我国生物丁醇分离提取技术研究进展

刘晓洁^{1,2}, 沈兆兵^{1,2}, 张丽丽^{1,2}, 刘莉^{1,3*}, 史吉平^{1*}

1.中国科学院上海高等研究院, 上海 201210;

2.中国科学院大学, 北京 100049;

3.车用生物燃料技术国家重点实验室, 河南 南阳 473000

摘要: 本文概述了目前国内外生物丁醇生产体系中的分离提取技术,包括液液萃取、气提、吸附、精馏和渗透汽化技术等的应用研究现状,详细阐述了上述几种方法在分离提取生物丁醇方面的优势与不足,对各类方法的分离特性和效果进行了比较,并展望了生物丁醇分离提取技术的发展前景。

关键词: 生物丁醇;分离提取;液液萃取;气提;吸附;精馏;渗透汽化

DOI:10.3969/j.issn.2095-2341.2014.05.04

Progress in Technology of Separation and Extraction for Biobutanol

LIU Xiao-jie^{1,2}, SHEN Zhao-bing^{1,2}, ZHANG Li-li^{1,2}, LIU Li^{1,3*}, SHI Ji-ping^{1*}

1.Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China;

2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3.State Key Laboratory of Motor Vehicle Biofuel Technology, Henan Nanyang 473000, China

Abstract: This paper reviewed current application research and status of separation and extraction technologies for biobutanol, including liquid-liquid extraction, gas stripping, adsorption, distillation and pervaporation. Advantages and limitations in each separation method were also presented, meanwhile, separation results and performance among those methods were compared. Finally the development prospects of biobutanol separation and extraction technologies were proposed.

Key words: biobutanol; separation and extraction; liquid-liquid extraction; gas stripping; adsorption; distillation; pervaporation

中国是一个能源生产和消费大国,仅次于美国,居世界第二位。随着能源消费量的急剧增长,石油资源日益短缺,不可再生化石燃料燃烧导致的雾霾等诸多环境问题,使可再生生物能源受到越来越多的关注。近些年的研究发现丁醇具有比乙醇更优良的性质,不仅是一种重要的化工原料,同时还是一种极具潜力的生物燃料,应用前景广阔。生物法生产丁醇早在一战期间曾用于合成丁二烯橡胶,是仅次于乙醇的第二大发酵工业^[1]。后来因石化工业迅猛发展,替代了发酵生产生物丁醇。20世纪末,随着能源压力不断增大,寻找环境友好的可再生能源已成为各国解决能源危机

的主要途径,因此发酵法生产丁醇技术又重新受到重视^[2]。

丁醇不仅是优良的有机溶剂和重要的化工原料,广泛应用于化工、塑料、有机合成和油漆等工业,而且丁醇可以作为燃料。与生物乙醇燃料相比,它具有更高的热值和辛烷值,能与汽油方便地调和,并达到较高的浓度^[4]。另外,丁醇蒸汽压低,对管线的腐蚀性小,可利用现有管线进行运输。生物发酵法生产丁醇,产品除丁醇(butanol)外还含有丙酮(acetone)、乙醇(ethanol)等副产物,因此简称为ABE发酵。但是发酵过程中产物丁醇对微生物的生长代谢产生抑制,发酵液中总

收稿日期:2014-06-24; 接受日期:2014-08-11

基金项目:上海市科委项目(10dz1210400);车用生物燃料技术国家重点实验室开放课题基金项目(2013017);国家自然科学基金项目(21306219)资助。

作者简介:刘晓洁,硕士研究生,研究方向为生物化工产品分离提取技术。*通信作者:刘莉,助理研究员,博士,主要从事生物能源与生物质综合利用研究。E-mail:liul@sari.ac.cn;史吉平,研究员,博士,主要从事生物炼制研究。E-mail:shijp@sari.ac.cn

溶剂浓度通常在 23 g/L 以下,其中丁醇一般不超过 13 g/L^[3]。因此必须采用有效的方法将丁醇从发酵液中快速移出,降低产物抑制,从而提高发酵产率,降低工业成本。国外对丁醇分离研究起步较早,国内相对落后,但近些年关注该方面的研究也越来越多。本文综述了国内生物丁醇分离提取的研究现状,重点阐述了目前用于生物丁醇分离的主要技术,包括液液萃取(liquid-liquid extraction)、气提(gas stripping)、吸附(adsorption)、精馏(distillation)、渗透汽化(pervaporation,PV)等。

1 生物丁醇的发酵生产技术

目前丁醇的生产方法主要有化学法和生物法,由于生物法可以利用可再生的生物质资源,因此越来越受到人们的重视。在我国,生物发酵法制备丁醇多采用丙酮丁醇梭菌,发酵产物除丁醇外还含有丙酮和乙醇等,也称 ABE 发酵,发酵液中丙酮:丁醇:乙醇的质量比约为 3:6:1。发酵过程中存在产物抑制,当产物浓度达到一定值时,微生物停止生长,导致溶剂产量偏低。其中丁醇对梭菌的产物抑制作用尤其明显,因此为了提高溶剂产量和降低提纯成本,必须采用有效的分离技术及时移除丁醇。

2 我国生物丁醇的分离提取技术

2.1 液液萃取

液液萃取的原理是利用组分在互不相溶的两相中溶解度的差异进行分离。液液萃取应用到生物丁醇发酵体系中,即选用水不溶性的有机萃取剂与发酵液混合,由于丁醇在有机相中的溶解度比在发酵液水相中的溶解度大,可以选择性地分离浓缩在有机相中,从而实现丁醇从发酵液中的移除,提高发酵产率和糖的转化率^[5]。目前,影响生物丁醇萃取分离提取工艺的一个关键因素是萃取剂毒性。对于萃取剂的选择,国内研究较多的萃取剂有油醇(oleyl alcohol)^[6]、正辛醇(1-octanol)^[7]、乙酸乙酯(ethyl acetate)^[8]和生物柴油(biodiesel)^[9]等。

油醇对丁醇具有较高的分配系数,而且对微生物菌体没有毒害,是一种优良的萃取剂^[6]。杨立荣等^[10]从 13 种有机化合物对丙酮丁醇梭菌的

毒性以及自身的物理性能出发,选出了油醇和混合醇(油醇和硬脂醇的混合物)作为丙酮-丁醇发酵的萃取剂。当采用油醇作为萃取剂时,在初始葡萄糖浓度为 110 g/L 条件下进行间歇萃取发酵,发酵结束后葡萄糖的利用率高达 98%,总溶剂产率为 0.31。王凤芹等^[11]以油醇为萃取剂,添加时间为发酵 0 h,添加比例为 1:1(V/V),脱毒后 5%总糖浓度的玉米秸秆水解液进行丁醇萃取发酵,丁醇和总溶剂产量分别达到 10.34 g/L 和 14.72 g/L,发酵得率为 0.31 g/g,与混合糖发酵结果相当。液液萃取丁醇也可选用生物柴油作为萃取剂,生物柴油相对油醇价格低廉,含有丁醇的生物柴油萃取剂可以直接作为高品质的燃料来使用,省去发酵产物回收精制的能耗,以高效、节能的方式生产丁醇,降低高质量生物柴油的成本同时提高丁醇发酵的经济性。杨影^[9]在 15%初始玉米醪培养基中,丁醇静态萃取发酵后,总溶剂产量由 14.02 g/L 增加到 31.55 g/L,萃取相中的丁醇浓度也达到 12.0 g/L 的水平。燃烧测试分析表明,与原始生物柴油相比,含 12.0 g/L 丁醇的“改良型”生物柴油的品质得到了改善。另外,萃取剂的用量和添加时间等对萃取效果有一定的影响,胡翠英等^[12]对 4 种生物柴油(原料分别为地沟油、菜籽油、棕榈油和废肯德基油)耦联丁醇发酵进行了研究,在发酵 24 h 时加入棕榈生物柴油(油水体积比为 0.4:1),丁醇发酵强度达到最大值 0.21 g/L·h,比传统发酵提高 10.9%,且生物柴油中的丁醇质量浓度达到 6.44 g/L·h。

液液萃取与生物丁醇发酵耦合时,耦合工艺也是影响分离效率的一个重要因素。发酵与萃取耦合工艺主要包括原位萃取发酵^[8]、间歇萃取发酵^[10]和外部循环萃取发酵^[13]等几种耦合方式。原位萃取发酵耦合能够在发酵过程中连续移走发酵产物,从而维持较高的微生物生长率并使产物抑制的影响降为最小;间歇萃取发酵操作简单,但由于底物有限,微生物菌体寿命受到限制;外部循环萃取发酵适合大规模生产生物丁醇^[14]。目前国内液液萃取法已成功应用于生物丁醇发酵体系中。然而,由于萃取剂有毒且易流失、发酵分离耦合工艺等方面存在的问题,液液萃取应用仍然受到一定限制。

2.2 气提

气提分离生物丁醇的原理主要是利用氮气或

发酵自身产生的气体(CO_2 和 H_2)在发酵液中鼓泡,利用溶剂的易挥发特性来提取发酵液中的丁醇、丙酮和乙醇,气泡截获溶剂后在一个冷凝器中压缩收集。溶剂被浓缩后,气体重新回收利用进入下一轮的气提。当气泡在发酵液中形成或者破坏时,周边的液体会随之振动,从而使得溶剂从发酵液中移出^[15]。气提法操作简单而实用,可以与发酵耦合实现在线同时分离,随着发酵产物 ABE 的不断移出,产物抑制作用减小,糖的利用率大大提高,也可以与底物流加发酵耦合,发酵产率得以提高。

王鑫昕^[4]在小试发酵实验中,研究气提-萃取-发酵耦合工艺对丁醇产量提高的影响,结果显示,气提-萃取-发酵、萃取发酵和传统发酵底物转化率分别为 91.93%、83.86%和 75.91%,发酵后残糖质量分数分别为 0.71%、1.42%和 2.12%。研究结果表明气提提取工艺的利用,降低了产物抑制作用,提高了丁醇和总溶剂产量,因而提高了底物转化率。王鑫昕等^[16]进一步研究了发酵罐水平的气提-萃取-发酵生产丁醇,采用油醇和癸醇作萃取剂,从发酵罐底部持续通入氮气,该气提-萃取-发酵工艺条件下,丁醇产量达 16.39 g/L,总溶剂产量达 24.40 g/L,比传统发酵分别提高了 51.5%和 35.7%,丁醇和总溶剂生产强度比传统发酵分别提高 51.5%和 35.7%,对丁醇的基质转化率提高了 16.08%。气提分离丁醇提取效率受到气泡尺寸、气体回收速率和气体种类等许多因素的影响。国外对气提效率影响因素研究较多,国内对该方面的探索很少。刘佳^[17]采用气提吸附法进行丙酮丁醇发酵工艺的研究,发现通气速率越大,冷凝收集液越多。在温度、气提时间、冷凝温度和发酵罐体积等外部因素恒定的情况下,冷凝收集液的总溶剂及各组分的浓度仅与初始浓度有关,与通气速率大小无关。Xue 等^[18]选用一株丁醇高产菌株 *Clostridium acetobutylicum* JB200 研究间歇气提与补料分批发酵工艺,采用发酵自产气体 CO_2 和 H_2 以 1.5 L/min 的速率气提去除 ABE,与耦合前相比,ABE 产量和产率均得以提高,其中丁醇产率增加了 50%。Xue 等^[19]将简单气提工艺改变为原位两级气提与发酵耦合,丁醇产率由改善前的 0.30 g/L·h 增加到 0.40 g/L·h。庄伟等^[20]将气提应用于纤维床反应器耦合发酵生产丁醇,利用发酵自产气体(CO_2 和 H_2)原位提

取发酵产物,其中丁醇产率为 0.27 g/L·h,并且提取后冷凝的 ABE 溶液出现分层现象,其中丁醇相丁醇浓度高达 603.7 g/L,极大地减轻了后续分离提纯的负担。

气提法提取生物丁醇操作简单,对培养基无害,也不需要移动培养基,适用范围广^[21],是一种简单、实用且经济的方法。当气提应用于生物丁醇发酵分离耦合时,会受到载气回收速率、气泡大小和消泡剂等众多因素影响,影响因素有待进一步研究。

2.3 吸附

采用吸附法分离生物丁醇,主要是利用吸附剂对有机溶剂的选择性吸附,达到分离丁醇同时消除产物抑制的目的。目前,国外的报道主要集中在使用硅藻土、活性炭和聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, PVP)作为吸附剂的研究上,国内对吸附法分离生物丁醇的文献报道较少,采用的吸附剂主要是硅藻土^[22]、树脂^[23]和竹炭^[17]。

马兴等^[22]用少量硅藻土吸附发酵残液中的丁醇,并且发现原位添加微量硅藻土有利于丁醇发酵的进行,在使用油醇的萃取发酵条件下,丁醇总生产强度提高了 8%。Liu 等^[23]在生物膜反应器中进行 ABE 发酵,补料流加培养耦合大孔树脂 KA-I 吸附,得到的溶剂浓度高于传统发酵 4~6 倍。另外,实验发现大孔树脂 KA-I 对丁醇的亲性和性很高,高于发酵液中的其他组分,采用甲醇解析时,99.7%的丁醇得以回收^[24]。刘佳^[17]采用气提吸附法进行丙酮丁醇发酵工艺的研究,选用竹炭作为吸附剂,研究发现竹炭对有机溶剂吸附效果好、再生性良好。

虽然吸附法操作简单、能耗低,但对丁醇吸附容量较低,仍需进一步通过精馏等手段浓缩丁醇。吸附剂在发酵体系中难以解吸重生,易受污染。另外,由于溶剂和吸附剂之间的相互作用及吸附平衡关系通常是非线性的,故设计比较复杂,实验的工作量较大^[25]。我国在生物丁醇分离提取上应用吸附法还相对较少。

2.4 精馏

精馏法分离提取生物丁醇主要是指在精馏塔中通过多次汽化冷凝从发酵液中分离丁醇、丙酮和乙醇溶剂^[26]。精馏法是目前应用最广泛的生物丁醇分离工艺。

李珊^[27]根据某工厂的生产状况,对丁醇-丙酮-乙醇-水多组分精馏过程分析计算,解决了丁醇产品纯度较低的问题。李春利等^[28]对丙酮-丁醇精馏工艺中能耗较高的问题进行优化,优化后蒸汽消耗量减小一半。蒋波等^[26]以提高生物丁醇精馏工艺中醪塔塔顶丁醇质量分数为目的,模拟和优化得到对醪塔较优的操作条件为:理论塔板数 40 块,第 20 块塔板进料,回流比为 1,此时塔顶丁醇质量分数为 50%。

生物丁醇精馏分离工艺成熟,应用最为广泛,因此丁醇的实际生产中大多选用精馏分离。但同时精馏法分离生物丁醇也存在问题,由于发酵液中丁醇含量低,总溶剂含量一般在 2% 左右,需要多次精馏,能耗很大,导致成本增高。

2.5 渗透汽化

渗透汽化是液体混合物在膜两侧组分蒸汽分压差的推动下,利用组分在膜中溶解和扩散速率的不同来实现分离的过程^[29]。对于生物丁醇发

酵体系,发酵液中除含有丁醇、乙醇和丙酮外,还含有乙酸和丁酸等。渗透汽化将发酵液中溶剂组分及其他组分有选择性地膜渗透侧富集回收,而营养物质、糖和微生物细胞被截留,处理后可重新用于发酵。渗透汽化分离性能通常采用两个参数来衡量:渗透通量和分离因子。表 1 给出了部分渗透汽化法分离提取生物丁醇的研究结果。

渗透汽化作为一种新型膜分离技术具有选择性高、能耗低、可降低后续成本并保证产品纯度等优势^[30]。罗建泉等^[31]采用渗透汽化分离模拟发酵液中的丁醇,结果表明,渗透汽化膜分离技术可以实现 ABE 溶液中丁醇的高效浓缩,在适当的条件下,总渗透通量可达 0.12 kg/m²·h,膜对丁醇选择性约为 47。童灿灿^[32]建立了渗透汽化-发酵分离耦合体系,与间歇发酵相比,发酵分离耦合可使溶剂产率从 0.19 g/L·h 提高到 0.44 g/L·h,葡萄糖利用率从 0.49 g/L·h 提高到 0.75 g/L·h。

表 1 渗透汽化膜分离生物丁醇的性能比较

Table 1 Pervaporation performance of different PV membranes for separation of biobutanol.

膜	原料液	温度(°C)	总渗透通量 (g/m ² ·h)	丁醇分离因子	文献
PDMS	ABE 水溶液(含 1.2% 丁醇)	50	118	47	[31]
PDMS/PVDF	ABE 水溶液(含 1% 丁醇)	45	131	14	[32]
PDMS/PVDF	ABE 发酵液	45	97	22.2	[32]
PDMS/陶瓷复合膜	1% 丁醇-水溶液	40	457	26.1	[33]
PDMS/陶瓷复合膜	ABE 发酵液	37	670	15.1	[34]
Silicalite-1/PDMS	ABE 水溶液(含 1% 丁醇)	50	140	60	[35]
ZSM-5-PEBA	4.3% 丁醇-水溶液	35	719	33.3	[37]
ZIF-71/PEBA	ABE 水溶液(含 1.2% 丁醇)	37	520	18.8	[38]
ZIF-71/PEBA	ABE 发酵液	37	448	18.4	[38]

然而,从含水量非常大的发酵液中分离少量的有机溶剂丁醇时,通常水比有机组分更易在膜中扩散,因此分离过程中丁醇等在膜中的优先吸附选择(溶解)过程至关重要,即膜材料的选择对渗透汽化过程至关重要。陈雄等^[30]制备了聚二甲硅氧烷/聚偏氟乙烯(PDMS/PVDF)复合膜,进行丁醇发酵与分离的耦合,使淀粉利用率提高了 51.2%,溶剂质量分数提高了 87.3%,耦合阶段生产强度达到了 1.33 g/L·h,提高了 73.7%,并且丁醇被浓缩到 150 g/L,可以减少后续分离成本。

Liu 等^[33]制备了 PDMS/陶瓷复合膜用于丁醇水溶液的分离,发现在 40°C 下,1% 丁醇水溶液的渗透通量和分离因子分别为 457.4 g/m²·h 和 26.1。Liu 等^[34]将 PDMS/陶瓷复合膜进一步用于渗透汽化分离与 ABE 发酵耦合的研究,结果表明,在发酵温度 37°C 下,其通量高达 670 g/m²·h,分离因子为 16.7。他们还将其他膜与自制膜进行了渗透汽化-ABE 发酵分离耦合效果的比较,发现在通量上自制 PDMS/陶瓷复合膜高于其他渗透汽化膜。沸石(zeolite)和硅等疏水无机粒子可以增加

膜对丁醇的吸附选择。Zhou 等^[35]研究了 silicalite-1 对丁醇的优先吸附,并指出对于 silicalite-1/PDMS 复合膜,丙酮和乙醇可以促进丁醇在膜中渗透扩散。张春芳等^[36]报道了渗透汽化膜 PDMS/ZIF-8,随着 ZIF-8 添加量的增加,分离因子先增大后减小,而总通量持续下降,当 ZIF-8 添加量为 2% 时,分离因子达到最高。Tan 等^[37]则制成 ZSM-5-PEBA 膜,聚醚嵌段共聚酰胺 (PEBA) 膜对有机物有很好的亲和性,研究表明,加入沸石的 PEBA 膜比纯 PEBA 膜通量更大且选择性更高,并且 5% (wt) ZSM-5-PEBA 膜渗透汽化分离丁醇水溶液表现最优。Liu 等^[38]应用 ZIF-71/PEBA 膜从发酵液分离丁醇,发现 20% (wt) ZIF-71/PEBA 在 100 h 内表现稳定,渗透通量平均可达到 $447.9 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$,正丁醇的分离因子可达到 18.4。

目前,陶瓷膜、高聚物膜和液体膜等已广泛应用于渗透汽化分离有机物^[25]。陶瓷膜和高聚物膜稳定性好,但是选择性低、通量小;液体膜具有高选择性、高通量,但稳定性差、膜寿命短。总之,渗透汽化是一种节能有效的新型膜分离技术,对生物丁醇有高选择性,但其分离性能很大程度上取决于膜本身性质,一定程度上限制了其工业化应用。

3 丁醇分离提取存在的问题

近年来,国内对生物丁醇分离提取技术的关注越来越多,但是到目前为止,上述分离方法在生物丁醇体系的应用仍处于实验室研究状态,在实际生产中的应用尚未有重大突破。其主要的原因是各分离方法和过程存在诸多问题没有解决,距离工业应用要求还有较大差距。

液液萃取操作方便,但是要求无毒、高效并且耐污染的萃取剂,这类萃取剂一般成本较高,而且丁醇的回收和萃取剂的再生也存在问题。气提易于操作,对微生物及培养基无毒害作用,不需分离混合物,也不会出现堵塞现象,在原位分离生物丁醇应用十分广泛^[17]。但气提与丁醇发酵工艺耦合时,会受到载气回收速率、气泡大小以及消泡剂等众多因素的影响。吸附分离发酵液中的丁醇具有能耗低、效率高的优点,但吸附剂吸附容量小且易被发酵液污染。精馏法虽然应用较广泛,但能

耗较高。渗透汽化操作简单、选择性高且能耗较低,但其分离效率一定程度上取决于膜材料的性能,而目前还没能找到符合工业化应用要求的渗透汽化膜。从目前来看,气提法和渗透汽化法在生物丁醇分离提取上的应用最受关注。

4 展望

随着化石燃料的日益短缺,生物丁醇必将受到更为广泛的关注。在我国,液液萃取、气提、吸附、精馏和渗透汽化等方法在生物丁醇分离提取的应用研究方面已取得了很大进步,但仍存在许多问题,限制了生物丁醇分离技术的工业应用。在今后的研究中,需不仅仅局限于单一分离技术提取生物丁醇,应更加注重于分离技术工艺与过程的设计优化和集成,例如,萃取-气提-吸附分离相结合的分方法,渗透汽化与蒸馏的集成分离方法等。在许多情况下,将一种分离技术与其他分离过程集成可以获得更好的效果,相信在不远的将来可以开发出有经济竞争力和可持续发展的生物丁醇分离提取技术,实现大规模工业化应用。

参 考 文 献

- [1] 李佟茗,谭慧芬,伍艳辉. 生物丁醇的渗透蒸发分离膜研究进展[J]. 同济大学学报(自然科学版),2013,41(6):936-944.
- [2] 金万勤,刘公平,徐南平. 渗透汽化在丙酮-丁醇发酵制备燃料丁醇中的研究进展[J]. 膜科学与技术,2011,31(3):25-31.
- [3] 王风芹,程翔,谢慧,等. 渗透汽化技术在生物丁醇生产中的应用进展[J]. 化学与生物工程,2013,30(1):1-6.
- [4] 王鑫昕. 发酵分离耦合系统高产丁醇工艺优化研究[D]. 成都:四川师范大学,硕士学位论文,2009.
- [5] Ezeji T C, Qureshi N, Blaschek H P. Bioproduction of butanol from biomass: From genes to bioreactors [J]. Curr. Opin. Biotechnol.,2007, 18(3):220-227.
- [6] 杨立荣,朱自强,岑沛霖. 丙酮/丁醇萃取发酵及动力学研究[J]. 高校化学工程学报,1992,6(4):346-351.
- [7] 李秋玉,杨国会. 正辛醇为萃取剂的丙酮-丁醇发酵研究[J]. 吉林工商学院学报,2012,28(2):88-90.
- [8] 王鑫昕. 原位萃取发酵耦合工艺高产丁醇的初步研究[J]. 河北农业大学学报,2008,31(6):62-64.
- [9] 杨影. 以生物柴油为萃取剂的丙酮/丁醇发酵研究[D]. 江苏无锡:江南大学,硕士学位论文,2008.
- [10] 杨立荣,岑沛霖,朱自强. 丙酮/丁醇间歇萃取发酵[J]. 浙江大学学报:自然科学版,1992,26(4):388-398.
- [11] 王风芹,程翔,谢慧,等. 萃取耦合技术对玉米秸秆水解液

- 发酵产丁醇的影响[J]. 生物工程学报, 2013(10): 1515-1526.
- [12] 胡翠英, 堵益平, 杨影, 等. 生物柴油耦联丙酮丁醇发酵的初步研究[J]. 生物加工过程, 2007, 5(1): 27-32.
- [13] Kraemer K, Harwardt A, Bronneberg R, *et al.*. Separation of butanol from acetone-butanol-ethanol fermentation by a hybrid extraction-distillation process[J]. *Comput. Chem. Eng.*, 2011, 35(5): 949-963.
- [14] 金付强, 王建梅, 胡素琴, 等. 萃取耦合发酵生产生物丁醇的研究进展[J]. 现代化工, 2010, 30(S2): 52-56.
- [15] Ezeji T C, Qureshi N, Blaschck H E. Butanol fermentation research: Upstream and downstream manipulations[J]. *Chem. Rec.*, 2004, 4: 305-314.
- [16] 王鑫昕, 张延平. 发酵罐水平的气提-萃取-发酵生产丁醇[J]. 沈阳农业大学学报, 2013, 44(6): 823-826.
- [17] 刘佳. 气提吸附法提取丙酮丁醇工艺的研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 硕士学位论文, 2011.
- [18] Xue C, Zhao J B, Lu C C, *et al.*. High-titer n-butanol production by *Clostridium acetobutylicum* JB200 in fed-batch fermentation with intermittent gas stripping[J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 2012, 109(11): 2746-2756.
- [19] Xue C, Zhao J B, Liu F F, *et al.*. Two-stage *in situ* gas stripping for enhanced butanol fermentation and energy-saving product recovery[J]. *Bioresour. Technol.*, 2013, 135: 396-402.
- [20] 庄伟, 赵向雨, 杨静, 等. 自产气气提与纤维床反应器耦合发酵生产丁醇[J]. 化工学报, 2014, 65(5): 1821-1827.
- [21] 李款, 刘宏娟, 张建安. 气提耦合发酵技术在生物丁醇生产中的应用及研究进展[J]. 现代化工, 2009, 29(S2): 22-26.
- [22] 马兴, 张书敏, 冯豪杰, 等. 使用硅藻土处理发酵废液、提高丁醇发酵废液回用率[J]. 生物技术通报, 2009, (S1): 367-372.
- [23] Liu D, Chen Y, Ding F Y, *et al.*. Biobutanol production in a *Clostridium acetobutylicum* biofilm reactor integrated with simultaneous product recovery by adsorption[J]. *Biotechnol. Biofuels*, 2014, 7(1): 5.
- [24] Lin X Q, Wu J L, Jin X H, *et al.*. Selective separation of biobutanol from acetone-butanol-ethanol fermentation broth by means of sorption methodology based on a novel macroporous resin[J]. *Biotechnol. Prog.*, 2012, 28(4): 962-972.
- [25] 童灿灿, 杨立荣, 吴坚平, 等. 丙酮-丁醇发酵分离耦合技术的研究进展[J]. 化工进展, 2008, 27(11): 1782-1788.
- [26] 蒋波, 张晓东, 许海鹏, 等. 生物丁醇精馏工艺中醪塔的模拟与优化[J]. 化工进展, 2010, 29(S1): 221-225.
- [27] 李珊. 丁醇-丙酮-乙醇-水多组分精馏过程分析计算[J]. 化学工程, 1996, 24(6): 47-52.
- [28] 李春利, 刘艳稳, 方静, 等. 丙酮-丁醇精馏工艺中丁醇塔的优化模拟[J]. 石油化工, 2009, 38(2): 154-157.
- [29] 陈翠仙, 韩宾兵, 朗宁·威. 渗透蒸发和蒸气渗透[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [30] 陈雄, 吴坚平, 童灿灿, 等. 硅橡胶渗透汽化复合膜在丁醇发酵中的应用[J]. 化学工程, 2011, 39(9): 83-87.
- [31] 罗建泉, 伊守亮, 苏仪. 渗透汽化法从丙酮-丁醇-乙醇中分离浓缩丁醇[J]. 化学工程, 2010, 38(2): 43-46.
- [32] 童灿灿. 渗透汽化分离耦合丙酮-丁醇发酵的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 硕士学位论文, 2010.
- [33] Liu G P, Hou D, Wei W, *et al.*. Pervaporation separation of butanol-water mixtures using polydimethylsiloxane/ceramic composite membrane[J]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2011, 19(1): 40-44.
- [34] Liu G P, Wei W, Wu H, *et al.*. Pervaporation performance of PDMS/ceramic composite membrane in acetone butanol ethanol (ABE) fermentation-PV coupled process[J]. *J. Membr. Sci.*, 2011, 373(1-2): 121-129.
- [35] Zhou H L, Su Y, Chen X R, *et al.*. Separation of acetone, butanol and ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by silicalite-1/PDMS hybrid pervaporation membranes[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2011, 79(3): 375-384.
- [36] 张春芳, 董亮亮, 白云翔, 等. ZIF-8 填充聚硅氧烷膜的制备及渗透汽化分离水中正丁醇[J]. 膜科学与技术, 2013, 33(4): 88-93.
- [37] Tan H F, Wu Y H, Li T M. Pervaporation of n-butanol aqueous solution through ZSM-5-PEBA composite membranes[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, 129(1): 105-112.
- [38] Liu S N, Liu G P, Zhao X H, *et al.*. Hydrophobic-ZIF-71 filled PEBA mixed matrix membranes for recovery of biobutanol via pervaporation[J]. *J. Membr. Sci.*, 2013, 446: 181-188.