第 49 卷第 10 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 10
2021 年 10 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　October，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210049

SiO_2–ZrO_2 溶胶修饰晶种法制备丝光沸石膜及性能

丁　明[1]，任秀秀[1]，吴楠桦[1]，李澜鹏[2]，张　全[2]，徐　荣[1]，钟　璟[1]

(1. 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；
2. 中国石油化工股份有限公司，大连石油化工研究院，辽宁 大连 116000)

摘　要：通过在晶种液中引入多羟基的 SiO_2–ZrO_2 纳米溶胶，提高在大孔α-Al_2O_3 载体上晶种层的连续性，从而制备出高性能的丝光沸石膜。研究了晶种中 SiO_2–ZrO_2 溶胶的添加量对晶种层及沸石膜的影响。结果表明：在晶种中添加 SiO_2–ZrO_2 溶胶制备的丝光沸石膜与未添加的相比，均表现了较高分离性能。随着含量的增加，通量和分离因子稍有下降。当晶种中添加 0.5%(质量分数)的 SiO_2–ZrO_2 溶胶时，75 ℃渗透汽化分离 90%(质量分数)的乙酸/水溶液，渗透通量和分离因子可分别达到 0.94 kg/(m^2·h)和 5 285。通过电势测定发现 SiO_2–ZrO_2 溶胶还增加了晶种在溶液中的分散性。利用该方法制备的丝光沸石膜具有较好的重复性，平均通量为 0.93 kg/(m^2·h)，渗透侧水含量均在 99.8%(质量分数)以上，且在 100 h 的渗透汽化测试中性能保持稳定。

关键词：丝光沸石膜；二氧化硅–氧化锆溶胶；晶种层；渗透汽化
中图分类号：TQ174　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)10–2098–08
网络出版时间：2021–09–03



Preparation and Performance of Mordenite Membranes by SiO_2–ZrO_2 Sol Modified Seed Method

DING Ming[1], *REN Xiuxiu*[1], *WU Nanhua*[1], *LI Lanpeng*[2], *ZHANG Quan*[2], *XU Rong*[1], *ZHONG Jing*[1]
(1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China;
2. China Petrochemical Corporation, Dalian Petrochemical Research Institute, Dalian 116000, Liaoning, China)

Abstract: The integrity of the seed layer was improved by adding SiO_2–ZrO_2 nano-sized sol into the seed solution on macroporous α-Al_2O_3 carrier for the preparation of high-performance mordenite membranes. The effect of SiO_2–ZrO_2 sol amount added in the seed crystal on the seed layer and zeolite membrane was investigated. The results show that the pervaporation performance of mordenite membranes is improved by the addition of SiO_2–ZrO_2 sols. The flux and separation factor decreases slightly as the concentration increases. When 0.5% (in mass fraction) SiO_2–ZrO_2 sol is added into the seed crystal, the permeation flux and separation factor can reach 0.94 kg/(m^2·h) and 5 285 by a pervaporation of 90% (in mass fraction) acetic acid/water solution at 75 ℃. It is indicated that SiO_2–ZrO_2 sol improves the dispersion of the seed in the solution. The mordenite membrane prepared by this method has good repeatability and acid resistance.

Keywords: mordenite membrane; silica–zirconia sol; seed layer; pervaporation

乙酸(AcOH)是工业中常用的有机中间体之一，在工业生产(如阿司匹林)中，常以溶液形式出现[1]。工业上分离乙酸/水溶液主要是通过精馏实现的。乙酸和水虽然不形成共沸物，但两者沸点接近，相对挥发度小，需要更多的塔板数[2]。渗透汽化技术(PV)是利用膜的选择透过性实现组分分离，具有能耗低、效率高、工艺放大效应小等优势[3]。如今工业中已经实现了 NaA 膜分离乙醇/水、异丙醇/水等溶液[4]，但 NaA 膜在酸性条件下稳定性较差[5]。丝光沸石(MOR)膜的硅铝比一般为 5~6，其较好的耐酸性和

收稿日期：2021–01–16。　修订日期：2021–03–01。
基金项目：中国石油化工股份有限公司科技项目(420037)；江苏省自然科学基金(BK20200982)。
第一作者：丁　明(1996—)，女，硕士研究生。
通信作者：钟　璟(1972—)，女，博士，教授；
任秀秀(1987—)，女，博士，讲师。

Received date: 2021–01–16.　**Revised date:** 2021–03–01.
First author: DING Ming (1996–), female, Master candidate.
E-mail: 1846427995@qq.com
Correspondent author: ZHONG Jing (1972–), female, Ph.D., Professor;
REN Xiuxiu(1987–), female, Ph.D., Lecturer.
E-mail: zjwyz@cczu.edu.cn; renxiuxiu@cczu.edu.cn

水热稳定性引起大家越来越多的关注[6–7]。

目前 MOR 膜大多采用二次生长法合成，先在载体上预涂晶种，再利用晶种诱导成核的方法生长出完整无缺陷的沸石膜[8]。该方法可以有效地控制晶体的大小、形貌、取向及膜厚度。因此预涂晶种形成的晶种层性质会在很大程度上影响沸石分子筛膜的生长。文献[9–10]证明有缺陷的晶种层会导致沸石膜覆盖度低，分离性能差。为了提高晶种层的完整，Wang 等[11]在 T 型分子筛晶种液中加入与合成液相同的二氧化硅溶胶来阻止晶种液渗漏到载体孔隙中，获得了连续的晶种层，将制备的膜在 75 ℃渗透汽化分离 90%(质量分数)的乙醇/水溶液，通量和分离因子分别为 1.22 kg/(m^2·h)和 2 040。Chen 等[12]采用球磨 MOR 晶体在平均孔径为 550 nm 的中空纤维陶瓷载体上形成均匀连续的晶种层，从而制备出高性能 MOR 膜，将 MOR 膜用于 75 ℃、90%(质量分数)异丙醇/水渗透汽化测试中，其通量为 1.43 kg/(m^2·h)，分离因子大于 10 000。然而，在工业化微米级大孔载体上合成硅铝比大于 5、可渗透汽化分离乙酸的 MOR 膜，仍然具有挑战性。这是由于 MOR 晶体的硅铝比高于 NaA、T 型沸石，羟基含量少，并由于大孔载体毛细管力较弱，MOR 晶种更加难以在表面形成均匀的晶种层。

本工作提出将多羟基的 SiO_2–ZrO_2 溶胶引入晶种液中来提高晶种负载，通过弥补修饰晶种层不连续的缺陷，合成出高性能 MOR 膜。SiO_2–ZrO_2 溶胶粒径适中，含有多羟基基团，且含有过渡金属锆，比纯 SiO_2 溶胶水热稳定性好，在强酸强碱中还有较好的化学稳定性[13–14]。

1　实验

1.1　原料

2 种规格的 MOR 分子筛(结晶度均>95%，中和石化研究所)，α-Al_2O_3 载体管(孔径 2 μm 左右，孔隙率>35%，南京工业大学)，胶体二氧化硅(40% SiO_2，60% H_2O，质量分数，下同，Sigma HS-40)，正丁醇锆(80% $C_{16}H_{36}O_4Zr$，20% H_2O 阿拉丁)、铝酸钠(50% Al_2O_3、45% Na_2O，化学纯，国药集团)、四乙氧基硅烷(98.5%，分析纯，国药集团)、盐酸(36%，分析纯，国药集团)、乙醇(99.7%，分析纯，国药集团)、氟化钠(98%，分析纯，国药集团)、氢氧化钠(96%，分析纯，国药集团)和冰醋酸(99.5%，分析纯，国药集团)。

1.2　MOR 膜的制备

SiO_2–ZrO_2 溶胶是采用四乙氧基硅烷和正丁醇锆水解共聚制得[15]，溶胶的 Si/Zr 摩尔比为 1:1，质量分数为 2%。将粒径大的 MOR 分子筛分散在 SiO_2–ZrO_2 溶胶中形成 3%大晶种液，粒径小的 MOR 分子筛分散在去离子水中形成 0.2%的小晶种液。因为大晶种主要起到填补载体缺陷的作用，从而使得小晶种能够连续负载，因此本工作仅探究大晶种掺杂 SiO_2– ZrO_2 溶胶的影响。作为对比，大晶种分散在去离子水中形成晶种液。

载体管密封后在 175 ℃加热 2 h，采用浸渍提拉法涂覆大晶种，涂晶 25 s，80 ℃干燥 3 h；干燥后擦除表面松散的大晶种，用相同方法涂覆小晶种，干燥后在 550 ℃焙烧 6 h，制得晶种管。

合成液采用无模板剂方法合成。将氢氧化钠、胶体二氧化硅、铝酸钠、氟化钠和去离子水按摩尔比 $n(Na_2O):n(SiO_2):n(Al_2O_3):n(H_2O):n(NaF)$=6.0:30.0:1.2:780.0:6.0 配制合成液。晶种管密封后在反应釜中 150 ℃合成 24 h，合成结束后清洗膜管并烘干，无需焙烧即可使用。

1.3　MOR 膜的表征及测试

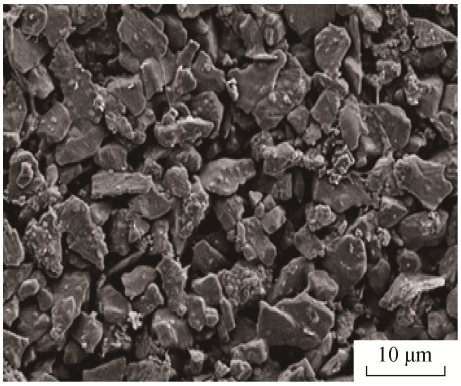
采用日本理学株式会社 D/max 2500 PC 型 X 射线衍射仪(XRD)表征 MOR 膜的晶相，测试条件：Cu 靶，管电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA，扫描速率为 6 (º)/min。采用德国蔡司 SUPRA45 型场发射扫描电子显微镜(SEM)表征膜的微观形貌，结合能量色散 X 射线光谱仪(EDS)进行元素分析。使用英国 Malvern Zetasizer Nano-ZS ZEN3600 型动态散射激光粒度仪表征 SiO_2–ZrO_2 溶胶在室温的粒径分布和晶种液的电位。采用美国 Thermo Fisher 公司 IS50 型 Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR)分析晶种液的基团变化，测试方法：样品与溴化钾混合压片后在常温测试。渗透汽化测试均在 75 ℃、90%(质量分数)乙酸/水溶液中进行，保持渗透侧压力在 200 Pa 左右，使用杭州科晓化工仪器设备有限公司 GC1690 型气相色谱仪分析乙酸和水的含量。渗透通量和分离因子的计算公式见文献[11]。

2　结果与讨论

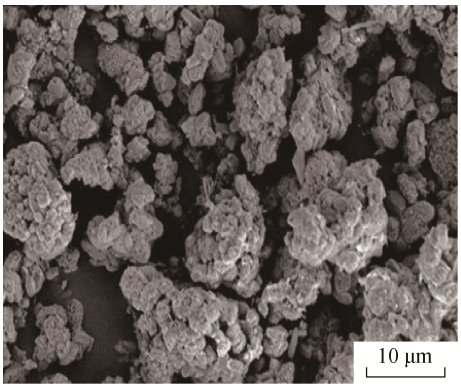
2.1　载体、晶种和 SiO_2–ZrO_2 溶胶的性质

图 1 为载体及晶种的 SEM 照片。由图 1a 可见，载体管孔径较大，不利于晶种涂布。Chen 等[16]提出用 2 种大小不同的晶种来获得晶种层，认为大晶种可以充当载体填充物，降低表面粗糙度，小晶种则为 MOR 膜的生长提供更高的异质成核位点。本工作的晶种层也用该方法获得。图 1b 和图 1c 为 2 种晶种的 SEM 照片。由图 1b 和图 1c 可见，大晶种粒径较大且形貌多样，Si/Al 的摩尔比为 12.33:1.00，小晶种的粒径约为

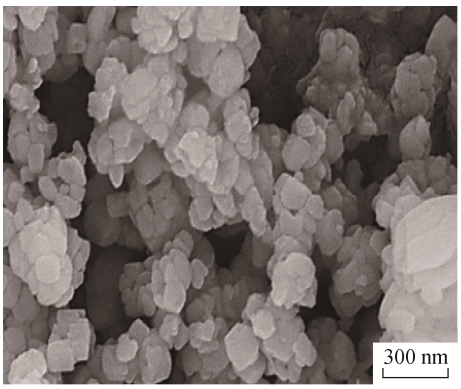
300 nm，Si/Al 比为 14.61: 1.00。图 2 为 SiO_2–ZrO_2 溶胶的粒径分布。SiO_2–ZrO_2 溶胶的粒径在 40 nm 左右。



(a) α-Al_2O_3 support



(b) Large seed



(c) Small seed

图 1 载体、大晶种和小晶种的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of support, large seed and small seed

采用红外光谱仪探究晶种中添加 SiO_2–ZrO_2 溶胶后样品基团的变化，如图 3 所示，其中 3 448、1 636 cm^{-1} 和 1 400 cm^{-1} 处的吸收峰是由结构中的—OH 基团的伸缩振动、变形振动以及面外弯曲振动引起的。在晶种中加入 SiO_2–ZrO_2 溶胶后，3 448 cm^{-1} 和 1 400 cm^{-1} 处的峰强度增大，表明 SiO_2–ZrO_2 溶胶增加了晶种液中的—OH 基团，有利于提高晶种在载体表面的附着。

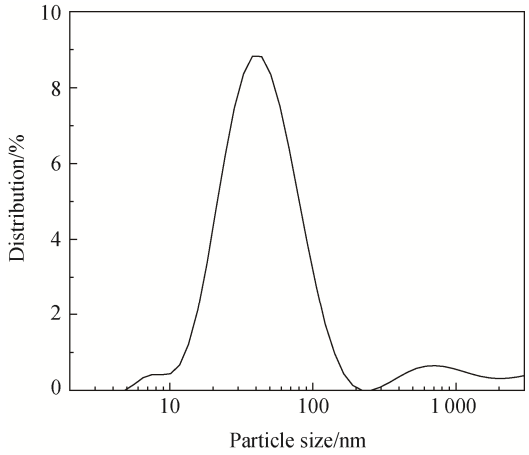


图 2 SiO_2–ZrO_2 溶胶的粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution of SiO_2–ZrO_2 sol

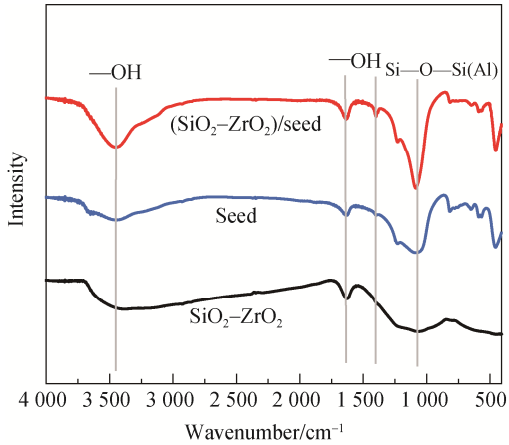
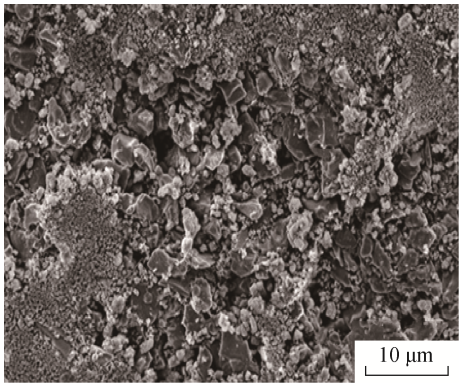


图 3 SiO_2–ZrO_2、晶种和(SiO_2–ZrO_2)/晶种的 FT-IR 谱

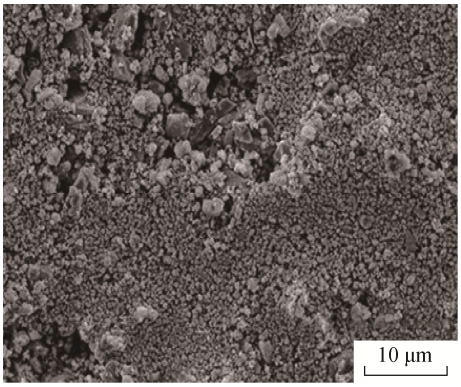
Fig. 3 Fourier transformed infrared spectra of SiO_2–ZrO_2, seed and (SiO_2–ZrO_2)/seed

2.2 SiO_2–ZrO_2 溶胶对晶种层及沸石膜的影响

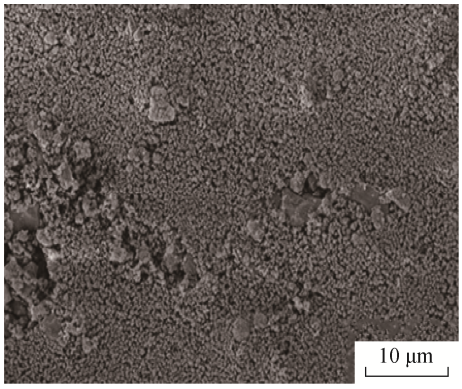
在载体上涂覆晶种，可以为沸石膜的生长提供成核中心，同时填补载体缺陷，降低杂晶和缺陷的生成。而晶种层的质量会极大影响沸石膜的性能[17]，因此获得高质量的晶种层是合成高性能沸石膜的关键。图 4 为晶种中不同 SiO_2–ZrO_2 溶胶质量分数形成晶种层的 SEM 照片。不含 SiO_2–ZrO_2 溶胶的晶种液形成的晶种层有较多载体裸露，并未形成连续片层。随着大晶种中 SiO_2–ZrO_2 溶胶质量分数的增加，载体管裸露减少，晶种层逐渐连续完整。将晶种管放入反应釜中二次水热合成 MOR 膜，并对沸石膜进行形貌分析，如图 5 所示。无 SiO_2–ZrO_2 溶胶生长的沸石膜表面有部分大颗粒团聚，膜厚度约为 4 μm；而晶种中加入 SiO_2–ZrO_2 溶胶形成的沸石膜，晶体颗粒变大，相互交错性增强。当大晶种含 0.5%(质量分数)的 SiO_2–ZrO_2 溶胶时，沸石膜均匀清晰，膜厚度无明显变化。随着 SiO_2–ZrO_2 溶胶质量分数增大，沸石膜连生增强，膜厚稍有增加。



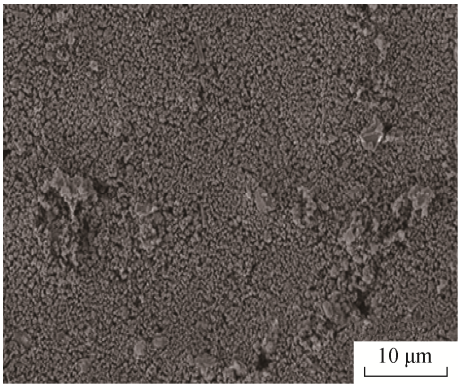
(a) 0%



(b) 0.5%



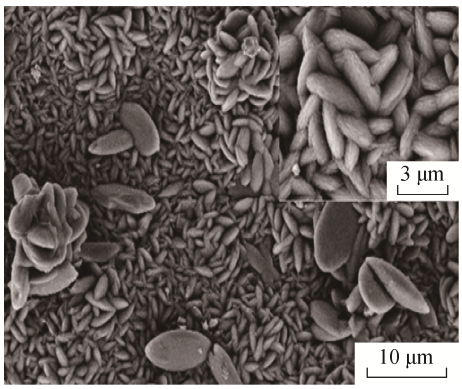
(c) 1.0%



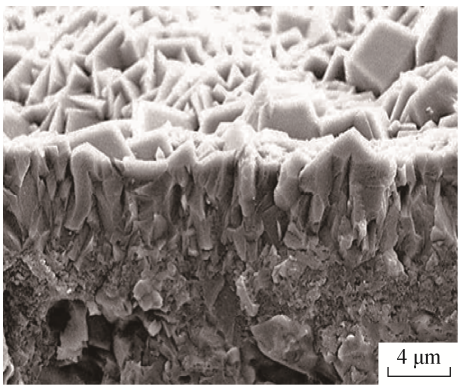
(d) 2.0%

图 4　不同含量的 SiO_2–ZrO_2 形成的晶种层表面的 SEM 照片

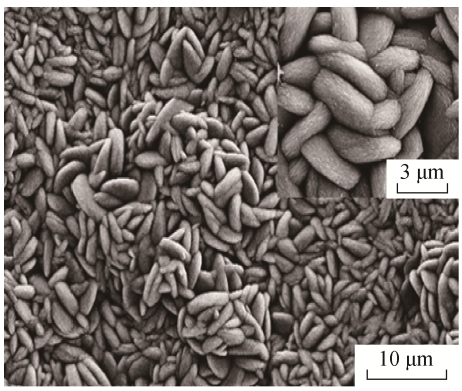
Fig. 4　SEM images of surface view of seed layer formed by different amount of SiO_2–ZrO_2



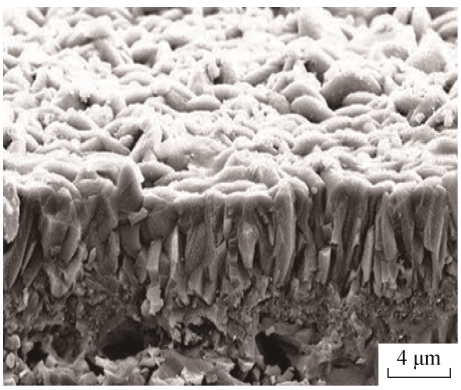
(a) 0% (Surface image)



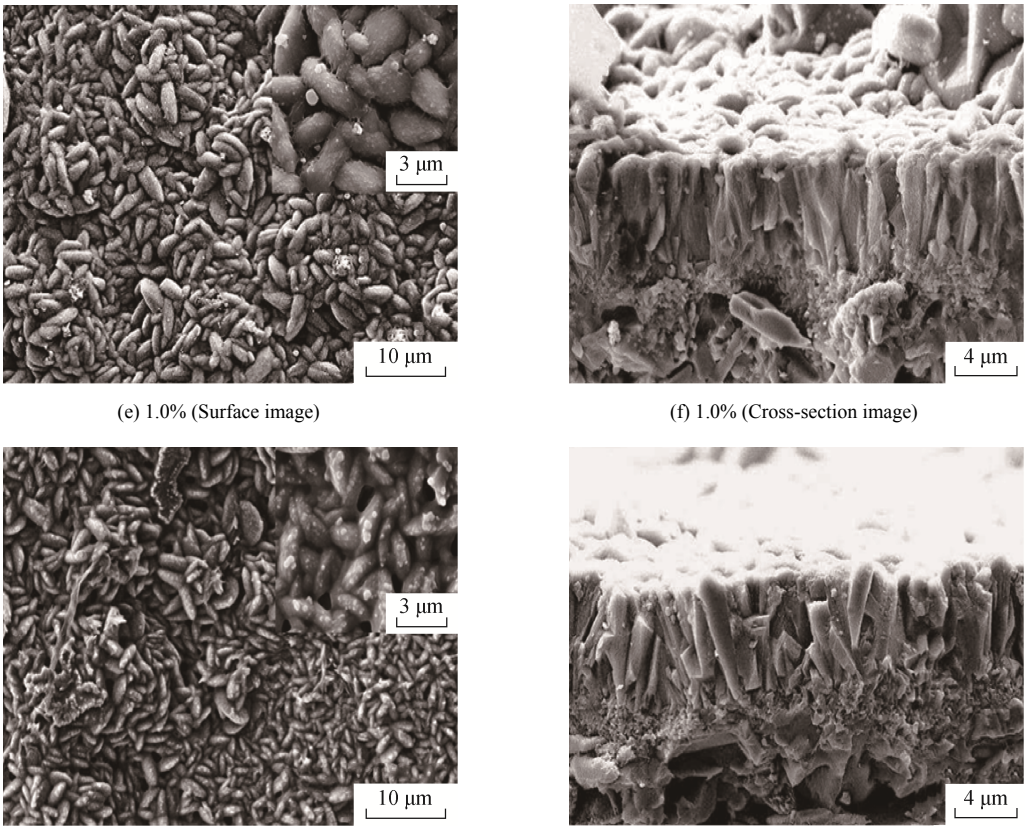
(b) 0% (Cross-section image)



(c) 0.5% (Surface image)



(d) 0.5% (Cross-section image)



(e) 1.0% (Surface image) (f) 1.0% (Cross-section image)

(g) 2.0% (Surface image) (h) 2.0% (Cross-section image)

图 5 不同质量分数的 SiO_2–ZrO_2 形成晶种层合成 MOR 膜表面和断面的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of surface view and cross-section view of mordenite (MOR) membranes prepared by seed layers formed by different mass fraction of SiO_2–ZrO_2

对不同溶胶质量分数下合成的沸石膜进行渗透汽化性能测试，如表 1 所示。没有添加 SiO_2–ZrO_2 溶胶的膜通量和分离因子都较低，这是因为大晶种在载体上覆盖不全，后续浸涂的小晶种不仅没有形成较好的晶种层，还部分落进载体孔道中，增大了传质阻力，说明晶种层的连续性影响了膜性能。而添加 SiO_2–ZrO_2 溶胶制备的 MOR 膜，渗透通量和分离因子都得到提高。随着 SiO_2–ZrO_2 溶胶质量分数增大，通量和分离因子都有所降低。这可能是膜厚增加，扩散阻力增大，通量下降；另一方面，过多的溶胶可能有微量溶解到合成液中，影响了纯 MOR 膜的合成(如图 5e 和图 5g 晶体表面少量颗粒物)，使得分离因子稍有降低。因此，大晶种中添加 0.5%的 SiO_2–ZrO_2 溶胶时，沸石膜分离性能最好，此时通量为 0.94 kg/(m^2·h)，分离因子为 5 285。与文献[18–21]报道的数据相比，如表 2 所示，本工作合成的 MOR 膜在乙酸/水分离中，通量和分离因子同时展现了较好的性能。

对 MOR 膜进行 EDS 分析，MOR 膜的 Si/Al 比约为 7.35:1.00。一般认为，沸石膜的 Si/Al 比越高，耐酸性越好，亲水性较差。很多研究者都致力于降低 Si/Al 比来获得高通量[18,22]，但低的 Si/Al 比会因

表 1 晶种液中不同 SiO_2–ZrO_2 溶胶含量修饰制备 MOR 膜的 Si/Al 比及渗透汽化性能

Table 1 Ratios of Si/Al and pervaporation performances of MOR membranes prepared by different mass fraction of SiO_2–ZrO_2 sol in seed solution

$w(SiO_2–ZrO_2)$/%	n(Si):n(Al)	Flux /(kg·m^{-2}·h^{-1})	Separation factor
0.0	7.58:1.00	0.28	938
0.5	7.35:1.00	0.94	5 285
1.0	7.51:1.00	0.52	2 491
2.0	7.34:1.00	0.41	2 134

w is mass fraction; n is mole fraction.

表 2 MOR 膜渗透汽化乙酸/水溶液的性能比较

Table 2 Comparison of pervaporation performances of MOR membranes toward acetic acid/water solution

Reference	Flux /(kg·m^{-2}·h^{-1})	Separation factor
[18]	0.87	11 400
[19]	0.47	2 150
[20]	0.97	1 200
[21]	0.44	2 300
This work	0.94	5 285

为脱铝降低膜的耐酸性。而本工作提出的方法不仅保持了较高 Si/Al 比，耐酸性好，同时通量高，分离效果好。

2.3　SiO_2–ZrO_2 溶胶的作用机理

进一步研究了 SiO_2–ZrO_2 溶胶对晶种液 Zeta 电位的影响，如图 6 所示，其中正负代表所带电荷类型，绝对值代表粒子在体系下的分散性和稳定程度，值越大，粒子分散性越好，越不容易团聚。由图 6 可见，SiO_2–ZrO_2 溶胶呈酸性，pH=2，电位为 8.4 mV，未加 SiO_2–ZrO_2 溶胶的晶种液呈中性，电位为 –41.2 mV，加入 SiO_2–ZrO_2 溶胶后晶种液的 pH=2，电位为 57.0 mV。为了排除酸碱度对电位的影响，测试了不同酸碱度下晶种液 Zeta 电位的变化，随着晶种液的酸碱度从 2 提高到 11，晶种液的电位逐渐降低，而引入 SiO_2–ZrO_2 溶胶后，晶种液的电位增大到 57.0 mV，这说明 SiO_2–ZrO_2 不仅提高了晶种在溶液中分散性，在涂晶时更容易获得均匀的晶种层，而且还改变了晶种表面电荷，晶种表面的正电荷与载体表面的羟基由于异种电荷相互吸引会结合得更好。

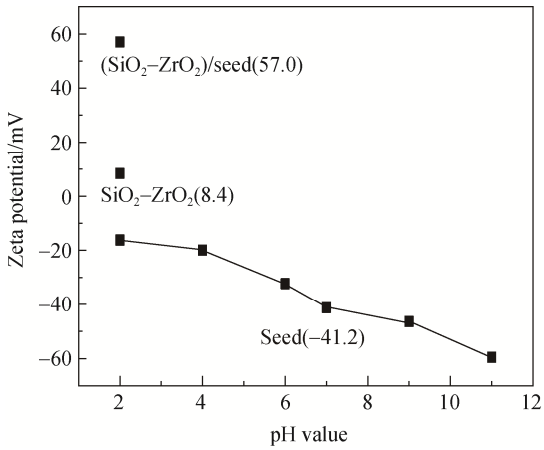


图 6　含有不同粒子的溶液随 pH 值变化的 Zeta 电位

Fig. 6　Zeta potential of different particle solutions as a function of pH values

为了确定晶种中的 SiO_2–ZrO_2 溶胶是否会影响 MOR 膜的结晶，用添加最佳 SiO_2–ZrO_2 溶胶含量(0.5%)形成的晶种层合成 MOR 膜，其 XRD 结果如图 7 所示。除载体峰外，在衍射角 2θ=9.7°、22.2°、26.2°和 27.8°处沸石膜与 MOR 标准谱主要特征峰一致。利用软件对沸石膜进行拟合，计算得到其晶胞参数为 a=1.759 94 nm、b=2.038 61 nm、c=0.713 37 nm，$\alpha=\beta=\gamma$=90°，而 MOR 标准卡的晶胞参数为 a=1.825 60 nm、b=2.053 40 nm、c=0.754 20 nm，$\alpha=\beta=\gamma$=90°，沸石膜的晶胞参数与标准卡基本接近。这说明制备的沸石膜为 MOR 膜，SiO_2–ZrO_2 溶胶不影响 MOR 膜的合成。

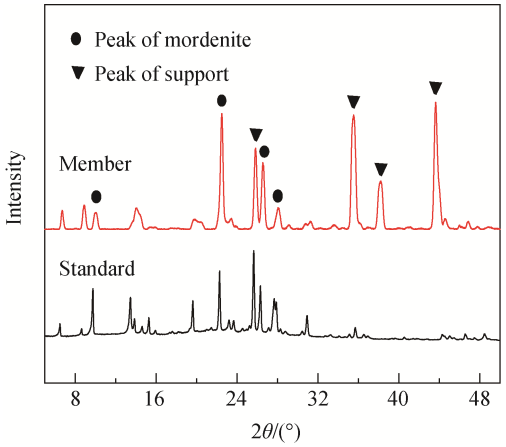


图 7　SiO_2–ZrO_2 溶胶形成晶种层制备的 MOR 膜的 XRD 谱

Fig. 7　XRD patterns of MOR membrane prepared by SiO_2–ZrO_2 sol formed seed layer

2.4　MOR 膜的制备重复性和耐酸性

尽管沸石膜有较好的性能，但并未广泛用于工业中，主要原因之一是在制备过程中，即使是采用相同的合成方法，也会得到有缺陷的膜[23]。因此膜制备的重复性是至关重要的。表 3 为最佳溶胶含量条件下利用相同方法制备的 5 组膜的渗透汽化性能。在 75 ℃渗透汽化分离 90%(质量分数)乙酸/水溶液，所有膜的分离因子均在 5 286~9 991 之间(渗透侧水含量为 99.83%~99.91%，质量分数)，平均为 7 417。通量最低为 0.86 kg/(m^2·h)，平均通量达 0.93 kg/(m^2·h)。这表明由此方法制备的 MOR 膜有较好的重复性。

表 3　重复制备 MOR 膜的渗透汽化性能

Table 3　Pervaporation performances of MOR membranes by reproducible synthesis

Test No.	Flux /(kg·m^{-2}·h^{-1})	Separation factor	Mass fraction of H_2O in permeate side/%
1	0.86	9 991	99.91
2	0.91	8 173	99.89
3	1.04	6 781	99.87
4	0.88	5 286	99.83
5	0.96	6 854	99.86

在高浓度酸，沸石膜表面的不定型铝和骨架中的铝可能会脱除，导致晶间缺陷，从而降低膜的分离性能，因此沸石膜的耐酸性研究非常重要[24]。为了考察 MOR 膜的酸稳定性，在 75 ℃、90%乙酸/水溶液中对沸石膜进行了 100 h 的测试，其渗透汽化性能及恢复性如图 8 所示。随着时间的进行，沸石膜的水通量和渗透侧水浓度均有所下降，其中渗

透侧水浓度下降较小，在 100 h 内均保持在 99%以上，但水通量在 30 h 内下降很快。当操作时间延长到 100 h 时，水通量逐渐趋于稳定，这表明合成的 MOR 膜在高浓度乙酸条件下有较好的耐酸稳定性。在 30 h 后 MOR 膜通量有所下降，文献[8]认为可能是由于随着操作时间的延长，乙酸分子堵住了沸石孔道。为了证实此原因，将膜置于沸水中洗涤 0.5 h 后测试其性能。清洗后的 MOR 膜通量恢复到原通量的 91%，渗透侧水浓度基本不变，说明膜通量降低不是因为沸石膜被破坏，而是沸石孔道中乙酸堵塞造成的，并可通过简单冲洗恢复其性能。这为以后 MOR 膜的长期应用提供了可行性。

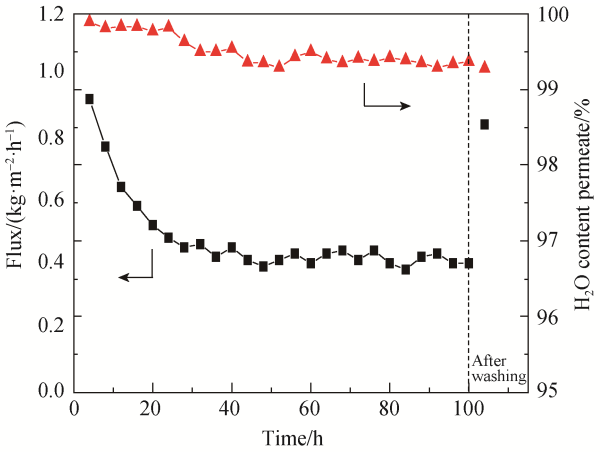


图 8 MOR 膜随时间变化的渗透汽化性能及恢复性

Fig. 8 Time-dependent and recoverability of pervaporation performance of MOR membrane

3 结论

通过在晶种液中添加 SiO_2–ZrO_2 溶胶来修饰晶种层，减少缺陷，提高晶种层的完整度，并在大孔 α-Al_2O_3 载体管上制备 MOR 膜。晶种中 SiO_2–ZrO_2 溶胶的添加量影响了晶种层的完整及沸石膜的分离性能。当晶种中添加 0.5%(质量分数)的 SiO_2–ZrO_2 溶胶时，晶种层连续完整，MOR 膜连续致密，渗透汽化分离乙酸/水的性能最佳，通量和分离因子分别为 0.94 kg/(m^2·h)和 5 285。SiO_2–ZrO_2 溶胶的添加不仅增加了晶种液中的—OH 数量，还有利于晶种的均匀分散，从而提高了沸石膜的分离选择性。利用该方法制备的具有相同成分的 5 组 MOR 膜均有较好的分离性能，平均通量为 0.93 kg/(m^2·h)，渗透侧水含量均在 99.8%以上，且在 75 ℃、90%乙酸/水溶液中测试了沸石膜的长期耐酸性，该膜在 100 h 内保持了较好的分离性能。

参考文献:

[1] WANG Y, LI C, CHANG P, et al. Separation of water-acetic acid mixture by pervaporation through plasma-treated asymmetric poly (4-methyl-1-pentene) membrane and dip-coated with polyacrylic acid[J]. J Membr Sci, 2002, 208(1/2): 3–12.

[2] LEI Z, LI C, LI Y, et al. Separation of acetic acid and water by complex extractive distillation[J]. Sep Pur Technol, 2004, 36(2): 131–138.

[3] WANG X. Modified alginate composite membranes for the dehydration of acetic acid[J]. J Membr Sci, 2000, 170(1): 71–79.

[4] SATO K, AOKI K, SUGIMOTO K, et al. Dehydrating performance of commercial LTA zeolite membranes and application to fuel grade bio-ethanol production by hybrid distillation/vapor permeation process[J]. Micropor Mesopor Mater, 2008, 115(1/2): 184–188.

[5] HASEGAWA Y, NAGASE T, KIYOZUMI Y, et al. Influence of acid on the permeation properties of NaA-type zeolite membranes[J]. J Membr Sci, 2010, 349(1/2): 189–194.

[6] YAMANAKA N, ITAKURA M, KIYOZUMI Y, et al. Acid stability evaluation of CHA-type zeolites synthesized by interzeolite conversion of FAU-type zeolite and their membrane application for dehydration of acetic acid aqueous solution[J]. Micropor Mesopor Mater, 2012, 158: 141–147.

[7] LIU J, XUE H, HUANG X, et al. Stability enhancement of H-mordenite in dimethyl ether carbonylation to methyl acetate by pre-adsorption of pyridine[J]. Chin J Catal, 2010, 31(7): 729–738.

[8] LI L, LI J, CHENG L, et al. Microwave synthesis of high-quality mordenite membrane by a two-stage varying heating-rate procedure[J]. J Membr Sci, 2020, 612: 118479.

[9] WANG Z, GE Q, SHAO J, et al. High performance zeolite LTA pervaporation membranes on ceramic hollow fibers by dipcoating−wiping seed deposition[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(20): 6910–6911.

[10] TANG X, ZHANG Y, MENG D, et al. Efficient synthesis of thin SSZ-13 membranes by gel-less method[J]. J Membr Sci, 2020: 118920.

[11] WANG X, YANG Z, YU C, et al. Preparation of T-type zeolite membranes using a dip-coating seeding suspension containing colloidal SiO_2[J]. Micropor Mesopor Mater, 2014, 197: 17–25.

[12] CHEN C, CHENG Y, PENG L, et al. Fabrication and stability exploration of hollow fiber mordenite zeolite membranes for isopropaol/water mixture separation[J]. Micropor Mesopor Mater, 2019, 274: 347–355.

[13] 吴红丹, 刘宏瑞, 刘晓宇, 等. 二氧化硅复合膜的制备及渗透汽化性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(5): 592–598.
WU Hongdan, LIU Hongrui, LIU Xiaoyu, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(5): 592–598.

[14] PUTHAI W, KANEZASHI M, NAGASAWA H, et al. SiO_2-ZrO_2 nanofiltration membranes of different Si/Zr molar ratios: Stability in hot water and acid/alkaline solutions[J]. J Membr Sci, 2017, 524: 700–711.

[15] ASAEDA M, YANG J, SAKOU Y. Porous silica−zirconia (50%) membranes for pervaporation of iso-propyl alcohol (IPA)/water mixtures[J]. J Chem Eng Jpn, 2002, 35(4): 365–371.

[16] CHEN Z, LI Y, YIN D, et al. Microstructural optimization of mordenite membrane for pervaporation dehydration of acetic acid[J]. J Membr Sci, 2012, 411: 182–192.

[17] HUANG P, ZHOU L, LI H, et al. Preparation and characterization of high performance MFI zeolite membrane in ultradilute solution[J]. J Inorg Mater, 2018, 33(3): 345–351.

[18] ZHANG Y, NAKASAKA Y, TAGO T, et al. Preparation and optimization of mordenite nanocrystal-layered membrane for dehydration by pervaporation[J]. Micropor Mesopor Mater, 2015, 207: 39–45.

[19] 陈川, 张春, 江兴惠, 等. 四通道中空纤维丝光沸石膜的制备与表征[J]. 膜科学与技术, 2018, 38(5): 15–22.
CHEN Chuan, ZHANG Chun, JIANG Xinghui, et al. Membr Sci Technol (in Chinese), 2018, 38(5): 15–22.

[20] LI Y, ZHU M, HU N, et al. Scale-up of high performance mordenite membranes for dehydration of water-acetic acid mixtures[J]. J Membr Sci, 2018, 564: 174–183.

[21] ZHU M, XIA S, HUA X, et al. Rapid preparation of acid-stable and high dehydration performance mordenite membranes[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(49): 19168–19174.

[22] LI L, YANG J, LI J, et al. Synthesis of high performance mordenite membranes from fluoride-containing dilute solution under microwave -assisted heating[J]. J Membr Sci, 2016, 512: 83–92.

[23] NAVAJAS A, MALLADA R, TÉLLEZ C, et al. Study on the reproducibility of mordenite tubular membranes used in the dehydration of ethanol[J]. J Membr Sci, 2007, 299(1/2): 166–173.

[24] 陈赞, 殷德宏, 王金渠. 功能化 PVI/MOR 杂化膜的制备及乙酸脱水分离性能[J]. 化工进展, 2009 (S1): 140–144.
CHEN Zan, YIN Dehong, WANG Jinqu. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2009 (S1): 140–144.