

工艺与设备

中空纤维膜反应器内合成气发酵制氢的研究

赵亚^{1,2}, 刘志军¹, Serge R. Guiot²

(1. 大连理工大学化工与环境生命学部, 辽宁 大连 116012;
2. 加拿大科学研究院生物技术研究所, 加拿大 蒙特利尔 H4P 2R2)

摘要:研究了在中空纤维膜生物反应器(MBR)内利用合成气中的CO作为碳源连续发酵制氢的性能。厌氧发酵菌 *C. hydrogenoformans* 应用于生物催化合成气发酵制氢反应中, 可把CO和H₂O直接转化为CO₂和H₂。在MBR内连续厌氧发酵, 分别考察了不同CO进料载荷和液相循环量对反应器产氢性能的影响。实验结果表明, 在CO进料载荷为0.22 mol/d、液相循环量为1500 mL/min时, 分别得到最大的CO转化率97.6%和产氢速率0.46 mol/d, 产氢得率保持在90%以上, 同时计算得到膜生物反应器中的气液传质系数为1.72 h⁻¹。

关键词:生物制氢; 膜生物反应器; 合成气; 厌氧发酵

中图分类号: TQ116.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)09-0071-04

Continuous bio-hydrogen production from syngas fermentation in a hollow fiber membrane reactor

ZHAO Ya^{1,2}, LIU Zhi-jun¹, GUIOT Serge R.²

(1. Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China; 2. Biotechnology Research Institute, National Research Council of Canada, Montreal H4P 2R2, Canada)

Abstract: Bioconversion of syngas to hydrogen was demonstrated in a continuous hollow fiber membrane bioreactor (MBR) utilizing carbon monoxide (CO) as a carbon source. An anaerobic bacterium, *carboxydotherrmus hydrogenoformans*, was used to catalyze the water-gas shift reaction (WGS) for the bioconversion of CO to hydrogen. The anaerobic fermentation of syngas in the MBR was continuously operated at various gas loading rate (Q_g) and liquid recirculation speeds (Q_l). The maximum CO conversion ratio (η) and hydrogen production rate (HPR) are 97.6% and 0.46 mol/d at a $Q_g = 0.22$ mol/d and a fixed nutrient recirculation speed $Q_l = 1500$ mL/min, respectively. During syngas bioconversion, the yield of H₂ can reach up to 90%. At the same time, the maximum mass transfer coefficient ($k_L a$) in the MBR is 1.72 h⁻¹.

Key words: biohydrogen; MBR; syngas; anaerobic fermentation

氢能具有清洁无污染、燃烧热高等诸多优点,早在20世纪70年代,氢能的开发及利用就受到人们的高度关注^[1]。通过微生物的新陈代谢获得氢气的生物制氢技术,工艺操作参数简单,原料来源广泛,成本低廉。近年来,一些学者对不同形式的反应器中各种微生物菌种和发酵底物条件下的制氢过程进行了有益的探索^[2-4]。目前,对于厌氧生物制氢而言,菌种繁殖条件苛刻、底物传递效率低、生物反应速率慢和产氢得率低等问题,是生物制氢技术的限制因素,其反应机理和反应条件的深入研究必将推进其大规模应用进程^[5]。

本研究综合利用膜分离和生物发酵的技术优势,采用中空纤维膜组件作为微生物生长载体,既实现了气液两相的有效分离,又能增加气液接触面积,

从而有效地改善了由于CO的微溶解性而影响生物转化效率的瓶颈问题。通过在膜生物反应器(MBR)中植入厌氧发酵菌 *C. hydrogenoformans*, 研究合成气在该菌种的作用下发酵制氢的反应机理,分析过程参数对传质效果的作用。*C. hydrogenoformans* 是高度厌氧菌,一方面以合成气中的CO为生长碳源和代谢能源,另一方面以CO为电子供体^[6],把液相中的H⁺还原为H₂,同时CO被氧化为CO₂。由于 *C. hydrogenoformans* 菌的倍增时间短,可以保证微生物的快速繁殖和挂膜,其共代谢底物只有微量的挥发性脂肪酸以及醇类^[7]。本文研究了膜生物反应器的操作参数,如CO进料载荷 Q_g 、营养液循环量 Q_l 等因素对CO转化率 η 、产氢速率 HPR 和氢气产率 Y 的影响规律,并分析了不同

收稿日期: 2011-04-19

作者简介: 赵亚(1982-),女,博士生, strawberry0928@hotmail.com; 刘志军(1969-),男,教授,博士生导师,主要从事多相流动及生物反应器等工作, 通讯联系人, 0411-84986285, liuzj@dlut.edu.cn。

CO 操作压力 P_{CO} 和液相循环流量 Q_1 对气液传质系数 $k_L a$ 的影响。

1 实验材料和方法

1.1 菌种培养及驯化

C. hydrogenoformans (Strain Z-2901) 购买于德国微生物菌种保藏中心 (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen, DSMZ)。菌株最佳生长温度 70°C , pH 为 6.8。

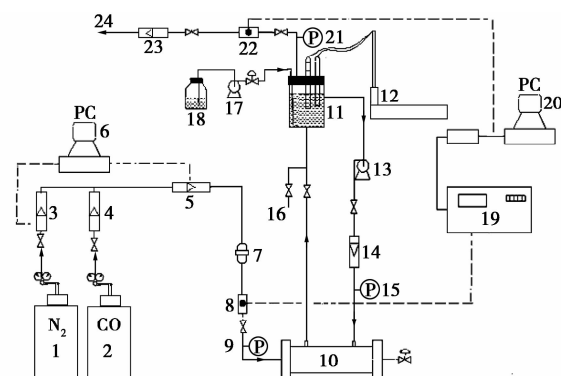
菌种接入密闭封口实验瓶中,并不断充入 CO 气体作为生长底物和代谢能源,在 70°C 恒温摇床上进行培养和驯化,摇床转速为 100 r/min。营养液的组成如表 1。

表 1 营养液组成 g/L

组分	NH_4Cl	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Na_2HPO_4
质量浓度	1.000	0.102	0.015	0.078	0.074
组分	NaHCO_3	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	酵母提取液	
质量浓度	0.360	0.700	0.010	0.500	

1.2 实验装置及流程

实验流程见图 1。CO 和 N_2 分别经过流量计,按照不同的体积配比模拟工业合成气作为菌株的生长碳源,进入中空纤维膜 MBR10 的管程。压力控制仪用来控制 CO 和 N_2 的配比,而微量的 O_2 可以由诱捕器去除。模拟合成气通过扩散穿过膜微孔到达液相,进而实现合成气的发酵制氢反应。MBR 壳程生成的 H_2 和 CO_2 等发酵气经过数据采集后由储液罐



1— N_2 ; 2— CO_2 ; 3, 4, 23—气体流量计; 5—压力控制仪; 6—在线气体分压调配器; 7—氧气诱捕器; 8, 22—气象采样点; 9, 15, 21—压力计; 10—MBR; 11—储液槽; 12—T、pH 和 DO 控制仪; 13, 17—蠕动泵; 14—液体流量计; 16—液体采样口; 18—营养液储瓶; 19—气象色谱; 20—数据终端; 24—通风橱

图 1 中空纤维膜反应器连续发酵生物制氢实验流程图

顶部空间经体积流量计计量后从通风橱排放。反应系统所需要的微量元素和维生素培养液经循环泵在 MBR 壳程循环流动。中空纤维膜作为气液两相分离界面及微生物的生长载体,菌株在膜外侧挂膜生长。在实验过程中,整个中空纤维膜生物反应器置于 70°C 的恒温水浴中,以维持反应系统恒定的温度。实验过程中,使用浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节营养液的 $\text{pH} = 6.8 \pm 0.2$ 。

1.3 分析与测试

在恒定实验温度和 pH 条件下,分别测试 Q_g 、 Q_1 对 η 、HPR、 Y 和 $k_L a$ 的影响。其中氢气产率 Y 由单位时间内的氢气生产量与 CO 消耗量的百分数计算。传质系数 $k_L a$ 根据液相中 CO 溶解度随时间的变化计算得出。

1.3.1 气体组分

气相组分采用 HP-GC6890 型气相色谱仪 (Hewlett Packard, Palo Alto, California) 进行分析。采用 Supelco 填充柱 (Bellafonte, Pennsylvania), 毛细管柱尺寸 $\phi 3.2 \text{ mm} \times 11 \text{ m}$, 硅藻土粒径 60~80 目; 采用热导检测器进行分析; 进样点、色谱柱、检测器的温度分别为 125、50 和 150°C ; 载气为氩气, 流量控制在 20 mL/min。

1.3.2 微生物质量浓度

发酵液中的微生物质量浓度 (X) 由 COD 检测仪测定。测得的 COD 数据转化为当量细胞干密度, 转化标准曲线根据微生物的化学组成分子式 ($\text{CH}_{1.86}\text{O}_{0.6}\text{N}_{0.16}$) 制定^[8]。

1.3.3 营养液中 CO 质量浓度

营养液中 CO 质量浓度采用气相分离方法测定。利用气密性注射针采集 6 mL 溶有 CO 的营养液, 注入到容积为 9 mL 的采样瓶中, 快速封闭后放在 90°C 的恒温水浴中, 加热 10 min 达到气液平衡后, 对采样瓶顶部空间的气体进行色谱分析, 根据气体分析结果计算营养液中 CO 的溶解浓度。

2 结果与讨论

2.1 中空纤维膜挂膜

将培养驯化后的 *C. hydrogenoformans* 接种到膜生物反应器内进行生物挂膜, 耗时 56 d, 操作参数和产氢性能如表 2 所示。挂膜阶段维持 $Q_1 = 150 \text{ mL/min}$, 产氢速率稳定后, 逐步提高 CO 气相分压, 同时增加 CO 进料载荷, 以保证充足的底物供给, 促进微生物在膜丝外侧快速生长并均匀挂膜。

表2 挂膜阶段实验操作参数及产氢性能结果

阶段	操作参数				产氢性能			时间/d
	P_{CO}/MPa	P_{N_2}/MPa	$Q_g/\text{mol}\cdot\text{d}^{-1}$	$\eta/\%$	$\text{HPR}/\text{mol}\cdot\text{d}^{-1}$	$Y/\%$	$X/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
1	0.02	0.13	0.02 ± 0.00	10 ± 0.3	0.002 ± 0.000	92 ± 3.6	34 ± 4	1~10
2	0.10	0.05	0.36 ± 0.03	43 ± 3.2	0.14 ± 0.005	90 ± 3.9	68 ± 7	11~23
3	0.15	0	0.72 ± 0.01	25 ± 0.4	0.16 ± 0.006	89 ± 2.7	144 ± 9	24~32
4	0.20	0	1.20 ± 0.02	21 ± 0.1	0.23 ± 0.001	88 ± 1.5	181 ± 5	33~38
5	0.25	0	2.76 ± 0.04	14 ± 0.2	0.34 ± 0.011	89 ± 3.4	258 ± 8	39~56

从表2可以看出,CO的气相分压 P_{CO} 从0.02 MPa增大到0.25 MPa过程中,跨膜压力相应提高,气相CO透过膜向液相扩散的负荷量 Q_g 也从0.02 mol/d增大到2.76 mol/d。

在接种后的初始阶段,CO的转化率 η 很低,挂膜10 d后只有10%,仅有少量的CO消耗。这是由于初始接种微生物时,只有少量的微生物附着在膜外侧的表面,生物挂膜量较少,而且在接种过程中也有可能存在痕量氧气渗入,造成厌氧微生物生长的停滞期延长。

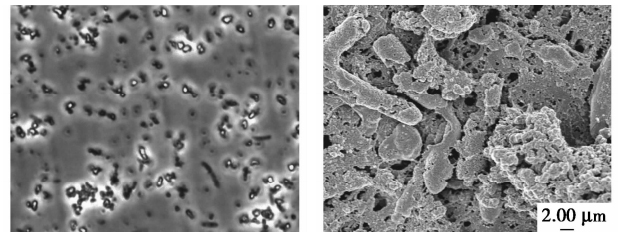
在第二阶段, P_{CO} 提高到0.1 MPa, η 从10%迅速提高到43%,HPR从0.002 mol/d提高到0.14 mol/d。这个阶段,悬浮液中微生物的浓度 X 增加,固着态的微生物也开始在膜表面繁殖生长。在前2个阶段,微生物生长不够充分,生物膜厚度和密度较小,产氢速率比较低,反应器的产氢性能主要受到微生物浓度的限制。

随后的挂膜过程中,气相进料采用CO单一组分,继续提高 P_{CO} , Q_g 随之增大,HPR也继续增长,但CO转化率 η 却逐渐下降。当CO的气相分压增加到0.25 MPa时,产氢速率达到0.34 mol/d,悬浮液中菌体的质量浓度 X 从接种时的34 mg/L增加到258 mg/L,但CO的转化率却下降到14%。这是因为大量CO底物传递到液相促进了反应速率,提高了反应器的HPR,然而由于CO的微溶解性,仅有少量的CO气体能传递到微生物表面,气液传质成为发酵制氢的限制因素。

在挂膜阶段, H_2 得率 Y 的数值一直维持在90%左右。这说明在生物厌氧发酵过程中,只有很少部分的CO用作微生物自身生长的碳源或产生微量的共代谢底物。

由挂膜阶段的数据分析可以看出,菌株浓度是产氢效果的重要因素之一。挂膜后期, Q_g 提高幅度较大,纤维膜上的固着态微生物可以耐受较强的冲

击负荷,有利于微生物挂膜成熟。由图2中挂膜结束时菌群微观分析看出,悬浮液中 $C. hydrogenformans$ 菌株密集,见图2(a),微生物在膜外侧生长聚集,逐渐形成一层薄的胶质黏膜,并结合了大分子胞外聚合物及营养物质组成菌群絮状体,形成了稳定的生物膜,见图2(b)。



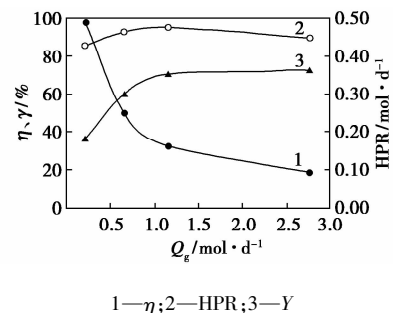
(a) 悬浮液光镜照片

(b) 生物膜电镜照片

图2 微生物分析

2.2 CO进料载荷 Q_g 的影响

在生物膜生长成熟以后,为了分析CO载荷对反应器产氢性能的影响,在150 mL/min的液相循环量下,进料负荷 Q_g 分别为0.22、0.66、1.15、2.76 mol/d进行实验研究。测得的CO转化率 η 、产 H_2 速率HPR和产氢得率 Y 的变化曲线见图3。

图3 η 、HPR、 Y 随 Q_g 的变化曲线

如图3所示,随着 Q_g 的增大,HPR逐渐增大, η 逐渐减小。 $Q_g = 0.22$ mol/d时,HPR仅为0.18 mol/d,而 η 高达97.6%; $Q_g = 2.76$ mol/d时,HPR达到最大值0.36 mol/d, η 降至最小值18.6%。然

而当 $Q_g > 1.15 \text{ mol/d}$ 后, HPR 增长趋缓, 但 η 却不断下降, HPR 受到气液传递行为的限制, 反应器产氢能力趋于平衡状态, 但 Y 基本不受影响, 维持在 86% ~ 92% 的较高水平。

2.3 液相循环量 Q_l 影响

图 4 为液相循环量对产氢性能的影响, 操作压力 P_{CO} 为 0.2 MPa。随着 Q_l 的增大, HPR 和 η 的平均值呈现先增大后减小的趋势。分析原因, 常压下 CO 在 70℃ 的水中溶解度只有 0.5 mmol/L, CO 从气相传递到液相微生物表面的传质阻力很大, 限制了生物转化速率。营养液在中空纤维膜外循环流动, 当 Q_l 为 150 mL/min 和 750 mL/min 时, 对应的雷诺数 Re 分别为 260 和 1 300, 属层流状态, 液相传质以分子扩散为主。液相流速的增加改善了气液传质, 强化了 CO 的生物催化反应。当 $Q_l > 750 \text{ mL/min}$ 时, HPR 和 η 先增加后减少, 且反应器产氢性能不稳定。在 $Q_l = 1 500 \text{ mL/min}$ 时, $HPR = (0.46 \pm 0.06) \text{ mol/d}$, $\eta = (67.6 \pm 6.5)\%$ 。此时 $Re = 2 600$, 液相的湍流程度增加, 改善了气液传质效果, 提高了 CO 向液相扩散的速度, 然而另一方面, 生物膜表面剪切力变大, 部分菌体从生物膜上脱落, 从而造成反应器生物转化和产氢性能的不稳定。实验中, 也测得溶液中悬浮的菌体浓度 X 由原来的 190 mg/L 增加到 543 mg/L。

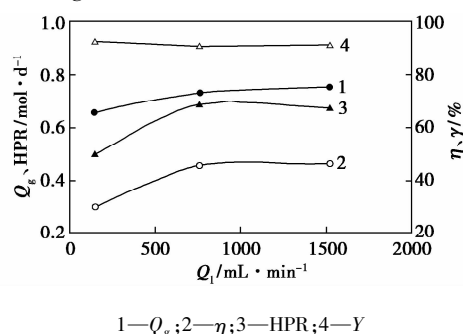


图 4 Q_l 对 Q_g 、 η 、HPR 和 Y 的影响

2.4 气液传质系数

在气液传质过程中, 气相操作压力 P_{CO} 及液相循环量 Q_l 是影响气液传质效果的重要因素。控制 P_{CO} 分别为 0.02、0.05、0.10、0.15、0.20 MPa, Q_l 为 150、1 500 mL/min, 研究反应器内的气液传质系数。气相中 CO 向液膜内扩散的微分方程见式(1)^[9]:

$$dC/dt = k_L a (C^* - C_t) \quad (1)$$

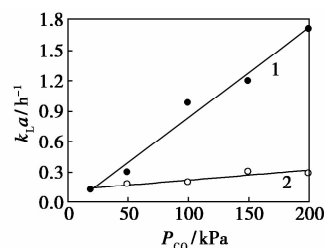
对式(1)进行积分得

$$\int_{C^*}^{C_t} dC / (C^* - C_t) = \int_0^t k_L a dt \quad (2)$$

$$\ln(C^* - C_0) / (C^* - C_t) = k_L a t \quad (3)$$

式中, C^* 为 70℃ 时不同压力下 CO 在水中的饱和摩尔浓度 (mol/L); C_t 为 t 时刻溶液中溶解的 CO 摩尔浓度 (mol/L); C_0 为 $t = 0$ 时溶液中溶解的 CO 摩尔浓度 (mol/L); $k_L a$ 为气液传质系数 (h^{-1})。

测得溶液中 CO 的浓度随时间的变化关系, 由式(3)求得 $k_L a$, $k_L a$ 与 P_{CO} 和 Q_l 的关系见图 5。由图 5 看出, $k_L a$ 随着 P_{CO} 和 Q_l 的增大而增大, P_{CO} 由 0.02 MPa 增大到 0.2 MPa, Q_l 由 150 mL/min 增大到 1 500 mL/min 时, $k_L a$ 从最初的 0.15 h^{-1} 增大到 1.72 h^{-1} 。维持 P_{CO} 不变, $k_L a$ 随 Q_l 的变化显著。 P_{CO} 控制在 0.2 MPa, 当 Q_l 从 150 mL/min 增大到 1 500 mL/min 时, $k_L a$ 由 0.28 h^{-1} 增大到 1.72 h^{-1} 。由此可知, Q_l 的增加有效地改进了液体的流动状态, 增强了液相的扰动程度, 从而大幅度提高了 CO 的气液传质速率。



1—1 500 mL/min; 2—150 mL/min

图 5 不同 CO 扩散压力以及液相循环量对气液传质系数的影响

3 结论

本文研究了厌氧嗜热菌 *C. hydrogenformance* 在 MBR 反应器中利用合成气进行连续发酵制氢的工艺过程参数及性能, 考察了 MBR 反应器内操作压力和气液相流量等操作参数对 CO 转化率、产氢速率和氢气产率的影响。在合成气流量为 0.22 mol/d、液相流量为 1 500 mL/min 时, 得到最高的 CO 转化率为 97.6%, 最大的产氢速率为 0.46 mol/L, 此时, 通过计算得到气液传质系数为 1.72 h^{-1} 。

提高 CO 分压和液相流量, 可以有效地改善气液传质状况。但液相的流量应保持 750 mL/min 以下, 以免高流速下引起壁面剪切力增大, 造成生物膜脱落, 致使反应器产氢性能不稳定。

在本文的研究条件下, 厌氧嗜热菌 *C. hydrogenformance* 在整个合成气发酵制氢过程中均保持较高的活性, 氢气得率一直保持在 90% 以上。

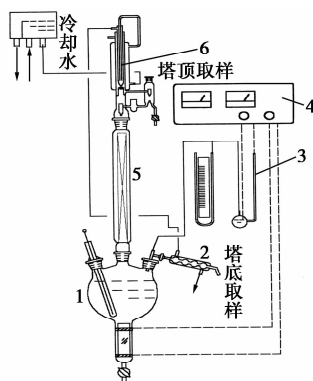
(下转第 76 页)

1 实验

1.1 试剂与仪器

甲醇(上海振兴化工一厂,AR);碳酸丙烯酯(上海试剂一厂,AR);碳酸二甲酯(国药集团化学试剂有限公司,AR);正己烷(天津市科密欧化学试剂有限公司,AR);无水碳酸钠(天津市福晨化学试剂厂,AR);碳酸氢钠(天津市科密欧化学试剂有限公司,AR);无水氯化钙(国药集团化学试剂有限公司,AR);无水碳酸钾(国药集团化学试剂有限公司,AR);氢氧化钠(武汉市亚泰化工试剂有限公司,AR);NEXUS-6700 智能型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);Agilent 5973N 气相色谱质谱联用仪;FA2004N 型电子天平;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器。

1.2 装置流程



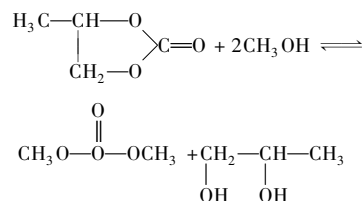
1—蒸馏釜;2—冷凝器;3—单管压力计;4—控压仪;
5—精馏柱;6—分馏头

图 1 实验装置流程

将一定比例的甲醇和 DMC 加入 500 mL 三颈烧瓶中,加入碱催化剂,在各种不同的反应条件下搅拌回流。填料塔填料为玻璃圈,冷凝器为直形冷凝管,温度计量程为 150℃,整个实验装置如图 1 所示。

1.3 原理

碳酸丙烯酯与甲醇的酯交换反应是亲核取代反应,催化剂的碱性位首先夺取甲醇中的质子形成甲氧基,甲氧基作为亲核试剂进攻碳酸丙烯酯,经亲核取代反应合成 DMC,通过加入适当的催化剂,反应生成的 DMC 由塔顶蒸出,使得反应不断向右移动。由于甲醇和缩甲醛、甲醇和 DMC 以及 DMC 和水均会发生共沸,所以使用常规的精馏方法很难得到合格的 DMC 产品。通常对共沸物的分离多采用萃取精馏或共沸精馏^[8]。本实验考虑以正己烷为共沸剂进行分离,正己烷和甲醇由塔顶蒸出,可用分液漏斗进行分离,塔釜为目的产物 DMC。



在合成 DMC 的反应体系中,甲醇和甲氧基负离子 CH_3O^- 共存。但由于 CH_3O^- 比甲醇羟基氧的亲核性强,所以首先进攻碳酸丙烯酯羰基碳原子的亲核基团不是甲醇,而是 CH_3O^- 。 CH_3O^- 对碳酸丙烯酯的羰基碳原子的亲核进攻,使得羰基碳原子和甲氧基负离子间生成新的碳氧键(加成);然后是羰基碳原子上原来的碳氧键的共价电子向丙烯基氧原子转移,碳氧键断裂(消去),生成碳酸甲基(氧

(上接第 74 页)

参考文献

- [1] Hallenbeck P C, Ghosh D. Advances in fermentative biohydrogen production; the way forward? [J]. Trends in Biotechnology, 2009, 27(5): 287-297.
- [2] Momirlan M, Veziroglu T N. Current status of hydrogen energy [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2002, 6(1/2): 141-179.
- [3] Younesi H, Najafpour G, Ismail K S K, et al. Biohydrogen production in a continuous stirred tank bioreactor from synthesis gas by anaerobic photosynthetic bacterium; Rhodospirillum rubrum [J]. Biore-source Technol, 2008, 99(7): 2612-2619.
- [4] Chang F Y, Lin C Y. Biohydrogen production using an up-flow anaerobic sludge blanket reactor [J]. Int J Hydrogen Energy, 2004, 29(1): 33-39.
- [5] Zhang Z P, Show K Y, Tay J H, et al. Biohydrogen production in a granular activated carbon anaerobic fluidized bed reactor [J]. Int J Hydrogen Energy, 2007, 32(2): 185-191.
- [6] Henstra A M, Sipma J, Rinzema A, et al. Microbiology of synthesis gas fermentation for biofuel production [J]. Current Opinion in Biotechnology, 2007, 18(3): 200-206.
- [7] Ha S W, Malgorzata K, Mirjam K, et al. Interaction of Potassium Cyanide with the [Ni-4Fe-5S] Active Site Cluster of CO Dehydrogenase from Carboxythermus hydrogeniformans [J]. J Biol Chem, 2007, 282(14): 10639-10646.
- [8] Heijnen J J. Bioenergetics of Microbial Growth Encyclopedia of Bioprocess Technology: Fermentation [M]. New York: Biocatalysis and Bioseparation, 1999.
- [9] Kapic A, Jones S T, Heindel T J. Carbon Monoxide Mass Transfer in a Syngas Mixture [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(26): 9150-9155. ■