



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101603003 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 16

(21) 申请号 200910127947. 8

(22) 申请日 2009. 03. 27

(30) 优先权数据

PI0801209-1 2008. 04. 14 BR

(73) 专利权人 普莱克斯技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 A·A·M·贝略索 M·A·马克斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 万雪松 黄可峻

(56) 对比文件

PI 8706443 A, 1989. 06. 20, 摘要, 权利要求 1-2.

CN 1261594 A, 2000. 08. 02, 权利要求 1-7.

KR 20040029658 A, 2004. 04. 08, 摘要, 权利要求 1-2.

CN 88101266 A, 1988. 09. 28, 全文.

WO 2006023798 A2, 2006. 03. 02, 全文.

刘振等, 1. 提高发酵过程乙醇分离效率的新型反应器. 《现代化工》. 2005, 第 25 卷(第 02 期), 54-56.

审查员 奚静

(51) Int. Cl.

C12M 1/36(2006. 01)

C12M 1/02(2006. 01)

C12P 7/06(2006. 01)

C07C 31/08(2006. 01)

C07C 29/76(2006. 01)

C12R 1/645(2006. 01)

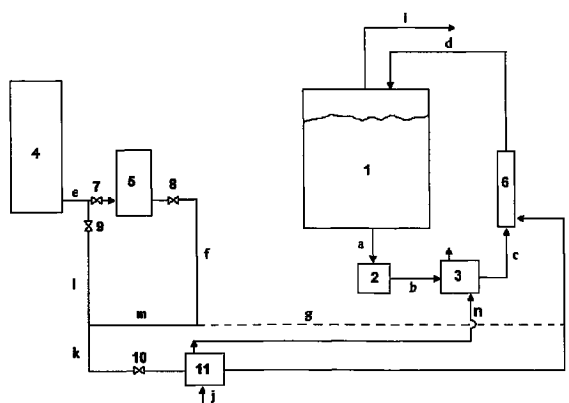
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

乙醇发酵系统

(57) 摘要

本发明一般地涉及发酵系统,更具体地,涉及乙醇发酵系统,在其中,利用由超声在线汽提设备所提供的惰性汽提气微泡来促进汽提发酵过程所产生的二氧化碳、硫化物、乙醇和其它挥发性化合物,而且利用惰性汽提气的潜热来辅助工艺反应的温度控制。本申请提供汽提发酵反应的乙醇、二氧化碳、硫化物和其它副产物,如甲醛、甘油和乙酸,从而提高乙醇反应速率和产率的改进系统。在该系统内,能靠通过一个或多个热交换器提取热量所用的冷汽提气来促进发酵反应热的去除。还用惰性汽提气,如氮或氦气,和发酵罐循环流上的超声在线汽提设备来汽提出部分乙醇、二氧化碳、硫化物和/或对发酵过程可能有不利影响的其它挥发性副产物材料。



CN 101603003 B

1. 乙醇发酵系统,用惰性汽提气从发酵液汽提出部分乙醇、二氧化碳、硫化物或其它不合需要的挥发性副产物材料并辅助除去发酵反应热,该乙醇发酵系统包含:

发酵罐 (1),以间歇或连续方式操作;

循环回路,用来循环部分发酵液并除去发酵反应的部分热量;

超声在线汽提设备 (6),布置在循环回路内,以用惰性汽提气促进从发酵液汽提乙醇、二氧化碳、硫化物或其它不合需要的挥发性副产物材料;和

控制液态和气态惰性汽提气从低温贮罐 (4) 至热交换器和在线汽提设备 (6) 的流动的装置。

2. 权利要求 1 的系统,其中循环回路包括泵 (2) 和热交换器 (3),用冷冻水作冷却介质,而且利用惰性汽提气自低温贮罐的流动来冷却该冷冻水。

3. 权利要求 1 或 2 的系统,其中控制惰性汽提气流动的装置包含连接到低温贮罐以把部分液态惰性汽提气蒸发成气态惰性汽提气的蒸发器 (5) 和控制液态惰性汽提气和气态惰性汽提气流至循环回路的流动的多个阀。

4. 权利要求 1 或 2 的系统,其中所述惰性汽提气是氮或氦气,以及超声在线汽提设备 (6) 在循环发酵液内产生惰性汽提气微泡。

5. 权利要求 1 或 2 的系统,其中所述惰性汽提气优选是氮气。

6. 权利要求 1 或 2 的系统,其中所述超声在线汽提设备 (6) 布置在紧挨热交换器 (3) 下游的循环回路中。

7. 权利要求 1 或 2 的系统,其中循环回路包括引入泵 (20) 的独立循环流。

8. 权利要求 7 的系统,其中超声在线汽提设备 (6) 紧接在泵 (20) 后布置在所述独立循环流中。

9. 权利要求 1 的系统,其中利用惰性汽提气的部分潜热来辅助通过从液态惰性汽提气传热到冷却水或从液态惰性汽提气和 / 或气态惰性汽提气直接传热至循环发酵液而去除发酵反应热。

10. 权利要求 3 的系统,在其中,基于对所述多个阀的操作从而控制进入蒸发器 (5) 的液态惰性汽提气的量,来回收液态惰性汽提气的潜热,以冷却用来除去反应热的冷却水。

11. 权利要求 3 的系统,在其中,液态惰性汽提气被蒸发成气态形式并直接用冷气态惰性汽提气来冷却循环回路内的发酵液。

12. 从发酵液汽提出部分乙醇、二氧化碳、硫化物或其它不合需要的挥发性副产物材料以提高发酵产率并有助于去除发酵反应热的方法,该方法包含下列步骤:

使部分发酵液循环至循环回路并除去发酵反应所产生的部分热;

用超声在线汽提设备 (6) 以惰性汽提气在该循环回路中从发酵液汽提乙醇、二氧化碳、硫化物或其它不合需要的挥发性副产物材料;和

控制惰性汽提气从低温贮罐 (4) 至用来间接冷却循环发酵液的热交换器和在线汽提设备 (6) 的流动,所述惰性汽提气的流动处于液态和气态两种形式。

乙醇发酵系统

技术领域

[0001] 本发明一般地涉及发酵系统,更具体地,涉及乙醇发酵系统,在其中,利用由超声设备汽提所提供的惰性气体微泡来促进对发酵过程所形成的二氧化碳、硫化物、乙醇和其它挥发性化合物的汽提,而且利用惰性气体的潜热来辅助工艺反应的温度控制。

背景技术

[0002] 甘蔗糖浆,在有酵母、添加剂例如硫化物和合适操作条件的存在下,按照如下放热反应,反应生成发酵过程的主要产物乙醇和二氧化碳:



[0004] 甘蔗的发酵过程产生几个副反应。甘蔗糖浆蔗糖含量被酵母用作食物。在酵母喂进期间,蔗糖依如下顺序产生不同类型的有机化合物,如葡萄糖、果糖、丙糖、甘油酸(glyceric acid)、丙酮酸和乙醛,直到产生乙醇。还会形成的其它副产物是甲醛、乙酸和 isomilic 酸等。在乙醛形成阶段,硫化物阻止上述能量平衡并中断反应链。然后从丙酮酸产生甘油。该反应偏离是不合需要的,因为在该过程中不能从甘油产生乙醇。相信二氧化碳也会降低酵母活性,从而降低乙醇的总产率。

[0005] 随反应随时间的进展,乙醇、二氧化碳、硫化物和例如如上所述的发酵副产物倾向于抑制酵母活性,随后在仅产生某些上述副产物时,乙醇反应速率就终止或结束,从而降低乙醇产率。

[0006] 随发酵过程中这些组分浓度的增加,不利作用限制了乙醇的生成速率并使酵母减慢乙醇的生成速率。通过汽提发酵反应中所形成的部分产物,能提高乙醇产率。从发酵液中除去二氧化碳、硫化物、乙醇和其它副产物有利于优化乙醇反应。

[0007] 考虑到发酵反应是放热反应,必须控制发酵液的温度才能避免使负责醇中的糖转化的微生物的死去,污染发酵液并因此而降低工艺产率。为此发酵罐一般都有循环流,以除去反应热和保持发酵液的均匀性并把微生物保持在最佳介质内。为此目的,常用冷却-水板式热交换器。

[0008] 现有技术已描述过用气体来汽提出乙醇、二氧化碳和其它不合需要的副产物的多种方法。Taylor 等 (Dry-Grind Process for Fuel Ethanol by Continuous Fermentation and Stripping, (通过连续发酵和汽提对燃料乙醇的干磨法), Biotechnology Progress (2000), 16(4), 541-547; Kinetics of continuous fermentation and stripping of Ethanol (乙醇的连续发酵和汽提动力学), Biotechnology Letters (1998), 20(1), 67-72; Effects of ethanol concentration and stripping (乙醇浓缩和汽提的效果), Applied Microbiology and Biotechnology (1997), 48(3), 311-316; Control of packed column fouling in the continuous fermentation and stripping of ethanol (在乙醇的连续发酵和汽提中装填柱结垢的控制), Biotechnology and Bioengineering (1996), 51(1), 33-39; Continuous fermentation and stripping of Ethanol (乙醇的连续发酵和汽提), Biotechnology Progress (1995), 11(6), 693-8) 描述

了用二氧化碳作为汽提剂来除去闭环中的乙醇,以汽提出乙醇。所报告的效益是勉强的,而且二氧化碳以饱和水平保留在液态。Zhang 等 (Effect of different types of gas in gas stripping ethanolfermentation (GSEF) (不同类型的气体在气体汽提乙醇发酵中的作用), The Chinese Journal of Process Engineering, (2005) Vol. 5, No. 3, 349-352) 比较了用几种惰性气体在高流率下的乙醇汽提并得出氮是最佳选择的结论。一般而言,现有技术的重点是用二氧化碳作为汽提气来汽提出乙醇。

[0009] 巴西专利申请号 PI 8706443-0, 11 月 30 日, 1987 年, 公开了用氮气作为汽提气来汽提二氧化碳, 以提高乙醇产率。氮气通过产生气泡的多孔元件, 气泡被直接注入发酵液。该解决方案的不便之处与气泡的尺寸及其不能满意地除去不合需要的反应副产物相关。

发明内容

[0010] 本发明的目的是提供汽提发酵反应的乙醇、二氧化碳、硫化合物和其它副产物, 如甲醛、甘油和乙酸, 从而提高乙醇的反应速率和产率的改进系统。此外, 按照所提出的系统, 可以用冷汽提气来辅助除去发酵反应热。

[0011] 实现本发明的上述和其它方面的方法是用惰性气体, 如氮气或氦气, 和发酵罐循环流上的超声在线汽提设备来汽提出部分乙醇、二氧化碳、硫化合物和对发酵过程可能有不利影响的其它挥发性副产物材料。

[0012] 按照 Henry 定律, 当被可溶性组分饱和的液体与惰性气体接触时, 有一个传质过程, 在其中, 挥发性化合物从液相扩散到气相。扩散过程按组分在液态和气态介质内的浓度梯度取向, 从较浓相到较稀相。在本发明的发酵过程中, 挥发性化合物的扩散速率常是限制因素。

[0013] 与液相相关的工艺总效率取决于液相内挥发性组分的浓度变化速率; 传质系数; 界面面积 (气泡与液态介质之间的接触表面); 平衡时液相内挥发性组分的浓度; 液相内挥发性组分的起始浓度及操作温度和压力。如果传质系数很小, 则挥发性组分的除去将受到限制, 因而需要更长的时间或消耗更多的惰性气体和因此增加设施的成本才能实现所要求的规范水平。

[0014] 在给定温度和压力下, 传质速率受浓度梯度和传质界面面积的控制。由于传质系数是界面面积的函数, 所以对于给定的液体体积分数, 惰性气体气泡尺寸的减小将倾向于增加传质速率。气泡的尺寸越小, 则它们在液体中分散越好且纯化过程越有效, 因为此条件促进挥发性化合物与气泡之间更多的接触, 并可能缩短汽提时间。

[0015] 按照本发明, 在发酵过程中使用超声在线汽提设备能最大化上述传质过程, 同时提供发酵过程中使用惰性气体的固有优点。

[0016] 超声在线汽提设备 (下文中也称之为汽提器) 产生氮气微泡, 它们导致更好的传质。另一方面, 标准汽提器产生较大的气泡并需要多得多的氮气用量才能获得与超声在线汽提器相当的效果。如果在乙醇生产过程中使用超声在线汽提设备, 则发生传质过程: 不合需要的可溶性化合物, 如二氧化碳、乙醇、硫化合物和其它副产物从发酵混合物迁移进氮气微泡。

具体实施方式

[0017] 收割后,甘蔗被运送到醇和糖的生产厂。在这里,甘蔗经清洗和研磨以及液态级分最终经硫化物处理,以经过漂白(bleach)并除去可能促进感染过程的不合需要的微生物。一般而言,取决于市场需求,部分液态级分被送至糖生产厂,而残余量被泵至乙醇生产单位。

[0018] 在醇生产单位,为了产生乙醇,要使甘蔗糖浆发酵。该过程用酵母来扩展乙醇形成反应。最常用于乙醇发酵的酵母之一是酿酒酵母。在有些情况下,酵母用硫酸预处理过,目的是降低其碱性。糖浆与酵母被混进称做发酵罐的圆柱状容器,在这里发生发酵反应。

[0019] 为产生微泡,让气体氮与液体在超声在线汽提设备入口处接触。该两相流(来自发酵液循环泵的发酵混合物和氮气)在汽提器的缩喉管(venturi)部分达到超声速度(约50英尺/秒),而且作为设备设计效果的函数(function),氮气形成微泡。一旦有了微泡,则对于给定的液体体积分数,就最大化了传质过程。一旦到达了发酵容器,两相流就发生分配:气态级分(氮气和汽提出来的二氧化碳、硫化物、乙醇、其它副产物和水内容物)被赶出发酵罐顶部空间,进入发酵单元气体收集管道集管(header),而液态级分则落回发酵容器。在从发酵罐出来时,该气流进一步受涤气器内水的逆流清洗,主要含二氧化碳和氮气的气流被释放进大气。含乙醇、水、未发酵物质和痕量副产物的液流(涤气器底部)进入蒸馏设施,在这里回收乙醇。

[0020] 进入该过程的气态氮流能用低温液氮贮罐、膜、变压吸附(PSA)或其它装置供给。当氮气是以低温液体供给时,需要用常压(atmospheric)蒸发器来供应气态形式的氮。

[0021] 为说明本发明的效益,在乙醇发酵过程中用超声汽提设备并用氮气作为惰性气体来进行试验。这些试验包括与标准操作方式,即无汽提时,进行比较。

[0022] 试验在2个发酵罐内进行。下文称这些发酵罐为试验发酵罐(有 N_2)和对照发酵罐(无 N_2),两者都是密闭的。把来自发酵罐的含痕量乙醇的气流喂至涤气器,在此处,气流经水洗后被释放到大气。各发酵罐具有相同的标称尺寸和容积,即 $400m^3$ 。这些发酵罐也具有冷却-液循环系统,通过用水作为冷却剂介质的板式热交换器。对照发酵罐既无汽提器也不用氮气。在试验发酵罐内,用氮气作为汽提气,超声在线汽提器安装在循环出口管道内。该循环线路可以是以另一个泵把发酵混合物喂进超声在线汽提器的独立循环新线路,也可以是现有线路,紧跟在板式热交换冷却器出口之后,刚好在发酵混合物最终循环返回发酵容器之前。

[0023] 如从图1可见,使用汽提器和惰性气体汽提剂能使乙醇产率提高2~12%。假设使小、大和平均规模的乙醇厂提高2%的产率,则该2%的增产意味着因生产体积的倍增效应所产生的重大经济效益。取决于工厂大小,可增产(Mm^3/yr)约1~7不等,这表示因乙醇增产带来的效益大概为约500,000~3000,000美元/年。

[0024] 在有氮运行时,因汽提作用,发酵容器顶部空间部分气相内的乙醇和二氧化碳量增加了。对于以氮气注入操作的发酵容器,出口气体乙醇含量在0.8~1.2%v/v范围内。对于对照容器(无氮运行),相同参数在0.1~0.4%v/v范围内。来自气相的乙醇经水洗后被回收且一般都被返回工艺过程。在有氮注入的发酵罐容器内的液体中,乙醇和二氧化碳的含量比无氮注入时的贫乏,这样就因生产更多的乙醇和二氧化碳而补偿了上述贫乏。

[0025] 发酵混合物的酸度也因用了氮而得以降低。对于用汽提器运作的试验容器,混合物的平均酸度为4.8。不用氮气时,发酵混合物的平均酸度为5.4。

[0026] 试验表明,对于以在线汽提器加上氮气运作的发酵容器,2~12%的乙醇增产主要是因为除去了二氧化碳和硫化物。据估计,乙醇产率的增加最可能是2~6%。

[0027] 如前所述,在乙醇发酵过程中,标准是用外循环回路并用冷却水热交换器,一般是板式热交换器,来除去放出的反应热。对于该过程,为防止酵母失活、更长的发酵周期和产率的损失,控制发酵温度为30~35℃左右是关键。

[0028] 基于这一点,本发明的另一个方面与工艺温度的控制相关。按照所提出的系统,用来汽提的氮能以低温液氮形式供进乙醇工艺,取决于工艺对温度的容限(例如,因冶金或微生物限制)。这样,就能利用氮的部分潜热来辅助发酵过程中的热平衡。还取决于系统的结构材料(管材),低温气态氮能通过间接热交换器把热量传输到冷却水或直接传输至发酵液。

[0029] 图2给出了本发明的系统部件示意图。以此概念,能回收氮的潜热来间接地冷却用来除去发酵过程热量的水。为符合任何材料限制,用来间接冷却水的氮的温度可通过控制通过产物蒸发器的流率来进行调节。这可有利于整个过程的经济性。取决于处理低温流体的材料限制,可最小化氮蒸发器的使用,从而最大化热量的回收。图2给出按照本发明以不同方式传热的实例。利用来自冷氮流的潜热的另一种方法是通过图2中所示的虚线把冷氮直接送到发酵流。在这种情况下,必须仔细评价酵母对低温的容限。

[0030] 参考图2,发酵罐(1)是乙醇工厂的一部分。该发酵罐(1)能以间歇或连续模式操作,而且在任一情况下,都配置有拟用来除去部分反应热并保持容器内最佳温度的循环回路。循环回路一般由泵(2)和热交换器(3)组成,用冷却水。来自发酵罐(1)底部的热液体经由管道(a)被泵(2)泵过管道(b),在热交换器(3)处被冷却下来,并通过管道(c),又通过管道(d)被循环回发酵罐(1)。

[0031] 按照本发明的一个方面,在循环回路内加进了超声在线汽提设备(6),目的是从液相中除去会减慢发酵反应的不合需要的组分,如二氧化碳、乙醇、甲醛、乙酸等。在如图3所示的一些情况下,能用另一个泵(12)为汽提器加进分立的循环流来保持系统的独立性。汽提用惰性气体如氮气进行。参考图2,用蒸发器(5)把经由管道(e)来自罐(4)的-186℃的液氮转化为气体,蒸发器被设计成与周围环境进行热交换,以把液氮蒸发到所需的操作温度(例如环境温度)。气态氮经由管道(f)、(g)和(h)进入超声在线汽提器(6),在这里与存在于管道(c)中的发酵液流相接触。气-液混合物通过管道(d)在反应器顶部分离。汽提出来的液体返回发酵罐(1),而气体混合物,主要是氮气、二氧化碳、乙醇和痕量不合需要的组分,经由管道(i)离开发酵罐(1)并在下游涤气器(未示出)内经受处理,在这里,气流中的乙醇经清洗并被回收到含水流内。

[0032] 按照本发明的另一个方面,为了控制反应热,要回收液氮的部分潜热并用来辅助冷却过程。从液氮回收热量的方法有几种。在所述图2中,给出了几种现有可能性中的2种。基础概念基于阀(7)、(8)、(9)和(10)的操作,目的是控制进入蒸发器的液氮量。辅助冷却介质的一种方法是把热量间接传输到用于热交换器(11)和(3)中的冷却水。让正常进入蒸发器(5)的部分液氮经由管道(l)和(k),绕行到热交换器(11),然后经由管道(n)和(h)在适当温度下(例如,30~35℃)喂入超声在线汽提器(6)。由此可利用氮的部分潜热来冷却来自设施段通过管道(j)并进入热交换器(11)的冷却水。另一种可能性是操作蒸发器(5),使冷气体能直接用来与循环流中的发酵液接触。为实现这一点,要关闭阀(10),

使部分液氮流过蒸发器 (5) 以及所得气体流过管道 (f) 并汇合流过管道 (e)、(l) 和 (m) 的液体部分,以形成组合流,该组合流经由管道 (g) 和 (h) 流至汽提器。在这种情况下,需严格控制温度和微生物研究,以保证冷氮不会影响酵母的寿命和 / 或活性,例如,因冷氮与微生物的接触所造成的热冲击。

[0033] 图 1 表示乙醇产率曲线图;

[0034] 图 2 给出了本发明的系统部件示意图;

[0035] 图 3 给出了本发明的系统部件示意图。

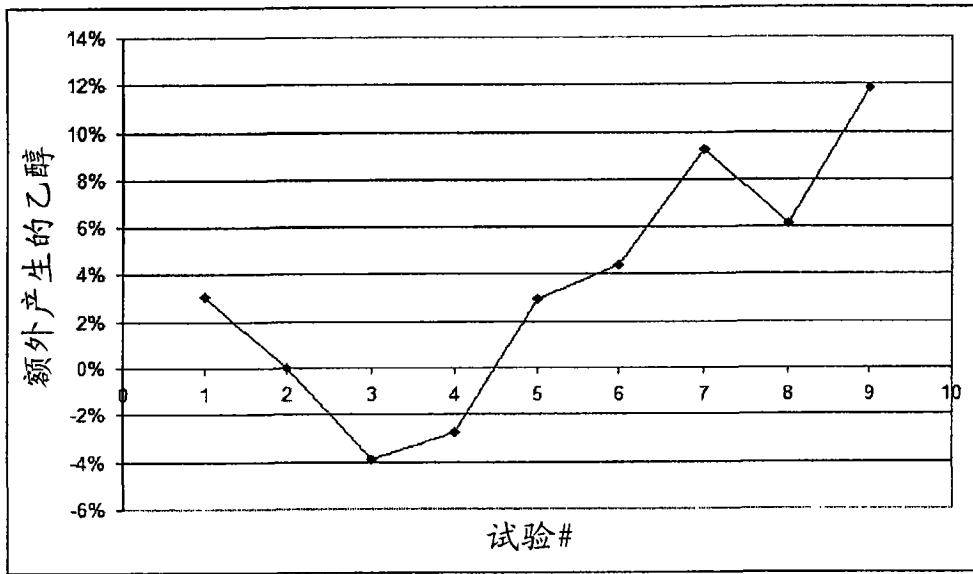


图 1

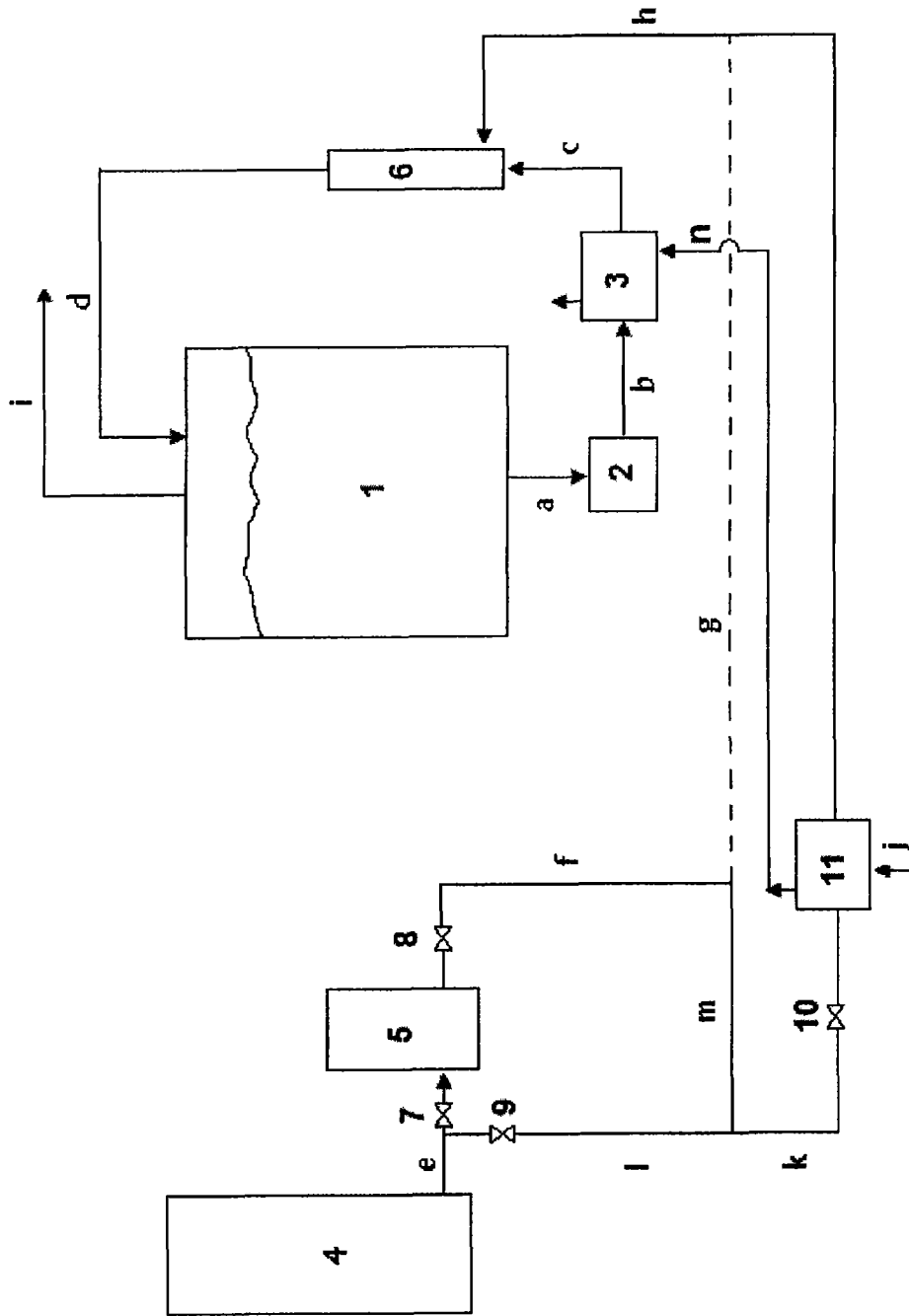


图 2

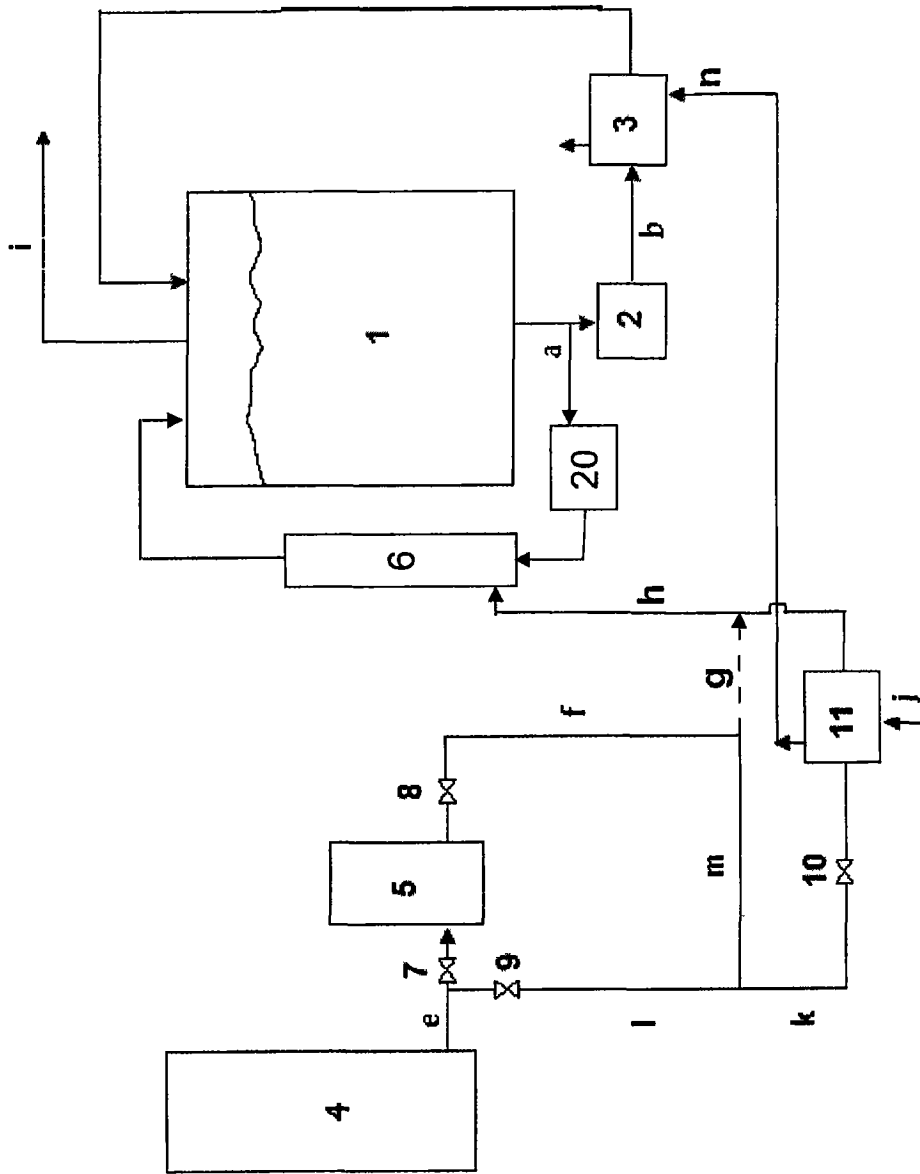


图 3