

渗透汽化技术在乙醇生产中的应用

陈龙祥, 由 涛, 张庆文, 洪厚胜

(南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要: 渗透汽化技术是一种新型的膜分离技术和清洁生产技术, 在发酵工业中具有广阔的应用前景。简单介绍了各种乙醇发酵工艺及其存在的问题。综述了渗透汽化在乙醇生产中的应用, 包括乙醇连续发酵、无水乙醇制取、改善白酒风味、低醇和无醇饮料酒生产 4 个方面。指出了渗透汽化技术在应用过程中存在的问题和未来研究的方向。

关键词: 渗透汽化; 乙醇; 发酵; 膜; 无水乙醇

中图分类号: TQ028.8 ; TS262.2 ; TS261.4 ; TQ920 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2009)03-0091-04

Application of Pervaporation in Ethanol Production

CHEN Long-xiang, YOU Tao, ZHANG Qing-wen and HONG Hou-sheng

(State Key Lab of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

Abstract: Being a new membrane separation technique and a new clean production technique, pervaporation has wide application foreground in fermentation industry. In this paper, various ethanol fermentation techniques and the existing problems were introduced briefly. The application of pervaporation in ethanol production in four aspects including ethanol production with continuous fermentation, anhydrous ethanol production, improvement of liquor flavor, low-alcohol and alcohol-free beverage wine production were summarized. The existing problems and the research direction of pervaporation technique were also put forward.

Key words: pervaporation; ethanol; fermentation; membrane; anhydrous ethanol

乙醇不仅是一种饮料, 而且还是一种绿色燃料, 从某种意义上说, 更是一种战略物资。世界上乙醇的应用比例为: 燃料 66%, 食用 14%, 工业溶剂 11%, 化工 9%^[1]。发酵法制乙醇有悠久的历史, 但传统工艺生产效率低、能耗高, 从而造成成本过高。为了降低发酵法生产乙醇的成本, 各国学者进行了大量的研究, 提出了许多新的方法和工艺。

渗透汽化(Pervaporation, 简称 PV) 是在液体混合物中组分蒸汽压差推动下, 利用组分通过膜的溶解与扩散速率的不同来实现分离的过程。渗透汽化作为一种新兴膜分离技术, 由于具有相变质量小、效率高、能耗低、设备简单、工艺放大效应小等优点, 逐渐在化学工业、石油化工、食品工业、制药工业和环境保护中得到应用, 尤其在酒类生产、醇类脱水和化学药剂、食品中成分分析、酯水体系分离等领域发挥着重大的作用。

1 乙醇发酵工艺

1.1 发酵工艺

传统的发酵工艺包括原料预处理、高温蒸煮、糖化、发酵、蒸馏等工序。乙醇发酵时, 存在着产物抑制现象, 即乙醇发酵过程中乙醇质量浓度累积超过 50~80 g/L 就

会抑制酵母细胞生长, 随着乙醇浓度的升高, 抑制作用加强, 当乙醇体积分数增加到 12% 时, 酵母就基本失去了活性^[1]。这一原因限制了发酵原料液中含糖量的提高和发酵液中乙醇浓度的提高, 大大降低反应的产率。所以传统的乙醇生产方式大多采用间歇式操作, 当酒母受到产物抑制停止发酵时, 进行后续操作。间歇发酵操作简单, 易于管理, 缺点是需要较大的酒母量, 生产率低, 设备庞大, 产品质量不稳定。因此, 要提高产品性能, 必须使发酵过程连续化, 应用有足够选择性的分离技术, 使发酵过程中的抑制性产物乙醇及时脱除, 才能加快反应的进程, 提高乙醇的生产效率^[2]。

此外, 还有一些乙醇发酵的新技术, 包括真空发酵法、固定化细胞发酵法、絮凝技术发酵法、萃取发酵法、气提发酵法以及离心分离酵母循环发酵法等, 表 1 是几种发酵技术的优缺点对比^[3~5]。

从表 1 可以看出, 这些发酵技术在大规模的工业化生产中都存在技术上的困难, 还难以实现经济规模的生产, 因此迫切需要改良发酵工艺, 高效率工业发酵生产还有很长的路要走。

1.2 原材料

基金项目: 国家 973 项目(2007CB714305)资助。

收稿日期: 2008-11-21

作者简介: 陈龙祥(1984-), 男, 山东省胶南市人, 硕士, 主要从事渗透汽化分离膜的研究。

表 1 各种乙醇发酵技术的优缺点对比

方法	优点	缺点
真空发酵	生产效率高, 达到 82 g/L · h	需不断移出 CO ₂ , 保持低压, 并通入 O ₂ , 保持酵母的活性。维持此系统很困难, 能耗很高
固定化发酵	生产率比间歇发酵提高约 5 倍	载体固定化细胞的传递性能差, 整体的活性较低, 还存在细胞退化问题, 大规模的制备过程容易出现染菌现象
萃取发酵	酒精原位萃取分离, 生产能力达到 48 g/L · h	需要不断地消耗萃取剂
气提发酵	发酵产生的乙醇被 CO ₂ 带走, 减少甚至消除了乙醇对酵母的抑制, 使细胞活性增强, 提高了乙醇发酵产率, 由于细胞活性增强又促进细胞密度增加, 提高了乙醇体积产率, 促进底物的充分利用	气体压缩机需要消耗较高的能量
絮凝技术	酵母浓度高达 10 ⁹ /mL, 乙醇生产率可达 30 g/L · h	稀释率受酵母絮凝沉降速率的限制
离心分离酵母	酵母可循环使用, 提高了酵母利用率	细胞密度较低, 固液相密度差较小时通过离心分离得不到高浓度酵母, 设备技术要求高、费用大
双环流厌氧反应器	发酵醪液的湍动得到强化, 防止了醪液中固形物的沉淀, 加速了营养成分的扩散, 促进了酵母的繁殖; 促进了底物的水解, 提高了淀粉利用率和单位原料的出酒率; 提高了传热效率, 降低了高温增酸幅度, 减轻了对糖化酶的抑制作用。	提前了酵母进入衰亡期的时间, 加大了能耗
膜分离	常温操作, 能耗低, 效率高, 设备简单	膜污染是影响工业广泛应用的原因, 另外高性能膜的成本也较高

乙醇发酵的原料来源也十分广泛, 主要包括: 谷物、糖蜜、果汁、葡萄糖、纤维素和其他原料。其中 60 % 为甘蔗或甜菜(糖汁或糖蜜)原料, 33 % 为以玉米为主的谷物原料^[6]。通过微生物发酵生产乙醇的可用原料可分为粮食及果品类和纤维素类。

粮食及果品类包括: 玉米、木薯、稻谷、菊芋、甘蔗、高粱、黄姜、木糖、蜂蜜、小麦、大麦、压榨产品、蔗糖、转化糖、糖蜜、甜菜、葡萄糖、乳浆、菜花、土豆、葡萄、桑葚、香蕉、苹果、桔子、桃子、梨和猕猴桃。

纤维素: 麦秆、木质纤维素、玉米秸秆、荔枝核、木屑、废纸、森林残留物、农业残留物、固体废物、产品废物。

虽然可用于微生物发酵生产乙醇的原材料很多, 但大多数原料为可供人及动物食用的粮食。在当代世界人口相当密集的时代, 粮食供应是一个重要问题, 以粮食作为原料生产乙醇会受到很大的限制。因此, 无论从能源还是环境角度考虑, 从植物纤维素等再生资源中制取无水乙醇具有重要意义。

1.3 存在问题

我国以淀粉质原料发酵生产乙醇已经有 100 多年的历史, 但仍然有必须解决的问题, 其主要包括 3 个方面: 生产乙醇的原料问题; 生产所排放的残液对环境的污染问题; 生产成本偏高的问题。

2 PV 技术在乙醇生产中的应用

渗透汽化技术在乙醇生产中的应用主要包括几个方面: ①乙醇的连续发酵; ②生产无水乙醇; ③低醇或者无醇饮料酒的生产; ④改善白酒风味; ⑤发酵废水处理。

2.1 连续发酵

渗透汽化与发酵过程耦合的膜生物反应器工作原理见图 1 所示, 发酵液连续通过渗透汽化装置使产物及时

分离出去, 而发酵残液和微生物细胞返回发酵罐中继续培养基循环连续发酵, 由于生成的产物乙醇通过膜组件的渗透汽化作用被原位分离出发酵液, 产物抑制效应得到有效缓解甚至消除, 从而使发酵过程能够长期连续进行。

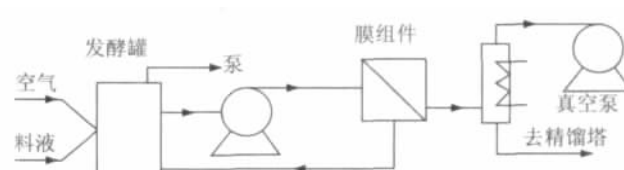


图 1 渗透汽化与乙醇发酵的耦合工艺

Magorzata 等^[7]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。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 2600~3500 g/m² · h)。

钟月华等^[8]利用新型硅橡胶平板复合膜构造的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强了膜的传质, 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^[9]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 3.8 g/h · L, 远高于分批发酵的 1.87 g/h · L。通过硅橡胶膜的渗透汽化分离并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。

姜泉等^[10]用硅橡胶膜生物反应器(SMBR)实验研究了连续发酵-渗透汽化的耦合性能。发酵过程由于产物抑制作用, 在乙醇质量浓度达到 73 g/L 时趋于停滞, 而耦合渗透汽化膜后, 发酵罐内的乙醇质量浓度降低并维持在 40 g/L, 使发酵可以连续稳定地进行。在 SMBR 运行达到稳态后, 乙醇的体积产率为 4.02 g/L·h。发酵液中乙醇质量浓度维持在 20~63 g/L, 聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜的总渗透通量为 1220~800 g/m²·h, 分离因子为 5~9.2。与传统发酵和分离相同进料质量分数的乙醇溶液相比, 乙醇发酵和渗透汽化在硅橡胶膜生物反应器中能相互耦合并得到强化。与较小规模耦合系统(发酵体积 1 L 和 2 L)比较, 稳定性良好。

丁文武等^[11]用硅橡胶膜渗透汽化分离与酵母细胞固定床耦合构成的连续发酵系统进行乙醇发酵实验。发酵操作连续进行了 378.5 h, 发酵液内的乙醇质量浓度最高达到了 70 g/L, 启动 PDMS 膜分离后, 降低并维持在 50 g/L 左右; 实验得到固定化颗粒和发酵液内的最高细胞浓度分别为 1.76×10^{10} 个/g 和 9.8×10^8 个/mL; 乙醇体积产率 3.67 g/L·h, 为游离连续发酵的 2.1 倍, 葡萄糖消耗速率 11.05 g/L·h, 为游离连续发酵的 2.5 倍; 膜总通量 400~690 g/m²·h, 乙醇通量为 80~190 g/m²·h, 分离因子为 2.5~7.2, 下游产品的平均质量浓度为 191.57 g/L。

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汽进行低温浓缩, 且老龄化细胞、无机盐和非挥发性产物在进料侧聚集, 造成膜的污染, 使膜的渗透汽化性能下降。

Brien 等^[13~14]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。

2.2 无水乙醇生产

燃料乙醇主要作为汽车燃料使用, 是一种新型绿色清洁型燃料。在这种燃料中, 乙醇既是一种能源, 又是一种良好的汽油增氧剂和高辛烷值调和组分, 用以代替四己基铅和甲基叔丁基醚(MTBE)。乙醇作为一种新兴、无污染、可再生清洁能源, 具有良好的发展前景^[15]。图 2 是美国 MTR 公司采用连续发酵-渗透汽化-精馏耦合工艺生产燃料乙醇的流程示意图^[16]。

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约 95 % 的乙醇通过透水的 PV 膜制成 99.5 % 以上的无水乙醇^[17~18]。Tusel 等^[19]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

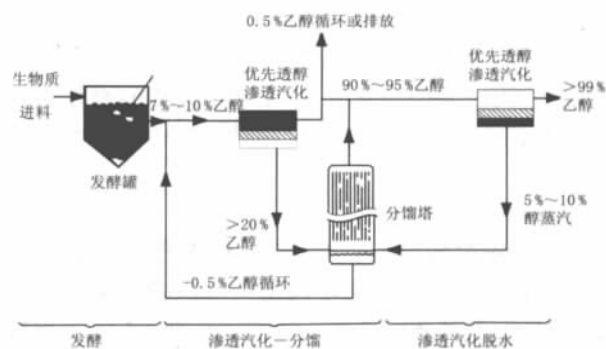


图2 连续发酵-渗透汽化-精馏耦合工艺生产燃料乙醇的流程示意图

恒沸精馏法(苯为恒沸剂)分别节约 28 % 和 40 %。2005 年 9 月, 渗透汽化膜法无水乙醇生产系统在东药集团东瑞科技有限公司开车成功, 年处理工业酒精 5000 t^[20]。

2.3 低醇或无醇饮料酒的生产

原汁发酵的低浓度酒精饮料主要包括啤酒和果酒, 在整个饮料市场中占有很大份额。普通原麦汁发酵生产的啤酒中酒精质量分数在 3 %~5 %, 原葡萄汁发酵生产的葡萄酒中酒精质量分数在 9 %~10 %。大量酒精的存在, 使人们无法尽情享受。无醇啤酒把啤酒中除了酒精以外的成分全部保留下来, 具有和啤酒一样的色、香、味, 但酒精含量低于 0.5 % (体积分数), 营养丰富, 口感也好, 因此深受阿拉伯人和欧美地区居民的喜爱。无醇啤酒的好处很多, 和酒相比, 它没有酒精对人体健康造成的不良影响; 和普通的碳酸饮料相比, 它具有更高的营养价值, 含有人体所需的 18 种必需的氨基酸和多种微量元素, 低热量, 助消化。因此, 无醇啤酒可以满足现代人追求健康生活方式的需要, 几乎不摄入酒精, 因此可随时当饮料享用, 甚至司机也可以饮用而不会影响驾车。由于无醇啤酒符合健康消费趋势的需求, 因而其发展很快。最早是由瑞士推出的无醇啤酒, 在美、德、丹麦、英、日等国也相继生产, 年增长率在 30 % 以上, 其消费量已占啤酒总销售量的 20 % 左右。2002 年我国的燕京啤酒集团公司也引进了德国施密特公司的技术和设备, 已生产出燕京无醇啤酒投放市场。无醇啤酒常用的脱醇方法有 2 种: 一种是用先进的膜分离方法; 另一种是采用热处理方法^[16]。近几年出现的渗透汽化技术以其独特的优势可以在无醇酒类的生产中大有作为。

谭淑娟等^[21]用自制的硅橡胶复合膜对传统黄酒进行了渗透汽化脱醇研究, 结果表明, 当乙醇的体积分数从 25.1 % 降到 6.5 % 时, 黄酒中的乙醛、甲醇、乙酸乙酯和高级醇类的含量显著降低, 乳酸乙酯的含量基本保持不变, 而乙酸和苯乙醇的含量则增加了 3~4 倍。低醇黄酒的风味和口感与传统黄酒有较明显的差别, 形成独特的风格, 但总体上保持了传统黄酒的典型性。硅橡胶复合膜的平均总渗透通量为 1500 g/m²·h, 对乙醇的平均分离因子为

7.4; 南京大学分离工程研究中心已经开发了低醇/无醇酒生产技术, 在国内首次成功地将膜分离和塔器分离技术相耦合制取低醇/无醇酒。可以在温和的操作条件下有选择性地脱除酒精, 保持原酒的风味、色泽和营养成分不变。

2.4 改善白酒风味

白酒的主要成分是乙醇和水, 约占总量的 98 %^[22]以上, 其余 2 %左右的物质是决定白酒风味特点的各种有机化合物, 虽然其含量甚微, 但成分复杂, 并且各种成分的含量多少和比例关系对白酒的风味有很大影响。选用合适的渗透汽化膜可以将对白酒品质可能造成不良影响的物质如杂醇油、醛类等分离出来, 使香味物质、乙醇得以富集, 从而使酒的风味得到改善。渗透汽化膜用于白酒的香气成分分离有良好的工业应用前景。

许荣强等^[23]利用自制 PDMS 平板复合膜, 分别对 52 %vol 成品酒和 72 %vol 的基酒进行渗透汽化分离其中的风味物质。结果表明, 新型 PDMS 复合膜对白酒风味物质具有良好的分离性能, 原酒中 5 种酯类(乳酸乙酯除外)和乙缩醛的分离脱除率在 88 %以上, 对高级醇也有良好的分离表现, 乙醛的脱除率超过 70 %, 在高浓度的乙醇中能保持良好稳定性。在 52 %vol 成品酒实验中平均总渗透通量达到 2070 g/m²·h, 平均分离因子为 4.9。在 72 %vol 基酒实验中平均总渗透通量为 330 g/m²·h, 平均分离因子为 3.1。

曾里等^[24]利用 PDMS 平板复合渗透汽化膜对基酒进行膜分离研究, 结果表明, 渗透汽化膜有良好的分离性能, 可得到高酒精度、香味物质富集的冷凝液。渗透速率顺序为: 乙醇>酯类(乳酸乙酯除外)>醛类>其他醇类>水。膜对乙醇选择性好, 己酸乙酯的过膜率及过膜速率高。乳酸乙酯、醛类及甲醇过膜率较小, 损失量较大。

3 结束语

渗透汽化过程中存在浓差极化和膜污染等问题, 特别在发酵生产中发酵副产物(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, 并且受到膜的强度、耐久性以及膜组件性能的制约, 其生产规模比较小。

所以将渗透汽化技术与其他分离方法相结合, 及时降低和消除不利影响具有重要意义。研制高性能的渗透汽化膜, 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性能, 将会促进渗透汽化法在工业上的大规模应用。可以预见渗透汽化技术在发酵工业中具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 张丽君, 程可可, 张建安, 等. 乙醇发酵在线分离产物耦合的研究现状[J]. 现代化工, 2006, 26(增刊):48-50.
- [2] 许荣强, 徐怀东, 叶立. 用膜分离技术生产乙醇的探讨[J]. 过

滤与分离, 2003, 13(1):29-31.

- [3] 姜泉. 硅橡胶膜生物反应器乙醇发酵-渗透汽化耦合实验及系统下游产品精馏设计[D]. 成都: 四川大学化学工程学院, 2007.
- [4] 刘振, 曾爱武, 袁希钢. 酒精发酵技术的进展[J]. 酿酒科技, 2004, (6):65-67.
- [5] 温晓涛, 李洪亮. 双环流厌氧反应器在酒精发酵中的应用[J]. 酿酒科技, 2007, (5):61-64.
- [6] 黄宇彤, 杜连祥, 赵继湘. 世界燃料酒精生产形势[J]. 酿酒, 2001, 28(5):24-26.
- [7] Magorzata L, Wojciech K. Ethanol production from lactose in a fermentation/pervaporation system[J]. J Food Engineer, 2007, 79(2):430-437.
- [8] 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[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2003, 35(3):49-53.
- [9] 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[J]. 现代化工, 2004, 24(1):34-39.
- [10] 姜泉, 石尔, 黄卫星, 等. 硅橡胶膜生物反应器中乙醇发酵与渗透汽化的耦合[J]. 精细化工, 2007, 24(1):50-54.
- [11] 丁文武, 伍云涛, 汤晓玉. 细胞固定化与硅橡胶膜渗透汽化分离耦合连续发酵制造乙醇[J]. 酿酒科技, 2008, (4):17-20.
- [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[J]. 膜科学与技术, 1997, 17(3):42-47.
- [13] O'Brien D J, Craig J C. Ethanol production in a continuous fermentation/membrane pervaporation system[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1996, 44(6): 699-704.
- [14] O'Brien D J, Roth L H, McAloon A J. Ethanol production by continuous fermentation-pervaporation:a preliminary economic analysis[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 166:105-111.
- [15] 朱百鸣, 陈实, 付桂明. 燃料酒精的发展进程及研究方向[J]. 江西食品工业, 2005, (2):17-19.
- [16] 孙本惠. 膜分离技术在酒类生产中的应用概述[J]. 膜科学与技术, 2007, 27(1):1-6.
- [17] 姜忠义. 水中 VOCs 的渗透汽化分离技术研究进展[J]. 化工环保, 2001, 21(4):209-212.
- [18] 孙海翔, 尹卓容. 渗透汽化及其在发酵工业中的应用[J]. 山东轻工业学院学报, 2003, 17(1):34-37.
- [19] Tusel G F, Brueschke H E A. Use of pervaporation systems in the chemical industry[J]. Desalination, 1985, 53:327-330.
- [20] 陈翠仙, 李继定, 潘健, 等. 我国渗透汽化技术的工业化应用[J]. 膜科学与技术, 2007, 27(5):1-4.
- [21] 谭淑娟, 李磊, 罗莹. 渗透汽化技术脱除黄酒中乙醇的实验研究[J]. 精细化工, 2006, 23(9):853-858.
- [22] 熊丽苹, 黄立新, 周彦斌. 国内啤酒专用淀粉糖浆的开发和应用[J]. 2004, 20(4):151-154.
- [23] 许荣强, 肖泽仪, 伍勇. 硅橡胶复合膜用于白酒风味成分渗透汽化分离的实验研究[J]. 酿酒, 2003, 30(6):19-22.
- [24] 曾里, 曾凡骏, 肖泽仪, 等. 硅橡胶复合膜用于白酒风味成分分离的实验研究[J]. 酿酒科技, 2008, (1):24-26.