

渗透汽化技术在液体分离中的研究新进展

刘 琨, 童张法

(广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 渗透汽化是近年膜科学研究中最活跃的领域之一, 在分离液体混合物, 尤其是痕量、微量物质的移除, 近、共沸物质的分离等方面有独特优势。简要介绍了渗透汽化技术的历史及发展过程, 着重介绍了近几年渗透汽化技术在液体分离方面的研究进展。从研究结果来看, 从水溶液中分离有机物研究主要集中在醇、酯的分离。在有机物脱水方面, 开发出了选择性更好、渗透量更高的膜, 乙醇脱水也有不少新的研究成果。特别是在有机混合物分离方面, 取得了长足的进展, 可以分离更多的有机物。

关键词: 渗透汽化; 液体混合物; 分离

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)07-0018-04

New progress of pervaporation in liquid mixtures separation

LIU Kun, TONG Zhang-fa

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Pervaporation is one of the most active areas in membrane research at present. It has a particular advantage in separating liquid mixtures, especially removal of trace material as well as azeotropic mixtures. The history of pervaporation study is introduced briefly. The research progress of pervaporation presently in liquid separation is presented in particular. The research in separation of organics from aqueous solution is concentrated on the separation of alcohol and ester. The membranes to have a nice selectivity and higher flux are developed in dehydration from organics. There is some new progresses in dehydration from ethanol also. It deserves to be mentioned that great progress is made in organic mixtures separation. More and more organic mixtures can be separated.

Key words: pervaporation; liquid mixture; separation

在能源日益紧张和环境保护备受重视的 21 世纪, 一些传统分离技术的应用面临着严峻考验。膜分离技术以其能耗低、投资省、操作方便、可以在常温下操作等优点, 适于热敏性物质的分离、纯化和浓缩, 近年来已成为分离技术领域的研究及应用热点之一。然而, 渗透汽化可以在常温、常压(原料侧为常压, 渗透侧为真空)下运行, 且无须添加化学品, 适于热敏性、压敏性以及化学敏感性物质的分离, 用于近、共沸物质的分离, 更是解决了一些传统分离方法, 如精馏、萃取等难以解决的问题。

渗透汽化现象最早于 1917 年由 Kober 首次观察到, 但直到 1956 年才由 Heisler 开展了实际研究; 20 世纪 60 年代, 聚乙烯膜被成功用于分离有机混合液; 10 年之后, 在乙醇的纯化方面取得进展; 然而, 实际上真正引起人们对它极大关注的是在 20 世纪 80 年代, 各种膜材料相继出现, 但研究重点仍然在乙醇-水的分离; 20 世纪 90 年代, 研究趋势朝着多种混合物的分离方向发展^[1]。近 20 年, 渗透汽化成为膜分离技术中最为活跃的研究领域之一。工业化方面, 最早见报道的是 1982 年德国 GFT 公司建造在

巴西的试验工厂, 用于从乙醇发酵液中脱水; 随后日本也建造了 5 套装置用于有机溶剂脱水; GFT 公司于 1988 年建成 150 m³/d 的渗透汽化工业装置, 用于乙醇脱水来精制乙醇^[2]。在国内, 清华大学等也设计建成几套生产装置。总之, 渗透汽化作为一项新兴的膜分离技术, 尽管还有很多问题没有得到很好解决, 但是, 它是目前为止较先进的液体混合物分离技术之一。以下就其在近几年的研究进展做一简要介绍。

1 从有机物-水混合液中分离有机化合物

从有机物-水混合液中分离出有机化合物是渗透汽化技术 3 个研究及应用领域之一, 从环境保护的观点, 它也是渗透汽化的长期研究课题。以往, 采用吸附方法(如利用分子筛、活性炭等)从有机物-水混合液中分离少量有机物, 然而对于某些极性和非极性有机物、极性有机物浓度高等场合, 采取吸附技术很难达到要求, 而渗透汽化技术适合处理这些问题。

渗透汽化分离有机化合物的应用主要有: 从工业废水或被污染的地下水中分离有机化合物; 在食品、饮料及化妆品中分离芳香化合物等, 后者是近年

来这一研究方向的活跃领域。聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜以其优异的疏水性、低的渗透阻力以及良好的热力学性质和化学稳定性而被广泛使用,从1981年至今,有学者陆续进行PDMS膜渗透汽化分离有机物的研究, Sampranpiboon等利用PDMS膜从水溶液中分离芳香化合物^[3]; Jiraratananon等利用聚醚共聚乙酰胺(PEBA)分离丁酸乙酯^[4]。最近的工作有刘庆林等利用硅酸盐填充的聚亚酰胺硅氧烯膜从水中分离挥发性有机物^[5]; Lipnizki等考虑到疏水渗透汽化在生物领域中的应用,在从水溶液中分离丙醇时,研究了非渗透组分氯化钠、氯化镁和葡萄糖的影响,这些非渗透组分的加入增加了膜对丙醇的选择性^[6]。

此外,还有Yoshida和Cohen^[7]的研究;She和

Huang研究了原料浓度、浓差极化等的影响,并建立了边界层阻力模型^[8];Liang等在极低的原料体积流量下(0.35~1.0 L/min),从水溶液中分离痕量的1,2-二氯乙烷,建立了阻力模型,并用半经验的Sherwood数关联,实验结果与理论关联一致^[9];Krea等利用厚度仅为10 μm的膜分离乙醇和苯酚^[10];Bowen等使用氧化铝浇铸的多通道整板支撑的沸石膜从水溶液中分别脱出乙醇、甲醇和丙酮等,效果令人满意^[11];Chang等还用多层硅树脂与聚偏二氟乙烯(PVDF)复合膜从乙醇水溶液中分离乙醇,原料中含10%(质量分数)乙醇时,渗透汽化指数达27 900^[12];Gupta等采用羟端基聚丁二烯(HTPB)与聚氨酯脲复合膜从水溶液中渗透汽化脱出苯酚,在60℃下操作,渗透侧苯酚的选择性达到97^[13]。具体参数见表1。

表1 近年在从有机物水溶液中分离有机物的一些主要研究结果

分离对象	膜或膜材料	渗透汽化性能		研究者
		分离因子或富集因子	渗透速率/kg·m ⁻² ·h ⁻¹	
微量甲基叔丁基醚	陶瓷-聚合物膜	68~577	0.31~0.70	Yoshida ^[7]
丁酸乙酯、苯甲醛	聚二甲基硅氧烷-聚偏二氟乙烯复合膜	50	—	She ^[8]
痕量1,2-二氯乙烷	寡硅苯乙烯-聚二甲基硅氧烷复合膜	1000	0.08~0.23	Liang ^[9]
乙醇、苯酚	硅氧烷-共聚聚酰胺	22.0、10.6	2.40、0.56	Krea ^[10]
乙醇、甲醇、丙酮	沸石膜	0.78~8.70	0.17~0.31	Bowen ^[11]
乙醇	硅树脂-聚偏二氟乙烯	31	0.90	Chang ^[12]
苯酚	羟端基聚丁二烯-聚氨酯脲复合膜	97	—	Gupta ^[13]

(上接第17页)

- [7] 吴可克,高学明.[J].节能技术,2003,21(5):14-16.
- [8] 朱步瑶,赵振国.界面化学基础[M].北京:化学工业出版社,1996.115-131.
- [9] Adamy S T.[J].Journal of Dispersion Science and Technology,1994,15(6):727-748.
- [10] 张强,汪晓东,金日光.[J].北京化工大学学报,2001,28(3):24-26.
- [11] 吴生林,朱灵峰,徐翠莲.[J].辽宁化工,1997,26(5):249-252.
- [12] 刘永启,王延遐.[J].淄博学院学报(自然科学与工程版),2002,4(3):32-35.
- [13] 姚胜华,魏建勤,吴楚.[J].浙江大学学报(工学版),2004,38(7):899-901.
- [14] 吴楚,魏建勤,史春涛.[J].内燃机工程,2004,25(2):40-42.
- [15] 谢洁,王锡斌,卢红兵,等.[J].内燃机工程,2004,25(2):1-5.
- [16] 张润铎,贺泓,张长斌,等.[J].环境科学,2003,24(4):1-6.
- [17] 吕兴才,李德钢,杨剑光,等.[J].汽车工程,2004,26(2):131-135.
- [18] 杜德兴,元广杰.[J].环境科学学报,2001,21(6):759-762.
- [19] Altin R, Cetinkaya S, Yucesu H S.[J].Energy Conversion and Management,2001,42(5):529-538.
- [20] Abu-Qudais M, Haddad O, Qudaisat M.[J].Energy Conversion and Management,2000,41(4):389-399.
- [21] 王春杰,王玮,汤大钢,等.[J].环境科学,2004,25(4):113-116.
- [22] Leonga S T, Muttamara S, Laortanakul P.[J].Atmospheric Environment,2002,36(21):3495-3503.
- [23] He Bangquan, Wang Jianxin, Hao Jiming, et al.[J].Atmospheric Environment,2003,37(7):949-957.
- [24] Al-Hasan M.[J].Energy Conversion and Management,2003,44(9):1547-1561.
- [25] Dorado M P, Ballesteros E, Arnal J M, et al.[J].Fuel,2003,82(11):1311-1315.
- [26] da Silva F N, Prata A S, Teixeira J R.[J].Energy Conversion and Management,2003,44(18):2857-2878.
- [27] Wang W G, Lyons D W, Clark N N, et al.[J].Environmental Science and Technology,2000,34(6):933-939.
- [28] 袁银南,江清阳,孙平,等.[J].内燃机学报,2003,21(6):423-427.
- [29] 葛蕴珊,张世鹰,郝利君,等.[J].内燃机工程,2004,25(2):12-14. ■

近年的研究集中在醇、酯的分离。当然渗透汽化技术应用于从水溶液中分离有机化合物仍面临挑战,一些工程问题尚待解决,如膜的长期操作稳定性等。

2 从有机溶剂中脱水

醇、酯、有机酸、酮类等都是重要的有机溶剂,从成品或半成品中脱水,对产品进行精制或回收是生产过程的重要环节。传统上采用精馏、吸附等技术,或是能耗高不经济,或是达不到技术要求。渗透汽化技术早期的研究和应用领域就是从有机溶剂中脱水,至今无论是亲水膜材料的研究还是过程的研究,仍然是研究最多的领域。在聚乙烯醇(PVA)和聚丙烯腈(PAN)膜被成功工业应用之后,更多的亲水膜材料得以开发,包括海藻酸钠、壳聚糖等。另外,由于对一些传统的膜材料进行改性以及膜组件的创新,使分离性能得到极大改进。早期大量的研究集中在乙醇、甲醇脱水,直到近两年,对乙醇-水的分离仍有新的研究成果,Casado 等采用耐酸的丝光沸石膜对乙醇-水溶液进行渗透汽化,以纯化乙醇,分离效果良好^[14];Berg 等采用一种由氧化钛涂膜支撑

的亲水沸石膜从乙醇-水溶液中脱水,选择性高达 5.4×10^4 ,渗透速率为 $0.86 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ^[15];Wang 等采用聚酰胺-陶土混合纳米复合膜从乙醇-水溶液中脱水^[16]。可见,对乙醇-水这一最早工业应用的渗透汽化体系,其研究开发的焦点集中在分离性能更加优异的膜。

常用的传统亲水膜如 PVA 及其复合膜在脱水方面的研究也从未间断。在分离乙酸-水方面,有不少学者做了大量工作,如 Asman 等^[17]采用 PVA 交联聚丙烯酸(PAA)膜。其他亲水膜也在从有机物中脱水研究中得到应用,如 Li 等利用沸石膜脱出乙酸中的水^[18];最近 Kariduraganavar 等使用海藻酸钠与沸石复合膜从异丙醇水溶液中脱水^[19];Toti 等也使用了不同黏度的海藻酸钠膜以及添加聚乙烯醇等对海藻酸钠进行修正的膜,分别从乙酸-水溶液及异丙醇-水溶液中脱水,表现出优异的渗透汽化性能^[20]。特别值得一提的是,近年渗透汽化分离与酯化反应耦合也是一个热门研究领域,酸和醇进行酯化反应生成酯和水,及时将水或酯移出,可以大大提高反应的转化率。表 2 为近年在渗透汽化脱水方面的一些主要研究结果。

表 2 近年在渗透汽化脱水方面的一些主要研究结果

分离系统	膜或膜材料	渗透汽化性能		研究者
		分离因子	渗透速率/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	
乙酸-水	聚乙烯醇-聚丙烯酸	795	0.0056	Asman ^[17]
乙酸-水	ZSM-5 沸石膜	15	0.02(乙酸);0.35(水)	Li ^[18]
异丙醇-水	海藻酸钠-沸石复合膜	614	0.146	Kariduraganavar ^[19]
乙酸-水;异丙醇-水	海藻酸钠-聚乙烯醇复合膜	40 ~ 3591	30	Toti ^[20]

可见,在有机物脱水方面,除了乙醇脱水有进一步的研究进展外,乙酸脱水也有较多的成果,开发出了对水具有更好选择性的渗透膜。

3 有机物-有机物的分离

有机混合物的渗透汽化分离是研究开发最晚的,因为其主要用于分离恒沸物及沸点相近的混合物,而被认为是最有希望取代精馏的技术,大规模的应用技术一旦开发成功,所取得的节能效益是不可估量的。此外,许多工业过程需要对有机混合物实行分离,如化学合成、炼油中的催化裂化及重整。由于有机混合物往往具有相似的物理化学性质,如环己胺-苯、苯乙烯-二甲苯、邻二甲苯-对二甲苯,因此其有效的分离很困难,另外,由于膜在有机系统中的稳定性问题一直没有得到很好解决,因此渗透汽

化技术在这一领域的研究应用曾一度受阻。Huang 早在 1968 年就分别用聚乙烯膜和接枝聚苯乙烯-聚乙烯膜分离甲苯-庚烷以及苯-庚烷,结果发现用聚乙烯接枝后的极性聚苯乙烯,分离性能大大改善,这一结果还说明适当地选择膜材料并对其进行改性,分离有机混合物是可能的^[1]。

最近的研究工作有:Paris 等使用 PDMS 将沉香醇与环氧糊精进行了分离^[21];Lus 与其合作者利用含有铜离子的离子交换膜分离苯和环己胺,取得了满意的效果^[22];Kusumocahyo 等采用聚丙烯酸膜分离异构二甲苯和环氧糊精^[23],当环氧糊精浓度增加时,渗透速率增加,而选择性几乎保持不变。Okumus 利用填充了聚丙烯腈的沸石膜分离乙醇-水恒沸物^[24];Matsui 和 Paul 利用离子化交联 N-烷基丙烯酸酯膜分离芳香族与脂肪族混合物,操作温度高

达 100℃ 时,表现出良好的渗透汽化性能^[25]; Xu 等使用含 3,5-二氨基苯甲酸的共聚酰亚胺分离甲苯和异辛烷,在 100℃ 下操作,当甲苯和异辛烷质量分数各为 50% 时,膜的选择性为 90^[26]; Yoshida 与 Cohen 使用陶瓷支撑的聚乙酸乙烯树脂膜及聚乙烯基吡咯烷酮膜渗透汽化分离甲醇与甲基叔丁基醚混合物,甲醇体积分数为 1% ~ 5% 时,分离因子分别为 26 和 100,总渗透速率分别为 0.055 ~ 1.26 kg/(m²·h) 和 0.55 ~ 6.19 kg/(m²·h)^[27]; Polyakov 等利用聚四氟乙烯分离氯甲烷混合物^[28]; An 等利用聚氯乙烯与共聚乙烯-乙酸乙烯酯混合膜分离苯和环己胺,发现当共聚乙烯-乙酸乙烯酯在膜中的质量比从 0 ~ 0.2 增加时,膜的溶胀度和渗透速率都随之增加^[29]; Jessie 和 Peng 分别用不含羟丙基(HP)-β-环糊精(CD)-以及包含羟丙基-β-环糊精的聚氨酯(PU)膜对苯和环己胺进行分离,结果含有 HP-β-CD 的膜对苯的选择性大大提高,并且渗透速率也增加,此外 CD-PU 膜对苯也表现出优异的选择性渗透汽化能力^[30]。

可见,渗透汽化技术近年在有机混合物的分离方面取得了长足的研究进展,主要集中在根据不同物系的分离,研究开发出各种各样的疏水膜。但有机混合物的分离毕竟是渗透汽化研究的新兴领域,就长期操作而言,目前各种复合膜的稳定性仍有待提高,有机物对膜材料的溶胀是要解决的关键问题,此外,还有很多问题有待解决。

4 结语

无论三大研究领域中的哪一个领域,膜材料和组件、传递机理、浓差极化问题、膜的稳定性以及工程设计等都是研究开发的重点领域,还有长期而艰巨的工作要做。从以往一些学者的观点和过去几十年的研究情况来看,有机溶剂脱水应该是渗透汽化领域中最有意义的研究方向,尤其是在 20 世纪 80 年代前后,将乙醇作为燃料的呼声很高,而且,从农产品发酵路线生产乙醇而言,它是可再生资源,因此在乙醇脱水方面做了大量的工作。20 多年后的今天,世界能源危机更加突出,一些能源进口国家,如泰国、日本、中国等国家政府都非常重视新能源的开发,毫无疑问,乙醇将在未来的能源变革中扮演举足轻重的角色,渗透汽化分离技术又将在乙醇的纯化分离中重展雄姿。随着环境意识的增强以及各国对环境保护力度的加大,从被污染的工业、民用及地下水分离有机化合物也成为一项非常重要的课题。

在有机物-有机物的分离方面,由于能源的紧张,从节能的角度,渗透汽化也是最具竞争力的技术。

虽然经过多年努力,但人们对渗透汽化过程的认识还远远不够,而且,大部分的研究集中在理论方面,结合工业应用的研究以及成果工业化研究还是较少,然而基础研究和应用研究同样重要,到目前为止,能够工业应用的渗透汽化膜为数很少,应用膜的开发工作任重而道远。但无论如何,渗透汽化仍然是目前能够从水溶液和工业废水中分离有机物的首选的分离技术之一,这也是受环保行业青睐的原因。

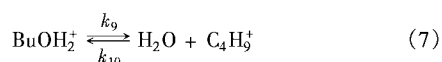
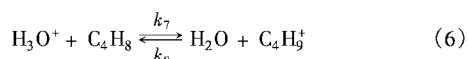
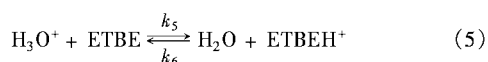
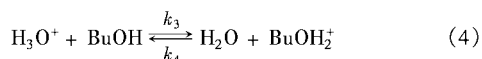
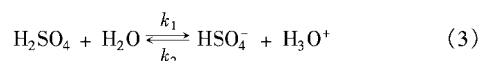
参考文献

- [1] Feng X S, Huang R Y M. [J]. *Industrial Engineering Chemical Research*, 1997, 36(4): 1048 - 1066.
- [2] Huang R Y M. *Pervaporation Membrane Separation Processes* [M]. Amsterdam: Elsevier, 1991.
- [3] Sampranpiboon P, Jiraratananon R, Uttapap D. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 173(1): 53 - 59.
- [4] Jiraratananon R, Sampranpiboon P, Uttapap D. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 210(3): 389 - 409.
- [5] Liu Q L, Xiao J. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 230(1 - 2): 121 - 129.
- [6] Lipnizki F, Hausmans S, Field R W. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 228(2): 129 - 138.
- [7] Yoshida W, Cohen Y. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 229(1 - 2): 27 - 32.
- [8] She M, Huang S T. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 236(1 - 2): 193 - 202.
- [9] Liang L, Dickson J M, Jiang J X. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 231(1 - 2): 71 - 79.
- [10] Krea M, Roizard D, Moulai N M. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 241(1): 55 - 64.
- [11] Bowen T C, Li S G, Noble R D. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 225(1 - 2): 165 - 176.
- [12] Chang C I, Chang M S. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 238(1 - 2): 117 - 122.
- [13] Gupta T, Pradham N C, Adhikan B. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 217(1 - 2): 43 - 53.
- [14] Casado I, Mallada R, Tellez C. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 216(1 - 2): 135 - 147.
- [15] Berg V D, Gora I, Jansen J C. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 224(1 - 2): 29 - 37.
- [16] Wang Y C, Fan S C, Lee K R. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 239(2): 219 - 226.
- [17] Asman G, Sanh O. [J]. *Separation Science and Technology*, 2003, 38: 1963 - 1980.
- [18] Li G, Kikuchi E, Matsukata M. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 218(1 - 2): 185 - 194.
- [19] Kariduranavar M K, Kittur A A, Kulkarni S S. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 238(1 - 2): 165 - 175.

(下转第 23 页)

ETBE 的反应动力学,结果表明沸石孔内较高的乙醇浓度限制了反应的进行,但同时也抑制了异丁烯的二聚反应,并确保了沸石的稳定性。他们提出的反应机理为:乙醇分子预先吸附在沸石分子筛的酸性位上,形成的 $C_2H_5O^+H$ 正离子,进攻异丁烯的 $C=C$ 双键,从而形成 ETBE 分子。

以上机理均是在固体催化剂上得出的,如果采用液体酸为催化剂,并以乙醇和叔丁醇为反应物,则反应机理与上述机理明显不同。Habenicht 等^[4]研究了用稀硫酸(浓度小于或等于 0.001 mol/L)为催化剂,在高温、高压(170℃, 3 MPa)下,采用含水乙醇和叔丁醇液相合成 ETBE 的反应,得出的反应机理由以下几个基元反应构成:



上述基元反应中, $BuOH$ 、 $BuOH_2^+$ 、 $ETBEH^+$ 、 $C_4H_9^+$ 分别为叔丁醇、质子化的叔丁醇、质子化的 ETBE 及叔碳正离子。而质子化的叔丁醇生成叔碳正离子的反应为速率控制步骤。Habenicht 进一步指出,叔丁醇比异丁烯更易形成叔碳正离子,而叔碳正离子的形成又是生成 ETBE 的关键;因此,在 ETBE 的合成反应中,叔丁醇的反应速度高于异丁烯,而且水的存在主要是减少了叔丁醇的转化率而对 ETBE 的产率影响较小。

2 液体酸催化剂

液体酸曾经是 ETBE 合成的主要催化剂, Norris 和 Rigby 首次合成 ETBE 时所用的催化剂就是浓硫酸。近年来从环境友好角度考虑,其使用已经逐渐减少。但是,当反应系统含水而且合成工艺选择适当时,液体酸仍有一定的优势。

Matouqa 等^[5]研究了不同液体酸催化剂(H_2SO_4 、 $KHSO_4$ 、 $NaHSO_4$)对含水 [$x(H_2O) = 80\%$]乙醇和叔丁醇反应精馏合成 ETBE 的催化性能的影响,指出 $KHSO_4$ 效果最好,而在其他几种催化剂作用下,叔丁醇的脱水反应占优势。杨伯伦等^[6]的研究也得出了类似的结论。

用液体酸作催化剂的优点在于,与固体酸催化剂相比,催化活性受水的影响小,可以采用较低浓度的乙醇作反应物,由此降低了产品成本。不足之处主要是液体酸对设备腐蚀严重,易流失,且大多会加速脱水反应,导致副产物产生,选择性下降。

3 阳离子交换树脂

阳离子交换树脂是目前在工业上广泛采用的醚化催化剂,主要品种为大孔磺酸型阳离子交换树脂。国外大多采用 Amberlyst-15(A-15)、Amberlyst-35(A-35)、Lewatit K2631、Bayer K2631 型等。国内则主要采用我国自行开发的 D-72、S-54、D005、QRE 型树脂催化剂等,这些树脂都是二乙烯苯交联的聚苯乙烯聚合物。

Gómez 等^[7]研究了在树脂催化剂 Bayer K2631 上合成 MTBE 和 ETBE 的动力学,结果表明,在 313 ~ 353 K、1.6 MPa 下,MTBE 比 ETBE 更快达到平衡。Cunill 等^[8]也研究了在树脂 Bayer K2631 上 MTBE 和 ETBE 液相合成中水的影响,结果表明,水的存在对

(上接第 21 页)

- [20] Toti U S, Aminabhavi T M. [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 228(2): 199 - 208.
- [21] Paris J, Joave C M, Nuel D. [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 237(1-2): 9 - 14.
- [22] Lus S J, Wang F J, Hsiaw S Y. [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 240(1-2): 149 - 158.
- [23] Kusumocahyo S P, Kanamori T, Sumaru K. [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 231(1-2): 127 - 132.
- [24] Okumus F, Gurkan T, Yalmaz I. [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 223(1-2): 23 - 38.

- [25] Matsui S, Paul D R. [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 213(1-2): 67 - 83.
- [26] Xu W Y, Paul D R, Koros W J. [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 219(1-2): 89 - 102.
- [27] Yoshida W, Cohen Y. [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 213(1-2): 145 - 157.
- [28] Polyakov A M, Starannikova I E, Yampolskii Y P. [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 238(1-2): 21 - 32.
- [29] An Q F, Qian J W, Wang L N. [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 222(1-2): 113 - 122.
- [30] Jessie I S, Peng S H. [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 222(1-2): 203 - 217. ■