

# ZSM-5分子筛蜂窝状成型工艺及其吸附甲苯的性能研究

高君安<sup>1</sup>, 李 想<sup>1</sup>, 史东军<sup>2</sup>, 曲令多<sup>3</sup>, 张 傑<sup>1\*</sup>

(1.北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;  
2.北京浈涛环境科技有限公司, 北京 100029;  
3.淄博齐创化工科技开发有限公司, 山东 淄博 255000)

**摘要:**为解决现有涂覆式催化剂涂层易脱落、难回收等问题,以ZSM-5分子筛为基体,添加黏合剂、田菁粉和羟丙基甲基纤维素,采用共混挤出法制备了整体式ZSM-5蜂窝状分子筛。XRD和BET等表征方法和甲苯吸附-脱附实验结果表明,以硅溶胶为黏结剂制备的蜂窝状分子筛相对结晶度较高、机械性能优异、疏水和吸附性能良好,对甲苯的脱附性能优于活性炭。

**关键词:**ZSM-5分子筛;蜂窝状;吸附;甲苯

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)06-0123-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.06.026

## Honeycomb molding process of ZSM-5 molecular sieves and adsorption to toluene

GAO Jun-an<sup>1</sup>, LI Xiang<sup>1</sup>, SHI Dong-jun<sup>2</sup>, QU Ling-duo<sup>3</sup>, ZHANG Jie<sup>1\*</sup>

(1.State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2.Beijing Longtech Environmental Technology Co., Ltd., Beijing 100029, China; 3.Gymnastics Zibo Chemical Technology Development Co., Ltd., Zibo 255000, China)

**Abstract:**In order to solve the problems that the coating layer of coating-type catalyst is easy to fall off and difficult to recover, monolithic ZSM-5 honeycomb molecular sieves are prepared through blending extrusion method by using ZSM-5 molecular sieves as a matrix, and adding with binder, apthalocyanine powder and hydroxypropyl methylcellulose. Characterization by XRD and BET and toluene adsorption-desorption experiments show that ZSM-5 honeycomb molecular sieves prepared by using silica sol as binder has higher relative crystallinity, excellent mechanical properties, good hydrophobicity and better adsorption performance to toluene than activated carbon.

**Key words:**ZSM-5 molecular sieves; honeycomb; adsorption; toluene

挥发性有机物(VOCs)的主要排放源包括汽车尾气排放、矿物冶炼、工业产品制造及加工等<sup>[1-3]</sup>。挥发性有机物的污染体现在两方面:一方面许多VOCs本身就具有毒理特性,人体长期接触会对人体的健康产生负面影响<sup>[4-5]</sup>;另一方面,一些VOCs具有光化学反应活性,在环境中可以进行二次转化。VOCs进入大气后会在一定条件下与氮氧化物反应产生光化学烟雾。平流层中,在紫外线的作用下卤代烃会释放出卤素原子,破坏大气中的臭氧层,造成臭氧空洞和紫外线污染,同时VOCs也是导致灰霾天气出现的重要原因之一<sup>[6-7]</sup>。

VOCs很难从源头进行消除,使得VOCs的控制主要采取末端控制如吸附<sup>[8]</sup>、催化燃烧<sup>[9]</sup>、光催化降解<sup>[10]</sup>、生物降解<sup>[11]</sup>以及等离子体<sup>[12]</sup>等技术。其

中吸附法因其去除效率高、能耗低、易于推广应用等特点,广泛地适用于低浓度VOCs的回收或回收再处理工艺中。VOCs废气含有水蒸汽通常会与VOCs产生竞争吸附,影响吸附剂的吸附性能。传统的活性炭吸附剂疏水性佳,具有良好的吸附废气中VOCs的性能,但其再生温度难以超过100℃,造成再生不彻底,且失效的活性炭是危险废弃物,处理成本高昂<sup>[13,20]</sup>。将耐高温、可重复使用的疏水分子筛作为吸附剂进行整体蜂窝式成型,得到的蜂窝状分子筛具有压降低、比表面积大、机械强度高等优点,有效解决分子筛粉体回收困难、易流失和涂覆式催化剂涂层易脱落等问题<sup>[14]</sup>,因此引起研究人员的关注。

笔者研究了ZSM-5分子筛整体蜂窝成型工艺,

收稿日期:2019-08-29;修回日期:2020-04-08

基金项目:北京市科技计划项目(Z181100005418011)

作者简介:高君安(1995-),男,硕士研究生,研究方向为工业催化,gaojunan321@163.com;张傑(1978-),男,博士,副教授,主要从事分离技术与催化剂制备研究,通讯联系人,zhangjie@mail.buct.edu.cn。

探究黏合剂、助挤剂和水粉比对整体蜂窝状分子筛成型的影响,以活性炭为参照,研究了所制备吸附剂对甲苯的吸附脱附性能,并考察其对水蒸气与甲苯双组份气体的吸附性能。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

ZSM-5 [ $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 300$ ], 南开催化剂厂生产; 铝溶胶(质量分数为 40%)、碱性硅溶胶(质量分数为 40%), 广州穗泽环保科技有限公司生产; 田菁粉, 分析纯, 抚顺市化工原料物资公司生产; 羟丙基甲基纤维素, 黏度 200 000, 晋州市富强精细化工有限公司生产; 甲苯, 分析纯, 国药试剂有限公司生产; 椰壳活性炭, 20~40 目, 阿拉丁试剂有限公司生产。

### 1.2 蜂窝状分子筛的制备

采用共混挤出法制备整体式 ZSM-5 蜂窝催化剂。将 ZSM-5 粉体、田菁粉、羟丙基甲基纤维素加入混粉机进行充分混合。待干粉混合均匀后, 边搅拌边缓慢加入铝(硅)溶胶液体湿混搅拌 4 h, 形成具有一定塑性的泥团。将泥团放入双螺杆挤条机进行炼泥, 练泥 4~6 次后得到最终泥料。将泥段放入液压挤出机中挤出成形(挤出机压强设定为 15 MPa, 挤出速率为 10 mm/s, 蜂窝陶瓷模具规格 40.5 mm×40.5 mm)。将蜂窝催化剂湿坯置于微波炉中快速干燥定型, 最后将干燥好的生坯在 550℃ 焙烧 6 h, 最终得到整体式蜂窝状分子筛。羟丙基甲基纤维素的加入和微波干燥使得 ZSM-5 整体蜂窝状分子筛坯体在干燥过程中均匀失水, 有效防止了蜂窝体的开裂问题。

### 1.3 甲苯吸附-脱附评价实验

整个吸附系统由 VOCs 发生器、吸附床、检测器等组成<sup>[15]</sup>。以氮气为载气, 通过调节控制 3 路气体的流量, 模拟出含一定甲苯浓度和相对湿度的气体进入吸附装置, 通过 GC950 气相色谱仪分析测定尾气中甲苯浓度。吸附柱尺寸为 30 mm×200 mm, 吸附剂装填量为 15 g, 吸附温度为 35℃, 吸附床层为 30 mm×90 mm。甲苯吸附量通过吸附曲线积分计算得出:

$$q = [(F \times C_0 \times 10^{-9}) / W] [t_s - \int_0^{t_s} (C_i / C_0) dt] \quad (1)$$

式中:  $q$  为有机物的平衡吸附量, g/g;  $F$  为气体总流量, mL/min;  $t$  为吸附时间, min;  $C_0$  为进气中甲苯的

质量浓度, mg/m<sup>3</sup>;  $C_i$  为吸附  $i$  min 后尾气中甲苯的质量浓度, mg/m<sup>3</sup>;  $W$  为吸附剂的装填量, g;  $t_s$  为吸附平衡时间, min, 即出口气体浓度等于入口气体浓度。

在化学吸附仪上对试样的脱附性能进行评价, 用 25 mL/min 的高纯氮气吹扫, 在 10~500℃ 内以 5℃/min 的升温速率进行程序升温脱附。

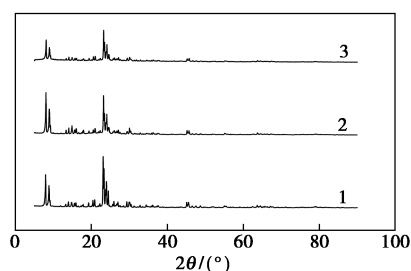
### 1.4 分子筛分析测试

利用德国布鲁克 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对试样进行分析, 射线源 Cu 靶, K<sub>α</sub> 射线, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描范围 5~90°, 扫描速率为 10°/min; 利用美国麦克公司生产的 ASAP2020 物理吸附仪进行 N<sub>2</sub> 吸附脱附测定, 由 BET 公式计算比表面积。采用轻工行业标准 QB/T 1322—2010 中定义的可塑度系数法来测定分子筛泥料的可塑性指数, 所用的测试设备是 KS-B 微电脑可塑性测定仪<sup>[16]</sup>; 利用颗粒机械强度测试仪对试样的机械强度进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 黏结剂对 ZSM-5 蜂窝状分子筛成型的影响

ZSM-5 原粉、以硅溶胶为黏结剂的蜂窝状分子筛 ZSM-5(硅)和以铝溶胶为黏结剂的蜂窝状分子筛 ZSM-5(铝)的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—ZSM-5(原粉); 2—ZSM-5(硅); 3—ZSM-5(铝)

图 1 试样 XRD 图

注: ZSM-5 的相对结晶度为 99%, ZSM-5(硅)的相对结晶度为 97%, ZSM-5(铝)的相对结晶度为 76%; ZSM-5 分子筛原粉质量为 300 g, 硅(铝)溶胶的质量为 60 g, 羟丙基甲基纤维素的质量为 9 g, 田菁粉的质量为 12 g, 水粉质量比为 0.5。

由图 1 可以看出, 整体蜂窝状成型分子筛具有明显的 ZSM-5 分子筛的衍射特征峰, 且无其他晶相的特征峰存在。ZSM-5(铝)的衍射特征峰强度明显低于 ZSM-5(硅)和 ZSM-5 原粉, 原因是用铝溶胶黏结成型后, 大部分晶粒被铝溶胶覆盖, 使试样 ZSM-5(铝)中存在一定的无定型组分; 而硅溶胶作

为黏结剂成型后,在分子筛表面形成高分散性的氧化硅小晶粒,结晶度不下降。3个试样与活性炭的孔结构性质如表1所示。由表1可知,活性炭的平均孔径和总比表面积远超ZSM-5(硅)和ZSM-5(铝);ZSM-5(硅)与ZSM-5(铝)具有相近的内比表面积,但ZSM-5(硅)外比表面积大于ZSM-5(铝)的外表面积,为 $102.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ,原因是ZSM-5(铝)表面存在大量的无定型黏结剂,导致其外比表面积降低。

表1 分子筛试样与活性炭的孔结构性质

吸附剂	总比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	内比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	外比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm
ZSM-5	377.97	264.89	113.97	0.54
ZSM-5(铝)	327.43	245.82	82.67	0.53
ZSM-5(硅)	369.28	267.45	102.92	0.54
活性炭	931.21	756.31	175.42	4.10

成型产品的性能和强度与黏结剂的添加量有关,成型过程需要同时兼顾产品性能及其机械强度,因此黏结剂的质量分数在10%~50%的范围内<sup>[17]</sup>。不同硅溶胶质量分数下ZSM-5(硅)整体蜂窝状分子筛的甲苯吸附量和机械强度如图2所示。

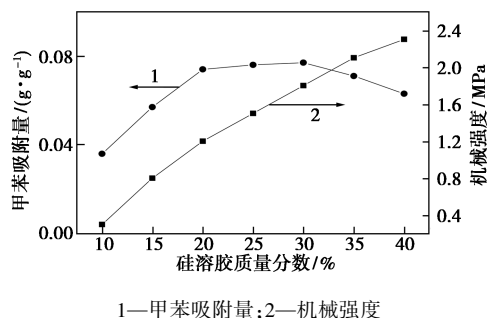


图2 硅溶胶质量分数对ZSM-5(硅)的机械强度和甲苯吸附量的影响

注:ZSM-5分子筛原粉质量为300 g,羟丙基甲基纤维素质量为9 g,田菁粉质量为12 g,水粉比为0.5。

由图2可以看出,随着硅溶胶质量分数的增加,ZSM-5(硅)蜂窝状分子筛成型后的机械强度不断增加。当硅溶胶质量分数低于15%时,ZSM-5(硅)蜂窝状分子筛的机械强度较低,为0.35 MPa,甲苯吸附量为 $0.05 \text{ mg}/\text{g}$ ,低于ZSM-5甲苯饱和吸附量。原因是分子筛坯料内部摩擦力较大,分子筛坯料的可塑性较差,易出现开裂损坏现象,影响其吸附性能。因此ZSM-5(硅)蜂窝状分子筛成型过程中,黏

结剂的质量分数应控制在15%以上,但是当黏合剂的质量分数达到35%时,挤出成型后吸附性能出现明显下降,原因是采用硅溶胶黏结成型后,质量分数较低时会在分子筛表面形成高度分散的小晶粒氧化硅,但随着硅溶胶质量分数的增高,晶粒之间会发生团聚覆盖在分子筛表面,导致比表面积和吸附性能降低。

## 2.2 田菁粉对ZSM-5分子筛泥料可塑性的影响

当分子筛坯料的可塑性指数 $P_i$ 在0.22~0.50范围内时,分子筛具有较好的可塑性,可以成功的挤出成型<sup>[18]</sup>。向分子筛中加入田菁粉后会降低分子筛坯料的挤出难度,成型后的分子筛机械强度较大。田菁粉质量分数对ZSM-5分子筛泥料可塑性的影响如图3所示。

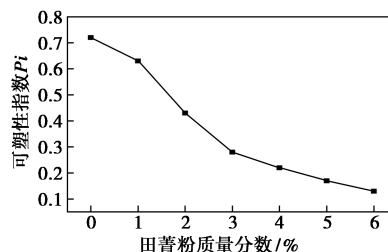


图3 田菁粉质量分数对ZSM-5分子筛泥料的可塑性指数 $P_i$ 的影响

注:ZSM-5-300分子筛原粉质量为300 g,硅溶胶质量为60 g,羟丙基甲基纤维素质量为9 g,水粉比为0.5。

从图3中可以看出,田菁粉作为助挤剂,改善了ZSM-5分子筛泥料的可塑性,随着田菁粉质量分数的增加,ZSM-5分子筛泥料的可塑性指数 $P_i$ 不断减少。当田菁粉质量分数小于等于1%时,ZSM-5分子筛泥料的可塑性较差,催化剂挤出过程表面易出现破损和拉裂。当田菁粉的质量分数为6%、可塑性指数为0.15时,ZSM-5分子筛泥料过于黏稠,此时蜂窝体挤出过程中易产生形变。因此,ZSM-5整体蜂窝状分子筛成型时的田菁粉的质量分数应控制在2%~5%之间,此时可以提高分子筛坯体挤出过程的成品率。

## 2.3 水粉比对分子筛坯料可塑性的作用

水含量较低时,分子筛坯料比较干燥,其内摩擦力比较大,挤出过程压力较大,成型比较困难,并且成型后的分子筛蜂窝体表面粗糙、机械强度低;当水含量较高时,分子筛挤出过程容易变形,导致分子筛蜂窝体的机械强度下降,并且过多的水分会导致黏结剂和水的泄露。水粉比对ZSM-5分子筛坯料的

可塑性指数  $P_i$  的影响如图 4 所示。

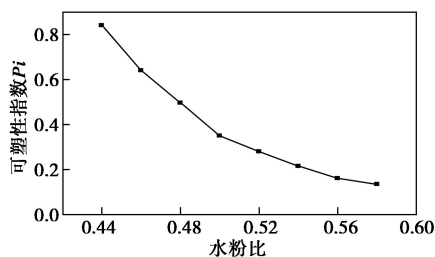


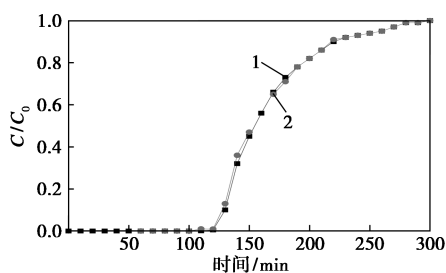
图 4 水粉比对 ZSM-5 分子筛坯料可塑性指数  $P_i$  的影响

注:成型物料比 (ZSM-5-300 分子筛原粉 300 g, 硅溶胶 60 g, 羟丙基甲基纤维素 9 g, 田菁粉 12 g)

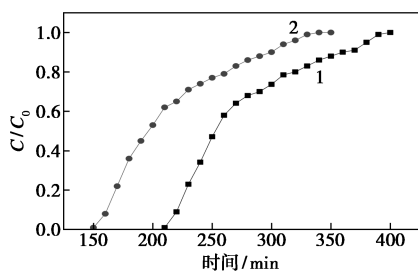
从图 4 中可以看出,随着原料中水粉质量比的增加,ZSM-5 分子筛坯料的可塑性指数  $P_i$  逐渐减小。由可塑性指数  $P_i$  为 0.22~0.50 时蜂窝体可以顺利挤出可知,ZSM-5 整体蜂窝状分子筛成型所需的水粉比应控制在 0.48~0.54 之间。实验结果表明,适宜的水粉比可使分子筛泥料被充分润湿,一方面减少了分子筛泥料的内摩擦力,使得分子筛坯料的塑性增强,成型产品没有裂痕;另一方面使得黏合剂顺着水分分散均匀,增强黏合效果。

### 2.4 ZSM-5 整体蜂窝状分子筛甲苯吸附性能

不同湿度条件下 ZSM-5(硅)蜂窝状分子筛和活性炭的甲苯吸附性能分别如图 5 和表 2 所示。



(a) ZSM-5(硅)甲苯吸附穿透曲线



(b) 活性炭甲苯吸附穿透曲线

1— $RH=0$ ; 2— $RH=6$

图 5 不同湿度条件下 ZSM-5(硅)蜂窝体和活性炭甲苯吸附穿透曲线

注:GHSV=10 000 mL/(h·g),  $T=35^{\circ}\text{C}$ ,  $C_0=300\text{ mg/m}^3$ 。

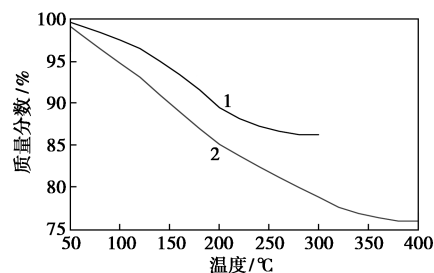
表 2 不同湿度条件下 ZSM-5(硅)蜂窝体和活性炭甲苯吸附性能

样品	$RH=0\%$		$RH=60\%$			
	饱和 吸附量/ ( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	穿透 时间/ min	穿透 吸附量/ ( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	饱和 吸附量/ ( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	穿透 时间/ min	穿透吸 附量/ ( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
ZSM-5(硅)	0.077	135	0.041	0.076	125	0.039
活性炭	0.280	215	0.110	0.130	165	0.050

注:穿透时间为  $C_t/C_0=10\%$  的时间,穿透吸附量为穿透时间下的甲苯吸附量;饱和时间为  $C_t/C_0=100\%$  的时间,饱和吸附量为饱和时间下的甲苯吸附量; $RH=0$ 、 $RH=60$  分别为水蒸气质量分数为 0 和 60%。

由图 5 和表 2 可知,活性炭在  $RH=60$  条件下的甲苯的吸附饱和时间 (304 min) 和饱和吸附量 (0.13 g/g) 远小于  $RH=0$  的甲苯吸附饱和时间 (394 min) 和饱和吸附量 (0.28 g/g),原因是活性炭内存在的少量酸性含氧基团易于吸附极性较强的水蒸气分子,与甲苯产生竞争吸附,使得部分甲苯不能在活性炭的吸附位上发生竞争吸附,从而吸附时间变短;ZSM-5(硅)蜂窝状分子筛在  $RH=60$  条件下的甲苯的吸附饱和时间和饱和吸附量与干气条件相比基本没有变化 (284 min, 0.077 g/g),原因是沸石分子筛的疏水性与分子筛表面的 Si—OH 基团含量有关,  $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  越高,表面亲水基 Si—OH 含量越低,疏水性越高,高硅分子筛结构中阳离子的静电吸附作用较弱,吸附作用由分子筛表面的 Si—O—Si 基团来主导<sup>[19]</sup>。由此,高硅比的 ZSM-5 具有较强的疏水性能,水蒸气很难吸附在其吸附位上,没有与甲苯出现明显竞争吸附。

ZSM-5(硅)蜂窝状分子筛和活性炭甲苯脱附曲线如图 6 所示。



1—ZSM-5(硅)蜂窝状分子筛; 2—活性炭

图 6 ZSM-5(硅)蜂窝状分子筛和活性炭甲苯脱附曲线

由图 6 可知,ZSM-5 蜂窝体在 45 $^{\circ}\text{C}$  左右开始脱

附,280℃左右脱附完全;甲苯在活性炭上的脱附难度比蜂窝体大,在400℃左右才能完全脱附。原因是活性炭的孔径分布范围宽,甲苯从活性炭吸附剂表面脱附主要取决于孔道内扩散阻力,低温时大孔脱附,高温时小孔脱附,受到孔壁叠加作用比较难于脱附;ZSM-5分子筛具有均匀规整的孔道结构,甲苯的动力学直径大于ZSM-5的孔道直径,所以甲苯在蜂窝催化剂的脱附效果主要取决于甲苯在分子筛上的吸附强度,高硅ZSM-5表面与水具有氢键作用的硅羟基较少,吸附强度较弱,脱附较为容易。

### 3 结论

(1)对于ZSM-5分子筛整体蜂窝式成型,应选用硅溶胶作黏合剂,并且硅溶胶质量分数应为30%,田菁粉质量分数应为4%,羟丙基甲基纤维素的质量分数应为3%,水粉质量比应为0.51。

(2)ZSM-5整体蜂窝状分子筛,在 $GHSV = 10\ 000\ \text{mL}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 、 $T = 35\ ^\circ\text{C}$ 、 $C_0 = 300\ \text{mg}/\text{m}^3$ 、 $RH = 0$ 和 $RH = 60$ 时,甲苯饱和吸附时间和饱和吸附量几乎不变,疏水性效果优于活性炭。

(3)ZSM-5蜂窝状分子筛与活性炭相比,在300℃左右吸附甲苯便可完全脱附,脱附性能优于活性炭。

### 参考文献

- [1] 李明哲,黄正宏,康飞宇.挥发性有机物的控制技术进展[J].化学工业与工程,2015,32(3):2-9.
- [2] 华金铭,郑起,林性怡,等.整体式高温水煤气变换催化剂的初步研制[J].工业催化,2003,(3):16-20.
- [3] Kim K J, Kang C S, You Y J, *et al.* Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons[J]. Catalysis Today, 2006, 111(3/4): 223-228.
- [4] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. Nature, 1992, 359(6397): 710-712.
- [5] Long C, Yu W H, Li A M. Adsorption of *n*-hexane vapor by macroporous and hypercrosslinked polymeric resins: Equilibrium and breakthrough analysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 221: 105-110.
- [6] 宫振宇,王明华,凌江华,等.由粉煤灰制备的分子筛静态水吸附性能测定[J].材料与冶金学报,2012,11(3):228-233.
- [7] Cheng Y, Wang L J, Li J S, *et al.* Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template[J]. Materials Letters, 2005, 59(27): 3427-3430.
- [8] Zhu X, Wu L, Magusin P C M M, *et al.* On the synthesis of highly acidic nanolayered ZSM-5[J]. Journal of Catalysis, 2015, 327: 10-21.
- [9] Liu Kun, Flora T T. Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using in situ hydrogen and a dispersed Mo catalyst[J]. Catal Today, 2010, 149(1): 28-34.
- [10] Soltanali S, Halladj R, Rashidi A, *et al.* Mixed templates application in ZSM-5 nanoparticles synthesis; Effect on the size, crystallinity, and surface area[J]. Advanced Powder Technology, 2014, 25(6): 1767-1771.
- [11] Lei W, Yunpeng X, Ying W, *et al.* Structure-directing role of amines in the ionothermal synthesis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(23): 7432.
- [12] Nikolajsen K, Kiwi-Minsker L, Renken A. Structured fixed-bed adsorber based on zeolite/sintered metal fibre for low concentration VOC removal [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2006, 84(7): 562-568.
- [13] Wu C Y, Chung T W, Yang T C K, *et al.* Dynamic determination of the concentration of volatile alcohols in a fixed bed of zeolite 13X by FT-IR[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(2): 893-898.
- [14] 徐如人,庞文琴.分子筛与多孔材料化学[M].北京:科学出版社,2004:567-570.
- [15] 黄海凤,褚翔,卢哈锋,等.2010.两种介孔分子筛动态吸附VOCs的研究[J].中国环境科学,30(4):442-447.
- [16] 化学工业部上海化工研究院.分子筛静态水吸附测定方法:GB/T 6287—1986[S].北京:中国标准出版社,1986.
- [17] Tao Xiujian, Zhou Yasong, Wei Qiang, *et al.* Inhibition effects of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of straight-run gas oil over a NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. Fuel, 2017, 188: 401-409.
- [18] Wen Jie, Lin Hongfei, Han Xue, *et al.* Physicochemical studies of adsorptive denitrogenation by oxidized activated carbons [J]. Ind Eng Chem Res, 2017, 56(17): 5033-5041.
- [19] Tan Peng, Xie Xiaoyan, Liu Xiaoqin, *et al.* Fabrication of magnetically responsive HKUST-1/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites by dry gel conversion for deep desulfurization and denitrogenation [J]. J Hazard Mater, 2017, 321: 344-352. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号82—67。