

# 碳纳米管负载铑配合物催化 *N,N*-二乙基香叶胺的不对称异构化研究

吕新宇<sup>1</sup>, 赵 倩<sup>1</sup>, 王加高<sup>2</sup>, 邱 滔<sup>1\*</sup>

(1. 常州大学设计研究院, 江苏省先进催化材料与技术重点实验室, 江苏 常州 213164;  
2. 常州胜杰化工有限公司, 江苏 常州 213033)

**摘要:**以  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  及 SEGPPOS 配体为原料, 碳纳米管 (CNTs) 为载体, 合成了一种新的非均相催化剂, 并对制备的催化剂进行表征, 同时研究其对 *N,N*-二乙基香叶胺的不对称异构化的催化活性。结果表明, Rh 配合物已成功加载到 CNTs 上, 并且具有优异的催化活性。在最优工艺条件下香茅醛 (*E*)-二乙烯胺可以定量获得。催化剂循环使用 6 次后, 负载的 Rh 催化剂的结构仍然存在。催化活性的轻微降低是由于表面积的增加, 但是通过延长反应时间也可以获得相同的结果。

**关键词:** SEGPPOS 配体; 铑催化剂; 碳纳米管; 香茅醛; 多相催化

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)11-0163-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.11.035

## Carbon nanotube supported rhodium complex as an efficient catalyst for asymmetric isomerization of diethylgeranylamine

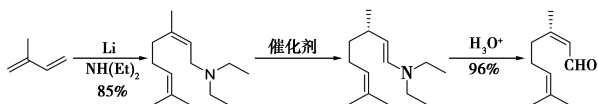
LV Xin-yu<sup>1</sup>, ZHAO Qian<sup>1</sup>, WANG Jia-gao<sup>2</sup>, QIU Tao<sup>1\*</sup>

(1. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Design & Research Institute, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Synergetica-Changzhou Co., Ltd., Changzhou 213033, China)

**Abstract:** A new heterogeneous catalyst is synthesized from  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  salt and SEGPPOS ligand, and with carbon nanotubes (CNTs) as the support. The prepared catalyst is characterized and its catalytic activity is investigated in the asymmetric isomerization of diethylgeranylamine. The results indicate that the Rh complex has been successfully loaded on CNTs, and excellent catalytic activity is observed. Citronellal (*E*)-diethylenamine can be quantitatively obtained under the optimized conditions. After being recycled for 6 times, the structure of the supported Rh catalyst remains existed and the catalytic activity declines slightly, possibly due to the decrease of the surface area. The excellent results can also be obtained with prolonged reaction time.

**Key words:** SEGPPOS ligand; rhodium catalyst; carbon nanotube; citronellal; heterogeneous catalysis

香茅醛是一种重要的调味剂, 广泛用于制造香水, 同时也是(-)-薄荷醇工业生产的关键中间体<sup>[1-2]</sup>。与其他合成路线相比, 采用异戊二烯为起始原料合成香茅醛的途径更加经济实用, 其合成方法如下:



先用锂催化异戊二烯的二聚反应, 然后与二乙胺反应得到二乙基香叶胺<sup>[3]</sup>。二乙基香叶胺在催化剂作用下不对称异构化产生香茅醛 (*E*)-二乙烯胺, 然后水解得到香茅醛。

目前二乙基香叶胺转化生成香茅醛 (*E*)-二乙烯胺是合成香茅醛的关键步骤。Rh 阳离子与 2,2'-

双(二苯基膦基)-1,1'-联萘 (BINAP) 配体形成的配合物可以催化该反应的进行<sup>[4-6]</sup>。而  $[\text{Rh}((\text{R})\text{-BINAP})(\text{COD})]\text{ClO}_4$  络合物可通过催化手性烯丙胺进行氢转移反应形成相应的 (*E*)-烯胺或亚胺<sup>[7]</sup>, 该络合物在二乙基苯胺和二乙基对苯二胺的异构化反应中表现出优异的选择性。四氢呋喃 (THF) 即作为溶剂, 又可以与催化剂中环辛-1,5-二烯 (COD) 配体中的氢反应, 从而提高催化活性。尽管 BINAP-Rh(I) 络合物在某些特定底物的不对称氢化中表现出对应选择性, 但均相催化体系使得 BINAP 配体的成本增加。

(*S*)-5,5'-双(二苯基膦基)-4,4'-双-1,3-苯并二氧杂环戊烯 [*(S)*-SEGPPOS] 配体在结构上类似于 BINAP (如图 1 所示), 同时具有较强的极性,

收稿日期: 2019-07-22; 修回日期: 2019-09-07

作者简介: 吕新宇 (1977-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事精细化工方面的研究, lvxinyu@cczu.edu.cn; 邱滔 (1967-), 男, 博士, 研究员, 主要从事精细化工方面的研究, 通讯联系人, 0519-863300180, qiutao@cczu.edu.cn。

并且其金属络合物具有很高的路易斯酸度。此类配体具有优异的手性识别和诱导能力,广泛应用于不对称合成<sup>[8-11]</sup>。另外,碳纳米管(CNTs)作为优异的载体,可以提供大量有效的负载位点,并且其表面丰富的官能团增加了活性催化位点的分散。

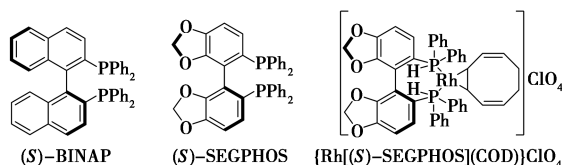


图 1 (S)-BINAP 和(S)-SEGPHOS 的结构

因此,将(S)-SEGPHOS 配体和 CNTs 制备的非均相催化剂应用于不对称异构化具有更广阔的前景。笔者成功地合成了非均相催化剂  $\{ \text{Rh}[(\text{S})\text{-SEGPHOS}](\text{COD})\} \text{ClO}_4$  并加载到多壁碳纳米管上,用于二乙基香叶胺的不对称异构化的反应,同时对制备的催化剂进行表征。考察了反应时间、温度、进料比和压力等反应条件的影响。

## 1 材料与试剂

### 1.1 材料

(1,5-环辛二烯)氯铑(I)二聚体、 $\text{AgClO}_4$ 、SEGPHOS、碳纳米管,Aladdin Industrial Corporation 生产;乙醚、四氢呋喃,分析纯试剂,国药化学试剂有限公司生产;*N,N*-二乙基香叶胺,自制。

### 1.2 仪器

L-3000 型高效液相色谱仪,苏州普源精电科技有限公司生产;Bruker Avance-500 型核磁共振仪( $\text{CDCl}_3$  为溶剂,TMS 为内标),德国 Bruker 公司生产;D/MAX2500 型 X 射线粉末衍射仪,日本理学生产;SUPRA55 型扫描电镜,德国蔡司生产;GC-MS QP2010 PLU 型色谱质谱联仪,岛津公司生产;Rudolph Autopol IV 型自动旋光仪,美国道鲁夫公司生产;PANNAGC/A91 型气相色谱仪,盘诺仪器生产。

## 2 实验方法

### 2.1 $\{ \text{Rh}[(\text{S})\text{-SEGPHOS}](\text{COD})\} \text{ClO}_4$ 的合成

在无氧无水条件下,将  $(\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl})_2$  (0.123 g, 0.25 mmol) 和  $\text{AgClO}_4$  (0.104 g, 0.5 mmol) 于 30 mL 丙酮溶液中常温搅拌 1 h。然后静置、过滤除去沉淀  $\text{AgCl}$ ,在滤液中加入 (S)-SEGPHOS (0.305 g, 0.500 mmol) 双齿膦配体,室温下搅拌 1 h,将整个体系减

压蒸馏至 2 mL,再加入 5 mL 乙醚常温反应 10 h,除去溶剂,真空干燥得到淡黄色固体即  $\{ \text{Rh}[(\text{S})\text{-SEGPHOS}](\text{COD})\} \text{ClO}_4$ 。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  2.16~2.39 (m, 6H), 6.85~7.82 (m, 22H), 5.63 (m, 4H), 5.87 (m, 4H)。  $^{31}\text{P NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz): SEGPHOS 的  $^{31}\text{P}$  单峰从 -15.56 转化为双峰 (25.08~25.81 ppm),是由于配体 SEGPHOS 与铑螯合时 Rh-P 偶联而分裂成双峰<sup>[12]</sup>。质谱,  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$   $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{ClO}_8\text{P}_2\text{Rh}$ , 理论值为 920.09,实测值为 920.090。

### 2.2 碳纳米管负载 $\{ \text{Rh}[(\text{S})\text{-SEGPHOS}](\text{COD})\} \text{ClO}_4$ 催化剂的合成

在无氧无水条件下,称取 30.0 mg 的  $\{ \text{Rh}[(\text{S})\text{-SEGPHOS}](\text{COD})\} \text{ClO}_4$  纳米颗粒粉末并置于反应管中,在反应管中加入 5 mL 四氢呋喃溶液,并加入混酸法处理后的碳纳米管等体积浸渍,再将其超声清洗 20 min 后,在室温条件下搅拌 4 h,然后加热至 70℃,待浸渍完全后将样品转移至真空干燥箱中干燥 2 h,得到负载量为 1% 的碳纳米管负载  $\{ \text{Rh}[(\text{S})\text{-SEGPHOS}](\text{COD})\} \text{ClO}_4$  催化剂<sup>[13]</sup>。

### 2.3 催化剂的表征

利用 ASAP 2010 C 型氮气吸附-脱附分析仪测定孔隙率和表面积,氮气为吸附质,在液氮温度 (77 K) 下测定。在吸附测量之前,将所有样品在 298 K 下真空脱气 16 h。利用日本理学 D/max 2500PC 型 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 粉末衍射分析。利用日本电子生产的 JEOL 2100 型场发射透射电子显微镜对催化剂进行样貌分析。

### 2.4 *N,N*-二乙基香叶胺的不对称异构化

*N,N*-二乙基香叶胺的不对称异构化在氮气手套箱中进行。将 *N,N*-二乙基香叶胺 (0.52 g, 2.5 mmol)、 $\text{Rh}[(\text{S})\text{-SEGPHOS}]/\text{CNTs}$  催化剂 (750 mg, 0.025 mmol Rh) 和 THF (5 mL) 加入 10 mL 反应管中,然后将反应混合物于 70℃ 下磁力搅拌 4 h。反应开始时  $\text{H}_2$  的初始压力为 1.5 MPa;当反应完成时,再减压下蒸馏出产物,并在氮气手套箱中过滤回收催化剂。产品通过  $^1\text{H NMR}$  进行表征。

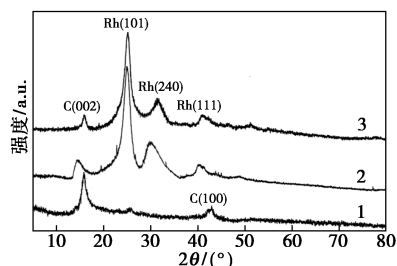
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.91, 9.68 (m, 2H), 1.23, 2.24 ppm (m, 4H); 0.91, 1.53, 1.61 ppm (m, 3H); 5.01 ppm (m, 1H)。GC-MS (Shimadzu GC-MSQP2010PLUS) ( $M^+$  = 154)。GC-MS,  $m/e$  154 ( $M^+$ )。旋光度  $[\alpha]_D^{26}$  -8.4°。根据具有中极性毛细管柱 (CP-Sil<sub>24</sub>CB) 和 FID 检测器的气相色谱的分析

结果计算底物的转化率和产物的选择性。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 催化剂 Rh/CNTs 的表征

将所制备的碳纳米管磨成小于 360 目的粉末,然后将粉末均匀地撒入粉末衍射仪试片中,将其制备成用于 XRD 分析仪上检测的试片。催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。



1—CNTs; 2—Rh[(S)-SEGPHOS]/CNTs 催化剂;  
3—回收的 Rh[(S)-SEGPHOS]/CNTs 催化剂

图 2 催化剂的 XRD 图谱

从图 2 中谱线 1 可以看出, (002) 和 (100) 处出现的衍射峰是碳纳米管载体的特征衍射峰, 与文献 [14] 中的报道一致。而从图 2 中谱线 2 可以看出, 除碳纳米管的特征衍射峰外, 还出现了 Rh 的纳米粒子的 (101)、(240)、(111) 特征衍射峰, 表明 Rh 纳米粒子已负载到碳纳米管的表面 [15]。

催化剂的透射电镜图如图 3 所示。

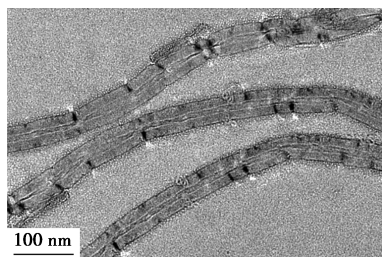


图 3 催化剂的 TEM 图

通过混合酸处理形成的碳纳米管壁上的含氧官能团充当“桥”, 为 Rh[(S)-SEGPHOS] 络合物提供加载位置 [16]。从图 3 中可以看出, Rh[(S)-SEGPHOS] 络合物均匀分布在碳纳米管的内壁上 [17-18]。

#### 3.2 制备的 Rh/CNTs 催化剂的催化活性

##### 3.2.1 溶剂对香茅醛(*E*)-二乙烯胺的合成的影响

控制 *N,N*-二乙基香叶胺为 2.5 mmol、Rh[(S)-SEGPHOS]/CNTs 质量为 750 mg (0.025 mmol Rh)、溶剂用量为 5 mL、初始  $H_2$  压力为 1.5 MPa、反应温

度为 40℃, 考察溶剂对反应的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 溶剂对反应的影响

溶剂	时间/h	转化率/%	选择性/%
THF	4	100	>99
苯	4	91	>99
甲苯	4	100	87
乙酸乙酯	10	81	>99

各种溶剂对催化剂的吸附行为不同, 对催化性能的影响也不同 [19]。从表 1 中可以看出, THF 和甲苯的活性比苯和乙酸乙酯高, 而 THF 的选择性更高。原因是由于 THF 可与催化剂中的 COD 配体中的氢反应, 从而提高催化活性 [7]。

##### 3.2.2 温度对香茅醛(*E*)-二乙烯胺的合成的影响

控制 *N,N*-二乙基香叶胺为 2.5 mmol、Rh[(S)-SEGPHOS]/CNTs 750 质量为 mg (0.025 mmol Rh)、溶剂用量为 5 mL、初始  $H_2$  压力为 1.5 MPa、反应时间为 4 h, 考察反应温度对反应的影响, 结果如表 2 所示。

表 2 温度对反应的影响

温度/℃	时间/h	转化率/%	选择性/%
50	10	90	>99
60	6	96	>99
70	4	100	>99
80	10	86	89
90	10	85	84

由表 2 可以看出, 反应温度对反应速率有着重要影响。低于 70℃ 时, 随着反应温度的升高, 反应速率也相应的加快, 而选择性仅略有变化; 在 70℃ 时, 完全转化的反应时间可缩短至 4 h; 当反应温度设定在 70℃ 以上时, 转化率显著降低, 并且在 80~90℃ 下可以获得仅约 85% 的转化率, 同时降低了选择性。原因是由于 {Rh[(S)-SEGPHOS](COD)}  $ClO_4$  在高温下的分解。

##### 3.2.3 初始 $H_2$ 压力对香茅醛(*E*)-二乙烯胺的合成的影响

控制 *N,N*-二乙基香叶胺为 2.5 mmol、Rh[(S)-SEGPHOS]/CNTs 质量为 750 mg (0.025 mmol Rh)、溶剂用量为 5 mL、反应温度为 40℃, 考察压力对反应的影响, 结果如表 3 所示。

表 3 压力对反应的影响

压力/MPa	时间/h	转化率/%	选择性/%
0.5	8	86	89
1.0	5	92	93
1.5	4	100	>99
2.0	4	100	>99

从表 3 中可以看出,随着压力的增加,*N,N*-二乙基香叶胺的转化率和异构化产物的选择性都增加。在 1.5 MPa 的反应压力下,可以在相对短的反应时间内定量获得产物。进一步增加压力并不能进一步缩短反应时间。

### 3.2.4 催化剂质量对香茅醛(*E*)-二乙烯胺的合成的影响

控制 *N,N*-二乙基香叶胺为 2.5 mmol、THF 用量为 5 mL、初始  $H_2$  压力为 1.5 MPa、反应温度为 40℃,考察 Rh[(*S*)-SEGPHOS]/CNTs 催化剂质量对反应的影响,结果如表 4 所示。

表 4 催化剂质量对反应的影响

催化剂质量/mg	时间/h	转化率/%	选择性/%
300	10	75	83
450	10	89	90
600	10	94	>99
750	4	100	>99
900	4	100	>99

从表 4 中可以看出,转化率和选择性均随着催化剂质量的增加而增加。当催化剂质量增加至 750 mg 时,基材的转化率在 4 h 内达到 100%,具有优异的选择性。进一步增加催化剂的质量不能缩短反应时间,表明扩散已成为主要的控制因素。

综上所述,制备的 Rh[(*S*)-SEGPHOS]/CNTs 催化剂可以有效地催化 *N,N*-二乙基香叶胺的不对称异构化。

### 3.3 Rh/CNTs 催化剂的可回收性

可回收性是非均相催化剂最重要的因素之一。在催化反应后,回收 Rh[(*S*)-SEGPHOS]/CNTs 催化剂并用补充的 5% 原始催化剂引入下一循环,催化剂循环使用后的结果如表 5 所示。从表 5 中可以看出,负载的 Rh[(*S*)-SEGPHOS]/CNTs 催化剂重复使用 6 次而不会降低转化率和选择性,但是需要相应地延长反应时间。

表 5 催化剂套用次数对反应的影响

催化剂套用次数/mg	时间/h	转化率/%	选择性/%
1	4	100	>99
2	4	100	>99
3	5	100	>99
4	5.5	100	>99
5	5.8	100	>99
6	6.5	100	>99

催化剂的孔结构参数如表 6 所示。从表 6 中可以看出,与新鲜样品相比,再生催化剂的表面积减少了 17.6%,孔体积减少了 13.9%。这种现象归因于孔隙中的自聚合引起部分孔隙堵塞,使得在多次施用后比表面积和孔隙体积减小。这是催化活性轻微降低的原因。

表 6 催化剂的孔结构参数

Rh[( <i>S</i> )-SEGPHOS]/CNTs	表面积/ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	孔体积/ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	孔径/ nm
原始	159	0.36	8.95
回收	131	0.31	9.33

结果表明,负载的 Rh[(*S*)-SEGPHOS]/CNTs 催化剂在结构上是稳定的,并且在香茅醛的催化合成中具有较高的可再循环性。

## 4 结论

将 {Rh[(*S*)-SEGPHOS](COD)}  $ClO_4$  合成并通过浸渍法成功地负载在碳纳米管上,制备得到的非均相催化剂在以 *N,N*-二乙基香叶胺为原料制备香茅醛(*E*)-二乙烯胺的不对称异构化反应中表现出优异的催化活性,在优化条件下收率可达到 >99%。此外,制备的 Rh[(*S*)-SEGPHOS]/CNTs 催化剂可以至少循环 6 次而不会明显损失活性。非均相催化剂可显著降低相关合成过程的成本并显示出其优越性。

## 参考文献

- [1] Dam J T, Ramanathan A, Djanashvili K, et al. Synthesis, characterization and performance of bifunctional catalysts for the synthesis of menthol from citronellal [J]. RSC Advances, 2017, 7(20), 12041-12053.
- [2] Plößer J, Lucas M, Wörnå J, et al. Kinetics of the one-pot transformation of citronellal to menthols on Ru/H-BEA catalysts [J].

- Organic Process Research & Development, 2016, 20(9): 1647–1653.
- [3] Onoe T, Iwamoto S, Inoue M. Synthesis and activity of the Pt catalyst supported on CNT [J]. Catalysis Communications, 2007, 8(4): 701–706.
- [4] Yamamoto T, Shimada A, Ohmoto T, *et al.* Olfactory study on optically active citronellyl derivatives [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2004, 19(2): 121–133.
- [5] Chapuis C, Barthe M, Laumer J Y D. Synthesis of citronellal by RhI-catalysed asymmetric isomerization of *N,N*-diethyl-substituted geranyl- and nerylamines or geraniol and nerol in the presence of chiral diphosphino ligands, under homogeneous and supported conditions [J]. Helvetica Chimica Acta, 2001, 84(1): 230–242.
- [6] Tani K, Yamagata T, Tatsumo Y, *et al.* Bis [(*R*)-(+) -binap] rhodium (I) perchlorate, a highly efficient catalyst for the asymmetric isomerization of allylamines [J]. Chemischer Informationsdienst, 1985, 24(3): 217–219.
- [7] Tani K, Yamagata T, Akutagawa S, *et al.* Metal-assisted terpenoid synthesis. 7. Highly enantioselective isomerization of prochiral allylamines catalyzed by chiral diphosphine rhodium (I) complexes. Preparation of optically active enamines [J]. Journal of America Chemistry Society, 1984, 106(18): 5208–5217.
- [8] Gao K, Yu C B, Wang D S, *et al.* Iridium-catalyzed asymmetric hydrogenation of 3-substituted 2H-1, 4-benzoxazines [J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2012, 354(2–3): 483–488.
- [9] Clavier H, Pellissier H. Recent developments in enantioselective metal-catalyzed domino reactions [J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2012, 354(18): 3347–3403.
- [10] Van der Boon L J P, Fukuen S, Sloopweg J C, *et al.* Toward asymmetric synthesis of pentaorganosilicates [J]. Topics in Catalysis, 2018, 61(7–8): 674–684.
- [11] Shen Z M, Dornan P K, Khan H A, *et al.* Mechanistic insights into the Rhodium-catalyzed intramolecular ketone hydroacylation [J]. Journal of America Chemistry Society, 2009, 131(3): 1077–1091.
- [12] Yang H F, Lu W, Liu L, *et al.* Synthesis, crystal structure and hydrogenation catalysis of a CF<sub>3</sub>-BINAP(O)-Rh-COD complex [J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2012, 31(11): 1669–1675.
- [13] Tang S H, Liu B C, Liang Q, *et al.* Study on drug resistance of Mycobacterium tuberculosis in different age group [J]. Chinese Chemical Letters, 2001, 24(2): 83–86.
- [14] Ovejero G, Sotelo J L, Romero M D, *et al.* Multiwalled carbon nanotubes for liquid-phase oxidation. Functionalization, characterization, and catalytic activity [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(7): 2206–2212.
- [15] Singh P, Kulkarni M V, Gokhale S P, *et al.* Enhancing the hydrogen storage capacity of Pd-functionalized multi-walled carbon nanotubes [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(8): 3405–3409.
- [16] Costa J B, Lima M J, Sampaio M J, *et al.* Enhanced biocatalytic sustainability of laccase by immobilization on functionalized carbon nanotubes/polysulfone membranes [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 355: 974–985.
- [17] Yoon B and Wai C M. Microemulsion-templated synthesis of carbon nanotube-supported Pd and Rh nanoparticles for catalytic applications [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(49): 17174–17175.
- [18] Makhado E, Pandey S, Nomngongo P N, *et al.* Preparation and characterization of xanthan gum-cl-poly (acrylic acid)/o-MWCNTs hydrogel nanocomposite as highly effective re-usable adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 513: 700–714.
- [19] Wang T, Yuan L, Xiong K, *et al.* Chiral BINAP-based hierarchical porous polymers as platforms for efficient heterogeneous asymmetric catalysis [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(5): 890–897. ■

(上接第 162 页)

- [5] Hu X, Bekassy-Molnar E, Vatai G. Study of ultrafiltration behaviour of emulsified metalworking fluids [J]. Desalination, 2002, 149(6): 191–197.
- [6] Chakrabarty B, Ghoshal A K, Purkait M K. Cross-flow ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion using polysulfone membranes [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 165(2): 447–456.
- [7] Chakrabarty B, Ghoshal A K, Purkait M K. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 325(1): 427–437.
- [8] Hilal N, Busca G, Hankins N, *et al.* The use of ultrafiltration and nanofiltration membranes in the treatment of metal-working fluids [J]. Desalination, 2004, 167(1): 227–238.
- [9] Chen WJ, Peng JM, Su YL, *et al.* Separation of oil/water emulsion using Pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration membranes [J]. Separation & Purification Technology, 2009, 66(3): 591–597.
- [10] Han G, Feng Y, Chung TS, *et al.* Phase inversion directly induced tight ultrafiltration (UF) hollow fiber membranes for effective removal of textile dyes [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(24): 14254–14261.
- [11] Lin Y, Cai Y, Qiu M, *et al.* Environment-benign preparation of Ag toughening TiO<sub>2</sub>/Ti tight ultrafiltration membrane via aqueous sol-gel route [J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(15): 5307–5317.
- [12] Belkacem M, Bahlouli M, Mraoui A, *et al.* Treatment of oil-water emulsion by ultrafiltration: A numerical approach [J]. Desalination, 2007, 206(1–3): 433–439. ■