

乙醇发酵反应器的研究进展

张亚磊, 陈 砾, 严宗诚

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要: 主要介绍了气升式反应器、固定化细胞反应器及膜生物反应器在乙醇发酵生产酒精的应用, 讨论了各反应器的优缺点, 探讨了其工业化应用的可能性, 最后分析了各反应器设计的发展方向。

关键词: 乙醇发酵; 气升式反应器; 固定化细胞反应器; 膜生物反应器

中图分类号: TQ052

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)05-0069-04

Progress in alcoholic fermentation reactor

ZHANG Ya-lei, CHEN Li, YAN Zong-cheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The application of air lift reactor, immobilized cell reactor and membrane bioreactor in the alcoholic fermentation is mainly reviewed. The merits and shortcomings of each reactor are presented. The possibility of their industrial application is discussed. The prospects of the design for each reactor are also proposed in this paper.

Key words: alcoholic fermentation; air lift reactor; immobilized cell reactor; membrane bioreactor

由于能源危机和环境保护等方面的压力, 乙醇作为重要的石油替代品具有良好的发展前景, 受到前所未有的重视。全世界 95% 的生物乙醇为发酵法所生产^[1]。发酵法生产乙醇的过程中, 产物乙醇会对微生物的生长产生抑制, 如何消除产物抑制、提高生产效率成为研究的热点。发酵罐是一切发酵过程的中心, 因为发酵周期和发酵成熟醪液的质量均决定于发酵罐设计水平及相应工艺过程^[2]。为此, 各国学者在发酵反应器设计上做了大量的研究工作, 开发出多种新型反应器: 气升式反应器、固定化细胞反应器、膜生物反应器等, 为发酵法生产乙醇注入了新的活力, 对缓解能源危机以及环境保护工作具有非常重要的意义。

1 搅拌釜反应器

搅拌釜反应器在乙醇发酵工业生产中具有非常重要的作用, 是目前应用最为广泛的生物反应器, 具有长期的使用经验, 但亦存在着一些明显的缺点: 罐底横截面大, 罐底倾斜角度小, 易造成物料滞流, 使物料在发酵罐内沉积; 随着发酵罐滞流的严重, 积料越来越多, 特别容易染菌; 搅拌剪切应力大, 易伤害菌体; 罐体加工困难、投资高、维修麻烦、轴封易泄漏; 混合不均匀, 梯度浓度差大, 传质效率下降; 传热面积不足等, 给生产带来一系列困难。

针对传统搅拌釜反应器存在的问题, 很多研究者提出了一些新的设计及改进方法。李盛贤等^[2]设计了一种适于现代酒精发酵工艺的连续发酵大型斜底自循环冷却发酵罐, 并对新型发酵进行了适用性分析, 结果表明发酵强度明显增加。Forster^[3]将固定化颗粒固定多孔的筛板孔眼中, 与起搅拌作用的筛板一起转动来改良搅拌釜反应器以克服其强大的剪切力。祁德福^[4]提出应用侧搅拌能解决连续发酵过程中发酵罐内物料的沉积和滞留问题。另外, 还有势能自流式发酵罐^[5], 以及对侧向搅拌进行改进等。

2 气升式反应器

气升式反应器是在鼓泡式反应器的基础上发展起来的一种以气源为动力、依靠含气泡液体与纯液体的密度差造成的升力, 使流体沿特定的流道循环流动的新型高效生物反应器, 在化学工程上属于气力搅拌型反应器, 已广泛应用于发酵工程、生物工程^[6]、生物工程、湿法冶金、环保工程、有机化工和能源化工等领域^[7]。

气升式反应器一般由 2 个不同部分的液体池组成, 仅在一个部分通入气体, 通气部分称为升气管, 另一部分不注入气体, 称为降液管^[8], 按流动循环情况可分为内循环气升式反应器与外循环气升式

收稿日期: 2011-01-01

作者简介: 张亚磊(1986-), 男, 硕士生, 从事绿色化学工艺与技术方向的研究工作; 陈砾(1958-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为可再生资源理论与利用、绿色化学工艺与技术, 通讯联系人, 020-87111109, celichen@scut.edu.cn。

反应器两大类。

刘振等^[9]设计了一种新型的带侧臂循环的气升式反应器(图 1),该反应器把汽提发酵和闪蒸发酵结合起来,既保持了二者的优点,又进一步提高了乙醇的移出效率。一方面促进了液体的循环,有利于传质;另一方面可起到脱气的作用。实验得出,在 35℃ 下,单独的闪蒸过程乙醇的平均移出速率为 5.312 g/(L·h)。当同步通气量为 0.2 m³/h 时,乙醇的平均移出速率增加至 6.863 g/(L·h)。当通气量达到 0.8 m³/h 时,乙醇的平均移出速率达 12.163 g/(L·h)。

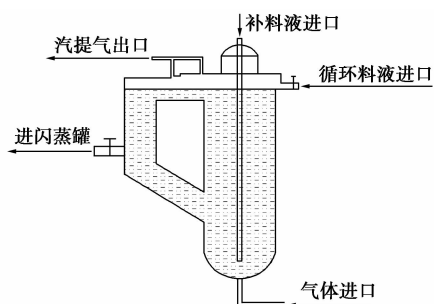


图 1 带侧臂循环的气升式反应器结构

张庆文等^[10]利用一种 15 L 改进型气升式外环流反应器进行乙醇发酵实验,并与普通气升式反应器进行比较得出:普通外环流气升式反应器发酵 74 h 结束发酵,酒精含量达到 6.7% (g/L,下同)左右几乎不再上升。发酵结束后通氮气循环 1 min,取样测得残糖为 45.6 g/L。在改进型气升式反应器中,发酵至 48 h 酒精含量即达 12.8%,于 50 h 结束发酵,取样测得残糖为 3.8 g/L,最终发酵液酒精含量为 12.6%。

Lu 等^[11]提出了一种改进的新型气升式反应器——含圆升气管的方形内循环气升式反应器,该改进型气升式反应器的气含率和传质性能均优于圆柱形气升式反应器。一般情况下,其平均体积传质系数比圆柱形气升式反应器大约高 40%。

相比于传统的搅拌釜反应器,气升式反应器具有诸多优势:①结构简单、造价低、能耗较低;②剪切应力小,对微生物没有剪切破坏作用;③易清洗维修;④不易染菌;⑤无轴封泄漏忧患;⑥流化效果很好,具有优良的传热、传质和混合特性,利于菌体与发酵液充分接触,提高原料的利用率。但其本身也存在一些缺陷:空气吞吐量太大;相间混和接触较差;底物、营养物及氧的量在循环的有机体和操作条件发生变化时,不能保持一致;在不改变通气的条件

下很难改善混和状况。

目前,国内外学者对气升式反应器做了大量的研究工作,并取得了一定进展,开发了一些新型的气升式反应器,如气升式光生物反应器^[12]、气升式声化学反应器^[13]和气升式生物膜反应器^[14]等。

3 固定化细胞反应器

细胞固定化技术就是用物理的或化学的方法将微生物细胞束缚在水不溶性载体物质上,成为固定化细胞。将固定化细胞技术应用于发酵中,其目的是使细胞不流失,可重复使用,保持高的细胞浓度,提高反应速度,同时使产物及时脱离细胞表面,解除产物抑制效应。

乙醇发酵是目前固定化细胞应用于工业生产方面研究最活跃的领域之一。几种常见的固定化细胞反应器有:将细胞固定于支持物表面或内部,支持物颗粒堆叠成床,培养基在床层间流动的填充床反应器;利用流体(液体或气体)的能量使支持物颗粒处于悬浮状态的流化床反应器;以及采用具有一定孔径和选择透性的膜固定细胞的膜固定化细胞反应器,在微生物发酵及培养实验中具有广泛的应用。此外,还可以将固定化细胞反应器与其他技术进行耦合发酵。

郭学武等^[15]通过细胞固定化技术和混合发酵方式,对马克斯克鲁维酵母和酿酒酵母混合发酵乳清粉产乙醇进行了研究,实验结果表明,固定化细胞发酵要好于游离细胞发酵。

Tzeng 等^[16]采用 100 目不锈钢筛板将流化床反应器分为 8~11 级,可及时排除 CO₂,并改善轴向扩散状况。用该反应器固定化酵母发酵葡萄糖,转化率可高达 87%~97%,出料处乙醇质量浓度达 66.8~93.3 g/L,产率为 14.90~17.41 g/(L·h),而且可稳定连续操作 7 d。Moebus 和 Tenber 将 CO₂ 连续气相的逆流三相流化床反应器应用于从酒酵母生产乙醇。Davidso 和 Scott 研究了用卡拉胶包埋发酵单胞菌在锥形的生物反应器内发酵进行生产乙醇的可操作性和可行性的研究^[17]。

丁文武等^[18]将酵母细胞固定床发酵与硅橡胶膜渗透汽化分离耦合构成连续发酵系统进行乙醇发酵实验得出:①系统兼有硅橡胶膜生物反应器和细胞固定化 2 种工艺的优势;②实验连续稳定运行 378.5 h,得到 12%~32% 的下游产品,乙醇通量为 80~190 g/(m²·h),总通量 400~690 g/(m²·h),分离因子 2.5~7.2;③发酵液内的乙醇质量浓度为

45 ~ 55 g/L,大大减轻了乙醇对细胞的抑制作用,固定化颗粒及发酵液内的细胞数分别达到了 $1.76 \times 10^{10}/\text{g}$ 和 $9.8 \times 10^8/\text{mL}$,乙醇体积产率和葡萄糖消耗速率分别为 $3.67 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 和 $11.05 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{h})$,分别是游离连续发酵的 2.1 倍和 2.5 倍。

Liu 等^[19]用固定化酿酒酵母在磁稳定流化床反应器(magnetically stabilized fluidized bed reactor, MS-FBR)中进行乙醇发酵实验,结果得出:在颗粒加载速率为 41%、糖质量浓度为 150 g/L、进料稀释速率为 0.4 h^{-1} 、磁场强度保持在 85 ~ 120 奥斯特的情况下,乙醇的理论产率、体积产率及醪液中酒精质量浓度分别达到 95.3%、 $26.7 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 和 66 g/L。发酵过程受初始颗粒加载速率、进料糖质量浓度以及稀释速率的影响。

目前,固定化细胞技术应用于乙醇发酵工业生产是众多学者研究的热点,也取得了很大的进展。但依然存在排除 CO_2 和供给微量 O_2 、减少产物抑制以及细胞固定化载体和方法等问题,这也是当前应用于乙醇生产的固定化细胞反应器需进一步改善的方面。另外,传质也是限制固定化细胞反应器生产力的主要因素之一,因此反应器中的热质传递也有待改进。

4 硅橡胶膜生物反应器

将膜的渗透汽化与乙醇发酵耦合形成的膜生物反应器系统,可实现连续发酵和原位分离,从而消除产物抑制作用。膜生物反应器已经在物质的生物催化转化、微生物发酵产品生产、有机废水的生物降解以及动植物细胞培养等方面得到了广泛的应用^[20]。

渗透汽化膜是膜生物反应器乙醇发酵生产技术的核心。聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜是最常用的一种,因其是一种橡胶态聚合物而被称为硅橡胶膜。硅橡胶膜作为一种均相聚合物材料无孔膜,具有不透无机盐成分、疏水性和对挥发性有机化合物有较高的选择透过性等优点,常被用于构成渗透蒸发/渗透萃取硅橡胶膜生物反应器。

石尔等^[21]在发酵罐体积为 4 L、膜面积为 0.08 m^2 的硅橡胶膜生物反应器中,进行了酿酒酵母连续发酵生成乙醇和产物原位分离的耦合动力学研究。O'Brien 等^[22]研究的耦合系统渗透通量为 $0.31 \sim 0.79 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,分离因子为 1.8 ~ 6.5。

伍勇等^[23]经实验表明,在 PDMS 复合膜构造的膜生物反应器中,发酵和渗透汽化可以很好地耦合起来表现出稳定的性能。在膜生物反应器中,通过

渗透汽化可以将发酵液中的乙醇质量浓度降低并保持在 40 g/L,使发酵能够连续进行。PDMS 复合膜在真实发酵条件下工作 24 h 仍能保持稳定的分离性能。当发酵液中的乙醇质量浓度为 92.7 ~ 49.5 g/L 时,硅橡胶膜的总通量为 $1490 \sim 1164 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,分离因子为 6.9 ~ 7.8。

姜泉等^[24]用硅橡胶膜生物反应器实验研究连续发酵-渗透汽化的耦合性能。发酵与渗透汽化过程耦合后,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进行。在硅橡胶膜生物反应器运行达到稳态后,乙醇的体积产率为 $4.02 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{h})$,发酵液中乙醇质量浓度维持在 20 ~ 63 g/L,总渗透通量为 $800 \sim 1220 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,分离因子为 5 ~ 9.2。

叶立等^[25]进行了 3 种测定硅橡胶膜生物反应器乙醇连续发酵性能的对比实验。实验结果表明,硅橡胶膜的渗透蒸发作用可有效消除乙醇发酵过程中的产品抑制效应,将乙醇产率提高至传统发酵过程的 3 ~ 4 倍。Xiangli 等^[26]在 $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷支撑体上交联 PDMS 分离层,该复合膜在 333 K 下,乙醇含量为 3.12% ~ 10.32% 的乙醇/水溶液中,通量为 $12 \sim 20 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,远高于文献报道的 PDMS 复合膜,因此其在乙醇连续发酵应用中具有优异的经济竞争性。

虽然硅橡胶膜反应器在乙醇连续发酵上取得了一定的成效,但仍然存在:①膜的耐生物物质能力较差、成本较高;②膜或膜器结构缺陷使得反应过程中存在膜污染;③膜的分离性能偏低,尚不满足工业应用要求等问题。因此,要使该新技术最终应用于工业化生产,在硅橡胶膜的性能、反应器系统的结构、膜的传质动力学,以及连续膜分离发酵器的基质消耗、细胞生长、产品生成等 4 个方面还需进行更深入的研究。

5 展望

搅拌釜反应器工业化应用经验丰富,但也存在诸多缺陷,有待进一步研究以解决其现存问题,进而更好地应用于乙醇发酵生产;气升式反应器是一种新型的高效生物反应器,具有许多传统的搅拌釜反应器无法比及的优势,但也存在一些不足之处,克服这些问题,是气升式反应器在发酵工业中得到广泛应用的关键;固定化细胞技术在乙醇发酵工业生产中具有越来越重要的作用,与此相应的反应器也获得了重要的应用,随着固定化技术的发展、目前存在

难题的解决,固定化细胞反应器也会取得快速的发展,进而推动乙醇发酵生产工业迅速发展;膜生物反应器中渗透汽化膜是乙醇发酵生产技术的核心,膜易污染、造价高、渗透效率低等关键技术问题的攻克是膜生物反应器在工业生产中得到广泛应用的前提。

参考文献

- [1] 高寿清. 酒精发展的国际情况与分析[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2000, 27(12): 59-62.
- [2] 李盛贤, 杨宝庭, 艾冬, 等. 新型大容量酒精发酵罐的设计[J]. *酿酒*, 2001, 28(2): 78-79.
- [3] Forster C F. *Environmental Biotechnology* [M]. London: Academic Press Inc, 1987: 350.
- [4] 祁德福. 侧向搅拌在大型酒精发酵中的作用[J]. *酿酒*, 2000, 27(4): 78-79.
- [5] 贾树彪, 李盛贤, 赵辉, 等. 势能自流式酒精连续发酵罐组的设计与分析[J]. *酿酒*, 2002, 29(1): 76-78.
- [6] de Vries Y P, Atmadja R D, Hornstra L M, et al. Influence of glutamate on growth, sporulation, and spore properties of *Bacillus cereus* A TCC 14579 in defined medium [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2005, 71(6): 3248-3254.
- [7] 赵东胜, 刘桂敏, 赵艳丽, 等. 气升式反应器研究进展[J]. *化工进展*, 2007, 26(6): 810-813.
- [8] 吕效平. 强化传递的多相催化内循环气升反应器研究[D]. 南京: 南京化工大学, 2000.
- [9] 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[J]. *现代化工*, 2005, 25(2): 54-55.
- [10] 张庆文, 杨志. 一种改进型外环气升式反应器及其应用的初步研究[J]. *化工时刊*, 2006, 20(7): 28-29.
- [11] Lu Xiaoping, Ding Jian, Wang Yanru, et al. Comparison of the hydrodynamics and mass transfer characteristics of a modified square airlift reactor with common airlift reactors [J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(12): 2257-2263.
- [12] Sontaya Krichnavaruk, Worapanee Loataweesup, Sorawit Powtongsook, et al. Optimal growth conditions and the cultivation of *Chaetoceros calcitrans* in airlift photobioreactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 105(3): 91-98.
- [13] Zhang Ping, Yang Mei, Lu Xiaoping, et al. Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone to ϵ -caprolactone in airlift sonochemical reactor [J]. *Ultrasonics*, 2006, 44(S1): 393-395.
- [14] Viggiani A, Olivieri G, Siani L, et al. An airlift biofilm reactor for the biodegradation of phenol by *Pseudomonas stutzeri* OX1 [J]. *Journal of Biotechnology*, 2006, 123(4): 464-477.
- [15] 郭学武, 周珺, 薛玮莹, 等. 用乳清粉生产乙醇的研究[J]. *中国酿造*, 2010(4): 124.
- [16] Tzeng J W, Fan L S, Gan Y R, et al. Ethanol Fermentation Using Immobilized Cells in a Multistage Fluidized Bed Bioreactor [J]. *Biotech & Bioeng*, 1991, 38(10): 1253-1258.
- [17] 赵兴利, 兰淑澄. 固定化微生物流化床反应器的研究进展[J]. *环境科学*, 1997, 18(1): 84.
- [18] 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.
- [19] Liu Chun-Zhao, Wang Feng, Fan Ou-Yang. Ethanol fermentation in a magnetically fluidized bed reactor with immobilized *Saccharomyces cerevisiae* in magnetic particles [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(2): 878-882.
- [20] 时钧, 袁权, 高从堦. *膜技术手册* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [21] 石尔, 肖泽仪, 黄卫星, 等. 硅橡胶膜生物反应器连续发酵与乙醇分离耦合动力学研究[J]. *四川大学学报*, 2007, 39(1): 91-93.
- [22] O'Brien D J, Roth L H. Ethanol production by continuous fermentation; a preliminary economic analysis [J]. *J Membr Sci*, 2000, 166(1): 105-111.
- [23] 伍勇, 肖泽仪, 黄卫星, 等. 乙醇发酵与渗透汽化在硅橡胶膜生物反应器中的耦合强化[J]. *高校化学工程学报*, 2004, 18(2): 244.
- [24] 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.
- [25] 叶立, 童正明, 苏文献, 等. 硅橡胶膜生物反应器乙醇连续发酵性能研究[J]. *上海理工大学学报*, 2005, 27(6): 503-507.
- [26] Xiangli F J, Chen Y W, Jin W Q, et al. Polydimethylsiloxane (PDMS)/ceramic composite membrane with high flux for pervaporation of ethanol-water mixtures [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46: 2224-2230. ■

英威达佛山合资氨纶生产厂扩建项目宣布投产

在氨纶生产、多种服饰纤维、面料处理以及面料科技等领域均享有领先地位的英威达公司 2011 年 4 月 27 日宣布其佛山氨纶合资工厂二期扩建工程(英威达纤维(佛山)有限公司)完成,并举行了开工庆典。该厂将增加约 1.25 万 t/a 氨纶产能,将年总产量提高至 2.45 万 t/a,以满足亚洲地区对优质氨纶产品不断增长的需求。该合资项目总投

资达 2.27 亿美金,目前拥有 4 条氨纶纤维生产线,产品可用于多种纤维加工领域。

英威达公司将继续推进在上海青浦区建立英威达中国纺织研究中心的计划,以支持新纤维、面料及服饰创新的研究和商业化的。该研究中心预期将于 2012 年中开始投入使用。(蔡云博)