

## 两步变温晶种法制备丝光沸石膜及其渗透汽化乙酸脱水性能

王佳轩<sup>1</sup> 李良清<sup>2</sup> 马磊<sup>1</sup> 吕金印<sup>1</sup> 杨建华<sup>\*1</sup> 鲁金明<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>大连理工大学化工学院, 吸附与无机膜研究所, 精细化工国家重点实验室, 大连 116024)

(<sup>2</sup>黄山学院化学化工学院, 功能膜与能源材料重点实验室, 黄山 245041)

**摘要:** 在水热晶种法基础上采用两步变温晶化以高水硅比( $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ )稀溶液配方为合成液, 研制用于渗透汽化(PV)乙酸脱水的丝光沸石膜(MOR膜), 考察了变温晶化各段时间、水硅比与氟离子对MOR膜的形貌与分离性能的影响规律。结果表明: 高温段晶化时间、水硅比与氟离子对MOR膜的形貌、结晶度和膜层厚度产生显著影响, 并影响MOR膜渗透汽化分离性能; 在高温段(150 °C)和低温段(120 °C)的晶化时间分别为18和6 h, 在水硅比为60且含氟离子体系中所制备的MOR膜的性能最佳, 其对质量分数50%的乙酸水溶液的渗透通量和分离系数分别为 $1.45 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和1 008。

**关键词:** 丝光沸石膜; 变温晶化; 渗透汽化; 乙酸脱水

中图分类号: TQ028.8 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2023)01-0091-07

DOI: 10.11862/CJIC.2022.270

## Preparation of mordenite membrane for pervaporation dehydration of acetic acid by a two-stage varying temperature crystallization hydrothermal method

WANG Jia-Xuan<sup>1</sup> LI Liang-Qing<sup>2</sup> MA Lei<sup>1</sup> LÜ Jin-Yin<sup>1</sup> YANG Jian-Hua<sup>\*1</sup> LU Jin-Ming<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Fine Chemicals, Institute of Adsorption and Inorganic Membrane, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(<sup>2</sup>Key Laboratory of Functional Membranes and Energy Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huangshan University, Huangshan, Anhui 245041, China)

**Abstract:** Pervaporation (PV) has been favorably adopted in the industrial dehydration of various organic mixtures. In this work, mordenite membrane (MOR membrane) for PV dehydration of acetic acid was prepared by a two-stage varying temperature crystallization hydrothermal method from dilute synthesis solution with a high molar ratio of water to silica ( $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ ). The effects of varying temperature crystallization time,  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ , and the amount of fluoride ion on the morphology and separation performance of MOR membrane were investigated. The results showed that the above conditions have significant effects on the morphology, crystallinity, membrane thickness, and PV performance of the MOR membranes. The best performance MOR membrane was prepared at first-stage temperature (150 °C, 18 h) and second-stage temperature (120 °C, 6 h) with  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}=60$ . The permeation flux and separation coefficient of the mass fraction of 50% acetic acid aqueous solution were  $1.45 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  and 1 008, respectively.

**Keywords:** mordenite membrane; varying temperature crystallization; pervaporation; dehydration of acetic acid mixture

收稿日期: 2022-06-09。收修改稿日期: 2022-11-11。

国家自然科学基金项目(No.21776032)资助。

\*通信联系人。E-mail: yjianhua@dlut.edu.cn

## 0 引言

乙酸在化学工业领域中是一种重要的化学中间体<sup>[1-2]</sup>,其与水的分离技术存在挑战。工业上广泛应用的精馏分离高浓度乙酸水溶液技术存在高能耗、高运行成本的缺点<sup>[2-3]</sup>。而渗透汽化(PV)膜分离技术具有绿色、环保、低能耗、低成本的特点<sup>[2-4]</sup>,是液体分离领域中非常有潜力的一种新型分离技术。由于PV过程为速率控制过程,分离选择性不受近沸点、共沸点组成的影响<sup>[4]</sup>,因此PV特别适合各种近沸点、共沸点有机溶剂水溶液以及同分异构体和热敏有机溶液的分离<sup>[5-7]</sup>。随着耐酸分离膜的研制与发展,工业应用PV膜分离高浓度乙酸水溶液变得可行起来。

沸石分子筛膜具有规则、大小均一的结晶孔道系统,是优异的PV膜材料。其中,丝光沸石膜(MOR膜)具有合适的骨架(硅铝比3~10),并且具有优异的化学稳定性和热稳定性,是PV乙酸脱水的优异膜材料之一<sup>[8-9]</sup>。近些年来,新型的方法不断被用于合成高性能沸石分离膜,其中两步变温晶化法<sup>[10-11]</sup>、微波辅助晶化法<sup>[12-13]</sup>和溶胶转换法<sup>[14-15]</sup>被广泛应用。Zhu等<sup>[12]</sup>使用微波辅助晶化方法并使用含氟离子合成配方制备出高稳定性的MOR沸石膜,在对质量分数90%的乙酸水溶液进行59 d的PV脱水实验后,通量保持在 $0.44 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ,分离系数达到2 300;Li等<sup>[13]</sup>使用稀溶液配方通过微波辅助晶化方法制备出高性能耐酸MOR膜,其在75 °C对质量分数90%的乙酸水溶液进行PV脱水时,通量达到 $0.87 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ;Wang等<sup>[14]</sup>使用湿溶胶转换法制备出高分离性和稳定性的ZSM-5沸石膜,并在PV异丙醇脱水实验中展现了优异的性能;Wang等<sup>[15]</sup>使用湿溶胶转换法制备出高性能MOR膜,其在75 °C对质量分数90%的乙酸水溶液PV脱水200 h后,沸石膜通量保持在 $0.70 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ,分离系数达到5 000以上。在晶化过程中,晶化温度与沸石膜的形貌及微观结构密切相关,从而影响膜的分离性能。在本课题组以往的工作中,Li等<sup>[10]</sup>和Kong等<sup>[11]</sup>分别使用了先低温后高温的两步变温晶化原位法制备ZSM-5及Silicalite-1沸石膜,发现该方法与定温晶化法相比,具有形成相对薄且致密的分离性能良好的沸石膜的特性,因为低温有利于成核且晶体生长较慢,高温晶体生长较快,变温晶化可有效地控制晶体生长速率,因此有效控制膜的厚度等微观结构。

一般而言,为了制备高性能MOR分离膜,调节其合成配方中各个原料配比是最普遍的研究方法,其中配方中水量的多少和矿化剂氟离子的作用被广泛研究。Kaminori等<sup>[16]</sup>用水硅比( $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$ )为26.7的配方合成出用于乙酸脱水的MOR膜,其在130 °C分离质量分数50%乙酸水溶液时,渗透侧水通量达到了 $7.7\times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}$ ,分离系数达到了500;Meihua等<sup>[17]</sup>使用KF作为矿化剂代替NaF,通过水热合成方法制备出高性能MOR膜。

本课题组<sup>[13]</sup>之前研究了含氟离子稀溶液(水硅比为120)体系下使用微波辅助晶化法合成MOR膜并详细研究了晶化温度和氟离子对MOR膜晶体结构和形貌的影响,表明使用稀溶液体系合成MOR沸石膜的优势和可行性。本工作中我们通过两步变温水热晶种法制备MOR膜。考虑到在载体上预先涂覆了MOR晶种层,且高温晶体生长较快,低温生长较慢,先进行高温晶化使晶种快速生长,闭合晶间间隙,接着进行低温晶体生长,进一步闭合晶间间隙且保持较薄的膜厚度。考察了两步变温晶种法各段温度与时间及配方中水含量等晶化条件对所制备的MOR膜性能的影响,最后探讨了在合成液中引入矿化剂NaF的必要性,并且探究了无氟配方中水硅比影响所制备的沸石膜形貌和性能的原因。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

材料如下:载体管为大孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管,外径为12 mm,内径为8 mm,经切割后每根长度为 $(50\pm 2)$  mm,孔隙率约为35%,平均孔径为2.0~3.0  $\mu\text{m}$ ;购买于南开大学催化剂厂的MOR分子筛晶体尺寸约为1.5  $\mu\text{m}$ , $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=4\sim 6$ ;其他试剂为硅溶胶(工业品,30.0%)、氢氧化钠(NaOH, AR)、氟化钠(NaF, AR)、铝酸钠( $\text{NaAlO}_2$ , AR)、冰乙酸( $\text{AcOH}$ , AR)。

### 1.2 载体管表面MOR晶种层的制备

使用热浸渍法在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体管上涂覆粗、细晶种。将晶种液超声使晶体分散均匀,密封载体管两端后将其加热,把空载体管浸入晶种液后使用提拉法涂覆粗晶种,使用脱脂棉擦平载体表面晶种层,经干燥后再涂覆一遍细晶种,再次干燥后放置待用。

### 1.3 MOR膜的制备

合成溶胶初始配方NaF、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量之比为 $x:1:0.02:0.28:y$ , $x=0.03,0,y=30,60,120$ 。合成液配制过程如下:首先称取一定

量的NaOH,随后加入一定量的去离子水,搅拌直至全部溶解,向该溶液中用滴管滴加硅溶胶,在25℃水浴下连续搅拌10~20 h,形成含硅源碱溶胶。然后称取一定量的偏铝酸钠颗粒溶于5~10 mL去离子水中,待颗粒完全溶解后缓慢将含铝水溶液加入含硅源碱液中,利用转子搅拌20 min后再加入一定量的NaF和剩余量的去离子水,在25℃水浴下继续搅拌2 h,将合成液倒入装有晶种管的反应釜中。同时,将涂覆晶种后的载体管两端密封,放入高温晶化反应釜中,将反应釜密封后放入设定好温度的烘箱内。待晶化过程结束后,取出釜中膜管用去离子水洗至中性,最后干燥并密封储存待用。

#### 1.4 PV测试

实验采用自制的PV测试装置对所制备的沸石膜进行性能测试,温度70℃,乙酸水溶液质量分数50%。

渗透通量是指每小时透过单位面积膜的渗透液质量,用 $J(\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$ 表示:

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

其中, $W$ 为PV操作时间 $t(\text{h})$ 内脱除的渗透液的质量(kg), $A$ 为膜面积( $\text{m}^2$ )。采用分离系数( $\alpha_{A/B}$ )表征膜的分离选择性,由以下公式定义:

$$\alpha_{A/B}=(Y_A/Y_B)/(X_A/X_B) \quad (2)$$

$Y_A$ 和 $Y_B$ 分别代表渗透侧水和有机物的质量分数, $X_A$ 和 $X_B$ 分别代表进料侧水和有机物的质量分数。

#### 1.5 样品表征

使用美国FEI公司的Quanta450钨灯丝扫描电镜(SEM)表征MOR膜膜层形貌、致密度以及膜层厚度等,测试电压20 kV。使用日本理学的X射线衍射仪(XRD)表征MOR膜的晶相以及结晶情况,设备

型号为D/max-2400,工作参数为Cu靶 $K\alpha_1$ 射线( $\lambda=0.154 \text{ nm}$ ),管内电压40 kV,管内电流100 mA,扫描角度( $2\theta$ )为 $5^\circ\sim 50^\circ$ ,扫描速度是 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ ,步长为 $0.02^\circ$ 。产品各组分的含量均通过上海天美GC7890-T型气相色谱仪进行检测,色谱柱为GDX-102填充柱,柱温150℃,检测温度180℃,载气压力0.4 MPa。

## 2 结果与讨论

### 2.1 两步变温晶化法制备MOR膜

合成的MOR膜条件如表1所示。图1为含氟离子配方定温水热晶化24 h制备的MOR膜M0对比两步变温晶化法制备的MOR膜M1~M3的SEM图。由图可见,随着150℃晶化时间的延长,膜表面晶体和膜截面厚度呈现明显的变化。在第1步晶化时间为6 h时,M1膜表面出现细棒状小晶粒及部分块状物,说明膜表面晶体刚完成成核阶段,晶粒并没生长充分;在高温段晶化12 h的M2膜表面形成了晶体相互交错、生长连续的膜层,同时表面观测到缺陷存在,并且其XRD图(图2)特征峰也不明显,说明其结晶度并不高,且表面裂纹较多,并不致密;高温段晶化18 h制备的M3膜表面大部分被椭圆形晶体覆盖,且表面连续致密;定温晶化时间24 h的M0膜表面密实,但是有些椭圆状晶体大小分布不均匀,使得膜表面形成了“小山般”的圆形凸起,由于大晶体颗粒间形成晶间缝隙,M0膜表面致密度较M3膜反而下降,后续的PV性能也印证了这点。从SEM图可知,膜厚度也随着高温段晶化时间的增加而增加,M1、M2、M3、M0膜厚度分别为6、7、9、10  $\mu\text{m}$ 。由图2各膜的XRD图可知,随着高温段晶化时间的增加,MOR膜特征峰强度逐渐增加,且各膜出现特

表1 不同合成条件下MOR膜PV性能

Table 1 PV performance of MOR membranes prepared under different conditions

Sample	Molar ratios of NaF (x) and H <sub>2</sub> O (y)	First stage crystallization		Second stage crystallization		PV performance	
		T / °C	t / h	T / °C	t / h	J / (kg·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	$\alpha_{A/B}$
M0	x=0.03, y=30	150	24	120	0	0.69	554
M1	x=0.03, y=30	150	6	120	18	0.56	27
M2	x=0.03, y=30	150	12	120	12	1.03	267
M3	x=0.03, y=30	150	18	120	6	0.75	1 055
M4	x=0.03, y=60	150	18	120	6	1.02	1 873
M5	x=0.03, y=120	150	18	120	6	1.45	1 008
M6	x=0, y=30	150	18	120	6	0.90	445
M7	x=0, y=60	150	18	120	6	0.18	928
M8	x=0, y=120	150	18	120	6	0.19	801

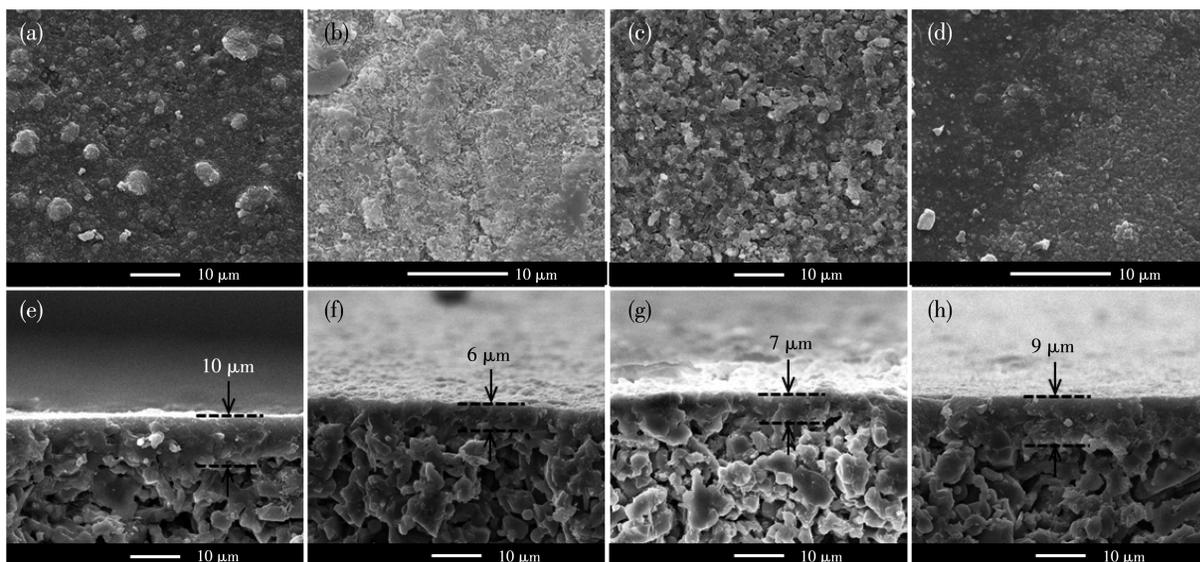


图1 (a, e) M0、(b, f) M1、(c, g) M2和(d, h) M3膜的(a~d)表面和(e~h)截面SEM图

Fig.1 (a-d) Surface and (e-h) cross-section SEM images of (a, e) M0, (b, f) M1, (c, g) M2, and (d, h) M3 membranes

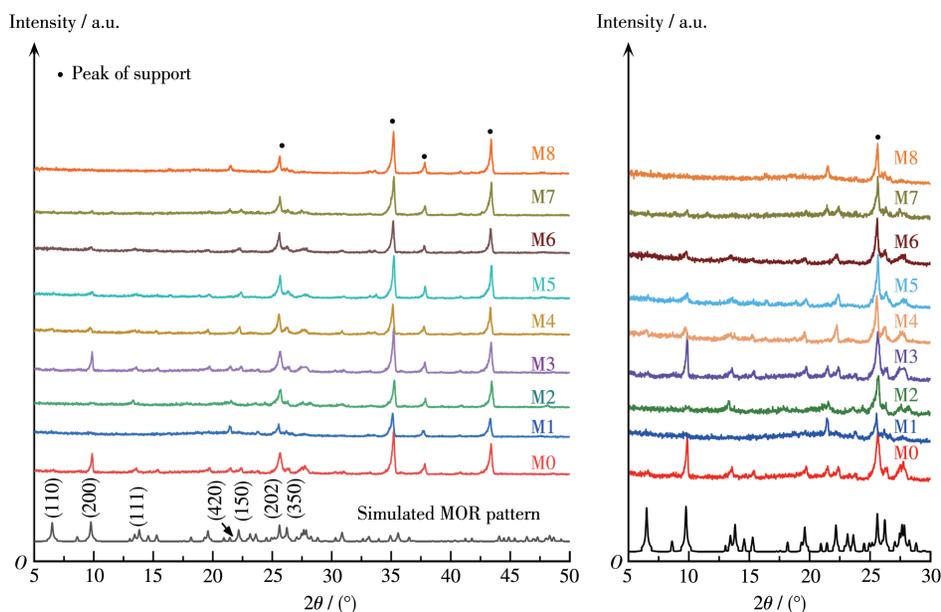


图2 制备的MOR膜XRD图

Fig.2 XRD patterns of the prepared MOR membranes

征峰的相对强度不一样。其中, M1膜只在 $21.4^\circ$ 出现了(420)晶面峰, M2在 $13.4^\circ$ 和 $21.4^\circ$ 出现了(111)和(420)晶面峰, M3和M0膜在 $9.8^\circ$ 和 $13.4^\circ$ 出现了(200)和(111)晶面峰, 且在 $9.8^\circ$ 的峰最强。这说明低温段有利于(420)晶面生成, 而高温段有利于(200)和(111)晶面的生成。不同的温度产生了不同的优先生长晶面, 而不同晶面是影响分离性能的关键。

通过表1可见在M0~M3的4个分离膜中M2膜的渗透通量最高, 但是其分离系数较M3膜低很多, 在同时考虑渗透通量和分离选择性的情况下, 沸石

膜M3性能较佳。以上结果说明适当的高温晶化时间有利于MOR晶体的生长, 增加其结晶度, 且晶体间隙得到较好的闭合, 膜层晶体连生性较高; 同时第2步低温段进一步闭合了晶间间隙, 由于低温晶体生长较慢, 保证了膜的厚度不至于太厚, 这与上面的XRD与SEM图的结果一致。

## 2.2 水硅比对膜生长和其PV性能的影响

上述结果表明优化的变温晶化条件如下: 第1步晶化温度为 $150^\circ\text{C}$ , 晶化时间为18 h; 第2步晶化温度为 $120^\circ\text{C}$ , 晶化时间为6 h。因此采用该最优条

件进行MOR膜的制备,并进一步探讨水硅比对膜生长和性能的影响。

水硅比不仅影响膜生长和性能,在商业化制膜过程中稀溶液配方可以降低单位成膜的投料比,节省制膜成本,并且制膜生成的废液由于碱浓度和矿化剂离子浓度降低,有利于回收处理,所以水硅比的选择具有重要的意义。如图3所示,水硅比不同的M4和M5膜的形貌差异大。M4膜表面由近圆形颗粒紧密排列而成,晶体尺寸较为均一,膜层也很致密。M5膜表面的晶体转为细棒型,与M4膜表面晶体相比颗粒小了很多,说明水量的增加对膜表面晶体生长有着抑制作用。由图3c、3d可知,M4、M5膜的膜厚度约为7、6  $\mu\text{m}$ ,由XRD图(图2)可知,M4

和M5膜与M3膜一样,在 $9.8^\circ$ 和 $13.4^\circ$ 出现了(200)和(111)晶面特征峰,表明生成了纯相的MOR膜。但是随着水硅比的增大,膜的XRD特征峰强度降低,这是由于水量的增加,合成液中硅源、铝源浓度减小,晶体在其生长过程中面临“营养”浓度低的情况,晶体生长速率减缓,有效控制了膜厚的快速增长,该XRD的结果与膜的厚度降低结果相吻合。

M4膜在 $75^\circ\text{C}$ 分离50%乙酸水溶液时,渗透通量为 $1.02 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ,分离系数为1 873, M5膜的通量提高到 $1.45 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ,但分离系数为1 008。氟离子在高水量配方下一定程度上提高了沸石膜的结晶度,影响了晶体的形貌及分离性能。

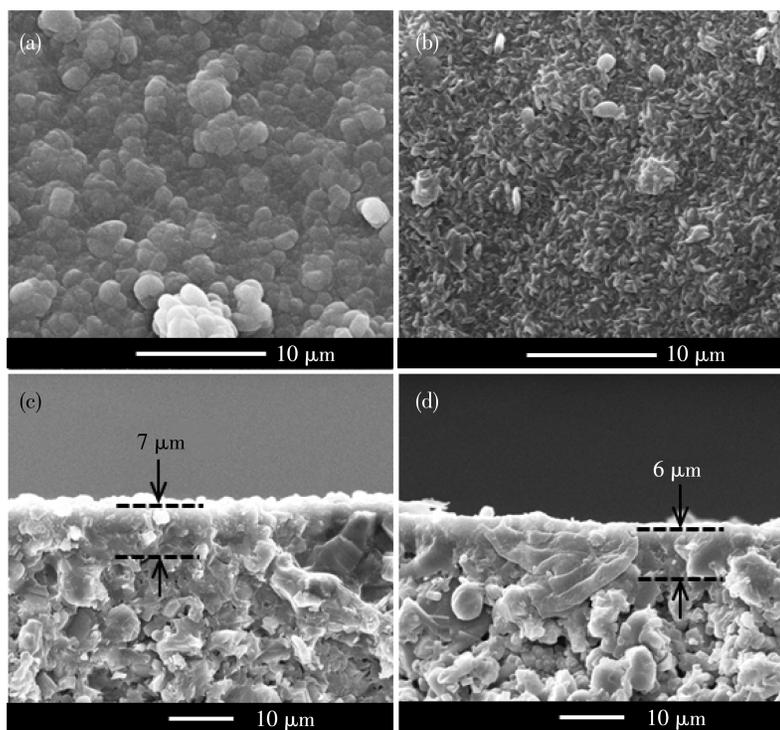


图3 不同水硅比制备的M4(a,c)和M5(b,d)膜的表面(a,b)和截面(c,d)SEM图

Fig.3 SEM surface (a, b) and cross section (c, d) images of M4 (a, c) and M5 (b, d) membranes prepared with different  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiO}_2}$

### 2.3 无氟离子合成液中水硅比对膜生长和其性能的影响

NaF作为矿化剂对沸石膜生长有着重要作用,氟离子可以提高膜生长速率<sup>[18-19]</sup>。为了探讨氟离子对MOR成膜及分离性能的影响,采用无NaF合成液制备MOR膜。如图4所示,在水硅比为30时,M6膜表面晶体为长棒状聚集体夹带少量小晶粒状,表面高低不平,从截面图也可看出其膜厚约为 $5 \mu\text{m}$ 。在水硅比为60时,M7膜表面晶体为细条形和片状共存的状态,膜表面相比M6膜平整许多,膜厚变薄,

约为 $4 \mu\text{m}$ 。在水硅比为120时,M8膜表面呈均一、细小的菱片状晶体覆盖状。无氟制备的MOR膜表面晶体颗粒大小随着水硅比增加逐渐变小变细,和含氟离子配方趋势相同,但是晶粒形貌与含氟体系在相同条件下相差大,膜的厚度变薄,说明无论对于变温晶化或定温晶化,适量的氟离子的存在均能促进MOR晶体的生长,这是由于氟离子促进硅源的溶解,因此加速晶体生长。

由图2可知无氟配方合成的MOR特征峰在 $9.8^\circ$ 、 $13.4^\circ$ 、 $22.1^\circ$ 、 $25.63^\circ$ 和 $26.25^\circ$ 的强度相比含氟配

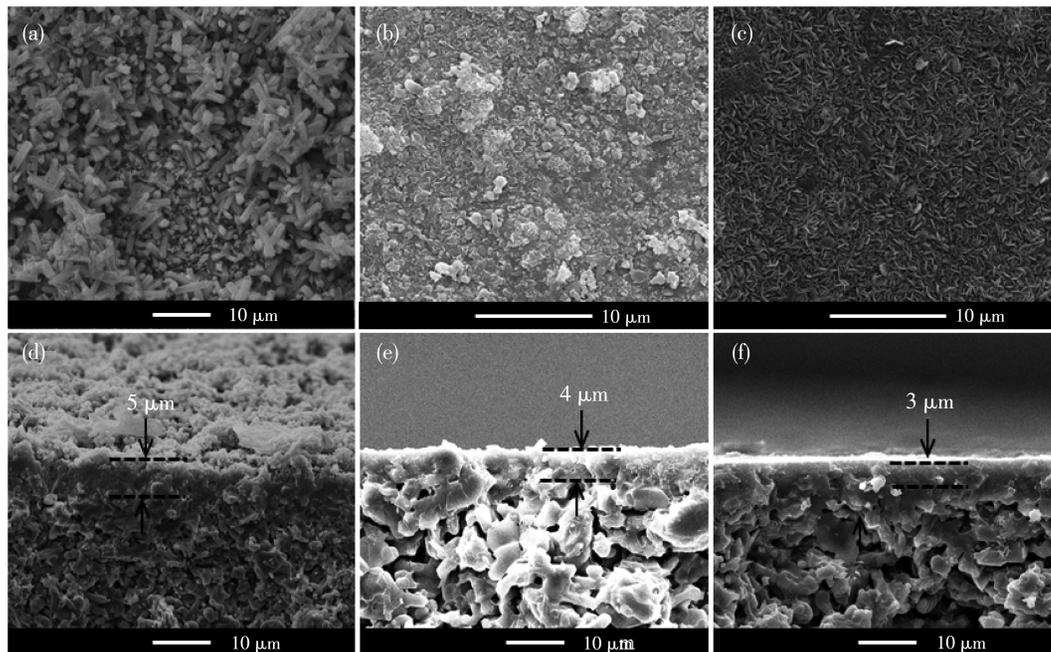


图4 无氟离子条件下不同硅铝比制备的(a、d) M6、(b、e) M7和(c、f) M8膜的(a~c)表面和(d~f)截面SEM图

Fig.4 (a-c) Surface and (d-f) cross-section SEM images of (a, d) M6, (b, e) M7, and (c, f) M8 membranes

方的膜较低,这与SEM结果一致,即无氟体系合成的MOR膜的厚度降低;30°之后的MOR特征峰与载体 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的峰重合。另外,随着水硅比的增加,与含氟离子体系相似,无氟配方制备的MOR膜特征峰强度呈下降的趋势,这是由于反应物浓度低,膜的生长速率降低。

从表1可知,随着水量的增加,M6~M9膜的分离性能下降;M6膜的渗透通量为 $0.90 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ,分离系数为445;M7、M8膜分离性能相近,渗透通量分别约为 $0.18$ 和 $0.19 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ,分离系数分别为928和801。尽管M6~M8膜的厚度比M3~M5膜的厚度低,但是渗透通量与分离系数均降低,这是前者膜的结晶度低导致膜对水的吸附性能降低。以上结果表明,含氟稀溶液体系下,有利于合成结晶度高、分离性能高的MOR膜。

本工作中M3膜在75℃的PV条件下对50%乙酸水溶液混合体系进行脱水分离,渗透通量和分离系数分别为 $1.45 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和1008。其性能明显优于部分文献中的分离膜,如ZSM-5膜<sup>[20-21]</sup>、MOR膜<sup>[22]</sup>与T膜<sup>[23]</sup>,相较于有机模版剂制备的ZSM-5膜<sup>[24]</sup>、有机硅膜<sup>[25]</sup>、倾向于**b**取向的MOR膜<sup>[26]</sup>,M3膜的分离选择性表现更加优异。

### 3 结论

采用两步变温晶种法在大孔载体上使用含氟

离子稀溶液配方合成液制备出MOR膜用于PV乙酸脱水,并对比无氟离子配方与非稀溶液体系合成MOR膜的分离性能。结果表明:(1)两步变温晶化法有效地控制膜表面晶体状态和膜厚度;(2)水硅比增加可以抑制膜表面晶体过快生长,控制膜厚度,导致膜表面晶体变细变小,综合膜单位成本和膜性能考虑,水硅比为120的稀溶液配方具有可行性;(3)氟离子对膜生长也有重要作用,在高水硅比的稀溶液中,为保证分离膜性能,矿化剂氟盐的添加是必要的。在水硅比为120,氟离子存在下合成的MOR膜对质量分数50%乙酸脱水分离性能最佳,水的通量为 $1.45 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ,分离系数为1008。

### 参考文献:

- [1]Lei Z G, Li C Y, Li Y X, Chen B H. Separation of acetic acid and water by complex extractive distillation. *Sep. Purif. Technol.*, **2004**,**36** (2):131-138
- [2]Wang X P. Modified alginate composite membranes for the dehydration of acetic acid. *J. Membr. Sci.*, **2000**,**170**(1):71-79
- [3]Jonquière A, Clément R, Lochon P, Néel J, Dresch M, Chrétien B. Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. *J. Membr. Sci.*, **2002**,**206**(1/2):87-117
- [4]Bowen T C, Noble R D, Falconer J L. Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. *J. Membr. Sci.*, **2004**,**245** (1/2):1-33
- [5]Smitha B, Suhanya D, Sridhar S, Ramakrishna M. Separation of organic-

- organic mixtures by pervaporation—A review. *J. Membr. Sci.*, **2004**, **241**(1):1-21
- [6]Wee S L, Tye C T, Bhatia S. Membrane separation process-pervaporation through zeolite membrane. *Sep. Purif. Technol.*, **2008**, **63**(3):500-516
- [7]Sander U, Soukup P. Design and operation of a pervaporation plant for ethanol dehydration. *J. Membr. Sci.*, **1988**, **36**:463-475
- [8]王金渠, 杨建华, 陈赞, 殷德宏. 沸石分子筛膜苛刻环境有机物脱水的研究进展. *膜科学与技术*, **2011**, **31**(3):118-126  
WANG J Q, YANG J H, CHEN Z, YIN D H. Research advances in zeolite membranes for pervaporation dehydration of organics in harsh environment. *Membrane Science and Technology*, **2011**, **31**(3):118-126
- [9]Raza W, Wang J X, Yang J H, Tsuru T. Progress in pervaporation membranes for dehydration of acetic acid. *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, **262**:118338
- [10]Li Y S, Zhang X F, Wang J Q. Preparation for ZSM-5 membranes by a two-stage varying-temperature synthesis. *Sep. Purif. Technol.*, **2001**, **25**(1/2/3):459-466
- [11]Kong C L, Lu J M, Yang J H, Wang J Q. Preparation of silicalite-1 membranes on stainless steel supports by a two-stage varying-temperature *in situ* synthesis. *J. Membr. Sci.*, **2006**, **285**(1/2):258-264
- [12]Zhu M H, Xia S L, Hua X M, Feng Z J, Hu N, Zhang F, Kumakiri I, Lu Z H, Chen X S, Kita H. Rapid preparation of acid-stable and high dehydration performance mordenite membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, **53**(49):19168-19174
- [13]Li L Q, Yang J H, Li J J, Han P, Wang J X, Zhao Y, Wang J Q, Lu J M, Yin D H, Zhang Y. Synthesis of high performance mordenite membranes from fluoride-containing dilute solution under microwave-assisted heating. *J. Membr. Sci.*, **2016**, **512**:83-92
- [14]Wang S, Li L Q, Li J J, Wang J X, Pan E Z, Lu J M, Zhan Y, Yang J H. Sustainable synthesis of highly water-selective ZSM-5 membrane by wet gel conversion. *J. Membr. Sci.*, **2021**, **635**:119431
- [15]Wang J X, Wang L, Li L Q, Li J J, Raza W, Lu J M, Yang J H. A green synthesis of MOR zeolite membranes by wet gel conversion for dehydration of water-acetic acid mixtures. *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, **286**:120311
- [16]Matsukata M, Sawamura K I, Shirai T, Takada M, Sekine Y, Kikuchi E. Controlled growth for synthesizing a compact mordenite membrane. *J. Membr. Sci.*, **2008**, **316**(1/2):18-27
- [17]Zhu M H, Hua X M, Liu Y S, Hu H L, Li Y Q, Hu N, Kumakiri I, Chen X S, Kita H. Influences of synthesis parameters on preparation of acid-stable and reproducible mordenite membrane. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2016**, **55**(47):12268-12275
- [18]Cundy C S, Cox P A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. *Chem. Rev.*, **2003**, **103**(3):663-702
- [19]Lim I H, Schrader W, Schüth F. The formation of zeolites from solution—Analysis by mass spectrometry. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**, **166**:20-36
- [20]Chapman P D, Oliveira T, Livingston A G, Li K. Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation. *J. Membr. Sci.*, **2008**, **318**(1/2):5-37
- [21]Li G, Kikuchi E, Matsukata M. A study on the pervaporation of water-acetic acid mixtures through ZSM-5 zeolite membranes. *J. Membr. Sci.*, **2003**, **218**(1/2):185-194
- [22]Li G, Kikuchi E, Matsukata M. Separation of water-acetic acid mixtures by pervaporation using a thin mordenite membrane. *Sep. Purif. Technol.*, **2003**, **32**(1/2/3):199-206
- [23]Tanaka K, Yoshikawa R, Ying C, Kita H, Okamoto K I. Application of zeolite membranes to esterification reactions. *Catal. Today*, **2001**, **67**(1/2/3):121-125
- [24]Zhu M H, Kumakiri I, Tanaka K, Kita H. Dehydration of acetic acid and esterification product by acid-stable ZSM-5 membrane. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**, **181**:47-53
- [25]Tsuru T, Shibata T, Wang J, Lee H R, Kanezashi M, Yoshioka T. Pervaporation of acetic acid aqueous solutions by organosilica membranes. *J. Membr. Sci.*, **2012**, **421**:25-31
- [26]Sato K, Sugimoto K, Kyotani T, Shimotsuma N, Kurata T. Synthesis, reproducibility, characterization, pervaporation and technical feasibility of preferentially *b*-oriented mordenite membranes for dehydration of acetic acid solution. *J. Membr. Sci.*, **2011**, **385**:20-29