

# 反应分离耦合制备燃料乙醇研究进展\*

## Progresses in Production of Fuel Ethanol by Coupling Reaction and Separation

冯 娇,王 震,何 珣,陈可泉\*\*,欧阳平凯

FENG Jiao, WANG Zhen, HE Xun, CHEN Ke-quan, OUYANG Ping-kai

(南京工业大学生物与制药工程学院,江苏南京 211816)

(College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu, 211816, China)

**摘要:**发展燃料乙醇可以降低对化石燃料的依赖,减少由化石资源的使用所带来的环境污染。然而传统的燃料乙醇发酵生产过程中存在严重的产物抑制现象,不仅限制发酵原料的糖化,还制约燃料乙醇生产强度的提高,不利于无水乙醇制取过程的节能降耗。乙醇发酵与产物分离耦合技术是解决这一难题的有效方法。该技术可以实现高浓度底物发酵或酶转化,减轻或消除产物对生物催化剂的毒害作用,提高反应速率,获取高浓度产物;还可以简化产物分离过程、降低产物分离所产生的能耗、降低生产成本。对此,本文总结了各种乙醇发酵与产物分离耦合技术,并比较其优劣,最后展望了乙醇发酵与产物分离耦合技术的前景。

**关键词:**燃料乙醇 发酵 分离 耦合

中图分类号:TQ223.12<sup>+</sup>2 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2015)01-0001-08

**Abstract:** Nowadays, countries all over the world develop fuel ethanol in order to decrease the dependent on fossil resources and environmental pollution. However, there is serious product inhibition in the traditional production process, which not only limits the saccharification, but also restricts the increment of the strength of fuel ethanol production, and is not favorable to the energy saving. Coupling of ethanol fermentation with product separation, especially ethanol fermentation and membrane separation could effectively solve the problem. This technology can perform the fermentation of high concentration substrates or enzymatic conversion, reduce or eliminate the toxicity of products to biological catalysts, improve the reaction rate, and obtain high concentration products. It also can simplify the product separation process, and reduce the energy consumption of product separation and production cost. This paper introduced and compared the various integrated bioreaction-seperation processes, and finally forecasted their prospect.

**Key words:** fuel ethanol, fermentation, separation, coupling

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20150126.017

收稿日期:2015-01-05

修回日期:2015-01-16

作者简介:冯 娇(1988-),女,研究实习生,主要从事发酵工程的研究。

\* 国家“863”计划项目(grant No. 2014AA021703)和广西科技开发计划项目(桂科重 1348004-4)资助。

\*\* 通讯作者:陈可泉(1982-),男,副研究员,主要从事发酵工程研究。

## 0 引 言

随着全球经济的持续增长,煤炭、石油等化石能源日益枯竭,同时由化石资源的使用而带来的环境污染也日益加剧。发展可再生能源,特别是生物质能源是解决当前能源和环境危机的重要出路。燃料乙醇由于其成熟的生产应用技术和丰富的原料来源成为可再生燃料的重要代表。燃料乙醇是良好的高辛烷值改进剂和汽油增氧剂,能够有效减少汽车尾气 CO

和烃类的排放。2013年燃料乙醇的全球产量达到7100万t,其中美国的产量占一半以上,中国约为210万t。

目前,在世界燃料乙醇生产中,95%以上的企业均采用发酵法<sup>[1,2]</sup>,而发酵法存在着产物抑制现象,是传统乙醇发酵生产过程中亟待解决的技术难题。当乙醇浓度累积达到50~80 g/L时,酵母细胞正常的新陈代谢和生长就会受到抑制<sup>[3]</sup>,随着乙醇浓度的进一步升高,酵母基本失去活性。产物抑制现象不仅限制发酵原料的糖化,还制约燃料乙醇生产强度的提高,不利于无水乙醇制取过程的节能降耗。解决这个问题现在一般从两个方面入手:一方面从生产菌株入手,获得耐高乙醇浓度的菌株;另一方面就是利用发酵与产物分离过程耦合。

生物反应与产物分离过程耦合可以实现高浓度底物发酵或酶转化,减轻或消除产物对生物催化剂的毒害作用,提高反应速率,获取高浓度产物。同时,还可以简化产物分离过程、降低产物分离所产生的能耗、降低生产成本。目前,乙醇发酵与产物分离耦合更是研究的热点之一,具有广阔的应用前景。

## 1 乙醇发酵与产物分离耦合技术的研究

### 1.1 乙醇发酵与萃取耦合

该技术通过添加萃取剂将发酵过程中产生的乙醇萃取出来,不仅易于回收乙醇,还可以消除产物抑制作用,维持高的细胞比生长速率。有研究<sup>[4]</sup>表明萃取发酵的乙醇产率可达11.2 g/(L·h)。乙醇发酵过程萃取剂的选择比较苛刻:自身不溶于水、酒精在其中的分配系数高、选择性好、对酵母无毒等。萃取剂是限制该法发展的主要原因,也是研究的热点之一。Calvar等<sup>[5]</sup>比较了不同的离子液体萃取剂,发现碳链较短的阳离子液体分离效果较好,但由于其成本过高,难以实现大规模工业生产。

此外,通过改变萃取的方式可以弥补萃取剂的缺陷,如将固定化细胞技术应用于发酵中。尚龙安等<sup>[6]</sup>发现以十二烷醇为萃取剂,游离酵母细胞的活力仅为原来的13.3%,但利用固定化细胞技术,将酵母细胞固定后,不仅十二烷醇对酵母细胞活力影响很小,实现高浓度细胞培养,而且还可以利用反应-分离相耦合技术削弱产物抑制作用;文献<sup>[7]</sup>研究比较了3种发酵方式中萃取剂对酵母的毒害作用:游离细胞发酵、固定化细胞内部随程萃取发酵以及固定化细胞外部随程萃取发酵,证明固定化细胞外部随程萃取发酵是一种较为理想的发酵方式。另外,采用超临界流体萃取技术也可以弥补萃取剂的缺陷,它主要是通过调

节体系的溶解度和蒸汽压来实现组分的分离。Gurvenc等<sup>[8,9]</sup>以CO<sub>2</sub>为超临界流体,研究了采用超临界CO<sub>2</sub>连续萃取和多次间歇萃取乙醇:CO<sub>2</sub>体积流率为7.5 mL/min时,连续萃取10 h可得到88%的乙醇萃取收率,间歇萃取则可使乙醇的分离收率上升。然而高压和超临界的环境等对酵母细胞的存活和乙醇的生产都会产生影响。

### 1.2 乙醇发酵与吸附耦合

采用吸附剂选择性地吸附发酵液中的乙醇,使乙醇富集在其表面,然后再将吸附物解吸,获得高纯度的乙醇。吸附剂的选择是乙醇发酵与吸附耦合技术的关键,因此本文对常用的吸附剂进行了对比(表1)。

乙醇发酵与吸附剂相耦合一般有两种方式:原位耦合和异位耦合。原位耦合的方式是把吸附介质直接加入到发酵液中,利用吸附剂选择性地吸附发酵过程中所产生的乙醇,从而降低发酵液中乙醇的浓度,解除产物抑制作用。此种耦合方式的优点是装置简单,但也存在着一些弊端,Wang等<sup>[24]</sup>和Lencki等<sup>[25]</sup>先后分别向发酵液中加入活性炭和吸附树脂,发现两者均会吸附发酵液中的细胞或者营养成分,抑制菌体细胞的活性;而且大量的菌体细胞聚集在吸附剂颗粒表面,形成菌膜,影响吸附剂对乙醇的吸附容量,进而影响乙醇的生成速率。所以,原位耦合的差稳定性严重影响了其在工业上的应用。异位耦合方式是将吸附介质装于发酵罐外的吸附柱内(吸附剂不再与发酵液长期接触),并使含高浓度乙醇的发酵液通过吸附柱,乙醇在吸附柱内被选择性吸附,吸附后含低浓度乙醇的发酵液再返回发酵罐中,从而降低发酵液中乙醇的浓度,解除乙醇的抑制作用。此方式相对原位耦合可提高发酵液的细胞浓度,提高发酵速率。但异位耦合整个耦合系统较为复杂,成本较高。

### 1.3 乙醇发酵与气提耦合

气提是采用一种气体介质破坏原气液的两相平衡,使得溶液中的某一组分由于分压降低而被解吸出来,形成一种新的气液平衡状态,从而达到分离物质的目的。当气泡在发酵罐中产生或者发生破碎时,其周边的液体随之振动,振动所产生的能量有助于料液中挥发性物质的逸出,并随之在冷凝器中被凝结收集,从而实现产物分离<sup>[26]</sup>。在乙醇发酵中,以N<sub>2</sub>或发酵中产生的CO<sub>2</sub>为载气,通过压缩机实现气体的循环,将发酵液中的乙醇以蒸汽的形式带出,进一步降低发酵液中乙醇浓度,减轻或消除产物对菌体细胞的抑制,促进细胞活性,提高菌株细胞对底物的利用率和乙醇发酵产率。

表 1 各种吸附剂性能比较

Table 1 Performance comparison of various adsorbents

吸附剂类型 Types of adsorbents	吸附容量 Adsorption capacity	选择性 Selectivity	脱附难易程度 Condition of desorption
活性炭 Activated carbon	活性炭的比表面积、孔径和颗粒尺寸等性质会影响着其对乙醇的吸附量,一般较大的比表面积有高的吸附容量 <sup>[10,11]</sup> 。 Adsorption capacity was influenced by specific surface area, pore diameter, particle size and other properties. Generally, the higher specific surface area led to the higher adsorption capacity <sup>[10,11]</sup> .	差。对葡萄糖有较高的吸附容量 <sup>[12]</sup> 。 Bad. It had higher adsorption capacity to glucose <sup>[12]</sup> .	很难脱附。Difficult to desorb.
沸石 Zeolite	吸附容量与其结构中硅铝比有关,一般在高乙醇溶液中高硅铝比有高的吸附容量 <sup>[13]</sup> 。 Adsorption capacity was influenced by silicon-aluminum ratio(SAR). Generally, the higher SAR led to the higher adsorption capacity <sup>[13]</sup> .	好。对葡萄糖、果糖和甘油均无吸附,但对乙酸有较强的吸附 <sup>[14]</sup> 。 Good. There was no absorption to glucose, fructose and glycerol, but a strong adsorption to acetic acid <sup>[14]</sup> .	较易脱附,且吸附剂在热脱附过程中不会催化吸附剂与乙醇发生反应 <sup>[15]</sup> 。 Easier to desorb, and the reaction did not occur between the adsorbent and ethanol in the thermal desorption process <sup>[15]</sup> .
硅质岩 Silicalite	一般,在 30℃,60 g/L 乙醇溶液中吸附容量达 90 mg/g(文献 <sup>[16]</sup> )。 General. The adsorption capacity was 90 mg/g in 60 g/L ethanol solution at 30℃ <sup>[16]</sup> .	好。对葡萄糖、果糖和甘油均无吸附 <sup>[17]</sup> 。 Good. There was no absorption to glucose, fructose and glycerol <sup>[17]</sup> .	容易脱附。在低于 80℃ 的条件下,乙醇能够迅速地从硅质岩上脱附下来 <sup>[16]</sup> 。 Easy desorption. Ethanol could be rapidly desorbed from silicalite at less than 80℃ <sup>[16]</sup> .
树脂 Resin	一般,与树脂的类型和比表面积有关 <sup>[18,19]</sup> 。 General. Adsorption capacity was related to the types and specific surface area of resin <sup>[18,19]</sup> .	差。对葡萄糖有吸附 <sup>[20]</sup> 。 Bad. It had absorption to glucose <sup>[20]</sup> .	较易脱附 <sup>[20]</sup> 。 Easier to desorb <sup>[20]</sup> .
淀粉基吸附剂和木质纤维素 Starch-based adsorbent and lignocellulose	较小,淀粉基吸附剂对水有更大的吸附选择性和容量 <sup>[21]</sup> ;木质素吸附剂受 pH 值等条件影响 <sup>[22]</sup> 。 Small. Starch-based adsorbent had greater adsorption selectivity and capacity to water <sup>[21]</sup> ; the adsorption capacity of lignocellulose was influenced by pH <sup>[22]</sup> .	差。对葡萄糖、丙酮均有吸附,对水的吸附容量大 <sup>[23]</sup> 。 Bad. It had absorption to glucose and acetone, and a big absorption to water <sup>[23]</sup> .	较易脱附 <sup>[21]</sup> 。 Easier to desorb <sup>[21]</sup> .

Walsh 等<sup>[9]</sup>早在 20 年前就已经提出了以 CO<sub>2</sub> 为载气的乙醇气提耦合发酵。随后也研究了不同载气对细胞和乙醇发酵的影响,发现 99.5%~99.8% N<sub>2</sub> 的乙醇气提发酵效果最佳,其他气体都会对细胞活性或发酵造成一定影响<sup>[27]</sup>。俞建良等<sup>[28]</sup>发现在固定化细胞高浓度乙醇多级连续发酵中,气提可以带出第 4 级和第 5 级罐体中 5.5%~10% 的乙醇,降低了乙醇对酵母细胞的毒害作用,提高细胞的存活率,使得整个体系的稳定运行周期从 21 d 延长至 35 d。王亮等<sup>[29]</sup>在絮凝酵母连续乙醇发酵过程中利用发酵尾气气提分离乙醇,明显弱化了酵母细胞的振荡行为,达到拟稳态状态,使得平均乙醇浓度达到 110.87 g/L,乙醇产率可达 2.99 g/(L·h)。Taylor 等<sup>[30,31]</sup>采用发酵液在发酵罐与气提塔之间循环的方式,降低乙醇气提发酵过程中压缩机过高的能耗:在 30 L 发酵罐,CO<sub>2</sub> 循环气提 185 h 的情况下,乙醇产率可以达到 15.8 g/(L·h)。为进一步提高乙醇气提效率和产率,降低能耗,众多学者对乙醇气提发酵进行改良,如刘振等<sup>[32]</sup>利用磁场辅助气提发酵,发现外加磁场有利于提高气提因子,缩短气提发酵时间:在磁场强度为 3.14 mT 的条件下,磁场辅助气提发酵的发酵强度可达 1.531 g/(L·h),相比普通发酵和气提发酵分别提高 51.4% 和 14.6%。

在乙醇发酵与气提耦合工艺中,气提产物能够直接被收集,且产品浓度和纯度高,加之其工艺简单、经济性好,该方法已成为乙醇发酵过程中在线分离产物的主要方法之一。利用发酵过程自身产生的 CO<sub>2</sub> 气体作为载气进行乙醇的气提,不仅降低了外源气体的引入成本,而且也降低了副产物 CO<sub>2</sub> 的处理成本,具有良好的发展前景。

#### 1.4 乙醇真空发酵

乙醇真空发酵是利用压力对沸点的影响,采用抽真空的方法,降低发酵液的沸点,使易挥发的乙醇从液相中移出,从而消除发酵液中乙醇对菌体的抑制作用。

王泽云等<sup>[33]</sup>通过抽真空消除乙醇抑制,使用连续细胞循环-真空发酵法,可使乙醇产率达 23.03 g/(L·h),明显高于常压状态。Cysewski 等<sup>[34]</sup>对乙醇真空发酵进行了研究,乙醇产率可达 82 g/(L·h)。但发酵过程为保持真空状态需不断排出 CO<sub>2</sub>,同时还要通入 O<sub>2</sub> 来维持菌体细胞的活性,增加操作的困难性,使发酵过程的能耗加大。为此,研究人员对其进行了改进,将发酵罐和闪蒸罐进行串联,使发酵液在常压下进入闪蒸罐内闪蒸,并脱除发酵液中的乙醇,闪蒸后的发酵液则返回发酵罐继续进行发酵。刘振等<sup>[35]</sup>将气提发酵和真空闪蒸发酵耦合起来,并结合

了游离细胞循环技术,此方法既能将发酵罐中的乙醇浓度保持在较低范围内,又能消除产物抑制效应,提高粗乙醇浓度,降低后序分离工段的能耗,从而降低了生产成本,但其在真空闪蒸和冷凝方面还存在一些技术问题。

### 1.5 乙醇发酵与膜分离耦合

膜分离是一种新兴的高效分离、浓缩提纯技术<sup>[36,37]</sup>,其关键是利用一种具有选择性透过功能的分离膜<sup>[38]</sup>。不同类型的膜分离过程具有不同的分离机理,即利用分离膜两侧的浓度差、温度差或压力差等作为推动力,使溶液中的某些组分优先透过从分离膜从而达到高效分离的目的。膜分离技术过程往往没有相变,分离系数较大,操作比较简单,经济性较好,并可以在常温下连续操作,可直接放大生产,还可以专一配膜,节能高效<sup>[39]</sup>。因其这些特点,它获得了极为迅速地发展,已得到广泛应用。膜分离技术主要分为渗透汽化、膜萃取、超滤、膜蒸馏和蒸汽渗透。其与乙醇发酵的耦合减轻或消除乙醇对菌体细胞的抑制作用,使得发酵效率得以提高。

#### 1.5.1 渗透汽化

渗透汽化-细胞循环发酵过程,是采用渗透汽化装置,利用渗透汽化的分离机理,使得发酵液中的乙醇及时分离出去,而发酵残余液和微生物细胞则返回发酵罐中继续发酵。采用渗透汽化技术制备乙醇的技术关键是开发和制备高渗透通量和高选择性的渗透汽化膜。

渗透汽化膜的基本分离体系可分为优先透水膜和优先透醇膜。优先透醇膜常用于渗透汽化与乙醇发酵的原位耦合,在发酵罐内微生物催化底物转化为乙醇时,使发酵罐中的乙醇浓度维持在一个稳定的水平,避免过高的乙醇浓度对微生物发酵的抑制作用。透醇膜中的聚二甲基硅氧烷(PDMS)属于有机硅聚合物,由于其优异的性能而被广泛研究。研究表明使用PDMS作透醇膜,膜总通量为 $400\sim 690\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,乙醇通量为 $80\sim 190\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,乙醇体积产率和葡萄糖消耗速率均较游离连续发酵提高2倍以上,分离因子 $2.5\sim 7.2$ <sup>[40]</sup>。还有很多的工作是基于PDMS的改性及其复合膜的制备来进行的,用以提高膜的分离效果,如Li等<sup>[41]</sup>采用湿处理法制备PDMS/CA复合膜,发现其性能有很大的提高:在 $40^\circ\text{C}$ 时,含5%乙醇的水溶液中分离因子达到8.3。李珊等<sup>[42]</sup>制备的PDMS/PVDF复合膜在 $60^\circ\text{C}$ 分离5%乙醇水溶液,分离因子可达到21.35,膜通量为 $331.21\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。优先透水膜由于带有亲水基团,分离时优先透过水,适宜分离含水量低的乙醇-水

混合物,常用于将95%的乙醇制成99.5%以上的无水乙醇,是目前研究最广泛、最成熟的渗透汽化膜。早在20世纪70年代末,德国GFT公司研发出优先透水的聚乙烯醇-聚丙烯腈复合膜(GFT膜),并实现工业化应用,目前90%左右的乙醇脱水装置由GFT公司(现Sulzer Chemtech)或其相关单位的提供。在我国,蓝景公司的渗透汽化膜的脱水装置应用最广,占到市场份额的90%,乙醇总处理量超过2万t/a(文献[43])。

#### 1.5.2 膜萃取

膜萃取技术是1984年由Kim等<sup>[44]</sup>相继提出的:将膜技术应用到萃取过程中,使得两相不直接接触,从而使得萃取剂的选择范围放宽。另外,膜萃取传质过程是在微孔膜表面进行的,萃取过程免受“返混”影响和“液泛”条件的限制,提高了传质效率<sup>[45]</sup>。通常在乙醇发酵与萃取耦合的过程中,萃取剂对细胞有一定的抑制毒害作用。为了消除萃取剂对细胞的影响,可以利用合适的膜将萃取剂和发酵液隔开,Masatoshi等<sup>[46]</sup>研究发现,多种萃取剂在高萃取能力情况下对细胞都有抑制作用,为减轻其毒害性,采用中空纤维膜将其与发酵液分隔开,使得乙醇产率可达 $48\text{ g}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。

#### 1.5.3 超滤

超滤是将发酵液连续地通过超滤装置,使产物乙醇在超滤膜上被分离脱除,剩下的发酵液和菌体细胞则返回发酵罐继续发酵<sup>[47]</sup>,从而实现产物分离。Melzoach等<sup>[48]</sup>把管式超滤膜与发酵罐耦合起来,使得发酵过程能够连续化进行,发酵过程中所产生的乙醇则在超滤膜上得到分离,菌体细胞被100%截留,底物浓度为 $50\sim 300\text{ g}/\text{L}$ ,稀释率为 $0.03\sim 0.3\text{ h}^{-1}$ ,所得的最高乙醇产率为 $15\text{ g}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。

此外,还可以利用超滤及反渗透的综合系统。该系统是将细胞夹在超滤膜和反渗透膜之间,即整个反应系统和分离系统固定成一体,营养物质可以通过超滤膜达到细胞层生成产物。另外基质相对于细胞层作对流流动,其速度比扩散传递速度更快。反渗透膜一方面起到固定细胞的作用,另一方面用于分离得到更加纯净的乙醇溶液。Jeong等<sup>[49]</sup>比较了两种基因工程酵母细胞在该系统中的应用,发现该系统提高了细胞的操作稳定性,获得更高的细胞浓度,分别为 $6.74\times 10^9\text{ cell}/\text{mL}$ 和 $5.42\times 10^9\text{ cell}/\text{mL}$ 。

#### 1.5.4 膜蒸馏

膜蒸馏(MD)是利用疏水性多孔膜两侧温度的不同所产生的蒸汽压差作为驱动力,引起随蒸汽而进行的选择性质量传递,使热侧蒸汽通过疏水性多孔

膜,随后在冷侧冷凝来实现溶液的分离,是膜分离与蒸馏相结合的过程。Udriot等<sup>[50]</sup>比对了酵母细胞在无膜蒸馏连续培养22 h和有膜蒸馏连续培养18 h的情况下,发酵液中的细胞浓度、葡萄糖转化率、乙醇浓度以及乙醇产率,在后者条件下所得到的结果均比在前者条件下有大幅度提高,其中乙醇产率提高1.87倍。但该系统如果长期操作会存在渗透通量下降和膜污染的问题,有研究表明<sup>[51]</sup>在操作20 h后MD的效率从90%降至50%以下。除此之外,膜蒸馏还存在以下不足:传质通量较小,传质阻力较高,热量主要通过热传导的形式传递因而导致效率较低(一般只有30%左右),传质过程的机理还不够完善等<sup>[52]</sup>。

### 1.5.5 蒸汽渗透

蒸汽渗透发酵就是将蒸汽渗透与乙醇发酵进行耦合,通过蒸汽渗透分离膜的作用将发酵液上方蒸汽中的乙醇脱除,在气液平衡的作用下,使发酵液中的乙醇保持较低浓度,从而减轻或消除乙醇对微生物的抑制。蒸汽渗透采用气相进料,具有设备投资小、操作方便、能耗低、浓差极化现象弱等优点。尚德玲<sup>[53]</sup>提出将外置式气相循环蒸汽渗透技术应用于原位分离乙醇,结果表明PDMS膜渗透通量约200 g/(m<sup>2</sup>·

表2 各类反应分离耦合技术的比较<sup>[56]</sup>

Table 2 Comparison of various integrated bioreaction-separation technologies<sup>[56]</sup>

方法 Method	成本 Cost	能耗 Energy consumption	操作 Operation	缺点 Disadvantage	优点 Advantage	前景 Prospect
萃取发酵 Ethanol fermentation of extraction	萃取剂成本高 The high cost of extraction agent	低 Low	操作简单 Simple operation	萃取剂的性能不佳,消耗大。 The performance and high consumption of the extraction agent.	原位萃取,减少或消除产物抑制。 In situ extraction; product inhibition was reduced or eliminated.	解决萃取剂的缺陷或萃取方法上的问题是关键。 Solving the problem of extraction agents or methods was the key.
吸附发酵 Ethanol fermentation of adsorption	吸附剂成本不高 The low cost of adsorbent	低 Low	操作简单 Simple operation	吸附剂容量小。 Low adsorption capacity.	能耗低,可原位可异位耦合。 The low energy-consuming. There were in situ internal coupling and external recycling coupling.	效率低,目前进展不大。 Inefficient, currently little progress.
气提发酵 Ethanol fermentation of gas stripping	气体价格低 The low cost of gas	低 Low	简单易行 Simple operation	系统效率低,气体压缩机耗能较高。 Low system efficiency, the high energy-consuming of gas compressor.	细胞活性增强,密度增加,底物充分利用,产率提高。 Cell activity increased, the density increased, the substrate was full used and yield increased.	解决效率问题是关键。 Solving the problem of efficiency was the key.
真空发酵 Ethanol fermentation of vacuum	操作费用高 The high cost of operation	高 High	真空操作 Vacuum operation	CO <sub>2</sub> 难排放,易染菌,需通入O <sub>2</sub> 维持细胞活性。 Difficult CO <sub>2</sub> emission, easy contamination, need to feed O <sub>2</sub> to maintain cell activity.	生产效率高。 High productivity.	解决能耗问题,能广泛应用于工业生产。 If the problem of energy consumption was solved, it could be widely used in industrial production.
膜分离发酵 Ethanol fermentation of membrane separation	分离膜成本高 The high cost of the separating membranes	低 Low	常温操作 Room temperature operation	膜阻力大,易堵塞。 Big membrane resistance, easy to plug.	效率高,设备简单。 High efficiency, simple equipment.	膜易堵塞,实际应用不可观。 The membrane was easily plugged, practical application was not significant.

h),分离因子达到20左右,乙醇产率达3.2 g/(L·h),相对分批发酵提高78%。刘海军等<sup>[54]</sup>利用PDMS复合膜,在5 L发酵罐中将流加发酵与蒸汽渗透耦合,其乙醇产率相较于分批发酵和流加发酵分别提高25%和44%,乙醇的回收率可达92.8%。

综上所述,膜分离发酵过程是根据不同的对象和要求选择设计的,具有产物抑制作用小、发酵效率高、节约能源等优点,但分离膜也存在着以下缺陷:成本高、选择性要求高、易污染、易产生浓差极化进而引起膜堵塞和膜灭菌、清洗要占用一定的生产时间和费用等<sup>[55]</sup>,这些都是膜分离技术上的急需解决的问题,是膜分离技术研究的热点。随着膜和膜组件研制等方面的发展和完善,乙醇发酵与膜分离耦合必将拥有相当高的产业优势和广阔的生产前景。

## 2 各类反应分离耦合技术的比较

目前,萃取法、吸附法、气提法、真空法和膜分离等技术已广泛应用于燃料乙醇的反应分离耦合研究中,其目的都是降低发酵液中的乙醇浓度,降低或消除乙醇对菌体细胞的抑制作用,不同的技术在各方面存在着不同的优势和劣势(表2)。

以上耦合分离方法各有利弊,在生产中希望生产率与乙醇浓度的共同提高,然而生产率与乙醇浓度却表现出矛盾关系,如超滤、溶剂萃取、膜蒸馏等技术的应用,则可得到相对高的生产率和乙醇浓度。近年来,渗透气化膜技术的快速进步,将大大改善这些缺点,在未来的乙醇发酵与分离耦合的应用方面具有广阔的发展前景。

### 3 展望

利用生物质可再生资源制备燃料乙醇,是减少对化石资源依赖以及降低环境污染的重要途径。以膜分离技术为代表的乙醇发酵与产物分离耦合技术可有效解决传统生产过程的产物抑制现象,但仍存在许多问题需要进一步解决,如分离技术的设计与过程的优化和集成。为实现工业化应用,应综合考察投资成本与收益、能耗、风险及菌种等之间的关系,以及乙醇发酵与产物分离耦合过程的连续化与自动化控制、设备选型难易等因素,客观评价乙醇发酵与产物分离耦合方法的经济性和可实现性。一旦突破相关技术的瓶颈,乙醇发酵与产物分离耦合技术必将成为发酵法生产乙醇的重要方法而在工业上得到广泛的应用。

参考文献:

[1] 幸婷,程可可,张建安,等. 利用木质纤维原料制取燃料乙醇预处理方法的研究进展[J]. 现代化工, 2007, 27(22):92-95.  
Xing T, Cheng K K, Zhang J A, et al. Research progress on pretreatment technologies of lignocellulosic for fuel ethanol production [J]. Modern Chemical Industry, 2007, 27(22):92-95.

[2] Berg C, Licht F O. World Fuel Ethanol Analysis and Outlook[R]. Japan: Ministry of Economy Trade and Industry, 2003-08-25.

[3] 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):629-637.

[4] Gyamerah M, Glover J. Advances in Fermentation[D]. London: Chelsea College, 1983.

[5] Calvar N, Gonzalez B, Gomez E, et al. Study of the behaviour of the azeotropic mixture ethanol-water with imidazolium-based ionic liquids[J]. Fluid Phase Equilibria, 2007 (259):51-56.

[6] 尚龙安,范代娣,凌海燕,等. 环流反应器中固定化酵母乙醇连续发酵研究[J]. 化学工程, 1997, 25(6):30-33.  
Shang L A, Fan D D, Ling H Y, et al. Study on continuous ethanol fermentation using immobilized yeast cells in loop reactor[J]. Chemical Engineering, 1997, 25(6):30-

33.

[7] 王健. 固定化酵母酒精萃取发酵技术研究[D]. 成都: 西华大学, 2007.  
Wang J. Research of Extracted Fermentation With Immobilized Yeast Technology[D]. Chengdu: School of Bioengineering Xihua University, 2007.

[8] Guvenç A, Mehmetoglu U, Calimili A. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of ethanol from fermentation broth in a semi-continuous system[J]. J Supercrit Fluids, 1998, 13: 325-329.

[9] Guvenç A, Mehmetoglu U, Calimili A. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of ethanol[J]. Turkish Journal of Chemistry, 1999, 23(3):285-291.

[10] Jones R A, Tezel F H, Thibault J, et al. Bio-ethanol production to be blended with gasoline: Improvements in energy use by adsorption[J]. International Journal of Energy Research, 2007, 31: 1517-1531.

[11] Silvestre-Albero A, Silvestre-Albero J, Sepúlveda-Escribano A, et al. Ethanol removal using activated carbon; Effect of porous structure and surface chemistry [J]. Micropor Mesopor Mat, 2009, 120:62-68.

[12] Bowen T C, Leland M V. Ethanol, acetic acid, and water adsorption from binary and ternary liquid mixtures on high-silica zeolites[J]. Langmuir, 2006, 22: 3721-3727.

[13] 叶振华. 吸着分离过程基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.  
Ye Z H. Adsorption Separation Process[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1988.

[14] Falamaki C, Sohrabi M, Talebi G. The kinetics and equilibrium of ethanol adsorption from aqueous phase using calcinea (Na-1, 6-hexanediol)-ZSM-5[J]. Chem Eng Technol, 2001, 24(2): 501-506.

[15] Furukawa K, Nakaoki T. Comparison of absorption kinetics of ethanol and butanol into different size nanopores present in syndiotactic polystyrene and poly(p-methylstyrene) [J]. Soft Materials, 2011, 9(2): 141-153.

[16] Bui S, Verykios X, Mutharasan R. In situ removal of ethanol from fermentation broths. 1. Selective adsorption characteristics [J]. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1985, 24:1209-1213.

[17] Einicke W D, Gläser B, Schöllner R. In-situ recovery of ethanol from fermentation broth by hydrophobic adsorbents[J]. Acta Biotechnologica, 1991, 11(4):353-358.

[18] Malik R K, Ghosh P, Ghose T K. Ethanol separation by adsorption-desorption[J]. Biotechnol Bioengi, 1983, 25: 2277-2282.

[19] Nielsen D R, Amarasiwardena G S, Prather K L J. Guangxi Sciences, Vol 22 No 1, February 2015

- Predicting the adsorption of second generation biofuels by polymeric resins with applications for in situ product recovery (ISPR) [J]. *Bioresource Technol*, 2010, 101:2762-2769.
- [20] Kawabata N, Sumiyama Y, Matsuura N. Separation of alcohols from water by adsorption on cross-linked polymethacrylic ester containing a pyridinium group [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1988, 27: 1882-1886.
- [21] Crawshaw J P, Hills J H. Experimental determination of binary sorption and desorption kinetics for the system ethanol, water, and maize at 90°C [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31: 887-892.
- [22] Griffith W L, Compere A L. Separation of alcohols from solution by lignin gels [J]. *Sep Sci Technol*, 2008, 43:2396-2405.
- [23] Yang Y, Ladisch M R, Ladisch C M. Alcohol adsorption on softwood lignin from aqueous solutions [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1990, 35:268.
- [24] Wang H Y, Robinson F M, Lee S S. Enhanced Alcohol Production Through on-line Extraction [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1981.
- [25] Lencki R W, Robinson C W, Moo-Young M. On-line Extraction of Ethanol from Fermentation Broths Using Hydrophobic Adsorbents [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1984.
- [26] Ezeji T C, Karcher P M, Qureshi N, et al. Improving performance of a gas stripping-based recovery system to remove butanol from *Clostridium beijerinckii* fermentation [J]. *Bioprocess Biosyst Eng*, 2005, 27(3): 207-214.
- [27] 张君, 刘宏娟, 刘德华, 等. 不同类型载气对乙醇气提发酵的影响 [J]. *过程工程学报*, 2005, 5(3): 349-352.  
Zhang J, Liu H J, Liu D H, et al. Effect of different types of gas in gas stripping ethanol fermentation (GSEF) [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2005, 5(3): 349-352.
- [28] 俞建良, 吉海瑞, 张栩, 等. 固定化酵母高浓度乙醇多级连续发酵控制策略研究 [J]. *中国酿造*, 2013, 32(S1): 25-28.  
Yu J L, Ji H R, Zhang X, et al. Novel strategies for multistage continuous very high gravity ethanol fermentation using immobilized yeast cells [J]. *China Brewing*, 2013, 32(S1): 25-28.
- [29] 王亮, 薛闯, 白凤武. 气提法弱化超高浓度乙醇发酵过程中自絮凝酵母振荡行为 [J]. *化工学报*, 2013, 64(10): 3725-3731.  
Wang L, Xue C, Bai F W. Oscillation attenuation by gas stripping in continuous very high gravity ethanol fermentation by self-flocculating yeast [J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(10): 3725-3731.
- [30] Taylor F, Kurantz M J, Goldberg N, et al. Dry-grind process for fuel ethanol by continuous fermentation and stripping [J]. *Biotechnol Progr*, 2000, 16(4): 541-547.
- [31] Taylor F, Kurantz M J, Goldberg N, et al. Kinetics of continuous fermentation and stripping of ethanol [J]. *Biotechnol Lett*, 1998, 20(1): 67-72.
- [32] 刘振, 常庆辉, 夏池. 磁场辅助气提发酵制乙醇 [J]. *中国酿造*, 2011(10): 150-152.  
Liu Z, Chang Q H, Xia C. Ethanol production by magnetic field assisted stripping fermentation [J]. *China Brewing*, 2011(10): 150-152.
- [33] 王泽云, 朱浩里, 张君, 等. 连续细胞循环——真空发酵生产乙醇的研究 [J]. *酿酒*, 2003, 30(2): 65-68.  
Wang Z Y, Zhu H L, Zhang J, et al. Study of ethanol fermentation using vacuum—cell recycle [J]. *Liquor Making*, 2003, 30(2): 65-68.
- [34] Cysewski G R, Wilke C R. Rapid ethanol fermentation using vacuum and cell recycle [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1977, 19(8): 1125-1143.
- [35] 刘振, 张立峰, 曾爱武, 等. 提高发酵过程乙醇分离效率的新型反应器的研究 [J]. *现代化工*, 2005, 25(2): 54-56.  
Liu Z, Zhang L F, Zeng A W, et al. A novel bioreactor for improving separation efficiency of ethanol in fermentation process [J]. *Modern Chemical Industry*, 2005, 25(2): 54-56.
- [36] Wang X L, Tsurut T, Togoh M, et al. Evaluation of pore structure and electrical properties of nanofiltration membrane [J]. *J Chem Eng Japan*, 1995, 28(2): 186-192.
- [37] Rautenbach R, Janisch I. Reverse osmosis for the separation of organics from aqueous solutions [J]. *Chem Eng Process*, 1998, 23: 67-75.
- [38] 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 [J]. *过滤与分离*, 2006, 16(2): 26-28.  
Xu F, Li G S, Lou W J. Applications of membrane separation technology in extraction and concentration of fermentation liquor [J]. *Journal of Filtration & Separation*, 2006, 16(2): 26-28.
- [39] 刘荣娥. 膜分离技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.  
Liu R E. *Membrane Separation Technology* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998.
- [40] 丁文武, 伍云涛, 汤晓玉, 等. 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.  
Ding W W, Wu Y T, Tang X Y, et al. Continuous ethanol fermentation by cells immobilization associated with

- pervaporation by PDMS membrane[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2008(4):17-20.
- [41] Li L, Xiao Z Y, Tan S J, et al. Composite PDMS membrane with high flux for the separation of organics from water by pervaporation[J]. *J Membr Sci*, 2004, 243: 177-187.
- [42] 李珊, 汪朝辉, 汪效祖. PDMS/PVDF 优先透有机物渗透汽化复合膜的制备[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(1): 36-39.  
Li S, Wang Z H, Wang X Z. Preparation of polydimethylsiloxane(PDMS)/polyvinylidene fluoride(PVDF) organic-permeable composite membrane [J]. *New Chemical Materials*, 2014, 42(1):36-39.
- [43] 江冠金, 陈翠仙, 张庆武, 等. 渗透汽化技术在燃料乙醇生产中的应用[J]. *现代化工*, 2008, 28(2):47-50.  
Jiang G J, Chen C X, Zhang Q W, et al. Application of pervaporation technology in ethanol production [J]. *Modern Chemical Industry*, 2008, 28(2):47-50.
- [44] Kim B M. Membrane-based solvent extraction for selective removal of metals[J]. *J of Membr Sci*, 1984, 21: 5-19.
- [45] 王玉军, 骆广生, 戴猷元. 萃取的应用研究[J]. *现代化工*, 2000, 20(1):13-16.  
Wang Y J, Luo G S, Dai Y Y. Study on the applications of membrane extraction[J]. *Modern Chemical Industry*, 2000, 20(1):13-16.
- [46] Masatoshi M, Herbert M. Elimination of ethanol inhibition by perstraction[J]. *Biotechnol Bioeng*, 1986, 28(4):534-541.
- [47] 杨斌, 李宝璋, 高孔荣. 乙醇连续发酵与膜超滤耦合过程的研究[J]. *华南理工大学学报:自然科学版*, 1995, 23(10):8-15.  
Yang B, Li B Z, Gao K R. Research of process of ethanol continuous fermentation coupling with separation by CA-Ti UF tubular membrane[J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science*, 1995, 23(10):8-15.
- [48] Melzoch K, Rychtera M, Markvichov N S. Application of a membrane recycle bioreactor for continuous ethanol production[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1991, 34(4):469-472.
- [49] Jeong Y S, Vieth W P. Fermentation of lactose to ethanol with recombinant yeast in an immobilized yeast membrane bioreactor[J]. *Biotechnol Bioeng*, 1991, 37(6):587-590.
- [50] Udriot H, Ampuere S, Marison I W, et al. Extractive fermentation of ethanol using membrane distillation[J]. *Extractive Biotech Lett*, 1989, 11(7):509-511.
- [51] Marek G. The fermentation process integrated with membrane distillation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 24:283-296.
- [52] 吴国斌, 戚俊清, 吴山东. 膜蒸馏分离技术研究进展[J]. *化工装备技术*, 2006, 27(1):21-24.  
Wu G B, Qi J Q, Wu S D. Development of membrane distillation technology[J]. *Chemical Equipment Technology*, 2006, 27(1):21-24.
- [53] 尚德玲. 外置式气相循环蒸汽渗透技术用于乙醇发酵原位分离的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2010.  
Shang D L. Study on Fermentation Production Ethanol Separation in situ by Split Type Gas Cycle Vapor Permeation[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [54] 刘海军, 惠继星, 张德胜, 等. 蒸汽渗透技术在乙醇发酵原位分离耦合过程中的应用研究[J]. *化工科技*, 2014, 2(1):16-19.  
Liu H J, Hui J X, Zhang D S, et al. Application research of vapor permeation technology in the process of ethanol fermentation coupled with in situ product separation[J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2014, 2(1):16-19.
- [55] 王湛. 膜分离技术基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2000.  
Wang Z. *Membrane Separation Technology*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [56] 张亚磊, 陈砺, 严宗诚, 等. 乙醇发酵分离耦合技术的研究进展[J]. *广东农业科学*, 2011, 13:86-90.  
Zhang Y L, Chen L, Yan Z C, et al. Progress of alcoholic fermentation coupled with separation[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2011, 13:86-90.

(责任编辑:米慧芝,黎贞崇)