

# 连续发酵-渗透汽化膜分离-分级冷凝集成制乙醇

姜昊基, 王丁玗, 刘敬芸, 韩露, 刘闻达, 张尹, 肖泽仪, 樊森清\*

(四川大学 化学工程学院, 成都 610065)

**摘要:** 本研究构建了木薯连续发酵、渗透汽化膜分离与分级冷凝集成系统, 用于生产生物乙醇。渗透汽化膜分离可有效消除产物抑制, 在长达 500 h 的发酵时间里, 单位体积发酵液总耗糖量、平均糖耗速率、乙醇产量和乙醇产率分别达到 420.9 g/L、1.92 g/(L·h)、165.3 g/L 和 0.81 g/(L·h)。发酵残液的处理量相较常规连续发酵减少 47.3%。平均膜通量和分离因子分别为 654.3 g/(m<sup>2</sup>·h) 和 8.2, 膜下游渗透蒸汽乙醇质量分数达 18.8%。在整个发酵过程中, 占总产量 88.2% 的乙醇通过渗透汽化, 以高浓度乙醇溶液的形式被回收。膜下游渗透蒸汽经过分级冷凝后, 二级冷凝器中的平均乙醇质量分数被进一步提高至 26.5%。

**关键词:** 木薯乙醇; 连续发酵; 渗透汽化; 产物抑制; 分级冷凝

**中图分类号:** TQ028.8; Q815 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)06-0088-08

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.06.011

乙醇是重要的大宗化学品, 被广泛应用于化工、医药、食品等领域。此外, 乙醇具有较高的辛烷值, 能够与汽油混合用作发动机燃料, 并受到广泛的关注<sup>[1-2]</sup>。发酵法生产乙醇因其广泛的底物来源、温和的操作条件、能实现碳的封闭循环等优点, 成为目前乙醇的主要生产方法<sup>[3-4]</sup>。乙醇发酵原料多为玉米等粮食作物, 其成本占据了乙醇生产成本的 60%~70% 以上, 同时可能引发与人争粮、与粮争地的问题<sup>[5]</sup>。为了降低原料成本, 甘蔗渣、秸秆等丰富廉价的纤维素类生物质被用于生产乙醇, 但是存在预处理方法复杂、用酶成本高、预处理产物对发酵过程有害和乙醇浓度较低等问题, 目前仍未工业化应用<sup>[6-7]</sup>。木薯具有产量高、淀粉含量高(质量分数 70%~80%)、可发酵性高、不与人争粮等显著优点, 逐渐成为生产生物乙醇的重要原料<sup>[8]</sup>。

目前常用分批发酵制乙醇工艺中, 存在明显的产物抑制和底物抑制问题, 导致生物乙醇生产强度低、能耗高、废液处理量大等问题<sup>[9-10]</sup>。连续搅拌发酵(CSTR)由于发酵液的不断更新, 能够消除发酵过程中的底物抑制作用, 同时通过多级发酵罐串联运行可实现乙醇发酵的连续运行, 是目前工业化生产生物乙醇的主要方式之一。但是 CSTR 并未消除产物抑制, 发酵液中的乙醇浓度依然处于较低水平(质量分数不超过 15%), 完成一定的乙醇生产任务产生的发酵残液处理量也并未减少, 乙醇的后续提纯能耗并未得到有效改善<sup>[11]</sup>。为了同时实现产物抑制移除、发酵残液处理量减少和发酵连续运行等目标, 由渗透汽化膜分离与发酵集成的渗透汽化膜生物反应器逐渐受到重视, 该耦合过程利用分离膜对乙醇的选择性, 可实现乙醇的原位分离, 实现发酵与

收稿日期: 2024-04-15; 修改稿收到日期: 2024-06-30

基金项目: 国家重点研发计划课题(2021YFC2101204); 中央高校基本科研业务费(20822041B4013, 2023SCU12080)

第一作者简介: 姜昊基(1992-), 男, 甘肃民勤人, 博士研究生, 研究方向为膜分离过程强化。\* 通讯作者, E-mail: fansen-qing86@scu.edu.cn

引用本文: 姜昊基, 王丁玗, 刘敬芸, 等. 连续发酵-渗透汽化膜分离-分级冷凝集成制乙醇[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 88-95.

Citation: Jiang H J, Wang D D, Liu J Y, *et al.* Preparation of ethanol through continuous fermentation-pervaporation membrane separation-fractional condensation integration process[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2024, 44(6): 88-95.

膜分离的长期同步、连续运行<sup>[12-13]</sup>. 本课题组前期已建立了发酵-渗透汽化膜分离耦合工艺,以葡萄糖为发酵底物,实现了超过 500 h 的高强度连续发酵,与传统分批发酵相比,其乙醇产率提高了 1.5~2.0 倍,乙醇产量提升了 5~6 倍,废水量减少了 70%~85%. 进一步,针对目前发酵-膜分离耦合工艺中膜下游真空条件下渗透蒸汽冷凝温度低、能耗高问题,本课题组在膜下游采用分级冷凝技术和机械蒸汽压缩(MVC)技术,割除了传统的低温强冷系统,使渗透蒸汽冷凝能耗降低 50%以上<sup>[14]</sup>. 但是以工业用发酵原料木薯为发酵底物时,由于其成分复杂,会与细胞及细胞代谢产物形成复杂的膜服役环境,采用渗透汽化膜生物反应器与该发酵过程耦合时,发酵性能和分离性能均难以预测. 因此,在该复杂原料条件下利用发酵-膜分离耦合过程制乙醇的可行性及运行效果尚需深入研究.

针对以上问题,笔者建立木薯连续补料发酵-膜分离-分级冷凝集成过程,对该过程中的发酵行为、膜分离行为、渗透蒸汽冷凝行为等进行研究,为该耦合发酵过程的工业化应用提供依据.

1 实验部分

1.1 实验材料

木薯,酵母, $\alpha$ -淀粉酶(10 万 U/g),葡萄糖水解

酶(10 万 U/g)和酸性蛋白酶(10 万 U/g),均由广西中粮生物质能源有限公司提供. 氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),3,5-二硝基水杨酸,酒石酸钾钠( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ),氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ),结晶苯酚( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ ),聚二甲基硅氧烷(PDMS),均购买自成都科隆有限公司.

1.2 培养基的制备

以木薯作为发酵过程的原料,通过液化-过滤的方式提取木薯中的可发酵糖. 木薯粉和水以 3:7 的质量比调配浆料,滴加浓硫酸调节浆料的 pH 值至 5.6,添加淀粉酶(0.22 kg/t 木薯粉)后搅拌均匀并放入水浴锅,在 160 r/min、87℃ 的条件下液化 150 min. 待木薯液化醪的温度降低至 35℃ 时,将液化醪通过 300 目的滤布过滤后,获取上清液-木薯淀粉水解液. 将其于 121℃ 灭菌 20 min,待温度降低至 35℃ 时加入糖化酶(0.68 kg/t 糖)、蛋白酶(0.35 kg/t 糖)、抑菌剂(5  $\mu\text{g/g}$ )、活性酵母(0.5 g/L 培养基)和浓氨水,用作发酵培养基. 最后滴加适量的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,将培养基的 pH 值调节至 4.4,用于发酵. 过滤所得残渣与清水以 1:1 的质量比均匀混合后,用滤布过滤,重复上述步骤对残渣进行清洗,直至残渣中的可溶性残糖被完全提取,过滤得到的滤液为低糖清洗液,用做后续木薯液化过程的溶剂. 图 1 为木薯淀粉的提取流程图.

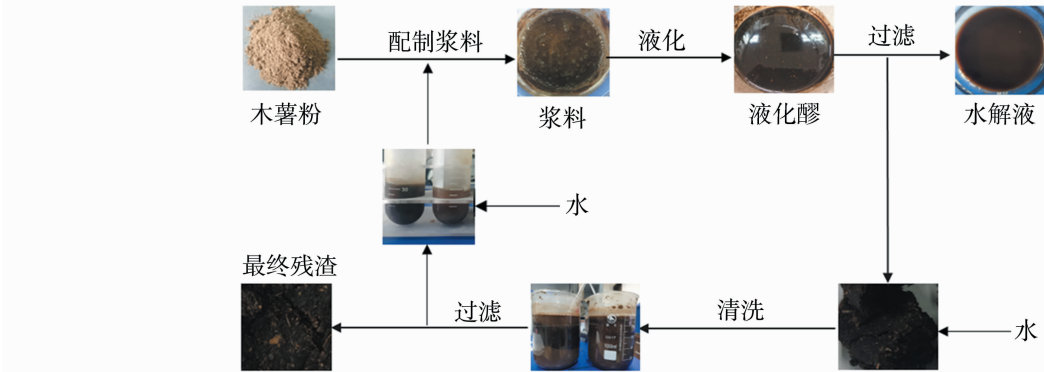


图 1 木薯淀粉的提取流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation for cassava hydrolysate

1.3 膜组件

本次研究中采用实验室自制的聚二甲基硅氧烷/聚酰胺(PDMS/PA)平板复合膜,有效膜面积为 0.024 m<sup>2</sup>,膜的制备过程和组件结构在之前的工作中已经有详细描述<sup>[15]</sup>.

1.4 实验方法

乙醇发酵-膜分离耦合实验装置如图 2 所示.

以 4 L 木薯水解液作为培养基开始发酵,发酵温度为 35℃. 当发酵液中的乙醇质量浓度超过 50 g/L 时,开启渗透汽化和循环泵,发酵液以 50 L/h 的流量在发酵罐与膜分离单元间循环. 在膜组件内部,当发酵液流经膜表面时,乙醇、水或其他挥发性组分被膜面吸附,其余发酵液则返回发酵罐中继续发酵. 膜下游在真空泵的作用下保持 5~10 kPa 的压力,真

空环境下,被吸附的组分在膜下游解吸为蒸汽进入冷凝单元,本研究的冷凝单元中设置有两级冷凝器,一级真空冷凝器和二级常压冷凝器,分别以 15 ℃ 和 25 ℃ 水为冷却介质.当发酵液中的糖质量浓度降低至 10~15 g/L 以下时,移除部分发酵液至剩余发酵

液为 2 L,后补充 2 L 木薯水解液至总体积为 4 L,重复此补料过程,直至发酵液中的耗糖速率在补料后,持续保持较低水平,停止发酵.整个发酵过程中,用质量分数 25% 的浓氨水调节发酵液的 pH 值,维持在 4.0~4.4 之间.

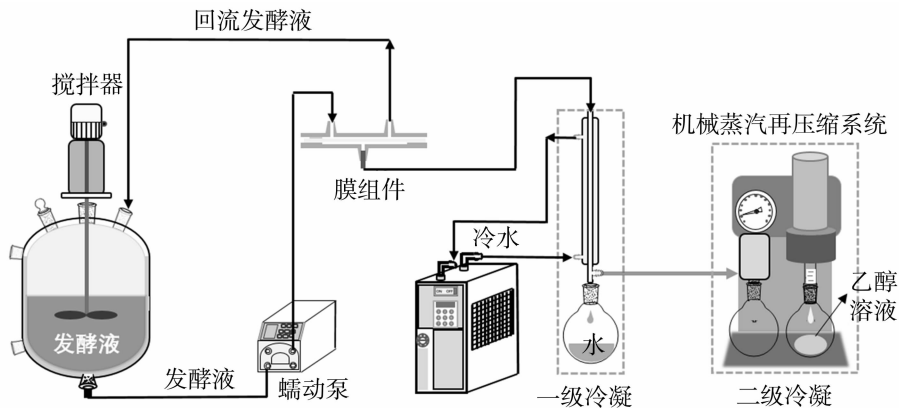


图 2 乙醇发酵-膜分离耦合实验装置示意图

Fig. 2 Schematic of the ethanol fermentation-membrane separation coupled device

### 1.5 分析方法

发酵液中的细胞浓度通过干重法测量.将一定体积的发酵液样品经过 3 次离心(9 000 r/min, 3 min)和清水超声清洗,80 ℃ 下干燥 12 h,得到菌体干重,计算细胞浓度.

细胞活性通过亚甲基蓝染色的方式测试,详细测试方法如下:首先,取适量发酵液,倒入 5 mL 容量瓶中;然后,加入 2~3 滴亚甲蓝溶液,加入去离子水至体积为 5 mL,静置 5 min;取适量染色的发酵液,滴在血细胞计数板上,然后用盖玻片盖住;在显微镜下观察样品,计量血细胞计数板 10 格中的细胞数量,计算总细胞和活细胞数量.详细计算公式如式(1)所示:

$$V_i = \frac{n - n_1}{n} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $V_i$  是发酵过程中活细胞占比,%; $n$  和  $n_1$  分别表示 10 个网格中的细胞总数和染色细胞的数量.

由于木薯淀粉不能直接测量,一般需经过液化和糖化步骤将其水解为还原糖进行测试,后续木薯淀粉的浓度均以还原糖浓度代替.测试发酵液中的还原糖浓度,首先用淀粉酶和糖化酶将发酵液样品于 60 ℃、120 r/min 的条件下充分水解 6 h,经离心后取上清液通过 3,5-二硝基水杨酸(DNS)测试还原糖浓度,糖浓度  $C$  和吸光度值  $A_{540}$  的关系曲线为  $C = 0.653 \times A_{540} + 0.0152$ ,相关性达到 0.999.本研

究中将木薯中的总淀粉含量视为可发酵糖.木薯中淀粉提取率的计算公式如式(2)所示:

$$S_e = \frac{C_s V}{M} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $S_e$  为淀粉提取率,%; $C_s$  为淀粉水解液中的总糖质量浓度,g/L; $V$  为木薯水解液的体积,L; $M$  为液化木薯中淀粉的总质量,g.

渗透汽化膜分离过程的主要评价指标为渗透通量和分离因子.膜的渗透通量是指单位时间内通过单位膜面积的渗透液的质量,分离因子表征分离膜对乙醇的选择性.总通量和分离因子分别用公式(3)和(4)计算:

$$J = \frac{m}{S \times t} \quad (3)$$

式中: $J$  为膜通量,g/(m<sup>2</sup> · h); $m$  为膜下游收集到的渗透液质量,g; $S$  为膜面积,m<sup>2</sup>; $t$  为取样间隔时间,h.

$$\alpha = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2} \quad (4)$$

式中: $\alpha$  为膜分离因子; $x$  和  $y$  分别表示进料侧和渗透侧组分的质量分数,%;下标 1 和 2 表示水和乙醇.

发酵液和膜下游渗透液中的乙醇浓度通过气相色谱仪(GC 112A,中国上海)进行测试,其配备氢火焰离子化检测器(FID)和 FFAP 毛细分离柱,内径为 0.32 mm,总长 30 m,详细的测试方法参考之前的工作<sup>[16]</sup>.

2 结果与讨论

2.1 木薯液化结果

木薯淀粉提取过程的详细参数如表 1 所示. 木薯液化结束后,经固-液分离得到含糖水解液和含糖固体残渣,其中水解液占液化醪总量的 82.2%

表 1 木薯淀粉提取过程的各项参数

Table 1 Biochemical composition of cassava flour

水解液糖质量 浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	水解液质量 分数 <sup>a</sup> /%	固体残渣质量 分数 <sup>b</sup> /%	固体残渣中糖 质量分数(清洗前) <sup>c</sup> /%	固体残渣糖 质量分数(清洗后) <sup>d</sup> /%	木薯淀粉总 提取率 <sup>e</sup> /%
265±5.2	82.2±1.7	17.9±1.6	6.9±0.3	0.8	99.2±0.4

a:经固液分离后,含糖水解液占液化醪总量的质量分数;b:经固液分离后,固体残渣占液化醪总量的质量分数;c:固体残渣中的残糖,占液化木薯粉淀粉总量的质量分数;d: 固体残渣经过清水清洗后,剩余残糖占液化木薯粉淀粉总量的质量分数;e:固液分离后,水解液中总糖与低糖清洗液中总糖的质量总和,占液化木薯淀粉总量的质量分数.

2.2 发酵行为

本研究中,连续发酵-渗透汽化耦合过程共持续 500 h,共计补料 8 次,时间间隔介于 48~60 h 之间,共计消耗培养基约 19 L,单位体积发酵液累积耗糖量为 420.9 g/L,发酵液的平均稀释率介于 0.008~0.01 h<sup>-1</sup>之间. 发酵过程中,糖质量浓度的时间过程曲线如图 3(a)所示,其基本在 10~139 g/L 之间. 由于采取间隔补料的方式,整个发酵过程中,糖浓度呈周期性上升和降低. 在前 4 个补料周期内,即 208 h 之前,发酵液在补充水解液之后的 12~24 h 内,其糖质量浓度可以迅速从约 130 g/L 降低至约 25 g/L 以下. 但是直至该周期内约第 48 h 时,糖质量浓度才能降低至 10 g/L 以下(残糖量降低至总糖量的 2%以下). 这说明,能维持发酵细胞快速生长代谢的糖质量浓度下限在 25 g/L 左右,当低于此值时,细胞由于无法获得足够的能量,其生长代谢明显

(质量分数,下同),糖质量浓度为 265 g/L,用于后续发酵. 固体残渣占液化醪总量的 17.9%,其中的可溶性糖占木薯中淀粉总质量的 6.9%. 通过清水清洗可将固体残渣中 86%的糖分提取出来形成低糖清洗液(约 25.6 g/L),该清洗液可作为后续木薯淀粉液化的溶剂. 最终木薯粉的淀粉提取率为 99.2%.

放缓,彻底消耗碳源的时间也将明显延长. 从设备利用率角度考虑,为了追求高的碳源利用率而一味延长发酵时间,可能不够经济,发酵时间和碳源利用率之间存在平衡. 在随后的发酵过程中,补料后的糖浓度呈缓慢降低的趋势,补料周期也逐渐增加至 60 h,表明相较于发酵初期,后续发酵周期内的发酵强度明显降低. 发酵过程中的耗糖速率如图 3(b)所示,均呈现周期性升高和降低,与糖浓度变化曲线相似. 在前 4 个补料周期内,发酵细胞能够保持 6~8 g/(L·h)的高耗糖速率,消耗糖质量浓度至 25 g/L 的水平. 随后的 5 个补料周期内(208~500 h),耗糖速率从 4.3 g/(L·h)逐渐降低至 1.6 g/(L·h). 整个发酵过程的平均耗糖率为 1.9 g/(L·h),与工业传统分批发酵[1.6 g/(L·h),考虑设备杀菌清洗时间]相比,提高了约 20%. 整个发酵过程中,投入的碳源得到高效利用,糖的利用效率达到 95.3%.

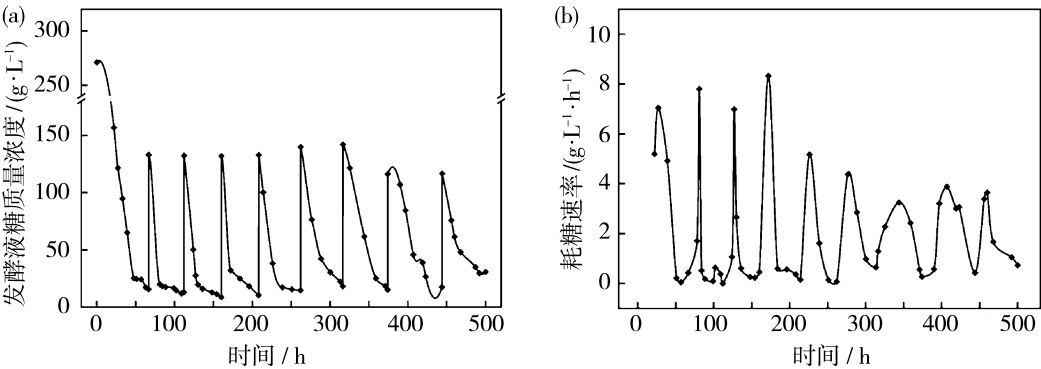


图 3 耦合发酵过程中发酵液(a)糖浓度和(b)耗糖速率的时间过程曲线

Fig. 3 Time course profiles of (a) the sugar concentration and (b) its consumption rate in the coupled fermentation process

细胞生长的时间过程曲线如图 4 所示. 结果表明,就整个发酵过程而言,发酵液中细胞浓度呈先上升后降低的趋势. 而在每个补料周期内,细胞浓度均呈现逐渐增长的趋势,表明细胞的增殖能力在很长一段时间内保持较高水平,在移除部分发酵细胞后,剩余细胞能以较快的速率迅速积累. 其中,在 0~160 h 内,由于碳源充足、细胞活力高、毒性代谢产物少,细胞数量迅速增加至最高值  $2.8 \times 10^9/\text{mL}$ ,细胞比生长速率约为 0.03. 但是,随着发酵过程的进行,发酵副产物甘油、乳酸、乙酸等在发酵液中不断积累<sup>[17]</sup>,此外,经过长期发酵后,细胞活力减弱,因此细胞浓度逐渐从最高值降低至  $0.6 \times 10^9/\text{mL}$ ,其相较最大值降低了 78.5%,细胞比生长速率也降低至 0.002. 整个发酵过程中,活性细胞比例呈现缓慢降低的趋势,如图 4 所示,其原因可能是代谢副产物的积累和细胞老化<sup>[18]</sup>,还可能因为后期发酵过程中,木薯水解液经糖化酶完全水解形成的还原糖不能被快速消耗,形成不利于细胞生长的高渗透压环境. 但在发酵结束时,细胞活性仍保持在 70%左右,并且,高细胞活性发酵时间超过了 300 h (细胞活性 >80%),相较于传统分批发酵的 72 h,提升了约 4.2 倍. 上述结果表明,在膜生物反应器的发酵环境中,分离膜有效移除了乙醇及其对细胞的抑制作用,因此细胞生长未出现常规分批发酵过程中的快速下降趋势. 即使是在成分复杂的原料条件下,膜分离作用依然有效,发酵细胞依然能维持长时间的高活性生长代谢.

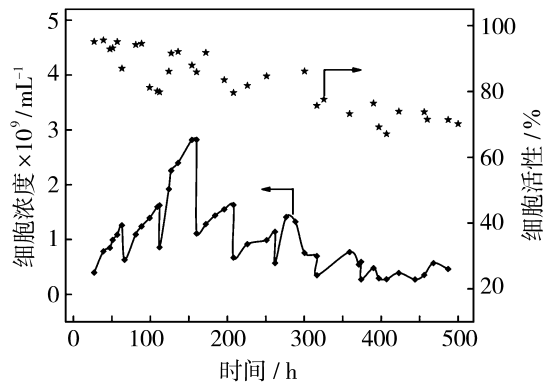


图 4 耦合发酵过程中细胞浓度和细胞活性的时间过程曲线

Fig. 4 Time course profiles of the cell concentration and cell viability in the coupled fermentation process

该耦合过程中,单位体积发酵液乙醇累积产量达到 165.3 g/L,高于目前工业水平,相应地,完成

相同的乙醇生产任务时,该耦合过程产生的发酵残液相较常规连续发酵降低 47.3%,乙醇得率为 0.39 g/g. 产醇速率的时间过程曲线如图 5 所示,与耗糖速率的时间过程曲线保持相似. 在前 260 h 内,最高产醇速率保持在 2~3.5 g/(L·h)之间. 在随后的发酵过程中,逐渐从 1.6 g/(L·h)降低至 0.4 g/(L·h),整个发酵过程中的平均产乙醇速率为 0.81 g/(L·h),与传统分批发酵[0.75 g/(L·h),考虑设备杀菌清洗时间]相比提高了约 8%. 虽然乙醇生产速率增加不明显,但有效发酵时间却比工业间歇发酵增加了数倍,有效提高了设备的利用率(如表 2 所示). 另外,相较于葡萄糖作为发酵原料而言,以木薯为原料制备生物乙醇,耗糖量和乙醇产量分别降低了 73.6% 和 72.9%,耗糖速率和乙醇产率分别降低了 68.2% 和 64.9%. 其原因为,在每个发酵周期的中后期,底物浓度很低,小于 25 g/L 时细胞可以利用的可发酵糖有限,另外,酶活性可能受到限制,以上原因均会限制细胞的生长和乙醇的生成速率. 该发酵阶段占整个发酵时间的 50%左右,严重降低了乙醇的生产强度.

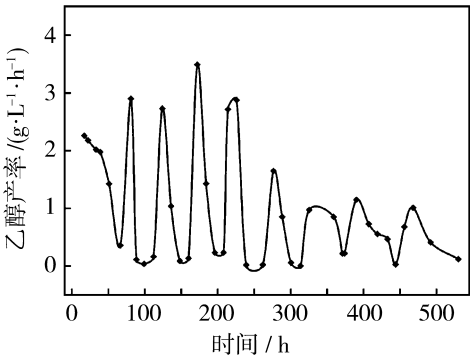


图 5 耦合发酵过程中产醇速率的时间过程曲线

Fig. 5 Time course profiles of the ethanol productivity in the coupled fermentation process

2.3 膜分离行为

发酵过程中,发酵液中的乙醇浓度和 PDMS/PA 膜的分离性能如图 6 所示. 可以看出,在整个发酵过程中,乙醇质量浓度整体呈逐渐下降的趋势,最高约为 60 g/L,始终低于乙醇抑制浓度,表明整个发酵过程中,乙醇被有效分离,细胞生长未受到抑制<sup>[19]</sup>. 在单个补料周期内,乙醇浓度由于料液的更新呈现先升后降的趋势. 值得注意的是,周期内乙醇的最大积累浓度由于细胞数量及活性的降低也呈逐步降低趋势.

膜分离总通量整体呈现逐渐下降的趋势,由开始的1011.8 g/(m<sup>2</sup>·h)降低至后期的497.2 g/(m<sup>2</sup>·h),乙醇通量也从323.2 g/(m<sup>2</sup>·h)降低至60.5 g/(m<sup>2</sup>·h).膜通量的降低推测为以下两点原因:一是发酵液中乙醇浓度在呈现一段稳定期之后(208 h之前)开始逐渐降低,因此乙醇的跨膜传质推动力也逐渐下降;二是细胞和木薯残渣会沉积在膜表面,形成沉积层,增加渗透汽化传质阻力,从而降低了膜通量.分离因子在前400 h内基本稳定在7.4左右,后期逐步升高至10,基本保持稳定,说明在连续发酵过程中,及时更换部分发酵液的策略,能够降低发酵副产物如甘油、乳酸、乙酸等有机物在发酵液中的浓度,能够有效减轻影响乙醇分离过程中

的耦合效应,从而保持稳定的选择性<sup>[20-21]</sup>.膜下游渗透蒸汽中的乙醇浓度整体呈现缓慢下降的趋势,每个补料周期内呈现周期性上升和下降的变化趋势,与发酵液中乙醇浓度的变化趋势相似.得益于膜对乙醇的选择性,经过膜分离后,发酵液中的乙醇被初步浓缩,膜下游渗透蒸汽中,乙醇平均质量分数为18.8%.与传统工业发酵相比,其乙醇浓度提高1.6倍,与精馏法回收发酵醪液中的乙醇相比,从渗透物中回收乙醇需要更少的能量,且相比之下,渗透蒸汽由于不存在细胞、营养物质和木薯残渣等,其用于精馏时,对设备和管道等产生的损害也将更小.总体来说,发酵过程所产乙醇总量的88.2%在发酵进行过程中被有效分离,实现了乙醇的初步提取.

表2 工业发酵和耦合发酵过程中各项参数的比较

Table 2 Comparison of parameters in industrial fermentation and coupling fermentation processes

发酵方式	原料	发酵时间/h	耗糖量 <sup>a</sup> /(g·L <sup>-1</sup> )	耗糖速率 <sup>b</sup> /(g·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	乙醇产量/(g·L <sup>-1</sup> )	乙醇产率/(g·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )
PVMBR-MVC	葡萄糖	264	1597.2	6.05	610	2.31
PVMBR-MVC	木薯	500	420.9	1.92	165.3	0.81
工业间歇	木薯	72~80	220~230	1.60	100~115	0.75

a, b:乙醇产率与耗糖速率均有考虑非生产时间;PVMBR-MVC:渗透汽化膜生物反应器-机械蒸汽压缩.

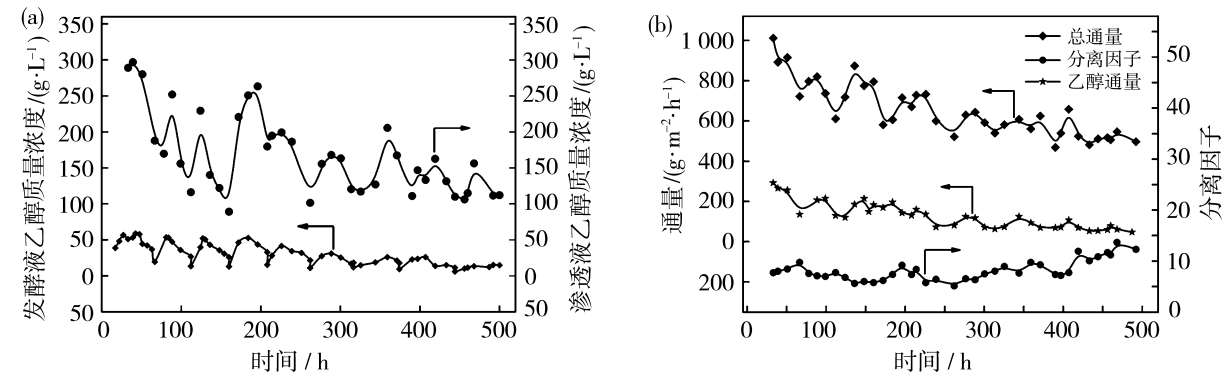


图6 (a)发酵液乙醇浓度和(b)膜分离性能的时间过程曲线

Fig. 6 Time course profiles of (a) ethanol concentration in fermentation broth and (b) membrane separation performance

2.4 分级冷凝行为

本研究采用了两级冷凝的工艺对膜下游渗透蒸汽进行回收,当被膜吸附的成分在膜下游解吸为蒸汽后,顺序经过真空冷凝、压缩和常压冷凝被完全回收.由于水的露点温度高于乙醇的露点温度,因此渗透物中大量水蒸气和少量乙醇蒸气优先在一级冷凝器中冷凝,形成具有较低乙醇浓度的冷凝液.剩余乙醇含量较高的蒸汽被压缩至常压并输送到二级冷凝器,被室温自来水完全冷凝.冷凝器中乙醇浓度变化

的时间过程曲线如图7所示.可以看出,一级冷凝器中的乙醇质量分数基本保持在3%以下,最终平均乙醇质量分数为2.5%.二级冷凝器中的乙醇质量分数从最初的35.3%逐渐降低到13.9%,最终平均乙醇质量分数为26.5%,仍高于膜下游总渗透蒸汽的乙醇浓度,二级冷凝液中的乙醇浓度相较总渗透蒸汽中的乙醇浓度,提高了39.0%.在整个发酵过程中,一级冷凝器回收的蒸汽量占总渗透物的40.3%,乙醇蒸气回收量占总乙醇生成量的3.2%,

也即绝大部分乙醇是在二级常压冷凝器中被回收的。从乙醇的后续分离能耗角度考虑,具有较高浓度且待处理总量较少的二级冷凝液可能是乙醇回收的主要对象,相较于目前低温强冷技术总量大且乙醇浓度相对较低(质量分数 30%)的特点,分级冷凝条件下乙醇回收能耗较低,其能耗降低约 46%。从乙醇浓度过低且处理量相对较大的一级冷凝液中回收乙醇,其能耗将超过乙醇自身热值。而一级冷凝液由于成分相对干净,可用作整个发酵工艺的其他工段用水,例如发酵原料的液化步骤,或者液化后残渣的清洗步骤等,节省该工段和总系统对新鲜水的需求。可见,分级冷凝工艺实现了渗透蒸汽的完全冷凝、梯度回收和差异化后处理,进一步提高了发酵-渗透汽化耦合过程的优势。

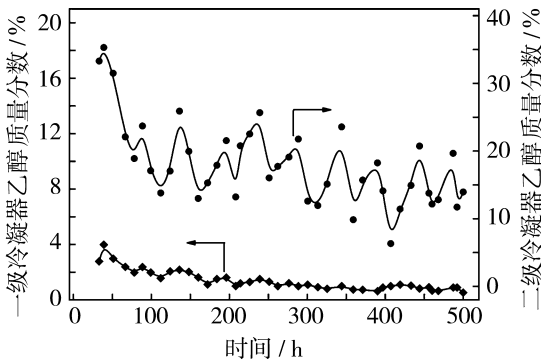


图7 分级冷凝器中乙醇浓度的时间过程曲线

Fig. 7 Time course profiles of the ethanol concentration in the fractional condenser

### 3 结论

本研究构建了木薯连续发酵、渗透汽化膜分离与分级冷凝集成系统,用于生产生物乙醇。渗透汽化膜分离有效移除了产物抑制,单位体积发酵液总耗糖量、平均糖耗速率、乙醇产量和乙醇产率等得到了提升,发酵残液大幅减少。渗透汽化膜分离与分级冷凝相集成实现了乙醇浓度的有效提高,有望降低后续乙醇回收能耗,推动连续发酵-渗透汽化膜分离耦合工艺的工业化应用。

### 参考文献:

- [1] Wang C, Zeraati R S, Xiang L, *et al.* Ethanol blends in spark ignition engines; RON, octane-added value, cooling effect, compression ratio, and potential engine efficiency gain[J]. *Appl Energy*, 2017,191:603–619.
- [2] Iodice P, Senatore A, Langella G, *et al.* Effect of etha-

- nol-gasoline blends on CO and HC emissions in last generation SI engines within the cold-start transient: an experimental investigation[J]. *Appl Energy*, 2016,179:182–190.
- [3] Balat M, Balat H. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel[J]. *Appl Energy*, 2009,86(11):2273–2282.
- [4] Nguyen V D, Aurensen J, Kosuge H, *et al.* Vacuum fermentation integrated with separation process for ethanol production[J]. *Biochem Eng J*, 2011, 553:208–214.
- [5] Toraya-Avilés R, Segura-Campos M, Chel-Guerrero L, *et al.* Effects of pyroconversion and enzymatic hydrolysis on indigestible starch content and physicochemical properties of cassava (*Manihot esculenta*) starch[J]. *Starch*, 2017, 69(5/6):1600267.
- [6] Elliston A, Collins S R A, Wilson D R, *et al.* High concentrations of cellulosic ethanol achieved by fed batch semi simultaneous saccharification and fermentation of waste-paper[J]. *Bioresource Technol*, 2013, 134:117–126.
- [7] Shadbahr J, Zhang Y, Khan F, *et al.* Multi-objective optimization of simultaneous saccharification and fermentation for cellulosic ethanol production[J]. *Renew Energy*, 2018, 125:100–107.
- [8] Marx S, Nquma T Y. Cassava as feedstock for ethanol production in South Africa[J]. *African J Biotechnol*, 2013, 12(31):4975–4983.
- [9] Kim S, Kim S. Hybrid simulation framework for the production management of an ethanol biorefinery[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2022,155:111911.
- [10] Jin Q, An Z, Damle A, *et al.* High acetone-butanol-ethanol production from food waste by recombinant *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* in batch and continuous immobilized-cell fermentation [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020,826:9822–9832.
- [11] Pradyawong S, Juneja A, Sadiq M, *et al.* Comparison of cassava starch with corn as a feedstock for bioethanol production[J]. *Energies*, 2018, 11(12):1–11.
- [12] Woldemariam D, Kullab A, Khan E U, *et al.* Recovery of ethanol from scrubber-water by district heat-driven membrane distillation: Industrial-scale techno-economic study[J]. *Renew Energy*, 2018,128:484–494.
- [13] Cao Z, Xia C, Jia W, *et al.* Enhancing bioethanol productivity by a yeast-immobilized catalytically active membrane in a fermentation-pervaporation coupling

- process[J]. *J Membr Sci*, 2020, 595:117485.
- [14] Fan S, Xiao Z, Li M, *et al.* Pervaporation membrane bioreactor with permeate fractional condensation and mechanical vapor compression for energy efficient ethanol production[J]. *Appl Energy*, 2016, 179:939—947.
- [15] Fan S, Xiao Z, Zhang Y, *et al.* Enhanced ethanol fermentation in a pervaporation membrane bioreactor with the convenient permeate vapor recovery [J]. *Biore-source Technol*, 2014, 155:229—234.
- [16] Liu J, Fan S, Xiao Z. Enhanced coproduction and trade-off of the hydrogen and butanol in the coupled system of pervaporation and repeated-cycle fixed-bed fermentation[J]. *Ind Crops Prod*, 2021, 161:113172.
- [17] Lyra C B, Silva Z P R, Benathar B T L. Effect of phenolic compounds on bioconversion of glucose to ethanol by yeast *Saccharomyces cerevisiae* PE-2[J]. *Canadian J Chem Eng*, 2018, 967:1444—1450.
- [18] Jiang H, Liu J, Liu W, *et al.* Bioethanol production from cassava fermentation in pervaporation membrane bioreactor fed with high concentration sugar[J]. *Fuel*, 2024, 362:130744.
- [19] Zhang Q, Nurhayati, Cheng C L, *et al.* Ethanol production by modified polyvinyl alcohol-immobilized *Zy-momonas mobilis* and in situ membrane distillation under very high gravity condition [J]. *Appl Energy*, 2017, 202:1—5.
- [20] Chovau S, Gaykawad S, Straathof A J J, *et al.* Influence of fermentation by-products on the purification of ethanol from water using pervaporation [J]. *Biore-source Technol*, 2011, 1022:1669—1674.
- [21] Yi S, Qi B, Su Y, *et al.* Effects of fermentation by-products and inhibitors on pervaporative recovery of biofuels from fermentation broths with novel silane modified silicalite-1/PDMS/PAN thin film composite membrane[J]. *Chem Eng J*, 2015, 279:547—554.

## Preparation of ethanol through continuous fermentation-pervaporation membrane separation-fractional condensation integration process

JIANG Haoji, WANG Dingding, LIU Jingyun, HAN Lu, LIU Wenda, ZHANG Yin, XIAO Zeyi, FAN Senqing

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** In the study, an integrated system was developed for the production of bioethanol by combining cassava continuous fermentation, pervaporation membrane separation and fractional condensation. Membrane separation can mitigate ethanol product inhibition. In the fermentation time of 500 h, total sugar consumption per unit volume of fermentation broth, average sugar consumption rate, ethanol production and ethanol productivity were 420.9 g/L, 1.92 g/(L·h), 165.3 g/L and 0.81 g/(L·h), respectively. The fermentation waste water to be treated was reduced by 47.3% compared with conventional continuous fermentation. The average membrane flux and separation factor were 654.3 g/(m<sup>2</sup>·h) and 8.2, respectively, with an ethanol concentration of 18.8% in the permeate. During the whole fermentation process, 88.2% of the total ethanol was collected in form of high-concentration ethanol solution by pervaporation. The average ethanol concentration in the secondary condenser increased to 26.5% after the permeate vapor on the downstream of the membrane was refined by fractional condenser.

**Key words:** cassava-based ethanol; continuous fermentation; pervaporation; product inhibition; fractional condensation