



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103374592 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 30

(21) 申请号 201210130323. 3

(22) 申请日 2012. 04. 27

(71) 申请人 北京信汇生物能源科技股份有限公司

地址 100192 北京市海淀区西小口路 66 号
东升科技园北领地 C-1 三层

(72) 发明人 代俊明 杨建春

(74) 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司 11012

代理人 黄泽雄 尹吉伟

(51) Int. Cl.

C12P 7/06 (2006. 01)

C12R 1/02 (2006. 01)

C12R 1/145 (2006. 01)

C12R 1/01 (2006. 01)

C12R 1/46 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种气相底物发酵生产乙醇的方法

(57) 摘要

本发明属于生物工程领域,涉及一种利用气相底物发酵生产乙醇的方法,包括步骤:(1)将含有CO和/或H₂的合成气通入培养有微生物的生物反应器中发酵,得到发酵液和逸出发酵液的气体;(2)从逸出发酵液的气体中分离出乙醇和水,得到发酵尾气;(3)分离步骤(2)得到的发酵尾气中的CO₂以富集发酵尾气中的CO和/或H₂; (4)将步骤(3)得到的处理后的发酵尾气与新鲜合成气混合后通入生物反应器中进行反应。本发明的方法提高气相底物转化率,增加乙醇产量,减少能耗。

1. 一种气相底物发酵生产乙醇的方法,包括步骤:

(1) 将含有 CO 和 / 或 H₂ 的合成气通入培养有微生物的生物反应器中发酵,得到发酵液和逸出发酵液的气体;

(2) 从逸出发酵液的气体中分离出乙醇和水,得到发酵尾气;

(3) 分离步骤 (2) 得到的发酵尾气中的 CO₂ 以富集发酵尾气中的 CO 和 / 或 H₂;

(4) 将步骤 (3) 得到的处理后的发酵尾气与新鲜合成气混合后通入生物反应器中进行反应。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述方法进一步包括步骤 (5):分离步骤 (1) 得到的发酵液中的细菌,将分离出的细菌返回至生物反应器中重复使用。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述方法进一步包括步骤 (6):将步骤 (5) 中分离出细菌的有机物溶液进行精馏得到产品乙醇,剩余残液返回至生物反应器中。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述方法进一步包括步骤 (7):将步骤 (2) 中分离出来的乙醇和水进行精馏得到产品乙醇,或将步骤 (2) 中分离出来的乙醇和水在精馏处理和输回至生物反应器处理之间切换。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的方法,其特征在于,步骤 (3) 中,将 40%~80% 的步骤 (2) 得到的发酵尾气进行 CO₂ 分离处理。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于,步骤 (3) 中,将 80% 的步骤 (2) 得到的发酵尾气进行 CO₂ 分离处理。

7. 根据权利要求 1-4 任一项所述的方法,其特征在于,步骤 (2) 中从逸出发酵液的气体中分离出乙醇和水的方法是冷凝法、膜分离法或溶剂吸收法。

8. 根据权利要求 1-4 任一项所述的方法,其特征在于,步骤 (3) 中分离发酵尾气中 CO₂ 的方法采用物理分离方法或化学反应法,其中物理分离方法是精馏法、物理吸附法或膜分离法。

9. 根据权利要求 1-4 任一项所述的方法,其特征在于,所述微生物是伍氏醋酸杆菌、食甲基丁酸杆菌、醋酸梭菌、丙酮丁酸梭菌、热醋酸梭菌、粘液真杆菌、杨氏梭菌、Clostridium autoethanogenum 或产生消化链球菌。

10. 根据权利要求 1-4 任一项所述的方法,其特征在于,所述生物反应器是滴流床反应器、连续搅拌反应器或气升式反应器,所述生物反应器中的压力保持大于或等于一个大气压。

一种气相底物发酵生产乙醇的方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物工程领域,涉及一种利用气相底物发酵生产乙醇的方法。

背景技术

[0002] 能源是现代社会赖以生存和发展的基础。为弥补化石燃料的不足、优化能源结构和保护生态环境,大力开发新能源和可再生能源是当今世界研究开发的热点,其中利用含 CO 和 / 或 H₂ 气体为底物厌氧发酵生产乙醇就是很有潜力和竞争力的技术。

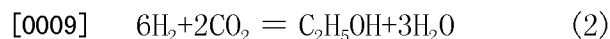
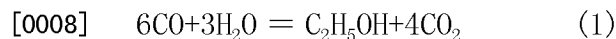
[0003] 含 CO 和 / 或 H₂ 的气体主要来自:碳黑、焦炭、制氨、石油加工、钢铁等工厂产生的废气。每年通过工业复合物排放超过 600 万吨 CO 和接近 400 万吨 H₂。许多情况下,这些气体被排放到大气中,对环境造成严重的污染。

[0004] 另一类含 CO 和 / 或 H₂ 的气体源自煤、石油、生物质和有机废物等含碳物质的气化,它的主要成分为 CO、H₂ 和 CO₂,还含有少量的 CH₄ 和一些硫、氮的化合物,是一类丰富而廉价的生物加工原料。这些气体可通过厌氧发酵转化为各种有用的燃料和化学品,比如甲烷、乙酸、丁酸、乙醇和丁醇等。

[0005] 与合成气化学转化相比,生物转化具有以下几个优点:(1) 生物转化的反应条件温和;(2) 酶的专一性比无机催化剂高,因而产物得率高,副产物少;(3) 生物转化不需要固定的 CO 和 H₂ 比例;(4) 发酵菌对合成气中的硫化物具有耐受性,减少了气体净化成本。

[0006] 以 CO 和 / 或 H₂ 为气相底物通过微生物发酵生产乙醇的过程包括:将含有 CO 和 / 或 H₂ 的合成气通入到添加有微生物的生物反应器中进行发酵,得到的发酵液经过细胞分离装置将产物溶液和细胞分离,分离的细胞返回至生物反应器中,产品溶液经过精馏得到乙醇产物。

[0007] 以 CO 和 / 或 H₂ 为底物厌氧发酵生产乙醇的反应方程式如下:



[0012] 合成气连续通入生物反应器中,发酵产生乙酸、乙醇和 CO₂; N₂ 和甲烷等非反应气体不参与发酵反应。由未转化的 CO 和 H₂、副产物 CO₂、N₂ 和甲烷等非反应气体组成的发酵尾气从生物反应器上排出。发酵尾气含(体积%,组分与新鲜合成气的组成、底物转化率有关)CO₂ 50 ~ 60%, CO 16 ~ 30%, H₂ 16 ~ 28%, N₂ 和甲烷等 0.1 ~ 5%。

[0013] 作为合成气发酵底物的气体如 CO 或者 H₂ 在水中溶解度不大。气体底物的传递涉及气、固、液三相:气体底物、培养基(发酵液、液相)和悬浮在培养基中的微生物细胞(固相),存在于气相中的底物,必须先扩散到气-液界面,再在液相中微生物细胞表面为细胞所用,气液传质主要阻力在气-液界面上。因此,发酵过程中,气相底物的转化率不高。

[0014] 含 CO、H₂ 的还原性气体底物厌氧发酵过程中,通过降低气相底物的通气速度、增加气体在反应器中的停留时间都可以提高气体的转化率,但同时乙醇产率也相应降低,对于

连续发酵生产而言不经济。一般情况下, CO 的转化率为 60-90%, H₂ 的转化率为 10-80%。所以在连续批量生产乙醇的工艺中, 发酵尾气中存在一定比例的未转化的还原性气体。

[0015] 中国专利 ZL200510109722.1 “生产乙酸的微生物工艺以及从发酵液中萃取乙酸的溶剂”, ZL99810663.1 “生产乙酸的微生物工艺以及从发酵液中萃取乙酸的溶剂”, ZL96180363.0 “用生物学工艺从废气中制备乙酸”公开了用此类气体、培养基和一种或多种厌氧菌在生物反应器内发酵的方法大规模生产乙酸等有用化学品的的方法。这些专利方法中气相底物在经过生物反应器后其中非反应气体和未反应基质气体作为废气释放, 没有提及发酵尾气的处理和回用, 造成浪费和环境污染。

[0016] 此外, 由于 CO 抑制作用及其氧化还原电势更低等原因, 发酵过程中细菌优先选择吸收 CO。尤其在以乙醇为优势产物的发酵反应中, H₂ 的转化率比 CO 的转化率低, 二者的综合转化率 (CO 和 H₂ 转化率的平均值) 也相对比较低, 气相底物没有得到充分的利用。

[0017] 中国专利申请 CN1444658A 记载的“提高微生物发酵生产乙醇的方法”中, 公开了使用含有 CO 和 H₂ 等的混合气体经杨氏梭菌发酵制备乙醇的工艺; 专利中发酵尾气直接排空; 如果维持产物中的乙醇和乙酸 (盐) 比例 4 : 1 以上, 其 CO 和 H₂ 的综合转化率平均在 65%。

[0018] 另一方面, 在工业实际生产中, 发酵液逸出气体气量非常大, 当这些逸出气体逸出发酵液时, 会携带出部分生成的乙醇和水; 如果不采取措施, 会导致生物反应器中水分大量流失, 需要不断地补充水分以继续发酵过程; 而生成的乙醇随之逸出也影响了乙醇的终产量。

发明内容

[0019] 本发明的目的是提供一种气相底物发酵生产乙醇的方法, 以提高气相底物转化率, 增加乙醇产量, 减少能耗。

[0020] 本发明提供的方法包括以下步骤:

[0021] (1) 将含有 CO 和 / 或 H₂ 的合成气通入培养有微生物的生物反应器中发酵, 得到发酵液和逸出发酵液的气体;

[0022] (2) 从逸出发酵液的气体中分离出乙醇和水, 得到发酵尾气;

[0023] (3) 分离步骤 (2) 得到的发酵尾气中的 CO₂ 以富集发酵尾气中的 CO 和 / 或 H₂;

[0024] (4) 将步骤 (3) 得到的处理后的发酵尾气与新鲜合成气混合后通入生物反应器中进行反应。

[0025] 优选地, 本方法进一步包括步骤 (5): 分离步骤 (1) 得到的发酵液中的细菌, 将分离出的细菌返回至生物反应器中重复使用; 优选地将一部分细菌重复使用, 其余的作为发酵废液排放。更优选地, 所述细菌分离通过离心、中空纤维过滤、沉淀或超滤而完成。

[0026] 优选地, 本方法进一步包括步骤 (6): 将步骤 (5) 中分离出细菌的有机物溶液进行精馏得到产品乙醇, 剩余残液返回至生物反应器中; 优选地, 将一部分剩余残液返回至生物反应器中, 其余的作为发酵废液排放。

[0027] 优选地, 所述方法进一步包括步骤 (7): 将步骤 (2) 中分离出来的乙醇和水进行精馏得到产品乙醇, 或将步骤 (2) 中分离出来的乙醇和水在精馏处理和输回至生物反应器处理之间切换。

[0028] 优选地,步骤(3)中,将一部分步骤(2)得到的发酵尾气进行CO₂分离处理;更优选地,将40%~80%的步骤(2)得到的发酵尾气进行CO₂分离处理;最优选地,将80%的步骤(2)得到的发酵尾气进行CO₂分离处理。

[0029] 优选地,步骤(2)中从逸出发酵液的气体中分离出乙醇和水的方法是冷凝法、膜分离法或溶剂吸收法。

[0030] 优选地,步骤(3)中分离发酵尾气中CO₂的方法采用物理分离方法或化学反应法,其中物理分离方法可以是精馏法、物理吸附法或膜分离法等。

[0031] 优选地,本发明的合成气来自煤、天然气、石油、生物质和有机废物的处理,炭黑、合成氨、甲醇或焦炭制造和石油加工、钢铁生产过程中产生的废气。所述合成气包含CO和/或H₂及CO₂、N₂、甲烷等其它气体。

[0032] 优选地,本发明中使用的微生物包括但不限于:伍氏醋酸杆菌、食甲基丁酸杆菌、醋酸梭菌、丙酮丁酸梭菌、热醋酸梭菌、粘液真杆菌、杨氏梭菌、Clostridium autoethanogenum和产生消化链球菌。

[0033] 优选地,本发明中的生物反应器包括但不限于滴流床反应器等固定化细胞反应器或连续搅拌反应器、气升式反应器等悬浮细胞反应器。

[0034] 优选地,所述生物反应器中的压力保持大于或等于一个大气压,优选为一个大气压。

[0035] 本发明的方法富集并循环利用发酵尾气中的CO和/或H₂,提高了CO和/或H₂的转化率,提高了乙醇的产量和产率;逸出发酵液的气体经气液分离处理所分离出的乙醇和水直接用于制备高纯度乙醇,避免返回至生物反应器中重复分离,节约了能源。在更具体的实施方式中,本方法提高了CO和H₂的综合转化率,降低了H₂和CO转化率差异;同时结合回用分离的细菌和精馏乙醇后的残液,控制了生物反应器中乙酸的含量,使发酵液中乙醇和乙酸(盐)的比例不低于4:1。另外,回收的副产物CO₂可以用于常规应用,减少了污染物排放,也使资源得以充分利用。

附图说明

[0036] 图1是本发明的合成气发酵生产乙醇的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0037] 结合具体实施方式进一步说明本发明,但是本发明的保护范围并不限于以下内容。

[0038] 本发明提供一种气相底物发酵生产乙醇的方法,该方法先从逸出发酵液的气体中分离出气体携带的乙醇和水,回收的乙醇水溶液输送到乙醇精馏装置中生成产品乙醇或返回至生物反应器中;脱除乙醇和水的发酵尾气再经处理回收CO₂,富集其中的CO和/或H₂,与新鲜合成气混合后循环利用,以在原生产条件和工艺下,提高CO和/或H₂的转化率,从而提高乙醇的产量和产率;更具体地,提高CO和H₂的综合转化率,降低二者的转化率差;并且回收逸出气体携带的乙醇,提高乙醇产量,减少能耗。

[0039] 采用气相底物发酵生产乙醇的方法中,CO和H₂转化率是重要的控制指标。在本发明中,通过在线质谱检测进入生物反应器的合成气和发酵尾气中各成分含量的变化,利用

测得的值计算转化率。转化率的计算方法为：

$$[0040] \quad \text{转化率} = (X_{\text{进}} - X_{\text{出}}) \times 100\% / X_{\text{进}}$$

[0041] 其中, $X_{\text{进}}$ 表示单位时间内进入生物反应器的合成气中 CO (或 H_2) 的摩尔数。 $X_{\text{出}}$ 表示单位时间内没有进入 CO_2 回收处理程序的发酵尾气中 CO (或 H_2) 的摩尔数。

[0042] 如图 1 所示, 在一种实施方式中, 本发明的方法包括以下步骤：

[0043] (1) 将含有 CO 和 / 或 H_2 的合成气通入培养有微生物的生物反应器中发酵, 得到发酵液和逸出发酵液的气体。

[0044] 该步骤中, 所使用的微生物和生物反应器均是本领域常规通用的。具体地, 使用的微生物可以是伍氏醋酸杆菌、食甲基丁酸杆菌、醋酸梭菌、丙酮丁酸梭菌、热醋酸梭菌、粘液真杆菌、杨氏梭菌、*Clostridium autoethanogenum* 或产生消化链球菌。使用生物反应器可以是滴流床反应器等固定化细胞反应器或连续搅拌反应器、气升式反应器等悬浮细胞反应器。生物反应器中的压力保持大于或等于 1 个大气压。

[0045] 该步骤中得到发酵液中包含乙醇、乙酸 (盐)、细菌等; 逸出发酵液的气体中包含未反应的 CO 和 / 或 H_2 、 CO_2 , 和非反应气, 如 N_2 、 CH_4 等。

[0046] (2) 从逸出发酵液的气体中分离出乙醇和水, 得到发酵尾气。

[0047] 在该步骤中, 可以利用冷凝法、膜分离法或溶剂吸收法等从逸出气体中分离乙醇和水。

[0048] 冷凝法可以采用常规的换热器。冷介质, 如低温冷媒等与逸出气体分别位于换热器内外程中以进行热交换, 乙醇和水以水溶液的形式冷凝出来, 从换热器下方收集; 发酵尾气从换热器上方进入后续流程。

[0049] 膜分离法可以采用单级或多级气液分离膜组块, 材质可以为聚砜类、芳香杂环类、乙烯基类。当逸出气体经过膜时, 乙醇水溶液与发酵尾气分离, 从而实现分离过程。

[0050] 溶剂吸收法采用可以吸收乙醇水溶液但不吸收发酵尾气的有机溶剂进行处理。这样的有机溶剂包括甘油、二甘醇等。

[0051] (3) 分离并回收发酵尾气中的 CO_2 以富集发酵尾气中的 CO 和 / 或 H_2 。

[0052] 该步骤中, 可以采用精馏法、物理吸附法、膜分离法等物理分离方法, 或化学反应法回收 CO_2 , 从而提高发酵尾气中的 CO 和 / 或 H_2 的浓度, 以保证当处理后的发酵尾气通入生物反应器后不影响气相底物的浓度, 保证发酵过程顺利进行。同时, 回收的 CO_2 可以用于常规的工业应用。

[0053] 在优选的实施方式中, 该步骤中, 将 40%~80% 的步骤 (2) 得到的发酵尾气进行 CO_2 分离处理; 在最优选的实施方式中, 将 80% 的步骤 (2) 得到的发酵尾气进行 CO_2 分离处理。剩余发酵尾气可以通入火炬中燃烧。

[0054] (4) 将处理后的发酵尾气与新鲜合成气混合后通入生物反应器中进行反应。

[0055] 处理后的发酵尾气中含有高浓度的 CO 和 / 或 H_2 , 再次通入至生物反应器后进行发酵, 从而提高 CO 和 / 或 H_2 的转化率, 继而提高乙醇的产量。

[0056] 从本发明的一些实施例中可见, 当一部分发酵尾气经去除 CO_2 处理后回用时, 已可以明显地提高 CO 和 H_2 的转化率。

[0057] 为得到高纯度的乙醇, 本发明的方法进一步包括：

[0058] (5) 分离步骤 (1) 得到的发酵液中的细菌, 将分离出的细菌返回至生物反应器中

重复使用。在具体的实施例中,本领域技术人员可以根据实际需要,将一部分细菌重复使用,以保证生物反应器中活细菌的浓度;其余的细菌作为发酵废液排放。

[0059] 所述的细菌分离可以通过本领域常规的离心、中空纤维过滤、沉淀或超滤技术而完成。

[0060] (6) 将步骤(5)得到的分离出细菌的有机物溶液进行精馏得到产品乙醇,剩余残液返回至生物反应器中。残液中包含乙酸(盐)和发酵过程中没有消耗和未被加热蒸馏过程破坏的营养物质,如痕量金属和其它矿物质。因为乙醇和乙酸的反应平衡,所以乙酸(盐)的循环抑制了乙酸的进一步产生。在具体的实施例中,本领域技术人员可以根据实际需要,将一部分剩余残液返回至生物反应器中,其余的作为发酵废液排放。

[0061] (7) 将步骤(2)中分离出来的乙醇和水进行精馏得到产品乙醇,或将步骤(2)中分离出来的乙醇和水在精馏处理和输回至生物反应器处理之间切换。

[0062] 在反应过程中,当乙醇产量少时,逸出气体携带的液体大部分是水,乙醇含量很少,此时不宜将步骤(2)中分离出来的乙醇和水进行精馏。因此,本领域技术人员可以根据实际需要和要求,如使用的微生物的乙醇耐受度、乙醇含量、规定的能耗等,当发酵液中的乙醇含量低时,将步骤(2)中分离出来的乙醇和水返回至生物反应器中;而当发酵液中乙醇含量高时,将步骤(2)中分离出来的乙醇和水输送至乙醇精馏装置进行精馏,得到产品乙醇。即,将步骤(2)中分离出来的乙醇和水在精馏处理和输回至生物反应器处理之间切换,以更好地实现本发明目的。

[0063] 实施例 1

[0064] 将组成为(体积含量)34.2% CO、33.7% H₂、30.1% CO₂、2% N₂和甲烷的合成气通入水相中悬浮有 Clostridium autoethanogenum 的连续搅拌发酵罐(NBS Bioflo 3升)中进行发酵。水相中含有微生物生长所必需的维生素、痕量元素和无机盐等。气体停留时间(标准条件下反应器体积和气体流动速度的比例)保持在8.3分钟,发酵液停留时间(反应器液体体积和新鲜营养液加入速度之比)21h,反应器温度37℃,反应压力1个大气压,搅拌速度为580rpm, pH值为5.03。

[0065] 发酵得到的发酵液泵入膜分离细胞分离器分离细菌,细菌返回至发酵罐中。采用气相色谱仪分析分离出的乙醇水溶液中乙醇、乙酸(盐)含量。利用精馏釜分离乙醇水溶液中的乙醇,精馏釜底剩余残液返回至生物反应器。

[0066] 发酵液中逸出的气体通入换热器中分离乙醇和水,其中换热器通有-10℃冰盐水作为冷介质,乙醇水溶液输送至精馏釜中,发酵尾气进入检测、CO₂去除和重复利用程序。

[0067] 用质谱仪在线监测生物反应器进气和尾气中CO、H₂、CO₂等组分的含量。将发酵尾气按照表一列出的比例经去除CO₂后与新鲜的合成气混合,然后进入生物反应器进行发酵;发酵尾气用碱液吸附去除CO₂,二氧化碳去除率达到90%。

[0068] 表一:发酵尾气经富集处理后回用的结果。

[0069]

序号	处理的发酵尾气比例 (%)	CO 转化率 (%)	H ₂ 转化率 (%)	CO 和 H ₂ 综合转化率 (%)	CO 和 H ₂ 的转化率差 (%)	发酵尾气中 CO ₂ 和非反应气体的组成 (%)	
						非反应气体*	CO ₂
1	0	75	60	67.5	15	2	30
2	40	80.2	68.8	74.5	11.4	2.8	31.7
3	50	81.6	71.3	76.45	10.3	3.2	32.1
4	60	82.9	74.2	78.55	8.7	3.8	32.4
5	70	84.2	77.2	80.7	7	4.7	32.6
6	80	85.6	80.6	83.1	6.6	5.5	32.5

[0070]

[0071] *非反应气体是指 N₂、CH₄ 等不参与发酵反应的气相组分。

[0072] 从表一可见,当发酵尾气经处理进行回用后,CO 和 H₂ 的转化率明显提高,二者的转化率差明显降低。当发酵尾气的回用率为 80% 时,CO 和 H₂ 的综合转化率由约 67.5% 增加到 83.1%, H₂ 和 CO 的转化率差异由 15% 降低到 6.6%。此时,经检测得:发酵液中乙醇含量 26g/L、乙酸(盐)含量 2.5g/L。

[0073] 使用本发明的方法回收了还原性气体,CO 和 H₂ 的综合转化率可达 83%、H₂ 和 CO 转化率差异可降低到 6.6%,产物中乙醇和乙酸(盐)的比例达 10 : 1,充分利用了气相底物,提高了产物中乙醇的比例和产量。另外,回收的 CO₂ 可做工业品应用,如化学试剂加工等。

[0074] 实施例 2

[0075] 除特殊说明外,合成气发酵全过程同实施例 1。

[0076] 自种子进发酵罐培养,从逸出气体分离的乙醇和水返回发酵罐;细胞分离器和营养液加料不开启。

[0077] 发酵 78h 后,发酵液中乙醇浓度为 2.5% (质量浓度,下同);将从逸出气体中分离出的乙醇和水输送至乙醇精馏装置中纯化。分析监控发酵液中乙醇浓度变化,当发酵液中乙醇的浓度小于 1.0% 时,将从逸出气体中分离出的乙醇和水输送至发酵罐,停止采集分离的乙醇和水。维持发酵液中乙醇浓度在 3.5% 以下持续发酵 520h,期间将分离出来的乙醇和水在精馏处理和输回至生物反应器处理之间切换。整个发酵过程中,通过分离逸出气体中的乙醇和水并进行精馏获得的乙醇平均产能为 2.41g/1.h (按每升发酵液每小时),合成气发酵乙醇平均产能为 1.41g/1.h (每升发酵液小时)。

[0078] 整个发酵液过程中,细胞回收装置不开启。减少了部分能耗。尾气冷凝获得的乙醇平均浓度为 21%。同处理含 2-3% 乙醇的发酵液相比,冷凝液中成分简单(主要为水和乙醇),大大减轻了乙醇提纯的能源消耗。

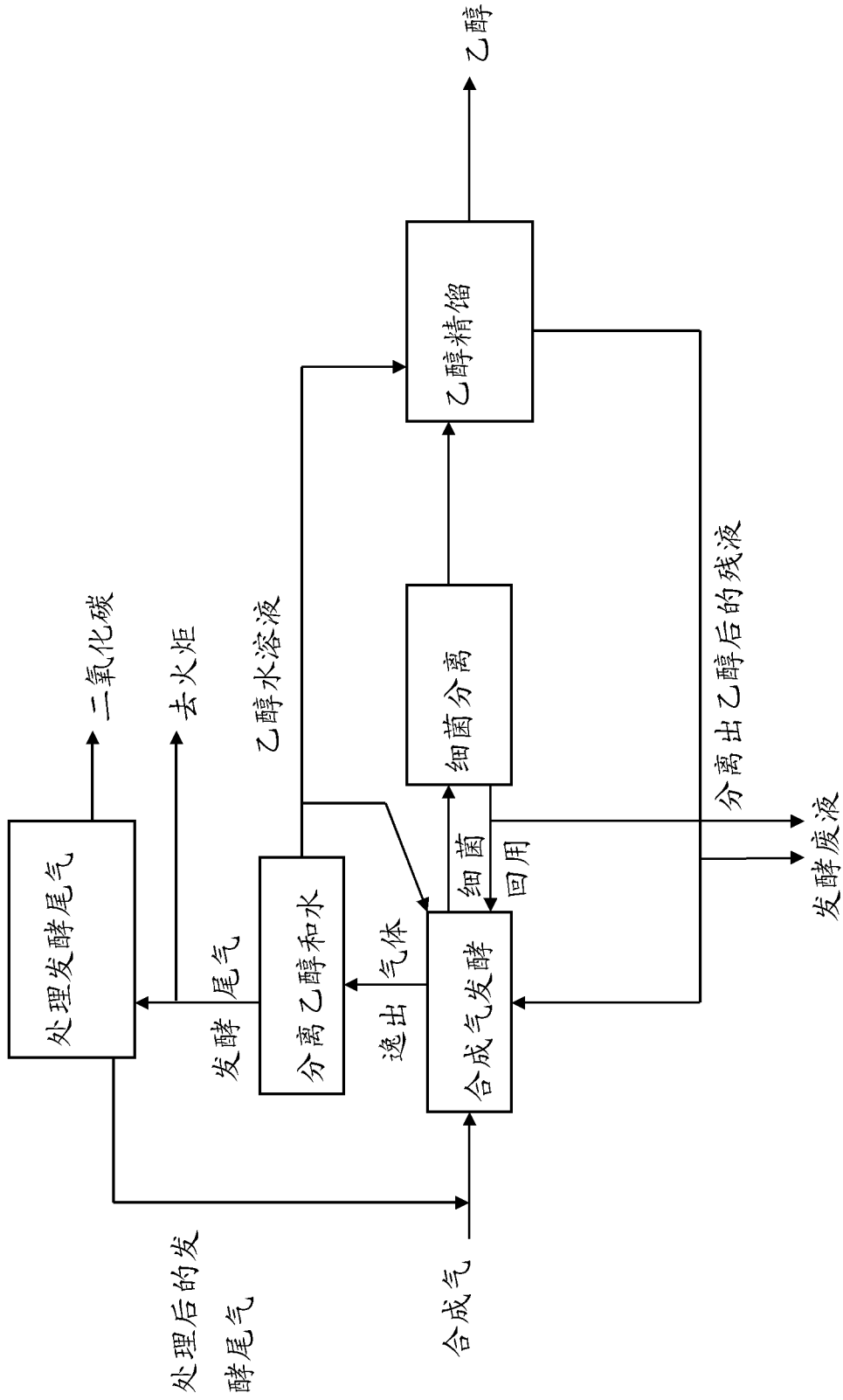


图 1