

# CS@CAU-10 复合膜的制备及其对乙醇/水的分离性能

崔瑞瑶, 王晓东\*, 黄伟

(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)

**摘要:**利用原位生长法在氧化铝载体上制备金属有机骨架 CAU-10 膜,并在其表面覆盖一层壳聚糖(CS)得到 CS@CAU-10 复合膜。考察了 CAU-10 膜合成液浓度、CS 醋酸水溶液浓度以及操作温度对膜层的结构和性能的影响。结果表明,在合成液浓度为 0.06 mol/L、CS 质量分数为 3% 时获得的膜层性能最好;升高温度,该膜通量增大、分离因子下降;在 30℃ 时,原料的水质量分数从 5% 增大到 20%,总通量由 91 g/(m<sup>2</sup>·h) 增加至 450 g/(m<sup>2</sup>·h),分离因子从 497 降低至 92。该膜与其他乙醇脱水膜相比具有一定的优势。

**关键词:**MOFs; CS@CAU-10 复合膜; 渗透汽化; 乙醇溶液; 脱水

中图分类号: O614

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)04-0106-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.04.021

## Synthesis of CS@CAU-10 composite membranes and their performance for separation of ethanol/water system

CUI Rui-yao, WANG Xiao-dong\*, HUANG Wei

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** CS@CAU-10 composite membranes are synthesized through coating a layer of chitosan (CS) on metal organic frameworks (MOFs)-based CAU-10 membrane, which is obtained on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates through in-situ growth method. The effects of the synthetic solution concentration of CAU-10 membranes, the concentration of CS acetic acid aqueous solution and the operation temperature on the microstructure and separation performance of CS@CAU-10 composite membranes are investigated. It is verified that CS@CAU-10 composite membrane with the best separation performance can be obtained when the concentration of the synthetic solution of CAU-10 membranes is 0.06 mol·L<sup>-1</sup> and the mass fraction of CS solution is 3%. Total flux of CAU-10 membranes obtained increases and the separation factor decreases when the operating temperature increases. Total flux increases from 91 g/(m<sup>2</sup>·h) to 450 g/(m<sup>2</sup>·h) and the separation factor decreases from 497 to 92 when the water mass fraction in the feed increases from 5% to 20% and the operating temperature is at 30℃. Compared with other ethanol dehydration membranes, this composite membrane shows certain advantages.

**Key words:** MOFs; CS@CAU-10 composite membranes; pervaporation; ethanol solution; dehydration

生物乙醇与汽油等其他燃料混合,既能减轻石油燃料使用的压力,又能使发动机的燃烧更加清洁<sup>[1]</sup>,因此,生物乙醇获得了广泛关注。生产燃料级乙醇时,要求其质量分数大于 99.8%<sup>[2]</sup>。目前,主要采用微生物发酵法来制备生物乙醇,分离单元采用精馏技术实现乙醇浓缩提纯,然而精馏对于乙醇质量分数超过 85% 的乙醇溶液分离效果不好,尤其在乙醇质量分数为 95.6% 时,乙醇和水会形成共沸物,通过普通精馏难以分离<sup>[1]</sup>。近年来,一些新工艺如微泡精馏<sup>[3]</sup>、欧姆辅助水精馏<sup>[4]</sup>和萃取精馏<sup>[5]</sup>被应用于生物乙醇脱水。但这些工艺需要额外的添加剂,而添加剂往往具有毒性和危害性<sup>[6]</sup>,

并且这些过程的成本高、能耗高。因此,探索兼具低能耗和环境友好的分离工艺十分重要。

渗透汽化是一种可以替代传统分离(精馏)的膜工艺,具有占地面积小、工艺简单、能耗低等优点,尤其适合用于分离共沸混合物<sup>[7]</sup>。在乙醇脱水中使用广泛的有机膜材料主要包括海藻酸钠(SA)、壳聚糖(CS)、聚乙烯醇(PVA)和醋酸纤维膜(CA)等<sup>[8-9]</sup>。有机膜材料在使用中因溶胀而使分离性能下降且膜的机械性能、耐酸碱和耐高温性能较差。相比之下,无机膜不易溶胀、热稳定好<sup>[10]</sup>。NaA、LTA 和 CHA 等沸石膜对乙醇/水体系具有良好的分离性能<sup>[11]</sup>。但沸石膜重现性差,而且合成常常需要

收稿日期:2022-04-09;修回日期:2023-02-12

基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFB0606405);山西省基础研究计划(20210302123197)

作者简介:崔瑞瑶(1996-),女,硕士研究生,研究方向为膜制备及其应用,929003227@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。

使用模板剂,通过高温煅烧脱除模板剂时容易导致沸石膜出现缺陷<sup>[12]</sup>,进而影响膜的分离性能。

金属有机骨架(MOFs)膜是由金属离子和有机配体配位组装而成,在其制备过程中不需要加热去除模板剂,而且MOFs结晶度高、具有永久孔隙率、热稳定性和化学稳定性高<sup>[13]</sup>。目前已有研究将MOFs膜应用于乙醇/水的分离。Liu等<sup>[14]</sup>采用原位生长法制备了UiO-66膜,在70℃分离90%乙醇溶液时,渗透通量为3730 g/(m<sup>2</sup>·h),分离因子为55.8。Hu等<sup>[15]</sup>制备了MIL-96膜,在60℃分离94%乙醇溶液时,渗透通量为125 g/(m<sup>2</sup>·h),分离因子为6。金属有机骨架材料CAU-10<sup>[16]</sup>含有大量的—OH基团,对水有极高的亲和力及较强稳定性。Fröhlich等<sup>[17]</sup>的研究表明,CAU-10在700次水吸附/解吸循环后没有表现出不可逆的结构变化或降解。在较低的水蒸气分压( $p/p_0=0.22$ )下,CAU-10吸水量可达290 mg/g左右<sup>[18]</sup>,而3A、4A及5A分子筛的吸水量约为162、195、183 mg/g<sup>[19-21]</sup>,MOFs材料UiO-66吸收水量约为50 mg/g<sup>[18]</sup>。CAU-10晶体的结构以铝为金属中心,由顺式连接的AlO<sub>6</sub><sup>-</sup>多面体和间苯二甲酸构成,具有螺旋结构,由连接体AlO<sub>6</sub><sup>-</sup>和芳环形成的孔道的孔径为4 Å,介于水分子(2.8 Å)和乙醇分子(4.53 Å)的直径之间。因此,CAU-10膜材料对乙醇/水体系具有良好的分离性能。

有些纯MOFs膜机械性能不好,在使用中易于产生裂缝等缺陷<sup>[22]</sup>,可通过在其表面覆盖有机物致密层来修复,常使用聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚乙烯醇(PVA)和壳聚糖(CS)等作饰层<sup>[23-24]</sup>,在这3种修饰层中,壳聚糖中含有大量的羟基和氨基,可与水分子形成氢键,与PDMS和PVA相比,CS对水具有更强的吸附性能,其膜材料亦显示出对乙醇/水体系更好的分离效果<sup>[25]</sup>。并且与合成高分子材料相比,壳聚糖是一种可从动物源中获得的生物聚合物<sup>[26]</sup>,丰富、廉价、无毒且可生物降解<sup>[27]</sup>。此外,修饰层的制备方法也是影响膜质量的重要因素,常见浸渍法难于控制膜层厚度<sup>[28]</sup>,而本实验室自主发明的浸渍-旋涂法<sup>[29]</sup>,可通过调控制膜液浓度、浸渍时间以及旋转速度等因素调控膜层厚度。

笔者以氧化铝为载体,采用原位生长法制备CAU-10膜,再采用浸渍-旋涂法将壳聚糖涂覆其上得到CS@CAU-10复合膜。将合成的CS@CAU-10复合膜用于乙醇/水混合物的渗透汽化脱水,考察了

操作温度对乙醇/水体系分离效果的影响。

## 1 实验试剂

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 细粉、十八水合硫酸铝(99%)、间苯二甲酸(H<sub>2</sub>BTC,99%)、壳聚糖(CS,低黏度),阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;N,N-二甲基甲酰胺(DMF,99%),天津科密欧化学试剂有限公司生产;无水乙醇(分析纯),天津市大茂化学试剂厂生产;实验所用试剂均为分析纯,去离子水由本实验室自制。

## 2 实验方法

### 2.1 氧化铝载体的制备及处理

将 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末压制成直径为20 mm、厚度为2 mm的圆片,置于高温箱式电阻炉内,程序升温煅烧得到 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体。依次用1 000、1 500目和2 000目的砂纸打磨载体的一面直至表面平滑,同时用去离子水清洗载体表面,以除去表面及孔道内杂质。再将载体依次用盐酸溶液和氢氧化钠溶液洗涤,最后用无水乙醇清洗数次,干燥备用。

### 2.2 CAU-10晶体的制备及稳定性测试

参考文献[16]中所述的合成方法制备CAU-10晶体。将2.4 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O和0.6 g H<sub>2</sub>BTC溶解于3 mL DMF和12 mL H<sub>2</sub>O的混合溶剂中,搅拌均匀后置于水热合成釜中,在135℃加热12 h。将所得产物离心数次,105℃干燥,收集备用。

为研究CAU-10的稳定性分别对其进行如下处理:常温下,在水中浸泡24 h;在无水乙醇中浸泡24 h。收集浸泡过的样品并干燥用于XRD测试。

### 2.3 CAU-10膜与CS@CAU-10膜的制备

按照 $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{H}_2\text{BTC})=1:1$ 称取一定质量的Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O和H<sub>2</sub>BTC溶解于V(DMF):V(H<sub>2</sub>O)=1:4混合溶剂中,将溶液转移到水热合成釜中,然后将载体水平放置于水热合成釜中,在135℃加热12 h。

称取1 g醋酸滴加到48 g水中得到2%醋酸溶液,然后分别加入1、1.5 g和2 g壳聚糖得到2%、3%和4%壳聚糖醋酸水溶液。通过浸渍-旋涂法在CAU-10膜表面涂覆一层壳聚糖<sup>[29]</sup>,在45℃过夜干燥。

### 2.4 样品的分析测试

利用丹东方圆仪器公司生产的DX-2700型X射线衍射仪测定样品的晶体结构,CuK $\alpha$ ( $\lambda=0.154$  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  $5\sim 30^\circ$ ,扫描速度为  $4(^\circ)/\text{min}$ ;利用日本 JEOL 公司生产的 JSM 6010PLUS/L 型扫描电子显微镜观察  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体和膜的形貌;利用山东盛康电气有限公司生产的 SCKF102 型微量水分测定仪测定原料液和渗透液。

### 2.5 渗透汽化性能评价

乙醇/水体系渗透汽化实验装置如图 1 所示。装好膜组件后,原料液水浴恒温保持一定温度 ( $30\sim 70^\circ\text{C}$ ) 并搅拌均匀,渗透测通过真空泵抽真空,渗透组分用液氮冷凝收集。原料液和渗透液水含量用微量水分仪测定。膜的分离性能通过渗透通量 ( $J$ ) 和分离因子 ( $\alpha$ ) 评价,其计算式分别为:

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

$$\alpha = (Y_A/Y_B)/(X_A/X_B) \quad (2)$$

式中: $J$  为渗透通量,  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $M$  为渗透组分的质量,  $\text{g}$ ;  $A$  为膜的面积,  $\text{m}^2$ ;  $t$  为操作时间,  $\text{h}$ ;  $\alpha$  为分离因子;  $Y_A$  和  $Y_B$  分别为渗透组分中 A 和 B 组分的质量分数;  $X_A$  和  $X_B$  分别为原料液中 A 和 B 组分的质量分数。

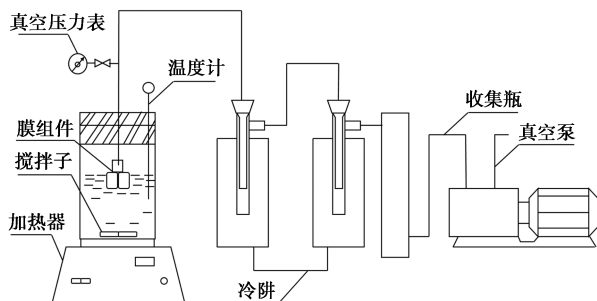
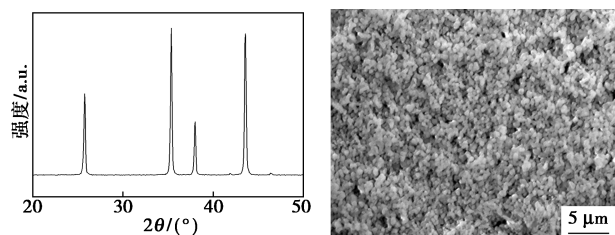


图 1 渗透汽化实验装置示意图

## 3 结果与分析

### 3.1 载体的表征

载体的 XRD 谱图和 SEM 图如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出,在  $2\theta$  为  $25.6^\circ$ 、 $35.2^\circ$ 、 $37.7^\circ$  和



(a) XRD 谱图

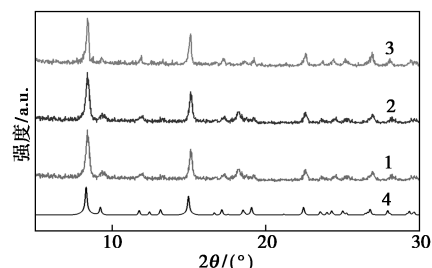
(b) SEM 照片

图 2  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的 XRD 谱图和 SEM 照片

$43.3^\circ$  处均出现  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰,且没有其他杂峰出现,说明经过高温煅烧后,载体均为纯净的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。从图 2(b) 中可以看出,载体固体颗粒紧密堆积,表面较平整。

### 3.2 CAU-10 晶体的表征

基于文献[16]中所述的方法制备 CAU-10 晶体。CAU-10 晶体的 XRD 谱图如图 3 所示。从图 3 谱线 1 中可以看出,合成的 CAU-10 晶体的 XRD 谱图和标准谱图的衍射峰位置一致,没有其他杂峰,证明合成的晶体为纯相。从图 3 中谱线 2、谱线 3 中可以看出,在水中浸泡 24 h 和在无水乙醇中浸泡 24 h 的 CAU-10 粉末的衍射峰位置和强度均没有发生明显变化,由此可知,CAU-10 在水中和乙醇中均可以稳定存在,该膜材料可用于分离乙醇/水混合物。



1—合成的 CAU-10;2—在水中浸泡后的 CAU-10;  
3—在水乙醇中浸泡后的 CAU-10;4—标准谱图

图 3 CAU-10 晶体的 XRD 谱图

### 3.3 CAU-10 膜的表征

采用原位生长法在载体表面生长出 CAU-10 膜。成膜液浓度对 MOFs 膜晶体的大小、形貌和载体表面覆盖程度都有很大的影响。调控成膜液浓度  $C_{\text{成膜液}} = n_{\text{H}_2\text{BTC}}/[V(\text{DMF}) + V(\text{H}_2\text{O})]$ ,并保持反应物的物质的量之比为  $n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{H}_2\text{BTC}) = 1 : 1$ 、 $V(\text{DMF}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 4$ 、晶化时间为 12 h、晶化温度为  $135^\circ\text{C}$ ,考察成膜液浓度对 CAU-10 膜的影响。具体配比如表 1 所示。

表 1 制备 CAU-10 膜的合成液浓度

膜编号	$C_{\text{成膜液}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{H}_2\text{BTC})$	$v(\text{DMF}) : v(\text{H}_2\text{O})$	时间 $t / \text{h}$	温度 / $^\circ\text{C}$
$M_{0.24}$	0.24	1:1	1:4	12	135
$M_{0.12}$	0.12	1:1	1:4	12	135
$M_{0.06}$	0.06	1:1	1:4	12	135
$M_{0.03}$	0.03	1:1	1:4	12	135

不同成膜液浓度制备的 CAU-10 膜的形貌如图 4 所示。从图 4(a) 和图 4(b) 中可以看出,有大片载体裸露。这是由于成膜液浓度较高,会在成膜液中

形成大量晶核,导致载体表面成核量不足<sup>[30]</sup>。从图4(c)可以看出,膜层致密均匀。从图4(d)中可以看出,晶体依然是零星分布在载体上,这是因为成膜液浓度过低,在载体上晶核量不足,晶体生长的营养物质也不足,未能形成连续的膜<sup>[31]</sup>。因此,成膜液浓度为0.06 mol/L是CAU-10膜生长的适宜浓度,此时膜厚度为10  $\mu\text{m}$ 左右[如图4(e)所示]。

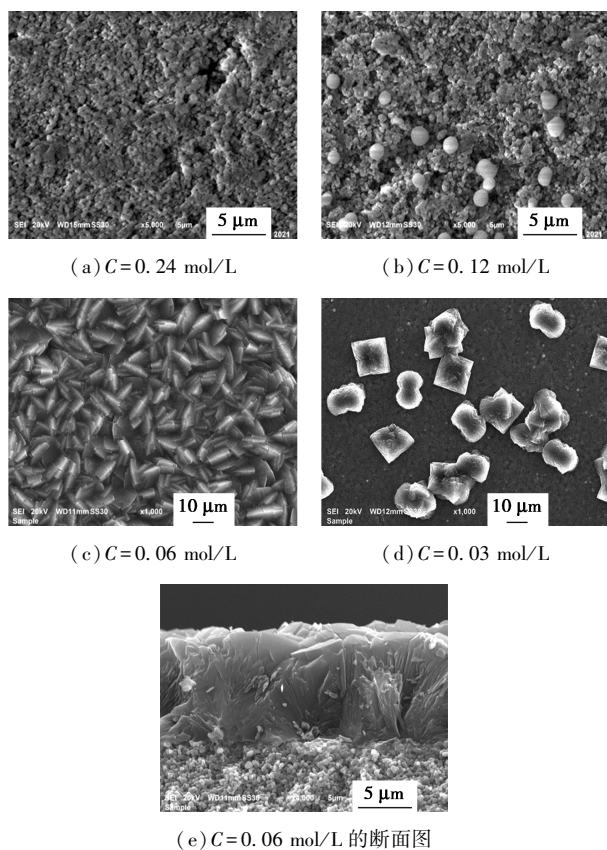


图4 不同成膜液浓度制备CAU-10膜的SEM图

### 3.4 CS@CAU-10膜的表面特征

密封后CAU-10膜的SEM图和CS@CAU-10膜的EDS图如图5所示。从图5(a)中可以看出,将装入膜池的膜材料卸下后,膜的表面出现裂纹。从图5(b)中可以看出,纯CAU-10膜机械强度差,耐不住膜组件密封的压强。将壳聚糖涂覆于纯

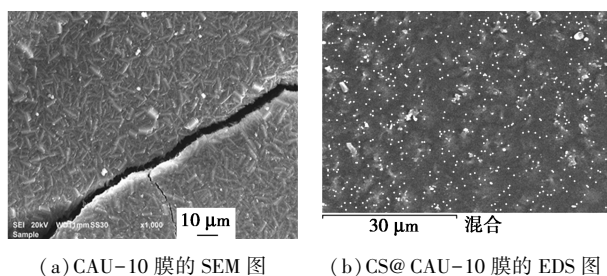


图5 密封后CAU-10膜的SEM图和CS@CAU-10膜的EDS图

CAU-10膜表面,渗透汽化实验后从膜池中卸下,膜材料完好无损,氮元素分布均匀,壳聚糖均匀分布在纯CAU-10膜上。将壳聚糖涂覆于纯CAU-10膜上可以增强膜的机械性能,使其可以用于渗透汽化分离乙醇溶液。

分别采用质量分数为2%、3%和4%的壳聚糖醋酸水溶液在膜 $M_{0.06}$ 上涂覆CS层,所制得的复合膜分别命名为2CS@CAU-10、3CS@CAU-10和4CS@CAU-10膜。膜表面和断面的SEM图如图6所示,从图6(a)、图6(b)、图6(c)中可以看出,涂覆液质量分数为2%,涂层无法完全覆盖CAU-10,仍然可以清楚地观察到晶体。随着涂覆液的质量分数的增加,覆盖度增加,复合膜的表面逐渐光滑平整;从图6(d)、图6(e)、图6(f)中可以看出,随着涂覆液的质量分数的增加,膜层逐渐变厚,从约500 nm增加到1  $\mu\text{m}$ ,再进一步增加到4  $\mu\text{m}$ 左右,当涂覆液的质量分数增大到4%时,涂覆层跟CAU-10膜二者结合不紧密,出现分离现象。

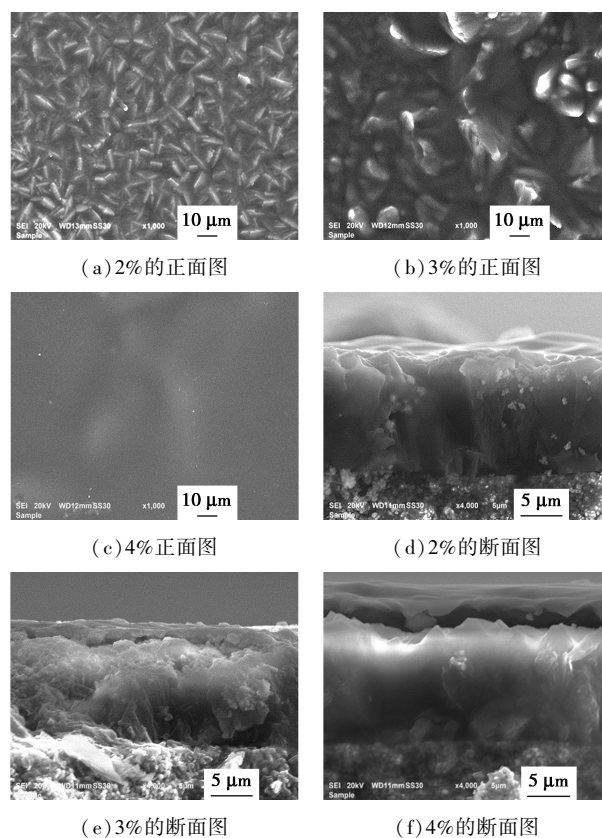


图6 不同质量分数涂覆液制备的CS@CAU-10复合膜的SEM图

### 3.5 CS@CAU-10复合膜对乙醇溶液的分离

#### 3.5.1 壳聚糖涂覆液质量分数的影响

分别以由不同质量分数涂覆液制备的2CS@

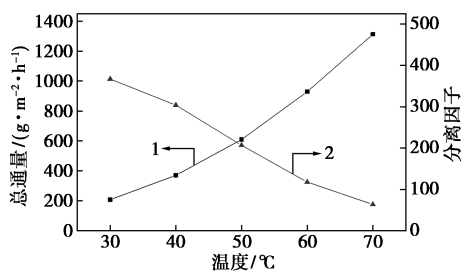
CAU-10、3CS@ CAU-10 和 4CS@ CAU-10 膜为分离膜,在 30℃ 分离 10% 的乙醇溶液,结果如表 2 所示。从表 2 可知,由 3% 的壳聚糖醋酸溶液制备的涂覆层、厚度为 1 μm 的膜材料对乙醇溶液的分离效果最好,分离因子为 367,通量为 209 g/m<sup>2</sup>·h。可见,壳聚糖涂覆层不但可以增强 CAU-10 膜的机械强度,还可以提高膜层的分离性能。

表 2 不同 CS@ CAU-10 膜对乙醇溶液的分离效果

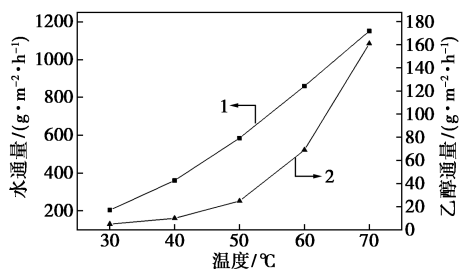
膜种类	操作温度/ ℃	进料液水 质量分数/%	渗透通量 J/ (g·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	分离 因子
2CS@ CAU-10	30	10	511	149
3CS@ CAU-10	30	10	209	367
4CS@ CAU-10	30	10	153	316

### 3.5.2 渗透汽化操作温度的影响

在 3CS@ CAU-10 膜上,温度对乙醇溶液脱水效果的影响如图 7 所示。从图 7 中可以看出,对于水质量分数为 10% 的乙醇溶液,随着操作温度从 30℃ 提高到 70℃,总通量从 209 g/(m<sup>2</sup>·h) 增加至 1312 g/(m<sup>2</sup>·h),水通量从 204 g/(m<sup>2</sup>·h) 增加至 1151 g/(m<sup>2</sup>·h),乙醇通量从 5 g/(m<sup>2</sup>·h) 增加至 161 g/(m<sup>2</sup>·h),但是分离因子却从 367 降低至 64。温度升高各物质的通量增大,这是由于温度升高,各



1—总通量随温度的变化;2—分离因子随温度的变化  
(a) 操作温度对总通量和分离因子的影响



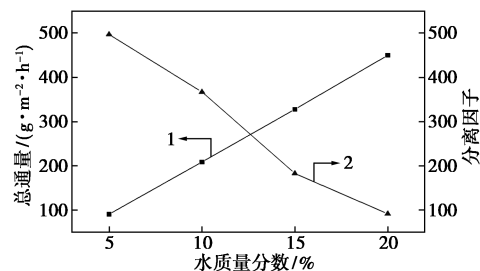
1—水通量随温度的变化;2—乙醇通量随温度的变化  
(b) 操作温度对水通量和乙醇通量的影响

图 7 操作温度对 3CS@ CAU-10 膜渗透汽化性能的影响

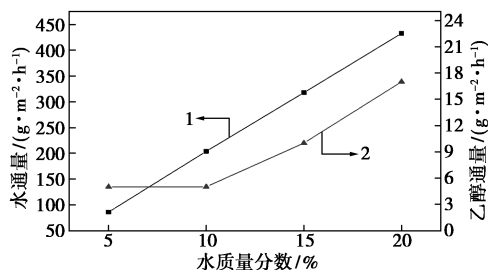
组分的饱和蒸汽分压增大,进而膜两侧压差增大,分子渗透的驱动力增大;另一方面,温度升高,分子运动能力增强,也会使各物质通量增大;温度升高,膜层中有机物分子运动能力增强,会使膜的自由体积增大,有利于物质通过。由于水分子比乙醇分子小,因此膜层的自由体积增大,更有利于水分子通过,导致升高温度使分离因子下降。

### 3.5.3 原料液中水质量分数的影响

3CS@ CAU-10 膜对水质量分数为 5%~20% 的乙醇溶液的脱水效果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,在 30℃,随着原料液中水质量分数的增加,总通量由 91 g/(m<sup>2</sup>·h) 增加至 450 g/(m<sup>2</sup>·h),水通量由 86 g/(m<sup>2</sup>·h) 上升至 433 g/(m<sup>2</sup>·h),乙醇通量由 5 g/(m<sup>2</sup>·h) 增加至 17 g/(m<sup>2</sup>·h),而分离因子从 497 下降至 92。这是因为原料液中水的质量分数增多,水的蒸汽分压增大,渗透驱动力增大。同时,水和乙醇分子之间能形成氢键,二者会伴随扩散,因此乙醇的通量也增大。



1—总通量随水质量分数的变化;  
2—分离因子随水质量分数的变化  
(a) 水质量分数对总通量和分离因子的影响



1—水通量随水质量分数的变化;  
2—乙醇通量随水质量分数的变化  
(b) 水质量分数对水通量和乙醇通量的影响

图 8 3CS@ CAU-10 膜上不同水含量原料液的分离效果

采用渗透汽化过程分离乙醇/水体系的相关文献如表 3 所示。从表 3 中可以看出,由于操作条件不同,无法进行精准比较,但 CS@ CAU-10 膜仍然显示出一定优势,尤其操作温度仅为 30℃、耗能低。

因此采用CS@CAU-10膜分离乙醇/水体系具有发展前景。

表3 不同膜对乙醇/水体系的分离效果

膜种类	温度/ ℃	进料水质 量分数/%	渗透通量/ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	分离 因子	参考 文献
NaA	70	10	3820	73800	[32]
UiO-66	70	10	3730	55.8	[14]
PA@MZIF-8	70	15	3179	194	[33]
MIL-53-NH <sub>2</sub> /PVA	40	7.5	1600	4.5	[34]
UiO-66-NH <sub>2</sub> /PA	60	15	3560	96	[35]
ZIF-8/PBI	60	15	246	310	[36]
3CS@CAU-10	30	10	209	367	本工作
3CS@CAU-10	60	10	929	118	本工作

## 4 结论

采用原位生长法在氧化铝载体上制备出CAU-10膜,并在其表面覆盖一层壳聚糖得到CS@CAU-10复合膜。纯CAU-10膜机械性能差、不能耐受渗透汽化膜池密封的压强,在其上涂覆壳聚糖膜改善了膜的机械强度,使其可以用于渗透汽化分离乙醇溶液,膜层的分离性能得到提高。在合成液浓度为0.06 mol/L可得到连续CAU-10膜层,合成液浓度过高和过低都无法获得连续膜层。由3%的壳聚糖醋酸水溶液制备的膜层分离效果最好;涂覆液浓度过高,涂层与CAU-10膜会出现分层现象,分离效果下降;涂覆液浓度过低,无法有效覆盖CAU-10膜层。在由3%的壳聚糖醋酸水溶液制备的膜层3CS@CAU-10上升高操作温度,通量增大,分离因子下降;在30℃时,原料的水质量分数从5%增大到20%,总通量由91 g/(m<sup>2</sup>·h)增加至450 g/(m<sup>2</sup>·h),分离因子从497降低至92。该复合膜与其他乙醇脱水膜相比具有一定的优势,在乙醇脱水方面具有应用潜力。

## 参考文献

[1] Karimi S, Karri R R, Tavakkoli Yarak M, *et al.* Processes and separation technologies for the production of fuel-grade bioethanol: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(4): 2873-2890.

[2] Kumakiri I, Yokota M, Tanaka R, *et al.* Process intensification in Bio-Ethanol production-recent developments in membrane separation [J]. *Processes*, 2021, 9(6): 1028.

[3] Václav Tesa. What can be done with microbubbles generated by a fluidic oscillator? [C]//*Experimental Fluid Mechanics* 2016. European Physical Journal Web of Conferences, 2016.

[4] Gavahian M, Farahnaky A, Sastry S. Ohmic-assisted hydrodistillation: A novel method for ethanol distillation [J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2016, 98: 44-49.

[5] Ma K, Yu M X, 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.

[6] Khalid A, Aslam M, Qyyum M A, *et al.* Membrane separation processes for dehydration of bioethanol from fermentation broths: Recent developments, challenges, and prospects [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 105: 427-443.

[7] Ang M B M Y, Marquez J A D, Huang S H, *et al.* A recent review of developmental trends in fabricating pervaporation membranes through interfacial polymerization and future prospects [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 97: 129-141.

[8] Jyothi M S, Reddy K R, Soontarapa K, *et al.* Membranes for dehydration of alcohols via pervaporation [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 242: 415-429.

[9] Rynkowska E, Dzieszowski K, Lancien A, *et al.* Physicochemical properties and pervaporation performance of dense membranes based on cellulose acetate propionate (CAP) and containing polymerizable ionic liquid (PIL) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 544: 243-251.

[10] Yu M, Noble R D, Falconer J L. Zeolite membranes: Microstructure characterization and permeation mechanisms [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2011, 44(11): 1196-1206.

[11] Zhao H B, Cheng J B, Zhu J Y, *et al.* Ultralight CoNi/rGO aerogels toward excellent microwave absorption at ultrathin thickness [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(2): 441-448.

[12] Coronas J, Santamaría J. Separations using zeolite membranes [J]. *Separation and Purification methods*, 1999, 28(2): 127-177.

[13] 姜笑天, 尹琦, 刘天赋, 等. 金属有机骨架薄膜用于小分子和离子的高效分离 [J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41(8): 1691-1707.

[14] 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.

[15] Hu Y, Dong X, Nan J, *et al.* Metal-organic framework membranes fabricated via reactive seeding [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(2): 737-739.

[16] Reinsch H, Van der veen M A, Gil B, *et al.* Structures, sorption characteristics, and nonlinear optical properties of a new series of highly stable aluminum MOFs [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(1): 17-26.

[17] Fröhlich D, Henninger S K, Janiak C. Multicycle water vapour stability of microporous breathing MOF aluminium isophthalate CAU-10-H [J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(41): 15300-15304.

[18] Hanikel N, Prévot M S, Yaghi O M. MOF water harvesters [J]. *Nature Nanotechnology*, 2020, 15(5): 348-355.

[19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Yoo Y, Varela-Guerrero V, Jeong H K. Isoreticular metal-organic frameworks and their membranes with enhanced crack resistance and moisture stability by surfactant-assisted drying [J]. *Langmuir*, 2011, 27(6):2652-2657.
- [23] Cha-umpong W, Mayyas M, Razmjou A, *et al.* Modification of GO-based pervaporation membranes to improve stability in oscillating temperature operation [J]. *Desalination*, 2021, 516:115215.
- [24] Maghsoudi H. Defects of zeolite membranes; Characterization, modification and post-treatment techniques [J]. *Separation & Purification Reviews*, 2016, 45(3):169-192.
- [25] Esmaceli M, Rajabi L, Bakhtiari O. Preparation and characterization of chitosan-boehmite nanocomposite membranes for pervaporative ethanol dehydration [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2019, 56(11):1022-1034.
- [26] Castro-Muñoz R, González-Valdez J, Ahmad M Z. High-performance pervaporation chitosan-based membranes: New insights and perspectives [J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2021, 37(8):959-974.
- [27] Kuang S P, Wang Z Z, Liu J, *et al.* Preparation of triethylene-tetraamine grafted magnetic chitosan for adsorption of Pb(II) ion from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260:210-219.
- [28] 张馨文, 赵翔宇, 赵高凌, 等. 镀膜方法对氧化硅介孔薄膜的微观结构和光学性能的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2016(S1):4.
- [29] Wang X, Shi F, Gao X, *et al.* A sol-gel dip/spin coating method to prepare titanium oxide films [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 548:34-39.
- [30] Jian Y, Yin H, Chang F, *et al.* Facile synthesis of highly permeable CAU-1 tubular membranes for separation of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 522:140-150.
- [31] Pauzi M Z M, Mahpoz N M, Abdullah N, *et al.* Feasibility study of CAU-1 deposited on alumina hollow fiber for desalination applications [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 217:247-257.
- [32] Hasegawa Y, Matsuura W, Abe C, *et al.* Influence of organic solvent species on dehydration behaviors of NaA-type zeolite membrane [J]. *Membranes*, 2021, 11(5):347.
- [33] Zhang X, Cheng F Y, Zhang H Z, *et al.* In-situ synthetic modified metal-organic framework (MZIF-8) as an interlayer of the composite membranes for ethanol dehydration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 601:117916.
- [34] 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.
- [35] 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 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alcohols via pervaporation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 549:217-226.
- [36] Shi G M, Yang T, Chung T S. Polybenzimidazole (PBI)/zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of alcohols [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 415:577-586. ■

(上接第 105 页)

- [15] Zhu G, Zhu J, Jiang W, *et al.* Surface oxygen vacancy induced  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanofiber for highly efficient ozone elimination [J]. *Applied Catalysis B, Environmental*, 2017, 209:729-737.
- [16] Liu J, Jia Q, Long J, *et al.* Amorphous NiO as co-catalyst for enhanced visible-light-driven hydrogen generation over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B, Environmental*, 2018, 222:35-43.
- [17] Dong Y, Zhao J, Zhang J, *et al.* Synergy of Mn and Ni enhanced catalytic performance for toluene combustion over Ni-doped  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland; 1996)*, 2020, 388:124244.
- [18] Guo H, Li Y, Jiang Z, *et al.* Effective low-temperature catalytic abatement of benzene over porous Mn-Ni composite oxides synthesized via the oxalate route [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology (1986)*, 2020, 95(4):1008-1015.
- [19] Huang C, Chia-Yi C, Thou-Jen W. An efficient foam Ni/MnO<sub>2</sub>/Pd composite cathode for the electrocatalytic degeneration of phenol [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 263:124401.
- [20] Arandiyani H, Hongxing D, Jiguang D, *et al.* Three-dimensionally ordered macroporous La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> with high surface areas Active catalysts for the combustion of methane [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 307:327-339.
- [21] Kang C, Fang J, Fu L, *et al.* Hierarchical carbon nanowire/Ni@MnO<sub>2</sub> nanocomposites for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. *Chemistry*, 2020, 26(69):16392-16401.
- [22] Zhang J, Dong B, Ding D, *et al.* Removal efficiency and mechanism of bio-treated coking wastewater by catalytic ozonation using MnO<sub>2</sub> modified with anionic precursors [J]. *Environmental Engineering Research*, 2021, 26(5):200394.
- [23] Zhao L, Wenju W, Hui Z, *et al.* Controlling oxygen vacancies through gas-assisted hydrothermal method and improving the capacitive properties of MnO<sub>2</sub> nanowires [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 491:24-31.
- [24] Wu Z, Jin R, Liu Y, *et al.* Ceria modified MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> as a superior catalyst for NO reduction with NH<sub>3</sub> at low-temperature [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(13):2217-2220. ■