

ZSM-5/NaY 型复合分子筛膜的制备及其渗透汽化性能研究

陈思龙^{1,2}, 周志辉^{1,2*}, 吴红丹^{1,2}, 杜奕锦^{1,2}, 刘宏瑞^{1,2}

(1. 武汉科技大学, 湖北 武汉 430081;

2. 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要:采用水热合成法在 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{H}_2\text{O})$ 为 25:1:22:600 的合成液体系中合成高性能的 ZSM-5/NaY 型复合分子筛膜, 考察了陈化时间、合成液中水的摩尔分数、合成时间以及合成温度对膜的渗透汽化分离性能的影响, 同时, 考察了 ZSM-5/NaY 型复合分子筛膜的稳定性。利用 SEM 和 XRD 对膜的形态结构进行表征。结果表明, 在合成液陈化 18 h 后, 在 105℃ 下晶化 6 h, 可成功制备出连续致密的 ZSM-5/NaY 型复合分子筛膜; 在 75℃ 下分离 90% 的异丙醇/水体系, 渗透侧水质量分数可以达到 99.15% 以上, 渗透通量保持在 2.12 kg/(m²·h) 以上, 并且具有良好的重复性。

关键词:复合膜; 渗透汽化; 重复性

中图分类号: TQ051.893

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)07-0187-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.07.040

Preparation of ZSM-5/NaY composite molecular sieve membrane and its pervaporation performance

CHEN Si-long^{1,2}, ZHOU Zhi-hui^{1,2*}, WU Hong-dan^{1,2}, DU Yi-jin^{1,2}, LIU Hong-ru^{1,2}

(1. Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Hubei Provincial Key Laboratory of Efficient Utilization and Block Making of Metallurgical Mineral Resources, Wuhan 430081, China)

Abstract: High performance ZSM-5/NaY composite molecular sieve membrane is synthesized through hydrothermal synthesis method in a synthesis solution system with a molar ratio of $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ being 25:1:22:600. The effects of aging time, molar fraction of water in synthesis solution, synthesis time and synthesis temperature on the pervaporation separation performance of the membrane are discussed, and the stability of the synthesized membrane is investigated. Morphological structure of the membrane is characterized by SEM and XRD methods. The experimental results show that a continuous dense ZSM-5/NaY composite molecular sieve membrane can be successfully prepared through 6 h of crystallization at 105℃ after the synthesis solution has been aged for 18 h. As the synthesized membrane is used to separate 90wt% isopropanol/water system at 75℃, the water content at the permeate side can exceed 99.15 wt%, and the permeate flux remains above 2.12 kg·m⁻²·h⁻¹. The experiments have good repeatability.

Key words: composite membrane; pervaporation; repeatability

在过去的几十年中, 渗透汽化和蒸汽渗透的微孔无机膜, 特别是用于水-有机混合物脱水的微孔无机膜已被广泛研究, 许多类型的膜如沸石膜^[1-6]、碳分子筛^[7-9]和非晶硅膜^[10-11]已成功合成并报道。与聚合物膜相比, 由于其具有较高的热稳定性、化学稳定性及优异的分选性能, 因此无机膜的渗透蒸发和蒸气渗透已经在化学工业中获得认可。

ZSM-5 沸石属于 MFI 型的中孔(孔径 0.55 nm 左右)沸石。这类沸石具有特殊的孔结构, 孔径小且均匀, 具有很高的热稳定性、耐酸性以及优良的择形催化性能。其孔径介于水和大多数有机物之间, 因此连续致密的 ZSM-5 分子筛膜对于水/有机物混

合溶液的分离是一种很好的选择。但 ZSM-5 分子筛膜不仅合成周期长, 并且在载体上的不连续生长导致其难以大规模地生产应用。NaY 型分子筛拥有八面沸石骨架结构的三维孔道结构, 因此经常作为一种固体酸材料在催化裂化及异构化等领域广泛应用^[12-13]。由于 NaY 型分子筛具有均一的孔道结构、高的热稳定性以及化学稳定性的特点。对于 NaY 型分子筛来说, 立方体的结构使其在载体上具有很好的互生性, 因此采用互生性好的 NaY 型分子筛来修饰有缺陷的 ZSM-5 分子筛膜层。通过修饰后, ZSM-5 分子筛膜层的缺陷被 NaY 型分子筛膜层所覆盖, 从而得到致密、连续的复合分子筛膜。

收稿日期: 2019-09-27; 修回日期: 2020-05-08

作者简介: 陈思龙(1995-), 男, 硕士研究生, 主要从事膜分离研究, chen950950@163.com; 周志辉(1980-), 男, 博士, 副教授, 主要从事吸附材料、膜技术方面的研究, 通讯联系人, 13871294049@139.com。

笔者以一次晶化的 ZSM-5 分子筛膜为底膜, 采用 NaY 型分子筛对 ZSM-5 分子筛膜层进行修饰。研究了 NaY 型分子筛膜层的陈化时间、合成温度、合成时间等条件对合成的 ZSM-5/NaY 型复合分子筛膜渗透汽化分离性能的影响, 考察了合成的复合分子筛膜的重复性。并利用 SEM 和 XRD 对膜的形成结构进行表征。

1 实验试剂与设备

1.1 试剂

氢氧化钠, 分析纯(质量分数 $\geq 99\%$), 天津市凯通化学试剂有限公司生产; 铝酸钠, 分析纯(质量分数 $\geq 98\%$), 天津光复精细化工研究所生产; 硅溶胶, 工业品 [$w(\text{SiO}_2) = 30.0\%$, $w(\text{Na}_2\text{O}) = 0.045\%$, 密度为 $1.15 \sim 1.17 \text{ g/mL}$], 青岛海洋化工分厂生产; 异丙醇, 分析纯(质量分数 $\geq 99.5\%$), 天津市天力化学试剂有限公司生产; ZSM-5 沸石膜, 实验室自制。

1.2 仪器与设备

D/max-2400 型 X-射线衍射仪, 日本 Rigaku 公司生产; VEGA3 型扫描电子显微镜, 捷克 TESCAN 公司生产; GC9790 型气相色谱仪, 浙江福立分析仪器有限公司生产。101 型电热鼓风干燥箱, 北京市永光明医疗仪器厂生产; KQ-500E 型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司生产; Sartorius BS10S 型分析天平, 北京赛多利斯科学仪器有限公司生产; JJ-1 型精密增力电动搅拌器, 常州普天仪器制造有限公司生产; 79-1 磁力加热搅拌器, 常州普天仪器制造有限公司生产; 渗透汽化装置, 实验室自制。

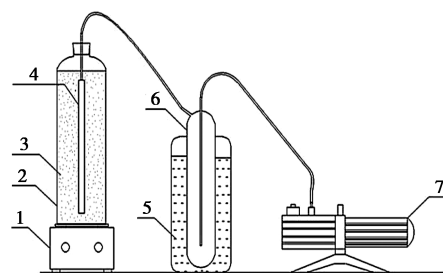
2 实验方法

2.1 ZSM-5/NaY 型复合分子筛膜的制备

将偏铝酸钠和氢氧化钠溶于去离子水中, 用磁力搅拌器搅拌至澄清, 随后向澄清溶液中滴加工业硅溶胶(质量分数为 30% 水溶液), NaY 型分子筛合成液的摩尔比为 $25\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 22\text{Na}_2\text{O} : 600\text{H}_2\text{O}$ 。合成液在室温下剧烈搅拌一段时间后在 30°C 下静置老化。将负载有 ZSM-5 分子筛膜层的载体管两端密封放入聚四氟乙烯内衬反应釜中, 加入合成液, 在 105°C 下进行水热合成。合成结束后, 取出 ZSM-5/NaY 型复合分子筛膜, 用去离子水反复洗涤至中性后置于室温下干燥备用。

2.2 渗透汽化性能测试及表征

将制备好的 ZSM-5/NaY 型复合分子筛膜在 75°C 下分离质量分数为 90% 的异丙醇/水体系, 通过渗透侧含水率以及计算的渗透通量来评价膜的渗透汽化性能。沸石膜进行渗透汽化测试的实验装置如图 1 所示。将沸石膜管两端用 O 形橡胶垫圈密封, 一端将其封闭, 另一端连接真空泵, 然后将膜管置于待分离的溶液中。用橡胶管连接装置各个部分并将配制好的一定浓度的原料液装入容器后, 加热至设定的温度, 打开真空泵对膜管进行渗透汽化脱水测试。在理想状态下, 在压力差的作用下水以气态的形式从膜的外表面渗透到膜内表面, 在渗透侧用液氮将水蒸汽液化成液态或固态水装入冷阱中, 通过称取冷阱的质量差得到渗透液的质量, 以便求得膜的渗透通量。最后收集冷阱中渗透液, 利用气相色谱仪分析原料液和渗透液中的各组分含量。



1—电动搅拌器; 2—原料瓶; 3—原料混合液; 4—膜;
5—液氮; 6—冷阱; 7—真空泵

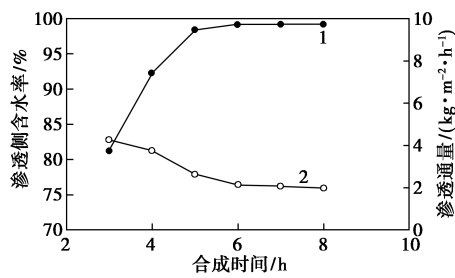
图 1 渗透汽化脱水装置

渗透通量是指在单位时间内单位膜面积上的渗透组分透过量, 利用日本 Rigaku 公司生产的 D/max-2400 型 X-射线衍射仪对合成的复合膜进行 XRD 表征; 利用捷克 TESCAN 公司生产的 VEGA3 型扫描电子显微镜对复合膜的表面进行分析; 利用浙江福立分析仪器有限公司生产的 GC9790 型气相色谱仪测定分离后各组分含量。

3 结果与讨论

3.1 合成时间对复合膜性能的影响

以 $25\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 22\text{Na}_2\text{O} : 600\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比配置 NaY 型分子筛膜层合成液, 制备 ZSM-5/NaY 型复合膜。在合成液陈化时间为 12 h、合成温度为 105°C 的条件下, 不同合成时间下制备的 ZSM-5/NaY 型复合分子筛膜对 90% 异丙醇/水混合溶液的渗透汽化性能的影响如图 2 所示。



1—渗透侧含水率;2—渗透通量

图2 不同合成时间复合膜的渗透汽化性能

从图2中可以看到,随着NaY型分子筛膜层合成时间的增加,复合膜的渗透侧含水率是先增加,然后趋于平稳。

NaY型分子筛合成液不同合成时间下制备的复合膜表面SEM图如图3所示。

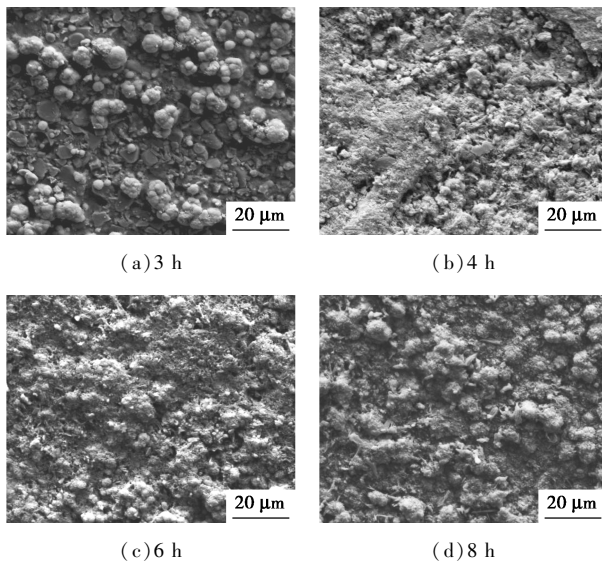


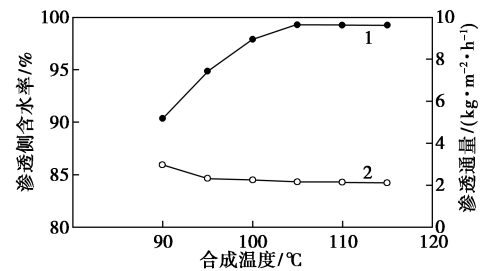
图3 NaY型分子筛合成液不同合成时间下制备的复合膜表面SEM图

从图3中可以看到,当合成时间为3h时,由于合成时间过短,ZSM-5分子筛膜上层的NaY型分子筛产量不高,只有极少部分形成了NaY型分子筛膜,膜层不连续且厚度不足以很好地修饰ZSM-5分子筛膜层,因此分离效果很差。随着合成时间的延长,NaY型分子筛层交互生长且膜层厚度增加,NaY型分子筛膜层表面逐渐变得致密连续,当合成时间延长到6h时,就可以得到无缺陷的复合分子筛膜。继续增加合成时间,NaY型分子筛膜层会继续生长,在已经平整的膜层表面上进行堆积,造成膜层的不平整,并且会增加膜层厚度。使得渗透传质阻力大幅增加,过膜压差均分给更厚的膜层导致传质推动力降低。因此会降低复合膜的渗透通量。所以,

当NaY型分子筛层的合成时间为6h时,复合膜渗透汽化性能最好,渗透侧水质量分数达到99.245%,渗透通量达到2.14 kg/(m²·h)。

3.2 合成温度对复合膜性能的影响

为了探究合成温度对复合膜渗透汽化性能的影响,保持合成液的摩尔比不变,合成时间为6h,考察不同合成温度下制备的ZSM-5/NaY型复合分子筛膜在75℃对质量分数为90%异丙醇/水混合溶液的渗透汽化性能,结果如图4所示。



1—渗透侧含水率;2—渗透通量

图4 不同合成温度复合膜的渗透汽化性能

从图4中可以看到,随着合成温度的升高,复合膜对异丙醇/水的渗透侧含水率相应升高,最后趋于平稳。

不同合成温度下制备的复合膜表面SEM图如图5所示。

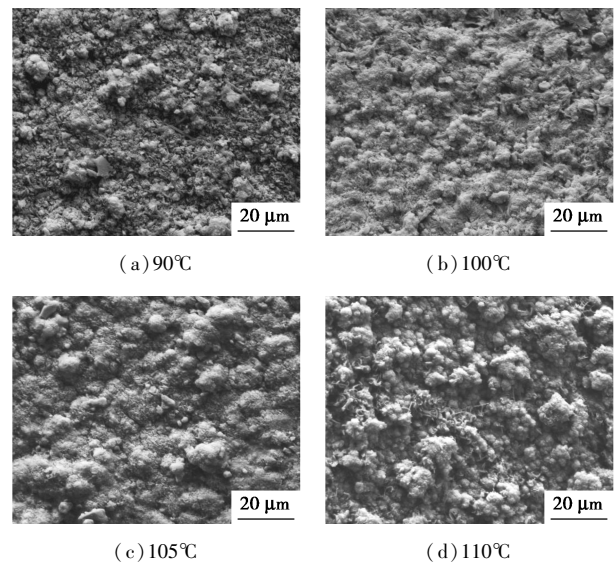


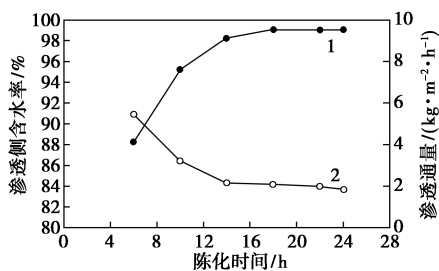
图5 不同合成温度下制备的复合膜表面SEM图

从图5中可以看到,当合成温度为90℃时,形成的NaY型分子筛膜层较薄,并且存在不连续的缺陷;随着温度的升高,NaY型分子筛膜得以继续生长,膜层表面开始变得连续致密,当合成温度为105℃时,渗透侧水含率从90.356%提高到了

99.253%, 渗透通量从 $2.98 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降低到了 $2.17 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。而当合成温度升高到 115°C 时复合膜的渗透汽化性能并无明显变化, 但渗透通量有一定的下降。当 NaY 型分子筛膜层合成温度为 100°C 时, 复合膜渗透汽化性能最好。因此选择 ZSM-5/NaY 型复合分子筛膜的最优合成温度为 105°C 。

3.3 陈化时间对复合膜性能的影响

为了探究陈化时间对复合膜的渗透汽化性能的影响, 合成液的摩尔比仍为 $25\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 22\text{Na}_2\text{O} : 600\text{H}_2\text{O}$, 在合成温度为 105°C 、合成时间为 6 h 的条件下, 考察不同陈化时间下制备的 ZSM-5/NaY 型复合分子筛膜在 75°C 对 90% 异丙醇/水混合溶液的渗透汽化性能的影响, 结果如图 6 所示。



1—渗透侧含水率; 2—渗透通量

图 6 不同陈化时间复合膜的渗透汽化性能

由图 6 中可以看出, 随着陈化时间的增加, 复合膜的渗透侧含水率先增加后趋于平稳。

不同陈化时间下制备的复合膜表面 SEM 图如图 7 所示。

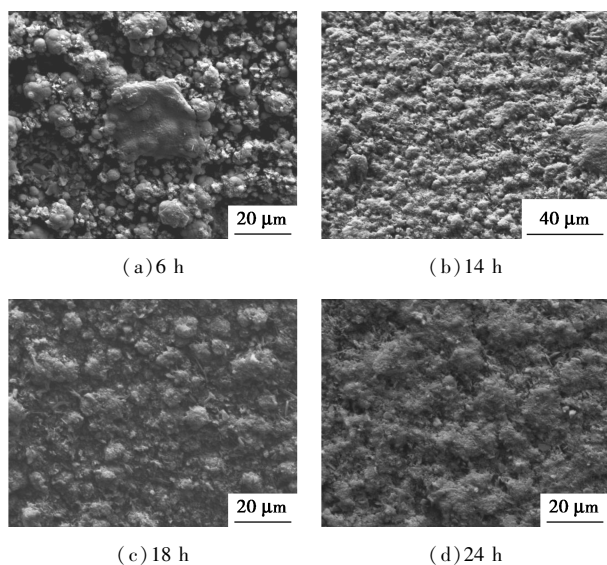


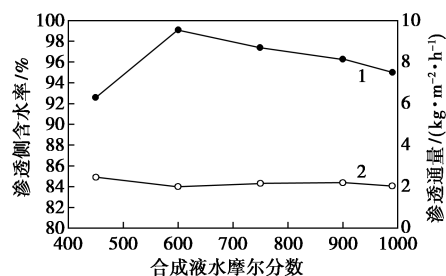
图 7 不同陈化时间下制备的复合膜表面 SEM 图

从 7 图中可以发现, 当陈化时间为 6 h 时, 只有

极少数地方形成了 NaY 型分子筛膜, 这是因为陈化时间过短, 合成液中晶核数量过少, 结晶速度较慢, 不足以形成足够的 NaY 型分子筛膜对 ZSM-5 分子筛膜层进行修饰, 并且会有一些无定型物质覆盖在膜层表面, 影响膜的渗透汽化性能。随着陈化时间的增加, 合成液中的晶核数量增多, 可以形成足够的 NaY 型分子筛膜对 ZSM-5 分子筛膜层进行修饰, 从而得到连续致密的膜层。而当陈化时间过长时, 合成液中会产生大量的晶核, 这会让部分 NaY 型分子筛的晶化过程直接在溶液中进行, 使 NaY 型分子筛膜在 ZSM-5 分子筛膜上堆积生长, 增加膜层的厚度, 复合膜的渗透通量降低。因此在合成液陈化 18 h 时渗透汽化性能最好, 渗透侧水含量达到 99.058%, 渗透通量为 $2.09 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

3.4 合成液中水摩尔分数对复合膜性能的影响

NaY 型分子筛膜层合成液摩尔比为 $25\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 22\text{Na}_2\text{O} : 600\text{H}_2\text{O}$, 在合成温度为 105°C 、合成时间为 6 h、陈化时间为 18 h 的条件下, 考察不同水摩尔分数下制备的 ZSM-5/NaY 型复合分子筛膜在 75°C 对质量分数为 90% 异丙醇/水混合溶液的渗透汽化性能的影响, 结果如图 8 所示。



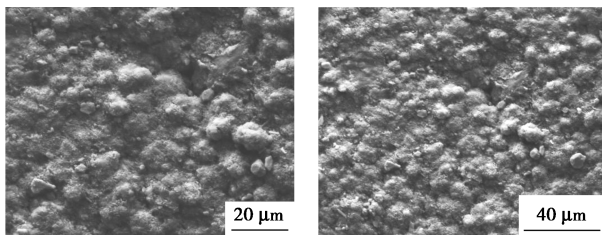
1—渗透侧含水率; 2—渗透通量

图 8 不同水摩尔分数合成的复合膜渗透汽化性能

从图 8 中可以发现, 水摩尔分数对复合膜的渗透汽化性能影响十分明显, 当去离子水的摩尔分数为 600 时, 复合膜的渗透汽化性能最好, 随着去离子水的摩尔分数的继续增大时, 复合膜的渗透汽化性能则持续下降。

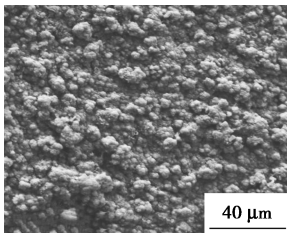
不同水摩尔分数下合成的复合膜表面的 SEM 图如图 9 所示。

从图 9 中可以发现, 当去离子水摩尔分数为 600 时, 可以得到连续致密的复合膜。这是因为在分子筛合成过程中, 去离子水具有传质的作用, 水作为一种媒介, 硅铝凝胶溶解后, 通过水转移到分子筛表面, 使分子筛晶体得以生长^[14]。因此, 合成液中水摩尔分数的变化会对 NaY 型分子筛的晶化产生



(a) 摩尔分数为 450

(b) 摩尔分数为 600



(c) 摩尔分数为 990

图9 不同水摩尔分数下合成的复合膜表面的SEM图

影响。据文献报道,合成液中水摩尔分数对 NaY 型分子筛的结晶度有较大影响,随着水摩尔分数的增加,结晶度先增大后减小,当合成液中水的摩尔分数较小时,合成体系的碱度过大导致 NaY 型分子筛转晶为 P 型分子筛。随着含水摩尔分数的增加,合成液浓度变小,溶液中的硅、铝浓度较低,因此凝胶和晶核之间的距离较长,硅、铝小片段可以以最有优势的方式进入分子筛骨架而生长出结晶度较高的分子筛晶体。然而,当水摩尔分数过高时,NaY 型分子筛晶体的粒径会增大,从而降低对 ZSM-5 分子筛膜的修饰。因此,当添加 NaY 型分子筛膜合成液去离子水的摩尔分数为 600 时,复合膜渗透汽化性能最佳,渗透侧水质量分数为 99.025%,渗透通量为 $1.99 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

3.5 ZSM-5/NaY 型复合分子筛膜的重复性

以 $25\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 22\text{Na}_2\text{O} : 600\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比作为 NaY 型分子筛膜合成液,在合成液陈化时间为 18 h、合成温度为 105°C 、合成时间为 6 h 时,合成的 NaY 型分子筛对 ZSM-5 分子筛膜层进行修饰,相同条件下合成了 6 根膜管,编号分别为 M1 ~ M6,对 75°C 下 90% 的异丙醇/水混合溶液进行渗透汽化性能测试,结果如图 10 所示。从图 10 中可以看到,NaY 型分子筛的衍射峰均为相应特征衍射峰。因此合成的 NaY 型分子筛均为纯相。合成的复合分子筛膜渗透汽化性能如表 1 所示。从表 1 中可以看到,渗透侧水含率均在 99.15% 以上,渗透通量保持在 $2.12 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上,具有良好的重复性。

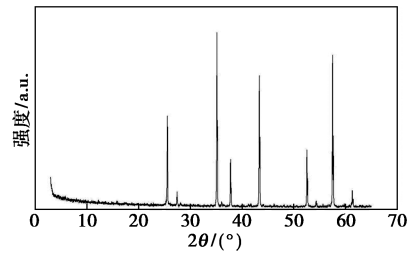


图10 复合膜的XRD图

表1 ZSM-5/NaY 型复合分子筛膜渗透汽化性能

编号	渗透侧水含率/%	渗透通量/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$
M1	99.189	2.12
M2	99.150	2.18
M3	99.215	2.24
M4	99.199	2.15
M5	99.224	2.19
M6	99.248	2.21

4 结论

(1) 以 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O})$ 为 $25 : 1 : 22 : 600$ 作为 NaY 型分子筛膜合成液,当合成液陈化时间为 18 h、合成温度为 105°C 、合成时间为 6 h 时,合成了交互生长良好、连续致密的 ZSM-5/NaY 型复合分子筛膜。在 75°C 下分离质量分数为 90% 的异丙醇/水体系,渗透侧水含率达到 99.15%,渗透通量为 $2.12 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

(2) 通过最优条件合成 6 根膜管,渗透侧水含率均在 99.15% 以上,渗透通量保持在 $2.12 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上,具有良好的重复性。

参考文献

- [1] Kita H, Horii K, Ohtoshi Y, et al. Synthesis of zeolite NaA membrane for pervaporation of water/organic liquid mixtures[J]. J Mater Sci Lett, 1995, 14(3): 206-208.
- [2] Kondo M, Komori M, Kita H, et al. Tubular-type pervaporation module with zeolite NaA membrane[J]. J Membr Sci, 1997, 133: 133-141.
- [3] Morigami Y, Kondo M, Abe J, et al. The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane[J]. Sep Purif Technol, 2001, 25: 251-260.
- [4] Sato K, Sugimoto K, Nakane T. Preparation of higher flux NaA zeolite membrane on asymmetric porous support and permeation behavior at higher temperatures up to 145°C in vapor permeation[J]. J Membr Sci, 2008, 307(2): 181-195.

(下转第 196 页)

度增大,一定程度上强化了二元溶液的分离效果,且对工业上的低温余热进行了利用,经实验证明是一种有效的乙二醇水溶液分离手段。后续研究将通过优化毛细芯的孔径结构以及材质等方式,进一步提升浓缩效率。

参考文献

- [1] 丁国荣.国内外乙二醇市场分析及预测[J].乙醛醋酸化工, 2017,(5):17-21.
- [2] 庞纪峰,郑明远,姜宇,等.乙二醇生产和精制技术研究进展[J].化工进展,2013,32(9):2006-2014.
- [3] 赵克品.乙二醇浓缩脱水与精制系统操作条件的优化[J].计算机与应用化学,2014,31(6):751-754.
- [4] Chapman P D, Oliveira T, Livingston A G, *et al.* Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 318(1/2):5-37.
- [5] Qiao Z, Wu Y, Li X, *et al.* Molecular simulation on the separation of water/ethanol azeotropic mixture by poly(vinyl alcohol) membrane[J]. Fluid Phase Equilibria, 2011, 302(1/2):14-20.
- [6] Lin L, Wang G, Qu H, *et al.* Pervaporation performance of crosslinked polyethylene glycol membranes for deep desulfurization of FCC gasoline[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 280(1/2):651-658.
- [7] Founad E A, Feng X. Use of pervaporation to separate butanol from dilute aqueous solutions; Effects of operating conditions and concentration polarization[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 323(2):428-435.
- [8] Peivasti M, Madandar A, Mohammadi. Effect of operating conditions on pervaporation of methanol/methyl tert-butyl ether mixtures[J]. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 2008, 47(7):1069-1074.
- [9] Du J R, Chakma A, Feng X. Dehydration of ethylene glycol by pervaporation using poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate)/ polysulfone composite membranes[J]. Separation & Purification Technology, 2008, 64(1):63-70.
- [10] Rosenfeld J H, North M T. Porous media heat exchangers for cooling of high-power optical components[J]. Optical Engineering, 1995, 34(2):335-341.
- [11] Yeh G C, Shah M S, Yeh B V. Vapor-liquid equilibrium of nonelectrolyte solutions in small capillaries. I. Experimental determination of equilibrium composition[J]. Langmuir, 1986, 2(1):90-96.
- [12] Abu Al-Rub F A, Datta R. Isothermal vapor-liquid equilibrium of ethanol-water mixture + acetone mixtures inside capillary porous plates[J]. separation Science and Technology, 2000, 35(14):2203-2225.
- [13] 胡运通,艾波,许保云,等.活性填料对乙酸乙酯-乙醇共沸物气液平衡的影响[J].化学工程,2019,47(6):32-36,41.
- [14] 章先涛,江浩庆,阚伟民,等.毛细力驱动海水淡化[J].中国科学:技术科学,2015,45(6):654-660.
- [15] Wu H, Xu H, Cao J. Experimental study on the concentration of ethylene glycol aqueous solution by metal powder sintered porous capillary wicks[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2018, 91:77-83.
- [16] 丰存礼.国内乙二醇生产工艺技术情况与市场分析[J].化工进展,2013,32(5):1200-1204.
- [17] Al-Rub F A A. Prediction of vapor-liquid equilibrium inside capillary porous plates[J]. Chemical Engineering & Technology, 2002, 25(12):1171-1175.
- [18] Nik O G, Moheb A, Mohammadi T. Separation of ethylene glycol/water mixtures using NaA zeolite membranes[J]. Chemical Engineering & Technology, 2006, 29(11):1340-1346. ■
- (上接第 191 页)
- [5] Sano T, Yanagishita H, Kiyozumi Y, *et al.* Separation of ethanol/water mixture by silicalite membrane on pervaporation[J]. J Membr Sci, 1994, 95(3):221-228.
- [6] Dong Y R, Nakao M, Nishiyama N, *et al.* Gas permeation and pervaporation of water/alcohols through the microporous carbon membranes prepared from resorcinol/formaldehyde/quaternary ammonium compounds[J]. Sep Purif Technol, 2010, 73(1):2-7.
- [7] Tanaka S, Yasuda T, Katayama Y, *et al.* Pervaporation dehydration performance of microporous carbon membranes prepared from resorcinol/formaldehyde polymer[J]. Fuel & Energy Abstracts, 2011, 379(1-2):52-59.
- [8] Yoshimune M, Mizoguchi K, Haraya K. Alcohol dehydration by pervaporation using a carbon hollow fiber membrane derived from sulfonated poly(phenylene oxide)[J]. J Membr Sci, 2013, 425-426 (Complete):149-155.
- [9] Kitao S, Asaeda M. Separation of organic acid/water mixtures by thin porous silica membranes[J]. J Chem Eng Jpn, 1990, 23(3):367-370.
- [10] Veen H M, Delft Y C, Engelen W R, *et al.* Dewatering of organics by pervaporation with silica membranes[J]. Sep Purif Technol, 2001, 22(1-3):361-366.
- [11] Lakhya J, Paivi M. Shape selectivity and acidity effects in glycerol acetylation with acetic anhydride: Selective synthesis of triacetin over Y-zeolite and sulfonated mesoporous carbons[J]. Journal of Catalysis, 2015, 329:237-247.
- [12] Laleh E, Su C. The role of external acidity of meso-microporous zeolites in determining selectivity for acid-catalyzed reactions of benzyl alcohol[J]. Journal of Catalysis, 2016, 335:165-174.
- [13] 胡林彦,谢素娟,王清遐,等.无导向剂直接水热合成小粒径的 NaY 分子筛[J].催化学报,2007,28(9):761-765. ■