

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

生質酒精之連續式發酵分離及純化研究

執行期間：97 年 1 月 1 日至 97 年 12 月 31 日

■整合型計畫

□個別型計畫

計畫總主持人：張錦松

計畫主持人：

子計畫主持人：

張錦松

陳世雄

張家源

賴振立

中華民國 98 年 2 月 23 日

嘉南藥理科技大學 97 年度教師專題研究計畫

重點研究總計畫名稱：生質酒精之連續式發酵及分離

子計畫名稱：纖維素糖化微生物與發酵菌之最佳培養條件探討

計畫編號：CN9709

執行期限：97 年 1 月 1 日至 97 年 12 月 31 日

子計畫主持人：張錦松

摘要

本研究擬由富含纖維素等葡萄糖聚合物的生質材料於好氣條件下進行纖維素糖化，進而由生物發酵而產製酒精，研究中將纖維素水解成木糖及葡萄糖，並探討纖維素水解菌之最佳生長條件，進而分離出糖醱酵所需之發酵菌種將糖轉化成酒精，利用 *Zymomonas mobilis* 菌種，探討最佳培養條件以提高生質酒精之生產效率。

研究動機與研究問題

生質酒精最經濟且實用的生產途徑之一即為利用廢棄的農作副產品為原料生產乙醇，例如：利用稻梗來生產生質酒精，以往農民會採用焚燒方式處理水稻殘體，此作法會造成空氣污染。相關經濟評估認為以稻梗為原料生產乙醇的成本將低於用糧食發酵生產乙醇的成本，而略高於煉油廠生產汽油的成本，但與汽油添加劑 MTBE（甲基第三丁基醚）的生產成本相比則低得多。儘管高纖維含量之農作物生產酒精有其優點，但對其生產技術和效率尚需作進一步探究。

目前纖維素轉換生質酒精的關鍵技術大致可以分為低廉能源作物的來源、生質的轉化技術、發酵菌種的篩選與改良、以及發酵製程的改良等四大類，發酵菌種的篩選與改

良目前主要之方向如下：

(1) 篩選能利用五碳糖之菌種

能利用五碳糖之菌種部多，研究目前發現有三種酵母菌 *Candida shehatae*, *Pichia stipitis* 和 *Pachysolen tannophilus* 能利用五碳糖。

(2) 篩選高酒精耐性的菌種

由於高酒精濃度產物會抑制菌體的生長與酒精的繼續生成，因此篩選高酒精耐性（大於 40 g ethanol/L）的菌種也是不容忽視的。

(3) 篩選具抗細菌特性之酵母菌種

由於酒精發酵易受到乳酸菌的污染，因此若能篩選到能產生抗菌因子之酵母菌將能提高製程之穩定性，減少敗槽率。

研究方法與步驟

本研究向食品工業研究所的菌種保存及研究中心購買數種纖維素分解菌株，從中篩選出具有良好纖維素分解酵素活性之纖維素分解菌株，並分析其生理特性及酵素性質，期能使纖維素廢棄物能有效地再利用，以提高纖維素廢棄物的附加價值，達到資源化的目的。

纖維素分解菌篩選

1. 纖維素分解菌之分離

將購買的菌株取 1 g，置於內含 9 ml 的無

菌水且滅菌試管中，經振盪混合均勻後，取1 ml 的懸浮液作系列稀釋，以傾倒培養法 (pour culture)，倒入Mendels-Reese 培養基中進行平板培養，每天觀察並挑選菌落，挑選在此條件下可生長之單獨菌落 (single colony)，即具有生產纖維素分解酵素之菌株，作為本實驗的試驗菌株。

2. 纖維素分解菌的培養與保存

(1). 純化菌株

將所篩得之菌株接種於Mendels-Reese 培養基上畫線後，挑單一菌落保存備用。

(2). 菌株的保存

菌體培養於Mendels-Reese 之斜面培養基中，置於4 °C 下保存，每一個月重新畫線培養一次。

Zymomonas mobilis 是早期主要用於生產酒精飲料的細菌，它具有高的發酵選擇性和酒精產率，能耐高濃度的酒精和低的pH值，對水解糖液中的有害物有較強的耐受力。和一般酵母菌相比，它的酒精轉化率可提升5%~10%。在葡萄糖的發酵中，酒精的收率可達到97%，並能產生12%的酒精濃度(W/V)。轉殖基因的大腸桿菌(*Escherichia coli*)也常用於纖維素製酒精的流程中。如僅考慮葡萄糖的發酵，一般都用酵母菌，像是*Saccharomyces cerevisical* 便是相當好的菌種。

本研究由選擇性培養基篩選耐酒精的發酵菌，部分菌種(如：*Saccharomyces cerevisiae* BCRC 21679, *Zymomonas mobilis* ATCC 29191)向食品工業研究所的菌種保存及研究中心購買並進行酒精生產率之測試。

結果與討論

在纖維素分解部分，研究探討酸解與生物分解菌的效果比較，首先在酸解部分，使用 1% H₂SO₄, 90 °C 酸解草類天然纖維素，如圖 1 所示，酸處理後可以得到還原糖以及葡萄糖，芒草研磨後酸解可以得到 3300 mg/L

還原糖，但是產生發酵需要的葡萄糖只有 310 mg/L。而圖 2 所示的芒草經過生物分解菌處理後，雖然還原糖較酸解少(131 mg/L)，但葡萄糖可以產出 950 mg/L，因此可見使用生物分解菌的效果較佳。

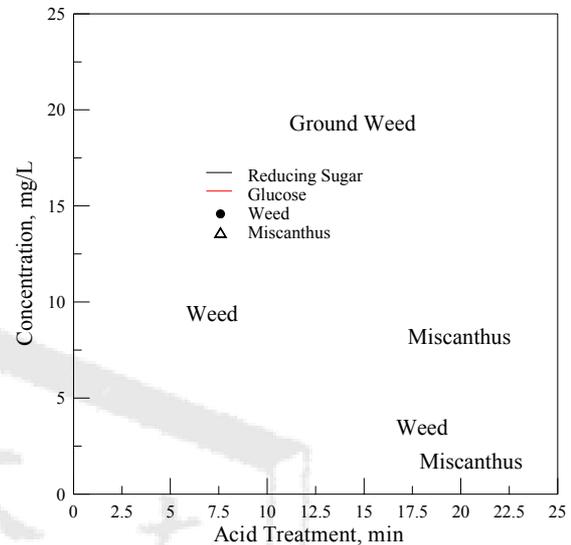


圖 1 各種草類酸處理後產糖量(30g biomass; 1% H₂SO₄, 90 °C)

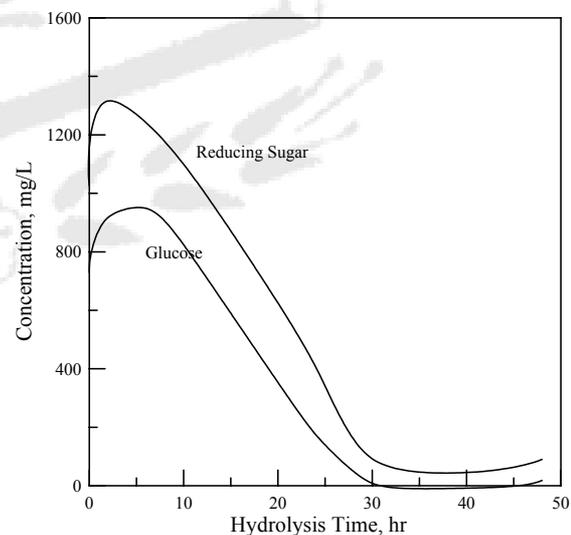


圖 2 芒草經生物處理後產糖量(Acid Pretreatment; 10g Weed+10ml *Trichoderma reesei*(enzyme+hypha); 100 ml medium; 30 °C)

第二階段為葡萄糖發酵酒精的部分，針對酸鹼度變化探討發酵環境對乙醇產率的影響如圖 3 所示，利用 *Zymomonas mobilis* 菌所發酵的結果顯示 pH 直在 3.35~4.22

間的產率變化不大但因為糖類分解成醇類後會產生酸，因次在酸性條件下系統較為穩定。

葡萄糖濃度分別為 10、20、30 及 35 wt%，

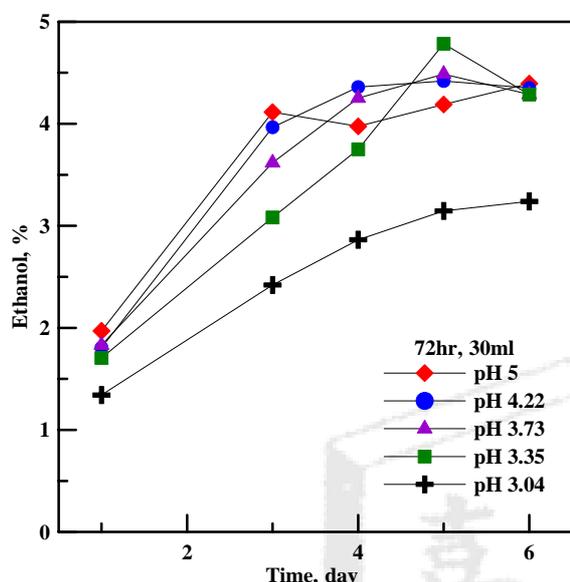
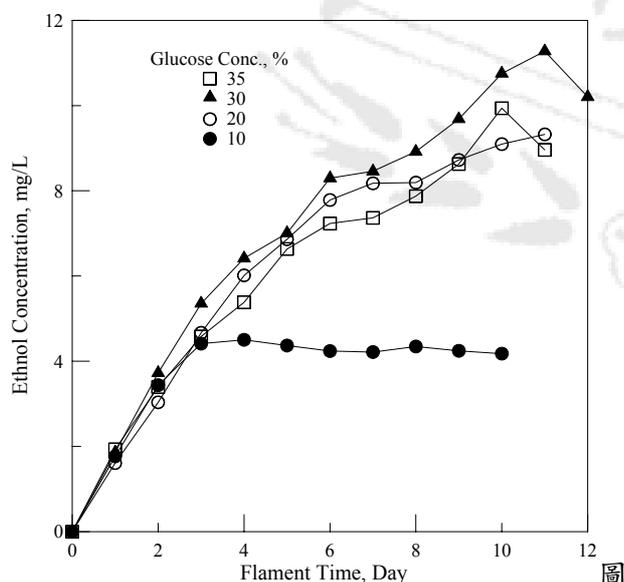


圖 3 酸鹼度對發酵乙醇濃度關係圖(glucose 10 wt%)



4 葡萄糖濃度與乙醇濃度關係圖

探討濃度對乙醇產率的影響結果如圖 4，實驗結果可以發現，批次反應中 10 wt% 在三天就會穩定，但 20 wt% 以上濃度需要穩定時間較長，產生乙醇濃度也較高，其中雖然 30 wt% 葡萄糖可以產出 11.6 wt% 乙

醇，但因為乙醇抑制作用，因此乙醇濃度劇降，因此建議使用 20 wt% 葡萄糖進行發酵反應較為穩定。

結論

1. 纖維素經過生物分解菌處理後，可有效產出 950 mg/L 葡萄糖，比酸解程序較佳(310 mg/L)。
2. *Zymomonas mobilis* 菌可有效將葡萄糖發酵為酒精，10 wt% 葡萄糖三天可發酵得到 4.8 wt% 乙醇。
3. 乙醇濃度隨發酵液中葡萄糖濃度提高而升高，30 wt% 葡萄糖可以產出 11.6 wt% 乙醇，但以單位產率來算，20 wt% 產率最高。
4. 未來研究方向為連續式進料發酵與分離系統的結合，並尋求最經濟且產率最高的纖維素生產酒精技術。

致謝

本研究承蒙嘉南藥理科技大學 97 年度教師專題研究計畫經費補助，特此致謝。

參考文獻

- Demain A. L., Newcomb M. and J. H. David Wu** 2005. Cellulase, Clostridia, and ethanol. *Microbiology and Molecular Biology Review* 69(1): 124-154.
- Gray K. A., Zhao L. and Emptage M.** 2006. Bioethanol. *Current Opinion in Chemical Biology*. 10: 141-146.
- Hamelinck C. N., Hooijdonk G. V. and Faaij A. P.** 2005. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass and Bioenergy*. 28: 384-410.
- Hu C., A. J. Englanda, Jr and Englanda J.** 2004. Bioremediation of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) by an innovation biofilter. *Water*

Science and Technology. 49(1): 87-94.

Murphy J. D. and McCarthy K. 2005. Ethanol production from energy crops and wastes for use as a transport fuel in Ireland. *Applied Energy*. 82: 148-166.

Steven W. V. G. and Logan B. 2005. Increased biological hydrogen production with reduced organic loading. *Water Research* 39:

3819-3826.

Waste Solutions Ltd, Estimate of the energy potential for fuel ethanol from putrescible waste in New Zealand, Prepared by Waste Solutions Ltd, June, 2005



嘉南藥理科技大學97年度教師專題研究計畫

重點研究總計畫

生質酒精之連續式發酵及分離

子計畫名稱

連續式薄膜生物反應槽系統製備生質酒精之研發

Study of a continuous plug-flow anaerobic membrane bioreactor process for bioethanol production

計畫編號：CN9710

執行期限：97年1月1日至97年12月31日

總計畫主持人：張錦松 嘉南藥理科技大學 環境工程與科學系

子計畫主持人：張家源 嘉南藥理科技大學 環境工程與科學系

一、摘要

本研究子題乃利用薄膜生物反應槽(membrane bioreactor, 簡稱 MBR)技術, 建構一連續式柱塞流式厭氧 MBR 酒精發酵系統, 轉換生質進料為乙醇溶液。研究以評估此新式反應系統產生乙醇之可行性為主要目的, 主要研究之參數為反應溶液 pH 值與系統溫度對乙醇產率之影響。研究結果顯示, 系統反應溶液 pH 值與系統溫度對乙醇之產率均有影響, 惟系統乙醇之產率仍有待提升。初步評估結果顯示, 此一連續式柱塞流式厭氧 MBR 系統可為製造生質酒精之替代方案。

關鍵詞：薄膜生物反應槽、生質酒精、厭氧發酵

Abstract

The purpose of this preliminary study was to assess the feasibility of a continuous plug-flow anaerobic membrane bioreactor process for bio-ethanol production. The results of this study indicated that the plug-flow anaerobic membrane bioreactor system has potential as a means of converting the sucrose solution into ethanol solution. The results also revealed that both pH and temperature were the significant factors for ethanol production. However, the further study to enhance the production rate of

ethanol is the most important topic in the future.

Keywords: Membrane bioreactor (MBR); bio-ethanol; anaerobic fermentation

二、緣由與目的

生質是指由光合作用衍生的生物物質, 例如玉米、高粱、小麥等穀類, 甘蔗、甜菜、糖漿、澱粉、糖等糖類, 以及纖維素等。生質酒精是指由生物物質所製成之酒精。生質酒精與汽油混合之燃料即為生質酒精汽油。在石油價格日益高漲及潛在的短缺問題, 傳統的微生物發酵再度引起人們的興趣。目前常見的酵素水解製程有兩種設計, 一種是水解和醱酵前後分開進行 SHF(Separate Hydrolysis and Fermentation), 另一種水解和醱酵同進行 SSF(Simultaneous Saccharification and Fermentation)。無論是 SHF 或 SSF, 纖維質經過水解程序之後, 纖維質已經被分解成六碳糖與五碳糖, 此時可分成個別醱酵與同時醱酵兩種方式進行。纖維素經水解後產生六碳糖, 半纖維素經水解產生之五碳糖, 也就是木糖(xyllose)為主要成份, 經微生物醱酵轉化為酒精。影響木糖轉化酒精製程的關鍵技術, 在於能否符合幾點重要需求, 如: 1.酒精容忍度 2.水解時對抑制物忍受度 3.醱酵條件 4.高產率 5.高產值。

本研究嘗試利用一連續式柱塞流式厭氧

MBR酒精發酵系統，轉換生質進料為乙醇溶液。研究以評估此新式反應系統產生乙醇之可行性為主要目的，以研發製造生質酒精之替代製程。

三、研究設備與方法

1. 反應系統

本研究子題乃利用薄膜生物反應槽技術，建構一連續式生質酒精發酵系統，轉換生質進料為酒精溶液。本研究子題連續式生質酒精MBR發酵轉換系統示意圖如圖1所示。實際組裝之實驗系統如圖2所示。

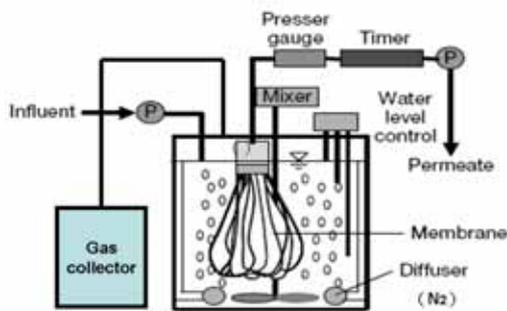


圖1. 連續式生質酒精MBR系統示意圖

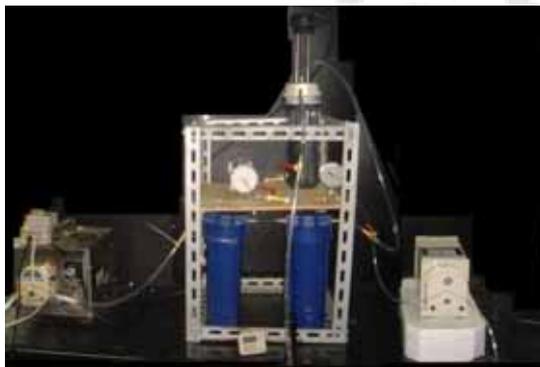


圖2. 連續式柱塞流式厭氧MBR酒精發酵系統示意圖

圖2為一連續式柱塞流式厭氧MBR酒精發酵系統，本系統主要由3個3.5公升之串聯式柱塞流反應槽及一個1.2公升之外部式薄膜過濾槽所組成，系統整體為厭氧密閉系統，周邊系

統配置有液位控制器、壓力計、流量計、恆溫水槽、進料桶、閥件及管線等。

2. 材料與分析

本研究發酵菌種取自於台南善化啤酒廠酒糟液及製程污泥之混和液。

進料基質母液組成如下：160 g/L 蔗糖、6 g/L 酵母萃取物、5 g/L KH_2PO_4 、1.5 g/L 氯化銨、1.0 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、1 g/L 氯化鉀，pH 5.0 ± 0.2 ， $32 \pm 0.5 \text{ C}$ 。母液後經檢測COD值約 200000 mg/L，經稀釋500倍後為進料基質。

乙醇分析以GC-TCD進行之（中國層析GC-9800，層析管柱Porapak Q）。

3. 薄膜選擇

本研究薄膜選用大陸膜天公司所生產之中空纖維薄膜，薄膜模組為圖3所示，其流量為 240 L/day。為配合實驗系統規格，膜組經改裝後如圖4所示，膜半徑 $0.53 \times 10^{-3} \text{ m}$ ，膜長 0.3 m，總表面積為 0.003 m^2 。



圖3. 膜天公司中空纖維薄膜



圖4. 本研究所使用膜組

四、結果與討論

生物方法相對於化學方法在纖維素水解上有改善轉化率及降低成本的潛力，然而目前沒有微生物可產生高濃度的纖維素酵素、半纖維素酵素及其他酵素，同時又可轉化五碳糖及六碳糖為酒精，此法在應用性仍在研究中。酵素對周圍環境的影響非常敏感，每一個酵素都有其最理想的環境條件，酸鹼值、溶劑、溫度、壓力等因素的變化，都可能對其催化能力產生明顯的影響。環境中存在的其他物質，亦有可能對其產生抑制或毒化的作用，進而影響其活性表現。

本研究子題乃利用薄膜生物反應槽技術，建構一連續式生質酒精發酵系統，轉換生質進料為酒精溶液。由文獻蒐集得知，目前尚無利用厭氧MBR系統轉換生質進料為酒精溶液之相關研究，故本研究本階段之目的，主要為評估連續式柱塞流式厭氧MBR系統做為酒精發酵反應器之可行性。

本研究實驗初期除針對系統微生物進行馴養外，並針對水力停留時間進行篩選，篩選結果顯示水力停留時間固定為28天時，系統出流經檢測有乙醇產生。後續研究之水力停留時間固定為28天，主要研究之參數為反應溶液pH值與系統溫度對乙醇產率之影響。

反應溶液pH值之分別固定在3.5、4、4.5、5與5.5進行研究，研究結果顯示，系統在反應溶液pH值為5時有最高之乙醇產率，pH 4.5與

5.5條件下之乙醇產率雖略低於pH值為5時之乙醇產率，但均高於3%。研究結果顯示，反應溶液pH值為4.5以下時，其乙醇產率均較上述pH值條件為低。

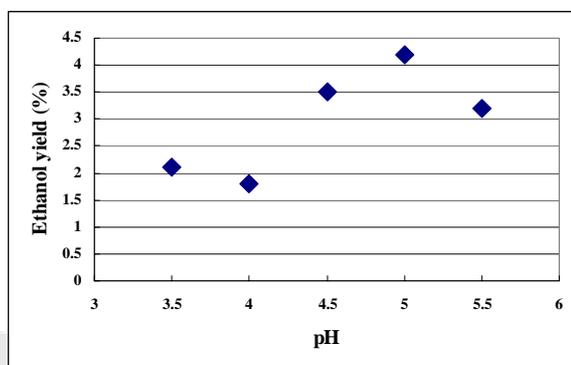


圖5. 反應溶液pH值對乙醇產率之影響

系統溫度對乙醇產率之影響如圖6所示，反應系統溫度分別控制在28、31、34與37°C下進行研究，研究結果顯示，乙醇之產率隨系統溫度之升高而增加，顯示系統溫度為厭氧MBR系統轉換生質進料為酒精溶液之顯著影響因子。

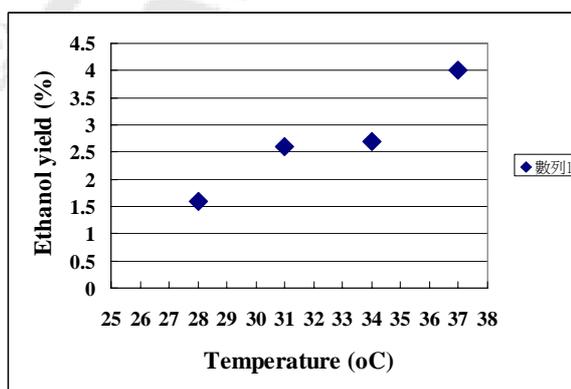


圖6. 系統溫度對乙醇產率之影響

五、結論

1. 本研究為利用厭氧MBR系統轉換生質進料為酒精溶液之先期研究，研究結果顯示，連續式柱塞流式厭氧MBR系統可做為

生質酒精之轉換系統。

2. 系統反應溶液pH值與系統溫度對乙醇之產率均有影響。
3. 本系統酒精轉換率最高介於4~4.5%間，如何提高乙醇產率為後續研究之重點。
4. 後續研究可針對乙醇以外之系統副產物進行分析，以瞭解系統副產物對微生物抑制之程度。
5. 本研究乃利用混種微生物進行發酵作用產生乙醇，後續研究可利用單株純種發酵菌進行連續流厭氧MBR系統之操作，以提高乙醇之產率。

六、致謝

本研究承蒙嘉南藥理科技大學97年度教師專題研究計畫經費補助，特此致謝。

七、參考文獻

1. Muller, E. B. et al., 1995, Aerobic domestic waste water treatment in a pilot plant with complete sludge retention by cross-flow filtration, *Wat. Res.*, 29 (4), 1179-1189.
2. Fan, X. J. et al., 1996, Nitrification and mass balance with a membrane bioreactor for municipal wastewater treatment, *Wat. Sci. Tech.*, 34 (1-2), 129-136.
3. Suwa, Y. et al., 1992, Single-stage, single-sludge nitrogen removal by an activated sludge process with cross-flow filtration, *Wat. Res.*, 26 (9), 1149-1157.
4. Bailey, A. D. et al., 1994, The use of crossflow microfiltration to enhance the performance of an activated sludge reactor, *Wat. Res.*, 28 (2), 297-301.
5. Yamamoto, K. and Win, K. M., 1991, Tannery wastewater treatment using a sequencing batch membrane reactor, *Wat. Sci. Tech.*, 23, 1639-1648.
6. Krauth, KH. and Staab, K. F., 1993, Pressurized bioreactor with membrane filtration for wastewater treatment, *Wat. Res.*, 27 (3), 405-411.
7. Leland M Vane, 2005, A review of Pervaporation for Product Recovery from Biomass Fermentation Processes, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(6), 603-629.
8. Zheng, Yu-Guo, Chen, Xiao-Long, Wang, Zhao2005, Microbial Biomass Production from Rice Straw Hydrolysate in Airlift Bioreactors, *Journal of Biotechnology*, 118(4), 413-420.

嘉南藥理科技大學 97 年度教師專題研究計畫

重點研究總計畫名稱：生質酒精之連續式發酵及分離

子計畫：滲透蒸發薄膜之製備與其應用於生質酒精純化分離之研究

計畫編號：CN9711

子計畫主持人：陳世雄

摘要

本計畫擬以原位法 (in-situ) 法合成奈米粒子並製備成於奈米高分子複合膜應用於滲透蒸發分離生質酒精混合物，本研究進行高分子溶液中奈米顆粒製備方法之探討、緻密性聚吡啶/奈米金屬複合薄膜之製備、溼式轉換法製備非對稱聚吡啶/奈米金屬複合薄膜之研究，計劃中將針對高分子中奈米金屬顆粒之製備與顆粒粒徑大小分佈等進行深入之探討，進而應用所得結果合成含奈米金屬之高分子鑄膜液溶液，製備出含不同奈米金屬與分散特性之薄膜，並討論薄膜中奈米粒子分佈對複合膜之分子鏈推積之情況與滲透蒸發分離生質酒精混合物性能之影響。

文獻回顧

滲透蒸發 (pervaporation) 結合了滲透 (permeation) 和蒸發 (vaporization) 兩種不同的程序，其質量輸送程序依據溶解-擴散 (solution-diffusion) 模式，待分離溶液首先由進料側溶解入膜內，再擴散通過薄膜，最後由保持真空之下游表面 (downstream layer) 蒸發。基於溶解-擴散 (solution-diffusion) 模式，促進滲透蒸發性能可藉由促進溶質溶解與擴散速率著手，而增進溶質溶解性能，常藉由導入親水性官能基於進料側使薄膜中之溶質之溶解選擇性增加，而擴散性能增進常藉由導入易使基材膨潤度之物質或降低阻力層之厚度，改善溶質在薄膜中之擴散性能。滲透蒸發薄膜分離基於模組化設計與較少能源消耗之優

勢已逐漸傳統的分離程序分離共沸物，熱敏感混合物和沸點相近溶液，針對醇類水溶液及有機廢水的分離方面，各類有關新薄膜材質的開發及改質方的文獻報告不斷有學者提出[1-5]。滲透蒸發分離可由穿透介質之質傳行為決定：(一)首要因素為穿透介質於薄膜非膨潤層中之活性梯度大小。(二)第二個決定質傳行為之決定因素為薄膜非膨潤層中溶液成份之擴散行為差異。

因此本研究以奈米粒子分散於於高分子(聚吡啶或其它相容高分子)溶液中，形成聚吡啶/奈米顆粒均勻混合高分子鑄膜溶液，探討不同種類奈米粒子與高分子(聚吡啶或其它相容高分子)相互作用關係，並以 X 射線繞射儀與比表面分析儀探討高分子鏈與奈米顆粒作用力對成膜後自由體積之影響，並以接觸角測量儀與滲透蒸發分離測試了解奈米金屬(奈米粒子)前驅物與化學方法之選擇製得奈米顆粒對親疏水特性與分離性質之影響，計劃以此型薄膜應用於生質酒精之純化生產應能達成高濃度酒精之製備。

研究方法與步驟

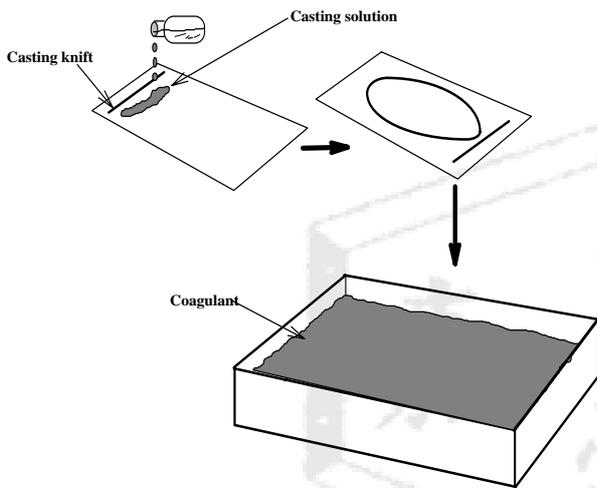
首先以不同製備方法熱裂解法，製備含奈米鐵粒子之複合膜，探討利用不同製備方法之奈米顆粒複合薄膜對滲透蒸發性能之影響，並針對複合薄膜做膨潤度、吸附、SEM/EDS、FTIR-ATR、Contact Angle 分析，探討薄膜結構及對水之親合力。

鑄膜溶液配置：熱裂解法

抽取五羰鐵溶液並加入溶劑

(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)中，配製成不同濃度比例之五羰鐵溶液，放置於加熱攪拌槽中，以130°C加熱攪拌30 min，此時奈米鐵溶液完成。稱取聚噻吩(polysulfone, PSF)高分子顆粒溶於奈米鐵溶液中，置於50mL血清瓶中，於室溫下以磁力攪拌機充分攪拌24小時完全溶解後，靜置一天待鑄膜溶液中氣泡完全去除，此時鑄膜溶液配製完成。

熱裂解法奈米顆粒複合對稱薄膜之製備



實驗步驟

1. 將本研究之奈米顆粒複合薄膜經真空乾燥至重量不變。
2. 取適當的膜材置入液氮中使膜材變硬以利於切割，並同時可以防膜材結構經切割後變形。
3. 將切割後的膜材以雙面膠固定在載台上，先在真空抽氣系統中抽氣15分鐘以上，讓薄膜內部多餘有機溶劑去除，再以蒸鍍法鍍金約15分鐘於表面鍍上一層Pt/Pd金屬後，使表面具備導電性，再由環境掃描式電子顯微鏡觀察薄膜結構。

酒精純化與滲透蒸發測試

滲透蒸發實驗裝置如圖，滲透室 (Cell) 由二個直徑3.5 cm 的不銹鋼圓盤所組成，較緻密的膜面與進料溶液接觸並且以 55mm濾紙和不銹鋼網支撐著將此滲透室隔成上下二室，並且以 O 形環迫使薄膜在二室中保持完

全緊密的狀態。操作壓力為 3 - 5 mmHg，進料溫度及濃度視實驗而定，調節乙醇濃度於 90%、70%、50%、30%、10%的濃度範圍，溫度範圍15、25、35、45°C，待測薄膜安裝於二室中，開機穩定後約 30 分鐘，正式取樣 30 分鐘，利用裝有液態氮(-196°C)之收集器 (trap) 以收集滲透過薄膜之物質，待滲透液完全解凍下來，以重量法及氣體色層分析儀測出滲透過薄膜的重量和濃度，薄膜的滲透率 (Permeation Rate) P 和選擇比 (Separation Factor) $\alpha_{A/B}$ ，再以滲透率及分離係數之乘積作為滲透蒸發分離指標 (Pervaporation separation index, PSI)，判斷滲透蒸發薄膜性能之優劣。

由下列公式計算而得

$$P = \frac{W}{At}$$

其中 P 透過率 ($\text{g} / \text{m}^2 \times \text{h}$)

W 物種透過薄膜的重量 (g)

A 有效薄膜面積 (m^2)

t 操作時間 (hr)

$$\alpha_{A/B} = (Y_A / Y_B) / (X_A / X_B)$$

其中 Y_A 、 Y_B 透過液中水、乙醇濃度

X_A 、 X_B 進料中水、乙醇濃度

而 A 為優先透過之物種。

$$\text{PSI} = P \times \alpha$$

PSI 滲透蒸發分離指標

P 薄膜透過率

α 薄膜分離係數

結果與討論

以熱解法製備含奈米金屬顆粒複合膜對滲透蒸發之影響

欲解決奈米鐵分布不均勻之現象，本研究以 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 熱解製備奈米鐵，首先以五羰鐵 (Iron pentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$)、及N-甲基-2-四吡咯酮(N-methyl-2-pyrrolidinone, NMP)溶液

以熱解方式，製備含奈米金屬鐵顆粒之溶液，待奈米溶液成形後添加入聚吡啶溶解攪拌製備成鑄膜溶液，並於室溫下製備奈米金屬鐵顆粒複合膜，並探討其滲透蒸發分離性能之影響。首先以不同濃度之五羰鐵(2 wt %、4 wt %、6 wt %、8 wt %、10 wt % $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{PSF}$)，與25mL之NMP混合，並加熱至130°C持續恆溫攪拌30min，待其冷卻完成含奈米金屬鐵顆粒之溶液，再加入7.5g PSF於奈米鐵溶液中，配製成23 wt %高分子鑄膜液，混合攪拌溶解之後，製備成緻密性薄膜。

高分子溶液加入奈米粒子將影響分子鏈間作用力之大小，由圖1所示，隨著不同奈米鐵濃度之增加，薄膜分離效果明顯提升，當濃度為4 wt %時有最高之透過選擇性，之後隨著奈米鐵濃度增加，而透過選擇性逐漸降低，但其含奈米鐵粒子薄膜透過量並無明顯之變化，主要原因為添加奈米鐵於高分子溶液中，奈米粒子產生分子鏈間之吸引力使得高分子結構更為緊密，縮小成膜後高分子與高分子之間之細縫，以致於複合薄膜更加緻密，而提升其分離效果，但是添加過多之奈米鐵形成團聚現象，導致奈米粒子在高分子溶液中形成不互溶現象，當高分子溶液成膜時，會造成複合薄膜表面結構出現裂縫缺陷(defects)，而降低薄膜分離性能。

有關於過多奈米粒子含量所導致之缺陷問題可由高倍率之SEM圖證明，圖2為含不同組成奈米粒子薄膜100,000倍之SEM表面圖，由圖中可以看出當隨著奈米鐵含量之增加，其高分子排列結構更為緊密，但是過多之奈米鐵卻讓表面形成龜裂現象，以致於降低分離效果。未添加奈米鐵之聚吡啶薄膜，其透過選擇性為為603，但當添加4 wt %奈米鐵之複合膜，其分離性能為1728，效能提升約3倍，再由圖3-2-3為奈米鐵濃度0 wt %到10 wt %之滲透蒸發分離指標(Pervaporation separation index, PSI)值，由於滲透蒸發薄膜

之分離效果取決於介質透過量(Permeation rate)大小及透過選擇性(Separation factor)之高低，因此比較薄膜滲透蒸發性能，時常以滲透蒸發分離指標(PSI)作為參考，而 $\text{PSI} = \text{介質透過量} P(\text{g}/\text{m}^2\text{h}) \times \text{分離係數} (\alpha)$ ，可發現當奈米鐵濃度為4 wt %時所製備之滲透蒸發奈米複合膜，其滲透蒸發分離指標(PSI)為最好。由

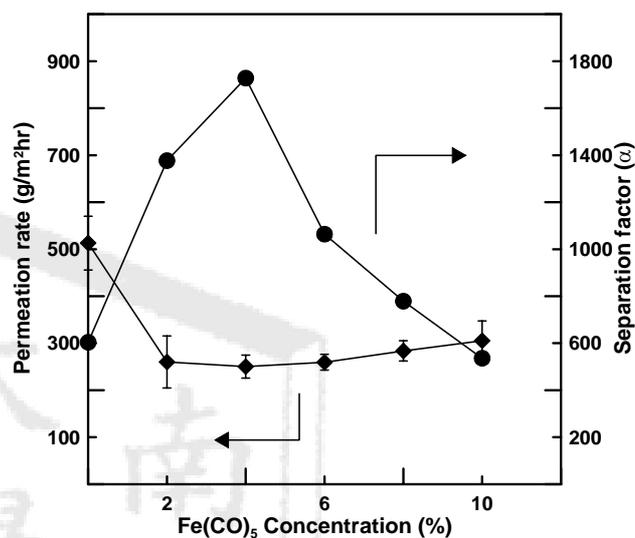
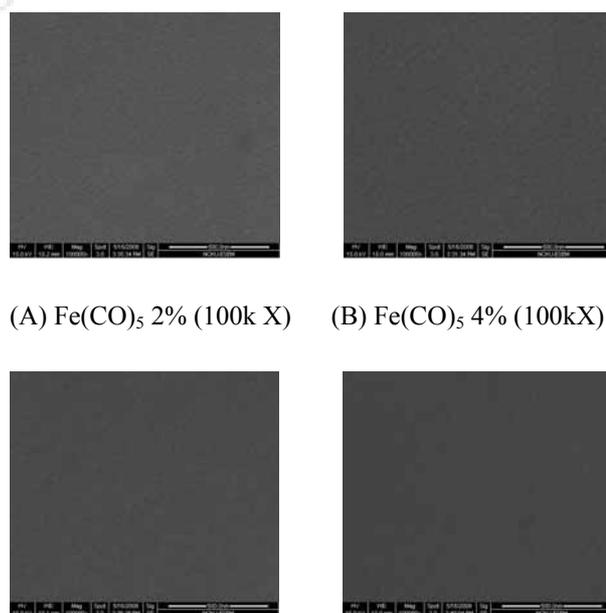
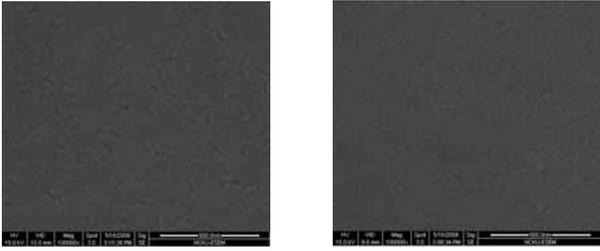


圖1 添加不同 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 濃度之奈米金屬顆粒複合膜於90 wt %乙醇 25°C對滲透蒸發之影響
實驗條件 7.5gPSF +25mLNMP +(2%、4%、6%、8%、10%) $\text{Fe}(\text{CO})_5$



(C) Fe(CO)₅ 6% (100k X) (D) Fe(CO)₅ 8% (100k X)



(E) Fe(CO)₅ 10% (100k X) (F) Fe(CO)₅ 50% (100k X)

圖2 添加不同商業奈米鐵濃度SEM之平面圖 (0.1K)

實驗條件 7.5gPSF +25mLNMP +(2%、4%、6%、8%、10%)Fe(CO)₅

結果得知，添加4 wt %奈米鐵所製備之複合膜有最佳之機械性質及較高之滲透蒸發分離指標，而總體而言PSI值皆大於20000以上，皆足以應用於商業化PV操作。

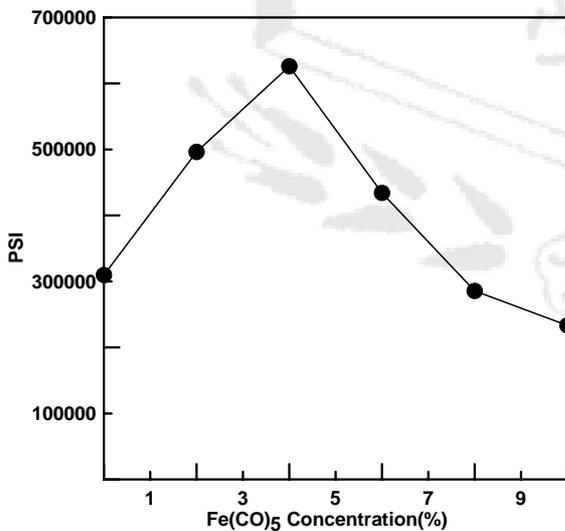


圖3 添加不同Fe(CO)₅濃度之奈米金屬顆粒

複合膜於90 wt %乙醇25°C之PSI值

實驗條件 7.5gPSF +25mLNMP +(2%、4%、6%、8%、10%)Fe(CO)₅

不同奈米金屬鐵濃度對聚吡嗪複合膜膨潤度之影響

一般而言，薄膜之膨潤度愈高，高分子

薄膜滲透蒸發過程中高分子鏈的間隙會比較容易讓介質穿透，因而具有較高的介質透過率。本研究中先將奈米複合膜浸泡於溫度25°C、90 wt %乙醇溶液中，使薄膜能充分吸收乙醇/水溶液，待其浸泡一天，量測薄膜所吸收溶液含量，並計算出複合膜在溶液中之膨潤度。不同奈米鐵添加之濃度所製備之奈米複合膜，未含奈米金屬鐵薄膜其膨潤度為10%，隨著添加不同比例濃度之奈米金屬鐵複合膜，其膨潤度均接近於8%，並未因為添加過多之鐵含量，而有明顯之變化。由圖4可以很明顯的看出，添加奈米金屬顆粒鐵之後，膨潤度有明顯之降低2%，但奈米鐵含量之多寡，於10 wt %含奈米鐵量並未明顯影響其膨潤度，主要原因為添加奈米金屬顆粒鐵於高分子溶液中，奈米鐵所產生之分子鏈作用力效應，使得高分子結構更為緊密、紮實，以致於薄膜不容易被膨潤開來，相對的其透過量不會有太大之變化，且有較高之選擇性。但由圖3之結果得知，其薄膜透過量之行為符合膨潤度量測之結果，但其透過選擇性於高Fe含量時逐漸下降，卻有背於膨潤度降低之推測，為了解乙醇/水對奈米複合薄膜之吸附與脫附行為，所以將不同奈米鐵含量之奈米複合緻密性薄膜進行吸附實驗，以了解不同奈米鐵含量對吸附行為之影響，以解釋其透過選擇性下降之行為。

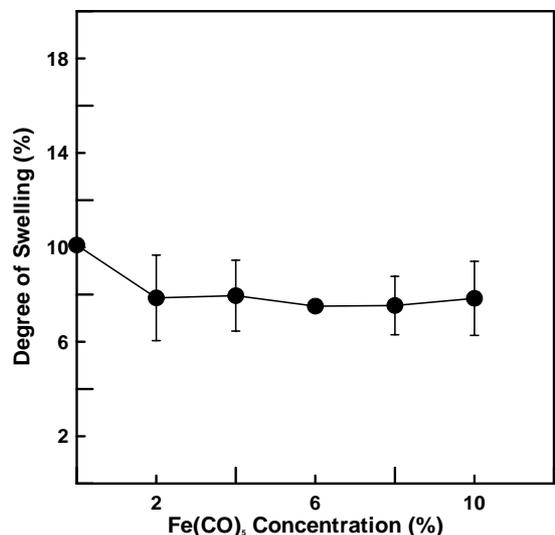


圖4 添加不同 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 濃度之奈米金屬顆粒對奈米複合膜膨潤度之影響(90 wt %乙醇 25°C)

實驗條件 7.5gPSF +25mLNMP +(2%、4%、6%、8%、10%) $\text{Fe}(\text{CO})_5$

不同奈米金屬鐵濃度對聚噻吩複合膜吸附行為之影響

本研究為避免測量非對稱薄膜孔隙吸附透過溶質形成偏差，因此本研究之吸附特性皆以緻密薄膜所得測量為準。為驗證在薄膜中奈米金屬顆粒水合過程中，所以將含有奈米金屬鐵之複合薄膜做進料溶液的吸附測試，以進料為90 wt %的乙醇溶液，如在薄膜所吸附之乙醇量較組成90 wt %多，則表示奈米複合薄膜對乙醇有較高親和力；若是吸附進去水較多則較為親水。由於膨潤現象乃肇因於溶質溶入高分子結構中，為了解乙醇/水對於奈米金屬鐵複合薄膜之吸附行為，所以將含有不同濃度之奈米金屬鐵之緻密性複合薄膜，進行吸附實驗以了解不同奈米金屬鐵含量對乙醇/水吸附行為之影響。如圖5所示，隨著奈米鐵含量之增加，薄膜所吸附之水分子組成也隨之增加，這是因為奈米鐵跟水分子間較具親和性，另一方面由於添加奈米金屬鐵使得高分子堆積更為緊密，不易膨潤開來，所以乙醇分子無法從高分子間隙進入結構中，因此奈米金屬鐵複合薄膜對吸附組成而言，水分子較乙醇分子有利，而複合膜之吸附選擇性亦隨著奈米鐵量增加而增加。

由溶解-擴散定律可知：透過選擇比($\alpha_{\text{vapor permeation}}$)=吸附選擇比(α_{Sorption}) \times 擴散選擇比($\alpha_{\text{effective diffusion}}$)。藉由吸附可以了解實際在膜內液體之組成，而由滲透蒸氣可以了解透過端之組成，因此經由計算結果可以得知 $\alpha_{\text{effective diffusion}}$ 。圖4為吸附選擇比，隨著奈米金屬鐵濃度之增加，其吸附選擇比也隨之增加，主要因為奈米金屬顆粒複合膜與水分子較具親和性，以至於奈米鐵含量之增加，其吸附選

擇比也隨之增加。而圖5為擴散選擇比，一般而言，進料分子的擴散與薄膜結構有相當密切之關係，越緻密之薄膜，因其大分子透過之阻力增加，而有利於小分子之擴散，相對的其擴散選擇比也較高，但由圖可以看出，擴散選擇比隨奈米金屬鐵含量之增加呈現先上升而後下降之趨勢，在奈米金屬鐵含量為4 wt %有最高之擴散選擇比，主要因為當奈米金屬鐵含量增加時，其奈米金屬鐵越具親水性，但過多之奈米金屬鐵容易造成高分子間隙增加，導致乙醇分子滲透進入薄膜內，而降低其擴散選擇比。

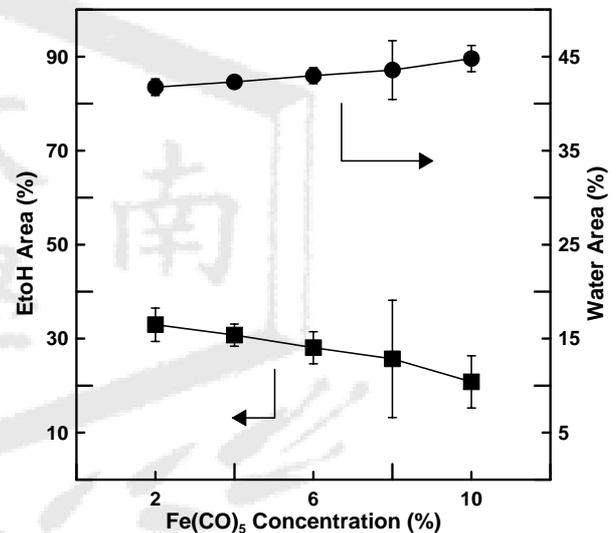


圖5 添加不同 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 濃度之奈米金屬顆粒對奈米複合膜乙醇/水之影響

實驗條件 7.5gPSF +25mLNMP +(2%、4%、6%、8%、10%) $\text{Fe}(\text{CO})_5$

(五)結論

1. 建立製備奈米金屬粒子有效方法方法 利用奈米顆粒之製備方法：(1)有機金屬化合物(MCC)熱解法 (2)離子交換還原法有效且均勻度高之奈米金屬粒子。
2. 高分子溶液中奈米金屬粒子之製備 瞭解高分子溶液中製備 (合成) 奈米金屬顆粒之方法中，可以控制適量之奈米粒子前驅

物添加，進而以上述方法獲得適當奈米粒含量之高分子鑄膜液。另一方面製備奈米金屬粒子與聚吡啶直接混合形成高分子鑄膜溶液與上述方式作一分散性比較。

3. 瞭解製備緻密型含奈米金屬薄膜方法。
4. 奈米粒子/高分子緻密型複合膜於滲透蒸發薄膜性質測試可以瞭解穿透介質與薄膜之作用力及對質傳現象之影響並分離製備出高效能之生質酒精分離薄膜。

參考文獻

1. R. Y. M. Huang, "Pervaporation membrane separation process", Elsevier, (1991).
2. Mu-Ya Hung, Shih-Hsiung Chen, Rey-May Liou, Chin-Shan Hsu, and Juin-Yih Lai, "Pervaporation Separation of Water/Ethanol Mixture by Sodium Sulfonate Polysulfone Membrane", *J. Appl. Polym. Sci.* 90, 3374-3383 (2003).
3. Shih-Hsiung Chen, Kuang-Chang Yu, Shiow-Shyung Lin, Dong-Jang Chang, and Rey May Liou, "Pervaporation Separation of Water/Ethanol Mixture by Sulfonated Polysulfone Membrane", *J. Membrane Sci.*, 183, 29-36 (2001)
4. Shih-Hsiung Chen, Rey May Liou, Ching-Shan Hsu and Kuang-Chang Yu, "Pervaporation Separation Water/Ethanol Mixture through Lithiated Polysulfone Membrane", *J. Membrane Sci.*, 193, 59-67 (2001)
5. J. Y. Lai, M. H. Chen, C. Y. Shih, and K. Y. Hsu, "Acrylic Acid γ -ray Irradiation-Grafted Nylon 4 Membrane", *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 1197-1203 (1993).
6. J. Y. Lai, R. Y. Chen, and K. R. Lee, "Polyvinyl Alcohol γ -ray Grafted Nylon 4 Membrane for Pervaporation and Evaporation", *Separ. Sci. Technol.*, 28 (7), 1437-1452 (1993).
7. S. H. Chen, and J. Y. Lai, "Chemical Grafted 4-Vinylpyridine onto Polycarbonate Membranes for Pervaporation", *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 1353-1359(1995).
8. A. A. Wang, K. R. Lee, T. N. Hsu, D. M. Wang and J. Y. Lai, "2, 3-(Epoxypropyl)-Methacrylate Chemical Modified Polyurethane Membrane for Pervaporation", *Eur. Polym. J.* 34 (8), 1105-1111 (1998)
9. K. R. Lee, S. J. Yu, S. L. Huang, D. M. Wang, J. Y. Lai, "Pervaporation of Water-Ethanol Mixtures through Plasma Graft Polymerization of Polar Monomer onto Crosslinked Polyurethane Membrane", *J. Appl. Polym. Sci.*, 67 (8), 1789-1798 (1998).
10. Yi-Chieh Wang, Kueir-Rarn Lee, and J. Y. Lai, "Pervaporation of Aqueous Alcohol Mixtures through a Chemically Grafted Glycidyl Methacrylate onto Poly(4-Methyl-1-Pentene) Membrane", *Eur. Polym. J.*, 32(4) 493-499 (1996).
11. C. P. Ho and H. Yasuda, "Coatings and Surface Modification By Methane Plasma Polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 1541 (1990).

嘉南藥理科技大學 97 年度教師專題研究計畫

重點研究總計畫名稱：生質酒精之連續式發酵及分離

子計畫名稱：連續式發酵槽乙醇分離技術

子計畫主持人：賴振立

計畫編號：CN9712

摘要

本研究計畫主要以薄膜蒸餾技術進行連續式發酵槽中酒精分離之研究，使用直接接觸薄膜蒸餾法 (direct contact membrane distillation, DCMD) 以及空氣間隙薄膜蒸餾法 (air-gap membrane distillation, AGMD) 針對模擬溶液及發酵槽實驗，以往的文獻多使用商業性膜，較少探討膜製備對薄膜蒸餾技術的應用，因此本計畫探討薄膜表面孔洞控制聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 多孔性薄膜，使疏水性薄膜在連續式發酵槽中分離酒精溶液以增加透過量，並提高發酵槽效率。實驗結果發現，使用 PTFE 膜於薄膜蒸餾技術，應用在分離連續發酵槽可有效分離乙醇溶液，並提高乙醇濃度。

研究目的

近年來，由於化石燃料快速消耗、二氧化碳氣體持續增加而導致溫室效應，因此，如何進行二氧化碳減量與加速大氣中二氧化碳的固定為現今一大挑戰，因為原油價格高漲，歐美國家在汽油中添加百分之十的酒精，以降低石油的消耗，成為現今重要的研究課題[1-2]。

文獻探討

薄膜蒸餾或滲透蒸餾 (membrane distillation or pervaporation) 的水源淡化方式是結合逆滲透法及蒸餾法的優點，為較新的分離技術。由於薄膜蒸餾在製程上具備了設備成本低與節省能源等優點，在未來有可能取代其他如傳統蒸餾與逆滲透等的分離技術，使得近年來引

起廣泛的研究。

薄膜蒸餾過程就本質而言是一種蒸發-冷凝過程。利用微多孔疏水性薄膜 (micro-porous hydrophobic membrane) 隔離兩側不同溫度的溶液或流體，利用兩側溫度差，使高溫側的溶液產生飽和蒸氣，經由薄膜孔洞傳輸到低溫側，然後再凝結成液體的一種熱滲透過程。這個概念起源於1967年Findley[3-4]所發表的文章。這個過程的驅動力主要來自薄膜與兩側流體接觸表面的蒸氣壓差，而此蒸氣壓差是藉由兩流體間的溫度梯度所造成。薄膜蒸餾過程的傳輸機構中，大致上可分為下列四個步驟[5]：

1. 高溫溶液的揮發性物質往薄膜表面移動
2. 揮發性物質在薄膜與高溫溶液間的接觸面產生蒸發效應
3. 蒸發的蒸氣通過非濕潤性薄膜孔洞
4. 蒸氣移動到低溫側凝結成液體

研究中將使用的是直接接觸薄膜蒸餾法 (DCMD) 以及空氣間隙薄膜蒸餾法 (AGMD)。

DCMD是薄膜蒸餾中最有效的技術[6,7]，在此系統中，冷側與熱側溶液直接與膜表面接觸，在整體設備方面，其構造較為簡單、操作方便且流通量最大[6-10]。空氣間隙薄膜蒸餾法 (AGMD) 熱溶液與膜表面接觸，冷卻水與冷凝板接觸，但透過薄膜的蒸氣經由一道空氣間隙後於冷凝板凝結，此方式的優點是凝結後的滲透液可直接收集，不與冷卻

溶液相混合，故適用的範圍較為廣泛，但缺點是因為水蒸氣經過的路徑較長，因此通量相對較直接接觸式小 [5,12]。

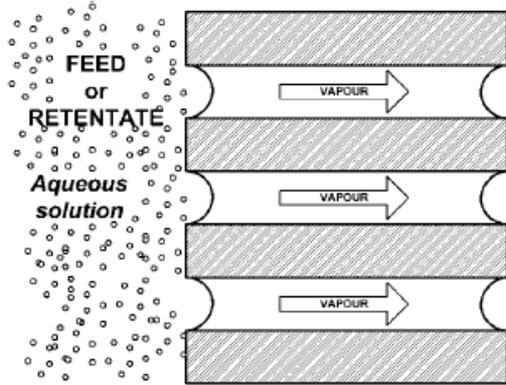


Fig 1. 直接接觸式薄膜蒸餾圖[11]

研究方法

建立薄膜蒸餾系統及操作技術

本計畫為薄膜蒸餾應用在連續發酵槽中乙醇分離技術，針對連續發酵過程中產生的乙醇會對發酵菌種產生抑制作用，因此將發酵液中的乙醇溶液分離，但發酵槽中的酵母菌以及葡萄糖必須能夠留在發酵槽中，且膜表面不能受到菌種附著而影響透過量，為本計畫之研究要項。

乙醇分析以GC-TCD進行之（中國層析GC-9800，層析管柱Porapak Q）。

結果與討論

首先分析酵母菌的粒徑大小，以選擇適合的分離膜。利用粒徑分析儀 (Particle size Analyzer) 分析酵母菌及發酵液之顆粒粒徑分佈，分析結果如表 1，粒徑分佈為 1.9~3.6 μm ，因此選擇 MD 分離膜為 PTFE 孔洞 0.2 μm 的疏水膜。

表 1

Sample	Particle size (nm)
酵母菌	2825.9
營養液體培養基 (Nutrient broth;NB)	3642.7
批次發酵罐	2156.6
11.7L 連續發酵槽	1912.8

在此定義滲透率 $J = P = \frac{W}{At}$ (kg/hr m^2)

W 物種透過薄膜的重量, kg

A 有效薄膜面積, m^2

t 操作時間, hr

$$\text{選擇比 } \alpha_{A/B} = \frac{(Y_A / Y_B)}{(X_A / X_B)}$$

Y_A, Y_B 為透過液中乙醇、水濃度

X_A, X_B 為進料中乙醇、水濃度, A 為優先透過之物種。

乙醇的純化效果如圖2所示，最高可提升至 18.8 wt%，選擇比為 1.75，通量為 3.5 kg/hr m^2 ，而葡萄糖濃度為 12.7 $\mu\text{g/L}$ ，阻絕率超過 99.9%。

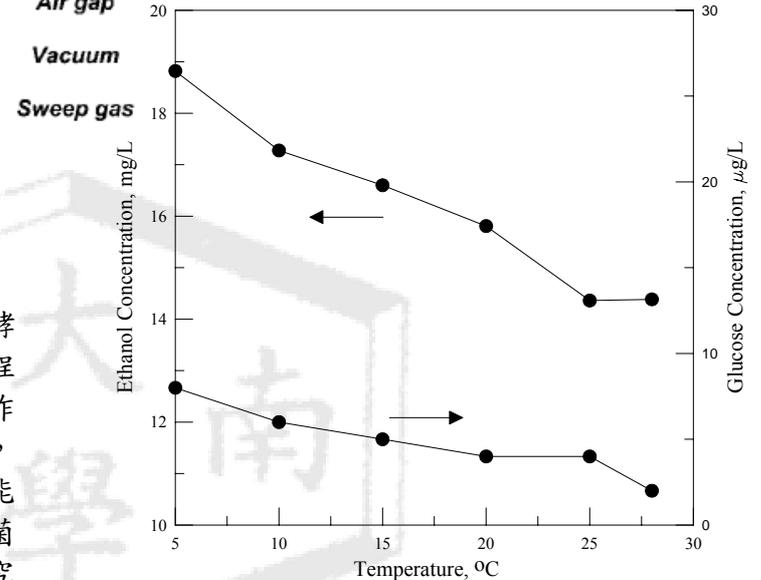


Fig 2. 冷卻水溫度對乙醇及葡萄糖濃度變化圖（熱流端 50°C，乙醇 9.03 wt%，葡萄糖 10 wt%，3hr）

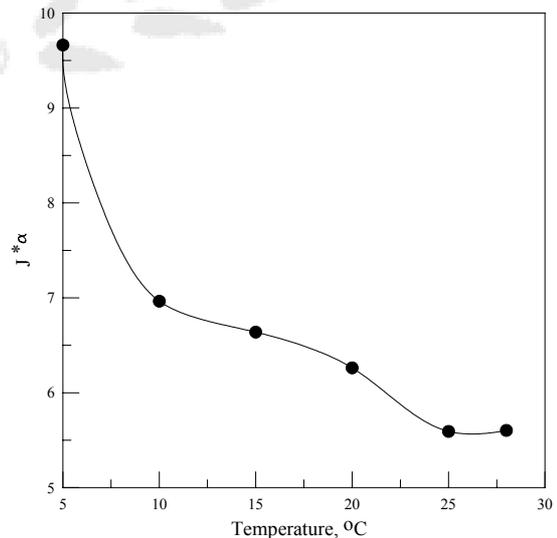


Fig 3. 冷卻端溫度對通量與選擇比積變化圖

冷卻端溫度是決定蒸汽冷卻的速度與效率，熱水端控制在 50°C，而冷卻端溫度範圍溫度範圍為 5~28°C，實驗結果如圖3所示，冷水端溫

度越低，通量越大，但是因選擇比差異不大，因此 $J\alpha$ 值仍以溫度越低效果較佳。

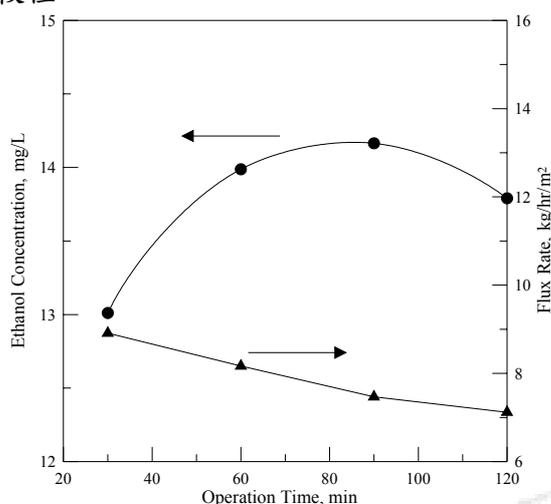


Fig 4. 連續操作對乙醇濃度與通量之關係圖

連續操作實驗進行120分鐘的操作，主要需要瞭解膜表面濃度極化及阻塞的狀況，實驗結果如圖4所示，連續操作後通量卻時下降，由8.9降至7.1 kg/hr m²，表示膜表面受到濃度極化以及酵母菌的阻塞，表示本系統需要反洗機制，將在未來計畫中加以探討。

結論

1. 本研究利用薄膜蒸餾技術架設連續式發酵分離系統，可有效分離發酵罐中酵母菌及葡萄糖。
2. 薄膜蒸餾技術可將發酵液中乙醇濃度提升至 18.8 wt%，選擇比為 1.75，通量為 5.5 kg/hr m²，而葡萄糖濃度為 12.7 μg/L，阻絕率超過 99.9%。
3. 熱端進料溫度 50°C，冷水端 5°C 可以達到最佳 $J\alpha$ 值。
4. 如何提升乙醇濃度、通量以及減少薄膜阻塞是後續研究之重點。

致謝

本研究承蒙嘉南藥理科技大學97年度教師專題研究計畫經費補助，特此致謝。

參考文獻

1. Clifton-Brown J.C., Stampfl P.F. and Jones M.B., Miscanthus biomass production for energy in Europe and its potential contribution to decreasing fossil fuel carbon emissions. *Global Change Biology* 10, 2004, 509–518.
2. Moses, R., rive your car into the ground. *Environmental Health Perspectives*, 2001,109:A416
3. Chiou, S.H. and Wu, W.T., "Immobilization of *Candida rugosa* lipase on chitosan with activation of the hydroxyl groups," *Biomaterials*, 25, 197-204., 2004
4. Seetharam, G. B. and Saville, B. A., "Degradation of phenol using tyrosinase immobilized on siliceous supports," *Water Research*, 37(2), 436-440, 2003.
5. Xi, F., Wu, J., Jia, Z., and Lin, X. F., "Preparation and characterization of trypsin immobilized on silica gel supported macroporous chitosan bead," *Process Biochemistry*, 40(8), 2833-2840, 2005.
6. Wu, J., Luan, M., and Zhao, J., "Trypsin immobilization by direct adsorption on metal ion chelated macroporous chitosan-silica gel beads," *International Journal of Biological Macromolecules*, 39, 185-191, 2006.
7. Jaw, K. S., Duan, K. J. and Lin, M. T., "Purification of trypsin inhibitor from sweet potato by immobilized trypsin on the glutaraldehyde activated chitosan beads," *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, Vol. 37(2), 125~129, 2006
8. Cheng, T. C., Duan, K. J., and Sheu, D.

- C., " Production of Galactooligosaccharides by β -galactosidase immobilized on chitosan coupling with tris (hydroxymethyl) phosphine, " *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol 81, pp.233-236, 2006
9. Cheng, T. C., Duan, K. J., and Sheu, D. C., " Immobilization of Beta-fructofuanosidase from *Aspergillus japonicus* on Chitosan using tris(hydroxymethyl) phosphine or glutaraldehyde as a coupling agent," *Biotechnology Letter*, 27, 335-338, 2005.
10. Chiou, S. H., and Wu, W. T., " Immobilization of *Candida rugosa* lipase on chitosan with activation of the hydroxyl groups," *Biomaterials*, 25, 197-204, 2004.
11. Nouaimi, M., Möschel, K., Bisswanger, H.," Immobilization of trypsin on polyester fleece via different spacers," *Enzyme and Microbial Technology*, 29(8), 567-574,2001.
12. Kopsahelis, Nikolaos; Agouridis, Nikolaos; Bekatorou, Argyro; Kanellaki, Maria, Comparative study of spent grains and delignified spent grains as yeast supports for alcohol production from molasses *Bioresource Technology*, 98(7), 1440-1447, 2007
10. Chiou, S. H., and Wu, W. T., "

