

有机硅/聚醚醚酮复合膜的制备及有机溶剂分离性能研究

王鑫¹, 郭猛^{1*}, 陈俊竹¹, 靳栋梁¹, 任秀秀¹, 钟璟¹, 马忠林²

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164;

2.中国石化扬子石油化工有限公司南京研究院, 江苏南京 210048)

摘要: 甲醇/甲苯和甲醇/碳酸二甲酯混合物的分离对于石化领域至关重要。有机硅膜渗透汽化分离性能优异,但以陶瓷为支撑体制膜成本较高。聚合物支撑体成本低,优势明显。在界面聚合改性的聚醚醚酮(PEEK)上涂覆1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)溶胶,制得BTESE/PEEK复合膜。50℃时,该膜分离甲醇/甲苯(甲醇质量分数为10%)和甲醇/碳酸二甲酯(甲醇质量分数为10%)混合物时,通量分别达到0.71、0.32 kg/(m²·h),渗透侧甲醇质量分数分别达到87.2%和83.1%。

关键词: 渗透汽化;膜分离;有机溶剂;复合有机硅膜

中图分类号: TQ152; TM53

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)07-0189-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.033

Fabrication of organosilica/polyether ether ketone composite membranes and the study of separation performance in organic solvents

WANG Xin¹, GUO Meng^{1*}, CHEN Jun-zhu¹, JIN Dong-liang¹, REN Xiu-xiu¹,
ZHONG Jing¹, MA Zhong-lin²

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Nanjing Research Institute of Sinopec Yangzi Petrochemical Co., Ltd., Nanjing 210048, China)

Abstract: The separation of methanol/toluene and methanol/dimethyl carbonate mixtures is of critical importance in the petrochemical industry. Organosilica membranes exhibit outstanding pervaporation performance, however, the fabrication of such membranes using ceramic supports entails relatively high costs. Polymer supports present distinct advantages owing to their low cost. In this work, a BTESE/PEEK composite membrane was prepared by coating 1,2-bis(triethoxysilyl) ethane (BTESE) sol onto interfacially polymerized polyetheretherketone (PEEK). At 50℃, when separating mixtures containing 10% methanol, the membrane yields permeation fluxes of 0.71 and 0.32 kg·m⁻²·h⁻¹ for methanol/toluene and methanol/dimethyl carbonate systems, respectively, with methanol concentrations in the permeate reaching 87.2% and 83.1%.

Key words: pervaporation; membrane separation; organic solvents; composite organosilica membrane

在化学化工领域,有机溶剂发挥着至关重要的作用,常作为原料或反应介质得以广泛应用^[1-2]。然而,在化学品的生产过程中,会伴随生成大量的有机溶剂混合物。与传统高能耗且污染严重的焚烧处置方式^[3-4]相比,将这些溶剂混合物实施有效分离,对于产品的纯化、溶剂资源的回收再利用,以及推动可持续生产模式的构建,具有不可替代的重要意义^[5]。尤为值得关注的是,甲醇作为一类基础且应用广泛的有机溶剂,在实际工业应用中常与甲苯、碳酸二甲酯等物质形成复杂的混合体系,而针对此类混合物开展高效分离技术的研发,始终是化工领域关注的重要课题。碳酸二甲酯作为重要的绿色化工

中间体,在汽油添加剂领域具有重要应用价值,同时兼具锂电池非水溶剂、硫酸二甲酯合成前驱体,以及甲基化/羰基化反应中磷酸酯替代物等多重功能^[6-7]。甲苯作为另一类关键溶剂,在制药、石化及纺织等行业应用广泛,其工业化生产可通过苯与甲醇的烷基化反应实现,但产物体系中不可避免地存在甲醇-甲苯共混物。鉴于此,开发一种环保且高效的有机溶剂混合物分离技术,对于有机溶剂的提纯与回收具有极其重要的意义。

目前,工业生产在很大程度上仍主要依赖精馏等工艺来实现有机溶剂混合物的有效分离^[8-9]。此类传统分离方式属于典型的高能耗工艺,其能耗水

收稿日期:2025-09-22;修回日期:2026-04-22

基金项目: 中国石油化工股份有限公司科技部委托项目(223155);江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX25_3332);江苏省高等学校基础科学(自然科学)研究重大项目(25KJA530001)

作者简介: 王鑫(1999-),女,硕士生,研究方向为膜分离,xinwangchem@163.com;郭猛(1990-),男,博士,副教授,研究方向为功能膜材料,通讯联系人,guo@cczu.edu.cn。

平约占全球能源总消费量的 10%~15%,由此引发的碳排放问题尤为突出^[10]。相对而言,渗透汽化作为一种新兴的膜分离技术,具有能耗低、环境友好、操作简便、资源利用率高等优点。该技术不受气液平衡的限制,适用于传统精馏等方法难以分离的近沸物和恒沸物的分离。此外,渗透汽化过程中不引入其他试剂,避免了对产品和环境的污染。因此,渗透汽化被认为是化工和能源行业替代传统分离技术(如精馏、吸附等)的理想选择^[11-14]。

目前,用于渗透汽化分离有机溶剂的膜主要分为3类:聚合物膜、无机膜和杂化膜。聚合物膜因其成本低、易于制备和放大等优点,已成为目前应用最广泛的渗透汽化膜材料^[15]。这种材料在渗透汽化技术中展现出显著的经济性和技术可行性,广泛应用于有机溶剂脱水等领域。但他们通常会在渗透率和选择性之间存在权衡关系,阻碍了其性能的进一步提升。此外,聚合物膜的溶胀和塑化效应也限制了其应用的长期稳定性^[11]。

与聚合物膜相比,无机膜(如陶瓷膜和沸石膜)具有显著的优势,包括更优异的机械性能、更高的热稳定性和化学稳定性,以及卓越的分离性能。此外,无机膜不受溶胀效应的影响^[16],这使得其在处理有机溶剂等复杂体系时表现出更高的稳定性和可靠性。然而,无机膜在实际应用中仍面临诸多挑战,如制备过程的重现性差、通量低以及成本高等问题,这些因素在一定程度上阻碍了其工业化进程^[17]。杂化膜是一种将有机材料和无机材料相结合形成的复合膜材料,兼具有机材料的柔韧性和无机材料的稳定性等优点,是近年来研究的热点^[18]。

有机硅膜材料结合了有机组分和无机组分的优良性能,具有高比表面积、孔径可调、良好的水热稳定性和优异的耐化学性等特征,在气体分离、反渗透、渗透汽化等领域应用广泛^[19-23],但其在有机溶剂混合物分离方面的应用还相对较少。

随着对有机硅膜研究的不断深入,为了满足不同分离体系的需求并进一步提升膜的分离性能,针对有机硅膜的改性,大多数研究工作都集中在通过溶胶-凝胶法,以 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)为桥联前驱体缩合制备的有机硅材料上。例如,Castricum等^[24]报道了BTESE膜在150℃下正丁醇的渗透汽化脱水实验中显示出超过1 000 d的稳定性。Yu等^[25]通过pH摆动法来调控BTESE溶胶的粒径,与酸性方法制备的溶胶相比,pH摆动法所制备的BTESE溶胶粒径增大。在50℃时,pH摆

动法制备的有机硅膜的CO₂/CH₄和CO₂/N₂渗透率比值分别高达90和28。然而,这些有机硅膜都是在平板或管状 α -Al₂O₃陶瓷支撑体上制备的,昂贵的陶瓷载体以及复杂的制备工艺限制了其大规模制备及商业化的可能性。

相比之下,聚合物支撑体因其成本低、制备工艺简单且易于大规模生产而得到广泛应用。鉴于此,本研究将BTESE有机硅溶胶涂覆在经过界面聚合修饰过的聚醚醚酮(PEEK)支撑体上,探索了在聚合物支撑体上制备有机硅膜的可行性。采用场发射扫描电镜(FE-SEM)、原子力显微镜(AFM)和水接触角(CA)等对BTESE/PEEK复合有机硅膜的结构和性质进行了表征。将制备好的BTESE/PEEK复合有机硅膜用于渗透汽化测试,考察了不同煅烧温度、有机硅溶胶含量、料液含量、操作温度等对膜分离性能的影响。

1 实验

1.1 材料与试剂

BTESE、1,3,5-苯三甲酰氯(TMC)购自阿拉丁试剂有限公司;0.2 μ m的 α -Al₂O₃粉末购自阿拉丁试剂有限公司;1 μ m的 α -Al₂O₃粉末购自杏天纳米科技有限公司;无水哌嗪(PIP)、盐酸、甲苯和碳酸二甲酯购自国药试剂有限公司;甲醇、正己烷购自上海凌峰化学试剂有限公司;聚醚醚酮支撑体购自中国科学院长春应用化学研究所;蒸馏水为实验室自制。所有化学品都是分析级的,无需进一步纯化即可使用。

1.2 分离层溶胶的制备

采用溶胶-凝胶法制备有机硅分离层溶胶。首先,将适量的BTESE前驱体溶于乙醇,混合均匀后,将盐酸/水溶液按前驱体:蒸馏水:盐酸摩尔比为1:60:0.2的比例加入其中并搅拌。通过调节溶剂乙醇的用量将有机硅溶胶的质量分数控制在5%。随后将以上混合溶液在40℃水浴下搅拌(500 r/min)反应2 h得到分离层溶胶,将制备得到的分离层溶胶置于4℃冰箱中低温保存。

1.3 BTESE/PEEK复合有机硅膜的制备方法

首先在PEEK支撑体上通过界面聚合法制备中间层,将PEEK支撑体固定在界面聚合膜组件上。如图1所示,将1% PIP水溶液均匀分布在PEEK表面上,并停留反应3 min,使用滚筒去除表面残留的水溶液。接下来,将TMC有机溶液(TMC溶于正己烷,0.1%)倒在PIP处理过的PEEK表面上,并停留

反应 7 min,随后,在 60℃ 的空气烘箱中经过 10 min 的热处理以固化即可制备得到中间层修饰的 PEEK 支撑体。最后,通过将 BTESE 溶胶刮涂在含有中间层的 PEEK 支撑体上制备 BTESE/PEEK 复合有机硅膜,首先把中间层修饰的 PEEK 支撑体固定,随后将 BTESE 溶胶滴到支撑体的一端,采用刮刀匀速刮涂一层溶胶,待其表面干燥后放入 120℃ 的烘箱中固化 25 min。

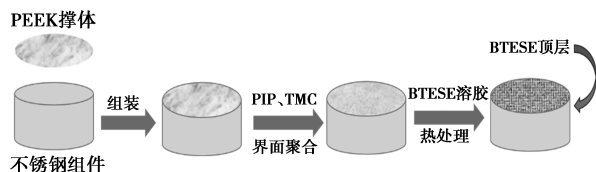


图 1 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的制备过程

1.4 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的表征

在室温下利用接触角测量仪 (DSA25) 测量 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的水接触角,以表征膜的亲水性。采用扫描电子显微镜 (Zeiss Gemini 300) 观察 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的形貌特征。采用原子力显微镜 (Bruker Dimension Icon) 观察 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的表面形貌。

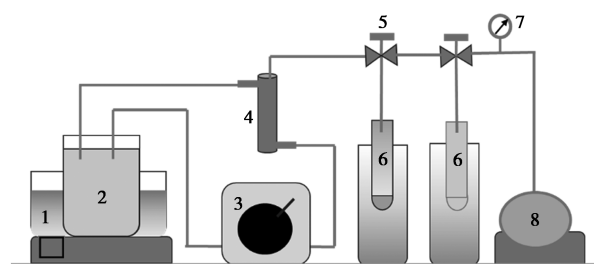
1.5 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的渗透汽化性能测试

渗透汽化实验装置如图 2 所示。将制备好的 BTESE/PEEK 复合有机硅膜用于甲醇/甲苯、甲醇/碳酸二甲酯混合物的渗透汽化分离测试,测试过程为:通过水浴加热控制料液温度,进料溶液的温度保持在 40~60℃,进料溶液中的甲醇质量分数控制在 10%到 40%不等。测试时先通过密封管将膜组件与渗透汽化装置连接起来。进料侧保持在大气压下,渗透侧通过真空泵抽真空,将压力控制在接近 0 kPa。在整个实验过程中,保持有机溶剂混合物在转速 2 000 r/min 下均匀混合,以降低膜表面的浓差极化现象。测试时,渗透侧的蒸汽通过液氮冷凝并收集在冷阱,每 0.5 h 取样一次并称重。通过气相色谱 (科晓-GC1690 气相色谱仪) 测定原料液和渗透液的组成情况。膜的渗透通量 (J) 和选择性 (α) 分别由公式 (1) 和公式 (2) 计算得到。

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

$$\alpha = (y_m/y_n)/(x_m/x_n) \quad (2)$$

在公式 (1)、(2) 中, J 为总渗透通量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; W 为渗透液重量, kg ; A 为有效膜面积, m^2 ; t 为渗透时间, h ; y_m 和 y_n 为渗透液中组分 m 和 n 的质量分数, %; x_m 和 x_n 为原料液中组分 m 和 n 的质量分数, %。



1—恒温水浴锅;2—料液罐;3—蠕动泵;4—膜组件;5 调节阀;
6—冷阱;7—真空表;8—真空泵

图 2 渗透汽化实验装置图

2 结果与讨论

2.1 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的表征分析

2.1.1 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的水接触角表征分析

通过静态水接触角测试评价 BTESE/PEEK 膜的表面亲水性。在每张膜上取 3 个不同位置进行水接触角测试并取其平均值。如图 3 所示,随着 BTESE 质量分数从 1% 逐渐增加到 7%,水接触角呈现先上升后下降的趋势,在 BTESE 含量为 5% 时,水接触角最大,为 78.1°。说明随着 BTESE 含量的增加,BTESE/PEEK 复合有机硅膜变得先疏水后更加亲水,在 BTESE 含量为 7% 时,BTESE/PEEK 复合有机硅膜的亲水性最强。

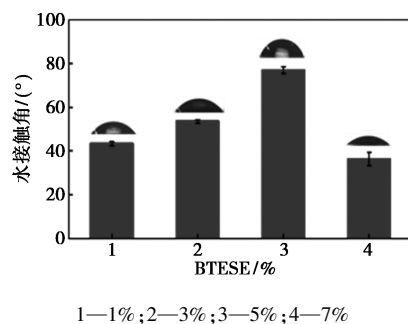
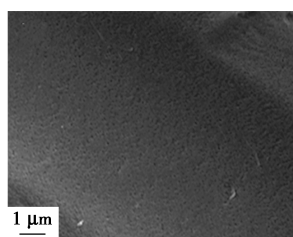


图 3 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的水接触角

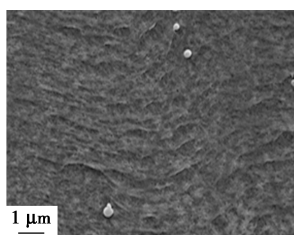
2.1.2 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的 FE-SEM 和 AFM 表征分析

图 4(a) 为 PEEK 支撑体表面 SEM 图像,从图中可以明显看出支撑体表面存在明显孔洞,随后,通过 PIP 和 TMC 的界面聚合,在该 PEEK 支撑体上制备了中间层,该中间层表现出带有球状突起的致密表面结构,如图 4(b) 所示。最后,采用刮涂法将 BTESE 有机硅溶胶涂覆到经界面聚合修饰过的 PEEK 支撑体上,然后进行热处理。涂覆 BTESE 层和没有涂覆 BTESE 层 (即经界面聚合修饰过的

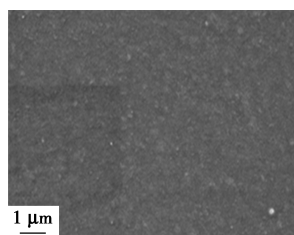
PEEK 支撑体) 的表面 SEM 图像如图 4(b)、(c) 所示。与中间层的粗糙多孔表面相比, 连续均匀且致密的 BTESE 有机硅分离层成功地沉积在经界面聚合修饰过的 PEEK 支撑体上。多孔 PEEK 支撑体上的中间层不仅可以起到保护作用, 还可防止 BTESE 溶胶在刮涂过程中渗透到 PEEK 支撑体中。此外, BTESE 层的沉积还将膜的表面粗糙度从 6.44 nm 降低到 5.69 nm [图 4(d)、(e)], 膜的表面整体结构变得更加光滑。



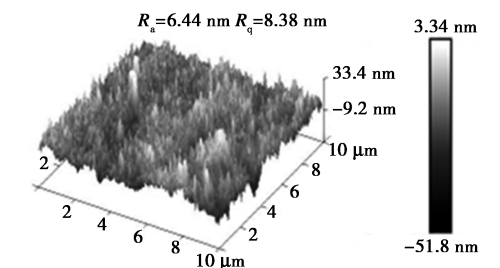
(a) PEEK 支撑体 SEM 表面图像



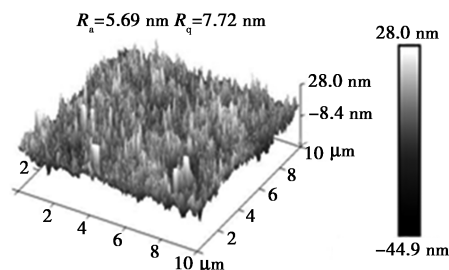
(b) 经界面聚合修饰过的 PEEK 支撑体 SEM 表面图像



(c) BTESE/PEEK 复合有机硅膜 SEM 表面图像



(d) 经界面聚合修饰过的 PEEK 支撑体 AFM 三维图像



(e) BTESE/PEEK 复合有机硅膜 AFM 三维图像

图 4 SEM 和 AFM 图

2.2 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的渗透汽化性能

2.2.1 不同煅烧温度对 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的渗透汽化性能影响

有机硅膜通常需要较高的热处理温度才能形成

致密的网络结构^[26]。然而, 聚合物材料在这种高温下通常会出现孔隙塌陷等现象^[27]。虽然 PEEK 具有相对较高的分解和变形温度 (300℃ 以上), 但其玻璃化转变温度 (T_g) 相对较低 ($T_g = 151℃$)^[28]。为确保 BTESE/PEEK 复合有机硅膜在高温下的热稳定性, 对不同煅烧温度下制备的有机硅膜进行了渗透汽化甲醇/碳酸二甲酯混合物的分离测试, 结果如图 5 所示。随着煅烧温度的升高 (90~120℃), 膜的渗透通量出现明显下降, 此时渗透侧甲醇含量略有升高; 当煅烧温度从 120℃ 升高到 180℃ 时, BTESE/PEEK 复合有机硅膜的甲醇通量几乎保持不变, 但从分离效果上来看, 煅烧温度为 120℃ 时, BTESE/PEEK 复合有机硅膜表现出最好的分离性能, 渗透侧甲醇含量可以达到 83.1%, 而当煅烧温度为 180℃ 时, BTESE/PEEK 复合有机硅膜几乎没有任何分离效果。分离效果的下降表明过渡层或 PEEK 支撑体可能发生变形或损坏, 或可能是由于聚合物网络内的孔径减小所致。综合考虑, 本研究后续实验中所用复合有机硅膜的煅烧温度为 120℃。

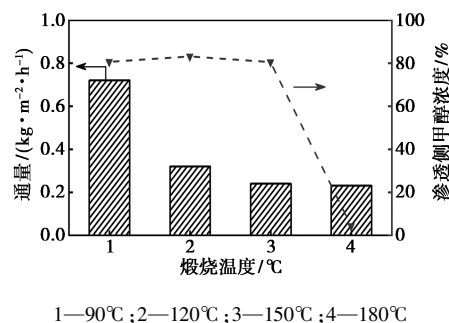
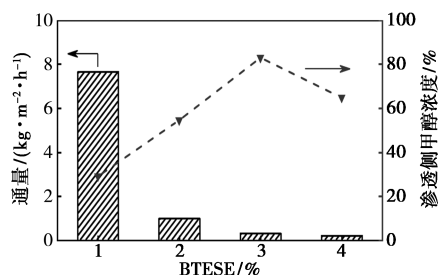


图 5 不同煅烧温度下 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的渗透汽化性能的影响

2.2.2 溶胶含量对 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的渗透汽化性能影响

使用 10%/90% 甲醇/碳酸二甲酯混合溶液评估了不同含量 BTESE 溶胶制备的 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的分离性能, 结果如图 6 所示。较低溶胶含量 (1% 和 3%) 制备的复合有机硅膜, 渗透侧甲醇含量仅有 29%, 结合 FE-SEM 表征 (图 7), 发现在膜表面能够观察到空腔或孔洞的存在, 表明 BTESE 层覆盖不完全, 存在表面缺陷。随着溶胶含量的增加, 这些缺陷逐渐减少。5% 有机硅溶胶制备的膜其渗透汽化分离甲醇/碳酸二甲酯效果最好, 说明 BTESE 层能够完全覆盖中间层, 膜表面没有明显缺陷存在, 这也能够通过 FE-SEM 的表征得到证实。此外, 随着溶胶涂覆含量的进一步升高, 膜厚度增加, 经煅烧后容易导致膜表面形成少量缺陷, 因此,

渗透侧甲醇含量呈现下降趋势。



1—1% BTESE; 2—3% BTESE; 3—5% BTESE; 4—7% BTESE

图 6 不同 BTESE 溶胶含量对 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的渗透汽化性能的影响

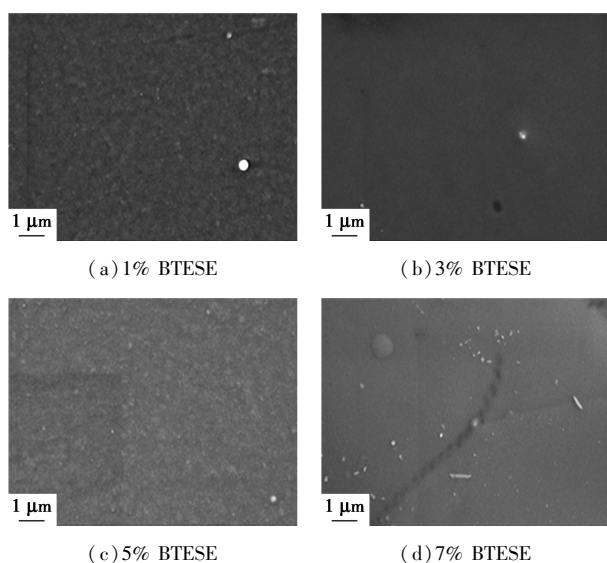
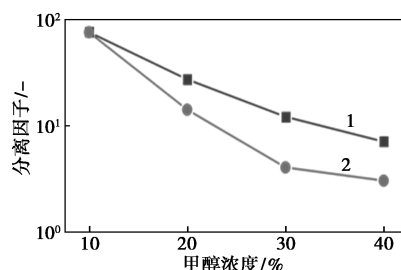


图 7 不同 BTESE 溶胶含量下 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的表面 SEM 图像

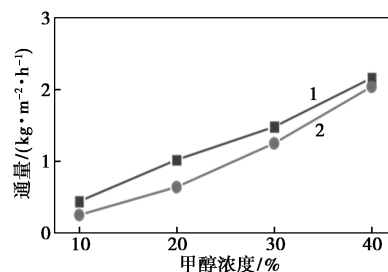
2.2.3 料液含量对 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的渗透汽化性能影响

图 8 展示了料液含量对 BTESE/PEEK 复合有机硅膜渗透汽化分离甲醇/甲苯和甲醇/碳酸二甲酯体系的性能影响。从图 8 中可以看出,随着原料侧甲醇含量的升高,甲醇/甲苯和甲醇/碳酸二甲酯两个体系的渗透通量均呈现增加的趋势,但是分离因子明显下降。以甲醇/碳酸二甲酯体系为例,随着原料侧甲醇含量的增加,更多的甲醇会聚集在复合膜的表面,与碳酸二甲酯分子相比,甲醇分子因为优先被吸附的原因能够更快地通过膜,从而导致复合膜渗透通量的增加。相反,分离因子则随着进料侧甲醇含量的增加而缓慢降低。碳酸二甲酯分子在膜表面的吸附会阻碍甲醇通过微孔的扩散过程,甚至可能降低甲醇渗透的有效孔径。一种合理的机制解释是,碳酸二甲酯的吸附阻塞了传质通道,从而抑制了甲醇的渗透。如前人研究所述,BTESE 有机硅膜的

分离机制主要依赖于分子筛分效应。尺寸较大的碳酸二甲酯分子无法穿透 BTESE 膜的网络结构,在膜表面被选择性截留。碳酸二甲酯在膜外表面的吸附还可能减少甲醇可用的有效孔的数量,导致甲醇渗透率下降。在较低甲醇含量下,膜表面吸附的碳酸二甲酯分子相对较多,有效孔径减小,分子筛分效应增强;而当甲醇含量升高时,碳酸二甲酯吸附量减少,膜的有效孔径相对增大,分子筛分作用减弱。扩大的孔径有利于碳酸二甲酯分子的渗透,这在低甲醇含量条件下原本是受抑制的。然而,对于分子尺寸较小的甲醇而言,即便孔径增大,其传输阻力仍影响不大。最终,甲醇与碳酸二甲酯之间的分离因子随甲醇含量上升而下降。



(a) 料液含量对 BTESE/PEEK 复合有机硅膜分离因子的影响



(b) 料液含量对 BTESE/PEEK 复合有机硅膜渗透通量的影响

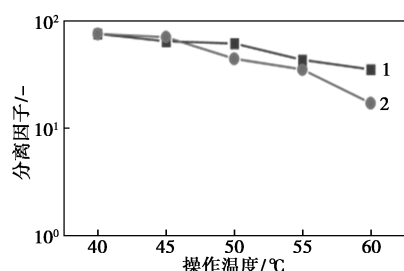
1—甲醇/甲苯体系; 2—甲醇/碳酸二甲酯体系

图 8 料液含量对 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的渗透汽化性能的影响

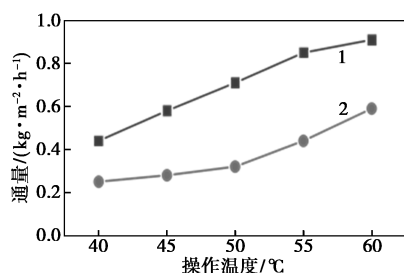
2.2.4 进料温度对 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的渗透汽化性能影响

进料温度对 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的渗透汽化性能影响如图 9 所示。对于两个分离体系而言,在 40℃ 时,膜的渗透通量最低,而分离因子最高。当温度从 40℃ 升高到 60℃ 时,膜的渗透通量上升,而分离因子显著降低。这一变化趋势表明,甲醇、甲苯及碳酸二甲酯分子主要通过活化扩散机制进行渗透。相对于动力学直径较小的甲醇分子 (0.38 nm),甲苯与碳酸二甲酯分子 (动力学直径分别为 0.59 nm 或 0.60 nm) 的渗透行为对温度变化更为敏感,这可能是由于甲苯或碳酸二甲酯分子尺

寸明显大于甲醇,而 BTESE 膜的平均孔径通常小于 0.5 nm,接近其分子尺寸,使得传质过程更易受到温度引起的膜孔结构调整和分子热运动变化的影响。另外,和图 8 中结果类似,BTESE 膜在分离甲醇/碳酸二甲酯体系时的性能比分离甲醇/甲苯体系略低。其原因主要有两点:首先,甲醇(沸点 64.7℃)与碳酸二甲酯(沸点 90℃)的沸点差远小于甲醇(64.7℃)与甲苯(沸点 110.6℃)的沸点差,从而导致分离推动力减弱。此外,碳酸二甲酯分子中的羰基与甲醇分子中的羟基之间可形成强烈的偶极-偶极相互作用,会显著降低该体系的分离效率。



(a) 操作温度对 BTESE/PEEK 复合有机硅膜分离因子的影响



(b) 操作温度对 BTESE/PEEK 复合有机硅膜渗透通量的影响

1—甲醇/甲苯体系;2—甲醇/碳酸二甲酯体系

图 9 进料温度对 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的渗透汽化性能

3 结论

在本研究中,选择了成本低且易于工业化生产的 PEEK 聚合物材料作为有机硅膜制备的支撑体,通过将 BTESE 有机硅溶胶涂覆在经界面聚合修饰过的 PEEK 支撑体上,成功制备了 BTESE/PEEK 复合有机硅膜,完成了 PEEK 支撑体上制备有机硅膜的尝试。采用 CA、FE-SEM 和 AFM 等证明了 BTESE/PEEK 复合有机硅膜的成功合成。将制备好的复合有机硅膜用于渗透汽化有机溶剂混合物分离测试。结果发现,在煅烧温度为 120℃,顶层 BTESE 含量为 5%时,BTESE/PEEK 复合有机硅膜具有最优的分离性能。在操作温度为 50℃,原料侧甲醇含量为 10%时,甲醇/甲苯体系分离因子最高为 61,渗透通量为

0.71 kg/(m²·h),渗透侧甲醇含量可达 87.2%。而在甲醇/碳酸二甲酯体系中,最高分离因子为 44,渗透通量为 0.32 kg/(m²·h),渗透侧甲醇含量可达 83.1%。本研究对在 PEEK 有机支撑体上制备有机硅复合膜进行了初步尝试,将为后续低成本渗透汽化有机溶剂分离膜的开发提供经验指导。

参考文献

- [1] Jue M L, Koh D Y, McCool B A, *et al.* Enabling widespread use of microporous materials for challenging organic solvent separations [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(23): 9863–9876.
- [2] Liu C, Dong G, Tsuru T, *et al.* Organic solvent reverse osmosis membranes for organic liquid mixture separation: A review [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 620: 118882.
- [3] Jankowitsch O, Cavin L, Fischer U, *et al.* Environmental and economic assessment of waste treatment alternatives under uncertainty [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2001, 79(5): 304–314.
- [4] Luis P, Amelio A, Vreysen S, *et al.* Life cycle assessment of alternatives for waste-solvent valorization: Batch and continuous distillation vs incineration [J]. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2013, 18(5): 1048–1061.
- [5] Lively R P, Sholl D S. From water to organics in membrane separations [J]. *Nature Materials*, 2017, 16(3): 276–279.
- [6] Delledonne D, Rivetti F, Romano U. Developments in the production and application of dimethylcarbonate [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 221(1): 241–251.
- [7] Ono Y. Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 155(2): 133–166.
- [8] Sholl D S, Lively R P. Seven chemical separations to change the world [J]. *Nature*, 2016, 532: 435–437.
- [9] Liang B, He X, Hou J, *et al.* Membrane separation in organic liquid: Technologies, achievements, and opportunities [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(45): 1806090.
- [10] 李妍, 吴芹, 陈康成, 等. 聚酰亚胺渗透汽化膜用于有机溶剂脱水的改性研究进展 [J]. *化工进展*, 2024, 43(6): 2915–2927.
- [11] Ong Y K, Shi G M, Le N L, *et al.* Recent membrane development for pervaporation processes [J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 57: 1–31.
- [12] Huang Y, Baker R W, Vane L M. Low-energy distillation-membrane separation process [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(8): 3760–3768.
- [13] Vane L M. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2005, 80(6): 603–629.
- [14] Smitha B, Suhanya D, Sridhar S, *et al.* Separation of organic-organic mixtures by pervaporation—A review [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 241(1): 1–21.

(下转第 202 页)

- 工艺研究[D].郑州:郑州大学,2023.
- [13] Lin W, Zhang Y, Ma Z, *et al.* Synergy between Ni_3Sn_2 alloy and Lewis acidic ReOx enables selectivity control of furfural hydrogenation to cyclopentanone [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 340: 123191.
- [14] 陶用珍, 管映亭. 木质素的化学结构及其应用[J]. *纤维素科学与技术*, 2003, (1): 42-55.
- [15] 邱卫华, 陈洪章. 木质素的结构、功能及高值化利用[J]. *纤维素科学与技术*, 2006, (1): 52-59.
- [16] 张宁, 蒋剑春, 李翔宇, 等. 我国非粮燃料乙醇产业发展现状及前景展望[J]. *生物质化学工程*, 2011, 45(4): 47-50.
- [17] Rathour R K, Behl M, Dhashmana K, *et al.* Non-food crops derived lignocellulose biorefinery for sustainable production of biomaterials, biochemicals and bioenergy: A review on trends and techniques [J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 204: 117220.
- [18] 袁拥军, 吴玉祥, 滕飞, 等. 磷酸氯喹的合成工艺研究[J]. *化工与医药工程*, 2024, 45(5): 22-25.
- [19] Wang L, Zhang S, Zhang L, *et al.* Regulating the d-band center of Cu nanoparticles for efficient photo-driven catalytic CO_2 reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 355: 124167.
- [20] Ke S, Zhao Y, Min X, *et al.* Tailoring the d-band center in Pt-based catalysts for hydrogen evolution via transition metals incorporation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 105: 806-816.
- [21] Maris M, Huck W R, Mallat T, *et al.* Palladium-catalyzed asymmetric hydrogenation of furan carboxylic acids [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 219(1): 52-58.
- [22] Nakagawa Y, Tomishige K. Total hydrogenation of furan derivatives over silica-supported Ni-Pd alloy catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2010, 12(3): 154-156.
- [23] Nguyen-Huy C, Kim J S, Yoon S, *et al.* Supported Pd nanoparticle catalysts with high activities and selectivities in liquid-phase furfural hydrogenation [J]. *Fuel*, 2018, 226: 607-617.
- [24] 张炜, 王金鼎, 张金玉, 等. 镍基催化剂上 2-甲基呋喃气相加氢: 载体的影响 [J]. *分子催化(中英文)*, 2024, 38(4): 331-341.
- [25] 贾晓琼. 2-甲基呋喃的绿色制备及其催化加氢应用研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2024.
- [26] Zhuravlev L T, Potapov V V. Density of silanol groups on the surface of silica precipitated from a hydrothermal solution [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2006, 80(7): 1119-1128.
- [27] Calzaferri G, Gallagher S H, Lustenberger S, *et al.* Multiple equilibria description of type H1 hysteresis in gas sorption isotherms of mesoporous materials [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 296: 127121.
- [28] Alaizeri Z A M, Alhadlaq H A, Aldawood S, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites: Enhanced photocatalytic efficiency and selective anticancer properties [J]. *Catalysts*, 2024, 14(12): 923.
- [29] Chang X, Liu A F, Cai B, *et al.* Catalytic transfer hydrogenation of furfural to 2-methylfuran and 2-methyltetrahydrofuran over bimetallic copper-palladium catalysts [J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(23): 3330-3337. ■
-
- (上接第194页)
- [15] Si Z, Liu C, Xue T, *et al.* Polymeric membranes through self-initiation and self-polymerization for high-performance bioethanol pervaporation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(34): 17699-17709.
- [16] Imad M, Castro-Muñoz R. Ongoing progress on pervaporation membranes for ethanol separation [J]. *Membranes*, 2023, 13(10): 848.
- [17] 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(自然科学版)*, 2010, 32(1): 41-45.
- [18] Zhou L, Li S, Chen L, *et al.* MOFs and COFs based pervaporation membranes for alcohols/water separation: A review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125324.
- [19] Kreiter R, Rietkerk M D A, Castricum H L, *et al.* Evaluation of hybrid silica sols for stable microporous membranes using high-throughput screening [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2011, 57(3): 245-252.
- [20] Castricum H L, Paradis G G, Mittelmeijer-Hazeleger M C, *et al.* Tailoring the separation behavior of hybrid organosilica membranes by adjusting the structure of the organic bridging group [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 21(12): 2319-2329.
- [21] Xu R, Ibrahim S M, Kanezashi M, *et al.* New insights into the microstructure-separation properties of organosilica membranes with ethane, ethylene, and acetylene bridges [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6(12): 9357-9364.
- [22] Van Der Voort P, Esquivel D, De Canck E, *et al.* Periodic mesoporous organosilicas: From simple to complex bridges; A comprehensive overview of functions, morphologies and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(9): 3913-3955.
- [23] Kong C, Du H, Chen L, *et al.* Nanoscale MOF/organosilica membranes on tubular ceramic substrates for highly selective gas separation [J]. *Energy and Environmental Science*, 2017, 10(8): 1812-1819.
- [24] Castricum H L, Sah A, Kreiter R, *et al.* Hydrothermally stable molecular separation membranes from organically linked silica [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(18): 2150-2158.
- [25] Yu X, Meng L, Niimi T, *et al.* Network engineering of a BTESE membrane for improved gas performance via a novel pH-swing method [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 511: 219-227.
- [26] Moriyma N, Nagasawa H, Kanezashi M, *et al.* Bis(triethoxysilyl) ethane (BTESE)-derived silica membranes: Pore formation mechanism and gas permeation properties [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018, 86(1): 63-72.
- [27] Lou Y, Xi J, Jiang S, *et al.* Nanocellulose-based membranes with pH- and temperature-responsive pore size for selective separation [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 263: 130176.
- [28] Nikonovich M, Costa J F S, Fonseca A C, *et al.* Structural, thermal, and mechanical characterisation of PEEK-based composites in cryogenic temperature [J]. *Polymer Testing*, 2023, 125: 108139. ■