

CTAB 改性膨润土填充 PEBAX/PVDF 膜 渗透汽化降低汽油噻吩含量

刘 琨,李志强,韩健健

(广西大学 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室,广西 南宁 530004)

摘要:用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对膨润土进行柱撑改性,并对改性前后的膨润土进行吸附实验及红外测定。将改性后膨润土置于填充聚醚共聚乙酰胺(PEBAX)聚合物溶液中,以聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜为支撑膜,制备复合膜,考察复合膜在模拟汽油(噻吩/正庚烷)中的溶胀性能,并进行渗透汽化实验,研究膜的分离性能。利用SEM考察膜的形貌结构。结果表明:30℃下,溶胀度随噻吩质量分数的增加而升高,15 min后达溶胀平衡,并且在填充量为20%时最大。渗透汽化结果表明:在料液温度为30℃,噻吩质量分数为1 100 μg/g时,CTAB填充量为20%的PEBAX/PVDF复合膜的渗透通量和硫富集因子分别为2.81 kg/(m²·h)和4.65。

关键词:十六烷基三甲基溴化铵;膨润土;聚醚共聚乙酰胺;复合膜;渗透汽化;脱硫

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)07-0103-06

Enrichment of thiophene via pervaporation method using CTAB-modified bentonite filled PEBAX/PVDF membrane

LIU Kun, LI Zhi-qiang, HAN Jian-jian

(Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The CTAB-modified bentonite is prepared by using hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as modifier. FTIR spectroscopy is used to study the structure of bentonite before and after modification. The CTAB-modified bentonite is then combined with the filled polyether block amide (PEBAX) solution to fabricate the composited membranes with PVDF ultrafiltration membrane as the support layer. The behaviors of swelling and pervaporation of the membranes in model gasoline consisted of thiophene/*n*-heptane are studied, respectively. The structure morphology of the membranes is characterized by scanning electron microscope (SEM). The swelling degree of the membranes increases with the increase of the thiophene concentration at 30℃. The swelling equilibrium is reached after 15 minutes. When the content of CTAB-modified bentonite is 20 wt%, the swelling of degree reaches maximum. The pervaporation result shows that the total flux and the enrichment factor of thiophene for the composite membrane with 20 wt% of CTAB-modified bentonite are 2.81 kg·m⁻²·h⁻¹ and 4.65, respectively, under the thiophene concentration 1 100 μg/g and at 30℃.

Key words: hexadecyl trimethyl ammonium bromide; bentonite; polyether block amide (PEBAX); composited membrane; pervaporation; desulfurization

随着汽车尾气排放造成的大气污染日益严重,生产低硫汽油已经成为世界所关注的热点^[1-2],目前,欧美一些发达国家实行欧V标准,含硫质量分数低于10 μg/g,我国除少数发达地区执行国V标准汽油外,大部分还执行国IV标准,含硫质量分数低于50 μg/g。我国目前生产的主要是FCC汽油,传统加氢脱硫虽能有效地脱除噻吩类的硫化物,但普遍存在损失辛烷值、设备投资和操作费用高等缺陷,因此,有必要开发其他低成本的FCC汽油深度脱硫技术。渗透汽化是一种新型高效的膜分离技术,在汽油深度脱硫技术方面具有独特优势,是一种新兴的脱硫技术^[3]。渗透汽化性能的好坏关键在于膜,渗透汽化汽油脱硫研究的主要膜材料有:PDMS^[4-5]、

PI^[6]、PEG^[7]以及有机-无机杂化膜^[8-12]等,从目前研究结果看,尚未开发出高通量、大富集因子的膜,而且多还存在通量和富集因子相互制约的问题。

膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的黏土,具有较好的吸附性,但天然膨润土中的表面硅氧结构具有较强的亲水性,CTAB是一种阳离子表面活性剂,能与阳离子、非离子、两性表面活性剂有良好的配位性,经过CTAB改性的膨润土,由于CTAB与膨润土层间的碱金属离子发生阳离子交换作用,膨润土表面由亲水性变为亲油性,可提高对有机物的吸附能力^[13-15]。PEBAX2533由20%刚性的聚酰胺(—PA—)和80%柔性的聚醚(—PE—)嵌段共聚而成,是一种疏水亲有机材料,在PEBAX中,—PE—

赋予共聚物对有机物优良的吸附能力,一PA—使材料具有韧性^[16],这种刚柔结合为PEBAX膜对某些有机物具有良好的渗透性能奠定了基础^[17]。根据溶解度参数理论,PEBAX的溶解度参数 $[19.5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ ^[18]与汽油中主要硫化物的溶解度参数 $[19 \sim 20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 十分接近,由此推测PEBAX对硫化物具有较强的亲和力。笔者以聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜为底膜,CTAB改性膨润土填充PEBAX膜为活性层的复合膜,并以噻吩/正庚烷溶液为模拟汽油,考察膜渗透汽化对噻吩的富集效果。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

CTAB、正庚烷、正丁醇和无水乙醇均来自于广东西陇化工有限公司;钠基膨润土,信阳工业城中兴膨润土厂生产;PEBAX2533,由Arkoma公司提供;噻吩,购于J&KCHIMICA公司;聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜,上海蓝景膜技术工程有限公司提供;去离子水,实验室自制。

1.2 膨润土的改性和吸附实验

1.2.1 膨润土的改性

取10.0 g钠基膨润土于250 mL的三角烧瓶中,加入200 mL去离子水,置于恒温水浴中加热到70℃,并充分搅拌配置成5%的悬浮液。然后迅速加入与其阳离子交换容量(CEC)相当的CTAB改性剂,在70℃的恒温水浴下搅拌2 h后,冷却至室温静置24 h,反复水洗抽滤至AgNO₃检验无白色沉淀为止,在80℃下干燥,然后研磨过200目筛,所得样品即为改性膨润土。

1.2.2 膨润土的红外表征和吸附实验

通过红外光谱仪(FTIR)(Nexus470型, Nicolet

公司生产)分析膨润土改性前后的变化,样品用KBr压片。

将一定量含硫质量分数为1 100 μg/g的模拟汽油置于磨口三角瓶中,再加入一定量充分干燥的膨润土,在30℃下恒温搅拌,每隔一定时间取一次样,直至达到吸附平衡,样品的组成由气相色谱分析。吸附量计算式为^[19]:

$$q_e = v(g - g^*)/m_t \quad (1)$$

式中: g 为噻吩初始质量浓度(g/mL); g^* 为吸附平衡时噻吩质量浓度(g/mL); v 为模拟汽油体积(mL); m_t 为膨润土的质量(g)。

1.3 膜的制备

称取一定量干燥的PEBAX2533树脂置于锥形瓶中,加入一定量的正丁醇并在70℃下均匀搅拌,配制成PEBAX2533质量分数为7%左右的聚合物溶液。将经CTAB改性后的膨润土按比例加入到配制好的聚合物溶液中,搅拌2~3 h后,超声0.5 h,再继续搅拌0.5 h,抽真空脱泡0.5 h,制得铸膜液。将铸膜液倾倒在经过无水乙醇处理的PVDF超滤膜上,用刮刀涂布成膜,在无尘干燥的室温下静置24 h使溶剂挥发后,再将干燥后的复合膜放入真空干燥箱中(50℃,48 h)进一步除去溶剂,取出置于洁净样品袋中保存备用。复合膜中改性膨润土的填充量分别为PEBAX质量的0.5%、10%、15%、20%、25%、30%,所制得的膜分别记为B-0、B-5、B-10、B-15、B-20、B-25、B-30。

1.4 膜的表征

采用日本日立公司生产的S-3400型扫描电镜(SEM)观察膜的形貌特征。将待测膜置于液氮中冷冻并迅速淬断,然后取出用黑色导电胶固定在样品台上,再用离子溅射仪进行喷金后,进行SEM测试,根据样本情况选择加速电压为10 kV。

(上接第102页)

(3)加入该聚合物提切剂后的柴油基钻井液黏度和切力大幅提升,高温高压滤失量显著下降,而破乳电压变化不大。研制的聚合物提切剂和柴油基钻井液有很好的配伍性,性能稳定,是一种性能优良的增黏提切材料。

参考文献

- [1] Portnoy R C, Lundberg R D, Werlein E R. Novel polymeric oil mud viscosifier for high-temperature drilling[C]. SPE 14795, 2009.
- [2] 冯萍,邱正松,曹杰,等. 国外油基钻井液提切剂的研究与应用进展[J]. 钻井液与完井液, 2012, 29(5): 84-88.

- [3] 何振奎,刘霞,吴彩丽,等. 油基钻井液增黏剂研制与应用[J]. 石油天然气学报, 2012, 34(9): 244-246.
- [4] 王中华. 国内外油基钻井液研究与应用进展[J]. 断块油气田, 2011, 18(4): 533-537.
- [5] 米远祝,罗跃,李建成,等. 油基钻井液聚合物增黏剂的合成及性能研究[J]. 钻井液与完井液, 2013, 30(2): 6-9.
- [6] Morris K A, Mille M L. Oil absorbent oilfield materials as additives in oil-based drilling fluid applications; US, 20130345098[P]. 2013-12-26.
- [7] Tan Z, Liang Y, Chen H, et al. Synthesis of hexadecyl methacrylate/methyl methacrylate copolymer by high internal phase emulsion template and its high oil-absorbing properties[J]. Separation Science and Technology, 2013, 48(15): 2338-2344.
- [8] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 322-323. ■

1.5 膜的溶胀实验

将复合膜置于真空干燥箱中,在 50℃ 下干燥至恒重,后裁成大小相同的小块,取一小块用电子天平称得其质量为 W_d ,放入噻吩/正庚烷溶液中,浸泡一段时间后,将膜取出,用滤纸快速清除膜表面残留液,放入称量瓶中称量,得湿膜质量为 W_s ,每组实验重复 3 次,结果取平均值,膜溶胀度(DS)为^[20]:

$$DS(\%) = [(W_s - W_d)/W_d] \times 100 \quad (2)$$

1.6 膜的渗透汽化实验

渗透汽化实验装置如文献[21]所示,有效膜面积为 $3.52 \times 10^{-3} \text{ m}^2$,原料液在循环泵作用下由原料罐输送至膜池,未渗透液返回原料罐中。渗透物通过液氮作为冷凝介质的冷阱收集,取样点时间间隔为 0.5 h,并由电子分析天平测其质量,计算渗透通量:

$$J = M/(A \times t) \quad (3)$$

式中: J 为渗透通量 [$\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{h})$]; M 为渗透液的质量(kg); A 为膜的有效面积(m^2); t 为渗透时间(h)。

原料液和渗透液的组成由气相色谱仪(Agilent 7890A 型,USA 生产)确定,以环己酮作为内标物,FID 检测器,DB-WAX 柱,检测器和进样口的温度分别为 220℃ 和 200℃。硫富集因子为:

$$\alpha = \omega_i^p / \omega_i^f \quad (4)$$

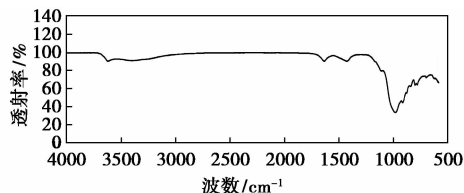
式中: α 为硫富集因子; ω_i^f 和 ω_i^p 分别表示噻吩在料液和渗透液中的质量分数($\mu\text{g}/\text{g}$)。

2 结果与讨论

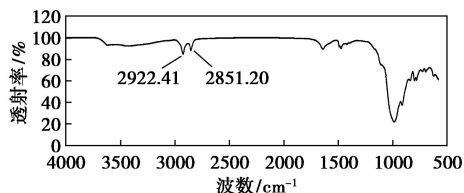
2.1 膨润土的红外表征和吸水性能

2.1.1 红外光谱分析

膨润土的红外光谱分析如图 1 所示。由图 1 (b) 可以看出,经过 CTAB 改性后的膨润土在



(a) 未改性膨润土



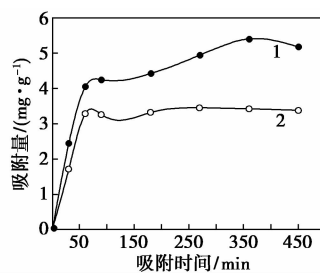
(b) 改性膨润土

图 1 FTIR 图

2 922.41 cm^{-1} 和 2 851.20 cm^{-1} 处有典型的 C—H 伸缩振动峰,因此可以确定 CTAB 的长碳链亲油基已经插入到了膨润土的层间^[22]。

2.1.2 膨润土的吸附性能

膨润土改性前后吸附量和吸附时间的关系如图 2 所示。由图 2 可知,在开始阶段,吸附量都随着时间的延长而增大,且在前 90 min 内吸附量增大较快,之后渐渐变缓,当吸附时间到达 100 min 后,吸附量基本达到平衡。在达到平衡时,经过 CTAB 改性后膨润土的吸附量大于未改性膨润土的吸附量。原因是由于 CTAB 的长碳链亲油基团插入了膨润土的片层状结构中使层间距增大,改变了膨润土原有的亲水性质,该结果与对应的红外光谱图中所得结论一致。

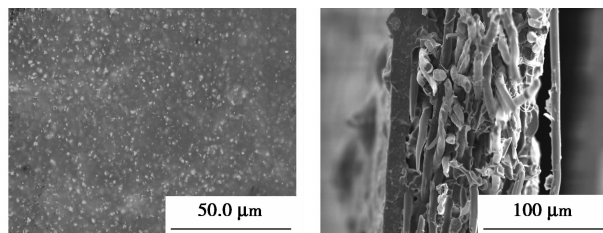


1—未改性膨润土;2—改性膨润土

图 2 吸附量和吸附时间的关系

2.2 膜的 SEM 表征

填充 B-20 膜的扫描电镜照片如图 3 所示。由图 3(a) 可看出,膨润土颗粒均匀分散在 PEBAX 聚合物中,被紧密包裹,无明显界面,膜表面也是致密无孔。由图 3(b) 可以看出,PVDF 支撑底膜是多孔的交织结构,膨润土填充 PEBAX 分离层薄而致密,与 PVDF 底膜结合较好,未出现分离。



(a) B-20 复合膜表面

(b) B-20 复合膜断面

图 3 B-20 膜 SEM 图

2.3 膜的溶胀性能

2.3.1 溶胀度与填充量的关系

在 30℃ 下料液噻吩质量分数为 1 100 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时,CTAB 改性膨润土填充量对膜溶胀度的影响如图 4 所示。由图 4 可见,随着填充量的增加,溶胀度先增

加后降低,且在填充量为 20% 时达到最大值。在填充量从 0 ~ 20%, 溶胀度随着填充量的增加而升高, 主要是因为经过 CTAB 改性的膨润土, 亲水性降低, 而疏水性增加, 对有机物的吸附溶解能力提高。但是随着膨润土填充量继续增加, 膨润土颗粒占据了更多的空间, 而导致聚合物比例减少, 也就降低了 PEBAX 链段间的自由体积, 同时聚合链段运动受到阻碍, 导致了膜内吸附空间降低, 使得溶胀度降低^[23]。依此结果, 制备填充量为 20% 的膜进行后续实验研究。

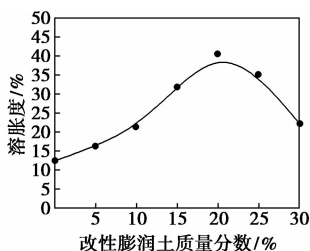
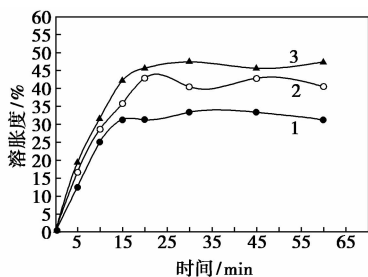


图 4 填充量对膜溶胀度的影响

2.3.2 不同含硫质量分数下溶胀度与浸泡时间的关系

不同填充量的复合膜的溶胀度与浸泡时间的关系如图 5 所示。一方面, 在不同含硫质量分数的模拟汽油中, 膜的溶胀度均随着浸泡时间的延长而增大, 在开始阶段增长较快, 当浸泡时间到达 15 min 时溶胀基本达到平衡。这主要是因为聚合物膜中高分子链间存在着自由体积, 渗透物分子可以渗入到高分子链间, 前 15 min, 大量的渗透物分子溶解并扩散到膜内, 溶胀度随着浸泡时间的延长而增大, 然而, 随着浸泡时间的不断延长, 自由体积不断减少, 渗透分子很难再渗入到膜内, 15 ~ 20 min 之间, 溶胀度的增加趋势变缓, 20 min 后, 达到溶胀平衡^[24]。另外, 从图 5 中还可以看出, 溶胀度随着料液含硫质量分数的增加而增大, 这充分说明膜对噻吩的选择性吸附溶解能力较强。



1—500 μg/g; 2—1 100 μg/g; 3—1 700 μg/g

图 5 不同质量分数下膜溶胀度与浸泡时间的关系

2.3.3 溶胀度与浸泡温度的关系

B-20 复合膜在料液噻吩质量分数为 1 100 μg/g 时, 浸泡温度对溶胀度的影响如图 6 所示。从图 6 可以看出, 溶胀度随着温度的升高而增大。主要由于以下 2 个原因: 温度升高时, 膜内的 PEBAX 分子链的热运动加剧, 变得更灵活, 从而导致了分子链间的自由体积增大, 结果更多的渗透分子进入膜中; 温度升高, 也使得渗透物分子自身的热运动加强, 因此, 加速了渗透物分子溶解渗透进入膜的进程^[26]。

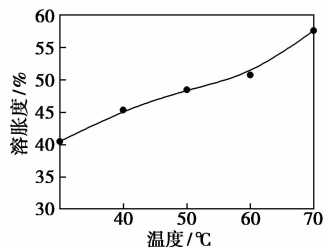
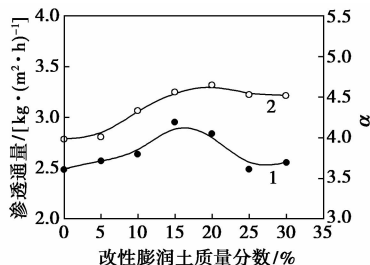


图 6 膜溶胀度与浸泡温度的关系

2.4 渗透汽化

2.4.1 填充量对渗透汽化性能的影响

在 30°C 和料液含硫质量分数为 1 100 μg/g 下, 不同膨润土填充量对膜渗透汽化性能的影响如图 7 所示。随着填充量的增加, 渗透通量先略有上升再下降, 而硫富集因子先上升后缓慢下降, 在填充量为 20% 时达最大。当膨润土质量分数相对较少时, 膨润土颗粒的加入会使 PEBAX 聚合物链间的活动空间增大, 另外, 改性后的膨润土, 疏水性使其膜对噻吩的选择性的吸附作用加强, 渗透通量在填充量 15% 之前持续增加, 而硫富集因子在填充量低于 20% 之前也是持续增加^[25]。但是, 膨润土过多, 填充量 > 20% 之后, 一方面, 膨润土颗粒在膜中分散不均匀, 出现团聚现象而导致 PEBAX 的链段运动受到限制, 而且膜内聚合物的自由体积减少, 不利于渗透组分的溶解扩散^[23], 表现出总通量的降低; 另一方面, 由于噻吩分子尺寸大于正庚烷, 自由体积的减少, 更不利于相对大分子噻吩的溶解扩散, 结果硫富



1—J; 2—α

图 7 膨润土质量分数对膜渗透汽化性能的影响

集因子下降。当填充量为 20% 时,硫富集因子达到最大值 4.65,相应的总通量为 2.81 kg/(m²·h)。

2.4.2 料液含硫质量分数对渗透汽化性能的影响

当料液温度为 30℃ 时,考察料液含硫质量分数对膜渗透汽化性能的影响,如图 8 所示。随着料液中噻吩质量分数的增加,渗透通量随之增大,但是硫富集因子却随着噻吩质量分数的增加而减小。原因在于噻吩质量分数增加,由于噻吩与 PEBAX 相近的溶解度参数,更多的噻吩被吸附在膜内,其在膜内的溶解扩散能力也随之增强;噻吩在膜中的溶解度增大也使膜溶胀加强,导致 PEBAX 链段更加松弛,自由体积增加,同时还降低了膜内聚合物链段之间的相互作用,促使渗透通量增大^[26]。然而,由于共聚物链段变得松弛,有利于吸附性弱的正庚烷的渗透,此外,在料液中噻吩质量分数对于正庚烷的质量分数来说是很微量的,正庚烷的渗透量大,因此,又使得膜的噻吩富集因子呈现下降的趋势。

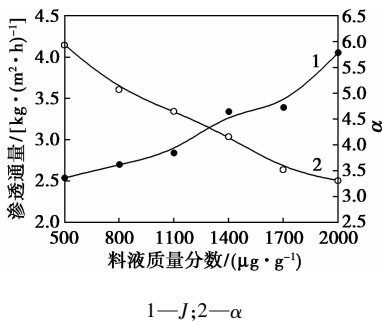


图 8 料液浓度对膜渗透汽化性能的影响

2.4.3 料液温度对渗透汽化的影响

料液噻吩质量分数为 1 100 μg/g,温度对膜渗透汽化性能的影响如图 9 所示。由图 9 可以看出,渗透通量随着温度的升高而增大,然而,噻吩富集因子却随着温度升高而减小。原因主要是:①温度升高,PEBAX 聚合物链段由于热运动的震动频率和幅度加快以致链段更为松弛,膜内自由体积增大而有利于料液组分在膜中的扩散;②温度升高,导致渗透

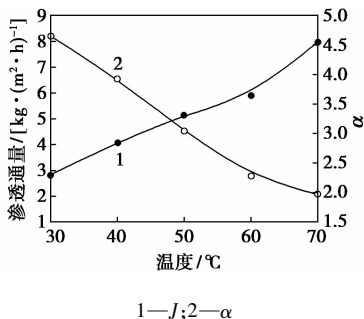


图 9 料液温度对膜渗透汽化性能的影响

组分热运动加剧,扩散系数增大,阻力减小,扩散速率增加;③温度升高,还使得膜的上游侧组分的渗透压相应升高,增强了组分通过膜的传质推动力。结果温度升高,渗透通量增大;而硫富集因子减小是因为小分子的正庚烷比大分子的噻吩更容易扩散并通过膜^[27]。

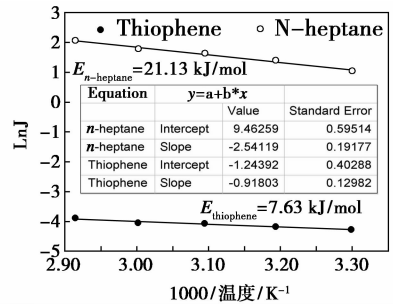


图 10 组分通量与温度的 Arrhenius 关联图

组分渗透对温度的敏感程度可以通过 Arrhenius 关系式(5)说明,渗透通量与料液温度的 Arrhenius 关联图如图 10 所示。从图 10 中可知,膜对正庚烷的活化能为 21.13 kJ/mol,大于噻吩的活化能 7.63 kJ/mol,说明正庚烷的渗透对温度更敏感,因此温度升高有利于正庚烷的渗透,从而,硫富集因子随着温度的升高而降低。

$$J_i = A_i \exp(-E_i/RT) \quad (5)$$

式中: J_i 为 i 组分的渗透通量 [kg/(m²·h)]; A_i 为指前因子; E_i 为 i 组分的渗透活化能 (kJ/mol); R 为摩尔常数 [J/(mol·K)]; T 为开尔文温度 (K)。

2.4.4 膜的稳定性

为了评价膜的稳定性,将 B-20 复合膜浸泡在含硫质量分数为 1 100 μg/g 的模拟汽油中,每隔一段时间将其取出进行渗透汽化实验,测试其稳定性^[28],实验结果如图 11 所示。随着浸泡时间的增加,膜的渗透通量增加而硫富集因子却略有减小,当膜浸泡 10 d 后,渗透通量 [5.0 kg/(m²·h)] 和硫富集因子 (3.5) 变化变缓基本达到稳定状态,这说明

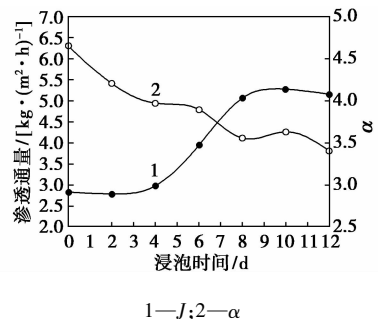


图 11 浸泡时间对膜渗透汽化性能的影响

了在渗透汽化前对膜进行的浸泡处理,虽然减少少许的硫富集因子为代价,却大大的提高了膜的通量。

3 结论

用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对膨润土进行了柱撑改性,将改性后的膨润土作为填充物,制备了以 PVDF 为底膜的改性膨润土填充 PEBAX 复合膜,以噻吩/正庚烷为模拟汽油体系,研究了复合膜的溶胀及渗透汽化脱硫性能。随着复合膜中 CTAB 改性膨润土在复合膜中填充量的增加,通量和硫富集因子均呈现出先增加后减小的变化,且在填充量为 20% 时,渗透汽化通量为 $2.81 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,相应的硫富集因子为 4.65;料液温度和含硫质量分数的升高,有利于渗透通量但是不利于硫富集因子;通过膜的稳定性实验可知,在渗透汽化实验之前对膜进行一定时间的浸泡处理,有利于整体提高膜的渗透汽化性能。

参考文献

- [1] Wang W B, Liu H Y. Desulfurization of gasoline by a new method of electrochemical catalytic oxidation [J]. Fuel, 2007, 86 (17/18): 2747 - 2753.
- [2] Kong Y, Yang J R, Qu H M, et al. FCC gasoline desulfurization by pervaporation: Effects of gasoline components [J]. Journal of membrane science, 2007, 293 (1/2): 36 - 43.
- [3] 亓荣彬, 李继定, 朱慎林. 渗透汽化汽油脱硫技术研究进展 [J]. 现代化工, 2005, 25 (10): 21 - 24.
- [4] 陈金勋, 陈剑, 李继定, 等. PDMS/PEI 复合膜对 FCC 汽油的脱硫性能 (III) 放大实验研究 [J]. 膜科学与技术, 2010, 30 (02): 69 - 73.
- [5] 陈天泉, 陈金勋, 李继定, 等. 正庚烷/有机硫体系渗透汽化脱硫 [J]. 膜科学与技术, 2007, 27 (4): 87 - 90.
- [6] Wang L H, Li J D. Synthesis and characterization of fluorinated polyimides for pervaporation of *n*-heptane/thiophene mixtures [J]. European Polymer Journal, 2006, 42 (6): 1266 - 1272.
- [7] 孔瑛, 张玉忠, 林立刚, 等. 汽油脱硫用复合膜的制备及性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26 (5): 127 - 129.
- [8] 沈惠玲, 廖桦, 肖长发. 添加剂 PEG 对 PVDF/SiO₂ 杂化膜性能的影响 [J]. 膜科学与技术, 2010, 30 (1): 65 - 68.
- [9] Xia Y, Han G L, Zhang Q G, et al. CuO-filled aminomethylated polysulfone hybrid membranes for deep desulfurization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130 (5): 3718 - 3725.
- [10] Qi R B, Chen J, Zhu S L. Pervaporative desulfurization of model gasoline with Ag₂O-filled PDMS membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 57 (1): 170 - 175.
- [11] Sha S, Kong Y, Yang J R. The pervaporation performance of C-60-filled ethyl cellulose hybrid membrane for gasoline desulfurization; Effect of operating temperature [J]. Energy & Fuels, 2012, 26 (11): 6925 - 6929.
- [12] Li B, Xu D, Jiang Z Y, et al. Pervaporation performance of PDMS-Ni₂+Y zeolite hybrid membranes in the desulfurization of gasoline [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 322 (2): 293 - 301.
- [13] 曹春艳, 于冰, 赵莹莹. 有机改性膨润土处理含油废水的研究 [J]. 硅酸盐通报, 2012, 31 (06): 1382 - 1387.
- [14] 李振兴, 李万鑫, 张根成, 等. 十六烷基三甲基溴化铵改性膨润土对直接黑染料的吸附及机理 [J]. 离子交换与吸附, 2010, 26 (01): 33 - 39.
- [15] 李晓颖. 改性膨润土处理含酚废水的研究 [J]. 辽宁化工, 2013, 42 (01): 16 - 17.
- [16] Liu K, Liu L. Separation of organic compounds from water by pervaporation in the production of *n*-butyl acetate via esterification by reactive distillation [J]. Journal of Membrane Science, 2005, 256 (1/2): 193 - 201.
- [17] Liu L, Feng X S. A novel method of preparing ultrathin poly (ether block amide) membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 235 (1/2): 43 - 52.
- [18] Cen Y W. Sorption properties of organic solvents in PEBA membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 206 (1/2 特刊: S1): 341 - 349.
- [19] Wang L, Wang A Q. Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160 (1): 173 - 180.
- [20] An Q F, Qian J W, Zhao Q, et al. Polyacrylonitrile-block-poly (methyl acrylate) membranes 2: Swelling behavior and pervaporation performance for separating benzene/cyclohexane [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 313 (1/2): 60 - 67.
- [21] 刘琨, 杨超, 陈松, 等. 聚醚共聚酰胺 (PEBA) 膜的溶胀和渗透汽化行为研究 [J]. 高校化学工程学报, 2010, 24 (01): 16 - 21.
- [22] 潘慧, 蓝咏, 吴锐钊, 等. CTAB 与 SDS 对膨润土改性的界面性质研究 [J]. 华南师范大学学报: 自然科学版, 2008, (01): 88 - 92.
- [23] Le N L, Wang Y, Chung T S. Pebax/POSS mixed matrix membranes for ethanol recovery from aqueous solutions via pervaporation [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 379 (1/2): 174 - 183.
- [24] 车竹梅, 孙本惠, 陈翠仙, 等. ZSM-5 分子筛填充硅橡胶膜在乙醇/水体系中的溶胀特性 [J]. 膜科学与技术, 2009, 29 (4): 53 - 56.
- [25] 孙德, 李冰冰, 许振良. PTFE-PDMS/PVDF 复合膜制备及其渗透汽化性能 [J]. 高校化学工程学报, 2013, 27 (03): 500 - 504.
- [26] 王任. 白炭黑填充 PDMS-PA 复合膜的制备及其渗透汽化性能研究 [D]. 成都: 四川大学, 2007.
- [27] 陈剑, 李继定, 亓荣彬, 等. PDMS/PEI 复合膜对 FCC 汽油的脱硫性能 (III) Ag₂O 载体促进传递 [J]. 膜科学与技术, 2009, 29 (03): 39 - 44.
- [28] 张雄飞. 高性能聚二甲硅氧烷/聚醚砜渗透蒸发脱硫膜的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2009. ■