

silicalite-1 全硅分子筛常温催化氧化 NO 性能

钱定利,周飞翔,汪俊,吴相浩,赵海洋,朱秋莲,刘华彦,卢晗锋* (浙江工业大学化学工程学院,催化反应工程研究所,浙江 杭州 310014)

摘要: 针对低温 NO 氧化催化剂抗水性和抗硫性能差等问题,采用 silicalite-1 分子筛为催化剂,在 NO 进口浓度为 0.06%条件下,考察了相对湿度(0%~100%)、空速、氧气浓度(5%~20%)与二氧化硫浓度(0%~0.04%)等因素对 NO 催化氧化的影响.研究表明,在 30℃,空速为 14400h⁻¹ 条件下,相对湿度从 0%增大到 100%时,NO 氧化率从 56%下降到 42%,并可以一直保持稳定,SO₂ 浓度在 0%~0.04%均不会对 NO 氧化反应造成影响.60h 催化剂稳定性实验结果表明,在 30℃,NO 进口浓度为 0.06%,空速为 7200h⁻¹,SO₂ 浓度为 0.01%时,饱和水汽下的 NO 氧化率能稳定地维持在 52%,说明 silicalite-1 分子筛具有良好的 NO 氧化稳定性、抗水汽和抗硫性能.

关键词: NO 氧化; 抗水汽; 抗硫性; silicalite-1 分子筛

中图分类号: X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2017)06-2080-07

NO catalytic oxidation over pure-silica zeolite silicalite-1 at low temperature. QIAN Ding-li, ZHOU Fei-xiang, WANG Jun, WU Xiang-hao, ZHAO Hai-yang, ZHU Qiu-lian, LIU Hua-yan, LU Han-feng* (Research Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China). *China Environmental Science*, 2017,37(6): 2080~2086

Abstract: In this paper, pure-silica zeolite silicalite-1 was employed for NO catalytic oxidation, to enhance water resistance and sulfur tolerance. The influences of relative humidity (0%~100%), space velocity, O₂ concentration (5%~20%) and SO₂ concentration (0%~0.04%) were investigated, under 0.06% inlet NO concentration. Experimental results revealed that the NO oxidation conversion displayed little variation at 42% under 100% RH, though decreased from 56% to 42% as the relative humidity increased from 0% to 100%. Meanwhile SO₂ concentration (0%~0.04%) had little impact on NO oxidation reaction. Silicalite-1 performed excellent active stability, water resistance and sulfur tolerance, as the NO oxidation conversion was maintained at 52% in 60h lifetime test, under 30℃, 0.06% NO, 0.01% SO₂, 7200h⁻¹SV and 100% RH.

Key words: NO oxidation; water resistance; sulfur tolerance; silicalite-1

氮氧化物(NO_x)是大气污染的主要污染物之一,引起了一系列环境问题,如雾霾、酸雨、光化学烟雾及水土酸化等现象,同时会对人体健康造成严重伤害,所以对 NO_x 污染的治理是环保工作的重中之重.虽然 SCR 已经成为现有燃煤电厂的主流脱硝技术,但在一些低温、含水含硫高、杂质成分多的 NO_x 烟气^[1]组分中,并不适合采用 SCR 技术.尤其是针对 NO 含量高(占 NO_x 的 90%以上)、氧气含量低(小于 10%)、水汽含量高(接近饱和湿含量)、常温常压排放和含二氧化硫的气体.对于此类废气,气相氧化-碱液吸收的湿法脱除技术条件温和,能耗成本低,操作简单,对于处理此类废气较为合适^[2-3].而常温 NO 催化氧化

以及该反应催化剂是碱液吸收工艺的关键.工艺中催化剂要承受大风量烟气以及 H₂O、SO₂ 的冲击,因此提高催化剂抗硫、抗水性能是处理这类 NO_x 尾气工艺的关键所在.

现有的低温催化氧化 NO 的催化剂主要有活性炭及活性炭纤维^[4-5]、分子筛^[6-8]等.研究表明,30℃下相对湿度分别为 10%和 20%时,活性炭及活性炭纤维活性位就会被水分子占据,从而导致失活.全硅β分子筛催化氧化 NO,饱和水汽下

收稿日期: 2016-11-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21506194,21676255);浙江省自然科学基金资助项目(Y14E080008,Y16B070025)

* 责任作者, 教授, luhf@zjut.edu.cn

全硅 β 分子筛对 NO 的催化氧化活性高于 HZSM-5/300 分子筛,提高分子筛的硅铝比能改善分子筛的抗水汽性^[9].Silicalite-1 作为全硅介孔分子筛,它的骨架中不含铝元素,表面呈中性^[10-15],它不仅具有较强的表面疏水性,而且对于酸性气体的 SO₂ 呈现出化学惰性作用.因此,将 silicalite-1 分子筛催化剂作为低温 NO 氧化催化剂来处理低温成分复杂的 NO_x 废气具有显著的优势.

本论文采用水热晶化法合成了 silicalite-1 分子筛,并将它作为 NO 氧化的催化剂,研究了相对湿度、空速、氧气浓度和 SO₂ 浓度等一系列因素对 silicalite-1 分子筛低温催化 NO 氧化性能的影响,对其进行了长时间的抗水汽与抗硫性的稳定性考察,并通过表征探究了其反应前后的结构变化.

1 实验部分

1.1 实验试剂

四丙基氢氧化铵(TPAOH,25%水溶液)、正硅酸乙酯(TEOS)均为分析纯.

1.2 催化剂的制备

按文献[16]中的合成方法,TPAOH:TEOS:H₂O 以 0.18:1:40 的摩尔配比计算各种原料的用量.先将 TPAOH、H₂O 充分混合,然后在常温搅拌的条件下逐滴加入 TEOS,继续搅拌至原料呈透明状,陈化 12h 后,将浆液移入晶化釜,密封后置于 170℃ 烘箱中,恒温静置晶化 48h,急冷后离心洗涤至悬浮液呈中性,于烘箱中 60℃ 干燥 12h,所得样品在 550℃ 焙烧 4h,以脱除沸石孔道中的有机模板剂,得到 silicalite-1 粉末.

1.3 实验装置和方法

NO 氧化实验装置如图 1 所示.模拟废气主要由 NO、N₂、O₂、SO₂(杭州今工气体公司提供)组成,用 N₂ 作为载气,O₂ 作为氧化剂.N₂、NO、O₂、SO₂ 流量通过气体质量流量计来控制.混合气通过饱和增湿装置,成为饱和水汽.玻璃制固定床反应器内径 26mm、长 300mm.氧化反应器内装填 silicalite-1 分子筛催化剂.反应开始后每隔一段时间用 Testo-350 型烟气分析仪测定

NO、NO₂、SO₂、NO_x (NO_x 浓度为 NO 与 NO₂ 的浓度之和)进出口浓度.稳定阶段出口 NO₂ 与出口 NO_x 总量的比值记为 NO 氧化率,以此衡量催化剂效率.

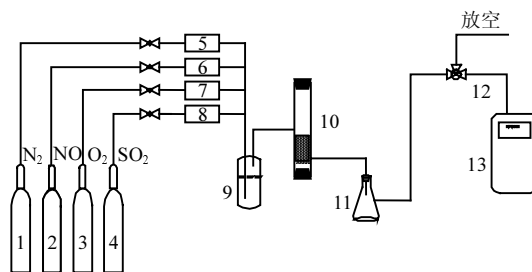


图 1 NO 氧化实验装置

Fig.1 Experimental apparatus for NO oxidation

1、2、3、4.气体钢瓶;5、6、7、8.气体流量计;9.增湿器;10.固定床反应器;11.缓冲瓶;12.取样口;13.烟气分析仪

1.4 催化剂表征

采用荷兰 PANalytical 公司的 X'pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪,进行物相鉴定.条件为:Cu Ka 辐射源,Ni 滤波,工作电压 40kV,工作电流 40mA,扫描范围 $2\theta=5^{\circ}\sim 30^{\circ}$,步长为 $0.02^{\circ}/s$.

采用 Micromeritics ASAP2020C 型吸附仪测定样品的比表面积(S_{BET})、微孔表面积(S_{Micro})、外表面积($S_{External}$)及孔径($D_{average}$).样品测试前经 250℃ 脱气处理 6h,在液氮温度(77K)下进行 N₂ 吸附测定,对催化剂孔结构进行表征,样品的比表面积采用 BET 法计算.

采用美国 Thermo 公司的 ARL ADVANT X IntelliPowerTM 4200 型 X 射线荧光光谱分析仪,进行元素分析.仪器测量条件为:工作电压 60kV,工作电流 100mA,光谱仪测试环境为真空.

采用德国耐驰公司的 STA409PC 同步热分析仪进行热重分析.将样品放入氧化铝坩埚中,从 25℃ 加热到 550℃,加热速率为 5℃/min,采用高纯度的氮气为载气,流量为 20mL/min,对 silicalite-1 分子筛样品进行热重分析.

傅里叶变换红外光谱分析:测试分子筛的晶格振动.仪器型号为 Bruker Tensor 27 型光谱仪.仪器测量条件:扫描范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$,扫描次数 64 次,分辨率 $\pm 2\text{cm}^{-1}$.样品测试采用 KBr 压片透射

模式.样品粉末和磨细的 KBr 粉末按质量比约为 1:100 在玛瑙研钵中研磨混合均匀,待测.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

XRD 表征结果如图 2 所示,在 7.9° 、 8.8° 、 23.2° 、 23.9° 、 24.5° 处有明显的 silicalite-1 强特征衍射峰,说明所得分子筛为 MFI 型拓扑结构,且图中无其他杂晶峰,表明合成的产品为纯 silicalite-1 沸石分子筛.

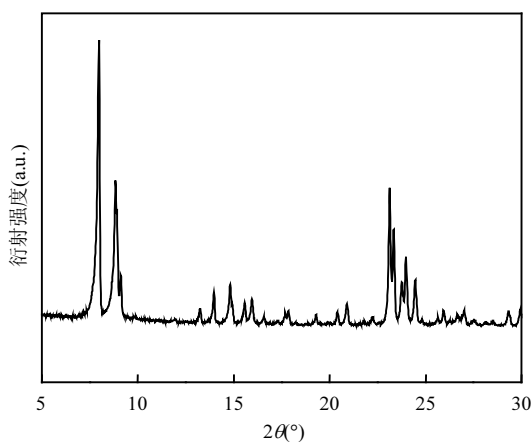


图2 合成的 silicalite-1 XRD 表征
Fig.2 XRD patterns of silicalite-1

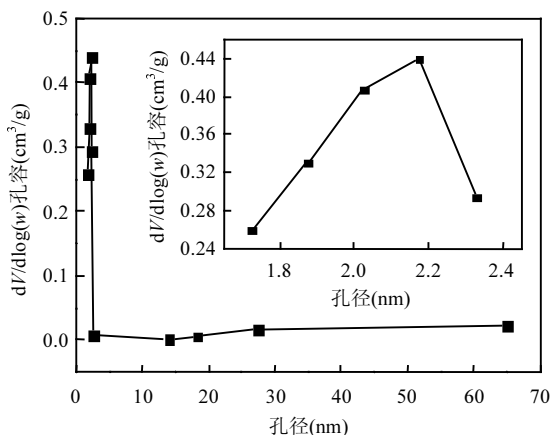


图3 合成的 silicalite-1 孔径分布
Fig.3 Pore size distribution of silicalite-1

采用 ASAP2020C 型比表面测定仪表征了成型的 silicalite-1 催化剂样品孔径分布和孔结构(图 3,表 1).silicalite-1 的孔径分布如图 3 所示,孔

径在 2nm 左右最多、最集中,说明合成的 silicalite-1 分子筛催化剂属于微孔结构,且孔径比较均一.

表 1 silicalite-1 的比表面积和孔径

Table 1 Specific surface area and pore diameter of silicalite-1

样品名称	S_{BET} (m ² /g)	S_{Micro} (m ² /g)	$S_{External}$ (m ² /g)	$D_{Average}$ (nm)
silicalite-1	364.1	220.1	144.1	2.4

2.2 水汽对 NO 氧化的影响

维持 NO 进口浓度约为 0.06%、O₂ 浓度为 10%、空速为 14400h⁻¹、反应温度为 30℃,考察了干气和饱和水汽条件下 silicalite-1 分子筛催化剂.

从图 4 看出,湿气条件下,NO、NO₂ 和 NO_x 的出口浓度随反应时间逐渐增加,最后趋于平衡.但总的 NO_x 浓度略低于进口 NO_x 的浓度,这可能是因为分子筛表面的水汽与吸附的 NO₂ 反应生成 HNO₃.

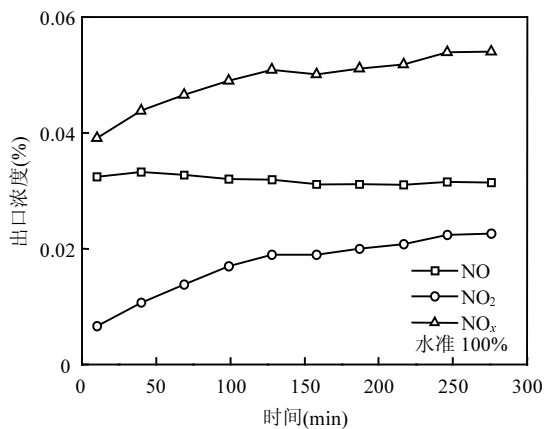


图4 全硅 silicalite-1 表面 NO 氧化过程
Fig.4 NO oxidation process on pure zeolite silicalite-1

对比干气与饱和水汽下的 silicalite-1 分子筛催化 NO 氧化的活性评价结果(图 5),发现它们的反应规律基本是相同的.NO 氧化率均随时间逐渐升高直至反应平衡.总体而言,饱和水汽下 NO 氧化率是低于干气条件下的,这是因为水会

与 NO 竞争吸附,使得 silicalite-1 分子筛对 NO 的吸附量下降,从而导致 NO 的氧化率降低,并且达到平衡的时间大大延长.然而,由于全硅 silicalite-1 分子筛骨架中不存在极性离子 Al^{3+} ,吸附微孔表面无极性,具有良好的疏水性能,NO 与水的竞争吸附达到平衡后,依然具有高达 40% 的 NO 氧化率,而且能够长时间的维持反应平衡.这说明了 silicalite-1 分子筛具有良好的抗水汽性能.

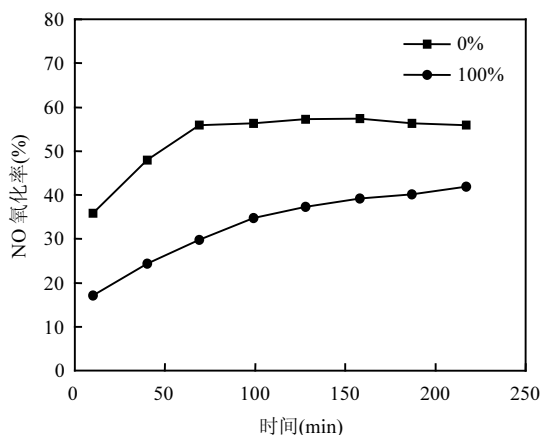
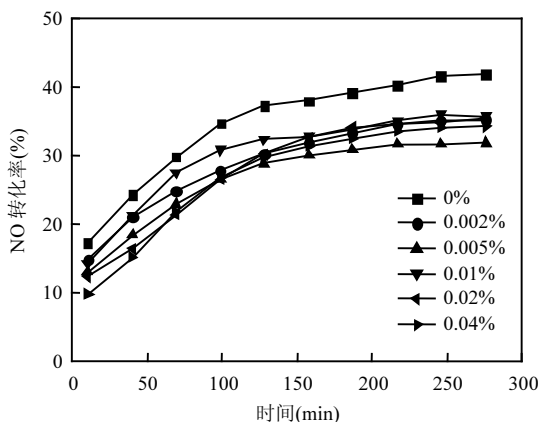


图 5 水汽对 NO 氧化率的影响

Fig.5 Effects of vapor on NO oxidation rate

2.3 SO_2 对 NO 氧化的影响

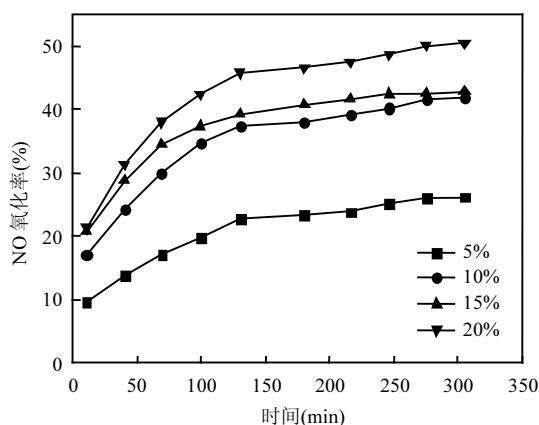
维持 NO 进口浓度为 0.06%、 O_2 浓度为 10%、相对湿度为 100%、空速为 $14400h^{-1}$ 、反应温度为 $30^{\circ}C$,考察了 SO_2 浓度对 NO 氧化率的影响.

图 6 SO_2 对 NO 氧化率的影响Fig.6 Effects of SO_2 concentration on NO oxidation rate

由图 6 可以看出,同等条件下, SO_2 浓度从 0.002% 增加至 0.04% 时,NO 氧化率能稳定地保持在 35% 左右,与不含 SO_2 的反应条件相比,达到平衡时的 NO 氧化率并没有大的波动,这表明了 SO_2 并没有与 NO 形成竞争吸附,silicalite-1 全硅分子筛催化剂具有很好的抗硫性能,这为后续同步湿法脱硫脱硝工艺的开发提供了一个新方向.

2.4 O_2 对 NO 氧化的影响

维持 NO 进口浓度为 0.06%、相对湿度为 100%、空速为 $14400h^{-1}$ 、反应温度为 $30^{\circ}C$,考察了 O_2 浓度对 NO 氧化率的影响.

图 7 O_2 对 NO 氧化率的影响Fig.7 Effects of O_2 concentration on NO oxidation rate

由图 7 可以看出,随着 O_2 浓度的增加,达到平衡时 NO 的氧化效率逐渐增大,这是由于 O_2 浓度增大有利于平衡向正反应方向移动.另外,还可以发现尽管 O_2 浓度存在差异,而达到反应平衡的时间基本上是一致的,这表明了 O_2 并没有吸附于 silicalite-1 分子筛表面,而是直接与吸附于分子筛表面的 NO 反应.因此,silicalite-1 分子筛表面吸附 NO 对于该反应极为有利.增大 NO 吸附量,尽可能减少或避免其它分子(如水)的竞争吸附,以及提高 silicalite-1 分子筛的稳定性对该反应均是十分必要的.

2.5 空速对 NO 氧化的影响

在模拟烟气 NO 进口浓度为 0.06%、 O_2 浓度为 10%、相对湿度为 100%、反应温度为 $30^{\circ}C$ 的

条件下,考察了空速对催化剂脱硝性能的影响.

为了进行高效并且经济的尾气处理,同时也要适应船舶尾气的特点,选择一个合理的尾气空速.不同空速下的评价结果见图 8,在 silicalite-1 分子筛低温催化 NO 氧化反应的过程中,空速越大,达到反应平衡的时间越短,平衡时 NO 氧化效率越低.这是由于随着空速的增大,反应原料气与催化剂接触时间越来越短,然而这并没有改变反应速率,所以呈现出了图中的现象,这与一般的气固相反应的规律是一致的.这里选择 7200h⁻¹左右的空速,平衡转化率为 50%以上,即可满足后续碱液吸收 NO_x 的条件^[17].

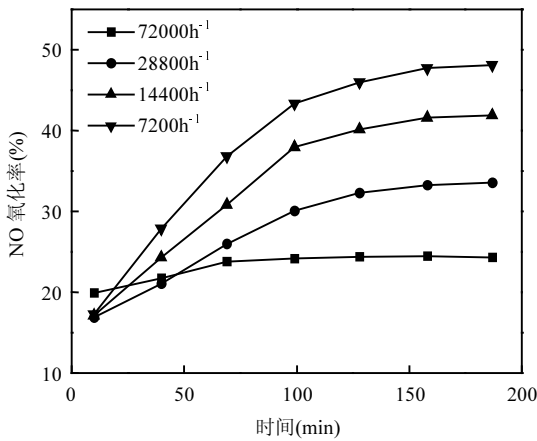


图 8 空速对 NO 氧化率的影响

Fig.8 Effects of space velocity on NO oxidation rate

2.6 催化剂稳定性实验

维持 NO 进口浓度为 0.06%、O₂ 浓度为 10%、空速为 7200h⁻¹、SO₂ 浓度为 0.01%、反应温度为 30℃,考察了饱和水汽条件下 silicalite-1 分子筛催化剂稳定性.

从图 9 可知,NO 出口浓度在反应初期很快达到平衡状态,而 NO₂ 和 NO_x 出口浓度随时间延长逐渐增加,直至平衡.这是因为在反应初期, silicalite-1 分子筛对 NO 的吸附就达到饱和,原料气中的 O₂ 与吸附于分子筛上的 NO 发生反应,生成 NO₂,吸附饱和后的 NO₂ 再从分子筛上逐渐脱附出来,留出空白吸附位供 NO 吸附,完成催化氧化 NO 的反应循环,反应一段时间后达到平衡.

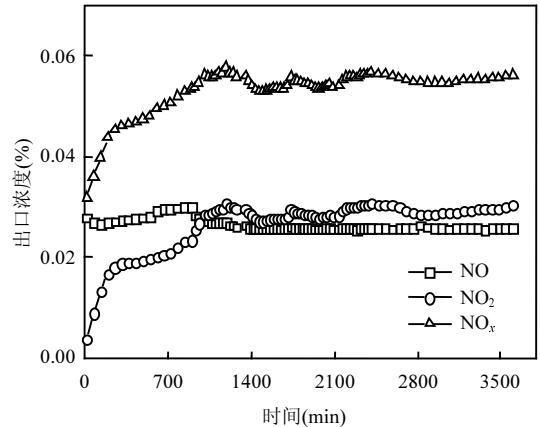


图 9 silicalite-1 分子筛表面 NO 氧化过程

Fig.9 The NO oxidation process on silicalite-1

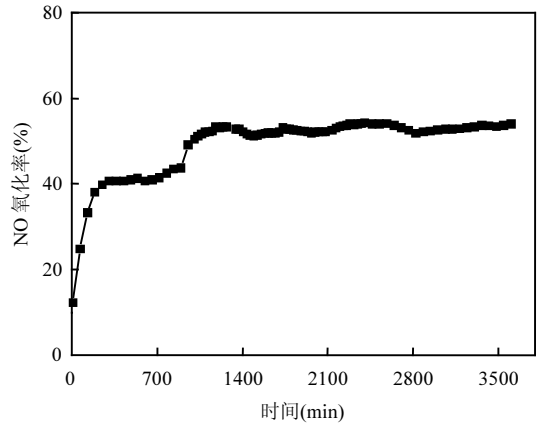


图 10 全硅 silicalite-1 分子筛催化剂稳定性实验

Fig.10 Stability evaluation of pure zeolite silicalite-1catalyst

如图 10 所示,在整个测试的过程中,NO 与水分子的竞争吸附,以及环境条件等原因,导致了曲线上波动,然而总体而言,NO 氧化率逐渐增长,反应平衡的趋势是依然存在的.在前 1000min 内,NO 氧化率逐渐升高达到平衡,后 2600min 内,NO 氧化率能稳定地保持在 52%.从 silicalite-1 分子筛稳定性测试结果可知, silicalite-1 分子筛在饱和水汽和少量 SO₂ 的条件下能保持良好的催化活性和稳定性,也进一步验证了 silicalite-1 分子筛具有良好的抗水汽性能与抗硫性.

2.7 元素分析

为了进一步探究 silicalite-1 分子筛反应前后物质组成的不同,取适量 silicalite-1 分子筛粉

末进行 X 射线荧光光谱(XRF)分析,检测结果见表 2.从表 2 的 X 射线荧光光谱(XRF)分析结果可见,silicalite-1 的主体组成为 SiO_2 ,并含有少量的 P_2O_5 杂质,反应后 silicalite-1 分子筛表面出现少量的 SO_3 ,这是由于水汽与 SO_2 发生氧化反应形成少量的 H_2SO_3 残留于分子筛表面,并没有对催化剂的元素组成造成影响.随着反应达到平衡,分子筛表面硫含量维持在一定浓度,对于长时间活性与稳定性的维持并无太大影响.

表 2 全硅 silicalite-1 吸附前后的元素分析

Table 2 Elemental analysis of pure zeolite silicalite-1 before and after adsorption

Silicalite-1	SiO_2 质量分数 (%)	P_2O_5 质量分数 (%)	SO_3 质量分数 (%)
吸附前	98.13	1.05	0
吸附后	96.79	1.22	0.719

2.8 热重分析

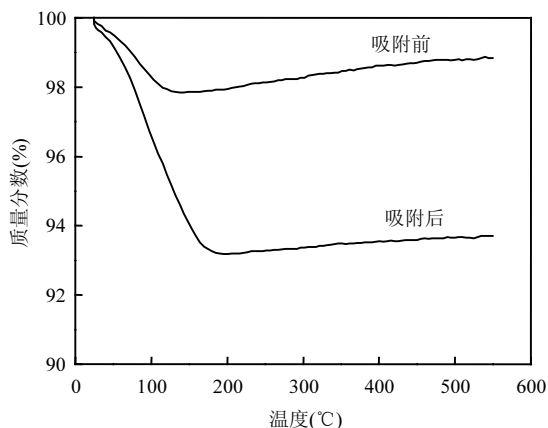


图 11 全硅 silicalite-1 分子筛吸附前后的热重曲线
Fig.11 TG curve of pure zeolite silicalite-1 before and after adsorption

采用热重技术表征反应前后 silicalite-1 分子筛(图 11),发现从 25°C 升高到 550°C ,两条曲线都经过了相同的 2 个阶段,热解的基本趋势相同.从 25°C 开始到 150°C 左右,silicalite-1 分子筛的质量发生较大改变,根据失重的温度区间与吸附原料气可以判定,该段失重仅表现为失水过程,为失水阶段.在 200°C 以后,silicalite-1 分子筛的质量不再

发生大的改变,曲线趋于平缓,为稳定阶段,说明 silicalite-1 吸附后并不含有硝酸盐、硫酸盐等物质,进一步验证 silicalite-1 分子筛对反应原料气的吸附应该只是物理吸附,并不存在化学吸附.

2.9 XRD 分析

对比 silicalite-1 分子筛吸附前后 XRD 谱图(图 12),可以看出,它们的衍射峰位置没有变化,吸附后衍射峰的强度略有降低,这是由于其表面含有的水造成的偏差.结果表明,吸附前后的总体结构并没有发生变化,与 XRF 表征结果一致.

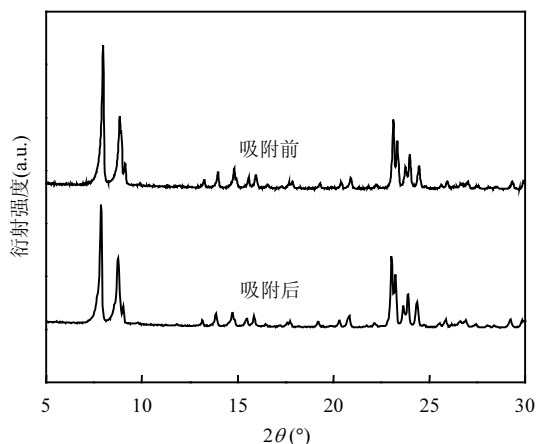


图 12 全硅 silicalite-1 分子筛吸附前后的 XRD 表征
Fig.12 XRD patterns of pure zeolite silicalite-1 before and after adsorption

2.10 红外光谱分析

为了判定吸附前后, silicalite-1 分子筛表面基团是否发生变化,做了傅里叶红外表征,红外谱图见图 13.从图 13 中可以看出,吸附前后 silicalite-1 的谱图极为相似,均在 450cm^{-1} 、 550cm^{-1} 、 805cm^{-1} 、 1080cm^{-1} 和 1228cm^{-1} 处出现了 silicalite-1 的特征吸收峰,其中 450cm^{-1} 为 Si-O 键弯曲振动峰, 550cm^{-1} 是为五元环特征振动吸收峰, 805cm^{-1} 和 1080cm^{-1} 分别为 Si-O 键的伸缩振动峰和反伸缩振动峰, 1228cm^{-1} 为 silicalite-1 沸石结果骨架中硅氧四面体的不对称伸缩振动峰^[18].这表明吸附前后的 silicalite-1 分子筛表面基团并没有发生任何变化.

通过以上吸附前后的 silicalite-1 分子筛的表征结果进行对比发现,它在组成、结构与表面

基团均没有产生太大的变化,这进一步证明了 silicalite-1 分子筛对低温催化氧化 NO 反应具有良好的抗水性与抗硫性。

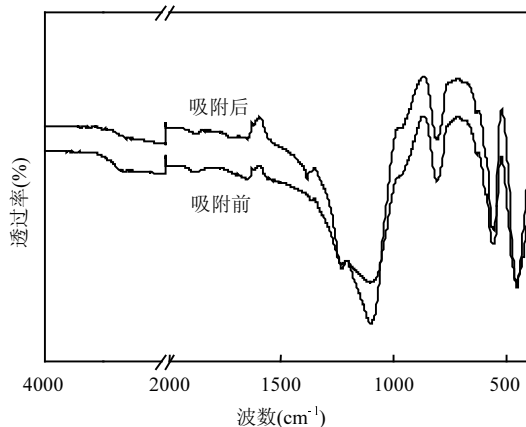


图 13 全硅 silicalite-1 分子筛吸附前后红外谱图

Fig.13 FTIR spectra of pure zeolite silicalite-1 before and after adsorption

3 结论

3.1 应用低温催化氧化-碱液吸收的湿法脱除技术处理尾气中的 NO_x ,关键在于筛选适合于该尾气特性的低温氧化 NO 催化剂.本文以 silicalite-1 分子筛为催化剂,在 NO 进口浓度为 0.06%条件下,考察了空速、氧气浓度(5%~20%)、水汽与二氧化硫浓度(0%~0.04%)等因素对 NO 催化氧化的影响.研究表明, O_2 并没有吸附于 silicalite-1 分子筛表面,而是直接与已吸附的 NO 反应.水汽与 NO 产生了竞争吸附,使得达到平衡的时间延长,并且反应平衡时的 NO 氧化效率略有降低,但可以维持高转化率下的平衡.废气中 SO_2 不会在 silicalite-1 分子筛表面发生化学沉积,因此对低温催化氧化 NO 没有太大影响.

3.2 在 30°C ,NO 进口浓度为 0.06%,空速为 7200h^{-1} , SO_2 浓度为 0.01%与饱和水汽下,进行了 silicalite-1 分子筛的稳定性测试中,NO 氧化率能稳定地维持在 52%长达 60h.通过表征发现催化剂在反应前后,组成、结构与表面基团均没有发生太大变化.这些结果表明 silicalite-1 分子筛具有良好的稳定性、抗水汽和抗硫性能,在工业低温催化氧化 NO 中具有良好的应用前景.

参考文献:

- [1] 周松,李坤,许铁夫.船舶 SO_x 排放控制技术研究 [J]. 柴油机, 2015,37(5):14-19.
- [2] 杨业,徐超群,岑可法,等.臭氧氧化结合硫代硫酸钠溶液喷淋同时脱硫脱硝 [J]. 化工学报, 2016,67(5):2041-2047.
- [3] 李玉芳,刘华彦,黄海凤,等.疏水型 H-ZSM-5 分子筛上 NO 氧化反应的研究 [J]. 中国环境科学, 2009,29(5):469-473.
- [4] Shen Y F, Ge X L, Chen M D. Catalytic oxidation of nitric oxide (NO) with carbonaceous materials [J]. RSC Advances, 2016, 6(10):8469-8482.
- [5] Isao M, Kisamori S, Hironaka M, et al. Oxidation of NO into NO_2 over active carbon fibers [J]. Energy and Fuels, 1994,8(6):1341-1344.
- [6] Chen H Y, Wei Z H, Marton K M, et al. NO oxidation on zeolite supported Cu catalysts: Formation and reactivity of surface nitrates [J]. Catalysis Today, 2016,vol.267:17-27.
- [7] Akter N, Han L X, Huaman D, et al. NO and NH_3 Oxidation over Zeolite Materials [J]. Materials Today: Proceedings, 2016,3(2): 550-555.
- [8] 高月明,于庆君,唐晓龙,等.Cu-ZSM-5 对燃气烟中 NO 的吸附特性 [J]. 中国环境科学, 2016,36(8):2275-2281.
- [9] 许钰娟,刘华彦,张泽凯,等.全硅 β 分子筛催化氧化 NO 性能研究 [J]. 环境工程学报, 2010,4(7):1605-1608.
- [10] 鲁慧彬,彭勇,王正宝.水热合成过程中 silicalite-1 晶体形貌和尺寸的调控 [J]. 石油学报(石油加工), 2016,32(3):461-467.
- [11] 史静,赵国良,滕加伟,等.MFI 型沸石形貌研究 [J]. 化学进展, 2014,26(4):545-552.
- [12] Peng Y, Lu H B, Wang Z B, et al. Microstructural optimization of MFI-type zeolite membranes for ethanol-water separation [J]. J Mater Chem A, 2014,21(38):6093-16100.
- [13] Liu Shuang, Zhang Mintao, Huang Yangqiang. A novel chromic oxide catalyst for NO oxidation at ambient temperature [J]. RSC Advances, 2014,4:29180-29186.
- [14] Novruzova N, Tuel A, Farrusseng D, et al. Influence of crystal size on the uptake rate of isooctane in plain and hollow silicalite-1 crystals [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016,228:147-152.
- [15] Mu X H, Wang D Z, Wang Y R, et al. Nanosized molecular sieves as petroleum refining and petrochemical catalysts [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013,34(1):69-79.
- [16] 张晓晓,王晓东,任春风,等.合成条件对 silicalite-1 沸石分子筛形貌的影响 [J]. 太原理工大学学报, 2014,45(3):315-318.
- [17] 刘华彦,李玉芳,李希.高硅 ZSM-5 分子筛表面 NO 常温氧化过程中的吸附与催化 [J]. 高校化学工程学报, 2011,25(4):615-621.
- [18] 汪林林,李裕,薛泽慧,等.磁性全硅分子筛的制备及其吸附分离性能 [J]. 中国陶瓷, 2016,52(4):78-82.

作者简介: 钱定利(1990-),女,湖北荆门人,浙江工业大学硕士研究生,主要从事大气污染治理技术研究。