



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105452473 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201380074720. 6

C12M 1/00(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 12. 30

(30) 优先权数据

13/836, 923 2013. 03. 15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/078200 2013. 12. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/149123 EN 2014. 09. 25

(71) 申请人 赛纳塔生物有限公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 R·E·托比

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 胡晨曦 黄革生

(51) Int. Cl.

C12P 7/04(2006. 01)

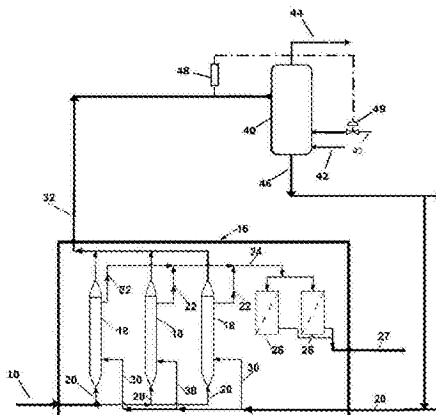
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

氢气和碳氧化物有效地厌氧转化成醇的方法和
和控制系统的硫管理

(57) 摘要

公开了通过微生物将合成气厌氧生物转化成醇的高转化效率方法,所述微生物具有使用有限量的硫的代谢过程。该方法通过形成对微生物有利的硫化物而从离开生物反应器装置的气体中除去硫化氢。硫化物可返回生物反应器装置中以满足一部分的微生物硫需求。



1. 在包含微生物的含水发酵液中将包含一氧化碳和氢气中的至少一种的气体底物与二氧化碳进行厌氧生物转化的连续方法,所述微生物具有使用有限量的硫的代谢过程并适合于将所述底物转化成醇,所述方法包括:

a. 在生物反应器装置的一个或多个气体入口连续引入所述气体底物,所述生物反应器装置具有至少一个用于容纳所述发酵液的生物反应器,所述生物反应器具有至少一个气体入口和至少一个气体出口;

b. 保持微生物与气体底物和所述发酵液接触以在所述生物反应器装置的至少一个气体出口处提供含醇发酵液和贫底物气体相,所述接触的持续时间足以将气体底物中至少约80%的任何一氧化碳转化成醇;

c. 连续或间歇式地从所述生物反应器装置中取出一部分所述发酵液以回收所述醇,所述取出足以使所述发酵液中的醇保持在对微生物产生过分不利影响的浓度以下;

d. 在所述至少一个气体出口处连续地将贫底物气体相从所述生物反应器装置中取出,其中从生物反应器装置中取出的贫底物气体相包含硫化氢;

e. 将来自贫底物气体相的至少一部分硫化氢转化以形成硫化合物,其包括对生物反应器中的微生物有利的硫化合物;和

f. 将至少一部分所述硫化合物引入生物反应器装置的至少一个或多个入口中。

2. 根据权利要求1的方法,其中气体底物包含来自蒸汽重整器的合成气且包含至少约80摩尔%的一氧化碳、氢气和二氧化碳。

3. 根据权利要求1的方法,其进一步包括在除去至少一部分硫化氢以后将来自生物反应器装置的至少一部分贫底物气体相燃烧。

4. 根据权利要求1的方法,其进一步包括使来自所述生物反应器装置的贫底物气体相与在从所述发酵液中回收所述醇期间产生的回收液体产物接触,且在从所述发酵液中回收所述醇期间产生的回收液体产物包含以下的至少一种:水、乙醇、丙醇、丙酸、乙酸、丁醇或丁酸。

5. 根据权利要求1的方法,其中发酵液中包含的微生物包括以下至少一种的单培养物或共培养物:拉氏梭菌(*Clostridium ragsdalei*)、食甲基丁酸杆菌(*Butyribacterium methylotrophicum*)、扬氏梭菌(*Clostridium Ljungdahlii*)、产乙醇梭菌(*Clostridium autoethanogenum*)、*Clostridium Coskatii*和*Clostridium carboxydivorans*。

6. 根据权利要求1的方法,其中气体底物以气泡的形式连续引入;生物反应器包括具有至少一个生物反应器的生物反应器装置,所述生物反应器具有其中的基本均匀的含水发酵液和在气体入口与气体出口之间的基本不均匀的底物浓度;保持微生物与气泡接触;使来自贫气体相的至少一部分硫化氢与亚硫酸盐化合物接触以将硫化氢转化形成硫化合物;和调整将硫化合物引入生物反应器装置的至少一个或多个入口的硫化合物的引入速率以控制该方法。

7. 根据权利要求1或6的方法,其中通过使贫底物气体相与亚硫酸盐溶液接触而将一部分硫化氢转化并除去,其中该方法进一步包括根据测量贫底物气体相的硫化氢浓度的至少一个指征来调整亚硫酸盐溶液的引入速率和/或调整亚硫酸盐溶液的亚硫酸盐浓度。

8. 根据权利要求7的方法,其中用于使来自所述生物反应器装置的贫底物气体相与亚硫酸盐水溶液接触的系统为蒸气液体接触装置,其选自填充塔、喷雾塔、洗涤器如文氏洗涤

器,及其组合。

9.根据权利要求7的方法,其中所述亚硫酸盐水溶液包含以下至少一种:亚硫酸钠、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、焦亚硫酸盐、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠和焦亚硫酸钾。

10.根据权利要求7的方法,其中流出物的硫化物浓度为对生物反应器中的微生物产生过分不利的浓度以下。

11.根据权利要求7或8的方法,其进一步包括在硫化氢脱除以前或以后测量来自所述生物反应器装置的贫底物气体相的硫化氢浓度的至少一个指征。

12.根据权利要求6、7或11的方法,其中用于测量硫化氢浓度的至少一个指征的装置选自光分析仪、气相色谱、质谱仪及其组合,且在硫化氢转化以前,来自所述生物反应器装置的贫底物气体相的硫化氢浓度为约10至约150ppm。

13.根据权利要求6、7或12的方法,其中气体底物包含合成气,将含烃原料连续重整以提供产生气泡的合成气;在所述至少一个气体出口处产生贫合成气气体,气泡与微生物之间的接触持续时间足以将合成气中的至少约90%的氢气和至少约98%的一氧化碳转化成醇。

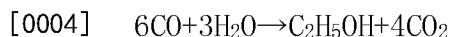
氢气和碳氧化物有效地厌氧转化成醇的方法和控制系统的管理

发明领域

[0001] 本发明涉及用于将氢气和碳氧化物厌氧转化成醇、尤其是乙醇、丙醇和丁醇的系统中回收副产物硫化氢的方法。

[0002] 背景

[0003] 氢气和一氧化碳的厌氧发酵涉及使在含水发酵液中的底物气体与能够产生醇如乙醇、丙醇、异丁醇和正丁醇的微生物接触。这些醇的产生要求显著量的氢气和一氧化碳。例如，一氧化碳和氢气转化成乙醇的理论方程式为：



[0006] 可以看出，一氧化碳的转化导致产生二氧化碳。氢气的转化涉及氢气和二氧化碳的消耗，该转化有时称为 H_2/CO_2 转化。就本文而言，它称为氢气转化。

[0007] 通常用于一氧化碳和氢气转化的底物气体为或者衍生自以下来源的合成气体(合成气)：含碳材料的气化、天然气的部分氧化或重整，和/或来自厌氧消化的生物气，或者填埋气体或各种工业方法的废气流，例如来自煤焦化和生产钢的废气。底物气体包含一氧化碳、氢气和二氧化碳，并且通常包含其它组分如水蒸气、氮气、甲烷、氨、硫化氢等。

[0008] 这些底物气体通常比相同热含量的化石燃料更昂贵。因此，需要有效地使用这些气体以制备更高价值的产物。任何转化方法，尤其是转化成日用化学品如乙醇的财政可行性部分地取决于用于产生底物气体的原料成本、转化效率以及操作和资本成本；以及取决于将一氧化碳和氢气转化成所寻求的产物的资本成本、转化效率以及将底物气体有效转化成较高价值产物的能量成本。

[0009] 在生物反应器中，氢气和碳氧化物由气相变成溶于含水发酵液中，然后溶解的氢气和碳氧化物接触生物转化的微生物。由于一氧化碳以及尤其是氢气在含水介质中的低溶解度，物质传递能够是对生物转化成醇中的速率和转化率而言的限制性因素。因此，商业规模的生物反应器的设计中存在的挑战是在使该设备具有商业竞争力的资本和操作成本下提供所寻求的物质传递，同时仍能实现气体底物的高转化率。

[0010] 来自生物反应器的废气包含不能生物转化的底物和稀释剂如甲烷、二氧化碳、氮气、硫化氢和其它杂质。存在于生物反应器中的微生物还将组分代谢成杂质如硫化氢、氧气、氮气、氢气和其它气体。副产物废气可燃烧以产生热和电，但这不是没有忧虑的。具体而言，硫化氢是有毒的，并且如果释放到大气中的话具有产生酸雨的倾向。当粗废气燃烧时，存在的硫化氢会形成硫氧化物，这是烟道气污染物。环境法规通常要求除去和处置这类烟道气污染物。在燃烧以前或以后除去硫的商业方法是已知的；但是，含硫气体的处理和硫回收具有显著的成本和操作缺点，这可能影响商业上的可行性。另外，尽管借助碱例如氢氧化钠、氢氧化钙等回收硫化物的各种方法是已知的，但由于共同产生的二氧化碳导致的废气的酸性性质会导致过度的碱消耗。更具体而言，与硫化氢的7.04的 pKa_1 相比，二氧化碳的6.37的较低且更酸性的 pKa_1 意味着从包含二氧化碳的生物反应器废气中回收硫化物的增

加的碱消耗。因此,与通过用碱处理生物反应器废气而回收硫化物的设备及其操作有关的成本可能使这类回收不可行。

[0011] 硫化物,例如但未必限于硫化氢、亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐等,在生物反应器中起复杂作用,并影响氢气和一氧化碳的厌氧发酵中使用的微生物。进行该厌氧发酵的微生物产生非常少的代谢能,并且需要一些硫以保持生物活性。因此,通常在其生命周期的非生长期期间继续底物发酵以获得维持它们的代谢能量的所述微生物的相对较慢生长可能取决于可利用的硫。虽然维持所述微生物需要生物反应器进料中存在一定的硫,但是超过微生物需要的过多的硫可能对于将氢气和一氧化碳厌氧发酵成液体产物的微生物活性而言是有害的。

[0012] 尽管存在已知的加工步骤以从生物反应器废气中除去硫化氢而产生硫化物,但大量的化学品消耗,特别是碱消耗,减少了所述方法的商业可行性。

[0013] 因此,寻求这样的方法,其能够提供除去和将废气硫化氢转化成硫化物,所述硫化物可加入生物反应器中以满足微生物的硫需求。理想地,这类方法可在大气压力和低温下操作,不需要过分昂贵的化学品和操作成本,并且不产生危险和/或有毒的废物。

[0014] 概述

[0015] 本发明提供将氢气和碳氧化物厌氧转化成较高级的醇,尤其是乙醇、丙醇和丁醇的连续方法。另外,该方法由生物反应器产生废气,所述废气的特征是包含硫化氢以及其它气体组分。因此,可有利地使用从废气中除去和转化硫化氢以形成对生物反应器中的微生物而言有用的硫化物。

[0016] 在本发明方法中,如下将硫化氢从生物反应器废气中除去:使废气与亚硫酸盐水溶液接触以产生用于满足微生物硫需求的硫化物。此外,本发明方法使硫化物直接再循环至生物反应器进料中,以使副产物硫脱除和处置最小化。

[0017] 在广泛的发酵方面中,本发明涉及在包含微生物的含水发酵液中将包含一氧化碳和氢气中的至少一种的气体底物与二氧化碳进行厌氧生物转化的连续方法,所述微生物具有使用有限量的硫的代谢过程,适合于将所述底物转化成醇,所述方法包括:

[0018] a. 将所述气体底物连续地引入生物反应器装置(assembly)中,所述生物反应器装置具有至少一个用于容纳所述发酵液的生物反应器,所述生物反应器具有至少一个用于引入所述底物气体的气体入口和至少一个气体出口;

[0019] b. 保持微生物与气体底物和所述发酵液接触,以在所述生物反应器装置的所述至少一个气体出口处提供含醇发酵液和贫底物气体相,所述接触持续时间足以将气体底物中至少约80或85%、优选至少约90%的氢气和至少约98%、优选至少约99%的任何一氧化碳转化成醇;

[0020] c. 连续或间歇式地从所述生物反应器装置中取出一部分所述发酵液以回收所述醇,所述取出足以使所述发酵液中的醇保持在对微生物产生过分不利影响的浓度以下;

[0021] d. 在所述至少一个气体出口处连续地将贫底物气体相从所述生物反应器装置中取出,其中从生物反应器装置中取出的贫底物气体相包含硫化氢;

[0022] e. 将来自贫底物气体相的至少一部分硫化氢转化、反应和/或除去以形成硫化物,其包括对生物反应器中的微生物有利的硫化物;和

[0023] f. 将至少一部分硫化物引入生物反应器装置的至少一个或多个入口中。

[0024] 如果通过多于一个气体入口将底物提供到生物反应器装置中,则底物进料的组成在各个气体入口处可以为相同或不同的。总的或累积的气体底物是指通过生物反应器的所有气体入口引入生物反应器装置中的总的外源性气体底物。生物反应器装置可包含以气流顺序的至少两个生物反应器。生物反应器装置可以为MSBR(膜型生物反应器)或BCBR(鼓泡塔生物反应器)。如果使用多于一个生物反应器,则所述总气体底物例如可具有一部分底物,其可具有与加入前一生物反应器中的底物相同或不同的组成,所述总气体底物可加入来自一个阶段的废气中,并且使该组合气体进入随后的阶段中。也可在生物反应器的不同高度位置上加入一部分底物。类似地,以各种硫化化合物的形式从贫底物中回收的硫可借助在相同高度或不同高度上的一个以上的进料入口提供到生物反应器装置中。

[0025] 在本发明的另一宽泛方面中,提供了控制生物反应器装置的操作的方法,该生物反应器装置用于在包含微生物的含水发酵液中将包含一氧化碳和氢气中的至少一种的气体底物与二氧化碳进行厌氧生物转化,所述微生物具有使用有限量的硫的代谢过程,适合于将所述底物转化成醇,其中:

[0026] a. 将气体底物以气泡的形式在生物反应器装置的一个或多个气体入口处连续引入,所述生物反应器装置具有至少一个用于容纳所述发酵液的生物反应器,所述生物反应器具有至少一个用于引入所述底物气体的气体入口、至少一个气体出口和至少一个生物反应器,其特征是具有基本均匀的含水发酵液和在气体入口与气体出口之间基本不均匀的底物浓度;

[0027] b. 保持气体底物与发酵液之间的接触,以在生物反应器装置的气体出口处提供含醇发酵液和贫底物气体相;

[0028] c. 将包含硫化氢的贫底物气体相在至少一个气体出口处连续地从所述生物反应器装置中取出;

[0029] d. 将一部分所述发酵液连续或间歇式地从所述生物反应器装置中取出以回收所述醇,所述取出足以使所述发酵液中的醇保持在对微生物产生过分不利影响的浓度以下;

[0030] e. 将来自贫气体相的至少一部分硫化氢用硫添加剂转化、反应和/或除去并形成对生物反应器中的微生物有利的硫化化合物;和

[0031] f. 将一部分硫化化合物引入生物反应器装置的至少一个或多个入口中,

[0032] 其中所述方法进一步包括调整将硫化化合物引入生物反应器装置的至少一个或多个入口中的引入速率,和调整气体底物中的二氧化碳浓度以便在至少一个气体出口处提供贫底物气体相中约2.5至30或40kPa、优选约3.5至10或20kPa的二氧化碳分压。

[0033] 有利的硫化化合物可以以任何常规方式由生物反应器废气中的硫化氢以及其与硫添加剂的反应得到。通常,硫化化合物由贫气体底物与亚硫酸盐水溶液(优选由亚硫酸钠制备)接触而产生。

[0034] 优选的本发明方法显示出碳至醇的高转化效率。基于总含碳原料,包括用于为产生合成气的方法提供热能的原料,转化效率通常为至少约50原子%,优选至少约60原子%,更优选至少约65原子%的引入原料转化成醇。

[0035] 在另一宽泛方面中,本发明涉及将包含一氧化碳和氢气以及二氧化碳和/或氮气的合成气在包含微生物的含水发酵液中进行厌氧生物转化的连续方法,所述微生物具有使用有限量的硫的代谢过程,适合于将所述底物转化成醇,所述方法包括:

[0036] a. 连续地将含烃原料重整以产生合成气；

[0037] b. 将所述合成气以气泡的形式在生物反应器装置的一个或多个气体入口处引入，所述生物反应器装置具有至少一个用于容纳所述发酵液的生物反应器，所述生物反应器具有至少一个用于引入所述底物气体的气体入口、至少一个气体出口，且生物反应器装置中的至少一个生物反应器的特征是具有基本均匀的含水发酵液和在气体入口与气体出口之间基本不均匀的底物浓度；

[0038] c. 保持气泡与所述发酵液之间的接触以在所述生物反应器装置的气体出口处提供含醇发酵液和贫合成气气相，所述接触的持续时间足以将气体底物中的至少约90%的氢气和至少约98%的一氧化碳转化成醇；

[0039] d. 将贫合成气气相在所述至少一个气体出口处连续地从所述生物反应器装置中取出，其中从生物反应器装置中取出的贫合成气气相包含硫化氢且具有约2.5-40kPa的二氧化碳分压；

[0040] e. 连续或间歇式地将一部分所述发酵液从所述生物反应器装置中取出以回收所述醇，所述取出足以使所述发酵液中的醇保持在对微生物产生过分不利影响的浓度以下；

[0041] f. 使至少一部分贫气流通过蒸气-液体接触装置并使亚硫酸氢盐或亚硫酸氢盐化合物中的至少一种进入蒸气-液体接触区中以产生硫代硫酸盐；和

[0042] g. 使至少一部分硫代硫酸盐进入发酵区中。

[0043] 贫合成气气相中二氧化碳的分压保持在约2.5-40kPa，氢气至乙醇的生物转化率和氢气从气相至水相的质量传递的驱动力一起操作以实现氢气的高转化率。因此，借助氢气和一氧化碳的高转化率，贫合成气气相中的残余能量处于能量的俘获不是必须提供原料至醇的高转化效率的水平。

[0044] 尽管本发明方法对所述发酵方法非常有用，但它也可用于其它方法，特别是工业应用中。特别地，法规通常对产生多于1901bs/天(等于100吨/年SO_x)的量的组合H₂S的设备要求了显著的清洗负担。本发明方法可极大地降低对由单独或集合地产生大量合成气的设备所产生的废气的流出气体处理的这一要求。

[0045] 附图简述

[0046] 图1为适合于实施本发明方法的设备的示意性描述。

[0047] 图2为适合于实施本发明方法的备选设备的示意性描述。

[0048] 详述

[0049] 定义

[0050] 醇是指一种或多种包含2-6个碳原子的链烷醇。在一些情况下，醇为由含水发酵液中所含微生物产生的链烷醇的混合物。

[0051] 生物质是指活的或者最近是活的植物和动物的生物材料且包含至少氢、氧和碳。生物质通常还包含氮、磷、硫、钠和钾。生物质的化学组成可根据不同来源而变化，甚至在一种来源内变化。生物质的来源包括但不限于收获的植物如木材、禾草碎片和庭院废物、柳枝稷、谷物(包括谷物秸秆)、大麻、高粱、甘蔗(包括甘蔗渣)等；以及废物如垃圾和市政废物。生物质不包括化石燃料如煤、天然气和石油。

[0052] 术语生物反应器废气是指来自生物反应器装置的贫底物或贫合成气的气相。

[0053] 术语组分组成是指气体的组成，其中在组分浓度的计算中排除了水和氮气。如本

文所用,除非另外指出,气体的组成是基于无水且不包括氮气的存在。

[0054] 电子:碳比例的计算是两倍的一氧化碳和氢气的浓度之和的量除以一氧化碳和二氧化碳的浓度之和的量的商:

[0055] $e^-/C=2([CO]+[H_2])/([CO]+[CO_2])$ 。

[0056] 缩写ppm是指每百万之一份。除非另外说明或者从上下文中获悉,ppm是基于摩尔(ppm(摩尔))。

[0057] 含水发酵液或含水发酵液是指液体水相,其可包含溶解的化合物,包括但不限于氢气、一氧化碳和二氧化碳。

[0058] 间歇式是指不时地,并且可以处于规则或不规则的时间间隔。

[0059] 在对微生物培养的生长速率产生过分不利影响的浓度以下的醇或硫浓度取决于微生物的类型和醇或硫物质种类。对生长速率产生过分不利影响是指与其中具有约10g/L醇的含水发酵液中观察到的生长速率相比,所有其它参数为基本相同的情况下,观察到显著的、通常为至少20%的微生物生长速率降低。

[0060] 合成气是指包含氢气和一氧化碳中的至少一种、并且可以且通常包含二氧化碳的气体。

[0061] 综述

[0062] 本发明方法提供合成气至醇的高厌氧生物转化效率。所述方法的这些效率至少部分地通过使用生物反应器废气中的副产物如硫化氢产生对生物反应器中的微生物而言有用的硫化物而实现。所述方法还以环境有利且经济的方式除去生物反应器废气硫化氢。

[0063] 合成气产生

[0064] 合成气的来源对本发明的广泛方面而言不是关键的。可使用生物质或化石含碳材料的气化、部分氧化和重整(自热和蒸汽)。气化和部分氧化方法公开于2011年11月28日提交的共同未决美国专利申请号13/304,902中,通过引用将其全部并入本文中。Rice等人在“Autothermal Reforming of Natural Gas to Synthesis Gas”,参考文件:KBR Paper# 2031,Sandia National Laboratories,2007年4月中讨论了自热重整和条件。蒸汽重整为广泛实践的商业装置操作。参见Logdberg等人,“Natural Gas Conversion”,Haldor Topsoe出版物(未标注日期)。在二氧化碳的存在下重整称为二氧化碳重整,其中二氧化碳的分压导致重整的产物分布变化。参见例如在the AIChE Spring Meeting,Houston,Texas,1997年3月提出的Madsen等人,“Industrial Aspects of CO₂-reforming”,Paper No. 28f。重整为温度依赖性的平衡反应,因此氢气、一氧化碳或二氧化碳的添加会影响新鲜进料中蒸汽、氢气、一氧化碳和二氧化碳的分布,但在产生的合成气中的分布通过热动力平衡设定。例如,具有降低的硫含量的天然气进入蒸汽重整器中,所述蒸汽重整器将天然气中的烃转化成包含氢气、一氧化碳和二氧化碳的合成气。较低压力的蒸汽重整器操作提供了比较高压力操作下更少的甲烷漏出(breakthrough),使得合成气包含基于无水的约75摩尔%氢气、约18摩尔%一氧化碳、约5.5摩尔%二氧化碳和约1.5摩尔%甲烷。

[0065] 如果二氧化碳的来源是有效的,则由于产生的合成气的高氢气浓度和污染物的相对不存在,通常优选蒸汽重整,其中所述污染物必须除去以防对用于厌氧生物转化成醇的微生物的有害影响。另外,非氧化的蒸汽重整提供相对不含氮气的合成气,氮气会存在于通过使用空气或富含空气作为氧气来源的部分氧化或自热重整方法产生的合成气中。蒸汽重

整的另一优点是来自生物反应器的贫气体相可用作蒸汽重整提供热量所需的一部分燃料。通过使用贫气体相提供热,发生新鲜含碳进料的补偿(offset),由此增加新鲜含碳进料至醇的净转化率。可被补偿的含碳进料部分取决于贫气体相的体积和加热值以及相关的硫化氢脱除、加工和利用效率。

[0066] 自热重整的优点是可选择操作条件以提供具有所寻求的电子:碳原子比例的合成气。电子:碳比例可通过自热重整的操作变量调整。例如,提高自热重整的进料的预热温度能使自热重整期间提供所寻求的温度所需的燃烧量降低。因此,合成气中的二氧化碳浓度降低。也可调整蒸汽:含烃进料比例以提供所寻求的电子:碳比例,其中较高的蒸汽比可提高电子:碳比例。由于本发明方法能赋予氢气至醇的高转化率,可提供有利的方法,其中空气或富氧空气用作自热重整的氧气来源。尽管氮气稀释剂可降低来自生物反应器装置的贫底物气体相的能量密度并使它的用处下降或者不用作燃烧以提供热的气体,例如用于蒸汽锅炉,但仍可实现原料至醇的高转化率。

[0067] 由于制备合成气的装置操作可宽泛地变化,应当理解,合成气的组成可类似地宽泛地变化,包括存在氢气、一氧化碳和二氧化碳以外的组分,所述组分可以为惰性的,例如氮气和甲烷,或者可能由于对微生物的潜在不利影响而必须除去的组分如氰化氢。除去不利组分的方法包括2011年11月28日提交的美国专利申请号13/304,902;2012年4月5日提交的13/440,953;和2012年6月15日提交的13/525,079;以及2009年10月27日提交的US-A-7,927,513和2010年11月9日提交的US-A-8,303,849中公开的那些,通过引用将其全部的内容并入本文中。来自生物反应器装置的贫底物气体相的硫化氢含量也可宽泛地变化。本发明方法的控制系统的一个优点是,来自生物反应器装置的贫底物气体相的硫化氢含量的该变化可适合于将具有通过除去硫化氢而产生的硫化合物的溶液提供到生物反应器装置中,这能够实现氢气和一氧化碳至醇的高转化率。

[0068] 在一些情况下,可使用多于一种合成气来源,并且可能需要使用不同类型的装置操作,例如蒸汽重整器和自热重整器或者部分氧化装置或气化器来产生合成气以提供所需的总底物气体组成。

[0069] 醇、微生物和发酵条件:

[0070] 在本发明方法中产生的一种或多种醇取决于用于发酵的微生物和发酵条件。一种或多种微生物可用于发酵液中以产生所寻求的醇。CO和H₂/CO₂生物转化成丙醇、丁醇、乙醇和其它醇是熟知的。例如,在近期的书籍中,Das,A.和L.G.Ljungdahl,Electron Transport System in Acetogens以及Drake,H.L.和K.Kusel,Diverse Physiologic Potential of Acetogens,分别显示为Biochemistry and Physiology of Anaerobic Bacteria, L.G.Ljungdahl编辑,Springer(2003)的第14和13章,汇总了生物化学过程和该生物转化的能量学的简明描述。可使用能够将合成气组分:CO、H₂、CO₂单独或相互组合或者与通常存在于合成气中的其它组分组合转化的任何合适微生物。合适的微生物和/或生长条件可包括以下文献中公开的那些:2006年5月25日提交的,标题为“Indirect Or Direct Fermentation of Biomass to Fuel Alcohol”的美国专利申请序列号11/441,392,其公开了具有ATCC号BAA-624的所有识别特征的微生物Clostridium carboxidivorans的生物学纯培养物;标题为“Isolation and Characterization of Novel Clostridial Species”的US-A-7,704,723,其公开了具有ATCC号BAA-622的所有识别特征的微生物拉氏梭菌

(*Clostridium ragsdalei*)的生物学纯培养物;通过引用将其二者并入本文中。*Clostridium carboxidivorans*可例如用于将合成气发酵成乙醇和/或正丁醇。拉氏梭菌(*Clostridium ragsdalei*)可例如用于将合成气发酵成乙醇。

[0071] 合适的微生物和生长条件包括具有ATCC 33266识别特征的厌氧细菌食甲基丁酸杆菌(*Butyribacterium methylotrophicum*),其可适合于CO并使用,且这能够生产正丁醇以及丁酸,如以下文献中所教导的:“Evidence for Production of n-Butanol from Carbon Monoxide by *Butyribacterium methylotrophicum*”,*Journal of Fermentation and Bioengineering*,第72卷,1991,第58-60页;“Production of butanol and ethanol from synthesis gas via fermentation”,*FUEL*,第70卷,1991年5月,第615-619页。其它合适的微生物包括:扬氏梭菌(*Clostridium Ljungdahlii*),其菌株具有ATCC 49587(US-A-5, 173,429)以及ATCC 55988和55989(US-A-6,136,577)的识别特征,其能够生产乙醇以及乙酸;产乙醇梭菌新种(*Clostridium autoethanogemum* sp.nov.),由一氧化碳产生乙醇的厌氧细菌。Jamal Abrini, Henry Naveau, Edmond-Jacques Nyns, *Arch Microbiol.*, 1994, 345-351; *Archives of Microbiology* 1994, 161:345-351; 和 *Clostridium Coskatii*, 其具有于2010年3月19日作为US-A-8,143,037提交的ATCC编号PTA-10522的识别特征。将所有这些参考文献的全部内容并入本文中。

[0072] 用于合成气生物转化成醇的合适微生物通常生活和生长在厌氧条件下,意味着发酵液中基本不存在溶解氧。含水发酵液的辅助剂可包含缓冲剂、痕量金属、维生素、盐、硫化合物等。发酵液的调整可引起不同时间的不同条件,例如影响微生物生产力的生长和非生长条件。通过引用将其全部并入本文中的US-A-7,704,723公开了用于使用厌氧微生物进行生物转化CO和H₂/CO₂的条件和合适含水发酵液的含量。

[0073] 合成气生物转化成醇,包括但未必限于生物转化成乙醇、丙醇、丙酸、丁醇等是需要微生物的方法,所述微生物必须通过消耗某些类型的氨基酸的生物方法而保持代谢活性。用于使微生物保持生物活性的氨基酸包括含硫氨基酸,例如蛋氨酸、半胱氨酸和/或胱氨酸。在用于由合成气制备醇如乙醇的生物反应器系统中,可提供含硫氨基酸以满足保持代谢活性所需的微生物硫需求。或者,可将硫化合物,例如硫化氢、亚硫酸氢盐等提供给微生物,所述微生物又将这些硫化合物转化成保持代谢活性所需的含硫化合物。另外,添加剂,例如但未必限于亚硫酸盐、亚硫酸氢盐和焦亚硫酸盐,可有用地用于将硫化氢转化成对微生物有利的硫化合物。因此,当微生物消耗含硫氨基酸时,消耗的氨基酸可直接置换或者通过微生物由生物反应器进料中的硫化合物例如硫化氢、亚硫酸氢盐等产生。在特定实施方案中,硫以基于每克微生物干细胞重量为至少0.1、通常0.1-10、优选0.5-2毫摩尔硫的浓度存在于发酵介质中。

[0074] 厌氧发酵条件包括合适的温度,即25-60°C,通常约30-40°C。发酵条件,包括微生物的密度、含水发酵液组成和合成气停留时间,优选足以实现所寻求的氢气和一氧化碳的转化效率并根据发酵反应器的设计及其操作变化。当使用本发明添加剂时,发酵区中的pH通常保持为5.3以下,优选4.9以下,通常4.3-5.1。压力可以为亚大气压、大气压或超大气压,通常为约90-1000Kpa绝对压力,在一些情况下可能需要更高的压力用于生物膜发酵生物反应器。由于大多数生物反应器的设计,尤其是用于商业规模操作的生物反应器,提供了用于发酵的含水发酵液的显著高度,因此压力会在基于静压头的发酵生物反应器内变化。

发酵条件优选足以将供入生物反应器装置中的底物气体中的至少约85%、优选至少约90%的氢气转化成醇。

[0075] 本发明可使用任何类型的生物反应器以保持用于合成气转化的微生物。许多装置和设备用于在发酵和废物处理应用中将气体转移至微生物。常规系统将实质性体积的发酵液保持在容器或塔中并使用搅拌工具促进相对不溶性的合成气组分与保持在发酵液中的微生物之间的物质传递。在用于由气流、特别是CO或者CO₂和H₂的混合物制备液体产物的本发明应用中,液体塔通常包含保持微生物悬浮于发酵液中的生物反应器。

[0076] 生物反应器的具体类型包括鼓泡塔生物反应器和搅拌釜生物反应器。对于这些类型的生物反应器,发酵区,有时称为浮游发酵区,将底物气体注入大体积的发酵液中。这类发酵区可采取不同的形式,例如连续搅拌釜反应器(CSTR)、气体提升或流化床,和液体或气体通过接触装置循环。在本发明的一个优选形式中,发酵区为鼓泡塔生物反应器(BCBR)。这些常规生物反应器和系统可使用具有专用桨叶或构型的搅拌器,以产生连续搅拌的反应器。流化系统通常配置为与浮游形式的微生物一起使用,即,微生物作为个体的细胞存在于液体介质中。这类系统的气体溶解速率通常也是低的。

[0077] 通过形成生物膜而使细胞滞留是非常有利的,且通常是提高生物反应器中的微生物密度的廉价方法。这要求具有大表面积 of 的固体基体以便细胞定殖和形成生物膜,所述生物膜在细胞产生的生物聚合物基体中包含代谢细胞。滴流床和一些流化床生物反应器使用生物膜将微生物细胞保持在固体表面上,同时提供通过流过固体基体而在液体中的溶解气体。这类生物反应器的困难是体积非常大或者不能提供足够的气体溶解速率。

[0078] 推荐使用保持生物膜的生物反应器以制备液体燃料。美国申请20080305539和2009029434显示使用生物反应器将微生物支持在膜(优选中空纤维膜)上或中,用于由合成气制备乙醇。美国申请20090035848显示使用生物反应器以使用保留在介质上的微生物由合成气制备乙醇,所述介质在发酵液中作为移动床循环。在这两种生物反应器中,发酵液以稀浓度保持来自微生物的乙醇。

[0079] 再次查看优选的BCBR发酵区,BCBR注射气泡形式的气体底物,其在气泡向上流动时产生发酵液的混合作用且底物被液体吸收、被微生物消耗、和气体底物被发酵罐的废气替换。气泡尺寸和与含水发酵液的接触持续时间的组合对于实现BCBR型发酵罐中的这些高转化率是必需的。

[0080] 用于生物质衍生的合成气的转化的所有这些系统依赖于发酵液,发酵液提供在相对大体积含水液体中的低乙醇浓度。乙醇浓度通常降至6%以下,在多数情况下少于4%。因此,乙醇从发酵液中的实际回收需要能够有效地从稀发酵液中回收乙醇的分离系统。

[0081] 对于商业操作,发酵操作优选提供底物气体进料中至少约93、优选至少约97mol%的氢气和一氧化碳总摩尔转化率。如果需要提供气泡与含水发酵液之间的足够接触时间,可在生物反应器装置的气体流动系列中使用多于一个生物反应器。顺序的深槽鼓泡塔生物反应器的使用公开于2011年9月23日提交的美国专利申请13/243,062,通过引用将其全部并入本文。

[0082] 发酵生物反应器的稳态条件下的气体进料供应速率优选使得一氧化碳和氢气转移至液相中的速率与一氧化碳和氢气生物转化的速率匹配。能消耗一氧化碳和氢气的速率会受到微生物的性质、含水发酵液中微生物的浓度和发酵条件影响。由于一氧化碳和氢气

转移至含水发酵液的速率是一个操作参数,影响转移速率的条件如气相与液相之间的界面表面积和驱动力是重要的。

[0083] 优选将底物气体以微气泡的形式引入BCBR中。通常,微气泡具有0.01-0.5,优选0.02-0.3mm的直径。优选,使用动力流体注射底物气体。动力流体流速的变化可用于调整微气泡尺寸,由此调整一氧化碳和氢气向液相的转移速率。此外,所述调整提供了可提供稳定的液包气型分散体的微气泡。注射器可以为射流混合器/充气器或者狭缝式注射器。优选狭缝式注射器,它的一种形式公开于US-A-4,162,970中。这些注射器使用动力流体操作。注射器,尤其是狭缝式注射器,能够进行宽范围的液体和气体流速操作,因此在气体转移容量方面能够明显减小。注射器的特征是具有至少约1,通常约1.5-5,例如2-4cm的喷嘴,该尺寸在喷射器的情况下作为横截面尺寸或者在狭缝式注射器的情况下作为较小的横截面尺寸。由注射器产生的气泡尺寸除其它因素外,受到通过注射器的液体流速和通过注射器的气相:液相比比例以及含水发酵液本身的特征(包括但不限于其静态液体深度)的影响。(也参见2011年9月23日提交的美国专利申请13/243,062。)在一些情况下,形成较不致密的气体-液体分散体的微气泡和用于产生微气泡的任何动力流体可促进生物反应器中的液体混合。

[0084] 贫底物气体相

[0085] 生物反应器废气为由发酵区排出的贫底物气体相,其包含作为底物气体引入生物反应器装置中的小部分氢气和碳氧化物。在使用来自蒸汽重整或供氧自热重整的合成气时,惰性物质例如氮气和主要是甲烷占贫气体相的一部分。因此,贫气体相在燃烧时具有热值或者可至少部分地再循环至用于制备合成气的装置操作或蒸汽锅炉等中。贫底物气体相的二氧化碳含量是足够低的,使得它可作为进料再循环至用于制备合成气的装置操作中而不会过度影响重整物的组成。因此,可将高甲烷含量的贫底物气体与重整器的原料混合,尤其是在重整器的硫脱除装置操作以前。贫气体相还可包含由含水发酵液挥发的含硫化合物、醇等。

[0086] 来自生物反应器的贫气体相中的其它污染物包括硫化氢。通常,生物反应器废气包含10-150ppm硫化氢。生物反应器废气中所含的相应硫呈现保持代谢活性所需的生物反应器微生物硫需求的约10至约30%,更通常20-30%的估测量。亚硫酸盐水溶液可用于从生物反应器废气中俘获硫化氢以产生对生物反应器中的微生物有用的硫化合物。总化学由以下等式显示: $2\text{H}_2\text{S}(\text{气})+4\text{SO}_3^{2-}(\text{水相})\rightarrow 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{水相})+\text{H}_2\text{O}(\text{液})+20\text{H}(\text{水相})$

[0087] 尽管以上反应一般性地表示总化学计量,但详细的反应机制是非常复杂的,且涉及硫、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐、连四硫酸盐、连五硫酸盐等的大量反应。另外,硫和硫化物自然地与亚硫酸盐歧化以产生硫代硫酸盐,其可作为耗硫微生物的硫来源。在任何情况下,这类化学系统从废气中除去硫化氢以产生具有对生物反应器中的微生物有用的硫化合物的水溶液。用于硫化氢的转化的具体添加剂包括亚硫酸盐、亚硫酸氢盐和焦亚硫酸盐。添加剂可通过加入各种焦亚硫酸盐,包括亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠和焦亚硫酸钾而得到。重要的硫化合物属性是在发酵液中的基本可溶性。例如,焦亚硫酸盐和亚硫酸氢盐平衡地存在于水中。Fazio T.和C.R.Warner.1990.A Review of Sulphites in Foods:分析方法和结果。Food Addit.Contam.7:433-454。在特定实施方案中,硫添加剂为亚硫酸氢盐化合物如亚硫酸氢钠的溶液,其以优选形式作为5M亚硫酸氢盐溶液得到并稀释以提供约1.2mM的优选浓度的储液。溶液中的亚硫酸氢盐浓度取决于多种因素,包括pH和溶解度。

[0088] 用于使生物反应器废气与水溶液接触的系统的有效和非限定性实例包括喷雾塔、填充塔、洗涤器如文氏洗涤器等。也可调整从生物反应器废气中的硫化氢脱除以除去足够的硫化氢,使得所得废气可燃烧而不需要另外的硫清除。在生物反应器装置已使用废气的蒸气-液体接触装置的情况下,不需要将额外的设备或装置操作加在生物反应器装置上使用本发明。

[0089] 产物回收

[0090] 可时常地或者连续地向发酵容器中加入一种或多种水、营养素或辅助剂料流、以及微生物。将一部分含水发酵液时常或者连续地从生物反应器中取出以回收产物。通常,所述取出在容器中含水发酵液上部的点处进行。产物回收可由用于除去残余细胞材料、从发酵液中分离和回收液体产物、使回收的发酵液返回和清洗废流和材料的已知设备配置组成。合适的设备配置可包括过滤器、离心机、旋风分离器、蒸馏塔、膜系统和其它分离设备。通过引用将其全部并入本文中的US-A-8,211,679显示了从生物反应器中回收乙醇产物的产物回收生物反应器的配置。

[0091] 附图

[0092] 可通过参考图1促进对本发明及其应用的一般性理解。该图不是对本发明宽泛方面的限制。

[0093] 图1为通常适合于实施本发明方法的设备的示意性描述。图1省去了设备如泵、压缩机、阀、仪器以及其布置和操作是化学工程技术人员熟知的其它装置。图1还省去了辅助的装置操作。图1的方法和操作会描述于回收和加工来自生物反应器的贫底物气体(生物反应器废气)的上下文中。该方法容易进行调整,以便普遍地通过如本文所述生物转化方法制备醇。

[0094] 就讨论而言,合成气由天然气产生。如工业中通常已知的,在将天然气转化成包含氢气、一氧化碳和二氧化碳以及少量的其它气体的合成气以前,将天然气中的任何硫除去。应当认识到可使用其它含碳来源提供合成气。基本转化方法包括蒸汽重整,但可使用其它制备合成气的操作,例如气化、部分氧化和自热重整。

[0095] 新鲜、干净的合成气的主要气体组分在生物反应器中被消耗以产生液体燃料组分;然而,如上所述,还将对生物反应器微生物而言有用的硫化物供入生物反应器中以保持微生物代谢活性。干净的合成气料流经由管线10进入该方法中并进入膜型生物反应器(MSBR)部分16中。管线10将合成气料流经由分配管线20供入串联的三个膜生物反应器18中。合成气在生物反应器18中接触发酵液并且微生物消耗CO以及CO₂和H₂并将它在其中转化成液体产物。一系列收集管线22取出包含液体产物的发酵液以及根据MSBR的类型的来自各生物反应器18中所含微生物的少量细胞材料。如果使用美国专利8,329,456所示类型的膜型生物反应器(其通过引用将内容并入本文中),则发酵液在与微生物相反的膜侧上通过MBBR,使得细胞材料不随发酵液取出。管线24将发酵液输送至提纯区26。在发酵液进入用于回收液体产物例如乙醇的分离区中以前,提纯区26除去任何生物材料和其它溶解的物质(如果存在的话)。提纯区可使用任何合适的方法如过滤或超滤来回收这些材料。保留在提纯区中的微生物可返回生物反应器中。在提纯以后,剩余发酵液经由管线27进入液体产物分离区中以回收例如乙醇。由液体产物分离区回收的发酵液经由返回管线28和分配管线30返回生物反应器18中。

[0096] 在上文一般性描述的方法中,收集管线32从生物反应器18中收集废气并将废气输送至蒸气/液体接触塔或洗涤器40中。在洗涤器中,废气与亚硫酸盐水溶液接触以实现将硫化氢转化成对微生物有利的硫化合物和从废气中除去任何其它不想要的化合物。管线43用于加入亚硫酸盐水溶液以将亚硫酸盐溶液输送至接触塔40中。任选地,由液体产物分离区回收的一部分发酵液作为分离液体产物或者作为经由管线28返回的一部分回收液体通过返回管线42返回洗涤器40中。

[0097] 亚硫酸盐添加的非限定性实例可以如下:作为水溶液直接加入洗涤器40中、加入由液体产物分离区回收的发酵液中、或者通过加入与硫化氢反应或捕集硫化氢的循环洗涤器的水中而间接添加。如果需要的话,亚硫酸盐添加可通过将亚硫酸钠(Na_2SO_3)溶于含水流体中以形成亚硫酸盐水溶液而实现。

[0098] 生物反应器废气中的硫化氢浓度取决于总的生物转化设置,但对于典型的天然气衍生的合成气,其浓度范围为约10-150ppm。在本发明方法中,生物反应器废气中的硫化氢浓度可通过传感器48测量。这类传感器是工业中已知的,包括光基分析仪、气相色谱、质谱仪装置等。在本发明其它实施方案中,可测量洗涤或洗净的废气44的硫化氢浓度。如工业中所知,可使用所测量的硫化氢浓度来调整亚硫酸盐添加速率,例如如控制阀49所示。在这种情况下,感应的生物反应器废气中的硫化氢浓度用于调整向洗涤器40的亚硫酸盐溶液添加速率。在另外的实施方案中,亚硫酸盐溶液通过将 Na_2SO_3 溶于含水组分中而制备。在这些发明中,粗的或净化的生物反应器废气中的所测量的硫化氢浓度可用于调整 Na_2SO_3 添加速率。

[0099] 包含各种硫化合物(其包含厌氧发酵的辅助剂)的含水洗涤器流出物通过管线46。由于含水洗涤器流出物包含营养素和厌氧发酵的辅助剂,洗涤器流出物或其一部分可返回生物反应器中以提供至少一部分微生物硫需求和补充水。任选或者需要时,含水洗涤器流出物可以环境可接受的方式处置。另外,在一些实施方案中,可根据使用流出物作为随后发酵或生物处理步骤中的进料来调整塔中的亚硫酸盐溶液添加速率,以满足洗涤器流出物中所需的硫化合物含量。在另外的实施方案中,亚硫酸盐添加速率可基于生物反应器原料的限制和要求而调整。

[0100] 经由管线44离开洗涤器的处理过的生物反应器废气可以燃烧以提供工厂能量需求的一部分。尽管本发明方法尝试从生物反应器废气中基本完全除去硫化氢,但根据环境要求,可能必须将废气中的任何剩余气体硫化合物例如硫化氢在燃烧期间转化成 SO_x 。可根据需要使用常规的 SO_x 脱除技术如湿石灰方法。然而,在本发明一些实施方案中,可使用亚硫酸盐添加来调整生物反应器废气的硫化氢含量,以满足避免 SO_x 脱除的投资和操作成本所要求的环境标准。

[0101] 图2中显示的本发明一个实施方案的非限定性实例汇总于下表中。该实例基于每年约150,000加仑乙醇的商业生产。在该实例中,新鲜的干净底物的主要气体组分经由管线10进入发酵罐12中以制备液体燃料组分。在该实例中,富氢底物为基于摩尔数超过70%的氢气。除底物外,如本文所述,还将对生物反应器微生物有用的硫化合物供入生物反应器中以保持微生物代谢活性。

[0102] 在发酵罐中,底物接触发酵罐中的发酵液,其中微生物消耗 H_2 、 CO 和 CO_2 ,将其转化成液体产物。包含液体产物以及根据发酵罐类型的来自微生物的少量细胞材料的发酵液经由管线56从发酵罐中取出。将发酵液转移至蒸馏部分26中,在那里经由管线58取出商业乙

醇产物。如果存在的话,任何生物材料和其它溶解的物质作为液体流出物离开蒸馏部分,将其经由管线62送入固体分离区中。固体分离器36可使用任何合适的方法如过滤或超滤以回收这些材料。经由管线31从分离器36中取出的分离生物质的元素硫含量为约1nmol/g(干细胞重量)。保留在分离器中的微生物可返回生物反应器中。在提纯以后,由液体产物分离区回收的剩余流出发酵液经由返回管线34返回发酵罐12中。

[0103] 在上述一般性描述的方法中,收集管线62回收来自发酵罐12的废气并将废气输送至蒸气/液体接触塔或洗涤器54中。未处理的废气包含约150ppm硫化氢。管线62中收集的未处理的废气燃烧会产生约88吨/年的SO_x,达到必需SO_x脱除的环境保护局标题V空气许可可能要求的水平。该许可的时间和成本是显著的。除去硫化氢能显著地降低可能的SO_x排放。

[0104] 发酵罐废气硫化氢含量可在洗涤器54中显著降低,所述洗涤器54使废气与亚硫酸盐水溶液接触以实现将硫化氢转化成对微生物有利的硫化合物和从废气中除去任何其它不想要的化合物。管线50提供洗涤器54中的亚硫酸盐水溶液添加。例如,亚硫酸钠(Na₂SO₃)可溶于水流中以形成亚硫酸盐水溶液。任选地,可将蒸馏部分中从液体产物中回收的一部分发酵液引入洗涤器54中。

[0105] 经由管线60离开洗涤器的处理过的废气中的硫化氢浓度估计为15ppm。处理过的废气的硫化氢含量可取决于多种因素,例如底物来源、总生物转化设置、亚硫酸盐水溶液的亚硫酸盐添加速率和浓度等;然而,对于该实例,将约90%的硫化氢从未处理的发酵罐废气中除去。

[0106] 来自洗涤器的处理过的废气的甲烷含量包含约60%的甲烷且具有约15,000But/lb的热值,这使废气成为有用的燃料。在15ppm的硫化氢估计浓度下,处理过的废气燃烧可产生每年约9吨SO_x的估测当量,该量仅要求成本显著降低的合成较低空气许可。因此,本发明的使用可提供在处理来自发酵罐的流出物的成本方面非常明显的降低。

[0107] 包含多种硫化合物(其包含厌氧发酵的辅助剂)的含水洗涤器流出物通过管线52。由于含水洗涤器流出物包含营养素和厌氧发酵的辅助剂,该洗涤器流出物在返回发酵罐时提供了至少一部分的微生物硫需求和补充水。任选或者需要时,含水洗涤器流出物可以以环境可接受的方式处置。

[0108]

组分	料流编号 - lb 摩尔/小时					
	10	58	31	62	50	60
氢气	13,487			1,349		1,349
一氧化碳	3,237			65		72
二氧化碳	1,996			54		54
氮气	90			90		90
甲烷	90			90		90
硫(元素分析)			124			
硫化氢				0.25		0.03
亚硫酸钠					124	
乙醇		2,446				
(Mgal/年)		(150)				

[0109] 尽管本文阐述、显示和描述了本发明的优选实施方案和实施例构型,但应当理解,此处可不偏离如所附权利要求书所定义的本发明范围而做出各种变化、重排和改进。所述具体实施方案和构型为对实践本发明的优选和最佳模式的阐述,并且不应解释为对所附权利要求书所定义的本发明范围的限制;应当理解,此处可不偏离如所附权利要求书所定义的本发明范围而做出各种变化、重排和改进。

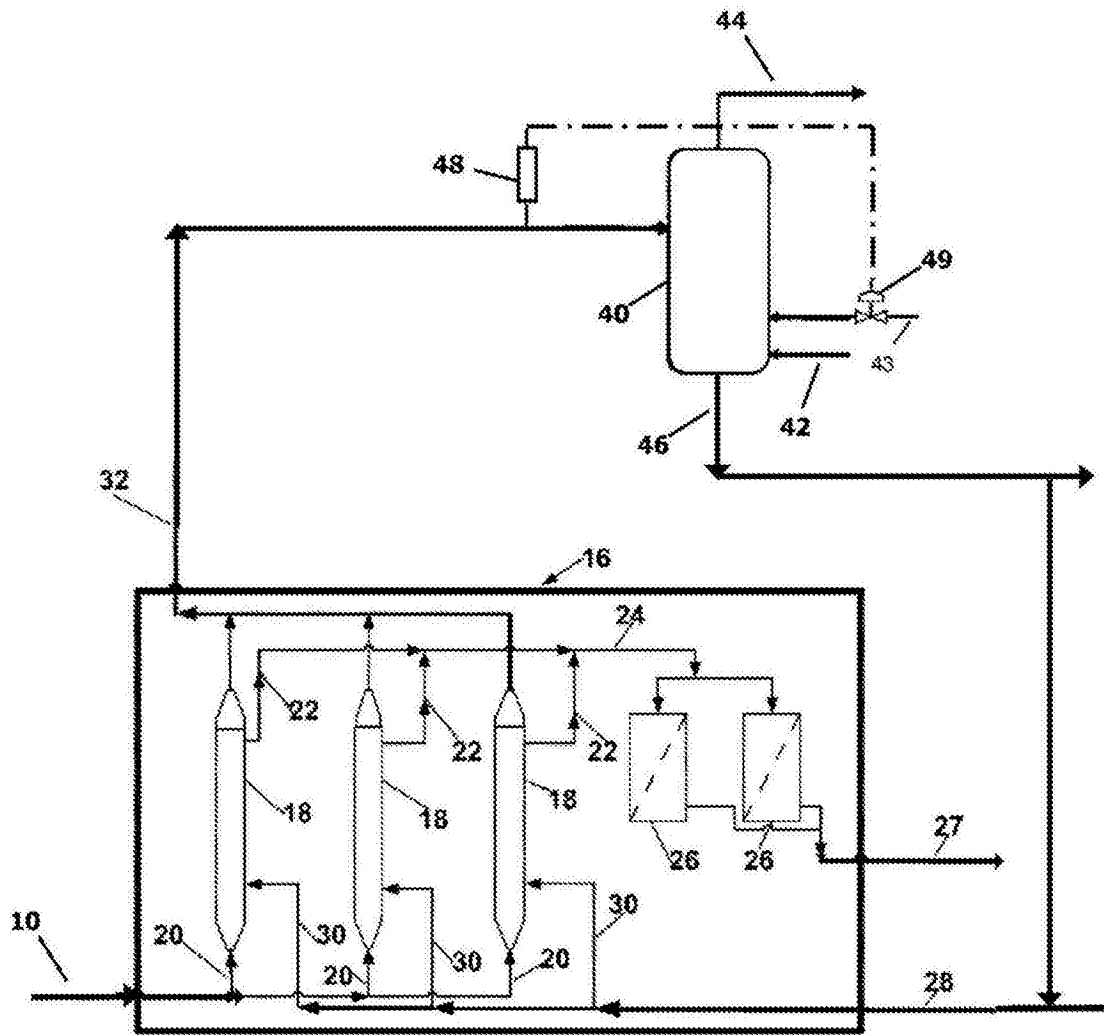


图1

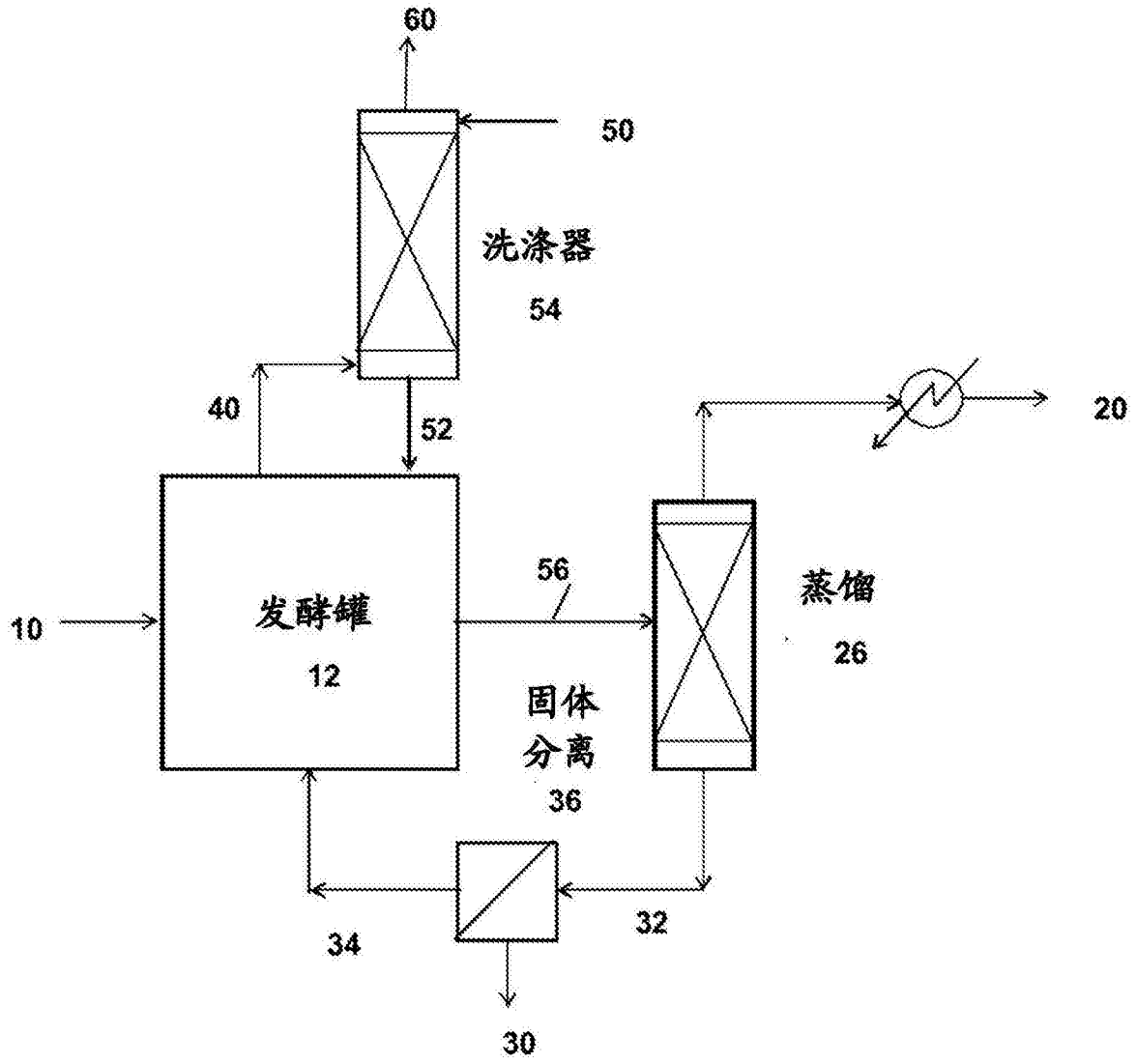


图2