

乙醇气提发酵与载气蒸馏耦合过程实验

秦庆军, 贾鸿飞, 王宇新

(天津大学化学工程研究所, 天津 300072)

摘要: 提出了乙醇气提发酵与载气蒸馏耦合的新过程. 采用载气循环满足了发酵所要求的较低温度和蒸馏所需的较大汽化量, 载气就地带走乙醇从而降低了产物浓度, 减小了产物对酵母的抑制. 采用内循环气升式反应器和板式蒸馏塔实验验证了该过程的可行性.

关键词: 乙醇; 气提发酵; 载气蒸馏; 反应-分离耦合

中图分类号: TQ920.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2002)01-0058-04

1 前言

利用植物资源经发酵生产乙醇是未来提供化学原料和清洁能源的重要途径. 传统乙醇发酵生产工艺具有产物生成速率低、乙醇回收过程能耗大、设备投资高等缺点. 为减小乙醇发酵过程的产物抑制, Walsh 等^[1]提出以发酵过程中产生的 CO₂ 作为载气进行循环, 将乙醇以蒸汽的方式就地抽提出来的操作方式, 即乙醇气提发酵过程(Gas Stripping Ethanol Fermentation, GSEF). Liu 等^[2]对该过程进行了理论研究, Sato 等^[3]将 GSEF 中循环载气所挟带的蒸汽直接冷凝, 得到较高纯度的乙醇. 文献[1, 4, 5]则将 GSEF 与吸附分离耦合, 使乙醇得到进一步浓缩. 本文提出 GSEF-载气蒸馏耦合过程, 以期减小产物抑制, 简化设备并使乙醇得到一定程度的浓缩, 以利于进一步的分离.

2 实验

2.1 材料及分析方法

菌种为南阳 1308 号酵母, 属白酒酵母(*Sacch. cerevisiae*), 适宜的发酵温度为 30°C. 发酵原料液(液体培养基)组成为(% , ω): (NH₄)₂SO₄ 0.02, MgSO₄ 0.07, KH₂PO₄ 0.1, CaCl₂ 0.04. pH 3~4, 葡萄糖根据需要添加.

取定量发酵液经离心、清洗并干燥得到酵母干细胞后称重, 计算酵母细胞浓度. 发酵液中葡萄糖含量用 Lane-Eynon 菲林试剂热滴定法^[4]测得. 产品乙醇浓度由气相色谱仪分析. 发酵液中的乙醇含量由发酵液经蒸馏后由气相色谱仪分析.

2.2 实验装置及操作

实验装置如图 1 所示. 发酵反应器 1 为内循环气升式反应器, 由玻璃制造, 有效体积为 5 L. 蒸馏塔 2 为塔径 50 mm 的玻璃材质的泡罩塔, 共有 10 块塔板.

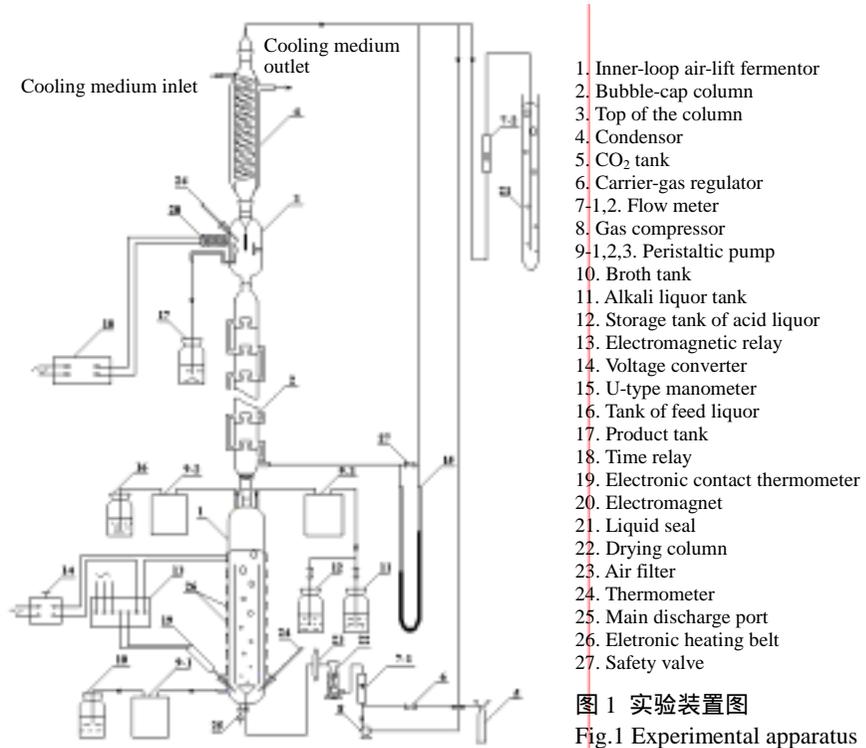
发酵反应器、泡罩塔和冷凝器灭菌, 将发酵反应器中的原料液接种. 待发酵液有大量 CO₂ 气泡产生时, 开启无油气体压缩机 8, 向发酵反应器内鼓 CO₂, 用回路阀 6 调节载气量至要求值. 同时

收稿日期: 2001-01-19, 修回日期: 2001-04-16

基金项目: 天津市 21 世纪青年科学基金资助项目(编号: 953605511)

作者简介: 秦庆军(1969-), 男, 河北高邑县人, 硕士, 工程师; 王宇新, 通讯联系人.

开动低温浴槽在冷凝器 4 中循环冰盐水, 开始载气蒸馏操作(此点定为实验时间零点). 回流比由时间继电器、电磁铁及塔头摆锤控制. 定时分别取塔顶产品和发酵液进行分析, 连续操作 12 h 以上.



2.3 结果及讨论

实验过程中, 蒸馏塔最初采用塔径为 30 mm 的 θ 网环(3 \times 3)填料塔, 但效果不好. 改用塔径为 50 mm 的泡罩塔后, 塔板上气液接触状况得到改善, 塔的操作弹性较大, 取得了较好的效果.

实验表明(表 1, 图 2), 通过气提发酵与载气蒸馏过程的耦合, 可使发酵液中乙醇浓度保持在足够低的水平, 而在塔顶得到流率稳定且浓度较高的乙醇产品, 说明该耦合过程是可行的.

表 1 实验结果
Table 1 Experimental results (fermentation temperature 30°C)

No.	V_c (m ³ /h)	t (h)	x_w (mol/L)	S_p (ml/h)	x_p (mol/L)
1	1.6	12.0	0.4196	5.60	4.670
2	1.2	10.5	0.4372	5.08	4.624
3	0.8	10.0	0.4313	4.34	4.714

载气蒸馏中, 载气(惰气)分率 [$\eta = P_V / (P_V + P_I)$]是影响全塔分离效率的关键因素, 在大载气分率范围(0.35 $<$ η $<$ 0.95)内, 全塔分离效率随载气分率的增大而下降^[6]. 提高釜温(发酵温度), 可增大蒸汽分压, 减小载气(惰气)分率, 提高载气蒸馏操作的分离效率, 提高塔顶产品浓度(图 3, 4). 另外, 提高釜温可以增大产物乙醇向载气的蒸发量, 从而有利于减小对酵母的抑制, 提高产物生成率. 因此, 提高釜温是改善耦合过程操作效果的关键. 但是, 发酵温度的选择受酵母习性的制约. 当釜温大于 40°C 时, 本实验中所用酵母的活性显著下降.

在相同釜温(发酵温度)下,改变载气循环量不影响载气分率,因而不会影响塔的分离效率和塔顶产品浓度(表1,图4)。但增加载气循环量,尽管发酵原料液及产品中乙醇浓度变化很小,塔顶产品流率显著增大(表1)。根据物料衡算,酵母细胞的乙醇生成速率随载气量的增大而提高,从而说明该耦合过程可在一定程度上减小产物抑制,提高产物生成速率。另外,载气搅拌可以强化发酵反应釜中的传质,减小酵母细胞周围边界层阻力,促进底物、产物与细胞的物质交换,这可能也是产物生成速率增加的原因。载气循环量的影响亦说明细胞表面传质边界层内的物质扩散可能为发酵反应过程的关键步骤。

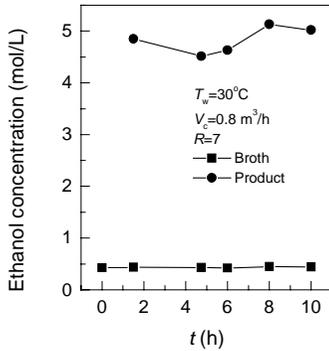


图2 发酵釜及塔顶乙醇浓度
Fig.2 Ethanol conc. at column top and bottom

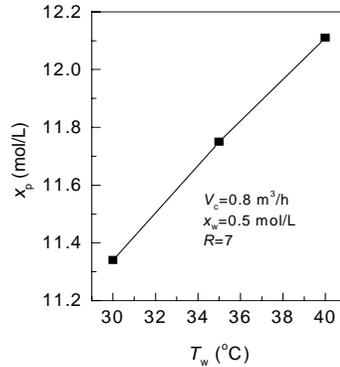


图3 釜温对塔顶产品浓度的影响
Fig.3 Influence of still temperature on product ethanol conc.

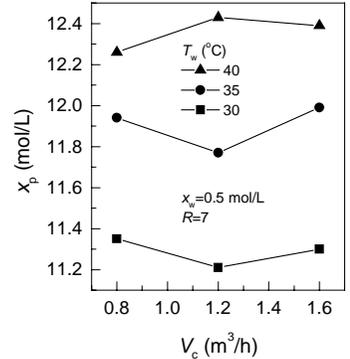


图4 载气循环量对产品浓度的影响
Fig.4 Influence of recycling carrier-gas flowrate on product ethanol conc.

在相同釜温(发酵温度)、载气循环量和回流比条件下,以乙醇的水溶液模拟发酵液的实验结果(塔顶产品浓度)(图3,4)比发酵-载气蒸馏耦合实验结果(表1,图1)高得多,说明发酵液中酵母细胞、消泡剂(豆油)、底物、无机盐等成份的存在对气液平衡的影响不容忽视。酵母细胞和以微小液滴分布的消泡剂减小了气液接触面积,溶解的葡萄糖和无机盐降低了乙醇和水的液相活度系数^[7],是造成二者差异的原因。

应该指出的是,上述分析是基于一定的载气分率与塔分离效率的关系。塔效率随载气分率增高而下降的总趋势可能是不会改变的,但有可能通过改变塔内结构使在一定载气分率下的塔效率得以提高,从而使耦合过程得到改善。

3 结论

(1) 提出了乙醇气提发酵与载气蒸馏耦合的新过程;采用内循环气升式发酵釜和板式蒸馏塔结合的设备,用非高温酵母并以葡萄糖为底物实验验证了此发酵-蒸馏耦合过程可行。

(2) 所提出的耦合过程通过载气循环在一定程度上减少了产物乙醇对酵母细胞活性的抑制。载气循环量的提高使乙醇生成速率增大。提高釜温使载气分压降低从而会提高蒸馏塔分离效率,但过高温会降低酵母的活性。

符号表:

P_V	蒸汽分压 (Pa)	P_I	载气(惰气)分压 (Pa)	R	回流比
S_P	塔顶产品流率 (ml/h)	t	载气蒸馏开始后的时间 (h)	T_w	釜温(发酵温度) (°C)
V_c	载气循环量 (m³/h)	x_p	产品乙醇平均浓度 (mol/L)	x_w	发酵液中乙醇浓度 (mol/L)
η	载气(惰气)分率				

参考文献：

- [1] Walsh P K, Liu C P, Findley M E, et al. Ethanol Separation from Water in a Two-stage Adsorption Process [J]. Biotech. Bioeng. Symp., 1983, 13: 629–647.
- [2] Liu Hwai-shen, Hsu Hsien-wen. Analysis of Gas Stripping During Ethanol Fermentation — I. In a Continuous Stirred Tank Reactor [J]. Chemical Engineering Science, 1990, 45: 1289–1299.
- [3] Sato K, Nakamura K, Sato S. Solid-state Fermentation by Means of Inert Gas Circulation [J]. Biotech. Bioeng., 1985, 27: 1312–1319.
- [4] 岑沛霖, 顾兵, 王衍平, 等. CO₂循环、活性炭吸附酒精发酵的研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 1988, 4(1): 30–35.
- [5] 张民权, 慎学峰, 赵学法, 等. 同时进行发酵和分离的 CO₂气提、活性炭吸附乙醇发酵动力学研究—(二)游离细胞连续发酵 [J]. 化学反应工程与工艺, 1990, 6(1): 34–41.
- [6] 秦庆军. 乙醇气提发酵-载气蒸馏耦合过程的研究 [D]. 天津: 天津大学, 1997. 42–43.
- [7] Williams L A. Theory and Modeling of Ethanol Evaporative Losses during Batch Alcoholic Fermentation [J]. Biotech. Bioeng., 1983, 25: 1597–1612.

Gas-stripping Fermentation Experiment Coupled with Carrier Gas Distillation for Ethanol Production

QIN Qing-jun, JIA Hong-fei, WANG Yu-xin

(Chemical Engineering Research Center, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: A new process for ethanol production is proposed in which gas stripping fermentation is coupled with carrier gas distillation. Fermentation usually needs to be operated at low temperature while distillation requires large amount of evaporation. The circulation of carbon dioxide meets both requirements and makes the coupling of fermentation with distillation possible. The feasibility of the proposed process was experimentally verified using an air-lift fermentor with a plate type distillation column on the top.

Key words: ethanol; gas stripping fermentation; carrier-gas distillation; reaction-separation coupling