基于乙醇协同作用的柠檬油提取废液中挥发性 芳香物的渗透汽化膜分离性能研究

李睿,杨冬伊,陈明,孙芸,朱本伟,姚忠*

(南京工业大学食品与轻工学院, 江苏南京 211816)

摘要:采用涂布法自制了聚二甲基硅氧烷/聚偏氟乙烯树脂 (Polydimethylsiloxane/Polyvinylidene Fluoride, PDMS/PVDF) 渗透汽 化复合膜,用于柠檬精油加工废液中挥发性芳香物的渗透汽化分离。考察了复合膜对橙花醇、α-松油醇和芳樟醇等三种柠檬精油废液 中特征性芳香物的渗透汽化分离性能,结果显示,复合膜对3种化合物具有很好的分离选择性,但渗透通量均较低。添加乙醇对芳香 物的分离效果有显著影响,当乙醇添加量为5% V/V 时,橙花醇和芳樟醇的渗透通量较未加乙醇时提高了 82.93%和 127.76%,而α-松 油醇的渗透通量则随着乙醇浓度的升高先升高后缓慢下降。测试了 PDMS/PVDF 复合膜对实际柠檬油废液中挥发性芳香物的分离效 果,经渗透汽化处理 6 h 后,柠檬油废液中挥发性芳香物的种类及含量均明显降低,橙花醇、α-松油醇和芳樟醇的回收率分别为 92.5%、93.37%、60.36%,应用效果良好。

关键词:柠檬油提取废液;挥发性芳香物;渗透汽化;分离性能;乙醇协同效应 文章编号:1673-9078(2022)11-248-254

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.11.0099

Improving the Pervaporation Separation of Aromatic Components from

Lemon Oil Processing Waste Liquid by the Synergistic Effect of Ethanol

LI Rui, YANG Dongyi, CHEN Ming, SUN Yun, ZHU Benwei, YAO Zhong*

(College of Food Science and Light Industry, Nanjing Technology University, Nanjing 211816, China)

Abstract: A PDMS/PVDF pervaporation composite membrane was self-made via the coating method and used for separating volatile aromatic compounds from the waste liquid of lemon essential oil processing by pervaporation (PV). The PDMS/PVDF membrane was applied in the pervaporation separation of nerol, α -terpineol, and linalool, which are characteristic aroma components in lemon essential oil waste liquid. The results demonstrated that the PDMS/PVDF membrane had good separation selectivity for the three compounds, but the permeation flux was low. Addition of ethanol significantly affects the separation of aromatics. When the amount of ethanol added is 5% v/v, the permeation fluxes of nerol and linalool increase by 82.93% and 127.76% over those without ethanol. The permeation flux of α -terpineol first increased and then decreased slowly with the increase in ethanol concentration. In addition, the performance of the PDMS/PVDF membrane in separating volatile aromatic compounds in the lemon oil waste liquid was tested. When the experiment was conducted for 6 h, the types and content of volatile aromatic compounds in the lemon oil waste liquid were significantly reduced. The recovery rates of nerol, α -terpineol, and linalool were 92.50%, 93.37%, and 60.36% respectively. The results showed that the PDMS/PVDF membrane achieved better performance.

Key words: lemon oil processing waster liquid; volatile aromatic components; pervaporation; separation perfomance; synergistic effect of ethanol 引文格式:

李睿,杨冬伊,陈明,等.基于乙醇协同作用的柠檬油提取废液中挥发性芳香物的渗透汽化膜分离性能研究[J].现代食品科 技,2022,38(11):248-254

LI Rui, YANG Dongyi, CHEN Ming, et al. Improving the pervaporation separation of aromatic components from lemon oil processing waste liquid by the synergistic effect of ethanol [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(11): 248-254

收稿日期: 2022-01-27

作者简介: 李睿(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 分离工程, E-mail: leerui0628@163.com 通讯作者: 姚忠(1970-), 男, 教授, 研究方向: 分离工程, E-mail: yaozhong@njtech.edu.cn 柠檬(*Citrus limon* Burm. F.)是芸香科柑橘属植物, 有浓郁的芳香气,富含柠檬酸、苹果酸、多种维生素 以及钙磷铁等矿物元素。近年来,随着人们对柠檬营 养、保健价值的认识不断加深,柠檬在全世界范围内 的种植面积迅速扩张。但由于柠檬的酸度高,鲜食口 感接受度较低,我国消费者没有鲜食习惯。目前,我 国超过四分之一的柠檬被用于加工,其中柠檬油就是 重要的加工产品。

柠檬油是从柠檬果皮中提取出来的具有浓郁芳香 味的提取物,其中富含萜烯类化合物(如柠檬烯、α-蒎 烯、β-月桂烯等)、芳樟醇、α-松油醇、橙花醇、乙酸 香叶酯等多种功能性物质,在食品、医药和化工等行 业中具有广泛用途。目前,柠檬精油的生产工艺主要 包括有机溶剂法、水蒸气提馏法和压榨法,其中压榨 法工艺简单,不使用有机溶剂,产品安全性高。但由 于柠檬皮中存在大量表面活性物质(如磷脂),使得大 量油性芳香物残留在提取废液中,导致柠檬油的提取 率很低(仅约 3‰),同时这些挥发性芳香物具有很强 的还原性,导致废水的COD值很高(>60 000 mg/L),这 样的废液如不加处理直接排放将对环境产生严重影 响。因此,建立高效的柠檬油提取废液中挥发性芳香 物回收、富集技术对于提升我国柠檬深加工产业的绿 色发展具有重要意义。

渗透汽化 (Pervaporation) 是一种分子尺度的膜分 离技术。该技术基于溶液中各组分与膜材料的亲和力差 异,在膜两侧组分蒸汽分压差的推动下,通过选择性的 溶解-扩散过程实现目标组分的选择性分离[1]。PV 过程 以较低的能耗(仅为传统精馏工艺的1/3左右)完成近 沸点、恒沸点有机混合物溶液的分离,特别适合于有机 物稀溶液的分离,在化工、能源以及环保等领域应用广 泛[2-6]。近年来,随着膜材料设计理论和技术的发展, 亲有机物 PV 复合膜(如 PDMS/PVDF)在植物芳香物 分离中的应用逐渐引起了研究者们的关注[7-11]。但由于 植物挥发性芳香物种类多,其结构和性质各异,且分子 量较大(相对于乙醇),在PV分离过程中的扩散阻力 大,渗透通量普遍较低。虽然有机-无机杂化的方法可 在一定程度上解决芳香物渗透通量低的问题,但纳米粒 子易团聚,导致膜表面缺陷,同时杂化膜制备工艺不稳 定,尚不具备规模化应用的要求[12,13]。

乙醇是一种极性小分子有机物,具有增溶破乳的 作用,可引起 PDMS 的溶胀,导致膜结构的改变^[14]。 为此,本研究自制了 PDMS/PVDF 复合 PV 膜,测试了 其对橙花醇、a-松油醇和芳樟醇等三种柠檬精油废液中 的典型芳香物的分离效率,并考察了添加乙醇对分离 效率的影响;在此基础上,评估了 PDMS/PVDF 复合 膜对柠檬精油废液中挥发性芳香物的分离、富集效果。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

柠檬油提取废液(柠檬品种为尤克力),南京泽朗 生物科技有限公司;正硅酸四乙酯(TEO,分析纯), 国药集团化学试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡 (DBTDL,分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公 司;PDMS(3500Cp),美国道康宁有机硅有限公司; PVDF 膜(50 μm),苏州工业园区广惠科技有限公司; 橙花醇、α-松油醇和芳樟醇,上海麦克林生化科技有限 公司。

1.2 仪器与设备

采用 HITACHI S-4800 扫描电镜(SEM,日本日立 公司),观察复合膜表面及断面形貌;以 OCA25 全自 动接触角测试仪(德国 Dataphysics 公司),测定复合膜 的水接触角;采用 Mini Flex 600 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学株式会社),分析复合膜的物相组成;用 Nicolet 8700 傅里叶变换红外光谱仪(赛默飞世尔科技 公司),表征复合膜的官能团组成。

1.3 方法

1.3.1 PV 膜的制备

PV 膜的制备采用涂布法。将 PDMS 与正硅酸四乙 酯按质量比为 18:1 混合,磁力搅拌 30 min;加入 100 μL DBTDL,继续搅拌 5 min,静置 1 h;使用薄膜涂布器 将铸膜液均匀涂布在 PVDF 膜表面(涂膜厚度为10 μm), 将复合膜置于常温下交联反应 12 h,再转移至在 80 ℃ 下烘干 48 h。

1.3.2 渗透汽化实验

所用渗透汽化装置如图1所示。





Fig.1 Experimental device for pervaporation

渗透通量(J)的定义为单位时间、单位面积上通 过的渗透液的质量。可以表现出膜内组分的渗透情况, 以及膜材料的渗透性能、分离的效率。公式如下:

$$J = \frac{W}{A \cdot t} \tag{1}$$

$$J_i = \frac{W_i}{A \cdot t} \tag{2}$$

式中: J----总通量, g·m⁻²·h⁻¹;

Modern Food Science and Technology

(3)

W——冷凝侧回收渗透液的质量,g;

A----膜的有效面积, m²;

t---渗透汽化的时间, h。

i---目标化合物种类;

J_i——目标化合物通量, g·m⁻²·h⁻¹;

Wi---渗透侧化合物的质量,g。

橙花醇、α-松油醇和芳樟醇的定量分析采用液相色 谱法(Ultramate 3000, Thermo Fisher), 色谱柱为 Sapphire C₁₈, 其他色谱条件如表 1 所示。

透汽化前后相对含量的比值,计算公式如下:

 $\alpha = \frac{Y_A / Y_B}{X_A / X_B}$

1.3.3 分析方法

表 1 橙花醇、 a-松油醇和芳樟醇的 HPLC 分析条件

Table 1	Parameters	of GC ar	alysis for	determinatio	on of nerol, α-	terpineol and linalool
			•/		,	

项目	流动相(V/V)	检测波长/nm	标准曲线
橙花醇	甲醇:水=70:30	225	$Y=0.024\ 6X+0.501\ 7,\ R^2=0.999\ 8$
α-松油醇	甲醇:水=70:30	220	$Y=0.016 2X+0.229 9, R^2=0.999 9$
芳樟醇	甲醇:水=75:25	220	$Y=0.009 9X+0.003 6, R^2=0.998 8$

注:流速均为 1.0 mL/min;进样量均为 20 μL。

1.3.4 柠檬油废液中挥发性成分分析

柠檬精油废液中的挥发性成分分析采用固相微萃 取(SPME)-GC/MS 方法。分别取 5.0 mL 处理前后截 留侧的柠檬精油废液加入 20 mL 顶空瓶中,先将其置 于 70 ℃水浴锅中平衡十分钟;将 SPME 探针穿过顶空 瓶隔垫,推出萃取头置于液面上部空间,震荡速率 250 r/min,于 70 ℃下平衡 50 min;然后将萃取头缩回 探针并取出,将探针插入 GC 进样口进行热解吸, 10 min 后将探针取出^[15]。

分离因子(α)的定义为目标分离化合物在经过渗

GC-MS 检测条件: 色谱柱为 DB-5MS, 30 m× 0.25 m×0.25 µm; 进样口温度为 250 ℃,分流比为 5:1; 载气为 He 气,流速 1.2 mL/min; 辅助加热区温度为 300 ℃;程序升温条件: 50 ℃保持 1.0 min,以 5 ℃/min 升温至 240 ℃并保持 1.0 min,再以 5 ℃/min 升温至 280 ℃并保持 5 min,最后以 5 ℃/min 升温至 300 ℃并 保持 10 min; MS 条件: 扫描范围 40~500 m/z。

1.3.5 数据统计分析

分析结果以平均值±标准偏差(Mean±SD)表示, 采用 SPSS 13.0 软件对数据统计,组间均数采用单因素 方差分析,用 q 检验作两两比较,以 p<0.05 为差异具 有统计学意义。

2 结果与讨论

2.1 膜的表征

按照 1.2 的方法制备 PDMS/PVDF 复合膜,并对其 表面、断面进行分析。如图 2a, PDMS/PVDF 复合膜 表面光滑平整,没有明显缺陷。PDMS/PVDF 复合膜的 表面粗糙度(Sa 值)为 0.991 μm,与纯 PVDF 膜接近 (图 3)。SEM 分析显示, PDMS 层厚度约为 7.0 μm 左 右(图 2b),膜层厚度的减小是因为干燥时 PDMS 收 缩所致。经测定, PDMS/PVDF 复合膜的水接触角为 115°(图4), 呈较强的疏水性, 这种致密的 PDMS 疏 水层有利于隔绝料液中的水分子^[16]。



图 2 PDMS/PVDF 复合膜的表面(a)和断面(b) SEM 扫描图 Fig.2 (a) Surface morphology and (b) cross-section of







FTIR-ART 分析显示,在波长 1 173 cm⁻¹ 处由 C-F 键的不对称伸缩振动; 1 254 cm⁻¹ 处为 PDMS 分子结构

现代食品科技

中的-CH₃的变形振动峰, 波长 2 963 cm⁻¹ 处为=Si-CH₃ 键中的对称甲基伸缩振动导致的吸收峰, 在 1 009 cm⁻¹ 附近为 Si-O-Si 键典型的双肩峰^[17-19]。XRD 分析表明, PDMS/PVDF 中与 PVDF (α 相) 相对应的尖峰 (2 θ =20°附近)消失(图 6), 这是由于 PDMS 的覆盖 所致。





2.2 PDMS/PVDF 复合膜对橙花醇、α-松油醇

及芳樟醇的渗透汽化性能

2.2.1 浓度对渗透通量和分离因子的影响

以 PDMS/PVDF 复合膜为分离介质,分别配置浓 度为 20、50、100 mg/L 的橙花醇、α-松油醇、芳樟醇 单组份标准品溶液,在料液温度 50 ℃,循环流速 0.32 L/min 条件下循环分离 3.5 h。分别量取冷凝管中冷 凝液的质量,并测定冷凝液中化合物的浓度,考查渗透侧浓度对三种物质单组份渗透汽化过程的影响。

如图 7 所示,随着进料侧化合物浓度的提高,三 种芳香物的渗透通量也随之增加。这是由于料液中芳 香物浓度的增加促进了其在膜表面的吸附,可导致膜 结构的溶胀,使得芳香物在分离层中的传质阻力降 低^[20-22];同时,膜两侧的蒸汽分压差增大,也提高了传 质速率。当质量浓度为100 mg/L 时,橙花醇、*a*-松油 醇和芳樟醇的渗透通量分别为135.12、273.46 和 223.89 mg·m⁻²·h⁻¹。

此外,PDMS/PVDF 复合膜对橙花醇、α-松油醇和 芳樟醇均表现出很高的分离选择性。当进料侧浓度为 20 mg/L 时,橙花醇、α-松油醇和芳樟醇的分离因子分 别为18.73、43.82 和16.74。其中,PDMS 对α-松油醇的 选择性明显高于其他两种芳香物,这可能与其环烯烃 结构有关。



图 7 浓度对 3 种物质单组分渗透通量和分离因子的影响 Fig.7 Effect of feeding concentration on the separation performance for aromatic components

表 2 橙花醇、 a-松油醇和芳樟醇的理化性质

Table 2 Physicochemical properties of nerol, a-terpineol and



随着进料侧浓度的增大,橙花醇和芳樟醇的分离 因子呈逐渐升高的趋势(图7),这可能是由于这两种 化合物的 log P 值较大(表2),疏水性更强,随着膜结 构溶胀和传质阻力的降低,二者的渗透汽化速率也随 之增大,并导致分离因子的增加。与之相反,α-松油醇 的分离因子随浓度的升高呈一定的下降趋势,这可能 是由于α-松油醇的极性相较于橙花醇和芳樟醇略强,随 着总通量的上升,虽然α-松油醇的渗透通量也有上升, 但水通量也相应上升,因此在高进料浓度下表现为分 离因子的下降。

2.2.2 温度对渗透通量和分离因子的影响

分别配置浓度为 100 mg/L 的橙花醇、α-松油醇、 芳樟醇水溶液,在不同进料侧温度(30、40、50 ℃) 下测试 PDMS/PVDF 复合膜对分离效果的影响。循环 流速为 0.32 L/min,循环时间为 3.5 h。

由图 8 可知,三种化合物的渗透通量均随温度的 升高均呈上升趋势。温度的升高不仅使得芳香物在进 料侧的蒸汽分压增大,传质推动力上升,而且还会导 致聚合物结构单元的活度增加,膜中分子链段间的间 隙增大,从而引起渗透通量的增加。此外,随着温度 的增加,三种化合物的分离因子也表现出了上升的趋 势,这是由于温度的升高有利于芳香物的溶解,促进 了芳香物在膜相中的渗透扩散。





aromatic components

温度和渗透通量的关系通常能用 Arrehenius 方程 来表示:

$$J = J_0 \exp(\frac{-E_a}{RT})$$
(4)

式中:

- J----渗透通量;
- J。——本征通量;
- Ea---渗透活化能;
- *R*——气体常数;
- T——料液温度。

根据以上数据对 3 种物质的渗透活化能进行了拟 合,结果如图 9 所示。橙花醇、α-松油醇、芳樟醇的渗 透活化能分别是 10.51、14.25、17.54 kJ/mol。芳樟醇的 *E*_a 值高于橙花醇和α-松油醇,这可能与其沸点较低有关。



Fig.9 Fitness for the E_a of nerol, α -terpineol and linalool in PDMS/PVDF membrane

2.3 乙醇浓度对橙花醇、α-松油醇、芳樟醇的

渗透通量的影响

如前所述,虽然 PDMS/PVDF 复合膜对橙花醇、 a-松油醇、芳樟醇的分离选择性较高,但渗透通量很低, 其原因一方面是由于芳香物的分子量较大,在致密的 PDMS 层中的渗透阻力大,另一方面则是 PDMS 对芳 香物的强烈吸附,抑制了其在膜内的渗透扩散。为此 本研究尝试在进料侧添加不同浓度的乙醇,考察其对 芳香物分离效果的影响。

分别以体积分数 1%、2%、5%的乙醇溶液为溶剂 配置橙花醇、α-松油醇、芳樟醇单组份标准品溶液(质 量浓度均为 100 mg/L),在进料侧温度 50 ℃,循环流 速 0.32 L/min 条件下,循环分离 3.5 h,结果如图 10 所示。



图 10 乙醇浓度对 3 种化合物渗透通量的影响

Fig.10 Effect of ethanol concentration on the fluxes of nerol,

α -terpineol and linalool

随着乙醇浓度的增大,不同芳香物体系的渗透总 通量均随之增大(图 10)。乙醇作为一种弱极性小分子, 可以快速渗透进 PDMS 相并引起膜结构溶胀,PDMS 链之间的间隙增大,从而导致了渗透通量的上升。进 一步分析可知,芳樟醇和橙花醇的渗透通量也随乙醇 浓度的增大而呈逐渐增加的趋势,这可能由于乙醇的加入减弱了芳香物在膜相中的吸附,这有助于提高芳香物在膜内的渗透扩散。当乙醇添加量为5%时,橙花醇、芳樟醇的渗透通量可达330.18、320.52 mg·m²·h⁻¹,较未添加乙醇提高了82.93%和127.76%。

与橙花醇和芳樟醇不同,α-松油醇的渗透通量随乙 醇浓度的增大呈先上升后下降的趋势。这可能是由于 α-松油醇与 PDMS 的亲和力高,较低的乙醇浓度并不 能显著影响α-松油醇在渗透侧的吸附,因而此时的渗透 通量呈上升的趋势;随着乙醇浓度的升高,α-松油醇的 吸附被削弱,同时由于α-松油醇的极性较强,水通量的 增大将竞争性地抑制α-松油醇的渗透扩散,从而导致了 通量的降低。

2.4 PDMS/PVDF复合膜对柠檬油废液中挥发

性芳香物的分离效果

以 PDMS/PVDF 复合膜为分离介质,在 50 ℃,流 速 0.32 L/min 条件下对实际柠檬精油废液中的挥发性 芳香物进行分离,每隔 2 h 量取渗透侧冷阱收集样品的 质量。如图 11 所示,在实验 0~6 h 期间,渗透通量没 有明显变化,表明 PDMS/PVDF 复合膜在实际体系中 的性能稳定;添加 5% (*V/V*)的乙醇可显著提高渗透 通量,提高的幅度在 18.62%~22.81%之间。





lemon oil waste

进一步以 SPME-GC/MS 分析了渗透汽化处理前后 截留侧柠檬油废液中的挥发性芳香物组成,结果如 图 12 所示。

由图 12 可知,经过渗透汽化 6 h 后,柠檬精油废 液中挥发性芳香物的种类和含量均明显下降。根据峰 面积估算可得到橙花醇、α-松油醇和芳樟醇的回收率分 别为 92.5%、93.37%和 60.36%,表明 PDMS/PVDF 复 合膜在回收实际柠檬精油废液中挥发性芳香物的应用 效果良好。



图 12 渗透汽化分离前(a)后(b)柠檬精油废液挥发性物质 GC/MS 总离子流图

Fig.12 SPME-GC/MS analysis of lemon oil waste (a) before and (b) after pervaporation

3 结论

本研究采用涂布法制备了 PDMS/PVDF 复合膜, 测试了复合膜对橙花醇、a-松油醇和芳樟醇等三种柠檬 精油废液中典型挥发性芳香物的渗透汽化分离性能; 同时,以提高芳香物渗透通量为目标,考察了添加乙 醇对 PDMS/PVDF 复合膜分离性能的影响;在此基础 上,评估了 PDMS/PVDF 复合膜对实际柠檬油废水中 挥发性芳香物的分离效果。结果表明,PDMS/PVDF 复 合膜对橙花醇、a-松油醇和芳樟醇具有良好的分离选择 性。随着进料侧浓度的提高,橙花醇、a-松油醇和芳樟 醇的渗透通量均稳定增大。温度的升高有利于芳香物 在膜表面的溶解、汽化。随着进料侧温度的升高,三 种芳香物的渗透通量和分离因子均随之上升。经测定, 橙花醇、a-松油醇和芳樟醇的渗透活化能(*E*a)分别为 10.51、14.25 和 17.54 kJ/mol。

添加乙醇可有效改善橙花醇和芳樟醇分离效率。 当乙醇浓度为 5% (*V/V*)时,橙花醇和芳樟醇的渗透 通量分别为 330.18 mg·m⁻²·h⁻¹和 320.52 mg·m⁻²·h⁻¹,较未 添加乙醇提高了 82.93%和 127.76%。在实际柠檬精油 提取液中的应用显示,PDMS/PVDF 复合膜性能稳定并 且对废液中的挥发性芳香物具有良好的分离富集性 能。添加 5% (*V/V*)乙醇可提高渗透通量约 20%。在

现代食品科技

Modern Food Science and Technology

50 ℃、循环体积流量 0.32 L/min 条件下连续分离 6 h, 橙花醇、α-松油醇和芳樟醇的回收率分别为 92.5%、 93.37%和 60.36%。

参考文献

- [1] 朱春华,周先艳,李进学,等.中国柠檬主要营养功效及产品开 发研究进展[J].包装与食品机械,2018,36(3):48-53
- [2] 高从堦.膜分离技术与海水淡化和水再用[J].水处理信息报 导,2010,5:1-3,25
- [3] 徐南平,李卫星,赵宜江,等.面向过程的陶瓷膜材料设计理论 与方法(I)膜性能与微观结构关系模型的建立[J].化工学报, 2003,54(9):1284-1289
- [4] 侯立安,高鑫,赵兰.纳滤膜技术净化饮用水的应用研究进展 [J].膜科学与技术,2012,32(5):1-7
- [5] Raffin M, Germain E, Judd S. Wastewater polishing using membrane technology: a review of existing installations [J]. Cheminform, 2013, 34(5-8): 617-627
- [6] 丁建武,张伟东.渗透汽化膜分离技术的工业应用进展[J].船 电技术,2017,37(10):68-72
- [7] Witek-Krowiak A, Podstawczyk D, Dawiec A. Pervaporative membranes for separation of aroma compounds from aqueous solutions [C]\\ International Proceedings of Chemical Biological & Environmenta, 2012
- [8] Pereira C, Ribeiro C P, Nobrega R, et al. Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 274(1/2): 1-23
- [9] Lipnizki F, Olsson J, Trgrdh G. Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry.
 Part 1: simulation and performance - Science Direct [J].
 Journal of Food Engineering, 2002, 54(3): 183-195
- [10] Lipnizki F, Olsson J, Tragardh G. Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry Part 2: optimisation and integration [J]. Journal of Food Engineering, 2002, 54(3): 197-205
- [11] Raisi A, Aroujalian A, Kaghazchi T. Multicomponent pervaporation process for volatile aroma compounds recovery from pomegranate juice [J]. Journal of Membrane Science,

2008, 322(2): 339-348

- [12] 周玲玲,牛照栋,汤立红,等.MOFs 有机-无机杂化膜的制备及应用研究进展[J].膜科学与技术,2018,38(6):111-120,128
- [13] 徐又一.高分子膜材料[M].化学工业出版社,2005
- [14] Alade L, Al-Shehri D, Mahmoud M, et al. A novel technique for heavy oil recovery using poly vinyl alcohol (PVA) and PVA-NaOH with ethanol additive [J]. Fuel, 2020, 285: Article 119128
- [15] 张婧涵,倪芳,于俊雅,等.Silicalite-1/PDMS 杂化膜对红茶特 征挥发性芳香物的分离性能[J].食品与发酵工业,2018,44(9): 84-90
- [16] Guo J, Zhang G, Wei W, et al. Dynamically formed inner skin hollow fiber polydimethylsiloxane/polysulfone composite membrane for alcohol permselective pervaporation [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 158(3): 558-565
- [17] 姜彦,史红岩,蔡敏,等.PBMA-b-PDMS-b-PBMA 嵌段聚合物 的合成与表征[J].功能材料,2013,44(5):693-696
- [18] Lipnizki, F, Trägårdh, et al. Modelling of pervaporation: models to analyze and predict the mass transport in prevaporation [J]. Separation & Purification Methods, 2001, 30(1): 49-125
- [19] Kedem O. The role of coupling in pervaporation [J]. Journal of Membrane Science, 1989, 47(3): 277-284
- [20] Kachhadiya D D, Murthy Z V P. Preparation and characterization of ZIF-8 and ZIF-67 incorporated poly (vinylidene fluoride) membranes for pervaporative separation of methanol/ water mixtures [J]. Materials Today Chemistry, 2021, 22: 100591
- [21] Zhang G, Li J, Wang N, et al. Enhanced flux of polydimethylsiloxane membrane for ethanol permselective pervaporation via incorporation of MIL-53 particles [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 492: 322-330
- [22] Rao Y, Ni F, Sun Y, et al. Efficient recovery of the volatile aroma components from blackberry juice using a ZIF-8/PDMS hybrid membrane [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 230: 115844