

双膜法生产燃料乙醇膜材料研究进展

韩小龙, 展 侠, 王 蕾, 李继定, 杨基础
(清华大学化学工程系膜技术工程研究中心, 北京 100084)

摘要: 综述了国内外透水膜与透醇膜的结构特点及其渗透汽化性能, 指出了目前研究存在的问题及发展趋势, 展望了双膜法生产燃料乙醇的应用前景。

关键词: 渗透汽化; 透水膜; 透醇膜; 燃料乙醇

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)09-0025-05

Progress in membrane material for biofuel ethanol production using a double pervaporation system

HAN Xiao-long, ZHAN Xia, WANG Lei, LI Ji-ding, YANG Ji-chu

(Membrane Technology & Engineering Research Center, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The structural characteristics of ethanol-selective membranes and water-selective membranes and their pervaporation performance are summarized. The existing problems in current research is pointed out, and the development of double pervaporation system is also brought forward.

Key words: pervaporation; water-selective membrane; ethanol-selective membrane; biofuel ethanol

燃料乙醇作为一种新型的清洁生物能源, 由于其可再生、减少二氧化碳气体排放及环境友好等优点, 已成为一种非常有吸引力的可再生能源^[1]。传统的燃料乙醇生产主要采用多级间歇发酵法, 该工艺产率低, 设备庞大, 产品浓度低。O'Brien 等^[2]指出, 现有的燃料乙醇生产工艺改进应从两方面入手, 即采用连续发酵工艺和提高乙醇回收、纯化效率。为了实现乙醇的连续化发酵, 许多研究者提出将不同的分离工艺与乙醇发酵相耦合, 其中渗透汽化(Pervaporation, 简称 PV)作为一种新型的膜分离技术, 以其不需要引入第三组分、设备结构简单、无污染及能耗低等特点备受关注。徐玲芳等^[3]将渗透汽化与发酵耦合工艺与其他分离方法与发酵耦合工艺进行比较, 认为无论对对微生物的作用、分离性能还是降低能耗的角度看, 渗透汽化与发酵耦合工艺制备燃料乙醇都最具有竞争力。

双膜法生产燃料乙醇是首先将渗透汽化优先透醇膜与发酵装置耦合, 实现发酵液中乙醇的原位分离, 降低乙醇对发酵反应的抑制从而实现连续操作, 提高发酵速度和产量。然后将所得到的较高浓度的乙醇渗透液用普通精馏浓缩得到 90% ~ 95% (质量

分数, 下同) 的乙醇。最后用渗透汽化优先透水膜对 90% ~ 95% 的乙醇进行脱水获得 99% 以上的无水乙醇。本文综述了目前所研究透水膜与透醇膜的结构特点与渗透汽化性能, 指出了目前研究存在的问题及发展趋势, 展望了双膜法生产燃料乙醇的应用前景。

1 渗透汽化优先透醇膜

目前优先透醇膜材料种类相对较少, 且分离系数低, 难以满足工业应用要求, 优先透醇膜是目前限制双膜法工业化的瓶颈所在, 因此高质量优先透醇膜的研究开发至关重要。

1.1 有机优先透醇膜

目前研究的有机优先透醇类膜材料主要有有机硅类聚合物、含氟类聚合物及其他聚合物膜材料。

有机硅类聚合物中的聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有优异的透有机物性能, 是目前研究最多的优先透醇膜材料。纯 PDMS 膜对乙醇/水体系的分离系数在 4.4 ~ 10.8^[4], 但其成膜性和机械性较差, 且由于对乙醇的亲合力强, 故易高度溶胀。Vane 等^[5]通过对工业精馏的能耗分析认为, 当透醇膜的分离系数大于 20.0 时, 渗透汽化才可以与传统的精馏工艺

收稿日期: 2009-06-29

基金项目: 国家重点基础研究发展(“973”)计划项目(2009CB623404); 国家自然科学基金项目(20736003)

作者简介: 韩小龙(1976-), 男, 博士生; 李继定(1954-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事膜分离技术研究, 通讯联系人, 010-62782432, lijiding@mail.tsinghua.edu.cn。

相竞争。为了改善 PDMS 膜的性能,许多研究者对 PDMS 膜进行了大量的改性研究,将其与其他具有良好成膜性能的聚合物进行接枝、嵌段共聚、共混或形成互穿网络等。早期曾采用其他成膜性能好的聚合物与 PDMS 嵌段共聚来改善 PDMS 的性能,如 Okamoto 等^[6]将聚二甲硅氧烷-聚苯乙烯-聚对羟基苯乙烯(PDMS-PS-PHS)嵌段共聚物为致密分离层的复合膜用于醇/水体系的分离,在 25℃下、进料质量分数为 8%时,其分离因子为 6.8,渗透通量达 4.5 kg/(m²·h)。在对 PDMS 交联改性方面,Ishihara 等^[7]将苯乙烯-丙烯酸氟代烷基酯的接枝共聚物溶于 5%的乙酸乙酯溶液后,涂敷在 PDMS 膜上制成复合膜,其分离因子最高可达 45.9,但渗透通量却只有 0.005 kg/(m²·h)。展侠^[8]系统考察了 4 种不同的交联剂:四乙氧基硅烷(TEOS)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(APTEOS)、苯基三甲氧基硅烷(PTMOS)、辛基三甲氧基硅烷(OTMOS)对 PDMS 交联后透醇性能的影响,发现用 PTMOS 交联处理后的 PDMS 膜优于用其他交联剂处理的效果,且高于其他文献报道值,在 40℃下、进料质量分数为 5%时,其分离因子为 9.2,渗透通量达 0.392 kg/(m²·h)。在对 PDMS 接枝改性方面,Kashiwagi 等^[9]采用一系列硅树脂和硅烷对 PDMS 进行等离子体接枝,通氧气后在 PDMS 膜上产生更多的硅氧键,增加了乙醇的优先透过性。他们发现较低黏度、带有长链烷基结构的硅烷和硅氧烷透醇性效果较好,用十八烷基二乙氧基甲基硅烷对 PDMS 膜处理后对乙醇的分离因子高达 16.3,渗透通量为 0.016 kg/(m²·h),进一步用十八烷基二乙氧基甲基硅烷对等离子体聚合的六甲基三硅氧烷进行处理,可获得对乙醇的分离因子高达 18、渗透通量为 0.015 kg/(m²·h)的透乙醇膜。

聚三甲硅丙炔(PTMSP)是另一种研究较多且具有较好透醇性能的有机硅类聚合物,虽然 PTMSP 常温时处于玻璃态,但由于其具有较大的自由体积,故通量较大,且 PTMSP 对醇及某些气体具有优先透过性,因此有较好的应用前景。将 PTMSP 用于乙醇/水体系时,研究者发现随着分离时间的延长,PTMSP 膜的分离因子有逐步下降的趋势。如 González-Velasco 等^[10]曾研究了操作条件对 PTMSP 分离乙醇/水性能的影响,发现当进料液质量分数为 10%时,PTMSP 膜的初始分离因子为 10.7 左右,但是当达到 450 h 后其分离因子逐渐降至 8.0。Baker 等^[11]对 PTMSP 膜渗透汽化分离性能的稳定性的研究中也发现了类似的结果。当 60℃进料、料液质量分

数为 6%时,PTMSP 膜对乙醇的分离因子为 26,150 h 后下降至 10,这可能是由于在长时间分离过程中,乙醇对 PTMSP 膜的溶胀作用造成的。目前人们已对 PTMSP 进行了许多改性工作,如引入三甲硅烷基、含氟烷基等基团及一些共聚物,取得了较好的效果。

为了进一步提高 PTMSP、PDMS 膜对乙醇/水混合物的渗透汽化分离性能,人们尝试将 PTMSP 和 PDMS 2 种聚合物结合起来。如 Nagase 等^[12]将 PDMS 接枝到 PTMSP 主链上,得到了分离性能很好的透醇膜,当 PDMS 摩尔分数为 12%、30℃进料、料液质量分数为 7%时,可以将乙醇浓缩至 70%,其分离因子达到 28.3,渗透通量为 0.082 kg/(m²·h)。

含氟类聚合物主要有聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚六氟丙烯(PHEP),该类材料疏水性强,化学性质稳定,抗污染性能好,但除 PVDF 外,难溶于一般有机溶剂,故经常使用 PVDF 作膜材料。中国科学院广州化学研究所^[13]将平均相对分子质量为 2 万~55 万的 PVDF 溶解在二甲基乙酰胺或二甲基乙酰胺和丙酮的混合溶液中,配制成高聚物质量分数为 5%~30%的膜液,采用浸没沉淀相转化法制备了 PVDF 不对称膜,分离系数最大可达 13.1,渗透通量为 1.125 kg/(m²·h)。

1.2 无机优先透醇膜

无机膜具有优良的分选性能和化学稳定性,可以在高温或强酸、强碱等条件下使用,具有非常广阔的应用前景。无机膜中的沸石分子筛膜是研究最多的优先透乙醇膜,Sano 等^[14]于 1994 年制备了 silicalite-1 沸石膜,在 60℃进料、料液质量分数为 2.5%时,其分离系数为 50,渗透通量为 0.72 kg/(m²·h)。Nomura 等^[15]采用与 Sano 等同样的程序获得了近似的结果,同时观察到渗透液的浓度超过了进料组成的气液平衡浓度,在 60℃进料、料液质量分数为 4.65%时,其分离系数为 62,渗透通量为 0.60 kg/(m²·h)。为了进一步提高膜的分选性能,研究者致力于开发具有新型结构的沸石分子筛膜,如 Chen 等^[16]在管状多铝红柱石多孔支撑体表面成功合成了钛取代的硅酸盐膜(TS-1),沸石 TS-1 在膜中呈晶体相,该膜具有良好的憎水性和乙醇选择性,在 60℃进料、料液质量分数为 5%时,其分离因子高达 127,渗透通量为 0.77 kg/(m²·h)。

1.3 有机/无机复合优先透醇膜

有机膜材料在高温、高压和有机溶剂中的稳定性较差。单纯的无机材料耐温、耐溶剂,但其成本高且大面积制备相当困难,因而限制了其广泛应用。

自然而然人们想到了制备有机/无机复合膜以兼顾二者的优点。目前用于优先透醇的有机/无机复合膜主要有2种:即无机材料支撑的有机膜和无机材料填充的有机膜^[17]。

在无机材料支撑的有机膜研究方面, Ikegami 领导的研究小组做了深入细致的研究工作,如该研究小组的 Tsuneji 等^[18]认为, Silicalite 膜的高性能优先透醇性是由于硅酸盐晶体的憎水性,为了改进 Silicalite 膜的性能,应从提高膜的憎水性与控制硅酸盐晶体形成的小孔入手,因此选用硅烷偶联剂对膜表面进行处理以改进其吸附性能,处理后的硅酸盐膜在 30℃ 进料、料液体积分数为 5% 时,其分离因子由 13 提高到 45,但渗透通量却由原来的 0.1330 kg/(m²·h) 降到 0.0534 kg/(m²·h)。当 Ikegami 等^[19]将沸石膜应用于实际发酵液中分离乙醇时,由于发酵液中存在有机酸副产物,尤其是琥珀酸极易吸附到沸石膜表面,使得膜表面由憎水性变为亲水性,膜的优先脱醇性能显著下降,于是提出在沸石膜表面均匀涂覆一层对琥珀酸无吸附作用的憎水性薄层材料——硅橡胶,以解决沸石膜的分离性能下降的问题。并将 2 种硅橡胶涂覆在硅沸石表面进行对比,由于 2 种硅橡胶黏度不同,使得 KE-45 修饰后在分子筛表面形成一层很薄的有机层,而 KE-108 仅修饰了膜表面缺陷且并未渗透入分子筛孔道,因此经 KE-108 修饰后膜的性能相对更好,分离因子和渗透通量分别为 125 和 0.14 kg/(m²·h)。国内南京工业大学的 Xiangli 等^[20]在 ZrO₂/Al₂O₃ 陶瓷支撑体上交联 PDMS 分离层,采用响应曲面法进行优化,在 333 K 进料、料液质量分数为 4.2% 时,渗透通量最大可达 12.95 kg/(m²·h),分离因子最高可达 9.02。

将无机材料填充到有机基质中制备的复合膜,由于其优异的性能备受青睐,透乙醇复合膜一般要求所选的基质膜材料为橡胶态的聚合物,且对乙醇具有优先透过性。填充最多的材料为沸石分子筛,有关填充沸石制备复合膜的研究最早见于 1987 年 Te Hennepe 的报道^[21], Te Hennepe 将憎水性多孔沸石填充于 PDMS 中,可以将 PDMS 的分离因子从 7.6 提高到 16.5。并且发现随着沸石填充量的增大,乙醇和水的渗透通量均有所增加,尤其是乙醇的渗透通量增加幅度较大,从而可以进一步提高分离因子。在 Te Hennepe 的研究报道后,许多研究者对沸石填充的 PDMS 复合膜进行了大量研究,文献报道的沸石填充 PDMS 膜的分离因子在 7~59,分布范围较宽。针对这一现象, Vane 等^[5]进行了深入系统

的研究,详细讨论了沸石填充量、交联剂用量及种类、催化剂、溶剂、支撑层、超声效果及进料温度等对渗透效果的影响,得出了一些具有参考价值的信息。

2 渗透汽化优先透水膜研究进展

优先透水膜一般要求其活性分离层含有一定的亲水性基团,可以与水发生氢键作用、离子-偶极作用或偶极-偶极作用,从而具有一定的亲水性^[22]。优先透水膜是目前研究最深入、最成熟的渗透汽化膜材料。

2.1 有机优先透水膜

目前研究的有机透水膜可分为含亲水基团的非离子型聚合物膜、含亲水基团的离子型聚合物膜以及亲水改性膜三大类。含亲水基团的非离子型聚合物膜主要是聚乙烯醇膜(PVA)及聚乙烯醇改性膜。1982年由德国 GFT 公司率先开发出高通量、高选择性的聚乙烯醇/聚丙烯腈(GFT 膜)优先脱水渗透蒸发膜,在巴西建立了世界上第一个乙醇脱水制无水乙醇的小型工业生产装置,可日产 1 300 L 质量分数为 99.2% 的无水乙醇,奠定了渗透蒸发技术的工业应用基础,是渗透蒸发研究和应用过程中的一个里程碑^[23]。国内清华大学化学工程系自 1984 年以来一直从事渗透汽化膜技术研究,2002 年组建了北京蓝景膜技术工程公司,率先实现了我国渗透汽化脱水膜的工业化应用,已建成 4 套乙醇脱水工业装置^[24]。含亲水基团的离子型聚合物膜主要有壳聚糖膜、基于聚乙烯醇的阳离子型聚合物膜、磺化聚乙烯膜、海藻酸膜、聚丙烯酸类膜等^[25]。壳聚糖是甲壳素脱乙酰化的产物,研究表明其具有良好的成膜性能和高的水透过性,但其耐水性较差,需要对其进行交联处理。研究过的交联剂有戊二醛、CH₃COOH、H₂SO₄ 及苯乙烯等。为了进一步改善壳聚糖膜的分离性能,研究者采用共聚或共混的方法对壳聚糖进行改性,如 Kanti 等^[26]将 84% 脱乙酰度的壳聚糖与海藻酸钠用戊二醛交联制备出聚离子复合膜,在 (30 ± 2)℃ 进料、料液摩尔分数为 86.5% 时,其水/乙醇的分离因子为 436,渗透通量为 0.22 kg/(m²·h)。

2.2 无机优先透水膜

无机透水膜研究较多的依然是沸石分子筛,可分为非支撑型和支撑型 2 类。非支撑型无机透水膜的性能比较差,其力学性能和密度还不能满足一般对膜的使用要求,目前还处于实验室研究阶段。相比而言,支撑型无机膜的研究更为深入一些。常用

的支撑体为 烧结 Al_2O_3 , 但其价格较高, 使膜的成本增加, 选择比较便宜的支撑体是降低无机膜成本的一种途径。如 Zhou 等^[27] 选用来源广泛、价格便宜的堇青石 ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) 为支撑体, 采用低温化学气相沉淀法 (LTCVD) 得到硅石层, 水热合成制备出的亲水性 ZSM-5 沸石膜, 在 30℃ 进料、乙醇质量分数从 0 到 100% 范围内变化时, 渗透通量从 1.0 $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 降至 0.2 $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 对水表现出较高的选择性。

同时研究者还致力于不同透过方式的沸石分子筛膜的研究, 如 NaA 和 NaY 2 种沸石分子筛膜早期都是在管状支撑体的外表面制备, 乙醇/水溶液从管外表面进料, 渗透液走管内。而 Ahna 等^[28] 则制备了在管状支撑体内表面生长的 NaA 和 NaY 2 种沸石分子筛膜, 在为期 7 天的实验中, 2 种沸石膜的性能稳定, NaA 的性能更好一些, 在 25℃ 进料、料液摩尔分数为 60% 时, 其水/乙醇的分离因子高达 77 000, 渗透通量为 0.66 $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

2.3 有机/无机复合优先透膜

有机/无机复合优先透膜早期的研究主要是将无机材料填充到有机基质中制备的复合膜。Huang 等^[29] 曾考察了不同类型沸石填充到 PVA 中对其脱水性能的影响, 分别制备了掺杂 20% 不同类型沸石的 PVA 复合膜, 发现除 Silicalite 外, 掺杂其他材料的复合膜通量都高于纯 PVA 膜的通量; 而分离因子除 NaY 外, 其他类型沸石的掺杂都有利于提高 PVA 膜的分离因子。Huang 认为, 复合膜表现出的不同分离性能主要与沸石分子筛的孔径、结构及分子筛的亲水/疏水比有关。近几年来对壳聚糖和海藻酸类脱水膜的研究较多, 如 Sun 等^[30] 将用 3-巯丙基三甲氧基硅烷修饰的 HZSM-5 沸石填充壳聚糖膜用于乙醇脱水, 在 80℃ 进料、料液质量分数为 90% 时, 其分离因子由 158.02 提高到 274.46, 渗透通量由 0.0542 $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 提高到 0.2785 $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。将无机材料填充到有机基质中难以实现分子尺度上的均匀分散, 采用溶胶-凝胶法时可能实现无机离子在有机基质中的分子尺度均匀分散, 如 Uragami 等^[31] 采用溶胶-凝胶反应法制备了聚乙烯醇与正硅酸乙酯 (PVA-TEOS) 的有机-无机杂化膜, 有效地抑制了 PVA 的溶胀, 并具有较高的选择性, 在 40℃ 进料、料液质量分数为 85% 时, 其分离因子为 893, 渗透通量为 0.004 $\text{kg}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$ 。

3 展望

燃料乙醇由于具有高效、清洁、可再生等优点,

已经引起世界各国的普遍关注。进一步降低成本, 使燃料乙醇更具有市场竞争力, 是燃料乙醇产业可持续发展的关键环节。可满足工业要求的脱水膜已经研究成功, 工业化应用效果良好, 目前脱水膜的研究主要集中在 2 个方面: 一方面是进一步提高性能, 另一方面是对膜结构与性能关系及成膜机理等进行更深入细致的研究。制约双膜工艺工业化的主要问题是高通量、高分离因子、性能稳定的优先透醇膜尚未开发成功。笔者认为, 应从以下几方面入手加强研究。

3.1 加强渗透汽化传质机理研究

目前优先透醇膜的研究还是以现有的膜材料选择理论为依据, 但现有的指导理论还不成熟, 不能很好地描述和预测待分离体系。迄今为止, 还没有定量预测膜材料、指导膜制备的理论, 这就大大制约了高性能膜的研究与发展。因此应深入开展膜分离基础理论和膜材料预测研究, 为进行膜材料预测和指导膜结构设计奠定基础。如针对渗透物小分子和高分子聚合物膜这一极不对称体系, 以往的研究只是笼统地研究高分子膜与渗透物小分子间相互作用。清华大学李继定教授领导的研究小组提出用微观基团贡献法研究渗透汽化机理的新思路, 研究构成高分子膜的微观基团与渗透物小分子之间的相互作用, 进而抓住问题的本质, 揭示膜结构和分离性能之间的内在联系, 取得了较好的效果^[32-33]。

3.2 开发高效新型透醇膜

高性能优先透醇膜材料的开发是实现整个双膜工艺生产燃料乙醇的关键因素, 也是实现工业化的前提。从现有的膜材料研究情况来看, 单纯的有机硅体系膜分离系数太低, 虽经过大量的修饰、改性研究, 亦难于满足工业要求, 研究者应积极寻找开发其他的高性能优先透醇有机膜材料; 无机膜性能较好, 通量和分离系数可满足工业要求, 但其制备工艺复杂、成本高、大面积制备困难等也限制了其工业化, 如何降低成本、制备出大面积的无机膜应是今后的研究重点, 如日本三井造船 (Mitsui Shipbuilding) 株式会社已经可以进行 80 cm Y 型沸石膜管的批量生产^[34]。有机/无机复合膜虽发展时间不长, 但其性能比单纯的有机膜有较大改善, 且比无机膜成本低, 正日益成为透醇膜研究的热点, 但无机材料支撑的有机膜也存在无机支撑材料的成本问题。无机粒子填充的有机膜如何实现填充剂与基膜的适配性, 更大程度地发挥填充膜的性能, 这 2 点则是有机/无机复合膜需要解决的问题。

虽然目前双膜集成工艺生产燃料乙醇处于实验室阶段,有许多问题尚待进一步解决,但随着渗透汽化的研究深入,其工业化应用只是时间的问题,相信双膜工艺的集成将给燃料乙醇的生产带来巨大的社会效益和经济效益。

参考文献

- [1] Hansen A C, Zhang Q, Lyne P W L. Ethanol-diesel fuel blends: A review[J]. *Bioresource Technol*, 2005, 96: 277 - 285.
- [2] O'Brien D J, Craig Jr J C. Ethanol production in a continuous fermentation/membrane pervaporation system[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1996, 44: 699 - 704.
- [3] 徐玲芳, 相里粉娟, 陈玮玮, 等. 渗透汽化在生物燃料乙醇制备中的研究进展[J]. *化工进展*, 2007, 26(6): 788 - 796.
- [4] Vane L M. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2005, 80(6): 603 - 629.
- [5] Vane L M, Namboodiri V V, Bowen T C. Hydrophobic zeolite-silicone rubber mixed matrix membranes for ethanol-water separation: Effect of zeolite and silicone component selection on pervaporation performance[J]. *J Mem Sci*, 2008, 308(1/2): 230 - 241.
- [6] Okamoto K, Butsuen A, Tsuru S, *et al.* Pervaporation of water-ethanol mixtures through polydimethylsiloxane block-copolymer membranes[J]. *Polymer J*, 1987, 19(6): 747 - 756.
- [7] Ishihara K, Matsui K. Pervaporation of water-ethanol mixtures through composite membranes composed of styrene-fluoroalkyl acrylate graft copolymers and cross-linked polydimethylsiloxane membranes[J]. *J Appl Polym Sci*, 1987, 34(1): 437 - 440.
- [8] 展侠. 硅橡胶渗透汽化膜的制备及其优先透醇性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2009.
- [9] Kashiwagi T, Okada T, Okita K. Separation of ethanol from ethanol/water mixture by plasma-polymerized membranes from silicone compounds[J]. *J Mem Sci*, 1988, 36: 353 - 362.
- [10] González-Velasco J R, Lopez-Dehesa C, Gonzalez-Marcos. Pervaporation performance of PTMSP membranes at high temperatures[J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90(8): 2255 - 2259.
- [11] Baker R W, Athayde A L, Daniels R, *et al.* Development of Pervaporation to Recover and Reuse Volatile Organic Compounds from Industrial Waste Streams[R]. DOE/AL/98769-1. Report to US Department of Energy, 1997.
- [12] Nagase Y, Mori S, Matsui K. Chemical modification of poly(substituted-Acetylene): IV. Pervaporation of organic liquid/water mixture through poly(1-phenyl-1-Propyne)/polydimethylsiloxane graft copolymer membrane[J]. *J Appl Polym Sci*, 1989, 37(5): 1259 - 1267.
- [13] 中国科学院广州化学研究所. 用聚偏氟乙烯渗透汽化膜分离乙醇水溶液的方法: 中国, 1239012[P]. 1999 - 12 - 22.
- [14] Sano T, Hasegawa M, Kawahami Y, *et al.* Potentials of silicalite membranes for the separation of alcohol/water mixtures[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1994, 84: 1175.
- [15] Nomura M, Yamaguchi T, Nakao S. Ethanol/water transport through silicalite membranes[J]. *J Mem Sci*, 1998, 144: 161 - 171.
- [16] Chen X S, Chen P, Kita H. Pervaporation through TS-1 membrane[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 115: 164 - 169.
- [17] 展侠, 李继定, 黄军其, 等. 渗透汽化优先透醇分离膜[J]. *化学进展*, 2008, 20(9): 1416 - 1426.
- [18] Tsunegi S, Hasegawa M, Ejiri S, *et al.* Improvement of the pervaporation performance of silicalite membranes by modification with a silane coupling reagent[J]. *Microporous Materials*, 1995, 5: 179 - 184.
- [19] Matsuda H, Yanagishita H, Negishi H, *et al.* Improvement of ethanol selectivity of silicalite membrane in pervaporation by silicone rubber coating[J]. *J Mem Sci*, 2002, 210: 433 - 437.
- [20] Xiangli F J, Wang W, Chen Y W, *et al.* Optimization of preparation conditions for polydimethylsiloxane(PDMS)/ceramic composite pervaporation membranes using response surface methodology[J]. *J Mem Sci*, 2008, 311: 23 - 33.
- [21] Te Hennepe H J C, Bargeman D, Mulder M H V, *et al.* Zeolite-filled silicone rubber membranes: Part 1. membrane preparation and pervaporation results[J]. *J Mem Sci*, 1987, 35(1): 39 - 55.
- [22] Semenova S I, Ohya H, Soontarapa K, *et al.* Hydrophilic membranes for pervaporation: An analytical review[J]. *Desalination*, 1997, 110(3): 251 - 286.
- [23] 任建新. 膜分离技术及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 90 - 97.
- [24] 陈翠仙, 李继定, 潘健, 等. 我国渗透汽化技术的工业化应用[J]. *膜科学与技术*, 2007, 27(5): 1 - 4.
- [25] 陈翠仙, 韩宾兵, Wickramasinghe R. 渗透蒸发和蒸汽渗透[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [26] Kanti P, Srigowri K, Madhuri J, *et al.* Dehydration of ethanol through blend membranes of chitosan and sodium alginate by pervaporation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 40: 259 - 266.
- [27] Zhou L Z, Wang T, Nguyen Q T, *et al.* Cordierite-supported ZSM-5 membrane: Preparation and pervaporation properties in the dehydration of water-alcohol mixture[J]. *Separation and Purification Technology*, 2005, 44: 266 - 270.
- [28] Ahna H, Leea H, Lee S B, *et al.* Pervaporation of an aqueous ethanol solution through hydrophilic zeolite membrane[J]. *Desalination*, 2006, 193: 244 - 251.
- [29] Huang Z, Guan H, Tan W, *et al.* Pervaporation study of aqueous ethanol solution through zeolite-incorporated multilayer poly(vinyl alcohol) membrane: Effect of zeolite[J]. *J Mem Sci*, 2006, 276: 260 - 271.
- [30] Sun H L, Lu L Y, Chen X. Surface-modified zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation dehydration of ethanol[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254: 5367 - 5374.
- [31] Urugami T, Okazaki K, Matsugi H, *et al.* Structure and permeation characteristics of an aqueous ethanol solution of organic-inorganic hybrid membranes composed of poly(vinyl alcohol) and tetraethoxysilane[J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 9156 - 9163.
- [32] Zeng C Y, Li J D, Li P, *et al.* A novel transport model for sorption and desorption of penetrants in dense polymeric membranes[J]. *Chem Eng Sci*, 2006, 61(6): 1892 - 1900.
- [33] Huang J Q, Li J D, Zhan X, *et al.* A modified solution-diffusion model and its application in the pervaporation separation of alkane/thiophenes mixtures with PDMS membrane[J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, 110: 3140 - 3148.
- [34] 朱长乐. 膜科学技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 402. ■