

乙醇-水体系在马铃薯粉中的气相吸附性能研究

李清明^{1,2}, 谭兴和^{1,2}, 熊兴耀^{2,3}, 田开忠², 肖森文⁴, 唐艳红¹, 张艳艳¹

(1.湖南农业大学食品科技学院, 湖南 长沙 410128; 2.湖南省作物种质创新与资源利用重点实验室, 湖南 长沙 410128;
3.湖南农业大学园艺园林学院, 湖南 长沙 410128; 4.湖南龙山县金山实业有限责任公司, 湖南 龙山 416800)

摘要: 利用固定床对乙醇-水体系在马铃薯粉中的气相过程进行了研究, 研究了床层加热温度、床层高度、气速、进料浓度等不同条件下马铃薯粉的吸附透过曲线。结果表明, 在本固定床试验装置上, 马铃薯粉对水的吸附分离能力随粒径的增大而变小, 随着温度的升高而增大。吸附过程是自发进行的吸热反应, 适当降低床层温度有利于吸附过程。马铃薯粉具有良好的吸附性能, 可作为吸附剂制备无水乙醇。

关键词: 乙醇; 马铃薯粉; 水; 气相吸附

中图分类号: TS262.2; TS261.4; O647.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2009)10-0022-03

Investigation on the Vapor Absorption by Potato Powder in Ethanol-water System

LI Qing-ming^{1,2}, TAN Xing-he^{1,2}, XIONG Xing-yao^{2,3}, TIAN Kai-zhong²,
XIAO Sen-wen⁴, TANG Yan-hong¹ and ZHANG Yan-yan¹

(1.College of Food Science and Technology, Hu'nan Agricultural University, Changsha, Hu'nan 410128; 2. Key Lab for Crop Germplasm Innovation and Utilization of Hu'nan Province, Changsha, Hu'nan 410128; 3.College of Horticulture and Landscape, Hu'nan Agricultural University, Changsha, Hu'nan 410128; 4.Hu'nan Longshan Jinshan Industrial Co. Ltd, Longshan, Hu'nan 416800, China)

Abstract: The vapor absorption by potato powder in ethanol-water system was studied by use of fixed bed. The absorption passing curves of potato powder under different bed heating temperature, bed height, gas velocity, and inlet ethanol content etc. were investigated. The results indicated that the absorption capability of potato powder to water decreased with the increase of particle size and increased with temperature rise. The absorption process is a spontaneous endothermic reaction. Accordingly, adequate drop of bed temperature is helpful for the absorption. Potato powder could be used as the absorbent for the preparation of anhydrous ethanol because it has satisfactory absorption performance.

Key words: ethanol; potato powder; water; vapor absorption

采用生物质吸附剂^[1-3]或分子筛^[4-5]对乙醇溶液进行吸附分离, 都能得到高浓度的乙醇。Hassaballah 使用玉米淀粉对高浓度的乙醇蒸汽进行吸附, 得到无水乙醇^[6-7]。淀粉、纤维素等生物质对水均有一定的选择吸附性, Muh-taseb 等^[8]对马铃薯淀粉、高直链淀粉和高支链淀粉在 30℃、45℃、60℃等温度下吸附和解吸等温线进行了测定, 认为淀粉质吸附剂的吸附等温线属于第一类类型的吸附曲线。这一类吸附的特点: 当吸附分压很低时, 吸附剂的吸附量仍然可以维持在一个较高的水平上, 从而保证了痕量水分的脱除, 这也是淀粉质吸附法制备燃料乙醇的基础。研究表明, 玉米^[7,9]、马铃薯淀粉^[10]、稻谷粉^[11]、木薯粉^[12-13]等淀粉质生物质均有较好的吸附作用, 在空气干燥、气体精制和乙醇脱水等方面均有较大的应用前景。

淀粉质吸附剂可以用于脱除乙醇中的微量水分得到高浓度的无水乙醇, 在较高乙醇浓度下, 采用淀粉质吸附

工艺可大幅度降低能耗。目前, 研究较多的淀粉质吸附剂以玉米为主, 而以马铃薯为原料并作为吸附剂吸附脱水生产燃料乙醇的研究则未见报道。本研究对马铃薯粉作为吸附剂制备无水乙醇的工艺进行了研究。

1 材料与方法

1.1 原料

马铃薯品种为西洋。将马铃薯切片晒干, 粉碎并分级为 20 目、20~40 目、40~60 目、60~80 目 4 种粒径, 然后在 105℃下热风干燥 8 h, 置于干燥器备用。

1.2 仪器设备

气相色谱仪, GC122, 上海分析仪器有限公司; 恒温循环油浴, HY-4T 型, 长沙索拓仪器设备有限公司; 蠕动泵, HL-2B 型, 上海沪西分析仪器有限公司; 电子天平, BS224S 型, 赛多利斯公司; 自动水分测定仪, ZSD-2J, 上

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2007BAD41B03)。

收稿日期: 2009-07-27

作者简介: 李清明(1973-), 男, 汉族, 博士生。

通讯作者: 谭兴和(1959-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事农产品深加工及生物能源研究, E-mail: xinghetan@163.com。

海安亭电子仪器厂; 数显恒温电热套, DZTW-1000, 北京永光明医疗仪器厂; 空气泵, SGK-2LB, 北京东方精华苑科技有限公司。

1.3 试验设计

固定床吸附塔由不锈钢制成(见图1), 外加油浴加热夹套, 塔内径为 30 mm, 有效装填高度为 600 mm, 塔釜为 1 L 三口圆底烧瓶, 由数显恒温电热套加热, 产生乙醇-水蒸汽, 气流通过调节电热套温度控制, 通过吸附床层吸附, 在塔顶经冷凝得到乙醇产品。测定不同粒度吸附剂的吸附穿透曲线和生产能力。

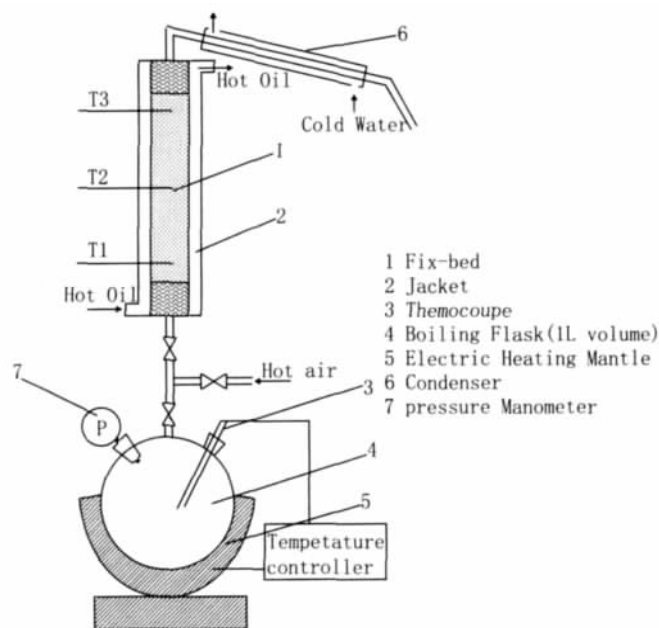


图1 固定床恒温吸附装置

1.4 乙醇含水量的测定

采用卡尔费休滴定法^[14]。

2 结果与分析

2.1 吸附床层不同位置的温度曲线

在进料浓度 94.5 %vol、床层加热温度 90 °C、床层高度 500 mm 条件下测定 T_1 、 T_2 、 T_3 3 处的温度, 结果见图 2。

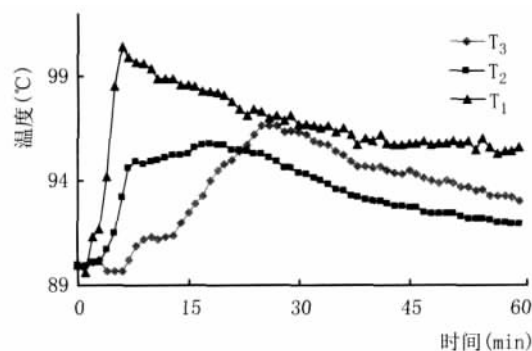


图2 床层高度的温度变化

从图 2 可知, T_1 、 T_2 、 T_3 均为先升高后降低的变化趋

势, T_1 、 T_2 、 T_3 依次达到最大值, 床层温度的升高说明该吸附过程为放热过程。

2.2 不同流速下的透过曲线

透过曲线是指一定时间内流出时间 (或流出流体体积) 与流出流体的质量百分比 (或流体浓度) 之间的关系曲线, 透过曲线可以反映床层中吸附剂负荷的变化。图 3 是在进料浓度为 94.5 %vol、床层加热温度 90 °C、马铃薯粉粒度 40~60 目、床层高度 500 mm, 进料流量分别为 1.65 g/min、2.10 g/min 和 4.00 g/min 时的透过曲线。

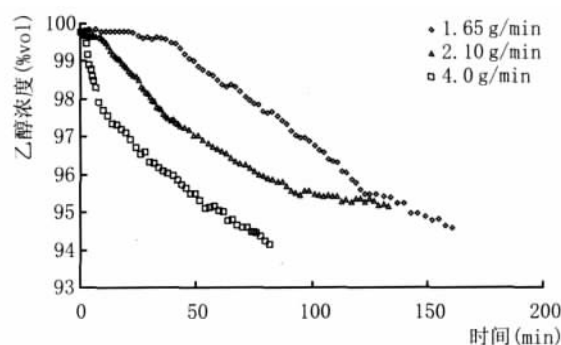


图3 不同流量下流量透过曲线

由图 3 可知, 流量对马铃薯粉的吸附性能有较大影响, 流量越小, 床层停留时间长, 传质区变短, 吸附质与马铃薯粉接触的时间增加, 生产出合格产品的平台区也就越长, 单位吸附剂累计所得产品越多, 吸附效果越好。但是过低的气速也会造成生产效率降低, 不利于大规模的工业应用, 而气速过大时, 吸附传质区变长, 吸附剂的使用效率降低, 生产能力下降。在实际生产中, 应综合考虑生产能力、吸附剂内外扩散阻力等因素的影响。在本试验条件下采用 2.10 g/min 的气速较为合理。

2.3 不同温度下的透过曲线

测定吸附剂粒径为 40~60 目、原料乙醇进料浓度为 94.5 %vol、气速 2.1 g/min, 床层高度 500 mm、床层加热温度分别为 86 °C、90 °C、94 °C 和 98 °C 条件下的透过曲线, 结果见图 4。

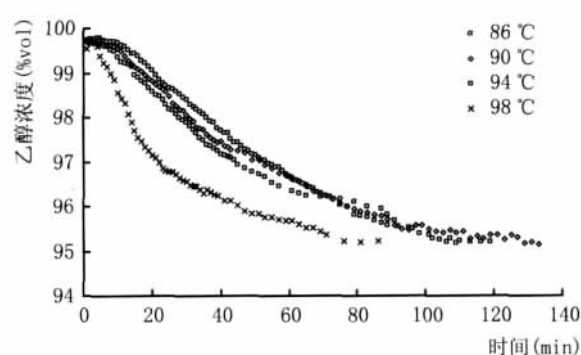


图4 床层加热温度对马铃薯粉穿透曲线的影响

设定穿透点浓度为 99.5 %vol。94.5 %vol 乙醇 / 水蒸汽在 86 °C、90 °C、94 °C 和 98 °C 下吸附穿透时间分别为

13 min、11 min、8 min 和 4 min, 99.5 %vol 浓度以上乙醇生产能力分别为 0.142 g/g、0.123 g/g、0.108 g/g 和 0.054 g/g 吸附剂。由此可见, 吸附温度低时, 吸附平台区较长, 总的吸附量大, 因而生产能力增大。在床层温度较高时, 吸附剂的吸附活化能增加, 吸附质不容易被吸附, 平衡吸附量降低。因此, 在温度高于露点温度的前提下, 适当降低床层加热温度, 能提高单位吸附剂的吸附量。

2.4 不同粒度马铃薯粉的吸附透过曲线

测定床层加热温度为 90 ℃、原料乙醇进料浓度为 94.5 %vol、气速为 2.1 g/min、床层高度 500 mm、吸附剂粒径分别为 20 目、20~40 目、40~60 目、60~80 目条件下的透过曲线, 结果见图 5。

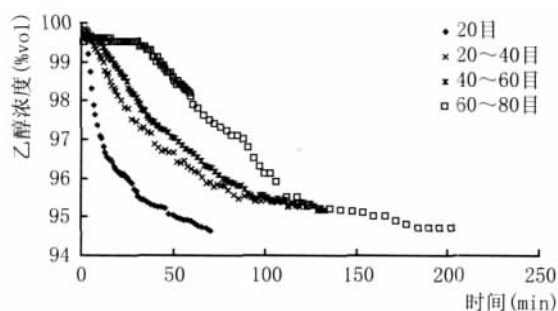


图 5 不同粒径马铃薯粉吸附剂穿透曲线

由图 5 可知, 吸附剂颗粒越大, 得到 99.5 %vol 以上合格浓度产品的时间愈短, 得到的合格产品也越少。其原因可能是颗粒越大, 其比表面积变小, 与吸附质接触面积相应变小, 生成合格产品的平台区变短, 吸附能力降低, 而粒径小的吸附剂能增大吸附剂的单位比表面积, 因而吸附能力较强。但是粒径小的吸附剂颗粒之间的空隙较小, 增大了床层压降, 从而增加了吸附过程的动力能耗。综合考虑认为, 采用 40 目粒径的马铃薯粉作为吸附剂更有利于吸附操作的进行。

2.5 不同床层高度马铃薯粉的透过曲线

测定床层加热温度为 90 ℃、原料乙醇进料浓度为 94.5 %vol、气速为 2.1 g/min、吸附剂粒径 40~60 目和床层高度分别为 320 mm、400 mm 和 500 mm 条件下的透过曲线, 结果见图 6。

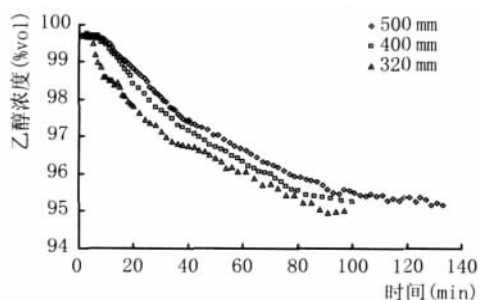


图 6 不同床层高度时穿透曲线

由图 6 可看出, 床层高度增加, 透过平台区加长。经

测定, 床层高度为 320 mm、400 mm 和 500 mm 时对应的生产能力分别为 0.106 g/g、0.111 g/g 和 0.123 g/g 吸附剂, 随床层高度的增加, 床层利用率增加, 能提高单位质量吸附剂的吸附能力。但随着床层高度的增加, 床层阻力也相应增加。

2.6 不同进料浓度马铃薯粉的透过曲线

测定床层加热温度 90 ℃, 吸附剂粒径 40~60 目和床层高度 500 mm, 原料乙醇进料浓度分别为 60 %vol、70 %vol、90 %vol 和 94.5 %vol 条件下的透过曲线, 结果见图 7。

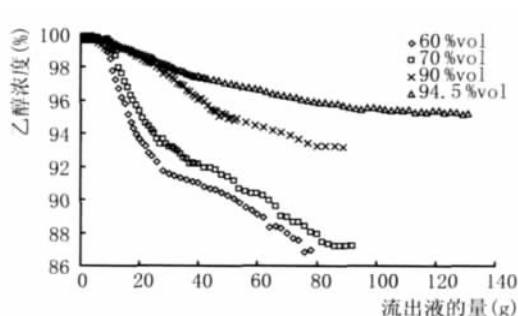


图 7 不同进料浓度时间穿透曲线

由图 7 可知, 进料浓度越高, 平台区越长, 床层吸附穿透时间越长, 得到的 99.5 %vol 以上的乙醇越多。因此, 在生产中通过精馏得到共沸点附近浓度的乙醇, 再通过气相吸附制备无水乙醇。

3 结论

3.1 乙醇-水溶液在马铃薯粉中的穿透曲线受到床层加热温度、吸附剂粒度、流速、进料浓度等因素的影响。在本固定床试验装置上, 马铃薯粉对水的吸附分离能力随粒径的增大而变小, 随着温度的升高而增大; 在操作温度为 86 ℃、吸附剂粒径为 40~60 目、原料乙醇进料浓度为 94.5 %vol 和气速为 2.1 g/min 左右条件下, 生产能力可达 0.142 g/g。

3.2 吸附过程是自发进行的吸热反应, 适当降低床层加热温度有利于吸附过程的进行, 马铃薯粉具有良好的吸附性能, 可作为吸附剂制备无水乙醇。我国马铃薯种植面积大, 原料易得, 价格便宜, 马铃薯粉作为吸附剂, 失效后仍作为发酵原料, 提高了以薯类为原料生产乙醇的经济性。此外, 马铃薯吸附剂的制备无需特殊工艺, 能耗低、无污染, 具有良好的工业应用前景。

参考文献:

- [1] Hua-Jiang Huang, Shri Ramaswamy, U.W. Tschirmer, et al. A review of separation technologies in current and future biorefineries[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62: 1-21.
- [2] KE Beery, Ladisch M R. Adsorption of water from liquid-phase

(下转第 28 页)

3 讨论

3.1 荔枝酒的香气复杂,有几十甚至上百种物质参与香气的构成,它们一部分属于原料荔枝中固有的挥发性香气物质,一部分是发酵过程中由于酵母的代谢活动而产生的^[5],因此菌种的性能直接影响到酒的风格和质量。现代果酒工业为保证发酵安全及品质稳定趋向于使用商业化纯种酿酒酵母发酵,但这样会使酿造的果酒存在着风味过于平淡的缺陷^[6],因此,近年来果酒酵母的选育已不局限于酿酒酵母属,而扩展到水果上存在的一些非酿酒酵母属酵母的选育。一些研究表明^[7-8],非酿酒酵母属的部分酵母会对果酒的总体风味产生积极的影响,因为它们能生成较多的芳香物质和特殊的风味成分,使酒的风味特征明显改善。产香酵母在美国和澳大利亚正越来越多的用于葡萄酒的生产,其在一定程度上弥补了采用单一酿酒酵母造成的酒味平淡的缺陷,而且不同产香酵母的风味特征各不相同,也使生产的葡萄酒具有特定的风味^[9]。

3.2 低醇荔枝酒除了需要具备良好的风味及口感外,低酒度也是它的一个重要特征。本论文研究了 6 株产香酵母和 2 种酿酒酵母的酿造特性及其对荔枝酒感官品质的影响,结果表明,不同酵母发酵的荔枝酒感官品质有较大差异;产香酵母比酿酒酵母代谢更多的酯类物质和较少的乙醇,适合低醇荔枝酒的酿造。但其对 SO₂ 敏感,需在

发酵前进行耐 SO₂ 驯化培养。在所筛选的 6 株产香酵母中,异常汉逊酵母(*Hansenula anomala*)Y4 表现出产乙醇较低、发酵荔枝酒感官特性较好的突出特点,可用于酿造低醇荔枝酒。

参考文献:

- [1] 谭余良,杨幼慧. 无醇及低醇发酵果汁研究进展[J]. 中国酿造, 2006, (5): 1-3.
- [2] GB/15038—2005. 葡萄酒、果酒通用分析方法[S].
- [3] GB/T 10345.5—89. 白酒中总酯的试验方法[S].
- [4] 大连轻工业学院,等. 食品分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994.
- [5] Schreier P. Flavour composition of wines: a review[J]. Critical Review in Food Science and Nutrition, 1979, (12): 59-111.
- [6] Romano P, Monteleone E, Paraggio M, et al. A methodological approach for the selection of *Saccharomyces cerevisiae* wine strains[J]. Food Technology and Biotechnology, 1998, 36(1): 69-74.
- [7] Romano P, Sui G, Domizio P, et al. Secondary products formation as a tool for discriminating non-Saccharomyces wine strains[J]. Antonie van Leeuwenhoek, 1997, (71): 239-242.
- [8] Romano P, Fiore C, Paraggio M, et al. Function of yeast species and strains in wine flavour[J]. International Journal of Food Microbiology, 2003, 86(2): 169-180.
- [9] Rainieri S, Pretorius I S. Selection and improvement of wine yeasts[J]. Ann Microbiology, 2000, 50(1): 15-31.

(上接第 24 页)

- ethanol-Water mixtures at room temperature using starch-based adsorbents[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2001, 40 (9): 2112-2115.
- [3] Michael R. Ladisch, Marclo Voloch, Juan Hong, et al. Cornmeal adsorber for dehydrating ethanol vapors I[J]. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1984, 23: 437-443.
- [4] Krzysztof Kupiec, Jan Rakoczy, Lukasz Zielinski, et al. Adsorption-desorption cycles for the separation of vapour phase ethanol/water mixture[J]. Adsorption Science & Technology, 2008, 26(3): 209-223.
- [5] P. Pruksathorn, T. Vitidsant. Production of pure ethanol from azeotropic solution by pressure swing adsorption[J]. American J. of Engineering and Applied Sciences 2009, 2 (1): 1-7.
- [6] A. A. Hassaballah, J. H. Hills. Drying of ethanol vapors by adsorption on corn meal[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1990, 35(6): 598-608.
- [7] Xien Hu, weiguo xie. Fixed-bed adsorption and fluidized-bed regeneration for breaking the azeotrope of ethanol and water[J]. Separation Science and Technology, 2001, 36(1): 125-136.
- [8] A.H. Al-Muhtaseb, W.A.M. McMinn, T.R.A. Magee. Water sorption isotherms of starch powders Part 1: mathematical description of experimental data [J]. Journal of Food Engineering 2004, (61): 297-307.
- [9] H. Chang, X.-G. Yuan, H. Tian, et al. Experimental study on the adsorption of water and ethanol by cornmeal for ethanol dehydration[J]. Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45: 3916-3921.
- [10] V Rebar, ER Fischbach, D Apostolopoulos, et al. Thermodynamics of water and ethanol adsorption on four starches as model biomass separation systems [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1984, 26: 513-517.
- [11] 常华, 袁希钢, 曾爱武. 用于乙醇脱水的生物质吸附性能[J]. 化工学报, 2004, 55(2): 309-312.
- [12] 张琳叶, 陈砾, 王红林, 等. 木薯吸附剂制取无水乙醇可行性研究[J]. 酿酒科技, 2008, (4): 21-24.
- [13] 李沫林, 陈砾, 严宗诚, 等. 木薯吸附剂固定床吸附法生产无水乙醇[J]. 酿酒科技, 2008, (6): 81-84.
- [14] GB18350—2001, 变性燃料乙醇[S].