# 用于气体分离的小孔分子筛膜研究现状与挑战

肖家乐[1],金 平[2*],范 峥[1*]
(1.西安石油大学化学化工学院,陕西 西安 710065;
2.中石化(大连)石油化工研究院有限公司,辽宁 大连 116045)

**摘要**:系统介绍了小孔沸石分子筛的结构特性以及成膜制备方法、膜改性技术和模板剂脱除策略;分析了小孔沸石膜在$H_2/CO_2$、$CO_2/CH_4$等关键气体分离体系中的分离性能与应用现状,并概述了其从实验室走向工业放大过程中所面临的瓶颈问题以及解决方案。

**关键词**:无机膜;沸石膜;气体分离
**中图分类号**:TQ051.893 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2026)11-0065-06
**DOI**:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.11.012

## Research status and challenges of small-pore zeolite membranes for gas separation

*XIAO Jia-le*[1], *JIN Ping*[2*], *FAN Zheng*[1*]
(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China;
2.SINOPEC Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd., Dalian 116045, China)

**Abstract**: The structural characteristics of small-pore zeolites, as well as their membrane fabrication methods, membrane modification techniques, and template removal strategies, are systematically reviewed. The separation performance and application status of small-pore zeolite membranes in key gas separation systems such as $H_2/CO_2$ and $CO_2/CH_4$ are analyzed, and the bottleneck problems and potential solutions facing their scale-up from the laboratory to industrial applications are summarized.

**Key words**: inorganic membrane; zeolite membrane; gas separation

石油炼制和天然气加工产生大量的氮气($N_2$)、氧气($O_2$)、二氧化碳($CO_2$)、氢气($H_2$)以及轻烃($C_xH_y$,$x\leqslant4$),这些气体是生产化学品的基础能源和原料,对其进行高效分离是石化行业中的关键步骤。目前工业上采用的分离技术主要包括变压吸附、深冷蒸馏和吸收分离等,存在能耗高、占地面积大、设备投入高和工艺流程复杂等问题。而膜分离技术作为一项新兴的高效分离技术,因在经济性和能效方面具有较强竞争力,逐渐在工业气体分离领域展现出优势。与传统气体分离技术相比,膜分离技术属于连续过程,无需吸附剂再生或解吸步骤,工艺流程简洁,能耗较低,且操作简便[1]。早期气体分离膜主要为有机聚合物膜,受限于机械强度不足、稳定性差和分离性能低的问题,难以满足高温、高压或腐蚀性环境下的工业要求[2]。而无机膜由于热稳定性好、耐化学腐蚀性、长寿命以及微观结构可调的优点,逐渐成为高性能气体分离领域的研究热点,其中小孔沸石分子筛膜(孔径≤4.5 Å,孔道窗口为6、8、9元环)凭借精确的分子筛分性能,展现出良好的综合分离性能,尤其在氢气、天然气等高价值气体的分离提纯中具有应用潜力。

## 1 沸石膜概述

### 1.1 小孔分子筛

沸石作为一类由$TO_4$四面体(T=Si、Al、P等)构成的微孔材料,骨架结构丰富多样(国际沸石协会已确认258种骨架类型)。在气体分离领域,小孔沸石的孔径被限定在3.0~4.5 Å之间,其孔道窗

**收稿日期**:2026-01-23;**修回日期**:2026-09-02
**基金项目**:中国石化集团公司项目(325049)
**作者简介**:肖家乐(2003-),男,硕士生;金平(1970-),男,博士,教授,研究方向为高效分离纯化、富氢燃烧、碳捕集技术及炼化废气治理技术,通讯联系人,jingping.fshy@sinopec.com;范峥(1982-),男,博士,教授,研究方向为化工分离过程预测与强化,通讯联系人,fanzheng@xsyu.edu.cn。

口由 6 元环、8 元环或 9 元环构成。目前,主流的小孔分子筛包括 LTA、CHA、DDR 和 AEI 等[1,3]。

LTA 型沸石具有由 8 元环(8-MR)孔口连接的三维笼状结构,拓扑结构如图 1 所示。孔径约为 4.1Å×4.1 Å,可通过离子交换进行精确调控,例如 NaA 型(4.1 Å)和 KA 型(3.1 Å)。由于 LTA 沸石铝含量较高,具有较强的亲水性,限制了膜的含湿气体分离性能。

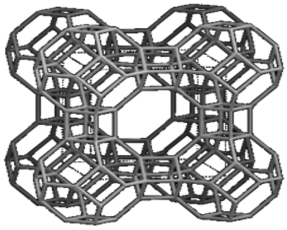


图 1 LTA 沸石拓扑结构示意图

CHA 型沸石以独特的菱沸石结构著称,其三维孔道体系由 8 元环(8-MR)窗口连接的椭球状笼构成,拓扑结构如图 2 所示,孔径约为 3.8 Å×3.8 Å,该孔径恰好介于 $CO_2$(3.3 Å)与 $CH_4$(3.8 Å)的动力学直径之间,使 CHA 膜能够通过精确的分子筛分机制,对 $CO_2/CH_4$ 体系实现高选择性分离,而且 CHA 沸石的硅铝比可在较大范围内调节,其组成可从传统含铝沸石拓展至高硅甚至全硅沸石(如 Si-SSZ-13),实现表面性质从亲水过渡至疏水,从而适应不同湿度环境下的分离需求[1,3]。

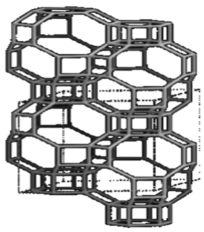


图 2 CHA 沸石拓扑结构示意图

DDR 型沸石分子筛具有独特的二维孔道结构,拓扑结构如图 3 所示,孔道由尺寸约为 3.6 Å×4.4 Å 的 8 元环窗口相互连通构成,形成了高度择形的气体扩散路径。该沸石的典型代表为全硅 DD3R 分子筛,骨架中不含铝原子,表现出优异的疏水性和水热稳定性,即使在潮湿环境中也能维持结构完整与分离性能。

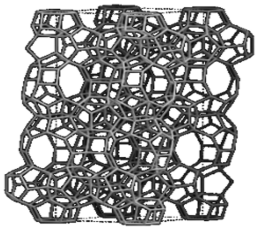


图 3 DDR 沸石拓扑结构示意图

AEI 型沸石是近年来备受关注的小孔分子筛,骨架由 8 元环(8-MR)窗口构成三维交叉孔道体系,拓扑结构如图 4 所示,孔径约为 3.8 Å×3.8 Å,尽管 AEI 与 CHA 沸石在孔径尺寸上相近,但由于孔道拓扑结构存在差异,二者的气体吸附与扩散行为具有显著区别,AEI 沸石不仅具备优良的热稳定性和水热稳定性,孔径也非常适合用于 $CO_2/CH_4$、$N_2/CH_4$ 等混合气体的筛分分离。

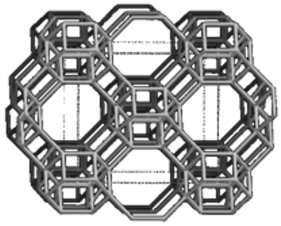


图 4 AEI 沸石拓扑结构示意图

表 1 分析表明 CHA 和 DDR 是目前气体分离应用研究的双核心,前者平衡了性能与可制备性,后者则在苛刻环境下展现出独特优势,而 LTA 和 AEI 则分别代表了传统材料的转型方向和新材料的探索方向。

**表 1 4 种小孔沸石的比较**

| 分子筛类型 | 硅铝比/特性 | 优点 | 缺点 |
|---|---|---|---|
| LTA | 低硅,亲水性强 | 成熟度高(已工业化用于脱水) | 气体分离受水汽严重影响,需疏水改性或绝对干燥环境 |
| CHA | 硅铝比可调(亲水-疏水) | 实验室研究非常成熟,在 $CO_2/CH_4$ 分离中前景最佳 | 可控合成及规模化难度大 |
| DDR | 高硅/全硅,强疏水 | 分离性能优异,尤其适于潮湿环境 | 合成周期长、成本高,二维孔道可能导致渗透率较低 |
| AEI | 硅铝比可调,热稳定性好 | 新兴潜力材料,与 CHA 孔径相近但孔道拓扑不同,可能提供新的扩散路径。 | 研究尚处实验室早期 |

### 1.2 小孔分子筛膜

目前高性能的 SSZ-13、DDR 等小孔沸石膜已能稳定地在各种多孔载体(如中空纤维状的 α-氧化铝、二氧化钛)上制备,通过控制膜厚度达到亚微米

级别,展现出接近理论水平的气体分离性能[3]。例如,大面积管式 SSZ-13 膜(180 $cm^2$)在 $H_2/CH_4$ 分离中表现出高选择性和渗透性[4],DD3R 膜在 4.1 MPa 进料压力下 $CO_2/CH_4$ 选择性能保持在 170 左右[5],但将其成功商业化应用仍面临制备重现性、长期稳定性及成本控制等核心挑战。下面将详细阐述在膜制备、改性及模板剂脱除 3 个方面的研究进展以应对这些挑战。

1.2.1　小孔分子筛膜制备方法

目前,制备沸石膜的主流方法是水热合成法,包括原位合成和二次生长(图 5 和图 6[6])。




图 5　原位合成法

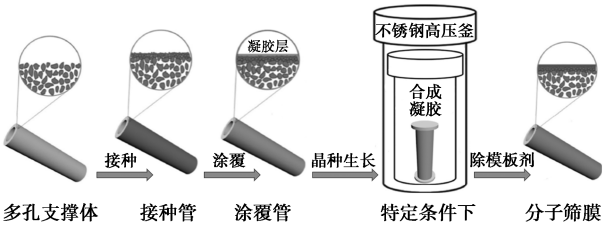



图 6　二次生长法

(1)原位合成法

原位合成是指直接在支撑体上进行沸石膜合成,该过程将支撑体浸入含硅源、铝源、模板剂与矿化剂的反应液并密封于高压釜内,通过水热合成在支撑体表面形成连续的沸石膜层[7]。在原位合成过程中,沸石成核与晶体生长阶段的相互重叠导致合成过程难以精确控制,这使得膜制备的重现性较低,且所得膜的气体渗透通量通常不高。

(2)二次生长法

二次生长是指在预先添加晶种的支撑体上进行沸石膜合成,即在浸入反应液之前,需要在支撑体表面负载晶种,之后的步骤与原位合成法相同。二次生长法将晶体的成核与膜的生长分离为 2 个独立的步骤,不仅显著提高了制备过程的重现性,还为膜的精细调控提供了可能[1,7]。

(3)其他合成方法

近年来,传统水热合成法在制备沸石膜时,通常依赖昂贵的有机结构导向剂,该方法不仅效率较低,而且其废物排放对环境造成破坏。为了克服传统水热合成方法的局限,绿色、可持续的沸石膜合成路线的探索成为当前该领域研究热点,研究人员陆续开发了具有高效、环保特点且能够得到高质量沸石膜的新型制备策略,例如微波辅助合成、离子交换合成、无模板剂合成[6]。Wang 等[8]采用微波辅助水热法制备了全硅 DDR 膜,与常规加热相比,膜的合成时间从 2~6 d 缩短到了 1 h。微波辅助方法不仅使用更短的合成时间,而且可以改善膜层的均匀性并增强结晶过程中原材料的溶解和重组。鉴于凝胶的过度使用会增加生产成本并产生化学废物,因此减少其消耗量是研究更具成本效益、环境友好膜制造方法的关键策略,Wang 等[9]采用低凝胶合成法制备 Si-CHA 沸石膜,仅仅使用 5 g 合成凝胶合成了亚微米厚的 Si-CHA 沸石膜,与传统的含氟凝胶填充法(需要约 120 g 凝胶完全覆盖载体)相比,该方法显著节省了凝胶用量,提高了膜合成的效率和可持续性。目前新兴的合成方法在提升合成效率、降低环境负荷方面展现出显著优势,但制备的复杂性、工艺条件的敏感性等方面仍面临挑战,有待进一步研究与优化。

1.2.2　小孔分子筛膜修饰策略

沸石膜修饰方法主要包括化学气相/液相沉积(CVD/CLD)、离子交换和表面功能化等技术,核心目的是通过降低晶间缺陷、精细调控孔道尺寸和表面性质提升膜的完整性与分离选择性,从而满足实际应用中对高性能分离膜的需求。

化学气相/液相沉积技术利用含硅(TEOS、$SiCl_4$)或含碳的前驱体在气相或液相中扩散至膜孔口或缺陷处,发生水解或热解反应,沉积 $SiO_2$ 或碳,从而实现缺陷修复。例如 Yang 等[10]采用液相化学沉积法对高温脱除 1-金刚烷胺后的 DDR 沸石膜进行缺陷修复,经过改性后膜的气体分离机理从克努森(Knudsen)扩散转变为晶体孔道主导的分子筛分,$CO_2/CH_4$ 分离选择性由 5 提升至 92。离子交换技术则是将沸石骨架中用于平衡电荷的阳离子替换为其他离子,以此调节孔径大小。例如 Gai 等[11]采用离子交换策略,用 Na-SSZ-13 沸石膜制备了孔径减小的 Co-SSZ-13 膜,具有更好的 $CO_2/N_2$ 分离性能,$CO_2/N_2$ 的分离因子(27.7)比未改性 Na-SSZ-13 膜提高了 154%。表面功能化技术通过改变沸石膜表面化学性质,优化其与不同气体分子的相互作用。例如 Venna 等[12]将氨基成功引入 SAPO-34 骨架中,膜的 $CO_2/CH_4$ 选择性提升至 245,与未功能化

的膜相比,分离指数提高了 40%。这些方法分别从修复缺陷、精细调孔和优化表面相互作用 3 个层面提升了沸石膜的分离性能,共同推动小孔分子筛膜迈向实际应用。

1.2.3 小孔分子筛膜的模板剂煅烧方法

在小孔分子筛膜的合成过程中,模板剂是引导沸石晶体定向生长、形成特定孔道结构的有机分子,合成后必须将其从孔道中去除以开放孔道、实现分离功能。常规方法是在温度 673 K 以上的空气中进行煅烧,但是往往面临开裂的问题,以 DDR 分子筛膜为例,其模板剂(1-金刚烷胺)需要在温度≥973 K 下才能有效除去,但该温度条件下易引发膜层晶间缺陷。因此 Wang 等[8]以臭氧为氧化剂在低温下去除模板剂,成功降低了热应力,得到的全硅 DDR 膜对 $CO_2/CH_4$ 具有优良分离性能。此外,还可以通过优化的快速热处理方法去除模板剂,该技术利用短暂的高温热循环,在有效去除模板剂的同时还能更好地保留膜结构,从而带来了气体渗透率与选择性的同步提升[13]。在研究臭氧温和煅烧与快速热处理方法的规模化应用的同时,研究人员也开发了紫外线照射法等新方法。该方法通常在室温至中温条件下进行,为膜材料的模板剂脱除提供了更温和的选择。Du 等[5]采用紫外线检测模板策略制备用于 $CO_2$ 分离的高质量 DD3R 膜,实现了该方法的放大应用,成功制备了大面积中空纤维 DD3R 膜,在 1.1 MPa 下 $CO_2/CH_4$ 选择性达到 454,当进料压力达到 4.1 MPa 时,$CO_2/CH_4$ 选择性仍保持在 170。各种技术的开发研究展现其正从“高温破坏型”向“低温可控型”转变。

## 2 小孔沸石膜气体分离应用

### 2.1 $H_2$ 回收

随着温室气体排放持续增加以及全球气候变暖问题日益严峻,开发可持续、可再生的清洁能源已成为满足未来全球能源需求的研究重点。氢气作为未来化石燃料的潜在替代品无疑将发挥至关重要的作用。目前主流技术包括蒸气甲烷重整、生物质和煤气化以及水电解等,但无论采用何种制氢工艺,所得产物通常为富含 $CO_2$、$CH_4$ 的混合气体,需经过进一步纯化才能得到符合使用要求的氢气。在此背景下,膜分离技术因在能源效率和操作简便性方面的综合优势,被视为未来氢气分离与提纯的重要发展方向[14-15]。

Mei 等[16]对 SAPO-34 膜的合成方法进行了改进,成功将 $H_2/CH_4$ 选择性(0.2 MPa)提升至 42.2,即使在 2.8 MPa 的较高压力下,该膜仍保持了较高的选择性;Dong 等[17]成功将 SSZ-13 膜晶体孔口缩小至接近 $H_2$ 的动力学直径,显著提升了膜的 $H_2$ 选择性,$H_2/N_2$ 和 $H_2/CH_4$ 理想选择性分别达到 35.6 和 427;Li 等[4]制备了大面积管状 SSZ-13 膜(180 $cm^2$),在压力降为 0.2 MPa 时,该膜的 $H_2/CH_4$ 选择性达到 67.2。尽管实验室中已成功制备出对 $H_2$ 具有优异分离性能的沸石膜,如表 2 所示,但在实际工业应用中常需耐受高温、高压及水蒸气等苛刻环境。为满足工业化要求,必须显著提升沸石膜在恶劣工况下的长期稳定性与机械强度,目前,部分沸石膜在操作压力升高或存在杂质时,会出现分离性能衰减。例如 Mei 等[16]改进的 SAPO-34 膜在 $H_2/CH_4$ 混合气体分离过程中,随着操作压力及原料中 $CH_4$ 含量的增加,$H_2/CH_4$ 选择性呈现下降趋势。因此,Li 等[4]在此方面开展了针对性研究,测试了大面积 SSZ-13 膜(180 $cm^2$)在模拟炼厂气中的分离性能。结果表明,在 0.4 MPa 操作压力下,该膜 $H_2/CH_4$ 选择性达到 27.8 的同时还保持了较高渗透通量,这证明其在实际复杂气体环境中仍能有效筛分氢气。随着研究的不断深入,小孔沸石膜在氢气分离领域的研究已从追求二元气体的理想选择性向模拟真实工业环境的转变。

**表 2 目前用于 $H_2$ 分离提纯的小孔沸石膜性能**

| 膜类型 | 分离体系 | 分离条件 | $H_2$ 渗透性/($10^{-9}$ mol·$m^{-2}$·$s^{-1}$·$Pa^{-1}$) | $H_2$/气体选择性 |
|---|---|---|---|---|
| SAPO-4[16] | $H_2/CH_4$ | 0.2 MPa, 298 K | 1450 | 42.2 |
| SSZ-13(180 $m^2$)[4] | $H_2/CH_4$ | 0.2 MPa | 138 | 67.2 |
| SSZ-13(180 $m^2$)[4] | $H_2/CH_4$ | 0.4 MPa, 2.0 SLPM | 42 | 27.8 |
| STT[19] | $H_2/CH_4$ | 0.1 MPa | 61 | 115 |
| STT[20] | $H_2/CH_4$ | 0.2 MPa | 21±6 | 59.1±16.1 |
| Si-CHA[21] | $H_2/CH_4$ | 0.1 MPa, 298 K | 1440 | 85 |

### 2.2 天然气及沼气提质

自工业革命以来,全球人口增长、化石燃料大量消耗以及快速工业化进程引发的温室效应、冰川融化等环境问题已引起国际社会广泛关注。为应对这一挑战,开发利用更加环保、安全的能源十分必要,沼气作为一种可再生能源,展现出良好的应用前景。

沼气由生物质分解产生,主要成分包括甲烷(35%~75%)、二氧化碳(30%~40%)、氮气(约 1%)以及微量硫化氢,但由于原始沼气中的甲烷浓度较低,无法直接使用,因此需通过提质处理提高能源品质。高效分离 $CO_2$ 是进行天然气及沼气提质的关键环节,通过对膜气体分离技术的探究,显示出良好的应用潜力[15,22-23]。

经过多年研究,小孔沸石膜的 $CO_2$ 分离性能有了显著的提升,表 3 总结了当前用于 $CO_2$ 分离的小孔沸石膜性能。Wu 等[24]以甲基溴化铵为结构导向剂,制备出高质量的 ZSM-58 分子筛膜,在 233 K 下,$CO_2/H_2$ 分离选择性达到 81.6,这一结果表明,ZSM-58 膜在合成气中 $CO_2$ 脱除领域具有重要的应用前景。然而,要将其成功应用于实际工业环境,仍需综合考虑环境因素的影响,例如在沼气提质过程中分离 $CO_2$ 时,原料气中的水分易吸附于沸石膜表面,导致 $CO_2$ 分离性能下降。为解决该问题,现有策略主要包括 2 种:一是采用间歇操作,在分离段之间通入干燥的热惰性气体对膜进行再生;二是直接选用高疏水性的高硅或全硅沸石膜[23],如 DD3R、高硅 SSZ-13 及全硅 ZSM-58 等。从工艺连续性与运行稳定性角度考虑,采用高疏水沸石膜是更为理想的技术路径。针对沸石膜实际应用所面临的挑战,多个研究小组已通过模拟与实验相结合的方式展开深入研究,针对湿原料气的挑战,Zhou 等[25]绿色合成了具有优良性能的 Si-CHA 膜并在模拟含湿沼气中进行了长达数百小时的稳定性测试。在对膜进行模拟测试的同时,部分高性能小孔沸石膜已逐步从实验室走向工业验证阶段。例如,南京工业大学与中国石化等企业合作,成功开发出高性能管式 SSZ-13 沸石膜组件,并进行了大规模的现场试验,图 7 为用于现场的膜分离系统,该膜在真实沼气原料气(含 30%~40% $CO_2$)及模拟天然气工况下,表现出优异的运行稳定性,在 0.2~2.0 MPa 的操作压力

**表 3　目前用于 $CO_2$ 捕集的小孔沸石膜性能**

| 膜类型 | 分离体系 | 分离条件 | $CO_2$ 渗透性/($10^{-9}$mol·m$^{-2}$·s$^{-1}$·Pa$^{-1}$) | $CO_2$/气体选择性 |
|---|---|---|---|---|
| DD3R[5] | $CO_2/CH_4$ | 1.1 MPa | 23 | 454 |
| DDR[18] | $CO_2/CH_4$ | 0.1 MPa,273 K | 2650 | 440 |
| ZSM-58[23] | $CO_2/H_2$ | 233 K | 108 | 81.6 |
| Si-CHA[25] | $CO_2/CH_4$ | 298 K,0.2 MPa | 1200 | 480 |
| Co-SSZ-13[11] | $CO_2/N_2$ | 298 K,0.3 MPa | 66 | 27.7 |
| SSZ-13[27] | $CO_2/CH_4$ | 303 K,0.2 MPa | 520±50 | 143±7 |
| SAPO-34[28] | $CO_2/CH_4$ | 0.2 MPa | 1960 | 52 |

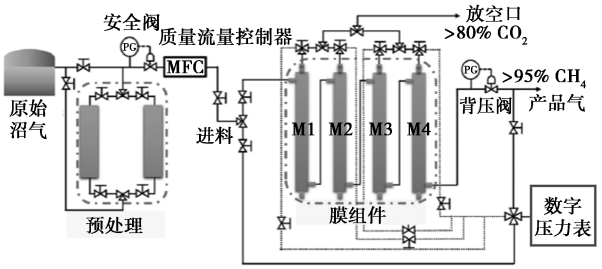



图 7　膜分离系统示意图

下,对 $CO_2/CH_4$ 的分离选择性可长期保持在 100 以上,$CO_2$ 渗透率维持在 $10^{-7}$~$10^{-6}$ mol/(m$^2$·s·Pa)[26]。部分性能指标甚至优于实验室小面积膜,展现出良好的技术经济性。

### 2.3　稀有气体分离

小孔沸石分子筛膜在气体分离的应用已拓展至 $H_2$ 分离提纯和沼气提质之外,优秀的筛分能力在许多领域展现出先进性。例如稀有气体富集,Yang 等[29]采用黏度受限干凝胶转化法(VCDGC)成功制备了高性能 CHA 沸石膜,在干燥或潮湿条件下,该膜对 $CO_2/N_2$/Xe 等多组分混合气体展现出优异的分离性能,表明该膜在医用麻醉气体中氙气回收以及核工业废气中氪/氙分离等特种气体分离领域具有明确的应用前景。与沼气提质不同,在稀有气体应用方面已有成功案例,DDR 型沸石膜(尤其是全硅 DD3R 膜)已成功实现特定场景下的工业应用,荷兰代尔夫特理工大学开发的 DD3R 沸石膜系统,被用于从医院麻醉废气中高效回收氙气,如图 8 所示。工业运行数据显示,该系统对 Xe 的回收率超过 97%,产品气纯度可达 90%以上。相较于一次使用新鲜氙气,该膜法回收技术的操作成本显著降低,约为 1.5 美元/m$^3$,降幅达数个数量级,有效解决了医用氙气资源短缺和成本高昂的行业难题[30],这是小孔沸石膜在高端、高附加值气体分离领域成功商业化的典范;随着制备技术的不断优化和成本的持续下降,小孔沸石膜有望在更广泛的工业气体分离场景中发挥关键作用。

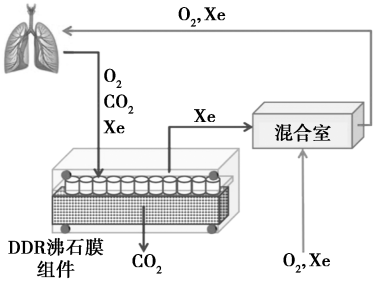



图 8　用 DD3R 分子筛膜从闭路麻醉系统中回收 Xe 示意图

## 3 结语

小孔分子筛膜作为备受关注的高性能分离材料,其发展对气体分离技术的进步具有重要研究意义与应用潜力。通过对相关研究进展的梳理与分析,得到以下结论。

(1)以 SSZ-13(CHA 型)和 DDR 型为代表的小孔沸石膜已成为当前气体分离研究与工业应用的重点,尤其在 $CO_2/CH_4$、$H_2/CH_4$ 等气体分离体系中展现出显著优势。

(2)在膜制备工艺方面,仍面临若干挑战,主要包括大面积膜制备的重现性控制、晶间缺陷的精确调控,以及绿色高效模板去除工艺的开发,这些问题的解决是实现产业化应用的重要基础。

(3)目前,小孔沸石膜已在沼气提质等典型场景中完成初步示范,验证了技术可行性。后续研究将评估膜在高压、含杂质及潮湿等真实复杂工况下的长期运行稳定性,以推动该技术实现从示范阶段向大规模商业化应用的过渡。

## 参考文献


[1] Han X H, Xu W Y, Meng F F, *et al*. Recent advances in zeolite membranes for gas separation and pervaporation in petrochemicals[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, 13(15): 10358-10387.

[2] Silva A, Britto D F A C, Ribeiro C D L, *et al*. Review of zeolite membranes for natural gas processing and treatment: State of the art and future perspectives[J]. Gas Science and Engineering, 2023, 117: 205056.

[3] Cao Z S, Anjikar N D, Yang S W. Small-pore zeolite membranes: A review of gas separation applications and membrane preparation[J]. Separations, 2022, 9(2): 220.

[4] Li Y L, Yan Y H, Han X H, *et al*. Upscaling SSZ-13 membranes for efficient separation of $H_2/CH_4$ mixtures[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 372: 133486.

[5] Du P, Ren Y P, Zhang J, *et al*. Non-thermal ultraviolet detemplation of DD3R zeolite membranes for high-selective $CO_2$ separation[J]. Journal of Membrane Science, 2025, 732: 124272.

[6] Li L Q, Li J J, Li L S. Recent progress in the green synthesis of zeolite membranes[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2025, 397: 113761.

[7] Algieri C, Drioli E. Zeolite membranes: Synthesis and applications[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 278: 119295.

[8] Wang M Q, Bai L, Li M, *et al*. Ultrafast synthesis of thin all-silica DDR zeolite membranes by microwave heating[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 572: 567-579.

[9] Wang N N, Yan S W, Wang W H, *et al*. Sustainable gel-less synthesis of sub-1-m-thick all-silica CHA zeolite membranes for efficient $CO_2$ capture[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(22): 9964-9975.

[10] Yang S W, Cao Z S, Arvanitis A, *et al*. DDR-type zeolite membrane synthesis, modification and gas permeation studies[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 505: 194-204.

[11] Gai D X, Guan Y X, Ma D, *et al*. Co-exchanged SSZ-13 zeolite membrane for boosting $CO_2/N_2$ separation[J]. Journal of Membrane Science, 2025, 722: 123874.

[12] Venna S R, Carreon M A. Amino-functionalized SAPO-34 membranes for $CO_2/CH_4$ and $CO_2/N_2$ separation[J]. Langmuir, 2011, 27(6): 2888-2894.

[13] Chang N, Tang H B, Bai L, *et al*. Optimized rapid thermal processing for the template removal of SAPO-34 zeolite membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 552: 13-21.

[14] Prasetya N, Wenten I G, Ladewig B P. Advances in membranes from microporous materials for hydrogen separation from light gases[J]. Energy & Environmental Materials, 2025, 8(2): e12843.

[15] Bhalani D V, Lim B. Hydrogen separation membranes: A material perspective[J]. Molecules, 2024, 29(19): 4676.

[16] Mei W L, Du Y, Wu T Y, *et al*. High-flux CHA zeolite membranes for $H_2$ separations[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 565: 358-369.

[17] Dong Q B, Jiang J, Li S G, *et al*. Molecular layer deposition (MLD) modified SSZ-13 membrane for greatly enhanced $H_2$ separation[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 622: 119040.

[18] Zhou M, Yu L, Hedlund J. Ultrathin DDR films with exceptionally high $CO_2$ flux and uniformly adjustable orientations[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(18): 2112427.

[19] Zhou T, Zhu M Y, Dai Y, *et al*. Static state synthesis of STT zeolite membranes for high-pressure $H_2/CH_4$ separation[J]. Journal of Membrane Science, 2024, 700: 122699.

[20] Zhou T, Shi Me Y, Chen L J, *et al*. Fluorine-free synthesis of all-silica STT zeolite membranes for $H_2/CH_4$ separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 133567.

[21] Wu T Y, Shu C J, Liu S, *et al*. Separation performance of Si-CHA zeolite membrane for a binary $H_2/CH_4$ mixture and ternary and quaternary mixtures containing impurities[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(9): 11650-11659.

[22] Ma H L, Fu H X, Tong Y, *et al*. Advances in $CO_2$ capture and separation materials: Emerging trends, challenges, and prospects for sustainable applications[J]. Carbon Capture Science & Technology, 2025, 15: 100441.

[23] Roozitalab A, Hamidavi F, Kargari A. A review of membrane material for biogas and natural gas upgrading[J]. Gas Science and Engineering, 2023, 114: 204969.

[24] Wu K, Song Z F, Chen H H, *et al*. Synthesis of all-silica ZSM-58 zeolite membranes on hollow fibers for $CO_2/H_2$ separation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 78: 524-533.

[25] Zhou J J, Gao F, Sun K, *et al*. Green synthesis of highly $CO_2$-selective CHA zeolite membranes in all-silica and fluoride-free solution for $CO_2/CH_4$ separations[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(9): 11307-11314.

[26] Zhang Z G, Liu H B, Yu S L, *et al*. Pilot-scale fabrication, separation performance and field test of tubular SSZ-13 membranes for efficient $CO_2$ separation[J]. Chemical Engineering Science, 2024, 284: 119452.

[27] Peng X Y, Chen L J, You L K, *et al*. Improved synthesis of hollow fiber SSZ-13 zeolite membranes for high-pressure $CO_2/CH_4$ separation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(31): e202405969.

[28] Hernandez-palomares A, Reyes-vidal Y, Garcia-estrada R, *et al*. Preparation of silicoaluminophosphate-34 zeolite on different macroporous supports for permeability and selectivity of $CO_2/CH_4$[J]. Materials Letters, 2024, 373: 137117.

[29] Yang S W, Min B, Fu Q, *et al*. High-performance zeolitic hollow-fiber membranes by a viscosity-confined dry gel conversion process for gas separation[J]. Angewandte Chemie, 2022, 134(29): e202204265.

[30] Wang X R, Zhang Y T, Wang X Y, *et al*. Xenon recovery by DD3R zeolite membranes: Application in anaesthetics[J]. Angewandte Chemie, 2019, 131(43): 15664-15671.■