

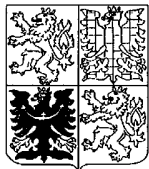
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2001 -769

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **07.09.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **08.09.1998 08.09.1998**
08.09.1998 08.09.1998

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/099438 1998/099439**
1998/099440 1998/099475

(33) Země priority: **US US US US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.12.2001**
(Věstník č. 12/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/US99/20416**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/14052**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 C 211/07

C 07 C 51/48

C 12 P 7/54

(71) Přihlašovatel:

CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION,
Dallas, TX, US;
BIOENGINEERING RESOURCES, INC., Fayetteville,
AR, US;

případech, kdy substrátový energetický zdroj
mikrobiologického fermentačního procesu obsahuje oxid
uhličitý a uvedený způsob zahrnuje stupeň odstranění oxidu
uhličitého před stupněm extrakce kyseliny octové do
rozpouštědla.

(72) Původce:

Gaddy James L., Fayetteville, AR, US;
Clausen Edgar C., Fayetteville, AR, US;
Ko Ching-Whan, Fayetteville, AR, US;
Wade Leslie E., Corpus Christi, TX, US;
Wikstrom Carl V., Fayetteville, TX, US;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Mikrobiologický způsob přípravy kyseliny octové
a rozpouštědlo vhodné pro její extrakci z
fermentační půdy

(57) Anotace:

Modifikované s vodou nemísitelné rozpouštědlo, vhodné pro
extrakci kyseliny octové z vodných toků, kde uvedené
rozpouštědlo tvoří v podstatě čistá směs isomerů vysoce
roztvřených dialkylaminů. Uvedené rozpouštědlo je v
podstatě prosté monoalkylaminů a alkoholů. Rozpouštědlové
směsi připravené s použitím uvedeného modifikovaného
rozpouštědla s vhodným korozpouštědlem, výhodně s
nizkovroucím uhlovodíkem tvořícím azeotrop s vodou, jsou
vhodné k extrakci kyseliny octové z vodných plyn
obsahujících toků. Vynález také zahrnuje způsob přípravy
kyseliny octové anaerobní mikrobiologickou fermentací s
použitím uvedených rozpouštědel za podmínek omezujících
tvorbu amidu rozpouštědlem a tím vedoucí ke zvýšení
účinnosti získávání kyseliny octové. Vynález zahrnuje také
způsoby přímé extrakce kyseliny octové a způsoby extrakční
fermentace používající uvedená modifikovaná rozpouštědla a
vedoucí rovněž ke zvýšení účinnosti procesu přípravy
kyseliny octové. Uvedená zvýšení účinnosti se docílí rovněž v

RV 2001-469
08.09.01 56481

Mikrobiologický způsob přípravy kyseliny octové a rozpouštědlo vhodné pro její extrakci z fermentační pudy

Vývoj vynálezu byl částečně podpořen granty USA, United States Department of Energy, Cooperative Agreement č. DE-FC02-90CE40939. Vláda USA má na uvedeném vynálezu zájem.

Oblast techniky

Vynález se především týká zlepšených způsobů mikrobiologické výroby kyseliny octové. Zejména se vynález týká extrakce kyseliny octové z vodných fází a z mikrobiální fermentací vzniklých žádoucích produktů z plynných toků, jako jsou odpadní plyny, průmyslové plyny nebo plyny vzniklé zplynováním uhlíkatých materiálů.

Dosavadní stav techniky

Způsoby anaerobní fermentace oxidu uhelnatého a/nebo vodíku a oxidu uhličitého vedoucí k přípravě kyseliny octové, acetátových solí nebo dalších obchodně významných produktů jako je ethanol byly již uskutečněny v laboratorním měřítku. Viz např. mezi jinými pracemi Vega a sp., (1989), Biotech.Bioeng., 34: 785-793; Klasson a sp., (1990), Appl.Biochem.Biotech., 24/25: 1; Vega a sp., (1989), Biotech.Bioeng., 20/21: 781-797; a Klasson a sp., (1992), Enz.Microbio.Tech., 19: 602-608. Později autoři vynálezu zvažovali způsoby fermentace průmyslových plynů, zejména odpadních plynů na produkty s obchodním využitím ve velkých měřítcích výroby s použitím způsobů používajících tok plynu, vodné nutriční médium a anaerobní bakterie nebo jejich směsí v bioreaktoru. Viz např. patent USA č.5,173,429; patent USA

5,593,886 mezinárodní publikace č.WO98/00558, které jsou včleněny do tohoto textu odkazem.

Podle výše uvedených předchozích prací autorů vynálezu zahrnuje jeden z uvedených způsobů umožňujících zpracování ve velkém měřítku následující sumarizované stupně. Do biorektoru nebo fermentoru ve kterém je obsažená kultura jednoho druhu nebo směsi druhů anaerobních bakterií se kontinuálně zavádějí nutriční složky. Do bioreaktoru se dále kontinuálně zavádí tok plynu s dostatečnou dobou prodlení v bioreaktoru pro maximální účinnost způsobu. Odpadní plyn obsahující inertní a nezreagované složky substrátového plynu se pak vypouští. Odtékající kapalina se odstřeďuje, nechá se procházet přes membránu z dutých vláken nebo přes jiné zařízení umožňující separaci tuhá fáze/kapalina k separaci mikroorganismů které kapalina obsahuje. Mikroorganismy se pak vrací do bioreaktoru aby se zachovala vysoká koncentrace buněk vedoucí k vyšší reakční rychlosti. Separace požadovaného biologickým způsobem připraveného produktu (produktů) z permeátu nebo z odstředěné tekutiny se provádí zavedením permeátu nebo odstředěné tekutiny do extraktoru, a uvedením do styku s rozpouštědlem jako je dialkyl- nebo trialkylamin ve vhodném korozpouštědle, nebo tributylfosfát, ethylacetát, trioktylfosfinoxid a příbuzné sloučeniny v korozpouštědle. Vhodná korozpouštědla zahrnují alkoholy s dlouhým řetězcem, hexan, cyklohexan, chloroform a tetrachlorethylen.

Nutriční složky a oddělené podíly z vodné fáze se vracejí do bioreaktoru a roztok obsahující rozpouštědlo/kyselinu/vodu se vede do destilační kolony, kde se zahřeje na teplotu dostatečnou k oddělení kyseliny a vody od rozpouštědla. Pak se rozpouštědlo vede z destilační kolony přes chladič, kde se ochladí na teplotu optimální pro extrakci a vede se zpět do

extraktoru k opětovnému použití. Kyselina a voda se zavádí do konečné destilační kolony kde se požadovaný konečný produkt oddělí od vody a odvede se ze zařízení. Voda se recirkuluje pro použití při zpracování nutričních složek.

Acetogenní bakterie produkující kyselinu octovou a další obchodně významné produkty při použití v uvedených způsobech fermentace jsou známy a zahrnují nové kmeny *Clostridium ljungdahlii* (viz např. patenty USA č. 5,173,429 a 5,593,886 a mezinárodní patentová publikace č. WO98/005581).

Přes dosavadní znalosti a výhody mikrobiologické fermentace různých plyných toků, tvorba kyseliny octové je omezena možnostmi zátěže použitého rozpouštědla kyselinou octovou a mezi jinými ztrátami jeho degradací v průběhu výroby. Z hlediska stále se zvyšující potřeby výroby kyseliny octové, stejně tak jako potřeby konvertovat odpadní průmyslové plyny na vhodné nekontaminující produkty, v oboru přetrvává potřeba způsobů umožňujících účinnější přípravu uvedeného obchodně žádoucího produktu a kompozic zlepšujících provedení těchto způsobů.

Podstata vynálezu

Podle jednoho aspektu vynálezu vynález poskytuje modifikované s vodou nemísitelné rozpouštědlo vhodné pro extrakci kyseliny octové z vodných toků, které obsahuje v podstatě čistou směs isomerů vysoce rozvětvených dialkyl- (nebo sekundárních) aminů. Uvedeným rozpouštědlem je možné extrahovat kyselinu octovou bez korozpouštědla. Ve výhodném provedení je tímto rozpouštědlem modifikovaná forma rozpouštědla Adogen283® (Witco Corp.) s významně sníženým obsahem alkoholů a monoalkyl- (nebo primárních) aminů.

V dalším výhodném provedení má uvedené rozpouštědlo dále významně snížený obsah (tj. rozpouštědlo je v podstatě přečištěné) trialkyl- (nebo terciárních) aminů.

Dalším aspektem vynálezu je způsob zpracování rozpouštědla obsahujícího alkoholy, monoalkylaminy, směs isomerů vysoce rozvětvených dialkylaminů a trialkylaminů vedoucí ke zlepšení extrakční kapacity pro kyselinu octovou, kde uvedený způsob zahrnuje odstranění v podstatě veškerého podílu alkoholů a monoalkylaminů z uvedeného rozpouštědla. V dalším provedení vynález zahrnuje podrobení rozpouštědla zpracovaného destilací druhé destilací vedoucí k odstranění v podstatě veškerého podílu trialkylaminů.

Podle dalšího aspektu vynálezu vynález poskytuje novou směs s vodou nemísitelného rozpouštědla/korozpouštědla, vhodnou pro extrakci kyseliny octové z vodných toků, výhodně při koncentraci pod 10 %, která obsahuje výše popsané s vodou nemísitelné rozpouštědlo vhodné pro extrakci kyseliny octové z vodných toků obsahující v podstatě čistou směs vysoce rozvětvených dialkylaminů, a vybrané korozpouštědlo. Ve výhodném provedení je uvedené korozpouštědlo nízkovroucí uhlovodík o 9 až 11 atomech uhlíku, kde uvedený uhlovodík tvoří s vodou a s kyselinou octovou azeotropní směs.

V ještě dalším aspektu vynález poskytuje nefermentační způsob získání kyseliny octové z vodného toku kde uvedený způsob zahrnuje uvedení tohoto toku do styku se směsí modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo popsanou výše; extrakci kyseliny octové z vodné fáze do rozpouštědlové fáze; a oddestilování kyseliny octové z její směsi s rozpouštědlem při teplotě nepřevyšující 160 °C.

V ještě dalším aspektu vynález poskytuje nefermentační způsob získání kyseliny octové z vodného toku kde uvedený způsob zahrnuje uvedení tohoto toku do styku se směsí rozpouštědlo/korozpouštědlo popsanou výše; extrakci kyseliny octové z vodné fáze do rozpouštědlové fáze; a oddestilování kyseliny octové z její směsi s rozpouštědlem při teplotě nepřevyšující 160 °C ve vakuu.

V dalším aspektu vynález poskytuje anaerobní mikrobiologický fermentační způsob přípravy kyseliny octové, kde uvedený způsob zahrnuje následující stupně: a) fermentaci vodného toku obsahujícího plyn zvolený ze skupiny zahrnující oxid uhelnatý, oxid uhelnatý a vodík, vodík a oxid uhličitý a oxid uhelnatý, a oxid uhličitý a vodík, v bioreaktoru v nutriční směsi s anaerobními acetogenními bakteriemi čímž se živná půda obohatí o kyselinu octovou; b) kontinuální extrakci kyseliny octové z živné půdy modifikovanou směsí rozpouštědlo/korozpouštědlo která je popsána výše; c) kontinuální oddestilování kyseliny octové z produktu získaného ve stupni (b) od rozpouštědla při teplotě nepřevyšující 160 °C, a d) případnou recyklaci rozpouštědla a živné půdy do bioreaktoru. Stupně zahrnující extrakci a destilaci probíhají v podstatě bez degradace aminu na amid čímž se zvyšuje účinnost získávání kyseliny octové z živné půdy.

Podle ještě dalšího aspektu vynálezu vynález poskytuje způsob zvýšení výtěžku kyseliny octové z fermentační půdy obsahující vodný tok s obsahem jednoho nebo více plynů ze skupiny zahrnující oxid uhelnatý, oxid uhličitý a vodík, a anaerobní acetogenní bakterie, a nutriční médium, kde uvedený způsob zahrnuje uvedení výše uvedeného vodného toku do styku s rozpouštědlem obsahujícím výše popsaný modifikovaný dialkylamin a zvolené korozpouštědlo; kontinuální extrakci

kyseliny octové z uvedeného toku do rozpouštědlové směsi a oddestilování kyseliny octové z rozpouštědlové směsi ve vakuu při destilační teplotě pod 160 °C v podstatě bez degradace aminu na amid.

Podle ještě dalšího aspektu vynálezu vynález poskytuje zlepšený způsob zvýšení výtěžku kyseliny octové při anaerobní fermentaci vodného toku obsahujícího oxid uhelnatý, oxid uhelnatý a vodík, oxid uhličitý, oxid uhelnatý, oxid uhličitý a vodík nebo oxid uhličitý a vodík, kde uvedený způsob zahrnuje uvedení toku obsahujícího produkt fermentace s rozpouštědlem nemísitelným s vodou, extrakci produktu fermentace z uvedeného toku a oddestilování kyseliny octové. Uvedené zlepšení zahrnuje použití směsi modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo popsané výše jako rozpouštědla a provedení destilačního stupně při teplotě nepřevyšující 160 °C v podstatě bez současné degradace aminu na amid.

Ještě dalším aspektem vynálezu je, že poskytuje způsob anaerobní mikrobiologické fermentace (tj. extrakční fermentaci) pro přípravu kyseliny octové který se realizuje bez odfiltrování nebo separace buněk před extrakcí. V jednom provedení uvedeného způsobu se použijí anaerobní acetogenní bakterie v nutriční směsi a modifikované s vodou nemísitelné rozpouštědlo obsahující v podstatě čistou směs vysoce rozvětvených dialkylaminů se zvoleným korozpouštědlem, vnesené do fermentoru kde obě složky jsou v kontaktu po dobu dostatečnou k přizpůsobení bakterií na rozpouštědlo. Do fermentoru se zavede tok plynu obsahující jednu nebo více složek ze skupiny zahrnující oxid uhličitý, oxid uhelnatý a vodík, a vytváří se tak fermentační půda obsahující bakterie, nutriční médium, kyselinu octovou, rozpouštědlovou směs a vodu. Fermentační půda obsahující buňky a rozpouštědlovou směs

se pak zavede do usazovací nádrže, ve které se vodná fáze obsahující bakterie a nutriční médium odděluje u dna nádrže od rozpouštědlové fáze obsahující kyselinu octovou, rozpouštědlo a vodu bez filtrace. Separace kyseliny octové od rozpouštědla se provádí kontinuální destilací při teplotě nepřevyšující 160 °C. Destilační stupeň probíhá v podstatě bez degradace aminu na amid, což zvyšuje účinnost procesu získávání kyseliny octové z živné půdy.

Podle ještě dalšího aspektu vynález poskytuje anaerobní mikrobiologický fermentační způsob (tj. přímý kontaktní extrakční proces) přípravy kyseliny octové, kde uvedený způsob se provádí bez odfiltrování bakteriálních buněk. Uvedený způsob zahrnuje následující stupně: a) fermentaci vodného toku obsahujícího plyn tvořený jednou nebo více složkami ze skupiny zahrnující oxid uhelnatý, oxid uhličitý a vodík v nutriční směsi s anaerobními bakteriemi v bioreaktoru za tvorby půdy obsahující kyselinu octovou, vodu a buňky bakterií; b) zavedení půdy bez separace buněk s pomocí rozpouštědla nebo vody ve formě kontinuální fáze (i) do obvyklého extrakčního zařízení do kterého se rovněž zavede rozpouštědlová směs (ii) obsahující modifikované s vodou nemísitelné rozpouštědlo vhodné pro extrakci kyseliny octové z vodné fáze, která obsahuje v podstatě čistou směs isomerů vysoce rozvětvených dialkylaminů a vybrané korozpouštědlo, kde rozpouštědlová fáze obsahující kyselinu octovou, rozpouštědlo a vodu opouští kolonu odděleně od vodné fáze obsahující bakterie a nutriční médium; a c) kontinuální separaci kyseliny octové z rozpouštědlové fáze ze stupně (b) oddestilováním z rozpouštědla při teplotě nepřevyšující 160 °C. Stupně (b) a (c) probíhají v podstatě bez degradace aminu na amid, což zvyšuje účinnost získávání kyseliny octové z půdy.

Podle ještě dalšího aspektu vynález poskytuje anaerobní mikrobiologický fermentační způsob přípravy kyseliny octové, kde uvedený způsob zahrnuje stupeň (stupně) odstranění rozpuštěného oxidu uhličitého a případně rozpuštěného sirovodíku z fermentační půdy před extrakcí. Uvedený způsob obsahuje stupně zahrnující a) fermentaci plynného toku obsahující jednu nebo více ze složek zahrnujících oxid uhelnatý, oxid uhličitý a vodík, v bioreaktoru v nutriční směsi s anaerobními acetogenními bakteriemi za tvorby fermentační půdy obsahující kyselinu octovou a rozpuštěný oxid uhličitý; b) odstranění oxidu uhličitého z fermentační půdy před extrakcí; c) uvedení půdy ze stupně (b) do styku s rozpouštědlem obsahujícím dialkylamin, výhodně se směsí modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo podle vynálezu po dostatečnou dobu potřebnou k tvorbě rozpouštědlové fáze obsahující kyselinu octovou, rozpouštědlo a vodu; a d) kontinuální destilaci kyseliny octové z rozpouštědlové fáze. Stupeň zahrnující odstranění oxidu uhličitého/sirovodíku lze provést zbavením plynných podílů zahřátím půdy nebo rychlým snížením tlaku v prostoru obsahujícím fermentační půdu.

Další aspekty a výhody vynálezu jsou popsány níže v následujícím podrobném popisu výhodných provedení.

Popis obrázků na připojených nákresech

Na obr.1 je znázorněn graf závislosti koncentrace kyseliny octové (HAc) v g/l v rozpouštědlové fázi proti koncentraci HAc ve vodné fázi v g/l ve způsobech získávání kyseliny octové s použitím 60% modifikovaného rozpouštědla, Adogenu283® v rozpouštědle tvořícím azeotropní směs SX-18. Pokusné výsledky jsou znázorněny trojúhelníky; teoretické body body čtverečky a extrakční koeficienty (K_d) kroužky.

Na obr.2 je znázorněn podobný graf s tím rozdílem, že rozpouštědlová směs obsahuje 33 % modifikovaného rozpouštědla v korozpouštědle.

Obr.3 představuje schematické znázornění zařízení vhodného pro mikrobiologickou fermentaci plynů pro přípravu kyseliny octové s použitím modifikovaného způsobu se zařazením stupně odstranění oxidu uhličitého a sirovodíku z fermentační pudy před extrakcí a s použitím pouze dvou destilačních kolon. Viz např. příklad 6. Pomocné prostředky řídící teplotu v různých stupních celého procesu jsou na uvedeném obr. popsány jako chladiče s chladnou vodou, výměníky tepla nebo pára.

Na obr.4 je znázorněn graf závislosti rychlosti tvorby amidu na teplotě podle vzorce $Y=kX$, kde Y je koncentrace amidu po 16 hodinách v hmotnostních procentech; X je koncentrace kyseliny octové ve vstupní složce v hmotnostních procentech; a k je rychlostní konstanta tvorby amidu. Vzorec pro výpočet bodů v uvedeném grafu je $\ln(k)=-9163,21*(1/T)+27,41$, kde T je absolutní teplota ve stupních Kelvina. Viz např. příklad 2 uvedený níže.

Podrobný popis vynálezu

Kompozice a způsoby podle vynálezu jsou zaměřeny na zlepšení způsobů získávání kyseliny octové z vodných fází, zahrnujících vodné fáze vzniklé ve fermentačních procesech. Podle jednoho provedení vynálezu se způsoby získávání kyseliny octové dosud v oboru známé pro její získávání ze zředěných vodných fází zlepší a výtěžek kyseliny octové se zvýší způsobem, kdy v extrakčním a destilačním procesu se použije

rozpouštědlo obsahující vysoce rozvětvené dialkylaminy, a výhodně se použije směs uvedeného rozpouštědla s vybraným korozpouštědlem omezujícím degradaci rozpouštědla. V dalším provedení vynález zahrnuje použití stejné směsi obsahující modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo které umožňuje zvýšit výtěžek kyseliny octové z mikrobiologického fermentačního způsobu zpracování plynných fází, kde uvedený způsob zahrnuje stupně obsahující extrakci/destilaci.

Další zlepšení získávání kyseliny octové při použití obvyklých fermentačních způsobů umožňuje vynález tím, že eliminuje v uvedených způsobech požadavek separace bakteriálních buněk od půdy obsahující kyselinu octovou a/nebo nahrazení použití nákladného extraktoru způsobem, při kterém se bakteriální buňky uvedou do přímého kontaktu se směsí modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo.

Ještě další zlepšení účinnosti získávání kyseliny octové při použití obvyklých fermentačních způsobů a rovněž způsobů popsaných níže zahrnují odstranění rozpuštěného oxidu uhličitého a případně sirovodíku z fermentační půdy před extrakcí.

A. Modifikované rozpouštědlo a směs modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo.

Vynález poskytuje modifikované rozpouštědlo a směs modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo které mají vysoce žádoucí vlastnosti pro extrakci kyseliny octové z vodných fází obsahujících uvedenou kyselinu. Toto rozpouštědlo a rozpouštědlová směs jsou vhodné jak pro extrakci kyseliny octové v nefermentačních způsobech tak pro extrakci a destilaci z fermentační půdy obsahující anaerobní acetogenní

mikroorganismy, vodné nutriční médium, a energetické a uhlikaté zdroje z plynných fází.

Požadované rozpouštědlo podle vynálezu (zkráceně "modifikované rozpouštědlo") je rozpouštědlo nemísitelné s vodou vhodné pro extrakci kyseliny octové z vodných fází a obsahuje v podstatě čistou směs isomerů vysoce rozvětvených dialkylaminů. Uvedené modifikované rozpouštědlo má výhodně rozdělovací koeficient (K_D) větší než 10, výhodně větší než 15. Uvedeným rozpouštědlem lze extrahovat kyselinu octovou v nepřítomnosti korozpouštědla.

Výraz "v podstatě čistý" znamená, že uvedené rozpouštědlo obsahuje více než 50 % objemových dialkylaminů a obsahuje malá procentuální množství možných monoalkylaminů. Výhodněji uvedené rozpouštědlo obsahuje více než 70 % dialkylaminů. V dalším výhodném provedení uvedené rozpouštědlo obsahuje více než 80 % dialkylaminů. V ještě výhodnějším provedení rozpouštědlo obsahuje 80 až 100 % dialkylaminů. Uvedená v podstatě čistá směs dále obsahuje monoalkylaminy v rozmezí 0,01 % až asi 20 % obj. Specifičtěji je obsah monoalkylaminu od méně než 1 % do asi 10 %. V některých provedeních je procentuální obsah monoalkylaminu v rozmezí asi 5 % až 15 %. V ještě dalším provedení vynálezu rozpouštědlo obsahuje méně než 5 % a výhodně méně než 1% obj. monoalkylaminů. V dalším provedení je modifikované rozpouštědlo takové rozpouštědlo, které obsahuje trialkylaminy v množství menším než maximálně 50 % obj. a výhodně je co nejnižší až do obsahu 0 % obj. V některých provedeních je množství trialkylaminů menší než 40 % obj. V ještě dalším provedení rozpouštědlo obsahuje méně než 25 % obj. trialkylaminů. Ve výhodném provedení obsahuje méně než 10 % obj. trialkylaminů a výhodně méně než 5 % obj. trialkylaminů. V ještě výhodnějším provedení obsahuje méně než

asi 1 % obj. trialkylaminů. V ještě dalším provedení rozpouštědla podle vynálezu obsahují tak malá množství alkoholu jak je to možné, nejlépe méně než 25 % až do asi 0 % obj. V dalším provedení rozpouštědlo obsahuje méně než 10 % obj. alkoholu, nejlépe méně než 5 % obj., a nejvýhodněji méně než 1 % obj. alkoholu.

Příkladem jednoho vhodného modifikovaného rozpouštědla je rozpouštědlo obsahující asi 90 % směsi isomerů vysoce rozvětvených dialkylaminů a asi 10 % trialkylaminů. Tato vhodná modifikovaná rozpouštědla mohou obsahovat malá množství monoalkylaminů a trialkylaminů a stále ještě zvyšují účinnost přípravy kyseliny octové ve způsobech podle vynálezu.

V jednom provedení lze modifikované rozpouštědlo popsané výše připravit modifikací obchodně dostupného rozpouštědla, tj. odstranit alkoholy a monoalkylaminy a získat tak požadované modifikované rozpouštědlo vhodné k použití podle vynálezu jak je popsáno výše. Obchodně dostupné rozpouštědlo Adogen283® (Witco Corporation) je dialkylmin, tj. di(tridecyl)amin nebo N-tridecyl-1-tridekanamin (CAS č. 5910-75-8 nebo 68513-50-8). V zásadě je Adogen283® komplexní směs isomerů, zahrnujícími monoalkyl- dialkyl- a trialkylaminy. Nemodifikovaný Adogen283® má střední molekulovou hmotnost 395 a celkový aminový podíl 144,0 a obsahuje například 0,29 procent alkoholů, 5,78 procent monoalkylaminu a 85,99 procent dialkylaminu. Výsledky analýzy vysokovroucích aminů rozpouštědla Adogen 283® hmotnostní spektrometrií jsou uvedené níže v tabulce I:

Tabulka I

vzorec aminu	typ aminu	molekulová hmotnost	molární procenta
$(C_{13}H_{27})_2NH$	dialkyl	381	54
$(C_{13}H_{27})(C_{12}H_{25})NH$	dialkyl	367	27
$(C_{13}H_{27})(C_{14}H_{29})NH$	dialkyl	395	10
$(C_{13}H_{27})_3NH$	trialkyl	563	5
$(C_{13}H_{27})_2(C_{12}H_{25})NH$	trialkyl	549	4

Ačkoliv uvedené rozpouštědlo Adogen283® se v oboru dosud až do poznatků podle vynálezu uznávalo jako rozpouštědlo vhodné pro extrakci zředěné kyseliny octové z vodných fází, rovněž bylo známe, že pokud se Adogen283® destiluje, dochází k jeho výrazné degradaci, tj. asi ze 40 % dochází k jeho konverzi na nežádoucí amidy následkem reakce s kyselinou octovou, ke které dochází v průběhu 3 hodin za podmínek destilace [J.W.Althouse a L.L.Tazlarides, J.Indus.Eng.Chem.Res., 31:1971-1981 (1992)], což je nežádoucí pro způsoby získávání kyseliny octové ve kterých je zahrnuta destilace. Podle výše uvedené zprávy mohou s kyselinou octovou rovněž při teplotě destilace reagovat alkoholy obsažené v Adogenu283® za tvorby esterů. Dále se Adogen283® použitý jako rozpouštědlo nebo jeho modifikace i při kombinaci s korozpouštědlem z dosud známých procesů zahrnujících destilaci odstraňují kvůli nežádoucí tvorbě amidu [N.L.Ricker a sp., J.Separation Technol., 1:36-41 (1979)].

Klíčový aspekt vynálezu nalezený autory vynálezu tedy zahrnuje způsob modifikace rozpouštědla jako je Adogen283®

s vysokým rozdělovacím koeficientem (např. s K_D větším nebo rovným 5, a výhodně s koeficientem v rozmezí asi 10 až 20) vedoucí k eliminaci jeho nežádoucích vlastností. Další aspekt vynálezu zahrnuje kombinaci uvedeného modifikovaného rozpouštědla s vybraným korozpouštědlem kde uvedená směs rozpouštědel je vhodná pro způsoby získávání kyseliny octové destilací. Modifikace rozpouštědla Adogen283® vedoucí k odstranění nebo snížení procentuálního obsahu alkoholů a monoalkylaminů se provede následujícím způsobem. Obchodně dostupné rozpouštědlo se zpracuje destilací, výhodně s použitím filmové odparky; predestilované rozpouštědlo se pak zpracuje promýváním s kyselinou. Stupeň zahrnující promývání s kyselinou se provede při teplotě místnosti, výhodně s použitím zředěné organické kyseliny při pH menším než 5. Příkladem takové kyseliny je zředěná kyselina octová (o koncentraci asi 1-50 g/l, výhodně méně než 30 g/l a nejvýhodněji 3 g/l). Uvedená kyselina se obecně použije v poměru zředěné kyseliny k rozpouštědlu nejméně 1:1. Výhodný poměr kyseliny k rozpouštědlu je asi 5:1. Uvedenými dvěma stupni zahrnujícími destilací a promýváním kyselinou se odstraní nízkovroucí organické složky a monoalkylaminy. Výraz "nízkovroucí" výhodně znamená pod asi 115 °C, výhodněji pod asi 100 °C při tlaku asi 9,331 kPa (70 torr).

Jako specifický příklad lze uvést provedení zahrnující destilaci s použitím laboratorní filmové odparky, vstupním napájením rychlostí 56,4 g Adogenu283®/hodina, při teplotě 164,3 °C a tlaku 9,319 kPa (69,9 torr). Alkoholy a monoalkylaminy se oddělují a odstraňují z vrcholu destilační kolony zatímco vzniklé modifikované rozpouštědlo obsahující směs vysoce rozvětvených dialkylaminů a trialkylaminů se odstraňuje z dolní části destilační kolony. Toto modifikované rozpouštědlo se označuje jako modifikované rozpouštědlo A.

Modifikované rozpouštědlo A je charakterizované obsahem 0,02 % nízkovroucích organických složek, 0,16 % monoalkylaminu, 90,78 % dialkylaminu a 9,04 % trialkylaminu. V tabulce II jsou uvedené výsledky umožňující srovnání frakcí (v %) celkově tvořících nemodifikované rozpouštědlo Adogen283®, modifikované rozpouštědlo A a frakce odstraňované z procesu provedeného výše uvedeným způsobem.

Tabulka II

frakce	nemodifikované rozpouštědlo Adogen283®	modifikované rozpouštědlo A	odstraňovaný destilační podíl
nízkovroucí organické složky	0,29 %	0,02 %	3,06 %
monoalkylaminy	5,78 %	0,16 %	53,36 %
dialkylaminy	85,99 %	90,78 %	43,59 %
trialkylaminy	7,95 %	9,04 %	0 %
celková hmotnost	218,91	195,96	22,95

Uvedené výhodnější rozpouštědlo, modifikované rozpouštědlo A má extrakční koeficient asi 10 nebo více a obsahuje mezi jinými složkami směs isomerů vysoce rozvětvených dialkylaminů, kde uvedená modifikace spočívá ve významném snížení obsahu alkoholů a monoalkylaminů. Modifikované rozpouštědlo A je vynikající rozpouštědlo pro zahušťování kyseliny octové, zejména pro použití ve způsobech podle vynálezu. Koeficient extrakce uvedeného modifikovaného

rozpouštědla se zvyšuje se snižující se koncentrací kyseliny octové.

Modifikované rozpouštědlo A pak lze dále čistit a získat tak další žádoucí modifikované rozpouštědlo označené jako modifikované rozpouštědlo B. Rozpouštědlo A se zavede do další destilační kolony za stejných podmínek jak je uvedené výše. Tato destilace umožňuje destilaci dialkylaminů z modifikovaného rozpouštědla A a jejich odvádění z vrcholu destilační kolony ve formě modifikovaného rozpouštědla B, zatímco trialkylaminy se odvádějí ze spodní části kolony. Modifikované rozpouštědlo B je charakterizované o něco lepším extrakčním koeficientem (větším než 10) a ještě lepší účinnost ve způsobech podle vynálezu kde se používá kombinace s vybraným korozpouštědlem.

Na základě těchto nových zjištění podle vynálezu týkajících se modifikace obchodně dostupného rozpouštědla Adogen283® a modifikovaného rozpouštědla A a B lze předvídat, že i další obvyklá rozpouštědla obsahující isomerní směsi vysoce rozvětvených dialkylaminů s určitým podílem trialkylaminů společně s monoalkylaminy, alkoholy a dalšími složkami jako je Amberlite LA-2 o molekulové hmotnosti 375 (Rohm & Haas) další rozpouštědla uváděná v práci autorů H.Reisenger a C.J.King, Ind.Eng.Chem.Res., 34:845-852 (1995), lze zpracovat podobným způsobem a významně tak odstranit alkoholy, monoalkylaminy a je-li to žádoucí i trialkylaminy způsobem popsáným výše získat tak vhodná modifikovaná rozpouštědla pro použití ve způsobech zahrnujících extrakci a destilaci kyselin z vodných fází. Pracovník v oboru snadno aplikuje uvedené poznatky na další rozpouštědla bez nadbytečného experimentování.

Další aspekt vynálezu se týká směsi modifikovaného rozpouštědla podle vynálezu s vybraným korozpouštědlem, kde uvedená směs má rovněž výhodné vlastnosti k použití v extrakčních a destilačních způsobech získávání kyseliny octové. Pro mísení s modifikovanými rozpouštědly popsány výše lze použít různá nealkoholová korozpouštědla, stejně tak jako je lze mísit s obchodně dostupným rozpouštědlem, Adogen283®. Vzhledem k vysoké hodnotě rozdělovacího koeficientu při použití rozpouštědla Adogen283® nebo jeho modifikovaných verzí lze pro výše uvedené směsi použít korozpouštědla ve velkém výběru. Korozpouštědlo snižuje K_D pouze v poměru ve kterém je obsažené ve směsi. Například směs obsahující 50 % rozpouštědla Adogen283® nebo jeho modifikované verze a 50 % korozpouštědla některého typu má pouze poloviční hodnotu K_D proti čistému rozpouštědлу Adogen283®. Jestliže toto pravidlo platí i pro další rozpouštědla na základě aminů, (například pro rozpouštědla zahrnující mezi jinými Alamin336®, Adogen381®, Adogen260®) jejichž hodnoty K_D pro rozpouštědla v čistém stavu jsou velmi nízké (1 až 3), tak ředění korozpouštědly vede k neekonomicky nízkým hodnotám K_D (0,5 až 1,5 nebo nižším). Při použití těchto dalších rozpouštědel jako jsou obchodně dostupné Alamin336®, Adogen381® atd., je nutné korozpouštědlo volit velmi pečlivě tak, aby zvyšovalo hodnotu rozdělovacího koeficientu.

Ačkoliv hodnota K_D závisí na koncentraci kyseliny ve fermentoru (obvykle asi 3-6 g/l), požadovaná hodnota K_D směsi je mezi asi 1 až 20. Pro koncentraci kyseliny asi 4,5-5,5 g/l je požadovaná hodnota rozpouštědlové směsi mezi asi 8 až 11. Ještě další rozmezí hodnot K_D rozpouštědlové směsi je asi 6-20. Nicméně v provedení způsobem podle vynálezu lze použít i směsi s jinými hodnotami uvedeného koeficientu.

Uvedená směs rozpouštědlo/korozpouštědlo musí být nemísitelná s vodou a musí se od vody snadno při snížené teplotě oddělovat. Zvolené korozpouštědlo musí mít teplotu varu nižší než je teplota varu obchodně dostupného rozpouštědla nebo modifikovaných rozpouštědel popsanych výše. Výhodné korozpouštědlo má například teplotu varu v rozmezí asi 150 až 200 °C. V jednom provedení vynálezu se používá korozpouštědlo o teplotě varu 165 °C. Z výběru korozpouštědel je nutné vyloučit alkoholy, protože reagují s kyselinou octovou za tvorby esterů a působí vznik emulzí. Zvolené korozpouštědlo může zlepšit fyzikální vlastnosti jako je viskozita směsi a může rovněž přispět ke snížení teploty varu rozpouštědla. Výběr vhodných korozpouštědel provede pracovník v oboru s přihlédnutím k nezbytné nízké toxicitě korozpouštědel vzhledem k případné rozpustnosti toxických složek ve vodě a recyklaci rozpouštědla do fermentoru, kde korozpouštědla přicházejí do styku s bakteriemi. Zvolené korozpouštědlo musí mít samozřejmě vhodnou snášenlivost pro bakterie.

Výhodné korozpouštědlo pro použití v rozpouštědlové směsi podle vynálezu je takové, které tvoří azeotrop s vodou a s kyselinou octovou v plynné fázi (tj. směs, která se obtížně dělí a má vlastnosti "jedné složky"). Korozpouštědlo tvořící azeotrop zvyšuje těkavost nejméně jedné ze složek, například vody. Tvorba azeotropu umožňuje že korozpouštědlo a voda/kyselina octová tvoří páru stoupající k vrcholu destilační kolony. Jakmile pára zkondenzuje, korozpouštědlo a octová kyselina/voda se dělí. Ve způsobu destilace popsaném níže umožňuje výše uvedená vlastnost aby korozpouštědlo se oddekantovalo a recyklovalo se do první destilační kolony. Kyselina octová a voda (a určité množství zbytkového korozpouštědla) se pak vedou do druhé destilační kolony pro

separaci kyseliny octové. Primární výhodou použití korozpouštědla tvořícího azeotrop spočívá v tom, že stačí použití dvou destilačních kolon oproti třem kolonám potřebným pro korozpouštědla netvořící azeotrop.

Některá z korozpouštědel majících požadované vlastnosti patří mezi nízkovroucí uhlovodíková korozpouštědla tvořící azeotropní směsi s kyselinou octovou. Zvláště žádoucí korozpouštědla splňující výše uvedené požadavky zahrnují alkany, zejména alkany mající počet atomů uhlíku 9 až 11. Mezi tato uvedená vhodná korozpouštědla patří nonan, dekan, undekan, ethery a rozpouštědlo Orfom® SX-18™ (Phillips Mining Inc.), tj. směs isoalkanů C9-C11. Ještě další korozpouštědla vhodná pro tvorbu směsi s modifikovanými rozpouštědly podle vynálezu zahrnují mezi jinými nealkoholovými rozpouštědly rozpouštědla uvedená v tabulce 3, str.1976 v práci Althouse (1992) uvedené výše a včleněné do tohoto popisu odkazem.

Korozpouštědla výše uvedených vlastností při smísení s modifikovaným dialkylaminovým rozpouštědlem popsaným výše mohou snížit teplotu varu rozpouštědlového systému, zejména při destilaci uvedeného systému ve vakuu. Snížení teploty varu rovněž zabraňuje nebo omezuje tvorbu amidu uvedeného dialkylaminu. Použití směsi rozpouštědlo/korozpouštědlo tvořící azeotrop umožňuje aby proces destilace byl proveden ve dvou kolonách. Množství modifikovaného rozpouštědla ve směsi rozpouštědlo/korozpouštědlo se může pohybovat od asi 10 do asi 90 % objemových. Žádoucí je, aby množství rozpouštědla s obsahem dialkylaminu podle vynálezu bylo ve směsi rozpouštědlo/korozpouštědlo v rozmezí asi 30 až 70 % objemových. Ve výhodném provedení je množství modifikovaného rozpouštědla ve směsi asi 60 % objemových. K tvorbě směsi modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo podle vynálezu je

potřebný obsah nejméně 10 % korozpouštědla. Množství korozpouštědla může být v rozmezí asi 10 až 90 %; ještě lépe je v rozmezí asi 30 až 70 % objemových. Ve výhodných provedeních je obsah modifikovaného rozpouštědla ve směsi asi 40 % objemových. V jednom příkladném provedení vynálezu obsahuje směs rozpouštědlo/korozpouštědlo 60 % modifikovaného rozpouštědla A a 40 % rozpouštědla Orfom®SX18.

Předpokládá se, že pracovník v oboru zvládne úpravu procentuálních množství modifikovaného rozpouštědla a korozpouštědla vyhovujících konkrétní destilační aparatuře nebo konkrétnímu způsobu. Uvedené úpravy poměrů modifikovaného rozpouštědla ke korozpouštědlu vedoucí k přípravě požadované směsi jsou založené na zhodnocení faktorů zahrnujících totožnosti a obsahy modifikovaného rozpouštědla a korozpouštědla, jejich relativní rozdělovací koeficienty, jejich viskozity a rovněž faktory zahrnující provedení jako je přívod tepla, velikost zařízení a relativní ceny obou složek rozpouštědla. Například nejvýhodnější extrakční koeficient bývá v korelaci s vysokým obsahem aminu, což však zvyšuje náklady na uvedený rozpouštědlový systém. V některých aplikacích je tedy nutné zvážit vysoké náklady vzhledem k požadovaným vlastnostem směsi modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo. Omezení horní hodnoty obsahu modifikovaného rozpouštědla ve směsi má svoje opodstatnění i z hlediska viskozity a teploty varu, kde obě hodnoty se snižují vlivem korozpouštědla.

Například korozpouštědlo SX-18 proporcionálně snižuje rozdělovací koeficient směsi modifikované rozpouštědlové směsi (např. rozpouštědlo obsahující 50 % modifikovaného rozpouštědla A v rozpouštědle SX-18 má pouze poloviční rozdělovací koeficient koeficientu 100% modifikovaného

rozpouštědla A), ale umožňuje snadnější zpracování díky snížené viskozitě a zvýšené schopnosti opětovného použití díky přítomnosti korozpouštědla. Korozpouštědlo SX-18 má teplotu varu asi 160-167 °C a snižuje proto teplotu varu výsledné směsi, čímž redukuje tvorbu amidu. Předpokládá se, že pracovník zkušený v oboru dokáže uvedené faktory vyvážit a připravit žádoucí směs modifikovaného rozpouštědla a korozpouštědla.

Žádoucí vlastnosti směsí modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo podle vynálezu zahrnují zejména jejich vhodnost pro použití při extrakci a destilaci ve způsobech získávání kyseliny octové. Požadované vlastnosti rozpouštědlové směsi podle vynálezu pro extrakci zahrnují vysoký extrakční koeficient (tj. asi 3 nebo více, výhodně asi 10 nebo více), nemísitelnost s vodou, dobrou schopnost separace voda/rozpouštědlo, nízkou toxicitu vůči bakteriální kultuře, zřetelný rozdíl ve viskozitě hustotě vůči vodě, a dobrou selektivitu pro kyselinou octovou vůči ostatním produktům obsaženým ve fermentační půdě jako je ethanol, soli a voda. Požadované vlastnosti rozpouštědla a rozpouštědlové směsi podle vynálezu pro destilaci zahrnují například zřetelný rozdíl v teplotách varu kyseliny octové (tj. 118 °C) a korozpouštědla (např. 165 °C). Uvedené rozdíly jsou vhodné i pro provedení způsobu podle vynálezu, protože čím větší jsou rozdíly mezi teplotami varu uvedených složek, tím menší destilační kolonu je možné použít, a následně ke zlepšené účinnosti a výhodnějším nákladům v procesech získávání kyseliny octové.

Významné je, že použití směsí modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo pouze vynálezu zahrnuje pouze zanedbatelné ztráty rozpouštědla vyvolané tepelnou nebo

reakční degradací, např. oxidací. Viz např. obr.4 a příklad 2. Rozpouštědlo a korozpouštědlo jsou charakterizované omezenou reaktivitou s kyselinou octovou, složkami média, biologickými složkami a i neznámými složkami ve vodní fázi nebo živné půdě a nízkou mísitelností s vodou. Žádoucí je, že způsoby podle vynálezu s použitím směsi rozpouštědlo/korozpouštědlo redukují nebo omezují případné tendence kyseliny tvořit se systémem rozpouštědlo/korozpouštědlo nežádoucí vedlejší produkty jako jsou amidy, které by mohly vznikat reakcí aminů obsažených v novém modifikovaném rozpouštědle a směsi rozpouštědel podle vynálezu.

Předpokládá se, že pracovník v oboru bude schopen modifikovat směs rozpouštědlo/korozpouštědlo podle vynálezu podle výše uvedeného popisu a na základě znalosti výše uvedených faktorů. Předpokládá se že uvedené modifikace budou v rámci vynálezu určeném rozsahem připojených patentových nároků.

B. Použití nových směsí rozpouštědlo/korozpouštědlo pro získávání kyseliny octové

Ve způsobech podle vynálezu se používají směsi modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo popsané výše a zahrnují zejména stupně zabraňující tvorbě nežádoucích amidů. Použití směsí modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo umožňují dosažení zlepšených výtěžků kyseliny octové z vodných fází buď z nefermentačních způsobů nebo z mikrobiologických fermentačních způsobů.

Jedno provedení podle vynálezu zahrnuje nefermentační způsob získávání kyseliny octové z vodné fáze ve kterém lze použít směsi modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo popsané

výše. První stupeň v tomto procesu zahrnuje kontinuální uvádění vodné fáze do styku se směsí modifikované dialkylaminové rozpouštědlo/korozpouštědlo popsanou výše umožňující extrakci kyseliny octové z vodné fáze do rozpouštědlové fáze. V tomto stupni lze použít obvyklá extrakční zařízení jako jsou kolony, mísící a usazovací nádrže a podobná zařízení určená pro extrakce a známá v oboru. Kromě toho podmínky extrakce lze optimalizovat se zřetelem na poznatky v oboru. Žádoucí je aby teplota destilace byla rovná teplotě místnosti, tj. asi 20 °C až asi 80 °C. Při asi 80 °C dochází k v podstatě veškerému uvolnění z rozpouštědla, přičemž extrakce je stále účinná.

Pak se kyselina octová oddestiluje z rozpouštědlové fáze při takové teplotě destilace při které je snižená konverze aminů obsažených v rozpouštědle na amidy. Teplotou destilace se v tomto popisu rozumí teplota na spodku kolony. Podle vynálezu může být teplota destilace v rozmezí asi 115 °C až 160 °C aby byla zajištěna snížená tvorba amidu. Nejtypičtější se ve způsobech provede destilace při teplotách pod 130 °C potřebných pro omezení tvorby amidu a k dosažení požadovaného výtěžku kyseliny octové.

Ve výhodném provedení se destilační stupeň provede ve vakuu prostém kyslíku, což rovněž umožňuje snížení teploty na hodnotu minimalizující tvorbu amidu a oxidační degradaci rozpouštědla nebo směsi rozpouštědlo/korozpouštědlo. Čím vyšší vakuum (tj. nižší absolutní tlak) tím nižší je teplota a tím menší je tvorba amidu a oxidační degradace. Je žádoucí aby potřebné vakuum v tomto stupni bylo nižší než 68,94 kPa (10 psia). Výhodně je vakuum v destilačním stupni v rozmezí tlaku asi 0,689 až 34,47 kPa (0,1 psia až 5 psia). Ještě výhodněji se v destilačním stupni pro zvýšení výtěžku kyseliny octové

použije vakuum 27,58 kPa (4 psia). Ještě další výhoda použití směsi modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo tvořící azeotrop podle vynálezu je, že umožňuje použití dvou destilačních kolon při zvýšení účinnosti získávání kyseliny octové z vodných fází ve srovnání se způsoby dosud v oboru známými.

Řízení teploty destilace ve způsobech podle vynálezu k omezení degradace rozpouštědla lze provádět kombinací různých faktorů jako je výběr korozpouštědla, poměr rozpouštědla ke korozpouštědlu a podmínky vakua v destilačním stupni. Pracovník zkušený v oboru může vhodnou kombinací uvedených faktorů zvolit na základě uvedeného popisu podle požadavků. Pracovník v oboru může například snadno upravit teplotní podmínky a parametry vakua v destilačním stupni v rámci výše uvedených rozmezí k dosažení požadované účinnosti při získávání kyseliny octové za minimalizace tvorby amidu a oxidační degradace rozpouštědla podle vynálezu. Uvedené modifikace se předpokládají v rámci rozsahu připojených patentových nároků.

Ještě další provedení vynálezu zahrnuje způsob anaerobní mikrobiologické fermentační přípravy kyseliny octové, ve kterém se použije pro zvýšení účinnosti získávání kyseliny octové směs modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo podle vynálezu. V tomto způsobu se připraví v bioreaktoru fermentaci vodné fáze obsahující zdroj nutričních složek a plynu obsahujícího různé směsi oxidu uhelnatého nebo oxidu uhličitého nebo vodíku s anaerobními acetogenními mikroorganismy fermentační půda obsahující mimo jiné složky kyselinu octovou. Podle jednoho provedení tvoří uvedenou plynou fázi oxid uhelnatý. V dalším provedení se jako plyná fáze použije tok plynu obsahující oxid uhličitý a vodík.

V ještě dalším provedení obsahuje tok plynu oxid uhličitý, oxid uhelnatý a vodík. v ještě dalším provedení tok plynu obsahuje oxid uhelnatý a vodík. Tyto plyny se vhodně získávají z odpadních plynů vznikajících v různých průmyslových procesech.

Jak je uvedeno výše, fermentační půda obsahuje anaerobní acetogenní bakterie v nutričním médiu nezbytném pro růst bakterií. Uvedené anaerobní bakterie mohou být bakterie jednoho druhu nebo to může být směsná kultura dvou nebo více druhů acetogenních bakterií zahrnujících, ale bez omezení jen na ně, *Acetobacterium kivui*, *A. woodii*, *Butyribacterium methylotrophicum*, *Clostridium aceticum*, *C. acetobutylicum*, *C. formoaceticum*, *C. kluyveri*, *C. thermoaceticum*, *C. thermocellum*, *C. thermohydrosulfuricum*, *C. thermosaccharolyticum*, *Eubacterium limosum*, *Peptostreptococcus productus* a *C. ljungdahlii* a jejich směsi. Zvláště žádoucí jsou acetogenní bakterie již dříve objevené autory vynálezu, a to: *C. ljungdahlii* kmen PETC ATCC 55383, kmen 0-52 ATCC 55989, kmen ER12 ATCC 55380 a kmen C-01 ATCC 55988 a jejich směsi. Uvedené acetogenní bakterie jsou obvykle dostupné ve sbírkách mikroorganismů jako je American Type Culture Collection, 10801 University Boulevard, Manassas, VA 20110-2209, nebo od obchodních nebo vzdělávacích institucí. Výše uvedené mikroorganismy objevené autory vynálezu jsou uloženy podle dohody "Budapest Treaty for the Deposit of Microorganism for Patent Purposes" a splňují požadavky uvedené dohody.

Nutriční složky se zavádí kontinuálně do fermentoru. Nutriční média vhodná do fermentační půdy jsou obvyklá nutriční média známá jako nezbytná pro růst acetogenních bakterií. Příklad přípravy nutričního média (médium A plus médium B) vhodného pro růst acetogenních bakterií při

atmosférickém tlaku, který je sulfidového typu, je popsán v následující tabulce III. Nicméně je možné použít mnoho nutričních médií s odlišným složením obsahujících složky o jiných koncentracích. Pracovník zkušený v oboru snadno stanoví další nutriční média vhodná pro popsané způsoby. Složení podle tabulky III je pouze jedno z vhodných složení.

Tabulka III

médiu A

složka	množství v 1 litru vody
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,1452 g
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,00677 g
CH_3COOK	0,5574 g
kyselina nitriltriocetová	0,0141
85% H_3PO_4	0,56
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	113 mg
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5,6 mg
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,7 mg
H_3BO_3	17 mg
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11 mg
$\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,1 mg
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,3 mg
Na_2SeO_3	0,6 mg
Ca-D-pantothenat	0,846 mg
thiamin	0,846 mg
biotin	0,212 mg

médium B

složka	množství v 1 litru vody
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1,2 g
NH_4OH	5,62 ml
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1,251 g
$\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,8 mg
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,0 mg

Výběr nutričních složek dalších parametrů fermentace provede pracovník v oboru snadno s přihlédnutím k dosavadním znalostem a k různým faktorům jako je druh použitého mikroorganismu, velikost a typ zařízení, použité nádrže a kolony, složení plyné fáze nebo druhy zdrojů energie atd. Tyto parametry snadno zvolí pracovník zkušený v oboru na základě popisu vynálezu a vynález je nijak neomezuje.

V průběhu fermentace se vypouští plyn obsahující nezreagované složky obsažené v substrátu a tekutá fermentační půda nebo vytékající tekutina se zavádí do odstředivky, membránového filtru z dutých vláken nebo jiného zařízení pro separaci tuhé fáze-tekutina k separaci mikroorganismů které se zachytí a výhodně se vrací zpět do fermentoru.

Pak se vodný tok v podstatě prostý buněk z fermentační půdy (dále "tok prostý buněk") zpracuje extrakcí směsí modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo. Poměr rozpouštědla k vstupnímu toku (poměr objemu rozpouštědla k objemu toku prostého buněk) se může významně měnit například od hodnot blízkých nule až na 10. Čím nižší je poměr rozpouštědla ke vstupnímu toku, tím vyšší je koncentrace kyseliny v rozpouštědle a tím nižší jsou požadavky na rozpouštědlo.

Podle vynálezu se v extrakčním stupni použije rozpouštědlo obsahující směs isomerů vysoce rozvětvených dialkylaminů, které je modifikované k odstranění monoalkylaminů a zvoleného korozpouštědla, např. nízkovroucího směsného uhlovodíkové korozpouštědla popsaného výše. Jak je popsáno ve výše uvedeném provedení, při uvedené extrakci se udržuje teplota v rozmezí asi 20 °C až asi 80 °C v závislosti na viskozitě rozpouštědlové směsi. V uvedeném extrakčním stupni se z toku prostého buněk odstraní kyselina octová za separace kyseliny octové z nutričního média a z dalších složek obsažených ve vodné fázi (které se recyklují do bioreaktoru) do fáze obsahující rozpouštědlo, velmi malé množství vody a kyselinu octovou. Do rozpouštědla se kromě toho extrahují z média některé složky jako Se, Mo, W a S.

Další stupeň uvedeného způsobu zahrnuje kontinuální destilaci složek zahrnujících kyselinu octovou a vodu z rozpouštědla obsahujícího produkty extrakce a vodu. K provedení tohoto stupně se roztok obsahující rozpouštědlo/kyselinu/vodu zavádí do první destilační kolony, kde se roztok zahřeje na teplotu, při které dochází ke snížené konverzi aminů rozpouštědla na amidy. Jak je uvedeno výše, teplota destilace musí být v rozmezí od 115 °C do maximálně 160 °C umožňující získání kyseliny octové za omezené degradace tvorby amidu. Výhodně nepřevyšuje teplota destilace asi 130 °C aby se zabránilo tvorbě amidu. Klíčovou výhodou předloženého vynálezu je, že extrakční a destilační stupeň probíhá bez významnější degradace aminu obsaženého v rozpouštědle a tím se zvyšuje účinnost získávání kyseliny octové z živné půdy.

Pokud se použije ve směsi rozpouštědlo/korozpouštědlo podle vynálezu korozpouštědlo tvořící azeotrop, účinnost

destilačních kolon použitých v uvedeném způsobu je ještě vyšší. Tvorba azeotropu umožňuje, že korozpouštědlo a kyselina/voda prochází během destilace kolonou společně směrem vzhůru na vrchol první destilační kolony. V tekuté formě se korozpouštědlo a kyselina octová/voda oddělují. Po oddělení je možné korozpouštědlo znovu zavést do destilační kolony. Kyselina octová a voda (a určité zbytkové korozpouštědlo) se pak vedou do druhé destilační kolony, kde korozpouštědlo opět tvoří azeotrop s vodou a kyselinou, a všechny tři složky proudí ve formě par na vrchol kolony. Pára pak kondenzuje a většina tekutiny se refluxuje. Protože kondenzovaná tekutina obsahuje malé množství korozpouštědla, malý podíl se kontinuálně vrací do kolony pro destilaci rozpouštědla. Produkt, kyselina octová se odvádí právě nad prvním teoretickým patrem, tj. v části kolony, kde rozpouštědlo a kyselina se oddělují.

Výhodné provedení vynálezu zahrnuje provedení, kde destilační stupeň se provede ve vakuu prostém kyslíku, což rovněž umožňuje snížení teploty na hodnotu zabráňující oxidační degradaci rozpouštědla nebo směsi rozpouštědlo/korozpouštědlo. Čím vyšší vakuum (tj. nižší absolutní tlak) tím nižší je teplota a tím menší je tvorba amidu a oxidační degradace. Je žádoucí aby potřebné vakuum v tomto stupni bylo nižší než 68,94 kPa (10 psia). Výhodně je vakuum v destilačním stupni v rozmezí tlaku asi 0,689 až 34,47 kPa (0,1 psia až 5 psia). Ještě výhodněji se v destilačním stupni použije vakuum 27,58 kPa (4 psia) aby se dále snížila teplota varu směsi rozpouštědlo/korozpouštědlo, dále se snížila tvorba amidu a zvýšil se výtěžek kyseliny octové. Ještě další výhoda použití směsi modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo tvořící azeotrop podle vynálezu je, že umožňuje použití dvou destilačních kolon za zvýšení

účinnosti získávání kyseliny octové z vodných fází ve srovnání se způsoby dosud v oboru známými.

Řízení teploty destilace ve způsobech podle vynálezu k omezení degradace rozpouštědla lze provádět kombinací různých faktorů jako je výběr korozpouštědla, poměru rozpouštědla ke korozpouštědlu a podmínek vakua v destilačním stupni. Pracovník zkušený v oboru může vhodnou kombinaci uvedených faktorů zvolit na základě uvedeného popisu podle požadavků. Pracovník v oboru může například snadno upravit teplotní podmínky a parametry vakua v destilačním stupni v rámci výše uvedených rozmezí k dosažení požadované účinnosti při získávání kyseliny octové za minimalizace tvorby amidu a oxidační degradace rozpouštědla podle vynálezu. Uvedené modifikace se předpokládají v rámci rozsahu připojených patentových nároků.

C.Extrakční fermentace a extrakční způsob s přímým kontaktem

V ještě dalším provedení vynálezu jsou výše popsané nové směsi obsahující modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo použijí vhodné k použití ve způsobech "extrakce s přímým kontaktem" a "extrakční fermentace", tj. modifikacích anaerobního fermentačního způsobu přípravy kyseliny octové popsaného výše. Modifikace výše uvedeného způsobu umožňují přípravu kyseliny octové mikrobiologickou fermentací bez potřeby separace bakteriálních buněk před extrakcí nebo před destilací. Dále použití výše uvedených rozpouštědlových směsí ve způsobu přípravy kyseliny octové mikrobiologickou fermentací může eliminovat potřebu samostatného extraktoru. Kromě toho, že celý postup je jednodušší, uvedený způsob podle vynálezu snižuje základní investice, provozní a udržovací

náklady potřebné k provozu zařízení pro výrobu kyseliny octové a rovněž dobu přípravy produktu.

Způsob "extrakční fermentace" podle vynálezu zahrnuje anaerobní mikrobiologický fermentační způsob přípravy kyseliny octové, který je modifikací způsobu popsaného výše. V prvním stupni se anaerobní acetogenní bakterie ve vhodné nutriční směsi nezbytné pro růst bakterií uvedou v bioreaktoru nebo fermentoru do styku se směsí modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo popsané výše, při teplotě asi 37 °C a při tlaku asi 101,325 kPa (tj. asi 1 atm nebo 14,7 psia) na dobu dostatečnou k přizpůsobení bakterií přítomnosti rozpouštědla, tj. k umožnění růstu bakterií v přítomnosti rozpouštědla. Uvedené anaerobní bakterie mohou být jednoho druhu nebo to může být směsná kultura obsahující dva nebo více druhů acetogenních bakterií; v této modifikace vynálezu lze použít druhy uvedené výše v části B. Protože mnoho rozpouštědel má toxický vliv na růst bakterií, zahrnuje tento aspekt vynálezu přímý kontakt mezi bakteriemi a rozpouštědlem, který vede k přizpůsobení buněk rozpouštědlové směsi, ke kterému dojde při postupném zvyšování kontaktu mezi buňkami a rozpouštědlovou směsí po určité době.

Pak se do fermentoru zavede vodný tok obsahující zdroj nutričních složek a plyn obsahující různé směsi obsahující oxid uhelnatý, oxid uhličitý nebo vodík. V jednom provedení uvedený tok plynu obsahuje oxid uhelnatý. V dalším provedení uvedený tok plynu obsahuje oxid uhličitý a vodík. V ještě dalším provedení tok plynu obsahuje oxid uhličitý, oxid uhelnatý a vodík. V ještě dalším provedení tok plynu obsahuje oxid uhelnatý a vodík. Jak je uvedeno výše, uvedené plyny lze získat z průmyslových odpadních plynů. V tomto

stupni vznikne fermentační půda obsahující mimo jiných složek kyselinu octovou, rozpouštědlo, bakteriální buňky a vodu.

Do fermentoru se kontinuálně zavádějí nutriční složky. Výběr jednotlivých nutričních složek, média a dalších parametrů jako je teplota a tlak provede pracovník v oboru snadno na základě tohoto popisu a v závislosti na různých faktorech jako je druh použitého mikroorganismu, velikost a typ zařízení, použité nádrže a kolony, složení toku plynu nebo zdroj energie, doba zdržení plynu a doba zdržení tekutiny ve fermentoru atd. Tyto parametry pracovník v oboru snadno vyváží a vynález je neomezuje.

V průběhu fermentace se plyn po fermentaci obsahující inertní a nezreagované složky substrátového plynu vypouští. Ve fermentační půdě v přítomnosti rozpouštědla dochází ke kontinuální separaci kyseliny octové a malého podílu vody z těžší vodní fáze obsahující bakterie a nutriční médium a další těžší složky do lehčí "rozpouštědlové fáze". Směs toku prostého buněk a rozpouštědla se zavádí do usazovací nádrže, kde lehčí rozpouštědlová fáze se dekantací oddělí od vodné fáze prostým působením gravitace. Žádný další způsob separace tuhá fáze-tekutina se nepoužije. Těžší fáze se recykluje do bioreaktoru/fermentoru; a lehčí fáze obsahující rozpouštědlo, malé množství vody a kyselinu octovou se zavádí do první destilační kolony.

Jak je popsáno výše, získaný roztok se zahřeje na teplotu umožňující získání kyseliny octové při které je však minimalizovaná konverze aminu z rozpouštědla na amidy. Výhodně teplota v destilačním stupni nepřevyšuje asi 160 °C, a výhodněji je 130 °C aby se zabránilo tvorbě amidu. Klíčovou výhodou vynálezu je, že destilační stupně probíhají bez

významnější degradace aminu obsaženého v rozpouštědle na amid, a významně se tak zvyšuje účinnost přípravy kyseliny octové.

Jestliže se ve směsi rozpouštědlo/korozpouštědlo podle vynálezu použije korozpouštědlo tvořící azeotrop, proces v destilačních kolonách probíhá s větší účinností. Tvorba azeotropu umožňuje, že korozpouštědlo a kyselina/voda prochází během destilace kolonou společně (v podstatě jako jedna složka) směrem vzhůru na vrchol první destilační kolony. V tekuté formě se korozpouštědlo a kyselina octová/voda oddělují. Po oddělení je možné korozpouštědlo znovu zavést do destilační kolony. Kyselina octová a voda (a určité zbytkové korozpouštědlo) se pak vedou do druhé destilační kolony, kde korozpouštědlo opět tvoří azeotrop s vodou a kyselinou, a všechny tři složky proudí ve formě páry na vrchol kolony. Pára pak kondenzuje a většina tekutiny se refluxuje. Protože kondenzovaná tekutina obsahuje malé množství korozpouštědla, malý podíl se kontinuálně vrací do kolony pro destilaci rozpouštědla. Produkt, kyselina octová se odvádí právě nad prvním teoretickým patrem.

Výhodné provedení tohoto způsobu zahrnuje provedení, kde destilační stupeň se provede ve vakuu prostém kyslíku, což rovněž umožňuje snížení teploty na hodnotu zabraňující oxidační degradaci rozpouštědla nebo směsi rozpouštědlo/korozpouštědlo. Čím vyšší vakuum (tj. nižší absolutní tlak) tím nižší je teplota a tím menší je tvorba amidu a oxidační degradace. Je žádoucí aby potřebné vakuum v tomto stupni bylo nižší než 68,94 kPa (10 psia). Výhodně je vakuum v destilačním stupni v rozmezí tlaku asi 0,689 až 34,47 kPa (0,1 psia až 5 psia) a ještě výhodněji se v destilačním stupni použije vakuum 27,58 kPa (4 psia) aby se dále snížila teplota varu směsi rozpouštědlo/korozpouštědlo, dále se

snížila tvorba amidu a zvýšil se výtěžek kyseliny octové. Ještě další výhoda použití směsi modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo tvořící azeotrop podle vynálezu je, že umožňuje použití dvou destilačních kolon za zvýšení účinnosti získávání kyseliny octové z vodných fází ve srovnání se způsoby dosud v oboru známými.

Řízení teploty destilace ve způsobech podle vynálezu k omezení degradace rozpouštědla lze provádět kombinací různých faktorů jako je výběr korozpouštědla, poměru rozpouštědla ke korozpouštědlu a podmínek vakua v destilačním stupni. Pracovník zkušený v oboru může vhodnou kombinací uvedených faktorů zvolit na základě uvedeného popisu podle požadavků. Pracovník v oboru může například snadno upravit teplotní podmínky a parametry vakua v destilačním stupni v rámci výše uvedených rozmezí k dosažení požadované účinnosti při získávání kyseliny octové podle vynálezu. Připojené patentové nároky uvedené modifikace zahrnují.

V alternativním způsobu podle vynálezu kterým je "extrakční způsob s přímým kontaktem" se místo separace buněčného materiálu od kyseliny octové a vody filtrací nebo odstředěním před extrakcí použije způsob, kde fermentační půda se zavádí přímo do extraktoru. Mezi obvyklými extračními zařízeními se použijí kolony s použitím buď rozpouštědlové fáze nebo vodné fáze jako kontinuální fáze. Uvedené kolony mají vstupy a výstupy pro rozpouštědlo a vodnou fázi obsahující kulturu. Fermentační půda obsahující bakteriální buňky proudí dolů přes rozpouštědlem naplněnou kolonu a rozpouštědlo proudí vzhůru proti toku půdy. V koloně naplněné vodou lze použít i opačné uspořádání toků. Uvedené kolony se liší v závislosti na typu náplně a jejich velikosti. Alternativně je možné k provedení uvedeného způsobu použít i

další extrakční zařízení, jako jsou mísicí a usazovací nádrže, které pracovník v oboru snadno zvolí bez zbytečného experimentování k provedení tohoto stupně podle uvedeného popisu.

V přítomnosti rozpouštědla dochází ke kontinuální separaci kyseliny octové a malého množství vody z těžší fáze obsahující bakterie a nutriční médium, acetátové sole, malé množství kyseliny octové a další těžší složky ve vodné fázi do "rozpouštědlové fáze". Rozpouštědlová fáze obsahující kyselinu octovou a malé množství vody se pak kontinuálně odvádí a vede se do první destilační kolony a dále se pak destiluje jak je popsáno v provedení popsaném bezprostředně výše. Vodná fáze obsahující buněčný materiál se vypouští ze dna extraktoru. Protože vodná fáze a rozpouštědlová fáze jsou v podstatě nemísitelné, separují se přirozeným způsobem podél kolony i s pomocí přirozené gravitace. Nepoužije se žádný další způsob separace tuhá fáze-tekutina. Těžší vodná fáze se recykluje do bioreaktoru/fermentoru. Veškerý buněčný nebo proteinový materiál tvořící se na rozhraní kultura/rozpouštědlo se periodicky z extraktoru odstraňuje. V závislosti na typu extraktoru je možné volit různé rychlosti a směry rozpouštědlového nebo vodného toku.

Příklad extrakční fermentace popsané výše jako první způsob, je znázorněný v příkladu 6. Příklady extrakčního způsobu s přímým kontaktem znázorňují příklad 4, ve kterém se použije kolona plněná rozpouštědlem a příklad 5, ve kterém se použije kolona plněná vodou. Vodou plněná kolona je méně nákladná alternativa kolony plněné rozpouštědlem. Obě kolony jsou obchodně dostupné alternativy.

Předpokládá se, že pracovník v oboru snadno změní podmínky při kterých se provádí extrakční fermentace a extrakční způsob s přímým kontaktem aniž by došlo k odchýlení od rozsahu vynálezu.

D. Odstranění oxidu uhličitého z fermentační pudy

Ještě další provedení vynálezu zahrnuje způsob mikrobiologické fermentace toku plynu (zejména toku plynu obsahujícího oxid uhelnatý, oxid uhelnatý a vodík a případně oxid uhličitý, nebo oxid uhličitý a vodík) poskytující kyselinu octovou nebo jiný produkt například alkohol, sůl atd., který je modifikovaný ke zvýšení jeho účinnosti podstatným snížením přítomnosti oxidu uhličitého a případně síry (ve formě sirovodíku) ve fermentační pudit. Je známé, že při mikrobiologické fermentaci těchto plynů jako ve způsobech popsaných v oboru dříve (viz PCT WO98/00558) nebo ve způsobech podle vynálezu, plyn odcházející fermentor/bioreaktor obsahuje oxid uhličitý a sirovodík a tyto plyny jsou rovněž obsažené ve tekuté fermentační pudit opouštějící fermentor/bioreaktor a zaváděné do dalšího stupně procesu. Například při tlaku 506,6 kPa (tj. 6 atm nebo ~75 psig) výstupní plyn obsahuje asi 50 % CO_2 a 700 ppm H_2S a fermentační pudit obsahuje přibližně 3 g/l CO_2 a 0,01 g/l H_2S . Během extrakce se CO_2 a H_2S převedou společně s kyselinou octovou do rozpouštědla. Tato skutečnost platí jak pro způsoby s použitím klasických aminových rozpouštědel tak pro způsoby s použitím směsí modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo podle vynálezu.

Jakákoliv složka extrahovaná rozpouštědlem snižuje kapacitu rozpouštědla pro kyselinu. Protože koncentrace CO_2 ve fermentační pudit je podobná jako koncentrace kyseliny octové (5 g/l) ve fermentační pudit, představuje jeho přítomnost

reálné ohrožení kapacity pro kyselinu octovou. CO_2 obsažený ve fermentační půdě omezuje tedy kapacitu rozpouštědla pro kyselinu octovou. Sirovodík takové nebezpečí vzhledem k jeho nízké koncentraci nepředstavuje, ale H_2S je ve formě sirníkového iontu nezbytnou živnou složkou kultury. Odstranění síry z fermentační půdy ve fermentoru tedy snižuje dostupnost síry pro bakterie přítomné ve fermentoru. Ačkoliv se zdá, že odpadní plyn z reaktoru obsahuje sirovodík a proto dochází k odstraňování síry obsažené v plynu, obsahuje i síru extrahovanou a zvyšují se tak náklady na síru jako na nutriční složku. Podobně, protože oxid uhličitý je potřebný pro konverzi vodíku na kyselinu octovou, jeho odstranění z fermentační půdy během výrobního procesu redukuje využití vodíku.

Vynález proto poskytuje zlepšený způsob mikrobiologické fermentace plynů k výrobě kyseliny octové, který zahrnuje stupeň ve kterém se před extrakcí odstraní oxid uhličitý z fermentační půdy. Případně, ale jako žádoucí krok, uvedený stupeň zahrnuje odstranění sirovodíku z fermentační půdy před extrakcí. Výhodně se z fermentační půdy odstraní jak oxid uhličitý tak sirovodík a případně se recyklují zpět do fermentoru.

Jedno provedení uvedeného způsobu zahrnuje uvedení fermentační půdy (která obsahuje bakteriální buňky, kyselinu octovou, nutriční médium a další složky fermentace) nebo toku prostého buněk (získaného předem filtrací nebo odstředěním k odstranění většiny bakteriálních buněk a dalších těžších složek) s tokem "odplyňovacího" plynu, který je prostý oxidu uhličitého a výhodně je prostý sirovodíku. Uvedený "odplyňovací" plyn může být plyn ze skupiny zahrnující, ale bez omezení jen na uvedenou skupinu, dusík, helium, argon, methan nebo původní

zředěný plyn pokud neobsahuje žádný oxid uhličitý a výhodně žádný sirovodík. Pro uvedené použití je vhodný v podstatě každý nereaktivní plyn nebo směs nereaktivních plynů. Zavedení odplyňovacího plynu např. N_2 do fermentační pudy nebo do toku prostého buněk po výstupu z fermentoru zvrátí rovnováhu mezi rozpuštěným CO_2 (nebo H_2S) mezi tekutou a plynnou fází a odstraní plyny z tekuté fáze. Výhodný způsob uvedení do styku s odplyňovacím plynem je zpracování v protiproudové odplyňovací koloně. Stejně tak jak vzniká rovnováha plynného CO_2 (nebo H_2S) rozpuštěného ve fermentační tekutině vystupující z fermentoru, stejně se ustaluje rovnováha mezi tokem pudy nebo tokem prostém buněk vstupujícím do protiproudové kolony a plynem který z ní vychází. Při vzájemném styku odplyňovacího plynu a CO_2 obsaženého ve fermentační půdě nebo v toku prostém buněk se kontinuálně ustavuje rovnováha s odplyňovacím plynem jako je např. N_2 , a CO_2 ve vodě. Náplň kolony zajišťuje dostatečnou povrchovou plochu pro kontakt mezi tekutinou a odplyňovacím plynem.

Ačkoliv tekutina vycházející ze spodní části protiproudové kolony má již významně sníženou koncentraci CO_2 , nově vstupující dusíkový odplyňovací plyn má plnou kapacitu pro dosažení rovnováhy s CO_2 obsaženým ve vodě. Na výstupu z vrcholu odplyňovací kolony je již dusík nasycený CO_2 (a H_2S). CO_2 (nebo H_2S) obsažené v dusíku lze promýt k odstranění nebo k recyklaci CO_2 a H_2S zpět do fermentoru. "Odplyněná" nebo přečištěná fermentační puda nebo tok prostý buněk se pak vede do dalšího stupně procesu výroby kyseliny octové, zahrnujícího např. extrakci rozpouštědlem nebo uvedení do styku s rozpouštědlem v extrakčním způsobu s přímým kontaktem jak je popsáno výše a destilaci. Viz např. schematické znázornění na obr.3 a příklad 6A.

Ještě další provedení týkající se výše uvedeného aspektu vynálezu zahrnuje alternativní způsob odstranění oxidu uhličitého. Jako příklad je tento způsob popsán v příkladu 6C, a uvedený způsob zahrnuje podrobení fermentační půdy (která může obsahovat bakteriální buňky, kyselinu octovou, nutriční médium, soli a další složky fermentace) nebo toku prostého buněk (kde uvedená půda se předem zfiltruje nebo odstředí k odstranění většiny bakteriálních buněk a dalších těžších složek) rychlému snížení tlaku před zavedením do extraktoru nebo do kolony pro extrakci rozpouštědlem. Například tlak v prostoru obsahujícím fermentační půdu nebo tok prostý buněk lze snížit z tlaku od 607,95 kPa (6 atm) nebo vyššího na nižší tlak, například atmosférický tlak, což způsobí, že koncentrace oxidu uhličitého v půdě nebo v toku prostém buněk se přiblíží na svoji rovnovážnou koncentraci. Výhodně se uvedené snížení tlaku provede ve fermentační půdě nebo v toku prostém buněk po výstupu fermentační půdy nebo toku prostého buněk z fermentoru v samostatné nádrži. CO_2 se výhodně recykluje zpět do fermentoru.

"Odplyněná" fermentační půda nebo tok prostý buněk se pak vede do dalšího stupně výroby kyseliny octové, např. do stupně zahrnujícího extrakci rozpouštědlem nebo uvedení do styku s rozpouštědlem v extrakčním způsobu s přímým kontaktem jak je popsáno výše a destilaci. Viz např. příklad 6C.

Ještě další provedení týkající se výše uvedeného aspektu vynálezu zahrnuje alternativní způsob odstranění oxidu uhličitého. Jako příklad je tento způsob popsán v příkladu 6D, kde uvedený způsob zahrnuje odvedení fermentační půdy (která může obsahovat bakteriální buňky, kyselinu octovou, nutriční médium, soli a další složky fermentace) nebo toku prostého buněk (kde uvedená půda se předem zfiltruje nebo

odstředí k odstranění většiny bakteriálních buněk a dalších těžších složek) z fermentoru, a zahřátí půdy nebo toku prostého buněk na teplotu asi 80 °C před extrakcí. Vysoká teplota způsobí, že koncentrace oxidu uhličitého v půdě nebo v toku prostém buněk se přiblíží své rovnovážné koncentraci. CO₂ a H₂S se pak výhodně recyklují do fermentoru různými technickými způsoby známými v oboru.

"Odplyněná" fermentační půda nebo tok prostý buněk se pak vede do dalšího stupně výroby kyseliny octové zahrnujícího např. extrakci rozpouštědlem nebo uvedení do styku s rozpouštědlem v přímém extrakčním způsobu popsaném výše a destilaci. Viz např. příklad 6D. Jedinou nevýhodou této modifikace uvedeného způsobu je, že po extrakci nelze vodnou složku půdy recyklovat zpět do fermentoru, a to vzhledem k tomu že dojde k usmrcení bakterií vlivem vysoké teploty a vodná složka se proto musí zlikvidovat.

Předpokládá se, že pracovník v oboru snadno změní specifické podmínky za kterých lze provést odstranění oxidu uhličitého a případně sirovodíku aniž by se odchýlil od rozsahu vynálezu.

Následující příklady jsou určeny pro ilustraci různých aspektů vynálezu, přičemž však nijak neomezují rozsah vynálezu stanovený připojenými patentovými nároky.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Získání kyseliny octové z toku obsahujícího produkt fermentace s použitím směsi rozpouštědlo/korozpouštědlo tvořící azeotrop podle vynálezu

A.60 % modifikovaného rozpouštědla A a 40 %
korozpouštědla Orfom®SX-18

Zařízení a způsob pro přípravu kyseliny octové z různých vodných-plynných toků jsou podrobně popsány v mezinárodní patentové přihlášce č.PCT WO98/00558 včleněné do tohoto textu odkazem. Uvedený způsob je modifikovaný podle jednoho aspektu vynálezu jak je popsáno níže.

Do kontinuálního míchaného tankového fermentoru obsahujícího kmen *C.ljungdahlii* ER12 a vhodné nutriční médium se vede tok plynu obsahující 45 % oxidu uhelnatého, 45 % vodíku a 10 % oxidu uhličitého. Produkt, tok tekutiny z fermentoru se po recyklaci buněk (tj. buňky se oddělí pomocí membrány z dutých vláken s mikroporézními stěnami) obsahující 5 g/l kyseliny octové a 5 g/l acetátu při pH 4,75 (tj. tok prostý buněk) vede do vícestupňové protiproudové extrakční kolony. V extrakční koloně se tok prostý buněk uvede do styku se směsí rozpouštědlo/korozpouštědlo podle vynálezu obsahujícím 60 % modifikovaného rozpouštědla A a 40 % korozpouštědla Orfom®SX-18, při teplotě 37 °C a s použitím poměru rozpouštědla ke vstupní surovině 0,09 (obj./obj.). Rozpouštědlo vycházející z extraktoru obsahuje 50 g/l kyseliny octové a vodný tok (který se vrací jako recyklovaná složka zpět do fermentoru) obsahuje 5 g/l acetátu a 0,5 g/l kyseliny octové.

Tok rozpouštědla obsahující modifikované rozpouštědlo/korozpouštědlo a kyselinu octovou se vede do destilačního systému obsahujícího první "rozpouštědlovou" kolonu, zásobník a druhou "kyselinovou" kolonu. Při zpracování v první destilační koloně umožňuje kombinace nízkovroucího

korozpouštědla a mírného vakua 30,4 kPa (0,3 atm) minimalizaci teploty a separaci kyseliny, vody a korozpouštědla v hlavovém produktu odděleném od modifikovaného rozpouštědla A a určitého podílu korozpouštědla, které zůstávají na dně kolony. Teplota na dně kolony se udržuje při zpracování ve vakuu na teplotě nejvýše 130 °C. Modifikované rozpouštědlo a korozpouštědlo ze dna kolony se jako recyklovaná složka vrací zpět do extraktoru. Směs z horní části kolony, tj. voda, kyselina octová a určitý podíl korozpouštědla se z vrcholu kolony odvádí a ochlazením se umožní aby korozpouštědlo zkondenzovalo a oddělilo se od vody/kyseliny.

Odstraněním většiny korozpouštědla z vody/kyseliny je koncentrace korozpouštědla v kyselině/vodě nižší než je koncentrace azetropní. Tato směs, která obsahuje kyselinu octovou a vodu a malé množství korozpouštědla se vede do druhé "kyselinové" destilační kolony. V této druhé koloně voda a korozpouštědlo a určité množství kyseliny stoupá k vrcholu kolony a kyselina octová se hromadí u dna kolony, které má teplotu 118 °C. Část fáze voda/kyselina se formou zpětného toku vrací do kolony a zbytek fáze voda/kyselina a korozpouštědlo se recirkuluje zpět do extrakčního zařízení. Produkt, ledová kyselina octová se odstraňuje ze dna kolony a hlavový destilát se recykluje zpět do procesu.

B. 30 % rozpouštědla Adogen283®LA (Witco) a 70 % korozpouštědla SX-18.

V dalším příkladu způsobu fermentace provedeném podle vynálezu se tok tekutiny popsany v části A obsahující 5 g/l volné kyseliny a 10 g/l acetátu o pH 5,0 se uvede do styku se směsí obsahující 30 % rozpouštědla Adogen283®LA (Witco) a 70 % korozpouštědla SX-18 ve vícestupňovém extraktoru. Použije se

poměr rozpouštědla ke vstupní surovině 0,09. Rozpouštědlo obsahuje na výstupu z extraktoru 25 g/l kyseliny octové a vodný tok obsahuje 10 g/l acetátu a 2,75 g/l kyseliny octové. Rozdělovací koeficient pro kyselinu je v tomto případě snížený následkem dalšího zředění korozpouštědlem SX-18. Způsob získání produktu destilací je dále stejný jak je popsáno výše.

C. 30 % modifikovaného rozpouštědla A a 70 % dekanu jako korozpouštědla

Extrakce se provede obdobně jak je popsáno v části B s použitím 30 % modifikovaného rozpouštědla A v dekanu jako v korozpouštědlu. Rozdělovací koeficient je stejný jako v části B a způsob získání produktu destilací se provede stejným způsobem.

D. 60 % rozpouštědla Adogen283®LA (Witco) a 40 % dodekanu jako korozpouštědla.

Extrakce podle části A se provede pomocí 60 % rozpouštědla Adogen283®LA (Witco) a 40 % dodekanu jako korozpouštědla. Způsob se provede stejně jako je popsáno v části B za výtěžku 50 g/l kyseliny v rozpouštědlu a 10 g/l a 0,5 g/l kyseliny octové ve vodné fázi.

Vodný tok obsahující acetát se vrací recyklací zpět do fermentoru. Tok rozpouštědla obsahující kyselinu octovou se vede do destilačního systému velmi podobného systému popsanému v části B s tím rozdílem, že tlak v rozpouštědlové koloně je 20,26 kPa (0,2 atm) a teplota na dně kolony je 127 °C.

Příklad 2

Tvorba amidu

Tento příklad slouží k ilustraci základů vynálezu, to znamená poznatků zjištěných autory vynálezu, že řízení teploty je nezbytně nutné pro účinné provedení způsobu výroby kyseliny octové s použitím rozpouštědla obsahujícího amin v případech, kdy se rozpouštědlo obsahující amin použije v destilačním a extrakčním stupni.

Tvorba amidu z aminu obsaženého v rozpouštědle je vzhledem ke koncentraci kyseliny octové reakcí prvního řádu znázorněné rovnicí $Y=kX$, kde Y znamená koncentraci amidu po 16 hodinách v hmotnostních procentech; X znamená koncentraci kyseliny octové po 16 hodinách v hmotnostních procentech a k znamená rychlostní konstantu tvorby amidu.

Rychlost tvorby amidu a tím také rychlostní konstanta k se zvyšuje s teplotou při vyjádření Arrheniovou rovnicí:

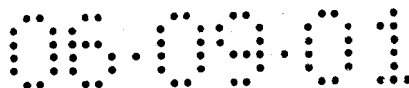
$\ln(k) = -9163,21(1/T) + 27,41$, kde T = absolutní teplota ve stupních Kelvina.

Obr.4 znázorňuje funkci znázorňující závislost $\ln(k)$ na převrácené hodnotě absolutní teploty pro zjištění rychlosti reakce podle Arrhenia. Například při teplotě 150 °C ($1/T=0,00236$), je rychlost tvorby amidu 9-krát vyšší než při teplotě 110 °C ($1/T=0,00261$).

Příklad 3

Přímá extrakce kyseliny octové s použitím kolony s kontinuální rozpouštědlovou fází

Fermentační půda získaná z fermentoru podobným způsobem jaký je popsáný v příkladu 1 obsahuje 2,6 g/l buněk (suchá



hmotnost), nadbytek nutričních složek, 5 g/l kyseliny octové a 5,0 g/l acetátu a má pH 4,75. Tato půda se zavede do kontinuální rozpouštědlové fáze v extrakční koloně obsahující 60 % rozpouštědla Adogen283®LA (Witco) v korozpouštědlu SX-18. Extrakční kolona je válcovitá kolona, plněná nebo neplněná, která má vstupy a výstupy pro rozpouštědlo a pro vodnou fázi s kulturou. Kultura proudí dolů kolonou naplněnou rozpouštědlem a rozpouštědlo proudí vzhůru proti směru kultury. Rozpouštědlo vycházející z kolony obsahuje 50 g/l kyseliny octové a vede se do destilační kolony pro získání kyseliny a pak se recykluje zpět do kolony. Tok obsahující kulturu obsahuje na dně kolony 5,0 g/l acetátu, 0,5 g/l kyseliny octové, buňky a nutriční složky a recykluje se zpět do fermentoru. Protože rozpouštědlo a kultura jsou nemísitelné, rozpouštědlo obsahuje málo nebo žádnou vodu (kulturu) a v recyklujícím toku s kulturou je málo nebo žádné rozpouštědlo. Na rozhraní kultura/rozpouštědlo se tvoří tenká chomáčovitá vrstva obsahující proteinové buněčné složky, která se musí periodicky odstraňovat.

Příklad 4

Extrakce kyseliny octové s použitím kolony s kontinuální vodnou fází

Fermentační půda podle příkladu 3 se vede do extrakční kolony s kontinuální vodnou fází a s rozpouštědlem tvořeným 60 % rozpouštědla Adogen283®LA (Witco) v korozpouštědlu SX-18. Kolona je konstruovaná podobně jak je popsáno v příkladu 3 s tím rozdílem, že kolona je naplněná vodnou fází místo rozpouštědlem. Rozpouštědlo a kultura opět proudí v protiproudovém uspořádání, kde rozpouštědlo se odvádí z vrcholu kolony a kultura se odvádí ze dna kolony.

Koncentrace ve výstupní vodné fázi a rozpouštědlové fázi jsou stejné jako v příkladu 3.

Příklad 5

Příprava kyseliny octové vnitřním extrakčním fermentačním způsobem z CO, CO₂ a H₂

Průmyslový odpadní plyn obsahující 7,52 % oxidu uhličitého, 31,5 % oxidu uhelnatého, 27,96 % vodíku a 33,02 % dusíku se zpracuje fermentací při pH 5,0 ve fermentoru/reaktoru popsaném v příkladu 1A s použitím *Clostridium ljungdahlii*, BRI izolovaný ERI2. Retenční čas plynu (poměr objemu reaktoru k průtokové rychlosti plynu) je 10 minut a ředící rychlost tekutiny (poměr průtokové rychlosti tekutého média k objemu reaktoru) je 0,03 h⁻¹. Do reaktoru se kontinuálně zavádí médium obsahující nezbytné vitaminy a minerály. Rychlost míchání je 1000 ot/min. V reaktoru je rovněž obsažena rozpouštědlová fáze obsahující 60 % modifikovaného rozpouštědla A podle vynálezu v korozpouštědle SX-18. V průběhu produkce kyseliny octové kulturou z CO, CO₂ a H₂ dochází současně k její extrakci.

Směs rozpouštědla a kultury se odvádí z fermentoru a nechá se rozdělit v malé usazovací nádrži. Podíl vodné fáze, odpovídající průtokové rychlosti vstupujícího média se ze systému odvádí do odpadu. Zbytek vodné fáze ze separátoru se vrací zpět do reaktoru. Rozpouštědlo obsahující extrahovanou kyselinu se vede do destilačního stupně kde se provede její separace. Po separaci kyseliny octové se rozpouštědlo recykluje do reaktoru.

Příklad 6

Odplynění kultivačního média před extrakcí

A. Odplynění pomocí dusíku

Kultura z reaktoru podle příkladů 1-4 obsahující bakteriální buňky, 5 g/l kyseliny octové, 9,3 g/l acetátu a rozpuštěný sirovodík a karbonát o pH 5,0 se vede do kolony pro zbavení rozpuštěného CO_2 a sulfidu jako je H_2S pomocí dusíku a pak se kultura vede do extrakční kolony. Tato operace je potřebná pro zabránění zatížení rozpouštědla CO_2 a H_2S místo zatížení kyselinou octovou a k vrácení H_2S jako zdroje síry a redukčního prostředku zpět do kultivační půdy. Tok N_2 obsahující H_2S a CO_2 se recykluje zpět do reaktoru jako sekundární napájecí plyn. Použití dusíkového odplyňovacího zařízení umožňuje zatížení rozpouštědla 50 g/l kyseliny octové. Bez odstranění CO_2 a H_2S před extrakcí je obsah kyseliny octové v rozpouštědle 25-30 g/l.

B. Odplynění alternativními plyny

Kultura podle části A se odplyní jinými plyny než je N_2 zahrnujícími methan nebo syntetický plyn prostý CO_2 obsahující H_2 , CO , CH_4 . Ostatní aspekty příkladu zůstávají nezměněné.

C. Odplynění snížením tlaku, při kterém se uvolňuje rozpuštěný CO_2

Tlak v prostoru obsahujícím fermentační půdu podle části A se rychle sníží z tlaku 607,9 kPa až 304,0 kPa (6 nebo 3 atm) na atmosférický tlak k uvolnění CO_2 a pak se půda zavede do extraktoru. Tlak CO_2 v kultuře tak přizpůsobí rovnovážnou koncentraci podle Henryho zákona pro tlak 101,3 kPa (1 atm) a významně ji sníží na hladinu, která maximálním způsobem přispěje extrakčnímu procesu rozpouštědlem.

D. Odplynění zahřátím uvolňujícím rozpuštěný CO_2

Tok prostý buněk podle části A se před extrakcí zahřeje k uvolnění CO_2 způsobem jinak podobným způsobu uvedenému v části C. Fermentační půdu nelze po zahřátí recyklovat.

Všechny citované dokumenty jsou do tohoto popisu zahrnuté odkazem. Je zřejmé, že výše uvedený popis umožňuje více různých modifikací a variací zjevných pracovníkovi zkušenému v oboru. Předpokládá se však, že uvedené modifikace a změny kompozic a způsobů podle vynálezu jsou v rámci připojených patentových nároků.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Směs rozpouštědla nemísitelného s vodou/korozpouštědla obsahující:

a) rozpouštědlo nemísitelné s vodou obsahující více než 50 % obj. směsi isomerů vysoce rozvětvených dialkylaminů a od asi 0,01 % do 20 % obj. monoalkylaminů, kde uvedené rozpouštědla má rozdělovací koeficient větší než 10; a

b) nejméně 10 % obj. nealkoholového korozpouštědla o teplotě varu nižší než je teplota varu uvedeného rozpouštědla (a),

kde uvedená směs extrahuje kyselinu octovou z vodných toků.

2. Směs podle nároku 1, kde uvedené korozpouštědlo je nemísitelné s vodou a snadno se od ní odděluje, a má nízkou toxicitu vůči anaerobním acetogenním bakteriím.

3. Směs podle nároku 1, kde uvedené korozpouštědlo tvoří s vodou a s kyselinou octovou azeotrop.

4. Směs podle nároku 1, kde uvedené korozpouštědlo obsahuje uhlovodík mající 9 až 11 atomů uhlíku.

5. Směs podle nároku, kde uvedené rozpouštědlo (a) obsahuje více než 80 % obj. uvedených dialkylaminů a obsah nízkovroucích sloučenin a monoalkylaminů je snížený na méně než asi 1 % obj.,

kde uvedené nízkovroucí sloučeniny mají při tlaku 9,32 kPa (69,9 torr) teplotu varu 115 °C nebo méně.

6. Směs podle nároku 1, kde uvedené rozpouštědlo (a) obsahuje od asi 1 % do 10 % obj. trialkylaminů.

7. Směs podle nároku 1, kde uvedené rozpouštědlo (a) se připraví zbavením rozpouštědla obsahujícího nízkovroucí sloučeniny, monoalkylaminy, dialkylaminy a trialkylaminy v podstatě všech nízkovroucích sloučenin a monoalkylaminů destilací ke zlepšení jeho kapacity extrahovat kyselinu octovou,

kde uvedené nízkovroucí sloučeniny mají při tlaku 9,32 kPa (69,9 torr) teplotu varu 115 °C nebo méně.

8. Směs podle nároku 7, kde uvedené rozpouštědlo (a) se připraví zpracováním uvedeného destilovaného rozpouštědla druhou destilací vedoucí ke snížení v přítomnosti v podstatě všech trialkylaminů.

9. Způsob získání kyseliny octové z vodné fáze obsahující kyselinu octovou v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje následující stupně:

a) uvedení vodné fáze do styku se směsí rozpouštědlo/korozpouštědlo podle kteréhokoli z nároků 1 až 8;

b) extrakci kyseliny octové z uvedené vodné fáze do vzniklé rozpouštědlové fáze; a

c) destilaci kyseliny octové z uvedené rozpouštědlové fáze při teplotě nepřevyšující 160 °C.

10. Způsob přípravy kyseliny octové anaerobní mikrobiologickou fermentací v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený způsob zahrnuje následující stupně:

a) fermentaci vodného toku obsahujícího anaerobní acetogenní bakterie v nutričním médiu a toku plynu obsahujícího nejméně jeden plyn (nebo více) ze skupiny zahrnující a) oxid uhelnatý, b) oxid uhličitý a vodík, c) oxid uhelnatý, oxid uhličitý a vodík; a d) oxid uhelnatý a vodík, v bioreaktoru; za vzniku fermentační půdy obsahující kyselinu octovou;

b) separaci uvedených bakterií od ostatních složek uvedené půdy za získání toku v podstatě prostého buněk;

c) kontinuální extrakci kyseliny octové z uvedeného toku prostého buněk do rozpouštědlové fáze uvedením toku prostého buněk do styku s rozpouštědlovou směsí podle kteréhokoli z nároků 1-8; a

d) kontinuální oddestilování kyseliny octové z produktu ze stupně (c) odděleně od rozpouštědlové fáze při teplotě nepřevyšující 160 °C;

kde uvedený extrakční a destilační stupeň probíhají v podstatě bez degradace uvedeného aminu na amid čímž se zvyšuje účinnost přípravy kyseliny octové.

11. Způsob podle nároku 10 v y z n a č u j í c í s e t í m , že separační stupeň se provede s použitím odstředivky,

membrány z dutého vlákna nebo separačního zařízení tuhá fáze-tekutina.

12. Způsob podle nároku 10 v y z n a č u j í c í s e t í m , že dále zahrnuje stupeň e) ve kterém se uvedené rozpouštědlo recykluje do destilačního zařízení ve stupni (d) a uvedený tok prostý buněk se recykluje do bioreaktoru ve stupni (a).

13. Způsob podle nároku 10 v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený destilační stupeň se provede ve vakuu v podstatě prostém kyslíku.

14. Způsob podle nároku 10 v y z n a č u j í c í s e t í m , že ve stupni (d) se dále použije vakuum v rozmezí tlaku asi 3,45 kPa až 68,95 kPa (0,5 až 10 psia).

15. Způsob podle nároku 10 v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedené anaerobní bakterie se zvolí ze skupiny zahrnující *Acetobacterium kivui*, *A.woodii*, *Butyribacterium methylophilum*, *Clostridium aceticum*, *C.acetobutylicum*, *C.formoaceticum*, *C.kluyveri*, *C.thermoaceticum*, *C.thermocellum*, *C.thermosaccharolyticum*, *Eubacterium limosum*, *Peptostreptococcus productus* a *C.ljungdahlii* a jejich směsi.

16. Způsob podle nároku 15 v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedené bakterie *C.ljungdahlii* se zvolí z kmenů zahrnujících: PETC ATCC 55383, O-52 ATCC 55989, ERI2 ATCC 55380 a C-01 ATCC 55988 a jejich směsi.

17. Způsob zvýšení účinnosti získání kyseliny octové z fermentační pudy obsahující vodný tok který obsahuje anaerobní acetogenní bakterie a nutriční médium, kde fermentace bakteriemi proběhla v přítomnosti toku plynu obsahujícího

obsahující nejméně jeden plyn ze skupiny zahrnující a) oxid uhelnatý, b) oxid uhličitý a vodík, c) oxid uhelnatý, oxid uhličitý a vodík; a d) oxid uhelnatý a vodík;

v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený způsob zahrnuje uvedení výše uvedeného toku do styku s rozpouštědlovou směsí podle kteréhokoli z nároků 1-8; kontinuální extrakci kyseliny octové z uvedeného toku uvedenou rozpouštědlovou směsí; a destilaci kyseliny octové z uvedeného rozpouštědla při teplotě destilace nepřevyšující 160 °C v podstatě bez degradace uvedeného aminu na amid.

18. Způsob přípravy kyseliny octové anaerobní mikrobiologickou fermentací v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený způsob zahrnuje následující stupně:

a) uvedení anaerobních acetogenních bakterií v živné směsi a rozpouštědlové směsi podle kteréhokoli z nároků 1-8 vnesených do fermentoru do kontaktu na dostatečně dlouhou dobu potřebnou k aklimatizaci uvedených bakterií na uvedené rozpouštědlo;

b) zavedení vodného toku obsahujícího nejméně jeden plyn zvolený ze skupiny zahrnující a) oxid uhelnatý, b) oxid uhličitý a vodík, c) oxid uhelnatý, oxid uhličitý a vodík a d) oxid uhelnatý a vodík do fermentoru; a tvorbu fermentační pudy obsahující uvedené bakterie, nutriční médium, kyselinu octovou, rozpouštědlo a vodu;

c) zavedení uvedené fermentační pudy do usazovací nádrže, ve které vodná fáze obsahující bakterie a nutriční médium se odděluje u dna uvedené nádrže od rozpouštědlová fáze obsahující kyselinu octovou, rozpouštědlo a vodu bez použití filtrace;

d) kontinuální oddestilování kyseliny octové z rozpouštědlové fáze ze stupně (c) odděleně od rozpouštědlové fáze při teplotě nepřevyšující 160 °C;

kde uvedený destilační stupeň probíhá v podstatě bez degradace uvedeného aminu na amid čímž se zvyšuje účinnost přípravy kyseliny octové.

19. Způsob podle nároku 18 v y z n a č u j í c í s e t í m , že dále zahrnuje recyklaci uvedeného rozpouštědla a uvedené vodné fáze obsahující bakterie do fermentoru.

20. Způsob podle nároku 19 v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený destilační stupeň se provede ve vakuu v podstatě prostém kyslíku.

21. Způsob podle nároku 18 v y z n a č u j í c í s e t í m , že ve stupni (d) se dále použije vakuum v rozmezí tlaku asi 3,45 kPa až 68,95 kPa (0,5 až 10 psia).

22. Způsob podle nároku 18 v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedené anaerobní bakterie se zvolí ze skupiny zahrnující *Acetobacterium kivui*, *A.woodii*, *Butyribacterium methylotrophicum*, *Clostridium aceticum*, *C.acetobutylicum*, *C.formoaceticum*, *C.kluyveri*, *C.thermoaceticum*, *C.thermocellum*, *C.thermosaccharolyticum*, *Eubacterium limosum*, *Peptostreptococcus productus* a *C.ljungdahlii* a jejich směsi.

23. Způsob podle nároku 22 v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedené bakterie *C.ljungdahlii* se zvolí z kmenů zahrnujících: PETC ATTC 55383, O-52 ATCC 55989, ERI2 ATCC 55380 a C-01 ATCC 55988 a jejich směsi.

24. Způsob přípravy kyseliny octové anaerobní mikrobiologickou fermentací v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený způsob zahrnuje následující stupně:

a) fermentaci vodného toku obsahujícího nutriční směs s anaerobními acetogenními bakteriemi a nejméně jeden plyn zvolený ze skupiny zahrnující a) oxid uhelnatý, b) oxid uhličitý a vodík, c) oxid uhelnatý, oxid uhličitý a vodík; a d) oxid uhelnatý a vodík, v bioreaktoru; čímž dojde k tvorbě fermentační půdy obsahující kyselinu octovou, vodu a bakteriální buňky;

b) zavedení do extrakčního zařízení obsahujícího buď kontinuální rozpouštědlovou fázi nebo kontinuální vodnou fázi a majícího vstupy a výstupy i) uvedené půdy bez separace buněk a ii) rozpouštědla tvořeného směsí rozpouštědel podle nároků 1-8, kde rozpouštědlová fáze obsahující kyselinu octovou, rozpouštědlo a vodu vychází z extrakčního zařízení odděleně od vodné fáze obsahující uvedené bakterie a nutriční médium;

c) kontinuální oddestilování kyseliny octové z rozpouštědlové fáze ze stupně (b) odděleně od rozpouštědla při teplotě nepřevyšující 160 °C;

kde uvedené stupně (b) a (c) probíhají v podstatě bez degradace uvedeného aminu na amid čímž se zvyšuje účinnost přípravy kyseliny octové.

25. Způsob podle nároku 24 v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený stupeň (b) zahrnuje zavedení uvedeného rozpouštědla do uvedeného extrakčního zařízení v souproudovém nebo protiproudovém uspořádání s uvedenou půdou.

26. Způsob podle nároku 24 v y z n a č u j í c í s e t í m , že dále zahrnuje recyklaci uvedeného rozpouštědla a uvedené vodné fáze obsahující bakterie do fermentoru.

27. Způsob podle nároku 24 v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený destilační stupeň se provede ve vakuu v podstatě prostém kyslíku.

28. Způsob podle nároku 24 v y z n a č u j í c í s e t í m , že ve stupni (c) se dále použije vakuum v rozmezí tlaku asi 3,45 kPa až 68,95 kPa (0,5 až 10 psia).

29. Způsob podle nároku 24 v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedené anaerobní bakterie se zvolí ze skupiny zahrnující *Acetobacterium kivui*, *A.woodii*, *Butyribacterium methylophilum*, *Clostridium aceticum*, *C.acetobutylicum*, *C.formoaceticum*, *C.kluyveri*, *C.thermoaceticum*, *C.thermocellum*, *C.thermosaccharolyticum*, *Eubacterium limosum*, *Peptostreptococcus productus* a *C.ljungdahlii* a jejich směsi.

30. Způsob podle nároku 29 v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedené bakterie *C.ljungdahlii* se zvolí z kmenů zahrnujících: PETC ATCC 55383, O-52 ATCC 55989, ERI2 ATCC 55380 a C-01 ATCC 55988 a jejich směsi.

31. Způsob přípravy kyseliny octové anaerobní mikrobiologickou fermentací v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený způsob zahrnuje následující stupně:

a) fermentaci vodného toku obsahujícího nejméně jeden plyn zvolený ze skupiny zahrnující a) oxid uhelnatý, b) oxid uhličitý a vodík, c) oxid uhelnatý, oxid uhličitý a vodík; a

d) oxid uhelnatý a vodík, v bioreaktoru; v nutriční směsi s anaerobními acetogenními bakteriemi čímž dojde k tvorbě fermentační půdy obsahující kyselinu octovou a rozpuštěný oxid uhličitý;

b) odstranění uvedeného oxidu uhličitého z fermentační půdy před extrakcí;

c) uvedení půdy ze stupně (b) do styku s rozpouštědlem obsahujícím amin na dostatečnou dobu pro tvorbu rozpouštědlové fáze obsahující kyselinu octovou, uvedené rozpouštědlo a vodu;

d) kontinuální oddestilování kyseliny octové z uvedené rozpouštědlové fáze.

32. Způsob podle nároku 31 v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená fermentační půda obsahuje rozpuštěný sirovodík a tento způsob dále zahrnuje odstranění uvedeného sirovodíku z uvedené fermentační půdy před extrakcí.

33. Způsob podle nároku 31 nebo 32 v y z n a č u j í c í s e t í m , že stupeň zahrnující odstraňování plynu zahrnuje uvedení uvedené fermentační půdy do styku s plynem neobsahujícím žádný oxid uhličitý, kyslík nebo sirovodík.

34. Způsob podle nároku 33 v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený plyn dále obsahuje plyn zvolený ze skupiny zahrnující dusík, methan, helium, argon, nereaktivní plyn nebo jejich směsi.

35. Způsob podle nároku 33 v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený stupeň odstraňování plynu se provede v protiproudové odplynovací koloně.

36. Způsob podle nároku 31 nebo 32 v y z n a č u j í c í se t í m , že uvedený stupeň odstraňování plynu zahrnuje snížení tlaku v prostoru obsahujícím uvedenou fermentační půdou v zásobníku odděleném od uvedeného fermentoru.

37. Způsob podle nároku 31 nebo 32 v y z n a č u j í c í se t í m , že dále zahrnuje separaci bakterií z uvedené půdy před uvedeným stupněm odstraňování plynu za získání toku v podstatě prostého buněk.

38. Způsob podle nároku 37 v y z n a č u j í c í se t í m , že uvedený stupeň odstranění plynu zahrnuje zahřátí uvedeného toku prostého buněk na asi 80 °C v zásobníku odděleném od fermentoru.

39. Způsob podle nároku 31 v y z n a č u j í c í se t í m , že uvedená rozpouštědla je rozpouštědlová směs podle kteréhokoliv z nároků 1-8.

40. Způsob podle nároku 39 v y z n a č u j í c í se t í m , že destilační stupeň probíhá při teplotě nepřevyšující 160 °C, v podstatě bez degradace uvedeného aminu na amid, čímž se zvýší účinnost přípravy kyseliny octové.

41. Způsob podle nároku 31 v y z n a č u j í c í se t í m , že dále zahrnuje recyklaci uvedeného rozpouštědla a bakterií zpět do fermentoru.

42. Způsob podle nároku 39 v y z n a č u j í c í se t í m , že uvedený destilační stupeň se provede ve vakuu v podstatě prostém kyslíku.

43. Způsob podle nároku 40 v y z n a č u j í c í s e t í m , že v destilačním stupni se použije vakuum v rozmezí tlaku asi 3,45 kPa až 68,95 kPa (0,5 až 10 psia).

44. Způsob podle nároku 31 v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedené anaerobní bakterie se zvolí ze skupiny zahrnující *Acetobacterium kivui*, *A.woodii*, *Butyribacterium methylophilum*, *Clostridium aceticum*, *C.acetobutylicum*, *C.formoaceticum*, *C.kluyveri*, *C.thermoaceticum*, *C.thermocellum*, *C.thermosaccharolyticum*, *Eubacterium limosum*, *Peptostreptococcus productus* a *C.ljungdahlii* a jejich směsi.

45. Způsob podle nároku 44 v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedené bakterie *C.ljungdahlii* se zvolí z kmenů zahrnujících: PETC ATCC 55383, O-52 ATCC 55989, ERI2 ATCC 55380 a C-01 ATCC 55988 a jejich směsi.

46. Způsob podle nároku 31 v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený styk s rozpouštědlem se provede v protiproudové koloně.

47. Modifikované s vodou nemísitelné rozpouštědlo vhodné pro extrakci kyseliny octové z vodných toků, které obsahuje více než 50 % obj. směsi isomerů vysoce rozvětvených dialkylaminů a od asi 0,01 % do 20 % obj. monoalkylaminů, kde uvedené rozpouštědlo má rozdělovací koeficient větší než 10.

48. Rozpouštědlo podle nároku 47 které je modifikovanou formou rozpouštědla Adogen283®, s významně sníženým obsahem nízkovroucích sloučenin a monoalkylaminů.

49. Rozpouštědlo podle nároku 47 které je přečištěním v podstatě zbavené monoalkylaminů.

50. Způsob přípravy modifikovaného rozpouštědla v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e zahrnuje následující stupně:

a) oddestilování z nemodifikovaného rozpouštědla obsahujícího nízkovroucí sloučeniny, monoalkylaminy, vysoce rozvětvené dialkylaminy a trialkylaminy, asi 75 až asi 100 % uvedených nízkovroucích sloučenin a asi 80 až asi 100 % uvedených monoalkylaminů, čímž se zlepší extrakční kapacita rozpouštědla zpracovaného výše uvedenou destilací pro kysečlinu octovou;

kde uvedená destilace nízkovroucích sloučenin se provede při teplotě asi 100 °C až asi 160 °C a při tlaku asi 9,3 kPa (70 torr); a

b) promytí uvedeného předdestilovaného rozpouštědla organickou kyselinou s použitím poměru kyseliny k rozpouštědlu od asi 1:1 do asi 5:1.

51. Způsob podle nároku 50 v y z n a č u j í c í s e t í m , že dále zahrnuje zpracování destilovaného rozpouštědla druhou destilací vedoucí k podstatnému snížení všech trialkylaminů.

52. Modifikované s vodou nemísitelné rozpouštědlo podle nároku 47 obsahující asi 85 % až asi 91 % obj. směsi isomerů vysoce rozvětvených dialkylaminů a od asi 0,01 % do asi 6 % obj. monoalkylaminů, kde uvedené mono- a dialkylaminy obsahují od 12 do 14 atomů uhlíku a uvedené rozpouštědlo má rozdělovací koeficient od asi 10 až asi 20.

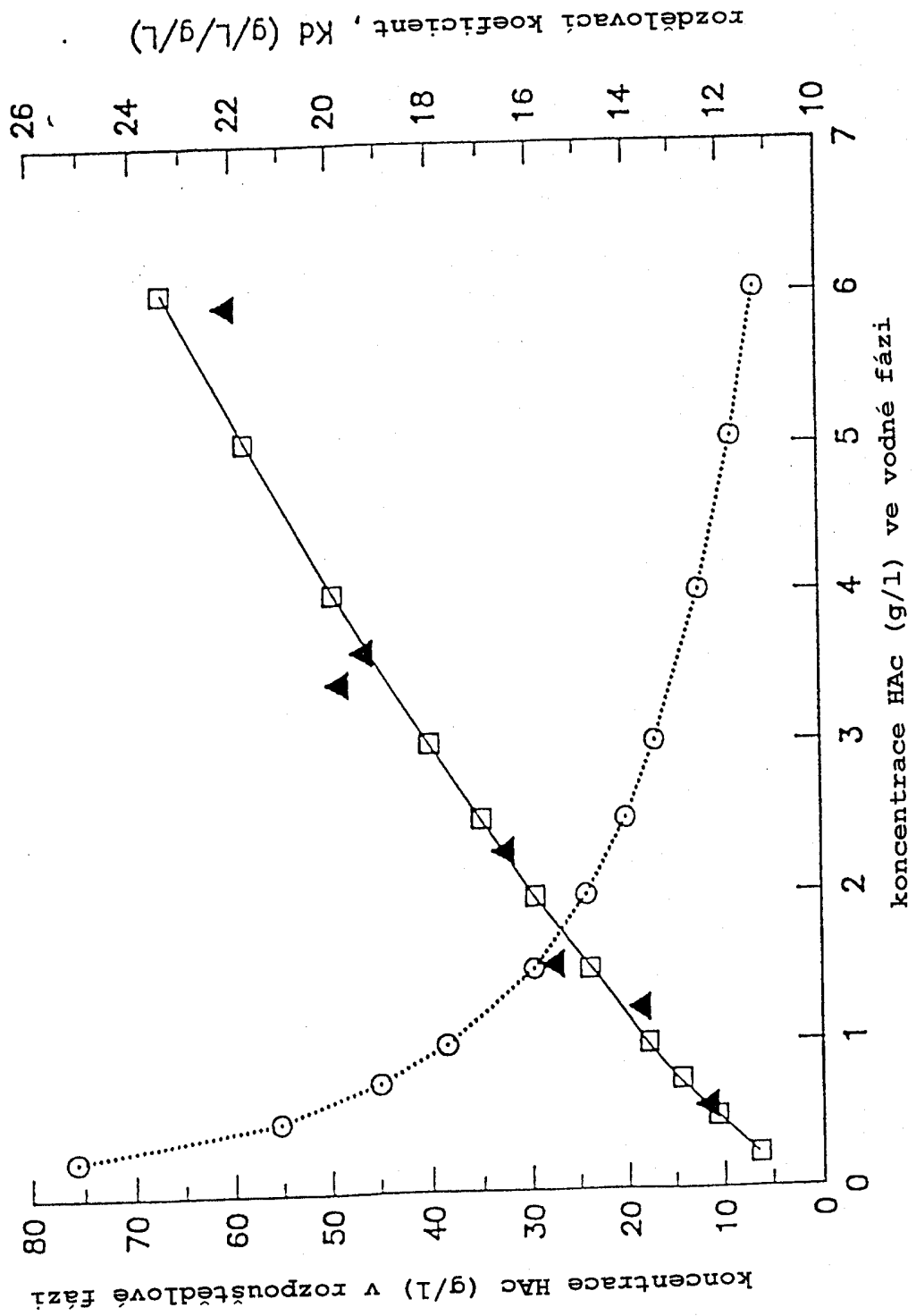
08.09.01

1/4

PV 2001-469

~~60421~~

Obr. 1



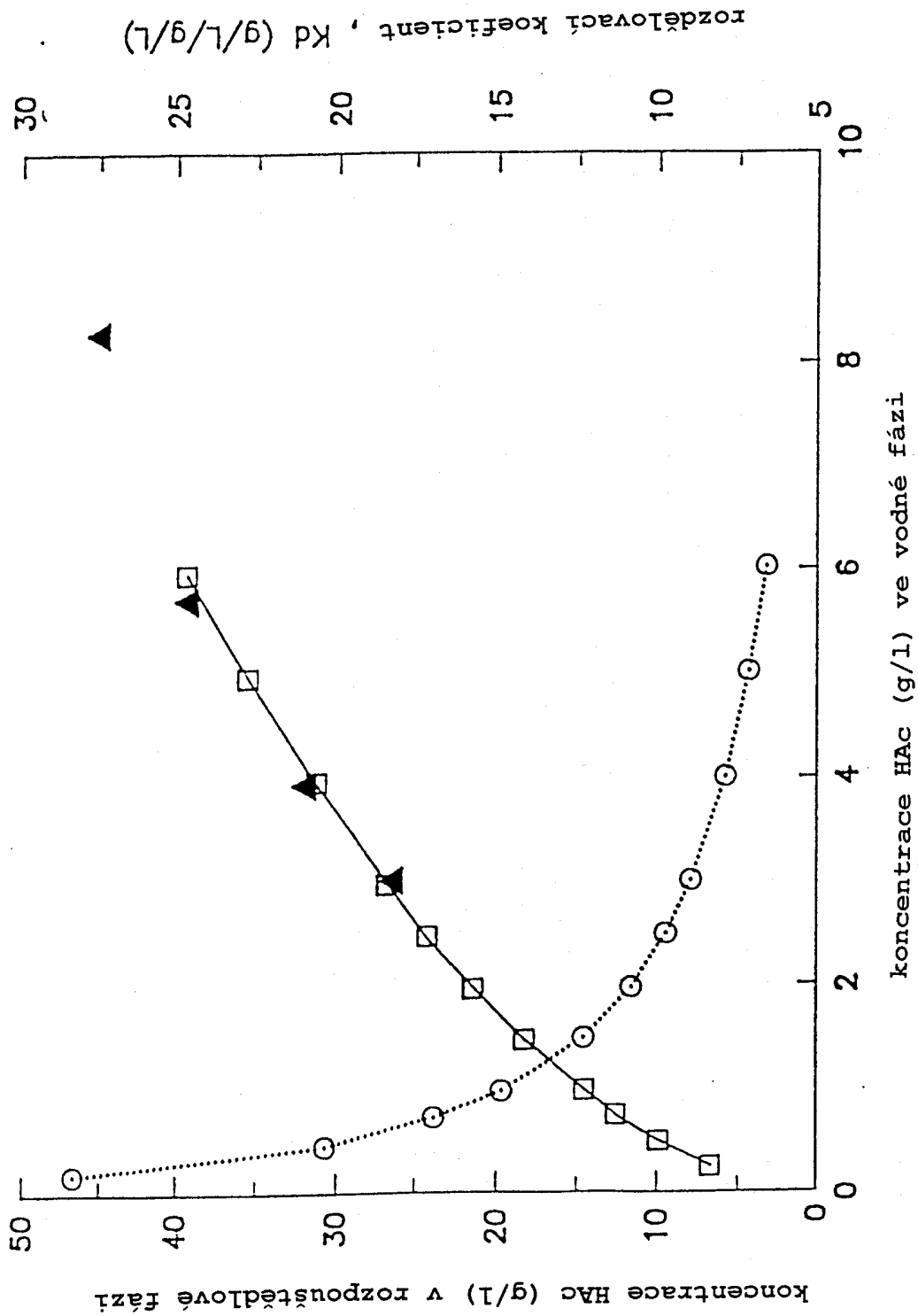
08.09.01

2/4

P V 2001-469

~~65481~~

Obr. 2

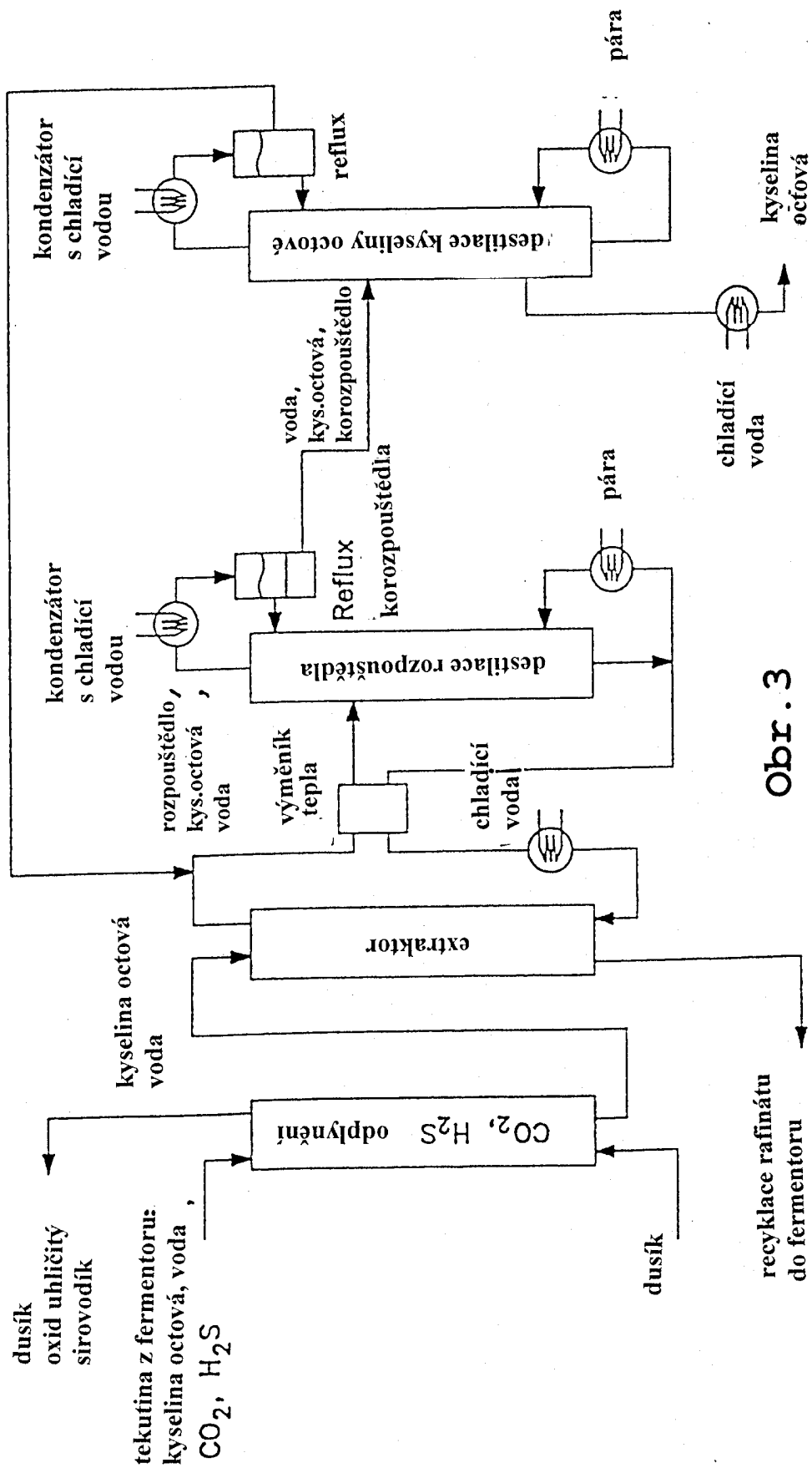


06.09.01

3/4

PV 2001-769

66484



Obr. 3

06.09.01

4/4

PV 2001-869

~~864 P1~~

Obr. 4

