

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種從某些工業程序之廢氣流製造產物、材料、中間產物、與如有機酸、單一細胞蛋白質("SCP")、氫、醇、與有機酸鹽等物之方法、程序、微生物、與裝置，尤其關於一種於厭氣條件下使用連續氣體基質發酵以達成此轉換之程序。

製造有機酸、醇、氫與有機酸鹽之傳統步驟為石油衍生儲料之化學合成。石油快速上揚的成本使得利用更新或廢棄材料作為儲料之發酵程序所製造的這些有價值商品已產生相當大的利潤。為發酵所得副產物之單一細胞蛋白質可用作動物飼料。

對於傳統工業程序所產生之大量空氣污染物與溫室氣體亦有著日益急迫之關切。環境保護機構近來評估，工業界每年排放超過六百萬公噸之一氧化碳與將近四百萬公噸之氫氣。一本質部分之此廢棄一氧化碳與氫氣為碳黑製造與煤焦生產之結果，大致上為2.6百萬公噸之CO與0.5百萬公噸之H₂。大量的一氧化碳或氫氣亦可由氫工業(1991年有125,144公噸之CO)、煉油(每一千桶8公噸)、製鋼(每製得一公噸鋼有152磅)、與硫酸製漿(每噸木漿286磅)產生。在1991年，己二酸工業產生40,773公噸之一氧化碳，其作為燃料價值燃燒掉或驟燃掉。在很多情形下，這些氣體被直接排放至大氣中，對環境造成重大的污染負擔。

典型上，工業產物製造所帶來之廢氣於低壓與低溫下釋放。現今之技術無法利用此種條件下之這些稀釋氣體。採用現存之技術從這些廢物流中分離與回收氫氣或一氧化碳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (2)

相當昂貴且不實際。

鑑前所述，對於利用上述廢氣並以石油衍生儲料之化學合成外之方法製得產物、材料、中間產物、及如有機酸、醇、氫、與有機酸鹽等物方面，有其成本效益與實用方法、微生物與設備上之需求。

發明概述

根據本發明，從工業程序之廢棄一氧化碳、氫及/或二氧化碳製造產物、材料、中間產物、與如有機酸、醇、氫、單一細胞蛋白質及/或有機酸鹽等物，藉以降低污染，同時節省能源與化學儲料。

根據本發明之一舉例方法，將稀釋氣體中之所欲成分引入含一或多種厭氣菌培養菌株之生物反應器中，該菌以一直接之途徑利用該廢氣成分，而產生所欲之化合物。於分離器中利用一適合所製得化合物之回收方法從水相中回收該化合物。回收方法之實例包括萃取、蒸餾、或其組合、或其它有效的回收方法。將細菌由水相中移出並回流，以避免毒性並維持高細胞濃度，因此使反應速率答最大。若有必要，以離心、膜超濾或其他技術達成細胞分離。

本發明之主要目的在於提供一種從一氧化碳、氫及/或二氧化碳製造產物、中間產物、材料、與如有機酸、氫、單一細胞蛋白質、醇及/或有機酸鹽等物之方法及/或微生物。

本發明之另一目的在於提供從如煉油、碳黑、煤焦、氫、與甲醇製造等工業程序之廢氣流製造有機酸、醇、氫、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

在本發明之發展中，已單離出新的厭氣菌菌株，其以高效率使此轉化作用。此外，對某些菌株發酵條件之修飾會導致產生乙醇而非醋酸。從廢氣形成產物時必須列入考慮之變數視所使用之特殊微生物而定，包括營養組成與濃度、介質、壓力、溫度、氣體流率、液體流率、反應pH值、攪動速率(若使用連續式攪拌槽反應器)、接種度、避免抑制之最大基質(引入氣體)濃度、與避免抑制之最大產物濃度。

根據本發明如圖式中圖1所示之一示範實例，轉化程序中之第一步驟為厭氣菌營養基(10)之製備。營養基之內容物根據所用厭氣菌型式與所欲產物而有所不同。將營養基穩定進給至一發酵槽反應器(12)，其包含一或多個容器及/或塔，其型式包括連續攪拌式(CSTR)、固定床式(ICR)、滴流床式(TBR)、氣泡管式、氣提式發酵槽，或其它適合之發酵反應器。在生物反應器(12)中置有該氣體轉化程序中所用之厭氣菌之單純或混合培養物。就CSTR、TBR、氣泡管式與氣提式發酵槽而言，這些細菌分散在整個反應器液相中而生存，但就ICR而言，細菌黏著至內部之堆疊介質。此堆疊介質必須提供最大的表面積、高質傳速率、低壓滴降、甚至氣體與液體分佈、且必須使栓塞、堵塞、結巢與穿出壁道之情形減至最小。此種介質材料之實例有陶磁伯爾鞍(ceramic Berl saddle)、拉西環(Raschig ring)或其它高效堆疊物。

將廢氣(14)連續引入生物反應器(12)中。該氣體被留置於

五、發明說明 (7)

生物反應器(12)中一段使程序效率最大之時間。然後釋放出含鈍性物與未反應基質氣體之排放氣體(16)。該液體流出物(18)通過一離心、中空纖維膜或其它過濾裝置(20)，以分離出夾帶之微生物。使這些微生物(22)回到生物反應器(12)中，以維持高細胞濃度，而得致較快之反應速率(細胞回收)。

本程序之下一步驟為將所欲之生物法製得產物從滲透物或離心物(24)中分離。在圖1所示之實施例中，使滲透物或離心物(24)通至一萃取室(26)，於此處與一溶劑(28)接觸。該溶劑(28)應具有所欲最終產物之高分佈係數、高回收因子、對人類低毒性、對細菌低毒性、與水不互溶、適度之高沸點，且不與生物反應器成分形成乳化物。溶劑與水相間溶質之分佈將決定熱力學之可施行性與所需移出最終產物之溶劑量。典型之溶劑包括適當溶劑中之二級與三級胺、適當共溶劑中之磷酸三丁基酯、乙酸乙酯、三辛基膦氧化物與相關化合物、長鏈醇、己烷、環己烷、氯仿、與四氯乙烯。

水相(30)中之營養與物質通回至生物反應器(12)中，而溶劑/酸/水溶液(32)通至一蒸餾管柱(34)，於此處加熱至一足以將溶劑(28)與酸和水(36)分離之溫度。該溶劑(28)由蒸餾管柱(34)經過一冷卻室(38)以使溫度降至最適於萃取之溫度，然後回到萃取室(26)再使用。該酸和水溶液(36)通至一終端蒸餾管柱(40)，所欲之最終產物(42)於此處與水分離並移出。水(44)則循環以為營養製備所用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (8)

圖2顯示由廢氣(48)製造道路除冰醋酸鈣鎂(CMA)(46)之程序。該程序與圖1透過溶劑萃取之醋酸程序相同。亦即，於連續發酵中使用相同的有機體、營養與程序條件，包括反應槽。類似地，在該程序中亦同樣使用中空纖維膜、離心、或其它過濾裝置。最後，進行萃取室中醋酸之萃取，接著無酸介質之回收。

萃取後，產生CMA之方法與圖1中之醋酸製程大不相同。在該CMA程序中，含醋酸與少量水之溶劑(50)被送至反應器(52)中以爲CMA生產所用。溶劑流中之水含量視用於醋酸萃取中之溶劑而定。適當共溶劑中之二級與三級胺、適當共溶劑中之磷酸三丁基酯、乙酸乙酯、三辛基磷氧化物與相關化合物、長鏈醇、己烷、環己烷、氯仿、與四氯乙烯等溶劑再度可用，而效用不同。CMA之反應槽(52)最適合者爲連續式攪拌槽反應器(CSTR)，雖然可用其它反應器系統。於水中之白雲石灰(dolomitic lime)與氧化鎂混合物(54)被加至含醋酸與水之溶劑中。反應於水溶液中於飽和程度或低於飽和程度下發生，以製得CMA。

然後將CMA、水與溶劑(56)送至一靜置澄清裝置(58)，以將水相與溶劑相分離。使溶劑相(60)回到萃取室以循環。該CMA/水(62)被送去乾燥/顆粒化(64)以製得顆粒化之CMA產物。

可以苛性鉀鹼(或氧化鉀)代替白雲石灰而製得另種產物醋酸鉀(KA)。因KA係以50個百分比之水溶液製得，不需乾燥與顆粒化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

圖3顯示由廢氣製造乙醇之程序。如圖1中者，將廢氣(66)與營養(68)進給至一包含微生物培養物之反應器(70)。該反應器可為前述圖1中所述各式中之任一者。用於乙醇生產程序中之有機體必須可產生乙醇，而非乙酸/乙酸乙酯。一般而言，需要4.0-5.5之低發酵pH值，並配合營養上之限制。於降低pH下可運作之前述所列細菌可用於此乙醇之製造程序中。

將廢氣連同所需營養進給至可製得乙醇之包含微生物培養物之反應器中。以如圖1中之類似方式製得乙醇作為產物。細胞回流(72)可用以增加反應器中之細胞濃度，但此操作對該程序之工作而言並非必要。來自細胞回流裝置之介質中包含稀釋乙醇之滲透物(74)被送去蒸餾(76)，水(78)與乙醇(80)於此處分離。95個百分比之乙醇離開蒸餾管柱之頂端，而水(用過的介質)離開管柱之底部。用過的介質被送回反應器作為水回流。該95個百分比之乙醇被送至一分子篩系統(82)以製得無水乙醇(84)。

因此根據本發明，現在可利用氣體基質發酵產生有價值之有機酸、醇、或有機酸鹽，不但降低了有價值化學儲料之消耗，又從很多工業之廢氣流中移除了有害之大氣污染物。前述以生物方式衍生這些化學品之方法係根據糖的發酵。

在前述方法中，較佳者為於高於1大氣壓下進行之方法。較佳於至高達30大氣壓下進行，更佳至高達20大氣壓下而最佳至高達15大氣壓下進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

以下之特殊實例用以說明但非限制本發明。除非另有指明，否則說明書中與申請專利範圍中之所有份數與百分比均根據體積而言。

實例 1

由碳黑廢氣產製醋酸

此實例係關於用以將與碳黑製造之火爐所排放者相符之廢氣組成物轉化為醋酸之方法。該廢氣之組成為約13個百分比之一氧化碳、14個百分比之氫與5個百分比之二氧化碳，而剩餘之68個百分比大多為氮和微量之氧與硫化合物。該等廢氣之得致係因氣體或油與不足之空氣部分氧化而形成非晶碳之結果，每磅元素碳產生約1.2磅之一氧化碳。這些廢氣形成一系列空氣污染問題，亦代表著目前無法回收有價值之化學儲料資源。

在本方法之發展上，研究兩種不同的由碳黑廢氣產製醋酸之途徑。直接途徑為使CO與H₂O或H₂與CO₂分別根據式(1)與(2)直接轉化為醋酸。非直接途徑涉及使CO與H₂O利用水氣偏移反應轉化為H₂與CO₂，然後由H₂與CO₂製得醋酸。發現此非直接途徑之技術利用較不具效率。

所測試之醋酸原摘錄於表1中。在這些直接由CO製得醋酸細菌中，醋酸菌屬之*A. kivui*與該新單離之菌株梭狀芽胞桿菌屬之*C. ljungdahlii* ERI2顯示出極優的CO與H₂利用率。進一步之實驗係利用此兩種厭氣菌而進行。

同時利用一氧化碳和氫之細菌有明顯之優點。此會提供最有效之廢氣利用，並移除最大量之大氣污染物。

五、發明說明 (13)

H ₃ BO ₃	300 毫克
CoCl ₂ *6H ₂ O	200 毫克
CuCl ₂ *H ₂ O	10 毫克
NiCl ₂ *6H ₂ O	20 毫克
NaMoO ₄ *2H ₂ O	30 毫克
Na ₂ SeO ₃	10 毫克
蒸餾水	1000 毫升
5. 10.0 毫升維生素 B	
鹽酸吡哆醛	10 毫克
核黃素	50 毫克
硫胺素	50 毫克
菸鹼酸	50 毫克
Ca-D-泛酸鹽	50 毫克
硫辛酸	60 毫克
P-胺基苯甲酸	50 毫克
葉酸	20 毫克
生物素	20 毫克
維生素 B ₁₂	50 毫克
蒸餾水	1000 毫升
6. 0.5 克半胱胺酸 HCl	
7. 0.06 克 CaCl ₂ · 2H ₂ O	
8. 2.0 克 NaHCO ₃	
9. 1.0 毫升重氮樹脂酚 (Resazurin)(0.01%)	
10. 920.0 毫升蒸餾水	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

使用醋酸菌屬之 *A. kivui* 時，將營養基溶液之 pH 調至 6.6，而使用新菌株梭狀芽胞桿菌屬之 *C. ljungdahlii* ERI-2 時，將 pH 調至 4.9。於較低 pH 下操作之能力為醋酸回收中之一優點。然後以 20% CO₂ 與 80% N₂ 氣氛噴灑該溶液 20 分鐘，然後於厭氣下轉移並高溫滅菌 15 分鐘。

同時以連續攪拌式反應器 (CSTR) 與固定床式反應器 (ICR) 進行數個實驗。所得結果例示於以下資料中。

使用醋酸菌屬之 *A. kivui* 與梭狀芽胞桿菌屬之 *C. ljungdahlii* ERI-2 菌之 CSTR 實驗

以 CSTR 及梭狀芽胞桿菌屬之厭氣菌 *C. ljungdahlii* ERI-2 與醋酸菌屬之 *A. kivui* 所進行之工作檯規模操作包含紐布蘭斯維克科學公司 (New Brunswick Scientific) 之 BioFlo IIC 發酵槽、細胞回收用之中空纖維膜單元、及萃取與蒸餾管柱。營養基混合物以每分鐘 3.2 立方公分之速率進給至該生物反應器。該反應器之容量為 2.5 升，於其內維持 1.5 升之固定流體高度。在大約每分鐘 500 立方公分之氣體引入速率下，以至高達每分鐘 1000 轉之可變攪拌速度攪動該流體。該氣體進給因細菌吸入而變，其反過來為細胞密度之函數。

來自生物反應器之液體以每分鐘 55 至 70 毫升之速率通過中空纖維膜。從該中空纖維膜中以每分鐘 1.5 毫升之速率收集滲透物。此滲透物之分析指出此階段之醋酸/醋酸酯濃度在超過每升 20 克之範圍。於 4.9 之 pH 下操作，利用梭狀芽胞桿菌屬之 *C. ljungdahlii* ERI-2 形成 42 個百分比之酸形式之產物。就醋酸菌屬之 *A. kivui* 而言，酸產率僅 1.4 個百分比

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

。兩細菌不同次實驗之結果，包括轉化率與產率，摘錄於表2與3中。

使用細菌菌株梭狀芽胞桿菌屬之 *C. ljungdahlii* ERI-2之ICR實驗

於醋酸製程中亦測試固定床式反應器(ICR)，其包含填充有纖維以支撐細胞之外徑2吋、高24吋玻璃管，以及作為固定介質之 Enkamat 7020。以梭狀芽胞桿菌屬之 *C. ljungdahlii* ERI-2作為醋酸原厭氣菌，於20分鐘之氣體滯留時間下有100個百分比之一氧化碳與79個百分比之氫被轉化。在移出液體中之醋酸濃度大約每升6.0克。UCR研究之結果摘錄於表4中。

ICR在工業規模上有其某種親和力，其操作反應器之能源消耗大幅降低。填充材料、溶液相與壓力之適度選擇可得致接近CSTR之產製結果。

酸回收

測試各種用以由滲透物中回收醋酸之溶劑，結果摘錄於表5中。三丁基磷酸酯已知為具有高分佈係數與高沸點者。來自細胞分離器之溶劑與滲透物於一兩階段萃取程序中混合。另外，亦可使用萃取管柱。將滲透物引入3升角錐瓶中，於此與進入之溶劑混合。1份溶劑對1份滲透物之比例功效良好，並得到高回收率。使合併之流體通過混合器在一4升之沉淨室，溶劑/醋酸混合物於此處與水及營養基分離成為一較低密度相。在沉淨槽中使用約15分鐘之滯留時間。萃取該較低密度相，並進給至一蒸餾瓶。將該殘餘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (16)

物由第一沉淨器通至第二混合器，其於此處與溶劑再度接觸，然後被移至第二沉淨室。此可得更完全之醋酸萃取；利用三丁基磷酸酯之酸回收由82個百分比增加至大於96個百分比。使來自此沉淨器之溶劑/醋酸混合物回到該第一混合器，而使水殘餘物與有機物通回至該生物反應器。

該蒸餾單元為具沸騰泡沫之5升瓶。一般帶有迴流之蒸餾管柱可用於完全之酸回收。因三丁基磷酸酯之高沸點，幾乎以一步驟達成完全之回收。將該溶劑/醋酸混合加熱至120°C，於冷凝管圈中上方收集醋酸。在此單一階段系統中，達到70個百分比之蒸餾係數。

同時測試溶劑混合物，而混合溶劑之分佈係數摘錄於表6中。

實例2

由碳黑廢氣產製醋酸於較高壓力下

細胞反應中之質傳可藉由於增壓下操作系統而進一步改進。進行簡單的批式實驗以測試此系統之動力狀態。發現反應速率對壓力以線性比例增加，而在有效滯留時間上相對減少。另一於增壓下操作之優點為反應器體積可以線係方式降低，亦即在10個大氣壓力下之操作需要之反應器體積為在1個大氣壓力下操作之反應器之十分之一。圖5與6分別顯示隨壓力之增加下細胞密度與醋酸濃度之增加。此醋酸濃度遠超過大氣壓力下典型批式反應器之分批濃度。

實例3

用界面活性劑由碳黑廢氣產製醋酸

五、發明說明 (17)

藉由界面活性劑之使用亦可增加質傳。表7表示出於梭狀芽胞桿菌屬之*C. ljungdahlii* ERI-2上、不同市售界面活性劑存在下所進行之二氧化碳吸收(uptake)測試。在每一種情況下，100(個百分比)之控制值代表於批式發酵中之CO吸收，而該相同值代表界面活性劑存在下批式發酵之控制百分比。

表1

醋酸原菌之CO、H₂與CO₂轉化測試細菌途徑同時消耗CO與H₂

直接途徑

消化鏈球菌屬之*P. productus* 否真菌屬之*E. limosum* 否醋酸菌屬之*A. noterae* 否梭狀芽胞桿菌屬之*C. aceticum* 否梭狀芽胞桿菌屬之*C. thermoaceticum* 否*S. sphaeroides* 否醋酸菌屬之*A. woodii* 是醋酸菌屬之*A. kivui* 是梭狀芽胞桿菌屬之*C. ljungdahlii* ERI-2 是

間接途徑

紅假單胞菌屬之*R. gelatinosa* 否紫螺旋菌屬之*R. rubrum* 否

五、發明說明 (18)

表2. 具細胞回流CSTR中之ERI2實驗摘錄

氣體滯留時間 (min)	液體稀釋率 (hr ⁻¹)	攪拌速率 (rpm)	氣體轉化百分比		乾細胞重量濃度 (g/L)	產物濃度			
			CO	H ₂		HAC (g/L)	ETOH (g/L)	比生產力 (g/L hr) (g/g hr)	
9.30	0.056	750	80.75	74.5	2.3	9.7	0.07	0.43	0.18
9.28	0.055	750	82.1	72.0	3.32	9.56	0.094	0.52	0.16
6.14	0.061	750	73.6	46.5	4.11	12.78	0.125	0.78	0.19
6.4	0.08	750	74.8	49.6	5.02	12.98	0.125	1.05	0.19
4.74	0.087	750	68.5	37.2	4.79	12.38	0.125	1.08	0.23
4.91	0.10	750	68.8	50.2	4.53	10.73	0.05	1.08	0.24
4.05	0.102	750	65.5	58.1	5.27	11.49	0.076	1.17	0.22
3.98	0.103	900	74.3	67.9	6.17	12.73	0.1	1.31	0.21
2.89	0.117	900	66.1	33.9	5.91	11.69	0.04	1.38	0.23
3.28	0.105	1000	74.6	51.3	7.30	12.83	0.13	1.35	0.18
3.22	0.125	1000	73.1	54.0	10.25	13.57	0.08	1.71	0.17
2.65	0.13	1000	68.9	44.0	11.0	14.63	0.12	1.90	0.17
2.3	0.134	1000	66.0	38.7	11.1	20.59	0.113	2.77	0.25
2.7	0.11	1000	72.7	67.7	8.37	25.62	0.27	2.88	0.34
2.4	0.11	1000	68.6	63.3	9.88	25.82	0.36	2.95	0.30
2.55	0.122	1000	72.1	67.4	9.82	25.62	0.72	3.12	0.32
3.0	0.13	1000	76.6	73.3	12.4	22.33	0.52	2.90	0.23

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

表3. 具細胞回流CSTR中之A. kivui實驗摘錄

氣體滯 留時間 (min)	液體 稀釋率 (hr ⁻¹)	攪拌 速率 (rpm)	氣體轉化 百分比		乾燥細胞 重量濃度 (g/L)	產物 濃度 (g/L)	比生產力	
			CO	H ₂			(g/L hr)	(g/g hr)
5.0	0.058	750	67.8	44.2	4.00	16.15	0.96	0.24
4.4	0.958	750	65.7	38.5	4.8	16.63	0.94	0.19
4.3	0.058	900	71.3	40.7	4.5	17.03	0.99	0.21
3.72	0.058	900	69.0	37.3	5.14	19.16	1.13	0.22
3.72	0.076	900	70.3	41.1	5.28	16.17	1.21	0.23
3.2	0.076	900	66.4	41.4	5.71	16.85	1.23	0.23
2.8	0.076	900	61.5	29.1	5.00	16.16	1.22	0.23
2.8	0.076	1000	69.5	36.3	5.8	18.58	1.62	0.29
2.8	0.11	1000	70.2	41.6	5.9	18.4	1.84	0.36
2.2	0.11	1000	64.0	28.0	7.2	16.5	2.1	0.3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

表4. 具ERI2之纖維ICR效能

液體稀釋率 (hr)	氣體滯留時間 (min)	H ₂ 轉化 (%)	CD轉化 (%)	細胞濃度 (g/L)	產物濃度	
					HAC (g/L)	ETOH (g/L)
0.23	4.83	38.62	54.66	.125	3.221	.778
	7.41	49.15	70.87	.120	2.690	.620
	11.66	51.31	80.61	.067		
	13.61	56.87	83.93	.064	2.099	.201
0.17	6.39	48.15	73.27	.161	3.382	1.365
	11.21	68.96	92.82	.143	3.189	.495
	55.44	83.13	98.27	.112	.813	.058
0.12	6.26	43.89	70.76	.094	3.864	1.689
0.09	7.87	42.40	79.72	.095	4.423	2.733
	19.82	59.63	92.92	.102		
0.03	22.14	55.01	94.21	.071	4.878	2.631
	29.00	78.60	100	.018	5.604	2.748
	60.48	83.33	100			

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (21)

表 5. 醋酸分佈係數研究

溶劑	平衡水溶液	
	醋酸濃度, g/L	醋酸分佈係數
己烷	6.559	0.0
癸烷	5.968	0.08
氯仿	5.128	0.09
煤油	4.648	0.11
十六烷	5.866	0.13
十二烷	4.654	0.13
醋酸十二烷酯	5.787	0.15
磷酸二丁酯	4.615	0.18
油醇	5.114	0.28
三辛基胺	3.785	0.31
十一烷醇	4.528	0.40
乙酸乙酯	4.550	0.41
丁酸乙酯	4.665	0.42
己醇	3.890	0.42
辛醇	4.358	0.45
壬醇	3.470	0.55
2-乙基-1-己醇	3.308	0.77
3-甲基環己醇	2.110	1.26
環己酮	2.702	1.66
磷酸三丁基酯	1.657	2.38

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (22)

表6. 混合溶劑分佈係數

<u>混合溶劑</u>	<u>分佈係數</u>	<u>增加百分比</u>
油醇 (10cc)	0.17	
油醇 (10cc)+Cyc(1cc)	0.31	72
油醇 (10cc)+TBP(1cc)	0.29	61
油醇 (10cc)+Cyc(2cc)	0.45	150
油醇 (10cc)+TBP(2cc)	0.42	133
油醇 (10cc)+Cyc(3cc)	0.36	100
油醇 (10cc)+TBP(3cc)	0.42	133
油醇 (10cc)+Cyc(4cc)	0.35	94
油醇 (10cc)+TBP(4cc)	0.40	122
油醇 (10cc)+Cyc(6cc)	0.52	188
油醇 (10cc)+TBP(6cc)	0.63	261
油醇 (10cc)+Cyc(7cc)	0.69	283
油醇 (10cc)+TBP(7cc)	0.74	311

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (23)

表7. 界面活性劑存在下ERI2之CO消耗

	控制組*	具界面活性劑
DNAP (0.1%, v/v)	100	0
Nondiet P-40 (0.1%, v/v)	100	0
Tergitol NP-10 (0.1%, v/v)	100	0
Tergitol Min Foam 1X (0.1%, v/v)	100	0
Tergitol TMN-10 (0.1%, v/v)	100	0
Triton X-15 (0.1%, v/v)	100	0
Triton X-100 (0.1%, v/v)	100	0
Triton X-114 (0.1%, v/v)	100	0
Triton N-101 (0.1%, v/v)	100	5.83
Triton X-405 (0.1%, v/v)	100	7.82
Tergitol 8 (0.1%, v/v)	100	12.15
Triton N-42 (0.1%, v/v)	100	42.90
Witconol NS-500K (0.01%, w/v)	100	79.08
Tween 85 (0.1%, v/v)	100	82.16
Witconol H-33 (0.1%, v/v)	100	90.12
Witconol 6903 (0.1%, v/v)	100	92.39
Tween 80 (0.1%, v/v)	100	97.15
Arlacel 83 (0.1%, v/v)	100	97.43
Span 80 (0.1%, v/v)	100	99.12
Tyloxapol (0.1%, v/v)	100	104.86
Witconol 5906 (0.1%, v/v)	100	108.42
Span 85 (0.1%, v/v)	100	124.85
W-1 (0.001, w/v) 第一次	100	105.89
第二次除氣	100	0
Brij 96 (0.004%, w/v) 第一次	100	107.98
第二次除氣	100	0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (24)

實例 4

由碳黑廢氣產製 CMA

含約 14 個百分比之 CO、17 個百分比之 H₂ 與 4 個百分比之 CO₂ 之碳黑廢氣於 N₂ 中作為主成分，其被噴灑入 160 升之維持於 6 atm、37°C 下且包含梭狀芽胞桿菌屬之 Clostridium ljungdahlii 單離 ERI2 ATCC 寄存 55380 之連續攪拌式反應器中。該等廢氣之得致係因碳氫化合物與不足之空氣部分氧化而形成非晶碳之結果，每磅元素碳產生約 1.2 磅之一氧化碳。這些廢氣形成一系列空氣污染問題，亦代表著目前無法回收有價值之化學儲料資源。其氣體滯留時間(定義為標準狀況下反應器體積對氣體流率之比率)維持於 0.52 分鐘。使含水、鹼性鹽、維生素 B、氮源與硫化物源之水溶性液體介質以 1.05 hr⁻¹ 之液體稀釋速率(定義為液體流率對反應器體積之比率)進給至該反應器。此反應器中之攪拌速率為 322 rpm，溫度為 37°C，而操作 pH 為 5.03。在這些條件下，CO 之轉化為 83 個百分比，而 H₂ 之轉化為 54 個百分比。使用一中空纖維膜細胞回收單元以維持反應器內 10.5 克/升之細胞濃度。來自包含 13.2 克/升醋酸/醋酸酯之反應器之稀釋醋酸/醋酸酯產物流被送至三階段逆流萃取裝置，於此處以溶劑萃取。溶劑對進料之比例為 1 比 4。醋酸/醋酸酯產物流中之醋酸為 3.7 克/升。離開萃取器之溶劑中之醋酸濃度為 16.7 克/升。萃取而來之水(介質)被送回發酵器作為回流。

將白雲石灰/MgO 直接加入溶劑相之醋酸中以形成 CMA

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (25)

。反應後，將飽和之CMA溶液送去乾燥與顆粒化，每磅醋酸形成1.15 lb含3/7之 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 莫耳比之CMA。]

實例5

由碳黑廢氣產製醋酸

將於 N_2 中含約14個百分比之 CO 、17個百分比之 H_2 與4個百分比之 CO_2 之碳黑廢氣噴灑入144升之於1.58 atm、37°C下操作且包含梭狀芽胞桿菌屬之*Clostridium Ijungdahlii*單離ERI2 ATCC寄存55380之滴流床式反應器中。滴流床式反應器係以如拉西環或伯爾鞍之市售填充物填充之管柱，其中液體與氣體因流經管柱而互相接觸。在此實例中，液體與氣體均以共流之方式由管柱頂部進入，雖然逆流亦為可行(氣體由底部進入，液體由頂部進入)。氣體滯留時間維持在0.46分鐘，而液體介質稀釋速率為0.57/小時。該液體介質包含與實例1中相同之組成分。以液體循環利用60 gpm之循環速率提供反應器中之攪拌。反應器中之操作pH值為5.05。在這些條件下， CO 之轉化為57個百分比，而 H_2 之轉化為58個百分比。使用一中空纖維單元以維持反應器內13.6克/升之細胞濃度。

將包含6.4克/升組合醋酸/醋酸酯之稀釋醋酸/醋酸酯產物流與2克/升醋酸送至三階段逆流萃取管柱。溶劑對進料之比例為1:4。離開萃取器之溶劑中之醋酸為10克/升。來自萃取單元之水(介質)被送回反應器作為回流。

將含醋酸之溶劑送去蒸餾以回收酸與溶劑。分離時使用一真空溶劑蒸餾管柱與一醋酸蒸餾管柱。製得之最終產物

五、發明說明 (27)

CO₂與H₂。90個百分比轉化率之出口氣體流包含3.2個百分比之CO、64.4個百分比之H₂、28.8個百分比之CO₂與3.6個百分比之CH₄。藉由溶劑萃取將CO、CO₂與CH₄自氣體流中移除。

實例9

由碳黑廢氣產製其它化學品

將於N₂中含約14個百分比之CO、17個百分比之H₂與4個百分比之CH₄之碳黑廢氣噴灑入1升之於37°C與數吋水壓下操作之CSTR中。反應器中之介質為包含水、維生素B、鹽與礦物質之基礎鹽混合物。反應器中之單一或混合培養物製得甲醇、丙醇、丁醇、丙酸、丁酸或其它所欲產物之液相產物。該系統之建立基本上同於實例6。在稀釋產物形成後，於包括萃取、蒸餾或其它已知產物回收技術之適當產物回收系統回收產物。若製得多種產物，可使用階段性產物回收系統。

因此可得知，本發明提供一種將廢氣轉化為酸，包括如醋酸等有機酸、醇、氫、SCP或有機酸鹽之高效改良方法，藉此完全符合主要與其它目的。熟習此技藝之人士所可思及並認知者為，從前述說明與所附圖式中，可於所舉實例中進行修飾及/或改變而不脫離本發明。因此，明顯表示前述說明與所附圖式僅係舉出之較佳實施例，而不限制，且本發明之實際精神與範圍係由如附申請專利範圍所決定者。

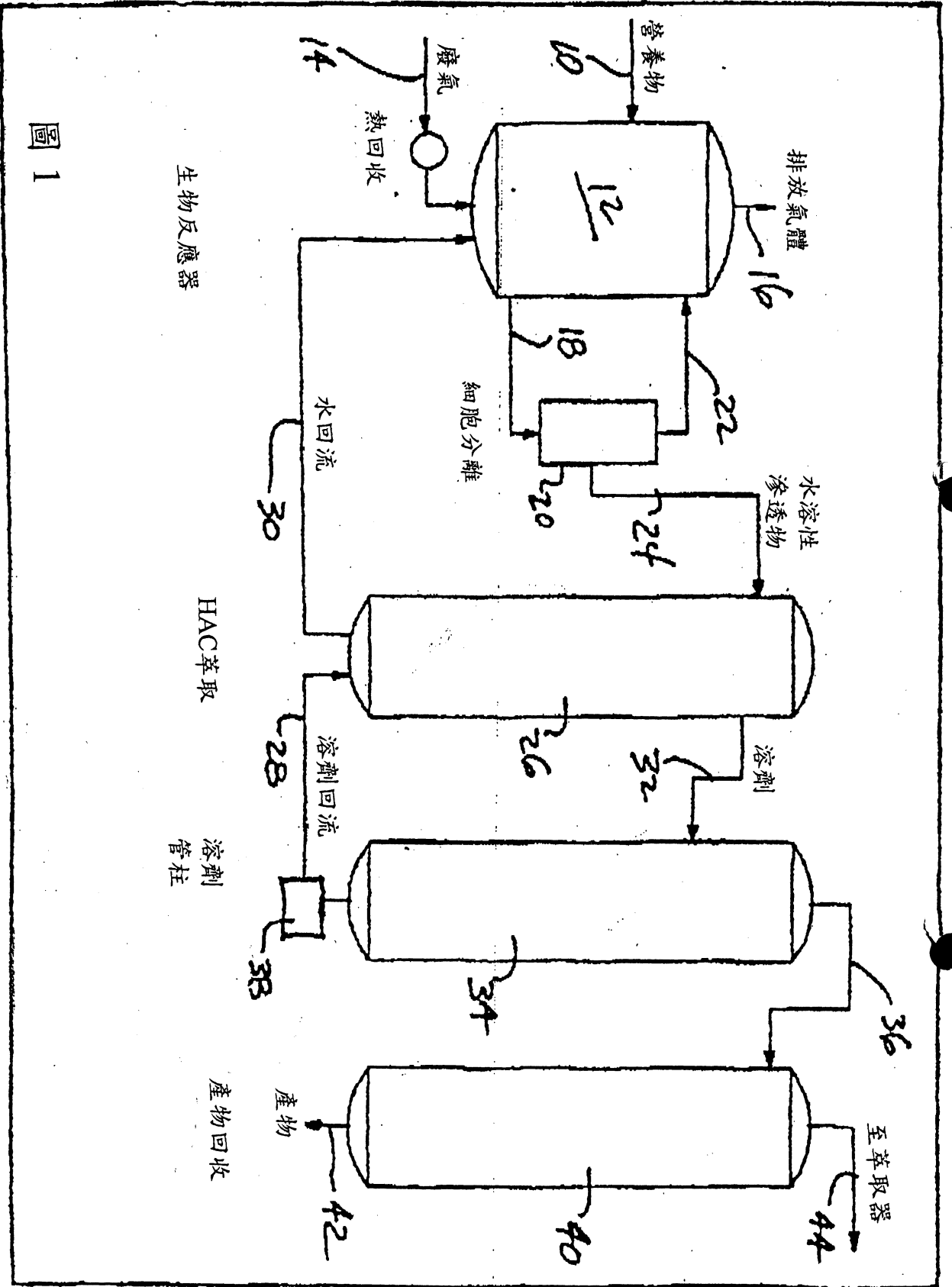


圖 1

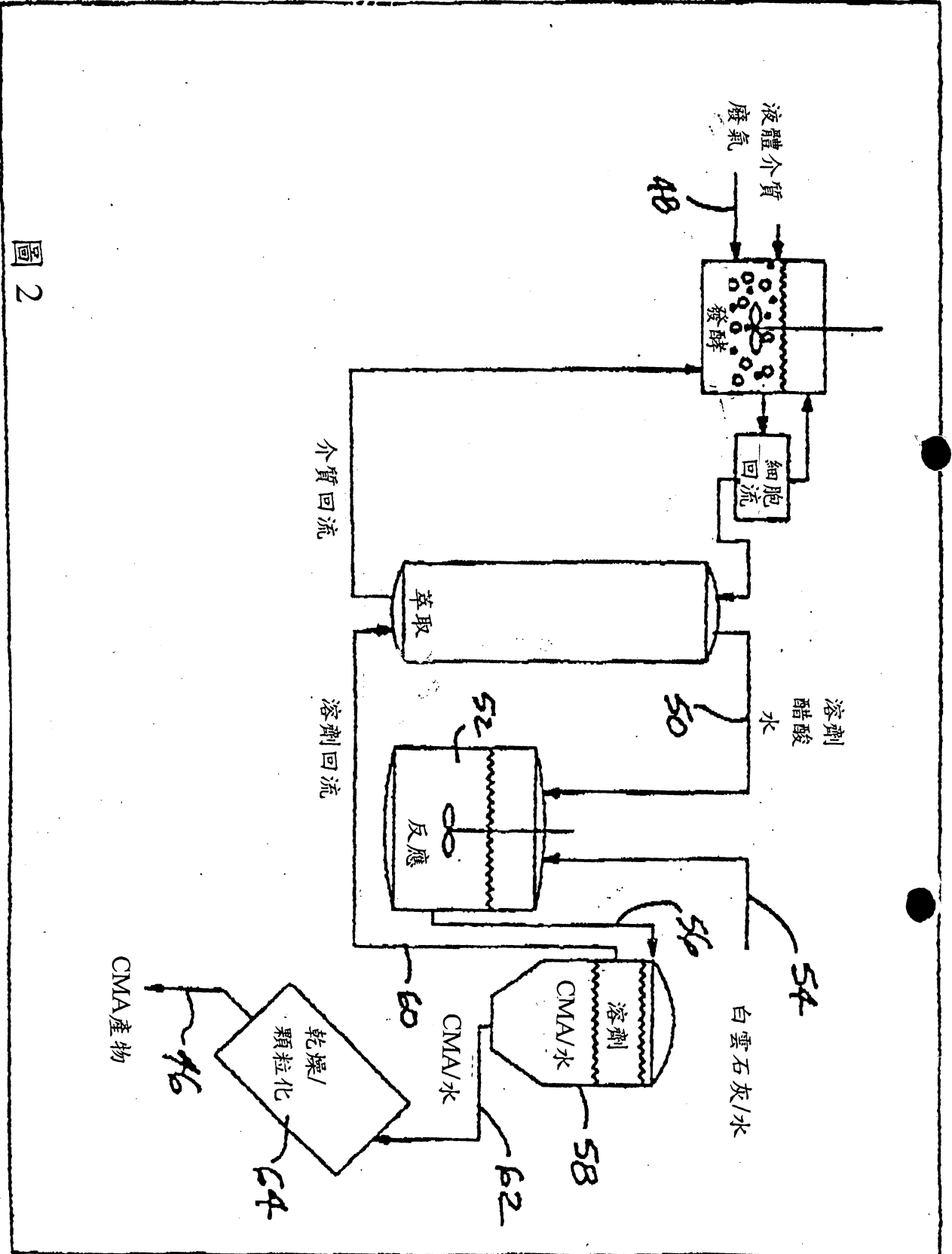


圖 2

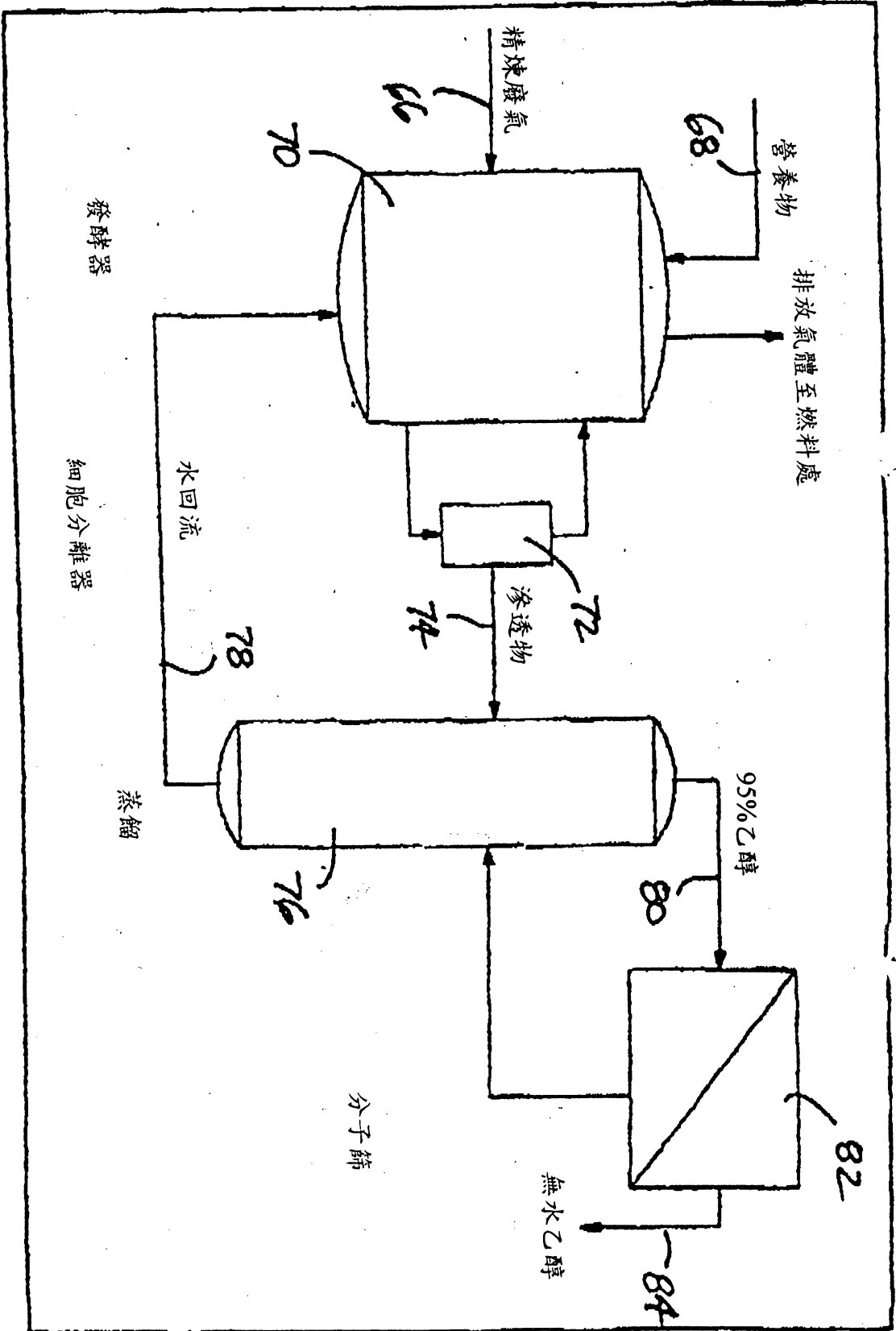


圖 3

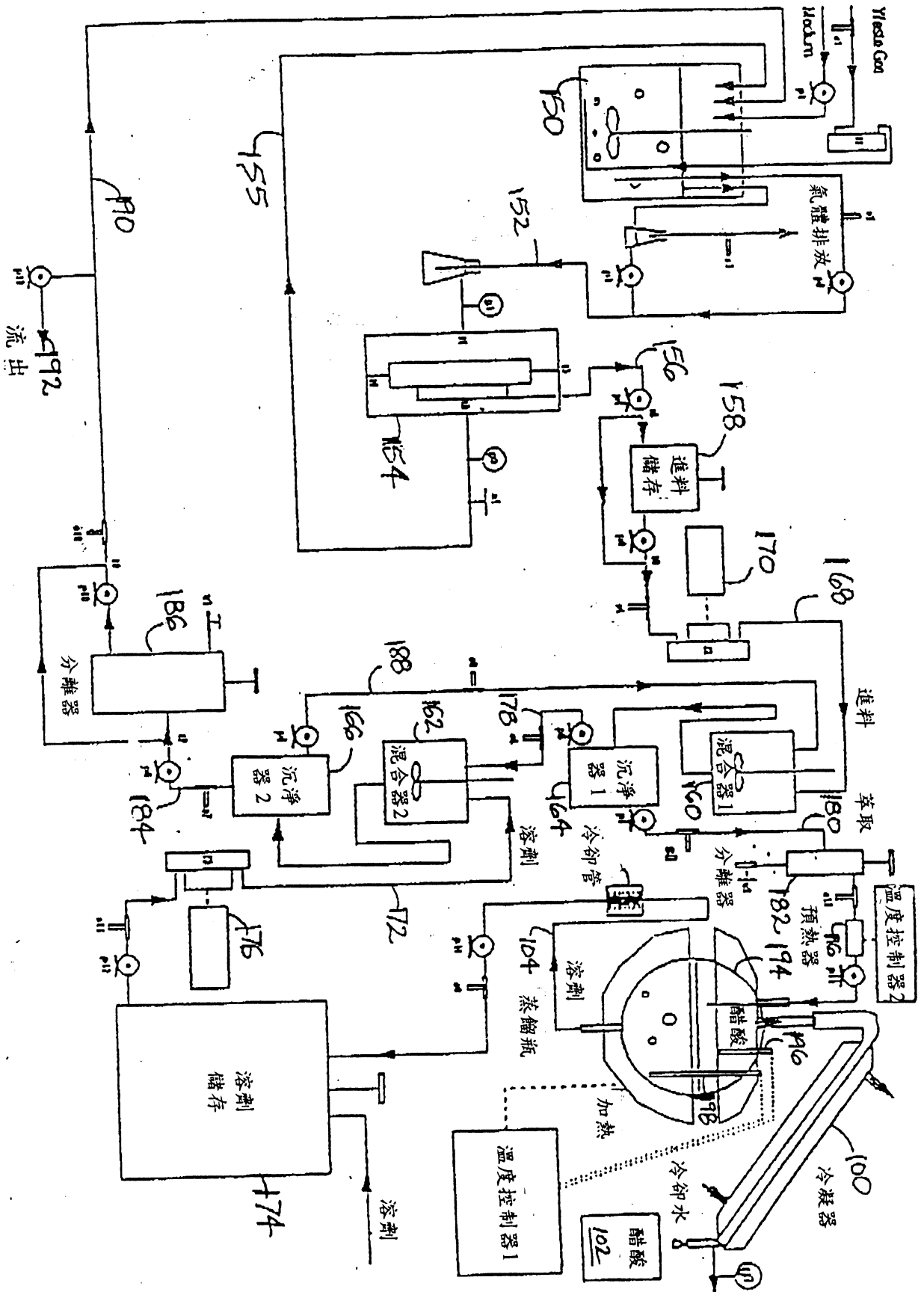


圖 4

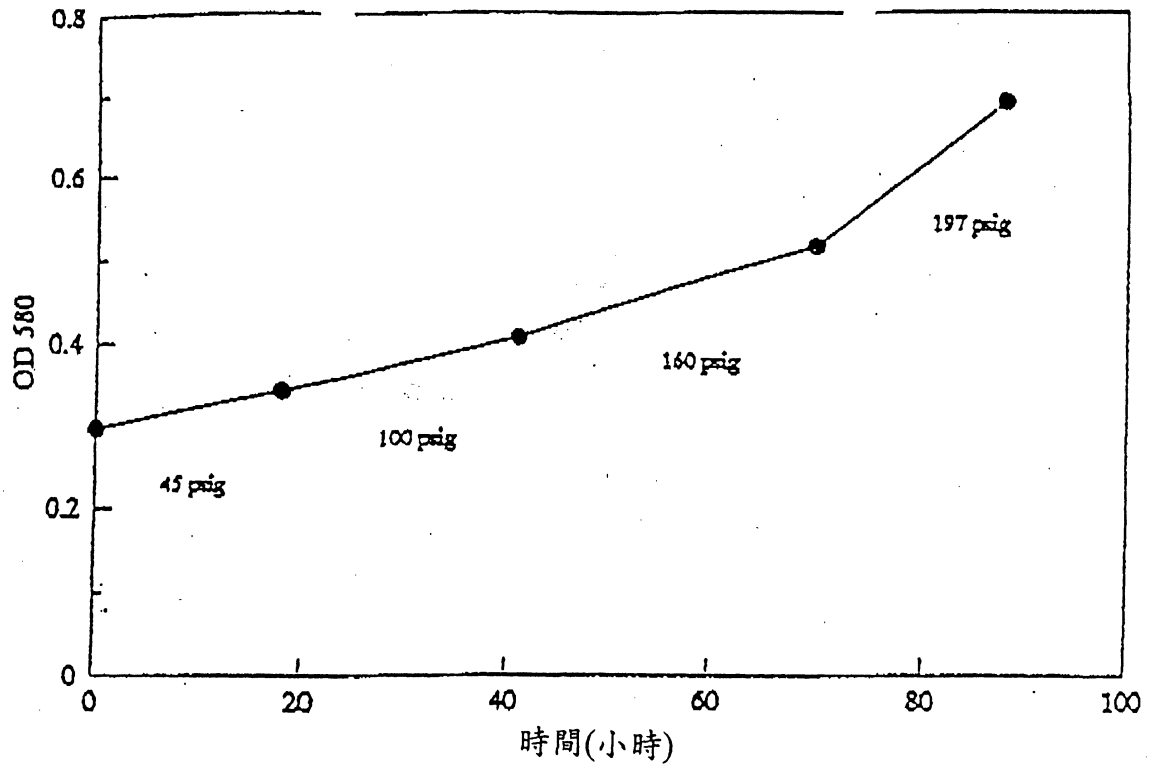


圖 5

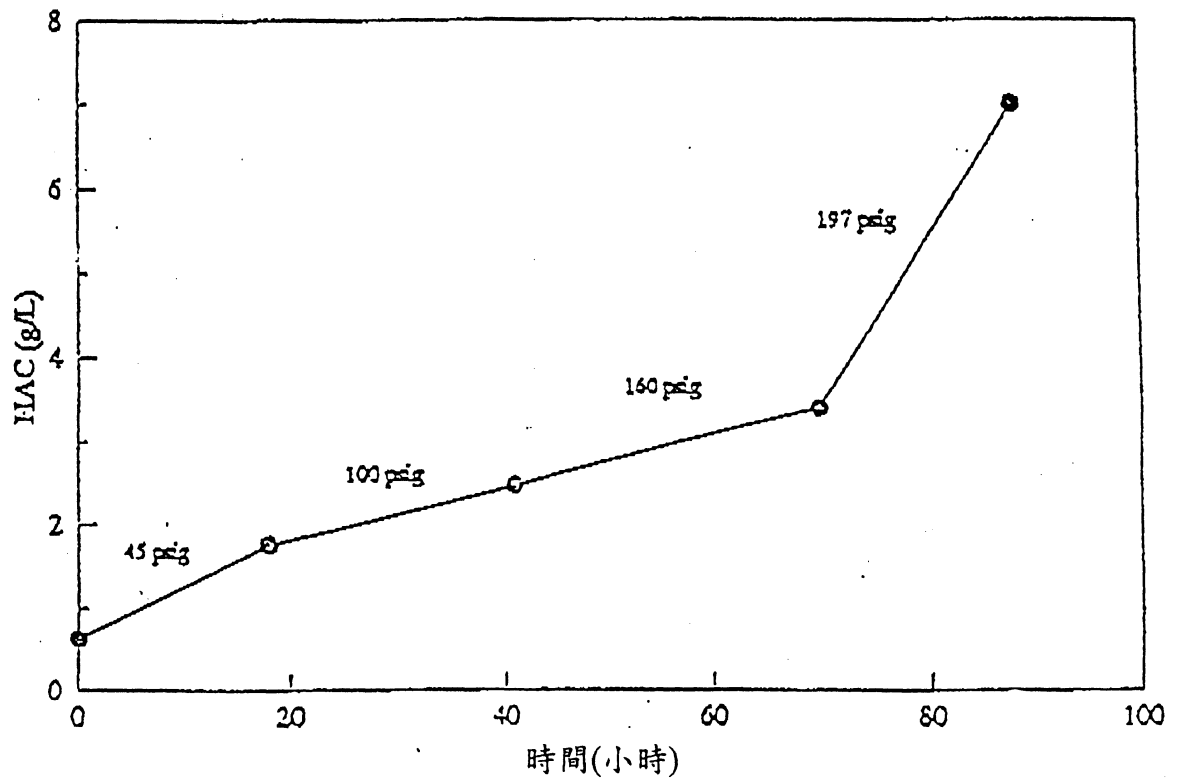


圖 6

公告本

89年12月30日 修正補充

申請日期	85. . . .
案 號	85110162
類 別	C12P1/00, 7/06, 7/08, 7/54, 7/62, 2/04, C12N 1/20

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

中文說明書修正頁(89年12月)

發明專利說明書 542857

煩請委員明示，本說明書係在發明專利實質審查時

一、發明名稱	中文	將工業製程之廢氣轉化成乙酸之方法及微生物
	英文	PROCESS AND MICROORGANISMS FOR CONVERTING WASTE GASES FROM INDUSTRIAL PROCESSES INTO ACETIC ACID
二、發明人	姓名	詹姆斯 L. 蓋迪
	國籍	美國
	住、居所	美國阿肯瑟州法耶提維里市巨橡路2207號
三、申請人	姓名 (名稱)	美商生物科技資源公司
	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國阿肯瑟州法耶提維里市艾莫斯路1650號
	代表人姓名	詹姆士·L·蓋迪

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：

大類：

IPC分類：

92.1.28	修正 補充
年 月 日	

A6

B6

本案已向：

國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
均美國	1992.10.30.	07/968,857	， <input type="checkbox"/> 有 <input checked="" type="checkbox"/> 無主張優先權
	1994.6.10.	08/258,446	
	1994.11.30.	08/347,512	

有關微生物已寄存於：

寄存日期：

，寄存號碼：

食品工業發展研究所

1996.8.8.

CCRC910058

1996.8.8.

CCRC910059

五、發明說明 (3)

92.1.29 修正
年 月 日 補充

單一細胞蛋白質及/或有機酸鹽等物項之方法、微生物與設備。

本發明之又一目的在於提供一種從與碳黑之製造中所發現者具相同組成之廢氣流中製造乙酸及/或乙醇之方法。

本發明之再一與更特別之目的在於提供一種涉及於厭氣條件下之連續氣體基質發酵，以達成某些工業程序廢氣流轉化成如包括乙酸等有機酸、醇、氫、單一細胞蛋白質及有機酸鹽等有用產物之方法、微生物與設備。

本發明應用上之其它目的與進一步範圍可由以下詳細說明並配合所附圖式而明顯得知，圖中類似之部分以相同之參考編號表示。

圖式簡單說明

圖1係由廢氣製造乙酸之方法示意圖。

圖2係由廢氣製造CMA之方法示意圖。

圖3係由廢氣製造乙醇之方法示意圖。

圖4係根據本發明之一實施例之連續發酵系統之示意代表圖。

圖5係細胞濃度(OD)對時間之圖繪。

圖6係乙酸(HAC)對時間之圖式代表。

發明詳細說明

此處所用之"廢氣"或"廢氣流"之詞代表混有其它氣態元素或化合物，包括二氧化碳、氮氣與甲烷，之一氧化碳與氫氣，其典型上直接或透過燃燒而釋出或排放之大氣中。正常而言，於標準煙囪溫度與壓力下進行釋放。因此，本發明之方法適用於將這些大氣污染物轉化為如有機酸、醇、與有機酸鹽等有用產物。這些產物包括，但不限於，乙

五、發明說明 (4)

92. 1. 29

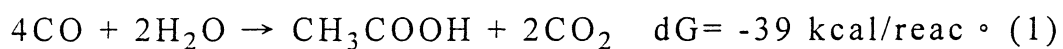
年 月 日

修正
補充

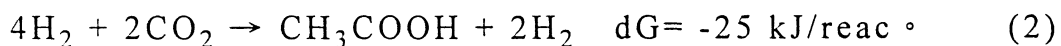
酸、丙酸、與丁酸；甲醇、乙醇、丙醇、與丁醇；加上鹽類，如醋酸鈣鎂(CMA)與醋酸鉀(KA)。

已知用以將一氧化碳與水或氫與二氧化碳轉化為醇與酸及酸鹽之厭氣菌包括醋酸菌屬之 *Acetobacterium kivui*、*A. woodii*、梭狀芽胞桿菌屬之 *Clostridium aceticum*、酪酸菌屬之 *Butyribacterium methylotrophicum*、梭狀芽胞桿菌屬之 *C. acetobutylicum*、*C. formicaceticum*、*C. kluyveri*、*C. thermoaceticum*、*C. thermocellum*、*C. thermohydrosulfuricum*、*C. thermosaccharolyticum*、真菌屬之 *Eubacterium limosum*、梭狀芽胞桿菌屬之 *C. ljungdahlii*、PETC 與消化鏈球菌屬之 *Peptostreptococcus productus*。已知從一氧化碳與水產生氫氣之厭氣菌包括紫螺旋菌屬之 *Rhodospirillum rubrum* 與紅假單胞菌屬之 *Rhodopseudomonas gelatinosa*。

尤其，如醋酸菌屬之 *Acetogenium kivui*、消化鏈球菌屬之 *Peptostreptococcus productus*、醋酸菌屬之 *Acetobacterium woodii*、梭狀芽胞桿菌屬之 *Clostridium thermoaceticum* 與真菌屬之 *Eubacterium limosum* 之菌種藉以下反應產生醋酸：

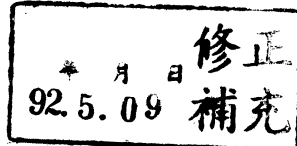


很多厭氣菌亦已知可由 H_2 與 CO_2 產生醋酸。這些菌之單離包括醋酸菌屬之 *A. kivui*、消化鏈球菌屬之 *P. productus* 與酪酸菌屬之品種，其根據下式厭氣性地氧化氫氣與 CO_2 而利用同質醋酸發酵：



醋酸菌屬之 *Acetobacterium woodii* 與 *Acetoanaerobium*

五、發明說明 (5)



noterae 根據上式由 H_2 與 CO_2 產生醋酸，但除了醋酸外，醋酸菌屬之 *A. noterae* 產生一些丙酯與丁酯。另有礦物化學營養細菌，梭狀芽苞桿菌屬之 *Clostridium aceticum*，利用大豆屬去羧基酶途徑由 CO_2 產生醋酸。

一些細菌，如醋酸菌屬之 *A. kivui*、消化鏈球菌屬之 *P. productus* 與醋酸菌屬之 *A. woodii* 由 CO 與 H_2O 或 H_2 與 CO_2 產生醋酸。消化鏈球菌屬之 *P. productus* 之轉化速率尤其快，並證實對 CO 之容忍度高；然而，此有機體對式(1)之進行較式(2)為佳。

除了所列之這些細菌外，已單離出另外的梭狀芽胞菌之兩菌株可由 CO 與 H_2O 或 H_2 與 CO_2 產生醋酸或乙醇。一為梭狀芽胞桿菌屬之將達梭狀桿菌 (*Clostridium ljungdahlii*) ERI2 棒狀、革蘭式陽性、非抗熱性厭氣菌，其得致優異之醋酸產率，並於低 pH 下操作，而大幅增進產物之回收。梭狀芽胞桿菌屬之 *C. ljungdahlii* ERI-2 進行葡萄糖之醋酸原 (acetogenic) 發酵。其亦很少形成孢子與進行六碳糖或 H_2 : CO_2 之一級醋酸原發酵。其因周圍鞭毛而可移動。此梭狀芽胞桿菌屬之 *C. ljungdahlii* 之新菌株，稱為 ERI2，由一天然水源單離出，並於 1996 年 8 月 8 日寄存於中華民國台灣省新竹市 30009 之食品工業發展研究所 (FIRDI)，編號為 910059。

在本發明產物之製備中，可使用以上編號之細菌之"混合"菌株。混合菌株之意係指兩種或更多種厭氣菌之混合培養物。於前述方法中使用之此混合菌株產生有機酸(如醋酸等等)或其鹽類、醇、氫、SCP 等。

五、發明說明 (11)

92.1.29
年 月 日 修正
補充

上述產製醋酸方法之工作檯規模操作

如圖式之圖4中所示，並根據本發明之一實施例，顯示出之工作檯規模連續轉化系統包括一紐約艾迪森紐布蘭斯維克科學公司(New Brunswick Scientific)之BioFlo IIC發酵槽(150)。該發酵槽(150)裝配有一攪拌馬達、pH控制器、泡沫控制器、溫度調節器、溶氧探針、營養物幫浦、與2.5升培養槽。其工作體積可變(1.5-2.0升)。其它可變之操作變數包括介質進給速率(稀釋速率)、氣體流速(氣體滯留時間)、攪拌(rpm)。被洩出或排出之氣體經一固定於抽氣室(hood)之冷凝器透過一水阱與一取樣埠而離開發酵槽(150)。

利用蠕動幫浦(來自寇耳帕爾馬(Cole Parmer))使培養液經一交流中空纖維模組(154)而回流。回流率約80-100毫升/分鐘。中空纖維模組(154)具有以下之特徵：表面積為0.35 ft²、線徑為0.2 μm、而內腔直徑為1 mm。滲透物(156)被抽至一儲存槽(158)(進料儲存)。培養細胞沿管線(155)被送回發酵槽。

包括兩階段混合器與沉淨元件之逆流醋酸萃取系統包括第一與第二混合器(160)與(162)、以及第一與第二沉淨槽(164)與(166)。將來自槽(158)之滲透物(168)經一流率控制器(170)抽送至混合器(160)。將來自儲存槽(174)之溶劑(172)經一流率控制器(176)抽送至混合器(162)。將混合器(160)及混合器(162)分別導至沉淨器(164)與(166)。於沉淨器中完成相分離。將來自沉淨器(164)之水相(178)抽送至混合器

五、發明說明 (12)

92. 1. 29
年 月 日 修正
補充

(162)，將來自沉淨器(164)之溶劑相(180)抽送至分離器(182)，將來自沉淨器(166)之水相(184)抽送至萃剩物儲存槽(186)，並將來自沉淨器(166)之溶劑相(188)抽送至混合器(160)。使萃餘物沿管線(190)回流至CSTR50。該回流管線(190)於(192)處部分放出，以除去抑制因子。

將帶有醋酸之溶劑(180)經一預熱器(196)抽送至一蒸餾瓶(194)。該蒸餾瓶(194)配置有兩個熱偶(196)與(198)以監測並控制液相與氣相中之溫度。蒸餾之加熱溫度係經設定以達到醋酸之最大蒸發。醋酸蒸氣在冷凝器(100)中冷凝，並收集在一瓶(102)中。將汽提出之溶劑(104)經一冷卻管線圈(106)抽送至溶劑儲存處(174)。

繪示於圖4中之上述方法之工作檯規模操作於實驗室中進行，以於最適條件下定量測定產率。餵給予培養物之營養基混合物如下：

1. 80.0毫升之鹽，包括

KH_2PO_4	3.00克/升
K_2HPO_4	3.00克/升
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	6.00克/升
NaCl	6.00克/升
$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.25克/升

2. 1.0克酵母萃取物

3. 1.0克胰蛋白酶

4. 3.0毫升PFN(Pfenning)微量金屬溶液

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1500毫克
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100毫克
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	30毫克

五、發明說明(26)

為冰醋酸。

實例 6

由碳黑廢氣產製醋酸鉀

利用實例 4 之碳黑廢氣製造醋酸鉀代替 CMA。所有發酵與溶劑萃取條件均保持相同。使苛性鉀鹼(或氧化鉀)與醋酸直接於溶劑相中反應形成 50 個百分比之醋酸鉀溶液。

實例 7

由煤焦烘箱廢氣產製 SCP

將含約 6 個百分比之 CO、2 個百分比之 CO₂、57 個百分比之 H₂、5 個百分比之 N₂ 與 27 個百分比之氣態碳氫化合物之煤焦烘箱廢氣進給至連續攪拌式反應器中，伴隨前述實例 4 中之細胞回收。該反應器係用以製造如稀釋醋酸或乙醇等產物。此外，反應器內之細胞濃度為 13.6 克/升。這些細胞(微生物)可收集以得致作為動物飼料之細菌單一細胞蛋白質。將來自反應器包含細胞之驅出流送至之乾燥器，以處理乾燥之單一細胞蛋白質。

實例 8

由精煉廢氣產製 H₂

將含約 45 個百分比之 CO、50 個百分比之 H₂ 與 5 個百分比之 CH₄ 之精煉廢氣噴灑入 1 升之於 50°C 與數吋水壓下操作且包含枯草桿菌屬 *Bacillus smithii* 單離 ERIH2 之 CSTR 中，該菌於 1996 年 8 月 8 日寄存於中華民國台灣省新竹市 30009 之食品工業發展研究所(FIRDI)，編號為 910058。至該反應器之介質為 1.0 克/升之玉米浸漬液。在廢氣中之 CO 與水一起轉化為

542857
92.1.29
年 月 日 修正
補充

第 085110162 號專利再審查案
補充說明書(九十二年元月)

下文係關於在衛星工廠中使用將達梭狀桿菌 (*C. ljungdahlii*) C-01 (ATCC 55988) 進行之實驗。實驗數據顯示將達梭狀桿菌可在廢氣發酵製程中，於發酵器內產生大於 2 克/升之游離乙酸。

本實驗使用之廢氣含約 26.2% 之一氧化碳、58.37% 之氫及 12.49% 之二氧化碳，其餘 2.93% 主要為氮。

受試之乙醯基生成菌株為將達梭狀桿菌 C-01 (ATCC 55988)。

衛星工廠規模之轉換器含有發酵器(購自密蘇里州春田市之 Stainless Fabrication, Inc.)。該發酵器具有攪拌馬達(型號: Chemineer model 1HTN-5)，pH 控制器、恆溫器、壓力控制器、氣體物流流速控制器及 560 升培養槽。操作體積介於 190 至 380 升。其餘之可變操作參數包括基質進料速率(稀釋速率)、氣體物流速率(液體容積/氣體留滯時間)及攪拌速率(rpm)。廢氣經壓力控制閥自發酵器排出。發酵器可經由冷卻水或蒸氣調控溫度。

培養基係使用 3 Hp 離心幫浦(Ingersoll-Rand)，經由超過濾模具(PCI Membrane Systems)循環使用。循環速率為每小時約 2500 至 2550 升。該超過濾模具之特徵如下：其表面積為 80 平方呎，且其通道間距為 31 mil。滲透物被排出。培養細胞重回發酵器中。

培養基所含營養份混合物如下：

1. 由下述組成之鹽混合物：

NH ₄ Cl	240 克
NaCl	14 克
KCl	26 克
Mg(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O	9 克
Ca(CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O	5.8 克

2. 420 毫升之 MPFN 微量元素溶液(Pfenning)，其含：

85% H_3PO_4	80 毫升
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.80 克
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.24 克
H_3BO_3	0.60 克
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.6 克
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.040 克
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.32 克
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.24 克
Na_2SeO_3	0.080 克
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.80 克
去離子水	1000 毫升
3. 噻胺	1.010 毫克
4. D-泛酸鈣	1.0121 毫克
5. D-生物素	0.410 毫克
6. 半胱胺酸 $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	50 克
7. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8.4 克
8. 85%之 H_3PO_4 溶液	50 毫升
9. $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{HPO}_4$	24 克
10. 自來水	40.0 升

將營養份溶液之 pH 調至 4.4 至 4.65，以配合達梭狀桿菌 C-01 (ATCC 55988) 使用。

將營養份混合物以每小時 5.5 至 6.5 升之速率導入生物反應器中。該反應器之容量為 560 升，其中恆定液體量保持在 195 至 200 升。以每分鐘 299 至 327 迴轉之可變速率攪拌液體，並以每分鐘約 19.8 至 31.2 升之速率導入氣體。氣體留滯時間介於 6.76 至 9.8 分鐘。來自生物反應器之液體以每小

時 2250 升之速率通過超過濾模具。以每小時 159 至 167 升之速率自該超過濾模具收集滲透物。

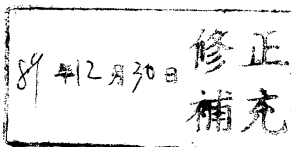
經滲透物分析顯示，乙酸/乙酸鹽濃度介於 4 至 5.5 克/升。在 pH 介於 4.4 至 4.65 時，使用將達梭狀桿菌 C-01，產物中 50%至 70%為酸形式。使用將達梭狀桿菌 C-01，游離酸之濃度為 2.2 至 3.3 克/升。茲摘述前述使用達梭狀桿菌 C-01 之實驗結果如下(包括轉換率及產率)：

氣體留滯時間	6.76 至 9.9 分
液體稀釋速率	0.14 至 0.10 小時 ⁻¹
攪拌速率	299 至 327 rpm
CO 轉換百分比	85 至 95%
H ₂ 轉換百分比	30 至 52%
乾細胞重量濃度	1.7 至 3.2 克/升
乙酸濃度	2.2 至 3.3 克/升
乙酸之比產率	10 至 15 克/升·天

乙酸係使用說明書所述方法回收。

本實驗及說明書所示數據顯示，除 PETC 及 ERI-2 以外之將達梭狀桿菌，使用本發明方法可在乙酸回收前，於發酵器中產生大於 2 克/升之游離酸。特言之，說明書實例 1 所述使用將達梭狀桿菌 ERI-2 進行之廢氣發酵，及本實驗所述以將達梭狀桿菌 C-01 進行之衛星工廠規模發酵，其結果相同。

明顯地，使用達梭狀桿菌 C-01 進行本發明之廢氣發酵，可於發酵器中產生大於 2 克/升之游離乙酸。此數據顯示，本案說明書有關使用達梭狀桿菌屬菌株生產游離乙酸之教示係正確者。此數據亦顯示，本實驗所得數據可支持說明書之記載，並未變更本案之實質技術內容。



四、中文發明摘要 (發明之名稱:將工業製程之廢氣轉化成乙酸之方法及微生物)

本發明係揭示一種將如煉油、碳黑、煤焦、氨、與甲醇製造等工業程序中之廢氣轉化成有用產物之方法與裝置。該方法包括將廢氣引進生物反應器中，利用生物反應器中之厭氣細菌將其發酵成各種產物，如有機酸、醇、 H_2 、SCP、及有機酸之鹽類。然後回收這些有價值的最終產物，予以分離並純化。

英文發明摘要 (發明之名稱:PROCESS AND MICROORGANISMS FOR CONVERTING WASTE GASES FROM INDUSTRIAL PROCESSES INTO ACETIC ACID)

A method and apparatus for converting waste gases from industrial processes such as oil refining, carbon black, coke, ammonia, and methanol production, into useful products is disclosed. The method includes introducing the waste gases into a bioreactor where they are fermented to various product, such as organic acids, alcohols H_2 , SCP, and salts of organic acids by anaerobic bacteria within the bioreactor. These valuable end products are then recovered, separated and purified.

六、申請專利範圍

修正
92.5.09 補充

公告本

1. 一種製造乙酸或其鹽之方法，其包括下述步驟：
 - (a) 將選自下列之群之氣體之連續物流提供至生物反應器中：
 - (i) 包括一氧化碳之氣體；
 - (ii) 包括一氧化碳及氫之氣體；及
 - (iii) 包括氫及二氧化碳之氣體；其中該生物反應器含有水性營養基質及厭氧之乙醯基生成性將達梭狀桿菌 (*C. ljungdahlii*)；
 - (b) 將該水性營養基質之連續物流導入該生物反應器中；
 - (c) 於 pH 低於約 5.1，在該生物反應器中，使用該厭氧之乙醯基生成性將達梭狀桿菌發酵該氣體及營養基質，其中在該生物反應器之液態流出物中至少生成 2 克/升之游離態乙酸；
 - (d) 自該生物反應器中連續移出含有乙酸之液態流出物；及
 - (e) 使含乙酸之該移出液態流出物與對乙酸具親和性之水不相混性溶劑在萃取室中接觸，並選擇性地使乙酸與該溶劑/酸/水溶液蒸餾分離，以回收乙酸。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氣體包含一氧化碳。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氣體包含二氧化碳與氫。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氣體進一步含有

六、申請專利範圍

- 氮或甲烷。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該氣體係由選自製造碳黑、生產氮、生產甲醇、生產煤焦及精煉石油之群之工業製程所產生。
 6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中氣體(i)或(ii)進一步含有二氧化碳。
 7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中乙酸之回收係藉蒸餾達成。
 8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該乙酸之鹽係乙酸鈣鎂或乙酸鉀。
 9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該生物反應器係為連續攪拌之槽狀反應器、固定化微生物細胞生物反應器、滴流床生物反應器、氣泡管生物反應器、或氣提式生物反應器。
 10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該生物反應器係保持在大於一大氣壓之壓力下。
 11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該回收步驟包括使含乙酸之發酵液通過細胞分離單元而將含乙酸之發酵液與該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌分離，使該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌回到生物反應器以維持高該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌濃度，及製得無該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌之含乙酸物流。
 12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該分離係以離心、過濾、沉降或超濾法達成。

六、申請專利範圍

13. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該方法係於未使任何細胞與該液流出物分離下進行。
14. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該生物反應器含有二或多種厭氧乙醯基生成菌之混合培養物，其中該細菌為將達梭狀桿菌及選自由下述者所組成之群之另一種細菌：醋酸菌屬之 *Acetobacterium kivui*、*A. woodii*、酪酸菌屬之 *Butyribacterium methylophilum*、梭狀芽胞桿菌屬之 *Clostridium aceticum*、*C. acetobutylicum*、*C. formicaceticum*、*C. kluyveri*、*C. thermoaceticum*、*C. thermocellum*、*C. thermohydrosulfuricum*、*C. thermosaccharolyticum*、真菌屬之 *Eubacterium limosum* 及消化鏈球菌屬之 *Peptostreptococcus productus*。
15. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌為將達梭狀桿菌 ERI-2。
16. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌為將達梭狀桿菌 PETC。
17. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中於該回收步驟之後，使乙酸與白雲石灰及氧化鎂接觸，並乾燥之，藉以生成乙酸鈣鎂。
18. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中於該回收步驟之後，使乙酸與氧化鉀接觸，藉以生成乙酸鉀。
19. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該生物反應器中之 pH 值約為 4.9。
20. 一種將達梭狀桿菌 ERI2 之生物純化培養物，其具 CCRC

六、申請專利範圍

910059 寄存株之所有特徵。

21. 一種史密施氏桿菌 (*Bacillus smithii*) ERI-H2 之生物純化培養物，其具 CCRC 910058 寄存株之所有特徵。
22. 一種製備乙酸或其鹽之方法，其包括下述步驟：
 - (a) 將選自下列之群之氣體之連續物流提供至生物反應器中：
 - (i) 包括一氧化碳之氣體；
 - (ii) 包括一氧化碳及氫之氣體；及
 - (iii) 包括氫及二氧化碳之氣體；其中該反應器含有一種水性營養基質及厭氧乙醯生成性將達梭狀桿菌 ERI-2 之菌株；
 - (b) 將該水性營養基質之物流導入該生物反應器中；及
 - (c) 在低於 pH5.1，且可將該氣體轉換成乙酸之條件下，使用該厭氧乙醯基生成性細菌，於液態流出物中發酵該氣體及該營養基質。
23. 根據申請專利範圍第 22 項之方法，其中該條件可產生大於 2 克/升之游離乙酸。
24. 根據申請專利範圍第 22 項之方法，其進一步包括：
 - (d) 自該生物反應器中連續移出一部份含乙酸之液態流出物；
 - (e) 使移出之含乙酸之液態流出物與具乙酸親和性之水不相混性溶劑接觸；及
 - (f) 選擇性使乙酸與溶劑中蒸餾分離。
25. 根據申請專利範圍第 22 項之方法，其中該氣體進一步包

六、申請專利範圍

含甲烷。

26. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中於步驟(e)或(f)之後，使乙酸與白雲石灰及氧化鎂接觸，並乾燥之，藉以生成乙酸鈣鎂。
27. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中於步驟(e)或(f)之後，使乙酸與氧化鉀接觸，藉以生成乙酸鉀。
28. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中於生物反應器中之pH值約為4.9。
29. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該方法係於大於1大氣壓之壓力下進行。
30. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該方法係於可高至15大氣壓之壓力下進行。
31. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該反應器中進一步含有界面活性劑。
32. 一種製備乙酸或其鹽之方法，其包括下述步驟：
 - (a) 將選自下列之群之氣體之連續物流提供至生物反應器中：
 - (i) 包括一氧化碳之氣體；
 - (ii) 包括一氧化碳及氫之氣體；及
 - (iii) 包括氫及二氧化碳之氣體；其中該氣體所含一氧化碳低於15%或所含氫低於15%，且其中該生物反應器之pH低於約5.1，並含有水性營養基質及一種厭氧之乙醯基生成性將達梭狀桿菌，其可同時消耗該氣體而形成含

六、申請專利範圍

(iv) 依下示反應生成之乙酸及乙酸鹽：



(v) 營養基質，及

(vi) 該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌

之液體流出物；

其中在該生物反應器之液態流出物中至少生成2克/升之游離態乙酸；

(b) 自該生物反應器排出未反應之氣態組成份；

(c) 自該液體流出物移出該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌，並生成含乙酸及營養基質之滲透物；

(d) 使移出之該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌重回該反應器中；

(e) 使該滲透物與溶劑在萃取室中接觸，以生成含乙酸之溶劑相，及不含乙酸之水相；

(f) 使含營養基質、乙酸鹽、水及部份乙酸之水相重回該生物反應器中；

(g) 在昇高之溫度蒸餾該溶劑相，使乙酸及水與溶劑分離；

(h) 使該溶劑重回該萃取室中；及

(i) 於第二蒸餾管中使乙酸與水分離，並使水重循環至該生物反應器中；

以自該氣體之處理生成乙酸。

33. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中該方法係於大於

六、申請專利範圍

- 1 大氣壓之壓力下進行。
34. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中該方法係於大於15大氣壓之壓力下進行。
35. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中該生物反應器進一步含有界面活性劑。
36. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中該氣體進一步包含氮或甲烷。
37. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中該工業製程係碳黑之製造、氮之生成、甲醇之生成煤焦之生成或石油精煉。
38. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中該生物反應器係一種連續攪拌式槽反應器，固化微生物細胞生物反應器，滴液床反應器、泡罩塔生物反應器，或氣提式生物反應器。
39. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中該回收步驟包括使含有乙酸之移出液態流出物通過過濾裝置，以使含乙酸之液態流出物與該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌分離，使該該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌重回該生物反應器中，以維持高該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌濃度，並生成無該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌之含乙酸液流。
40. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中係以離心、過濾，凝結或超過濾進行滲透。
41. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中該方法係於未使

六、申請專利範圍

任何細胞與該液態流出物分離下進行。

42. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中該生物反應器含有二或多種厭氧乙醯基生成菌之混合培養物，其中該細菌為將達梭狀桿菌及選自由下述者所組成之群之另一種細菌：醋酸菌屬之 *Acetobacterium kivui*、*A. woodii*、酪酸菌屬之 *Butyribacterium methyotrophicum*、梭狀芽胞桿菌屬之 *Clostridium aceticum*、*C. acetobutylicum*、*C. formicaceticum*、*C. kluyveri*、*C. thermoaceticum*、*C. thermocellum*、*C. thermohydrosulfuricum*、*C. thermosaccharolyticum*、真菌屬之 *Eubacterium limosum* 及消化鏈球菌屬之 *Peptostreptococcus productus*。
43. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌為將達梭狀桿菌 ERI-2。
44. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中該生物反應器中之 pH 值約為 4.0 至 5.1。
45. 一種由工業製程之氣體製備乙酸鈣鎂之方法，其包括下述步驟：
- (a) 將一種連續之氣體物流及連續之營養基質物流提供至一種生物反應器中，該氣體係選自下列組成之群：
- (i) 包括一氧化碳之氣體；
 - (ii) 包括一氧化碳及氫之氣體；及
 - (iii) 包括氫及二氧化碳之氣體；
- 其中該生物反應器之 pH 低於約 5.1，並含有水性營

六、申請專利範圍

營養基質及一種厭氧之乙醯基生成性將達梭狀桿菌ERI-2，其可同時消耗該氣體而形成含

(iv) 乙酸及依下示反應生成之乙酸鹽：



(v) 營養基質，及

(vi) 該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌ERI-2之液體流出物；

(b) 自該生物反應器排出未反應之氣體組成份；

(c) 自該液體流出物移出該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌ERI-2，並生成含乙酸及營養基質之滲透物；

(d) 使移出之該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌ERI-2重回該生物反應器中；

(e) 使該滲透物與溶劑在萃取室中接觸，以生成含乙酸之溶劑相，及不含乙酸之水相；

(f) 使含營養基質、乙酸鹽及部份乙酸之水相重回該生物反應器中；

(g) 將白云石灰/MgO加至該溶劑相中，形成飽和乙酸鈣鎂溶液；

(h) 於凝結裝置中，自該飽和乙酸鈣鎂溶液移出溶劑，並使該溶劑重回該萃取室中；及

(i) 乾燥該乙酸鈣鎂，於凝結器中將之製成小丸，以自該氣體之處理生成小丸化之乙酸鈣鎂。

46. 一種由工業製程之氣體製備乙酸鉀之方法，其包括下述

六、申請專利範圍

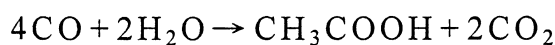
步驟：

(a) 將一種連續之氣體物流及連續之營養基質物流提供至一種生物反應器中，該氣體係選自下列組成之群：

- (i) 包括一氧化碳之氣體；
- (ii) 包括一氧化碳及氫之氣體；及
- (iii) 包括氫及二氧化碳之氣體；

其中該生物反應器之pH低於約5.1，並含有水性營養基質及一種厭氧之乙醯基生成性將達梭狀桿菌ERI-2，其可同時消耗該氣體而形成含

(iv) 乙酸及依下示反應生成之乙酸鹽：



(v) 營養基質，及

(vi) 該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌ERI-2

之液體流出物；

其中在於生物反應器之液態流出物中至少生成2克/升之游離態乙酸；

- (b) 自該反應器排出未反應之氣態組成份；
- (c) 自該液體流出物移出該該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌ERI-2，並生成含乙酸及營養基質之滲透物；
- (d) 使該厭氧乙醯基生成性將達梭狀桿菌ERI-2重回該生物反應器中；

六、申請專利範圍

- (e) 使該滲透物與溶劑在萃取室中接觸，以生成含乙酸之溶劑相，及不含乙酸之水相；
 - (f) 使含營養基質、乙酸鹽及部份乙酸之水相重回該生物反應器中；
 - (g) 將氧化鉀加至該溶劑相中，形成飽和乙酸鉀溶液；
 - (h) 於凝結裝置中，自該飽和乙酸鉀溶液移出溶劑，並使該溶劑重回該萃取室中；及
- 以自該氣體之處理生成小丸化之乙酸鉀。

47. 一種製備氫氣之方法，其包括下述步驟：

在生物反應器中發酵含有一氧化碳或二氧化碳之氣體，該反應器中含有水性營養基質及可藉由使一氧化碳或二氧化碳厭氧發酵而生成氫氣之厭氧性史密施氏桿菌(*B. smithii*) ERI-H₂，並回收發氫氣。