

# 用于回收酰胺类溶液的 TS-1 渗透汽化膜的制备和性能测定

王亚妮, 韶 晖, 张 琪, 徐 荣, 钟 璟\*

(常州大学石油化工学院, 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏 常州 213164)

**摘要:**采用晶种法制备了不同 Ti 含量的 TS-1/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分子筛膜, 并用于渗透汽化回收酰胺类溶液。通过 X-射线衍射 (XRD)、傅里叶红外光谱 (FT-IR)、扫描电子显微镜 (SEM) 等对合成的分子筛膜进行表征, 结果表明钛原子进入到分子筛骨架。渗透汽化实验结果显示, TS-1 分子筛膜具有较好的分离性能且优先透过有机物, 可用于酰胺类有机物的回收利用。 $n(\text{Ti})/n(\text{Si})$  为 0.015 合成的 TS-1 分子筛膜, 在进料温度为 65℃, 操作压力为 300 Pa 的条件下, 分离质量分数为 5% 的 DMF/H<sub>2</sub>O 和 DMAc/H<sub>2</sub>O 溶液, 渗透通量分别为 1.34 kg/(m<sup>2</sup>·h) 和 1.13 kg/(m<sup>2</sup>·h), 回收后溶液的质量分数提高到 19.4% 和 16.2%。

**关键词:** TS-1 分子筛膜; 渗透汽化; 酰胺类溶液; 回收利用

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)10-0134-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.10.033

## Preparation and properties of TS-1 membranes for recovery of amide mixtures via pervaporation

WANG Ya-ni, SHAO Hui, ZHANG Qi, XU Rong, ZHONG Jing\*

(Jiangsu Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** TS-1 zeolite membranes supported on  $\alpha$ -alumina discs are prepared by a seeded secondary growth method and used in recovery of amide mixtures via pervaporation. The zeolite membranes are characterized by XRD, FT-IR and SEM technologies. The results indicate that titanium atoms are incorporated into the zeolite framework. The pervaporation experiments show that the membranes have good separation performance and organic permselectivity, which could be beneficial to the recovery of amide solvent from solution. The permeation flux of TS-1/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeolite membranes for 5 wt. % DMF/H<sub>2</sub>O and DMAc/H<sub>2</sub>O mixtures at 65℃ and 300 Pa are 1.34 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> and 1.13 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, respectively, and the concentration of the recovered solution are increased to 19.4 wt. % and 16.2 wt. %, correspondingly.

**Key words:** TS-1 zeolite membranes; pervaporation; amide mixtures; recovery

酰胺类溶剂具有良好的热稳定性和较强的极性, 广泛应用于石油化工、制药、合成纤维等众多领域。但其在使用过程中会产生浓度较低的酰胺类废水。因此, 对废水进行综合处理和回收利用具有重要的环保意义和较高的经济价值。目前, 工业中大多采用精馏和萃取等方法对酰胺类废水进行回收, 但存在能耗高、污染大等缺点。渗透汽化具有操作简单, 环境污染小, 选择性好等优点, 在少量有机物分离及有机溶液中微量水的脱除方面具有技术上和经济上的优势。

用于渗透汽化分离酰胺类溶液的膜以高分子膜居多。Devi 等<sup>[1]</sup>在 30℃ 条件下采用聚乙烯醇-g-聚丙烯醇共聚膜对 DMF/H<sub>2</sub>O 溶液进行渗透汽化实验, 实验结果显示该共聚膜的渗透通量较小。此外,

海藻酸钠-g-聚乙烯吡咯烷酮聚合膜<sup>[2]</sup>、聚乙烯醇和丙烯酸酰胺的共聚膜<sup>[3]</sup>等也用来分离酰胺类溶液。高分子膜的渗透通量较小, 且存在易被酰胺类溶液溶胀的风险。Morigami<sup>[4]</sup>和 Okamoto<sup>[5]</sup>等采用 NaA 分子筛膜对 DMF/H<sub>2</sub>O 溶液进行渗透汽化分离, 其渗透通量为 0.95 kg/(m<sup>2</sup>·h), 分离因子可达到 8 700, 但优先透过水。工业废水中, 酰胺的质量分数较低, 采用亲水性的渗透汽化膜会造成更多能源消耗。本课题组<sup>[6]</sup>前期制备了杂原子取代的 Me-silicate-1 分子筛膜, 优先透过有机物, 在 40℃ 下分离质量分数为 5% 的 DMF/H<sub>2</sub>O 溶液时, Co-silicalite-1 和 Fe-silicalite-1 分子筛膜的分离因子分别为 4.4 和 2.9, 渗透通量分别为 0.66 kg/(m<sup>2</sup>·h) 和 0.84 kg/(m<sup>2</sup>·h)。

收稿日期: 2016-03-08

基金项目: 国家自然科学基金(21276029); 江苏省自然科学基金(BK20131142); 江苏省“333”工程资助项目(BRA2015375)

作者简介: 王亚妮(1990-), 女, 硕士生, 研究方向为膜分离技术, wynxmt@126.com; 钟璟(1972-), 女, 博士, 教授, 主要从事膜分离和分子模拟等研究, 通讯联系人, zjwyz@cczu.edu.cn。

笔者采用晶种法在 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 支撑体上制备了TS-1分子筛膜,用于回收酰胺类溶液,考察了Ti/Si摩尔比对膜分离性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

四丙基氢氧化铵(TPAOH,50%水溶液)、异丙醇(IPA,99.5%),阿拉丁试剂生产;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,AR)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc,AR),国药集团化学试剂有限公司生产;正硅酸乙酯(TEOS,97%)、钛酸四丁酯(TBOT,98%),上海凌峰试剂有限公司生产; $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 片式陶瓷支撑体(直径为3 cm,孔隙率为24%~27%),南京工业大学生产。

### 1.2 TS-1/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜的制备

silicate-1晶种,按照原料 $n(\text{TEOS}):n(\text{TPAOH}):n(\text{H}_2\text{O})=1:0.27:36$ 配制合成液<sup>[7]</sup>。室温下搅拌24 h,将合成液倒入有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜,密封,100℃下晶化72 h制备晶种。冷却后,去离子水冲洗至中性,离心分离后,60℃干燥12 h,500℃下煅烧6 h。

无水乙醇作分散剂,配制成质量分数为1%的silicate-1晶种液,超声分散均匀。采用浸渍-提拉法将支撑体于晶种液中浸渍,室温下干燥,重复3次。按照摩尔比 $n(\text{TEOS}):n(\text{TBOT}):n(\text{TPAOH}):n(\text{H}_2\text{O})$ 为 $1:x:0.36:50$ 配制合成液( $x$ 为0.015、0.025、0.035),磁力搅拌5 h。将预涂过晶种的支撑体放入不锈钢反应釜内,倒入合成液,密封,170℃下晶化48 h。反应完毕后取出反应釜,冷却,去离子水将膜片冲洗至中性,60℃下干燥,550℃下煅烧6 h,制得TS-1/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜。

### 1.3 膜的表征

利用日本Rigaku公司生产的D/max 2500 PC型X射线衍射(XRD)仪对膜的晶相结构进行表征,2 $\theta$ 扫描范围:5°~50°,步长为0.02°;利用美国Nicolet公司生产的PROTÉGÉ 460型傅里叶红外变换(FT-IR)光谱仪对膜进行表征,KBr压片,测试波长范围为400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ;利用德国Carl Zeiss Jena公司生产的SUPRA55型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察分子筛膜的微观形貌和膜厚度,电压为30 kV。

### 1.4 渗透汽化性能测试

渗透汽化性能测试所用装置如文献[8]所示。用阿贝折光仪分析原料侧和渗透侧组成的质量

浓度。

膜的渗透汽化性能由渗透通量( $J$ )和分离因子( $\alpha$ )2个参数进行评价:

$$J = Q/(At) \quad (1)$$

$$\alpha_{i/j} = (Y_i/Y_j)/(X_i/X_j) \quad (2)$$

式中: $Q$ 为透过膜的渗透质量,kg; $A$ 为有效膜面积, $\text{m}^2$ ; $t$ 为液体渗透质量为 $Q$ 时所用操作时间,h; $X$ 、 $Y$ 分别为进料侧和渗透侧的质量分数; $i$ 、 $j$ 分别代表酰胺组分和水。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TS-1分子筛膜的表征

#### 2.1.1 TS-1膜的XRD和FT-IR分析

合成TS-1/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 分子筛膜的XRD和FT-IR谱图如图1所示。由XRD谱图看出,不同Ti含量合成的TS-1分子筛膜所具有的特征衍射峰,与文献标准谱图<sup>[9]</sup>中衍射峰位置相一致,说明为MFI型结构。用Jade程序对TS-1分子筛膜的XRD数据进行分析,结果如表1所示。

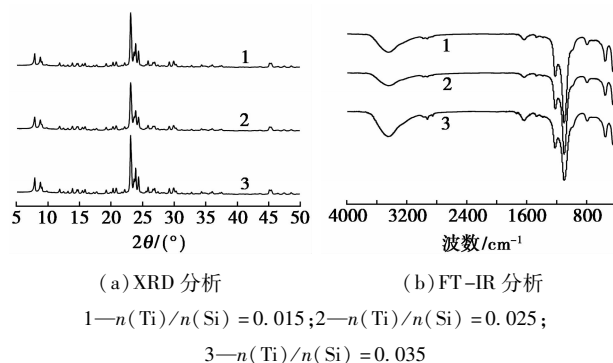


图1 TS-1分子筛膜的XRD和FT-IR图

表1 不同摩尔比钛的TS-1分子筛膜的晶胞参数

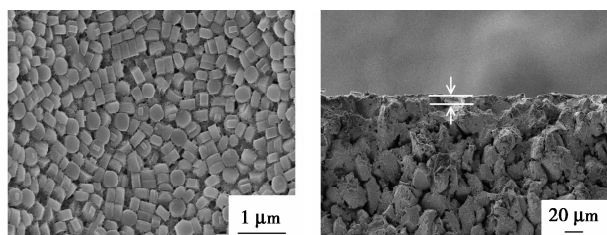
| $n(\text{Ti})/n(\text{Si})$ | $n(\text{Ti})/n(\text{Si})$ | $a/\text{Å}$ | $b/\text{Å}$ | $c/\text{Å}$ | $V/\text{Å}^3$ |
|-----------------------------|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|----------------|
| silicate-1                  | 0                           | 20.045       | 19.886       | 13.379       | 5333.068       |
| TS-1                        | 0.015                       | 20.056       | 19.899       | 13.385       | 5341.887       |
|                             | 0.025                       | 20.078       | 19.912       | 13.397       | 5356.028       |
|                             | 0.035                       | 20.096       | 19.916       | 13.415       | 5369.111       |

由表1可以看出,与silicate-1的晶胞参数相比,TS-1的晶胞参数均增大。在水热合成过程中,Ti原子掺杂到分子筛骨架上, $\text{Ti}^{4+}$ 半径(0.061 nm)大于 $\text{Si}^{4+}$ 半径(0.040 nm),所形成的Ti—O的键长大于Si—O的键长,使得晶胞体积增大。晶胞体积的增大,证明合成过程中Ti参与了分子筛膜的形成,且进入了分子筛骨架<sup>[10]</sup>。

FT-IR 谱图中, 450、550、800、1 100  $\text{cm}^{-1}$  和 1 230  $\text{cm}^{-1}$  附近出现 5 个明显的振动吸收峰, 其中, 1 230  $\text{cm}^{-1}$  处归属于分子筛骨架不对称伸缩振动, 是由 Si—O 键反对称伸缩振动引起的; 1 100  $\text{cm}^{-1}$  和 800  $\text{cm}^{-1}$  归属于内部  $\text{SiO}_4$  四面体单元对称和反对称伸缩振动; 550  $\text{cm}^{-1}$  处归属于分子筛骨架的五元环的特征吸收峰; 450  $\text{cm}^{-1}$  归属于 Si—O 键的弯曲振动。波数 960  $\text{cm}^{-1}$  处出现的吸收峰归属于 Si—O—Ti—O—Si 中 Ti—O 键的伸缩振动吸收峰。Lin 等<sup>[11]</sup> 将 960  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰归属为 Ti 进入分子筛骨架, 引起了与之相邻的 Si—O 键产生伸缩振动的结果。

### 2.1.2 TS-1 膜的表面和截面 SEM 图

TS-1 膜的 SEM 表征图如图 2 所示。



(a) 表面 SEM 图

(b) 断面 SEM 图

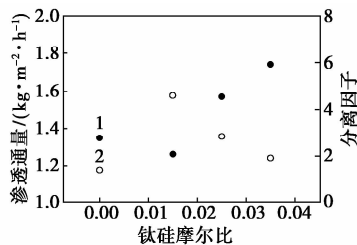
图 2 TS-1 分子筛膜表面和断面 SEM 图

由图 2(a) 可以看出, TS-1 分子筛晶体呈六棱柱状, 分子筛颗粒大小均一, 约为 300 nm。从图 2(b) 可以看出, 晶粒间晶体交互生长, 形成连续致密的分子筛膜, 膜层厚度约为 10  $\mu\text{m}$ 。

## 2.2 膜的渗透汽化分离性能

### 2.2.1 不同摩尔比金属对分离性能的影响

采用不同摩尔比的 Ti 制备的 TS-1 分子筛膜回收 5% 的 DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  溶液, 结果如图 3 所示。



1—渗透通量; 2—分离因子

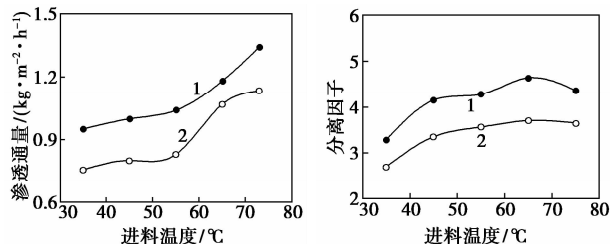
图 3 金属摩尔比对渗透通量和分离因子的影响

由图 3 可以看出, silicate-1 分子筛膜的分离因子较低, 仅为 1.4。TS-1 分子筛膜的分离性能优于 silicate-1 分子筛膜。此外, 不同摩尔比的 Ti 合成的 TS-1 分子筛膜性能不同。随着合成液中 Ti 摩尔比的增加, 进入分子筛骨架的 Ti 增加, 引起分子筛的

孔道增大, 对有机物和水的选择吸附能力均增加, 形成竞争吸附, 导致水组分的扩散阻力减小, 总渗透通量增加。但随着 Ti 掺入量的增加, Ti 进入分子筛骨架的难度也越来越大, 不能进入骨架的游离 Ti 增多, 使得分子筛内非骨架锐钛矿增加, 降低了对酰胺类组分的选择性。 $n(\text{Ti})/n(\text{Si})$  为 0.015 合成的 TS-1 分子筛膜可以将 5% 的 DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  溶液的质量分数提高到 19.4%。

### 2.2.2 进料温度对分离性能的影响

进料温度对渗透通量和分离因子的影响如图 4 所示。



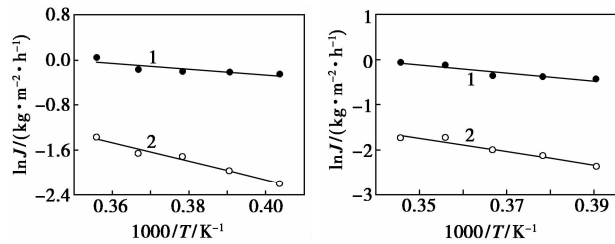
(a) 对渗透通量的影响

(b) 对分离因子的影响

1—DMF/ $\text{H}_2\text{O}$ ; 2—DMAc/ $\text{H}_2\text{O}$

图 4 进料温度对渗透通量和分离因子的影响

由图 4 可看出, 随着料液温度的增高, 渗透通量和分离因子均增加。温度升高, 渗过过程的传质推动力增加, 从而渗透通量增大。此外, 温度的升高, 酰胺类组分优先吸附在分子筛膜的表面, 阻碍了水分子的通过, 分离性能得到提高。从图 4 中还可以看到, TS-1 分子筛膜用于分离 DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  溶液的性能优于 DMAc/ $\text{H}_2\text{O}$  溶液。在相同的操作条件下, 分离 DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  和 DMAc/ $\text{H}_2\text{O}$  溶液的渗透通量分别为 1.34  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  和 1.13  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 分离因子分别为 4.6 和 3.7。



1— $\text{H}_2\text{O}$ ; 2—DMF

1— $\text{H}_2\text{O}$ ; 2—DMAc

(a) DMF/ $\text{H}_2\text{O}$

(b) DMAc/ $\text{H}_2\text{O}$

图 5 TS-1 膜在不同进料温度下的渗透通量与温度的 Arrhenius 关系图

为了分析 TS-1 分子筛膜对不同酰胺类溶液的分离性能, 将酰胺类组分和水的渗透通量对温度的关系采用 Arrhenius 方程进行计算<sup>[12]</sup>:

$$\ln J_i = -(\Delta E_i/RT) + \ln J_o \quad (3)$$

式中: $J_i$  是渗透通量,  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $J_o$  和  $\Delta E_i$  分别是前因子和渗透活化能,  $\text{kJ}/\text{mol}$ ;  $R$  是气体常数, 为  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $T$  是进料温度,  $\text{K}$ 。

TS-1 分子筛膜的  $\ln J \sim 1/T$  图如图 5 所示。由图 5 可以看出, 酰胺类组分和水的渗透通量的对数值与温度的倒数呈线性关系, 说明该过程符合 Arrhenius 方程。通过拟合直线斜率计算出 DMF 的活化能为  $16.41 \text{ kJ}/\text{mol}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  的活化能为  $5.27 \text{ kJ}/\text{mol}$ ; DMAc 的活化能为  $14.39 \text{ kJ}/\text{mol}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  的活化能为  $7.83 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。酰胺类组分的活化能大于水的活化能, 表明酰胺类组分需要更高的能量才能在膜中扩散。温度升高对酰胺类在膜中的传递影响更加明显, 扩散加快, 因而分离因子提高<sup>[12]</sup>。另外, DMAc 的动力学直径 ( $D = 5.2 \text{ \AA}$ ) 比 DMF 分子 ( $D = 4.2 \text{ \AA}$ ) 的大<sup>[4,13]</sup>, 空间位阻效应降低了 DMAc 分子的扩散速率<sup>[14]</sup>, 因而分离效果较 DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  差。

### 2.2.3 操作压力对分离性能的影响

操作压力对渗透通量和分离因子的影响如图 6 所示。

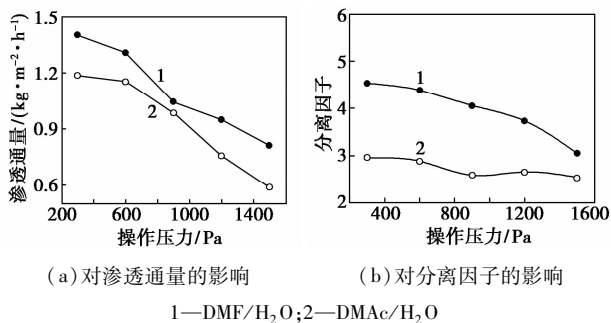


图 6 操作压力对渗透通量和分离因子的影响

由图 6 可以看出, 随着膜后侧压力的增加, 渗透通量和分离因子均减小。这是因为膜后侧压力增加, 跨膜压差随之减小, 使得过程的传质推动力下降, 分子的脱附速度减慢, 扩散速率下降, 导致总的渗透通量降低。易挥发组分对压力变化更为敏感, 压力减小使酰胺类吸附量减小, 从而分离因子降低。

### 2.2.4 进料质量分数对分离性能的影响

进料质量分数对渗透通量和分离因子的影响如图 7 所示。

由图 7 可以看出, 随着进料液中的有机物质量分数的增加, 分离因子逐渐减小。TS-1 分子筛具有较强的疏水性, 酰胺类有机物优先吸附于膜表面。当溶液浓度增加时, 分子筛膜对有机物的吸附量增加, 较高的覆盖率将会阻止组分从溶液至膜表面的

迁移, 从而导致渗透通量下降。另外, 随着有机物质量分数的增加, 使得料液边界层变厚, 浓差极化严重, 传质阻力增大, 从而也导致了分离因子的下降。

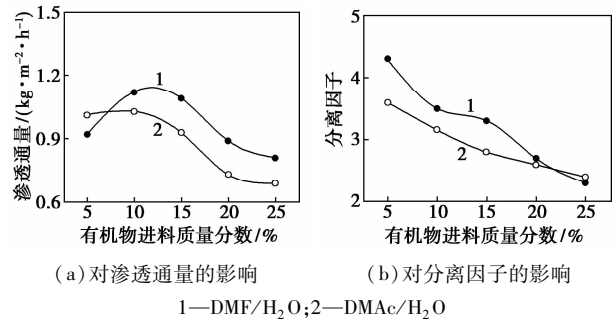


图 7 进料质量分数对渗透通量和分离因子的影响

## 3 结论

(1) 采用晶种法制备不同摩尔比 Ti 的 TS-1/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  分子筛膜, 表征结果显示 Ti 进入到分子筛骨架。

(2) 钛原子的掺杂有效地提高了分子筛膜对酰胺溶液的回收性能。 $n(\text{Ti})/n(\text{Si})$  为 0.015 合成的 TS-1 分子筛膜可以将初始质量分数为 5% 的 DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  和 DMAc/ $\text{H}_2\text{O}$  分别提高到 19.4% 和 16.2%。

(3) 升温、降压有利于分离。在  $65^\circ\text{C}$ 、300 Pa 的操作条件下, TS-1 分子筛膜对 DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  和 DMAc/ $\text{H}_2\text{O}$  的渗透通量为  $1.34 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  和  $1.13 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 分离因子为 4.6 和 3.7。

## 参考文献

- [1] Devi D A, Smitha B, Sridhar S, *et al.* Pervaporation separation of dimethylformamide/water mixtures through poly (vinyl alcohol)/poly (acrylic acid) blend membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 51(1): 104 - 111.
- [2] Solaka E K, Asmanb G, Camurluc P, *et al.* Sorption, diffusion, and pervaporation characteristics of dimethylformamide/water mixtures using sodium alginate/polyvinyl pyrrolidone blend membranes[J]. Vacuum, 2008, 82(6): 579 - 587.
- [3] Aminabhavi T M, Naik H G. Pervaporation separation of water/dimethylformamide mixtures using poly (vinyl alcohol)-g-polyacrylamide copolymeric membranes [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(2): 273 - 282.
- [4] Morigami Y, Kondo M, Abe J, *et al.* The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane [J]. Separation and Purification Technology, 2001, 25(1): 251 - 260.
- [5] Okamoto K, Kita H, Horii K, *et al.* Zeolite NaA membrane: preparation, single-gas permeation, and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixtures [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2001, 40(1): 163 - 175.

水乙醇稀释过后),同时搅拌。用3%的NaOH溶液维持反应体系的pH,一段时间后,用3%的HCl中和至pH为6.5~7.0,过滤,用无水乙醇洗涤3次,40℃烘干,粉碎后即得SSDS。

### 1.3 取代度的测定<sup>[7]</sup>

准确配制质量分数为90%的异丙醇溶液(IPA)和2.5 mol/L的盐酸-异丙醇溶液(H-I)待用。

准确称取2.0 g样品置于250 mL烧杯中,加入10 mL配制好的IPA溶液,搅拌10 min后,加入15 mL的H-I溶液,持续搅拌30 min,再加入50 mL IPA溶液,继续搅拌10 min,将样品移入布氏漏斗,用IPA溶液淋洗,用0.1 mol/L AgNO<sub>3</sub>检验洗出液至无氯离子时停止洗涤。再将样品移入500 mL烧杯中,加蒸馏水至300 mL,沸水浴20 min,加1.0%酚酞指示剂2滴,趁热用0.1 mol/L NaOH溶液滴定至粉红色。同时做空白对照组实验。计算SSAS的取代度DS:

$$DS = 0.162A / (1 - 0.265A)$$

式中:A为每克SSAS所耗用0.1 mol/L NaOH标准溶液的物质的量,mmol。

### 1.4 浆纱

浆纱试验在JSSJ-83小型浆纱机上进行。车速为5 m/min。所用纱线为13 tex T/C65/35经纱。

### 1.5 浆纱性能测试

#### 1.5.1 浆纱强伸性测试

测试仪器为Instron万能材料试验机,隔距为500 mm,拉伸速度为500 mm/min,样本容量为50根。

#### 1.5.2 浆纱耐磨性测试

浆纱耐磨性测试仪器为Y731型抱合力机,外加压力为150 g,往复动程为80 mm,纱线张力为200 g,频率为130次/min,样本容量为50根。

#### 1.5.3 浆纱毛羽数测试

浆纱毛羽数的测试仪器为YG172A型纱线毛羽测试仪,测试速度为30 m/min,样本容量为50根。

#### 1.5.4 退浆率测试

采用硫酸退浆法测试退浆率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外分析

采用IRPrestige-21傅里叶变换红外光谱仪分别对ACS和SSDS进行红外光谱测试,结果如图1所示。由图1可以看出,SSDS在保留了ACS特征吸收峰的基础上,还产生2处新的吸收峰。在1724 cm<sup>-1</sup>处出现的吸收峰对应于酯基的伸缩振动<sup>[8-10]</sup>,在1571 cm<sup>-1</sup>处出现的特征吸收峰对应于碱性条件下羧酸盐的不对称拉伸振动,新的吸收峰的出现证明了淀粉分子链上酯基的形成<sup>[11-12]</sup>。

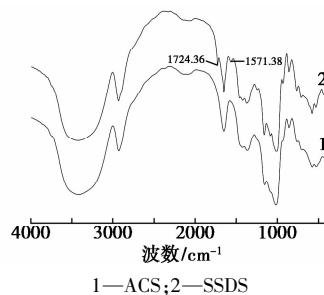


图1 ACS和SSDS的红外光谱图

perspectives[J]. Catalysis Science and Technology, 2016, 6(8): 2502-2527.

[11] Lin Junzhong, Xin Feng, Yang Libin, *et al.* Synthesis, characterization of hierarchical TS-1 and its catalytic performance for cyclohexanone ammoxidation [J]. Catalysis Communications, 2014, 45: 104-108.

[12] Xing Ruisi, Pan Fusheng, Zhao Jing, *et al.* Enhancing the permeation selectivity of sodium alginate membrane by incorporating atapulgite nanorods for ethanol dehydration [J]. RSC Advances, 2016, 6(17): 14381-14392.

[13] Zhou Meijuan, Nemade P R, Lu Xiaoyun, *et al.* New type of membrane material for water desalination based on a cross-linked bicontinuous cubic lyotropic liquid crystal assembly [J]. Journal of American Chemical Society, 2007, 129(31): 9574-9575.

[14] Bellona C, Drewes J E, Xu Pei, *et al.* Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review [J]. Water Research, 2004, 38(12): 2795-2809. ■

(上接第137页)

[6] 韶晖,周轶,钟璟,等.用于分离DMF/H<sub>2</sub>O体系的Me-silicalite-1渗透汽化分子筛膜的制备[J].高校化学工程学报,2014,28(5):965-970.

[7] Zhao Qingyu, Wang Jinqiu, Chu Nailbo, *et al.* Preparation of high-permeance MFI membrane with the modified secondary growth method on the macroporous  $\alpha$ -alumina tubular support [J]. Journal of Membrane Science, 2008, (320): 303-309.

[8] Xu Rong, Liu Gongping, Dong Xueliang, *et al.* Pervaporation separation of *n*-octane/thiophene mixtures using polydimethylsiloxane/ceramic composite membranes [J]. Desalination, 2010, 258(1): 106-111.

[9] Treacy M M J, Higgins. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fourth revised edition [M]. Holland: Elsevier Science, 2001: 234-237.

[10] Millini R, Bellussi G. Hybrid organic-inorganic zeolites: status and