



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105579586 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201480052744. 6

C12C 11/11(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 09. 25

(30) 优先权数据

14/037407 2013. 09. 26 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 03. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/057329 2014. 09. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/048208 EN 2015. 04. 02

(71) 申请人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 W. D. 帕坦 R. B. 卡萨特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 王伦伟 李炳爱

(51) Int. Cl.

C12P 7/06(2006. 01)

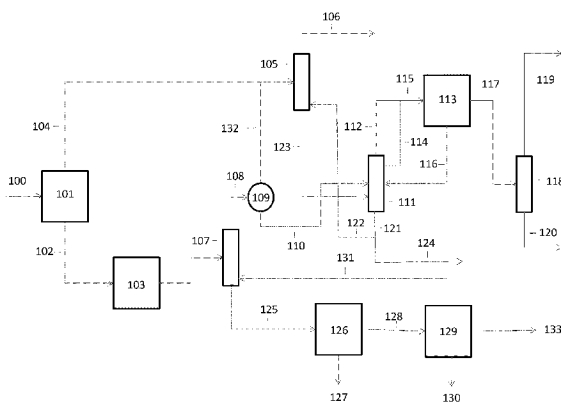
权利要求书2页 说明书14页 附图3页

(54) 发明名称

在纤维素发酵过程中生产乙醇和再循环水

(57) 摘要

本发明提供了采用生物素原料由发酵系统产生乙醇的方法, 其中对水进行处理以用于再循环。所述方法的水处理部分采用多效蒸发器, 其中使所述第一效蒸发器保持在超过 105°C 的温度下, 并且所述蒸发序列、醪塔形成热集成系统。



1. 一种用于生产乙醇和再循环水的方法,所述方法包括:
 - a)提供水解产物发酵培养基;
 - b)在产生乙醇的微生物存在下在发酵罐中发酵培养基,以产生发酵醪,所述发酵醪包含约6%至约10%的乙醇、水、溶质和固体;
 - c)提供蒸馏和水处理系统,所述系统包括以下元件:
 - I)醪塔;
 - II)精馏塔;
 - III)固体移除机构;以及
 - IV)包括至少四效蒸发等效设备的蒸发序列;其中所述系统中的每个元件连接至所述系统中的至少一个其它元件,并且其中所述醪塔、所述精馏塔和所述蒸发序列形成热集成系统;
 - d)使所述发酵醪进入(I)的所述醪塔中,其中使醪塔富乙醇蒸气料流与包含溶质和固体的水料流分离;
 - e)将所述醪塔富乙醇蒸气料流冷凝,从而形成醪塔富乙醇料流;
 - f)使所述醪塔富乙醇料流进入(II)的所述精馏塔中,其中使进一步的富乙醇精馏塔蒸气料流与贫乙醇水料流分离;
 - g)使(d)的所述包含溶质和固体的水料流通过(III)的所述固体移除机构,从而产生固体基本上被移除的包含溶质的水料流;
 - h)使(g)的所述固体基本上被移除的包含溶质的水料流通过(IV)的所述蒸发序列,从而产生蒸发产物和糖浆,所述蒸发产物包含含水高挥发性溶质,所述糖浆包含低挥发性溶质,其中(IV)的蒸发器序列的第一效蒸发器在高于105°C的温度下运行至少约10天而没有热交换表面的结垢;以及
 - i)处理(h)的所述蒸发产物以基本上移除所述高挥发性溶质,从而产生再循环水;其中产生富乙醇蒸气并且对水进行处理以用于再循环。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少四效蒸发等效设备包括多效序列中的一系列至少四个串联的、独立的蒸发器,其包括至少第一效蒸发器、第二效蒸发器、第三效蒸发器和第四效蒸发器。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中在所述热集成系统中,将来自所述精馏塔的热用于加热所述第一效蒸发器,将来自所述第一效蒸发器中产生的第一效蒸汽的热用于加热所述第二效蒸发器,将来自所述第二效蒸发器中产生的第二效蒸汽的热用于加热所述第三效蒸发器,将来自所述第三效蒸发器中产生的第三效蒸汽的热用于加热所述第四效蒸发器,并且将来自所述第四效蒸发器中产生的第四效蒸汽的热用于加热所述醪塔。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少四效蒸发等效设备包括至少一个第一蒸发器级和至少一个蒸气再压缩单元。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述至少四效蒸发等效设备包括多效序列中的至少两个蒸发器级和至少一个蒸气再压缩单元。
6. 根据权利要求4或5所述的方法,其中在所述热集成系统中,将来自所述精馏塔的热用于加热所述第一蒸发器级,使来自所述第一蒸发器级中产生的蒸汽的热的第一部分通过所述蒸气再压缩单元并使其回到所述第一蒸发器级,将来自所述第一蒸发器级中产生的蒸

汽的热的第二部分传送到如果存在的第二蒸发器级并且使来自所述第二级蒸发器中产生的蒸汽的热传送到所述醪塔,或将所述来自所述第一蒸发器级中产生的蒸汽的热的第二部分直接传送到所述醪塔。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述精馏塔温度是所述热集成系统中的最高温度。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述精馏塔在底部温度为至少约150°C的情况下运行。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中(h)的所述蒸发产物中的最丰富的高挥发性溶质为乙酸。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中通过选自以下的方法处理(h)中的所述蒸发产物:厌氧消化、需氧消化、纳滤、超滤、反渗透膜分离和离子交换分离。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中(i)的所述再循环水的至少一部分用于所述水解产物发酵培养基中。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中使进一步的富乙醇精馏塔蒸气料流通过分子筛,从而产生进一步纯化的乙醇产物以及包含水和乙醇的分子筛料流。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中将所述分子筛料流传送到所述醪塔或所述精馏塔中。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中从所述精馏塔收集包含水蒸气和杂醇油的料流并使其通过所述分子筛,其中将所述杂醇油与所述进一步纯化的乙醇产物合并。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中纤维素类生物质选自玉米棒、作物残留物如玉米皮、玉米秸秆、草、小麦秸秆、大麦秸秆、干草、稻秆、柳枝稷、废纸、甘蔗渣、高粱植物材料、大豆植物材料、从谷物的研磨中获得的组分、树、枝、根、叶、木片、锯末、灌木和灌丛、蔬菜、水果和花。

16. 根据权利要求1所述的方法,其中所述微生物为选自酵母和细菌的产乙醇物。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述产乙醇物选自发酵单胞菌属、发酵杆菌属和酵母属。

18. 根据权利要求1所述的方法,其中所述发酵醪中乙醇的浓度为约7%至约9%。

在纤维素发酵过程中生产乙醇和再循环水

技术领域

[0001] 本发明涉及用于在发酵过程中由纤维素原料产生乙醇的方法,以及对水进行处理以用于再循环的方法。具体地,将至少四蒸发等效设备(equivalent)的序列(train)与醪塔和精馏塔热集成以提供有效水处理。

背景技术

[0002] 乙醇是重要的能量源并可用作石油基汽油和柴油产品的替代物。由多种有机原料的发酵来产生乙醇以提供发酵醪,所述发酵醪蒸馏并脱水以产生高纯度产物。当今大多数燃料乙醇是由谷物、淀粉或糖基原料来产生的。这些方法通常包括水与经研磨谷物的混合物发酵以产生乙醇,所述经发酵混合物蒸馏以回收作为顶部产物的醇和蒸馏室底部副产物,所述副产物包括谷物固体和溶解的固体在水中的稀釜馏物。蒸馏室副产物通常通过蒸发来自其的水进行浓缩,以生产干酒糟及其可溶物(DDGS),其为一种供牲畜用的重要饲料。

[0003] 典型的谷物乙醇设施一般具有以下常用元件:

[0004] 1)存在对来自发酵罐的排出料流的吸收或洗涤工过程以从共同产生的二氧化碳中回收甲醇、乙醇、高级醇和乙醛。这通常使补充水进入装置中并且通常是冷料流。

[0005] 2)采用蒸馏以产生将乙醇浓缩直至与水形成共沸组合物的料流,以及不含乙醇的主要为水和固体的料流。该方法通常通过使用被称为醪塔和精馏塔的两个蒸馏塔来实现。

[0006] 3)然后经由涉及共沸剂的两液相共沸蒸馏对共沸乙醇流进行进一步浓缩,或者更通常地通过在分子筛中浓缩以产生燃料级乙醇,所述燃料级乙醇为该方法的主要产物。

[0007] 4)将来自2)中提及的含水料流的固体经由离心或一些其它方式分离,并且可进一步干燥以产生动物饲料或用于燃料的物质。

[0008] 5)得自4)的含水料流(回流)中的一部分可再循环至装置的前端以形成进入发酵罐的进料中的一小部分,同时剩余物将被蒸发以除去杂质,否则杂质将积聚起来。这些杂质包括不能发酵的糖、蛋白质和盐,并作为浓缩的液体料流清除。来自蒸发的冷凝物可直接再循环至回流发酵。蒸发过程通常是两个或三个阶段,并且将与蒸馏过程热集成。

[0009] 基于谷物、淀粉和糖的方法变得越来越不可取,因为它们必需依赖于食物源并不利地影响全球食物价格。由纤维素农业原料和其它废料生产乙醇避免了这些问题。纤维素原料是通常包含纤维素和半纤维素,以及木质素的那些原料。用于由纤维素原料生产乙醇的合适的原料包括生物质诸如玉米棒、玉米秸秆、草、木质纤维素、甘蔗渣、以及包含高纤维素组分的工业废品。用于由纤维素原料生成醇并且具体地乙醇的方法描述于多种出版物中(参见例如,Aden等人,“Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover”,NREL Report No.TP-510-32438;NREL Report NREL/TP-510-37092,“Plants from Corn Starch and Lignocellulosic Feedstocks(Revised)”);以及Madson,P.W.和D.A.Monceaux,(Fuel Ethanol Production),“Fuel Alcohol Textbook”Alltech Inc.,1999)。纤维素乙醇方法的各个方面公开于以下共同拥有的专利

中:US 7629156、US 7666282、US 7741084、US 7741119、US 7781191、US 7803623、US 7807419、US 7819976、US 7897396、US 7910338、US 7932063、US 7989206、US 7998713、US 7998722、US 8216809、US 8241873、US 8241880、US 8247208、US 8278070、US 8304213和US 8304535。

[0010] 用于纤维素类生物质生产乙醇的方法面临典型的谷物乙醇厂中不存在的某些挑战。主要的挑战是消耗增加的水量,从而需要能够处理增加的水负荷的方法。增加的水消耗由发酵液中减小的乙醇浓度引起,所述浓度相对于用于基于谷物的乙醇生产的11%至15%的乙醇,通常在5%至10%的乙醇的范围内。此外,在乙醇和固体两者均已经从发酵液中移除之后保留在纤维素方法中的残余水包含比来自谷物方法的残余水更高含量的杂质。由该水的蒸发产生的冷凝物包含显著更多的乙酸并且不能直接再循环至发酵。对于每单位产生的乙醇,纤维素装置中的水处理负荷可比谷物至乙醇装置中典型的水处理负荷高至多三倍,但仍然需要通过使用相当的能量输入以产生可令人接受的能源足迹的方法来调节。

[0011] 因此,将在谷物乙醇工业中建立的工作方法简单地转移到纤维素乙醇方法中对于在经济和能源上有竞争力的纤维素乙醇方法而言是不足够的。因此,纤维素乙醇存在一组新的挑战,并且应当针对所述背景而不是在基于谷物的方法的情况下考虑能够满足那些挑战的方法。

[0012] 为了使由纤维素原料生产燃料级醇更经济,期望在乙醇生产方法中减少操作各个步骤所需的外部能量和水。这可例如通过最大化的热集成和废水料流再循环入过程中来实现。

[0013] US7572353和US7297236公开了将第一和第二效蒸发器用于在基于谷物的方法中浓缩稀釜馏物,其中第二有效蒸汽用作用于蒸馏的热。在纤维素乙醇方法中,使用三级蒸发器的概念和使用低质量废蒸汽的蒸气再压缩的可能性,大体由Ryan M Melsert(“Energy Optimization Of The Production Of Cellulosic Ethanol From Southern Pine”, Master’s Thesis, University of Georgia, 2007年11月13日)讨论,其中第一效蒸发器在83.4°C下运行。

[0014] 仍然需要开发用于纤维素乙醇发酵方法的有效的热集成蒸馏/蒸发系统,其可以在能量效率下处理为用于谷物乙醇系统的至多三倍的水量,并使水再循环。

发明内容

[0015] 由纤维素发酵生产燃料乙醇面临相当的谷物乙醇方法中见不到的能量效率和水负荷方面的挑战。为了增加能量和水处理效率,申请人提供了具有热集成和高水处理能力的系统,其通过申请人的以下发现而成为可能:在纤维素乙醇方法中在长期高温操作的情况下,热交换表面不结垢。

[0016] 因此本发明提供了用于生产乙醇和再循环水的方法,所述方法包括:

[0017] a)提供水解产物发酵培养基;

[0018] b)在产生乙醇的微生物存在下在发酵罐中发酵培养基,以产生发酵醪,所述发酵醪包含约6%至约10%的乙醇、水、溶质和固体;

[0019] c)提供蒸馏和水处理系统,所述系统包括以下元件:

[0020] I)醪塔;

- [0021] II)精馏塔;
- [0022] III)固体移除机构;以及
- [0023] IV)包括至少四效蒸发等效设备的蒸发序列;
- [0024] 其中系统中的每个元件连接至系统中的至少一个其它元件,并且其中所述醪塔、精馏塔、以及蒸发序列形成热集成系统;
- [0025] d)使发酵醪进入(I)的醪塔中,其中使醪塔富乙醇蒸气料流与包含溶质和固体的水料流分离;
- [0026] e)将醪塔富乙醇蒸气料流冷凝,从而形成醪塔富乙醇料流;
- [0027] f)使醪塔富乙醇料流进入(II)的精馏塔中,其中将进一步的富乙醇精馏塔蒸气料流与贫乙醇水料流分离;
- [0028] g)使(d)的包含溶质和固体的水料流通过(III)的固体移除机构,从而产生固体基本上被移除的包含溶质的水料流;
- [0029] h)使(g)的固体基本上被移除的包含溶质的水料流通过(VI)的蒸发序列,从而产生蒸发产物和糖浆,所述蒸发产物包含含水高挥发性溶质,所述糖浆包含低挥发性溶质,其中所述(IV)的蒸发器序列的第一效蒸发器在高于105°C的温度下运行至少约10天但没有热交换表面的结垢;以及
- [0030] i)处理(h)的蒸发产物以基本上移除高挥发性溶质,从而产生再循环水;
- [0031] 其中产生富乙醇蒸气并且对水进行处理以用于再循环。
- [0032] 在一些实施例中,其中至少四效蒸发等效设备包括至少一个第一蒸发器级和至少一个蒸气再压缩单元。

附图说明

- [0033] 图1是纤维素乙醇处理流程图的示意图。
- [0034] 图2是三种效果的蒸发器在经过12天测量的温度的图。
- [0035] 图3是三种效果的蒸发器运行11天进行的计算的热传递系数的图。

具体实施方式

- [0036] 下列定义和缩写用于解释权利要求和说明书。
- [0037] 如本文所用,术语“包含/包括(comprises、comprising、includes、including)”、“具有(has、having)”、“含有(contains、containing)”或它们的任何其它变型将被理解是指包括指定的整数或整数组但不排除任何其它整数或整数组。例如,包含一系列元素的组合物、混合物、工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些元素,而可以包括其它未明确列出的元素,或此类组合物、混合物、工艺、方法、制品或设备所固有的元素。此外,除非明确指明相反,“或”是指包含性的“或”而非排他性的“或”。例如,条件A或B满足下列任一项:A为真实的(或存在的)且B为虚假的(或不存在的),A为虚假的(或不存在的)且B为真实的(或存在的),以及A和B均为真实的(或存在的)。
- [0038] 如本文所用,如整个说明书和权利要求中所使用的,术语“由...组成”或诸如“由...组成”的不同时态的变型表明包括任何列举的整数或整数组,但是无附加整数或整数组可加入到指定的方法、结构或组合物中。

[0039] 如本文所用,如整个说明书和权利要求中所使用的,术语“基本上由...组成”或诸如“基本上由...组成”的不同时态的变型表明包括任何列举的整数或整数组,并且任选地包括未显著改变指定的方法、结构或组合物的基本或新颖特性的任何列举的整数或整数组。

[0040] 同样,涉及元素或组分实例的数目(即次数)在本发明的元素或组分前的不定冠词“一个”或“一种”旨在是非限制性的。因此,应将“一个”或“一种”理解为包括一个或至少一个,并且元素或组分的词语单数形式也包括复数指代,除非有数字明显表示单数。

[0041] 如本文所用,术语“发明”或“本发明”为非限制性术语,并且不旨在意指本发明的任何单独实施方案,而是涵盖如本专利申请所述的所有可能的实施方案。

[0042] 如本文所用,用术语“约”修饰本发明的成分或反应物的数量时是指数值量的变化,它们可能发生在,例如,典型的测量和用于产生浓缩液或实际使用溶液的液体处理程序中;这些程序中的偶然误差中;制造、来源、或用于制备组合物或实施方法的成分的纯度的差异中;等。术语“约”还包括由于相对于由特定起始混合物所得的组合物的不同平衡条件而不同的量。无论是否由术语“约”来修饰,权利要求包括量的等同量。在一个实施例中,术语“约”意指在报告数值的10%以内,优选地在报告数值的5%以内。

[0043] 如本文所用,“提馏”是指将挥发组分的全部或部分由液体物流转移至气体物流中的作用。

[0044] 如本文所用,“精馏”是指将所有或部分可冷凝组分由气体物流转变成液体物流以使较低沸点的组分与较高沸点组分分离并且纯化的作用。

[0045] 术语“低挥发性溶质”是指在蒸发过程中将大部分留在蒸发过程的剩余液体或糖浆中的组分。低挥发性溶质的示例包括高沸点有机物诸如糖和无机可溶性矿物质诸如钠、钾和硝酸根或硫酸根离子。

[0046] 术语“高挥发性溶质”是指将大部分跟随水蒸发,从而分布在蒸发器冷凝物和剩余的液体或糖浆之间。高挥发性溶质的示例包括诸如乙醇和乙酸的组分,并且其中大部分将分配到来自蒸发过程的冷凝物中。

[0047] 术语“木质纤维素”是指包含木质素和纤维素的组合物。木质纤维素材料也可包含半纤维素。

[0048] 术语“纤维素”是指包含纤维素和附加组分(包括半纤维素在内)的组合物。纤维素组合物还可包括木质素。

[0049] 术语“糖化”是指由多糖生产可发酵糖。

[0050] 术语“可发酵糖”是指在发酵过程中能被微生物用作碳源的低聚糖和单糖。

[0051] 术语“预处理的生物质”是指在糖化之前已经过预处理的生物质。

[0052] 术语“木质纤维素类生物质”是指任何木质纤维素材料,并且包括包含纤维素、半纤维素、木质素、淀粉、寡糖和/或单糖的材料。生物质也可包含附加组分如蛋白质和/或脂质。生物质可源自单一来源,或者生物质可包括源自一种以上来源的混合物;例如,生物质可包括玉米轴和玉米秸秆的混合物,或草和叶片的混合物。木质纤维素类生物质包括但不限于生物能源作物、农业残留物、市政固体垃圾、工业固体垃圾、来自造纸业的淤渣、庭院垃圾、木材和林业垃圾。生物质的示例包括但不限于玉米棒、作物残留物如玉米皮、玉米秸秆、草、小麦秸秆、大麦秸秆、干草、稻秆、柳枝稷、废纸、甘蔗渣、高粱植物材料、大豆植物材料、

从谷物的研磨中获得的组分、树、枝、根、叶、木片、锯末、灌木和灌丛、蔬菜、水果和花。

[0053] 术语“水解产物”指来源于生物质糖化的产物。生物质也可在糖化前进行预处理或预加工。

[0054] 术语“生物质水解产物发酵液体培养基”是指包含产物的液体培养基,所述产物得自包含生物质水解产物的培养基中的生物催化剂生长和生产。该液体培养基包括没有被生物催化剂消耗的生物质水解产物的组分、以及生物催化剂本身和由生物催化剂产生的产物。

[0055] 术语“蒸发有效等效设备”是指从外部热源在单个蒸发器级中进行的蒸发单元。因此,例如,四个单级蒸发器可提供四效蒸发等效设备,其中由第一级产生的蒸汽提供用于第二级的热源,来自第二级的蒸汽提供用于第三级的热源,并且来自第三级的蒸汽提供用于第四级的热源。附接到单级蒸发器的蒸气再压缩单元可使得一个蒸发器实现一个或多个附加的蒸发单元。例如,如果对单个蒸发单元提供其外部的加热单元并将其产生的蒸汽压缩并作为附加的热源供回相同的蒸发器,则其可实现通过仅使用初始的外部热源可实现的蒸发量的两倍、三倍、四倍或更多倍。因此,蒸气再压缩单元基于蒸汽的量向“多个蒸发效果”提供倍增器,所述蒸汽相对于仅通过使用初始外部热源可生成的蒸汽量被压缩以实现进一步蒸发。因此,例如,单级蒸发器或双级蒸发器与一个或多个蒸气再压缩单元结合可提供四效蒸发等效设备。

[0056] 本发明提供由纤维素类生物质的乙醇生产,以及由乙醇生产过程用水生产再循环水。在本发明方法中,具有能量效率和增加的水蒸发能力。与由谷物或糖发酵生产燃料乙醇的方法相比,需要在基于纤维素类生物质水解产物的乙醇生产系统中蒸发多达3倍以上的水。该需要源于当与谷物发酵方法比较时由纤维素类生物质水解产物发酵方法制得的发酵醪中的较低乙醇浓度,以及就纤维素方法而言,可直接再循环但不首先经过蒸发方法的水的比例比在基于谷物的方法的情况下少得多的事实。

[0057] 生物质水解产物

[0058] 本发明的方法是纤维素乙醇方法,其中用于发酵的培养基包含由纤维素类生物质制备的水解产物,其是水解产物发酵培养基。所用的生物质可以为任何纤维素或木质纤维素材料,例如:生物能作物、农业残余物、市政固体垃圾、工业固体垃圾、庭院垃圾、木材、林业垃圾、以及它们的组合。纤维素类生物质水解产物是通过纤维素类(包括木质纤维素类)生物质的糖化产生的。所述生物质通常在糖化前进行了预处理。本领域技术人员可用任何已知的方法处理生物质,以在水解产物中产生可发酵糖。通常所述生物质采用物理的和/或化学的处理,以及酶促糖化进行预处理。物理的和化学的处理可包括碾磨、铣削、切割、碱处理如用氨或氢氧化钠、和/或酸处理。在其中生物质与包含氨的水性溶液接触的情况下,低氨预处理是特别有用的,以形成生物质-氨水混合物,其中氨的浓度足够维持生物质-氨水混合物的碱性pH,但相对于生物质干重其小于约12重量%,并且生物质的干重至少为约15重量%的固体(相对于生物质-氨水混合物的重量),如共同拥有的美国专利US 7,932,063所公开的,其以引用方式并入本文。

[0059] 纤维素或木质纤维素类生物质的酶促糖化通常利用酶组合物或共混物来降解纤维素和/或半纤维素并且产生包含糖,诸如例如葡萄糖、木糖和阿拉伯糖的水解产物。糖化酶概述于Lynd, L.R.等人(Microbiol. Mol. Biol. Rev., 66:506-577, 2002)中。使用至少一种

酶,并且通常使用糖化酶共混物,该糖化酶共混物包括一种或多种糖苷酶。糖苷酶水解二糖、低聚糖和多糖的醚键,并且存在于广义“水解酶”(EC 3.)的酶分类EC 3.2.1.x(Enzyme Nomenclature 1992,Academic Press,San Diego,CA,以及增补1(1993)、增补2(1994)中、增补3(1995)、增补4(1997)和增补5[分别在Eur. J. Biochem., 223:1-5,1994; Eur. J. Biochem., 232:1-6,1995; Eur. J. Biochem., 237:1-5,1996; Eur. J. Biochem., 250:1-6,1997;以及Eur. J. Biochem.”,264:610-6501999中])中。本发明的方法中可用的糖苷酶能根据它们水解的生物物质组分进行分类。可用于本发明方法中的糖苷酶包括纤维素水解糖苷酶(例如,纤维素酶、内切葡聚糖酶、外切葡聚糖酶、纤维二糖水解酶、 β -葡萄糖苷酶)、半纤维素水解糖苷酶(例如,木聚糖酶、内切木聚糖酶、外切木聚糖酶、 β -木聚糖苷酶、阿拉伯糖基木聚糖酶、甘露聚糖酶、半乳糖酶、果胶酶、葡糖苷酸酶)和淀粉水解糖苷酶(例如,淀粉酶、 α -淀粉酶、 β -淀粉酶、葡萄糖淀粉酶、 α -葡萄糖苷酶、异淀粉酶)。此外,将其他活性加入糖化酶聚生体(诸如肽酶(EC 3.4.x.y)、脂肪酶(EC 3.1.1.x和3.1.4.x)、木素酶(EC 1.11.1.x)或阿魏酸酯酶(EC 3.1.1.73))中以促进从生物物质的其他组分中释放多糖可为有用的。本领域熟知生产多糖水解酶的微生物常常表现出某种活性,如降解纤维素的能力,该活性由具有不同底物特异性的若干种酶或一组酶催化。因此,来自微生物的“纤维素酶”可包括一组酶、一种或多种酶或所有酶,它们都可有助于纤维素降解活性。取决于获取酶时利用的纯化方案,商业或非商业酶制剂(诸如纤维素酶)可包括多种酶。对于糖化有用的许多糖基水解酶和它们的组合物公开于WO 2011/038019中。用于糖化的附加的酶包括,例如糖基水解酶,其水解两个或更多个碳水化合物之间的糖苷键,或碳水化合物与非碳水化合物部分之间的糖苷键。

[0060] 糖化酶可商购获得。此类酶包括,例如,Spezyme[®] CP纤维素酶、Multifect[®] 木聚糖酶、Accelerase[®] 1500、和 Accelerase[®] DUET(Danisco U.S.Inc.,Genencor International,Rochester,NY)、和Novosyme-188(Novozymes,2880Bagsvaerd,Denmark)。此外,糖化酶可以是未经纯化的并以细胞提取物或全细胞制剂的形式提供。可使用已经工程化以表达一种或多种糖化酶的重组微生物产生所述酶。例如,本文用于经预处理纤维素类生物物质的糖化的H3A蛋白质制备物是由里氏木霉(*Trichoderma reesei*)的遗传工程菌株生产的酶的未纯化的制备物,其包括纤维素酶和半纤维素酶的组合,并且描述于WO 2011/038019中,该文献以引用方式并入本文。

[0061] 包含生物物质水解产物的发酵培养基可包含一定百分比的水解产物以及一种或多种另外的糖类和/或其它添加的组分,或者所述培养基可包含90%或更多的水解产物以及少量的添加物。为改善生长,山梨醇、甘露糖醇、或它们的混合物可包括在培养基中,如共同拥有的US 7,629,156中所公开的,其以引用方式并入本文。通常,培养基中存在终浓度约5mM的山梨醇或甘露糖醇。在各种实施例中,纤维素类生物物质水解产物为发酵液终体积的至少约50%、60%、70%、80%、90%或95%。通常发酵液终体积的约10%是包含生物催化剂的种菌。

[0062] 根据所采用的预处理和糖化方法,生物物质水解产物的固体含量通常为约10%至40%。更典型地,固体含量为约25%,即包含90%纤维素类生物物质水解产物的培养基具有约23%的固体。

[0063] 发酵

[0064] 在本发明方法中,包含水解产物的培养基在发酵罐中发酵,所述发酵罐是保持水解产物发酵培养基和生物催化剂的任何容器,并且其具有用于管理发酵过程的阀、排气口和/或端口。在本发明方法中,生物催化剂是产生乙醇的微生物。所述微生物可天然产生乙醇,或被遗传工程化以产生乙醇,或具有改善的乙醇生产。这些微生物中的任一种为产乙醇物。在一个实施例中,产乙醇物为酵母或细菌。在一个实施例中,酵母为酵母属(*Saccharomyces*)。在一个实施例中,细菌为发酵单胞菌属(*Zymomonas*)或发酵杆菌属(*Zymobacter*)。

[0065] 生物催化剂可工程化以改善在水解产物培养基中的乙醇生产。生物催化剂可工程化以用于诸如酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)中的木糖利用,其描述于Matsushika等人(*Appl. Microbiol. Biotechnol.* (2009)84:37-53)以及Kuyper等人(*FEMS Yeast Res.* (2005)5:399-409)中。生物催化剂可工程化以用于诸如运动发酵单胞菌(*Zymomonas mobilis*)中的木糖利用,其描述于US 5,514,583、US 5,712,133、US 6,566,107、WO 95/28476、Feldmann等人((1992)*Appl Microbiol Biotechnol* 38:354-361),以及Zhang等人(1995)*Science* 267:240-243)中。经工程化以表达木糖利用代谢途径的菌株的示例包括CP4(pZB5)(US 5514583)、ATCC31821/pZB5(US 6566107)、8b(US 20030162271;Mohagheghi等人,(2004)*Biotechnol. Lett.* 25:321-325)和ZW658(ATCC#PTA-7858)。生物催化剂可工程化以用于阿拉伯糖利用,如描述于US 5,843,760和US 2011/0143408中,其以引用方式并入本文。可在发酵单胞菌属中工程化的附加改性的示例包括减少内源性himA基因的表达,如US 7,897,396中所述,其以引用方式并入本文;减少葡萄糖-果糖氧化还原酶(GFOR)活性,如US 7,741,119中所述,其以引用方式并入本文;增加核糖-5-磷酸异构酶(RPI)活性,如共同拥有和共同未决的US 20120156746中所公开的,其以引用方式并入本文;使用突变体,高活性的启动子的作为木糖利用代谢途径的一部分表达木糖异构酶,如US 7,989,206和US 7,998,722中所公开的,其以引用方式并入本文;组I木糖异构酶的表达,如共同拥有和共同未决的US 2011-0318801中所公开的,其以引用方式并入本文;以及调节在包含乙醇和乙酸氨的应力培养物中生长的菌株,如US 2011-0014670中所公开的,以引用方式并入本文。

[0066] 发酵在适用于所用的特定生物催化剂的条件下进行。可对条件,诸如pH、温度、氧含量和搅拌进行调节。酵母和细菌生物催化剂的发酵条件是本领域所熟知的。

[0067] 此外,糖化和发酵可在相同的容器中同时进行,这被称为同时糖化和发酵(SSF)。此外,局部糖化可在被称为HSF(混合糖化和发酵)的过程中的并发糖化和发酵的时间段之前进行。

[0068] 就大规模发酵而言,通常使生物催化剂的较小培养物首先生长,其被称为种子培养物。种子培养物通常以最终体积的约2%至约20%范围作为种菌加入发酵培养基中。

[0069] 通常利用生物催化剂的发酵产生包含约6%至约10%的乙醇的发酵醪。所述发酵醪可包含约7%至约9%的乙醇。此外,发酵醪包含来自水解产物培养基和水解产物培养基中糖的生物催化代谢的水、溶质和固体。具体地,发酵醪包含乙醛,所述乙醛的含量高于存在于由谷物发酵产生的发酵醪中的那些。此外,当在糖化产生的水解产物用于发酵培养基之前,将氨用于生物质的预处理时,氨存在于发酵醪中。这些杂质具有高挥发性并且将在蒸馏期间与乙醇产物共纯化。

[0070] 乙醇纯化

[0071] 使包含乙醇、水、溶质和固体的由生物质水解产物发酵产生的发酵醪传送到醪塔中,其中使富乙醇蒸气料流与包含溶质和固体的水料流(也被称为全釜馏物)分离。通常使用压滤机、离心或其它固体分离方法将固体与醪塔水料流分离。包含溶质的剩余的水(也称为稀釜馏物)通过蒸发序列以产生包含低挥发性溶质的糖浆和包含高挥发性溶质的水蒸气,所述水蒸气可冷凝并进一步处理以除去杂质,然后再循环。处理可使用厌氧消化池。使用厌氧消化池是本领域技术人员所熟知用于有机物质的细菌水解的,并且通常生产甲烷和二氧化碳。该生物气可直接用作燃料,或升级至较高质量的生物甲烷燃料。蒸发序列在下文进一步描述。

[0072] 醪塔富乙醇蒸气料流通常为按体积计约30%至55%的乙醇。使富乙醇蒸气料流冷凝并传送到精馏塔中,其中产生进一步的富乙醇精馏塔蒸气料流,以及贫乙醇水料流。该进一步的富乙醇精馏塔蒸气料流通常为按体积计约90%至95%的乙醇,其接近乙醇/水共沸物(按重量计,95.63%的乙醇和4.37%水)。使该料流过热并传送到分子筛中以进一步除水从而产生分子筛乙醇产物,其是进一步纯化的乙醇产物。该乙醇产物为按体积计约99%的乙醇。

[0073] 在谷物乙醇方法中冷凝的分子筛乙醇产物通常为最终乙醇产物。在纤维素乙醇方法中,对应的分子筛乙醇产物包含不存在于谷物乙醇产物中的一些含量的杂质,该纤维素乙醇方法使生物质水解产物发酵。这些杂质的管理需要在纤维素乙醇方法中解决。具体地,申请人已经测量了得自水解产物发酵方法的分子筛乙醇产物中的乙醛,并发现含量比通常存在于谷物乙醇分子筛乙醇产物中的高200至500ppm。

[0074] 为减少最终乙醇产品中乙醛的量,可使分子筛乙醇产物通过产物蒸馏塔。在该塔中进行蒸馏,使得乙醛、氨和二氧化碳在塔顶浓缩,并且塔底料流是最终乙醇产物。蒸馏塔的操作压力可与分子筛单元的操作压力有关,使得材料通过压力差流到塔中。操作压力还可足够高使得回流可通过使用将冷却水用于热移除的冷凝器返回到塔中,使得塔顶具有最小的乙醇损失。塔顶乙醇组合物可以为小于50%,小于30%或优选地小于15%的乙醇。在使其通过产物蒸馏塔之前,分子筛乙醇产物流可通过冷凝器或分凝器。

[0075] 来自产物蒸馏塔的乙醇产物是最终乙醇产物。与分子筛乙醇产物相比,该产物包含含量降低的乙醛。通常,最终乙醇产物包含小于约800ppm的乙醛。最终乙醇产物可包含小于800ppm、700ppm、600ppm、500ppm、400ppm、或300ppm的乙醛。此外,与分子筛乙醇产物相比,最终乙醇产物通常包含含量降低的其它杂质,诸如二氧化碳和氨。通常最终乙醇产物包含小于约10ppm的CO₂,和小于约1ppm的氨。

[0076] 杂质流从产物蒸馏塔中产生。处理该料流以免释放乙醛和其他杂质到大气环境中。该料流可通过本领域技术人员已知的用于除去杂质的任何方法来处理,所述杂质诸如乙醛、CO₂、和/或氨。在各种实施例中,在锅炉、催化转换器、催化氧化器、热氧化器、或以这些单元的任何组合来处理产物蒸馏塔杂质流。

[0077] 精馏和洗涤水再循环

[0078] 在包括从分子筛乙醇产物中除去杂质的产物蒸馏塔的情况下,可通过精馏塔处理增加负荷的乙醛和其它杂质但不影响最终乙醇产物。包含乙醛和其它杂质的水料流由来自发酵排出料流的蒸气通过洗涤器来获得。来自发酵蒸气洗涤器的洗涤水料流可传送到精

馏塔中。该料流包含来自发酵罐的乙醛和二氧化碳,以及一些乙醇。此外,如果在制备用于发酵培养基的水解产物期间用氨预处理生物质,则该料流包含氨。该洗涤水料流从醪塔于进料下方进入精馏塔,因为其相比于醪塔塔顶具有含量降低的乙醇,但在精馏塔上部足够高以有利于从精馏塔的底部除去氨、二氧化碳和乙醛。

[0079] 此外,不同于如通常在谷物乙醇方法中那样在发酵蒸气洗涤器中使用新鲜的补充水,在纤维素乙醇方法的这个方面中可通过在发酵蒸气洗涤器中使用来自精馏塔的贫乙醇水来减少新鲜水的使用。贫乙醇精馏塔水料流的至少一部分可传送到发酵蒸气洗涤器中。因此,贫乙醇精馏塔水和发酵蒸气洗涤器水可用于精馏塔和发酵蒸气洗涤器之间的水再循环回路中。这些过程用水可用于再循环回路中但不具有附加的纯化步骤。在发酵蒸气洗涤器中所需水的温度小于离开精馏塔的水的温度,所以通常热在过程间交换器中在进料到洗涤器的水和从洗涤器返回至精馏塔的水之间互换,其中进料到洗涤器中的水的最终冷却使用交换器来完成,其中通用流为冷却水或冷冻水。

[0080] 在该再循环过程中,可对洗涤器使用大量水以确保更有效地截留进入发酵排气蒸气中的乙醛。二氧化碳的一部分还将被截留在从洗涤器离开的水料流中,而不是如典型的那样释放到大气环境中。当使用该再循环过程时,更大量的乙醛和二氧化碳将存在于进一步的富乙醇精馏塔蒸气料流中,其将传送到分子筛中。大部分乙醛和二氧化碳将与产物乙醇一起通过分子筛。通过产物蒸馏塔从产物中除去乙醛和二氧化碳中的至少一部分,从而将含量降低至与存在于谷物乙醇产物中的那些相当或更低的含量。产物中的杂质含量通常如上所述。

[0081] 工艺流程图

[0082] 图1的示意图示出表示从进料(100)进入发酵罐(101)到生产塔底料流(120)的纤维素乙醇方法的工艺步骤的示例的流程图,所述塔底料流为来自产物塔(118)的最终乙醇产物。到发酵罐的进料包括发酵培养基,所述发酵培养基包含纤维素类生物质水解产物和生物催化剂接种体,其可混合或分别加入发酵罐中。

[0083] 参见图1,来自发酵罐(101)的发酵醪流体(102)传送到临时储存容器,醪井(103)中。发酵中释放的排出气(其主要为二氧化碳(CO₂))形成排出气流(104),所述排出气流传送到发酵蒸气洗涤器(也被称为CO₂洗涤器)(105)中,以回收乙醇和乙醛。CO₂排出料流(106)传送到大气环境中。醪井中的发酵醪传送到醪塔(107)中,其中在蒸气塔顶产物(108;醪塔富乙醇蒸气料流)中除去发酵醪中的乙醇与水,其中发酵醪的剩余物形成基本上不含乙醇的液体和固体流,其被称为全釜馏物(125)。

[0084] 醪塔蒸气塔顶产物流(108)传送到醪塔冷凝器(109)中,从而产生传送到发酵洗涤器(105)的少量排出料流(132)和液体塔顶料流(110)。所得的醪塔液体塔顶产物冷凝流(醪塔富乙醇料流)(110)给料于精馏塔(111)。在精馏塔中,存在进一步的蒸馏,并且使精馏塔塔顶流(进一步的富乙醇精馏塔蒸气料流)(112)过热并传送到分子筛单元(113)以进一步从乙醇料流中除去水。另外,将从精馏塔的适当位置中获取的包含杂醇油的侧流蒸气产物流(114)与精馏塔塔顶流合并,使所述混合物(115)过热,并传送到分子筛单元(113)中以进一步从乙醇料流中除去水。因此,将杂醇油与得自所述方法的终产物中的乙醇合并。分子筛清除物(116)从分子筛流至精馏塔。该料流可另外流至醪塔或醪井。来自分子筛的无水乙醇流(分子筛乙醇产物流)(117)传送到产物蒸馏塔(118)中,其中在净化清除料流(119)中除

去杂质诸如乙醛、氨和二氧化碳,并且塔底料流(120)为最终乙醇产物。

[0085] 贫乙醇精馏塔水料流(121)从精馏塔底部离开,并且将该料流(122)的一部分冷却并作为洗涤水传送到发酵蒸气洗涤器(105)中。该水吸收洗涤器中的乙醇和乙醛。发酵蒸气洗涤器底部料流(洗涤器水料流)(123)在适当的热交换下作为第二进料返回至精馏塔(111),从而回收乙醇和乙醛以用于进一步处理。因此,在发酵蒸气洗涤器和精馏塔之间存在水料流的再循环回路。

[0086] 剩余的贫乙醇精馏塔水料流(124)通常与到精馏塔(110)的进料热交换,并且然后被传送以使用厌氧消化池或其它纯化技术进一步处理,然后在所述过程中作为过程用水进行再循环。

[0087] 通过固体移除机构诸如过滤单元(126)进一步处理全釜馏物(125)以除去固体,从而产生滤饼(127)。分离的液体作为稀釜馏物(128)流至蒸发序列(129)并且处理最终蒸发冷凝物(130)并在纤维素乙醇生产方法中用作干净的再循环水。包含低挥发性溶解材料的糖浆料流(133)也由蒸发器序列产生。蒸发产物的处理是除去高挥发性溶质并且可通过任何已知的方法来进行,诸如单独或集成到上述生物处理替代方案的厌氧消化,需氧消化,包括纳滤、超滤和/反渗透的膜分离,以及离子交换分离。在该描述中,通过注射来自蒸发器的蒸汽(131)将醪塔(107)与蒸发序列热集成。

[0088] 蒸馏和水处理系统

[0089] 在本发明方法中,使用具有至少四效蒸发等效设备的蒸发序列来管理纤维素乙醇方法的较大水负荷。由于热交换表面可在高于105°C的温度下长期保持但在处理所述纤维素乙醇方法中使用的水期间不结垢的新发现,有效使用四个或更多个蒸发效果等效设备成为可能。在这些实验中,由产乙醇物发酵生物质水解产物而获得的发酵醪首先在醪塔中处理。在醪塔中,使富乙醇蒸气料流与包含溶质和固体的水料流分离。在除去固体之后,使基本上除去固体的包含溶质的剩余水料流传送到蒸发器中,所述蒸发器在125°C下保持十天的时间。蒸发器的热交换表面保持足够的干净使得热传递性能足以允许有效蒸发,从而指示换热表面不结垢。

[0090] 由木质纤维素类生物质的预处理和糖化产生的水解产物通常是包含生物质的组分的糖浆,所述生物质组分在预处理和糖化期间不分解,并且不被产乙醇物代谢。即使在从发酵醪中基本上除去固体的情况下,用于发酵的水解产物中的剩余组分也可如谷物乙醇方法中的对应水料流所常见的那样,在使用高温时在热交换表面结垢。实验发现在基本上除去固体之后,在高温(高于105°C)下,热交换表面基本上不由来自醪塔的水料流结垢,使得本发明用于乙醇生产以及使利用其热集成系统处理的水再循环的方案可长期操作。

[0091] 在本发明方法中,蒸馏和水处理系统包括醪塔、精馏塔、固体移除机构以及包括至少四个蒸发效果等效设备的蒸发序列。该系统中的每个元件均连接至该系统中的至少一个其它元件,如图1中所示,这在上文有所描述。醪塔、精馏塔和蒸发序列形成热集成系统。

[0092] 进入蒸馏和水处理系统的包含溶质和固体的水料流来自醪塔的底部并且首先用固体移除机构处理。固体可通过任何已知的方法诸如通过离心或过滤来除去。从水料流中基本上除去固体,其中少于约5%的原始固体量残留在液体馏分中。包含溶质的水料流通过蒸发序列,首先进入在高于105°C的温度下运行的第一效蒸发器中。第一效蒸发器在高于105°C的温度下运行至少约10天。第一效蒸发器可在高于105°C的温度下运行10天、15天、20

天或更长。

[0093] 如上所述,第一效蒸发器在高于105°C下运行至少10天通过以下发现成为可能:当运行10天的时间段时,在高于105°C的温度下,与纤维素乙醇发酵中产生的发酵醪分离的包含溶质的水料流不使热交换表面结垢。第一效蒸发器可在约106°C、110°C、115°C、120°C或125°C的温度或其间的任何温度下运行。此外,在这些温度下,可传送到蒸发序列的来自精馏塔的贫乙醇水料流不造成热交换表面的大量结垢。

[0094] 在高于105°C的温度下运行第一效蒸发器使得蒸发序列以经济上可行的方法使用至少四效蒸发等效设备来处理纤维素乙醇方法中的高水负荷。此外,在高于105°C的温度下运行第一效蒸发器使得待用于附加的蒸发等效设备中的较高温度和压力适应于来自水解产物发酵醪的高溶质负荷,该高溶质负荷导致沸点升高。

[0095] 在一个实施例中,四效蒸发等效设备是多效序列中的一系列四个串联的、独立蒸发器。来自每个蒸发器的蒸汽用于运行后续串联的蒸发器,其中温度和/或压力在每个后续串联的蒸发器中减小。在各种实施例中,五个或六个蒸发有效等量是多效序列中的一系列五个或六个串联的、独立蒸发器。为驱动蒸发,对于经济操作而言,高压冷凝蒸汽和待在每个连续蒸发器中蒸发的低压物质之间的温度差为至少5°C,并且优选至多10°C。因此,与谷物乙醇方法(其中最多三个有效蒸发器可经济地运行)中在低于105°C的温度下运行第一效蒸发器相反,在高于105°C的温度下开始允许经济型使用四个或更多个串联的蒸发器。通常每个后续蒸发器在比在前蒸发器更低的温度和压力下运行。

[0096] 在一个实施例中,四效蒸发等效设备为至少第一蒸发器级和至少一个蒸气再压缩单元,该至少一个蒸气再压缩单元提供等同于四个蒸发效果的有效蒸发器增强。在一个实施例中,在多级序列中存在两个蒸发器级和至少一个蒸气再压缩单元,该至少一个蒸气再压缩单元提供足够增强的蒸发容量从而提供等同于四个蒸发效果的蒸发容量。在各种实施例中,以蒸发器级和蒸气再压缩单元的数目的任何组合,存在一个、两个、三个、四个或五个蒸发器以及一个、两个、三个、四个或五个蒸气再压缩单元,其中蒸气再压缩单元数等于或少于蒸发级数,由此所达到的最终蒸发效果数超过仅由蒸发级所提供的效果数。

[0097] 在形成至少四效蒸发等效设备的蒸发器级和蒸气再压缩单元的任何组合中,来自精馏塔的热用于加热第一蒸发器级。将来自第一蒸发器级中产生的蒸汽的热的第一部分通过蒸气再压缩单元并使其回到第一蒸发器级,将来自第一蒸发器级中产生的蒸汽的热的第二部分传送到如果存在的第二蒸发器级并且使来自第二级蒸发器中产生的蒸汽的热传送到醪塔,或将来自第一蒸发器级中产生的蒸汽的热的第二部分直接传送到醪塔。另选地,可存在与第二蒸发器级相关联的再压缩单元并且不具有第一蒸发器级。

[0098] 在这些实施例的任一个中,第一蒸发器级为在高于105°C下运行的第一效蒸发器。与蒸发器级相关联的蒸气再压缩单元压缩由与其相关联的蒸发器产生的蒸汽的至少一部分,并且使压缩的蒸气返回至相同的蒸发器中,从而提供附加的热。与仅基于外部热供应可发生的蒸发的量相比,基于压缩的蒸汽量,附加的热提供与单个蒸发器级相比附加的蒸发效果等效设备。

[0099] 基于所供应的原始热加上通过蒸气再压缩返回的热的总和除以供应的原始热,蒸发器和蒸气再压缩系统作为整体提供等同于一定目数的等效设备的蒸发容量。在将蒸气再压缩适用于串联的多个蒸发器的情况下,多个等同级为所供应的原始热与蒸发器数的乘积

加上通过蒸气再压缩转移的热与在其上传递的蒸发器数的乘积的总和除以所提供的原始热量。因此,在各种实施例中,四效蒸发等效设备可使用一个或多个蒸发器和一个或多个蒸气再压缩单元来实现。

[0100] 在所述蒸发序列中的任一个中,每个蒸发器级可以作为一个蒸发器单元,或其可以为一组两个或更多个蒸发器单元。每个有效蒸发器的蒸发器单元数可取决于所需的容量,以及使独立的蒸发器离线以用于维护的需要。例如,US 7297236描述了对通向蒸发器的各管线提供阀,以便有效蒸发器中的多个单元中的任一个单元可采取离线并加分路以用于维护。

[0101] 再循环水

[0102] 通过使基本上除去固体的包含溶质的水料流通过蒸发序列而产生的蒸发产物包含高挥发性溶质。这些溶质为在蒸发序列的温度下分成蒸发液体的溶质。在本发明方法中,其中生物质水解产物用于发酵培养基中,与来自谷物乙醇方法的蒸发产物中的溶质负荷相比,存在较高的溶质负荷。乙酸是来自本发明方法的蒸发产物中最丰富的高挥发性溶质。蒸发产物中高含量乙酸的存在使该蒸发产物不可在该阶段用于再循环。在本发明方法中,使包含高挥发性溶质的蒸发产物冷凝并对齐进行处理以基本上除去高挥发性溶质,从而产生再循环水。可通过已知除去溶质的任何方法来处理冷凝的蒸发产物。在各种实施例中,处理是通过单独或集成到上述生物处理替代方案的厌氧消化,需氧消化,包括纳滤、超滤和/或反渗透的膜分离,或离子交换分离,这是本领域技术人员所公知的方法。

[0103] 在该处理之后,所得的水足够干净以在乙醇生产过程中再循环,并且被称为再循环水。将水的至少一部分与生物质或生物质水解产物混合并形成水解产物发酵培养基的一部分。此外,再循环水可用于所述方法的生物质预处理部分中。

[0104] 热集成系统

[0105] 在本发明方法中,醪塔、精馏塔和蒸发序列形成热集成系统。在这些组件中循环热以在本发明乙醇生产方法中最大程度地重新利用热并最小化热引入。

[0106] 运行精馏塔所需的热取决于期望的共沸组合物的方法。在任何情况下,所需的热受该塔的精馏段管理。运行醪塔所需的热受获得在很大程度上不含乙醇的塔底料流的需要管理,从而受该塔的汽提段管理。运行精馏塔所需的热则在很大程度上受制得的乙醇量管理,并在很大程度上独立于发酵醪中的乙醇浓度。运行醪塔所需的热取决于制得的乙醇量,但还相反地取决于发酵醪中乙醇的浓度。在发酵醪中高于约10%的乙醇浓度下,运行精馏塔所需的热超过运行醪塔所需的热,在低于10%的浓度下,运行瓶酒蒸馏塔所需的热超过运行精馏塔所需的热。达到该平衡点的精确数取决于运行的所述方法接近共沸物浓度的程度以及待进行的分离所处的压力,但是在谷物到乙醇装置的蒸馏段中所需的热一般由精馏塔的需要管理,然而纤维素乙醇装置中所需的热受醪塔的需要管理,除非提供方便数目的蒸发级,蒸发级中的需要超过醪塔的需要。

[0107] 因此,在本发明的方法中,在发酵水解产物发酵醪中的乙醇浓度为约6%至10%的情况下,热负荷需要是基于醪塔的热需要和蒸发序列的热需要的。比谷物乙醇方法高至多三倍的水负荷可在合理的能力使用下在本发明方法中完全再循环。

[0108] 在一个实施例中,精馏塔温度在最高温度下在热集成系统中运行,其中能量从电站供应给所述精馏塔。在一个实施例中,精馏塔在塔底温度为至少约150°C的情况下运行。

在各种实施例中,精馏塔在塔底温度为至少约150°C、155°C、160°C或更高的情况下运行。

[0109] 在一个实施例中,将来自精馏柱的热用于加热第一效蒸发器,将来自第一效蒸发器中产生的第一效蒸汽的热用于加热第二效蒸发器,将来自第二效蒸发器中产生的第二效蒸汽的热用于加热第三效蒸发器,将来自第三效蒸发器中产生的第三效蒸汽的热用于加热第四效蒸发器,并且将来自第四效蒸发器中产生的第四效蒸汽的热用于加热醪塔。在具有多于四个蒸发效果的实施例中,蒸汽以相同的方式从一个效果通道下一个效果,并且最终的效果可将蒸汽直接排放到醪塔中。醪塔通常在6至10psia(41.4至68.9千帕)的压力下,在最低温度下在序列中运行。

[0110] 在一个实施例中,将来自精馏塔的热用作第一效蒸发器上的热源,并且使第一效蒸发器中产生的蒸汽传送到第二效蒸发器或蒸气再压缩单元,其通过所述蒸气再压缩单元压缩并重新用作第一效果上的热源,所述第一效果使用与精馏塔热所用的不同的热交换系统。如果第一蒸发级中产生的大部分蒸汽作为热介质返回第一级,则基于来自精馏塔的热负荷,该第一级可作为蒸发的三个或四个效果。

[0111] 比第一蒸发级上所需的蒸汽过量的蒸汽通入蒸发的第二级并且可用作用于所述级的加热介质。因为,蒸发的最后级优于高浓度的低挥发性溶质而具有高沸点高度,最后的级较不适用于蒸气再压缩装置。在该蒸发的最终级中生成的蒸汽可作为热源注入醪塔的基底中。因此,蒸发的两个级可在蒸发的四至六个等效效果的容量下操作,这是由于由蒸气再压缩单元提供的功能。

[0112] 总之,对于醪蒸发塔所需的热而言,蒸发序列可需要一些附加的热,但需要的总热接近可持续性。如果蒸发器如典型的谷物乙醇方法中那样运行,则蒸发器负荷控制热需要。因此,本发明的热集成方法提供用于纤维素乙醇生产方法的热的经济型利用。

[0113] 实例

[0114] 本发明将在以下的实例中进一步阐述。应该理解,这些实例尽管说明了本发明的优选实施例,但是仅以例证的方式给出。通过上述论述和这些实例,本领域的技术人员可确定本发明的必要特征,并且在不脱离本发明的实质和范围内的前提下,可对本发明进行各种变化和修改以适应多种用途和条件。

[0115] 缩写词的含义如下:“kg”意指千克;“hr”意指小时;“ft”意指英尺。

[0116] 实例1

[0117] 在105°C下运行第一效蒸发器对结垢的影响

[0118] 通过过滤在纤维素乙醇方法中产生的全釜馏物除去固体来制备稀釜馏物。将玉米秸秆进行研磨并用小于12重量%的浓度的低浓度氨预处理,然后用纤维素酶和半纤维素酶的组合酶促糖化。使用运动发酵单胞菌属(*Zymomonas mobilis*)产乙醇物发酵所得的水解产物。将所得的发酵醪蒸馏以除去乙醇,从而留下全釜馏物,将所述全釜馏物过滤以产生稀釜馏物。

[0119] 通过一系列蒸发器将具有4.5%总固体百分比的稀釜馏物浓缩成包含50%至55%固体的糖浆,所述蒸发器由三效降膜蒸发器和强制循环蒸发器(Dedert Corporation, Homewood, Illinois)组成。以在600-800kg/hr范围内的流量,将稀釜馏物进料到第一级蒸发器中。三效蒸发器在升高的压力下操作,其中第三有效蒸气压力控制在1.35巴(135千帕),然而强制循环单元在真空下在0.85巴(85千帕)下操作。将在3.5-3.8巴(350-380千帕)

的压力下的蒸汽进料到第一效蒸发器中,同时将附加的蒸汽注入强制循环单元中。在真空下操作强制循环单元不仅使高固体糖浆的分解风险最小化而且还减少能量需求。

[0120] 经过12天测量蒸发器的温度。第一效蒸发器的液体温度在113°C左右。所有三个蒸发器均在高于105°C下运行,如图2中所示。

[0121] 总体热传递系数通过热传递速率(以Btu为单位)除以热传递表面积(以ft²为单位)和对数平均温差(以°F为单位)的乘积来计算。3个降膜蒸发器中的每个和强制循环蒸发器的热传递表面积为分别为164ft²(15.2m²)和221ft²(20.5m²)。蒸发器的对数平均温差的范围为4.5至8°F。计算试验过程中全部四个蒸发器的总体热传递系数并示于图3中。

[0122] 当蒸发器表面结垢时,较少的热从蒸汽传递到处理侧,从而导致液体介质的较少蒸发和较低的总体热传递系数;随着结垢出现,总体热传递系数趋于随时间下降。如图3所示,在整个11天的时间段中蒸发器的所有级的总体热传递系数保持相当稳定,其中第一效果是最高的,这是由于较低的固体%,并且强制循环热交换器是最低的,这是由于高固体%。最终糖浆中的固体%控制在50%至55%。因此,在第一效蒸发器在高于105°C下操作的情况下,经过11天的操作时间,对于所有蒸发器观察到很少至没有结垢迹象。

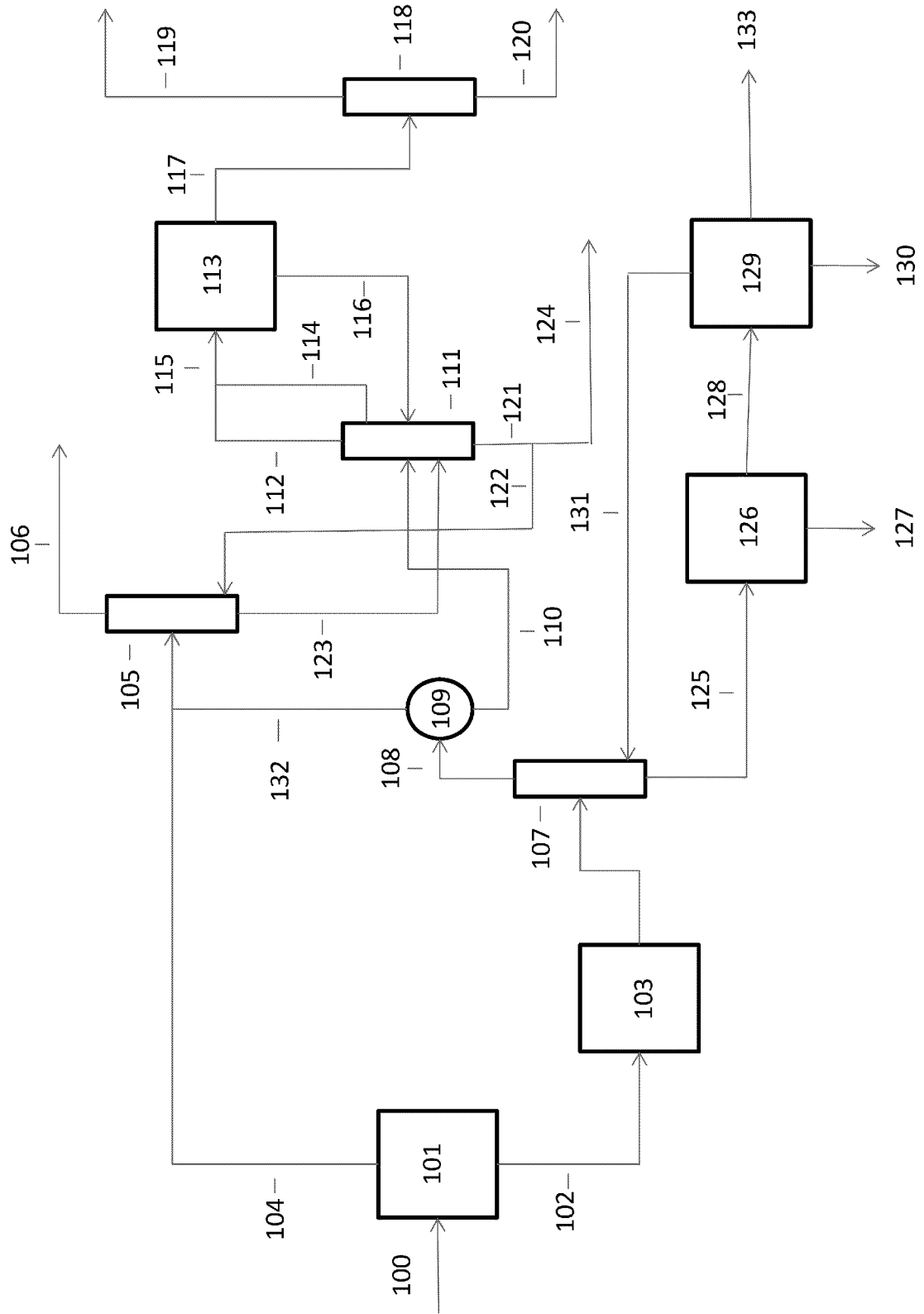


图 1

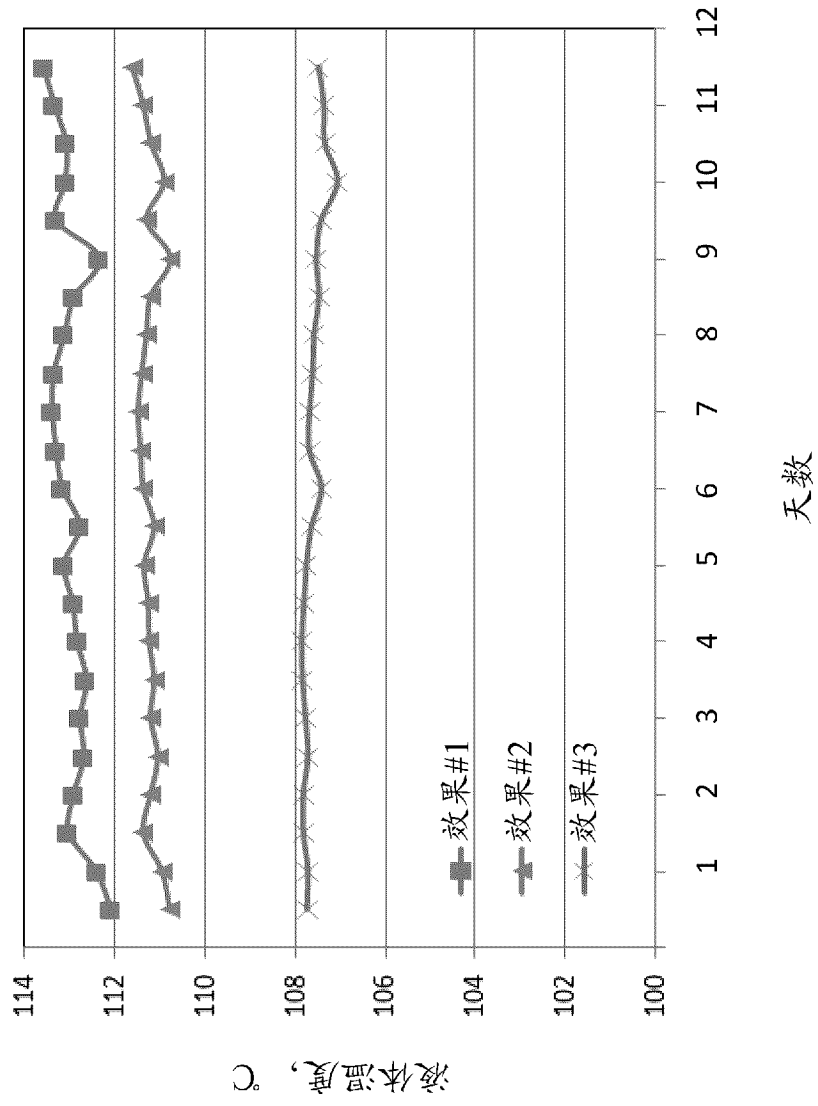


图 2

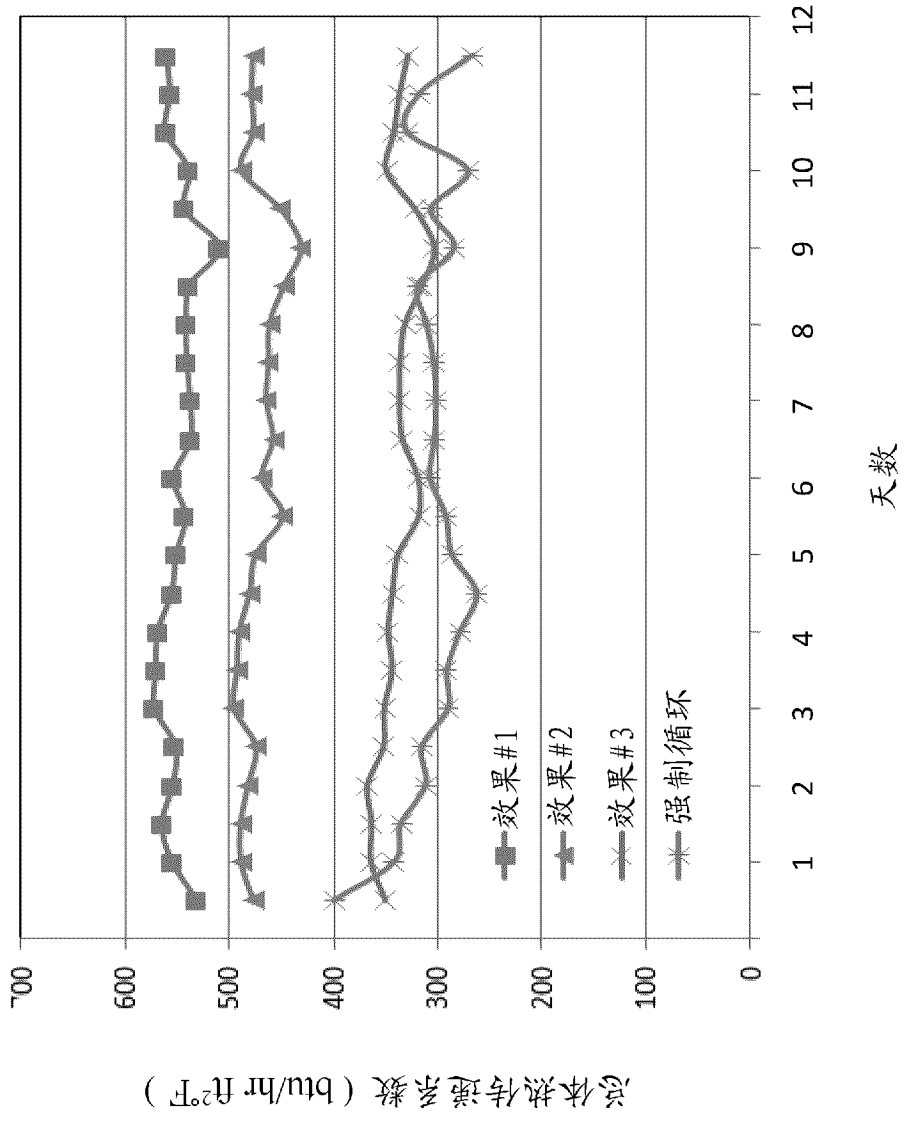


图 3