

T 型沸石膜的制备及其脱盐性能研究

付文敬, 鲁金明*, 杨建华
(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:以 2 μm 和 600 nm 的 T 型沸石为晶种, 采用二次生长法制备 T 型沸石膜, 利用 XRD 和 SEM 对 T 型沸石膜的晶相结构、膜层形貌进行表征, 并在 348 K 下将其用于渗透蒸发分离 35 g/L 氯化钠溶液。结果表明, 在 423 K 下晶化反应 4 h, T 型沸石晶体交互生长形成致密的 T 型沸石膜, 膜层厚度约 4 μm , 渗透蒸发脱盐测试渗透通量可以稳定在 7.5 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 离子截留率大于 99.9%; 制备的 T 型沸石膜渗透蒸发脱盐性能优异, 有重要的海水脱盐工业应用价值。

关键词: T 型沸石膜; 渗透蒸发; 脱盐; 稳定性; 二次生长法

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)03-0133-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.027

Preparation of zeolite-T membrane and study on its desalination property

FU Wen-jing, LU Jin-ming*, YANG Jian-hua

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Zeolite-T membrane is prepared through a secondary growth method with different sizes (2 μm and 600 nm) of zeolite-T as crystal seed. The crystal phase structure and surface morphology of the fabricated zeolite-T membrane are characterized by XRD and SEM. The zeolite-T membrane is used to separate 35 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl solution through pervaporation at 348 K. It is found that the dense membranes with an approximate thickness of 4 μm is formed through interactive growth of zeolite-T crystals at 423 K in 4 h. As these membranes are further applied to explore pervaporation desalination of 35 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl solution at 348 K, the water flux can remain stable at 7.5 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and the rejection rate of ions can exceed 99.9%. It is demonstrated that the fabricated membrane has excellent performance in pervaporation and desalination, with high industrial application value in desalination of sea water.

Key words: zeolite T membrane; pervaporation; desalination; stability; secondary growth method

随着全球人口快速增长, 淡水资源需求量不断增加, 预计到 2025 年全球将有 35 亿人生活在水资源匮乏地区, 淡水资源短缺将严重影响社会发展^[1-2]。海水脱盐是获取淡水资源的有效方法之一, 可解决淡水资源短缺问题。多级闪蒸、低温多效蒸馏和膜分离技术是海水脱盐的常用方法, 其中膜分离技术具有设备简单、操作方便、能耗低等优点, 是一种发展迅速的海水脱盐方法^[3-5]。目前, 反渗透膜分离技术广泛用于海水脱盐过程且技术发展最为成熟, 约占整个海水脱盐市场的 60%, 然而反渗透技术处理高浓度盐溶液时, 打破分离能耗与渗透通量之间的制约仍是重大挑战^[6]。尽管用于海水脱盐的渗透蒸发膜分离技术发展不成熟, 但是该技术环境友好、工艺有效可行、易于工业耦合放大, 且具有离子截留率高、能耗低等优势, 有望成为反渗透技术的替代或补充。近年来, 渗透蒸发技术成为许多研究者关注的焦点, 但迫切需要开发高性能膜材料来满足海水脱盐市场的商业需求^[7]。

沸石膜具有均匀的孔径、可调的表面性质及良好的机械、化学和热稳定性, 是一种良好的渗透蒸发膜材料, 已有很多文献报道将 LTA 型、SOD 型及 MFI 型沸石膜材料用于渗透蒸发海水脱盐^[8-10]。低骨架硅铝比的 LTA 和 SOD 沸石膜具有高度亲水性, 用于渗透蒸发海水淡化时, 离子截留率和渗透通量都比较高, 但水热稳定性测试表明, 低硅铝比沸石膜骨架铝容易脱离, 导致膜分离性能下降^[11]; MFI 沸石膜骨架硅铝较高, 相比于低硅铝比沸石膜水热稳定性更好, 但在渗透蒸发脱盐过程中渗透通量比较低^[9]。

T 型沸石膜骨架硅铝比为 3~4, 适中的硅铝比使其兼具较高的亲水性和水热稳定性, 并且 T 型沸石的孔道尺寸为 0.36 nm \times 0.51 nm, 能有效筛分水分子和海水中的盐离子, 因此 T 型沸石膜具有潜在的海水脱盐工业应用前景^[12]。目前, T 型沸石膜多用于研究 T 型沸石膜的有机溶剂脱水性能或气体分离性能^[13-14], 仅有臧毅华等^[15]研究了 T 型沸石

收稿日期: 2021-03-25; 修回日期: 2022-01-07

基金项目: 国家自然科学基金(21776032)

作者简介: 付文敬(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为无机沸石膜的制备与应用, fwjdut@163.com; 鲁金明(1972-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为膜分离与吸附分离, 通讯联系人, ljinming@dlut.edu.cn。

膜的脱盐性能,他们采用二次生长法制备 T 型沸石膜,在 363 K 下分离 3.5% 的氯化钠溶液,经过 196 h 水热稳定性实验后,渗透通量稳定在 $4.9 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右,离子截留率在 99% 左右,尽管制备的 T 型沸石膜相比低硅铝比沸石膜水热稳定性有所改善,但是膜层厚度约为 $10 \mu\text{m}$,大大增加渗透蒸发过程的传质阻力,进而需要更大的传质驱动力(提高操作温度)来提高渗透通量,不利于 T 型沸石膜的工业化应用,因此需要开发高分离性能的 T 型沸石膜用于渗透蒸发海水脱盐。

针对这个问题,笔者以大孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管为载体,采用二次生长法制备 T 型沸石膜。以制备的 T 型沸石膜为基础,考察了原料温度和原料浓度对 T 型沸石膜渗透蒸发脱盐性能的影响,并探究 T 型沸石膜的分离稳定性。

1 实验部分

1.1 实验材料

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体管(外径为 12 mm、内径为 8 mm、管长为 800 mm、孔隙率为 30%~40%),广东揭西利顺科技有限公司生产;氢氧化钠(NaOH,质量分数为 96.0%)、氢氧化钾(KOH,质量分数为 85.0%)、四甲基氢氧化铵(TMAOH,质量分数为 25.0%),国药集团化学试剂有限公司生产;铝酸钠(NaAlO_2 ,以 Al_2O_3 计质量分数为 41.0%)、硅溶胶 AS-40(SiO_2 ,质量分数为 40.0%,LUDOX)、氯化钠(NaCl,99.5%),天津市科密欧化学试剂有限公司生产;去离子水,实验室自制。

1.2 载体预处理

先用 1 500 目和 3 000 目砂纸打磨 800 mm 长的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体管至表面光滑,再将载体管截至 50 mm;之后将载体管超声清洗 30 min(KQ3200DB 型超声波清洗仪,昆山市超声波仪器有限公司生产)除去附着在载体孔道中的颗粒和污染物;最后将清洗后的载体管置于马弗炉中(SX-4-10 型马弗炉,天津市泰斯特仪器有限公司生产),以 1 K/min 的升/降温速率在 823 K 下煅烧 6 h。

1.3 T 型沸石的制备

通过添加模板剂四甲基氢氧化铵来制备 T 型沸石晶种,以 LUDOX AS-40 为硅源、 NaAlO_2 为铝源、NaOH 和 KOH 为碱源、TMAOH 为模板剂配制合成液,合成液摩尔比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{K}_2\text{O}):n(\text{TMAOH}):n(\text{H}_2\text{O})=18.2:1:4.2:1.5:x:211.7$,其中 x 为 1.82 或 0.82。合成液

配制过程中,先将 NaOH、KOH、 NaAlO_2 和 TMAOH 溶于去离子水并置于 298 K 恒温水浴锅(DF-101S 型恒温磁力搅拌器,予华仪器有限责任公司生产)中搅拌溶解,待溶液澄清后再逐滴加入硅溶胶,经 24 h 陈化后将合成液倒入反应釜并在 373 K 下晶化 48 h,晶化结束后离心收集产物(TGL-16S 型高速离心机,上海卢湘离心机仪器有限公司生产)并洗涤至中性,最后将产物置于马弗炉中以 1 K/min 的升/降温速率,在 823 K 下煅烧 6 h。

1.4 T 型沸石膜的制备

1.4.1 T 型沸石晶种层的制备

在载体表面涂覆平整连续的晶种层是制备高分离性能沸石膜的关键,采用两步变温热浸渍法在大孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体外表面涂覆 T 型沸石晶种层,大孔载体为 1.2 节预处理后的载体,晶种源采用 1.3 节制备的不同尺寸的 T 型沸石,具体过程如下:首先配制不同浓度的 T 型沸石晶种液,将尺寸约 $2 \mu\text{m}$ 的 T 型沸石配成质量分数为 2% 的大晶种液,将尺寸约为 600 nm 的 T 型沸石配成质量分数为 0.5% 的小晶种液,配制完成后将晶种液超声分散均匀备用;另外将预处理后的载体管两端密封后置于 393 K 恒温干燥箱中加热 4 h,迅速浸入大晶种液中,浸渍约 20 s 后缓慢匀速取出,将其置于 303 K 恒温干燥箱中干燥 12 h,再将干燥后的载体管置于 423 K 恒温干燥箱中固化 4 h,最后用脱脂棉擦除载体管外表面多余的 T 型沸石晶种;采用类似的步骤涂覆小晶种层,将大晶种修饰后的载体管两端密封后置于 353 K 恒温干燥箱中加热 4 h,迅速浸入小晶种液中,浸渍约 20 s 后缓慢匀速取出,然后将其置于 303 K 恒温干燥箱中干燥 12 h,最后将干燥后的载体管置于 373 K 恒温干燥箱中固化 4 h,即得到表面涂覆 T 型沸石晶种的载体管。

1.4.2 二次生长法制备 T 型沸石膜

以 LUDOX AS-40 为硅源、 NaAlO_2 为铝源、NaOH 和 KOH 为碱源、NaF 和 KF 为氟源配制 T 型沸石膜合成液,合成液摩尔比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{K}_2\text{O}):n(\text{NaF}):n(\text{KF}):n(\text{H}_2\text{O})=1:0.05:0.27:0.09:0.03:0.01:35$ 。配制过程如下:用去离子水将 NaOH、KOH 和 NaAlO_2 溶解,置于 298 K 恒温水浴锅中搅拌,记为 A 溶液;用去离子水将 NaF 和 KF 溶解并置于超声仪中超声,记为 B 溶液;待溶液 A 和 B 均澄清后将溶液 B 和硅溶胶依次逐滴加入到溶液 A 中,滴加完毕后置于 298 K 恒温水浴锅中陈化 24 h,即得到合成液;将 1.4.1 节表面

涂覆 T 型沸石晶种的载体管两端密封,连同合成液置于反应釜中于 423 K 恒温干燥箱中晶化 4 h,晶化完成后取出放在去离子水中浸泡洗涤至中性,最后置于 323 K 恒温干燥箱中干燥,即得到 T 型沸石膜。

1.5 表征方法

利用钨灯丝扫描电镜 (QUANTA 450 型,美国 FEI 公司生产,电压为 230 V,电流为 8 A,射频为 50/60 Hz) 观测 T 型沸石及 T 型沸石膜的尺寸形貌;利用 X-射线衍射仪 X-ray Diffraction (D/max-2400 型,日本理学电机株式会社生产,功率为 12 kW,精度为 0.01, Cu 靶,波长 $\lambda_{\text{Cu}} = 0.1541 \text{ nm}$) 测试 T 型沸石及 T 型沸石膜的晶相;利用渗透蒸发装置测试 T 型沸石膜的渗透蒸发性能;利用电导率测试仪 (SX713-02 型,上海三信仪表厂生产) 测试原料和产物的电导率。

T 型沸石膜的渗透蒸发性能通过渗透通量 F 和离子截留率 R 来评价,渗透通量 F 和离子截留率 R 的计算式分别为:

$$F = M / (\Delta t \times A) \quad (1)$$

$$R = [(S_f - S_p) / S_f] \times 100\% \quad (2)$$

式中: M 为渗透侧产物质量, kg; Δt 为渗透蒸发测试时间, h; A 为有效分离膜面积, m^2 ; S_f, S_p 分别为原料和产物的电导率, mS。

2 结果与讨论

2.1 T 型沸石的制备与表征

T 型沸石合成液中模板剂添加量对 T 型沸石的尺寸有显著影响,在不同模板剂摩尔分数下制备的 T 型沸石 XRD 与 SEM 测试结果分别如图 1、图 2 所示。

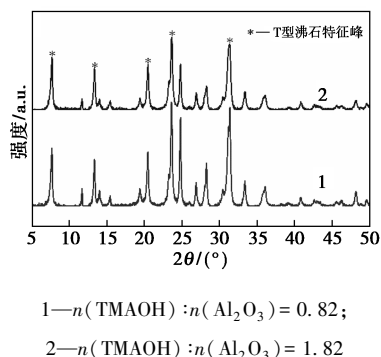


图 1 不同模板剂摩尔分数下制备的 T 型沸石 XRD 图

由图 1 中可以看出,在 7.7° 、 13.3° 、 20.5° 、 23.7° 、 31.4° 等处均出现 T 型沸石的特征衍射峰,说明在模板剂的结构导向作用下合成了 T 型沸石,从 2 组衍

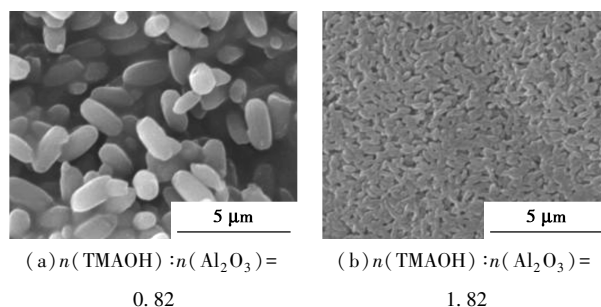


图 2 不同模板剂摩尔分数下制备的 T 型沸石 SEM 图

射峰的峰强度可以判断 T 型沸石的尺寸随模板剂添加量增大而减小。从图 2 也证实了这一结论,由图 2 中可以看出,当 $n(\text{TMAOH}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.82$ 时,制备的 T 型沸石尺寸约 $2 \mu\text{m}$,可用于修饰载体管表面的大孔缺陷;当 $n(\text{TMAOH}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.82$ 时,制备的 T 型沸石尺寸约 600 nm ,可用于制备平整连续的 T 型沸石晶种层。

2.2 T 型沸石晶种层的制备与表征

以大孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管为载体,采用两步变温热浸渍法在载体管表面涂覆 T 型沸石晶种制备 T 型沸石膜,晶种尺寸与载体孔道尺寸匹配是有必要的,涂覆 T 型沸石不仅要修饰载体管表面大孔缺陷,形成平整连续的 T 型沸石晶种层,还要避免过多的 T 型沸石晶种浸入载体孔道,进而在晶化成膜时堵塞孔道,影响 T 型沸石膜的分离性能。

预处理和涂覆晶种层后的载体管 SEM 图如图 3 所示。

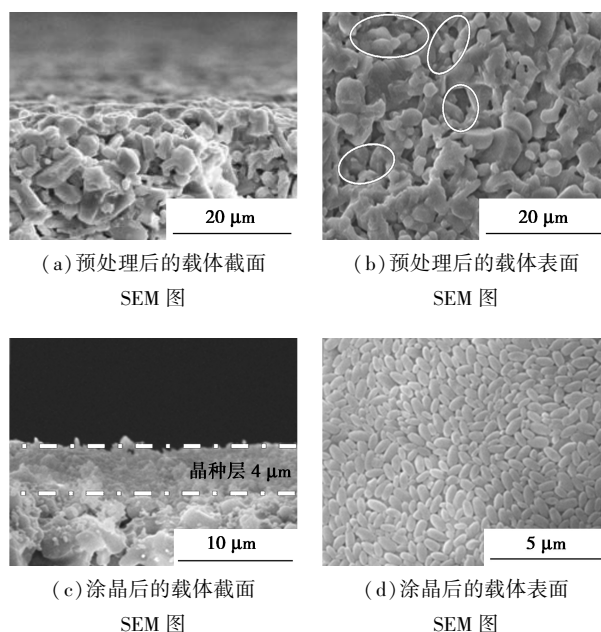
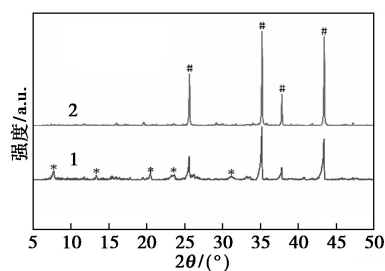


图 3 预处理和涂晶后的载体 SEM 图

从图 3(a)中可以看出,预处理后的载体管表面平整,可有效降低制备 T 型沸石膜时膜层出现裂纹的可能性;从图 3(b)中可以看出,载体管表面存在尺寸在 10 μm 内的大孔缺陷,因此选择尺寸约为 2 μm 的 T 型沸石作为大晶种填充修饰大孔载体,从而阻碍二次涂覆尺寸约 600 nm 的小晶种时晶种浸入载体孔道。从图 3(c)和图 3(d)中可以看出,经两步变温热浸渍涂晶后,载体管表面晶种层平整连续,厚度约 4 μm ,这种高质量的晶种层可以为二次生长法制备高性能 T 型沸石膜提供成核位点^[16]。观察图 3(c)中的载体截面可以看出,大晶种填充修饰载体表面大孔能有效阻碍小晶种浸入载体孔道。

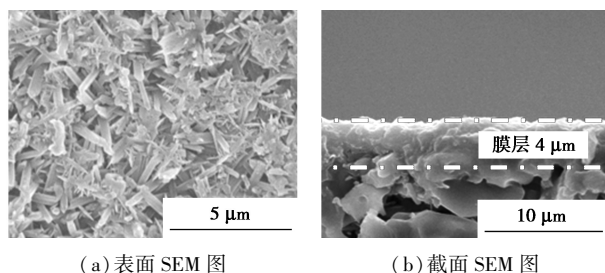
2.3 T 型沸石膜的制备与表征

采用二次生长法在 423 K 下晶化 4 h 制备 T 型沸石膜, T 型沸石膜 XRD 图与 SEM 图分别如图 4、图 5 所示。



1—T 型沸石膜; 2—载体管

图 4 T 型沸石膜 XRD 图



(a) 表面 SEM 图

(b) 截面 SEM 图

图 5 T 型沸石膜的 SEM 图

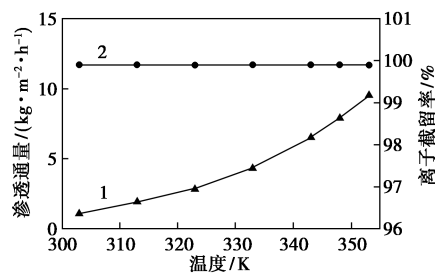
从图 4 可以看出,在 7.7、13.3、20.5、23.7、31.4°等处均出现 T 型沸石的特征衍射峰,说明合成了 T 型沸石膜。从图 5(a)中可以看出,载体表面涂覆的晶种交互生长形成 T 型沸石膜。从图 5(b)中可以看出,测得膜层厚度约 4 μm 且膜层连续、致密、平整,载体孔道未被堵塞。利用制备的 T 型沸石膜在 348 K 下渗透蒸发分离 35 g/L 的氯化钠溶液,渗透通量为 7.9 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,离子截留率大于 99.9%,高离子截留率也证明了制备的 T 型沸石膜的致密性,较高的渗透通量归因于 T 型沸石膜膜层

较薄以及载体孔道未被堵塞^[17]。

2.4 操作条件对 T 型沸石膜脱盐性能的影响

2.4.1 温度对 T 型沸石膜脱盐性能的影响

保持氯化钠溶液质量浓度为 35 g/L,考察原料温度对 T 型沸石膜渗透蒸发脱盐分离性能的影响,结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出,当原料温度从 303 K 升至 353 K 时,渗透通量从 1.1 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 升至 9.5 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,离子截留率保持在 99.9% 以上。



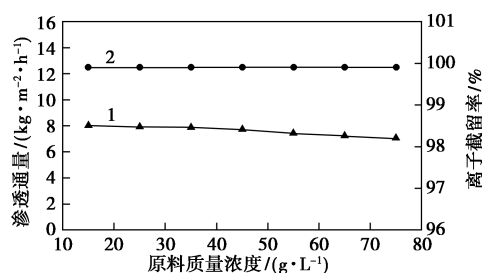
1—渗透通量; 2—离子截留率

图 6 不同温度下 T 型沸石膜渗透蒸发脱盐性能

渗透通量随原料温度升高而升高的原因在于,溶液中水分子随着温度的升高运动加剧,更容易透过 T 型沸石膜层,并且随着温度的上升,膜层表面流体流动雷诺数增大,膜层表面的浓差极化现象减弱,渗透阻力也相应减弱。离子截留率随着温度的升高基本保持在 99.9% 以上,溶液中的离子不会随着温度升高运动加剧而透过膜层进入渗透侧,表明 T 型沸石膜的致密性较好,能起到筛分作用。

2.4.2 质量浓度对 T 型沸石膜脱盐性能的影响

在 348 K 下,考察氯化钠溶液质量浓度对 T 型沸石膜分离性能的影响,结果如图 7 所示。



1—渗透通量; 2—离子截留率

图 7 质量浓度对 T 型沸石膜渗透蒸发脱盐性能的影响

由图 7 中可以看出,当原料质量浓度从 15 g/L 增加到 75 g/L 时,渗透通量从 8.0 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 减少到 7.1 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,渗透通量随着氯化钠溶液质量浓度的升高而降低,原料质量浓度升高 5 倍,渗透通量仅下降了 7.1%,表明 T 型沸石膜用于分离较高

质量浓度盐溶液时有明显的优势,而且离子截留率几乎不随氯化钠溶液质量浓度改变,稳定在99.9%左右。渗透通量随氯化钠溶液质量浓度的增加而略微下降的原因在于渗透蒸发过程中有更多的盐离子被吸附在T型沸石膜表面,导致膜表面浓差极化现象加剧,渗透蒸发过程传质阻力增大。

2.5 T型沸石膜渗透蒸发脱盐稳定性测试

T型沸石膜在348 K渗透蒸发分离35 g/L氯化钠溶液时表现出较好的分离性能,但是需要进一步探究该条件下T型沸石膜的脱盐稳定性,结果如图8所示。由图8中可以看出,经过48 h渗透蒸发脱盐测试,T型沸石膜的渗透通量先降低后趋于稳定,渗透通量由7.9 kg/(m²·h)降至7.5 kg/(m²·h);延长测试时间至120 h,渗透通量稳定在7.5 kg/(m²·h)。整个测试过程中离子截留率保持在99.9%以上。

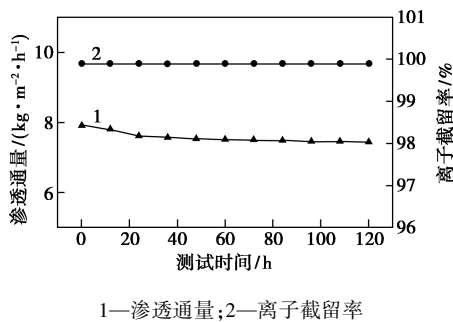


图8 T型沸石膜渗透蒸发脱盐稳定性测试

经过120 h渗透蒸发脱盐稳定性测试后T型沸石膜的XRD图和SEM图分别如图9和图10所示。

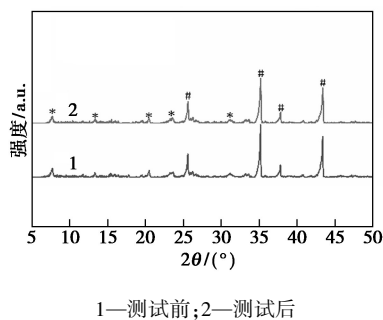
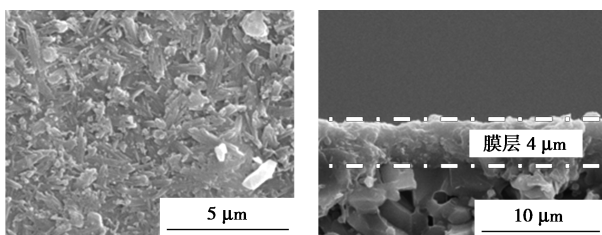


图9 稳定性测试前后T型沸石膜XRD图



(a) 表面SEM图

(b) 截面SEM图

图10 稳定性测试后T型沸石膜SEM图

由图9、图10中可以看出,稳定性测试后仍有明显的T型沸石特征衍射峰,膜层未出现缺陷,证明T型沸石膜具有好的水热稳定性。

3 结论

(1)通过调节模板剂四甲基氢氧化铵的用量,在373 K下晶化48 h成功制备尺寸约为2 μm和600 nm的T型沸石。

(2)以自制的T型沸石为晶种,采用二次生长法在大孔α-Al₂O₃载体管上制备了厚度约为4 μm的高性能T型沸石膜,在348 K下渗透蒸发分离35 g/L的氯化钠溶液,渗透通量可稳定在7.5 kg/(m²·h),离子截留率大于99.9%。

(3)T型沸石膜的渗透蒸发脱盐性能随原料温度升高而提高,但是受原料质量浓度的影响不明显,分离高质量浓度盐溶液时有显著优势,渗透蒸发脱盐稳定性实验表明,T型沸石膜用于渗透蒸发脱盐时分离性能稳定。

参考文献

- [1] Service R F. Desalination freshens up [J]. Science, 2006, 313 (5790): 1088.
- [2] Elimelech M, Phillip W A. Future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment [J]. Science, 2011, 333 (6043): 712-717.
- [3] Wang Q, Li N, Bolto B, et al. Desalination by pervaporation: A review [J]. Desalination, 2016, 387: 46-60.
- [4] Borsani R, Rebagliati S. Fundamentals and costing of MSF desalination plants and comparison with other technologies [J]. Desalination, 2005, 182 (1-3): 29-37.
- [5] Zhang F, Xu S, Feng D, et al. A low-temperature multi-effect desalination system powered by the cooling water of a diesel engine [J]. Desalination, 2017, 404: 112-120.
- [6] Lee K P, Arnot T C, Mattia D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 370 (1-2): 1-22.
- [7] Wang L, Yang J, Wang J, et al. Microwave synthesis of NaA zeolite membranes on coarse macroporous α-Al₂O₃ tubes for desalination [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 306: 110360.
- [8] Khajavi S, Jansen J C, Kapteijn F. Production of ultra pure water by desalination of seawater using a hydroxy sodalite membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 356 (1-2): 52-57.
- [9] Malekpour A, Samadi-Maybodi A, Sadati M R. Desalination of aqueous solutions by LTA and MFI zeolite membranes using pervaporation method [J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2011, 28 (4): 669-677.

(下转第143页)

参考文献

- [1] 杜艳泽,秦波,王会刚,等.多级孔分子筛在重油加氢裂化催化剂的应用进展[J].化工进展,2021,40(4):1859-1867.
- [2] Kubička D, Kumara N, Mäki-Arvela P, *et al.* Ring opening of decalin over zeolites; I. Activity and selectivity of proton-form zeolites[J]. *J Catal*, 2004, 222(1): 65-79.
- [3] Eduard Manek, Juma Haydari. Hydrocracking of vacuum residue with solid and dispersed phase catalyst; Modeling of sediment formation and hydrodesulfurization[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 159: 320-327.
- [4] Van Haandel L, Bremmer M, Kooyman P J, *et al.* Structure-activity correlations in hydrodesulfurization reactions over Ni-promoted $\text{Mo}_x\text{W}_{(1-x)}\text{S}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. *ACS Catal*, 2015, (5): 7276-7287.
- [5] Stanislaus A, Marafi A, Rana M S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production[J]. *Catal Today*, 2010, 153: 1-68.
- [6] Eijsbouts S, Mayo S W, Fujita K. Unsupported transition metal sulfide catalysts; From fundamentals to industrial application[J]. *Appl A; Gen*, 2007, 322: 58-66.
- [7] Krebs E, Silvi B, Raybaud P. Mixed sites and promoter segregation; A DFT study of the manifestation of Le Chatelier's principle for the Co(Ni)MoS active phase in reaction conditions[J]. *Catal Today*, 2008, 130: 160-169.
- [8] Chianelli R R, Berhault G, Torres B. Unsupported transition metal sulfide catalysts; 100 years of science and application[J]. *Catal Today*, 2009, 147: 275-286.
- [9] Bocarando J, Huirache-Acuña R, Bensch W, *et al.* Unsupported Ni-Mo-W sulphide HDS catalysts with the varying nickel concentration[J]. *Appl Catal A; Gen*, 2009, 363: 45-51.
- [10] Olivas A, Galván D H, Alonso G, *et al.* Trimetallic NiMoW unsupported catalysts for HDS[J]. *Appl Catal A; Gen*, 2009, 352: 10-16.
- [11] Hein J, Gutiérrez O Y, Schachtl E, *et al.* Distribution of metal cations in Ni-Mo-W sulfide catalysts[J]. *Chem Cat Chem*, 2015, 7: 3692-3704.
- [12] Shan S, Liu H, Yue Y, *et al.* Trimetallic WMoNi diesel ultra-deep hydrodesulfurization catalysts with enhanced synergism prepared from inorganic-organic hybrid nanocrystals[J]. *J Catal*, 2016, 344: 325-333.
- [13] 唐兆吉,杨占林,王继锋,等.浸渍液性质对加氢脱氮催化剂性能的影响[J].石油化工,2017,46(2):177-182.
- [14] Guanglin Y, Yasong Z H, Qiang W, *et al.* A novel method for preparing well dispersed and highly sulfide NiW hydro-denitrogenation catalyst[J]. *Catal Commun*, 2012, 23: 48-53.
- [15] Briggs D, Sean M P. Practical surface analysis[M]. New York: Wiley Interscience, 1990.
- [16] Sun M Y, Bürgi T, Cattaneo R, *et al.* TPS, XPS, QEXAFS and XANES investigation of the sulfidation of NiW/Al₂O₃-F catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 201(2): 258-269.
- [17] Tayeb K B, Lamonié C, Lancelot C, *et al.* Study of the active phase of NiW hydrocracking sulfided catalysts obtained from an innovative heteropolyanion based preparation[J]. *Catalysis Today*, 2010, 150(3-4): 207-212.
- [18] Reinhoudt H R, van der Meer Y, van der Kraan A M, *et al.* The sulfidation mechanism of NiW/ γ -Al₂O₃ as a function of the calcination temperature studied with ⁵⁷Fe-MAS and temperature programmed sulfidation[J]. *Fuel Processing Technology*, 1999, 61(1-2): 43-54.
- [19] Pawelec B, Daza L, Fierro J L G, *et al.* Regeneration of Ni-USY catalysts used in benzene hydrogenation[J]. *Applied Catalysis A; General*, 1996, 145(1-2): 307-322.
- [20] Pawelec B, Fierro J L G, Cambra J F, *et al.* The effect of sulfidation on the Ni distribution in Ni/USY zeolites[J]. *Zeolites*, 1997, 18(2): 250-259.
- [21] Cid R, Fierro J L G, López Agudo A. Characterization and reactivity of sulfided NiNaY zeolite catalysts for thiophene conversion[J]. *Zeolites*, 1990, 10(2): 95-100.
- [22] Mérida-Robles J, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A. Characterization of Ni, Mo and Ni-Mo catalysts supported on alumina-pillared α -zirconium phosphate and reactivity for thiophene HDS reaction[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, 145(1-2): 169-181.
- [23] Qu L L, Zhang W P, Kooyman P J, *et al.* MAS NMR, TPR and TEM studies of the interaction of Ni Mo with alumina and silica-alumina supports[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 215(1): 7-13.
- [24] Vissenberg M J, Joosten L J M, Heffels M M E H, *et al.* Tungstate versus molybdate adsorption on oxidic surfaces; A chemical approach[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(37): 8456-8461.
- [25] Van Der Meer Y, Hensen E J M, Van Veen J A R, *et al.* Characterization and thiophene hydrodesulfurization activity of amorphous-silica-alumina-supported NiW catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 228(2): 433-446.
- [26] Reinhoudt H R, Van Langeveld A D, Stockmann R M, *et al.* The evolution of surface species in NiW/Al₂O₃ catalysts in various stages of sulfidation: A quasi-in-situ high resolution transmission electron microscopic investigation[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 179(2): 443-450. ■
- [14] Rad M D, Fatemi S, Mirfendereski S M. Development of T type zeolite for separation of CO₂ from CH₄ in adsorption processes[J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2012, 90(10): 1687-1695.
- [15] 臧毅华,盛春光,吴巍,等.T型膜脱盐性能的研究[J].工业水处理,2020,40(7):29-32.
- [16] Jiang H, Zhang B, Lin Y, *et al.* Synthesis of zeolite membranes[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49: 2547.
- [17] Shao J, Zhan Z, Li J, *et al.* Zeolite NaA membranes supported on alumina hollow fibers; Effect of support resistances on pervaporation performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 451: 10-17. ■

(上接第137页)

- [10] Bowen T C, Noble R D, Falconer J L. Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 245(1-2): 1-33.
- [11] Scherzer J. The Preparation and Characterization of Aluminum-Deficient Zeolites[M]. Washington: ACS Symposium Series, 1984.
- [12] Robson H. Verified syntheses of zeolitic materials[M]. Amsterdam: Published on behalf of Synthesis Commission of the International Zeolite Association by Elsevier, 2001.
- [13] Luo Y, Raza W, Yang J, *et al.* Recent advances in acid-resistant zeolite T membranes for dehydration of organics[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(6): 1449-1457.