

发酵—渗透汽化膜技术制无水乙醇研究进展

白 玲^{1,2}, 蓝伟光^{1,3}, 万金保¹

(1. 南昌大学 环境科学与工程学院教育部鄱阳湖湖泊生态及生物资源利用重点实验室, 江西 南昌 330047;

2. 江西农业大学 理学院, 江西 南昌 330045; 3. 新达科技集团, 新加坡 569095)

[摘要] 渗透汽化膜技术作为一种新型的膜分离技术和清洁生产技术, 与发酵法相耦合生产燃料乙醇, 具有高效、节能和环保的优势。综述了发酵—渗透汽化膜技术的研究进展, 介绍了该工艺动力学模型的研究成果, 与传统的发酵法进行了经济性对比, 阐述了渗透汽化膜技术应用于无水乙醇工业化生产的现状和存在的问题, 展望了发酵—渗透汽化膜技术的研究方向。

[关键词] 渗透汽化膜技术; 膜生物反应器; 发酵; 乙醇; 清洁生产

[中图分类号] TQ028.8 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1006-1878(2007)04-0334-04

Progresses in Production of Anhydrous Ethanol by Fermentation—Pervaporation Membrane Technology

Bai Ling^{1,2}, Lan Weiguang^{1,3}, Wan Jinbao¹

(1. Key Laboratory of Poyang Lake Ecology and Bio-resource Utilization under Ministry of Education, College of Environmental

Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang, Jiangxi 330047, China; 2. College of Natural Science, Jiangxi Agricultural

University, Nanchang, Jiangxi 330045, China; 3. Sinomen Technology Limited, Singapore 569095, Singapore)

Abstract: Being a new membrane separation technology and a new cleaner production technology, pervaporation technology can couple with fermentation process to produce ethanol as fuel with the advantages of high efficiency, low energy consumption and less pollution. The progresses in the research on this coupled process are summarized. The research results of its kinetic model are introduced. Its economical efficiency is contrasted with that of the traditional ethanol fermentation process. The status and problems in the application of pervaporation membrane technology on anhydrous ethanol production are presented, and the direction for further research is prospected.

Key words: pervaporation membrane technology; membrane bioreactor; fermentation; ethanol; cleaner production

发酵法生产的乙醇可以作为燃料, 燃料乙醇是一种清洁的生物能源。巴西是利用燃料乙醇替代石油技术最先进的国家之一, 美国也是燃料乙醇的生产大国^[1]。目前, 我国政府已开始大力推动燃料乙醇的研究工作, 在河南、吉林和黑龙江等省分别建有大型燃料乙醇生产基地, 并已投产。我国燃料乙醇的生产方法^[2]还比较落后, 生产成本低, 燃料乙醇生产企业要大量依靠政府补贴。因此, 要推广燃料乙醇的使用必须寻求低成本的生产工艺。将发酵法与膜分离技术^[3~7]中的渗透汽化膜技术^[8~10]相耦合生产燃料乙醇, 能克服传统发酵法效率低、

能耗高和污染严重等缺点, 达到高效、节能和环保的目的。

本文综述了发酵—渗透汽化膜技术应用于无水乙醇生产的研究现状、介绍了国内外的工业化应用情况和存在的问题, 展望了此工艺的应用前景。

[收稿日期] 2007-01-17; **[修订日期]** 2007-03-15。

[作者简介] 白玲 (1964-), 女, 山西省永和县人, 博士生, 副教授, 主要研究方向为废水处理 and 资源化。电话: 0791-6893715; 电邮: bailing716@yahoo.com.cn。

[通讯联系人] 万金保, 电话: 0791-2998100; 电邮: jbw an@ncu.edu.cn。

1 发酵-渗透汽化膜技术的研究进展

工业上采用发酵法生产无水乙醇的工艺主要分为 3 步: 第一步, 即原料经预处理和糖化后, 在发酵罐内利用微生物催化剂转化为低浓度乙醇; 第二步, 即采用蒸馏法将低浓度乙醇浓缩为约 95% (质量分数, 下同) 的乙醇; 第三步, 即将约 95% 的乙醇制成 99.5% 以上的无水乙醇。一般采用优先透醇渗透汽化膜在第一步与发酵相耦合; 采用优先透水渗透汽化膜在第三步制无水乙醇。

1.1 发酵-渗透汽化膜技术的优势

渗透汽化膜技术是一种新型的膜分离方法和清洁生产技术, 它不需要引入第三组分, 设备结构简单, 单级分离效率高, 无污染, 耗能低。发酵-渗透汽化膜技术与传统的间歇发酵、超滤-细胞循环发酵-发酵等工艺相比, 具有以下优点:

(1) 渗透汽化膜为致密膜, 其透过机理是溶解-扩散, 只要膜的性能优良并保证膜面附近有良好的对流传质, 就不会出现膜堵塞和膜污染问题, 能使膜长期稳定工作。

(2) 可从发酵液中原位分离乙醇, 使之维持在一个相对恒定的浓度, 使乙醇对酵母细胞的抑制作用保持低水平甚至消除, 从而维持反应器中适当的酵母细胞浓度和高生物活性, 实现高密度发酵和较高的原料糖转化率。

(3) 可直接冷凝分馏得到较高浓度的乙醇, 降低乙醇生产能耗。渗透汽化膜技术的能耗仅为传统蒸馏法的 $1/10 \sim 1/3$, 且无三废产生, 避免了环境污染, 同时可省去传统蒸馏法的废水处理工艺。

(4) 可实现连续发酵, 使反应器的容积显著减小, 以达到更大的生产规模, 并易于实现过程的自动化控制, 保证工艺稳定运行。

(5) 进料可采用高浓度的糖, 减少发酵过程的用水量^[11], 进一步降低能耗。

1.2 发酵-渗透汽化膜技术在工序前期的应用

发酵-渗透汽化膜技术的主要形式有: 半连续/连续细胞循环发酵-渗透汽化膜技术和半连续/连续细胞固定化发酵-渗透汽化膜技术。应根据生物催化剂发酵菌种的不同来选择是采用游离细胞还是固定化细胞发酵。目前, 国外常采用半连续/连续发酵的工艺生产乙醇, 国内主要采用间歇发酵工艺生产乙醇。采用半连续/连续发酵-渗透汽化膜技术生产乙醇还处在实验室研究阶段。

张卫等^[12]将自行设计的一组渗透汽化膜组件

与发酵过程相耦合, 并与间歇发酵工艺进行了比较, 发现技术中乙醇的体积产率及质量浓度都比间歇发酵工艺提高了 2 倍以上。但必须对渗透出来的乙醇蒸气进行低温浓缩, 且由于在进料侧老龄化细胞、无机盐和非挥发性产物的聚集所造成的膜污染, 使膜的渗透汽化性能下降。

B rien 等^[9]将连续发酵-渗透汽化膜技术与传统间歇发酵进行了比较, 认为从经济角度来讲, 前者还没有绝对优势, 但如果能提高渗透汽化膜的膜通量和选择性, 就能使其具有很强的竞争力。

钟月华等^[13, 14]利用新型硅橡胶平板复合膜构造乙醇连续发酵膜生物反应器, 研究发现, 细胞的旺盛代谢作用增进了膜的传质, 膜的总传质系数显著增大, 这期间膜通量和选择性都保持相对稳定。同时, 因硅橡胶膜有效地减轻了乙醇对细胞的抑制作用, 使连续发酵实验持续稳定长达 500 h 期间没有对膜进行任何清洗和更换。

伍勇等^[15, 16]用硅橡胶膜生物反应器进行连续发酵时, 发酵罐内的乙醇质量浓度保持在 56.2 g/L 以下, 乙醇的抑制效应减弱, 乙醇产率达 $3.83 \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{L})$, 远高于分批发酵的 $1.87 \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{L})$ 。通过硅橡胶膜的渗透汽化分离, 连续冷凝获得的乙醇溶液平均质量分数达 17.9%, 远高于发酵液中 3% 的乙醇质量分数, 实现了产品的分离与预浓缩, 有利于下游产品的处理, 降低能耗, 且无三废产生。

M a g o r z a t a 等^[17]采用固定化啤酒酵母细胞, 由乳糖半连续发酵生产乙醇, 在发酵过程中利用聚二甲基硅氧烷-聚丙烯腈渗透汽化膜连续移出乙醇, 用液氮作冷凝剂, 连续实验了 20 d 无膜污染发生, 实验结果表明, 发酵罐内的乙醇质量浓度稳定在约 45.6 g/L , 冷凝获得的乙醇平均质量分数为 15.6%。且聚二甲基硅氧烷-聚丙烯腈渗透汽化膜对乙醇具有高的选择性 (分离因子大于 8) 和很好的渗透性 (膜通量为 $2\ 600 \sim 3\ 500 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)。

1.3 发酵-渗透汽化膜技术的动力学模型

通过动力学模型可揭示膜分离工艺复杂的动力学特征, 并通过优化发酵工艺操作参数, 考察了获得最大的原料转化率、乙醇产率的实验条件, 同时优化膜面积的大小。目前已建立了部分半连续/连续发酵-渗透汽化膜技术的动力学模型, 并由开始的三维模型发展到现在的五维模型。

汤斌等^[18]采用无机硅沸石膜生物反应器进行乙醇连续发酵-渗透汽化膜技术的研究, 并提出了反应动力学模型。伍勇等^[16]采用酿酒活性干酵母

发酵生产乙醇,建立了细胞循环硅橡胶膜生物反应器连续发酵动力学的三维数学模型,反映了膜生物反应器内基质、产物和细胞质量的动态变化规律,该动力学模型对反应器内的细胞浓度和乙醇浓度的预测较准确,而由于误差积累的原因对葡萄糖浓度的预测不够理想。

Parag等^[19,20]采用 *Zymomonas mobilis* 为发酵微生物,在一体式膜生物反应器中建立了由发酵液中的细胞浓度、乙醇浓度、葡萄糖浓度和内部主要化合物浓度组成的四维连续发酵-渗透汽化膜技术的动力学模型,通过优化进料浓度、发酵液稀释率、渗透汽化膜面积和细胞循环比等参数,可获得最高的原料转化率和乙醇产率,采用细胞循环有利于渗透汽化膜性能的稳定,采用选择性渗透汽化膜可快速而连续地将发酵过程中产生的乙醇在线移出,消除了乙醇的抑制效应。

Andrés等^[21]采用 *Zymomonas mobilis* 为发酵微生物,建立了由发酵液中的细胞浓度、乙醇浓度、葡萄糖浓度、内部主要化合物浓度和乙醇在膜侧的浓度组成的五维连续发酵-渗透汽化膜技术的动力学模型,使原料转化率、乙醇产率达最高值。

1.4 发酵-渗透汽化膜技术的经济性

发酵-渗透汽化膜技术在发酵时间、乙醇产率等方面优于传统的分批发酵,但增加了膜生物反应器、循环装置、真空装置等的费用和运行成本,基于经济性的角度考虑,并非所有的连续膜生物反应器都能取代分批发酵而降低成本。但工艺设计时,只要在产品规格、能耗和材料费用之间寻找平衡,总的发展趋势还是更经济、高效的。

Luccio等^[22]对发酵-渗透汽化膜技术进行了经济性分析,用酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*, ATCC36859)对葡萄糖和果糖进行发酵,膜通量为 $50 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,乙醇产量达 $6000 \text{ m}^3/\text{a}$,按投资回报率为 17% 进行核算,如果渗透汽化膜成本低于 500 美元/ m^2 ,新建发酵-渗透汽化膜耦合连续发酵装置就能赢利;而将已有的分批发酵装置改造为发酵-渗透汽化膜耦合连续发酵装置时,只要渗透汽化膜成本低于 800 美元/ m^2 就能赢利。Brien^[23] 等根据实验室中 200 h 连续发酵的数据对发酵-渗透汽化膜连续生物反应器进行了经济性分析,当膜通量为 $150 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、分离因子为 10.3、膜成本为 200 美元/ m^2 时,对于 $189250 \text{ m}^3/\text{a}$ 的乙醇生产规模,发酵-渗透汽化膜技术的乙醇成本略高于传统的分批发酵工艺。只要膜通量或分离因子稍微提

高,发酵-渗透汽化膜技术的经济性就会优于传统的分批发酵工艺。

2 渗透汽化膜技术在无水乙醇工业化生产中的应用

国内外对燃料乙醇的工业化应用研究大都集中在将工序末期的约 95% 的乙醇制成 99.5% 以上的无水乙醇^[24,25]。Tusel等^[26]的研究表明,采用从发酵液制备无水乙醇的精馏-渗透汽化膜技术,将 94% 的乙醇制成 99.85% 的无水乙醇时,投资成本和操作费用比恒沸精馏法(苯为恒沸剂)分别节约 28% 和 40%。

早在 20 世纪 70 年代末,德国 GFT 公司就开发出了优先透水的聚乙烯醇-聚丙烯腈复合膜(GFT 膜),使渗透汽化膜的应用实现了工业化。1982 年 GFT 公司在巴西建立了第一套乙醇脱水制无水乙醇的小型工业装置,在随后的几年中 GFT 公司在西欧和美国建立了二十多套规模更大的生产装置(乙醇产量达 $1500 \sim 2000 \text{ L}/\text{d}$)。与此同时,Lurge 公司应用 GFT 膜和 Lurge 型板框式膜组件在德国建立了一套生产能力为 $6000 \sim 12000 \text{ L}/\text{d}$ 的乙醇脱水制无水乙醇的生产装置。1988 年,由 GFT 公司设计,在法国建成了当时世界上最大的渗透汽化膜工艺制无水乙醇的工业装置,其无水乙醇生产能力为 $150000 \text{ L}/\text{d}$ 原料为 94% 的乙醇水溶液,产品中水的质量浓度低于 $2 \text{ g}/\text{L}$ 。此工艺和传统的蒸馏法相比可节省投资 40%,而能耗仅为蒸馏法的 10%~70%。

我国渗透汽化膜分离过程的研究始于 20 世纪 80 年代中期,目前开展此项研究的单位主要有清华大学、浙江大学、中国科学院化学研究所、中国科学院长春应用化学研究所、复旦大学、天津大学等。1995 年浙江大学、衢州化工集团和杭州市水处理中心合作,建成了一套 $80 \text{ t}/\text{a}$ 无水乙醇中试装置,其能耗约为恒沸精馏工艺的 $1/3$ 。2005 年北京蓝景公司在辽宁省沈阳市东瑞科技有限公司建成一套 $5 \text{ kt}/\text{a}$ 渗透汽化膜无水乙醇生产装置,该工艺采用工业乙醇为原料,将乙醇中的水质量分数由 5% 降至 0.5% 以下,无水乙醇产品的成本低于传统工艺,具有较强的市场竞争力。

3 发酵-渗透汽化膜技术存在的问题和对策

3.1 存在的问题

优先透醇渗透汽化膜比优先透水渗透汽化膜的膜通量小,分离因子低,有时达不到工业化应用的要

求。发酵副产物(如无机盐离子)、死细胞、非挥发性代谢产物的累积不利于生物反应器的连续运行。虽然发酵-渗透汽化膜技术能够相互强化彼此的作用,但其机理还不十分清楚。连续发酵-渗透汽化膜技术的基质消耗、细胞生长、产品生成及膜传质动力学问题和数学模型的研究还很不完善,这些也是工程设计和操作分析中的难题。准确优化膜面积也是一个较难解决的问题。

3.2 采取的对策

选择国内外性能优良的膜和膜组件,构造优化的反应器工艺结构以改善流体力学性能,保证良好的对流传质等方法来预防膜污染;利用细胞循环或产生的 CO₂ 等来降低或消除膜污染;利用现代分析技术监测副产物和死细胞等对膜生物反应器运行情况的影响,及时降低和消除不利影响。

4 发酵-渗透汽化膜技术的研究方向

采用渗透汽化膜技术制无水乙醇是行之有效的高效、低能耗和环保的方法,在能源缺乏的今天显得意义更加重大,在我国应加强其工业化应用的研究,包括高性能渗透汽化复合膜的研制;反应器工艺结构的进一步研究,从结构设计上改善膜反应器的流体力学性能以保证良好的对流传质;构造新型膜反应器;强化冷凝装置效率以提高工艺的综合经济效益。

参 考 文 献

- 1 Yacobucci B D, Womach J. Fuel ethanol: background and public policy issues. Washington: The Library of Congress, 2002. 9~10
- 2 韩德奇,李伟,张冬捧等. 燃料乙醇的生产进展和应用探讨. 化工技术经济, 2002, 20(6): 9~15
- 3 杨斌,吕燕萍,谭字榴等. 乙醇连续发酵与膜分离耦合过程研究进展. 膜科学与技术, 1997, 17(1): 9~17
- 4 刘继泉,胡存,秦娟妮. 膜分离技术在无水乙醇生产中的应用. 酿酒, 2005, 32(3): 38~40
- 5 杨富国,方正,余世袁等. 膜分离技术在低聚木糖制备及发酵中的应用. 林产化学与工业, 2003, 22(1): 77~81
- 6 刘芳,沈宗耀. 发酵与分离技术结合的过程及其在乙醇生产中的应用. 化工进展, 1996, 17(6): 29~34
- 7 徐飞,李桂水,楼文君. 膜分离技术在发酵液提取浓缩中的应用. 过滤与分离, 2006, 16(2): 26~29
- 8 陈翠仙,韩宾兵,朗宁·威编著. 渗透汽化和蒸汽渗透. 北京:化学工业出版社, 2004. 2~5
- 9 Brien D J, Craig J C. Ethanol production in a continuous fermentation/membrane pervaporation system. Appl Microbiol Biotechnol, 1996, 44(6): 699~704
- 10 Ikegami T, Yanagishita H, Kitamoto D, et al. Production of highly concentrated ethanol in a coupled fermentation/pervaporation process using silicalite membranes. Biotechnol Bioeng, 1997, 11(12): 921~924
- 11 Naser S F, Fournier R L. A numerical evaluation of a hollow fiber extractive fermentor process for the production of ethanol. Biotechnol Bioengineer, 1988, 32: 628~638
- 12 张卫,虞星炬,袁权等. 发酵-完全细胞截留渗透汽化膜分离耦合过程. 膜科学与技术, 1997, 17(3): 42~47
- 13 钟月华,肖泽仪,黄卫星等. 硅橡胶膜生物反应器乙醇连续发酵传质动力学实验研究. 四川大学学报(工程科学版), 2003, 35(3): 49~53
- 14 钟月华. 新型硅橡胶膜生物反应器制造乙醇连续发酵动力学研究: [学位论文]. 成都:四川大学, 2003
- 15 伍勇,肖泽仪,黄卫星等. 酿酒酵母在硅橡胶膜生物反应器中连续发酵的生长动力学. 现代化工, 2004, 24(1): 34~39
- 16 伍勇. 细胞循环硅橡胶膜生物反应器连续发酵动力学模型研究: [学位论文]. 成都:四川大学, 2004
- 17 Magorzata Lewandowska, Wojciech Kujawski. Ethanol production from lactose in a fermentation/pervaporation system. J Food Engineer, 2007, 79(2): 430~437
- 18 汤斌,张庆庆. 膜型生物反应器发酵与分离耦合过程的动力学模型. 安徽机电学院学报, 1998, 13(4): 9~12
- 19 Parag G, Elnashaie S S E H. Bifurcation analysis of two continuous membrane fermentor configurations for producing ethanol. Chem Eng Sci, 2004, 59(15): 3235~3268
- 20 Andrés M B. Bifurcation, stabilization, ethanol productivity enhancement for a membrane fermentor. Mathematical and Computer Modelling, 2005, 41(4~5): 391~406
- 21 Andrés M B, Parag G, Elnashaie S S E H. Non-linear characteristics of a membrane fermentor for ethanol production and their implications. Nonlinear Analysis: Real World Applications, 2006, 7(3): 432~457
- 22 Luccia M D, Borges C P, Alves T L M. Economic analysis of ethanol and fructose production by selective fermentation coupled to pervaporation: effect of membrane costs on process economics. Desalination, 2002, 147(1~3): 161~166
- 23 Brien D J, Roth L H. Ethanol production by continuous fermentation-pervaporation: a preliminary economic analysis. J Membr Sci, 2000, 166: 105~111
- 24 姜忠义. 水中 VOCs 的渗透汽化分离技术研究进展. 化工环保, 2001, 21(4): 209~212
- 25 孙海翔,尹卓容. 渗透汽化及其在发酵工业中的应用. 山东轻工业学院学报, 2003, 17(1): 34~37
- 26 Tusel G, Bunschke H. Use of pervaporation systems in the chemical industry. Desalination, 1985, 53: 327~330

(编辑 祖国红)