

无水乙醇制备的研究进展

马晓建, 吴 勇, 牛青川

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要:介绍了采用精馏法、分子筛分离法、膜分离法和作物吸附法制备无水乙醇的方法及其近年来无水乙醇制备的新进展。评述了这些方法的优缺点, 并且指出如何改进产品质量和降低生产的能耗。最后, 展望了无水乙醇制备的发展前景, 同时对我国无水乙醇研究与开发提出了一些建议。

关键词:乙醇脱水; 精馏法; 膜分离法; 吸附法; 能耗

中图分类号: TQ223.122; TS262.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)01-0026-04

Progress in manufacture of anhydrous ethanol

MA Xiao-jian, WU Yong, NIU Qing-chuan

(School of Chemical Engineering and Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The following dehydration techniques of ethanol: distillation, molecular sieve separation, membrane separation and corn adsorption are mainly concerned. Recent application progress of ethanol dehydration is introduced at the same time. Characteristics, advantages and disadvantages are explained, and it is pointed out how to improve the product quality and lower the energy consumption. Finally, promising application fields and expected development are predicted, some suggestions for research and development of anhydrous ethanol in China are also put forward.

Key words: ethanol dehydration; distillation; membrane separation; adsorption; energy consumption

无水乙醇是指含水量很少的乙醇, 一般乙醇体积分数大于 99.2%, 在无水乙醇中添加改性剂形成变性燃料乙醇^[1], 并以一定比例与汽油调和, 形成车用乙醇汽油, 用作点燃式内燃机的燃料。据国家权威部门提供的资料显示, 2003 年我国石油消费达 2.52 亿 t, 中国已成为仅次于美国的世界第二大石油消费国。未来 20 年我国石油需求增长较快, 预计到 2020 年需求量为 4.5 亿 t。石油是一种不可再生的化石燃料, 利用可再生资源替代石油资源, 用生物技术路线取代化学技术路线正成为能源工业发展的热点。

无水乙醇的生产符合当前我国可持续发展的能源政策。在黑龙江、吉林、河南和安徽四地建立了无水乙醇生产基地。由于乙醇和水物系中乙醇质量分数为 95.57% 时存在共沸现象, 当乙醇质量分数超过 92% 左右时能耗会大幅度增加, 因此能耗占到燃料乙醇厂能耗的 60%~80%, 如何降低分离纯化过程中的能耗成为无水乙醇研究的重要内容之一^[2]。下面笔者主要综述无水乙醇的各种分离纯化工艺的研究现状及其最新动态。

1 精馏法

Black^[3]处理质量分数 6.4% 的乙醇原料, 采用

六塔系的普通精馏法, 每获得 1 kg 无水乙醇的能耗为 26.6 MJ。恒沸精馏工艺是在常压下无法制取无水乙醇的情况下, 通过向乙醇-水溶液添加挟带剂(如苯、环己烷、戊烷等)进行精馏的, 挟带剂与乙醇溶液中的乙醇和水形成三元共沸物, 可获得纯度很高的乙醇^[4]。

刘宗宽等^[5]针对恒沸精馏法能耗大的不足, 将恒沸精馏与热泵技术两种成熟的技术有机地结合起来, 开发出热泵恒沸精馏生产新工艺, 采用此技术可以节约过程能耗的 56%。通过严格控制生产操作, 可实现无污染、零排放, 减轻对环境的热污染, 是一种清洁生产工艺。还有 Aristovich 等^[6]通过适当调整塔板上的回流比和蒸汽蒸发量, 也能使乙醇-水溶液的精馏能耗下降 25%~35%。

而萃取精馏方法是通过加入某种添加剂以改变原溶液中乙醇和水的相对挥发度, 从而使原料的分离变得容易^[4]。在萃取过程中加入适量的盐如甲苯甲酸钠、水杨酸盐等, 可以使乙醇和水的沸点差加大, 易于分离, 同时也降低了能耗^[7]。使用乙二醇作萃取剂的多效萃取精馏法, 以气态进料取代液态进料, 避免进料中主要成分的再次蒸发, 减少了能耗。还由于萃取过程的中间产品不接近共沸组成, 因而避免了“夹点”, 而且精馏塔的塔板数可以较少。

由于精馏方法固有的高能耗,人们只能对它进行局部改进,但是这些改进没有达到极大降低能耗的目的。因此,用于现有设备的技术升级,是其最好的使用方式。

2 分子筛分离法

用于乙醇脱水的典型分子筛的间隙通道平均直径为 0.3 nm。由于结构内的通道直径已达到分子规模,水分子能吸附在分子筛结构通道的内表面,这种物理性质决定了分子筛能分离乙醇和水的混合物^[8]。乙醇-水混合物的筛分过程既可以用液相操作,也可以用汽相操作,当然两者的操作细节是不同的。

由于分子筛是通过其中的微孔起到分离作用的,因此分子筛内微孔的数量和孔径大小对分离效果有很大的影响。Banat 等^[9]通过顶空气相色谱法对 3A 和 4A 型分子筛在汽-液相平衡态下摩尔分数为 40% 的乙醇-水两相混和物的研究发现,分子筛的质量越大分离效果越好,但是当分子筛的质量增加到 6.5 g 以上,分离效果趋于平稳;筛孔越小的分离效果越好,而且在微孔中乙醇-水两相混和物共沸点完全消失^[10]。

吸附过程是一个放热过程,采用 3A 型沸石分子筛,在 24℃ 下,对质量分数 93.4% 的乙醇溶液进行吸附操作,温度波与浓度波随时间变化有相同的波陈面,可以采用降低进料速率的方法来降低产物中水的含量^[11]。此外,Bindal 和 Misra^[12]研究了分子筛吸附的分离因子,并与渗透蒸发方法进行比较,结果表明在吸附分离乙醇-水体系中,3A 分子筛的分离因子约为 100,比普遍报道的渗透蒸发法的要高。尽管渗透蒸发法在特定情况下的分离因子较高,但是在这些情况下低的透过通量使得它们与分子筛法相比失去了竞争力。

最近,Kuznicki 等^[13]发现一种称为钛硅酸盐 ETS-4 的物质能够作为良好的分子筛。当温度升高时,ETS-4 会逐渐脱水,微孔的尺寸随之减小。利用这种方法,可以在 0.3~0.4 nm 的范围内精确调整微孔尺寸。一些常见分子如水分子、乙醇分子等尺寸为 0.3~0.4 nm,用由 ETS-4 制备的分子筛可以有效地将它们分开。研究人员已尝试用 ETS-4 进行一些气相分离实验并取得了成功。

3 膜分离法

渗透蒸发是一种有相变的膜分离技术,它是利

用液体组分与固体无孔膜的一侧表面接触,在膜内浓度梯度作用下,扩散通过膜,以气相形式从膜的另一侧析出。渗透蒸发技术适宜于用蒸馏法难以分离或不能分离的近沸点、恒沸点乙醇-水混合物^[14],具有设备较简单,能耗低,操作方便,产品纯度高,且无有毒有害物质(有机溶剂)存在,生产比较安全等特点。当前国内外常用来分离乙醇-水溶液的渗透蒸发膜材料可分成两大类:一类是优先透水膜材料,如聚乙烯醇、壳聚糖、海藻酸及其盐类,以及以聚丙烯酸类为基础的聚电解质等,适宜分离含水量低的乙醇-水混合物,可制得无水乙醇;另一类是优先透醇膜材料,主要有含氟、含硅的聚合物,以及戊二醛交联的壳聚糖等,适宜于分离含乙醇量低的乙醇-水溶液,如将发酵过程与渗透蒸发过程耦合,能及时分离出对发酵具有抑制作用的产物乙醇。

Tsui 等^[15]在使用渗透蒸发膜对乙醇-水溶液进行分离操作前,先从低浓度的乙醇-水溶液开始对膜进行浸润,逐渐提高乙醇的浓度达到要进行分离的乙醇溶液的浓度,然后再使用预处理过的膜进行乙醇-水溶液分离操作。这种方法可提高膜的渗透通量和稳定性^[16]。

由于膜的一些固有的缺陷,可以使用物理改性和化学改性方法作为改变渗透蒸发膜的分离性能(渗透通量和分离因子)、抗污染性、物理化学稳定性的有效手段^[17]。Stefanova 等^[18]通过壳聚糖、N-羟甲基尼龙-6 共混膜来调节膜的亲、疏水性能。壳聚糖亲水性高,N-羟甲基尼龙-6 对乙醇具有很强的亲和力,两者以适当比例混合可以提高渗透蒸发性能。实验表明,膜的分离因子随着共混膜中壳聚糖含量的增加而增大,当壳聚糖的质量分数为 60% 时,分离因子有最大值。Xu 等^[19]使用聚丙烯酸对聚丙烯中空纤维膜进行接枝,形成改进的渗透蒸发膜。通过使用质量分数分别为 20%、30%、50% 和 70% 的乙醇溶液进行分离发现,分离因子随着膜表面与聚丙烯酸的接枝率的增加而增大。

近年来,又出现了一种与渗透蒸发相似的新型膜分离过程——蒸气渗透。在蒸气渗透过程中料液的蒸气与膜接触,实际上形似气体膜分离过程;而在渗透蒸发过程中是料液本身与膜接触,在具体操作条件以及各种操作参数对分离行为的影响方面也有明显的差别。一般而言,同样的膜在同样温度下,蒸气渗透过程具有比渗透蒸发过程高的分离因子。

Wu 等^[20]采用聚酰亚胺和磺化聚芳醚砜共混改性的中空纤维膜,在不同操作条件下对压缩空气作

为吹扫气源,实验结果表明,膜的脱水性能与膜材料的亲水性有关,控制共混比例可以得到综合性能优良的蒸气渗透膜。在乙醇气相脱水过程中,当采用合适的操作条件时,改性聚酰亚胺中空纤维膜的乙醇-水溶液分离因子可达 150~200。

在渗透蒸发过程中由于存在相变,需要不断供给能量补充消耗的气化潜热,否则料液的温度会迅速降低;蒸气渗透实际上是气体分离过程,没有相变,能量损耗较低。且渗透蒸发过程中膜溶胀现象比蒸气渗透过程严重,因此蒸气渗透膜的使用寿命会长一些。同时人们利用等离子体产生的活性物种引发特定单体聚合的一种新聚合方法,能显著改善膜材料表面性质,同时不引入新的表面层,表面性质的改善不随时间而衰减。

Tu 等^[21]研究了膨体聚四氟乙烯(e-PTFE)膜通过等离子体引发接枝丙烯酰胺(AAm)所得的 e-PTFE-g-AAm 复合膜,当接枝率为 21% 时,膜有良好的蒸气渗透性、力学性能和抗溶胀性。

在工业上,蒸气渗透膜显示出很好的应用前景,在日本已建成中试规模工厂,采用蒸气渗透技术,每小时可将 380 kg 质量分数为 90% 的乙醇水溶液浓缩至 99% 以上,与共沸蒸馏法相比,蒸汽的消耗量减少至 1/3;德国建成了商业规模的蒸气渗透工厂,采用聚乙烯醇复合膜,设计日处理量为 3 万 L 体积分数为 94% 的乙醇浓缩至 99.9%^[22]。

4 作物吸附法

Ladisich 和 Dyck 对发酵法生产无水乙醇提出了 2 种方案:①用吸附剂吸附乙醇-水溶液中的乙醇,然后再利用洗脱液回收乙醇;②用吸附剂吸附乙醇-水共沸物中的水而直接得到乙醇产品^[2]。在第一种方案中吸附层间隙之间水的滞留量较大,从而影响了回收过程中乙醇产品的纯度;而且乙醇与吸附剂之间存在着强烈的键合作用,在回收乙醇过程中这种键合力就限制了乙醇的传质速度,因此吸醇法不太适于乙醇-水溶液的分离。人们又对第 2 种方案进行了研究,先采用普通精馏法得到 75%~90% 的乙醇溶液后,然后采用谷物吸附剂对该溶液进行吸附,结果得到了高浓度乙醇。采用这种混合方式所消耗的总能量低于 4 MJ/kg,而精馏过程耗能达 6~9 MJ/kg,节能作用十分明显^[23]。

Beery 和 Ladisich^[24]研究发现,作物吸附剂的作用方式是吸附剂表面上通过氢键与羟基使吸附剂和水分子连接。同时 Vareli 等^[25]发现这时解吸再生

也较容易。最终不能再使用的吸附剂,还可以作为饲料或酿酒的原料,对环境不会造成污染。

淀粉质、纤维素质等生物质对水均有一定的选择吸附性,其中以淀粉质如玉米粉吸附效果最佳,但对于其吸附选择性却说法不一^[23,26]。Hong 等^[27]在 80℃ 用玉米粉吸附稀乙醇液,吸附后再将玉米粉再生,用气相色谱对再生气体中乙醇含量进行分析,结果乙醇含量无法测出。常华等^[28]通过实验发现乙醇-水的混合气相在稻谷粉和玉米粉上吸附时乙醇吸附量极少,远小于工业上允许的乙醇损失量 0.5%;研究发现气速较小,生产能力较低;气速增大,可减少气体的主体相侧气膜阻力,同时气速增大导致床层压降增大使吸附分压增大,有利于吸附;气速过大,传质区加长,吸附效果降低。因此,操作中存在一个最佳气速,使吸附性能最佳。

关于温度对吸附影响的研究有许多报道。玉米淀粉吸附乙醇蒸气中水分的过程是一个放热的物理吸附,吸附等温线按照 BET 法进行分类,属于第 II 种类型的 S 型吸附等温线^[29]。这一类吸附的特点是,当吸附质分压很低时,吸附剂的吸附量仍保持在一个较高的水平,从而保证痕量水分的脱除^[27]。Rebar 等^[30]使用 4 种淀粉类吸附剂对乙醇和水的吸附性能进行研究时发现,随着温度的升高,乙醇和水的分离效果变差,只有当温度低于 70℃ 时才有明显的分离效果,并且在 50℃ 时分离效果最佳。一般认为,80~100℃ 是比较适当的吸附温度。此时玉米粉对乙醇的吸附相对很小,可以得到很好的分离效果。

5 结语

以上 4 种无水乙醇的生产方法各具特色,都有一定规模的工业使用。多效萃取精馏法的节能效果显著,可用于已有工厂的改造。热泵恒沸精馏所需分离设备较少,比传统的共沸精馏法耗能低。膜分离技术有很好的工业化应用前景,但目前还不太成熟,人们正在对它进行深入研究。分子筛法的自动化程度高,劳动强度小,同时产品质量好,适于大规模工业化生产,但再生能耗较大。作物吸附法是最有前景的分离方法,因为其能耗低,无污染,且我国作为一个农业大国,作物资源丰富。我们可以一方面将农作物用作发酵法生产的原料,另一方面用作吸附剂,通过吸附法生产无水乙醇。当前,我国正在大力发展燃料乙醇汽油,这为无水乙醇分离过程新工艺、新技术的开发应用提供了机遇,可以预料无水乙醇分离将会在降低能耗、减少污染等方面取得

惊人的技术突破。

参考文献

- [1] GB 18350—2001,变性燃料乙醇[S].
- [2] Ladisch M R, Dyck K K. [J]. *Science*, 1979, 205: 898 - 900.
- [3] Black C. [J]. *Chemical Engineering Progress*, 1980, 76(9): 78 - 85.
- [4] 陈敏恒, 从德滋. 化工原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 122 - 124.
- [5] 刘宗宽, 顾兆林, 贺延龄, 等. [J]. *化工进展*, 2003, 22(11): 1147 - 1149.
- [6] Aristovich V Yu, Aristovich Yu V, Sokolov A Yu, *et al.* [J]. *Chemical Engineering Communications*, 2004, 191(6): 844 - 859.
- [7] Agarwal M, Gaikar V G. [J]. *Chemical Engineering Communications*, 1992, 115(1): 83 - 94.
- [8] Carmo M J, Gubulin J C. [J]. *Journal of Chemical Engineering*, 1997, 14(3): 217 - 224.
- [9] Banat F A, Abu Al-Rub F A, Simandl J. [J]. *Separation and Purification Technology*, 2000, 18(2): 111 - 118.
- [10] Abu Al-Rub F A, Banat F A, Jumah R. [J]. *Separation Science and Technology*, 1999, 34(12): 2355 - 2368.
- [11] Ben-Shehail S M. [J]. *Chemical Engineering Journal*, 1999, 74(3): 197 - 204.
- [12] Bindal R C, Misra B M. [J]. *Separation Science and Technology*, 1986, 21(10): 1047 - 1055.
- [13] Kuznicki S M, Bell V A, Nair S, *et al.* [J]. *Nature*, 2001, 412: 720 - 724.
- [14] Ghofar A, Kokugan T. [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2004, 18(3): 235 - 238.
- [15] Tsui F M, Cheryan M. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 237(1-2): 61 - 69.
- [16] Shukla R, Cheryan M. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 198(1): 75 - 85.
- [17] 冯海锋, 姜忠义. [J]. *现代化工*, 2003, 23(7): 15 - 19.
- [18] Stefanova M, Simoneit B R T, Stojanova G, *et al.* [J]. *Fuel*, 1995, 74(5): 768 - 778.
- [19] Xu Zhikang, Dai Qingwen, Liu Zhenmei, *et al.* [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 214(1): 71 - 81.
- [20] Wu Yonglie, Peng Xi, Liu Jingzhi, *et al.* [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 196(2): 179 - 183.
- [21] Tu Chenyuan, Chen Chiuping, Wang Yichieh, *et al.* [J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40(7): 1541 - 1549.
- [22] 吴庸烈, 刘静芝, 彭曦. [J]. *膜科学与技术*, 1998, 18(4): 1 - 4.
- [23] Hassaballah A A, Hills J H. [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1990, 35(6): 598 - 608.
- [24] Beery K E, Ladisch M R. [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(9): 2112 - 2115.
- [25] Vareli G, Demertzis P G, Akrida-Demertzi K. [J]. *Journal of Cereal Science*, 2000, 31(2): 147 - 154.
- [26] Westgate P J, Ladisch M R. [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1993, 32(8): 1676 - 1680.
- [27] Hong J, Voloch M, Ladisch M R, *et al.* [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1982, 24(3): 725 - 730.
- [28] 常华, 袁希钢, 曾爱武. [J]. *化工学报*, 2004, 55(2): 309 - 312.
- [29] 梁萌, 张建安, 刘德华. [J]. *酿酒*, 2002, 29(5): 3 - 6.
- [30] Rehar V, Fischbach E R, Apostolopoulos D, *et al.* [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1984, 26(5): 513 - 517. ■
- [17] Anon. [J]. *Nikkei Biotechnology*, 1994, 20(6): 7.
- [18] 曾国驱, 黄晓兰, 蔡小伟, 等. [J]. *生物技术*, 2002, 12(3): 15 - 17.
- [19] 李绩. 用酵母菌生产海藻糖的研究. [D]. 天津: 天津轻工业学院, 2002.
- [20] 旭化成工业株式会社. トレハロースの製造方法[P]. JP 特开平6-311891, 1994-11-08.
- [21] Maruta K, Nakada T, Kubota M, *et al.* [J]. *Bioscience Biotechnology Biochemistry*, 1995, 59(10): 1829 - 1834.
- [22] 孙长慧. 以淀粉为原料酶法制备海藻糖的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2002.
- [23] 赖承兴, 葛宇, 袁勤生, 等. [J]. *中国医药工业杂志*, 2003, 34(9): 433 - 436.
- [24] 周延, 袁其朋, 冯金虎, 等. [J]. *现代化工*, 2003, 23(1): 36.
- [25] Hiroto C, Shigeharu F, Masashik K, *et al.* [J]. *Journal of Applied Glycoscience*, 1996, 43(2): 213 - 222.
- [26] Yoshida M, Nakamura N, Horikoshi K. [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1998, 22(1): 71 - 75.
- [27] Anon. [J]. *Biotechnology*, 1994, 12(13): 1328 - 1329.
- [28] 王绍校, 吴襟, 高春宵, 等. [J]. *微生物学通报*, 2003, 30(2): 36 - 40.
- [29] Schiraldi C, Di Lernia, De Rosa M. [J]. *Trends Biotechnology*, 2002, 20(10): 420 - 425. ■

(上接第25页)

- [4] Konishi Yutaka, Shindo Kazutoshi. [J]. *Bioscience Biotechnology Biochemistry*, 1997, 61(3): 439 - 442.
- [5] Lillie S H, Ringle J R. [J]. *Bacterial*, 1980, 143(3): 1384 - 1397.
- [6] Neves M J, Hohmann S, Bell W, *et al.* [J]. *Current Genetics*, 1995, 27: 110 - 122.
- [7] 傅琳琳, 扬一兵, 熊国真, 等. [J]. *江西科学*, 2000, 18(2): 86 - 89.
- [8] 唐传核, 葛文光. [J]. *无锡轻工大学学报*, 1998, 17(3): 36 - 40.
- [9] 李于, 肖冬光, 王兰, 等. [J]. *天津轻工业学院学报*, 1998, 17(3): 36 - 40.
- [10] Miwako K, Maruta K, Kubota M. [J]. *Journal of Applied Glycoscience*, 1995, 42(3): 237 - 242.
- [11] Joseph A O, Falkinham J. [J]. *Journal of Industrial Microbiology*, 1993, 33(11): 113 - 119.
- [12] 莫湘筠. [J]. *食品与发酵工业*, 1993, 12(1): 76 - 78.
- [13] 王兰, 肖冬光, 张正, 等. [J]. *食品与发酵工业*, 2002, 28(2): 15 - 19.
- [14] 杨波, 戴秀玉, 周坚. [J]. *遗传学报*, 2001, 28(4): 372 - 378.
- [15] 章银良, 雄卫东, 张璐, 等. [J]. *郑州轻工业学院学报*, 2003, 18(2): 49 - 52.
- [16] Aisaka K, Masuda T. [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 1995, 131(8): 47 - 51.