

复合盐析剂盐析粗醇中的乙醇、丙酮和正丁醇



傅楚涵*, 刘璐

广东省食品药品职业技术学校实训中心, 广东广州 510663

摘要: 本论文介绍了生物丁醇发酵液经醪塔处理后粗醇中的乙醇、丙酮和正丁醇的盐析技术。针对生物丁醇发酵液中总溶剂浓度低, 回收困难且能耗大等问题, 本论文分别研究了不饱和复合盐, 盐析温度, 盐析剂与粗醇的体积比对生物丁醇体系除水的影响。根据有机相中水的含量这个指标, 从多种复合盐中选出最有利于生物丁醇除水的盐析剂, 研制了由水、复合盐类组成的复合盐析萃取剂。研究结果表明, 不饱和盐对正丁醇-丙酮-乙醇-水体系萃取效果不佳。用由复合盐类、水复合萃取剂萃取正丁醇-丙酮-乙醇-水体系, 能增大正丁醇、丙酮和乙醇的质量分数, 达到分离提浓正丁醇、丙酮和乙醇的目的。一级逆流萃取后有机相中正丁醇质量分数就由 26% 提高到 64% 以上, 丙酮质量分数由 10% 升高到 21% 以上, 乙醇质量分数由 4% 上升到 9% 以上。复合盐析剂能达到高效除水的目的。

关键词: 生物丁醇; 盐析; 粗醇; 分离

DOI: [10.57237/j.cse.2023.01.002](https://doi.org/10.57237/j.cse.2023.01.002)

Composite Salting-out Agent for the Salting-out of Ethanol, Acetone and n-butanol in the Crude Alcohol

Chuhan Fu*, Lu Liu

Training Center, Guangdong Food and Drug Vocational Technical School, Guangzhou 510663, China

Abstract: This paper introduces the salting-out technology of ethanol, acetone and n-butanol in the crude alcohol after the bio-butanol fermentation liquid is processed by the mash tower. Aiming at the problems of low total solvent concentration, difficult recovery and high energy consumption for the bio-butanol fermentation broth separation, this paper studied the effects of unsaturated composite salts, salting-out temperature, and the volume ratio of salting-out agent to crude alcohol on the water removal of bio-butanol system. According to the index of water content in the organic phase, the most beneficial salting-out agent for water removal was selected from various composite salts. A salting-out extractant composed of water and composite salts was developed. The results showed that the extraction effect of unsaturated salt was not good for n-butanol-acetone-ethanol-water system. The n-butanol-acetone-ethanol-water system is extracted with a composite salt and water extractant, which can increase the mass fraction of n-butanol, acetone and ethanol, and achieve the purpose of separating and concentrating n-butanol, acetone and ethanol. After the primary countercurrent extraction, the mass fraction of n-butanol in the organic phase increased from 26% to over 64%, the mass fraction of acetone increased from 10% to over 21%, and the mass fraction of ethanol increased from 4% to over 9%. The composite salting-out agent can achieve the purpose of efficient water removal.

Keywords: Biobutanol; Salting-out; Crude Alcohol; Separation

*通信作者: 傅楚涵, 815526370@qq.com

收稿日期: 2023-05-29; 接受日期: 2023-06-20; 在线出版日期: 2023-06-21

<http://www.chemscieng.com>

1 引言

正丁醇最早由法国人 Wirtz 于 1852 年从发酵过程制酒精所得的杂醇油中发现[1]。1913 年, 英国斯特兰奇—格拉哈姆公司首先以玉米为原料经发酵过程生产丙酮, 正丁醇则作为主要副产物。以后, 由于正丁醇需求量增加, 发酵法工厂改以生产正丁醇为主, 丙酮、乙醇作为副产物。

丁醇是一种无色液体, 有强烈的甜醇气味。它可被用作油脂、蜡、虫胶的溶剂, 还可用于制造液压油的树脂、树脂和清漆。在美国, 它也是一种被允许的人造香料, 用于黄油、奶油、水果、朗姆酒、威士忌、冰淇淋和冰、糖果、烘焙食品和甜酒中。丁醇的最大用途是作为工业中间体, 特别是用于制造乙酸丁酯(本身是一种人造香料和工业溶剂)。

丙酮(2-丙酮或二甲基酮)是一种化学式为 $(CH_3)_2CO$ 的有机化合物。它是最简单最小的酮。它是一种无色、易挥发、易燃的液体, 具有特有的刺鼻气味。丙酮可与水混溶, 是工业、家庭和实验室中重要的有机溶剂。2010 年全球生产了约 670 万吨甲基丙烯酸甲酯, 主要用作溶剂和生产甲基丙烯酸甲酯和双酚 A, 这两种物质是广泛使用的塑料前体。

工业上生产丙酮和正丁醇的方法主要有合成法和发酵法[2]。合成法主要以石油为原料, 而发酵法是以粮食和蜜糖为原料。发酵法生产工艺的优点是原料来源广、可再生, 且绿色环保。随着石油资源的日益减少, 发酵法生产丙酮、正丁醇越来越得到人们的重视[3]。但发酵法的主要缺点是目标产物浓度低, 含水量大, 且容易形成共沸物, 从而导致能耗很大[4]。

由于生物丁醇分子的低极性, 可以被树脂吸附(IRC-50、XAD-2、XAD-4、XAD-7、XAD-8、XAD-16、XD-41、H-511 和 KA-1) [5]。尽管它们吸附速度快、吸附容量高、成本低、易于解吸和再生, 但选择性偏低。渗透汽化成为生物丁醇回收的高频词, 因为 ABE 是挥发性液体[6]。应用于渗透汽化的膜材料包括有机膜、无机膜和杂化膜。但渗透汽化还需要处理膜选择性渗透、高成本和膜污染等问题。气提是利用氮气或自身发酵气体(H_2 和 CO_2) 解决发酵罐丁醇抑制的有效方法。 N_2 可以提高葡萄糖的转化率和 ABE 的产量和产率, 而不会对发酵产生负面影响, 因此气提具有巨大的生物丁醇回收潜力。尽管如此, 传统的蒸馏工艺在工业应用中仍然起着主导作用[7]。

作为一种特殊的液液萃取体系, 研究人员开发了

盐析法从水溶液中提取 ABE [8–10]。将无机盐添加到 ABE 发酵液或者粗醇当中, ABE 分子就会从水溶液中分离出来并形成一个新的有机相。与传统盐析萃取过程或者溶剂萃取过程不同, 盐析过程排除了额外的有机物添加, 从而避免了能源密集型萃取剂回收[11–16]。盐析效率取决于盐的种类和溶质。

本论文在以往的研究基础上[17–21], 探讨复合盐类对正丁醇-丙酮-乙醇-水四元体系的影响, 研制了由水与复合盐组成的萃取剂, 进一步研究复合盐萃取剂对正丁醇-丙酮-乙醇-水四元体系的分离效果的影响, 为发酵法生产正丁醇和丙酮提供一种节能的分离方法。

2 实验部分

2.1 原料与试剂

实验中用到的实验试剂如表 1 所示。

醪塔处理生物丁醇发酵液后得到的粗醇根据各组分在粗醇中所占的比例由分析纯级别的正丁醇、乙醇、丙酮和去离子水配制而成, 其中乙醇的质量分数为 4%, 丙酮的质量分数为 10%, 正丁醇的质量分数为 26%, 其余绝大部分为水。

表 1 实验试剂

Table 1 Experimental reagents

试剂名称	生产商
正丁醇 (AR)	上海凌峰化学试剂有限公司
丙酮 (AR)	广州化学试剂厂
乙醇 (AR)	广东光华科技股份有限公司
碳酸钾 (AR)	上海凌峰化学试剂有限公司
氯化钠	广东光华科技股份有限公司
碳酸钠	广东光华科技股份有限公司
亚硝酸钠	广东光华科技股份有限公司
氯化钾	广东光华科技股份有限公司
硫酸铵	广东光华科技股份有限公司
磷酸钾 ($K_3PO_4 \cdot 3H_2O$) (AR)	广州化学试剂厂
氢氧化钾 (AR)	广东光华科技股份有限公司
硝酸 (GR)	广州化学试剂厂
硝酸铯 (AR)	Aladdin Chemistry Co., Ltd
去离子水 (电导率 $< 1.5 \times 10^{-4} S \cdot m^{-1}$)	实验室高纯水系统

2.2 实验方法

25℃ 下, 配制含 4% 乙醇、10% 丙酮、26% 正丁醇

和 60% 水的丁醇混合液。取 10 mL 置于 25 mL 比色管中，然后加入一定量的固体盐（单一盐或者复合盐），将其振荡 60 min。萃取后静置一段时间，直至两相澄清，分出水相和有机相，通过气相色谱法分析有机相组成。经过校正后，由面积归一法得到物料中各组分的质量分数。取一定量复合盐类，配成一定温度饱和溶液，研究萃取比对萃取效果的影响。

2.3 分析方法

有机相中的乙醇，丙酮和正丁醇含量通过气相色谱进行分析。

色谱操作条件

填充柱：长 2 m，内径 3 mm，填充物 Propark-Q80~100 目；

汽化室温度：180℃；

检测室温度：180℃；

柱温：采用程序升温，120℃保温 5min,然后以 40℃/min 的速度加热到 160℃，保温 15min；

载气：H₂；

流速：30 mL min⁻¹；

柱前压：0.4 Mpa；

桥流：60 mA；

3 结果与讨论

3.1 复合盐析剂挑选

加入氯化钠，碳酸钠，亚硝酸钠，氯化钾等盐后，有机相中的水分含量由 60% 下降到 11%~14%，效果不太理想，如表 2 所示。究其原因，一方面主要是因为盐析剂本身溶解度比较低，另一缘由是加入的盐浓度比较低。因为，加入高浓度的高溶解度盐析剂有利于乙醇、丙酮、丁醇除水。例如，加入 18g 碳酸钾和 4g 碳酸钠，有机相水含量能下降到 4.41%。但是加入的盐析剂浓度太低，也不利于有机物除水。例如，加入 4g 碳酸钾和 4g 碳酸钠时水含量能达到 14%。因此，加入高溶解度的饱和磷酸钾和饱和碳酸钾是一个不错的选择。

表 2 复合盐析剂挑选

Table 2 Screening of the composite salting-out agent

加入盐含量	有机相(ω/%)			
	水	乙醇	丙酮	正丁醇
4g 氯化钠+4g 碳酸钠	13.54	8.04	20.08	58.35
4g 碳酸钾+4g 氯化钠	12.14	7.82	20.42	59.62
4g 碳酸钾+4g 碳酸钠	13.97	8.26	21.62	56.15
6g 亚硝酸钠+4g 碳酸钠	12.50	7.61	19.22	60.67
6g 氯化钾+4g 碳酸钠	11.57	8.06	21.43	58.94
12g 硫酸铵+4g 氯化钠	12.96	7.89	21.25	57.89
18g 碳酸钾+4g 碳酸钠	4.41	9.47	23.96	62.15
饱和磷酸钾+饱和碳酸钾	4.65	9.63	23.26	62.46

3.2 复合盐析剂浓度对正丁醇-丙酮-乙醇-水体系有机相的影响

将足量的磷酸钾和碳酸钾加到一定量的粗醇中，逐渐升高温度，但始终保持两种盐在体系中是过饱和的，考察升高温度后复合盐的萃取效果，如表 3 所示。

表 3 复合盐浓度对分离效果的影响

Table 3 Effect of composite salts concentration on separation efficiency

盐类	T (℃)	有机相(ω/%)			
		水	乙醇	丙酮	正丁醇
碳酸钾磷酸钾复合盐	20*	4.64	9.48	23.39	62.49
	30*	3.82	9.62	23.60	62.96
	40*	3.15	9.71	22.74	64.41
	50*	2.89	9.70	22.86	64.55
	60*	2.53	9.78	22.87	64.82

*始终保持磷酸钾和碳酸钾两者都过饱和

随着温度的升高,有机相中水的含量不断降低,最低可达到 2.52%,效果是非常好的,有机物纯度进一步提高,显然升高温度有利于萃取,但是升高温度不能大大超过丙酮沸点。

3.3 盐浓度的确定

复合盐由碳酸钾和磷酸钾组成,为此要确定各自的含量。控制实验温度为 60℃,配置磷酸钾和碳酸钾的过饱和溶液,后在 10000 转/分钟的离心机离心,得澄清饱和盐溶液。它们的含量通过离子色谱法和原子吸收光谱法测定。

混合盐中磷酸钾的浓度通过离子色谱抑制电导法测定。离子色谱淋洗液:取 0.1428 g 碳酸氢钠和 0.1908 g 碳酸钠置于 1 L 容量瓶中,用去离子水定容,使其成为浓度为 1.7mmol/L 碳酸氢钠(NaHCO_3)和 1.8mmol/L 碳酸钠(Na_2CO_3)的混合液,然后过 0.45 μm 无机膜,超声 10 min 后备用。

取 0.2540 g $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 样品置于 1L 容量瓶中以去离子水定容,使其成为标准溶液。分别移取 0、2.5、5.0、12.5、25、50 mL 磷酸钾标准溶液于 50 mL 容量瓶中,加去离子水定容,摇匀,使其浓度分别为: 0、10.1、20.2、50.6、101.2、202.4 mg/L。然后配制 60℃ 下磷酸钾及其二者混合物的饱和溶液,经离心后取样经过类似上述步骤的处理。

上述标准溶液和未知溶液通过离子色谱抑制电导法进行测定 PO_4^{3-} 对应的峰面积,发现磷酸钾浓度在 0-202.4 mg/L 的范围内,测定的线性关系较好,如图 1 所示。以磷酸根离子的峰面积 ($\mu\text{S}/\text{cm} \cdot \text{sec}$) 对浓度(g/L)进行线性回归,磷酸钾的线性方程为: $Y=2289X$, $R^2=0.9994$ 。

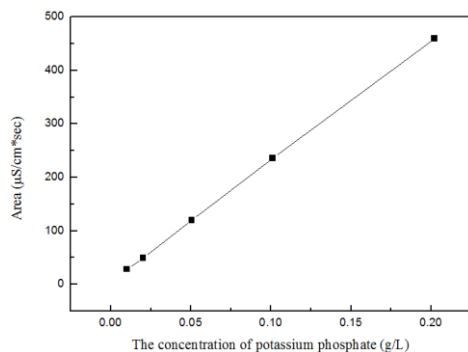


图 1 磷酸钾浓度和峰面积的关系

Figure 1 Relationship between the area and the concentration of potassium phosphate

通过测定未知溶液的磷酸根对应的峰面积,即可求出对应溶液磷酸钾的浓度,从而确定饱和复合盐中磷酸钾的浓度。

碳酸钾和磷酸钾含量及其总含量通过原子吸收光谱法测定。原子吸收光谱采用火焰原子化法,波长选择为次灵敏线 404.55 nm,狭缝宽 0.5 nm,灯电流 10 mA。

将一定量的氯化钾置于 105 \pm 2℃ 的烘箱中烘干至恒重,然后取其中 0.7626 g 样品置于 1L 容量瓶中以去离子水定容,配成浓度为 0.7626g/L 氯化钾标准溶液。用优级纯的硝酸配制 50%的硝酸水溶液,用分析纯的硝酸铯配制 10g/L 的硝酸铯水溶液。

分别移取 0、1.0、2.0、5.0、10.0、25.0 mL 氯化钾标准溶液于 50 mL 容量瓶中,各加入 50%硝酸溶液 1.0 mL, 10g/L 的硝酸铯溶液 3.0 mL,用去离子水定容至刻度,摇匀,然后测定上述各溶液的吸光度。经转换为碳酸钾和磷酸钾的浓度后,绘制碳酸钾和磷酸钾的标准曲线。60℃ 下碳酸钾、磷酸钾及其二者混合物的饱和溶液,经离心后取样经过类似上述步骤的处理,测定各溶液的吸光度。

通过对标准溶液进行测定, KCl 的浓度在 0-381 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内,测定的线性关系较好。经变换后可得碳酸钾的线性方程和磷酸钾的线性方程,如图 2-5 所示。

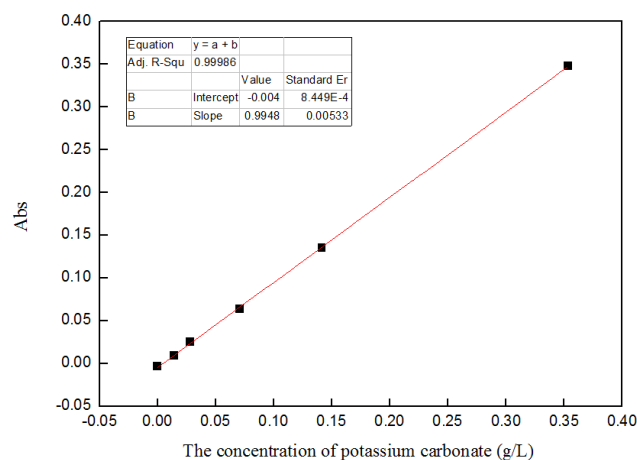


图 2 在 404.51 nm 处碳酸钾浓度与吸光度的关系

Figure 2 Relationship between the adsorbance and the concentration of potassium carbonate at 404.51 nm

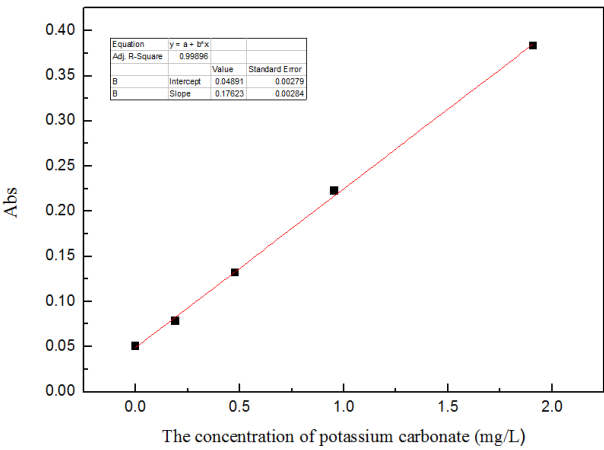


图 3 在 776.50 nm 处碳酸钾浓度与吸光度的关系

Figure 3 Relationship between the adsorbance and the concentration of potassium carbonate at 776.50 nm

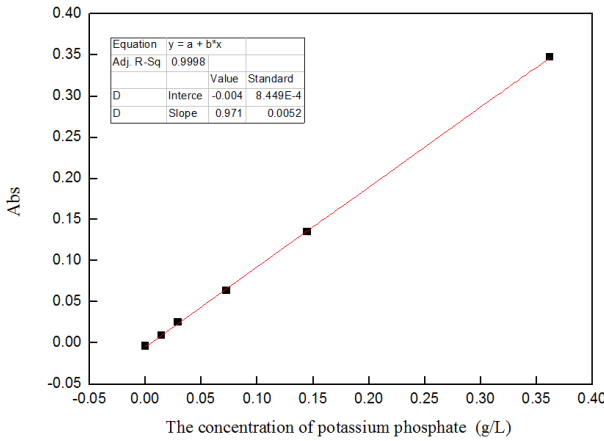


图 4 在 404.51 nm 处磷酸钾浓度和吸光度之间的关系

Figure 4 Relationship between the adsorbance and the concentration of tripotassium phosphate at 404.51 nm

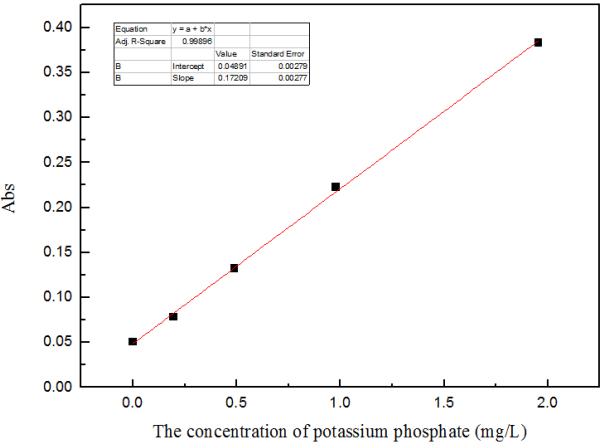


图 5 在 776.50 nm 处磷酸钾浓度和吸光度之间的关系

Figure 5 Relationship between the adsorbance and the concentration of tripotassium phosphate at 776.50 nm

通过离子色谱法即可求得磷酸钾的含量，然后通过磷酸钾对应于 AAS 的标准曲线即可求得磷酸钾的吸光度，根据吸光度的加和性，用混合物的总吸光度减去磷酸钾的吸光度即可得到碳酸钾的吸光度，用碳酸钾标准曲线即可求得碳酸钾浓度，从而知道复合盐总的浓度，以及确定两者的比例。

表 4 60℃下饱和 K₂CO₃、K₃PO₄ 以及复合盐的浓度和比例

Table 4 The concentration and ratio of saturated K₂CO₃、K₃PO₄ and their mixture at 60℃

盐类	K ₂ CO ₃	K ₃ PO ₄	K ₂ CO ₃ +K ₃ PO ₄
浓度/%	56.0	62.9	63.94
磷酸钾与碳酸钾比例	0:1	1:0	2.34:1

从表 4 可以看出，用单盐盐析时，60℃下饱和碳酸钾的含量为 58.5%，饱和磷酸钾的含量为 62.9%；用复合盐盐析时，复合盐含量为 63.94%，K₃PO₄: K₂CO₃ 质量比为 2.34:1。

3.4 萃取比对正丁醇/丙酮/乙醇回收率的影响

控制实验温度为 60℃，配置磷酸钾和碳酸钾的过饱和溶液，后在 10000 转/分钟的离心机离心，得澄清饱和盐溶液，取一定体积萃取剂和一定体积被萃物（60℃）混合，研究萃取比（萃取剂和被萃物的体积比）对萃取分离效果的影响。

实验研究了萃取比（萃取剂/被萃物）对萃取后有机相中各组分的影响，实验温度为 60℃，一级萃取后结果如表 5。

表 5 萃取比对分离效果的影响

Table 5 Effect of extraction ratio on the separation efficiency

盐类	萃取比 (V/V)	有机相(ω/%)			
		水	乙醇	丙酮	正丁醇
碳酸钾磷酸钾复合盐	0.5/1	9.82	8.78	21.88	59.52
	1/1	7.17	9.10	22.06	61.66
	1.5/1	6.52	9.14	21.88	62.47
	2/1	5.87	9.25	21.55	63.33
	2.5/1	5.35	9.24	21.04	64.37
	3/1	5.00	9.27	20.85	64.88
	3.5/1	4.71	9.43	20.92	64.95

随着萃取比的增加，有机相中的水分含量从 9.82% 降到 4.70%，高萃取比能使水的含量达到更低[22-24]，有机物浓度更高，但是高萃取比时，工程应用流量相差太大，混合会出现问题；同时高萃取比时，随着萃

取比增大, 水含量降低程度缓慢, 为此, 选择萃取比为 3/1, 以便于工程应用。这时有有机相水的含量为 5.0%, 也便于工程计算。

4 结论

不饱和盐对正丁醇-丙酮-乙醇-水体系萃取效果不佳。随着温度的升高, 饱和复合盐能强化 ABE 的盐析效应, 有机相中水的含量不断降低, 最低可达到 2.52%。用由复合盐类、水复合萃取剂萃取正丁醇-丙酮-乙醇-水体系, 能增大正丁醇、丙酮和乙醇的质量分数, 达到分离提浓正丁醇、丙酮和乙醇的目的。一级逆流萃取后有机相中正丁醇质量分数就由 26% 提高到 64% 以上, 丙酮质量分数由 10% 升高到 21% 以上, 乙醇质量分数由 4% 上升到 9% 以上。选择萃取比为 3/1, 有机相水的含量为 5.0%。复合盐中单盐含量可由离子色谱和原子吸收光谱进行定量。

参考文献

- [1] XIE S, YI C, QIU X. Salting-out effect of potassium pyrophosphate (K₄P₂O₇) on the separation of biobutanol from an aqueous solution [J/OL]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2016, 91(6): 1860-1867. <https://doi.org/10.1002/jctb.4779>.
- [2] DÜRRE P. Biobutanol: An attractive biofuel[M/OL]//*Biotechnology Journal*. 2007: 1525-1534. <https://doi.org/10.1002/biot.200700168>.
- [3] XIE S, LI Z, ZHANG W. Techno-Economic Analysis of Upgrading Corn Stover-Based Acetone, n-Butanol, and Ethanol to Higher Ketones and Alcohols: Fuels or Fine Chemicals? [J/OL]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2023, 11(8): 3474-3485 [2023-06-12]. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.2c07103>.
- [4] GARCÍA V, PÄKKILÄ J, OJAMO H, etc. Challenges in biobutanol production: How to improve the efficiency?[M/OL]//*Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011: 964-980. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.008>.
- [5] LIN X, WU J, JIN X, etc. Selective separation of biobutanol from acetone-butanol-ethanol fermentation broth by means of sorption methodology based on a novel macroporous resin [J/OL]. *Biotechnology Progress*, 2012. <https://doi.org/10.1002/btpr.1553>.
- [6] SHIN C, CHELSEA CHEN X, PRAUSNITZ J M, etc. Effect of block copolymer morphology controlled by casting-solvent quality on pervaporation of butanol/water mixtures [J/OL]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 523: 588-595. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.054>.
- [7] QURESHI N, BLASCHEK H P. Recovery of butanol from fermentation broth by gas stripping [J/OL]. *Renewable Energy*, 2001, 22(4): 557-564. [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(00\)00108-7](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(00)00108-7).
- [8] XIE S, SONG W, YI C, etc. Salting-out extraction systems of ethanol and water induced by high-solubility inorganic electrolytes [J/OL]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 56: 145-150. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.006>.
- [9] XIE S, SONG W, FU C, etc. Separation of acetone: From a water miscible system to an efficient aqueous two-phase system[J/OL]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 192(September 2017): 55-61. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586617325947>.
- [10] FU C, LI Z, SONG W, etc. A new process for separating biofuel based on the salt + 1-butanol + water system [J/OL]. *Fuel*, 2020, 278: 118402. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236120313983?via%3Dihub>.
- [11] FU C, LI Z, SUN Z, etc. A review of salting-out effect and sugaring-out effect: Driving forces for novel liquid-liquid extraction of biofuels and biochemicals [J/OL]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2020, 15: 854-871. <https://doi.org/10.1007/s11705-020-1980-3>.
- [12] FU C, LI Z, ZHANG Y, etc. Assessment of extraction options for a next-generation biofuel: Recovery of bio-isobutanol from aqueous solutions[J/OL]. *Engineering in Life Sciences*, 2021, 21(10): 653-665 [2022-01-10]. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/elsc.202000090>.
- [13] XIE S, ZHANG Y, ZHOU Y, etc. Salting-out of bio-based 2,3-butanediol from aqueous solutions [J/OL]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2017, 92(1): 122-132. <https://doi.org/10.1002/jctb.4999>.
- [14] FU C, XIE S. Salts and 1-propanol induced aqueous two-phase systems: phase separation and application [J/OL]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2019, 94(7): 2372-2381. <https://doi.org/10.1002/jctb.6036>.
- [15] FU C, SONG W, YI C, etc. Creating efficient novel aqueous two-phase systems: Salting-out effect and high solubility of salt [J/OL]. *Fluid Phase Equilibria*, 2019, 490: 77-85. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.03.002>.

- [16] XIE S, QIU X, JI W, etc. Salting-out of 1,3-propanediol from aqueous solutions by inorganic electrolytes [J/OL]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2016, 91(11): 2793-2801. <https://doi.org/10.1002/JCTB.4886>.
- [17] XIE S, YI C, QIU X. Energy-saving recovery of acetone, butanol, and ethanol from a prefractionator by the salting-out method [J/OL]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2013, 58(11): 3297-3303. <https://doi.org/10.1021/je400740z>.
- [18] XIE S, QIU X, YI C. Salting-out effect of tripotassium phosphate on the liquid-liquid equilibria of the (water+acetone+1-butanol+ethanol) system and the salting-out recovery [J/OL]. *Fluid Phase Equilibria*, 2015, 386: 7-12. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.11.013>.
- [19] XIE S, JI W, ZHANG Y, etc. Biobutanol recovery from model solutions/fermentation broth using tripotassium phosphate [J/OL]. *Biochemical Engineering Journal*, 2016, 115: 85-92. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.08.010>.
- [20] XIE S, ZHANG Y, YI C, etc. Biobutanol recovery from model solutions using potassium pyrophosphate [J/OL]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2017, 92(6): 1229-1235. <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.5113>.
- [21] YI C, XIE S, QIU X. Salting-out effect of dipotassium hydrogen phosphate on the recovery of acetone, butanol, and ethanol from a prefractionator [J/OL]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2014, 59(5): 1507-1514. <https://doi.org/10.1021/je401060m>.
- [22] XIE S, LI Z, ZHU G. Salting-out Effect on the Separation and Purification of Acetic Esters: Salting-out Agents, Theory, and Applications [J/OL]. <https://doi.org/10.1080/15422119.2022.2159837>, 2022[2023-06-12]. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15422119.2022.2159837>.
- [23] XIE S, YI C, QIU X. Salting-out of acetone, 1-butanol, and ethanol from dilute aqueous solutions [M/OL]//*AIChE Journal*. 2015: 3470-3478. <https://doi.org/10.1002/aic.14872>.
- [24] XIE S, QIU X, YI C. Separation of a Biofuel: Recovery of Biobutanol by Salting-Out and Distillation [J/OL]. *Chemical Engineering and Technology*, 2015, 38(12): 2181-2188. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500140>.