

合成气发酵的质量传递限制研究进展*

The Mass Transfer of the Fermentation of Syngas:
A Review

潘丽霞**, 郭 铃, 黎演明, 李秉正

PAN Li-xia, GUO Ling, LI Yan-ming, LI Bing-zheng

(广西科学院非粮生物质酶解国家重点实验室, 国家非粮生物质能源工程技术研究中心, 广西生物质炼制重点实验室, 广西南宁 530007)

(State Key Laboratory of Non-food Biomass and Enzyme Technology, National Engineering Research Center for Non-food Biorefinery, Guangxi Key Laboratory of Biorefinery, Guangxi Academy of Science, Nanning, Guangxi, 530007, China)

摘要: 合成气是木质纤维素等生物质部分氧化和高温分解后的混合气, 被生物催化剂厌氧发酵后可以转化为一些有价值的生物燃料。合成气发酵技术最大瓶颈是质量传递限制, 其中主要的限制步骤是气液传质。本文对合成气发酵的质量传递限制研究进行综述, 重点阐述合成气发酵生物反应器以及添加剂对质量传递的影响。

关键词: 合成气 发酵 质量传递 生物反应器

中图分类号: Q815 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2013)03-0160-04

Abstract: The conversion of biomass-derived synthesis gas (or syngas in brief) into biofuels by microbial catalysts has recently been considered as a promising alternative for biofuel production. Low mass transfer between the gas and liquid, especially low transfer property of CO and H₂ is the main challenge that prevents the commercialization of syngas fermentation technology. This paper reviews the effect of bioreactor and additives on mass transfer in fermentation.

Key words: synthesis gas, fermentation, mass transfer, bioreactor

合成气是木质纤维素等生物质部分氧化和高温分解所产生的混合气体, 它的主要成分为 CO、H₂ 和 CO₂, 还含有少量的 CH₄ 和一些硫、氮的化合物^[1,2]。合成气是一类丰富而廉价的生物加工原料, 可以通过厌氧发酵转为各种有用的燃料和化学品, 比如乙醇、乙酸、丁醇和丁酸等。如果采用合成气发酵技术, 先将全部生物质(包括木质素及其它难降解部分)气化转化为合成气, 再将合成气发酵为乙醇, 就

能避开木质纤维素酸、酶水解的技术障碍, 克服传统生物转化过程中木质素不能被充分利用的缺陷。在生物质、废弃物和一些不能用于直接发酵的原料转化上, 合成气发酵将发挥重要作用^[3,4]。

目前, 合成气发酵技术的主要瓶颈是质量传递限制, 由于合成气在发酵液中溶解度低, 所以其主要步骤气液传质阻力很大。但是通过改进反应器和发酵工艺可以在一定程度上降低能耗、提高发酵产物的浓度。本文对合成气发酵的质量传递限制研究进行综述, 重点阐述合成气发酵生物反应器以及添加剂对质量传递的影响。

1 合成气发酵反应器研究

合成气发酵是一个多相的反应过程, 包括气体底物、培养液和微生物细胞等气、液、固三相。气体

收稿日期: 2013-03-19

修回日期: 2013-05-08

作者简介: 潘丽霞(1981-), 女, 助理研究员, 主要从事生物质能源研究。

* 广西科学院基本科研业务费项目(11YJ24SW01, 11YJ24SW12), 广西自然科学基金项目(2013GXNSFBA019089)资助。

** 通讯作者。

底物需要经过多个步骤的传递才能到达细胞表面被微生物吸收利用,因而合成气发酵的限速步骤和瓶颈是气液传质。因为 CO 和 H₂ 在水中的溶解度只有 O₂ 的 60% 和 4%^[5], 所以该传质限制显得更为突出。质量传递限制发生在以下几个方面: (1) 气体传递到气液界面; (2) 气体传递到液体发酵培养基中; (3) 气体扩散到被液层包围的微生物; (4) 气体透过微生物细胞膜。而气体通过气液界面溶于液体需克服最大的传质阻力^[6,7], 所以气液传质也是影响合成气转化的主要因素^[8]。因此, 是否能够提供较高的传质速率是选择合成气发酵反应器的重要指标。

气体物质在生物反应器中存在两种不同的操作方式。(1) 液体培养基中有充足的细胞, 但传质速率不能满足细胞的生长需要。生物反应器传递气体物质的能力限制了生物量和反应速率^[9]。(2) 液体培养基提供足够的营养物质, 但没有足够的生物量去消耗这些物质, 生物量的数量限制了反应速率。因此, 设计和操作生物反应器需要同时兼顾细胞浓度和传质效率^[10]。以下从反应器的种类出发, 阐述反应器对合成气发酵质量传递的影响。

1.1 搅拌罐式反应器

一般来说, 我们可以通过增加气体在培养基中的溶解度或者通过减少液体表面张力来降低气液界面传质阻力来提高气液传质速率^[11]。在微生物悬浮生长的生物反应器中, 气泡的直径大小是液体传质的关键因素, 因为在质量传递限制的情况下, 质量传递有效的比表面积和气泡的直径成反比。发酵培养基中分散的微溶的气体物质为传质提供更加大的表面积。同时, 减小气泡直径可以减小气泡上升速率从而延长气泡在反应器中的保留时间^[12]。各种反应器的传质速率都用气液体积传质系数 ($K_L a$) 来衡量^[13]。搅拌罐式反应器 (continuous flow stirred tank reactor, CSTR) 可以用来提高气液体积传质系数。搅拌罐式反应器中的搅拌桨产生剪切力使大气泡变成小气泡, 因此能有效地增加界面表面积从而提高传质速率。另外, 增加气体速度也能提高 $K_L a$, 然而高的气流速度将降低气体转化率, 这时需要配置气体循环装置^[5]。搅拌罐式反应器配备微泡生成器将大幅提高气液传质速率, 主要是由于微泡是平均直径为 50 μm 左右的表面活性剂稳定的泡沫, 而通常生物反应器中的气泡直径为 3~5 mm, 因此微泡能提供更大的气液接触面积, 有利于提高气液传质速率。

在 2L 搅拌罐式反应器中, Younesi 等^[14] 利用

深红螺菌 (*Rhodospirillum rubrum*) 发酵合成气连续生产氢气, 在搅拌速度 150~500 r/min, 气体流量 5~14 ml/min, 生产周期 60 d 时, 检测氢气的产量。结果显示, 提高搅拌速度和气体流量可以提高氢气的产量和传质系数。然而, 随着气体流量从 5 ml/min 增至 14 ml/min 时, CO 转化率会从 95% 降至 87%。当搅拌速度 500 r/min, 气体流量 14 ml/min 时, 得到最大的氢气产率 16 mmol/(g·h), 产量为 80%, 在此条件下 $K_L a$ 为 72.8 h⁻¹。Ismail 等^[16] 发现, 转速 350~800 r/min 会对 $K_L a$ 和深红螺菌氢气的产量产生影响。尽管搅拌速度从 350 r/min 提高到 800 r/min 时, $K_L a$ 从 52.2 h⁻¹ 提升到 162.2 h⁻¹, 氢气的产量能够从 5.3 mmol/L 提高到 12 mmol/L, 然而当搅拌速度超过 700 r/min 时可以明显地观察到泡沫形成。由此可见, 这种不良现象导致 48h 后氢气产量降低, $K_L a$ 也降低, 可能是由于工作体积减少和产物或者反应物的积累形成了泡沫所致。他们还同时报道: 相对单循环通气, 利用微泡发生器进行合成气供给可以使氢气产量提高 15%~40%。

通过对搅拌罐式反应器的流体动力学研究, 研究者对搅拌桨的设计作了改进。在利用 CO 的发酵中, Ungerma 等^[7] 利用 11 种不同的搅拌桨在生物搅拌式反应器中检测它们的 $K_L a$ 值和能量需求。发现, 利用双涡轮式叶轮 (dual Rushton-type impeller) 所得的 $K_L a$ 值最高, 但是这种搅拌桨的能量损耗较高。他们得出结论: 低凹双层组合叶轮具有与双涡轮式叶轮相当的 $K_L a$ 值, 而且能量损耗相对较低, 尤其在高速气体流速时。

1.2 柱式反应器

尽管提高搅拌速度加大了气泡破碎, 提高了微溶气体的传质速率, 但是高的搅拌速度会产生过多的剪切力, 而此时会对一些剪切力敏感的微生物造成破坏甚至导致其失去生存能力和细胞破裂^[7,15], 更重要的是高的能量输入不利于合成气发酵的工业化应用。滴流床反应器和鼓泡塔反应器属于柱式反应器, 不需要机械搅拌, 从而可以降低能量消耗。

滴流床反应器具有两种操作模式, 一种是气体连续模式, 另一种是液体连续模式。在气体连续反应器中, 气体产生低的传质阻力, 因此增加气体流速不会影响 $K_L a$ 值和比表面积。所以气体流速应该保持最低值以得到高的转化效率而不损失 $K_L a$ 。相反, 在液体连续反应器中, 气体流速对界面的表面积影响很大。在这种情况下为了得到高的 $K_L a$ 值, 气

流速度应该加快,但是为了维持高的转化效率需要进行气体回流。

高传质速率、低操作以及维护成本是鼓泡塔反应器的主要优点,然而该反应器存在反混和堵塞的缺点,因为增加流速有操作上限要求,超过上限就会多相流,从而导致气体物质的反混^[6,12]。

Klasson 等^[9]利用含有光合细菌的混合培养基在滴流床反应器中生产甲烷。首先深红螺菌通过水煤气反应转化 CO 生成 CO₂和 H₂,接着两种甲烷微生物甲酸甲烷杆菌 (*Methanobacterium formicicum*) 和巴氏甲烷八叠球菌 (*Methanosarcina barkeri*) 转化 CO₂和 H₂生成 CH₄。他们使用两种生物反应器——充填气泡柱式反应器和滴流床反应器,利用三相培养基操作并且进行结果比较。发现两种甲烷菌一起使用时,甲酸甲烷杆菌利用 H₂的能力强,但其生长会受 CO 限制,而巴氏甲烷八叠球菌可以耐受较高浓度的 CO,但是它转化 H₂的能力比较差。当发酵气体中含有 55% CO, 20% CO₂和 15% Ar 时,利用充填气泡柱式反应器和滴流床反应器,产品产量 (Y_{CH₄/H₂}) 分别为 0.34mmol/h 和 0.2mmol/h。充填气泡柱式反应器利用混合培养基产率为 36%,高于理论产量。滴流床反应器 CO 转化率为 100%,而充填气泡柱式反应器 CO 转化率最高只能达到 79%。所以利用滴流床反应器可以得到更高的转化率,主要是因为气体停留时间比较长,同时由于它比充填气泡柱式反应器具有更低的液体孔隙率 (ε_L) 而获得更高的传质速率。利用滴流床反应器可以得到相当高的产量 (3.4mmol/h CH₄), 而充填气泡柱式反应器只有 0.4mmol/h CH₄。滴流床反应器可以得到更高的传质系数,其 K_La 为 780h⁻¹,而充填气泡柱式反应器的 K_La 值仅为 3.5h⁻¹。

1.3 固定化细胞反应器

固定化细胞反应器(ICR)具有高密度培养和活流特性等优点。高的体表面积可以提高质量传递速率并减少反混。在此反应器中微生物和气体物质直接接触,使扩散阻力减到最小,同时高细胞密度可以减少保留时间。然而过度生长的细胞最终会填满细胞间隙导致严重的气窜问题。由于设计好的固定化细胞反应器尺寸和填料的限制,故此反应器不能灵活地适用于各种操作条件,因此此种生物反应器使用范围在某种程度上是受限制的。这已经被认为是 ICR 最主要的缺点^[9]。

1.4 中空纤维膜反应器

随着技术的发展,新的反应器——中空纤维膜反应器(composite hollow fiber membranes, HFM)的出现对合成气发酵产生新的启示。中空纤维膜反应器可以有效地提高气液传质效率,虽然此技术还没有广泛地应用到合成气发酵中,但在其他气体的吸收利用中已发挥重大作用^[16]。在中空纤维膜反应器中合成气被膜分散,微生物在中空纤维膜外面形成生物膜连续地发酵 H₂和 CO 生成乙醇和乙酸。该技术突出的优点是能得到高的产率和反应速度,并且可以耐受合成气中高浓度的有毒物质,如焦油、乙炔、NO₂和氧气。这些有毒物质严重影响发酵效率,限制微生物的催化反应,导致低的细胞浓度和产物产量。而且中空纤维膜反应器可以在高压下操作,并具有更高的传质速率和更小的反应体积。

1.5 单片生物膜反应器

在单片生物膜反应器(monolithic biofilm reactors)中,微生物在含有培养液的固定床上生长形成生物膜并将通过此生物膜的气体物质转化为乙醇、醋酸等终产物。此反应器在常压下就能操作,所以可以减少能源的消耗^[6]。单片生物膜反应器应用较少,一方面因为微生物的生长容易导致反应器堵塞,另一方面由于反应器混合性能不好,pH 值不易控制。

2 添加剂对合成气气液传质的影响研究

气液传质是控制合成气转化的主要因素,提高气液流量、加压或加入表面活性剂,都可以提高气液传质速率^[8]。

在液相中添加某些化学试剂,不但毒性低而且可以减少液体表面张力从而增加质量传递速率,很好地增加气液传质速率。这些化学试剂包括生物高分子物质(黄原胶,葡聚糖),生物表面活性剂(生物清洁剂)和有机化合物(高碳醇,碳氟化合物)^[11]。Gaddy 等^[11]研究各种共溶剂和表面活性剂对厌氧细菌史氏芽孢杆菌 (*Bacillus smithii*) ERIH2 分批发酵质量传递的影响。与空白对照相比,添加 0.1% 清洁剂 TRITON N-101TM, NONIDET P-40TM, TritonX-100 和 TYLOXAPOLTM, 质量传递系数 K_La 分别提高 84%, 107%, 203% 和 340%。研究表明质量传递系数提高不是因为增加了 CO 的溶解性,而是由于生物清洁剂产生的泡沫减少了表面张力。

Zhu H 等人^[17]为了提高 K_La,在人工合成的球

状 MCM41 纳米颗粒上负载各种功能团,如甲基、羧丙基、巯丙基、腈丙基来进行实验。结果显示,负载羟基功能团的纳米颗粒可以提高 CO 质量传递速率。这是由于羟基基团可以从微溶的气泡中吸收 CO,然后再把 CO 释放到水中。Zhu H 等人^[18]还研究添加负载好的纳米颗粒对深红螺菌分批发酵合成气(48.2% CO, 31.8% H₂ 和 20% CO₂)的影响。结果显示每 100g 纳米颗粒负载 0.6g 巯丙基时,氢气产量可以提高 200%,这主要是因为添加了 MCM41 纳米颗粒后提高了 CO 的传质。这些研究也证明,在发酵培养基中添加催化剂可以提高气液质传递效率。

3 展望

气液传质限制是合成气工业化生产的主要技术挑战。体积质量传递系数 $K_L a$ 是衡量质量传递的可靠参数,用来评价各种不同构造生物反应器质量传递能力。叶轮,液体流型,气体溶解时所需功率,混合时间和挡板设计等方面的改进以及在传统生物反应器上配备微泡发生器都可以提高反应器气液传质速率。中空纤维膜反应器^[19]在合成气发酵工业上的应用将对质量传递速率起到革命性的改变。采用合适的添加剂也会对合成气发酵质量传递起到积极作用。

合成气发酵目前仍处于试验研究阶段^[20],要实现工业化还有一段距离,只有实现了高产率和低能耗,合成气发酵才是经济可行的。合成气发酵生产有机酸和醇,尤其是生成乙醇和丁醇,国外的研究已经进展 20 多年,而我国目前在这方面的研究基本上还是空白。但是我国的生物质资源非常丰富,每年的农林废弃物和城市固体废弃物数量巨大,如果能够利用这些资源生产有用的燃料和化学品,将有利于国家的可持续发展。因此,在我国开展合成气发酵方面的研究很有必要。

参考文献:

- [1] Phillips J R, Klasson K T, Clausen E C, et al. Biological production of ethanol from coal synthesis gas[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1993, 39-40(1): 559-571.
- [2] Maschio G, Lucchesi A, Stoppato G. Production of syngas from biomass[J]. Bioresource Technology, 1994, 48(2): 119-126.
- [3] Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, et al. The path forward for biofuels and biomaterials[J]. Science, 2006, 311: 484-489.
- [4] 徐惠娟, 许敬亮, 郭颖, 等. 合成气厌氧发酵生产有机酸和醇的研究进展 [J]. 中国生物工程杂志, 2010, 30(3): 112-118.
- [5] Bredwell M D, Srivastava P, Worden R M. Reactor design issues for synthesis gas fermentations[J]. Biotechnol Progr, 1999, 15(5): 834-844.
- [6] Munasinghe P C, Khanal S K. Biomass-derived syngas fermentation into biofuels: opportunities and challenges [J]. Bioresource Technology, 2010, 101: 5013-5022.
- [7] Ungerma A J, Heindel T J. Carbon monoxide mass transfer for syngas fermentation in a stirred tank reactor with dual impeller configurations [J]. Biotechnol Progr, 2007, 23: 613-620.
- [8] 孙培勤, 胡燕, 王世磊, 等. 生物质合成气发酵生产乙醇的工艺分析 [J]. 可再生能源, 2012, 30(3): 113-121.
- [9] Klasson K, Ackerson M, Clausen E, et al. Bioreactor design for synthesis gas fermentations[J]. Fuel, 1991, 70: 605-614.
- [10] Maedeh Mohammadi, Ghasem D Najafpour, Habibollah Younesi, et al. Bioconversion of synthesis gas to second generation biofuels: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15: 4255 - 4273.
- [11] Gaddy J L, Chen G J. Bioconversion of waste biomass to useful products: US, US5821111A[P]. 1998-10-13.
- [12] Abubackar H N, Veiga M C, Kennes C. Biological conversion of carbon monoxide: rich syngas or waste gases to bioethanol [J]. Biofuels Bioprod Biorefin, 2011, 5: 93-114.
- [13] Munasinghe P C, Khanal S K. Syngas fermentation to biofuel: evaluation of carbon monoxide mass transfer coefficient ($K_L a$) in different reactor configurations [J]. Biotechnol Progr, 2010, 26(6): 1616-1621.
- [14] Younesi H, Najafpour G, Ku Ismail K S, et al. Biohydrogen production in a continuous stirred tank bioreactor from synthesis gas by anaerobic photosynthetic bacterium: *Rhodospirillum rubrum* [J]. Bioresour Technol, 2008, 99: 2612-2619.
- [15] Syahidah K, Ismail K, Ghasem N, et al. Biological hydrogen production from CO: bioreactor performance [J]. Biochem Eng J, 2008, 39: 468-477.
- [16] Nerenberg R, Rittmann B E. Hydrogen-based, hollow-fiber membrane biofilm reactor for reduction of perchlorate and other oxidized contaminants [J]. Water Science and Technology, 2004, 49: 223-230.
- [17] Zhu H, Shanks B H, Heindel T J. Enhancing CO-water mass transfer by functionalized MCM41 nanoparticles [J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47: 7881-7887.

- 植物[M]. 南宁:广西科学技术出版社,1991:99-105.
- [9] 唐辉,史艳财,孔德鑫,等.岩溶特有植物地枫皮的种质资源调查及地理分布[J].广东农业科学,2011,12:113-117.
- [10] 孔德鑫,李雁群,梁惠凌,等.地枫皮营养器官解剖结构特征及其叶片结构的生态适应性[J].基因组学与应用生物学,2012,31(3):282-288.
- [11] 中国科学院中国植物志编辑委员会.中国植物志:第三十卷第一分册[M].北京:科学出版社,1979:203.
- [12] 覃海宁,刘演.广西植物名录[M].北京:科学出版社,2010:56.
- [13] 黄川腾,唐光大,刘乐,等.广东天井山云锦杜鹃种群及其所处群落特征[J].西南林学院学报,2010,30(6):15-19.
- [14] 唐辉,王满莲,韦记青,等.林下与全光下地枫皮叶片形态和光合特性的比较[J].植物生理学通讯,2010,46(9):949-952.
- [15] 王满莲,孔德鑫,邹蓉,等.不同土壤环境对地枫皮幼苗生长和生物量分配的影响[J].作物杂志,2013,3:67-70.
- [16] 孔德鑫,唐辉,韦霄,等.中药地枫皮及其伪品的 FTIR 分析与鉴定[J].光谱实验室,2010,27(6):2417-2421.
- [17] 唐辉,孔德鑫,梁惠凌,等.不同产地地枫皮的红外光谱和化学计量学快速评价[J].北京林业大学学报,2012,34(3):137-141.
- [18] 刘布鸣,赖茂祥,蔡全玲,等.地枫皮、假地枫皮、大八角 3 种植物挥发油化学成分对比分析[J].药物分析杂志,1996,16(4):236-240.
- [19] 黄建梅,杨春澍,唐恢天.短柱八角和假地枫皮果皮挥发油的气相色谱-质谱分析[J].中国中药杂志,1996,21(10):618-620.
- [20] 芮和恺,季伟良.地枫皮精油化学成分的研究[J].广西植物,1992,12(4):381-383.
- [21] 霍丽妮,李培源,邓超澄,等.广西地枫皮不同部位挥发油化学成分比较[J].中国实验方剂学杂志,2010,16(16):81-84.
- [22] 黄平,西正敏,郑学忠,等.中药地枫皮中三萜酸类成分研究[J].药学学报,1997,32(9):704-707.
- [23] 黄平, Gloria Karagianis, Peter G Waterman. 假地枫皮中二萜酸类化合物研究[J].天然产物研究与开发,2005,17(3):309-312.
- [24] 黄平,杨敏,赖茂祥,等.中药地枫皮的化学成分研究[J].药学学报,1996,31(4):278-281.
- [25] 俞建平,威雁飞,祝明.假地枫皮中黄酮类化合物研究[J].中国现代应用药学杂志,2008,25(3):208-209.
- [26] 俞建平,鲁敏,祝明.高效液相色谱法测定假地枫皮中槲皮苷的含量[J].医药导报,2008,27(4):461-462.
- [27] 方磊,王家明,庾石山.地枫皮化学成分研究[C].第十届全国中药和天然药物学术研讨会论文集,2009,112-116.
- [28] Isao Kouno, Yang Chunshun, Yukari Yanagida, et al. Neolignans and a phenylpropanoid glucoside from *Illicium difengpi* [J]. Phytochemistry, 1993, 32(6): 1573.
- [29] 刘元,韦焕英,姚树汉,等.地枫皮类药理作用研究[J].湖南中医药导报,1997,3(2-3):71-74.
- [30] 赵胤,何玲,张陆勇,等.两种八角属木兰科植物提取物抗炎镇痛作用的比较[J].中国天然药物,2009,7(4):307-311.
- [31] 姚小琴.地枫皮酒治疗风湿性关节炎 11 例[J].浙江中西医结合杂志,1995,6(3):178.

(责任编辑:邓大玉)

(上接第 163 页)

- [18] Zhu H, Shanks B H, Choi D W, et al. Effect of functionalized MCM41 nanoparticles on syngas fermentation[J]. Biomass Bioenergy, 2010, 34: 1624-1627.
- [19] Munasinghe P C, Khanal S K. Syngas fermentation to biofuel: Evaluation of carbon monoxide mass transfer and analytical modeling using a composite hollow fiber (CHF) membrane bioreactor[J]. Bioresour Technol, 2012, 122: 130-136.
- [20] Michael N Ukpong, Hasan K Atiyeh, Marthah J M De Lorme, et al. Physiological response of *Clostridium carboxidivorans* during conversion of synthesis gas to solvents in a gas-fed bioreactor [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2012, 109: 2720-2728.

(责任编辑:陈小玲,尹 闯)