程中供应不足的气体基质并且由此延长启动过程的持续时间。

[0026] 因此寻求以下这样的方法:这些方法捕获由稳态条件下的深槽发酵系统所提供的益处,而又能够快速启动该深槽反应器而无损害微生物培养物的不当风险。

发明内容

[0027] 根据本发明,一种用于一种气体基质在一种水性溶媒中的厌氧生物转化的深槽发酵反应器是使用以下来启动:在该反应器中的一种初始低高度的水性溶媒,和使用一种驱动液体来调节气体进料到该水性溶媒中的供应的至少一个喷射器,从而提供微生物培养物的稳健生长同时降低一氧化碳抑制的风险,该气体基质包含一氧化碳、氢气以及二氧化碳,该水性溶媒包含适合于将所述基质转化成含氧有机化合物的微生物。调节气体进料的供应是通过调整气体与液体流量比以及液体流到喷射器的速率并且通过与至少一种其他气体混合而调整气体进料中的一氧化碳的摩尔分数来完成。驱动液体还提供力以在水性溶媒中产生多个流,从而减小在供应一氧化碳时局部化的风险。

[0028] 在一个宽的方面,本发明的用于启动一个深槽反应器的方法,该深槽反应器用于一种气体基质(包含一氧化碳、氢气以及二氧化碳)在包含适合于将所述基质转化成含氧有机化合物的微生物的一种水性溶媒中的厌氧生物转化,该方法包括:

[0029] a. 用二氧化碳、氮气以及低级烷烃中的至少一种覆盖所述反应器的水性溶媒之上的顶部空间以基本上排除氧气;

[0030] b. 最初提供反应器中的水性溶媒至小于约10米、优选小于约7米、并且有时小于约5米的深度,所述水性溶媒是处于发酵条件下并且具有介于每升约0.03与3克之间的浓度的所述微生物;

[0031] c. 连续供应气体进料至反应器的底部部分,所述气体进料是处于足以提高微生物浓度的速率下,所述气体进料包含经由使用优选来源于水性溶媒的驱动液体以形成具有小于约500微米、优选介于约20与300微米之间的直径的微气泡的至少一个喷射器、优选2个或更多个喷射器到达所述反应器底部部分的所述气体基质;并且

[0032] d. 间歇地或连续地将所述反应器中的水性溶媒的体积增大至所希望的容量,同时将微生物的浓度增大至步骤(b)中的浓度的3与500倍之间,优选增大至每升约1与10克之间,

[0033] 其中通过以下方式中的至少一种:

[0034] (i) 调整通过一个喷射器的气体与液体流量比,

[0035] (ii) 改变通过一个喷射器的液体流的速率,并且

[0036] (iii) 通过与至少一种其他气体混合而调整气体进料中的一氧化碳摩尔分数,

[0037] 调节一氧化碳到反应器中的水性溶媒的质量传递以获得步骤的(c)的生长,但是将水性溶媒中的一氧化碳的浓度维持在引起一氧化碳抑制的量之下。

[0038] 没有必要使用微气泡进行初始启动阶段。由于在启动开始时减小的水性溶媒体积和经常低的微生物浓度,典型地能够产生很少的含氧有机化合物。因此,一氧化碳和氢气的质量传递速率并不如它们在启动的稍后阶段在经济上那么重要。因此,在本发明的一方面,一部分至基本上所有气体进料可作为大于约500微米、例如从约1微米至5微米的气泡供应。然而,在本发明的启动方法的稍后阶段,至少约25体积百分比、优选至少约50体积百分比的气体进料以微气泡的形式供应,尤其在深槽反应器中的水性溶媒的高度为至少约8米、经常至少约5米之后。

[0039] 在本发明的方法的优选方面,在启动方法的初始阶段过程中,水性溶媒的高度是足够低的,这样使得喷射器可在文丘里管样条件下使用以便允许顶部空间气体再循环。如

果需要,可使用吹风机来帮助实现使顶部空间气体再循环所希望的流速。

[0040] 喷射器可具有任何适合的设计。射流喷射器,尤其是狭缝喷射器通常是优选的,特别是当在启动过程中实现更高的水性溶媒高度时。狭缝喷射器相对于所使用的每个喷射器的驱动液体流速具有高的调节比,而同时仍然提供良好的微气泡形成。总体来说,平均气泡直径随着驱动液体流的速率增大而降低。在所有其他条件保持相同的情况下,更小的微气泡具有每单位体积更高的表面积,这倾向于增大气体从微气泡到周围液体的质量传递速率。增大通过喷射器的驱动液体流速还倾向于增大搅动,从而增强反应器中的微气泡的轴向混合,尤其是在启动开始时使用较低水性溶媒水平下。通过调节狭缝喷射器的液体和气体流速,还有可能产生例如具有超过1毫米直径的更大的气泡以便增强水性溶媒的混合。另外,调节使得能够产生微气泡大小,该微气泡大小产生稳定的气体在水中的分散体。

[0041] 在本发明的方法的优选方面,气体进料包含从顶部空间再循环的气体,并且再循环气体被用作调节气体。可使用这种调节模式来控制由一个或多个喷射器提供的气体进料中的一氧化碳的摩尔分数。再循环的气体可基本上包含由一个或多个喷射器提供的所有气体进料,并且对溶解于水性溶媒中的一氧化碳的浓度提供调节作用。随着启动方法进行,顶部空间中的气体的组成将发生改变。例如,当顶部空间中的覆盖气体最初是氮气或二氧化碳时,随着该方法进行,未反应的一氧化碳、氢气以及来自一氧化碳到含氧有机化合物的转化的联产物二氧化碳将进入该顶部空间。因此,再循环气体将变成用于气体进料的气体基质的来源。因此,随着培养物生长,再循环气体可提供比基质气体具有更低的摩尔分数的一氧化碳的气体进料,并且从而提供调节作用。此循环有利地增大了新鲜进料中所包含的一氧化碳和氢气的转化效率。

[0042] 在本发明的方法的另一个优选方面,使用至少两个喷射器并且相对于水性溶媒中的培养物的密度和水性溶媒的高度,即反应器中的气相与液相之间的可用接触时间来排序。通过排序,一个喷射器可以停用,或可以具有与另一个喷射器不同组成的气体进料;或可以具有与另一个喷射器不同的驱动液体进料速率;或可以具有与另一个喷射器不同的气体进料与驱动液体进料比。

[0043] 在另一个宽的方面,本发明的用于启动一个深槽反应器的方法,该深槽反应器用于一种气体基质(包含一氧化碳、氢气以及二氧化碳)在包含适合于将所述基质转化成含氧有机化合物的微生物的一种水性溶媒中的厌氧生物转化,该方法包括:

[0044] a. 用二氧化碳、氮气以及低级烷烃中的至少一种覆盖所述反应器的水性溶媒之上的顶部空间以基本上排除氧气;

[0045] b. 连续供应气体进料至所述反应器的底部部分,所述气体进料是处于足以提高微生物浓度的速率下,所述气体进料包含经由使用优选来源于水性溶媒的驱动液体以形成具有小于约500微米、优选介于约20与300微米之间的直径的微气泡的至少一个喷射器、优选2个或更多个喷射器到达所述反应器底部部分的所述气体基质;并且

[0046] c. 以实质上液体停留模式进行操作,直到微生物的浓度是介于步骤(b)中的浓度的3与500倍之间,优选介于每升约1与10克之间。

[0047] 液体停留模式意味着其中出于产物流或净化的目的实质上没有水性溶媒从反应器抽出的反应器操作。优选的是,将水性溶媒中的含氧有机化合物的浓度维持在过度不利地影响微生物培养物的生长速率的浓度之下。优选的是,在启动过程中增大水性溶媒的体

积,并且通过间歇地或连续地增大反应器中的水性溶媒的体积来将含氧有机化合物的浓度维持在过度不利地影响微生物培养物的生长速率的浓度之下。

[0048] 如上文所讨论,启动的初始阶段可包括供应作为比微气泡大的气泡的气体进料。

附图说明

[0049] 图1是能够使用本发明的用于启动的方法的深鼓泡塔发酵反应器的示意性描绘。

[0050] 图2是用于使用本发明的方法的一种类型的启动的代表性排序表。

[0051] 图3是能够使用本发明的用于启动的方法的深液体混合反应器的示意性描绘。

具体实施方式

[0052] 定义

[0053] 含氧有机化合物意指选自下组的、含有两个至六个碳原子的一种或多种有机化合物:脂肪族羧酸和盐、烷醇和醇盐以及醛。经常,含氧有机化合物是通过水性溶媒中所包含的微生物产生的有机化合物的混合物。

[0054] 一氧化碳抑制意味着在所有其他条件保持相同的情况下,生物受到水性溶媒中高浓度的溶解的一氧化碳的不利影响,从而导致一氧化碳或氢气的每克活性细胞每升的转化率显著减小,例如减小至少15百分比。高浓度的溶解的一氧化碳意味着在更低的一氧化碳溶解浓度下,出现一氧化碳或氢气的更高的每克活性细胞每升的转化率。抑制作用可发生在水性溶媒中的局部区域;然而,一氧化碳抑制的发生典型地通过评定比活性率,即每质量活性微生物每单位时间的生物消耗的质量(其在稳态条件下可通过反应器中的水性溶媒的体积的总转化率来近似)来观察。引起一氧化碳抑制的溶解在水性溶媒中的一氧化碳的浓度根据微生物菌株和发酵条件而改变。

[0055] 水性溶媒意指可包含溶解的化合物(包括但不限于氢气、一氧化碳以及二氧化碳)的液体水相。

[0056] 出于在此的目的,反应器的启动意指通过部分填充有水性溶媒的反应器中的微生物开始生物消耗一氧化碳并且连续地或间歇地添加水以增大反应器中的水性溶媒的体积的操作。继续启动,至少直到不再寻求水性溶媒体积的另外增大为止,而不考虑微生物细胞密度。优选地,继续启动,直到以足以连续回收产物的速率产生含氧有机化合物为止。

[0057] 基本排除氧气意指气体中的分子氧浓度按体积计小于每百万约200份、优选小于每百万约100份。

[0058] 间歇地意指不时地并且可以按照规则的或不规则的时间间隔。

[0059] 在过度不利地影响微生物培养物的生长速率的浓度以下的含氧有机化合物的浓度将取决于微生物和含氧有机化合物的类型。对生长速率的过度不利影响意味着在所有其他参数大致相同的情况下,相比于在其中每升具有约10克含氧有机化合物的水性溶媒中所观察到的生长速率,观察到微生物的生长速率显著降低,通常降低至少20百分比。

[0060] 气相分散体的均匀性意味着水性溶媒中任何点处的气体微气泡具有改变不大于20百分比的一氧化碳摩尔分数。

[0061] 稳定的气体在液体中的分散体是指气体气泡在液体中的混合物,其中气泡主要在与液体相同的方向上流动,并且该分散体是足够稳定的这样使得它存在于整个水性溶媒

中,即使气泡大小改变并且更大的气泡存在。

[0062] 概述

[0063] 本发明的方法涉及启动深槽发酵反应器,这些反应器用于包含一氧化碳、氢气以及二氧化碳的气体基质到如乙醇、乙酸、丙醇、丙酸、丁醇以及丁酸的含氧有机化合物的厌氧转化。这些方法使得反应器中的微生物培养物能够快速生长,而同时避免一氧化碳抑制。

[0064] 基质和进料气体

[0065] 产生含氧有机化合物的厌氧发酵使用包含一氧化碳、二氧化碳以及氢气的基质,后者是用于氢气转化途径。气体进料除一氧化碳和氢气之外还将包含氮气和甲烷。合成气是这样一种基体基质的一个来源。合成气可由许多含碳原料制成。这些含碳原料包括烃类来源,如天然气、生物气、生物质(尤其是木质生物质)、通过重整含烃材料产生的气体、泥煤、石油焦、煤、废弃材料如来自建筑和拆卸的残渣、城市固体废弃物、以及填埋气。合成气典型地通过气化器产生。任何上述生物质来源都适合于产生合成气。由此产生的合成气将典型地包含从10至60摩尔%的CO、从10至25摩尔%的CO₂、以及从10至60摩尔%的H₂。合成气还可包含N₂和CH₄,以及痕量组分如H₂S和COS、NH₃以及HCN。气体基质的其他来源包括在石油和石油化学加工过程中产生的气体。这些气体可具有与典型合成气实质上不同的组成,并且可以是基本上纯的氢气或基本上纯的一氧化碳。这些气体基质可由气化或由石油和石油化学加工直接获得,或可以通过掺混两个或更多个流而获得。而且,可以处理气体基质以去除或改变组成,包括但不限于通过化学或物理吸附、膜分离、以及选择性反应来去除组分。可向气体基质添加多种组分,如氮气或辅助气体,如氨和硫化氢。

[0066] 为了易于阅读,术语合成气将在此使用并且将旨在包括这些其他气体基质。

[0067] 深槽发酵反应器和覆盖

[0068] 深槽发酵反应器可采取提供很大深度的水性溶媒的任何形式。该深槽反应器具有致使发酵过程是商业上可行的足够体积。优选地,该深槽反应器被设计成包含至少1百万、并且更优选至少约5百万(即约5百万至2500万升)的水性溶媒。这些反应器的特征为具有至少约10米、经常介于约10米与30米之间的高度,和至少约0.5:1、即0.5:1至5:1、优选介于0.75:1至3:1之间的高度与直径的长径比。经常商业规模的反应器的特征为至少约5米、优选至少约7米,即介于约7米与30米之间的宽度。虽然,反应器的截面典型地是圆形的,但可以使用其他截面构型,条件是获得液相的均匀性。在稳态产生条件下的水性溶媒的深度将几乎占据发酵反应器的全部高度。水性溶媒的高度将沿反应器的轴线建立流体静压梯度。

[0069] 深槽反应器可以是液体一个混合反应器或优选是一个鼓泡塔反应器。鼓泡塔反应器可包括轴流促进装置,如挡板、下吸式管等,但是这些装置会增加反应器的资金成本。因此,大多数鼓泡塔反应器不包括这些装置。

[0070] 液体混合反应器使用一个或多个机械搅拌器。机械搅拌应足以促进反应器中的液体组成的均匀性,并且不需要且优选不用作大部分微气泡的发生器。通常,对于更高长径比的反应器,在不同高度下使用两个或更多个机械搅拌器。用于搅拌槽反应器的机械搅拌器的设计以及它们在反应器内用于非常大直径的槽的定位完全在搅拌槽反应器设计者的技术范围之内。经常使用侧桨叶或侧面安装的具有叶轮的混合器。轴流式叶轮有时用于直径小于约5米或7米的深槽。优选地,机械搅拌器的设计和在反应器中的定位将产生液体流以获得反应器中的水性溶媒的均匀性的能量成本考虑在内。

[0071] 通过使用喷射器中的驱动流体而非机械搅拌来产生分散体的微气泡,能量节约得以实现。此外,喷射器可提供对微气泡大小的更好控制。机械搅拌优选不那么稳健以至对微生物造成不当损害,但又仍然足以实现整个反应器中的液相的所希望的均匀性。液体混合反应器可包括挡板或其他静流引导装置。

[0072] 由于发酵是厌氧的,深槽发酵反应器必须是密封的,并且在覆盖气体或气体进料或其他来源中不包含有害数量的氧气,通常按体积计每百万小于200份、优选每百万小于约100份。因此对于启动,容器必须填充有不反应性氧的气体。虽然可使用多种多样的覆盖气体,如包含二氧化碳、氮气或低级烷烃(例如,具有1至3个碳原子的烷烃,如甲烷和天然气)的气体,但成本和可用性考虑因素以及其对厌氧发酵过程和后续单元操作的可接受性在选择覆盖气体中起一定作用。因此,甲烷和其他通常气态的烃类不是优选的。而且,来自一个或多个厌氧发酵反应器的排气可用于初始覆盖,尤其当该排气中的一氧化碳的浓度是低于约20摩尔百分比、优选低于约15摩尔百分比时。

[0073] 如上文所讨论,本发明的方法可有效地使用这些覆盖气体。在已经开始启动之后,顶部空间中的气体的组成将发生改变,因为未反应的一氧化碳和氢气以及合成气中所包含的在初始通过水性溶媒过程中未被消耗的其他组分将与顶部空间中的现有气体混合。优选的初始覆盖气体包含0至约50摩尔百分比、优选0至约20摩尔百分比的一氧化碳;0至约70摩尔百分比的二氧化碳;0至约50摩尔百分比、优选0至约20摩尔百分比的氢;0至100摩尔百分比的氮气;以及0至100摩尔百分比的低级烷烃。

[0074] 覆盖可通过任何适合的方式实现,条件是反应性氧被基本去除。

[0075] 含氧化合物和微生物

[0076] 深槽反应器的启动涉及向反应器提供在水性溶媒中的微生物培养物或接种物,并且接着使该培养物生长并增大水性溶媒的高度至用于稳态生产的目标水平。在本发明的方法中产生的含氧有机化合物将取决于用于发酵的微生物和发酵条件。 CO 和 H_2/CO_2 到乙酸、正丁醇、丁酸、乙醇以及其他产物的生物转化是众所周知的。例如,这类生物转化的生物化学途径和能量学的简要说明已由达斯·A(Das,A.)&L·G·扬达尔(L.G.Ljungdahl)于产乙酸菌中的电子传输系统(Electron Transport System in Acetogens)和德雷克·H·L(Drake,H.L.)&K·库瑟尔(K.Kusel)于产乙酸菌的不同生理学潜能(Diverse Physiologic Potential of Acetogens)进行总结,分别出现为厌氧菌生物化学与生理学(Biochemistry and Physiology of Anaerobic Bacteria),L·G·扬达尔等人编,施普林格(Springer)(2003)的第14和13章。可以利用具有将合成气组分: CO 、 H_2 、 CO_2 单独地或与互相组合地或与合成气中典型存在的其他组分组合地转化的能力的任何适合的微生物。适合的微生物和/或生长条件可包括披露在以下文献中的那些:2006年5月25日提交的题为“生物质到燃料乙醇的间接或直接发酵(Indirect Or Direct Fermentation of Biomass to Fuel Alcohol)”的美国专利申请序号11/441,392,该专利披露了一种具有ATCC号BAA-624的所有鉴别特征的微生物食一氧化碳梭菌(*Clostridium carboxidivorans*)的生物纯培养物;题为“新型梭状菌属种的分离和表征(Isolation and Characterization of Novel Clostridial Species)”的美国专利7,704,723,该专利披露了一种具有ATCC号BAA-622的所有鉴别特征的微生物拉氏梭状菌(*Clostridium ragsdalei*)的生物纯培养物;这两个专利均整体通过引用结合在此。*Clostridium carboxidivorans*可例如用于使合成气发酵成

乙醇和/或正丁醇。拉氏梭菌可例如用于使合成气发酵成乙醇。

[0077] 适合的微生物和生长条件包括具有ATCC 33266的鉴别特征的厌氧菌食甲基丁酸杆菌(*Butyribacterium methylotrophicum*)，它可适用于CO并且使用，并且这将能够产生正丁醇以及丁酸，如以下参考文献所传授的：“通过食甲基丁酸杆菌由一氧化碳产生正丁醇的证据(Evidence for Production of n-Butanol from Carbon Monoxide by *Butyribacterium methylotrophicum*)”，发酵与生物工程杂志(*Journal of Fermentation and Bioengineering*)，第72卷，1991，第58-60页；“经由发酵由合成气产生丁醇和乙醇(Production of butanol and ethanol from synthesis gas via fermentation)”，燃料(FUEL)，第70卷，1991年5月，第615-619页。其他适合的微生物包括：杨氏梭状菌(*Clostridium Ljungdahlii*)，其中菌株具有ATCC 49587(US-A-5,173,429)以及ATCC 55988和55989(US-A-6,136,577)的鉴别特征，将能够产生乙醇以及乙酸；自产乙醇梭状菌新种(*Clostridium autoethanogemum* sp.nov.)，一种由一氧化碳产生乙醇的厌氧菌，贾马尔·阿伯里尼(Jamal Abrini)、亨利·纳威(Henry Naveau)、爱德蒙·雅克·尼斯(Edmond-Jacques Nyns)，微生物学文献集(*Arch Microbiol*)，1994,345-351；微生物学文献集1994,161:345-351；以及具有2010年3月19日提交为美国序号12/272320的ATCC号PTA-10522的鉴别特征的梭菌属细菌(*Clostridium Coskatii*)。所有这些参考文献整体结合在此。

[0078] 水性溶媒和发酵条件

[0079] 水性溶媒将包含微生物和各种介质补充物的水性悬浮液。适合的微生物通常在厌氧条件下存活和生长，这意味着溶解氧在发酵液体中基本不存在。水性溶媒的各种佐剂可包括缓冲剂、痕量金属、维生素、盐等。溶媒的调整可以在不同时间诱导出不同条件如生长条件和非生长条件，这些条件将影响微生物的生产率。先前引用的美国专利7,704,723披露了用于使用厌氧微生物进行CO和H₂/CO₂生物转化的适合水性溶媒的条件和含量。

[0080] 深鼓泡塔发酵区的顶部可以在压力下，处于大气压下，或在环境压力之下。溶媒维持在厌氧发酵条件下，包括适合的温度，即介于25℃与60℃之间，通常在约30℃至40℃的范围内。发酵条件，包括微生物密度、水性溶媒组成以及发酵区深度，优选足以实现所寻求的氢气和一氧化碳转化效率。

[0081] 气体在发酵区的平均停留时间(气泡从引入点移动到溶媒的上表面的平均时间)将不仅取决于水性溶媒的深度，而且取决于在被引入且内部流体在反应器中流动时气泡的大小。因此随着在启动过程中水性溶媒的高度增加，停留时间将改变。

[0082] 开始启动：

[0083] 为了启动，最初向容器馈入包含微生物和营养素的组合的水性溶媒至达约10米、优选介于约1.5米与5或7米之间的高度。通过维持低的水性溶媒水平和低的压头，可容易地调节将一氧化碳从气相转移到液相的速率，从而降低一氧化碳抑制的风险。在开始启动时，通过使用低水平的水性溶媒所提供的另一个优势是驱动液体流速与水性溶媒体积的比可以更高，并且由此增强水性溶媒的混合并且提供气相在水性溶媒中更均匀的分布，尤其是对于深鼓泡塔反应器而言。特别是当使用多于一个喷射器时，出于提供混合的目的可单独使用一个喷射器，即通过该喷射器只引入驱动液体。

[0084] 初始水性溶媒典型地包含接种量的来自种场的水性溶媒，或冻干的或以另外方式

休眠的微生物,余量是包含营养素和用于发酵的其他佐剂的水性饲料。初始饲料中的微生物的初始密度是介于每升约0.03克与3克之间,经常是介于每升约0.05克与1克之间。

[0085] 水性溶媒中的溶解一氧化碳的初始浓度应足以使得微生物能够被滋养,但优选在发酵条件下低于饱和,例如在每升水性溶媒0.01至0.1毫摩尔溶解的一氧化碳的范围内。

[0086] 基质气体进料可在已用微生物培养物接种初始水性溶媒之前、同时以及之后不久开始。气体基质中的一氧化碳应以某一速率并且在到水性溶媒中的质量传递速率接近水性溶媒中的微生物培养物转化一氧化碳的速率的条件下供应,从而将溶解的一氧化碳的浓度维持在抑制水平以下。多种因素影响质量传递速率,包括但不限于气相中的一氧化碳的摩尔分数、在相邻液相中的一氧化碳的浓度、气泡大小、以及流体静压。

[0087] 在启动操作过程中提供足够的气体基质用于稳健微生物生长与一氧化碳抑制之间的平衡可以按照任何便利的方式进行监测。例如,气体进料供应、气体进料中一氧化碳的浓度、以及微气泡大小可以基于维持水性溶媒中一氧化碳的恒定浓度来确立。可被监测并用于调整这些变量的其他参数包括一氧化碳和氢气净消耗、二氧化碳净产量、微生物密度以及含氧有机化合物的产生速率。类似地,可调整气体进料的供应、气体进料中一氧化碳的浓度、以及微气泡大小来提供与通过水性溶媒中的微生物培养物消耗一氧化碳的速率相匹配的一氧化碳到水性溶媒的质量传递速率。因此,随着培养物生长,存在调节以增大质量传递来满足培养物的需求。培养物的大小可通过测定活细胞密度或通过从溶媒的光学密度进行近似来获得。

[0088] 气体进料喷射

[0089] 本发明的方法使用至少一个喷射器,该喷射器使用驱动流体以用于将气体进料供应到水性溶媒中。气体进料包括新鲜合成气或其他基质气体,以及来自顶部空间的再循环气体和出于任何目的进料到反应器中的任何其他气体,包括但不限于气态佐剂和稀释剂。优选地,反应器包括2个或更多个喷射器,并且商业规模的反应器将经常包括至少2个、经常4至8或10个支线(lateral)的喷射器,具有多达100个或更多个喷射器。所使用的喷射器的数目典型地基于能够在稳态操作条件下转移足量的气体基质并且提高反应器中的气相的截面均匀性的能力来选择。由于在启动过程中培养物所需的气体基质的量小于在全容量商业操作下所需的量,在喷射器使用中提供灵活性以用于启动操作。例如,在启动过程中可仅通过一个或几个喷射器将气体进料供应至水性溶媒,其余的喷射器被关闭抑或用于再循环容器中的液体以便增强整个水性溶媒中的混合和均匀性。随着启动进行将使用更多的喷射器来供应气体进料,以便满足培养物的滋养需求。出于在此的目的,这被称为喷射器排序。

[0090] 喷射器可以是射流混合器/充气器或狭缝喷射器。狭缝喷射器是优选的,其一种形式披露在美国专利号4,162,970中。这些喷射器使用驱动液体进行操作。这些喷射器,尤其是狭缝喷射器,能够在宽的液体和气体流速范围内操作,并且因此能够实现对气体传递能力的显著调节。喷射器的特征为具有包括至少约1厘米,经常约1.5至5厘米(即2至4厘米)作为截面尺寸(就射流喷射器而言)或作为更小的截面尺寸(就狭缝喷射器而言)的喷嘴。喷射器的大截面尺寸除了能够产生微气泡之外,还提供了若干益处。第一,不像被设计成产生微气泡的鼓泡器,它们不倾向于沾污,包括使用水性溶媒作为驱动液体的情况。第二,在使用水性溶媒作为驱动流体的情况下,固体表面的微生物的高动量冲击被最小化,从而最小化对微生物造成损害的风险。第三,提供具有给定大小的微气泡所需的能量经常比使用微气

泡鼓泡器来形成具有该大小的微气泡所需的能量小。第四,可获得高调节比。并且第五,可在宽范围内容易地改变微气泡大小。

[0091] 喷射器所产生的气泡大小除其他因素之外将受到以下因素影响:通过喷射器的液体流速和经过喷射器的气相与液相比,以及水性溶媒本身的特征,包括但不限于它的静态液体深度。因此,喷射器可被操作来提供选定的气泡大小,这增强了以调节模式使用该喷射器的能力,即基于培养物的大小和其生物转化一氧化碳的能力调整一氧化碳到液相的传递速率。调节还可用于获得稳定的气体在液体中的分散体,如果需要的话。调节可通过改变以下各项中的一个或多个来获得:(i)到达喷射器的气体与液体流量比,由此改变气体进料的体积;以及(ii)改变驱动液体的速率,并且由此改变气泡大小,从而影响一氧化碳从气相传递到液相的速率。另外,可通过改变气体进料组成并且由此改变气体进料中的一氧化碳的摩尔分数来获得调节。

[0092] 在启动开始时,可能希望使用更大的气泡大小(优选直径在100至5000微米的范围内)来供应至少一部分气体进料以便在气泡大小减小至小于500微米之前实现初始调节并且避免一氧化碳抑制。取决于特定喷射器设计产生这类大气体进料气泡的能力,可通过鼓泡引入该气体进料或该气体进料的一部分。该气体进料的一部分可在寻求增强的水性溶媒混合的情况下作为甚至更大的气泡引入。随着培养物大小增大可逐步停用鼓泡器,并且可使用喷射器产生的更小的气泡大小,而同时避免一氧化碳抑制又获得有利的培养物生长速率。

[0093] 除了如在先前段落中所述之外,在启动过程中的气体进料都作为具有小于约0.5毫米的直径的微气泡引入。最优选的是,气体基质以具有0.01至0.5毫米、优选0.02至0.3毫米范围内的直径的微气泡形式通过喷射器引入到溶媒中。气体基质可作为气体流或作为气体在液体中的分散体引入到深槽反应器的底部部分,如2010年6月30日提交的美国专利申请12/826,991所披露的。含氧有机化合物和/或其他表面活性剂的存在促进精细微气泡的形成。

[0094] 驱动液体可以是适合于引入到发酵反应器中的任何液体。因此,该液体优选适合用作水性溶媒。在初始启动时,形成水性溶媒初始液位的接种物和另外的水性溶媒中的一种或多种可用作驱动液体。有利地,驱动液体是以下各项中的一种或多种:水性溶媒、来源于水性溶媒的液体或替换从产物回收抽出的水性溶媒的补充液体。

[0095] 在喷射器中使用的驱动液体的流速将取决于喷射器的类型、大小以及构型以及所寻求的气体进料的气泡大小。总体来说,速率优选足以提供每秒约0.05至5,即0.1至2米的离开喷射器的分散体流的速度。典型地,气体与驱动液体的比是在从每立方米驱动液体约0.1:1至3:1,即0.5:1至2:1实际立方米的范围内。随着启动接近稳态操作条件,驱动液体的流速典型地增大,气体与驱动液体的比也如此。在稳态条件下,离开喷射器的分散体流的速度通常在每秒0.5至5米的范围内,并且气体与驱动液体的比是在每立方米驱动液体从约1:1至3:1实际立方米的范围内。

[0096] 经常微气泡形成稳定的气体在水中的分散体。微气泡到水性溶媒中的引入将这些微气泡置于动态环境中。水性溶媒的高度意味着分散体中的微气泡将在向上行进通过反应器时经历不同的静压头。增大的压力将(所有其他条件大致相同)减小微气泡的大小并且由此还增大其表面积与体积的比。对于给定的气体进料速率,更小的微气泡将提供更大的表

面积,这增强质量传递。微气泡的大小还将受到气体从微气泡到液相的扩散的影响。由于在被引入到水性溶媒中时一氧化碳和氢气构成了大摩尔分数的微气泡,动态条件将促成一群具有小直径的微气泡,以辅助维持在整个反应器中的气体在水中的分散体。

[0097] 喷射器可定位在反应器中的一个或多个位置,并且定向在任何适合方向上。喷射器典型地定位在深鼓泡塔反应器或深液体混合反应器的底部部分。通过将喷射器定位在反应器的高度上,水性溶媒中的气体在液体中的分散体的组成均匀性得到提升,并且可能需要更少的机械搅拌能量来维持所寻求的均匀性。然而,用于启动的喷射器通常是包含在水性溶媒内的那些。液体混合反应器典型地提供经过喷射器的限定的液体流。经常,喷射器被定向来促进气体进料与水性溶媒的混合和在反应器中的分布。

[0098] 排气再循环的使用

[0099] 如上文所述,最初覆盖水性溶媒之上的顶部空间以排除反应性氧。随着启动进行,水性溶媒之上的气体的组成将因为以下因素中的一个或多个而发生改变:一氧化碳的消耗、未反应的基质的积累、以及由于添加新的基质和/或稀释气体而引起的净化。发酵反应器中的水性溶媒之上的气体在此称为排气。

[0100] 优选地,在初始启动过程中将该排气的至少一部分再循环至水性溶媒。在该排气包含一氧化碳和氢气的情况下,该排气可用作气体进料,直到一氧化碳和氢气到水性溶媒的质量传递不足以维持所寻求的培养物生长为止。该排气还可以与新鲜的合成气相混合来提供组合的气体进料。在覆盖气体富含氮气或二氧化碳的情况下,气体进料将可能需要新鲜合成气来提供所寻求质量的一氧化碳和氢气以便滋养培养物。再循环的排气可与新鲜合成气相混合,或可以与新鲜合成气分开喷射,在这种情况下,水性溶媒中的一氧化碳的浓度可通过减小系统中一氧化碳的净摩尔分数来调节。

[0101] 随着启动进行,排气(即使在最初仅有氮气或二氧化碳的情况下)将快速开始积聚气体基质,并且未反应的一氧化碳和氢气进入顶部空间。通过调节进料气体和再循环排气或其他稀释气体的量,有可能控制顶部空间中一氧化碳的摩尔分数至所希望的水平。经常将启动过程中的顶部空间中一氧化碳的浓度维持为小于约20摩尔百分比、优选小于约15摩尔百分比,即介于约5摩尔百分比与15摩尔百分比之间。在根据本发明的优选方法中,使排气再循环用于调节到水性溶媒的一氧化碳供应速率。再循环的排气可以是至一个或多个喷射器的气体进料,或它可以与新鲜合成气相混合来提供用于一个或多个喷射器的复合气体进料。在排气包含大浓度的一氧化碳的情况下,二氧化碳、氮气或烷烃中的至少一种可以与再循环气体相混合来提供具有所希望的一氧化碳浓度的气体进料以用于供应给水性溶媒。当培养物已经生长到需要比排气所能提供的基质更多的基质的量时,可以开始新鲜合成气进料。使用再循环的排气的喷射器或使用新鲜合成气的喷射器都可通过改变气体流速进行调节。

[0102] 使启动进行

[0103] 深鼓泡塔发酵的启动需要完成微生物培养物的稳健生长并最终增加水性溶媒的高度。这两者都对气体进料速率和用一氧化碳对微生物过量加料的风险具有影响。关于后者,随着水性溶媒的高度增加,引入到水性溶媒中的一氧化碳的饱和浓度增加,假设气体中的一氧化碳的摩尔分数维持不变。更高的分压增大了用于将一氧化碳从气相传递到水性溶媒的驱动力,和与一氧化碳过度供应的伴随风险。

[0104] 优选的启动操作最初聚焦于在显著增大水性溶媒的体积之前增大微生物的密度。经常,在增大水性溶媒的体积之前,将水性溶媒初始馈料中的细胞浓度增大至每升至少约0.5克每升,即约0.5至1.5克。体积增大可以是连续的或间歇的。在任一情况下,细胞密度应维持在每升0.5克或每升0.5克以上。至少在最初,培养物的生长可在不抽出液体用于产物回收的情况下实现。然而,当含氧有机化合物的浓度积累到预定水平时,如当培养物的生长可能受到不利影响时或当存在足以用于产物回收的浓度时,可以取用流用以产物回收或处置,并且可向容器提供包括营养素的另外的水性溶媒。而且,可采用净化来去除固体并且维持预定的平均细胞停留时间。

[0105] 在本发明的一方面,启动操作是以实质上的液体停留模式来进行操作,即实质上并不取用产物或不采用净化来去除固体并且不维持预定的平均细胞停留时间。启动过程中水性溶媒的添加可以是间隙的或连续的,并且通常是以足以将含氧有机化合物的浓度维持在不利影响微生物的生长(产物抑制)的浓度以下的速率进行。发生产物抑制的浓度将取决于所使用的微生物菌株、发酵条件以及含氧有机化合物的性质。经常,启动可以完成并且每升介于约1至10克的细胞密度可以实现,而没有不利影响微生物培养物的生长速率的含氧有机化合物的充分积累。本发明的此方面的优势包括:不仅避免了通过从反应器抽出液体流所致的微生物损失,而且保留了水性溶媒中的营养素,包括由死细胞提供的那些。

[0106] 尽可能快地使启动进行至稳态操作是所希望的。许多因素与微生物生长的稳健性有关。这些因素包括发酵条件,包括营养素和佐剂的存在,以及以匹配微生物将基质生物转化成含氧产物的能力的速率将一氧化碳和氢气传递到水性溶媒的液相中。本发明的调节一氧化碳的供应的方法使得操作者能够对一氧化碳至液相的质量传递进行细调,并且避免了会导致一氧化碳抑制的溶解的一氧化碳的积累。

[0107] 附图

[0108] 通过参考附图可以促进对本发明及其应用的总体理解。

[0109] 图1是适合于实践本发明的方法的总体指示为100的设备的示意性描绘。图1省略了小型器材,如泵、压缩机、阀、仪表以及其放置和其操作是化学工程的业内人士所熟知的其他装置。图1还省略了辅助单元操作。图1的方法和操作将在乙醇的回收和生产背景中进行描述。该方法容易地适用于启动用以制备其他含氧产物如乙酸、丁醇、丙醇以及丙酮的厌氧发酵反应器。

[0110] 设备100包括适配成容纳水性溶媒的深鼓泡塔发酵反应器102。用于启动的水性溶媒的初始馈料的高度指示为线104,并且用于稳态操作的目标高度指示为线106。水性溶媒之上的区域是顶部空间108。如可容易地理解的,顶部空间108的体积将在启动过程中发生变化。在发酵反应器102的底部是多个喷射器支线112(只显示其中两条),每个喷射器支线与流分布网110处于流体联通。每个喷射器支线112包括多个狭缝喷射器。如所描绘的,流分布网110被适配成向每个喷射器支线112单独提供再循环的排气、新鲜合成气以及驱动液体中的每一种,并且每个喷射器支线112可以按不同的气体组成、液体流速以及气体/液体比来操作。虽然会更复杂,但每个喷射器支线112可被设计成在支线上对一个喷嘴或多组喷嘴提供不同的气体组成、液体流速以及气体/液体比。

[0111] 设备100设有液体再循环集管114,该集管被适配成从容器102在不同高度抽出水性溶媒。示出四条抽出管线,但是可使用更多或更少的抽出管线。管线116是足够低的使得

它可从初始馈料抽出液体水性溶媒。管线118和管线120定位在容器102的中央部分的不同高度处,并且管线122定位在容器102的上部以用于抽出处于其稳态操作高度的水性溶媒。总体来说,优选的是抽出溶媒的上部的、其中一氧化碳和氢气在液相中的浓度是较低的水性溶媒。可替代地,水性溶媒可从管线116抽出并且通过背压调整反应器104中的水性溶媒的高度。

[0112] 管线124与集管114处于流体联通,并且该管线被适配成抽出一部分或所有的水性溶媒以用于净化和产物回收。优选地,在启动过程中,基本上没有液体经由管线124抽出。管线126被适配成将发酵液体传送至流分布网110以用作喷射器支线112中的驱动液体。水性溶媒的补充液体(可包含营养素和其他佐剂)通过管线128提供并且示出为在传送至流分布网110之前先与再循环的水性溶媒混合,但是它可被引导至流分布网110中的单独管中,以便递送至喷射器支线112。

[0113] 提供气体基质的合成气经由管线130提供至设备100到达合成气集管132。合成气集管132设有管线134,以将合成气提供至流分布网110。合成气还可经由管线136提供至再循环集管138并且经由管线140提供至顶部空间108。再循环排气从容器102顶部经由再循环集管138到达流分布网110。与容器102顶部处于流体联通的管线142将排气从组件100去除以用于处理或处置。

[0114] 在操作中,由管线134提供至流分布网110的合成气可以与由再循环集管138提供的再循环排气相混合并且提供至喷射器支线以提供混合的气体进料,或者新鲜合成气可以由流分布网110单独引导至每个喷射器支线112以使得来自一个喷射器支线的气体进料可以是100%的再循环排气,而来自另一个喷射器支线是100%的合成气。管线136提供合成气至再循环集管138,在这里新鲜合成气与再循环排气混合并且被引导至流分布网110。在此实施例中,到达喷射器支线的气体进料将是混合的气体。另一个替代方案是经由管线140引导新鲜合成气至顶部空间108,以提供合成气与排气的混合物用于经由管线138再循环至流分布网110。

[0115] 图2提供了一个表,该表列出了用于根据本发明的方法启动的喷射器的代表性排序。应理解,可以实现其他排序,而同时仍然获得本发明的益处,并且这些排序由本发明所涵盖。

[0116] 为了说明起见,图1的设备具有六个喷射器支线112(支线A、B、C、D、E以及F),这些支线彼此等距地定位在容器102的基部。每个支线包括多个狭缝喷射器。深鼓泡塔发酵容器102中的水性溶媒的目标高度是20米。

[0117] 初始馈料和第一生长阶段操作:

[0118] 将已覆盖有合成气与氮气混合物的容器102用获得自种场的水性溶媒和包含营养素的另外的水性溶媒填充至3至6米的高度,以提供每升具有约0.03至3克的活细胞密度的水性溶媒。对于至水性溶媒的气体进料,顶部空间气体包含所希望摩尔分数的一氧化碳和氢气。在初始阶段过程中,顶部空间气体通过文丘里作用经由狭缝喷射器进行再循环。重要的是使此阶段的气体传递速率与微生物的一氧化碳摄取能力相匹配,同时提供充分的混合。这通过以下方式来完成。设定数目的喷嘴专用于提供气体传递,而其他的喷嘴仅用于使液体再流通或使气体作为大气泡再循环,以便帮助实现所希望的混合强度。

[0119] 在启动过程中,发酵器可以按照液体停留模式进行操作,其中供应必要的营养素、

痕量金属以及维生素以允许最大生长和液体体积最小增大,或者可通过添加营养素浓溶液之外的另外的水性溶媒来逐步增大液体体积。

[0120] 在任一情况下,随着微生物培养物生长并且可实现的一氧化碳摄取速率增大,对气体基质传递到水性溶媒的需要将增大。在启动方法的此阶段,新鲜合成气可以直接进料到顶部空间,或与再循环的气体掺混。合成气进料的量可以基于顶部空间中一氧化碳摩尔分数来控制作为反馈回路。

[0121] 可通过以下方式之一或两者来增大气体传递以满足微生物培养物的持续增大的摄取能力:以气体传递模式放置更多支线;或增大通过喷嘴的液体流量以通过产生更小的气泡来增大传递速率。喷嘴可以按照调节模式(在图2的表上指示为“M”)来操作,该模式意味着通过调整微气泡大小和气体流速,气体进料与驱动液体的比和/或驱动液体流速得到调整以便增大或减小一氧化碳和氢气到水性溶媒的质量传递速率。一旦反应器已被启动并且处于稳态操作,喷嘴就可以按照固定模式(在图2的表上指示为“F”)来操作,该模式意味着喷嘴正产生目标在于提供所寻求的一氧化碳和氢气质量传递的所寻求的微气泡大小以便实现目标转化效率。其他喷嘴(在图2的表上指示为“O”)尚未进行向容器102供应液体或气体的操作。

[0122] 更详细来说并且参考该表,最初将容器填充至其中水性溶媒可经由管线116从溶液102抽出的高度。水性溶媒的再循环流被用作用于喷嘴的驱动液体。如上文所述,在时间 T_0 ,来自管线138的再循环排气被传送至这些支线中的一些。喷嘴通常以调节模式进行操作。还可行的是以固定模式操作这些支线中的一个或多个,同时以调节模式操作剩余喷嘴中的一个或多个。类似地,一个或多个支线可仅用再循环水性溶媒(在表上指示为L)进料以促进水性溶媒的混合。

[0123] 第一液体添加阶段和第二生长阶段:

[0124] 在时间 T_1 ,液体体积在反应器中积累至这样的高度:其中有可能经由管线118提供驱动液体以使得管线116可停止使用,如果需要的话。如果希望,管线116可在管线118、120以及122中的任一个操作或不操作情况下保持使用。最终,随着添加另外的水性溶媒来增大水性溶媒的高度,排气通过文丘里作用进行再循环变得不可能。此时,可通过调节合成气添加速率和液体再循环流动速率来控制气体传递速率来获得不超过生物摄取能力的气体传递速率。不同的喷射器支线可在不同条件下操作以实现所希望的传递速率。如果希望,可通过使用吹风机使排气的至少一部分再循环。

[0125] 第二液体添加阶段和第三生长阶段:

[0126] 在时间 T_2 ,液体体积在反应器中积累至这样的高度:其中有可能经由管线120提供驱动液体并且管线118可停止使用,如果希望的话。随着排气组成因一氧化碳和氢气的消耗而改变,再循环排气至合成气的切换维持了所寻求的气体基质供应。根据需要或希望,一些排气再循环可仍然用于控制一氧化碳的净摩尔分数。

[0127] 第三液体添加阶段和稳态操作:

[0128] 在时间 T_3 ,液体体积在反应器中积累至这样的高度:其中有可能经由管线122提供驱动液体并且管线120可停止使用,如果希望的话。在时间 T_4 ,水性溶媒的细胞密度已经达到所寻求的密度,并且操作高度和稳态操作开始

[0129] 存在该表的顺序的许多替代方案。例如,可在启动时以调节模式使用更多个喷嘴,

以便提供更大的气泡从而减慢一氧化碳到水性溶媒的传递。在初始生长阶段之后,可连续地或周期性地添加另外的水性介质以维持相对恒定的细胞密度。当覆盖气体具有比合成气更低浓度的一氧化碳或不具有一氧化碳时,可将覆盖气体与合成气混合以提供气体进料至喷嘴。类似地,当顶部空间最初包含合成气时,再循环气体可与二氧化碳、甲烷、天然气、氮气或其他实质上的惰性气体混合以减小到达水性溶媒的气体进料中的一氧化碳浓度。

[0130] 图3是设备300的示意性表示,该设备是深液体混合反应器。图3省略了小型器材,如泵、压缩机、阀、仪表以及其放置和其操作是化学工程的业内人士所熟知的其他装置。图3还省略了辅助单元操作。图3的方法和操作将在乙醇的回收和生产背景中进行描述。该方法容易地适用于启动用以制备其他含氧产物如乙酸、丁醇、丙醇以及丙酮的厌氧发酵反应器。

[0131] 设备300与图1的设备100的零件类似的零件用相同的标识号标识,并且应参考对图1关于零件描述的讨论。

[0132] 设备300装备有搅动器302。示出搅动器302具有在中央轴线308上的三个桨叶叶片306,然而,可使用更少或更多的叶片。发动机304为搅动器302提供动力,并且控制每分钟的转数。设备300与设备100的不同之处还在于喷射器支线112提供在容器102的不同高度处。在稳态操作中,设备300使一部分排气再循环以获得目标转化效率。此再循环与水性溶媒的搅动相组合使得气体进料能够被引入至水性溶媒的高度之上,而不对转化效率造成不当不利影响。进料气体在多个高度处的这种供应进一步削弱了一氧化碳抑制的风险,因为不是所有的气体进料都被引入至存在高静压头并且因此存在增大质量传递速率的高一氧化碳分压的地方。如果希望,可在不需要搅动的情况下使用利用喷射器可实现的调节容易地实现设备300的至少一部分启动。

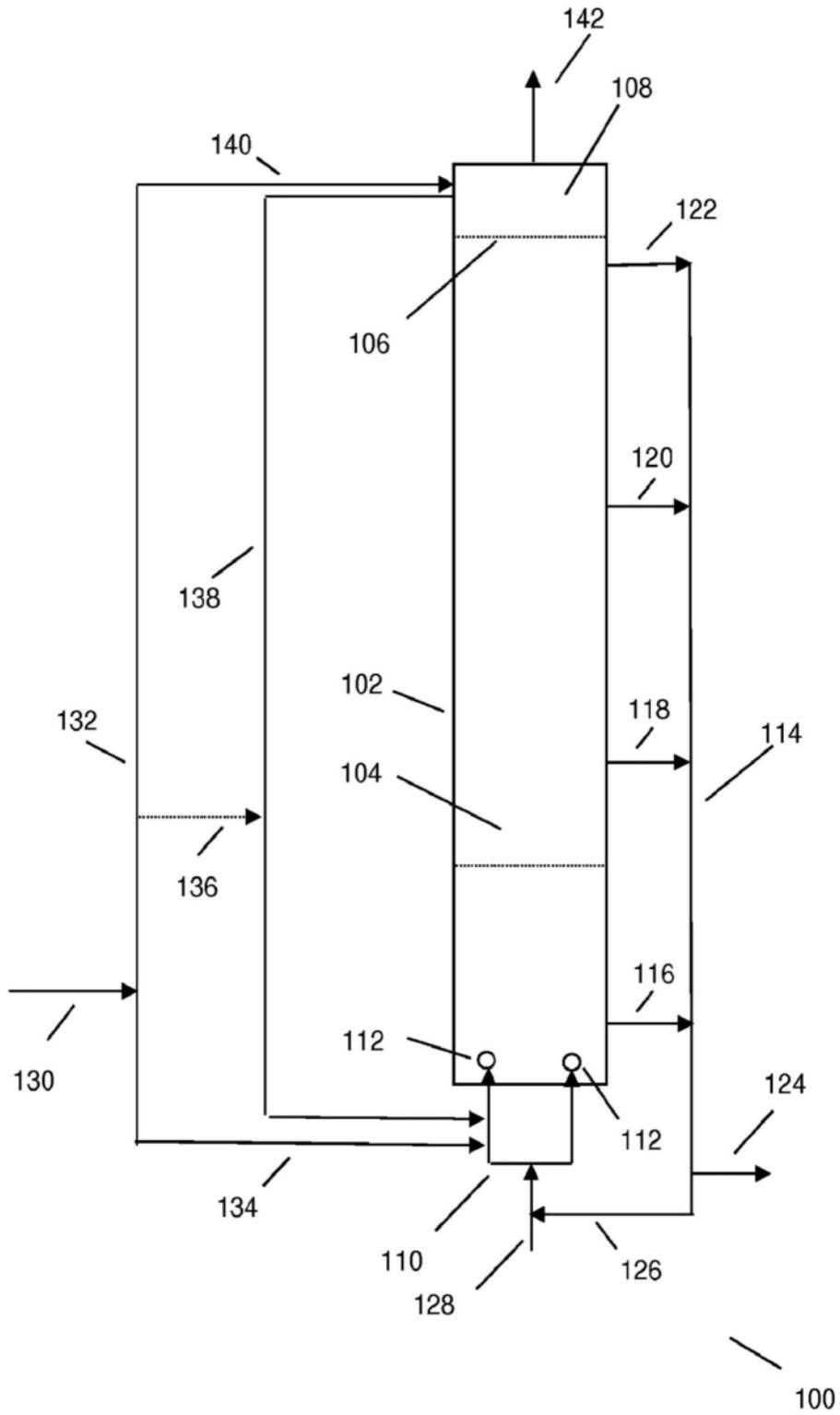


图1

喷射器 支线	初始	第一次 添加	第二次 添加	第三次 添加	稳态
	T_0	T_1	T_2	T_3	T_4
A	M	F	M	M	M
B	O	L	L	F	F
C	L	M	M	M	F
D	M	L	F	F	M
E	O	M	M	M	F
F	L	L	L	F	F

T_0 T_1 T_2 T_3 T_4 T_f
 溶媒高度, m 4至6 6至10 10至15 15至20 20

图2

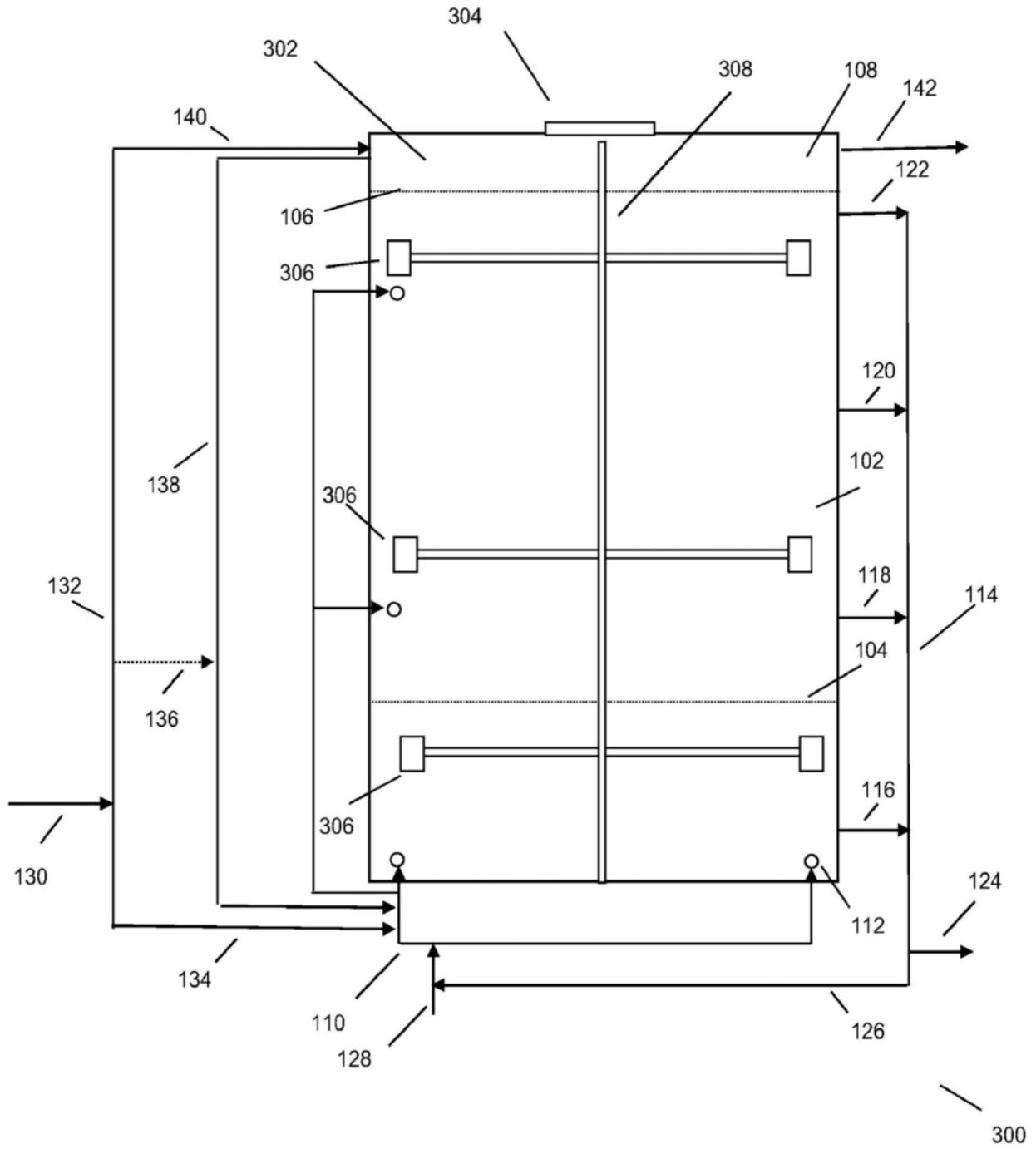


图3