

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET  
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 158272 B

(21) Patentansøgning nr.: 5114/87

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> C 12 P 7/06

(22) Indleveringsdag: 29 sep 1987

(24) Løbedag: 30 okt 1986

(41) Alm. tilgængelig: 29 sep 1987

(44) Fremlagt: 23 apr 1990

(86) International ansøgning nr.: PCT/SE86/00498

(86) International indleveringsdag: 30 okt 1986

(85) Videreførelsesdag: 29 sep 1987

(30) Prioritet: 31 jan 1986 SE 8600429

(71) Ansøger: \*Nobel Chematur AB; P.O. Box 430; S-691 27 Karlskoga, SE

(72) Opfinder: Conny \*Thorsson; SE

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af ethanol ved fermentering af melasse

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

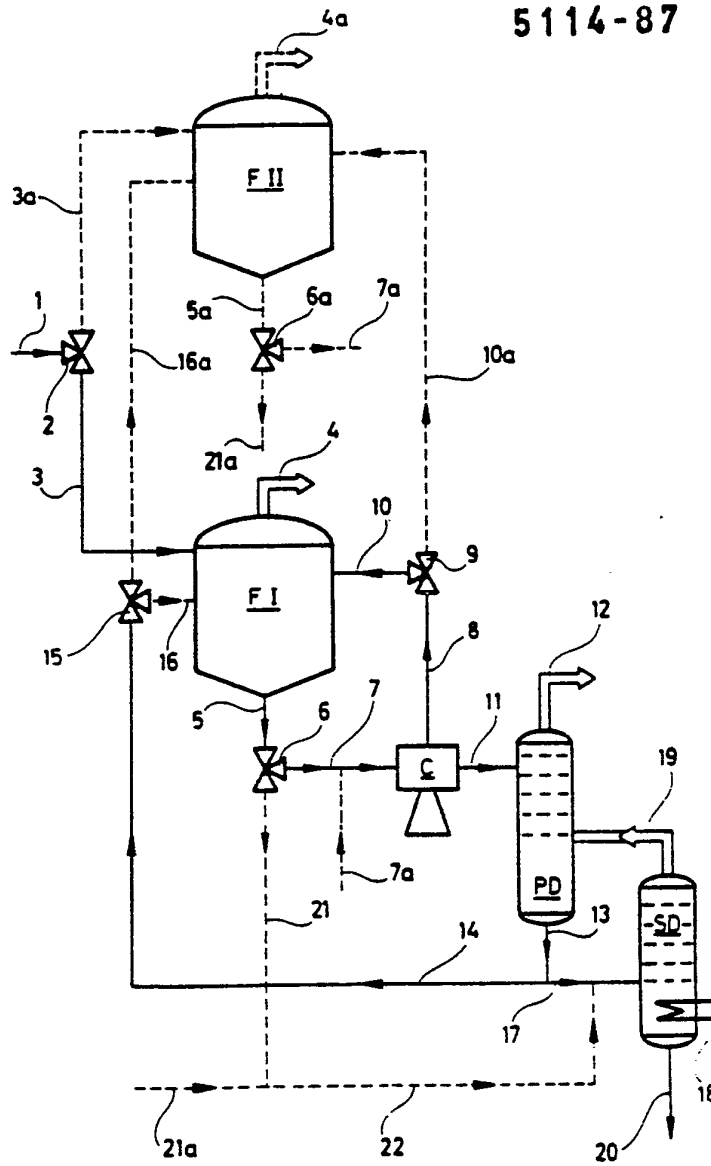
5114-87

Ethanol fremstilles ved fermentering af roesukker- eller rørsukkermelasse i en fermentator. Den i fermentatoren dannede ethanol indvindes ved drift af et primært destillationstrin (PD) i kredsløb med fermentatoren (FI). Fra fermentatoren (FI) udtages kontinuert en urt-strøm (5), og den gærfrie urt tilføres, efter separering og recirkulering af den i urten (5) indeholdte gær, til det primære destillationstrin (PD). En delstrøm (14) af bundstrømmen (13) fra det primære destillationstrin (PD) recirkuleres til fermentatoren. Ved at regulere tilførslen af vand til proceskredsløbet således, at koncentrationen af ikke-fermenterbar substans i fermentatoren (FI) under en første tidsperiode forøges fra en begynderdelsværdi i området 5-15 vægt-% tørstof (DS) til en værdi i området 20-30 vægt-% DS, og ved at opretholde den sidstnævnte høje koncentration under en anden tidsperiode således, at det gennemsnitlige indhold af ikke-fermenterbar substans i fermentatoren under disse to tidsperioder overstiger 20 vægt-% DS, kan man kontinuert fra processen udtage en i gennemsnit meget koncentreret bærme.

DK 158272 B

fortsættes

5114-87



Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af ethanol ved fermentering af melasse. Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af ethanol ved fermentering af et kulhydratholdigt substrat i en fermentator under kontinuerlig afledning af en strøm af fermenteringsvæske fra fermentatoren, hvilken strøm separeres i et centrifugalseparationstrin i en med gær beriget strøm, som recirkuleres til fermentatoren, og i en stort set gærfri strøm, som i et primært destillationstrin separeres i en med ethanol beriget topstrøm og en resterende flydende bundstrøm, af hvilken en del recirkuleres til fermentatoren, idet den resterende del føres til et sekundært destillationstrin til afdrivning af resterende ethanol til dannelselse af en koncentreret bærme, som er fattig på ethanol.

Ved de kendte fremgangsmåder af den ovenfor beskrevne type med kontinuert recirkulering af bærme og recirkulering af gær, således som det f. eks. er omtalt i US patentskrift nr. 4 358 536 tilhørende ansøgeren, er en væsentlig fordel ved fremgangsmåden den lave tilførsel af vand og de lave energiomkostninger knyttet dertil til inddampning af bærmen, der opnås som et biprodukt. Ved en typisk fermenteringsproces med f. eks. rørsukkermelasse som råmateriale kan der opnås en bærme med et maksimalt tørstofindhold (TS) af ikke-fermenterbart materiale på ca. 10 vægt-%, medens man normalt i den omtalte kontinuerede recirkuleringsproces opnår et TS-indhold i området 22-25 vægt-% i bærmen fra det sekundære destillationstrin, idet TS-indholdet i fermentatoren befinder sig i størrelsesordenen 15 vægt-%.

Matematisk kunne man opnå en yderligere forhøjelse af TS-indholdet i slutbærmen og derigennem en yderligere reduktion af den påkrævede inddampningsenergi ved simpelthen

yderligere at reducere tilførslen af vand til processen og ved at forøge den fraktion af bærme-mellemproduktet, der recirkuleres fra det primære destillationstrin. For den ovenfor beskrevne kontinuerte recirkulations-proces dikteres den som minimum krævede tilførsel af vand af to principielt forskellige kriterier. Det ene kriterium stammer fra den kendsgerning, at en vis del af den ikke-fermenterbare substans indeholdt i råmaterialet, hvis koncentration forhøjes med reduceret tilførsel af vand til fermentatoren, består af osmose-dannende opløste salte og molekylært opløste substanser. En forhøjelse af koncentrationen af osmose-dannende substanser i fermenteringsvæsken fører til en tilstand, ved hvilken gærens væksthastighed er mindre end den hastighed, med hvilken de levende gærceller dræbes. Den samlede ethanolproduktivitet aftager på grund af et reduceret antal aktive gærceller og ligeledes på grund af reduceret ethanolproduktivitet udøvet af endnu aktive gærceller.

Det andet kriterium, som kan være afgørende for dimensioneringen af tilsætningen af vand, fastlægges af systemets strømningsbetingelser. Når det f.eks. drejer sig om fermentering på et råmateriale af korn, som indeholder moderate mængder af opløselige osmose-dannende substanser, er den nedre grænse for vandtilsætningen i almindelighed ikke fastlagt gennem indholdet af opløselige substanser, men derimod af det maksimale indhold af uopløselige substanser for opnåelse af den ønskede flydeevne i systemet. Ved fermenteringen af visse sukkerråmaterialer, såsom roesukker- og rørsukkermelasse, tillader flydeevnebetingelserne imidlertid en så lav tilførsel af vand, at fermenteringen standser næsten fuldstændig på grund af for høj koncentration af osmose-dannende substanser i fermentatoren.

Det er formålet med den foreliggende opfindelse at modificere fremgangsmåden til ethanolfermentering af den i indledningen nævnte art, således at der fra det sekundære destillationstrin opnås en m.h.t. tørstofindhold yderligere koncentreret bærme.

Dette formål er blevet opnået ved fremgangsmåden til fremstilling af ethanol ved fermentering af roesukker- eller rørsukkermelasse af den i krav 1's indledning beskrevne art, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Ved udtrykket roesukker- og rørsukkermelasse forstås i denne sammenhæng forskellige sukkerholdige biproduktfraktioner opnået ved indvindingen af sukker fra sukkerør og fra sukkerroer.

Ved fermentering kan anvendes forskellige typer af gær, men man har opnået særlig gunstige resultater med gæren *Schizosaccharomyces Pombe*.

Man har nu ifølge den foreliggende opfindelse overraskende fundet, at dersom tilførslen af vand ved ethanolfermenteringen af melasse reduceres i sammenligning med den tilførsel af vand, der anvendes i den ovenfor beskrevne kendte recirkulationsproces, og koncentrationen af de osmose-dannende substanser i fermentatoren derved forøges over den grænse, hvor gærens vækst og opretholdelsen af gærens ethanolproduktivitet ikke længere er mulig, kan man ikke desto mindre opnå en vis, omend aftagende ethanolproduktivitet under en så lang tidsperiode, at man kan opnå en betydelig forøgelse i det gennemsnitlige TS-indhold i bærmen. Derudover har man fundet, at forøgelsen af TS-indholdet i bærmen og de inddampningsomkostninger, der derved spares, mere end kompenserer for

omkostningerne ved at forhøje faktorerne knyttet til en procesmodificering fra kontinuert fermentator-drift under en lang tidsperiode i en støt og ensartet driftstilstand til en tidsbegrænset driftsperiode: mere hyppige opstar-  
5 ter og udtømning af fermentatoren, omkostninger ved at propagere en ny gær til en sådan opstart, og fermentering i et fermentator-medium, som fører til en lavere gennemsnitlig ethanolproduktivitet. Man opnår i almindelighed ved en langtidsfermentering af melasse under en støt og  
10 ensartet koncentration i området 10-18 vægt-% TS i fermentatoren en ethanolproduktivitet på 8-15 kg ethanol pr. time og pr. m<sup>3</sup> fermentatorvæske, medens en lavere gennemsnitlig ethanolproduktivitet på 5-9 kg/m<sup>3</sup>/time opnås ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse.

15 Med aftagende ethanolproduktivitet af gæren forstås i denne sammenhæng den tilstand, ved hvilken en gær-population, der kræves til konstant ethanolproduktivitet, ikke kan opretholdes på trods af tilførsel af oxygen og tilførsel af næringsstoffer til fermentatorvæsken til fremme  
20 af gærens vækst.

Ved den modificerede fremgangsmåde ifølge opfindelsen opretholdes og forstærkes adskillige fordele knyttet til  
25 den oprindelige fuldt kontinuerede recirkulationsproces. Den foreliggende proces er således også, i sammenligning med andre ethanolfermenteringsprocesser, kendetegnet ved den helt specielle korte opholdstid på 4-10 timer for fermenteringsvæsken i fermentatoren, dvs. den gennemsnitlige tid før væsken når frem til det primære destillationsstrin og opvarmes til ca. 80-100 °C, før den største del af den returneres i pasteuriseret tilstand til fermentatoren. Dette bidrager til en lav infektionsrisiko i systemet. Derudover reduceres infektionsrisikoen yderligere ved den foreliggende fremgangsmåde gennem den kends-  
30  
35

gerning, at koncentrationen af ikke-fermenterbart materiale og derigennem koncentrationen af osmose-dannende opløste substanser i fermentatoren bliver højere end ved enhver anden kendt proces, hvilket fører til et endnu mere ugunstigt medium for bakterievækst i fermentatoren.

I destillationsanlægget, som udover det primære destillationstrin i kredsløb med fermentatoren og det sekundære destillationstrin forbundet til det første destillationstrin til afsluttende afdrivningsbehandling af bærmen i almindelighed ligeledes omfatter successive destillationsudstyr til raffinering af den ethanolholdige damp til den ønskede koncentration og kvalitet, foretrækker man hyppigst fuldstændig kontinuert drift med konstant tilførsel af ethanol til det primære destillationstrin. Fermenteringen gennemføres derfor ifølge en foretrukket udførelsesform for opfindelsen i to alternerende fermentatorer, som startes og tømmes med en sådan tidforskydning, at én fermentator er forbundet med det primære destillationstrin, medens den anden fermentator er frakoblet. En fermentator, som er frakoblet efter en afsluttet fermenteringscyclus, indeholder en vis mængde fermenteringsvæske, som svarer til strømmen af bærme af mellemproduktkvalitet (dvs. bundstrømmen fra det primære destillationstrin) til det sekundære destillationstrin gennem et tidsforløb i størrelsesordenen 25 timer. Den frakoblede fermentator tømmes på passende måde ved at overføre dens fermenteringsvæske til det sekundære destillationstrin igennem et længere tidsforløb, f. eks. 80 timer, hvilket forøger tilførselsstrømmen til sidstnævnte, i dette tilfælde med ca. 30%.

Eftersom gærens ethanolproduktivitet aftager under en del af tidsperioden, i løbet af hvilken fermentatoren er forbundet med det primære destillationstrin, og eftersom en

konstant tilførsel af ethanol til destillationsanlægget er ønskværdig, dimensioneres fermentatoren på passende måde således, at man kan opnå den ønskede ethanolproduktion, ligeledes hen imod afslutningen af den driftsperiode, hvor ethanolproduktiviteten af gæren befinder sig på sit laveste. Dette betyder, at den maksimale produktionskapacitet ikke udnyttes under den første del af driftsperioden, i løbet af hvilken ethanolproduktionen er begrænset af tilførslen af fermenterbart sukker til fermentatoren. En fordel knyttet til underdimensionering af tilførslen af fermenterbar substans i forhold til den maksimale fermenteringskapacitet er en i nogen grad yderligere reduktion af den konstante lave koncentration af fermenterbar substans i fermentatoren og den tilsvarende forbedring i udbyttet på grund af reducerede tab af fermenterbart materiale i bærmen. Dersom udnyttelsen af gærens maksimale ethanolproduktivitet og fermentatorens maksimale produktivitet er tilstræbt, kan imidlertid fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse selvfølgelig gennemføres på en sådan måde, at der opnås en aftagende ethanolproduktion under fermentatorens driftsperiode. Ikke desto mindre er en meget interessant egenskab knyttet til den foreliggende opfindelse forbundet med muligheden for at opnå konstant strøm af ethanol gennem det primære destillationstrin igennem en ubegrænset tid og uden buffertanke, idet man anvender kun 2 alternerende fermentatorer, medens man sammenlignet med tilsvarende recirkulationsprocesser med kun en fermentator forbundet igennem noget længere tid, opnår en betydelig mere koncentreret bærme fra det sekundære destillationstrin, idet energitilførslen dertil forbliver den samme.

Den foreliggende opfindelse skal yderligere belyses under henvisning til den vedlagte tegning, som viser et strøm-diagram af en foretrukken udførelsesform af fremgangsmå-

den ifølge opfindelsen. I tegningen viser ubrudte strømningsslinier et kontinuert kredsløb med en fermentator FI forbundet med et primært destillationstrin PD. Melasse-substrat fra et forberedelsestrin for substratet (som ikke er vist) tilføres gennem ledningen 1, ventilen 2 og ledningen 3 til fermentatoren FI. Fra toppen af fermentatoren afgives carbondioxid gennem 4, og fra bunden af fermentatoren udtages fermenteringsvæske gennem ledningen 5, ventilen 6 og ledningen 7 til et centrifugalseparationsstrin C, i hvilket fermenteringsvæsken separeres i en med gær beriget strøm 8, som recirkuleres til fermentatorens FI gennem ventilen 9 og ledningen 10, samt i en stort set gærfri strøm 11, som tilføres den primære destillationskolonne PD. Fra toppen af destillationskolonnen PD udtages en med ethanol beriget dampstrøm 12, og fra bunden af kolonnen udtages en væskestrøm 13, af hvilken strøm en del 14 recirkuleres gennem ventilen 15 og ledningen 16 til fermentatoren FI, medens den resterende del 17 sendes til det sekundære destillationstrin SD. Det tilbageværende ethanolindhold i strømmen 17 afdrives i det sekundære destillationstrin ved hjælp af indirekte opvarmning 18, og den således fremstillede dampstrøm 19 indføres i det primære destillationstrin som direkte damp. Fra bunden af det sekundære destillationstrin udtages en koncentreret bærme 20.

De punkterede strømningsslinier belyser forbindelsen til det primære destillationstrin PD for en yderligere, med fermentatoren FI alternerende fermentator, FII, hvilket gennemføres simpelt hen ved omstilling af ventilerne, således at fermentatoren FI samtidig afkobles fra kredsløbet. Der er derfor anvendt den samme henvisningsnummerring for de ledninger, der svarer til de ovenfor beskrevne ledninger for fermentatoren FI, idet man har tilføjet bogstavet a. Yderligere punkterede strømningsslinier er

ligeledes tegnet for at vise, hvorledes en fermentator, der er taget ud af drift, kan tømmes ved, at man tilfører dens fermenteringsvæske til det sekundære destillationsstrin SD. Fermentatoren FII er forbundet til det kontinuer-  
5 kredslob ved indstilling af ventilerne 6, 6a, 9, 2 og 15, medens fermentatoren FI herved afkobles, således at den kan tømmes for sin fermenteringsvæske gennem ledningerne 21 og 22 til det sekundære destillationstrin SD.

#### 10 EKSEMPEL 1 (Sammenligningseksempel)

Eksemplet angår kontinuert fermentering under en længere tidsperiode (250 timer) i en fermentator, der befinder sig i en støt og stabil tilstand.

15

En fermentator med et totalt væskerumfang på  $10 \text{ m}^3$  blev tilført  $0,7 \text{ m}^3$  forud propageret gærkultur af gærarten *Schizosaccharomyces pombe* og yderligere fyldt i løbet af 20 timer med et fortyndet substrat af rørsukkermelasse indeholdende 11,6 vægt-% fermenterbart sukker. Til fremme  
20 af gærens vækst tilsatte man ligeledes mindre mængder af ammoniak og phosphorsyre til fermentatoren, og man blæste kontinuert luft gennem væsken i fermentatoren. Fermenteringstemperaturen blev termostatisk reguleret til  $32 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
25 og pH i fermentatoren blev reguleret til 4,8. Fermentatoren blev fyldt op til et væskerumfang på  $7 \text{ m}^3$ .

Den på denne måde fyldte fermentator blev forbundet til det primære destillationstrin PD i et destillationsanlæg, som ovenfor beskrevet. Man tilførte 650 kg/time af rørsukkermelasse med en koncentration af fermenterbar sukkerart (F) på 19,4 vægt-% og en koncentration af ikke-fermenterbart materiale (NF) på 15,5 vægt-%. Recirkulationsforholdet blev reguleret således, at man opretholdt en  
30 støt og konstant tilstand i systemet. Recirkulationsfor-  
35

holdet var 0,57, dvs. at 57 % af den fra det primære destillationstrin PD udledte bundstrøm blev recirkuleret til fermentatoren. Efter kontinuert fermentering i 250 timer målte man følgende sammensætninger af strømmene:

5

10

15

20

25

30

35



Man kan slutte ud fra de i tabel 1 viste værdier, at det er muligt ved en i lang tid eksisterende fermentering i støt og konstant tilstand i en fermentator, hvortil sættes et substrat af rørsuktermelasse indeholdende 19,4% fermenterbart sukker og 15,5% ikke-fermenterbar substans, at opretholde en tørstofkoncentration (TS-koncentration) i fermentatoren på ca. 16 vægt-% og en TS-koncentration i den afgivne bærme på 22,8 vægt-%. Ethanolproduktiviteten var efter 250 timer  $8,3 \text{ kg/m}^3/\text{time}$ .

#### EKSEMPEL 2

Fermentatoren blev fyldt i løbet af 20 timer med det samme melassesubstrat og den samme gærkultur, som var blevet anvendt i eksempel 1, idet dog denne gang fermentatoren blev fyldt til et væskerumfang på ca.  $10 \text{ m}^3$ . Tørstofindholdet af ikke-fermenterbart materiale i fermentatoren var 9,6 vægt-%.

Fermentatoren blev derpå forbundet med det samme destillationsudstyr, som blev anvendt i eksempel 1. Man anvendte 460 kg/time af den samme rørsuktermelasse, som blev anvendt i eksempel 1, idet den dog nu havde en koncentration på 30,2 vægt-% fermenterbart sukker og et NF-indhold på 24,1 vægt-%, idet man tilførte melassen kontinuert til fermentatoren. Vandindholdet af substratet blev på denne måde reduceret til 46 vægt-% i sammenligning med 65 vægt-% under kørslen ved støtte og konstante forhold, som beskrevet i eksempel 1. Forholdet af recirkuleret mellemproduktbærme fra det primære destillationstrin blev forhøjet til 73%. Kontinuert tilførsel af fermenteringsvæske fra fermentatoren til det primære destillationstrin, kontinuert recirkulering af en del af mellemproduktbærmen fra det primære destillationstrin og den endelige afdrivning af den resterende del af mellemproduktbærmen

blev opretholdt i 120 timer. Indholdet af ikke-fermenterbar substans (NF) i fermentatoren og indholdet af NF i den udtagne bærme forøges i dette tidsforløb til slutværdier på henholdsvis 27,5 vægt-% og 50,6 vægt-%. I efterfølgende tabel 2 er vist koncentrationerne af NF ved forskellige tidspunkter under fermenteringen. Man udtog ligeledes prøver under fermenteringen for at bestemme antallet af bakterier i fermentatorvæsken. De opnåede resultater er ligeledes vist i tabel 2.

TABEL 2

Driftstid timer	NF i fer- mentator vægt-%	NF i bærme vægt-%	Antal bakterier/ml i fermentatoren $\times 10^6$
0	9,6	11,0	12
20	17,8	26,5	18
40	23,2	39,2	20
80	26,1	46,8	1,3
120	27,5	50,6	1,4

Udfra de prøver, der blev opsamlet under fermenteringsforløbet, beregnede man ligeledes de gennemsnitlige værdier for NF-indholdet i fermentatoren og i den udtagne bærme, som var på henholdsvis 22,3 vægt-% og 39,3 vægt-%. Under den kontinuerede proces var den gennemsnitlige produktion af ethanol 63 kg/time, ud fra hvilket man beregnede ethanolproduktiviteten i fermentatoren fyldt op til  $10 \text{ m}^3$  til at være ca.  $6,3 \text{ kg/m}^3/\text{h}$ . De i tabel 2 anførte værdier for antallet af bakterier indikerer en tydelig reduktion i mængden af levende bakterier, når en koncentration af ikke-fermenterbart materiale i fermentatoren er af størrelsesordenen 20 vægt-% TS eller større.

## P a t e n t k r a v :

-----

1. Fremgangsmåde til fremstilling af ethanol ved fermentering af roesukker- eller rørsukkermelasse ved hjælp af gær i en fermentator (FI), hvorved en strøm (5) af fermenteringsvæsken med et ethanolindhold på 3-7 vægt-% og et indhold af fermenterbart materiale mindre end 2 vægt-% kontinuert udtages fra fermentatoren, hvilken strøm (5) i et centrifugalsepareringstrin (C) separeres i en med gær beriget strøm (8), som recirkuleres til fermentatoren (FI), og i en stort set gærfri strøm (11), som i et primært destillationstrin (PD) separeres i en ethanolberiget top-strøm (12) og en resterende, flydende bund-strøm (13), af hvilken en del (14) recirkuleres til fermentatoren (FI), idet den resterende del (17) føres til et sekundært destillationstrin (SD) til afdrivning af resterende ethanol og dannelse af en koncentreret ethanolfattig bærme (20), som bortledes, k e n d e t e g n e t ved, at den til processen tilførte vandstrøm reguleres således, at indholdet af ikke-fermenterbart materiale i fermentatoren (FI) udtrykt som vandfri substans (TS) under en første tidsperiode forøges fra en udgangsværdi i området 5-15 vægt-% TS til en værdi i området 20-30 vægt-% TS, hvorpå den kontinuerte fermentering og destillation ved recirkulering af den omtalte bund-strøm (14) fortsættes ved det sidstnævnte høje indhold af ikke-fermenterbar substans i fermentatoren under en anden tidsperiode således, at det gennemsnitlige indhold af ikke-fermenterbar substans i fermentatoren under de nævnte 2 tidsperioder overstiger 20 vægt-% TS.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det gennemsnitlige indhold af ikke-fermenterbar substans i fermentatoren (FI) holdes større end 22 vægt-%

TS.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e -  
t e g n e t ved, at den omtalte del (17) af bund-strøm-  
5 men (13) fra det primære destillationstrin (PD) i det se-  
kundære destillationstrin (SD) separeres i en ethanol-  
holdig dampstrøm (19) og en ethanolfattig bærmestrøm (20)  
med et gennemsnitligt tørsubstansindhold (TS) på mere end  
35 vægt-%, og at den ethanolholdige dampstrøm (19) føres  
10 til det primære destillationstrin (PD) i form af direkte  
damp.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t  
ved, at den reguleres således, at det gennemsnitlige TS-  
15 indhold i bærmestrømmen (20) fra det sekundære destilla-  
tionstrin (SD) overstiger 38 vægt-%.

5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-4, k e n -  
d e t e g n e t ved, at fermentatoren (FI) er en af  
20 mindst 2 fermentatorer (FI, FII), som vekselvis er for-  
bundet med det primære destillationstrin (PD).

6. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t  
ved, at det sekundære destillationstrin (SD) yderligere  
25 forsynes med fermenteringsvæske (22) fra en fermentator  
(FII), som, efter en afsluttet driftsperiode i kredsløb  
med det primære destillationstrin (PD), er frakoblet  
dette.

7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-6, k e n -  
30 d e t e g n e t ved, at den til fermenteringen anvendte  
gær er *Schizosaccharomyces Pombe*.

