

KFI 分子筛膜的制备及其渗透汽化性能研究

付佳豪, 李 意, 姜君哲, 刘永生*

(江西理工大学化学化工学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 基于分子筛膜的膜分离技术相对于分子筛粉末在化工分离领域具有可连续生产等优势。采用二次水热生长法成功制备了 KFI 分子筛膜并用于酒精脱水。X 射线衍射和扫描电镜结果显示, 所制备的 KFI 分子筛膜的晶体层和支撑体结合紧密。所制备的 KFI 分子筛膜被用于 10% 水/醇类(甲醇、乙醇、异丙醇)溶液的渗透汽化分离。动态接触角测试表明, 通过 KFI 分子筛膜的优先顺序为水>甲醇>异丙醇>乙醇。因此, KFI 分子筛膜对水/乙醇体系分离性能最佳, 在 75℃ 下膜的通量为 0.93 kg/(m²·h), 选择性达到 219。

关键词: 酒精脱水; 膜分离技术; 渗透汽化; KFI 分子筛膜; 二次水热生长法

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)07-0128-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.023

Preparation and pervaporation performance of KFI zeolite membranes

FU Jia-hao, LI Yi, JIANG Jun-zhe, LIU Yong-sheng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Compared with zeolite powders, zeolite membrane-based separation technology offers advantages such as continuous operation in chemical separation processes. In this study, a novel KFI zeolite membrane was prepared by secondary hydrothermal synthesis method for dehydration of alcohol solutions. According to the X-ray diffraction pattern and scanning electron microscopy image, the KFI zeolite crystal layer was closely bonded with the support, resulting in a dense and continuous zeolite membrane. The separation property of the prepared zeolite membrane for the mixture of 10 wt.% water/alcohol (methanol, ethanol, and isopropanol). The dynamic contact angle test displayed that the priority order of permeation through KFI zeolite membrane is water>methanol>isopropanol>ethanol. Hence, the KFI zeolite membrane provided the best separation performance on the water/ethanol. The flux was 0.93 kg·m⁻²·h⁻¹ at 75℃, the separation factor was 219.

Key words: alcohol dehydration; membrane separation technology; pervaporation; KFI zeolite membrane; secondary hydrothermal synthesis

化石能源的大量使用造成的能源枯竭问题是全球发展难题。生物燃料乙醇作为可再生能源, 因其具有对环境友好、易于使用、便于推广等优点得到了广泛关注^[1-2]。生物燃料乙醇生产过程中, 分离过程是其中重要环节。相比于传统分离过程, 如化学吸附、物理吸附和蒸馏, 基于膜材料的分离技术具有能耗低、操作简便、可连续生产等优势^[3-6]。分子筛膜具有可调节的骨架结构和优异的吸附分离性能, 被视为一种理想的膜分离材料^[7-9]。分子筛膜不仅在酒精脱水方面有广阔的应用前景, 还在催化、气体分离等领域的应用占有优势^[10-13]。目前被研究用于酒精脱水的分子筛膜材料主要有 LTA (NaA)、FAU (NaX, NaY)、MFI (silicalite-1, ZSM-5)、CHA (SSZ-13) 等类型^[14-17]。

彭莉等^[18]使用三甲基氯硅烷对 MFI 分子筛膜进行表面改性用于 5% 乙醇/水分离, 得到的膜通量为 1.61 kg/(m²·h), 选择性保持在 20 以上。Zhao 等^[19]在采用微波法合成 NaA 分子筛膜用于 90% 乙醇/水分离的研究中, 掺杂了镧系金属离子 (La³⁺) 对膜的通量和选择性分别提升了 12.78% 和 227%。赵业昊等^[20]采用正辛基三乙氧基硅烷对 Silicalite-1 分子筛膜的表面疏水性进行调控。在 5% 乙醇/水分离过程中, 得到膜的通量和选择性为 0.92 kg/(m²·h) 和 30。Chen 等^[5]在没有使用模板剂和采用纳米晶种通过二次水热生长法制备了高性能 CHA 分子筛膜用于乙醇/水分离。Zhu 等^[21]研究了多种金属离子交换对 NaY 膜分离 10% 水/乙醇性能的影响, 发现 Zn 离子交换使得膜的通量和选择性分

收稿日期: 2025-09-23; 修回日期: 2026-04-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22205086)

作者简介: 付佳豪 (2001-), 男, 硕士生, 研究方向为多孔材料的制备与应用, 15279886307@163.com; 刘永生 (1990-), 男, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为多孔材料与膜分离, 通讯联系人, lys90s@126.com。

别提升了 45% 和 230%。相比于常用管状陶瓷支撑体, Tang 等^[22]制备了中空纤维支撑的 NaA 分子筛膜在蒸汽渗透中结合真空抽吸和氮气吹扫操作进行深度酒精脱水, 该方法适用于大规模生产。基于大量文献资料调查发现, 研究者主要围绕分子筛膜材料的改性和优化展开研究, 而对于新型分子筛膜材料的开发和应用鲜有报道。

KFI 型分子筛拥有 0.39 nm×0.39 nm 的八元环孔道, 允许动力学直径较小的分子比如 H₂O (0.27 nm)、NH₃ (0.29 nm)、H₂ (0.289 nm) 的通过, 将其与动力学直径较大的分子 (比如醇类, 大分子烷烃等) 分离^[23]。Min 等^[24]利用银离子修饰 KFI 分子筛, 在 25℃ 真空摆动吸附模式下乙烯/乙烷选择性最高, 选择性为 2.54。Lee 等^[25]研究设计了一种简单的种子辅助法来调整 KFI 型分子筛中 Al 原子的分布, 可使其催化 NH₃-SCR (低温 200~250℃) 的活性显著提高。Zhang 等^[26]发现 Pt 负载量为 0.1% 的 KFI 分子筛足以作为进行 H₂-SCR 反应的催化剂。

相比于分子筛粉末, 利用分子筛膜进行分离和催化的操作通量更大, 极大地加快了分离吸附操作的速度。利用分子筛膜进行分离吸附的过程简单, 而且可以连续地分离液体和气体分子, 这是分子筛膜应用相对于分子筛粉末应用的一大优势。因此, KFI 分子筛膜的制备及其分离性能研究具有一定的创新性和应用价值。由于 KFI 分子筛本身合成条件苛刻, 目前没有关于 KFI 分子筛膜的研究报道。本研究尝试制备 KFI 分子筛膜, 通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 等技术确认其结构和形貌, 并采用酒精脱水这一典型化工分离过程来评价其分离性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸锶 [Sr(NO₃)₂, 98%]、氢氧化钾 (KOH, 85%) 和氢氧化铝 [Al(OH)₃, 99%] 购自于 Wako 公司; 硅溶胶 (HS-40, 40% SiO₂) 购自于 Sigma-Aldrich 公司。支撑体由 Noritake 公司提供。KFI 分子筛晶种按照文献^[27]提供的方法进行合成。甲醇 (MeOH)、乙醇 (EtOH)、异丙醇 (IPA) 均为分析纯, 购自于国药公司; 超纯水为实验室自制。

1.2 KFI 分子筛膜的制备

采用二次水热生长法 (晶种法) 制备 KFI 分子筛膜。上述合成分子筛晶种粉末润湿后手动涂覆到莫来石支撑体表面, 摩擦均匀, 80℃ 下烘干 2 h 以

上。硅溶胶、硝酸锶、氢氧化钾、氢氧化铝、超纯水按一定比例混合, 搅拌成均匀的初始溶胶。初始溶胶的摩尔配比为 1 Al₂O₃:2.3 K₂O:0.1 SrO:10 SiO₂:100~1 000 H₂O。初始溶胶在室温下搅拌 2 h, 转移至带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜。涂有晶种的支撑体插入溶胶中后, 转移至反应釜后, 放置烘箱中, 150℃ 下晶化 5 d。取出反应后的支撑体, 超纯水漂洗至滤液 pH 为中性, 确保表面残余反应物被移除, 再在 80℃ 下烘干 8 h, 最终得到分子筛膜产品。原位水热合成法制备的分子筛膜用作对照实验。制备方法和上述过程相同, 除了没有采用晶种和支撑体。

因为分子筛膜为分子筛晶体层在支撑体上紧密生长而成, 所以很难从支撑体表面剥离晶体层制成粉末物质进行 X 射线光电子能谱仪 (XPS)、物理吸附仪 (BET)、接触角测量仪 (CA) 等相关表征, 而且剥离过程会造成分子筛膜不可逆的损害。采用分子筛膜制备过程中的伴生分子筛粉末 (Corresponding Powder) 代替分子筛膜进行物化表征, 是解决该问题的常见方法。分子筛膜的伴生粉末制备过程如下: 将上述晶化反应后反应釜中的母液转移至烧杯中静置 10 min, 倒掉上清液得到泥浆状底物; 加超纯水稀释底物, 超声 10 min 后, 边搅拌边加热直至煮沸; 趁热过滤, 用超纯水洗涤至滤液 pH 为中性, 再在 80℃ 下烘干固体产物 12 h, 最终得到伴生分子筛。

1.3 分子筛膜的表征方法

采用 Rigaku Smart-Lab 型 X 射线衍射仪 (XRD) 检测合成分子筛晶种、分子筛膜及其伴生分子筛粉末的晶相结构。使用 JEOL JSM-6335F 型扫描电镜 (SEM) 观察样品的形貌。利用 PHI 5000 VersaProbe 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析样品的元素组成。运用康塔 4000 型全自动物理吸附仪 (BET) 检测样品的孔结构。通过 Kruss DSA100 接触角测量仪 (CA) 分析样品对水和醇类物质的亲和性。

1.4 KFI 分子筛膜的分离性能测试

利用自制的渗透汽化-膜分离耦合装置进行 KFI 分子筛膜对 10% 水/90% 醇类 (甲醇、乙醇、异丙醇) 的分离性能测试。水浴槽保持分离体系温度在 75℃。管状分子筛膜的管长 10 cm, 外径 1.2 cm。被包装成膜组件后膜的有效分离面积约为 20 cm²。装置的管道内部被真空泵抽真空至真空度维持在 0.4 MPa 以下。由此产生的压力差推动着液体通过分子筛膜, 液体汽化后沿着玻璃管道进入液氮冷却

的冷阱被收集。料液侧和渗透侧的成分由岛津 GC-2018 气相色谱(GC)测得。

渗透通量(Flux, J)和选择性(selectivity, α)是衡量膜分离性能的 2 个重要指标。分别用式(1)、式(2)计算。

$$J = m / (S \cdot \Delta t) \quad (1)$$

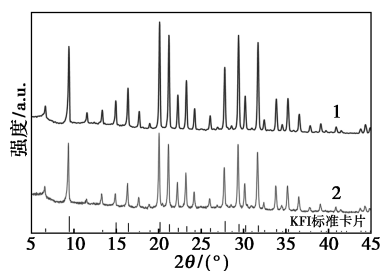
$$\alpha = (Y_i/Y_j)/(X_i/X_j) \quad (2)$$

式中, J 为单位时间单位膜面积所有通过分子筛膜的物质的质量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; i 为相对 j 而言为优先透过分子筛膜的物质; m (kg) 为 Δt (h) 时间内冷阱收集到的物质的质量; S (m^2) 为膜的有效面积; α 为选择性, $X_{i/j}$ 和 $Y_{i/j}$ 分别为物质 i/j 在料液侧和渗透侧的摩尔分数含量。

2 结果与讨论

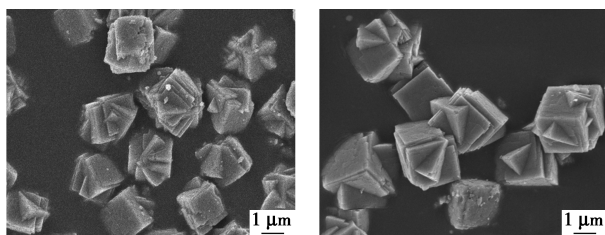
2.1 结构和形貌

采用 X 射线衍射对所制备的分子筛晶种、分子筛膜的伴生分子筛粉末进行检测, 得到的 XRD 图谱如图 1 所示。对比 KFI 分子筛标准 XRD 卡片可知, 图中在 $2\theta = 6.3^\circ$ 、 9.4° 、 16.2° 、 20.1° 、 21.2° 、 26.1° 、 29.6° 、 30.2° 等多处具有 KFI 晶体的特征峰, 表明所得到的分子筛晶种、伴生分子筛粉末都具有 KFI 晶体骨架结构。分子筛膜伴生分子筛的 XRD 特征峰强度弱于合成晶种。这是因为在合成分子筛膜的过程中, 母液吸附在涂有晶种支撑体表面后被晶种诱导优先生长, 使得母液中供伴生分子筛晶体生长的原料组分偏少。如图 2 扫描电镜照片所示, 所合成的分子



1—KFI 晶种; 2—分子筛膜伴生分子筛

图 1 分子筛粉末的 XRD 图



(a) KFI 晶种

(b) 分子筛膜伴生分子筛

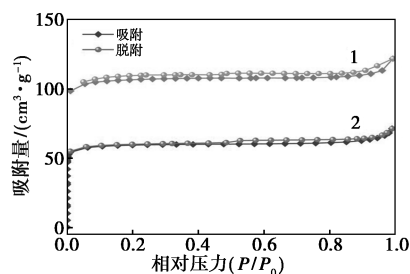
图 2 粉末 SEM 照片

筛晶种为典型的 KFI 块状晶体。晶体颗粒大小在 $2 \mu\text{m}$ 左右, 形貌特征均是三向生长的立方体结构。伴生分子筛粉末的晶体尺寸和形貌相同。

表 1 汇总了 XPS 测得的样品元素组成。可以看出在合成晶种和分子筛膜伴生分子筛 2 个样品中, Si、Al、K、Sr 等主要元素的含量大致相同。结合 XRD、SEM、XPS、BET 表征结果, 说明所合成的晶种和分子筛膜的伴生粉末均为 KFI 分子筛。两者的晶体结构和组成相同。再通过 BET 检测 2 种分子筛样品的孔参数, 77 K 下氮气吸附-脱附曲线如图 3 所示。合成晶种和分子筛膜伴生分子筛的氮气吸附-脱附过程均为 I 类型吸附曲线, 属于微孔分子筛。前者吸附量大于后者吸附量, 原因是合成晶种的结晶度高于伴生分子筛。这与 XRD 结果相符。综合 XRD、SEM、XPS、BET 结果表明, 分子筛膜伴生分子筛为 KFI 分子筛晶体。

表 1 XPS 测得的元素摩尔组成

类型	Si/%	Al/%	K/%	Sr/%
KFI 晶种	14.8	3.4	4.0	0.1
分子筛膜伴生分子筛	15.6	3.4	4.0	0.1



1—KFI 晶种; 2—分子筛膜伴生分子筛

图 3 77 K 下氮气吸附-脱附曲线图

对不采用支撑体的原位水热合成法制得的分子筛膜(M1)和采用支撑体二次水热生长法分子筛膜(M2)进行 X 射线衍射, 结果如图 4 所示。由图可以看出, M1 膜出现了微弱的 KFI 特征峰。采用水润湿外表面再抽真空的方法观测到 M1 膜的表面出现裂纹, 因此 KFI 晶体层生长不连续。因此原位水热合成法不适合制备生长连续且致密的 KFI 分子筛膜。M2 膜的 XRD 图谱在 $2\theta = 6.3^\circ$ 、 9.4° 、 16.2° 、 20.1° 、 21.2° 、 26.1° 、 29.6° 、 30.2° 等多处有 KFI 晶体结构的 X 衍射峰。这表示所制备的分子筛膜中的分子筛晶体具有 KFI 结构, 并且没有杂峰。真空法检测膜的表面无裂纹。对比支撑体的 XRD 衍射峰, 分子筛膜晶体层的结晶度较高。M2 膜的 SEM 照片如图 5 所

示。表面照片显示,分子筛晶体完全覆盖住了支撑体表面。断面照片显示形成了连续且致密的晶体层。晶体层的厚度约为 10 mm。以上结果说明所制备的 M2 分子筛膜为 KFI 分子筛膜。

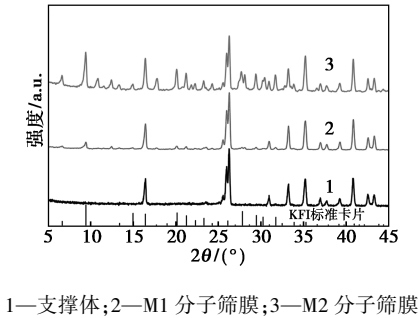


图 4 分子筛膜 XRD 图

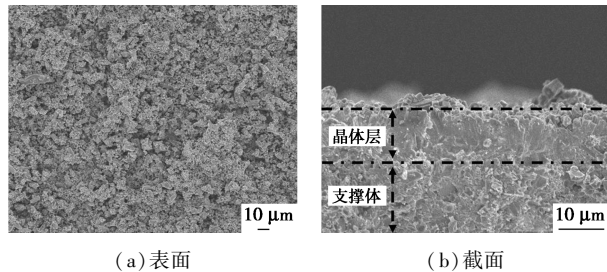
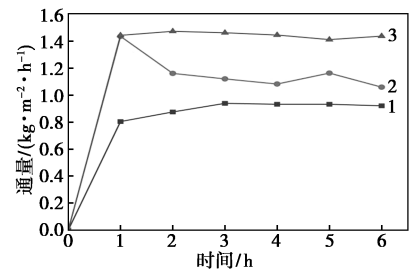


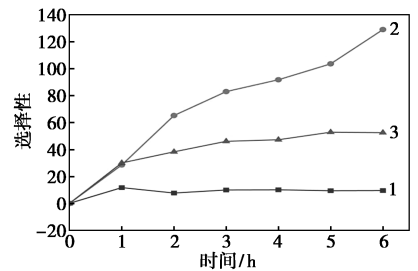
图 5 KFI 分子筛膜的 SEM 图

2.2 KFI 分子筛对水/醇类的分离性能

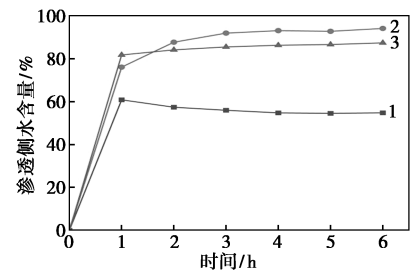
图 6 展示了将制备所得的致密 KFI 分子筛膜进行水/醇类体系的分离性能测试结果。在图 6(a)和图 6(b)中,甲醇和异丙醇溶液通过膜的通量在 4.0 h 内先降低后达到平稳,膜的选择性则先增加后平稳。



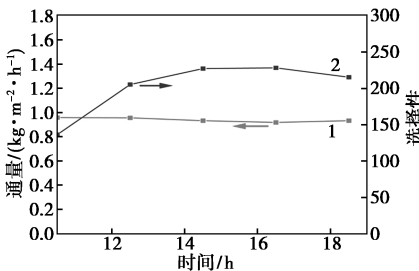
1—水/甲醇溶液;2—水/乙醇溶液;3—水/异丙醇溶液
(a) 通量



1—水/甲醇溶液;2—水/乙醇溶液;3—水/异丙醇溶液
(b) 选择性



1—水/甲醇溶液;2—水/乙醇溶液;3—水/异丙醇溶液
(c) 渗透侧水含量



1—通量;2—选择性
(d) 长时间分离水/乙醇溶液测试

图 6 KFI 分子筛膜对不同 10% 水/醇类的分离性能测试

这是因为水和醇类物质将分子筛孔道填满后达到了动态平衡。图 6(c) 显示,水/乙醇混合体系通过 KFI 分子筛膜后的渗透侧水含量大小顺序为:水/乙醇>水/异丙醇>水/甲醇。乙醇溶液通过膜的通量在 4.0 h 后仍未稳定。因此延长了测试时间,如图 6(d) 所示,膜的通量和选择性都在 14.5 h 后达到稳定。

表 2 汇总了 KFI 分子筛膜对 3 种醇类的水溶液的分离性能。所制备的 KFI 分子筛膜对 10% 水/甲醇分离的通量最小,选择性为 10,分离效果最差;对于 10% 水/异丙醇分离的通量最大,选择性为 53;在 10% 水/乙醇体系的分离中,KFI 分子筛膜表现出了高度的选择性,其选择性是 10% 水/甲醇体系的 12.9 倍,也是 10% 水/异丙醇体系选择性的 2 倍多。通过对比,KFI 分子筛膜对水/乙醇体系表现最好的分离性能。

表 2 75℃ 时 KFI 分子筛膜对 10% 水/醇类的分离性能

醇类	通量/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	选择性
甲醇	0.93	10
乙醇	0.93	219
异丙醇	1.43	53

2.3 KFI 分子筛膜的分离性能分析

为了分析 KFI 分子筛膜对 3 种醇类水溶液分离

效果不同的原因,对其伴生分子筛粉末进行了动态接触角测试,测量其对纯水、甲醇、乙醇、异丙醇的亲水性,如图 7 所示。动态接触角随时间减小的幅度越大,说明了被测试材料对该物质的亲和性越强^[28]。结果表明,KFI 分子筛对接触物质的亲和性强弱顺序:水>甲醇>异丙醇>乙醇。KFI 分子筛膜分子筛对醇类亲和性与对水的亲和性相差越大,水对该醇类物质的竞争性越占优,使得膜对水/醇类的分离选择性越高。图 6(c)表明,物质通过 KFI 分子筛膜的优先顺序为:水>甲醇>异丙醇>乙醇。这与接触角测试结果相符合。

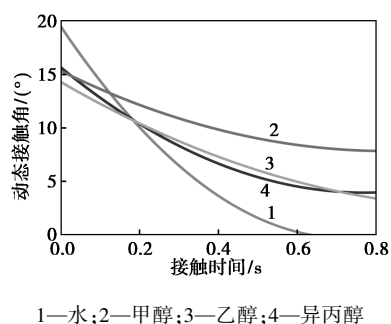


图 7 KFI 分子筛膜伴生分子筛在纯水和醇类物质中的动态接触角

分子筛膜对醇类物质的亲和性主要由醇类物质的极性决定^[29]。水的极性最强,极性指数 $E_T(30)$ 达到为 63.1,甲醇其次,乙醇略大于异丙醇^[30]。因此,水优先通过 KFI 分子筛膜。有研究证明,醇类物质的粘度随分子量增大而增大,异丙醇的粘度效应明显大于乙醇,而乙醇和甲醇的粘度效应不明显。在水溶液体系中,异丙醇对水分子在 KFI 分子筛膜扩散的减弱程度大于乙醇,从而使得 KFI 分子筛膜对水/乙醇的分离选择性反而高于水/异丙醇。因此,KFI 分子筛膜对醇类水溶液选择性大小顺序应为水/乙醇>水/异丙醇>水/甲醇。这与表 2 结果相符合。

3 结论

本研究采用二次水热生长法制备了生长连续且致密的 KFI 分子筛膜,膜层厚度约 10 mm。动态接触角结果表明物质通过 KFI 分子筛膜的顺序为水>甲醇>异丙醇>乙醇。醇类物质的极性和粘度影响了 KFI 分子筛膜的选择性。KFI 分子筛膜对水/乙醇混合物表现出了最佳的分离性能,膜的通量为 $0.93 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,选择性达到 219。本论文的研究成果有利于新型分子筛膜的设计合成及其在醇类/水溶液分离中的推广应用。

参考文献

- [1] 于琪,杜长雷.美国可再生燃料标准经验对我国生物燃料乙醇产业发展的启示[J].中国能源,2021,43(6):62-66.
- [2] Jiang H, Han L, Liu W, *et al.* Bioethanol production from cassava fed-batch fermentation in pervaporation membrane bioreactor with permeate fractional condensation[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354(2): 128807.
- [3] 孔维芳,郭海超.分子筛膜在 MIBK 轻组分分离工艺中的应用及经济性分析[J].现代化工,2025,45(7):260-270.
- [4] 姜昊基,王丁珂,刘敬芸,等.连续发酵-渗透汽化膜分离-分级冷凝集成制乙醇[J].膜科学与技术,2024,44(6):88-95.
- [5] Chen L, Yu S, Wang R, *et al.* Template-free fabrication of large-scale and highly water-selective monolithic chabazite membranes for water/ethanol separation[J]. Journal of Membrane Science, 2025, 728: 124150.
- [6] Liu G, Jin W. Pervaporation membrane materials: Recent trends and perspectives[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 636: 119557.
- [7] Peng L, Wu Z, Wang B, *et al.* Fabrication of high-stability W-MFI zeolite membranes for ethanol/water mixture separation[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 659: 120729.
- [8] Wei Z, Zhang S, Chang L, *et al.* Superwetting membrane-based strategy for high-flux enrichment of ethanol from ethanol/water mixture[J]. Frontiers in Chemistry, 2022, 10: 1037828.
- [9] 彭莉,吴政奇,王兴,等.CVD 法制备 Sn 掺杂 MFI 分子筛膜及其对乙醇/水体系的分离性能[J].高等学校化学学报,2020,41(12):2710-2716.
- [10] 张叶,刘艳梅,陆双佳,等.NaA 分子筛膜的制备及其在醇类脱水中的应用[J].南京工业大学学报,2010,32(1):41-45.
- [11] Han S, Tang X, Wang L, *et al.* Potassium-directed sustainable synthesis of new high silica small-pore zeolite with KFI structure (ZJM-7) as an efficient catalyst for NH_3 -SCR reaction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 281: 119480.
- [12] Lee H, Bae T H. Mechanically stable polymer molecular sieve membranes with switchable functionality designed for high CO_2 separation performance[J]. Science Advances, 2024, 10(15): ead12787.
- [13] Zhou C, Wang N, Qian Y, *et al.* Efficient synthesis of dimethyl ether from methanol in a bifunctional zeolite membrane reactor[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(41): 12678-12682.
- [14] Wang L, Yang J, Raza W, *et al.* Sustainable fabrication of large-scale tubular LTA zeolite membranes by a simple wet gel conversion[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 329: 111541.
- [15] Zhu G, Li Y, Zhou H, *et al.* Microwave synthesis of high performance FAU-type zeolite membranes: Optimization, characterization and pervaporation dehydration of alcohols[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 337(1/2): 47-54.
- [16] Lan J, Wu H, Saulat H, *et al.* Synthesis of ethanol perm-selective MFI zeolite membranes by binary structure directing agents[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 598: 117647.

(下转第 139 页)

- 中的应用[J].化学推进剂与高分子材料,2016,14(1):36-54.
- [14] 黎树根,李长存. ε -己内酯产业现状及其应用[J].合成纤维工业,2013,(1):46-49.
- [15] 卢乔森,肖英,谢辉辉,等. ε -己内酯生产工艺研究进展[J].现代化工,2015,35(2):36-39.
- [16] 刘建武,严生虎,张跃. SO_2 -4/Sn-MCM-41 非均相催化环己酮氧化反应[J].精细石油化工,2020,(6):42-47.
- [17] Olszówka J, Karcz R, Napruszewska B D, *et al.* Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone with H_2O_2 /acetonitrile over hydrotalcite-like catalysts; Effect of Mg/Al ratio on the ε -caprolactone yield[J]. Catalysis Communications, 2017, 100:196-201.
- [18] Pillai U R, Sahle-Demessie E. Sn-exchanged hydrotalcites as catalysts for clean and selective Baeyer-Villiger oxidation of ketones using hydrogen peroxide[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 191(1):93-100.
- [19] 阳辉,郑晓广,王向宇,等.环己酮 Baeyer-Villiger 氧化合成 ε -己内酯[J].化学与生物工程,2012,29(5):54-56.
- [20] 朱倩倩,靳海波,郭晓燕,等. H_2O_2 /乙腈体系下 MgO 催化环己酮 Baeyer-Villiger 绿色氧化合成 ε -己内酯的研究[J].化工学报,2021,72(5):2638-2646.
- [21] Jimenez-Sanchidrian C, Hidalgo J M, Llamas R, *et al.* Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone with hydrogen peroxide/benzonitrile over hydrotalcites as catalysts[J]. Applied Catalysis A General, 2006, 312:86-94.
- [22] Ruiz J R, Jimenez-Sanchidrian C, Llamas R, *et al.* Hydrotalcites as catalysts for the Baeyer-Villiger oxidation of cyclic ketones with hydrogen peroxide/benzonitrile[J]. Tetrahedron, 2006, 62: 11697-11703.
- [23] Ruiz J R, Jimenez-Sanchidrian C, Llamas R, *et al.* Environmentally friendly Baeyer-Villiger oxidation with H_2O_2 /nitrile over $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgO [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2007, 72(1/2): 18-25.
- [24] 朱倩倩.环己酮绿色 Baeyer-Villiger 氧化合成 ε -己内酯金属氧化物催化剂的催化性能研究[D].北京:北京石油化工学院,2020.
- [25] 王彦,薛永强,谢献娜.不同粒度纳米 TiO_2 的制备[J].广东化工,2011,38(1):1-25.
- [26] 王艳荣,邱克辉,邓昭平.沉淀法制备纳米二氧化铈及其表征[J].桂林学院学报,2004,24(4):486-488.
- [27] Li X, Zhang Y, Zhang Y, *et al.* Preparation of active magnesium oxide with caustic calcined magnesite by ammonia circulation method[J]. Advanced Powder Technology, 2016, 27(4):1109-1114.
- [28] 刘文萍,熊利芝,彭治国.超细氧化镁的直接沉淀法制备及其表征[J].吉首大学学报(自然科学版),2007,28(2):100-104.
- [29] Cui H, Wu X, Chen Y, *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous MgO by template-free hydrothermal method[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 50:307-311.
- [30] Silva L, Avillez R R D. Sintering and characterization of magnesium oxide macroporous membranes[J]. Ceramics International, 2016, 42(2):3317-3321. ■

(上接第 132 页)

- [17] Liu N, Zhang H, Ma Y, *et al.* An unexpected accelerated-fabrication of high-flux CHA-type zeolite membranes enabled by creating silanol nests in their seeds[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(1):115263.
- [18] 彭莉,吴政奇,王博轩,等.TMCS 修饰 MFI 分子筛膜的制备及乙醇/水分离稳定性的研究[J].化工学报,2021,72(1):569-577.
- [19] Zhao W, Hua J, Cao Y, *et al.* A rapid microwave-assisted solvothermal La^{3+} ion exchange of NaA zeolite membranes for enhanced performance of ethanol dehydration[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2025, 392:113645.
- [20] 赵业昊,吴红丹,周志辉,等.烷基硅烷化 Silicalite-1 分子筛膜的醇水分离性能[J].硅酸盐学报,2024,52(7):2275-2285.
- [21] Zhu M, An X, Gui T, *et al.* Effects of ion-exchange on the pervaporation performance and microstructure of NaY zeolite membrane[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2023, 59(7):176-181.
- [22] Tang L, Jin X, Gao B, *et al.* CPAM-assisted synthesis of NaA zeolite membrane on macroporous mullite hollow fiber for ethanol dehydration by pervaporation[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2025, 77(1):66-80.
- [23] Yang J, Zhao Q, Xu H, *et al.* Adsorption of CO_2 , CH_4 , and N_2 on gas diameter grade ion-exchange small pore zeolites[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2012, 57(12):3701-3709.
- [24] Min J G, Kemp K C, Hong S B. Silver ZK-5 zeolites for selective ethylene/ethane separation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 250:117146.
- [25] Lee H, Kim J, Song I, *et al.* Controlling the distribution of aluminum in a Cu-zeolite catalyst by seed-assisted synthesis to improve its NH_3 -SCR activity[J]. Catalysis Science and Technology, 2022, 12(24):7470-7480.
- [26] Zhang L, Shan Y, Yan Z, *et al.* Efficient Pt/KFI zeolite catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x by hydrogen[J]. Journal of Environmental Sciences, 2024, 138:102-111.
- [27] Liu Q, Pham T, Porosoff M D, *et al.* ZK-5: A CO_2 -selective zeolite with high working capacity at ambient temperature and pressure[J]. ChemSusChem, 2012, 5(11):2237-2242.
- [28] Zhang W, Yin M, Zhao Q, *et al.* Graphene oxide membranes with stable porous structure for ultrafast water transport[J]. Nature Nanotechnology, 2021, 16(3):337.
- [29] Wang J, Huang Z, Zhu Y, *et al.* Pervaporative poly(vinyl alcohol)/H- β zeolite mixed matrix membranes for dewatering C_2 - C_3 alcohols[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(39):e54454.
- [30] Spange S, Weiß N, Mayerhöfer T G. The global polarity of alcoholic solvents and water-importance of the collectively acting factors density, refractive index and hydrogen bonding forces[J]. Chemistry Open, 2022, 11(10):e202200140. ■