

# 异丙醇脱水工艺技术进步

连峰, 药大卫, 李永辉\*, 孟繁梅, 吕惠生

(教育部绿色合成与转化重点实验室, 天津大学石油化工技术开发中心, 天津 300072)

**摘要:** 综述了国内外异丙醇脱水工艺技术应用及发展概况, 重点阐述了特殊精馏、膜分离和吸附分离等脱水技术, 以及各种工艺技术的优势与不足, 并对异丙醇脱水工艺技术进行了展望。

**关键词:** 异丙醇; 脱水; 特殊精馏; 膜分离; 吸附分离

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)06-0039-05

## Advances in isopropyl alcohol dehydration technology

LIAN Feng, YAO Da-wei, LI Yong-hui\*, MENG Fan-mei, LU Hui-sheng

(Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, R&D Center for Petrochemical Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The development and application of isopropyl alcohol (IPA) dehydration technology at home and abroad are summarized in detail. Special distillation technology, membrane separation technology and adsorption separation technology are elaborated. The advantages and disadvantages of these technologies are highlighted. The IPA dehydration technology in the future is also prospected.

**Key words:** isopropyl alcohol; dehydration; special distillation; membrane separation; adsorption separation

异丙醇(isopropyl alcohol, IPA)是一种重要的化工原料, 作为性能优良的有机溶剂、工业用的清洗剂和燃料防冻剂被广泛使用于化工、能源、电子和医药工业中。工业应用对 IPA 产品的纯度, 特别是水含量通常提出较高的要求, 由于常压下 IPA 与水会形成含水质量分数为 12.6% 的共沸物<sup>[1]</sup>, 且在普通的精馏操作条件下很难得到 IPA 含水质量分数低于共沸组成的产品, 因此, 共沸水脱除技术成为 IPA 生产发展的关注热点。

IPA-水体系的有效分离提纯技术是 IPA 作为产品或溶剂广泛应用的基础, 虽然分离方法很多, 但是寻找一种工艺流程简洁、高效、绿色及低碳的 IPA 脱水方法对 IPA 生产及高效利用具有现实意义。本文中将在介绍 IPA 常规脱水工艺技术的基础上, 针对 IPA 与水的共沸物中共沸水的脱除, 重点阐述特殊精馏法、膜分离法和吸附分离法等工艺, 并对 IPA 特定脱水工艺技术生产应用的前景进行展望。

## 1 特殊精馏法

特殊精馏法主要用于欲分离组分的相对挥发度接近 1 或形成共沸物的系统, 如 IPA 与水共沸产物, 采用普通精馏的方法在经济上不适宜, 通常采用特殊精馏法, 如共沸精馏法和萃取精馏法, 实现混合物

中的欲分离组分的分离。

### 1.1 共沸精馏

传统的共沸精馏法分离异丙醇-水工艺采用苯作为共沸剂<sup>[2]</sup>, 工艺流程如图 1 (图中各组分均为质量分数) 所示, 塔 I 通过常规精馏操作获得接近共沸组成的共沸物并送至塔 II, 将共沸剂苯加入塔 II, 苯的加入是为了打破 IPA-水的共沸平衡, 塔底馏出物为水质量分数达标的 IPA 产品, 塔顶蒸汽为苯与水、IPA 形成的二元或三元共沸物, 共沸物从塔顶采出, 送至分相器, 得到油相和水相, 油相送回塔 II, 水相送至塔 III 进一步回收苯, 塔 III 的塔底馏出物为 IPA 和水的混合物, 组成接近原始物料组成, 送回塔 I,

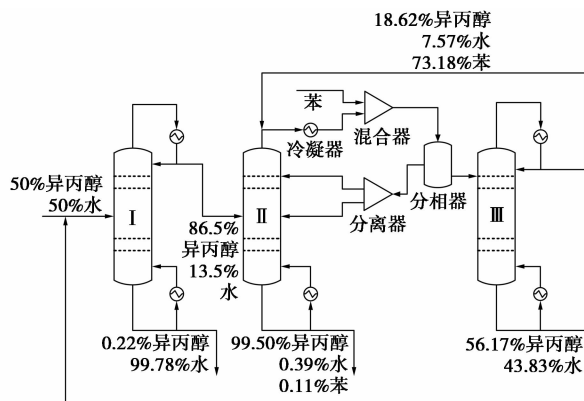


图 1 共沸精馏 IPA 精制工艺

收稿日期: 2014-12-23; 修回日期: 2015-03-31

作者简介: 连峰 (1988-), 男, 硕士生; 李永辉 (1970-), 男, 博士, 副教授, 主要从事化工过程控制与装备, 通讯联系人, 022-27406119, liyh@tju.edu.cn。

塔顶形成的苯与水、IPA 三元共沸物送回塔 II。该生产工艺能耗较高,且产品中仍然残留质量分数 0.5% 的苯溶剂无法除去<sup>[3]</sup>,在生产过程中容易造成人员中毒和环境污染的问题,产品使用范围受到限制。

一些学者针对传统共沸精馏工艺中苯作为共沸剂的弊端,开始采用环己烷作为 IPA-水共沸精馏分离工艺的替代共沸剂<sup>[3]</sup>,虽然缓解了苯共沸剂的环境污染问题,但效率低于苯溶剂。李军等<sup>[4]</sup>针对能耗大的问题,提出了隔壁共沸精馏塔工艺,采用 Aspen Plus 对 IPA 脱水流程进行了模拟计算,结果表明,隔壁共沸塔减轻了常规流程中脱水塔内 IPA 的返混现象,同时较常规共沸精馏工艺减少 1 个精馏塔,使工艺流程的能耗减少了 14.56%,同时也降低了设备投资费用。

## 1.2 萃取精馏

实现萃取精馏操作的关键在于萃取剂的选择,选择合适的萃取剂是提高萃取精馏生产能力及降低能耗的有效手段。刘凡等<sup>[5]</sup>比较了不同萃取剂对 IPA-水体系的气液平衡性质的影响,发现乙二醇不但能使 IPA-水共沸组成消失,而且所用萃取剂乙二醇的浓度较低,萃取效果较为理想。为了进一步提高乙二醇溶剂的萃取效果,Lei 等<sup>[6]</sup>在萃取剂乙二醇中加入乙二醇钾进行强化操作,设计了四塔联合萃取精馏精制工艺,工艺流程如图 2 所示,首先 IPA-水混合物进入塔 I 进行普通精馏,得到的共沸混合物进入塔 II 进行萃取精馏,塔底得到的水和萃取剂的混合物进入塔 III 进行分离,塔顶的轻组分进入塔 IV 进行回收,剩余的共沸组分返回塔 II,研究发

现,在原料溶剂比为 1:1 时,最终得到的 IPA 质量分数达到 96.0%。

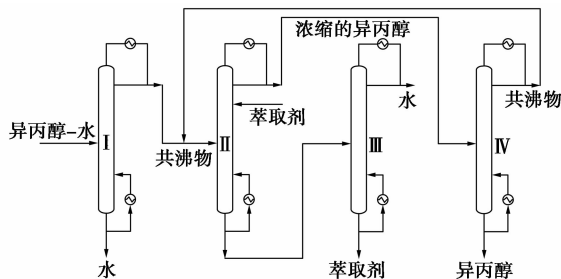


图 2 萃取精馏精制 IPA 工艺流程

## 2 膜分离法

膜分离技术作为近几年中新发展起来的一种绿色、经济的分离技术,具有设计灵活、能耗低、可控性强等优点。采用膜分离技术分离 IPA 的能耗比精馏技术分离同样纯度 IPA 的能耗低 87%<sup>[7]</sup>,而膜分离技术也可以解决产品中共沸剂或萃取剂的残留,作为一种分离有机溶剂和水的工艺技术,具有工业化的潜质<sup>[8-9]</sup>。

### 2.1 膜分离工艺

目前应用于 IPA-水体系分离的膜分离技术主要为渗透气化工工艺。渗透气化工工艺是液体混合物在组分蒸汽分压差的推动下,利用不同组分通过分离膜的溶解和扩散速率的不同而实现分离的过程。膜后透过物为蒸汽,通过真空冷凝蒸汽等方法,来保持膜后侧较低的组分分压,使特定组分渗透操作不断进行。

(上接第 38 页)

- [19] Passuello T, Piccinelli F, Pedroni M, *et al.* White light upconversion of nanocrystalline Er/Tm/Yb doped tetragonal  $Gd_4O_3F_6$  [J]. *Optical Materials*, 2011, 33(4): 643-646.
- [20] Shi L S, Li C F, Shen Q Y, *et al.* White upconversion emission in  $Er^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$  codoped  $LiTaO_3$  polycrystals [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 591: 105-109.
- [21] Xu Y L, Wang Y L, Shi L S, *et al.* Bright white upconversion luminescence in  $Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$  triple doped  $CaWO_4$  polycrystals [J]. *Optics & Laser Technology*, 2013, 54: 50-52.
- [22] Sun J Y, Xue B, Du H Y. White upconversion emission in  $Li^+/Yb^{3+}/Tm^{3+}/Er^{3+}$ -doped  $Gd_6MoO_{12}$  phosphors [J]. *Optics Communications*, 2013, 298/299: 37-40.
- [23] 占世平, 高永毅, 黄海, 等.  $YPO_4: Ho^{3+}, Yb^{3+}, Tm^{3+}$  微纳米管的合成及上转换白光发射 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(10): 2642-2646.
- [24] Pang T, Cao W H, Xing M M, *et al.* Blue and white upconversion emissions of rare-earth ions-doped oxyfluoride phosphors [J]. *Physi-*

ca B: Condensed Matter, 2010, 405(9): 2216-2219.

- [25] Ming C G, Song F, Ren X B, *et al.*  $Tm^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}$  tri-doped  $TeO_2-PbF_2-AlF_3$  glass for white-light-emitting diode [J]. *Optics Communications*, 2013, 304: 80-82.
- [26] 于晓波, 王乃芹, 赵昕, 等.  $Tm^{3+}/Ho^{3+}/Yb^{3+}$  掺杂铋碲酸盐玻璃上转换白光 [J]. *光学学报*, 2010, 30(7): 1926-1930.
- [27] 陈大钦, 王元生, 余运龙, 等. 高效上转换白光发射透明玻璃陶瓷 [J]. *激光与光电子学进展*, 2008, 45(2): 21.
- [28] 张晓光, 任国仲, 杨槐.  $Ho^{3+}/Yb^{3+}$  共掺杂玻璃陶瓷  $50SiO_2-50PbF_2$  的上转换及中红外发光特性 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(8): 2060-2063.
- [29] Peng S X, Yang F J, Wu L B, *et al.* Multicolor upconversion emission and energy transfer mechanism in  $Er^{3+}/Tm^{3+}/Yb^{3+}$  codoped tellurite glasses [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2014, 147: 155-163.
- [30] Suyver J F, Aebischer A, Biner D, *et al.* Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion [J]. *Optical Materials*, 2005, 27(6): 1111-1130. ■

渗透气化工艺的关键在于渗透气化膜的选择和设计。近几年,研究者在合成 IPA-水体系分离的高性能渗透气化膜上做了大量的工作,考察了乙烯基聚合物、壳聚糖、聚丙烯腈和聚酰亚胺等膜材料作为渗透气化膜对 IPA-水体系的分离效果,发现虽然得到的 IPA 质量分数大部分超过了 90%,但是气化膜的渗透通量和分离因子不能分别同时达到  $100 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  和 5 000 以上<sup>[3]</sup>,分离效率降低,分离效果变差,不适合应用于工业化的分离。在近些年对渗透气化膜的研究中,通过复合和嫁接手段得到交联聚合物,并做出选择性优良、分离效率高的纳米复合材料薄膜成为了膜分离技术的发展焦点,诸如黏土、杂多酸、分子筛、介孔硅、纳米级铝矽酸盐、石墨和沸石咪唑酯骨架结构材料<sup>[10]</sup>等被添加入聚合物机体中制作纳米复合材料膜。Mali 等<sup>[11]</sup>报道了一些纳米复合材料膜作为分离基质,通过渗透气化工艺对不同组成的 IPA-水体系进行分离的效果,得出的结果如表 1 所示。

表 1 不同纳米复合材料膜在蒸汽渗透工艺中对异丙醇-水的分离作用

膜材料	原料组成/%		分离因子	渗透通量/ ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )
	水	异丙醇		
PVA/PVP/4% PMA	10	90	29991	36
NaAlg/Zelite K-LTL	12.6	87.4	3847	140
NaAlg-MCM-41	10	90	29991	106
NaAlg-1	10	90	11241	39
NaAlg-2	10	90	17991	27
NaAlg/Activated Charcoal	12.5	87.5	2326	41
NaAlg-HEC-10-ZSM-5(40)	10	90	30000	2

注:PVA 为聚乙烯醇,PVP 为聚乙烯吡咯烷酮,PMA 为磷钼酸,HEC/NaAlg 为羟乙基纤维素/海藻酸钠,PVA/PANI 为聚乙烯醇/聚丙烯胺,NaAlg 为海藻酸钠,MCM 为介孔分子筛。

## 2.2 精馏-膜耦合工艺

采用精馏技术分离存在浓度夹点及相对挥发度小的组分是非常困难的,不仅设备复杂、耗能大,有时甚至达不到分离要求。膜分离工艺不受气-液平衡的限制,可以弥补普通精馏的不足,却存在着分离膜的渗透通量小,受温度和强度制约的不足,精馏-膜耦合工艺可以发挥精馏在高水含量和渗透气化工艺在低水含量条件下的分离优势。Texaco 公司<sup>[12]</sup>将共沸精馏装置用渗透气化装置进行改造,将塔顶的蒸汽用分离膜率先进行处理,将 IPA 产品质量分数从 85% 提纯到 95%,发挥了膜分离低能耗的优势进行粗提纯,纯度要求不高,有效避免了处理量过大

的难题,然后将脱水提纯后的 IPA 通过共沸精馏工艺进行进一步的处理,由于大部分水已脱除,可以采用少量的共沸剂进行精馏操作,有效降低生产能耗。Van 等<sup>[13]</sup>采用 NaA 分子筛膜,通过精馏-蒸汽渗透耦合的方法对 IPA-水体系进行了脱水操作,IPA 原料先经过精馏塔提纯,在塔顶得到近沸组成质量分数 83% IPA 溶液,进入渗透气化装置进一步分离提纯得到所要求的 IPA 产品,模拟结果发现,采用耦合工艺的运行成本较单独使用共沸精馏工艺减少了 49%。

## 3 吸附分离法

在化工生产中,吸附分离工艺主要采用固体吸附剂处理流体混合物,将其中所含的 1 种或几种组分吸附在固体表面上,从而达到混合物组分分离的目的。IPA 的动力学直径为  $0.70 \text{ nm}$ ,而水的动力学直径为  $0.26 \text{ nm}$ <sup>[3]</sup>,因此,可以选择合适的吸附剂,通过不同的吸附分离工艺对 IPA-水体系进行分离。

### 3.1 吸附剂的选择

吸附剂作为吸附分离工艺效果的重要因素,研究人员研究了包括分子筛、硅胶和以淀粉为主的生物物质吸附剂在内的多种吸附剂来实现 IPA 和水的分离。Banat 等<sup>[14]</sup>研究了 IPA-水体系在 A 类分子筛以及生物物质吸附剂(掌石、橡树皮、玉米穗等)上的分离作用,发现 3A 分子筛表现出较好的吸附分离效果。Simo 等<sup>[15-16]</sup>进行了乙醇脱水的研究,通过测定水在 3A 分子筛上的穿透曲线和吸附等温线,并研究了吸附过程的动力学模型,并将其应用于变压吸附(pressure swing adsorption, PSA)工艺过程的模拟,并优化了进料温度、出料时间、停留时间、进料水含量和压力等参数。王重庆等<sup>[17]</sup>研究了 4A 分子筛对 IPA 中微量水的吸附效果,认为水在 4A 分子筛上的吸附等温模型符合 Langmuir 模型,动力学模型符合 Crank 单孔模型,并测定了固定床不同床层高度、流量和初始浓度下的穿透曲线,提供了吸附工艺设计基础数据。孙兰梅等<sup>[18]</sup>用 4A 分子筛吸附经过普通精馏处理后的环酯草醚废水中的 IPA,得到了质量分数 98.5% 以上的 IPA,且收率大于 82.2%。

研究表明,A 型分子筛具有吸附速度快、再生次数多、抗碎强度高、抗污染能力强、使用寿命长、利用效率高等优点,被广泛应用于有机溶剂的脱水和分离操作。

### 3.2 吸附分离工艺

近几十年来,以变压吸附工艺为核心的分离技

术在工业上广泛应用,其基本原理是利用混合气体组分在固体吸附材料上吸附特性的差异,吸附能力强的组分被选择性吸附在吸附剂上,吸附能力弱的组分富集在吸附气中排出,并通过周期性压力变换过程实现气体的分离以及吸附剂的循环使用。在吸附分离过程中,影响分离效果的因素除了吸附剂的选择之外,更重要的是吸附分离工艺的设计。张敏华等<sup>[19]</sup>公开了一种主要含有 IPA、异戊醇等杂醇油的分子筛气相脱水方法,设计了三吸附柱联用的连续变压吸附工艺,通过对杂醇油原料进行较为彻底的脱水处理,从根本上解决了杂醇油在精馏过程中,水与各种醇形成共沸物而影响杂醇油分离产品收率的难题,而充分脱水后的杂醇油经过连续或间歇精馏分离工艺可以得到 IPA、异丁醇、异戊醇等产物。Winter<sup>[20]</sup>设计了一套真空变压吸附分离有机溶剂-水(IPA、甲醇、乙醇、醋酸、丙酮及苯)共沸体系的工艺,首先气化有机溶剂-水混合物,并通过变压吸附塔进行水蒸汽的吸附,得到高纯度的有机溶剂,然后对分子筛吸附剂进行抽真空再生。Liu 等<sup>[21]</sup>为了处理陶氏化学公司含水摩尔分数 35% 的 IPA 洗涤剂废液,采用了 Skarstrom 连续双吸附塔流程,设计了一套变压吸附分离 IPA-水体系的装置,进行了中试并建立了吸附模型,设计中以一部分吸附后得到的高温 IPA 产品吹扫吸附塔来进行 3A 分子筛吸附剂的还原,最终得到 IPA 产品的水质量分数在  $5 \times 10^{-4}$  以下。

传统的变压吸附工艺要求气相进料在对含水 IPA 原料处理之前需要进行加热气化操作,分子筛再生排出的高温含水混合物需要单独设置回收,需要消耗一定的能量,为了更进一步优化变压吸附中的能量利用问题,以精馏-吸附过程耦合联用工艺进行醇-水分离的工艺逐渐得到发展。

精馏-吸附耦合分离过程是将精馏与吸附过程有机结合,充分发挥各自优势,具有吸附过程分离因数高、精馏过程连续的优点,更适用于存在共沸物体系的分离<sup>[22]</sup>。Mujiburohman 等<sup>[23]</sup>首先提出了固定床精馏-吸附的两级脱水方法,并进行了探索性研究,该装置将吸附和精馏过程同时进行,并设计了 2 个填充有硅胶吸附剂的环形填料精馏塔,发现当精馏塔 I 的塔高增高时,塔 II 得到的 IPA 纯度增加。Sun 等<sup>[24]</sup>以新型生物质为吸附剂,通过吸附精馏工艺对工业生产中含有少量水、有机物的 IPA 废液进行了提纯,并进行了模拟优化,实验中发现 IPA 吸附模型符合里奇方程,最终得到的异丙醇质量分数达

到 99.7%,能耗比传统吸附剂减少了 25.4%。Kim 等<sup>[25]</sup>设计了共沸精馏-吸附耦合的工艺用于处理液晶显示器洗涤后含水异丙醇废液,该工艺中主要包括第一精馏塔、吸附塔、第二精馏塔、过滤器等,分别去除了高沸点物质、共沸水、低沸点物质和离子颗粒,最终得到高纯度的 IPA 产品。

在精馏-变压吸附耦合工艺中,IPA-水原料可以先通过精馏工艺进行分离和气化,与单纯的变压吸附相比节省了一部分能耗,但该文献没有涉及富含水的再生液流股的回收处理方案,如果采用通常的单独设立再生液回收装置,需要增加能耗及装置投资。张敏华等<sup>[26]</sup>提出了无水乙醇耦合生产方法,巧妙地利用原料气化热回收再生液,并在一个精馏塔内复合实现,工艺流程如图 3 所示。该工艺特点将含水乙醇原料通过精馏塔加热产生的醇-水蒸汽部分进入变压吸附系统,大部分冷凝后作为无水乙醇产品收集,少部分用于吹扫及再生得到的高温醇-水淡酒混合物返回至精馏塔,利用剩余的乙醇原料蒸气对低纯度淡酒混合物(即再生液)进行加热气化,并完成再生液精馏脱水回收操作,塔釜排放工艺废水,解决了传统乙醇精馏脱水工艺需单独设置淡酒回收系统,增加能耗的问题。该技术方案对精馏-吸附耦合分离 IPA-水体系脱水工艺的进一步改进具有启示借鉴作用。

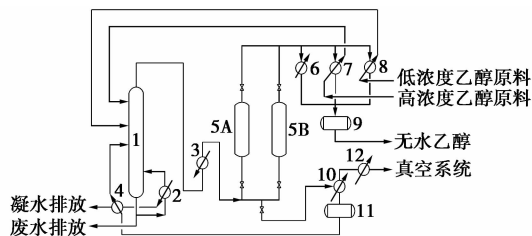


图 3 变压吸附-精馏耦合工艺

吸附分离工艺在 IPA-水分离技术上有着较大的优势,适合中等或较大规模的生产精制过程。与精馏相比,吸附分离更加绿色节能,与精馏耦合联用后能耗更低。与膜分离相比,吸附剂的寿命比膜尤其是聚合物膜的寿命长,聚合物膜的更换周期一般在 1~3 年,而装填 3A 分子筛的变压吸附系统的连续运转时间一般在 10 年以上。因此,IPA-水体系改进的精馏-吸附耦合分离工艺具有高效、低能耗、环境友好的技术特点,对共沸水等微量水的脱除具有较强技术优势及应用前景。

#### 4 总结与展望

本文中主要针对几种 IPA 脱水分离技术进行了

分析评述。共沸精馏和萃取精馏工艺作为传统分离工艺,工业化程度较高,但溶剂回收工艺复杂,能耗高,环境友好性差,特别是产品中的溶剂残留等问题日益凸显;膜分离及吸附分离工艺不受气-液平衡的限制、不必加入第三组分,特别适用于近沸、共沸物系的分离,具有操作简单、无污染、能耗较低等优点,但膜材料与分子筛材料比较,存在造价较高、寿命较短、操作时间长等不足,采用膜分离法生产高纯度的IPA工艺尚处于实验室阶段或小规模工业装置;吸附分离工艺较为成熟,适合中等或较大规模的工业生产过程,特别是改进的精馏-吸附耦合分离脱水工艺除具有一般吸附分离的优势以外,还具备连续操作、运行成本低及分离效率高等特点,建议作为目前异丙醇产品脱水操作的首选工艺技术。

### 参考文献

- [1] Razavi S, Sabetghadam A, Mohammadi T. Dehydration of isopropanol by PVA-APTEOS/TEOS nanocomposite membranes [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2011, 89(2A): 148 - 155.
- [2] Cho J B, Jeon J K. Optimization study on the azeotropic distillation process for isopropyl alcohol dehydration [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2006, 23(1): 1 - 7.
- [3] 周艳艳. 精馏-蒸汽渗透进行异丙醇脱水的响应曲面优化[D]. 大连:大连理工大学, 2013.
- [4] 李军, 孙兰义. 隔壁共沸精馏塔分离异丙醇水溶液的模拟[J]. *化学工业与工程*, 2009, 26(3): 235 - 240.
- [5] 刘凡, 黄福江, 张翠华, 等. 乙二醇、二甘醇对醇-水萃取精馏影响的数模计算与验证[J]. *华东化工学院学报*, 1993, 19(3): 254 - 262.
- [6] Lei Z G, Zhang J C, Chen B H. Separation of aqueous isopropanol by reactive extractive distillation[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2002, 77(11): 1251 - 1254.
- [7] Hua D, Ong Y K, Wang Y, *et al.* ZIF-90/P84 mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, (453): 155 - 167.
- [8] Kittur A A, Kulkarni S S, Aralaguppi M I, *et al.* Preparation and characterization of novel pervaporation membranes for the separation of water-isopropanol mixtures using chitosan and NaY zeolite[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 247(1): 75 - 86.
- [9] Zhao Q, Qian J, An Q, *et al.* Pervaporation dehydration of isopropanol using homogeneous polyelectrolyte complex membranes of poly(diallyldimethylammonium chloride)/sodium carboxymethyl cellulose[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 329(1): 175 - 182.
- [10] Hayashi H, Côté A P, Furukawa H, *et al.* Zeolite a imidazolate frameworks[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(7): 501 - 506.
- [11] Mali M G, Gokavi G S. Sorption and permeation studies for isopropanol plus water mixtures using alginate based highly water selective nanocomposite membranes[J]. *Journal of Polymer Research*, 2012, 19(10): 9976 - 9984.
- [12] 陈翠仙, 韩宾兵, 朗宁威. 渗透蒸发和蒸汽渗透[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [13] Van Hoof V, Van denn Abeele L, Buekenhoudt A, *et al.* Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 37(1): 33 - 49.
- [14] Banat F, Al-Asheh S, Al-Lagtah N. Adsorptive distillation using molecular sieves and low-cost biobased adsorbents for the break-up of the isopropanol-water azeotrope[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2003, 21(9): 821 - 830.
- [15] Simo M, Sivashanmugam S, Brown C J, *et al.* Adsorption/desorption of water and ethanol on 3A zeolite in near-adiabatic fixed bed[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(20): 9247 - 9260.
- [16] Simo M, Brown C J, Hlavacek V. Simulation of pressure swing adsorption in fuel ethanol production process[J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2008, 32(7): 1635 - 1649.
- [17] 王重庆, 刘健, 居沈贵. 4A分子筛吸附净化异丙醇中微量水的研究[J]. *化工科技*, 2007, 15(6): 1 - 4.
- [18] 孙兰梅, 周春雨, 张建峰, 等. 农药工艺废水中回收异丙醇[J]. *农药*, 2009, 48(6): 422 - 423.
- [19] 张敏华, 刘宝菊, 吕惠生, 等. 杂醇油分子筛气相脱水方法及分离提纯方法: CN, 03129744. 7[P]. 2006 - 01 - 04.
- [20] Winter P M. Pressure or vacuum swing adsorption process for separating water from solvent e. g. ethanol, by vaporizing water-solvent mixture, heating vaporized mixture, and passing heated vaporized mixture in first direction through closed vessel; US, 2012090465-A1[P]. 2012 - 04 - 19.
- [21] Liu Y J, Feist S D, Jones C M, *et al.* Isopropyl alcohol dehydration by hot gas pressure swing adsorption: Experiments, simulations, and implementation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(20): 8599 - 8607.
- [22] 宫春美. 生物质固定床吸附-精馏耦合分离异丙醇-水共沸物研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
- [23] Mujiburohman M, Sediawan W B, Sulistyio H. A preliminary study: Distillation of isopropanol-water mixture using fixed adsorptive distillation method[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 48(1): 85 - 92.
- [24] Sun J S, Wang W P, Wang P, *et al.* Biosorptive distillations to purify isopropanol: Improvements over the current process in terms of energy consumption and exergy[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2014, 9(2): 293 - 302.
- [25] Kim S H, Park S S, Park Y G, *et al.* Apparatus and method for regenerating waste isopropyl alcohol to make anhydrous isopropyl alcohol with ultrahigh purity: KOREA, 2004085710-A[P]. 2004 - 10 - 08.
- [26] 张敏华, 吕惠生, 董秀芹, 等. 无水乙醇的生产方法: CN, 200510013319. 9[P]. 2006 - 11 - 08. ■