

秸秆生产燃料乙醇的研究进展

马晶, 张鉴达, 申哲民

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 秸秆的化学成分复杂, 主要由纤维素、半纤维素和木质素三大部分组成。经过预处理、发酵和脱水可生成燃料乙醇, 秸秆乙醇化技术已经备受关注。针对预处理、发酵和脱水3个过程的多种化学或生物技术的进展进行了分析, 同时也指出其不足。秸秆预处理中的超临界技术虽然设备制造成本高, 但在秸秆资源化中与传统技术相比显示了独特的优势, 具有反应迅速、无需催化剂、无产物抑制等优点。

关键词: 秸秆; 乙醇; 预处理; 发酵; 脱水; 超临界

中图分类号: X71

文献标识码: A

文章编号: 1674-6732(2010)-03-0045-05

Advancement of Research on Fuel Ethanol by Straw

MA Jing, ZHANG Jian-da, SHEN Zhe-min

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT: In the current circumstances of energy shortage, the straw, abundant and renewable resources, has great development potential. Straw ethanol production technology has caused widespread concern. Ethanol can be obtained by pretreatment, fermentation and dehydration of straw. At present, a variety of chemical or biological technologies have been carried out for these three processes, and to be successful. This paper outlined the technical progress in these processes, but also pointed out the shortcomings of some technical. At pretreatment, the supercritical technology in the resourceilization technologies of straw demonstrates the unique advantages over traditional technologies, such as not requiring additional catalyst, much higher reaction rate, and no inhibitory reaction of product. However there are still some difficulties.

KEY WORDS: straw; ethanol; pretreatment; fermentation; dehydration; supercritical

0 引言

生物质能源具有存量丰富、环境友好、可再生等特点, 作为可转化为液体燃料的可再生资源, 正日益受到重视, 已经成为新的研究热点和投资热点。目前, 发达国家每年消耗的能源有3%左右来自生物质能, 而发展中国家生物质能利用约占这些国家能源消耗的35%^[1]。利用生物质制取液体燃料的技术具有光明的发展前景, 其中含木质纤维素的作物秸秆是生产原料酒精的一个重要来源。作物秸秆通常指小麦、水稻、玉米、薯类、油料、棉花、甘蔗和其他农作物收获子实后的废弃物。中国农作物秸秆产量约为7亿t/a, 居世界首位。

农作物秸秆经过预处理、发酵和脱水可生成可燃乙醇, 笔者对相关的研究进展进行概述。

1 秸秆预处理

作物秸秆的化学成分复杂, 主要由纤维素、半纤维素和木质素3大部分组成。半纤维素作为分

子黏合剂结合在纤维素和木质素之间, 而木质素具有的网状结构, 作为支撑骨架包围并加固纤维素和半纤维素。纤维素本身的线性巨分子结构使其具有高度结晶和难溶性, 而且受难降解高聚物木质素的包裹作用使纤维素难以溶于水解溶剂或与酶接触, 因此必须采用一定的预处理手段, 使纤维素、半纤维素、木质素分离开, 切断它们的氢键, 破坏晶体结构, 降低聚合度^[2]。

目前, 秸秆预处理的方法主要有物理预处理法、化学预处理法、生物预处理法。

1.1 物理预处理法

1.1.1 机械粉碎

机械粉碎主要是利用球磨、振动磨、辊筒等将秸秆进行粉碎处理, 机械破碎后木质素仍然保留, 但木

收稿日期: 2009-06-05

作者简介: 马晶(1986—), 女, 在读硕士研究生, 主要从事环境工程和秸秆资源化利用技术的研究。

质素和半纤维素与纤维素的结合层被破坏,其间的聚合度降低,纤维素的结晶构造改变。机械粉碎在成分的量没有发生变化的情况下,提高了物料后续反应的接触面积,因此粉碎处理可以提高反应性能和提高水解糖化率,有利于酶解过程中纤维素酶或木质素酶的进攻。但是粉碎处理的高糖化率的程度有限,耗能大,其能耗占工艺过程总能耗的50%~60%,而且有些材料还是不适合粉碎处理的^[3]。

1.1.2 高能辐射

高能辐射是利用高能射线如电子射线、 γ 射线来对纤维素原料进行预处理,以获得所期望的纤维素聚合度和增加纤维素的活性,减少溶解或反应所用化学药品造成的环境污染。电离辐射的作用,一方面是使纤维素聚合度下降,分子量的分布特性改变,使其分子量分布比普通纤维素更集中;另一方面是使纤维素的结构松散,并影响到纤维素的晶体结构,从而使纤维素的活性增加,可及度提高^[4]。但高能辐射的成本较高。何源禄等研究了电离辐射对马尾松、玉米棒芯及其综纤维素酸水解效果的影响。研究表明,用 1×10^3 rad 剂量辐照后的物料,采用简单的工业固定法稀酸水解,即可达到与工艺复杂的渗滤水解法相同的还原糖产率^[5]。

1.1.3 蒸汽爆破法

蒸汽爆破是在高温、高压蒸汽中,具有细胞结构的植物原料经过蒸煮,产生一些酸性物质,使半纤维素降解成可溶性糖,同时复合胞间层的木质素软化和部分降解,从而削弱了纤维间的黏结,为爆破过程提供选择性的机械分离;其次是蒸汽爆破瞬间完成的绝热膨胀过程对外做功,使物料从细胞间层解离成单个纤维细胞^[6]。

BALLESTEROS 等研究了蒸汽爆破处理后对不同尺寸大小的禾本农业废弃物基质酶解性质,结果表明:基质颗粒较大时(8~12 mm),处理后酶解效果较好,基质较小时,酶解效果反而不理想^[7]。BALLESTEROS 等研究小麦秸秆蒸汽爆破法预处理前,分别用稀酸($\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.9\%$)和水作为预浸渍试剂,在不同温度(160~200℃),不同时间(5, 10和20 min)下进行蒸汽爆破预处理。得出最佳反应条件是:使用稀酸作为预浸渍试剂,预处理条件为190℃下反应10 min,或者200℃下反应5 min,乙醇转化率可达80%^[8]。

蒸汽爆破法作为一种物理方法,可以有效地分离出活性纤维,并且不用或少用化学药品,对环境无污染且能耗较低,是近年来发展快、成本低、比较

有效的木质纤维高效分离技术。但蒸汽爆破法的高温高压蒸汽使部分半纤维素的乙酰基水解,生成的乙酸、糠醛酸等能够催化半纤维素继续水解生成糠醛等物质,易导致木糖大量损失,达50%以上^[9]。

1.2 化学预处理方法

1.2.1 浓酸预处理法

浓酸水解中,纤维素首先在浓酸作用下迅速溶解,然后在溶液中进行水解反应。纤维素经浓酸处理后形成纤维素糊精,变得易于水解成单糖,但由于水分不足,浓酸吸收水分,单糖又可能生成多糖,所以副产物比较多^[10]。

杨小寒等初步探讨了利用浓硫酸对玉米秸秆进行水解的影响因素,得出影响玉米秸秆水解的主要因素是硫酸浓度和水解温度,而固液比和颗粒尺寸对水解速度及单糖产率影响较小;在50℃、体积分数为70%的硫酸和5%固液比时,水解速率和单糖产率两项指标都较高^[11]。但强酸对人体有害,操作危险,严重腐蚀设备,回收成本偏高,而且浓酸的分离和再浓缩还增加了工艺的复杂度。

1.2.2 稀酸处理法

由于受以上因素制约,而今强酸法逐渐被稀酸法取代。其方法是首先将捆状或碎片状的原料粉碎成微小颗粒后送入预处理反应器,高压蒸汽和硫酸对原料进行处理,蒸汽温度200~250℃,硫酸体积分数为0.5%~1%,持续时间少于1 min,然后快速释放压力。

赵华等利用丙酸对玉米秸秆进行预处理,研究发现:利用质量浓度为900 g/L的丙酸处理后,玉米秸秆木质素去除率为60.61%,半纤维素去除率为98.5%,纤维素保留率为90.68%^[12]。MARTIN 等研究了用体积分数为2%的稀硫酸预处理秸秆、甘蔗渣、稻壳等,结果表明随着反应时间的增加,糖转化率增加。秸秆半纤维素水解后,木糖和阿拉伯糖的产量比较高,分别为19.1和2.2 g/L,木聚糖转换率为80%^[13]。VAZQUEZ 考察磷酸水解高粱秸秆,结果得到:用体积分数为6%的 H_3PO_4 在134℃下反应300 min,生成13.7 g/L糠醛和2.9 g/L葡萄糖,初步得到每克秸秆可产糠醛0.133 6 g的结果^[14]。

稀酸预处理后不需要进行回收,但要中和掉剩余的酸以便进行随后反应^[15]。

1.2.3 碱处理法

碱处理的机理是通过碱的作用来削弱纤维素

和半纤维素之间的氢键及皂化半纤维素和木质素之间的酯键。碱处理过后的木质纤维素更具多孔性,因而更适于丝状真菌的生长。碱水解对阔叶木效果较好,但对于木质素含量高于26%的软木效果很差。对于低木质素含量的农作物秸秆而言,碱解法很有效,其缺点是对环境的影响大。研究中常用的碱有NaOH、KOH、Ca(OH)₂和氨水等。

MARGARETA等采用两步法对麦秆进行温和碱氧化处理,结果可使81%的木质素得到降解,处理费用较低且只产生少量的污染物^[16]。柯静等研究了碱(NaOH)对玉米秸秆的处理效果。NaOH可使玉米秸秆蓬松,降低结晶度,破坏木质素—纤维素间的键及降解木质素,效果较好^[17]。

1.2.4 氧化预处理法

氧化预处理是指利用臭氧、氧气、过氧化氢、过氧酸等多种氧化剂对原料进行处理,脱除原料中的木质素,并使原料本身发生物理和化学变化,以有利于后续纤维素的水解。目前常用的为湿氧化法。

湿氧化法是指在较高的温度和压力下,利用水和氧气,氧化降解植物纤维原料。VARGA用湿氧化法在195℃、1.2 × 10³ kPa条件下,对60 g/L的玉米秸秆预处理15 min,其中60%的半纤维素、30%的木质纤维素被溶解,90%的纤维素呈固态分离出来,纤维素酶解转化率达85%左右^[18]。

1.2.5 超临界水预处理法

超临界水是指温度和压力均高于其临界点(374.2℃, 22.1 MPa)的一些特殊性质的水。超临界水对秸秆的预处理技术利用超临界水溶剂化能力增强、电离程度增大等性质,使秸秆中纤维素迅速溶解,实现与木质素的完全分离,并利用电离的H⁺作为催化剂,使纤维素在很短时间内即可完成水解,获得低聚糖、葡萄糖等产物^[19, 20]。

现有的超临界工艺尚不能获得令人满意的可发酵糖转化率。目前国内外对超临界亚临界组合工艺已有了一定的研究^[21]。水的亚临界状态是指200~374℃和10~22 MPa。超临界亚临界组合工艺,是指首先将秸秆在超临界水中进行预处理和水解,使纤维素彻底溶解,实现与木质素完全分离,并使纤维素快速水解为低聚糖;随后,再经过亚临界条件进一步使低聚糖水解为葡萄糖,这样既利用了超临界法反应迅速、无需催化剂、无产物抑制的优点,又解决了其可发酵糖转化率低、反应条件难以控制的技术瓶颈^[22]。

赵岩等研究超临界预处理纤维素,发现当反应

温度达到380℃及以上时,纤维素可迅速溶解并进行水解,液化比例可达100%;在374~386℃范围内,反应温度对纤维素的转化率有明显作用,低聚糖和六碳糖的总产率在临界点附近出现最大值^[23]。

1.3 生物预处理法

生物预处理一般是指利用自然界中存在的参与木质素降解的微生物,特别是担子菌中的白腐菌类,有选择性地降解植物纤维原料中的木质素,实现原料各组分的分离^[24]。常用于降解木质素的微生物有白腐菌、褐腐菌、软腐菌等真菌。

SONG等利用白腐菌降解秸秆中的木质素。经过微生物预处理后,秸秆中的木质素显著降低,且木质素降解率越高,乙醇产量越高。采用固态培养技术降解木质素,乙醇产量为15.8%^[25]。

生物方法脱木质素有成本低、污染轻的优点,但目前具有专一性且有效降解木质素的高效菌株不多,在生物处理过程中一般伴随着纤维素的降解,木质素也被破坏而不能回收利用,预处理周期比较长,难以满足工业化生产的要求。

2 发酵工艺

作物秸秆的中半纤维素含量较多,但是由于半纤维素其水解产物为以木糖为主的五碳糖,还有相当量的阿拉伯糖生成(可占五碳糖的10%~20%)。木糖的存在对纤维素酶水解起抑制作用,将木糖及时转化为酒精,对于提高玉米秸秆酒精发酵的效率非常重要。

2.1 固定化细胞发酵法

固定化细胞发酵能使发酵罐内细胞浓度提高。细胞可连续使用,从而最终提高发酵液酒精浓度。常用的固定化载体有海藻酸钠、卡拉胶、多孔玻璃等。固定化细胞的新动向是混合固定细胞发酵,如酵母与纤维二糖酶一起固定化。将纤维二糖基质转化成乙醇,被看作是玉米秸秆生产乙醇的重要方法。

2.2 同步糖化发酵法(SSF法)

该方法先用纤维素酶水解纤维素,酶解后的糖液作为发酵碳源。由于酒精产量受末端产物抑制,主要受低细胞浓度以及底物基质抑制,为了克服反馈抑制作用,GAUSS等于1976年提出在同一个反应罐中进行纤维素水解(糖化)和酒精发酵的同步糖化发酵法^[26-28]。纤维素酶对纤维素的酶水解和发酵糖化过程在同一装置内连续进行,水解产物葡萄糖由菌体的不断发酵而被利用,消除了葡萄糖因基质浓度对纤维素酶的反馈抑制作用。在

工艺上采用一步发酵法,可简化设备,节约总生产时间,提高生产效率。但也存在一些抑制因素,如木糖的抑制作用,糖化和发酵温度不协调。

2.3 直接发酵法

直接发酵法是基于纤维分解细菌直接发酵纤维素生产乙醇,不需要经过酸水解或酶解前处理过程。可直接发酵的细菌有嗜热菌(40~65℃)和极端嗜热菌(65℃),研究最多的是热纤梭菌(*Clostridium thermocellum*),它是嗜热产芽孢的严格厌氧菌,革兰氏染色呈阳性,能够分解纤维素,并能使纤维二糖、葡萄糖、果糖等发酵。目前看来,它是将纤维素直接转化为乙醇的最有效菌种^[29]。

2.4 间接发酵法

将纤维素先用纤维素酶糖化,再经酵母发酵成酒精的方法,即所谓水解发酵二段(SHF)。该法可以分别使用水解和发酵各自的最适条件(50℃和30℃),但是酶水解产生的产物会反馈抑制水解反应^[30]。随着水解过程中葡萄糖浓度的不断升高,酶解反应很快就因为产物抑制作用而使反应速度降低,反应进行不完全。

2.5 非等温同步糖化发酵法(NSSF)

NSSF法是由SSF法衍生出的类似的新工艺。水解糖化最适宜的温度是50℃左右,而糖类发酵的适宜温度为35℃左右,如何使这两个过程的温度尽可能一致,是高效率生产乙醇的重要因素。NSSF法通过热交换进行能量传递,最大限度地减少了系统能量损失,使水解糖化和发酵过程保持各自的最佳温度。采用NSSF法可以大大减少纤维素酶的用量,同时乙醇的产量和产率均显著提高。

ZHANG等采用非等温同时糖化发酵法生产乙醇的工艺流程,包含一个水解塔和一个发酵罐,不含酵母细胞的流体在两者之间循环。该工艺使水解和发酵可在各自最佳的温度下进行,也可消除水解产物对酶水解的抑制作用,但显然也使工艺流程复杂化了^[31]。

3 脱水工艺

经过预处理和发酵后得到的乙醇,浓度不符合燃料乙醇的要求,应用价值不高,后续还需脱水,这也是生产燃料乙醇的关键技术之一。一般情况下,将发酵液中的乙醇制成无水乙醇所需能耗要占据整个燃料酒精生产过程的50%~80%。目前,脱水的方法主要有以下几种。

3.1 精馏法

由于乙醇与水存在着共沸点,采用普通精馏法无法得到99%以上的无水酒精。传统的较成熟精馏法如恒沸精馏或萃取精馏脱水效果较好,即往乙醇-水混合物中加入第三组分,以改变体系中乙醇和水的相对挥发度,例如以苯、环己烷等作为恒沸剂,乙二醇作为萃取剂等。这些方法处理量大,生产稳定,运行周期长,但能耗较高。

3.2 渗透汽化法

渗透汽化法是一种膜分离方法,利用膜对液体混合物中各组分溶解扩散性能的不同而实现分离。渗透汽化分离膜一侧接触液体混合物,另一侧通常抽真空,使透过物汽化后冷凝收集,或者采用惰性气体将透过物带走。ADYMKANOV研究通过高通量的PIM-1聚合物薄膜分离低脂肪醇(CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$)和水。结果表明这种聚合膜对于醇类的分离效果较好。渗透汽化法具有一次分离度高、操作简单、无污染、低能耗的特点^[32]。

3.3 变压吸附脱水法

利用吸附剂对混合物中不同组分的选择性吸附作用来制备无水酒精,具有吸附好、能耗低、使用和再生温度低、价格便宜等优点。常用的吸附剂有分子筛、活性炭、生石灰、硅胶、氧化铝等。这些吸附剂对水的吸附性很强,对酒精的吸附力很弱。

变压吸附乙醇脱水原理是基于分子筛对乙醇、水分具有不同的吸附能力和吸附容量,将乙醇蒸汽在一定条件下通过吸附床层,将酒精和水分离,然后在降低压力条件下回收乙醇,通过升温解吸除去被吸附的水分使分子筛获得再生。CARMO研究了利用沸石作为吸附剂进行变压吸附乙醇脱水。结果表明,变压吸附法对于乙醇的脱水作用效果较好,增加蒸汽流量会降低乙醇脱水效果,而提高压力会增加乙醇的脱水率^[33]。BENSON考察了热变压吸附对乙醇脱水的作用,使用3种木质纤维材料(木质纸浆、橡树木屑和红麻树心)作为吸附剂,经过脱水后乙醇体积分数为90%、95%和97%^[34]。

4 结语

以作物秸秆生产燃料乙醇成为当今世界研究的热点。研发出流程短、效率高、成本低的秸秆生产酒精新工艺至关重要。①预处理方面,超临界技术显示了独特的优势,能够克服传统技术高污染、

高催化剂消耗以及生物技术产物抑制作用强、生产效率低等问题,已成为研究的热点。②超临界技术在秸秆乙醇化领域的应用,还有待研究,如为了获得高产率的产物,超临界技术的条件的优化选择等。

[参考文献]

- [1] 刘新建,王寒枝. 生物质能源的现状和发展前景[J]. 科学对社会的影响,2008(3):5-6.
- [2] 于斌,齐鲁. 木质纤维素生产燃料乙醇的研究现状[J]. 化工进展,2006,25(3):244-249.
- [3] 陈育如,夏黎明,吴绵斌,等. 植物纤维素原料预处理技术的研究进展[J]. 化工进展,1999,18(4):24.
- [4] HACKING A J. Electron treatment of cellulose for viscose fiber[J]. Chemical Fiber International,1995,45(6):454-459.
- [5] 何源禄,贾眉,鲁淑霞,等. 电离辐射对马尾松及玉米芯稀酸水解影响的初步研究[J]. 林产化学与工业,1990,10(4):249-256.
- [6] 王许涛,周恒涛,张百良. 秸秆生产乙醇的预处理方法分析[J]. 安徽农业科学,2007,35(22):6883-6884,6886.
- [7] BALLESTEROS I, OLIVA J M, NEGRO M J. Enzymic hydrolysis of steam exploded herbaceous agricultural waste (Brassicarinata) at different particule sizes[J]. Process Biochemistry, 2002,38(2):187-192.
- [8] IGNACIO B, MA J N, JOSE M O. Ethanol Production from steam-explosion pretreated wheat straw[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology,2006,130(1-3):496-508.
- [9] 罗鹏,刘忠. 蒸汽爆破法预处理木质纤维原料的研究[J]. 林业科技,2005,30(3):53-56.
- [10] 赵律,李辉勇,李志光,等. 稀硫酸催化水解稻草秸秆半纤维素的研究[J]. 化学与生物工程,2007,24(12):35-38.
- [11] 杨小寒,黄爱玲,周美华. 玉米秸秆浓硫酸水解的初步研究[J]. 中国资源综合利用,2003(11):9-11.
- [12] 赵华,康忆隆,刘文宇,等. 利用丙酸处理玉米秸秆生产燃料酒精的研究[J]. 酿酒科技,2006(4):34-37.
- [13] CARLOS M, BJORN A, ANDERS S. Dilute sulfuric acid pretreatment of agricultural and agro-industrial residues for ethanol production [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2007,137-140(1-12):339-352.
- [14] VAZQUEZ M, OLIVA M, TELLEZ L. Hydrolysis of sorghum straw using phosphoric acid: Evaluation of furfural production [J]. Bioresource Technology,2007,98(16):3053-3060.
- [15] 马现刚,徐恒泳,李文钊. 木质纤维素生产燃料乙醇的研究进展[J]. 天然气化工,2008,33(4):60-62.
- [16] MARGARETA V S, GUID Z. A technoeconomical comparison of three processes for the production of ethanol from pine[J]. Bioresource Technology,1995,51(1):43-52.
- [17] 柯静,余洪波,徐春燕,等. 促进玉米秸秆酶解效率的化学预处理方法比较[J]. 纤维素科学与技术,2008,16(1):7-11.
- [18] ENIKO V, ANETTE S, SCHMIDT K R. Pretreatment of corn stover using wet oxidation to enhance enzymatic digestibility [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology,2003(1):104:37-50.
- [19] SASAKI M, KABYEMELA B, MALALUAN R. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water[J]. J. Supercrit. Fluids,1998,13(1):261-268.
- [20] NAKATA T, MIYAFUJI H, SAKA S. Bioethanol from cellulose with supercritical water treatment followed by enzymatic hydrolysis [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2006,130(1-3):476-485.
- [21] KATSUNOBU E, SHIRO S. Decomposition behavior of cellulose in supercritical water, subcritical water, and their combined treatments[J]. The Japan Wood Research Society,2005,51(2):148-153.
- [22] 赵岩,王洪涛,陆文静,等. 秸秆超(亚)临界水预处理与水解技术[J]. 化学进展,2007,19(11):1832-1838.
- [23] 赵岩,李冬,陆文静,等. 纤维素超临界水预处理与水解研究[J]. 化学学报,2008,66(20):2295-2297.
- [24] 赵建. 纤维质原料预处理技术[J]. 生物产业技术,2008(1):66-71.
- [25] SONG A, WU K, XIE H. Biodegradation of straw stalk and experiment of ethanol fermentation[J]. Wuhan University Journal of Natural Sciences,2007,12(2):343-348.
- [26] 张惠展. 途径工程——第三代基因工程[M]. 北京:中国轻工业出版社,1997.
- [27] 王倩. 生物质生产乙醇的研究进展[J]. 酿酒科技,2003(3):56-58.
- [28] HOMAS W J. Bioconversion of secondary fiber fines to ethanol using counter current enzymatic saccharification and Co-Fermentation [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology. 1999(77-79):435-444.
- [29] 马晓建,赵银峰,祝春进,等. 以纤维素类物质为原料发酵生产燃料乙醇的研究进展[J]. 食品与发酵工业,2004,30(11):77-81.
- [30] CHEN H Z, JIN S Y. Efect of ethanol and yeast on celuloase activity and hydrolysis of crystalline cellulose[J]. Enzyme Microbial Technol,2006,39(7):1430-1432.
- [31] ZHANG W W, LEE L L. Nonisothermal simultaneous saccharification and fermentation for direct conversion of lignocellulosic biomass to ethanol[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1998(70-72):479-492.
- [32] ADYMKANOV S V, YU P, YAMPOL S, et al. Polyakov. Per-vaporation of alcohols through highly permeable PIM-1 polymer films[J]. Polymer Science Series A,2008,50(4):444-450.
- [33] CARMO M J, GUBULIN J C. Ethanol-Water Separation in the PSA Process [J]. Adsorption,2002,8(3):235-248.
- [34] TRACY J B, CLIFFORD E G. Cellulose Based Adsorbent Materials for the Dehydration of Ethanol Using Thermal Swing Adsorption[J]. Adsorption,2005,11(1):697-701.