

酒精发酵液硅沸石膜 渗透气化分离的分离特性

汤 斌 张庆庆

(安徽机电学院生化工程系, 芜湖 241000)

摘要 考察了酒精发酵液的组成对利用硅沸石膜进行渗透气化分离时的分离特性的影响, 提出了在酒精发酵液中, 由于发酵过程中产生的大量有机高分子化合物, 以及添加一定浓度的无机盐, 改变了溶液的相平衡和溶液的化学位, 从而提高了酒精发酵液中酒精的渗透气化分离特性。

关键词 酒精发酵液; 硅沸石膜; 相平衡; 化学位; 渗透气化分离

分类号 TS262. 2; TQ028. 8

0 前 言

在无机膜的研究中, 利用疏水性强的硅沸石膜组成膜型生物反应器, 以研究在酒精生产过程中连续发酵和连续分离的动力学特性, 具有一定的现实意义。在以往的研究中^[1,2]利用水热合成法合成的硅沸石膜, 在对酒精/水溶液及酒精发酵液的渗透气化分离时, 显示了非常高的分离性能。为此, 笔者以酒精发酵液的膜分离为研究对象, 着重研究酒精发酵液的分离特性, 同时以酒精/水溶液及不同组成的酒精混合液为对照, 在相同的操作条件下, 对提高酒精发酵液分离系数的因素进行初步探讨。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 分离膜 硅沸石膜由实验室自制, 膜厚 $372\mu\text{m}$, 孔径 0.54 nm 。

1.1.2 供试溶液

1) 醇/水溶液: 由无水酒精和去离子水混合配制而成。

2) 酒精发酵液: 以葡萄糖作为碳源, 在 $\text{pH}4.8\sim 5.2$, 30°C 条件下, 利用酵母进行发酵, 当酒精体积分数达 5% 左右时, 作为发酵成熟醪进行分离, 料液中的酒精体积分数最大可达 20%。

3) 混和液:

安徽省自然科学基金资助课题

收稿日期: 1998-04-02

第一作者: 汤 斌, 男, 1954 年 7 月生, 工学学士, 副教授

©1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

- 混和液 A 5% ~ 20% 酒精+ 水+ 1% ~ 1. 2% 无机盐类;
 - 混和液 B 5% ~ 20% 酒精+ 水+ 1. 5% ~ 2% 酵母培养液;
 - 混和液 C 5% ~ 20% 酒精+ 水+ 葡萄糖.
- 把以上 3种溶液按一定浓度比例配制,作为料液.

1. 2 实验方法

为使发酵与分离过程耦合,发酵与分离温度均采用 30℃,发酵与分离槽均在常压下进行,透过侧力求高真空度,本实验的真空度小于 5. 33 k Pa,将各种料液利用渗透气化分离方式进行酒精分离. 收集透过液,测其质量和体积分数,计算膜的通量和分离系数.

1. 3 分离系数 $T_{(e/w)}$ 的计算

$$T_{(e/w)} = \frac{[E]_P [W]_F}{[E]_F [W]_P} \tag{1}$$

其中,下标 P, F 分别表示透过液和供给原液. [E] [W] 分别为乙醇、水的浓度.

2 结果与讨论

2. 1 不同组成的料液浓度与透过液浓度的关系

在对发酵液、酒精水溶液及混合液 A、B、C 进行分离时,发现料液体积分数相同时,透过液的体积分数有较大的差距. 如图 1 所示,当酒精发酵液的料液体积分数在 5% 和 20% 时,透过液的体积分数分别超过 83% 和 98%,而酒精水溶液及混合液 A、B、C 料液体积分数分别在 5% 和 20% 时,透过液的体积分数均在 64% 和 83% 左右,同时从图中还可以看出,料液的体积分数为 5% 时,酒精发酵液、酒精水溶液及混合液 A、B、C 的分离系数 $T_{(e/w)}$ 分别为 92. 6 和 62. 62、61. 由此可以看出,酒精体积分数相同的料液,因其组成成分不同,透过液的体积分数产生了较大的差异,说明在利用硅沸石膜进行渗透气化分离时,料液的组成成分对乙醇的渗透气化能力产生了一定的促进作用. 添加无机盐到酒精水溶液中,能够适度提高其分离效果.

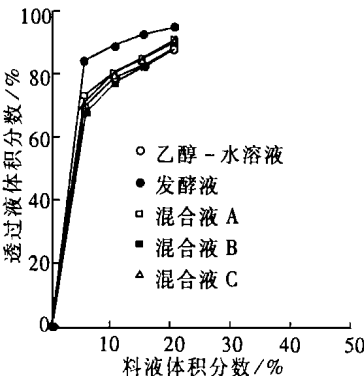


图 1 PV 法分离时料液与透过液浓度之间的关系

2. 2 不同组成成分的料液对膜渗透通量的影响

在分离过程中,酒精发酵液的分离系数虽有较大的提高,但膜的渗透通量与酒精水溶液分离时相比,却有所下降,从图 2 可知,对酒精水溶液,膜的通量在 0. 81~ 0. 85 kg/(m²·h). 而 5% 酒精发酵液在连续分离 6 h 以后,膜的渗透通量基本稳定在 0. 78~ 0. 8 kg/(m²·h),但对酒精混合液 A、B、C,膜通量与发酵液大致相同,基本稳定在 0. 77~ 0. 79 kg/(m²·h),这个结果通过数十次的分离实验都获得了证实.

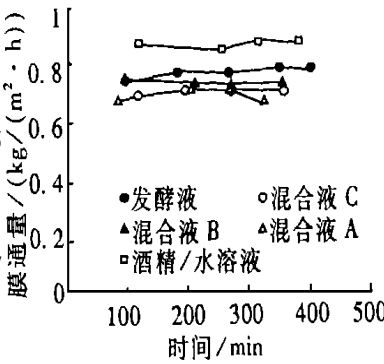


图 2 不同组成成分的料液膜渗透通量与时间的关系

2. 3 发酵液的组成对分离系数影响的考察

2. 3. 1 添加无机盐的影响 从图 1、图 2 可以看出,由于料液的组成成分不同,其分离系数和通量都发生了变化,特

别是添加无机盐的混合液,其分离系数超过酒精/水溶液。通常,在溶液中添加无机盐,会导致气液平衡关系发生变化,尤其是当乙醇和水两种溶剂同时存在时,其平衡关系将变得非常复杂。在此仅考虑料液中无机盐浓度在较低的情况下,可以由 Furter 方程^[3]求出:

$$\ln\left(\frac{T}{T^0}\right) = kz \quad (2)$$

式中: T 为有盐时乙醇对水的相对挥发系数;

T^0 为无盐时乙醇对水的相对挥发系数;

z 为盐的 mol 分率;

k 为盐效应系数。

由此根据本实验所添加无机盐若全部按照 CaCl_2 来计算,即添加量在 0.1 mol 左右,所给予的影响引起相变化在 5% 左右,由此还不能完全说明是由于添加无机盐原因所导致溶液的相变化而引起分离系数大的提高。

2.3.2 发酵液中有机成分影响 在发酵液中,由于培养基的配制过程添加高分子营养物和酵母发酵过程中所产生的各种有机物,使发酵液的成分变得更加多元化,既有无机盐之类的小分子物质,也有各种蛋白质、脂肪等高分子类物质。高分子物质在溶液中一方面增加溶液的粘度,另一方面如以氨基酸为基本单元的蛋白质,在酸性条件下以离子状态存在,使溶液中的离子数增加,改变了溶液中水分子的活度^[4];同时这类物质虽不能参与酒精和水的分离,但却能够与水分子形成水合分子,使自由态的水分子减少,从而导致可以自由扩散的水分子和乙醇相对分子质量的差距增加,而使乙醇扩散能力相对增加。

2.4 膜结构对透过系数的影响

根据测定实验所合成的硅沸石膜本身对酒精和水的吸附能力,表明在 30℃ 条件下,乙醇的吸附量随着真空度增加而增加,真空度越高,其吸附能力越强,最高可超过水的吸附量的 3 倍以上。在对低浓度乙醇/水混合液分离时,水分子的扩散能力小于纯水的扩散,而乙醇的扩散能力反而大于纯乙醇的扩散。可能是由于水分子的扩散受到各种外界因素的影响,形成包括水合分子在内的各种阻力,从而导致水分子的扩散能力下降,而使乙醇的分离系数提高。

2.5 其它因素影响的考察

沸石具有六节环结构,孔径在 0.54 nm,而乙醇的粒径在 0.47 nm,水的粒径为 0.23 nm,笔者是利用疏水性硅沸石膜,在膜的表面形成憎水层,有利于乙醇的透过,根据以往的报道^[5],沸石的通道孔径由于添加阳离子而在通道内担持,而影响水分子和乙醇分子的通透性,为此对新合成的膜和使用后的膜进行结构成分分析后发现,其 XRD 的峰值几乎没有变化,因此可以说在透过程中并没有形成稳定的结构,不足以说明是由于盐离子的添加使透过通道发生改变,而导致乙醇透过浓度的提高。

3 结 论

1) 对发酵液中酒精的分离系数,明显高于酒精水溶液和其它混合液。

2) 无机盐、高分子有机物等对酒精的透过浓度都分别有一定的提高作用,在本实验中,发酵液酒精的分离性能与其它几种混合液相比有较大的提高,认为既有膜本身的原因,但更主要是由于发酵液中多种成分的协同作用所致。

参 考 文 献

- 1 汤斌, 张庆庆. 酒精发酵过程中膜型生物反应器的研究. 武汉大学学报, 1997, 43(4): 511~ 515
- 2 汤斌, 张庆庆. 沸石膜的合成与分离性能的研究. 中国科技大学学报, 1997, 27(4): 496~ 500
- 3 武文良, 张雅明. 乙醇-水-盐体系汽液平衡. 南京化工大学学报, 1997, 19(3): 63~ 67
- 4 胡英. 近代化工热力学应用研究的新进展. 上海科学技术文献出版社, 1994, 401~ 409
- 5 富永博夫. ゼオライトの科学と応用. 东京: 讲谈社 1989, 92~ 116

Separation Properties of Ethanol Fermentation Liquid by Pervaporation in Silicalite Membrane

Tang Bin Zhang Qingqing

(Department of Biotechnology Anhui Mechanic and Electric College, WuHu 241000)

Abstract The study into the influence of the composition of alcohol fermentation liquid on the pervaporation separation of silicalite membrane was conducted. The results shown that the separation was improved by means of the production of some organic polymers during the fermentation process and the addition of inorganic salt which gave rise to the shift of the phase equilibrium and chemical potential.

Key words alcohol fermentation; silicalite membrane; chemical potential; phase equilibrium; pervaporation separation

(责任编辑: 陈 娇)