

技术进展

我国甘薯生产燃料乙醇的工艺现状及脱水技术改进

张琳叶^{1,2}, 魏光涛¹, 童张法¹, 陈 砺², 区瑞琨²

(1. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004; 2. 华南理工大学化学与化工学院, 广东广州 510640)

摘要:介绍了我国甘薯生产燃料乙醇的必要性及其优势, 详细介绍了甘薯燃料乙醇的工艺现状, 并针对现行工艺中脱水技术的不足, 通过实验探索提出一套完全由甘薯构成的燃料乙醇制备过程, 重点改进了原工艺的吸附脱水技术, 提高了甘薯的综合利用率, 为工业化生产甘薯燃料乙醇的绿色工艺提供新思路。

关键词:燃料乙醇; 甘薯; 脱水技术

中图分类号: TS262.2; TS261.4; TQ028

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)02-0015-04

Technological situation of fuel alcohol production from sweet potato and improvement of its dehydration technology in China

ZHANG Lin-ye^{1,2}, WEI Guang-tao¹, TONG Zhang-fa¹, CHEN Li², OU Rui-kun²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The necessities and advantages of producing fuel ethanol from sweet potatoes are presented. The current technological situation of producing fuel ethanol from sweet potatoes is described in detail. In view of the disadvantages of current dehydration technology, a process for the production of fuel ethanol from sweet potatoes is proposed. The process employs sweet potatoes only to produce fuel ethanol and uses new dehydration technology which makes sweet potatoes as ethanol dehydration adsorbent. The process improves the utilization of sweet potatoes, therefore it is expected to have a great industrial potential for the production of fuel ethanol.

Key words: fuel ethanol; sweet potatoes; dehydration technology

1 非粮作物生产燃料乙醇的必要性

随着经济和社会的不断发展, 地球上的化石能源储量越来越少, 并且传统石油应用过程中所释放的污染物逐渐增加, 因此迫切需要一种更清洁、可再生、可持续的能源。燃料乙醇作为一种可再生环保型的能源, 目前受到人们的普遍关注。在我国, 生物质燃料乙醇的主要生产原料是玉米和小麦等粮食作物, 其比重占乙醇加工业的 80% 以上。近年来, 随着原油价格持续上升, 生物质燃料乙醇企业数量不断增加, 规模不断扩大, 对玉米、小麦等粮食作物的年需求量以约 30% 的超高速增长^[1]。这种趋势必然会造成与人畜争粮、与粮争地的结果。

从长远来看, 采用粮食作物作为生产燃料乙醇的原料是不可取的。生物燃料的原料问题与国家粮食安全息息相关, 特别是我国这样的人口大国, 保障粮食安全是生物燃料产业发展的首要前提。因此, 我国在生物燃料发展之初, 就定下了“不与人争粮、不与粮争地”的基本原则。目前, 我国的燃料乙醇主要以玉米淀粉或蔗糖为原料生产, 但在国际粮食压力不断加大的背景下, 2007 年以后用于生产玉米乙醇的玉米量不会再有显著增加^[2]。因此, 以非粮生物质为原料制备燃料乙醇成为不与人畜争粮基础上缓解能源危机的有效途径之一, 科研工作者将燃料乙醇的制备原料转向诸如木薯、甘薯、高粱茎秆等可再生的非粮作物。

收稿日期: 2009-11-16

基金项目: 科技部中泰科技合作项目(18-509J); 国家科技支撑计划项目(2007BAD75B05); 广东省科技计划项目(2006A50102002); 广西大学科研基金资助项目(XBZ090701)

作者简介: 张琳叶(1983-), 女, 硕士, 讲师, 从事绿色化学与可再生资源研究; 陈砺(1958-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事绿色化学与可再生资源研究, 通讯联系人, 020-87111109。

2 甘薯生产燃料乙醇的优势

甘薯作为薯类非粮作物,能够成为生产燃料乙醇的原料及脱水制取燃料乙醇的生物吸附剂具有其自身的优势:①生命力强、适应性好。甘薯适合在我国中部地区,尤其是岗丘、贫瘠地区种植,并可与玉米等作物套种,与粮争地的问题不十分突出。不同于玉米、高粱非粮作物,其块根里含有丰富的淀粉^[3],以甘薯为原料生产燃料乙醇的成本远低于粮食。②种植面积广。我国是世界上最大的甘薯生产国家,每年种植面积约 600 万 hm^2 ,年生产量约 1.2 亿 t,占世界甘薯总产量的 85.9%^[4]。③单位面积产量高。甘薯单位面积能量产量远高于马铃薯、大豆、水稻、木薯、玉米,为玉米的 2~3 倍^[5]。④以甘薯为原料发酵生产乙醇,相对于以其他非粮作物,如糖类甘蔗、甜高粱秸秆、木薯等原料,其乙醇的产量最高^[6](如表 1 所示),其残渣又是一种良好的有机肥料。⑤甘薯不仅为发酵生产乙醇提供优质原料,实验研究也发现甘薯粉吸附剂还是脱水生产燃料乙醇的良好生物吸附剂^[7]。⑥甘薯作为吸附剂使用失效后可以作为发酵原料参与发酵过程,从而使甘薯资源得以充分利用。

目前,以甘薯为原料,经发酵、脱水生产燃料乙醇虽然是一个新兴的产业,但非粮作物甘薯凭借其自身的独特优势,用于生产燃料乙醇的发展前景是非常广阔的。

(上接第 14 页)

4.4 建立健全应急救援运行机制

4.4.1 编制化工园区重大事故应急预案

化工园区应急中心根据园区内各个企业的重大危险源数目、分布图、应急救援设备、危险化学品安全技术说明书、单位平面布置图及企业应急预案等情况,组织企业专家制定符合化工园区实际情况的具有针对性强、可操作的《化工园区重大事故应急救援预案》,定期演练,并及时修订和完善应急救援预案,保证发生事故时,能够及时、正确地采取应急救援措施,有效控制事故,防止事态扩大。

4.4.2 建立应急救援信息系统

化工园区应急中心应建立以重大危险源预警控制为主的消防救援体系和公安部门联网的社会治安报警系统,并把他们合为“一体化”的化工园区应急救援信息系统连接到所在行政区域的区县安全生产

表 1 可产乙醇农作物的比较

原料类型	产量/ $\text{t}\cdot\text{亩}^{-1}$	市场价格/ $\text{元}\cdot\text{亩}^{-1}$	产值/ $\text{元}\cdot\text{亩}^{-1}$	乙醇需原 料成本/ $\text{元}\cdot\text{t}^{-1}$	乙醇产量/ $\text{t}\cdot\text{亩}^{-1}$
糖类甘蔗	5.00~8.00	150~180	750~1440	1800~2160	0.42~0.67
甜高粱 茎秆	2.50~3.50	150~180	375~630	2250~2700	0.16~0.23
鲜木薯 (国外)	2.50~3.50	300~400	750~1440	2250~3000	0.33~0.47
鲜甘薯	5.00~8.00	300~400	1500~3200	2250~3000	0.67~1.07
玉米	0.30~0.35	1400~1500	420~525	3920~4200	0.11~0.13
小麦	0.25~0.30	1500~1700	375~510	4200~4760	0.09~0.11
大米	0.50~0.55	1500~1700	750~935	3750~4250	0.20~0.22

注:1 亩 = 666.67 m^2 。

3 甘薯燃料乙醇工艺现状及脱水技术改进

以甘薯为原料发酵制得 5%~12% (质量分数,下同)粗乙醇,粗乙醇通过蒸馏得到最高质量分数为 95% 的乙醇,因乙醇-水系统存在恒沸现象,需采用特殊的脱水方法进一步浓缩 95% 乙醇生产燃料乙醇。完全以甘薯生产燃料乙醇的新工艺是采用甘薯粉生物质为吸附剂的吸附脱水法,95% 乙醇经甘薯粉吸附脱水制得燃料乙醇,甘薯粉吸附剂可热再生脱水重复使用。甘薯粉吸附剂的吸水性能完全失效不可再生后可回收,并经预处理制备甘薯浆料进入燃料乙醇的发酵工段。完全以甘薯生产燃料乙醇

应急救援指挥中心的应急信息平台,形成统一指挥、功能齐全、反应灵敏、运转高效的应急救援机制。该系统与园区内各个企业的安全生产信息系统连接,一旦园区内企业发生事故时,向园区应急中心报警。园区应急中心首先应判断事故是否可以靠自救和互救及时控制,否则立即启动《化工园区重大事故应急救援预案》并上报所在行政区域的安全生产监督管理部门。

参考文献

- [1] 冯武军,毛玉如,等.我国化工园区发展循环经济的典型模式研究[J].现代化工,2007,27(3):7-10.
- [2] 顾宗勤.我国化工园区的建设和发展[J].国际石油经济,2004,6(12):52-55.
- [3] 蔡琢,蒋军成,丁晓华.化工园区安全及环境分析[J].工业安全与环保,2008,34(1):24-26.
- [4] 刘芳.浅谈化工园区安全生产[J].精细化工原料及中间体,2007(6):18-20. ■

的新工艺示意图如图1所示。

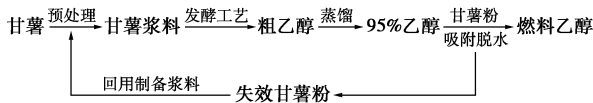


图1 甘薯燃料乙醇生产示意图

3.1 以甘薯为原料发酵生产95%乙醇

发酵法生产粗乙醇是指采用各种含糖(双糖)、淀粉(多糖)、纤维素(多缩己糖)的农产品,农林业副产物及野生植物为原料,经过水解(即糖化)、发酵使双糖、多糖转化为单糖,并进一步在微生物作用下发酵转化为 C_2H_5OH 。以淀粉质为主要成分的非粮作物甘薯能够在微生物作用下水解为葡萄糖,进一步经发酵、蒸馏得到95%乙醇。其传统的生产工艺过程包括原料预处理、蒸煮、糖化、发酵、蒸馏、废醪处理^[8],如图2所示。发酵产生的成熟发酵醪液内乙醇质量分数一般为5%~12%,通过蒸馏把发酵醪液中的乙醇蒸出,得到乙醇最高质量分数为95%,同时副产杂醇油及大量酒糟。

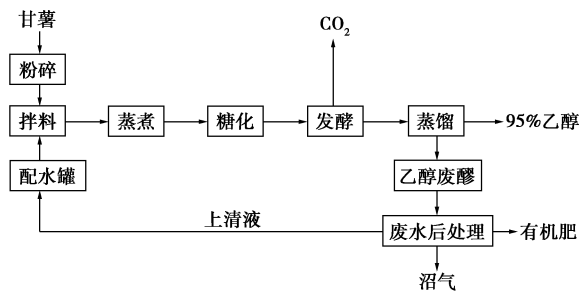


图2 95%乙醇生产流程图

近几年,针对非粮作物生产燃料乙醇的迫切性及传统的发酵工艺的不足,科研工作者以推动甘薯生产燃料乙醇为目标,对甘薯发酵工段的甘薯品种的筛选、发酵工艺的选择及工艺条件的优化等方面做了大量研究,并报道了有意义的研究结果。

甘薯的品种不同,其淀粉含量、生育期、可发酵糖含量不同。为了寻找更适于燃料乙醇生产的甘薯品种,靳艳玲等^[9]分别测定了4个甘薯品种生育期分别为100、130、160 d的可发酵糖含量和乙醇发酵参数,实验的4个甘薯品种分别为四川南充农业科学研究所试验基地选育的高淀粉品种1、品种2、江苏徐州甘薯研究中心选育的高淀粉品种3、南薯88(对照)。实验测定表明,品种1可在甘薯燃料乙醇生产上推广应用,且生长130 d时即可收获,以提高甘薯燃料乙醇生产的经济性。

生料发酵(即无蒸煮发酵)以其工艺流程简单、

易操作,尤其是其摒弃了传统工艺中的高温蒸煮工序(这一工序占整个生产过程耗能的30%~40%),从而大幅度节省能量及设备,使单位生产成本大大降低,被誉为乙醇工业的一大突破及重要发展方向^[10]。朱薇等^[11]选用甘薯为原料,采用生料发酵工艺生产燃料乙醇,研制出了一种适合甘薯生料发酵用的复合酶,其最优组合为糖化酶200 U/g、淀粉酶20 U/g、蛋白酶5 U/g、果胶酶5 U/g。同时对影响甘薯生料发酵的主要因素进行了研究,确定了生料发酵生产燃料乙醇的最佳工艺条件,即料水比为2.5:1、初始pH为4.2、发酵温度为32℃、发酵时间为7 d。

同步糖化发酵(SSF)是指省略了糖化工段生产乙醇的新工艺,此工艺相对于传统发酵工艺能耗降低;糖化和发酵在同一个反应器中进行,因此设备投资减少。方毅等^[12]以甘薯干为原料,提出了采用同步糖化发酵生产燃料乙醇的新工艺,应用Plackett-Burman实验设计筛选出影响乙醇发酵的重要工艺参数,然后通过Box-Behnken实验设计确定各重要工艺参数的最佳水平。优化后的最佳工艺条件为:初始pH 4.4,接种量8.3%,发酵温度36.7℃,淀粉利用率达到89.25%。并在此条件下进行50 L发酵罐实验,48 h其淀粉利用率达到89.12%。

所谓的高浓度乙醇发酵,是以提高单位体积内发酵醪液中淀粉的含量,在适量的酿酒酵母菌作用下,在一定的时间内力求得到最多的发酵终产物——乙醇^[13]。高浓度乙醇发酵相对于传统的发酵具有能耗低、生产率高等优点。何华坤等^[14]在鲜甘薯制备燃料乙醇的专利技术基础上,通过解决甘薯燃料乙醇的浓醪发酵系列关键问题,构建了高浓度发酵制备甘薯燃料乙醇新技术。通过添加活性物质,减小乙醇抑制,缓解高渗透压对酵母产酒的影响,最终实现了甘薯的高浓度发酵。靳艳玲等^[15]采用酿酒酵母以鲜甘薯为底物进行了快速高浓度乙醇发酵的研究,确定最适发酵促进剂为B,质量浓度1.20 g/kg,初糖质量浓度270 g/kg,以鲜甘薯为原料进行高浓度乙醇发酵不需要添加无机盐和和维生素。在最适条件下28 h可生产乙醇132.86 g/kg,乙醇发酵强度达4.74 g/(kg·h),发酵效率达91.44%,实现了快速高浓度乙醇发酵。通过10 L发酵罐中的乙醇发酵,证明此快速高浓度乙醇发酵条件可以进一步放大,为其工业化应用提供了理论依据。

3.2 甘薯吸附剂脱水制燃料乙醇的技术探索及工艺改进

对于传统的燃料乙醇生产过程,发酵得到的粗

乙醇通过蒸馏处理后,再经脱水处理得到燃料乙醇。脱水纯化技术现行工艺中,精馏方法能耗高;膜法分离技术中膜的造价比较高,目前大多集中于实验室制膜技术的研究阶段^[16-17];分子筛吸附法的自动化程度高,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,分子筛吸附剂活化预处理及再生温度高达 300℃左右,时间为 3 h 左右^[6,18-19];生物质吸附法具有分子筛吸附法的优点,并且能耗低,无污染,是最有前景的脱水制燃料乙醇的方法。

为了进一步完善甘薯生产燃料乙醇的绿色化过程,笔者课题组建立一套完全由甘薯构成的燃料乙醇系统,即甘薯发酵生产粗乙醇经蒸馏处理后,由甘薯生物质吸附剂脱水生产燃料乙醇。针对此,笔者对甘薯生物质吸附法制取燃料乙醇做了相关研究。甘薯生物质吸附剂的制备过程如下:新鲜甘薯自然风干、研磨、国家标准筛过筛、电热恒温箱干燥活化 3~4 h,干燥温度 100℃^[7]。以制备的甘薯生物质吸附剂进行固定床吸附脱水实验,制备燃料乙醇的操作条件如表 2 所示,在各操作条件下的吸附突破点及生产能力如表 3 所示。

表 2 操作条件

样品	实验编号	操作温度/℃	粒度/目	质量/g	床层高度/mm	流速/ $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$
热处理	1#	80	40~60	67	400	2.330
	2#	80	40~60	67	400	3.371
	3#	80	40~60	41	240	3.309
	4#	80	20~40	92	400	2.712

表 3 各操作条件下的破点时间和吸附剂生产能力

实验编号	1#	2#	3#	4#
破点时间/min	6	3	2	7
生产能力 ^① /g	0.2145	0.1544	0.1658	0.1500

注:①指 1 g 甘薯吸附剂生产的 99.5% 乙醇质量。

通过固定床吸附法实验研究发现,甘薯生物质吸附剂对水的吸附脱水为放热过程,工业实际应用中可充分利用此热能,供给适当的床层需要的热量,从而降低能耗。甘薯生物质吸附剂具有良好的吸附脱水效果,且对水具有极高的选择吸附性。对吸附剂床层吸附操作条件的考察结果表明,通过调整合适的 95% 乙醇原料进床气速、床层高度和吸附剂粒度,可以得到极为理想的吸附能力和生产能力。此

外,对吸附剂活化及再生实验发现,吸附剂活化、再生的温度在 100℃左右,比分子筛吸附剂活化、再生温度低,再生时间和分子筛再生时间相差不大,但活化及再生的耗能却因此大幅减小。

工业化应用中可考虑设置 2~3 个甘薯吸附剂塔,达到吸附、脱附再生的交替进行连续稳定作业,改进的脱水技术流程如图 3 所示。

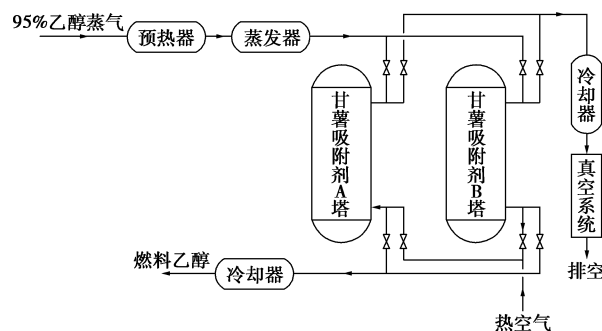


图 3 改进的脱水技术流程

改进的甘薯生物质脱水技术流程中,发酵蒸馏后得到的 95% 乙醇蒸气在预热器内用锅炉蒸汽间接加热到 90~100℃,再进入蒸发器内蒸发产生 100~110℃的乙醇蒸气,乙醇蒸气进入甘薯粉吸附塔,乙醇蒸气中的气态水分子被甘薯粉选择性吸附,吸附脱水后的乙醇蒸气经冷凝得到质量分数在 99.5% 以上的燃料乙醇成品。当甘薯生物质吸附剂不能够再生、吸水性能完全失效后,可回收至发酵工段,将其发酵参与生产 95% 乙醇,实现甘薯非粮生物质的完全资源化、无浪费。

4 总结与展望

甘薯作为发酵生产乙醇的优质非粮生物质原料,是一种可再生能源,以甘薯制备燃料乙醇是缓解能源危机的有效途径之一。目前报道的甘薯发酵生产乙醇工艺条件及方法成熟,但传统的脱水工艺存在能耗高、污染环境,设备成本高等不足。在节能减排的工艺要求下,为了进一步完善燃料乙醇的绿色制备过程,笔者首次提出建立一套完全由甘薯构成的燃料乙醇制备过程,在该制备过程中重点改进吸附脱水技术,在节能减排的基础上实现了甘薯非粮生物质的完全资源化、无浪费。甘薯作为生物质原料和生物质吸附剂在燃料乙醇的绿色化生产道路上具有很大的潜力和发展空间,应对其进行充分的过研究程研究与开发,加快其工业化的步伐。

(下转第 20 页)

由铝酸钠和偏硅酸钠制备,水热晶化法合成得到分子筛。为了提高产物的硅铝比,投料的碱度和硅铝比较高,因此,母液为含硅的强碱性水溶液,母液中含有 Na^+ 、硅酸根和硫酸根等。高岭土微球原位晶化法是另一种 Y 型分子筛的合成方法,该方法先将高岭土喷雾干燥成微球,高岭土微球与水玻璃、液碱、导向剂混合,水热晶化合成得到分子筛,由于采用高岭土提供硅源和铝源,母液不含硫酸根,因此是含 Na^+ 、硅酸根的碱性水溶液。

ZSM-5 分子筛作为一种择形分子筛应用于石油化工中,近年来其用量随着低碳烯烃原料需求的增长而不断增长。现有 ZSM-5 分子筛的合成技术主要为水热晶化法,常规合成的原料为水玻璃、硅酸乙酯、硅溶胶、氧化硅等硅源;硫酸铝、异丙醇铝等为铝源,加上氨水和氢氧化钠等作原料。ZSM-5 分子筛的合成需要模板剂,常用的模板剂有四丙基氢氧化铵、正丁胺、乙二胺、乙醇、己二胺等。ZSM-5 分子筛的合成母液一般为含 Na^+ 、硅酸根、硫酸根和模板剂等碱性水溶液。由于有机模板剂价格昂贵、毒性较大,研究人员^[2-4]借鉴原位晶化 Y 型分子筛的合成方法,利用高岭土喷成微球无胺法原位合成 ZSM-5,该方法采用高岭土提供硅源和铝源,Y 型分子筛或 ZSM-5 作为晶种代替有机胺。合成母液的组成较为简单,为含 Na^+ 、硅酸根的碱性水溶液。也有些研究合成 ZSM-5 型杂原子分子筛,见诸报道的

有:Al、B、Ga、In、Ge、Sn、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Mo、Re 等,杂原子的加入增加了母液的复杂性,且许多杂原子还是有毒有害的元素。

β 沸石的合成^[5]也需要有机胺作为模板剂,合成 β 沸石所用的模板剂可分为 4 类:①四乙基铵的碱 TEOH 及其盐 TEABr。②氮杂环类,包括二苄基-1,4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷[3]、4,4'-环丙基二哌啶[4]和二氮杂-1,4-双环[2,2,2]辛烷(DABCO)+甲胺+HF 等。③苄基铵类。④四丙基氢氧化铵 TPAOH。 β 沸石生产成本的 70% 源于有机胺模板剂,合成 β 沸石在碱性介质中进行,碱性条件下合成体系中活性物种的浓度较高,成核速率和晶化速率都较快,合成的时间短。在氟介质中也能合成 β 沸石,但得到的 β 沸石与碱性条件下所得沸石有较大的不同。 β 沸石合成的硅源有 SiO_2 、硅溶胶、硅胶、硅酸四乙酯等,其他还包括 NaCl、KCl、NaOH、铝酸钠等原料。因此,合成 β 沸石的母液为含 Na^+ 、硅酸根和模板剂等碱性水溶液,有些合成母液中还含有氟离子。

以 MCM-41 为代表的 MWW 结构介孔材料由于其独特的介孔结构成为近年来分子筛研究的热点^[6]。MCM-41 采用的硅源包括正硅酸酯、硅酸钠、硅溶胶、气相法二氧化硅等;结构模板剂包括各种表面活性剂(阳离子、阴离子、非离子、中性有机分子、高聚物、混合表面活性剂);合成介质包括酸性、

(上接第 18 页)

参考文献

- [1] 李平. 燃料乙醇争粮发改委叫停玉米深加工调查[N]. 经济观察报, 2006-12-23.
- [2] 李哲, 杨海芳. 《生物燃料可持续生产国际准则》对我国生物燃料发展的启示[J]. 现代化工, 2009, 29(7): 8-13.
- [3] 张琳叶. 用于乙醇脱水的甘薯吸附剂吸水性能的实验研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2008.
- [4] 宋红叶, 赵日全. 生物质能作物: 甘薯开发利用现状及趋势[J]. 杂粮作物, 2006, 26(5): 369-370.
- [5] 李军, 张福琴, 商辉, 等. 我国发展燃料乙醇的基础条件与前景[J]. 石油科技论坛, 2009(4): 25-27.
- [6] 傅学政, 朱薇, 管天球. 我国红薯生产燃料乙醇的综合效益分析[J]. 湖南科技学院学报, 2006, 27(11): 183-185.
- [7] 张琳叶, 陈砺, 王红林, 等. 木薯吸附剂制取无水乙醇可行性研究[J]. 酿酒科技, 2008, 4(166): 21-24.
- [8] 钱建军. 用于乙醇脱水的分子筛改性吸附性能的实验研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2006.
- [9] 靳艳玲, 甘明哲, 周玲玲, 等. 4 个甘薯品种不同生育期的乙醇发酵比较[J]. 应用与环境生物学报, 2009, 15(2): 267-270.
- [10] 李祥, 吕嘉砺. 生料酿酒工艺技术研究[J]. 酿酒科技, 2002(6): 42-44.
- [11] 朱薇, 傅学政, 管天球, 等. 红薯生产燃料乙醇的技术研究[J]. 湖南科技学院学报, 2008, 29(4): 47-49.
- [12] 方毅, 印培民, 黄筱萍. 红薯干原料同步糖化发酵生产燃料乙醇的研究[J]. 江西科学, 2008, 26(5): 719-723.
- [13] 侯保朝, 杜风光, 郭永豪, 等. 高浓度酒精发酵[J]. 酿酒科技, 2005, 4(130): 93-96.
- [14] 何华坤, 刘莉, 等. 高浓度发酵制备红薯燃料乙醇的研究[J]. 三峡大学学报: 自然科学版, 2008, 30(4): 67-71.
- [15] 靳艳玲, 甘明哲, 等. 鲜甘薯发酵生产高浓度乙醇的技术[J]. 应用与环境生物学报, 2009, 15(3): 410-413.
- [16] 马晓建, 吴勇, 牛青川. 无水乙醇制备的研究进展[J]. 现代化工, 2005, 25(1): 26-29.
- [17] 赵淑芳, 刘宗章, 张敏华. 节能型乙醇脱水技术研究进展[J]. 酿酒科技, 2006, 1(139): 110-113.
- [18] Al-Asheh S, Banat F, Al-Lagtah N. Separation of ethanol-water mixtures using molecular sieves and biobased adsorbents[J]. Chem Eng Res Des, 2004(7): 855-864.
- [19] Leo D M. Adsorption of water and ethanol vapors on 3A and 4A molecular sieve zeolites[D]. 2007. ■