

燃料乙醇渗透蒸发脱水研究进展

张艳艳¹, 熊兴耀^{2,3}, 谭兴和^{1,2}, 李清明^{1,2}, 唐艳红¹, 苏小军^{2,3}, 张 喻^{1,2}, 周红丽^{1,2}, 李美群¹

(1. 湖南农业大学食品科技学院, 湖南 长沙 410128; 2. 作物种质创新与资源利用国家重点实验室
培育基地, 湖南 长沙 410128; 3. 湖南农业大学园艺园林学院, 湖南 长沙 410128)

摘 要: 渗透蒸发作为一种新型的膜分离技术, 用于燃料乙醇的生产, 对环境无污染, 而且能耗低, 在生产中具有一定的优势。介绍了渗透蒸发常用的膜材料及其在燃料乙醇工业中的应用, 并展望了其今后的研究方向。

关键词: 燃料乙醇; 渗透蒸发; 乙醇脱水

中图分类号: TS262.2; TS261.4; TQ028 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2009)04-0087-04

Research Progress in Fuel Ethanol Dehydration by Pervaporation

ZHAN Yan-yan¹, XIONG Xing-yao^{2,3}, TAN Xing-he^{1,2}, LI Qing-ming^{1,2}, TANG Yan-hong¹,
SU Xiao-jun^{2,3}, ZHANG Yu^{1,2}, ZHOU Hong-li^{1,2} and LI Mei-qun¹

(1. College of Food Science and Technology, Hu'nan Agricultural University, Changsha, Hu'nan 410128; 2. State Key Lab for
Germplasm Innovation and Utilization of Crop, Changsha, Hu'nan 410128; 3. College of Horticulture and
Landscape, Hu'nan Agricultural University, Changsha, Hu'nan 410128, China)

Abstract: As a promising membrane separation technique, pervaporation has the advantages in the production of fuel ethanol such as no environmental pollution and low energy consumption. In this paper, the membrane in common use for pervaporation and the application of pervaporation in fuel ethanol production were introduced. Besides, the research direction of pervaporation in the future was discussed.

Key words: fuel ethanol; pervaporation; ethanol dehydration

随着现代工业的迅猛发展和世界人口的激增, 世界各国消耗的化石能源与日俱增, 使得人类正面临着能源危机的严峻挑战。寻找与研究环境友好型的石油能源替代品以减少对石油资源的依赖, 已成为各国亟待解决的问题。近年来, 对生物燃料乙醇的开发与研究各国政府都给予了高度的重视。工业上用于乙醇脱水制取燃料乙醇的技术主要有精馏法、吸附法和渗透蒸发。精馏法能耗高、第三组分的引入对环境污染严重, 同时给人类的身体健康也带来一定的损害; 吸附法虽然自动化程度高、无污染, 但是生物质和吸附剂再生时所需的能耗较大; 而渗透蒸发技术具有操作简单、产品纯度高、无污染和能耗低等优点而备受青睐, 在生产中具有明显的技术和经济上的优势。本文介绍了渗透蒸发常用的膜材料和该技术当前在国内外的研究和工业应用, 并对未来的研究方向作了展望。

1 渗透蒸发膜材料

渗透蒸发技术的关键是高性能膜的制备。在乙醇-水体系的膜分离系统中, 根据乙醇和水对膜的优先选择

透过性, 可将膜分为优先透水膜和优先透醇膜两大类。一般来讲, 大部分的膜是亲水性的或是水优先选择透过性的, 这是由于水分子的体积远小于乙醇分子的缘故, 目前优先透醇膜在生产中应用的较少^[1]。优先透水膜和优先透醇膜所对应的渗透蒸发过程在燃料乙醇制备中发挥着不同的作用: ①采用渗透蒸发透水技术, 取代传统共沸精馏, 降低能耗; ②将渗透蒸发透醇技术与发酵耦合, 实现乙醇原位分离, 可以减小乙醇对发酵过程的抑制作用, 实现连续发酵。

1.1 渗透蒸发透水膜

透水膜材料是目前研究最广泛、最成熟的渗透蒸发膜材料。常用的渗透蒸发透水膜材料有有机膜、无机膜和有机-无机复合膜。有机膜材料又有聚乙烯醇(PVA)、壳聚糖(CS)、藻酸盐、聚砜类(PSF)、聚酰亚胺类、聚酰胺类、聚苯胺类和高分子电解质等几类, 适宜于分离含水量低的乙醇-水混合物, 可制得无水乙醇。其中, 聚乙烯醇是研究比较深入的一种优先透水有机膜材料, 也是工业制膜的首选材料, 这是因为 PVA 从溶解度参数及其极性分量上看, 都具有相当大的亲水性, 而且还表现出高的耐磨

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2007BAD41B03)。

收稿日期: 2009-01-09

作者简介: 张艳艳(1982-), 女, 山西省朔州市人, 在读硕士研究生, 研究方向: 农产品深加工原理与新技术。

通讯作者: 谭兴和, 教授, 研究方向为农产品深加工, E-mail: xinghetan@163.com。

性、延展率、抗张力强度和柔韧性^[2]。Huang^[3]是最早研究渗透蒸发 PVA 膜的研究者之一,他研究了交联度对 PVA 膜的渗透性能的影响,他以酰胺酸作交联剂制备的 PVA 膜,在操作温度为 45℃、进料乙醇浓度为 50%(w/w)时,分离因子和渗透通量分别达到了 100 g/m²·h 和 2500 g/m²·h。表 1 是 PVA 膜分离乙醇-水体系的渗透蒸发性能。

表1 PVA膜对乙醇-水溶液的渗透蒸发分离性能

膜的种类	料液浓度 (%, w/w 乙醇)	操作 温度 (℃)	渗透 通量 (g/m ² ·h)	分离 因子 α	参考 文献
PVA	50	45	2500	100	[3]
PVA-PSSA/PAN	95	60	150	1500	[4]
PVA/PSSStSA-co-MA	95.6	30	4300	190	[5]
Sericin/PVA	90	60	70~120	90~130	[6]
PVA-PAAM IPN/PESF	95	60	80	13000	[7]
PVA(季铵阳离子 取代度5.2%)	95	75	249	1540	[8,9]
SA-PVA/PSF	95	40	12.6	886	[10]
PVA/APTEOS	85	50	107.79	108.08	[11]

*PSSA: 磺化聚苯乙烯; PAN: 聚丙烯腈; SA: 海藻酸钠; PAAM: 聚丙烯酰胺; PESF: 聚苯醚砜; PSF: 聚砜; APTEOS: γ -氨丙基三乙氧基硅氧烷。

壳聚糖,学名为(1,4)-2-氨基-2-脱氧- β -D 葡萄糖,平均分子量在(1.0~9.5) $\times 10^5$ 左右,是甲壳素脱乙酰化的产物。壳聚糖是一种很好的亲水性膜材料,用壳聚糖制备的膜对乙醇-水体系的分离系数低但通量大。其中与 PVA 的共混能起到互补的作用,使膜在分离系数和渗透通量上都具有很好的优势。各种交联壳聚糖膜对乙醇-水溶液的渗透蒸发分离性能见表 2。

20 世纪 90 年代,开始大量研究无机膜,如微孔二氧化硅膜和沸石分子筛膜等。无机膜具有高分子有机膜所不具备的耐高温和有机溶剂、机械强度高、不产生溶胀等物理性质。如管状的沸石膜和硅石膜在压力为 10 MPa、温度 300℃以上时膜性能仍然很稳定。Kondo 等^[21]对沸石膜 NaA 的渗透行为进行了研究,结果表明,当操作温度为 95℃、进料浓度 95%(w/w)(乙醇)时,渗透通量和分离因子分别为 2350 g/m²·h 和 5000,且操作费用也比

较低;Ahn 等^[22]比较了 NaA 型和 NaY 型沸石膜,发现 25℃、进料浓度为 60%(m/m)时,NaA 型沸石膜的分离因子可达 77000,渗透通量为 660 g/m²·h;而 NaY 型膜的分离因子仅为 135,通量为 1320 g/m²·h。Song 和 Hong^[23]研究了陶瓷膜分离乙醇-水混合物的渗透蒸发行为,实验中所用的膜是以陶瓷膜为基体,把 CA 层涂在陶瓷膜的内表或外表,结果表明,随着温度的升高,总的渗透通量也在增加,但当 CA 层涂在膜的内表面时,随着温度的升高,分离因子增大。

有机-无机复合膜是在有机基体中引入了无机组分,可增强膜的力学性能,提高膜的热稳定性和耐溶剂性,同时还可提高膜的选择性和渗透性,综合了有机膜和无机膜的优点。Martin 等^[24]研究了 PSSA-Al₂O₃ 复合膜分离乙醇-水混合物的渗透行为,该膜的分离因子可达到 400;Huang 等^[25]分别制备了掺杂 20%(w/w) 不同类型沸石(3A、4A、5A、NaY、NaX、silicalite 和 β 型沸石)的 PVA 复合膜,结果发现,掺杂沸石的复合膜都降低了水和乙醇的活化能,从而增加了其分离选择性。Dong 等^[26]制备了 PVA-SA/PS 中空纤维渗透蒸发复合膜来用于乙醇-水溶液的分离,实验结果显示,料液浓度为 90%(w/w)、温度为 45℃时,分离因子和渗透通量分别为 384 g/m²·h 和 384 g/m²·h。

1.2 渗透蒸发透醇膜

与透水膜相比,优先透醇膜的材料具有极性低、表面能小和溶解度低等性质。目前优先透醇膜的材料主要是有机硅聚合物、含氟聚合物及沸石分子筛等。目前研究中常用透醇膜的材料见表 3。

表3 常用的透醇膜材料^[27~34]

膜材料的种类	主要聚合物
有机硅聚合物	聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚三甲基硅丙炔(PTMSP)、聚乙烯基二甲基硅烷(PVDMS)、聚乙烯基三甲基硅烷(PVTMS)、聚六甲基二硅氧烷(PHMSO)
含氟聚合物	聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚六氟丙烯(PHEP)
沸石分子筛	MFI 型(ZSM-5、silicalite-1)、LTA 型(NaA、ZK-4)、FAU 型(NaX、NaY)、T 型分子筛和丝光沸石MOR型

表2 交联壳聚糖膜对乙醇-水溶液的渗透蒸发分离性能

膜的种类	交联剂	料液浓度 (%, w/w乙醇)	操作温度 (℃)	渗透通量 (g/m ² ·h)	分离因子 α	参考 文献
CS	H ₂ SO ₄	90	60	472	1791	[12]
CS	戊二醛、 马来酸酐	90	50	238	991	[13]
CS-HEC	—	90	60	112	10490	[14]
CS-HEC/CA	—	90	60	424	5469	[15,16]
CS-PAA/PSF	—	95.6	30	132	1008	[17]
CS	醋酸	90	75	800	2300	[18]
CS-SPP/PAN	—	95	70	450	1880	[19]
PVA-CS/PSF	—	95	70	200	500	[20]

*HEC: 羟乙基纤维素; CA: 醋酸纤维素; PAA: 聚丙烯酸; PSF: 聚砜; PAN: 聚丙烯腈; SPP: 聚磷酸钠。

目前,在众多的透醇膜材料中研究比较多的是 PDMS、PTMSP 和复合膜如 silicalite-PDMS。Vaner^[35]报道了 PDMS、PTMSP、沸石膜和 silicate-silicone PDMS 复合膜的乙醇/水分离因子的大小,其分离因子的范围分别是 4.4~10.8、9~26、7~59、12~106,其分离因子的大小排序如下:PDMS<PTMSP<复合膜<沸石膜。Li 等^[36]制备了 PDMS/CA 复合膜,发现在 40℃时,乙醇含量为 5%(w/w)的水溶液中该膜的通量和分离因子分别为 1300 g/m²·h 和 8.3。Lin 等^[37]

以莫来石为支撑层所得的沸石分子筛膜的通量为 $930 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$, 分离因子达 106。四川大学生物和膜工程研究室用 5 % (w/w) 乙醇-水溶液在 40°C 温度下对其自行研制的硅橡胶复合膜进行渗透蒸发分离性能评价实验, 发现分离因子达到 10, 渗透通量超过 $1500 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ ^[38]。Nomura 等^[39]用硅酸盐沸石膜把发酵罐中 20 % (w/w) 的乙醇浓缩到 98.2 % (w/w), 乙醇-水的分离因子可达 218。

现在疏水性的沸石膜已经实现商业化应用, 而 PDMS、PTMSP 和复合膜则仍然处在实验室研究阶段。虽然, 沸石膜比其他膜的成本要高, 但是由于其高的分离因子和渗透通量, 使其在工业中有很大的发展潜力。

2 渗透蒸发在燃料乙醇制备中的工业应用

到目前为止, 世界上共有 100 多家工厂使用渗透蒸发技术用于乙醇的脱水^[26]。德国的 GFT 公司于 1982 年率先在巴西建立了 1300 L/d 的无水乙醇小型工业生产装置, 奠定了渗透蒸发技术的工业应用基础。随后又在西欧及美国建立了 20 多家乙醇脱水工厂, 乙醇产量可达 1500~2000 L/d。1988 年, 由 GFT 公司设计, 在法国建成了当时世界上最大的渗透蒸发膜工艺制无水乙醇的工业装置, 其无水乙醇生产能力为 150000 L/d, 原料中乙醇的浓度为 94 % (w/w), 产品中水的浓度低于 2 g/L, 与传统蒸馏法相比可节省投资 40 %, 而能耗却仅为蒸馏法的 10 %~70 %。Brüschke 等^[40]分别比较了 PV 技术、蒸馏法和吸附法制取 100 L/d 99.5 % (w/w) 无水乙醇的费用, 结果显示, PV 技术是最有优势的分离法, 吸附法是 PV 技术的 1.5 倍, 而蒸馏法所消耗的成本是 PV 技术的 2 倍。按这样计算, 平均每生产 1 L 无水乙醇产品可节省 1 美分。美国 coskata 公司采用蒸汽渗透工艺进行乙醇脱水, 可减少 50 % 以上的能耗。我国从 20 世纪 80 年代初开始投入该领域的研究, 目前开展此项研究的单位主要有清华大学、浙江大学、中国科学院化学研究所、中国科学院长春应用化学研究所、复旦大学、天津大学等。2004 年 5 月, 北京蓝景公司在哈药总厂完成了处理量为 3000 t/a 渗透蒸发法乙醇脱水一期工程, 将质量分数 94 % 左右的乙醇溶液浓缩到 99.8 % 以上, 比恒沸蒸馏节能 80 %, 车间使用了该装置回收的乙醇, 后产品的回收率提高 1 %~2 %。二期工程于 2005 年 11 月投入运行^[41]。2005 年北京蓝景公司在辽宁沈阳建成一套 5000 t/a 无水乙醇生产装置, 该工艺将工业乙醇原料中的水由 5 % (w/w) 降至 0.5 % (w/w) 以下, 生产的成本远低于传统的脱水方法^[42]。2008 年 1 月 29 日, 蓝景公司与山东某药物化学有限公司签订合同, 采用渗透蒸发膜法对乙醇进行回收。该渗透蒸发膜装置对乙醇原料的最大处理能力为 4000 t/a^[43]。采用不同的分离技术从 94 % (w/w) 的乙醇水溶液中制取无水乙醇的费用比较见表 4。

从表 4 可以看出, 渗透蒸发技术和蒸汽渗透技术所需的费用不到其他两种方法的一半。

表4 不同的分离方法从 94 % (w/w) 的乙醇溶液中制取无水乙醇的费用比较^[44]

操作费用项目	VP	PV	共沸蒸馏 (环己烷)	分子筛 吸附
蒸汽压降低	—	3.2	25~37.5	20
水冷却	1	1	3.75	2.5
电能	10	4.4	2	1.3
夹带剂	—	—	1.2~2.4	—
膜或分子筛的更换	4.75	4~8	—	12.5
总的费用	15.75	12.6~16.6	31.95~45.65	36.3

3 展望

在燃料乙醇生产中以渗透蒸发技术取代传统的共沸精馏, 能降低能耗, 简化生产流程, 操作方便, 因此具有广泛的应用前景。目前, 国内外对该技术的研究大部分集中在开发渗透通量大、分离系数高、耐热、耐溶剂性好、机械强度高、抗污染和低成本的高性能膜材料上, 高性能膜材料是渗透蒸发实现大规模应用的前提。通过开发流体力学设计合理、工艺流程科学的膜组件和渗透蒸发工艺, 降低渗透蒸发膜的成本将使渗透蒸发技术在燃料乙醇生产中得到更加广泛的应用。

参考文献:

- [1] Hua-Jiang Huang, Shri Ramaswamy, U.W.Tschirner, et al. A review of separation technologies in current and future biorefineries[J]. Separation and Purification Technology, 2008, (62): 6-21.
- [2] Peter D.Chapman, Teresa Oliveira, Andrew G.Livingston, et al. Membrane for the dehydration of solvents by pervaporation [J]. Journal of Membrane Science, 2008, (318): 8-9.
- [3] R.Y.M.Huang. Pervaporation membrane separation processes [J]. Membrane Science and Technology Series 1, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [4] S.Takegami, H.Yamada, S.Tsujii. Dehydration of water/ethanol mixtures by pervaporation using modified poly(vinyl alcohol) membrane[J]. Polym.J., 1992, (24): 1239.
- [5] W.-Y.Chiang, Y.-H. Lin. Properties of modified poly(vinyl alcohol) membranes prepared by the grafting of new polyelectrolyte copolymers for water-ethanol mixture separation[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2002, (86): 2854.
- [6] M.L. Gimenes, L. Liu, X.S. Feng. Sericin/poly(vinyl alcohol) blend membranes for pervaporation separation of ethanol/water mixtures[J]. J. Membr. Sci., 2007, (295): 71.
- [7] E.Ruckenstein, L.Liang. Pervaporation of ethanol-water mixtures through polyvinyl alcohol- polyacrylamide interpenetrating polymer network membranes unsupported and supported on polyethersulfone ultrafiltration membranes: a comparison[J]. J. Membr. Sci., 1996, (110): 99-107.
- [8] 邹健, 孙本惠, 陈翠仙, 等. 基于 PVA 的聚电解质渗透汽化膜的研制. 聚电解质的合成[J]. 膜科学与技术, 2001, 21(1): 21.
- [9] 邹健. 聚电解质膜材料及其渗透汽化膜的特性研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2000.
- [10] WU Kai, XU Zhen-liang, WEI Yong-ming. Sodium alginate-polyvinyl alcohol/polysulfone(SA-PVA/PSF) hollow fiber com-

- posite pervaporation membrane for dehydration of ethanol-water solution[J].J.Shanghai Univ(Engl Ed),2008,12(2):163-170.
- [11] 张秋根,陈瑜,陈建华,等.新型聚乙烯醇/硅系杂化膜的制备及渗透性能[J].化工学报,2007,58(5):1239-1242.
 - [12] J.Ge, Y.Cui, Y.Yan, et al. The effect of structure on pervaporation of chitosan membrane[J].J.Membr.Sci.,2000,(165):75.
 - [13] W. Zhang, G.W. Li, Y.J. Fang, et al. Maleic anhydride surface-modification of crosslinked chitosan membrane and its pervaporation performance[J].J.Membr. Sci., 2007, (295):130.
 - [14] A.Chanachai, R.Jiratananon, D.Uttapap, et al. Pervaporation with chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) blended membranes[J]. J. Membr. Sci., 2000, (166) :271.
 - [15] R.Jiratananon, A.Chanachai, R.Y.M.Huang, et al. Pervaporation dehydration of ethanol-water mixtures with chitosan/hydroxyethylcellulose(CS/HEC) composite membranes.1. Effect of operating conditions[J]. J. Membr. Sci., 2002, (195):143.
 - [16] R. Jiratananon, A. Chanachai, R.Y.M. Huang. Pervaporation dehydration of ethanol-water mixtures with chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) composite membranes.2.Analysis of mass transport[J]. J. Membr. Sci., 2002, (199):211.
 - [17] J.-J. Shieh, R.Y.M. Huang. Pervaporation with chitosan membranes.2.Blend membranes of chitosan and polyacrylic acid and comparison of homogeneous and composite membrane based on oyelectrolyte complexes of chitosan and polyacrylic acid for the separation of ethanol-water mixtures[J]. J. Membr. Sci., 1997, (127):185.
 - [18] 尹燕,崔永芳,葛继均.壳聚糖渗透蒸发膜分离乙醇/水溶液[J].天津纺织工学院学报,2000,19(4):15-17.
 - [19] 金喆民,王平,赖桢,等.壳聚糖-聚磷酸钠聚离子复合物渗透汽化膜的研究.聚合条件和操作条件对膜分离性能的影响[J].膜科学与技术,2003,23(3):32-35.
 - [20] L.G.Wu, C.L.Zhu, M.Liu. Study of a new pervaporation membrane part I. Pervaporation and characteristics of the new membrane[J]. J Membr. Sci., 1994, (90):159.
 - [21] M. Kondo, M. Komori, H. Kita et al. Tubular type pervaporation module with zeolite NaA membrane[J]. J. Membr. Sci., 1997, (133):133-141.
 - [22] H.Ahh, H.Lee, S.B.Lee et al. Pervaporation of an aqueous ethanol solution through hydrophilic zeolite membranes[J]. Desalination,2006,(193):244-251.
 - [23] K.M.Song, W.H.Hong. Dehydration of ethanol and isopropanol using tubular type cellulose acetate membrane with ceramic support in pervaporation process [J].J.Membr.Sci.,1997,(123):27.
 - [24] C.R. Martin, P. Aranda, W.-J. Chen. Pervaporation separation of ethanol/water mixtures by polystyrenesulfonate/alumina composite membranes[J]. J.Membr.Sci.1995, (107) :199-207.
 - [25] Z.Huang, H.Guan, W.Tan et al. Pervaporation study of aqueous ethanol solution through zeolite-incorporated multilayer poly (vinyl alcohol) membranes: Effect of zeolites[J].J.Membr.Sci., 2006,(276):260-271.
 - [26] Y.Q. Dong, L. Zhang, J.N. Shen, et al. Preparation of poly(vinyl alcohol)-sodium alginate hollow-fiber composite membranes and pervaporation dehydration characterization of aqueous alcohol mixtures[J].Desalination,2006,(193):202-210.
 - [27] C.S.Slater, P.J.Hickey, F.P.Juricic. Pervaporation of aqueous ethanol mixtures through poly(dimethyl siloxane) membranes [J].Sep.Sci.Technol.,1990,(25):1063-1077.
 - [28] S.Takegami, H.Yamada, S.Tsujii. Pervaporation of ethanol/water mixtures using novel hydrophobic membranes containing polydimethyl-siloxane[J].J.Membr.Sci.,1992, (75):93-105.
 - [29] X.Chen, Z.H.Ping, Y.C.Long. Separation properties of alcohol/water mixture through silicalite- filled silicone rubber membranes by pervaporation[J].J.Appl.Polym.Sci.,1998,(67):629-636.
 - [30] Y.Nagase, Y.Takamura, K.Matsui. Chemical modification of poly(substituted-acetylene): V. Alkylsilylation of poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) and improved liquid separating property at pervaporation[J].J.Appl.Polym.Sci., 1991,(42):185-190.
 - [31] J.R.González-Velasco, et al. Pervaporation of ethanol-water mixtures through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) membranes[J]. Desalination,2002,(149):61-65.
 - [32] T.Sano, H.Yanagishita, Y.Kiyozumi, et al. Separation of ethanol/water mixture by silicalite membrane on pervaporation [J].J.Membr.Sci., 1994,(95):221-228.
 - [33] T.Ikegami, H.Yanagishita, D.Kitamoto,et al. Production of highly concentrated ethanol in a coupled fermentation/pervaporation process using silicalite membranes[J]. Biotechnol.Tech. 1997, (11):921-924.
 - [34] T.Ikegami, H.Yanagishita, D.Kitamoto, et al. Highly concentrated aqueous ethanol solutions by pervaporation using silicalite membrane-improvement of ethanol selectivity by addition of sugars to ethanol solution[J]. Biotechnol.Lett.1999, (21):1037-1041.
 - [35] M.V. Leland. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes[J]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 2005, (80):603-629.
 - [36] L.Li, Z.Y.Xiao, S.J.Tan et al. Composite PDMS membrane with high flux for the separation of organics from water by pervaporation[J].J.Membr.Sci.,2004, (243):177-187.
 - [37] X.Lin, X.Chen, H.Kita et al. Synthesis of silicalite tubular membranes by in situ crystallization[J].AIChE.J.,2003, (49):237-247.
 - [38] 石尔.乙醇连续发酵中硅橡胶渗透汽化膜的传质性能[D].成都:四川大学,2004.16-19.
 - [39] M.Nomura, T. Bin, S.I. Nakao. Selective ethanol extraction from fermentation broth using silicalite membrane[J]. Sep. Purif. Technol., 2002, (27):59-66.
 - [40] H.E.A.Brüschke, G.F.Tusel. Economics of industrial pervaporation processes[A]. in: Proceedings of the Conference on Membranes and Membrane Processes[C]. 1986.581-586.
 - [41] 陈翠仙,李继定,潘健,等.我国渗透汽化技术的工业化应用[J].膜科学与技术,2007,27(5):2-4.
 - [42] 白玲,蓝伟光,王金保.发酵-渗透汽化膜技术制无水乙醇研究进展[J].化工环保,2007,29(04):334-337.
 - [43] 4000吨/年乙醇溶媒回收装置[EB/OL].http://www.lanjing-group.com.cn/cgalk.asp?id=56,2008.
 - [44] Wladyslaw Kaminski, Joanna Marszalek, Agnieszka Cioldowska. Renewable energy source-Dehydrated ethanol [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, (135):95-120.