



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101952451 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 28

(21) 申请号 200980106252. X

C12M 1/32(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 02. 11

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

12/036, 859 2008. 02. 25 US

US 6136577 A, 2000. 10. 24,

STEPHEN A. LEEPER. Membrane separations in ethanol recovery an analysis of two applications of hyperfiltration. 《Journal of Membrane Science》. 1987,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 08. 24

STEPHEN A. LEEPER. Membrane separations in ethanol recovery an analysis of two applications of hyperfiltration. 《Journal of Membrane Science》. 1987,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/033814 2009. 02. 11

Dennis J. O' Brien, et al. Ethanol production by continuous fermentation-pervaporation a preliminary economic analysis. 《Journal of Membrane Science》. 2000,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/108503 EN 2009. 09. 03

Yutaka Mori. ETHANOL-PRODUCTION FROM STARCH IN A PERVAPORATION MEMBRANE BIOREACTOR USING CLOSTRIDIUM-THERMO HYDROSULFURICUM. 《Biotechnology and Bioengineering》. 1990,

(73) 专利权人 科斯卡塔公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 R·达塔 R·巴苏

H·E·格雷瑟雷恩 R·W·贝克
黄宇

审查员 唐宁

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 张蓉珺

(51) Int. Cl.

C12P 7/06(2006. 01)

C12M 1/107(2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

乙醇回收方法和用于将合成气组分生物转化为液体产物的设备

区以提高蒸馏塔输入流中的乙醇浓度。

(57) 摘要

对生物反应器中将CO和/或CO₂和H₂混合物与微生物接触所产生的乙醇和其它液体产物使用真空蒸馏和蒸气渗透膜的组合进行分离。生物反应器将乙醇浓度1-6wt%的流出物传递至真空蒸馏塔,后者产生含有至少30wt%乙醇的顶部蒸气料流。一系列蒸气渗透膜将乙醇作为渗余物进行截留,产生99wt%或更高的乙醇产物。去乙醇的渗透物料流返回真空塔和生物反应器。将生物反应器和真空蒸馏以及全蒸发进行偶联能够经济有效地对在含水发酵液中以低浓度存在的乙醇进行分离。分离设备中还可以包括蒸馏塔之前的闪蒸

1. 一种生产乙醇的方法,其包括:
 - a) 在生物反应器中将包含 CO 或 CO₂ 和 H₂ 混合物中至少一种的原料气与微生物接触以代谢所述原料气,并生产含有乙醇浓度为 1-6wt% 的稀乙醇的乙醇流出物;
 - b) 将乙醇流出物分离为培养液级分和稀乙醇料流;
 - c) 将稀乙醇料流传递至真空汽提塔上部位置,并从真空汽提塔中回收贫乙醇的底部物料料流和含有至少 30wt% 乙醇的顶部蒸气料流;
 - d) 将至少一部分贫乙醇的底部物料料流和至少一部分培养液级分输送至生物反应器;
 - e) 将顶部蒸气料流压缩至至少 2 个大气压,并将至少一部分压缩的蒸气料流与真空汽提塔底部物料进行间接热交换以加热汽提塔并提供冷却的蒸气料流;
 - f) 在第一蒸气渗透单元中将冷却的蒸气料流与全蒸发薄膜接触,生成乙醇浓度至少 4% 的第一渗透物料流和含有至少 90wt% 乙醇的渗余物;
 - g) 将至少一部分第一蒸气渗透物料流返回至真空汽提塔;
 - h) 在第二渗透单元中将渗余物与全蒸发薄膜接触,生成具有至少 99.0wt% 醇的脱水乙醇料流和第二渗透物料流;
 - i) 将至少一部分第二渗透物料流返回至真空汽提塔;且,
 - j) 回收至少一部分脱水乙醇料流作为乙醇产物,其中所述稀乙醇料流包含至少 10vol% 的乙醇流出物,并含有浓度为 2-4wt% 的乙醇;所述真空汽提塔在 200 托 -500 托的压力下和 80°C 的最高温度下操作;步骤 f) 和 h) 中的全蒸发薄膜为亲水全蒸发薄膜。
2. 权利要求 1 的方法,其中贫乙醇的底部物料料流包含乙酸且微生物从乙酸生产乙醇。
3. 权利要求 2 的方法,其中贫乙醇的底部物料料流包含丁酸且微生物从丁酸生产丁醇。
4. 权利要求 1 的方法,其中至少一部分稀乙醇流出物传递至闪蒸区以生成闪蒸底部物料料流和富乙醇的蒸气料流,且至少一部分富乙醇的蒸气料流传递至真空汽提塔,向真空汽提塔提供至少一部分稀乙醇流出物料流。
5. 权利要求 4 的方法,其中富乙醇的蒸气料流包含 5-30wt% 的乙醇。
6. 权利要求 4 的方法,其中至少一部分闪蒸底部物料料流传递至生物反应器。
7. 权利要求 6 的方法,其中至少一部分闪蒸底部物料料流和至少一部分贫乙醇的底部物料料流返回生物反应器与培养液级分混合。
8. 权利要求 1 的方法,其中至少一部分脱水乙醇料流对真空汽提塔的底部物料进行加热。
9. 权利要求 1 的方法,其中一部分第二渗透物料流传递至厌氧消化器中用于甲烷生产。
10. 权利要求 1 的方法,其中乙醇流出物具有大于 3wt% 的乙醇,并且基本上全部顶部蒸气料流从汽提塔传递至第一蒸气渗透区,而不回流至汽提塔。
11. 权利要求 5 的方法,其中乙醇流出物含有浓度为 2.4-4wt% 的乙醇,并且 10-90vol% 的乙醇流出物传递至闪蒸塔,剩余部分作为培养液级分再循环到生物反应器。

12. 权利要求 7 的方法,其中贫乙醇的底部物料料流、闪蒸底部物料料流和培养液级分在混合室中结合并返回生物反应器。

乙醇回收方法和用于将合成气组分生物转化为液体产物的设备

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求享有 2008 年 2 月 25 日提交的美国专利申请 12/036,859 的权益和优先权。该申请全文引入作为参考。

发明领域

[0003] 本发明涉及 CO 以及 CO₂ 与 H₂ 的混合物向液体产物的生物转化,以及从该转化的流出物料流回收乙醇。

[0004] 详细描述

背景技术

[0005] 用作液体发动机燃料或用于与传统汽油或柴油发动机燃料配混的生物燃料生产正在世界范围内增加。这种生物燃料例如包括乙醇和正丁醇。生物燃料的一种主要驱动是它们通过发酵和生物加工技术衍生自可再生资源。通常,生物燃料由可易于发酵的碳水化合物如糖和淀粉制得。例如用于常规生物乙醇生产的两种主要农作物为甘蔗(巴西和其他热带国家)和玉米或玉蜀黍(美国和其他温带国家)。这些方法一般采用相对高浓度的可易于发酵的碳水化合物,使得得到的发酵液体很容易达到乙醇浓度至少 7%,常规地达到乙醇浓度大于 10%。

[0006] 由于与食品和饲料生产的竞争、耕地使用、水可用性和其他因素,提供可易发酵碳水化合物的农业原料的可得性受限。因此,木素纤维原料如林业残留物、种植园树木、稻草、禾草和其他农业残留物可变为生物燃料生产的可行性原料。然而,能使木素纤维材料提供植物和树木的机械支撑结构的木素纤维材料的非常不均匀性质使得它们本性上反抗生物转化。这些材料还主要含三种独立类别的组分作为结构单元:纤维素(C₆糖聚合物)、半纤维素(各种 C₅和 C₆糖聚合物)和木素(芳族和醚连接的杂聚合物)。例如破坏这些反抗结构以提供用于生物转化成乙醇的可发酵糖通常需要与化学/酶水解一起的预处理步骤。此外,常规酵母不能将 C₅糖发酵成乙醇,木素组分完全不可通过这种有机体发酵。通常木素占物料含量的 25-30%,以及木素纤维生物物料的化学能含量的 35-45%。由于所有这些原因,用于将木素纤维生物物料转化成乙醇的基于预处理/水解/发酵路线的方法例如本质上困难且通常为不经济的多步骤和多转化方法。

[0007] 可选择的技术路线为将木素纤维生物物料转化成合成气(也称作合成气体,主要为 CO、H₂和 CO₂与其他组分如 CH₄、N₂、NH₃、H₂S 和其他痕量气体的混合物),然后用厌氧微生物发酵此气体以生产生物燃料如乙醇、正丁醇或化学品如乙酸、丁酸等。此路线可本质上比预处理/水解/发酵路线更有效,这是由于气化步骤可以以良好效率(例如大于 75%)将所有组分转化成合成气,且厌氧微生物的一些品系可以以高效率(例如大于理论值的 90%)将合成气转化成乙醇、正丁醇或其他化学品。此外,合成气可由许多其他含碳原料如天然气、重整气、泥煤、石油焦、煤、固体废物和填埋气体制得,使得这为更通用的技术路线。

[0008] 然而,此技术路线要求合成气组分 CO 和 H₂ 有效且经济地溶于含水介质中并传递至将它们转化成所需产物的厌氧微生物。并需要非常大量的这些气体。例如,CO 或 H₂ 生成乙醇的理论方程式为:



[0011] 因此,对于每摩尔乙醇,6 摩尔相对不可溶的气体如 CO 或 H₂ 必须转移至含水介质。其他产物如乙酸和正丁醇具有类似的对于气体的大化学计量需要。此外,产生这些生物转化的厌氧微生物从这些生物转化中产生非常小的代谢能。因此,它们生长非常缓慢且通常在它们生活周期的非生长阶段期间继续转化以得到它们维持下去的代谢能。

[0012] 有很多装置和设备用于在发酵和废水处理应用中将气体转移至微生物。大部分的这些反应器或系统被配置为适合使用浮游生物形式的微生物,即,它们作为个体细胞存在于液体介质中。而且,为了得到高收率和生产率,生物反应器中需要高的细胞浓度,这需要一定形式的细胞再循环或保留。常规的,这通过使发酵培养液通过微孔或无孔薄膜过滤,返回细胞并除去多余物来实现。这些系统价格昂贵,需要大量的维护和膜清理来保持流量和其它性能参数。

[0013] 通过形成生物膜保留细胞非常好且通常为提高生物反应器中微生物密度的便宜途径。这要求具有大表面积的固体基质以使细胞集群并形成生物膜,所述生物膜包含在产生细胞的生物聚合物基质中的代谢细胞。喷淋床和一些流化床生物反应器使用生物膜将微生物细胞保留在固体表面上,同时通过流过固体基质提供液体中溶解的气体。它们经受非常大或不能提供足够的气体溶解速率。

[0014] 已有建议使用保留生物膜的生物反应器生产液体燃料。USSN11/781,717(2007 年 7 月 23 日提交)公开了使用生物反应器以在薄膜(优选中空纤维膜)上支撑微生物用于从合成气生产乙醇。USSN 11/833,864(2007 年 8 月 3 日提交)公开了使用生物反应器用于从合成气生产乙醇,其中使用保留在培养基上的微生物,所述培养基在发酵培养液中作为移动床进行循环。在这两个生物反应器中发酵培养液都以稀浓度保留来自微生物的乙醇。

[0015] 所有这些用于转化生物物料来源的合成气的系统都依靠在相对大体积的水成液中提供低浓度乙醇的发酵液。乙醇浓度一般低于 6%,大多数情况下低于 4%。结果来自发酵培养液的乙醇的实际回收需要能够从稀发酵培养液有效回收乙醇的分离系统。

[0016] 除了低乙醇浓度外,与任何生物过程相同,发酵液将含有其它溶解和不溶解的组分。这些组分包括细胞、蛋白质、盐、未发酵的可溶物和胶体材料。这些材料会在分离过程中增加杂质,从而对于有效且经济的乙醇回收增加更多的挑战。

[0017] US 6,899,743B2 和 US 6,755,975B2 公开了采用先全蒸发然后分凝从水中回收有机化合物如乙醇的方法。这些专利描述了浓度低至 1%的有机混合物的分离,但没有提供任何措施解决杂质或不溶性材料的问题。

[0018] 从生物物料实际生产乙醇需要有效地耦合四个不同的区域。首先是将生物物料转化为合成气的气化区,合成气定义为表示 CO 或 CO₂ 和 H₂ 的混合物中的至少一种。然后是发酵区,优选以生物反应器的形式,其接收合成气进料并将其传递至微生物,其将乙醇排入液体培养液。最后是分离区,其需要以高能效的方式从培养液回收乙醇。

[0019] 发明概述

[0020] 已经发现将生物反应器与采用真空蒸馏并继而进行蒸气相渗透的分离区进行耦合,能够有效并经济地从水性发酵培养液中分离低浓度的乙醇。具有在这样低浓度下的实际乙醇回收系统对于利用从生物物料中产生的合成气而言是必须的。生物物料提供了一个广泛的且可再生的资源以产生合成气,并最终生产乙醇。

[0021] 通常气化器会从木材、柳枝稷、玉米秸秆和其它废弃材料形式的生物物料中生产合成气。生物物料被干燥至大约 20%水分,并通过空气、富集的氧气或纯氧进行气化来产生合成气,其通常为 CO、H₂ 和 CO₂ 与其它组分例如 CH₄、N₂ 和其它痕量气体和杂质的混合物。CO 和 H₂/CO₂ 在生物反应器中被转化为乙醇。

[0022] 在本发明的一个形式中,含有 CO 或 CO₂ 和 H₂ 混合物的原料气在生物反应器中与微生物接触。微生物代谢原料气以生产乙醇浓度低于 6wt%的水性乙醇流出物。部分乙醇流出物作为培养液级分返回生物反应器。另一部分乙醇流出物作为稀乙醇料流传递至真空汽提塔的上部位置处。真空汽提塔将稀乙醇料流分离为贫乙醇的底部物料料流和含有至少 30wt%乙醇的顶部蒸气料流。至少一部分贫乙醇的底部物料料流和至少一部分培养液级分返回生物反应器。将顶部蒸气料流压缩到至少 2 个大气压以提供压缩的蒸气料流,其与真空汽提塔底部物料进行间接热交换来加热汽提塔并提供冷却的蒸气料流。冷却的蒸气料流与第一蒸气渗透单元中的全蒸发薄膜接触生产乙醇浓度至少 4wt%的第一渗透物料流和含有至少 90wt%乙醇的渗余物。至少一部分第一蒸气渗透物料流返回真空汽提塔。渗余物进入第二渗透单元并接触全蒸发薄膜,以生产含有至少 99.0wt%乙醇的脱水乙醇料流和第二渗透物料流。至少一部分第二渗透物料流返回真空汽提塔,并从脱水乙醇料流中回收乙醇产物。

[0023] 真空蒸馏塔和低乙醇浓度流出物的整合给工艺设置的操作和效率带来了很多好处。蒸馏塔能够从乙醇浓度低至 1%的发酵培养液中有效回收乙醇。由于适用于生物物料来源的原料气的厌氧细菌对乙醇的耐受程度低,因此非常需要从这种发酵培养液中有效回收乙醇的方法。这种分离设置成功地用于乙醇浓度低至 1-4%的发酵培养液中,从蒸馏塔产生了大于 30%、且高达 50%的乙醇塔顶馏出物。蒸馏塔的汽提作用与塔底物料液体的大体积一起通过防止薄膜受到细菌细胞和发酵培养液的其他非挥发性杂质的污染使得薄膜的污染问题被最小化,或消除了该问题。由于蒸馏是在真空下进行的,底部物料不需要导致形成有毒副产物的高温。因而,主要部分的底部物料可以直接返回生物反应器。这样返回使得可以保留水分以及可以摄入厌氧细菌在生物反应器中可以将其转化为更多乙醇的乙酸和/或丁酸。小部分塔底物料通过将乙酸盐和其它不溶物转化为甲烷的厌氧消化器清洗乙酸盐和其它不溶物。回收的甲烷气体可以提供过程能量的其它来源。例如,可以在气化步骤中使用甲烷作为能量来源。

[0024] 进一步的优点来自由于真空蒸馏塔的低操作温度和渗透单元中对乙醇顶部物料的下游处理而实现的有限数量的相变。在中等温度下操作真空蒸馏塔降低了常规塔中对于回流的需求,并使得蒸气-液体相变得以最小化。事实上,如果生物反应器流出物中的乙醇浓度超过 3wt%,则该方法即可操作而不需要任何蒸馏塔顶部物料的再循环。进一步的,由于没有相变,蒸气渗透单元得以高效运转。第一渗透单元以富水渗透物的形式为蒸馏塔提供蒸气。通过与真空塔底部物料热交换还回收与脱水乙醇产物汽化潜热相关的压缩能。

[0025] 本发明的另一个形式可以在生物反应器或生物反应器和真空蒸馏塔之间包含闪

蒸区。本发明所应用的低浓度乙醇料流使得闪蒸步骤特别有用。由于典型的平衡条件下醇浓度在蒸气相中比在液相中高 9-12 倍,因此闪蒸步骤可以提高分离效率。闪蒸步骤可以在含乙醇料流进入真空蒸馏塔前提供含乙醇料流的高效富集。闪蒸区对于稀乙醇料流中的较低浓度乙醇提供最好的效果。甚至培养液压力的小的减少也可获得有用的闪蒸比。

[0026] 闪蒸区的特定构置及其在生物反应器和回收系统中的特定整合可以采用多种形式。闪蒸区可以接受流向真空汽提塔以回收乙醇的所有发酵培养液或仅仅一部分发酵培养液。大多数生物反应器设置采用循环回路以在生物反应器周围循环发酵培养液,且闪蒸区可以提供部分培养液循环。闪蒸区的简单性也可以允许其作为纯化步骤的一部分使用,以将稀乙醇提供至真空汽提塔。为了操作,闪蒸区基本上只需要添加与汽化潜热相等的热量。该热量可以在闪蒸区中通过重沸器提供,以避免液体培养液过热。由于闪蒸区只需要低温热量输入,其中存在大量的机会进行有益的热输入和热交换。

[0027] 附图简述

[0028] 图 1 是表示本发明流程设置的示意图。

[0029] 图 2 是对图 1 的流程设置进行改变以包括闪蒸区的示意图。

[0030] 发明详述

[0031] 本发明可以用于任何生产含有稀浓度乙醇的水性料流的生物转化方法。CO 和 H₂/CO₂ 转化为乙酸、乙醇和其它产物的生物转化是众所周知的。例如,最近一书中, Das, A. 和 L. G. Ljungdahl 在 Electron Transport System in Acetogens 中、以及 Drake, H. L. 和 K. Kusel 在 Diverse Physiologic Potential of Acetogens 中简述了这些生物转化过程的生物化学途径和能量学,其分别见于 Biochemistry and Physiology of Anaerobic Bacteria, L. G. Ljungdahl 编辑, Springer (2003) 中的第 14 和 13 章。能够转化合成气组分:单独的或相互结合的或与其它常见合成气组分结合的 CO、H₂、CO₂ 的任何合适的微生物都可以使用。合适的微生物和 / 或生长条件可以包括以下文献中所公开的那些: 2006 年 5 月 25 日提交的美国专利申请系列 11/441, 392 号,标题为 " Indirect Or Direct Fermentation of Biomass to Fuel Alcohol " ,其中公开了一种具有 ATCC no. BAA-624 所有鉴定特征的微生物 *Clostridium carboxidivorans* 的生物纯培养物;以及 2006 年 8 月 31 日提交的美国专利申请系列 11/514, 385 号,标题为 " Isolation and Characterization of Novel Clostridial Species " ,其中公开了一种具有 ATCC No. BAA-622 所有鉴定特征的微生物 *Clostridium ragsdalei* 的生物纯培养物,上述文献在此全文引入作为参考。*Clostridium carboxidivorans* 可以用于例如将合成气发酵为乙醇和 / 或正丁醇。*Clostridium ragsdalei* 可以用于例如将合成气发酵为乙醇。其它合适的微生物包括具有 ATCC49587 (US-A-5, 173, 429) 以及 ATCC 55988 和 55989 (US-A-6, 136, 577) 的鉴定特征的能够生产乙醇和乙酸的 *Clostridium Ljungdahli* 菌株。所有上述引用在此全文引入作为参考。

[0032] 图 1 显示了本发明的工艺和设置的基本流程示意图。以示意图形式对本发明进行描述并不将本发明限制为在此显示的细节以及组件,其仅提供用于解释目的而非限制。

[0033] 任何形式的生物物料都可以提供合成气组分的来源用于本发明的生物反应器中。图 1 显示生物物料源 10 进入干燥器 12 中,干燥的生物物料 14 输送至气化器 16,在其中与通过管路 18 提供的氧气源接触。气化产生离开气化器的残余灰分 26 和经管路 20 运送的

粗制合成气料流。在经过管路 24 输送至生物反应器 28 形式的生物转化区之前,粗制合成气经过一系列热回收和气体清洁步骤 22。

[0034] 本发明可以在分离系统中整合很多适合的生物转化区。适合的生物转化区在生物反应器中将保留水性液体的储存器。水性液体,通常为发酵培养液,将含有浓度为 1-6wt%,以及更窄的 2-4wt% 范围的乙醇。特别适合的生物反应器在发酵培养液包围的基材上以生物膜形式保留微生物。这些基材包括如 USSN 11/833,864(提交日 2007 年 8 月 3 日)所述的游离漂浮介质,其内容在此引入作为参考。

[0035] 本发明特别适合使用微孔薄膜或无孔薄膜或具有相似性质的薄膜的生物反应器,所述薄膜传送(溶解)气体至液体中,从而将合成气中的组分直接传递至利用气体中的 CO 和 H₂ 并将其转化为乙醇和其它可溶性产物的细胞。这些薄膜兼作载体,发酵细胞在载体上生长为生物膜从而被保留在一个浓缩层中。用于这些应用的薄膜一般具有两种重要的几何形状——中空纤维和平板。其然后通过合适的组装和调配制成模件。这些模件在小的体积内具有非常高的孔表面积。结果是基本上以 100% 的溶解度和利用率进行的高效经济的合成气传递。

[0036] 在薄膜设置中,合成气通过薄膜从气体侧扩散至薄膜的液体侧,并进入其上保留的生物膜中。微生物将合成气转化为可溶性的目标产物。典型地使用容器来保留浸没于发酵培养液中的薄膜的液体侧。发酵培养液通过泵压、搅拌或相似的方式经过薄膜的液体侧,以除去所形成的乙醇和其它可溶性产物;产物通过各种合适的方法进行回收。USSN 11/781,717(提交日 2007 年 7 月 23 日)公开了这种生物反应器的应用,其内容在此引入作为参考。

[0037] 图 1 显示了加入生物反应器 28 作为薄膜型生物反应器的本发明的设置。管路 24 将含有 CO、H₂ 和 CO₂ 的原料气传送至原料气分配室 25,将原料气料流分配至多个管状薄膜元件 27 的管腔内。收集室 29 收集未反应的原料气组分中的废气,其经过管路 31 离开生物反应器 28。在生物转化过程中产生了过量的 CO₂,该气体能够扩散回去并稀释原料气中 CO 和 H₂ 的浓度,从而降低其传质速率。可以使用合适的系统来降低管路 31 的废气中的 CO₂ 浓度。

[0038] 罐 33 围绕在薄膜支撑的生物反应器中的管状薄膜元件 27 的外侧,并保留用于薄膜外表面上的生物膜层生长和维持的液体。该罐为含有维持微生物细胞活性所需的养分的液体提供温度和 pH 的控制方式。对罐中的液体进行搅拌以提供充足的混合,并且如果必要的话采用合适的气体进行喷射以维持合适的气体环境。

[0039] 在薄膜生物反应器设置中,原料气连续或间断地流向薄膜单元的气体室。原料气压力范围为 1-1000psia,优选 5-400psia,以及最优选 10-200psia。在较高气体压力下操作具有增加气体在液体中的溶解度、并潜在地增加气体传递和生物转化速率的优点。液相和气相间的差压按照以下方式进行调节:该方式使薄膜的完整性不被破坏(例如,不超过薄膜的崩裂强度),且维持需要的气-液界面相。因此,液体压力一般对应于与给出的原料气压力相同的范围。

[0040] 通过管路 30 从生物反应器 28 的罐 33 中将一部分发酵培养液撤出,以提供分离进入再循环培养液的乙醇流出物和用于回收乙醇产物的稀乙醇料流。该乙醇流出物可以从生物反应器设置的任何方便的位置撤出。乙醇流出物的撤出速率取决于特定的生物反应器设

置。

[0041] 大多数生物反应器设置包括一个培养液循环和再循环回路,接触微生物的培养液可以从中撤出以提供乙醇流出物。图 1 显示了由管路 30 以及管路 32 和 34 组成的再循环回路。泵 36 维持发酵培养液通过回路的循环。在生物反应器中的期望流动条件通常决定了再循环回路中的流动速率。例如在薄膜生物反应器中选择再循环速率,使得不存在明显的阻碍薄膜的向液侧附近传质的液体边界层,并且没有会严重限制薄膜表面上细胞附着和生物膜形成的过度剪切。液体在薄膜切线方向的表现线速度范围应当是 0.01-20cm/s,优选 0.05-5cm/s,以及最优选 0.2-1.0cm/s。

[0042] 部分乙醇流出物经管路 41 和 42 传送至真空汽提塔 38 作为稀乙醇料流,其剩余部分作为培养液级分经过再循环回路返回生物反应器。从再循环回路中撤出的稀乙醇料流的体积取决于发酵培养液中期望的乙醇浓度。乙醇必须从发酵培养液中移出,从而通过保持乙醇低于抑制微生物活性的浓度来维持微生物的代谢过程。相反,从培养液中回收乙醇的总效率随着更高的乙醇浓度而提高。因而,对发酵培养液中乙醇期望浓度的设定需要在较低乙醇浓度下的微生物和较高乙醇浓度下提高的乙醇回收效率之间做出平衡。根据微生物,通常设定乙醇浓度 2-4wt% 为最佳平衡点,典型地至少 10vol% 的乙醇流出物作为稀乙醇料流进入真空蒸馏塔。

[0043] 进入真空蒸馏塔前,稀乙醇料流可以在纯化区 40 中进行纯化去除生物材料和其它溶解的物质。纯化区可以使用任何合适的方法,例如过滤或超滤来回收这些材料。在纯化区滞留的微生物可以返回发酵罐。

[0044] 通常纯化区 40 向真空蒸馏塔 38 中提供液相料流。进入真空塔 38 前通过逐步降压使得至少一部分、优选全部液体蒸发。通过调压器(未显示)进行逐步降压。在优选的形式中,液体料流经过膨胀阀蒸发管路 42 中的全部液体。

[0045] 真空蒸馏塔将稀乙醇料流分离为顶部蒸气料流 44 和贫乙醇的底部物料料流 46。稀乙醇进入塔 38 的顶部阶段附近。通常真空蒸馏塔将在大约 200 托-500 托的压力下操作。塔的分离需求将随着进入的稀乙醇料流的乙醇浓度而变化。在较高乙醇浓度下真空塔通常提供至少 10 阶段分离。更加典型的,塔将具有大约 15 阶段分离,并会在 300-400 托的范围内操作。通常真空塔在顶部蒸气料流中提供至少 30wt% 的乙醇浓度,更普遍为至少 40wt%。在低浓度下,真空条件和分离阶段将允许塔在为约 80°C 的相对低的最高温度下操作。

[0046] 管路 42 中生物反应器流出物的乙醇浓度也会影响对蒸气料流 44 进行任何回流的需要。典型地对于管路 42 中乙醇浓度大于 3wt% 的情况,管路 44 中所需乙醇浓度可以获得而不进行蒸气料流 44 的任何再循环直接进入塔 38。对于管路 42 中较低的生物反应器流出物浓度,可以根据需要提供合适的冷凝和回流设备(未显示)以获得蒸气料流 44 中的所需乙醇浓度。

[0047] 真空塔 38 的顶部蒸气在通过管路 56 进入第一蒸气渗透单元 54 之前在压缩机 48 中压缩并通过管路 50 经过热交换器 52。顶部蒸气的压缩将其压力提高至 2-4 个大气压的范围。压缩的顶部蒸气经过热交换器 52 将其温度降低至大约 90-110°C。优选经压缩的蒸气的热交换给如图 1 所示的真空塔底部提供热量。

[0048] 第一蒸气渗透单元 54 具有高效亲水蒸气渗透薄膜,其将顶部蒸气分离为渗透物

料流和渗余物料流。虽然附图中示意性地给出了含有一个薄膜的渗透单元,但是各单元可以包括多个平行的或串联的薄膜。渗透薄膜可以是任何提供从水中分离乙醇的分离因素的合适的材料,且其基本上不溶于有机溶剂。合适的材料的例子公开于 US 2006/0117955A1,其内容引入作为参考。该参考' 955 描述了一种致密皮层非对称薄膜,其包含聚酰亚胺和其它选自聚乙烯吡咯烷酮、磺化聚醚醚酮及其混合物组成的组的聚合物,其在约 30 至约 200°C 的温度下具有至少 $1 \times 10^7 \text{ mol/m}^2 \text{ sPa}$ 的水蒸气渗透性。这些薄膜具有至少 50 的水/乙醇蒸气渗透选择性,且不溶于 C_1-C_6 醇和 C_1-C_6 羧酸。

[0049] 富水蒸气的料流通过薄膜的渗透产生了乙醇浓度范围为 3-6wt% 的渗透物料流 58 和乙醇浓度为 70-90wt% 的渗余物料流 60。渗透物料流作为蒸气返回,向真空塔中部提供回流。富集乙醇的渗余物为下一个渗透单元 62 提供进料。

[0050] 下一个蒸气渗透单元 62 同样具有高效亲水全蒸发薄膜,其将渗余物料流 60 分离为渗透物和渗余物料流。蒸气渗透单元 62 可以使用与渗透单元 54 相同的薄膜,或使用任何提供适于从水中分离乙醇的分离因素的材料薄膜,且基本上不溶于有机溶剂。在单元 62 中水蒸气的渗透对料流 60 进行脱水,以产生乙醇浓度范围大约 10-35wt% 的渗透物料流 63 和乙醇浓度至少 99wt% 的渗余物料流 66。

[0051] 渗透物料流 63 含有乙醇和水蒸气。热交换器 68 可以给管路 64 中的渗透物提供任何需要的冷却。典型的,热交换器 68 能够完全冷凝管路 64 返回真空塔 38 顶部的蒸气料流。可以提供合适的装置例如管路 64 中的泵(未显示)或管路 63 中的压缩机(未显示)以维持蒸气渗透单元 60 和真空塔 38 之间需要的压差。管路 64 经过管路 42 返回渗透物。在一些情况下(图 1 中未描述),可以在高于管路 42 携带的稀乙醇料流的位置处使用单独的管路将渗透物传递至塔。

[0052] 管路 66 回收脱水乙醇料流。该料流的全部或部分可以作为乙醇产物进行回收。

[0053] 可以回收来自管路 66 内容物的热用于真空塔 38 的底部。在真空塔的底部经管路 84 从管路 46 中取出液体进入再沸器回路进行广泛的热集成,其中再沸器回路中液体首先在换热器 69 中与管路 66 的渗余物、然后在换热器 52 中与管路 50 的顶部物料分别进行热交换。热交换器 72 为真空塔 38 提供任何最终的热输入调节。

[0054] 管路 74 从真空塔 38 中取出净底部物料。大部分净塔底部物料、典型地超过 90% 经过管路和混合室 78 返回培养液再循环回路。根据需要,经由管路 80 添加养分进料以补偿分离步骤中移出的水量并补充维持微生物活性所需的养分。室 78 在各种料流和组分在经由管路 18 返回罐 33 之前为它们提供任何混合。

[0055] 经由管路 82 移出小部分净底部物料作为清除料流。这些底部物料可以被送入甲烷消化器以将可溶性的、胶体的以及其它有机的废弃物转化为甲烷,用于能量回收并降低过程中的废物处理负担。

[0056] 已经发现在一些情况下使用闪蒸区提供乙醇进料的初步富集至真空蒸馏步骤可以改善分离效率。闪蒸提供的最佳益处是其中乙醇流出物中的乙醇浓度为 2.4wt% 或更高。随着闪蒸步骤和适当的热集成的添加,蒸气渗透单元的真空蒸馏和脱水步骤可以有效处理乙醇浓度低至 1.2wt% 的乙醇流出物。当乙醇流出物具有 2.4-4 的乙醇浓度范围时闪蒸步骤特别有效。闪蒸区通常产生含有 5-30wt% 乙醇的顶部蒸气料流。

[0057] 添加闪蒸区后,可以不需要纯化单元。含乙醇蒸气的闪蒸去除了基本上所有的生

物材料和稀乙醇料流中含有的其它溶解的和未溶解的物质。少量闪蒸塔底部物料料流可以根据需要进行净化以将溶解的和未溶解的物质维持在期望浓度。

[0058] 闪蒸区通过释放液体乙醇的压力产生富集较高挥发性乙醇组分的蒸气相进行初始的分离。通常该区包括膨胀阀或类似装置用于将乙醇流出物排放至容器如鼓或室中,其提供扩大的空间以使第一蒸气料流形成。闪蒸步骤可以在绝热或非绝热的条件下进行。

[0059] 在本发明的一个方面,可以使用外部的小型加热器为流入液体的闪蒸提供热量输入。这种设置通常包括流入的稀乙醇料流与闪蒸塔底部物料之间的第一热交换以回收热量并降低外部热量输入。

[0060] 在本发明的另一个形式中,在容器内对液体直接加热提供非绝热的闪蒸。在该形式中,加热的闪蒸容器中维持液面高于其中包含的加热盘管。对液体进行加热提供在低压下用于蒸发的焓,通过增加到容器的热量来控制蒸气液体分裂度。

[0061] 闪蒸步骤的热需求很大程度上取决于闪蒸区维持的闪蒸压力。为了避免对来自生物反应器的乙醇流出物的加热,闪蒸必须在非常低的压力下进行,通常低于 60 托。然而,减少设备所需尺寸和提供与下游真空塔的相容性倾向于使用较高的压力。将乙醇流出物加热至大约 65°C 将导致闪蒸步骤需要的压力直到大约 190 托,加热流出物至约 80°C 将提高压力至约 380 托。合适的交换器可以相对来自闪蒸区的经闪蒸液体提供对乙醇流出物的加热,以及提供任何需要的显热输入以补偿热交换中的损失。

[0062] 图 2 显示了添加有闪蒸区的本发明的设置。图 2 中所有相似的元件具有与图 1 相同的编号。

[0063] 如图 2 所示的闪蒸区包括闪蒸容器 83,其接收管路 41' 的稀乙醇料流而不将其流过纯化区,纯化区现在被取消了。管路 86 携带闪蒸容器底部物料通过交换器 81,其通过从底部物料料流 86 回收热量而提高稀乙醇料流的温度。管路 41' 的内容物接下来流经为闪蒸提供净热输入的加热器 85。对蒸气进行的闪蒸将任何残余的固体材料留在了液相中用于回收并经由管路 86 和室 78 返回生物反应器的再循环回路。在一些设置中通过与闪蒸塔底部物料料流的热交换来加热流入的稀乙醇料流可能是有利的。

[0064] 管路 88 将来自闪蒸的顶部蒸气传送至真空蒸馏塔 38。在该设置中,来自闪蒸容器 83 的蒸气与来自管路 64 的渗透物料流一起进入真空蒸馏塔 38 的顶部。

[0065] 实施例 1

[0066] 为了方便,在使用薄膜型生物反应器的算例上下文中对本发明进行了进一步的描述。该描述并不意味着将在此描述的分离过程限定为本实施例的特定设置或任何特定的生物反应器设置。在液体培养基中产生乙醇的任何生物反应器都可以与本发明的分离元件整合。

[0067] 为了建立典型合成气类型进料的转化水平,使用来自 Membrana (Charlotte, North Carolina) 的 Liqui-**Cel**[®] 薄膜接触器 **MiniModule**[®] 1x 5.5 作为薄膜支撑的生物反应器,用于将一氧化碳和氢气转化为乙醇。该薄膜模件包括 X50 的微孔疏水聚丙烯中空纤维,其具有 40% 的孔隙率和 0.04 μm 的孔径。纤维外径 300 μm,内径 220 μm。模件的活性薄膜表面区域为 0.18m²。将含有 40% CO、30% H₂ 和 30% CO₂ 的气体以 60std ml/min 和 2psig 的入口压力通入纤维管腔,残余气体以 1psig 的出口压力离开模件。薄膜模件连接到来自 New Brunswick Scientific (Edison, New Jersey) 的 3 升的 **BioFlo**[®] 110 发酵罐。将含有

如表 2 所示组成的发酵培养基从发酵罐中泵出,流经薄膜模件的壳侧并返回发酵罐。该再循环培养基的流速是 180ml/min,通过调整止回阀将薄膜模件出口处的压力维持在 5psig。发酵罐装有 2 升发酵培养基,以 100rpm 的转速进行搅拌并维持在 37℃。将发酵罐维持在无氧条件下。

[0068] 新鲜的发酵培养基含有表 1 和表 2(a)-(d) 所列出的组分。

[0069] 表 1 发酵培养基组成

[0070]

组分	数量 / 升
矿物溶液,见表 2(a)	25ml
痕量金属溶液,见表 2(b)	10ml
维生素溶液,见表 2(c)	10ml
酵母提取物	0.5g
用 NaOH 调节 pH	6.1
还原剂,见表 2(d)	2.5ml

[0071] 表 2(a) 矿物溶液

[0072]

组分	浓度 (g/L)
NaCl	80
NH ₄ Cl	100
KCl	10
KH ₂ PO ₄	10
MgSO ₄ · 7H ₂ O	20
CaCl ₂ · 2H ₂ O	4

[0073] 表 2(b) 痕量金属溶液

[0074]

组分	浓度(g/L)
氨三乙酸	2.0
用 KOH 调节 pH 至 6.0	
MnSO ₄ ·H ₂ O	1.0
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	0.8
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.2
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1.0
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.2
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.02
Na ₂ SeO ₄	0.1
Na ₂ WO ₄	0.2

[0075] 表 2(c) 维生素溶液

[0076]

组分	浓度 (mg/L)
维生素 B6 · HCl	10
维生素 B1 · HCl	5
维生素 B2	5
泛酸钙	5
硫辛酸	5
对氨基苯甲酸	5
烟酸	5
维生素 B12	5
巯基乙磺酸	5
维生素 H	2
叶酸	2

[0077] 表 2(d) 还原剂

[0078]

组分	浓度 (g/L)
半胱氨酸 (游离碱)	40
Na ₂ S · 9H ₂ O	40

[0079] 最初,生物反应器系统以分批方式进行操作,并接种 *Clostridium ragsdalei* ATCC No. BAA-622 的 200ml 活性培养物。在最初的 24 小时,通过添加 1N NaHCO₃ 将发酵 pH 控制在 pH 5.9 以利于细胞生长,然后不进行控制以使 pH 降低直至 pH 4.5 利于乙醇生产。在初始分批操作方式建立微生物细胞在薄膜表面上的附着后,将系统转为连续操作,连续抽出发酵培养液用于产物回收并补充新鲜培养基。在 20 天的连续操作后,乙醇浓度增加至 10g/L,培养液抽出速率为 20ml/hr。

[0080] 实施例 2

[0081] 将实施例 1 的转化率和流速放大来为算例提供输入值,算例阐述了稀乙醇料流在本方法的分离部分的分离。与图 1 所示的分离部分一致,乙醇浓度为 1wt% 的 1136kg/hr 乙醇流出物流过净化器,而剩余的 22710kg/hr 乙醇流出物进入再循环回路作为培养液级分返回生物反应器。

[0082] 来自净化器的稀乙醇在 76°C 温度下流入真空蒸馏塔上部。真空蒸馏塔提供 20 个分离阶段。乙醇浓度为 52.5wt% 的顶部蒸气以 25.1kg/hr 的速率在 73°C 的温度下从真空塔流出。将蒸气压缩至 1.6 大气压使得其温度升高至 177°C。

[0083] 蒸气在第一蒸气渗透单元中接触全蒸发薄膜之前,在真空塔再沸器回路进行冷却,将其温度降低至 104°C。乙醇浓度为 4.6wt% 的渗透物以 8.21kg/hr 的速率、103°C 的温度和 0.5 大气压的压力流回真空塔的中部。

[0084] 乙醇浓度 75.8wt% 的渗余物从第一渗透流至与第二蒸气渗透单元中的全蒸发薄膜接触,其流速为 16.9kg/hr、压力为 1.6 大气压、以及温度为 102°C。第二蒸气渗透单元产生 5.6kg/hr 的渗透物,其乙醇浓度为 28.3wt%,压力为 0.1 大气压。使用冷凝器将第二渗透物从 101°C 冷却至 32°C 成为液体。将冷凝液通过在 0.5 大气压下排出全部冷凝的渗透物的泵,与来自净化器的稀乙醇一起进入真空塔顶部。乙醇浓度为 99.43wt% 乙醇的产物渗余物从第二蒸气渗透单元以 11.3kg/hr 的速率流出,用于回收作为乙醇产物。

[0085] 产物渗余物还为真空塔的再沸器回路提供热量。再沸器回路在 81.5°C 的温度下接收 9410kg/hr 的总塔底物料,并将其首先与产物渗余物进行热交换,然后与来自塔的压缩蒸气料流进行热交换。加热后的底部物料在 81.5°C 的温度下重新进入塔中。

[0086] 净底部物料以 0.013wt% 的乙醇浓度离开真空塔。1011kg/hr 净塔底部物料流回生物反应器与再循环培养液级分混合。另外的 112kg/hr 净底部物料作为清洁剂离开系统。

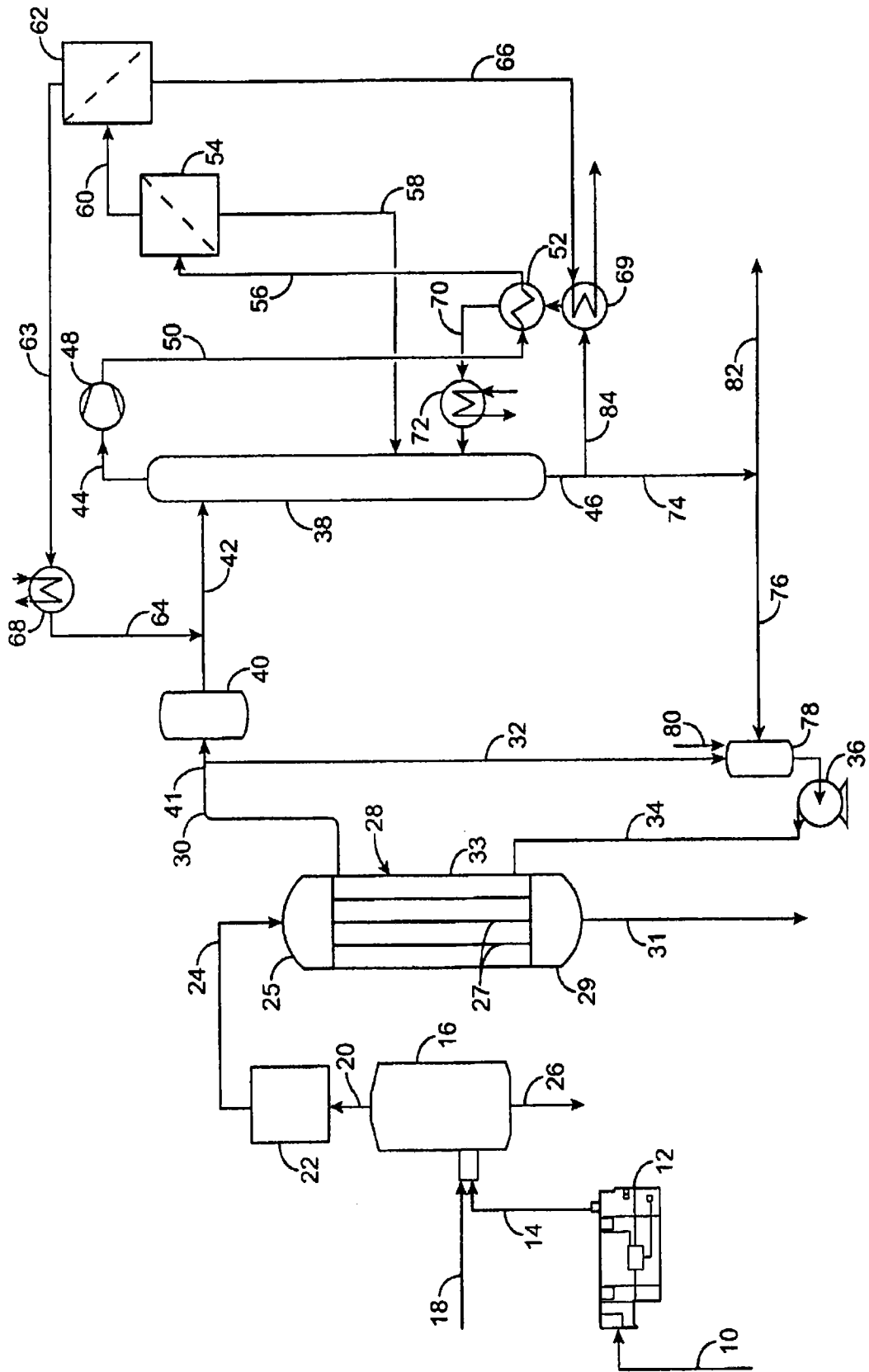


图 1

