

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **042329**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2023.02.03**

(51) Int. Cl. **C12P 7/06 (2006.01)**  
**C12M 1/00 (2006.01)**

(21) Номер заявки  
**202291845**

(22) Дата подачи заявки  
**2021.03.04**

---

(54) **СПОСОБ ОЧИСТКИ ПРОДУКТОВ**

---

(31) **62/988,176; 17/183,204**

(32) **2020.03.11; 2021.02.23**

(33) **US**

(43) **2022.11.03**

(86) **PCT/US2021/020796**

(87) **WO 2021/183357 2021.09.16**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ЛАНЦАТЕК, ИНК. (US)**

(72) Изобретатель:  
**Гиллеспай Ральф, Кокал Мишель,  
Аллен Уайатт Эрик, Розин Ричард Р.,  
Тран Донован (US)**

(74) Представитель:  
**Хмара М.В. (RU)**

(56) **US-A1-20180264375  
US-A1-20120115200  
US-A1-20100196979  
US-A1-20170225098  
US-A-5800681**

(57) Изобретение относится к устройству и способу выделения этанола из ферментативного бульона. Ферментативный бульон содержит микробную биомассу, этанол, метанол, этилацетат, по меньшей мере один тиол и по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода. Способ включает отделение, по меньшей мере, микробной биомассы от ферментативного бульона для получения технологического потока; удаление в любом порядке из технологического потока этилацетата путем осуществления реакции этилацетата с основным соединением с последующей перегонкой; по меньшей мере одного тиола путем адсорбции или реакции с образованием дисульфида; метанола перегонкой; соединений, содержащих 3 или более атомов углерода, перегонкой и выделение этанола перегонкой; при этом перегонку можно проводить в одной колонне или в двух или более колоннах.

**B1**

**042329**

**042329**

**B1**

### **Перекрестная ссылка на родственные заявки**

Настоящая заявка испрашивает приоритет согласно предварительной заявке на патент США № 62/988176, поданной 11 марта 2020 г., и заявке на патент США № 17/183204, поданной 23 февраля 2021 г. Содержание обеих заявок явным образом включено в данный документ в полном объеме посредством ссылок.

### **Область техники**

Настоящее изобретение относится к способу выделения и очистки одного или более продуктов из ферментативного бульона. В частности, изобретение относится к применению двух или более разделений для выделения и очистки продуктов, таких как этанол, из ферментативного бульона, причем ферментативный бульон содержит микробную биомассу, этанол и изопропанол.

### **Уровень техники**

На углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ) приходится около 76% мировых выбросов парниковых газов в результате деятельности человека, а оставшуюся долю составляют метан (16%), закись азота (6%) и фторированные газы (2%) (согласно данным Управления по охране окружающей среды США). Большая часть  $\text{CO}_2$  образуется в результате сжигания ископаемого топлива для производства энергии, хотя промышленные и лесохозяйственные мероприятия также выделяют  $\text{CO}_2$  в атмосферу. Снижение выбросов парниковых газов, особенно  $\text{CO}_2$ , имеет решающее значение для остановки глобального потепления и связанного с ним изменения климата и погоды.

Давно известно, что каталитические процессы, например процесс Фишера-Тропша, можно применять для преобразования газов, содержащих диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ), монооксид углерода (CO) и/или водород ( $\text{H}_2$ ), например, газообразных промышленных отходов или синтез-газа, в различные виды топлива и химикаты. Однако в последнее время ферментация газов стала альтернативной платформой для биологического связывания таких газов. В частности, было продемонстрировано, что C1-связывающие микроорганизмы превращают газы, содержащие  $\text{CO}_2$ , CO и/или  $\text{H}_2$ , в такие продукты, как этанол и изопропанол.

Обычно продукты, полученные в результате процесса Фишера-Тропша и/или ферментации газов, разделяют посредством обычной перегонки.

Процесс перегонки основан на разнице в летучести, то есть разнице в температуре кипения компонентов, которые необходимо разделить. Побочные продукты, которые при этом образуются и, следовательно, присутствуют, также должны быть отделены от продукта (продуктов). Однако было показано, что для некоторых конечных приложений простая традиционная перегонка без дополнительных мер не позволяет эффективно выделить желаемый продукт из раствора с достаточно высоким уровнем чистоты.

Например, при ферментации газов с использованием C1-связывающих микроорганизмов, когда желаемыми продуктами является этанол, побочными продуктами могут быть метанол, ацеталь, ацетальдегид, этилацетат и, возможно, некоторые серосодержащие соединения. В зависимости от конечного применения этанола может потребоваться удаление одного или нескольких из этих побочных продуктов до уровня ниже указанного. Для получения этанола высокой чистоты может потребоваться несколько этапов разделения.

Соответственно, сохраняется потребность в системе, которая эффективно отделяет побочные соединения от продукта ферментации газов, такого как этанол, для получения этанольного продукта высокой чистоты.

### **Краткое описание изобретения**

Настоящее изобретение включает способ выделения этанола из ферментативного бульона, содержащего микробную биомассу, этанол, метанол, этилацетат, по меньшей мере один тиол и по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода, причем указанный способ включает: отделение, по меньшей мере, микробной биомассы от ферментативного бульона для создания технологического потока; удаление в любом порядке из технологического потока: этилацетата путем осуществления реакции этилацетата с основным соединением с последующей перегонкой; по меньшей мере одного тиола путем адсорбции или реакции с образованием дисульфида; метанола перегонкой; соединений, содержащих 3 или более атомов углерода, перегонкой; и выделение этанола перегонкой; при этом перегонку можно проводить в одной колонне или в двух или более колоннах.

Ферментативный бульон может дополнительно содержать ацетальдегид, и способ может дополнительно включать удаление ацетальдегида после удаления микробной биомассы для получения технологического потока с использованием металла для восстановления ацетальдегида до ацетата с последующей перегонкой.

Ферментативный бульон может дополнительно содержать по меньшей мере один альдегид, и способ может дополнительно включать удаление альдегида после удаления микробной биомассы для получения технологического потока путем восстановления до спирта. Восстановление можно проводить с использованием химического активного металла, амальгамы или соединения, содержащего химически активный металл. Химически активный металл, амальгама или соединения могут включать цинк или алюминий. Восстановление можно проводить путем обработки гидразином. Альдегид можно восстановить до спирта на этапе удаления этилацетата путем осуществления реакции этилацетата с основным соеди-

нением с последующей перегонкой, см. ниже.

Полученный этанол может быть выделен как часть этапа перегонки, когда удаляют метанол или удаляют соединения, содержащие 3 или более атомов углерода.

Можно осуществлять способ, когда этапы удаления этилацетата путем осуществления реакции этилацетата с основным соединением с последующей перегонкой и удаления по меньшей мере одного тиола путем адсорбции или реакции с образованием дисульфида выполняют до этапа удаления метанола путем перегонки и удаления соединений, содержащих 3 или более атомов углерода, путем перегонки.

Можно осуществлять способ при проведении по меньшей мере одной перегонки в инертной атмосфере или при проведении всех перегонок в инертной атмосфере. Можно осуществлять способ при удалении по меньшей мере одного тиола на воздухе или в инертной атмосфере.

Можно осуществлять способ, когда для адсорбции применяют сильноокислотную катионообменную смолу. Сильноокислотная катионообменная смола может представлять собой ионообменную смолу на основе Ag на макропористом полистироле с сильноокислотными сульфоновыми группами.

Ферментативный бульон может дополнительно содержать дополнительные примеси, и способ может дополнительно включать обработку технологического потока адсорбентом для удаления дополнительных примесей. Адсорбент может представлять собой активированный углерод, активированный древесный уголь или сильноокислотную катионообменную смолу. Сильноокислотная катионообменная смола может представлять собой ионообменную смолу на основе Ag на макропористом полистироле с сильноокислотными сульфоновыми группами.

Другой вариант реализации изобретения относится к способу выделения этанола из ферментативного бульона, содержащего микробную биомассу, этанол, метанол, этилацетат, по меньшей мере один тиол и по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода, причем указанный способ включает отделение, по меньшей мере, микробной биомассы от ферментативного бульона для получения технологического потока, обедненного микробной биомассой; удаление этилацетата из технологического потока путем осуществления реакции этилацетата с основным соединением с последующей перегонкой с получением обедненного этилацетатом потока; удаление по меньшей мере одного тиола из обедненного этилацетатом потока путем адсорбции или реакции с образованием дисульфида с образованием обедненного тиолом потока и выделение метанола, этанола и соединений, содержащих 3 или более атомов углерода, из обедненного тиолом потока, путем перегонки, которую можно проводить в одной колонне или в двух или более колоннах.

Еще один вариант реализации изобретения относится к способу выделения этанола из ферментативного бульона, содержащего микробную биомассу, этанол, метанол, этилацетат, по меньшей мере один тиол и по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода, причем способ включает отделение, по меньшей мере, микробной биомассы от ферментативного бульона для получения технологического потока, обедненного микробной биомассой; удаление по меньшей мере одного тиола из технологического потока путем адсорбции или реакции с образованием дисульфида с получением обедненного тиолом потока; удаление этилацетата из обедненного тиолом потока путем осуществления реакции этилацетата с основным соединением с последующей перегонкой с получением обедненного этилацетатом потока и выделение метанола, этанола и соединений, содержащих 3 или более атомов углерода, из обедненного этилацетатом потока путем перегонки, которую можно проводить в одной колонне или в двух или более колоннах.

Еще один вариант реализации изобретения представляет собой устройство для выделения этанола из ферментативного бульона, содержащего микробную биомассу, этанол, метанол, этилацетат, по меньшей мере один тиол и по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода, причем устройство включает первый блок разделения, отделяющий микробную биомассу от ферментативного бульона для получения технологического потока, содержащего этанол, метанол, этилацетат, по меньшей мере один тиол и по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода; второй блок разделения, удаляющий из технологического потока этилацетат путем осуществления реакции этилацетата с основным соединением с последующей перегонкой; третий блок разделения, удаляющий по меньшей мере один тиол путем адсорбции или реакции с образованием дисульфида; и систему перегонки для выделения метанола, соединений, содержащих 3 или более атомов углерода, и этанола, при этом система перегонки включает одну колонну или две или более колонны.

#### **Краткое описание чертежей**

На фиг. 1 показан упрощенный ряд этапов разделения в соответствии с одним вариантом реализации изобретения и, в частности, показан полезный порядок этапов разделения.

Фиг. 2 представляет собой блок-схему технологического процесса, показывающую один вариант реализации изобретения.

Фиг. 3 представляет собой блок-схему технологического процесса, показывающую часть варианта реализации, направленную на получение ферментативного бульона и отделение и удаление микробной биомассы для получения технологического потока, обедненного микробной биомассой.

#### **Подробное описание**

Согласно настоящему изобретению предложен способ выделения продукта из ферментативного бульона, содержащего микробную биомассу, продукт, побочные продукты и примеси. Способ позволяет очищать продукт для применений, требующих продукта высокой чистоты. Для простоты понимания

продукт будет описан здесь как этанол. Этанол производится в системе ферментации газов с использованием биологического катализатора и выходит из одного или нескольких биореакторов как часть ферментативного бульона. Ферментативный бульон содержит микробную биомассу, этанол и побочные продукты, такие как метанол, этилацетат, по меньшей мере один тиол, по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода, и, возможно, примеси. Ферментативный бульон может дополнительно содержать ацетальдегид. Ферментативный бульон может дополнительно содержать по меньшей мере один альдегид. Ферментативный бульон может дополнительно содержать примеси.

Субстратом и/или источником C1-углерода в способе ферментации газа может быть отработанный газ, полученный в качестве побочного продукта промышленного способа или из другого источника, такого как выхлопные газы автомобилей, биогаз, газ из органических отходов или газ из электролиза. Субстрат и/или источник C1-углерода может представлять собой синтетический газ, полученный в результате пиролиза, торрефикации или газификации. Другими словами, отходы могут быть переработаны путем пиролиза, торрефикации или газификации для получения синтез-газа, который применяют в качестве субстрата и/или источника C1-углерода.

В определенных вариантах реализации промышленный способ выбран из черной металлургии, например, сталелитейного производства, цветной металлургии, нефтепереработки, производства электроэнергии, производства технического углерода, производства бумаги и целлюлозы, производства аммиака, производства метанола, производства кокса или любой комбинации указанных вариантов. В таких вариантах реализации субстрат и/или источник C1-углерода может захватываться в ходе промышленного способа перед его выбросом в атмосферу с применением любого известного способа.

Субстрат и/или источник C1-углерода может представлять собой синтез-газ, такой как синтез-газ, полученный путем газификации угля, газификации отходов нефтепереработки, газификации биомассы, газификации лигноцеллюлозного материала, газификации черного щелока, газификации твердых бытовых отходов, газификации твердых промышленных отходов, газификации канализационных стоков, газификации осадка от очистки сточных вод, риформинга природного газа, риформинга биогаза, риформинга свалочного газа или любой комбинации указанных вариантов.

Примеры твердых бытовых отходов включают шины, пластик и волокна обуви, одежды, текстиля. Твердые бытовые отходы могут быть сортированными или несортированными. Примеры биомассы могут включать лигноцеллюлозный материал, а также могут включать микробную биомассу. Лигноцеллюлозный материал может включать сельскохозяйственные и лесные отходы.

Способ ферментации газов субстрата и/или источника C1-углерода с использованием биокатализатора обеспечивает ферментативный бульон, содержащий продукт и микробную биомассу. Микробную биомассу отделяют от ферментативного бульона для получения технологического потока, обедненного микробной биомассой. Как правило, технологический поток будет содержать продукт и некоторую концентрацию побочных продуктов и, возможно, примесей. Например, технологический поток может содержать этанол, а также побочные продукты, такие как метанол, этилацетат, по меньшей мере один тиол и по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода. Технологический поток может также содержать ацетальдегид, и/или по меньшей мере один альдегид, и/или другие примеси. Остаток ферментативного бульона содержит микробную биомассу, которую можно рециркулировать в биореакторы. Ферментативный бульон обычно представляет собой водный раствор. Микробная биомасса включает по меньшей мере один подходящий микроорганизм, применяемый в качестве биокатализатора способа ферментации. Например, указанный микроорганизм может быть выбран из *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium beijerinckii*, *Clostridium saccharbutyricum*, *Clostridium saccharoperbutylacetonicum*, *Clostridium butyricum*, *Clostridium diolis*, *Clostridium kluyveri*, *Clostridium pasterianum*, *Clostridium novyi*, *Clostridium difficile*, *Clostridium thermocellum*, *Clostridium cellulolyticum*, *Clostridium cellulovorans*, *Clostridium phytofermentans*, *Lactococcus lactis*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Zymomonas mobilis*, *Klebsiella oxytoca*, *Klebsiella pneumonia*, *Corynebacterium glutamicum*, *Trichoderma reesei*, *Cupriavidus necator*, *Pseudomonas putida*, *Lactobacillus plantarum* и *Methylobacterium extorquens*. В некоторых случаях микроорганизм может представлять собой C1-связывающую бактерию, выбранную из *Acetobacterium woodii*, *Alkalibaculum bacchii*, *Blautia producta*, *Butyribacterium methylotrophicum*, *Clostridium aceticum*, *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium carboxidivorans*, *Clostridium coskatii*, *Clostridium drakei*, *Clostridium formicoaceticum*, *Clostridium Ijungdahlii*, *Clostridium magnum*, *Clostridium ragsdalei*, *Clostridium scatologenes*, *Eubacterium limosum*, *Moorella thermautotrophica*, *Moorella thermoacetica*, *Oxobacter pfennigii*, *Sporomusa ovata*, *Sporomusa silvacetica*, *Sporomusa sphaeroides* и *Thermoanaerobacter kiuvi*. В конкретном варианте реализации микроорганизм является представителем рода *Clostridium*. В некоторых случаях указанный микроорганизм представляет собой *Clostridium autoethanogenum*.

Микроорганизмы могут быть способны продуцировать множество различных продуктов. Один или более продуктов, продуцируемых микроорганизмами, могут представлять собой продукт ферментации с низкой температурой кипения. В некоторых случаях продукт представляет собой этанол, ацетон, изопропанол, бутанол, кетоны, метилэтилкетон, ацетон, 2-бутанол, 1-пропанол, метилацетат, этилацетат, бутанон, 1,3-бутадиен, изопрен, изобутен или любую их комбинацию. В некоторых вариантах реализации

указанный способ оптимизирован исходя из производимого продукта. В некоторых вариантах реализации продукт, производимый в биореакторе, представляет собой этанол и изопропанол. Указанный способ может быть оптимизирован для эффективного выделения этанола и изопропанола из ферментативного бульона. В некоторых вариантах реализации микроорганизм продуцирует по меньшей мере один побочный продукт. В одном варианте реализации по меньшей мере один побочный продукт представляет собой уксусную кислоту, молочную кислоту, ацетон, 3-гидроксипропанат, изобутанол, *n*-пропанол, *n*-бутанол и/или 2,3-бутандиол.

Известны методики отделения микробной биомассы для получения технологического потока, содержащего, по меньшей мере, продукт. В одном варианте реализации ферментативный бульон можно подавать из биореактора в емкость для вакуумной перегонки, где ферментативный бульон частично испаряется с образованием обогащенного продуктом потока, содержащего этанол и изопропанол, и обедненного продуктом потока, содержащего микробную биомассу. Вакуумная перегонка подробно описана, например, в US 2018/0264375.

Экстрактивная перегонка, отдельно или в сочетании с вакуумной перегонкой, представляет собой другую известную методику, которую можно применять для отделения технологического потока, обедненного микробной биомассой, от ферментативного бульона. Агент экстрактивной перегонки действует путем осуществления реакции с продуктом, с увеличением относительной летучести желаемого продукта по сравнению с другими компонентами. Например, агент экстрактивной перегонки имеет высокое сродство к желаемому продукту и низкое сродство к побочным продуктам. Подходящий агент экстрактивной перегонки не должен образовывать азеотроп с компонентами, и должен быть способен к отделению от продукта при помощи последующей методики отделения, такой как перегонка. Подходящие возможные агенты экстрактивной перегонки перечислены, например, в US 2020/0255362.

Другая методика включает применение модуля сепаратора, выполненного с возможностью приема ферментативного бульона из биореактора и пропускания бульона через фильтр с получением ретентата и пермеата. Часто пермеат содержит, по меньшей мере, продукт, а ретентат содержит, по меньшей мере, микробную биомассу ферментативного бульона, которую можно рециркулировать в биореактор. Фильтр может представлять собой мембрану, такую как мембрана с поперечным потоком или мембрана из полых волокон.

Технологический поток, отделенный от ферментативного бульона и обедненный микробной биомассой, содержит этанол, метанол, этилацетат, по меньшей мере один тиол и по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода. Остаток ферментативного бульона может быть рециркулирован в биореактор или может быть дополнительно обработан, а затем рециркулирован в биореактор. Этанол для применения в качестве топлива может не требовать высокой степени чистоты, но для других применений этанола может потребоваться высокая степень чистоты, чтобы избежать неприятного запаха или привкуса или проблем со здоровьем человека. Для производства этанола с наивысшей ценностью необходимо удалять побочные продукты, которые обычно образуются и обнаруживаются вместе с этанолом в технологическом потоке. Перегонка является основной методикой выделения целевого этанола, но одной перегонки недостаточно для достижения необходимого уровня чистоты из-за сходных профилей температуры и давления паров целевого этанола и нежелательных побочных продуктов. Кроме того, в некоторых ситуациях могут образовываться азеотропы, затрудняющие перегонку. Для достижения желаемого уровня чистоты получаемого этанола необходимо комбинировать несколько методов разделения на нескольких этапах разделения. Целесообразно определенные этапы разделения проводить в определенном порядке для достижения желаемого результата.

Этилацетат может присутствовать в качестве побочного продукта в технологическом потоке, и желательно удалять этилацетат из технологического потока для получения продукта этанола высокой чистоты. Этилацетат трудно отделить от этанола. Например, этилацетат нельзя отделить от этанола перегонкой или ректификацией из-за близости их температур кипения. Однако в настоящем изобретении применяют щелочной гидролиз сложных эфиров или, более конкретно, методику гидролиза этилацетата основанием, таким как гидроксид натрия, с образованием этанола и уксусной кислоты, которую нейтрализуют до ацетата, такого как ацетат натрия. Основание добавляют в месте рядом с подачей технологического потока на этап выделения. Основание может быть добавлено выше места подачи технологического потока в колонну, например, в верхней части или рядом с верхней частью колонны. Основание может быть добавлено к питанию ребойлера, особенно в периодическом режиме. Полученный ацетат не реагирует с этанолом, и затем ацетат легко отделить от этанола перегонкой. Другие основания подходят для применения на этом этапе выделения и включают такие основания, как гидроксид калия, гидроксид кальция, гидроксид лития, гидроксид рубидия, гидроксид цезия, гидроксид бария, гидроксид аммония, гидроксид магния и их комбинации. На этом этапе выделения этилацетат удаляют из технологического потока и, следовательно, из получаемого этанола.

Технологический поток, обедненный этилацетатом, затем можно обработать адсорбирующим материалом для удаления соединений, содержащих серу, таких как тиол. Известно, что серосодержащие соединения придают неприятный запах, при этом этанол становится непригодным для некоторых применений с высокой степенью чистоты. Неприятные запахи могут быть результатом низкого содержания со-

единений серы, такого как концентрации в диапазоне частот на миллиард. Приведение в контакт технологического потока, содержащего по меньшей мере один тиол, с адсорбентом, способным к адсорбции, и, таким образом, удалению тиола из технологического потока, также приведет к удалению неприятного запаха из потока. Подходящие адсорбенты включают, например, сильнокислотные катионообменные смолы. Примером является обработанный или пропитанный серебром нейтрализованный каталитический адсорбент на основе сильнокислотной ионообменной смолы. Смола может представлять собой сульфонируемую стиролдвинилбензольную смолу. Такие синтетические смолы продаются под названием Amberlyst 15 от Rohm & Haas и LEWATIT SPC 118 от Bayer AG. Подходящий адсорбент продается под названием Ag/Amberlyst-15 от Rohm & Haas. Подходящий адсорбент подробно описан в US 4760204. Обработку технологического потока можно проводить в непрерывном режиме, в периодическом режиме, в сменно-циклическом режиме или в любом другом подходящем режиме работы. Адсорбент может быть размещен в неподвижном, движущемся, псевдооживленном, псевдодвижущемся слое или в любом другом подходящем варианте расположения.

В другом варианте реализации любые присутствующие меркаптаны могут быть окислены с использованием углерода с образованием дисульфидов для химического превращения пахучих меркаптанов в непахучие дисульфиды.

Обработку для удаления соединений серы можно проводить на воздухе или в инертной атмосфере. Неограничительные примеры инертной атмосферы включают атмосферу азота и атмосферу гелия. Преимуществом применения инертной атмосферы является предотвращение образования нежелательного ацетальдегида. Сосуды с адсорбентом можно продувать инертным газом, таким как азот, и можно непрерывно продувать азотом.

Технологический поток, обедненный как этилацетатом, так и тиолом, перегоняют для выделения этанола, метанола и по меньшей мере одного соединения, содержащего 3 или более атомов углерода. Перегонку можно проводить в одной, двух или более перегонных колоннах. Например, одну перегонную колонну можно применять для выделения по меньшей мере одного соединения, содержащего 3 или более атомов углерода, в виде кубового потока из головного потока метанола и потока боковой фракции этанола высокой чистоты. В другом варианте реализации первая колонна может выделять метанол в виде головной фракции и кубовую фракцию, содержащую этанол и по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода. Во второй колонне этанол высокой чистоты отделяют по меньшей мере от одного соединения, содержащего три или более атомов углерода.

Одну или несколько перегонку можно проводить в инертной атмосфере. Одна или несколько перегонных колонн могут представлять собой экстрактивные перегонные колонны, в которых применяют агент экстрактивной перегонки.

В процессе ферментации в качестве побочного продукта могут образовываться сивушные масла. Таким образом, ферментативный бульон и технологический поток, обедненный микробной биомассой, могут дополнительно содержать сивушные масла. Сивушные масла могут быть удалены из технологического потока на этапе перегонки. В одном варианте реализации сивушные масла удаляют в виде бокового отбора по меньшей мере из одной из перегонных колонн. В рамках того же бокового отбора по меньшей мере из одной из перегонных колонн, наряду с сивушными маслами, также могут быть удалены соединения серы. Здесь могут быть удалены серосодержащие соединения, которые не были удалены ранее в способе.

Ферментативный бульон и технологический поток могут дополнительно содержать ацетальдегид. Ацетальдегид является нежелательным компонентом технологического потока и может быть удален, чтобы не загрязнять получаемый этанол и не снижать чистоту получаемого этанола. Этот этап выделения не является обязательным и может зависеть от количества ацетальдегида, присутствующего в технологическом потоке. Ацетальдегид удаляют из технологического потока с помощью металла для восстановления ацетальдегида до ацетата с последующей перегонкой для удаления ацетата. Образовавшийся ацетат может представлять собой этилацетат. Следовательно, ацетальдегид можно удалить на том же этапе, что и удаление этилацетата.

Ферментативный бульон и технологический поток могут дополнительно содержать альдегид. Альдегид является нежелательным компонентом технологического потока и может быть удален, чтобы не загрязнять получаемый этанол и не снижать чистоту получаемого этанола. Альдегид может быть восстановлен до спирта и затем удален из технологического потока. Восстановление альдегида можно осуществлять с использованием химически активного металла, амальгамы или соединения, содержащего химически активный металл. Подходящие металлы, амальгамы и соединения могут включать цинк или алюминий. Можно применять смеси различных металлов, амальгам и соединений. В другом варианте реализации технологический поток можно обрабатывать гидразином для взаимодействия с альдегидом и образования алкана. Полученный спирт или полученный алкан могут быть удалены на этапе (этапах) перегонки, для выделения этанола с высокой степенью чистоты.

Ферментативный бульон и технологический поток могут дополнительно содержать нежелательные примеси. Технологический поток можно обрабатывать адсорбентом для удаления примесей. Подходящие адсорбенты включают активированный углерод, активированный древесный уголь и обработанный

или пропитанный серебром нейтрализованный каталитический адсорбент на основе сильнокислотной ионообменной смолы, такой как продаваемый под названием Ag/Amberlyst-15. Технологический поток можно обрабатывать для удаления примесей на любом этапе способа. В одном варианте реализации технологический поток обрабатывают для удаления примесей перед другими этапами разделения. В другом варианте реализации технологический поток обрабатывают для удаления примесей на том же этапе, что и удаление по меньшей мере одного тиола.

Этапы разделения можно выполнять в любом порядке, но есть преимущества в выполнении этапов в определенном порядке. Предпочтительно удалять этилацетат и тиол из технологического потока раньше, чем метанол и соединение, содержащее 3 или более атомов углерода. В одном варианте реализации в первую очередь из технологического потока удаляют этилацетат.

Необязательно, поток очищенного этанола можно высушивать или обезвоживать. Поскольку этанол образует азеотропы с водой, простая перегонка может обеспечить обезвоживание этанола примерно до 90 мас.%, но для удаления оставшейся воды требуется другая методика. Такие методики известны, и подходящие методики включают применение мембранного обезвоживания и обезвоживания с использованием адсорбента. Примеры мембранных методик включают в себя режимы проникновения паров через мембрану или первапорации. Для обезвоживания этанола в продаже имеется несколько различных мембран. Адсорбция и абсорбция при переменном давлении (PSA) - известные методики получения безводного этанола. Многие цеолитные адсорбенты коммерчески доступны для применения в системах PSA.

На фиг. 1 показана технологическая схема, в которой микробную биомассу удаляют из ферментативного бульона 102 на этапе 104 с образованием технологического потока, обедненного микробной биомассой. Технологический поток направляют либо в последовательность 108, либо в последовательность 110 этапа разделения 112. В последовательности 108 этапа разделения 112 сначала удаляют этилацетат путем осуществления реакции этилацетата с основным соединением с последующей перегонкой в 109, а затем по меньшей мере один тиол отделяют путем адсорбции или реакции с образованием дисульфида в 111. В последовательности 110 этапа разделения 112 сначала отделяют по меньшей мере один тиол путем адсорбции или реакции с образованием дисульфида в 113, а затем удаляют этилацетат путем осуществления реакции этилацетата с основным соединением с последующей перегонкой в 114. После этапа разделения 112 технологический поток, обедненный этилацетатом и тиолом, направляют в последовательность 116 или последовательность 118 этапа разделения 120. В последовательности 116 этапа разделения 120 сначала метанол выделяют перегонкой в 117, а затем по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода, выделяют перегонкой в 119. В последовательности 118 этапа разделения 120 сначала по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода, отделяют перегонкой в 121, а затем метанол отделяют перегонкой в 122. Затем выделяют этанол на этапе 122.

На фиг. 2 показан один вариант реализации изобретения, в котором этапы разделения расположены в определенном порядке. Технологический поток, который уже отделен от ферментативного бульона и содержит этилацетат, по меньшей мере один тиол, метанол, по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода, и этанол, направляют по линии 204 и подают в сосуд 206, где удаляют этилацетат. Основание, такое как гидроксид натрия, вводят в сосуд 206 по линии 208. Основание взаимодействует с этилацетатом с образованием ацетата натрия, который удаляют по линии 210. Обедненный этилацетатом технологический поток направляют из сосуда 206 в сосуд 214 по линии 212. Сосуд 214 содержит адсорбент, способный адсорбировать по меньшей мере один тиол. Технологический поток, обедненный этилацетатом и тиолом, направляют из сосуда 214 в сосуд 220 по линии 218. В какой-то момент способа тиол, адсорбированный адсорбентом, десорбируют на этапе десорбции и удаляют по линии 216. Сосуд 220 представляет собой перегонную колонну, в которой метанол удаляют в виде головной фракции по линии 224, а по линии 222 кубовую фракцию, содержащую этанол и по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода, направляют в сосуд 226. Также показан необязательный боковой отвод 232, из которого можно отбирать сивушные масла и/или серосодержащие соединения. Сосуд 226 представляет собой перегонную колонну, в которой по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода, удаляют в кубовом потоке 228. Также показан необязательный боковой отвод 234, из которого можно отбирать сивушные масла и/или серосодержащие соединения. Очищенный этанол удаляют по головной линии 230. Необязательно, очищенный этанол в линии 230 может быть высушен в установке для обезвоживания этанола 238 с получением очищенного обезвоженного этанола в линии 236. Установка 238 для обезвоживания этанола может представлять собой мембранную систему или PSA.

На фиг. 3 показана часть варианта реализации получения ферментативного бульона и отделения и удаления микробной биомассы для получения обедненного микробной биомассой технологического потока. Промышленный способ или установка газификации 310 обеспечивает субстрат в трубопроводе 304, который поступает в биореактор 300, где его ферментируют под действием микроорганизма для получения целевого продукта, такого как этанол.

Ферментативный бульон 312, содержащий микробную биомассу, этилацетат, по меньшей мере один тиол, метанол, по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода, и этанол, удаляют из биореактора 300 и направляют в сепаратор 314, где микробную биомассу отделяют в линию

316 и рециркулируют в биореактор 300. Технологический поток 204, обедненный микробной биомассой, который содержит этилацетат, по меньшей мере один тиол, метанол, по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода, и этанол, готов к очистке, как описано на фиг. 2.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ выделения этанола из ферментативного бульона, содержащего микробную биомассу, этанол, метанол, этилацетат, по меньшей мере один тиол и по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода, включающий:

а) отделение, по меньшей мере, микробной биомассы от ферментативного бульона с получением технологического потока, содержащего этанол, метанол, этилацетат, по меньшей мере один тиол и по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода;

б) удаление в любом порядке из технологического потока:

i) этилацетата путем осуществления реакции этилацетата с основным соединением с последующей перегонкой;

ii) по меньшей мере одного тиола путем адсорбции или реакции с образованием дисульфида;

iii) метанола путем перегонки;

iv) соединений, содержащих 3 или более атомов углерода, путем перегонки и

с) выделение этанола путем перегонки, при этом перегонку проводят в одной колонне или в двух или более колоннах.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что ферментативный бульон и технологический поток дополнительно содержат ацетальдегид, и способ дополнительно включает удаление ацетальдегида из технологического потока с использованием металла для восстановления ацетальдегида до ацетата с последующей перегонкой.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что ферментативный бульон и технологический поток дополнительно содержат по меньшей мере один альдегид, и способ дополнительно включает удаление альдегида на этапе б) путем восстановления альдегида до спирта или осуществления реакции альдегида с образованием алкана.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что восстановление до спирта проводят с использованием химически активного металла, амальгамы или соединения, содержащего химически активный металл.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что химически активный металл, амальгама или соединение содержит цинк или алюминий.

6. Способ по п.3, отличающийся тем, что реакцию с образованием алкана проводят путем обработки гидразином.

7. Способ по п.3, отличающийся тем, что удаление по меньшей мере одного альдегида является частью этапа б), подэтапа i).

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что этанол удаляют как часть перегонки на этапе б), подэтапе iii), или этапе б), подэтапе iv).

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что на этапе б) подэтапы i) и ii) проводят перед подэтапами iii) и iv).

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере одну перегонку проводят в инертной атмосфере.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что все перегонки проводят в инертной атмосфере.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что удаление по меньшей мере одного тиола проводят на воздухе или в инертной атмосфере.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что для адсорбции применяют сильнокислотную катионообменную смолу.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что сильнокислотная катионообменная смола представляет собой ионообменную смолу на основе Ag на макропористом полистироле с сильнокислотными сульфоновыми группами.

15. Способ по п.1, отличающийся тем, что ферментативный бульон и технологический поток дополнительно содержат примеси, и способ дополнительно включает обработку технологического потока адсорбентом для удаления примесей.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что адсорбент представляет собой активированный углерод, активированный древесный уголь или сильнокислотную катионообменную смолу.

17. Способ по п.16, отличающийся тем, что сильнокислотная катионообменная смола представляет собой ионообменную смолу на основе Ag на макропористом полистироле с сильнокислотными сульфоновыми группами.

18. Способ по п.1, дополнительно включающий удаление сивушных масел перегонкой на этапе б) iii), на этапе с) или как на этапе б) iii), так и на этапе с).

19. Способ по п.1, дополнительно включающий удаление по меньшей мере одного серосодержащего соединения перегонкой на этапе б) iii), на этапе с) или как на этапе б) iii), так и на этапе с).

20. Способ по п.1, дополнительно включающий ферментацию промышленных отработанных газов или синтез-газа из процесса газификации с использованием микроорганизма для получения ферментативного бульона.

21. Способ выделения этанола из ферментативного бульона, содержащего микробную биомассу, этанол, метанол, этилацетат, по меньшей мере один тиол и по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода, включающий:

а) отделение, по меньшей мере, микробной биомассы от ферментативного бульона с получением технологического потока, содержащего этанол, метанол, этилацетат, по меньшей мере один тиол и по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода;

б) удаление этилацетата из технологического потока путем осуществления реакции этилацетата с основным соединением с последующей перегонкой с получением обедненного этилацетатом потока;

с) удаление по меньшей мере одного тиола из обедненного этилацетатом потока путем адсорбции или реакции с образованием дисульфида с получением обедненного тиолом потока и

д) выделение метанола, этанола и соединений, содержащих 3 или более атомов углерода, из обедненного тиолом потока путем перегонки, при этом перегонку проводят в одной колонне или в двух или более колоннах.

22. Способ выделения этанола из ферментативного бульона, содержащего микробную биомассу, этанол, метанол, этилацетат, по меньшей мере один тиол и по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода, включающий:

а) отделение, по меньшей мере, микробной биомассы от ферментативного бульона с получением технологического потока, содержащего этанол, метанол, этилацетат, по меньшей мере один тиол и по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода;

б) удаление по меньшей мере одного тиола из технологического потока путем адсорбции или реакции с образованием дисульфида с получением обедненного тиолом потока;

с) удаление этилацетата из обедненного тиолом потока путем осуществления реакции этилацетата с основным соединением с последующей перегонкой с получением обедненного этилацетатом потока и

д) выделение метанола, этанола и соединений, содержащих 3 или более атомов углерода, из обедненного этилацетатом потока путем перегонки, при этом перегонку проводят в одной колонне или в двух или более колоннах.

23. Устройство для выделения этанола из ферментативного бульона, содержащего микробную биомассу, этанол, метанол, этилацетат, по меньшей мере один тиол и по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода, причем устройство включает:

а) первый блок разделения, сообщающийся по текучей среде с биореактором, выполненный с возможностью отделения, по меньшей мере, микробной биомассы от ферментативного бульона и получения технологического потока, включающего этанол, метанол, этилацетат, по меньшей мере один тиол и по меньшей мере одно соединение, содержащее 3 или более атомов углерода;

б) второй блок разделения, сообщающийся по текучей среде с первым блоком разделения, сообщающийся по текучей среде с трубопроводом для основного соединения и выполненный с возможностью удаления этилацетата из технологического потока путем осуществления реакции этилацетата с основным соединением с последующей перегонкой;

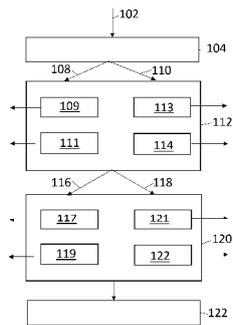
с) третий блок разделения, сообщающийся по текучей среде со вторым блоком разделения и сообщающийся по текучей среде с трубопроводом для серосодержащих соединений и выполненный с возможностью удаления по меньшей мере одного тиола путем адсорбции или реакции с образованием дисульфида; и

д) систему перегонки, сообщающуюся по текучей среде с третьим блоком разделения и выполненную с возможностью выделения метанола, соединений, содержащих 3 или более атомов углерода, и этанола, при этом система перегонки включает одну колонну или две или более колонн и сообщается по текучей среде с трубопроводом для метанола, трубопроводом для C3+ и трубопроводом для этанола.

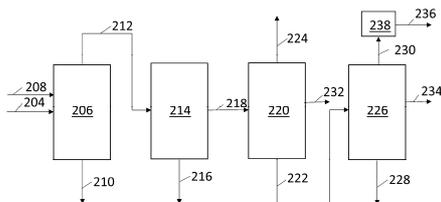
24. Устройство по п.23, дополнительно содержащее блок обезвоживания, сообщающийся по текучей среде с трубопроводом для этанола.

25. Устройство по п.23, дополнительно содержащее по меньшей мере один боковой отвод, сообщающийся по текучей среде с системой перегонки.

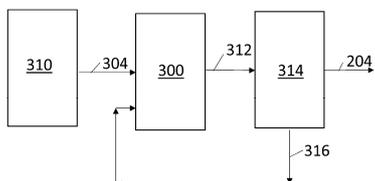
26. Устройство по п.23, отличающееся тем, что биореактор сообщается по текучей среде с трубопроводом для субстрата, причем трубопровод для субстрата сообщается по текучей среде с промышленным способом или способом газификации.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3