doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2026.01.012

引用格式：李室庆，阮祥辉，王卓，鲁仰辉，张浩，张俊伟，庄姝娴，吕梦岚. 分子筛疏水改性调控及吸附分离研究进展[J]. 矿冶，2026，35(1)：81-100.

LI Shiqing, RUAN Xianghui, WANG Zhuo, LU Yanghui, ZHANG Hao, ZHANG Junwei, ZHUANG Shuxian, LÜ Menglan. Research progress on hydrophobic modification regulation and Adsorption-separation of zeolites[J]. Mining and Metallurgy, 2026, 35(1): 81-100.

分子筛疏水改性调控及吸附分离研究进展

李室庆[1] 阮祥辉[1] 王 卓[2] 鲁仰辉[3] 张 浩[3]
张俊伟[3] 庄姝娴[3] 吕梦岚[1]

（1. 贵州大学 化学化工学院，贵州省能量转换与存储技术工程研究中心，贵阳 550025；
2. 贵州理工学院 资源与环境工程学院，贵阳 550003；
3. 国家电投集团科学技术研究院有限公司 碳中和研究中心，北京 102200）

摘 要：多孔分子筛凭借可调控的孔道结构与表面活性位点在气体吸附分离中展现显著优势，但在实际工况中易因表面亲水性Si—OH基团优先吸附水分子，引发吸附活性位点失活及孔道堵塞，导致吸附分离性能衰减。针对这一问题，疏水改性调控策略可通过阻断水分子竞争吸附成为提升分子筛水热稳定性的关键策略。本文围绕分子筛的疏水改性方法，阐述不同改性机理，总结不同改性手段的理论依据。同时，基于疏水改性分子筛的研究，探讨其在湿润工况条件下对污染性气体的吸附分离应用研究进展，为相关领域的研究与实践提供参考。

关键词：分子筛；疏水改性；气体吸附；气体分离；污染性气体

中图分类号：X51；TQ424.2 **文献标志码：**A **文章编号：**1005-7854（2026）01-0081-20

Research progress on hydrophobic modification regulation and adsorption-separation of zeolites

LI Shiqing[1] RUAN Xianghui[1] WANG Zhuo[2] LU Yanghui[3] ZHANG Hao[3]
ZHANG Junwei[3] ZHUANG Shuxian[3] LÜ Menglan[1]

(1. Engineering Research Center for Energy Conversion and Storage Technology of Guizhou, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;
2. School of Resources and Environmental Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China;
3. SPIC Central Research Institute, Research Center of Carbon Neutrality, Beijing 102200, China)

Abstract: Porous molecular sieves demonstrate remarkable advantages in adsorptive separation of pollutant gases due to their tunable pore architectures and surface-active sites. However, under high-humidity operating conditions, the inherent hydrophilic Si—OH groups on molecular sieve surfaces exhibit preferential water molecule adsorption. This phenomenon induces deactivation of adsorption-active sites and subsequent pore channel occlusion, ultimately resulting in severe degradation of separation efficiency. To address this bottleneck, hydrophobic modification has emerged as a critical strategy to enhance the hydrothermal stability of molecular sieves by suppressing competitive

收稿日期：2025-04-16

基金项目：国家电投集团科学技术研究院有限公司技术委托项目(126001JX0120231006)；机械互锁式多孔芳香骨架结构对锂离子传输性能研究项目(贵大人基合字(2023)33号(X2024017)；基于酞菁类多孔有机框架的合成及其光伏性能研究项目(贵大基础(2023)18号(X2023335)

第一作者：李室庆，硕士研究生。E-mail：1145251959@qq.com

通信作者：吕梦岚，博士，教授；E-mail：mllv@gzu.edu.cn
王卓，硕士，讲师；E-mail：docymercurial@gmail.com

water molecule adsorption. Furthermore, building upon research progress in hydrophobically modified molecular sieves, we systematically discuss their application advancements in adsorptive separation of pollutant gases under moisture-saturated operating conditions, providing valuable references for both scientific research and practical implementation in related fields.

Key words: molecular sieve; dewatering modification; gas adsorption; gas separation; polluting gases

工业发展造成的废气排放对人类生存环境造成了不可忽视的威胁，研究者们为了消除对环境有害的物质和废气的排放，通过新型材料的研发与应用，实现废气中有害物质的高效分离[1-4]。18世纪工业革命时期，矿物学家Cronstedt观测到天然矿石中含有硅铝酸盐，在煅烧条件下有沸腾现象，由此命名为沸石[5]。人工首次合成的是ZSM-5分子筛，其框架结构是由硅（Si）氧和铝（Al）氧四面体通过氧原子连接组成的三维多孔结构[6-8]。除了由Si和Al原子构成分子筛骨架的基本结构单元外，还可引入其他原子如Na、Ca等，以分布于骨架外或孔道中维持结构稳定[9]。分子筛的Brønsted和Lewis活性酸位点使分子筛具有良好的气体吸附分离性能[10-12]。Brønsted酸位点通常是由H^+作为补偿离子结合在氧原子上形成桥式羟基（Si－OH－Al），通过质子化反应实现气体吸附[13-15]。而Lewis酸位点通常由分子筛骨架中的Al^{3+}或引入的金属阳离子形成，通过电子对受体与极性分子中孤对电子的相互作用，增强对极性分子的吸附选择性[16,17]。孔径是决定分子筛吸附选择性的重要因素，按照孔径大小可将分子筛分为微孔（<2 nm）、中孔（2~50 nm）和大孔（>50 nm）[18-20]。分子筛的多孔特性使其形成了复杂的拓扑构型，根据拓扑结构可分为一维孔道、二维孔道、三维孔道、环状孔道和层状孔道（图1）[21-25]。面对不同污染气体，可有针对性地选择具有特定拓扑结构的分子筛进行吸附分离。

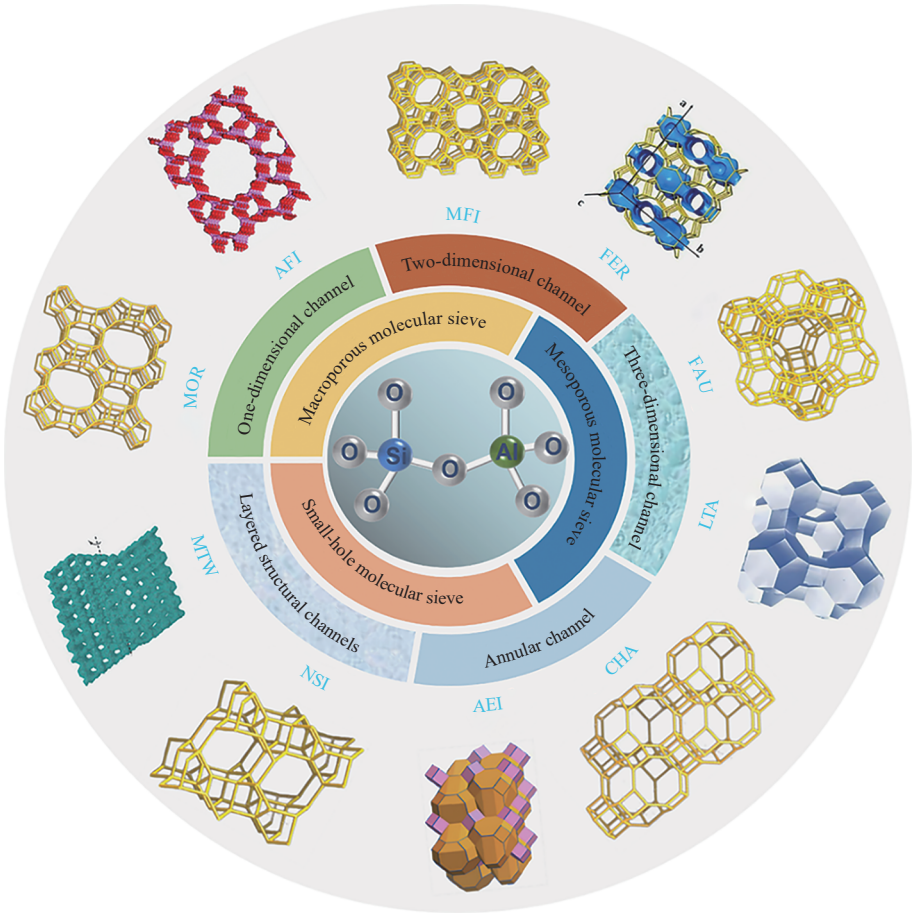


图1　按照孔径和拓扑结构分类的分子筛

Fig. 1　Classification of molecular sieves based on pore size and topological structure

分子筛的多孔特性使其适合用于气体的吸附与分离，但目前工业废气治理的应用场景中普遍存在高湿度工况，水蒸气对分子筛吸附性能及稳定性的影响已成为限制其进一步推广应用的关键瓶颈。在实际工况中水分子混合于其他目标吸附气体中，例如VOCs、CO_2、NO_2等，很难在低成本的条件下进行废气除水[26-28]。分子筛的吸附位点更易被水分子占据，影响目标分子的吸附性能。分子筛骨架中Al^{3+}所形成的Lewis酸是吸附的活性位点，当目标吸附物与水分子在其活性位点形成竞争吸附时，更易吸附传质速度更快的水分子[29,30]。在潮湿环境中Brønsted酸位点上的质子会转移到水分子中，形成氢氧根离子（H_3O^+）[31]。此外，分子筛硅烷醇基团巢穴上的水簇还会影响其他目标吸附分子传递到分子筛内部[32]。水分子的优先吸附不仅会削弱目标分子的捕集效率，还可能破坏分子筛的骨架结构。因此，开发具有优异疏水性的分子筛材料，以有效降低水蒸气的竞争吸附效应，延长其使用寿命并提升吸附性能，已成为推动分子筛在工业领域广泛应用的迫切需求。本文总结了近年来分子筛疏水改性的研究进展，阐述了分子筛疏水改性的原理以及疏水型分子筛在吸附和分离方面的应用，为疏水性分子筛在湿度工况下的应用提供了重要参考价值。

1 分子筛疏水改性调控

1.1 硅烷化改性

硅烷化改性是分子筛常用的疏水改性方法，可提升分子筛在潮湿环境中对目标气体的吸附和分离[33,34]。通过硅烷化试剂与分子筛表面的亲水基团硅羟基（Si－OH键）发生反应（图2），将有机官能团接枝到分子筛表面，减少表面Si－OH亲水基团，从而显著提高分子筛的疏水性、稳定性。常用的改性剂有氯硅烷、烷氧基硅烷和硅胺等[35]，其反应条件较为温和，可通过对枝接基团进行修饰，引入金属络合物等活性位点，实现高效的分离、吸附和催化[36]。WANG等[37]通过两步改性法接枝长烷基链（图2(b)），将1,2-双（三乙氧基甲硅烷基）乙烷改性（BTESE）的天然沸石进行水解，使其表面暴露更多羟基，十二烷基三甲氧基硅烷（DTMS）便可接枝到沸石表面（图2(c)）。经二次硅烷化改性的天然沸石具有142°的水接触角，实现更高的表面疏水及耐水渗透性能，通过调控有机硅烷化试剂的用量可控制分子筛晶体的二次聚集，调节孔内比表面积。HAN等[38]使用了不同链长的烷基三氯硅烷（辛基三氯硅烷、癸基三氯硅烷、十二烷基三氯硅烷和十六烷基三氯硅烷）对ZSM-5分子筛进行硅烷化疏水改性，结果显示通过改变链长和硅烷化试剂的用量可调控分子筛的疏水性能，其中使用十六烷基三氯硅烷改性的ZSM-5分子筛其水接触角为160°，可形成超疏水分子筛。NOVAK等[39]将硅烷化试剂辛基三乙氧基硅烷（OTEOS）接枝到MFI分子筛上，成功制备出具有多级孔隙率和更多活性位点的疏水性分子筛（水接触角为140°），可明显改善其内部气体扩散的运输通道。

具备氨基的有机硅烷化试剂接枝分子筛后，能在疏水的基础上发挥氨基多样的功能性作用。ALONSO-DONCEL等[40]将N-(2-苄基氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷接枝到ZSM-5分子筛，结合氨基和苯基的硅烷化试剂可获得更均匀的窄介孔尺寸分布和高浓度的Brønsted酸位点。制备得到具有45 Å（1 Å=0.1 nm）介孔和Brønsted/Lewis比值为2.08的硅烷化改性分子筛，在低密度聚乙烯（LDPE）催化过程中获得72.5%的转化率。YUAN等[36]将有机硅烷化试剂γ-氨丙基三乙氧基硅烷接枝MCM-41分子筛，可通过氨基的复合作用将催化剂N,N'-双（水杨基）乙二亚胺钴（Cosalen）接枝到MCM-41分子筛上。改性后的分子筛催化氧化环己烷生成环己醇和环己酮，总选择性可达93.6%。HAN等[41]将c-氨基氨丙基三乙氧基硅烷（KH550）接枝到分子筛上，通过氨基将无机分子筛与有机的层状双氢氧化物（LDH）联接，改性后的疏水分子筛可显著降低沥青的黏度和软化点，在71.1 ℃下具有优越的抗老化性能。

1.2 脱铝改性

分子筛中的Al^{3+}形成的酸性位点会使分子筛表面具有较强的亲水性，极易吸附水分子而影响目标分子的吸附性能[42]。脱铝疏水改性主要是通过调节Si/Al值，减少分子筛中的Al含量从而达到疏水的目的[43]。Al^{3+}主导分子筛吸附活性，过量脱铝处理虽能显著提升疏水特性，却会导致吸附容量衰减，因此需要保持脱铝疏水改性和Al^{3+}活性位点之间的动态平衡[44]。在脱铝疏水改性过程中，结构坍塌、结晶度降低以及形成框架外铝（EFAl）堵塞孔道等问题是影响分子筛性能的关键因素。为有效应对这些问题，本节系统梳理了酸处理、高温水热处理和微波辅助螯合三种常用的脱铝方法，重点解析了其改性机理及在提升结构稳定性方面的作用。三种脱铝改性方法的优缺点总结于表1。

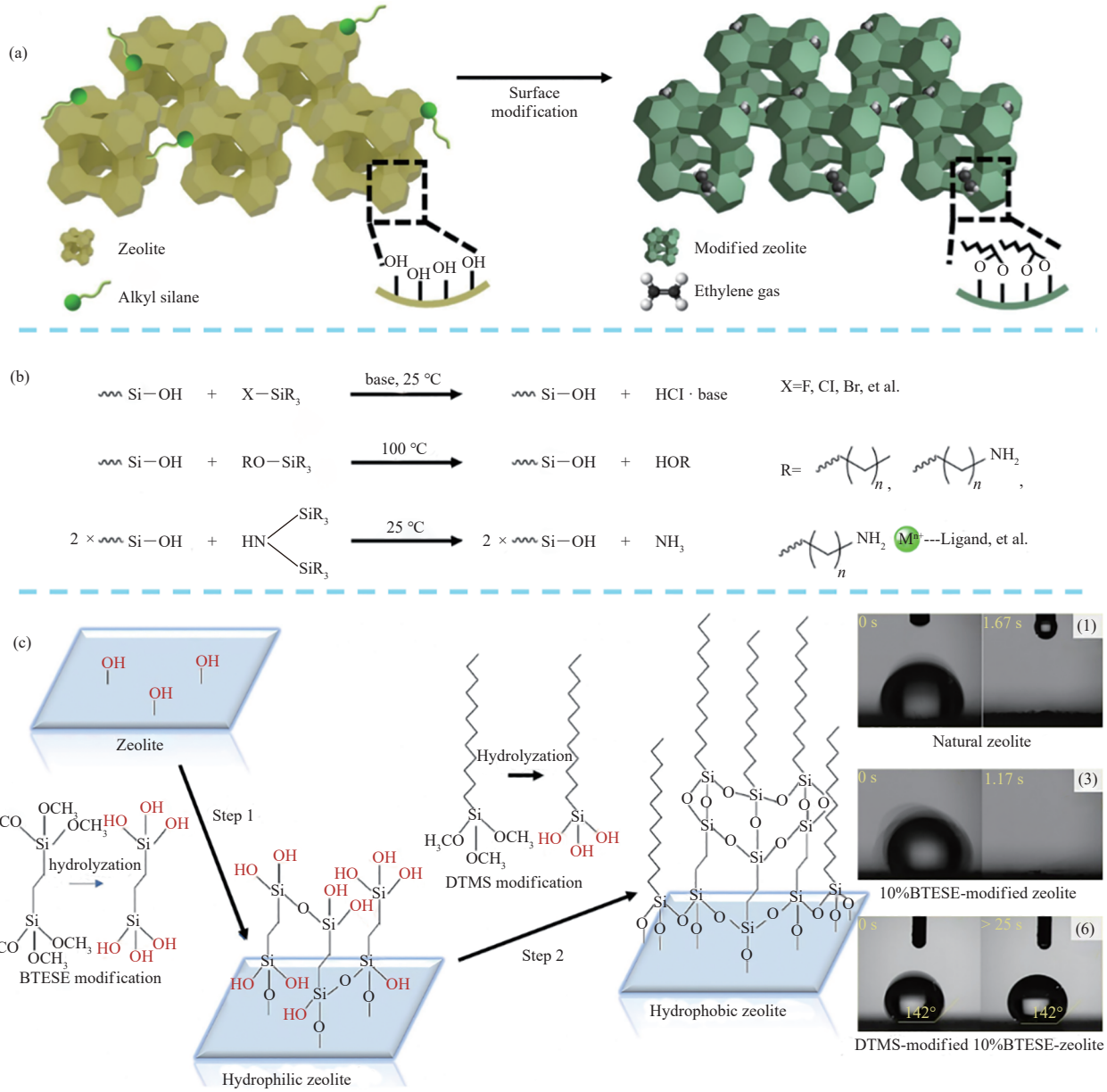


图 2　(a) 沸石表面疏水改性机理示意图[35]; (b) 两步法有机改性过程示意图; (c) 分子筛硅烷改性的常用合成方法及其 25 ℃ 氯硅烷改性前后 ZSM-5 颗粒的水滴接触角变化[37]

Fig. 2　(a) Schematic diagram of the hydrophobic modification mechanism of zeolite Surface[35]; (b) Schematic diagram of the two-step organic modification process; (c) Common synthesis methods for silane modification of molecular sieves and the change in water contact angle of ZSM-5 particles before and after chlorosilane modification at 25 ℃[37]

表 1　脱铝改性方法优缺点比较

Table 1　Comparison of advantages and disadvantages of dealumination modification methods

脱铝改性方法	优点	缺点
酸处理	1)方法简便高效。 2)Si/Al 值提高显著。 3)增强分子筛的疏水性和稳定性。	1)易导致分子筛结晶度下降。 2)在酸性较强或条件不当时易导致骨架结构破坏。
高温水热	1)脱铝过程温和。 2)可利用框架外硅修复骨架缺陷，保持结构完整性。	1)脱铝选择性受限于拓扑结构，难以精准控制。 2)部分 Al 位点稳定性高，不易脱除。
微波辅助螯合	1)脱铝速度快、选择性高，可在短时间内生成分层介孔结构。 2)可保持分子筛的高结晶度和框架稳定性。	1)对设备要求较高，需专用微波反应器。 2)螯合剂选择和浓度需精准调控，否则可能导致脱铝不均匀。

1.2.1 酸处理

分子筛中的Al^{3+}主要是通过酸的方式脱离，H^+浓度的增加会与带负电的$[AlO_4]^-$单元相互作用。氢离子与氧形成的过渡中间体会使Al－O键逐渐被削弱，Al^{3+}难以在分子筛框架中稳定而脱去[45]。目前改法多使用柠檬酸、乙酸和草酸等有机酸进行脱铝改性，在Si/Al值增大的同时保证其拓扑结构的完整性[46-48]，但使用有机酸脱铝也存在分子筛结晶度下降的问题[49]。GIUDICI等[50]使用草酸脱去丝光分子筛中的Al^{3+}，研究发现改性易导致丝光沸石形成晶格缺陷。分子筛所具有的拓扑结构类型以及酸浓度的高低，是影响其脱铝过程中结构稳定性的关键因素。BABIĆ等[51]使用0.1%~10%（质量分数，下同）的不同浓度铬酸（H_2CrO_4）处理具有CHA、MFI和LTL型拓扑结构的分子筛，结果显示具有八元环（8 MR）拓扑构型的CHA和十元环（10 MR）MFI分子筛比十二元环（12 MR）的LTL分子筛在脱铝过程中更耐铬酸腐蚀（图3(a)）。PLIEKHOV等[52]研究发现，通过控制乙二胺四乙酸（EDTA）的浓度，可以使Y型分子筛的脱铝过程变得可控且可预测。在脱铝过程中，随着EDTA的浓度从0.008 mol·L^{-1}增加到0.068 mol·L^{-1}，Y型分子筛的相对结晶度会从90%下降到25%（无定形）。为了解决酸性过强造成对分子筛脱铝过程中结晶度下降和结构坍塌的问题，相关研究显示氟化物中的氟离子（F^-）能够填补硅氧离子（SiO^-）的流失，帮助维持分子筛骨架的完整性（图3(b)）[53-55]。FENG等[56]使用无机酸氟化氢铵（NH_4HF_2）对NaY分子筛脱铝，发现NH_4HF_2溶液能显著改变NaY分子筛的孔道结构和Si/Al值。随着NH_4HF_2的浓度增加，NaY分子筛的介孔数量和大小明显增加。同时，NH_4HF_2以缓慢的速度将H^+和F^-电离，使得脱铝过程更加持续和温和，保证了NaY分子筛脱铝后的良好结晶度。通过使用有机结构导向剂（ODSA）也能稳定分子筛结构的作用，有效防止在脱铝过程中因骨架破坏而导致的结构坍塌[57]。YOSHIOKA等[58]选择氟化铵和氢氧化铵作为ODSA，研究了小孔径的AEI、CHA、ERI和RHO型分子筛在0.5 mol·L^{-1}硫酸处理下的脱铝过程（图3(c)）。硫酸处理的小孔径分子筛，其结构单元的Si－O－Al键断裂，Al^{3+}形成$Al(OH)_3(H_2O)$脱离框架形成EFAl。在ODSA稳固下，硫酸有效将八元环微孔通道打开促进EFAl排出，提升了Si/Al值并保持结构稳定。

1.2.2 高温水热处理

高温水热法也是分子筛脱铝的常用方法，通过高温水热条件可去除框架中的Al^{3+}以调节其酸性和

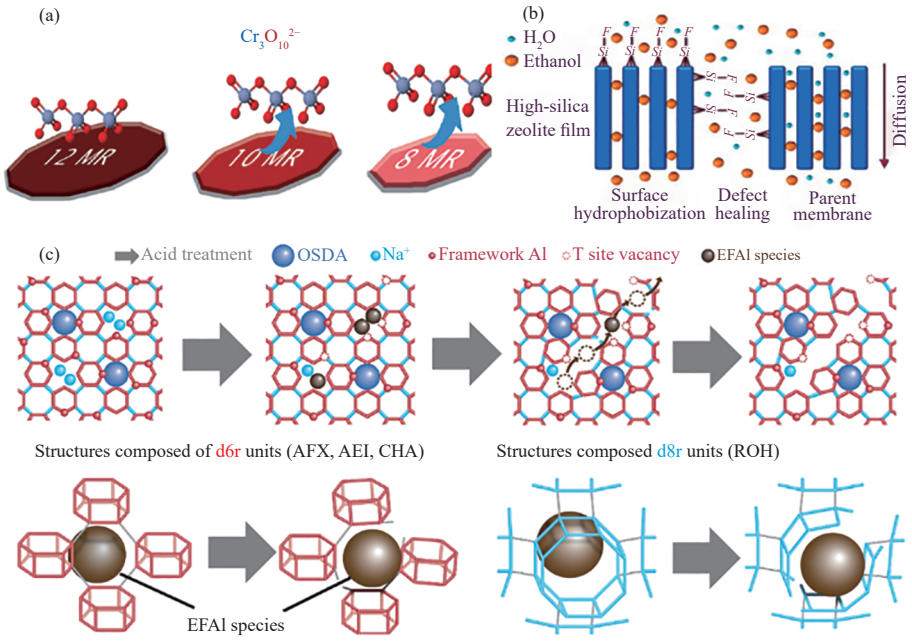


图3 (a)铬酸处理不同圆环构造的分子筛[51]；(b) F^-帮助维持分子筛结构稳定[54]；(c)酸处理开孔迁移EFAl过程机理示意图[58]

Fig. 3 (a) Chromic acid treatment of molecular sieves with different ring structures[51]; (b) F^- helps maintain the structural stability of molecular sieves[54]; (c) Schematic diagram of the mechanism of pore opening and EFAl migration during acid treatment[58]

结构[59]，可显著提高分子筛的热稳定性、改善其选择性和孔道尺寸。FAN等[60]研究了CHA分子筛在高温水热过程中脱铝的动态演变过程（图4(a)），该过程中水分子会优先吸附在框架Al的位置，将Al－O键断裂，依次形成$(SiO)_3Al(OH)$、$(SiO)_2Al(OH)_2$、$(SiO)Al(OH)_3$等中间体。当第四个水分子将A－O键完全断裂时，会生成以$Al(OH)_3(H_2O)$存在的EFAl，通过静电作用吸附于Brønsted酸位附近，稳定骨架结构。高温水热脱铝的优先顺序与分子筛拓扑结构上的Al位点分布具有一定的关联性。BAI等[61]通过高温水热脱铝MOR分子筛时发现，八元环侧袋和四元环的Al会优先被脱除，相比之下五元环上的Al位点则更为稳定，在脱铝过程中不易被去除。高温水热处理还能通过骨架外的硅修复因脱铝引发的结构缺陷，从而增强分子筛的结构稳定性。相比之下，YIN等[62]探究了高温水热处理结构较为稳定的NaY型分子筛的脱铝机制，选择先用NH_4^+交换出Na^+，从而降低后续高温水热脱铝的难度。在110 ℃高温水热条件下，通过框架外的硅，修复因离子交换和水热脱铝产生的缺陷（图4(b)）。此外，XU等[63]以高温蒸汽处理为基础结合两种酸使用了一种新颖的方法去除CY分子筛中的框架Al，过程如（图4(c)）所示。他们利用高温水热的方法，将框架外的硅填补因草酸脱铝产生的晶格缺陷并完善脱铝过程，再通过柠檬酸进一步去除EFAl以调控酸性和孔结构，实现了CY分子筛的骨架重构。

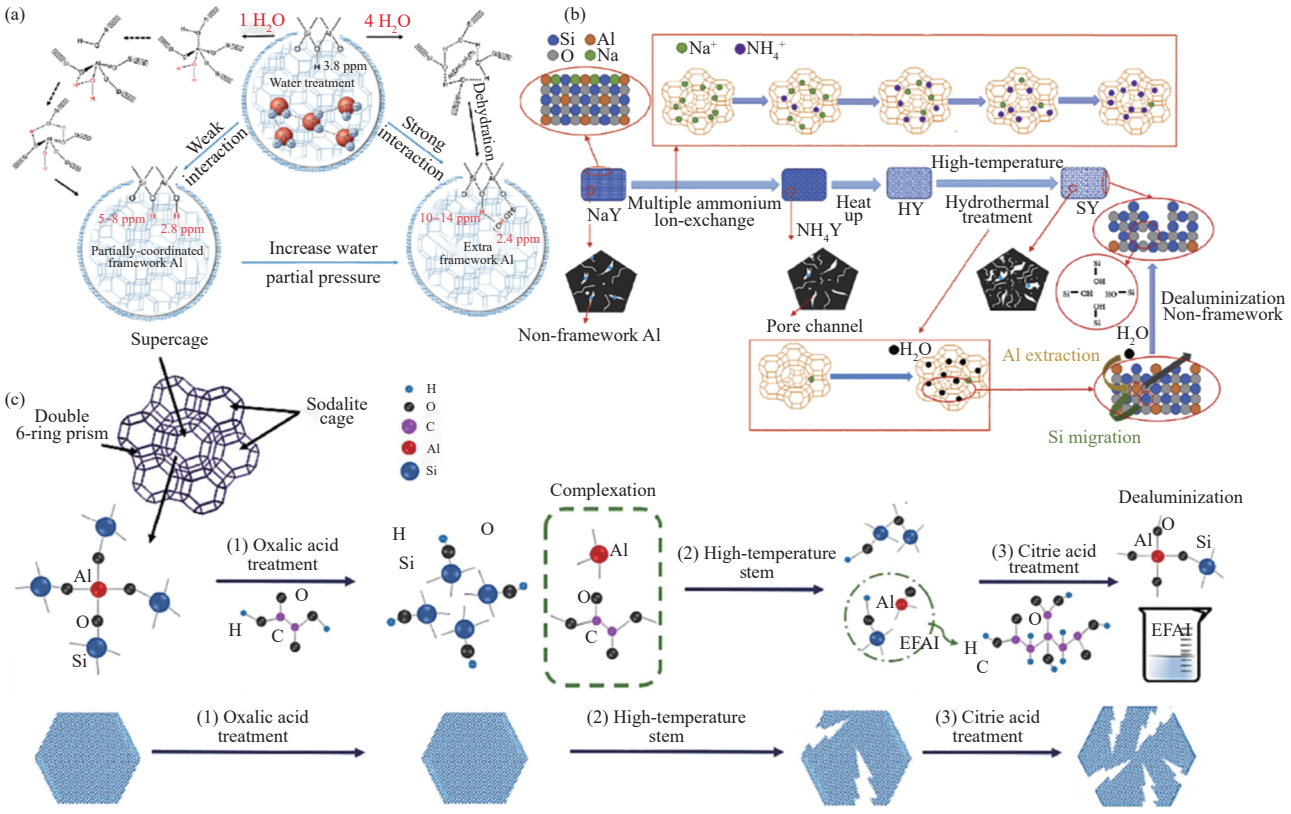


图4　(a) CHA分子筛高温水热脱铝动态演变过程[60]；(b) NaY型分子筛高温水热处理脱铝机制[62]；(c) 草酸—高温蒸汽—柠檬酸脱铝过程示意图[63]

Fig. 4　(a) Dynamic evolution of CHA molecular sieve during high-temperature hydrothermal dealumination[60]; (b) Dealumination mechanism of NaY-type molecular sieve during high-temperature hydrothermal treatment[62]; (c) Schematic diagram of the oxalic acid-high-temperature steam-citric acid dealumination process[63]

1.2.3　微波辅助螯合（MWAC）

传统脱铝方法如高温蒸汽处理和酸处理，虽然能够去除框架铝生成EFAl，但易破坏分子筛结构并导致孔隙堵塞[64]。MWAC是一种新型高效脱铝方法，通过结合螯合剂如EDTA，从而去除EFAl。与高温水热反应相比，MWAC可将处理时间从数小时缩短至几分钟，并有效生成分层介孔结构。QIE等[65]使用MWAC方法对β-沸石进行脱铝改性，解释了其疏水化的机理，如图5所示。MWAC处理的过程中，EDTA提取β分子筛中的Al原子构成$[Al(EDTA)]^-$

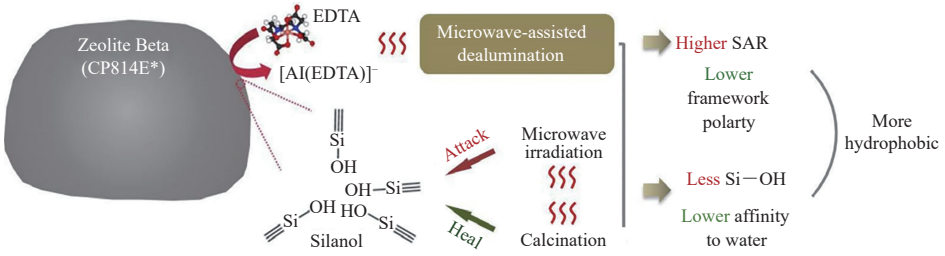


图5　MWAC处理对β分子筛疏水作用机理示意图[65]

Fig. 5　Schematic diagram of the hydrophobic mechanism of β molecular sieve treated by MWAC[65]

络合物，形成硅醇巢使其局部极性增强。微波辐射通过交变电场使β沸石中的Si－OH和Si－H基团断裂，最后通过高温煅烧将断裂的Si－OH和Si－H键缩合成－Si－O－Si－结构，稳固了其结构框架和结晶度。ZHANG等[66]使用MWAC方法对Y型分子筛进行改性，比较了螯合HCl和EDTA的方式脱铝。在微波辐照下，EDTA相比HCl更有利于介孔的形成，因为HCl处理易在缺陷骨架中生成EFAl，不利于介孔结构的构建。同时，他们同组探究MWAC螯合有机羧酸（如草酸和二亚乙基三胺五乙酸）在0.16 mol·L^{-1}浓度下处理Y型分子筛，在脱铝情况下制备出多级介孔分子筛，研究结果表明介孔的形成与羧酸的配位点数量增加有关[67]。

1.3　碳源改性

碳源疏水改性和硅烷化疏水改性具有在分子筛表面构建疏水层的相似之处，硅烷化主要是利用硅烷化试剂减少Si－OH的亲水基团，而碳源疏水改性则是通过疏水性碳源材料包覆分子筛达到疏水的效果。例如将酚醛树脂、重晶树脂、二乙烯基苯[68-70]等碳源包覆到分子筛表面，不仅保持分子筛结构的完整性并能显著增强疏水性能。WANG等[68]通过酚醛树脂疏水改性策略，在四丙基氢氧化铵（TPAOH）模板中与钛硅分子筛（TS-1）原位聚合构建多级孔结构，经脱水—煅烧脱除模板剂后，成功制备疏水性多级孔HTS-1-X分子筛（图6）。该材料接触角由23.8°提升至101.4°，实现由亲水到疏水的转变。同时，也可在合成分子筛后引入碳源进行改性。RAHIMALIMAMAGHANI等[71]将间苯二酚酚醛树脂作为碳源涂覆在多孔氧化铝表面，通过在750 ℃高温下将聚合物碳化并添加聚乙烯醇缩丁醛（PVB）作为成孔剂，制备出了薄碳分子筛膜。该改性分子筛对5%丙酸（PA）水溶液渗透汽化时，可得到纯度为88%的PA。

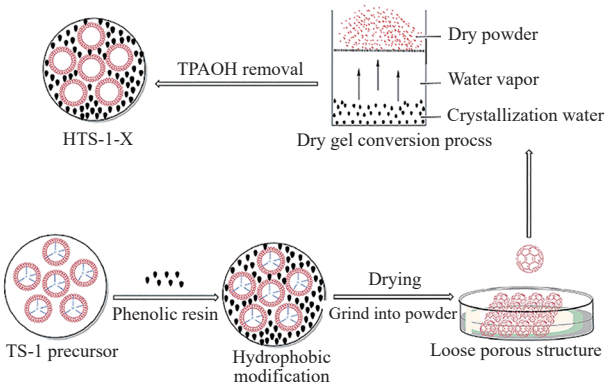


图6　添加酚醛树脂疏水改性钛硅分子筛（HTS-1-X）的机理示意图[68]

Fig. 6　Schematic diagram of the hydrophobic modification mechanism of phenol-formaldehyde resin on titanium silicate molecular sieve (HTS-1-X) [68]

2　疏水性分子筛在气体吸附方面的应用

2.1　疏水性分子筛吸附VOCs的应用

挥发性有机化合物（VOCs）包括甲苯、环己烷、甲醛、苯等，它们在常温下易从液相挥发为气相，释放至空气中[72]。大多数VOCs具有显著的危害性，挥发过程中可与空气中的氮氧化物（NO_x）在阳光照射下发生光化学反应，生成大气臭氧和光化学烟雾，进而对大气环境造成破坏[73,74]。工业废气治理中，分子筛作为高效VOCs吸附剂面临着关键性技术挑战[75]。在实际工况的高湿度环境中，水分子与VOCs在分子筛孔隙内形成竞争吸附机制，严重制约其实际吸附性能[76]。本节系统总结了疏水改性分子筛材料的研究进展，重点围绕材料疏水特性与高湿度VOCs吸附性能之间的关系展开深入探讨，为开发高效稳定的工业废气处理分子筛提供理论依据。

近年来，疏水性复合分子筛材料在湿润条件下VOCs吸附领域的研究取得了显著效果，其协同效应

通过结构设计与功能改性得到充分体现。LU团队[77]开发的NH_2-Pal/M复合材料通过MCM-41分子筛在坡缕石表面的原位生长及3-氨基丙基三乙氧基硅烷（APTES）硅烷化改性，构建了兼具疏水性与吸附活性的双功能界面分子筛。如（图7(a)），该材料表面—OH基团与醛基形成氢键作用，同时氨基修饰层通过席夫碱反应促进亚胺化合物的生成。在80%湿度以及低浓度混合气条件下对甲醛和乙醛的吸附量分别达到1.399 mg·g^{-1}和3.122 mg·g^{-1}，吸附量较未改性前分子筛显著提升50%以上。此外，通过在分子筛表面构建含苯环结构的有机疏水层，也可增强材料对含苯基VOCs的吸附能力。LU等[78]通过苯基硅氧烷接枝和苯乙烯-二乙烯基苯（St-DVB）包覆制备的Y@St-DVB核壳复合分子筛，在90%湿度环境中甲苯吸附容量较原始分子筛提高96%。如（图7(b)），其苯环结构间的π-π作用与沸石内部扩散机制协同增强了吸附效率。类似的，ZHU等[79]引入聚二乙烯基苯（PDVB）改性分子筛模板碳（图7(c)），在15%湿度下对苯、甲苯、间二甲苯的吸附分别达到92.98、139.54、135.82 mg·g^{-1}。改性后的分子筛水接触角从48°提升至138°，在含水环境中循环稳定性显著优于常规材料，经过5次吸附—脱附循环后，其吸附容量仅下降5.4%。此外，复合材料分子筛还可拓宽孔径分布，提升吸附容量。WU等[80]采用无粘结剂气相传输法（VPT）制备的Y/ZSM-5复合分子筛，避免了传统黏结剂对孔结构的阻塞。该材料兼具Y型沸石的大比表面积与ZSM-5的疏水性和规则孔道，比表面积较未复合的ZSM-5分子筛从392 $m^2·g^{-1}$增加至580 $m^2·g^{-1}$。在50%湿度下对甲苯、环己烷等大分子VOCs的吸附容量，较纯ZSM-5提高15%~22%。

除化学改性剂以外，还可从分子筛内部物理结构出发，通过拓扑构型的合理选择以及硅铝比的调控，进一步提升其吸附性能和疏水性。SHEN等[81]研究表明交叉孔道结构的MFI型和三维超笼结构的FAU型分子筛能够吸附大部分类型的VOCs。因此，多数研究者倾向于在此类拓扑构型的分子筛基础上，通过调节硅铝比来优化其在湿润环境下对VOCs的吸附性能。YU等[82]采用多级高硅MFI分子筛通过Al^{3+}和B^{3+}导向协同酸洗策略，并通过精准调控酸洗工艺实现分子筛的结构优化，制备过程如（图7(d)）。在60%湿度环境下对不同分子尺寸的VOCs（如乙酸乙酯、丙酮、均三甲苯）较未改性分子筛的吸附容量提升48.7%以上，同时对含氧挥发性有机物乙醇提高64.8%。相比之下，SOLTAN等[83]使用水热法合成了不同Si/Al值（15、30、100和200）的MFI分子筛（ZSM-5），发现ZSM-5（30）因兼具Al^{3+}活性位点和脱铝产生的疏水性具有最佳吸附性能。在20%湿度环境中ZSM-5（30）分子筛实现121 mg·g^{-1}的甲苯吸附容量，经过5次吸附—脱附循环仅下降0.7%并且结晶度保持良好。此外，YU

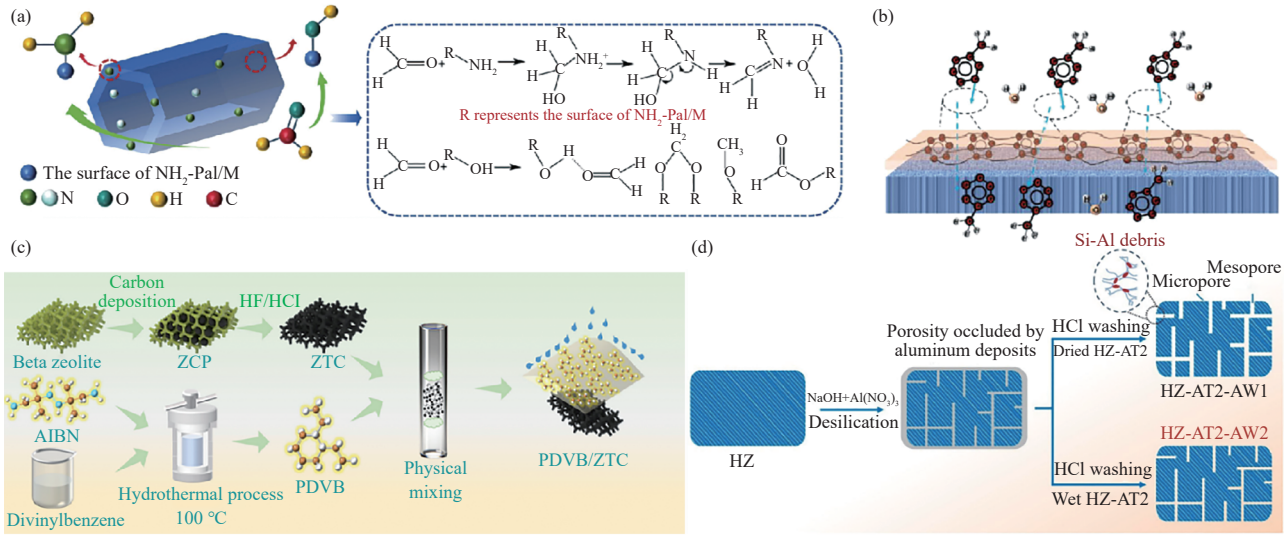


图7 (a)甲醛在NH_2-Pal/M复合材料上的吸附机理[77]；(b)甲苯在Y@St-DVB核壳复合分子筛上的吸附机理[78]；(c) PDVB改性沸石模板碳的制备流程图[79]；(d)协同酸洗的分子筛孔隙结构演变过程[82]

Fig. 7 (a) Adsorption mechanism of formaldehyde on NH_2-Pal/M composite material[77]; (b) Adsorption mechanism of toluene on Y@St-DVB Core-shell composite molecular Sieve[78]; (c) Preparation flowchart of PDVB modified zeolite[79]; (d) Evolution process of molecular sieve pore structure during synergistic acid washing template carbon[82]

等[84]通过精准匹配脱铝与硅插入量制备的FAU-H沸石，在60%RH的湿润环境下对间二甲苯吸附容量达275 mg·g^{-1}。因介孔结构的存在，改性后分子筛在异丙醇吸附中也表现出143.10 mg·g^{-1}吸附量。针对湿润环境下，各种疏水性分子筛的VOCs吸附性能总结于表2。

表2 疏水性分子筛湿润条件下VOCs吸附性能

Table 2 Adsorption performance of VOCs on hydrophobic molecular sieves under humid conditions

分子筛	VOCs吸附种类	疏水改性方式	吸附条件	改性前吸附量/(mg·g^{-1})	改性后吸附量/(mg·g^{-1})	参考文献
MCM-41	甲醛	APTES修饰	150 ppm，*RH*=80%	0.64	1.40	[77]
MCM-41	乙醛	APTES修饰	150 ppm，*RH*=80%	1.90	3.12	[77]
Y型	甲苯	St-DVB复合	45 mL·min^{-1}，*RH*=90%	60.30	118.30	[78]
碳分子筛	甲苯	PDVB复合	1 L·min^{-1}，*RH*=15%	45.70	139.54	[79]
碳分子筛	苯	PDVB复合	1 L·min^{-1}，*RH*=15%	31.18	92.98	[79]
碳分子筛	间二甲苯	PDVB复合	1 L·min^{-1}，*RH*=15%	40.30g	135.82	[79]
Y型	甲苯	ZSM-5复合	250 mL·min^{-1}，*RH*=50%	71.00	145.00	[80]
Y型	环己烷	ZSM-5复合	250 mL·min^{-1}，*RH*=50%	38.00	122.00	[80]
MCM-41	乙酸乙酯	ZSM-5复合	267 mL·min^{-1}，*RH*=90%	29.44	82.29	[85]
高硅MFI	均三甲苯	Al^{3+}/B^{3+}调控	500 mL·min^{-1}，*RH*=60%	4.50	60.70	[82]
高硅MFI	乙酸乙酯	Al^{3+}/B^{3+}调控	500 mL·min^{-1}，*RH*=60%	108.40	120.80	[82]
高硅MFI	丙酮	Al^{3+}/B^{3+}调控	500 mL·min^{-1}，*RH*=60%	65.90	98.00	[82]
高硅MFI	乙醇	Al^{3+}/B^{3+}调控	500 mL·min^{-1}，*RH*=60%	30.40	86.40	[82]
ZSM-5	甲苯	脱铝	600 ppm，*RH*=20%	117.00	121.00	[83]
FAU	间二甲苯	脱铝	500 mL·min^{-1}，*RH*=60%	–	275.00	[84]
FAU	异丙醇	脱铝	500 mL·min^{-1}，*RH*=60%	–	143.10	[84]
Y型	丙酮	脱铝	*RH*=30%	114.20	165.10	[86]
Y型	甲苯	脱铝及SiO_2复合	1 000 ppm，*RH*=53%	2.30	115.50	[87]
Y型	甲苯	脱铝及SiO_2复合	1 000 ppm，*RH*=83%	1.10	94.30	[87]
ZSM-5	甲苯	硅烷化	100 ppm，*RH*=80%	76.30	108.21	[88]
Y型	甲苯	硅烷化	200 ppm，*RH*=30%	1.77	53.09	[89]

备注：1 ppm=10^{-6}，下同。

分子筛通过疏水性材料的表面修饰、以及硅铝比调控，显著提升了高湿度环境下的VOCs吸附容量与循环稳定性。在疏水性材料上设计能与目标吸附物相互作用的官能团（如氨和醛的席夫碱反应、苯环间的π-π作用）以及具有三维超笼和交叉孔道分子筛的硅铝比调控是性能优化的关键。未来研究需进一步耦合多调控机制的协同效应，深化材料功能设计与实际工况的适配性，推动高效VOCs吸附材料的工程化应用。

2.2 疏水性分子筛对于 CO_2 的吸附

大气中CO_2浓度持续攀升引发的温室效应已对全球生态系统造成深远威胁，减少工业排放及发展高效碳捕集技术成为当务之急[90,91]。分子筛凭借其可调控的孔道结构、高比表面积及优异的吸附选择性，在燃烧后烟气脱碳与直接空气捕集（DAC）领域展现出独特优势[92-94]。然而，传统分子筛的亲水性表面在潮湿环境中易被水分子占据活性位点，导致CO_2吸附容量骤降甚至失效[95]。针对这一瓶颈，疏水改性分子筛通过阳离子调控、表面化学修饰及复合结构设计，在抑制水分子竞争吸附的同时强化CO_2特异性捕获，为高湿度工业废气及大气环境下的碳捕集提供了解决方案。

阳离子交换与动态配位协同机制为疏水型分子筛设计提供了选择，通过阳离子迁移调控孔道及对CO_2的静电效应，在潮湿环境下实现对CO_2吸附性能的优化。DRENCHEV等[96]使用Ca^{2+}交换X分子筛，揭示了CaX分子筛中Ca^{2+}与CO_2的动态配位行为。他们发现线性Ca^{2+}－OCO物种随压力升高逐步演变为$Ca^{2+}(CO_2)_2$和$Ca^{2+}(CO_2)_3$复合物，并通过形成混合配体$Ca^{2+}(CO_2)_x(H_2O)_y$缓解水分子抑制作用。同时，用于交换的离子电荷密度对分子筛的吸附具有一定影响。RYU等[97]通过阳离子交换策略（Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Ba^{2+}）系统揭示了ZSM-5沸石在DAC中的电荷密度调控机制，中等电荷密度Ba^{2+}（0.81）在13%湿度下实现最优吸附性能（0.39 mmol·g^{-1}）。低电荷密度的K^+（0.39）由于与CO_2四极矩作用弱，吸附量降低，而高电荷密度的 Mg^{2+}（7.28）则因屏蔽效应同样抑制吸附。此外，Cs^+交换分子筛在湿润环

境下对CO_2具有独特的吸附机制。XU等[98,99]揭示了Cs-RHO沸石的疏水吸附协同机制，如图8(a)和图8(b)所示。在5%湿度条件下，水分子与CO_2协同驱动Cs^+从双八元环(D8R)位点迁移至单八元环(S8R)，迁移后的Cs^+与CO_2形成双模键合，通过“陷阱门”效应使CO_2限制在S8R窗口位置。这种吸附体系使该材料在5%湿度环境中对CO_2吸附量达到1.45 mmol·g^{-1}。大多数用于分子筛离子交换的阳离子为单价离子，也可引入如Cu^{2+}、Mn^{2+}等二价阳离子进行交换。KE等[100]通过引入质子(H^+)作为电荷补偿阳离子，弱化了沸石骨架的静电场强度，并采用同晶取代法将铜/锰离子高效掺杂到纯硅MFI分子筛中，从而实现了沸石孔道尺寸与表面极性的精准调控，如图8(c)。通过阳离子掺杂的纯硅MFI沸石，在90%高湿条件下对CO_2的吸附量达到1.58 mmol·g^{-1}的优异性能。

离子交换分子筛多用于低浓度、低湿度下CO_2吸附，化学修饰和新型复合体系可进一步提升了分子筛的疏水性及CO_2吸附性能。KIM等[101]将十八烷基三甲氧基硅烷(ODTMS)涂覆于13X分子筛上进行疏水改性用于室内低浓度CO_2吸附(图5(d))。ODTMS上的长烷基链可有效阻挡水分子渗透，硅端基甲氧基(OCH_3)与羟基反应形成稳定的疏水层。改性后分子筛使水吸附量降低44.1%(从3.3 mmol·g^{-1}下降至1.9 mmol·g^{-1})，并在50%湿度条件下对CO_2的吸附量达到0.40 mmol·g^{-1}。在疏水材料上构建氨基官能团能与CO_2产生相互作用，增强CO_2吸附。LI等[102]将功能化离子液体四乙基铵甘氨酸($[N_{2222}][Gly]$)与SBA-15复合，显著增强了湿润环境下CO_2吸附性能。在湿度增加时，CO_2与伯胺的反应比从2∶1转为1∶1生成碳酸氢根(HCO_3^-)，相较于未改性分子筛CO_2吸附量从0.06 mmol·g^{-1}提高至2.44 mmol·g^{-1}。类似地，KWON等[103]通过共价修饰将苄胺基团锚定于β分子筛表面，其碱性胺基与CO_2通过酸碱配位形成稳定吸附位点，疏水苯环则有效屏蔽水分子的干扰。湿润条件下，接枝苄胺的β沸石CO_2吸附性能较未修饰样品的0.42 mmol·g^{-1}提高了34%。

近年来，核壳结构分子筛也被尝试应用于湿润环境下的CO_2吸附。其优势在于内核具备优异的吸附性能，外壳则具有良好的疏水性，可在高湿条件下实现高效且稳定的CO_2捕集。例如，在外壳的设计上，可选用表面疏水性高的纯硅Silicalite-1分子筛。BOER等[104]开发的ZSM-5核/Silicalite-1壳微球通过全硅外壳疏水屏障在20%湿度下能保持1.94 mmol·g^{-1}的CO_2吸附量。而MIYAMOTO等[105]合成的ZSM-5核/Silicalite-1壳微球在饱和水汽下实现0.4 mmol·g^{-1}

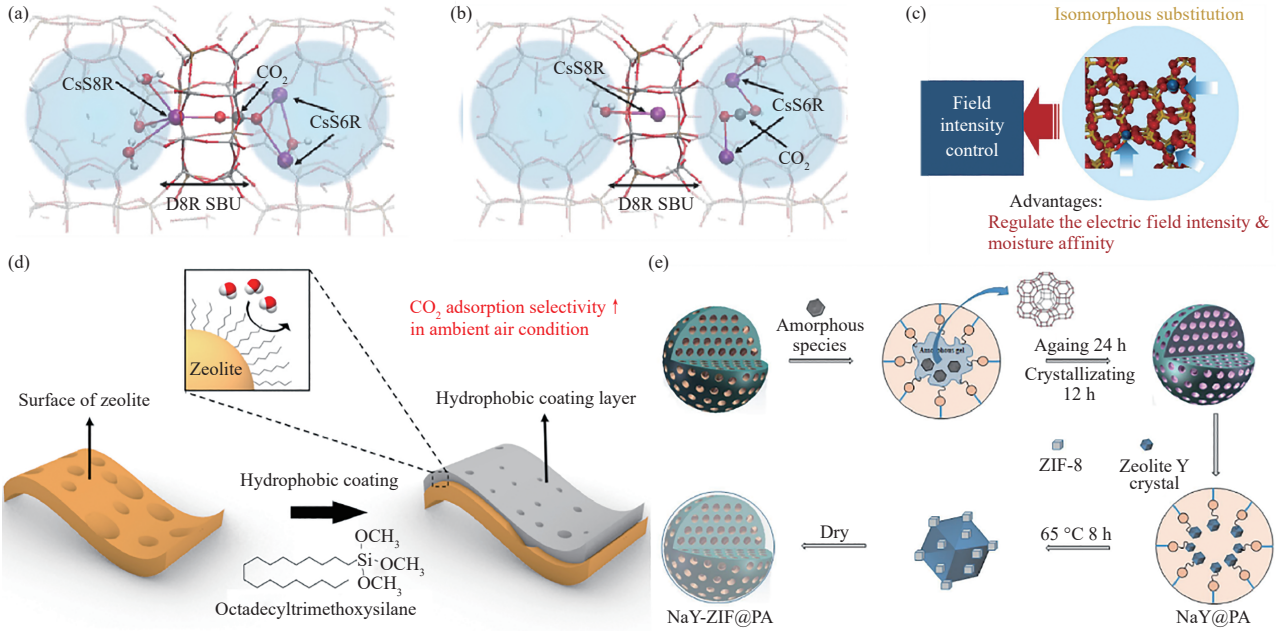


图8 (a)和(b) Cs-RHO沸石的疏水吸附协同机制[99]; (c)同晶取代法精准调控掺杂[100]; (d) ODTMS涂覆疏水改性13X分子筛[101]; (e) NaX/聚丙烯酸酯核壳结构制备过程示意图[106]

Fig. 8 (a) and (b) Synergistic mechanism of hydrophobic adsorption in Cs-RHO zeolite[99]; (c) Precise doping control by isomorphic substitution method[100]; (d) ODTMS coating for hydrophobic modification of 13X molecular sieve[101]; (e) Schematic diagram of the preparation process of NaX/polyacrylate core-shell structure[106]

CO_2吸附的优异性能，吸附保持率达87%。此外，还可通过疏水性聚合物作为疏水壳。CHI等[106]与ZHOU等[107]则通过聚合物材料创新，分别构建NaY和NaX/聚丙烯酸酯核壳结构，如图8(e)。前者经沸石咪唑酯骨架结构材料（ZIF）修饰后水吸附量降低54.8%并维持0.75 mmol·g^{-1}的CO_2吸附，后者通过功能化四乙烯五胺耦合疏水基底，使CO_2动态吸附容量提升1.3倍且循环100次无衰减，水吸附量降幅达64.77%。针对潮湿环境下，各种疏水性分子筛的CO_2吸附性能总结于表3。

表3 疏水性分子筛湿润条件下CO_2吸附性能

Table 3 CO_2 adsorption performance of hydrophobic molecular sieves under humid conditions

分子筛	疏水改性方式	吸附条件	改性前CO_2吸附量/(mmol·g^{-1})	改性后CO_2吸附量/(mmol·g^{-1})	参考文献
ZSM-5	Ba^{2+}交换	500 ppm CO_2，*RH*=13%	–	0.39	[97]
ZSM-5	Ca^{2+}交换	500 ppm CO_2，*RH*=13%	–	0.31	[97]
ZSM-5	Na^{+}交换	500 ppm CO_2，*RH*=13%	–	0.26	[97]
ZSM-5	K^{+}交换	500 ppm CO_2，*RH*=13%	–	0.17	[97]
ZSM-5	Mg^{2+}交换	500 ppm CO_2，*RH*=13%	–	0.15	[97]
RHO	Cs^{+}交换	1 bar CO_2，*RH*=5%	–	1.45	[98]
RHO	K^{+}交换	1 bar CO_2，*RH*=5%	–	0.99	[98]
RHO	Na^{+}交换	1 bar CO_2，*RH*=5%	–	0.49	[98]
RHO	Rb^{+}交换	1 bar CO_2，*RH*=5%	–	0.47	[98]
高硅FAU	Na^{+}交换	0.1 MPa CO_2，*RH*=75%	0.29	0.58	[108]
ZSM-5	Cu原子掺入	10% Vol CO_2，*RH*=90%	–	1.58	[100]
ZSM-5	Mn原子掺入	10% Vol CO_2，*RH*=90%	–	1.48	[100]
13X	ODTM涂覆	3 000 ppm空气，*RH*=50%	0.30	0.40	[101]
SBA-15	$[N_{2222}]$[Gly]复合	1% Vol CO_2，*RH*=15%	0	2.44	[102]
β	苄胺官能化接枝	10.5% Vol CO_2，*RH*=5%	0.42	1.28	[103]
ZSM-5	Silicalite-1疏水壳	15% Vol CO_2，*RH*=100%	0.13	0.30	[105]
NaY	聚丙烯酸酯和ZIF疏水壳	80% Vol CO_2，*RH*=80%	–	0.75	[106]
NaX	聚丙烯酸酯疏水壳	6% Vol CO_2，*RH*=11%	–	1.28	[107]
MOR	脱铝	9% Vol CO_2，*RH*=75%	0.38	0.68	[109]

分子筛可以通过调控阳离子交换以及构建疏水性材料来提升湿润环境CO_2吸附性能。在阳离子选择上，适合的阳离子交换能有效加强湿润环境的CO_2的吸附过程。例如，Ca^{2+}能够与水形成混合配体缓解水分子竞争吸附，Cs^{+}可通过与水分子协同作用促进CO_2吸附，适中的电荷密度阳离子有助于提升CO_2吸附性能。在构建疏水性材料方面，应优先选择能够与CO_2产生有效相互作用的功能基团，如胺基。核壳结构分子筛可通过优化内核的吸附容量与外壳的疏水性，进一步提升湿润环境下的CO_2吸附性能。未来研究需进一步平衡孔道静电场强度与疏水屏障的功能性，探索低成本规模化制备工艺，推动分子筛在DAC与工业烟气处理中的实际应用。

2.3 疏水性分子筛对其他有害气体的吸附

在工业废气治理领域，疏水性分子筛因其独特的耐湿性能对吸附其他危害性气体同样展现出广阔的应用前景。以氮氧化物（NO_x，x=1，2）硫化氢（H_2S）及一氧化碳（CO）为代表的毒性气体，主要来源于化石燃料燃烧、化工生产及金属冶炼等工业过程[110-112]。此类污染物不仅加剧大气环境恶化，还会通过形成酸雨、光化学烟雾等二次效应，对生态系统稳定性和人体呼吸健康造成持续性威胁[113-115]。相较于传统吸附材料，疏水性分子筛能够在高湿度环境中实现有害气体的选择吸附与稳定捕获，为工业废气治理与资源化利用提供了解决方案。

调控分子筛Si/Al值对湿润环境吸附NO_x具有重要影响，LIU等[44]发现ZSM-5分子筛在Si/Al值为25时NO_x吸附量达峰值（90%RH下39.2 μmol·g^{-1}）。分子筛的疏水性会随Si/Al值的增大而增大，但Si/Al值过高会导致范德华力主导且质子酸位减少，性能显著下降。针对湿润环境下的NO_x吸附，多数研究者通过在分子筛中引入阳离子来提升其吸附性能。例如，LIU等[116]开发湿法浸渍结合微波干燥将2.1%的Cu^{2+}掺入到ZSM-5分子筛中，实现了Cu^{2+}在分子筛内部的均匀分布并优化了微孔结构。其机制源于Cu-N配位促进NO氧化为NO_2/N_2O_3离子对，MFI骨架维持空隙率并削弱水分子竞争吸附（图9(a)）。在42%RH条件下，Cu-ZSM-5分子筛实现了0.1 mmol·g^{-1} NO_x的吸附量。此外，CHEN等[117]通过一锅法合成Co/Na-SSZ-13分子筛，孤立的Co^{2+}与Na^{+}协同提升了疏水

性（图9(b)）。在3%的水汽条件下，Na^+屏蔽Al负电荷，削弱了H_2O吸附能，Co－O－Co^{2+}氧化还原循环推动NO_x存储达212 μmol·g^{-1}。分子筛掺杂钯（Pd）在CO气体存在条件下，通过Pd-CO协同作用也能有效抑制水分子的竞争吸附，提升其对NO_x的吸附性能。KHIVANSTEV等[118]将0.3%钯负载到Beta分子筛，在3%水汽条件下并伴随CO存在时，NO/Pd比值从0.15提升至0.9。WANG等[119]对比发现脱铝疏水型Pd/SSZ-13分子筛在CO和H_2O共存下，NO_x通过Z_2Pd^{2+}和$Z[Pd^{2+}(OH)]$位点分别形成水合Pd^{2+}－NO与Pd^+－NO。同时，CO还原Pd^{2+}至Pd^+并抑制H_2O占据位点，同步催化CO氧化为CO_2。该分子筛在80 ℃，5%水汽条件下，NO_x吸附量达到20.3 μmmol·g^{-1}。

此外，疏水性分子筛在潮湿环境下对H_2S和CO有害气体的吸附性能，是评估其工程应用适用性的关键指标。GUO等[120]通过Cu^{2+}改性使得13X沸石的吸附剂在5%湿度下达到了45.2 mg·g^{-1}的硫容量，其碱性位点通过物理吸附与化学转化生成CuS、CuS_2O_3等产物，吸附机理如（图9(c)）。MA等[121]在Cu^{2+}改性HZSM分子筛的基础上将Si/Al值提高到85，在湿润环境下获得了226.6 mg·g^{-1}的H_2S吸附容量。CuO活性位点与分子筛氧化还原能协同促进H_2S脱除提升吸附性能，以及脱铝调节Si/Al值可提升疏水性。针对湿润环境下疏水性分子筛对CO的吸附，QIAO等[122]采用丁基三氯硅烷改性5A分子筛，使其在70%湿度下对CO的吸附量达到0.208 mg·g^{-1}。GUO等[123]进一步引入Cu^{2+}与La^{3+}后，通过Cu^{2+}-CO的π键配位及La-O-La结构稳定效应，在55%湿度下使CO吸附量提升至0.34 mg·g^{-1}，较未改性样品提高5.7倍（图9(d)）。

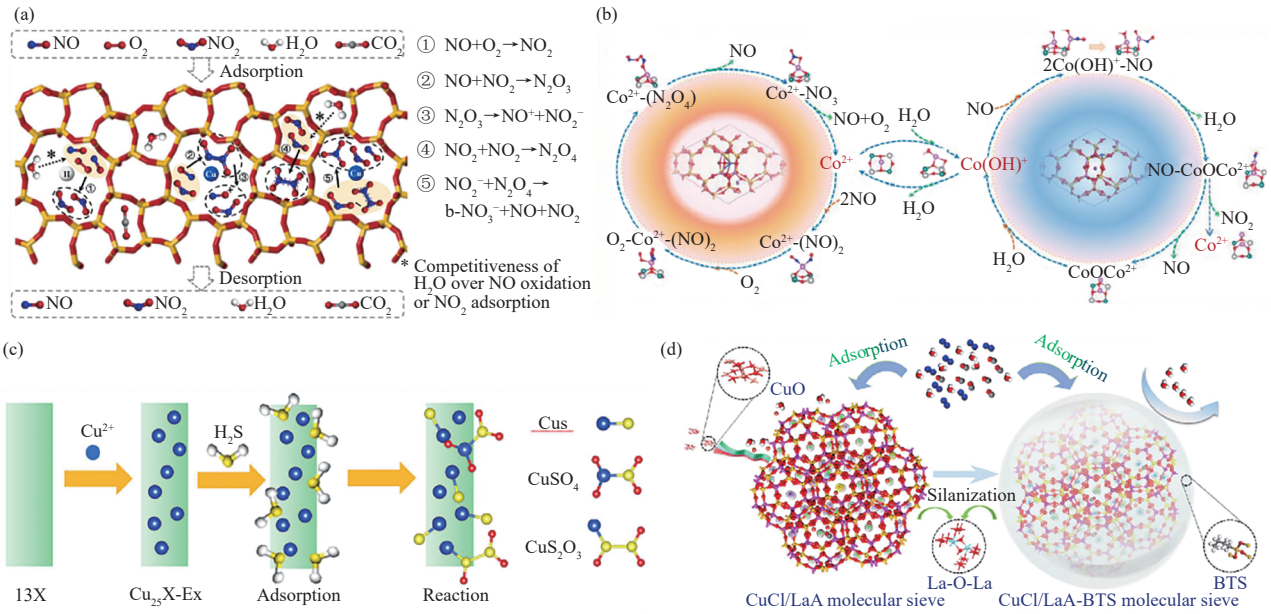


图9 (a) Cu-ZSM-5吸附NO_x过程机制图[116]；(b) Co/Na-SSZ-13分子筛中孤立Co离子上的NO_x吸附机制图[117]；(c) Cu^{2+}改性13X沸石脱除H_2S的机理示意图[120]；(d) CuCl/LaA-BTS分子筛对CO吸附机理示意图[123]

Fig. 9 (a) Mechanism diagram of NO_x adsorption process on Cu-ZSM-5[116]; (b) Mechanism diagram of NO_x adsorption on isolated Co ions in Co/Na-SSZ-13 molecular sieve[117]; (c) Schematic diagram of the mechanism for H_2S removal by Cu^{2+}-modified 13X zeolite[120]; (d) Schematic diagram of the CO adsorption mechanism on CuCl/LaA-BTS molecular sieve[123]

3 疏水性分子筛在分离方面的应用

分子筛因其均一的微孔结构和可调控的表面化学性质，成为气体分离领域的重要材料[124,125]。然而，传统分子筛在高湿度环境下易因水分子吸附导致孔道堵塞和选择性下降[126]。分子筛通过化学修饰（如硅烷化、金属掺杂）或全硅骨架设计达到疏水效果，显著抑制水分子竞争吸附，在对含湿气体系（如沼气、烟道气）中的CO_2/CH_4和CO_2/N_2展现出独特的分离优势。此外，阳离子掺杂分子筛也可显著提升潮湿环境下烃类化合物的分离[127,128]。

3.1 疏水性分子筛在湿沼气中CO_2/CH_4分离

湿沼气作为可再生能源因高湿度及CO_2与CH_4相近的分子尺寸（3.3 Å vs. 3.82 Å）而面临分离困难的挑战[129]，疏水性分子筛膜通过协同孔径筛分与表

面疏水改性突破这一瓶颈。LOZINSKA等[130]将RHO沸石（3.6 Å孔径）通过尺寸排阻效应实现CO_2/CH_4选择性17.65，并且K^+交换的CHA沸石利用“陷阱门”效应动态吸附CO_2，在干态下选择性高达93。针对湿气干扰，PENG等[131]通过钨（W）掺杂SSZ-13（CHA分子筛）膜消除表面硅醇基团，孔口尺寸优化后湿态CO_2/CH_4选择性从105.9提升至176。相比之下，REHMAN等[132]采用正十二烷基硅烷修饰SAPO-34膜表面。改性后的分子筛膜在湿态下选择性从0.9提升至65，并在353 K下稳定运行120 h。此外，WU等[133]通过原位水热法制备的SSZ-13膜在湿态CO_2/CH_4混合气中实现233的选择性与1 220 GPU的CO_2渗透率。JEONG等[134]在CHA分子筛杂化膜的基础上引入全硅DDR分子筛，同时结合O_3低温煅烧消除缺陷。在323 K、100%湿度下，CO_2渗透率达2.9×10^{-7} $mol\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}\cdot Pa^{-1}$，选择性达274。表4总结了湿润环境下$CO_2/CH_4$的分离性能。

以上研究通过引入阳离子调控孔道尺寸、表面疏水功能化协同优化及疏水性全硅DDR分子筛的复合，为湿沼气提纯提供了兼具高渗透率、选择性与环境耐受性的分子筛膜解决方案。

表4 湿润环境下分子筛膜的CO_2/CH_4分离性能

Table 4 CO_2/CH_4 separation performance of molecular sieve membranes under humid conditions

分子筛膜	疏水改性方式	分离条件	改性前选择性	改性后选择性	参考文献
SSZ-13	W掺杂	298 K，0.1 MPa，1.5 mol%H_2O	61	101	[131]
SAPO-34	正十二烷基硅烷修饰	298 K，0.4 MPa，1.5 mol%H_2O	0.9	65	[132]
SSZ-13	全硅DDR杂化	323 K，0.1 MPa，RH=100%	–	274	[134]
SSZ-13	–	298 K，0.2 MPa，RH=100%	–	233	[133]

3.2 疏水性分子筛在湿烟气中CO_2/N_2分离

在湿烟气环境中，分子筛膜通过构建疏水性材料协同孔径调控实现了N_2的高效截留与CO_2的富集[135]。WANG等[136]在SSZ-13膜表面构建全硅MFI分子筛梯度孔层形成疏水屏障，湿态下CO_2渗透率稳定在1.4×10^{-6} $mol\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}\cdot Pa^{-1}$。同干燥情况相比，$CO_2/N_2$选择性仅下降19.4%，显著优于SSZ-13分子筛单层膜所下降的39.3%。此外，ZHAO等[137]通过聚偏二氟乙烯热解涂层包裹13X沸石，微孔碳层使水吸附量降低50%。在湿烟气中CO_2容量提升至1.18 $mmol\cdot g^{-1}$，CO_2/N_2选择性达56.2。LEE等[138]设计的硅质CHA膜（Si/Al=100）通过物理吸附水分子阻塞膜缺陷，湿态下CO_2/N_2选择性提升至13.4，CO_2渗透率仅减少19%。如下表5列举了湿润环境下CO_2/N_2的分离性能。

表5 湿润环境下分子筛膜的CO_2/N_2分离性能

Table 5 CO_2/N_2 separation performance of molecular sieve membranes under humid conditions

分子筛膜	疏水改性方式	分离条件	改性前选择性	改性后选择性	参考文献
SSZ-13	全硅MFI作疏水层	323 K，0.2 MPa，1 mol%H_2O	17	22	[136]
13X	聚偏二氟乙烯包覆	298 K，13.6 Vol%CO_2，9.3 Vol%H_2O	12.5	56.2	[137]
SSZ-13	Si/Al比调节	298 K，0.1 MPa，3 kPa H_2O	5	13.4	[138]

疏水涂层与高硅含量抑制水分子吸附，梯度孔结构优化分子筛分路径。这些策略通过化学修饰及疏水屏障协同作用，为攻克湿烟气中水气竞争吸附难题、工业场景的碳捕集与N_2高效分离提供了兼具高选择性、抗湿性及稳定性的分子筛技术方案。

3.3 疏水性分子筛用于烃类化合物的分离

烃类混合物的高效分离是化工生产中的核心环节，但其相近的分子尺寸（如C_3H_6/C_3H_8、C_2H_4/C_2H_6）与复杂环境湿度导致传统分离技术面临高能耗与成本限制其经济性[139,140]。疏水性分子筛通过阳离子掺杂协同孔径调控，在潮湿环境中实现了烯烃/烷烃的精准筛分，为烯烃下游衍生物合成提供高纯度原料[141,142]。WANG等[143]设计Ag^+负载的Silicalite-1@Ag混合基质分子筛膜，利用Ag^+与C_2H_4的π配位作用及Silicalite-1疏水骨架的水分子屏蔽效应。在75%湿度下，该改性的分子筛膜对C_2H_4/C_2H_6的选择性达到7.66以及29.74 Barrer的C_2H_4渗透率，且膜内Ag^+活性在潮湿环境中可维持近两个月。ZHOU等[144]则开发了Ag^+/Ca^{2+}双离子交换的LTA沸石，通过精确调控孔道尺寸（<4 Å）与疏水修饰对C_3H_6/C_3H_8分离。改性后分子筛使狭窄孔道内发生形变而选择性吸附C_3H_6，80%湿度条件下吸附量达2.37 $mmol\cdot g^{-1}$，经72 h暴露仍保持优异的分离性能。

4 结论与展望

4.1 结论

开发疏水性分子筛成为突破亲水瓶颈的核心方向，以满足湿润环境下的高效应用需求。目前疏水改性主要通过表面修饰和内部结构调控实现，不同方法制得的分子筛在疏水性、稳定性及传质效率上各具特点。通过协同改性策略，可针对特定湿度条件与目标分子特性，定制适配的吸附分离体系。当前，分子筛的疏水改性方法较多，主要包括以下几方面：

1）硅烷化改性，通过增加硅烷链长可有效增强疏水性，同时引入特定官能团可进一步优化其疏水性与功能性作用。然而，该方法需优化接枝的均匀性，以避免孔道堵塞，并解决接枝大分子基团易溶解的问题。

2）常见的脱铝方法包括酸处理、高温水热处理和微波辅助螯合脱铝。酸处理需严格控制酸浓度，避免分子筛结晶度严重下降或结构坍塌；可引入F^-填补骨架缺陷，或借助有机结构导向剂稳定骨架结构，以维持脱铝后的完整性和结晶度。高温水热处理可有效去除脱铝产生的框架铝，同时改善分子筛的结晶度，但处理时间较长。微波辅助螯合脱铝则可缩短处理时间，提高脱铝效率。

3）碳源改性通过在分子筛表面包覆疏水性碳材料，提高其疏水性能。然而，该方法需克服高温环境下碳源材料易分解的问题，同时避免因孔道堵塞而影响吸附性能。

4.2 展望

疏水性分子筛在湿润环境下主要用于吸附VOCs、CO_2、NO_x等有毒有害气体。多数VOCs为大分子，宜选用孔径较大、具三维超笼结构的分子筛。通过构建疏水层或脱铝改性增强疏水性，拓宽孔径以减少限域效应。此外，可引入特异性官能团增强吸附效果，如席夫碱反应、苯环结构间的π-π作用。通过阳离子交换以及构建复合材料均可以增强湿润环境下对于CO_2的吸附，但单一效果并不明显，未来需融合孔道场强调控与疏水屏障构建，发展多尺度协同改性技术，突破规模化制备瓶颈，推动其在工业脱碳与大气碳捕集领域应用。针对NO_x、H_2S、CO的吸附，阳离子交换通过配位反应强化气体捕获能力，同时需构筑疏水结构维持潮湿环境稳定性。该协同策略可保留活性位点配位作用，并有效抑制水分子对吸附界面的竞争性干扰。湿润环境针对以上有害气体吸附，开发疏水性复合分子筛材料（如核壳结构设计）成为研究热点。该类材料通过表面功能基团修饰可精准捕获目标污染物，其模块化结构设计可依据不同湿度工况进行动态调控，实现疏水稳定性与吸附效能的协同优化。

疏水性分子筛在气体分离领域展现出重要应用价值，适用于高湿度沼气中CO_2/CH_4的分离、含水烟气内CO_2/N_2的筛分以及复杂烃类混合物的提纯。其技术挑战主要源于目标组分间分子尺寸高度接近，导致常规分离技术面临选择性低的困境。阳离子掺杂型疏水分子筛制备膜是湿润环境气体分离极具潜力的改性策略。未来的研究中应继续关注如何通过精准调控分子筛的孔道拓扑结构实现特异性识别，以及构建和完善具备高效储存与稳定运输的疏水性分子筛体系。

参考文献

[1] LUCAS N, GURRALA L, HALLIGUDI S B. Efficacy of octahedral molecular sieves for green and sustainable catalytic reactions[J]. Molecular Catalysis, 2020, 490: 110966.

[2] XUAN L, WANG H, WEI M, et al. Tailorable ionic frameworks for selective gas adsorption and separation: bridging experimental insights with mechanistic understanding[J]. Small, 2024: 2410518.

[3] DEVI V G, KANNAN A, YADAV D, et al. Effective cryosorption of trace levels of hydrogen isotopologues on MS 13X zeolite: implications for fusion fuel cycle applications[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2025, 385: 113464.

[4] LI Z, WANG Z, CAO D, et al. Designing bimetallic ionic liquid hybridized molecular sieve adsorbents for efficient ammonia adsorption at high temperature and low content[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354: 128861.

[5] COLELLA C, GUALTIERI A F. Cronstedt's zeolite[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 105(3): 213-221.

[6] EDWARD GRICE M, MURRAY J S, POLITZER P. Calculated surface electrostatic potentials of molecular sieve models containing SiO_4 AIO_4, and PO_4 units[J]. Journal of Molecular Graphics, 1994, 12(3): 169-171.

[7] LU P, XU J, SUN Y, et al. A stable zeolite with atomically ordered and interconnected mesopore channel[J]. Nature, 2024, 636(8042): 368-373.

[8] BARRER R M. Molecular sieves[J]. Nature, 1974, 249(5459): 783-784.

[9] FAN C, DING W, WANG B. Solidification/stabilization and optimization of municipal solid waste incineration fly ash with aluminosilicate solid wastes[J]. Journal of Environmental

Management, 2024, 357: 120825.

[10] TIAN K, TAN D, FU X, et al. Adsorption performance of 1,4-dioxane by MCM-22 and Beta zeolites and their bio-zeolite composite system in the presence of co-contaminants[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354: 128752.

[11] CHENG H, TANG X, YI H, et al. Remarkable improvement in the NO_x storage ability of Pd/SSZ-13 zeolite PNA via a facile pretreatment strategy[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 356: 129962.

[12] WANG Z, MAO Y, YANG Q, et al. Insight into the competitive adsorption mechanism of ethylbenzene and octane on zeolite NaY with different SAR[J]. Fuel, 2024, 365: 131287.

[13] PICCINI G, ALESSIO M, SAUER J. Ab initio study of methanol and ethanol adsorption on Brønsted sites in zeolite H-MFI[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(30): 19964-19970.

[14] VORONTSOV A V, SMIRNIOTIS P G, KUMAR U. A DFT study on single Brønsted acid sites in zeolite beta and their interaction with probe molecules[J]. Catalysts, 2023, 13(5): 833.

[15] HEERIBOUT L, SEMMER V, BATAMACK P, et al. Solid-state 1 H NMR studies of the acidity of mordenites[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1995, 91(21): 3933-3939.

[16] DAI W, LEI Q, WU G, et al. Spectroscopic signature of Lewis acidic framework and extraframework Sn sites in beta zeolites[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(23): 14135-14146.

[17] ZAKHAROVA M V, MASOUMIFARD N, HU Y, et al. Designed synthesis of mesoporous solid-supported Lewis acid–base pairs and their CO_2 adsorption behaviors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(15): 13199-13210.

[18] WEI Y, ZHAO T, WANG J, et al. Ultramicroporous carbon molecular sieve for air purification by selective adsorption low-concentration CO_2 and VOC molecules[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(19): 7635-7641.

[19] MENG F, SHEN Z, GAO W, et al. Mesoporous molecular sieves for indoor air purification: adsorption and catalysis[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2025, 347: 125300.

[20] NOWAK I. Textural and structural properties of niobium-containing micro-, meso-and macroporous molecular sieves[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 241(1): 103-110.

[21] HUANG Z, HUANG L, CHEN W, et al. Diffusion behavior of gas molecules in the one-dimensional channel of $AlPO_4$-5 molecular sieves[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 340: 112024.

[22] DAI W, RUAUX V, DENG X, et al. Synthesis and catalytic application of nanorod-like FER-type zeolites[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(44): 24922-24931.

[23] LUO W, LI B, XU M, et al. In-situ release and sequestration of CO_2 in cement composites using LTA zeolites[J]. Science of the Total Environment, 2023, 872: 162133.

[24] BORUNTEA C R, LUNDEGAARD L F, CORMA A, et al. Crystallization of AEI and AFX zeolites through zeolite-to-zeolite transformations[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 278: 105-114.

[25] ZHANG K, LUO S, LIU Z, et al. In situ fabrication of hierarchical MTW zeolite via nanoparticle assembly by a tailored simple organic molecule[J]. Chemistry–A European Journal, 2018, 24(32): 8133-8140.

[26] ZEWDIE D T, BIZUALEM Y D, NURIE A G. A review on removal CO_2, SO_2, and H_2S from flue gases using zeolite based adsorbents[J]. Discover Applied Sciences, 2024, 6(7): 331.

[27] NAMGUNG Y, LI Y, KIM S, et al. A simple heat-treatment strategy to prepare hydrophobic zeolite ZSM-5 for efficient adsorption of toluene under humid conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 507: 160580.

[28] CECILIA J A, VILARRASA-GARCíA E, MORALES-OSPINO R, et al. Kaolinite-based zeolites synthesis and their application in CO_2 capture processes[J]. Fuel, 2022, 320: 123953.

[29] CUSTELCEAN R, WILLIAMS N J, WANG X, et al. Dialing in direct air capture of CO_2 by crystal engineering of bisiminoguanidines[J]. ChemSusChem, 2020, 13(23): 6381-6390.

[30] SHEN M, KONG F, GUO W, et al. Impact of H_2O on CO_2 adsorption and co-adsorption: mechanism and high-performance adsorbents for efficient H_2O-CO_2 capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 479: 147923.

[31] KIM S, JAEGERS N R, HU W, et al. Impact of the environment of BEA-type zeolites for sorption of water and cyclohexanol[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2023, 127(48): 23390-23399.

[32] BAL'ZHINIMAEV B S, PAUKSHTIS E A, TOKTAREV A V, et al. Effect of water on toluene adsorption over high silica zeolites[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 277: 70-77.

[33] ZHAO R, SUI J, WU L, et al. Insight into the effect of tetrapropylammonium hydroxide on HZSM-5 zeolite and its application in the reaction between 2, 5-dimethylfuran and ethanol to p-xylene[J]. Catalysis Science & Technology, 2023, 13(1): 205-216.

[34] JIANG T, QI L, JI M, et al. Characterization of Y/MCM-41 composite molecular sieve with high stability from Kaolin and its catalytic property[J]. Applied Clay Science, 2012, 62:

32-40.

[35] LEE J, KONG T, PARK J, et al. Modified nanoporous zeolites on a biodegradable polymer film with excellent hydrophobicity, ethylene gas adsorption, and antibacterial activity through surface charge accumulation[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 498: 155236.

[36] YUAN X, SHAN G, LI L, et al. Methyl group modified MCM-41 supported schiff-base cobalt complex and its catalytic performance in cyclohexane oxidation[J]. Catalysis Letters, 2015, 145: 868-874.

[37] WANG C, WANG L, DU F, et al. A two-step organic modification strategy for improving surface hydrophobicity of zeolites[J]. Advanced Powder Technology, 2023, 34(11): 104228.

[38] HAN X, WANG L, LI J, et al. Tuning the hydrophobicity of ZSM-5 zeolites by surface silanization using alkyltrichlorosilane[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(22): 9525-9531.

[39] NOVAK S, CHAVES T F, MARTINS L, et al. Preparation of hydrophobic MFI zeolites containing hierarchical micro-mesopores using seeds functionalized with octyltriethoxysilane[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 585: 124109.

[40] ALONSO-DONCEL M, PERAL A, SHAMZHY M, et al. Untangling the role of the organosilane functional groups in the synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolite by crystallization of silanized protozeolitic units[J]. Catalysis Today, 2020, 345: 27-38.

[41] HAN X, CAO Z, WANG R, et al. Effect of silane coupling agent modified zeolite warm mix additives on properties of asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2020, 259: 119713.

[42] SILAGHI M C, CHIZALLET C, SAUER J, et al. Dealumination mechanisms of zeolites and extra-framework aluminum confinement[J]. Journal of Catalysis, 2016, 339: 242-255.

[43] AL-JAMMAL N, JUZSAKOVA T, ZSIRKA B, et al. Modified Jordanian zeolitic tuff in hydrocarbon removal from surface water[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 239: 333-341.

[44] LIU Y, TAO H, YANG X, et al. Adsorptive purification of NO_x by HZSM-5 zeolites: effects of Si/Al ratio, temperature, humidity, and gas composition[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, 348: 112331.

[45] ZOU Q, HE H, XIE J, et al. Study on the mechanism of acid modified H-Beta zeolite acidic sites on the catalytic pyrolysis of Kraft lignin[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 462: 142029.

[46] ZHAI L, LIU M, DONG X, et al. Dehydration of 2-(4' -ethylbenzoyl)-benzoic acid to 2-ethylanthraquinone over Hβ zeolite modified with organic acids[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, 30(1): 9-13.

[47] DENG R, TIAN Y, LIU H, et al. Regioselective nitration of toluene to para-nitrotoluene with NO_2 over dealumination Hβ zeolite: comparison of organic and inorganic acids[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2023, 101(3): 1591-1601.

[48] HUANG L, WANG P, LI J, et al. Effect of acid leaching and catalytic properties of zeolite[Al, B]-MWW utilized as ethene methylation catalyst[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 223: 230-240.

[49] ZHANG L J, LI M, DONG X M, et al. Dehydration of 2-(4' -ethylbenzoyl)-benzoic acid to 2-ethylanthraquinone over Hβ zeolite modified with organic acids[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, 30(1): 9-13.

[50] GIUDICI R, KOUWENHOVEN H, PRINS R. Comparison of nitric and oxalic acid in the dealumination of mordenite[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 203(1): 101-110.

[51] BABIĆ V, KONETI S, MOLDOVAN S, et al. Chromic acid dealumination of zeolites[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 329: 111513.

[52] PLIEKHOV O, PLIEKHOVA O, ARČON I, et al. Study of water adsorption on EDTA dealuminated zeolite Y[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 302: 110208.

[53] KUWAHARA Y, KAMEGAWA T, MORI K, et al. Fabrication of hydrophobic zeolites using triethoxyfluorosilane and their application as supports for TiO_2 photocatalysts[J]. Chemical Communications, 2008(39): 4783-4785.

[54] KOSINOV N, SRIPATHI V G, HENSEN E J. Improving separation performance of high-silica zeolite membranes by surface modification with triethoxyfluorosilane[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 194: 24-30.

[55] LIU X, RAVON U, TUEL A. Evidence for F^-/SiO^- anion exchange in the framework of As-synthesized all-silica zeolites[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(26): 5900-5903.

[56] FENG A, YU Y, MI L, et al. Synthesis and characterization of hierarchical Y zeolites using NH_4HF_2 as dealumination agent[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 280: 211-218.

[57] BOLSHAKOV A, KOSINOV N, HIDALGO D E R, et al. Mild dealumination of template-stabilized zeolites by NH_4F[J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9(16): 4239-4247.

[58] YOSHIOKA T, IYOKI K, HOTTA Y, et al. Dealumination of small-pore zeolites through pore-opening migration process with the aid of pore-filler stabilization[J]. Science Advances,

2022, 8(25): eabo3093.

[59] LIU C, LI G, HENSEN E J, et al. Nature and catalytic role of extraframework aluminum in faujasite zeolite: a theoretical perspective[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(11): 7024-7033.

[60] FAN B, ZHU D, WANG L, et al. Dynamic evolution of Al species in the hydrothermal dealumination process of CHA zeolites[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2022, 9(14): 3609-3618.

[61] BAI X, ZHANG J, LIU C, et al. Solid-state NMR study on dealumination mechanism of H-MOR zeolite by high-temperature hydrothermal treatment[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, 354: 112555.

[62] YIN T, MENG X, JIN L, et al. Prepared hydrophobic Y zeolite for adsorbing toluene in humid environment[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 305: 110327.

[63] XU J, YIN T, LI Y, et al. Synthesis of high hydrophobicity USY zeolite with excellent VOCs adsorption performance under humid condition: combined strategy of high temperature steam and acid treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 329: 124914.

[64] VOLAVŠEK J, PLIEKHOV O, PLIEKHOVA O, et al. Study of water adsorption on EDTA-modified LTA zeolites[J]. Nanomaterials, 2022, 12(8): 1352.

[65] QIE Z, JI Z, XIANG H, et al. Microwave-assisted post treatment to make hydrophobic zeolite Beta for aromatics adsorption in aqueous systems[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 320: 124148.

[66] ZHANG R, ZOU R, LI W, et al. On understanding the sequential post-synthetic microwave-assisted dealumination and alkaline treatment of Y zeolite[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 333: 111736.

[67] ZHANG R, RAJA D, ZHANG Y, et al. Sequential microwave-assisted dealumination and hydrothermal alkaline treatments of Y zeolite for preparing hierarchical mesoporous zeolite catalysts[J]. Topics in Catalysis, 2020, 63: 340-350.

[68] WANG B, ZHU Y, HAN H, et al. Preparation and catalytic performance in propylene epoxidation of hydrophobic hierarchical porous TS-1 zeolite[J]. Catalysis Letters, 2022, 152: 3076-3088.

[69] WANG B, HAN H, GE B, et al. An efficient hydrophobic modification of TS-1 and its application in the epoxidation of propylene[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(26): 10390-10397.

[70] ITOI H, KASAI Y, MORISHITA K, et al. Facile synthesis of high surface area zeolite-templated carbons using divinylbenzene and propylene as carbon sources[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 326: 111378.

[71] RAHIMALIMAMAGHANI A, TANAKA D A P, TANCO M A L, et al. Tailoring the properties of carbon molecular sieves membranes for the separation of propionic acid from aqueous solutions[J]. Journal of Membrane Science, 2025, 713: 123316.

[72] ZHU L, SHEN D, LUO K H. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: species, mechanisms and modification methods[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 389: 122102.

[73] HUI K, YUAN Y, XI B, et al. A review of the factors affecting the emission of the ozone chemical precursors VOCs and NO_x from the soil[J]. Environment International, 2023, 172: 107799.

[74] YE Q, CHEN Y, LI Y, et al. Management of typical VOCs in air with adsorbents: status and challenges[J]. Dalton Transactions, 2023, 52(35): 12169-12184.

[75] HAN C, YANG J, DONG S, et al. Zeolite preparation from industrial solid waste: current status, applications, and prospects[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354: 128957.

[76] WANG C, GUO H, LENG S, et al. Regulation of hydrophilicity/hydrophobicity of aluminosilicate zeolites: a review[J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2021, 46(4): 330-348.

[77] LU Q, GAO B, LI X, et al. The in–situ growth of molecular sieve from palygorskite leads to composite materials with high hydrophobicity and adsorption of VOCs[J]. Applied Clay Science, 2025, 265: 107674.

[78] LU S, LIU Q, HAN R, et al. Core-shell structured Y zeolite/hydrophobic organic polymer with improved toluene adsorption capacity under dry and wet conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 409: 128194.

[79] ZHU X, LIU Y, JI X, et al. Interfacial modulation strategy for constructing a hydrophobic surface on zeolite template carbon to enhance VOCs removal in high-humidity coal flue gas[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 64(1): 692-703.

[80] WU S, WANG Y, SUN C, et al. Novel preparation of binder-free Y/ZSM-5 zeolite composites for VOCs adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 129172.

[81] SHEN X, DU X, YANG D, et al. Influence of physical structures and chemical modification on VOCs adsorption characteristics of molecular sieves[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106729.

[82] YU Q, LI J, WANG Y, et al. Tackling the challenge of efficient VOCs removal across varied molecular sizes over zeolite adsorbent under humid conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 490: 151816.

[83] SOLTAN W B, SUN J, WANG W, et al. Modification of Fe on hydrophobic ZSM-5 zeolite: optimization of adsorption and catalytic performance for decomposition of VOCs at low-

temperature[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 333: 125908.

[84] YU Q, ZHANG W, LI J, et al. High-silica FAU zeolite through controllable framework modulation for VOCs adsorption under high humidity[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, 355: 112570.

[85] YUE X, WANG S, GAO J, et al. Effects of mesopore size on ethyl acetate adsorption–desorption behaviors over hierarchical ZSM-5/MCM-41 molecular sieves[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 336: 126228.

[86] LU S, HAN R, WANG H, et al. Three birds with one stone: designing a novel binder-free monolithic zeolite pellet for wet VOC gas adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 448: 137629.

[87] ZHANG L, MA X, ZHENG J, et al. Core-shell deAlY@SiO_2 composite: a superior adsorbent for toluene capture under humidity condition[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 331: 125670.

[88] YIN Q, YIN K, WENG S, et al. Preparation of green hydrophobic ZSM-5 zeolite and its toluene adsorption performance under high humidity conditions[J]. New Journal of Chemistry, 2025. DOI: 10.1039/D5NJ00315F.

[89] LU C, ZHANG X, ZHANG P, et al. Fabrication of core-shell structural Y@VTMS-DVB composites with enhanced hydrophobicity for toluene capture under humid environment[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2025, 381: 113350.

[90] YE W, LIANG W, LUO Q, et al. Recent progress in CO_2 capture by porous solid materials[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025, 64(8): 4148-4178.

[91] HANSEN J E, SATO M, SIMONS L, et al. Global warming in the pipeline[J]. Oxford Open Climate Change, 2023, 3(1): kgad008. DOI: 10.1093/oxfclm/kgad008.

[92] GOYAL N, HU Y B, LI F, et al. Advances in hydrophobic physiadsorbents for CO_2 capture from humid flue gas and direct air[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 362: 131729.

[93] XIANG X, GUO T, YIN Y, et al. High adsorption capacity Fe@13X zeolite for direct air CO_2 capture[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(12): 5420-5429.

[94] LIU Q, GUO X, HU Y, et al. Functional ionic liquid anchored TS-1 molecular sieve with multiple adsorption sites for efficient capture and separation of CO_2 in flue gas systems[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 360: 130920.

[95] KOLLE J M, FAYAZ M, SAYARI A. Understanding the effect of water on CO_2 adsorption[J]. Chemical Reviews, 2021, 121(13): 7280-7345.

[96] DRENCHEV N, ALEKSANDROV H A, VAYSSILOV G N, et al. Why does CaX zeolite have such a high CO_2 capture capacity and how is it affected by water?[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 349: 127662.

[97] RYU K-H, BAE W B, MIN H, et al. Active metal cation exchanged in ZSM-5 for enhanced direct air capture of CO_2[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 503: 158380.

[98] XU L, OKRUT A, TATE G L, et al. Cs-RHO goes from worst to best as water enhances equilibrium CO_2 adsorption via phase change[J]. Langmuir, 2021, 37(47): 13903-13908.

[99] LEE H, WU K L, XIE D, et al. Understanding water enhancement of CO_2 adsorption in zeolite Cs–RHO[J]. Chemistry of Materials, 2024, 36(24): 11947-11957.

[100] KE Q, PAN P, LU M, et al. The intensification of moisture resistance over MFI zeolite via heteroatom incorporation for diluted CO_2 capture[J]. Fuel, 2024, 375: 132646.

[101] KIM M, LEE J W, KIM S, et al. CO_2 adsorption on zeolite 13X modified with hydrophobic octadecyltrimethoxysilane for indoor application[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 337: 130597.

[102] LI B, ZENG S, JIANG C, et al. Dynamic breakthrough performance of low concentration CO_2 adsorption in fixed-bed column with porous amino acid ionic liquid composites[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 349: 127901.

[103] KWON D-I, KIM J-C, LEE H, et al. Engineering micropore walls of beta zeolites by post-functionalization for CO_2 adsorption performance screening under humid conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131461.

[104] BOER D, POUR Z A, POLI S, et al. ZSM-5/Silicalite-1 core-shell beads as CO_2 adsorbents with increased hydrophobicity[J]. Materials Today Chemistry, 2023, 32: 101621.

[105] MIYAMOTO M, ONO S, KUSUKAMI K, et al. High water tolerance of a core–shell-structured zeolite for CO_2 adsorptive separation under wet conditions[J]. ChemSusChem, 2018, 11(11): 1756-1760.

[106] CHI S, YE Y, ZHAO X, et al. Porous molecular sieve polymer composite with high CO_2 adsorption efficiency and hydrophobicity[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 307: 122738.

[107] ZHOU A, YANG C, XUE M, et al. High stability and strong hydrophobic hindrance effect of core–shell NaX/polyacrylate composite for CO_2 capture[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 355: 129689.

[108] HU P, OISHI R, YA H, et al. Development of zeolite adsorbent with low water sensitivity for CO_2 capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 508: 161054.

[109] HU M, QIE Z, LIU Z, et al. Sequential carboxylic acid and ammonium hydroxide treatments for zeolites: enhancing CO_2 adsorption under humid conditions[J]. Microporous and

Mesoporous Materials, 2025, 384: 113465.

[110] DUAN C, ZHANG Y, HAN S, et al. Recent advances in zeolites for the selective catalytic reduction of NO_x with NH3[J]. Catalysis Reviews, 2024: 1-62.

[111] GUO Y, LI Y, JIANG H, et al. Desulfurization performance and mechanism for H_2S from blast furnace gas over FAU zeolite sorbent[J]. Chemical Engineering Science, 2024, 291: 119926.

[112] FEYZBAR-KHALKHALI-NEJAD F, HASSANI E, RASHTI A, et al. Adsorption-based CO removal: principles and materials[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105317.

[113] SUN Z, WU Q, ZHAO C, et al. A review of NO_x control by MILD-oxy combustion[J]. Journal of the Energy Institute, 2024, 113: 101502.

[114] WU P, WANG Y, LIU Y, et al. Recent advances in heteroatom-doped porous carbon for adsorption of gaseous pollutants[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 491: 152142.

[115] LI W, LV J, YUE Y, et al. A review of enhanced adsorption removal of odor contaminants with low ppm concentration levels: the key to technological breakthrough as well as challenges[J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, 482: 136512.

[116] LIU Y, WU X, YANG X, et al. Enhancement of NO_x adsorption performance on zeolite via a facile modification strategy[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 443: 130225.

[117] CHEN Z, TAO Q, YANG L, et al. Charge shielding effect of sodium ions in improving the hydrophobicity and performance of Co/Na-SSZ-13 zeolite for passive NO_x adsorber[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(17): 2310682.

[118] KHIVANTSEV K, JAEGERS N R, KOVARIK L, et al. Palladium/Beta zeolite passive NO_x adsorbers (PNA): clarification of PNA chemistry and the effects of CO and zeolite crystallite size on PNA performance[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 569: 141-148.

[119] WANG Y, WANG Y, SHI X, et al. Unveiling the roles of distinct active sites over Pd/SSZ-13 for low-temperature NO_x adsorption[J]. Applied Surface Science, 2024, 659: 159938.

[120] GUO Y, XIANG B, ZHAO B, et al. Removal of H_2S from simulated blast furnace gas by adsorption over metal-modified 13X zeolite[J]. Fuel, 2023, 338: 127261.

[121] MA K, LI K, NING P, et al. Effect of Cu/HZSM-5 sorbents with different Si/Al ratios on the adsorption and oxidation performance of H_2S[J]. Journal of Environmental Sciences, 2025, 151: 161-173.

[122] QIAO Y, XIAO Y, YANG S, et al. Suppressing the competitive effect of water vapor on CO adsorption over 5A molecular sieves via silanization hydrophobic modification[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(46): 17166-17174.

[123] GUO Q, QIAO Y, XIAO Y, et al. Synthesis of hydrophobic CuCl/LaA modified by butyltrichlorosilane towards enhanced CO adsorption under humid environment[J]. Applied Surface Science, 2024, 659: 159882.

[124] QI K, GAO L, LI X, et al. Research progress in gas separation and purification based on zeolitic materials[J]. Catalysts, 2023, 13(5): 855.

[125] CAO Z, ANJIKAR N D, YANG S. Small-pore zeolite membranes: a review of gas separation applications and membrane preparation[J]. Separations, 2022, 9(2): 47.

[126] YUE B, LIU S, CHAI Y, et al. Zeolites for separation: fundamental and application[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 71: 288-303.

[127] DODOO D, MERKLING P J, MADERO-CASTRO R M, et al. High selectivity and adsorption capacity of cation-exchanged zeolites for biogas, syngas, and flue gas separation in a pressure swing adsorption unit[J]. ACS Applied Energy Materials, 2024, 7(15): 6488-6498.

[128] SIDABUTAR R, TRISAKTI B, IRVAN, et al. Synergistic integration of zeolite engineering and fixed-bed column design for enhanced biogas upgrading: adsorbent synthesis, CO_2/CH_4 separation kinetics, and regeneration assessment[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 355: 129772.

[129] AUTIÉ-CASTRO G, REGUERA E, RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E. Different behavior of two iso-structural zeolitic imidazolate frameworks in ethane–ethylene separation: study of H_2-CO_2 and CH_4-CO_2 separation capacity[J]. Journal of Separation Science, 2021, 44(17): 3248-3253.

[130] LOZINSKA M M, MOWAT J P, WRIGHT P A, et al. Cation gating and relocation during the highly selective “trapdoor” adsorption of CO_2 on univalent cation forms of zeolite rho[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(6): 2052-2061.

[131] PENG L, DUAN Z, CEN S, et al. Tungsten-doped high-silica CHA zeolite membranes with improved hydrophobicity for CO_2 separation[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 342: 126922.

[132] REHMAN R U, SONG Q, PENG L, et al. Hydrophobic modification of SAPO-34 membranes for improvement of stability under wet condition[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(10): 2397-2406.

[133] WU J, HUANG W, ZHOU J, et al. Highly selective and permeable SSZ-13 zeolite membranes synthesized by a facile in-situ approach for CO_2/CH_4 separation[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 676: 121580.

[134] JEONG Y, KIM S, LEE M, et al. A hybrid zeolite membrane-based breakthrough for simultaneous CO_2 capture and CH_4 upgrading from biogas[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,

2022, 14(2): 2893-2907.

[135] KE Q, XIONG F, FANG G, et al. The reinforced separation of intractable gas mixtures by using porous adsorbents[J]. Advanced Materials, 2024, 36(41): 2408416.

[136] WANG B, WANG Y, LI X, et al. Highly CO_2-selective and moisture-resistant bilayer silicalite-1/SSZ-13 membranes with gradient pores for wet CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 separations[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 636: 119565.

[137] ZHAO T, WEI Y, WANG J, et al. Microporous carbon coated zeolite particles for efficient carbon capture from wet flue gas[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 317: 123762.

[138] LEE M, JEONG Y, HONG S, et al. High performance CO_2-perm-selective SSZ-13 membranes: elucidation of the link between membrane material and module properties[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 611: 118390.

[139] LUO D, PENG Y L, XIE M, et al. Improving ethane/ethylene separation under humid conditions by spatially modified zeolitic imidazolate frameworks[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(9): 11547-11558.

[140] SHOLL D S, LIVELY R P. Seven chemical separations to change the world[J]. Nature, 2016, 532(7600): 435-437.

[141] LIN J Y. Molecular sieves for gas separation[J]. Science, 2016, 353(6295): 121-122.

[142] CHAI Y, HAN X, LI W, et al. Control of zeolite pore interior for chemoselective alkyne/olefin separations[J]. Science, 2020, 368(6494): 1002-1006.

[143] WANG H, LIU Y, REN Y, et al. Hydrophobic Silicalite-1@Ag^+ based MMM for C_2H_4/C_2H_6 separation under long-period humid conditions[J]. Journal of Membrane Science, 2024, 696: 122521.

[144] ZHOU X, MIAO G, XU G, et al. Mixed (Ag^+, Ca^{2+})-LTA zeolite with suitable pore feature for effective separation of C_3H_6/C_3H_8[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 137913.