第 49 卷第 4 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 4
2021 年 4 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　April，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200485

高通量 T 型分子筛膜的制备及其乙醇脱水性能

李胜利[1,2]，吴红丹[1,2]，周志辉[1,2]，杨建华[3]，刘晓宇[1,2]

(1. 武汉科技大学资源与环境工程学院，武汉 430081；2. 武汉科技大学，冶金矿产资源高效利用与造块湖北重点实验室，武汉 430081；3. 精细化工国家重点实验室，吸附与无机膜研究所，辽宁 大连 116024)

摘　要：引入具有可调孔道结构的大分子物质—1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)，对晶化 5 h 合成的 T 型分子筛膜进行修饰，制备高性能、大通量 T 型分子筛膜。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和渗透汽化分析表征，研究了 BTESE 改性 T 型分子筛膜的相关性能，同时，就 BTESE 改性 T 型分子筛膜的的渗透汽化性能与增加晶化次数法合成的 T 型分子筛膜性能进行对比。结果表明：BTESE 改性膜厚度仅为二次晶化合成膜厚的 1/2，BTESE 改性膜通量高达 4.358 kg·m^{-2}·h^{-1}，约为二次晶化膜通量的 2 倍。耐酸性测试表明：BTESE 改性膜在 pH>4 的弱酸性条件下，孔道结构稳定，分离性能良好。

关键词：1,2–双(三乙氧基硅基)乙烷；改性；大通量；耐酸性；T 型分子筛膜
中图分类号：TQ028.8　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)04–0777–08
网络出版时间：2021–03–17

Preparation of High-flux T-zeolite Membrane and Its Ethanol Dehydration Performance

LI Shengli[1,2], *WU Hongdan*[1,2], *ZHOU Zhihui*[1,2], *YANG Jianhua*[3], *LIU Xiaoyu*[1,2]

(1. School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan 430081, China; 3. Institute of Adsorption and Inorganic Membrane, State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: A high-flux T-zeolite membrane was prepared with a macromolecular substance with adjustable pore structure-1,2-bistriethoxysilyl ethane abbreviation (BTESE) on the surface of T-zeolite membrane synthesized *via* crystallization for 5 h. The properties of T-zeolite membrane were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and pervaporation analysis. Meanwhile, the pervaporation performances of the BTESE modified membrane and the secondary crystallization membrane were compared. The results show that the thickness of the membrane modified by BTESE is only a half of the thickness of the secondary crystallization membrane. The flux of the modified BTESE membrane is 4.358 kg·m^{-2}·h^{-1}, which is twice greater than that of the secondary crystallization membrane. In addition, the acid resistance test shows that the BTESE modified membrane has a stable pore structure and a good separation performance under weak acid conditions at pH value of >4.

Keywords: 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane; modify; high-flux; acid resistance; T-zeolite membrane

随着社会发展，传统分离技术在共/近沸混合物、热敏性混合物以及水中低浓度有机物的分离方面，难以有效控制环境污染和成本流失[1–2]。近年来，膜分离技术因节能环保、制备简单等优点被广泛用于水中有机物的分离。Ma 等以丙烯/丙烷分离为例，从运营能源需求和资本支出方面，就膜分离技术与常规分离技术进行对比，发现膜分离技术可大大降低能耗、减小环境污染[3]。T 型分子筛交联生长而成的 T 型分子筛膜是常见膜分离材料之一。T 型分子筛由大部分孔径为 0.36 nm×0.51 nm 的毛沸石和少量孔径为 0.67 nm×0.68 nm 和 0.36 nm×0.49 nm 的菱钾沸石组成，骨架中硅铝比介于 3~4 之间，在弱

收稿日期：2020–06–30。　修订日期：2020–07–29。
基金项目：湖北省自然科学基金 2018CFB373)资助。
第一作者：李胜利(1995—)，女，硕士研究生。
通信作者：周志辉(1980—)，男，博士，副教授。

Received date: 2020–06–30.　**Revised date:** 2020–07–29.
First author: LI Shengli (1995–), female, Master candidate.
E-mail:
Correspondent author: ZHOU Zhihui (1980–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: 13871294049@139.com

酸性环境中具有显著的应用优势[4–6]。T 型分子筛膜继承了 T 型分子筛相关优势特性，应用研究极广。研究发现，分子筛膜膜层厚度在通量和选择性间起平衡作用，膜层越薄，渗透通量越高，但过薄的膜层表面，极易存在缺陷，影响膜层选择性；增加膜层厚度可改善其选择性，但过厚的膜层又会严重影响渗透通量[7–9]。传统增加晶化次数法制备的 T 型分子筛膜，其渗透通量及选择性只能择其一，极难同时达到渗透通量大、选择性高的要求。在我们先前工作中，成功制备出最优通量为 1.40 $kg·m^{-2}·h^{-1}$ 和 1.612 $kg·m^{-2}·h^{-1}$ 的 T 型分子筛膜[10–11]，渗透通量有待提高。

基于此，本研究引入具有可调孔道结构的大分子物质—1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(1,2-Bistriethoxysilyl)ethane，BTESE)，对 T 型分子筛薄膜表面小型缺陷进行修饰，试图改善 T 型分子筛膜渗透通量。BTESE 是一种有机硅烷，分子式为 $C_{14}H_{34}O_6Si_2$，在 300 ℃以下条件下相关性能稳定；特定条件下，其有机连接基团将发生一系列水解缩合反应，形成硅态网络，网络具有良好的稳定性和可调节性[12–17]。在 T 型分子筛膜表面引入 BTESE，有望改善 T 型分子筛膜的分离性能，制备出高质量 T 型分子筛膜，应用前景极广。

1 实验

1.1 材料

铝源为购自淄博同洁化工有限公司的偏铝酸钠(分析纯)，碱源为购自国药集团化学试剂有限公司的氢氧化钠和氢氧化钾(分析纯)，硅源是由山东青岛海洋化工分厂生产的硅溶胶(工业品，密度为 1.15~1.17 g/mL)。制备分子筛晶种时采用的模板剂为四甲基氢氧化铵(TMAOH，分析纯)，载体为 α-Al_2O_3 载体管(平均孔径约 2 um，外径 10 mm、内经 8 mm，长度为 25 cm)，评价及酸处理所用试剂为购自天津市北联精细化学品开发有限公司的无水乙醇(分析纯)和硝酸(优级纯)。所用材料经购买后均未经任何处理直接使用。

1.2 样品制备

按先前研究[10]配方 $n(SiO_2):n(Al_2O_3):n(K_2O):n(Na_2O):n(H_2O)$=10.00:0.55:0.80:2.30:300.00 (*n* 为物质的量)，制备 T 型分子筛膜。将所得 T 型分子筛膜底膜用 BTESE 衍生有机二氧化硅聚合物溶胶进行修饰。修饰步骤包括 BTESE 衍生有机二氧化硅聚合物溶胶的制备、热浸渍涂布(HDC)和固化。首先，按摩尔比 $n(BTESE):n(H_2O):n(EtOH):n(HCl)$= 1.0:240.0:28.0:0.1，配制 BTESE 衍生溶胶(具体步骤如下：将计量 BTESE 与定量去离子水混合，在酸催化作用下，于 50 ℃集热式磁力搅拌器内，搅拌水解缩合 2 h；随后，以水为溶剂，将前驱体质量比调整为 5%)，再在室温条件下持续搅拌 4 h；随后向上述合成液内添加定量 NH_3，使溶胶呈近中性，冷藏备用)。其次，将 T 型分子筛膜底膜于 180 ℃烘箱内加热 3 h，取出后迅速浸入上述备用 BTESE 衍生溶胶内 20~30 s，可 HDC 循环改性数次。最后，将经有机硅 HDC 循环改性后的 T 型分子筛膜置于 200 ℃马弗炉内，固化 30 min，自然冷却后，评价分析。

1.3 样品表征

采用 Nova™NanoSEM400 型扫描电子显微镜分析产物的形貌，测试条件：样品喷金，电镜工作电压 15 kV，工作距离 8 mm，二次电子成像。采用日本 Rigaku 公司 D/max–2400 型 X 射线衍射仪(XRD)分析产物物相组成，测试条件：Cu K_α 射线，管电压 40 kV，管电流 40 mA，连续扫描。采用实验室自制渗透汽化装置，测试分子筛膜对乙醇 90%)/水 10%)混合液体系的渗透汽化分离性能，测试条件：75 ℃温度。采用浙江福立分析仪器有限公司的 GC 9790 气相色谱仪检测渗透侧各组分的含量。

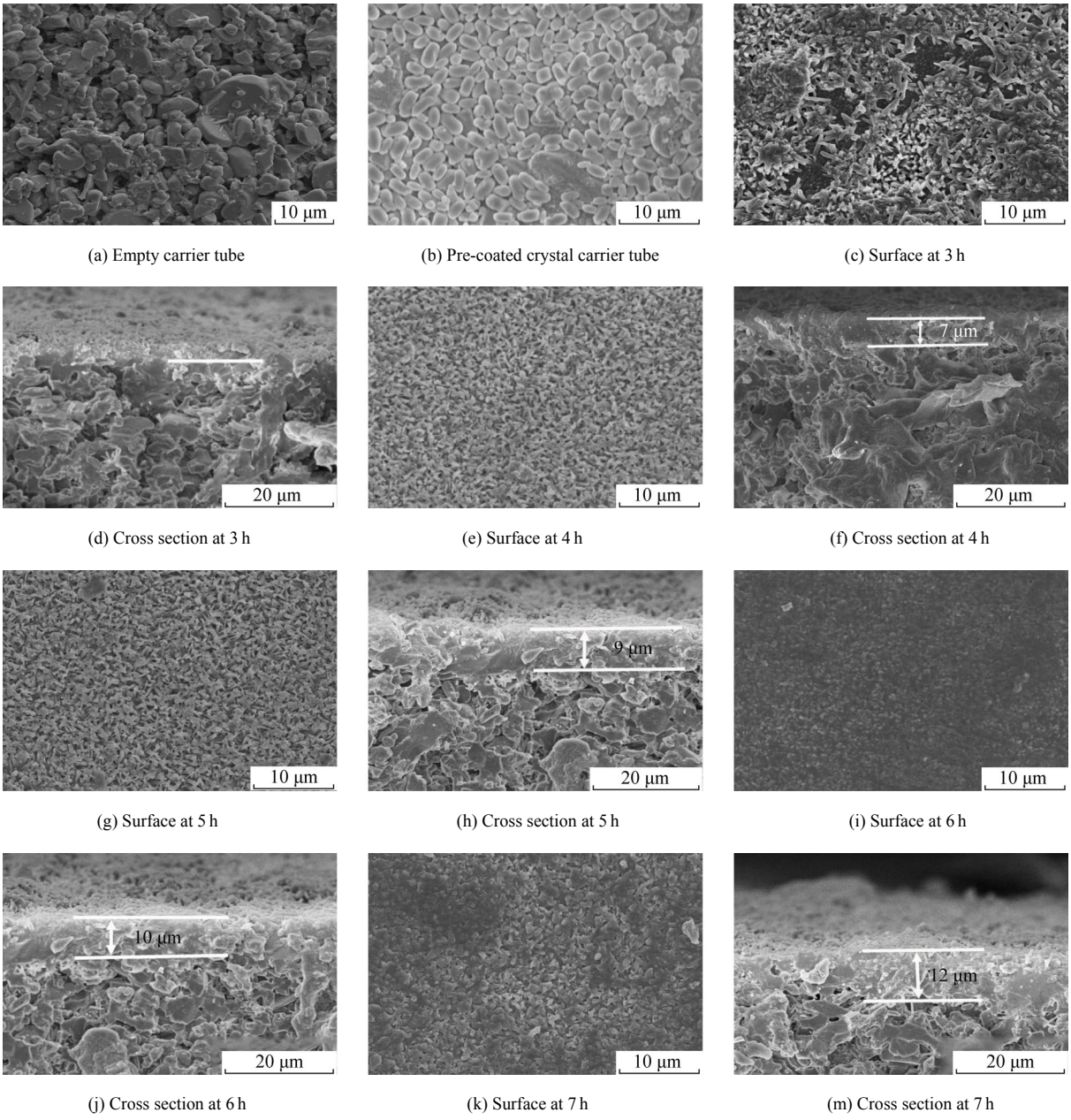
2 结果与讨论

2.1 T 型分子筛膜的选取

在平均孔径大小约 2 μm 的 α-Al_2O_3 载体管(图 1a)表面，引入晶粒大小为 1.5 μm 和 0.8 μm 的 T 型分子筛晶种(图 1b)，随后，将其置于装有 T 型分子筛膜合成液的反应釜内，100 ℃晶化 3~7 h，研究晶化时间对膜分离性能的影响。3~7 h 合成的 T 型分子筛膜仅显示 T 型分子筛(2θ 为 7°、13°、21°和 27°处)相和 α-Al_2O_3 (2θ 为 25°、35°、43°、53°和 57°处)相，无杂晶生成(图 2)。膜层表面连续度随晶化时间的增加趋于上升，渗透性能也有相应变化。3 h 晶化形成的膜表面存在明显不连续缺陷(图 1c)。当晶化时间增加到 5 h 时，表面不连续缺陷得到良好的改善(图 1c~图 1h)，此时，膜层选择性从 20.451%上升至 70.742% (图 3)。当进一步延长晶化时间，膜层选择性保持在 70%左右，无明显变化，但膜层厚度骤增(图 1i~图 1m)，渗透通量骤减。对比分析发现，晶化 7 h 合成的膜渗透通量(2.167 $kg·m^{-2}·h^{-1}$)仅为 5 h 合成膜通量(7.549 $kg·m^{-2}·h^{-1}$)的 0.26 倍。出现上述现象的

可能原因是：100 ℃条件所提供的热能足以使 T 型分子筛膜合成液中的反应分子转化为活化分子，满足了 T 型分子筛膜形成的必要条件之一，当晶化时间小于 5 h 时，T 型分子筛晶体的生成量不足以铺满整个载体管表面，生成的膜层存在明显不连续缺陷，此时，膜对乙醇/水混合溶液基本没有选择性，透通量极高；随晶化时间的延长，结晶析出的 T 型分子筛量增多。当晶化时间为 5 h 时，结晶析出的 T 型分子筛足以铺满 α-Al_2O_3 载体管表面，形成一层较薄的致密膜，使膜层选择性显著提升至 70%以上，同时，膜渗透通量高达 7.0 $kg·m^{-2}·h^{-1}$；当晶化时间继续延长，结晶析出的大量 T 型分子筛将堆积于 α-Al_2O_3 载体管表面，使膜层厚度骤增，膜层渗透阻力大幅上升，导致膜层通量骤减。

综上述所，当晶化时间超过 5 h 后，延长晶化时间对 T 型分子筛膜的选择性能影响不明显，相反，晶化时间的延长将导致膜层渗透通量的显著下降。所以，通过延长晶化时间改善膜分离性能的方法行不通。为制备分离性能良好的 T 型分子筛膜，有望通过修复薄的大通量 T 型分子筛膜来实现。为支持该假设，选取 100 ℃晶化 5 h 制备的 T 型分子筛膜(底膜)进行 BTESE 的改性处理。



(a) Empty carrier tube　(b) Pre-coated crystal carrier tube　(c) Surface at 3 h

(d) Cross section at 3 h　(e) Surface at 4 h　(f) Cross section at 4 h

(g) Surface at 5 h　(h) Cross section at 5 h　(i) Surface at 6 h

(j) Cross section at 6 h　(k) Surface at 7 h　(m) Cross section at 7 h

图 1　晶化不同时间的 T 型分子筛膜 SEM 照片

Fig. 1　Surface and cross-sectional SEM images of T-membrane prepared at different synthesis times

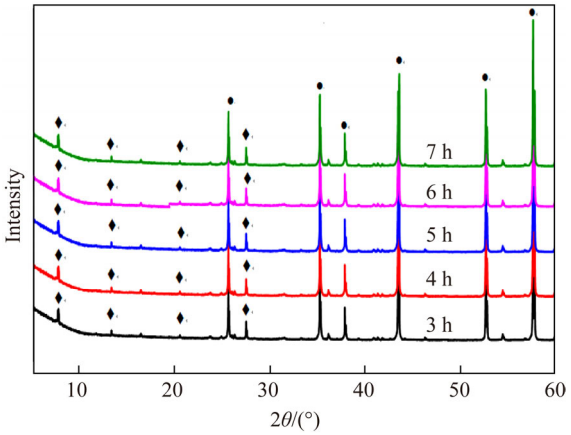


图 2 晶化不同时间的 T 型分子筛膜的 XRD 谱

Fig. 2 XRD of the T-membrane prepared at different synthesis times

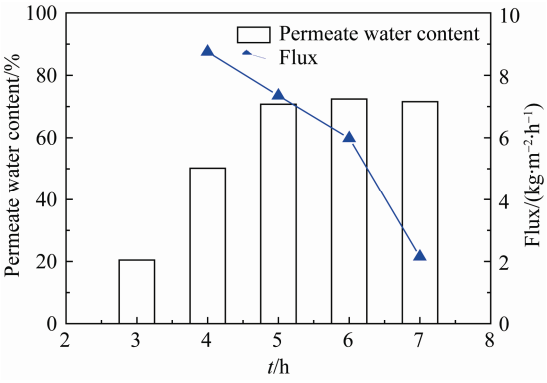
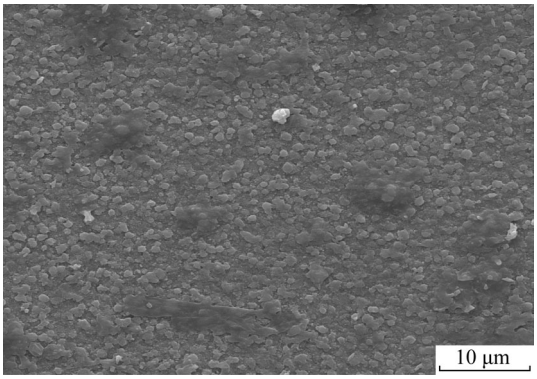


图 3 晶化时间对 T 型分子筛膜的渗透汽化性能的影响

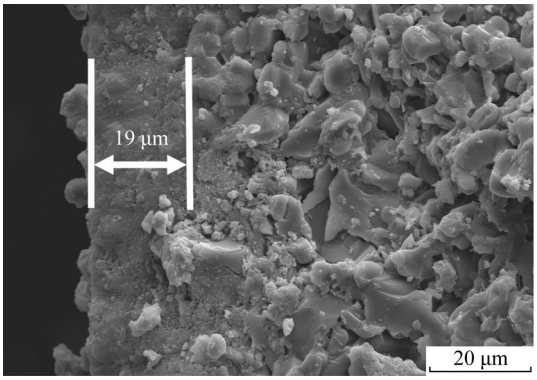
Fig. 3 Effect of crystallization time on the pervaporation performance of T-membrane

2.2 T 型分子筛膜的改性

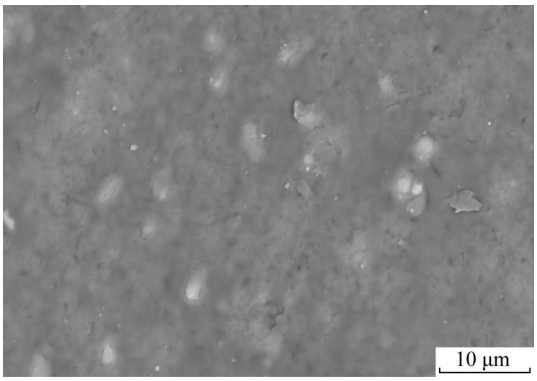
改善膜分离性能的传统方法是将底膜置于装有膜合成液的反应釜内再次晶化，该法可有效改善膜层选择性，但会使膜层厚度骤增，影响膜层通量[7–9]。本研究采用传统二次晶化法对底膜进行改性，制备出了厚约 19 μm 的 T 型分子筛膜(图 4b)。二次晶化法改性的 T 型分子筛膜与底膜相比，厚度增加了 1 倍(图 4b 和图 4d)，渗透通量仅为底膜通量的 2/7 (图 5)。该现象符合先前报道的增加膜层厚度可改善膜层选择性，但会大幅影响其渗透通量这一趋势。为攻克分子筛膜渗透通量及分离性能只能择其一的难题，本研究引入 BTESE 对底膜进行改性。如图 4c 和图 4d 所示，经过 BTESE 的 HDC 循环处理后，T 型分子筛膜表面形成了有机硅层(图 4d)，BTESE 有效填充了 T 型分子筛膜表面的小型缺陷，形成表面连续致密的膜层(图 4c)；如图 5 所示，经 BTESE 改性前后的膜层渗透侧含水率分别为 70%和 99%，



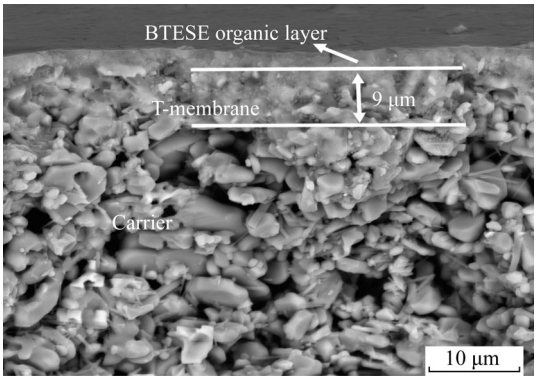
(a) Surface of T-membrane modified by secondary crystallization



(b) Cross section of T-membrane modified by secondary crystallization



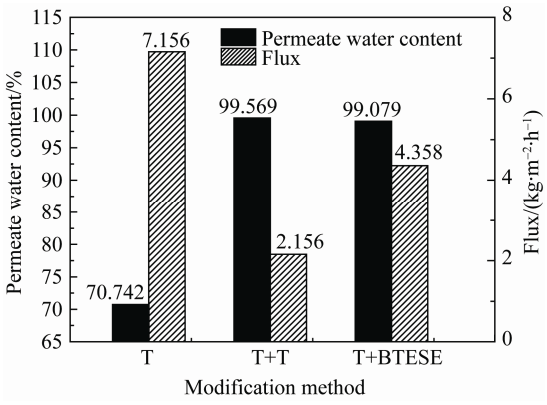
(c) Surface of T- membrane modified by BTESE



(d) Cross section of T- membrane modified by BTESE

图 4 不同方法改性后 T 型分子筛膜的 SEM 照片

Fig. 4 SEM image of T-membrane modified by different methods



T—T-membrane synthesized by crystallization at 100 ℃ for 5 h; T+T—T-membrane modified by secondary crystallization; T+BTESE—T-membrane modified by BTESE.

图 5　不同方法改性后 T 型分子筛膜的渗透汽化性能

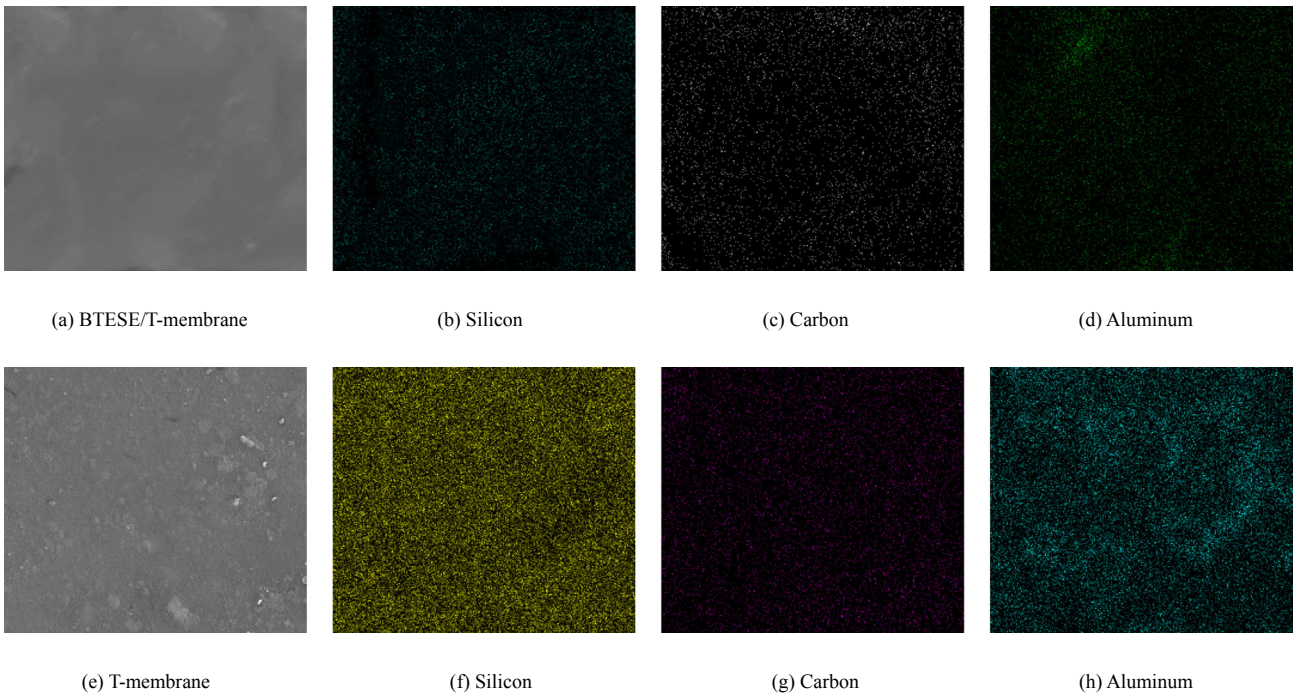
Fig. 5　Pervaporation performance diagram of T-membrane modified by different methods

说明 BTESE 的引入有效改善了底膜的分离选择性；改性后的膜层渗透通量下降至 4.358 kg·m^{-2}·h^{-1}，但与二次晶化法改性的 T 型分子筛膜相比，通量得到了明显的改善。如图 5，经 HDC 处理后的 T 型分子筛膜通量(4.358 kg·m^{-2}·h^{-1})约为 2 次晶化法制备膜层通量(2.156 kg·m^{-2}·h^{-1})的 2 倍。这可能是因为：厚约 1 μm (图 4d)的有机硅层，在一定程度上增加了乙醇/水体系中分子的渗透阻力，使膜层通量相较底膜有所下降，但有机硅层厚度与二次晶化法增加的膜层厚度相比，其明显较薄，增加的膜层渗透阻力也相应较小，使膜层渗透通量得到良好改善。

通过能谱分析发现，BTESE 改性膜与二次晶化法改性膜中，Si 与 Al 元素的分布均相对均匀(图 6)。BTESE 改性膜层中 Si、Al 与 C 元素的均匀分布，证明了 BTESE 改性膜表面硅态网络结构的均一性，这是形成高性能分离层的必备条件。此外，还将 BTESE 改性膜与其他已发表的用于乙醇脱水膜相比(见表 1)，发现 BTESE 改性膜的渗透通量具有明显优势。

2.3　T 型分子筛膜的耐酸性能

在酸性或碱性条件下，BTESE 溶胶－凝胶过程中的水解反应，均是经 O 原子亲核进攻硅烷中的 Si 原子实现的。碱性条件下，OH^-直接进攻 Si 原子；酸性条件下，水合质子对烷氧基中的 O 原子进行亲电进攻，随后，阴离子和水分子对 Si 原子进行亲核进攻。在整个硅氧烷反应体系中，水解产生 Si—OH 和缩聚生成 Si—O—Si 键是协同进行的。硅烷在酸性条件下易水解，碱性条件下易缩聚，在中性条件下，因水分子亲核进攻能力弱，无法完成对 Si 原子的亲核进攻，水解反应难于发生；又 T 型分子筛膜于强碱性合成液内制得，具有一定的耐碱性能，本工作只研究改性膜的耐酸性能。



(a) BTESE/T-membrane　(b) Silicon　(c) Carbon　(d) Aluminum

(e) T-membrane　(f) Silicon　(g) Carbon　(h) Aluminum

图 6　不同方法改性后的 T 型分子筛膜能谱

Fig. 6　Energy spectra images of BTESE/T and T-membranes

Table 1 Performance comparison of different membranes used for ethanol dehydration pervaporation

Type	PV/℃	RMWC/%	Flux/ (kg·m^{-2}·h^{-1})	Separation factor	References
Sericin/ PVA	60	10	0.07–0.12	90–130	[18]
CS	50	10	0.238	991	[19]
NaA	75	10	2.150	>10 000	[20]
NaA	25	10	0.681	>10 000	[21]
MFI	75	10	0.852	52	[22]
MFI	75	5	1.054	76	[23]
NaX	75	10	1.910	170	[24]
Silicalite–1	75	10	3.000	92	[25]
T/BTESE	75	10	4.358	>10 000	This job

PV—Pervaporation operating temperature; RMWC—Raw material water content.

将 BTESE 改性膜浸泡于 pH 值分别为 3.0、4.0、5.0、6.0 (±0.2)的硝酸水溶液内，每 24 h 为 1 个周期，对改性膜进行渗透汽化脱水工作。在开始下一周期前，将浸泡酸溶液 pH 调至规定范围，乙醇水溶液中的水含量调至[(10.0±0.2)%，质量分数]，设备运行温度为 75 ℃，压力为(26.0±0.1) MPa。当设备温度与压力达到设定值时，测试膜性能结果如图 7 所示。可知，BTESE 改性膜在 pH 值为 5.0 和 6.0 的酸溶液内浸泡十个周期，其在乙醇体系中的渗透侧水含量保持在 99%以上的稳定水平(图 7)；浸泡处理后的膜层表面连续致密、无明显缺陷(图 8a 和图 8b)；当浸泡酸溶液 pH 值为 4 时，膜层选择性在浸泡处理 48 h 后出现下降，随浸泡处理时间的增加，膜层选择性显著降低，当处理周期达到第 10 个周期时，膜层渗透侧含水量仅为 85% (图 7)，此时，修饰层表面遭到严重破坏(见图 8c)；当酸性溶液的 pH 值为 3 时，在第 1 个测试周期开始，膜层渗透侧水含

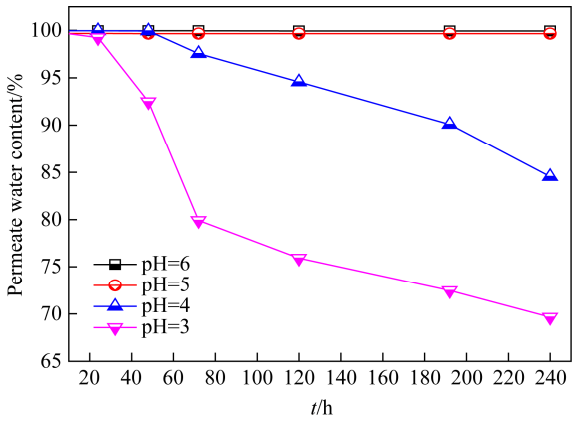
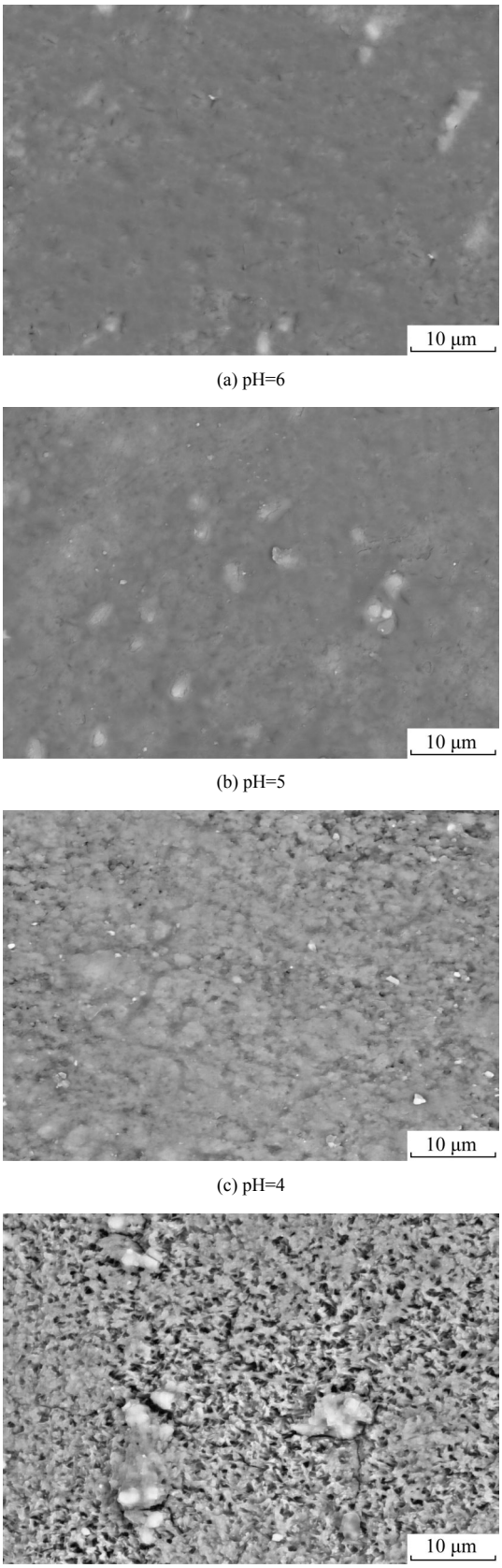


图 7 泡酸时间对 BTESE 改性膜选择性的影响

Fig. 7 Effect of soaking time on the selectivity of BTESE modified membrane under different pH conditions



(a) pH=6

(b) pH=5

(c) pH=4

(d) pH=3

图 8 不同 pH 条件下浸泡 240 h 的 T/BTESE 膜表面 SEM 照片

Fig. 8 Surface SEM images of T membrane modified by BTESE immersed for 240 h under different pH conditions

量就开始出现明显下降，随时间的延长，膜层分离性能趋于 70% (见图 7)，此时分离效果近似于底膜的分离效果值。由图 8d 可见，膜层表面有机层几乎完全脱落。出现该现象的可能原因是：在溶液配置过程中，BTESE 中的硅乙氧基(Si—EtO)被水解形成硅醇基(Si—OH)，随后聚合形成 BTESE 凝胶(图 9 水解缩聚过程)[15]。将预热处理后的底膜浸入 BTESE 凝胶内时，T 型分子筛底膜表面的硅(铝)醇基(Si/Al) —OH)将与 BTESE 溶胶中含有硅羟基的物质发生初步反应(见图 9)。在 200 ℃高温固化过程中，少量 H^+作为固相催化剂，部分硅醇基团将与 T 型分子筛膜表面的硅(铝)醇基通过脱水缩合形成硅氧烷键(Si—O—Si)或硅氧铝键(Si—O—Al)，使 BTESE 附着于 T 型分子筛膜表面(图 9 中 200 ℃煅烧阶段)，修饰底膜缺陷，改善相关性能。将 BTESE 改性膜用于 pH 值为 6 的混合液体系时，混合液体系中 H^+含量较少，亲核进攻能力弱，对修饰层膜表面影响较小。当 pH 降低至 5 时，随酸泡时间的延长，H^+开始与膜表面部分未水解的乙氧基作用，形成硅醇基(Si–OH)，改善膜层亲水性，而 H^+对修饰层结构未造成破坏，不影响其分离性能；但当处理溶液的 pH 值小于 5 时，水合质子对烷氧基中的 O 原子进行亲电进攻，随后，阴离子和水分子对 Si 原子进行亲核进攻，同时，C—C—Si—O—Al 中，Al—O 呈负电性，带正电的 H^+ 将作用于其氧元素，导致 C—C—Si—O—Al 中 Si—O 和 O—Al 键的断裂(图 9 强酸作用阶段)，使膜层表面 BTESE 修饰层与 T 型分子筛膜间的连接方式发生改变，影响膜层选择性。

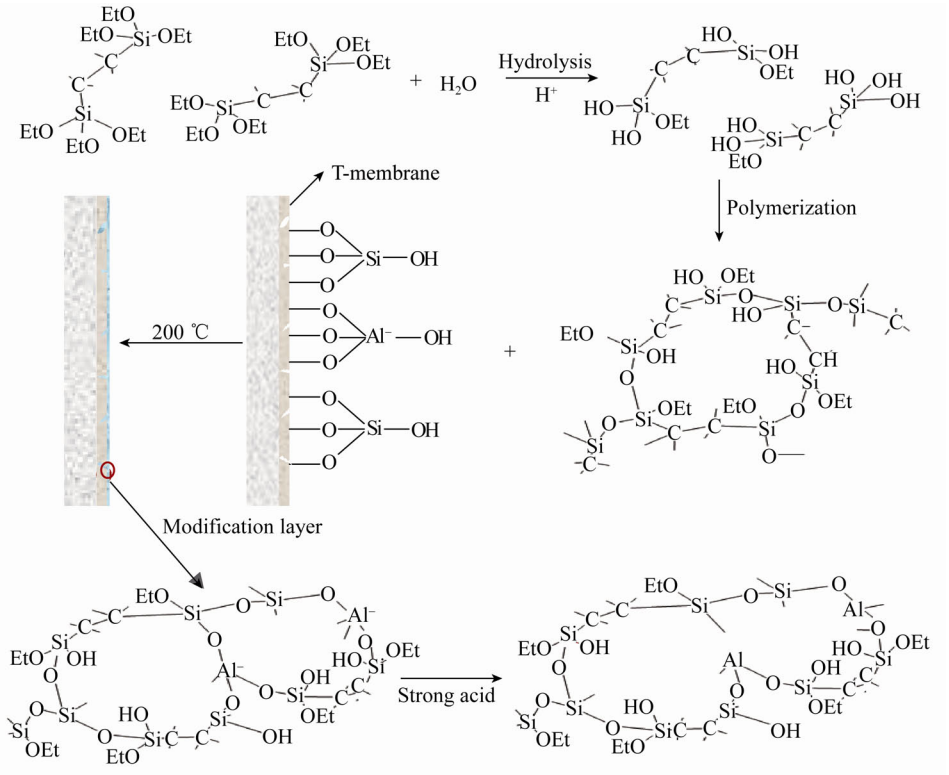


图 9　T 型分子筛膜膜层改性及酸性破坏示意图

Fig. 9　Schematic diagram of modification and acid destruction of T-type molecular sieve membrane

3　结论

按配方 n(BTESE):n(H_2O):n(EtOH):n(HCl)=1.0:240.0:28.0:0.1，配制 BTESE 衍生溶胶，对 100 ℃晶化 5 h 制备的 T 型分子筛膜进行改性，发现 BTESE 衍生溶胶对 T 型分子筛膜具有显著的改性作用。

将 BTESE 改性后的 T 型分子筛膜用于乙醇(90%)/水(10%)混合液体系的渗透汽化测试，发现 BTESE 改性膜分离性能良好。此外，就 BTESE 改性膜与传统二次晶化法制备的 T 型分子筛膜进行对比，发现，BTESE 改性膜渗透通量(4.358 kg·m^{-2}·h^{-1})约为两次晶化法制备膜层通量(2.156 kg·m^{-2}·h^{-1})的 2 倍。同时，就 BTESE 改性膜与已发表的其他用于乙醇脱水膜进行比较，发现 BTESE 改性膜的渗透通量具有明显优势。

对 BTESE 改性膜进行了耐酸性能测试，发现，

在 pH 高于 4 的酸性条件下酸泡处理 240 h，BTESE 改性后的 T 型分子筛膜表面结构未遭到破坏，分离性能良好。但将酸泡溶液的 pH 值降至 4 以下，改性膜的选择性随酸泡时间的延长呈现下降趋势，酸泡 240 h 后，改性膜层表面有机层几乎完全脱落，选择性降至 70%左右。故该改性工作还有很大的研究空间。

参考文献:

[1] ABELS C, CARSTENSEN F, WESSLING M. Membrane processes in biorefinery applications[J]. J Membr Sci, 2013, 444(1): 285–317.

[2] KUJAWAKA A, KUJAWSKI J. ABE fermentation productsrecovery methods—a review[J]. Renew Sust Energy Rev, 2015, 48(1): 648–661.

[3] XIAOLIMA. Zeoliticimidazolate framework membranes made by ligand-induced permselectivation[J]. Science, 2018, 361(1): 1008–1011.

[4] ZHOU R, KITA B H, CHEN X, et al. Preparation and microstructural analysis of high-performance mordenite membranes in fluoride media[J]. Micropor Mesopor Mater, 2012, 156: 166–170.

[5] ZHOU R, HU N, CHEN X, et al. Synthesis, characterization and pervaporation performances of zeolite T membranes[J]. Chin J Inorg Chem, 2009, 25: 1439–1446.

[6] ZHOU R, Li R, KITA B H, et al. Preparation of chabazite membranes by secondary growth using zeolite-T-directed chabazite seeds[J]. Micropor Mesopor Mater, 2013, 179: 128–135.

[7] CHEN C H, MENG L, LIN Y S, et al. Effect of substrate curvature on microstructure and gas permeability of hollow fiber MFI zeolite membranes[J]. AIChE J, 2018, 64: 3419–3428.

[8] KWON Y H, Yang S, Bhave R R, et al. Ion-exchanged SAPO-34 membranes for krypton-Xenon separation: control of permeation properties and fabrication of hollow fiber membranes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10: 6361–6368.

[9] XOMERITAKIS G, LAI Z, TSAPATSIS M. Separation of xylene isomer vapors with oriented MFI membranes made by seeded growth[J]. I & EC, 2001, 40(2): 544–552.

[10] 徐子雄, 周志辉, 吴红丹, 等. T 型分子筛膜的制备及异丙醇脱水应用[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(1): 77–83.
XU Z X, ZHOU Z H, WU H D, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(1): 77–83.

[11] 张青鹏, 周志辉, 吴红丹, 等. T 型分子筛膜在清液体系中的制备优化[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(7): 968–975.
ZHANG Q P, ZHOU Z H, WU H D, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 47(7): 968–975.

[12] YU X, MENG L, TOSHINORI T, et al. Network engineering of a BTESE membrane for improved gas performance via a novel pH-swing method[J]. J Membr Sci, 2016, 511: 219–227.

[13] NIIM T, ITO K, TSURU T, et al. Preparation of BTESE-derived organosilica membranes for catalytic membrane reactors of methylcyclohexane dehydrogenation[J]. J Membr Sci, 2014, 455: 375–383.

[14] CASTRICUM H L, KREITER R. High-performance hybrid pervaporation membranes with superior hydrothermal and acid stability[J]. J Membr Sci, 2008, 324(1/2): 111–118.

[15] RAZA W, YANG J. HCl modification and pervaporation performance of BTESE membrane for the dehydration of acetic acid/water mixture[J]. Sep Purif Technol, 2020, 235: 1–10.

[16] KANEZASHI M, YADA K, TSURU T. Design of silica networks for devel-opment of highly permeable hydrogen separation membranes with hydrothermal stability[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131: 414–415.

[17] QURESHI H F, NIJMEIJER A. WINNUBST. Influence of sol-gel process parameters on the micro-structure and performance of hybrid silica membranes[J]. J Membr Sci, 2013, 446: 19–25.

[18] GIMENES M L, LIU L, FENG X. Sericin/poly (vinyl alcohol) blend membranes for pervaporation separation of ethanol/water mixtures[J]. J Membr Sci, 2007, 295(1+2): 71–79.

[19] ZHANG W, LI G, FANG Y, et al. Maleic anhydride surface-modification of crosslinked chitosan membrane and its pervaporation performance[J]. J Membr Sci, 2007, 295(1–2): 130–138.

[20] TANAKA K, YOSHIKAWA R, YING C, et al. Application of zeolite T membrane to vapor-permeation-aide desterification of lactic acid with ethanol[J]. Chem Engin Sci, 2002, 57(9): 1577–1584.

[21] KUJAWSKI, WOJCIECH. Pervaporative removal of organics from water using hydrophobic membranes. binary mixtures[J]. Sep Sci Technol, 2000, 35(1): 89–108.

[22] UENO K, NEGISHI H, MIYAMOTO M, et al. Effect of Si/Al ratio and amount of deposited MFI-type seed crystals on the separation performance of silicalite-1 membranes for ethanol/water mixtures in the presence of succinic acid[J]. Micropor Mesopor Mater, 2018, 267: 1–8.

[23] XU C, LU X, WANG Z. Effects of sodium ions on the separation performance of pure-silica MFI zeolite membranes[J]. J Membr Scie, 2017, 524: 124–131.

[24] IKEGAMI T, YANAGISHIITA H, KITAMOTO D, et al. Production of highly concentrated ethanol in a coupled fermentation/pervaporation process using silicalite membranes[J]. Biotechnol Tech, 1997, 11(12): 921–924.

[25] UENO K, NEGISHI H, OKUNO T, et al. High-performance silicalite-1 membranes on porous tubular silica supports for separation ofethanol/water mixtures[J]. Sep Purif Technol, 2017, 187: 343–354.