

# KAUST-8 膜的制备及其对乙醇/水体系的渗透汽化分离性能的研究

李楠<sup>1</sup>, 王晓东<sup>1\*</sup>, 黄伟<sup>1,2</sup>

(1. 太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西太原 030024;  
2. 山西太原理工煤转化技术工程有限公司, 山西太原 030024)

**摘要:**为实现乙醇作为燃料的高效利用, 采用二次生长法制备出亲水性 KAUST-8 膜并将其对乙醇水溶液进行渗透汽化分离研究。利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、比表面及孔隙度分析仪(BET)和热重等分析手段对 KAUST-8 晶体和膜材料的形貌、结构和性能进行表征, 考察了不同操作温度和进料质量分数下, KAUST-8 膜对乙醇水溶液分离效果的影响。结果表明, 升高渗透汽化的操作温度, 总渗透通量从 281.44 g/(m<sup>2</sup>·h) 增加至 929.16 g/(m<sup>2</sup>·h), 分离因子从 17.2 降低至 6.1。在同一渗透汽化温度(25℃)下, 增大进料液中水的质量分数, 水通量从 124.2 g/(m<sup>2</sup>·h) 增加到 302 g/(m<sup>2</sup>·h), 总通量逐渐升高至 359.2 g/(m<sup>2</sup>·h), 分离因子逐步从 17.2 提高至 30.2。

**关键词:**KAUST-8 膜; 亲水性; 二次生长; 乙醇水溶液; 渗透汽化

中图分类号: O614

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)05-0102-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.021

## Preparation of KAUST-8 membrane and its pervaporation separation performance for ethanol/water system

LI Nan<sup>1</sup>, WANG Xiao-dong<sup>1\*</sup>, HUANG Wei<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi Taiyuan Coal Conversion Technology Engineering Company Limited, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** In order to realize the efficient utilization of ethanol as fuels, a hydrophilic KAUST-8 membrane is prepared by means of secondary growth method and used for the pervaporation separation of aqueous ethanol solution. The morphology, structure and properties of KAUST crystal and membrane materials are characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), BET and thermogravimetric analysis. The effects of different operation temperatures and feed concentrations on the separation efficiency of KAUST membrane to aqueous ethanol solution are investigated. The results show that total permeation flux increases from 281.44 g/(m<sup>2</sup>·h) to 929.16 g/(m<sup>2</sup>·h) and the separation factor decreases from 17.2 to 6.1 when the operating temperature rises. Under the same pervaporation temperature (25℃), water flux increases from 124.2 g/(m<sup>2</sup>·h) to 302 g/(m<sup>2</sup>·h), total flux increases to 359.2 g/(m<sup>2</sup>·h) and the separation factor increases gradually from 17.2 to 30.2 when the water content in the feed solution increases.

**Key words:** KAUST-8 membrane; hydrophilicity; secondary growth; aqueous ethanol solution; pervaporation

化石燃料作为主要能源, 在当前的能源消费结构中占据主导地位, 但化石燃料的燃烧引起严重的环境污染<sup>[1-2]</sup>。减少废气排放、寻求绿色能源替代品已引起了工业界和学术界的极大关注。乙醇作为一种生物燃料, 由于其环境友好、便宜的特点, 成为化石燃料的替代品之一<sup>[3-4]</sup>。工业上通常采用蒸馏来提纯乙醇溶液<sup>[5]</sup>。但乙醇与水在乙醇质量分数为 95.6% 时会形成共沸物, 难以通过常规蒸馏分

离<sup>[6]</sup>。近年来, 许多特殊的蒸馏工艺如共沸蒸馏(AD)<sup>[7]</sup>、变压蒸馏(PSD)<sup>[8]</sup>及萃取蒸馏(ED)<sup>[9-10]</sup>被广泛应用于分离共沸物。García-Herreros 等<sup>[11]</sup>使用甘油作为乙醇脱水夹带剂, 得到的乙醇馏出液纯度 ≥ 99.5%。Zhu 等<sup>[12]</sup>采用离子液体(ILs)作为夹带剂, 发现在萃取蒸馏分离乙醇和水时优于传统夹带剂, 乙醇的馏出液纯度高于 99.9%。但此类工艺存在一些局限性, 如高能耗和环境污染<sup>[13]</sup>。随着

收稿日期: 2021-05-12; 修回日期: 2022-03-17

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2020YFB0606405); 2014 年度山西省煤基重点科技攻关项目(MH2014-10); 山西省回国留学人员科研资助项目(2017-047); 浆态床合成气一步高效合成乙醇百公斤级催化剂制备关键技术研发项目(201803D121043)

作者简介: 李楠(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为膜制备及其应用, 1065853770@qq.com; 王晓东(1973-), 女, 博士, 教授, 研究方向为先进膜材料的制备及应用研究, 通讯联系人, wangxiaodong@tyut.edu.cn。

全球环境问题日益严重和可再生资源逐渐枯竭,开发一种低能耗和环境友好的分离方法变得越来越重要。

膜分离作为一种新型分离技术,具有节能环保的优点<sup>[14-15]</sup>。渗透汽化(Pervaporation,简称PV)作为一种膜分离方法,不受体系汽液平衡的限制,单级分离效率高<sup>[13]</sup>,特别适用于普通精馏难以分离或不能分离的近沸点、恒沸点混合物的分离<sup>[16-17]</sup>。膜材料的选择是膜分离技术的关键步骤,也是膜分离技术研究的热点<sup>[18]</sup>。KAUST-8( $\text{NiAlF}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{pyr})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , pyr:吡嗪),一种亲水性氟化金属有机框架物,以镍为金属中心,  $\text{Ni}^{2+}$ 和吡嗪分子连接形成 $[\text{Ni}(\text{pyr})_2]^{2+}$ 方形网格结构, $[\text{Ni}(\text{pyr})_2]^{2+}$ 与呈三角双锥形的无机支柱体 $[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 构成立方拓扑晶体结构<sup>[19-20]</sup>。与常规吸水剂(如3A、4A、5A分子筛及其他亲水MOF材料)相比,在较低的水蒸气分压( $p/p_0=0.05$ )下,KAUST-8吸水量可达221 mg/g左右<sup>[20]</sup>,而3A、4A及5A的吸水量分别约为162<sup>[21]</sup>、195 mg/g<sup>[22]</sup>及183 mg/g<sup>[23]</sup>,MIL-160吸水量约为40 mg/g<sup>[24]</sup>,MIP-200吸水量约为100 mg/g<sup>[25]</sup>。可见,KAUST-8对水的吸附性能更好。此外,3A、4A分子筛再生时需要将其加热至约250℃以除去水分<sup>[26]</sup>,而KAUST-8仅需加热至105℃即可实现水的完全脱附<sup>[20]</sup>。

通常,MOF膜的生长采用2种方法:原位生长法或二次生长法<sup>[27]</sup>。相比于原位生长法,二次生长法将成核和生长2个步骤分开进行,更易于控制晶体生长和膜的微观结构,并获得致密、连续、无裂纹或晶间缝隙的膜,因此成为人们普遍采用的合成方法<sup>[28]</sup>。Pan等<sup>[29]</sup>通过二次生长法制备了高质量ZIF-8分离膜,表现出了超高的 $\text{C}_2/\text{C}_3$ 烃类混合气分离性能。Ranjan等<sup>[30]</sup>采用二次生长法在多孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄片上制备了择优取向的微孔金属有机骨架薄膜。笔者以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为膜载体,采用二次生长法首次制备出KAUST-8膜,并将其应用于乙醇/水混合物的渗透汽化脱水,考察了不同操作温度和进料浓度下,KAUST-8膜对乙醇/水体系分离效果的影响。

## 1 试剂与仪器

### 1.1 实验试剂

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 细粉,阿拉丁试剂(上海)有限公司生

产;六水合硝酸镍( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),天津市光复科技发展有限公司生产;九水合硝酸铝( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、氢氟酸(40%),国药集团化学试剂有限公司生产;吡嗪,上海麦克林生化科技有限公司生产;正丁醇,天津科密欧化学试剂有限公司生产;无水乙醇,天津市大茂化学试剂厂生产;甲醇,天津市申泰化学试剂有限公司生产;实验所用试剂均为分析纯,去离子水由本实验室自制。

### 1.2 实验仪器

FA2004电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司生产;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,河南省予华仪器有限公司生产;769YP-24B粉末压片机,天津市科器高新技术公司生产;101电热鼓风干燥箱,北京中兴伟业仪器有限公司生产;TGL-16C高速台式离心机,上海安亭科学仪器厂生产;KQ2200DE数控超声清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产;KSY-12-18A高温箱式电阻炉,天津市中环实验电炉有限公司生产;SCKF102型微量水分测定仪,山东盛康电气有限公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的制备与处理

根据文献[31]中所述的方法制备 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体:将 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 细粉与去离子水按质量比10:2的比例混合,搅拌均匀,研磨后,用粉末压片机压成直径为20 mm、厚度为2 mm的圆片,室温下干燥48 h后,置于高温箱式电阻炉中高温焙烧,具体温控程序如下:

$$\begin{aligned} & 20^\circ\text{C} \xrightarrow{1^\circ\text{C}/\text{min}} 600^\circ\text{C} \xrightarrow{1.6^\circ\text{C}/\text{min}} 1\ 280^\circ\text{C} \\ & \xrightarrow{120^\circ\text{C}/\text{min}} 1\ 280^\circ\text{C} \xrightarrow{1.6^\circ\text{C}/\text{min}} 1\ 180^\circ\text{C} \\ & \xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{min}} 1\ 180^\circ\text{C} \xrightarrow{1.6^\circ\text{C}/\text{min}} 100^\circ\text{C} \end{aligned}$$

载体处理:将焙烧后的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的一面分别用1 000、1 500、2 000目的砂纸打磨至表面光滑平整,然后通过去离子水进行超声清洗以除去载体表面及孔道内残余的粉末,直至去离子水不浑浊;再依次用1 mol/L的盐酸溶液和氢氧化钠溶液进行酸洗和碱洗;最后用无水乙醇超声清洗3~4次,放入烘箱中60℃干燥备用。

### 2.2 KAUST-8纳米晶种的制备

利用参考文献[20,32]中所述的合成方法制备小粒径的KAUST-8晶种。将吡嗪(3.85 g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.75 g)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2.25 g)和HF

(40%, 7.8 mL) 溶于 73 mL 正丁醇中, 搅拌均匀后制得合成液。合成液各组分摩尔比为  $n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{吡嗪}) : n(\text{HF}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{丁醇}) = 1 : 1 : 8 : 29 : 63 : 133$ , 将合成液置于水热合成釜中, 加热至 85°C 晶化 24 h 后, 冷却至室温, 过滤后将所得晶体反复离心 (8 000 r/min, 10 min) 至少 3 次, 并用无水乙醇洗涤 3 次, 在空气中干燥, 收集备用。

### 2.3 晶种层制备

以水为分散介质, 用 KAUST-8 纳米晶种配制成质量分数为 0.1% 的晶种液, 超声振荡 40 min, 使晶种分散均匀。然后将处理好的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体抛光面朝上, 放入表面皿中, 将表面皿置于超声清洗器中进行超声担载, 超声频率为 40 kHz, 强度为 90%, 担载量为 2 mL, 担载完成后, 60°C 干燥备用。

### 2.4 KAUST-8 膜的二次生长

按照合成液摩尔比  $n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{吡嗪}) : n(\text{HF}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 8 : 16 : 310$  配制二次生长液<sup>[33]</sup>。将生长液与已担载晶种的载体一同放入水热合成釜中, 载体垂直放置, 在 85°C 下晶化 24 h 后, 冷却至室温, 取出膜, 分别用去离子水和甲醇冲洗膜表面。最后将膜放入 30 mL 的甲醇中浸泡 12 h 后, 放入烘箱中干燥 1d。

### 2.5 材料表征

样品的晶体结构采用丹东方圆仪器公司生产的 DX-2700 型 X 射线衍射仪进行测定,  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) 为射线源, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 30 mA, 扫描范围  $2\theta$  为  $10 \sim 40^\circ$ , 扫描速度为  $4^\circ/\text{min}$ ;  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体、KAUST-8 晶体和膜的形貌采用日本 JEOL 公司生产的 JSM 7900F 型热场发射扫描电子显微镜观察; 合成的 KAUST-8 晶体的热稳定性采用法国 Setaram 公司生产的 Evolution/HPR20 型同步失重热分析仪进行测试, 氩气气氛, 升温速率为  $10^\circ/\text{min}$ , 升温到 700°C; KAUST-8 晶体的孔结构采用美国迈克默瑞提克公司生产的 ASAP2460 型比表面及孔隙度分析仪进行测定。

### 2.6 渗透汽化性能评价

在渗透汽化实验前先通过  $\text{N}_2$  单组分渗透进行膜的致密性测试。参考文献<sup>[34]</sup>, 当膜的  $\text{N}_2$  单组分的渗透通量  $J$  达到  $10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$  级及以下时, 认为该膜致密。室温下, 进气侧压力为 0.3 MPa, 气体渗透通量 ( $J$ ) 计算式为:

$$J = n/(A \times t \times \Delta p) \quad (1)$$

式中:  $n$  为渗透侧气体摩尔数, mol;  $A$  为有效膜面

积,  $\text{m}^2$ ;  $t$  为渗透 1 mL 气体所用时间, s;  $\Delta p$  为膜两侧压差, Pa。

膜的分离性能指标主要通过渗透通量 ( $J$ ) 和分离因子 ( $\alpha$ ) 评价, 其计算式分别为:

$$J = M/(A \times t) \quad (2)$$

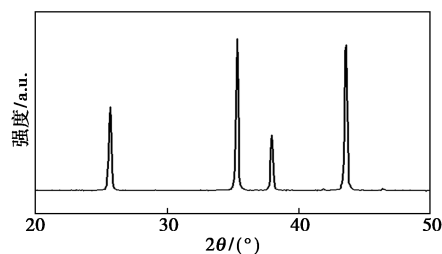
$$\alpha = (Y_A/Y_B)/(X_A/X_B) \quad (3)$$

式中:  $J$  为渗透通量,  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $M$  为渗透物的质量, g;  $A$  为有效膜面积,  $\text{m}^2$ ;  $t$  为操作时间, h;  $\alpha$  为分离因子;  $Y_A$ 、 $Y_B$  分别为渗透液中 A、B 组分的质量分数;  $X_A$ 、 $X_B$  分别为原料液中 A、B 组分的质量分数。

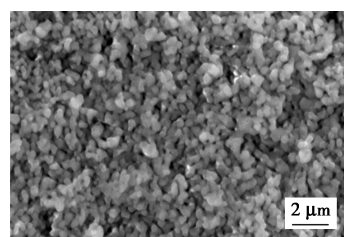
## 3 结果与分析

### 3.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的表征

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的 XRD 谱图和 SEM 图如图 1 所示。由图 1(a) 中可以看出, 在  $2\theta$  为  $25.6$ 、 $35$ 、 $37.8$ 、 $43.3^\circ$  处出现衍射峰, 与  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末的标准特征衍射峰相吻合<sup>[35]</sup>, 没有其他晶体的衍射峰出现, 表明  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末在制备载体过程中经高温煅烧后晶型没有改变, 无其他杂晶存在。由图 1(b) 中可以看出, 载体表面固体颗粒紧密均匀堆积, 表面较为平整。



(a) XRD 谱图



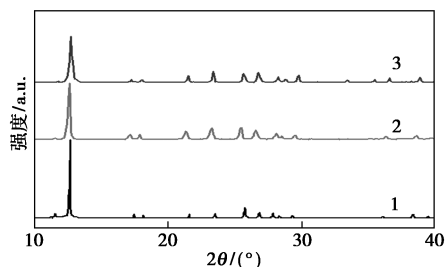
(b) SEM 图

图 1  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的 XRD 谱图和 SEM 照片

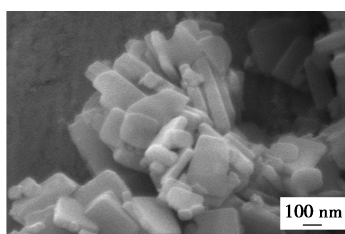
### 3.2 KAUST-8 晶体的表征

KAUST-8 晶体的 XRD 谱图及 SEM 图如图 2 所示。由图 2(a) 中可以看出, 在  $2\theta$  为  $11.53$ 、 $12.67$ 、 $17.46$ 、 $18.15$ 、 $21.63$ 、 $23.52$ 、 $25.73$ 、 $26.80$  和  $27.81^\circ$  处出现衍射峰与 KAUST-8 晶体的标准谱图完全一致<sup>[20]</sup>, 没有其他晶体的衍射峰出现, 表明合成的晶体为 KAUST-8 晶体, 且该晶体在水中超声

的情况下稳定存在,没有发生水解反应。由图2(b)中可以看出,KAUST-8晶体的形貌呈长方体状,尺寸约为300 nm。



1—Water dispersed KAUST-8; 2—Synthetic KAUST-8;  
3—Standard KAUST-8  
(a) XRD 谱图



(b) SEM 图

图2 KAUST-8晶体的XRD谱图及SEM图

KAUST-8晶体的热重曲线如图3所示。测试条件为在氩气的气氛中以 $10^{\circ}/\text{min}$ 的升温速率从 $30^{\circ}\text{C}$ 升温至 $700^{\circ}\text{C}$ 。由图3中可以看出,样品在 $30\sim 700^{\circ}\text{C}$ 范围内经历了2个不同程度的质量损失阶段。KAUST-8材料第1阶段的质量损失发生在 $30\sim 220^{\circ}\text{C}$ 之间,失重率为14.6%,归结于材料孔道中水和正丁醇等溶剂分子的蒸发<sup>[20]</sup>;第2阶段的质量损失发生在 $300^{\circ}\text{C}$ 左右,此阶段为材料主要的质量损失阶段(超过了50%),说明此时KAUST-8材料的骨架结构已经分解。

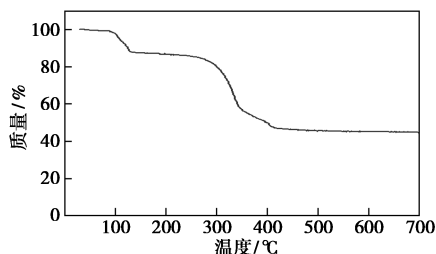


图3 KAUST-8晶体的热重曲线

KAUST-8晶体的孔径分布如图4所示。从图4中可以看出,所测样品分别在0.67 nm和1.26 nm处有2个峰,表明KAUST-8晶体具有微孔结构,最可几孔径约为0.67 nm。

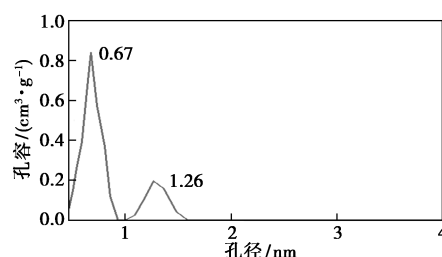


图4 KAUST-8晶粒的孔径分布图

### 3.3 晶种层及膜的表面表征

KAUST-8晶种层、膜表面、断面的SEM及XRD谱图如图5所示。从图5(a)~图5(c)中可以看出,形成的晶种层连续,基本完全覆盖载体,且表面平整;膜的表面可以看到晶粒间连接紧密且无明显裂痕缺陷,完整性良好;膜的断面可以看到KAUST-8晶体与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体界面间无裂缝及缺陷,生长良好,膜层厚度约为 $80\ \mu\text{m}$ 。从图5(d)中可以看出,与KAUST-8标准样的XRD对比,所合成的KAUST-8膜与KAUST-8粉末的特征峰位置完全一致,证实载体上形成的膜是KAUST-8膜。

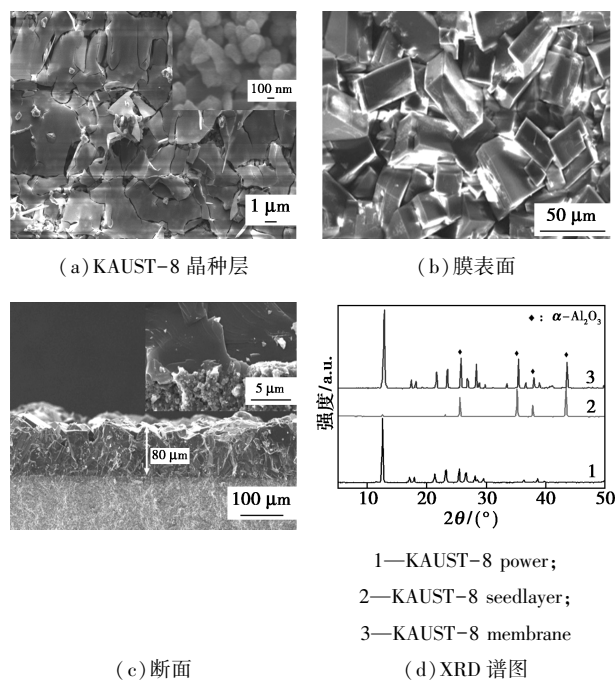


图5 KAUST-8晶种层、膜表面、断面的SEM图及XRD谱图

### 3.4 KAUST-8膜的 $\text{N}_2$ 单组分渗透测试分析

采用二次生长法制备出KAUST-8膜,通过 $\text{N}_2$ 单组分渗透对其致密性进行了测试分析。为保证实验结果准确性,实验重复2~3次,测试结果取平均值,如表1所示。由表1中可以看出,所测的KAUST-

8 膜的 N<sub>2</sub> 单组分渗透通量达到 10<sup>-8</sup> mol/(m<sup>2</sup>·Pa·s) 级,因此,实验制备的 KAUST-8 膜为致密膜。

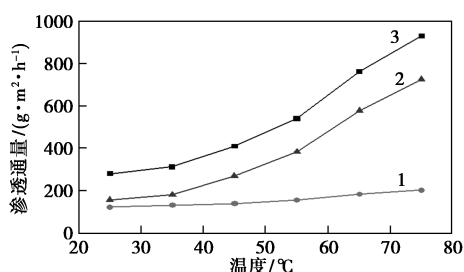
表 1 KAUST-8 膜的 N<sub>2</sub> 单组分渗透数据

进气侧压力/ Pa	有效膜面积 A/ m <sup>2</sup>	时间 t/ s	渗透通量 J/ (mol·m <sup>-2</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
3×10 <sup>5</sup>	7.85×10 <sup>-5</sup>	22.1	8.32×10 <sup>-8</sup>

### 3.5 KAUST-8 膜对乙醇/水溶液的分

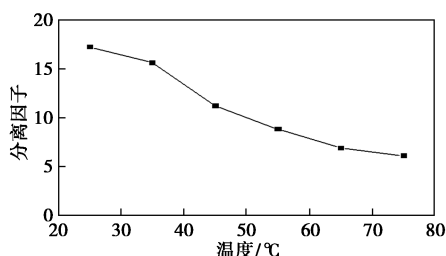
#### 3.5.1 操作温度的影响

温度对 KAUST-8 膜乙醇脱水性能的影响如图 6 所示。由图 6(a) 中可以看出,水质量分数为 4.4%(与水形成共沸物)时,随着操作温度从 25℃ 增加至 75℃,水和乙醇的渗透通量逐渐增大,总通量从 281.44 g/(m<sup>2</sup>·h) 增加至 929.16 g/(m<sup>2</sup>·h)。这是因为随着温度的升高,原料液中各组分的饱和蒸汽分压增大,进而使膜两侧蒸汽压差增大,导致乙醇和水分子的驱动力增加,通量上升。另外,由图 6(b) 中可以看出,随着温度的升高,原料液分子本身运动速度加快,导致总通量上升。但乙醇通量的增加速度快于水通量的增加速度,说明乙醇对温度的变化更加敏感,导致分离因子下降,从 17.2 降低至 6.1。



1—乙醇的通量;2—水的通量;3—总通量

(a) 对渗透通量的影响



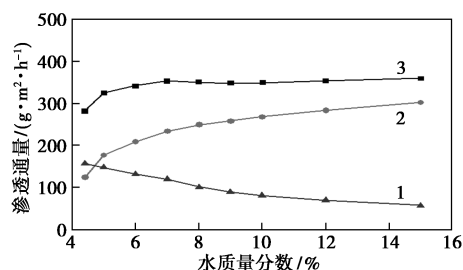
(b) 对分离因子的影响

图 6 操作温度对渗透通量和分离因子的影响

#### 3.5.2 进料质量分数的影响

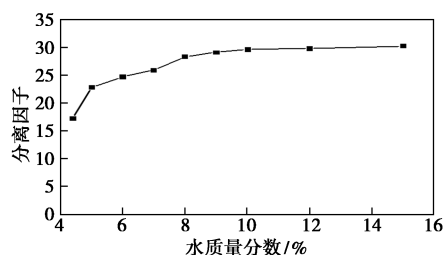
为研究进料质量分数对 KAUST-8 膜分离性能的影响,测试了 25℃ 下不同进料质量分数(水质量分数为 4.4~15%)的渗透汽化结果,如图 7 所示。

由图 7(a) 中可以看出,随着原料侧水质量分数的增加,水通量由 124.2 g/(m<sup>2</sup>·h) 增加至 302 g/(m<sup>2</sup>·h),这主要是由于高质量分数下水的驱动力较高,有利于水分子渗透通过膜层。乙醇的渗透通量下降是由于水分子优先在亲水的 KAUST-8 膜上进行吸附和扩散,占据较多的孔道,从而抑制了乙醇分子在膜上的吸附和扩散。由图 7(b) 中可以看出,在相同温度下,随着进料液中水质量分数的增加,分离因子也随之增加,从 17.2 增加至 30.2。



1—乙醇的通量;2—水的通量;3—总通量

(a) 对渗透通量的影响



(b) 对分离因子的影响

图 7 进料质量分数对渗透通量和分离因子的影响

采用渗透汽化过程分离乙醇/水体系的相关结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,UIO-66 膜与 CAU-10-H 膜虽分离性能最好,但最佳操作温度高,同时制备 UIO-66 的原材料价格昂贵、造价高。相比之下,KAUST-8 膜分离性能虽略低,但与其他膜材料相比仍占据优势,且原料便宜,最佳操作温度为 25℃,耗能低。因此采用 KAUST-8 膜分离乙醇/水体系仍具有发展前景。

表 2 不同膜分离乙醇/水体系的渗透汽化性能

膜种类	进料水质 量分数/%	温度/ °C	总通量/ (g·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	分离 因子	参考 文献
MIL-53-NHCOH/ PVA	7.5	40	965.0	13.5	[36]
UIO-66	10.0	70	3730.0	55.8	[37]
CAU-10-H	10.0	40	397.0	324.0	[38]
UIO-66/Polyimide	15.0	60	465.0	22.7	[39]
KAUST-8	10.0	25	349.1	29.6	本工作
KAUST-8	15.0	25	359.2	30.2	本工作

## 4 结论

以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为无机膜载体,采用二次生长法首次制备出亲水性KAUST-8膜,并研究了不同操作温度和进料质量分数下KAUST-8膜对乙醇/水溶液分离效果的影响。结果表明,在进料水质量分数为4.4%下,升高操作温度,总渗透通量和水通量增大,总通量从 $281.44\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 增加至 $929.16\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ;分离因子降低,从17.2降低至6.1,主要原因是渗透汽化驱动力增加和分子跨膜运输加速。在操作温度为 $25^\circ\text{C}$ 时,增大进料液中水质量分数,总通量逐渐上升,从 $281.44\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 增加到 $359.2\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。水通量从 $124.2\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 增加到 $302\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,分离因子逐步升高,从17.2提高至30.2,这是由于高质量分数下水的驱动力较高,水分子会优先在亲水性KAUST-8膜上进行吸附和扩散。

利用渗透汽化技术分离乙醇/水体系,工艺简单、易于操作、成本较低。KAUST-8膜相比一般膜材料,其分离性能仍占据优势,是具有应用潜力的膜材料。同时,此膜还有提升的空间,如改变分散介质制备更高质量的晶种层以提高膜的分离性能。

## 参考文献

- [1] Dai L, Huang K, Xia Y, *et al.* Two-dimensional material separation membranes for renewable energy purification, storage, and conversion[J]. *Green Energy & Environment*, 2021, 6(2): 193-211.
- [2] Zabed H, Sahu J N, Suely A, *et al.* Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 71: 475-501.
- [3] Nour M, Kosaka H, Sato S, *et al.* Effect of ethanol/water blends addition on diesel fuel combustion in RCM and DI diesel engine[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 149: 228-243.
- [4] 姜睿, 张伟, 周峰, 等. 乙醇汽油政策下异丁烯利用途径分析[J]. *现代化工*, 2021, 41(2): 1-5.
- [5] Gavahian M, Farahnaky A, Sastry S. Ohmic-assisted hydrodistillation: A novel method for ethanol distillation[J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2016, 98: 44-49.
- [6] Chang J H, Yoo J K, Ahn S H, *et al.* Simulation of pervaporation process for ethanol dehydration by using pilot test results[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 1998, 15(1): 28-36.
- [7] Guzmán-Martínez C E, Castro-Montoya A J, Nápoles-Rivera F. Economic and environmental comparison of bioethanol dehydration processes via simulation: Reactive distillation, reactor-separator process and azeotropic distillation[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2019, 21(10): 2061-2071.
- [8] Battisti R, Claumann C A, Marangoni C, *et al.* Optimization of pressure-swing distillation for anhydrous ethanol purification by the simulated annealing algorithm[J]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2019, 36(1): 453-469.
- [9] Ma K, Yu M, Dai Y, *et al.* Control of an energy-saving side-stream extractive distillation process with different disturbance conditions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210: 195-208.
- [10] Zhao Y, Ma K, Bai W, *et al.* Energy-saving thermally coupled ternary extractive distillation process by combining with mixed entrainer for separating ternary mixture containing bioethanol[J]. *Energy*, 2018, 148: 296-308.
- [11] García-Herreros P, Gómez J M, Gil I D, *et al.* Optimization of the design and operation of an extractive distillation system for the production of fuel grade ethanol using glycerol as entrainer[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(7): 3977-3985.
- [12] Zhu Z, Ri Y, Li M, *et al.* Extractive distillation for ethanol dehydration using imidazolium-based ionic liquids as solvents[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2016, 109: 190-198.
- [13] Meng D, Dai Y, Xu Y, *et al.* Energy, economic and environmental evaluations for the separation of ethyl acetate/ethanol/water mixture via distillation and pervaporation unit[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 140: 14-25.
- [14] Gin D L, Noble R D. Designing the next generation of chemical separation membranes[J]. *Science*, 2011, 332(6030): 674-676.
- [15] 赵冰, 王军, 田蒙奎. 我国膜分离技术及产业发展现状展[J]. *现代化工*, 2021, 41(2): 6-10.
- [16] Li L, Xiao Z, Tan S, *et al.* Composite PDMS membrane with high flux for the separation of organics from water by pervaporation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 243(1-2): 177-187.
- [17] Kanse N G, Dawande S D. Separation of ethanol/water (azeotropic mixture) by pervaporation using PVA membrane[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2017, 4(9): 10520-10523.
- [18] 申静, 王志斌. 分离膜材料的研究进展与发展趋势[J]. *广州化工*, 2018, 46(22): 17-20.
- [19] Tehalala M R, Bhatt P M, Chappanda K N, *et al.* Fluorinated MOF platform for selective removal and sensing of  $\text{SO}_2$  from flue gas and air[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1328.
- [20] Cadiou A, Belmabkhout Y, Adil K, *et al.* Hydrolytically stable fluorinated metal-organic frameworks for energy-efficient dehydration[J]. *Science*, 2017, 356(6339): 731-735.
- [21] Farag H A A, Ezzat M M, Amer H, *et al.* Natural gas dehydration by desiccant materials[J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2011, 50(4): 431-439.
- [22] Gorbach A, Stegmaier M, Eigenberger G. Measurement and modeling of water vapor adsorption on zeolite 4A—equilibria and kinetics[J]. *Adsorption*, 2004, 10(1): 29-46.
- [23] Wang Y, Levan M D. Adsorption equilibrium of carbon dioxide and

- water vapor on zeolites 5A and 13X and silica gel; Pure components [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2009, 54 (10): 2839-2844.
- [24] Permyakova A, Skrylnyk O, Courbon E, *et al.* Synthesis optimization, shaping, and heat reallocation evaluation of the hydrophilic metal-organic framework MIL-160 (Al) [J]. *Chem Sus Chem*, 2017, 10(7): 1419-1426.
- [25] Wang S, Lee J S, Wahiduzzaman M, *et al.* A robust large-pore zirconium carboxylate metal-organic framework for energy-efficient water-sorption-driven refrigeration [J]. *Nature Energy*, 2018, 3 (11): 985-993.
- [26] Gabrus E, Nastaj J, Tabero P, *et al.* Experimental studies on 3A and 4A zeolite molecular sieves regeneration in TSA process: Aliphatic alcohols dewatering-water desorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 232-242.
- [27] Snyder M A, Tsapatsis M. Hierarchical nanomanufacturing: From shaped zeolite nanoparticles to high-performance separation membranes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46 (40): 7560-7573.
- [28] Qiu S, Xue M, Zhu G. Metal-organic framework membranes: From synthesis to separation application [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 6116-6140.
- [29] Pan Y, Lai Z. Sharp separation of C2/C3 hydrocarbon mixtures by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes synthesized in aqueous solutions [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47 (37): 10275-10277.
- [30] Ranjan R, Tsapatsis M. Microporous metal organic framework membrane on porous support using the seeded growth method [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(20): 4920-4924.
- [31] 陈圣博, 刘旭光, 张宝泉. 多孔  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基陶瓷片状载体的制备与性能 [J]. *无机材料学报*, 2013, 28(6): 599-604.
- [32] Chen K, Xu K, Xiang L, *et al.* Enhanced CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance of mixed-matrix membranes through dispersion of sorption-selective MOF nanocrystals [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 563: 360-370.
- [33] Guo Y B, Cao Y L, Chen Z X, *et al.* Fluorinated metal-organic framework as bifunctional filler toward highly improving output performance of triboelectric nanogenerators [J]. *Nano Energy*, 2020, 70: 104517.
- [34] Gu X, Dong J, Nenoff T M. Synthesis of defect-free FAU-type zeolite membranes and separation for dry and moist CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(4): 937-944.
- [35] Li J, Pan Y, Xiang C, *et al.* Low temperature synthesis of ultrafine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder by a simple aqueous sol-gel process [J]. *Ceramics International*, 2006, 32(5): 587-591.
- [36] Wu G, Jiang M, Zhang T, *et al.* Tunable pervaporation performance of modified MIL-53 (Al)-NH<sub>2</sub>/poly (vinyl alcohol) mixed matrix membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 507: 72-80.
- [37] Liu X, Wang C, Wang B, *et al.* Novel organic-dehydration membranes prepared from zirconium metal-organic frameworks [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(3): 1604311.
- [38] Jin H, Mo K, Wen F, *et al.* Preparation and pervaporation performance of CAU-10-H MOF membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 577: 129-136.
- [39] Xu Y M, Japip S, Chung T S. Mixed matrix membranes with nano-sized functional UiO-66-type MOFs embedded in 6FDA-HAB/DABA polyimide for dehydration of C1-C3 alcohols via pervaporation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 549: 217-226. ■
- (上接第 101 页)
- [17] Alonso G, Berhault G, Aguilar A, *et al.* Characterization and HDS activity of mesoporous MoS<sub>2</sub> catalysts prepared by in situ activation of tetraalkylammonium thiomolybdates [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 208(2): 359-369.
- [18] Cui Q, Zhou Y, Qiang W, *et al.* Role of the zeolite crystallite size on hydrocracking of vacuum gas oil over NiW/Y-ASA catalysts [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26: 4664-4670.
- [19] Agudelo J L, Hensen E, Giraldo S A, *et al.* Influence of steam-calcination and acid leaching treatment on the VGO hydrocracking performance of faujasite zeolite [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 133: 89-96.
- [20] Tao Z, Leyva C, Froment G F, *et al.* Vacuum gas oil hydrocracking on NiMo/USY zeolite catalysts. experimental study and kinetic modeling [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54 (3): 858-868.
- [21] 柴永明, 南军, 向春娥等. 以硫化态前驱物制备的 NiMoS/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面活性相 HRTEM 研究 [J]. *石油学报 (石油加工)*, 2007, 23(3): 20-26.
- [22] Daage M, Chianelli R R, Ruppert A F. Structure-function relations in layered transition metal sulfide catalysts-sciedirect [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1993, 75(34): 571-584.
- [23] Kim P, Kim H, Ji B J, *et al.* Effect of nickel precursor on the catalytic performance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the hydrodechlorination of 1, 1, 2-trichloroethane [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2006, 256(1-2): 178-183.
- [24] 任世彪, 邱金恒, 王春燕等. 镍盐前体对 Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化加氢活性的影响 [J]. *催化学报*, 2007, 28(7): 651-656.
- [25] Mok A, Kan A, Igd A, *et al.* Hydrocracking of vacuum gas oil over NiMo/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effect of mesoporosity introduced by zeolite Y recrystallization [J]. *Catalysis Today*, 2018, 305: 117-125.
- [26] Ppd A, Isg A, Mok A, *et al.* Influence of zeolite content in NiW/Y-ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for second stage hydrocracking-Science direct [J]. *Catalysis Today*, 2020, 377: 50-58.
- [27] 刘金红, 张倩, 姚虎卿. Ni/Ac 催化剂的分散阈值及阈值效应 [J]. *催化学报*, 2006, 27(12): 1139-1143.
- [28] 刘迎新, 魏作军, 程向炜等. 载体及镍源对镍催化剂催化苯酐选择性加氢反应的影响 [J]. *高校化学工程学报*, 2008, 22(3): 430-434. ■