

微波辅助双模板剂体系快速合成纳米 SSZ-13 分子筛及 NH₃-SCR 脱硝性能研究

卓佐西^{1,2}, 秦刚华^{1,2}, 刘春红^{1,2*}, 胡晨晖^{1,2}, 祁志福^{1,2}, 杜凯敏^{1,2}, 高强生^{1,2}

(1.浙江省火力发电高效节能与污染物控制技术重点实验室, 浙江 杭州 311121;

2.浙江浙能技术研究院有限公司, 浙江 杭州 311121)

摘要:采用硅溶胶为硅源、偏铝酸钠为铝源、四甲基氢氧化铵(TMAOH)和N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵(TMAdOH)为混合模板剂,通过微波加热方式在8 h内快速合成结晶度良好的纳米SSZ-13分子筛。结合XRD和SEM理化性质表征,考察了微波辅助晶化时间、晶化温度、初始凝胶中TMAdOH用量、硅源和铝源类型等因素对合成SSZ-13分子筛的影响,进一步通过离子交换的方式负载铜离子制备Cu-SSZ-13催化剂。结果表明,在中低温(175~350℃)区域NO_x转化率达99%,NH₃-SCR脱硝性能满足中低温脱硝催化剂的要求。

关键词:SSZ-13;微波合成;TMAdOH;NH₃-SCR

中图分类号:0643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)05-0153-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.030

Rapid synthesis of nano SSZ-13 molecular sieve by microwave-assisted dual-template system and study on its performance in NH₃-SCR denitration

ZHUO Zuo-xi^{1,2}, QIN Gang-hua^{1,2}, LIU Chun-hong^{1,2*}, HU Chen-hui^{1,2},

QI Zhi-fu^{1,2}, DU Kai-min^{1,2}, GAO Qiang-sheng^{1,2}

(1.Zhejiang Provincial Key Laboratory of Energy Conservation & Pollutant Control Technology for Thermal Power, Hangzhou 311121, China; 2.Zhejiang Energy Group R&D Institute Co., Ltd., Hangzhou 311121, China)

Abstract:Nano SSZ-13, a molecular sieve with high crystallinity, is successfully synthesized within 8 hours via microwave heating method by using silica gel as silicon source, sodium meta-aluminate as aluminum source and a mixture of tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) and N,N,N-trimethyl-1-adamantammonium hydroxide (TMAdOH) as mixed template. The influences of key factors such as microwave-assisted crystallization time, crystallization temperature, the using amount of TMAdOH, different types of silicon and aluminum on the relative crystallinity and morphology features of SSZ-13 are investigated in detail through characterization by X-ray diffraction and scanning electron microscope. Furthermore, Cu-SSZ-13 catalyst is prepared by loading copper ions through ion-exchange onto SSZ-13. It is shown that the conversion of NO_x over the prepared Cu-SSZ-13 catalyst can reach 99% in the medium-low temperature range (175–350℃), which totally meets the needs for low temperature denitration catalyst.

Key words:SSZ-13; microwave synthesis; TMAdOH; NH₃-SCR

SSZ-13分子筛因其小孔兼具CHA超笼的结构特征,在柴油车尾气脱硝处理、甲醇制烯烃反应(MTO)和CO₂吸附分离中表现出优异的性能^[1-4]。随着“国六”排放标准全面推行,作为Cu基脱硝催化剂的重要载体,SSZ-13分子筛有着旺盛的市场需求^[5]。常规SSZ-13分子筛合成周期长、模板剂用量大,一般需要在高模板剂含量(TMAdOH/SiO₂摩尔比≥0.15)、160℃下晶化反应4d以上,才能得到结晶度高、颗粒形貌规整的产品,一定程度上限制其大规模应用^[6-7]。

微波辅助加热能够提高分子筛晶化过程中诱导

成核的速率和数量,缩短分子筛晶化合成周期,提升分子筛产品品质^[8-9]。研究表明,微波辅助晶化广泛运用于不同拓扑结构类型分子筛的快速合成并取得良好的效果,如Beta^[10]、ZSM-5^[11]、MCM-22^[12]、TS-1^[13]和杂原子掺杂的SAPO-34^[14-15]等分子筛,但目前用于SSZ-13分子筛合成的详细报道较少^[16]。此外,常规SSZ-13分子筛合成需要消耗大量昂贵的有机铵模板剂TMAdOH,而近期研究表明廉价易得的四甲基氢氧化铵(TMAOH)可充当第二模板剂,在CHA分子筛晶化过程中通过电荷作用键合体系内邻近的结构单元促进晶体生长,进而降低

收稿日期:2022-05-06;修回日期:2023-03-09

基金项目:浙江省能源集团科技项目(ZNKJ-2018-114)

作者简介:卓佐西(1988-),男,博士,高级工程师,研究方向为环保催化材料和技术开发,zhuozuoxi@126.com;刘春红(1965-),女,硕士,教授级高级工程师,研究方向为化工和环保新材料,通讯联系人,lch3333@sina.com。

昂贵主模板剂使用量,实现低成本合成^[17-18]。

笔者主要研究在微波辅助晶化条件下,基于混合模板剂体系快速合成高结晶度的纳米 SSZ-13 分子筛。探究了微波辅助晶化时间、晶化温度、模硅比和硅铝源类型对分子筛结晶度和形貌的影响;同时挑选出高结晶度的 SSZ-13 分子筛为载体进一步负载 Cu^{2+} ,探究制备的 Cu-SSZ-13 在 NH_3 -SCR 反应中低温脱硝的催化性能,最终实现 SSZ-13 分子筛的快速、低成本合成。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

偏铝酸钠 (NaAlO_2 , 分析纯)、异丙醇铝 (AIP, 分析纯) 和水合硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 国药集团化学试剂有限公司生产; N,N,N -三甲基金刚烷氢氧化铵水溶液 (TMAOH, 25%) 和四甲基氢氧化铵水溶液 (TMAOH, 25%), 浙江肯特催化材料有限公司生产; 硅溶胶 (SiO_2 , 30%), 杭州宇达化工有限公司生产; 粗孔硅胶 (SiO_2 , 99%), 青岛硅创化工有限公司生产; 白炭黑 (SiO_2 , 99%), 麦克林试剂有限公司生产; 工业 SSZ-13 分子筛, 上海申县环保新材料有限公司生产, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 20, 粒径尺寸为 1~2 μm 。

利用荷兰帕纳科 Aeris 台式 X 射线粉末衍射仪进行样品晶相分析, 测试条件: Cu $\text{K}\alpha$ 射线, 电压为 40 kV, 电流为 15 mA, 测定晶相的扫描范围 2θ 为 $5\sim 50^\circ$, 扫描速率为 $2(^\circ)/\text{min}$; 利用日本日立公司的 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜观察样品的微观形貌和晶粒尺寸。

1.2 样品制备

典型的微波加热 SSZ-13 分子筛合成过程: 以硅溶胶为硅源、偏铝酸钠为铝源、 N,N,N -三甲基金刚烷氢氧化铵和四甲基氢氧化铵为混合模板剂, 按照 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{TMAOH}) : n(\text{TMAOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.05 : 0.08 : 0.3 : 18$ 配置初始凝胶, 混合均匀并转移至适用于微波加热的特制耐高压反应釜, 置于微波水热合成仪 (Soniwave, XH-300A+, 北京祥鹤科技发展有限公司生产), 在一定功率下通过微波加热, 升温速率设定为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 晶化温度为 $140\sim 180^\circ\text{C}$, 晶化时间为 2~8 h, 反应釜内部压力为 0.4~0.8 MPa, 完成晶化后通过风冷降至室温。取出产物经离心分离、洗涤干燥、 600°C 焙烧 4 h, 最终得到脱模的氢型 SSZ-13 分子筛。

Cu-SSZ-13 催化剂制备典型过程: 首先以硫酸铜为铜源配制一定浓度的铜离子水溶液, 随后称取 5 g 上述微波辅助晶化合成的 SSZ-13 分子筛, 并将分子筛按液固比 50 的条件均匀分散至铜离子水溶液, 一同置于配有磁力搅拌的水浴锅内恒温持续离子交换反应 3 h, 产物经过滤、干燥、 550°C 焙烧 4 h, 最终得到蓝色的 Cu-SSZ-13 催化剂。市售的 SSZ-13 分子筛通过同样的铜离子交换反应条件得到 Cu-SSZ-13 催化剂(市售)。

1.3 脱硝性能测试

典型的 NH_3 -SCR 脱硝性能评价在配有石英管反应器的固定床流动设备上开展。首先将 Cu-SSZ-13 催化剂粉末压片破碎、筛分得到 40~60 目颗粒, 随后称取 0.24 g (体积为 0.5 mL) 催化剂颗粒填充至石英管中部, 升温并开始通入反应原料气, 原料气具体组成为 $\varphi(\text{NO}_x) = 0.035\%$ 、 $\varphi(\text{NH}_3) = 0.035\%$ 、 $\varphi(\text{O}_2) = 14\%$, N_2 为平衡气, 气体总流量为 1 000 mL/min, 反应体积空速 $\text{GHSV} = 120\ 000\ \text{h}^{-1}$, 反应测试温度范围为 $150\sim 500^\circ\text{C}$, 隔 25°C 或 50°C 开展测试, 达到每个目标温度后稳定 20 min, 再进行下一个温度点测定, 尾气出口组成采用赛默飞世尔(热电)的 IGS 红外分析仪检测组分浓度, 最后通过反应前后 NO_x 浓度差值计算催化剂的脱硝效率:

$$\text{NO}_x \text{ 脱硝效率} =$$

$$\frac{[\text{NO}_x]_{\text{进口}} - [\text{NO}_x]_{\text{出口}}}{[\text{NO}_x]_{\text{进口}}} \times 100\%$$

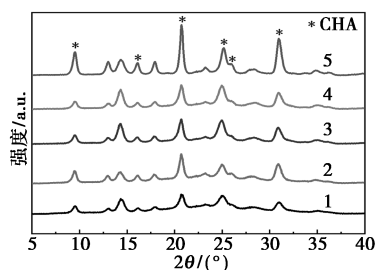
其中: $[\text{NO}_x]_{\text{进口}}$ 是指反应器入口氮氧化物浓度; $[\text{NO}_x]_{\text{出口}}$ 是指反应器出口氮氧化物浓度。

2 结果与讨论

2.1 晶化时间的影响

微波辅助晶化体系不同晶化时间合成 SSZ-13 分子筛的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 可知, 当晶化温度恒定在 160°C 时, 微波辅助晶化 2 h 就出现微弱的 CHA 特征晶相 (2θ 分别为 9.8 、 16.2 、 20.8 、 25.0 、 26.2 、 31°), 随着晶化时间的延长, CHA 结构特征谱峰逐步增强, 当达到 8 h 后可以合成出结晶度良好的纯相 SSZ-13 分子筛。分子筛的合成一般分为诱导期、生长期和成熟期, 结合图 1 的 XRD 谱图分析结果可以推测, 该合成体系 0~2 h 内为诱导期, 在诱导期内初始凝胶体系会形成大量的晶核, 但没有明显 CHA 晶相生成, 而这些晶核达到临界值后, 会在短时间内生长出 CHA 型分子筛。2~6 h 为生长期, 此时会有很多相似结构分子筛晶核竞争生

长,继续延长晶化时间会促进杂晶相的转晶,当达到 8 h 后,所有晶相则全部转变成纯相的 CHA 分子筛,最终进入成熟期。结果表明,微波通过促进分子内剧烈热运动的方式加热,相比常规水热合成凭借热辐射对流方式传热,最大优势在于能够大幅缩短分子筛晶化诱导期^[8],快速促进晶核形成继而诱发晶体生长,从而在 8 h 内快速合成高结晶度的 SSZ-13 分子筛。

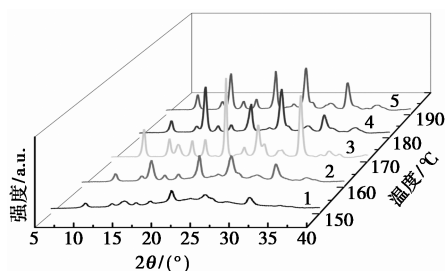


1—2.0 h; 2—5.0 h; 3—5.5 h; 4—6.0 h; 5—8.0 h

图 1 微波辅助晶化体系不同晶化时间合成 SSZ-13 分子筛的 XRD 谱图

2.2 晶化温度的影响

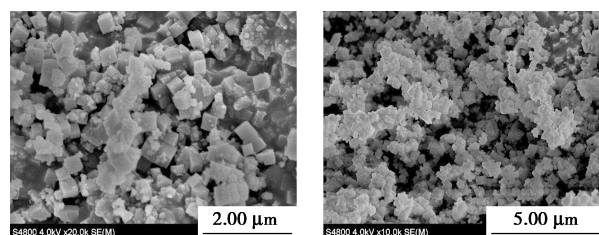
固定微波辅助晶化时间为 6 h,不同晶化温度条件下合成 SSZ-13 分子筛 XRD 谱图如图 2 所示。晶化温度变化主要通过改变溶剂在釜中自生压力进而影响晶化产物的结构。从图 2 可知,在 170~190℃ 时均能够合成出高结晶度纯相的 SSZ-13 分子筛,此时釜内相应的压力为 0.6~0.8 MPa。在 150~190℃ 晶化温度范围内,SSZ-13 分子筛的结晶度随着温度升高呈现先上升后下降的变化趋势,在 170℃ 时达到最佳的晶化效果。这是由于在特定的温度区间内,晶化温度变化会影响液相中硅铝酸根的聚合状态和溶解转变速率,通常情况下提高温度,可促进分子筛晶化生长,有利于提升产品结晶度,但温度过高的溶液会促使产物发生团聚,导致已晶化的分子筛结晶度下降甚至发生转晶的行为。微波辅



1—150℃; 2—160℃; 3—170℃; 4—180℃; 5—190℃

图 2 微波辅助晶化体系不同晶化温度合成 SSZ-13 分子筛的 XRD 谱图

助晶化条件下 170℃ 晶化 6 h 得到 SSZ-13 分子筛的 SEM 照片如图 3 所示。由图 3 可知,在该温度下合成的 SSZ-13 分子筛产品均为立方体小颗粒,颗粒表面光滑、棱角分明,符合 XRD 高结晶度的结果。由于微波加热形式较为剧烈,不利于晶体稳定生长,当体系晶化反应至一定程度后,晶体生长和晶体结构崩塌将处于一个动态平衡,最终导致产品晶体粒度偏小,颗粒尺寸约为 30~50 nm,这也是微波辅助晶化的一个共性。



(a) SSZ-13 (2.00 μm)

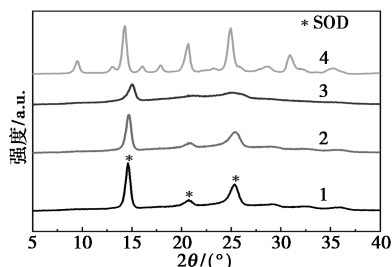
(b) SSZ-13 (5.00 μm)

图 3 微波辅助晶化体系 170℃ 条件下合成 SSZ-13 分子筛 SEM 照片

2.3 TMAOH 模板剂用量的影响

微波辅助晶化条件下初始凝胶中不同 N,N,N -三甲基金刚烷氢氧化铵模板剂用量合成 SSZ-13 分子筛的 XRD 谱图如图 4 所示。分子筛模板剂通常为有机胺或有机季铵碱,在合成体系中模板剂起着结构导向作用,同时提供一定的碱性晶化环境。只有充足的模板剂分子才能保证在成胶和晶化过程中通过一定的分子间作用力如通过氢键诱导低聚态硅、铝分子之间发生相互作用从而导向成不同的初级结构单元和二级结构单元,最后构筑成目标的三维孔道结构。TMAOH 作为导向 SSZ-13 分子筛 CHA 拓扑结构最优的模板剂,但其价格非常昂贵,这也成为限制 SSZ-13 分子筛大规模应用的重要因素。由图 4 可知,当将混合模板剂体系中 TMAOH/SiO₂ 摩尔比从 0.08 逐步降低至 0.02,CHA 特征谱峰在摩尔比为 0.06 时就明显消失,反而开始出现方钠石特征谱峰 (2θ 为 14.6、20.6、25.2°) 且随着 TMAOH/SiO₂ 摩尔比的降低逐渐增强,表明此时混合模板剂中 TMAOH 起主要导向作用,这与文献[17]中关于 TMAOH/TMAOH 摩尔比的考察结果一致。TMAOH 用量变化考察结果表明,在微波高温加热的条件下,由于微波内加热特性及长时间的微波消解作用,将破坏部分 TMAOH 中金刚烷环状分子,从而削弱对 SSZ-13 分子筛的结构导向能力。因此,维持前躯体初始

凝胶中一定摩尔分数的 TMAOH 是保证微波辅助晶化体系合成高结晶度 SSZ-13 分子筛的关键因素。

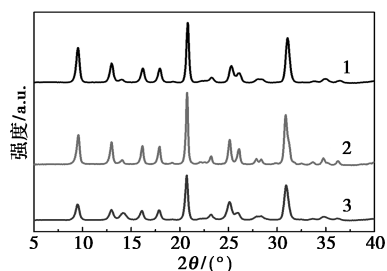


1—0.02; 2—0.04; 3—0.06; 4—0.08

图 4 微波辅助晶化体系不同 TMAOH/SiO₂ 摩尔比合成 SSZ-13 分子筛的 XRD 谱图

2.4 硅源的影响

微波辅助晶化体系以硅溶胶、粗孔硅胶颗粒和白炭黑为硅源合成 SSZ-13 分子筛的 XRD 谱图如图 5 所示。研究表明,硅源作为分子筛合成的重要组成部分,其解聚速率对分子筛结构的形成和物化性能尤其对产物的纯度具有重要影响^[19-21]。从图 5 可知,3 种不同性质的硅源在微波辅助晶化体系均能够合成出高结晶度、纯相的 SSZ-13 分子筛。然而,相较于硅溶胶体系,采用粗孔硅胶颗粒和白炭黑合成 SSZ-13 分子筛表现出更高的结晶度。这与常规水热合成体系的探究结果正好相反^[21],通常硅溶胶的反应活性大,可与碱源、铝源快速反应形成均匀凝胶,有利于目标分子筛形成以及获得较纯的结晶产物;高聚合态固体二氧化硅由于反应活性小、解聚慢导致体系不均匀,在碱性条件下易形成杂晶和无定型。但是在微波辅助晶化体系,由于微波辐射内加热作用能够显著加快固体硅源的解聚速率,从而消除合成体系中硅源、铝源、碱源和模板剂之间相互作用的不均匀性,使得他们之间反应速率更加匹配,从而得到结晶度良好的纯相 SSZ-13 分子筛。可



1—粗孔硅胶颗粒; 2—白炭黑; 3—硅溶胶

图 5 微波辅助晶化体系不同硅源合成 SSZ-13 分子筛的 XRD 谱图

见,较之常规的水热晶化体系合成分子筛,微波辅助晶化体系具有明显的特殊性。

微波辅助晶化体系分别以粗孔硅胶颗粒、白炭黑和硅溶胶为硅源合成 SSZ-13 分子筛的 SEM 照片如图 6 所示。由图 6 可知,以固体的粗孔颗粒硅胶和白炭黑合成 SSZ-13 分子筛为均匀的立方体小颗粒且表面光滑,没有无定型二氧化硅覆盖,粒径为 30 nm 左右;而以硅溶胶合成 SSZ-13 分子筛除了含有立方体小颗粒外,还存在孪晶聚集体,电镜照片结果基本与 XRD 谱图结晶度表征相一致。

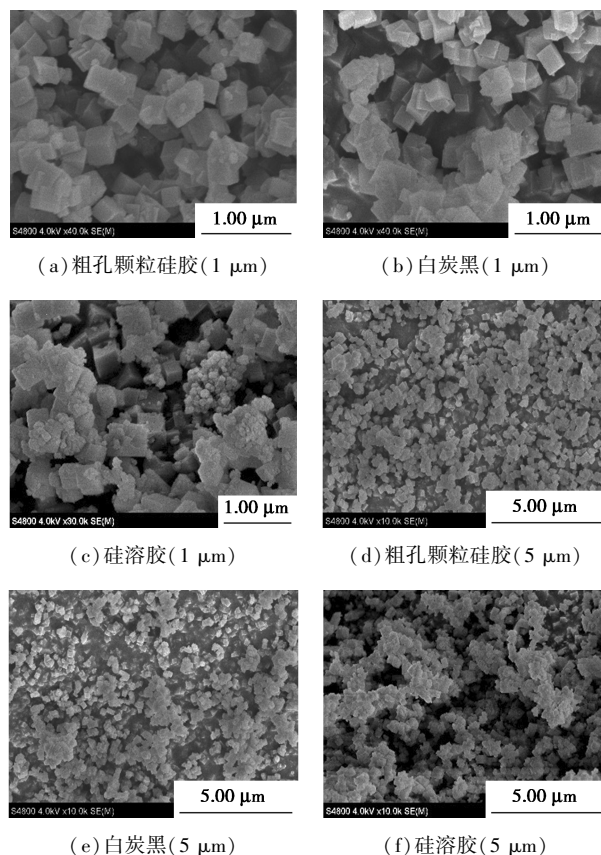
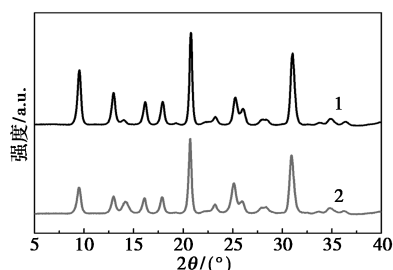


图 6 微波辅助晶化体系不同硅源合成 SSZ-13 分子筛的电镜照片

2.5 铝源的影响

微波辅助晶化体系以偏铝酸钠和异丙醇铝为铝源合成 SSZ-13 分子筛的 XRD 谱图如图 7 所示。从图 7 中可以看出,这 2 种铝源均可以合成出纯相的 SSZ-13 分子筛,而异丙醇铝合成 SSZ-13 分子筛具有更高的结晶度^[22]。原因是在初始凝胶碱性体系中异丙醇铝优先发生水解生成异丙醇,通过微波辐射,极性的异丙醇可作为辅助介质将更有效地分散在凝胶中,使整个合成体系受热更均匀。同时异丙醇具有适中的传热能力,可抑制局部过热的现象。

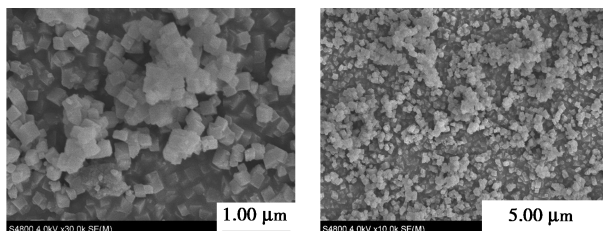
因此,异丙醇铝体系可以更好的起到提高SSZ-13分子筛结晶度作用。偏铝酸钠在水溶液中显碱性,起到进一步增加体系碱度作用,但过高碱度不利于得到高结晶度的分子筛。



1—异丙醇铝;2—偏铝酸钠

图7 微波辅助晶化体系不同铝源合成SSZ-13分子筛的XRD谱图

微波辅助晶化条件下以异丙醇铝为铝源合成SSZ-13分子筛SEM照片如图8所示。由图8可知,以异丙醇铝为铝源、硅溶胶为硅源,经微波辅助晶化得到的SSZ-13分子筛同样为立方体小颗粒,尺寸均一,约30 nm,且在立方体颗粒表面没有发现无定型二氧化硅椭圆形颗粒。SEM对比照片也进一步证实在微波辅助晶化体系异丙醇铝合成SSZ-13分子筛的效果要优于偏铝酸钠,如图6(c)和图6(f)所示。



(a) SSZ-13分子筛(1 μm) (b) SSZ-13分子筛(5 μm)

图8 微波辅助晶化体系异丙醇铝为铝源合成SSZ-13分子筛的电镜照片

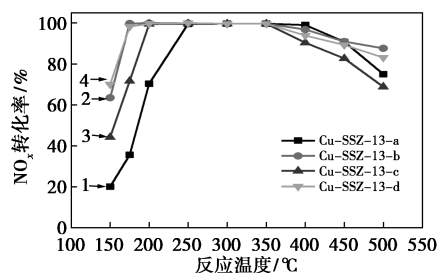
2.6 Cu-SSZ-13 催化剂的NH₃-SCR脱硝性能研究

基于上述XRD表征的结果,选取微波辅助晶化体系中具有良好结晶度的SSZ-13分子筛为载体,经铜离子交换反应制备了一系列Cu-SSZ-13催化剂,具体的硅、铝源、晶化条件和初始凝胶配比如表1所示。Cu-SSZ-13-a~c和Cu-SSZ-13-d(以商业SSZ-13分子筛为载体制备催化剂)在不同反应温度下的NH₃-SCR脱硝反应结果如图9所示。根据150~350℃中低温区域内的NO_x转化率,由高到低的脱硝效率顺序为Cu-SSZ-13-b≈Cu-SSZ-13-d>

Cu-SSZ-13-c>Cu-SSZ-13-a,其中Cu-SSZ-13-b和Cu-SSZ-13-d在175℃条件下NO_x转化率均可达99%。NH₃-SCR脱硝性能评价结果表明,通过优化前驱体凝胶组成、配比和晶化工艺,微波辅助晶化方式快速合成的SSZ-13分子筛具备常规水热合成SSZ-13分子筛同等的性能,同样也可以作为制备高性能Cu-SSZ-13脱硝催化剂的载体。虽然Cu-SSZ-13-a~c均采用结晶度良好的SSZ-13分子筛为载体,但是Cu-SSZ-13的脱硝性能除了受载体结晶度影响外,尤其对于Cu活性组分本征性质和分布,还受载体骨架铝的配位状态和酸性质(酸量、酸类型和酸强度)的影响^[23-25],这是引起上述Cu-SSZ-13-a~c脱硝性能差异的原因。总之,在微波辅助晶化体系,以异丙醇铝为铝源、硅溶胶为硅源、适宜摩尔比的TMAOH和TMAOH为混合模板剂,经170℃快速晶化6 h得的SSZ-13分子筛能完全满足作为铜基中低温脱硝催化剂载体的要求。

表1 不同Cu-SSZ-13催化剂载体的凝胶组成、配比和微波晶化合成条件

序号	1	2	3
催化剂	Cu-SSZ-13-a	Cu-SSZ-13-b	Cu-SSZ-13-c
硅源	硅溶胶	硅溶胶	颗粒硅胶
铝源	偏铝酸钠	异丙醇铝	偏铝酸钠
晶化时间/h	8.0	6.0	6.0
晶化温度/℃	160	170	170
$n(\text{SiO}_2)/\text{mol}$	1	1	1
$n(\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{mol}$	0.05	0.05	0.05
$n(\text{TMAOH})/\text{mol}$	0.08	0.08	0.08
$n(\text{TMAOH})/\text{mol}$	0.3	0.3	0.3
$n(\text{H}_2\text{O})/\text{mol}$	18	18	18



1—Cu-SSZ-13-a;2—Cu-SSZ-13-b;3—Cu-SSZ-13-c;4—Cu-SSZ-13-d

图9 不同Cu-SSZ-13催化剂的NH₃-SCR脱硝效率对比

3 结论

(1) 在优化的初始凝胶组成、摩尔比和晶化条件下,以微波辅助加热的方式能在最短 6 h 内合成出晶粒尺寸分布均一的高结晶度纯相 SSZ-13 分子筛,晶粒形貌为表面光滑的立方体小颗粒,平均晶粒尺寸为 30~50 nm。

(2) 基于微波内加热原理,异丙醇铝、白炭黑和粗孔硅胶颗粒更有利于合成高结晶度 SSZ-13 分子筛。

(3) 基于 TMAOH 和 TMAOH 混合模板剂体系,以微波辅助晶化合成 SSZ-13 分子筛为载体制备的 Cu-SSZ-13 催化剂表现出良好的 NH₃-SCR 中低温脱硝性能,基本实现了 SSZ-13 分子筛低成本、快速和高品质合成。

参考文献

- [1] Wang J H, Zhao H W, Haller G, *et al.* Recent advances in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ on Cu-Chabazite catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, (202): 346-354.
- [2] 戴豪波, 杜凯敏, 郑渭建, 等. NH₃-SCR 脱硝催化剂研究进展 [J]. *现代化工*, 2021, 41(5): 40-45.
- [3] Xu Z Q, Li J W, Huang Y X, *et al.* Size control of SSZ-13 crystals with APAM and its influence on the coking behaviour during MTO reaction [J]. *Catalysis Science and Technology*, 2019, (9): 2888-2897.
- [4] Sun M Z, Gu Q F, Hanif A, *et al.* Transition metal cation-exchanged SSZ-13 zeolites for CO₂ capture and separation from N₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 1450-1458.
- [5] 胡晨晖, 刘春红, 胡达清, 等. 国六标准下柴油车尾气处理应对及分子筛 SCR 脱硝技术进展 [J]. *现代化工*, 2020, 40(6): 24-28.
- [6] 吕叶, 胡彤宇, 郭翠梨. SSZ-13 分子筛合成及改性研究进展 [J]. *化工进展*, 2019, 38(4): 1721-1729.
- [7] 代跃利, 汲永钢, 王磊, 等. SSZ-13 分子筛合成研究进展 [J]. *现代化工*, 2019, 39(4): 53-57.
- [8] 崔岩, 郭成玉, 王晓化, 等. 微波技术在沸石分子筛材料合成中的应用研究进展 [J]. *工业催化*, 2016, 24(3): 1-9.
- [9] Park S E, Chang J S, Hwang Y K, *et al.* Supramolecular interactions and morphology control in microwave synthesis of nanoporous materials [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2004, (8): 91-110.
- [10] 崔岩, 王晓化, 韩明汉, 等. 小晶粒 Beta 分子筛的微波合成 [J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(1): 48-54.
- [11] Anuwattana R, Balkus Jr K J, Asavapit S, *et al.* Conventional and microwave hydrothermal synthesis of zeolites ZSM-5 from the cupola slag [J]. *Microporous Mesoporous Materials*, 2008, (111): 260-266.
- [12] 凌云, 郑玉婷, 刘月明, 等. 微波辅助晶化法合成 MCM-22 分子筛的研究 [J]. *化学学报*, 2010, 68(20): 2035-2040.
- [13] 杨迎春, 李鹤, 何登华, 等. 微波合成 TS-1 分子筛的催化剂性能研究 [J]. *化学学报*, 2006, (14): 1411-1415.
- [14] 田永华, 魏延贤. Cr-SAPO-34 分子筛的微波合成 [J]. *石油化工应用*, 2010, 29(1): 14-16.
- [15] 魏廷贤, 高丽娟, 赵天生. Mg-SAPO-34 分子筛的微波合成及其对甲醇制烯烃反应的催化性能 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2009, 25(6): 841-845.
- [16] 俞华峰, 张国佩, 韩丽娜, 等. 微波辐射法制备 Cu-SSZ-13 催化剂及其对柴油车尾气 NO_x 的脱除 [J]. *物理化学学报*, 2015, 31(11): 2165-2173.
- [17] Guo F, Sun T J, Liu X W, *et al.* Cost-effective synthesis of CHA zeolites with controllable morphology and size [J]. 2019, (358): 331-339.
- [18] 张翔, 李玉平, 刘瑞, 等. 四甲基氢氧化铵辅助合成 SSZ-13 分子筛及其甲醇制烯烃的催化性能 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2019, 35(2): 234-242.
- [19] 常魁革, 杨卫亚, 凌凤香, 等. 硅源对 IM-5 分子筛合成的影响 [J]. *当代化工*, 2015, 44(5): 892-895.
- [20] Xu C, Guan J Q, Wu S J, *et al.* Effect of silica source on the hydrothermal synthesis of ITQ-13 zeolite [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, (25): 2275-2278.
- [21] 张海荣, 宁掌玄, 刘红艳, 等. 硅源对小晶粒 ZSM-5 分子筛性质及其甲醇转化制丙烯催化性能的影响 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2017, 33(4): 724-729.
- [22] 张卿, 张海荣, 付玉川, 等. 铝源对合成 ZSM-5 分子筛晶粒大小及形貌的影响 [J]. *现代化工*, 2009, 29(S1): 118-120.
- [23] Fan C, Chen Z, Pang L, *et al.* The influence of Si/Al ratio on the catalytic property and hydrothermal stability of Cu-SSZ-13 catalysts for NH₃-SCR [J]. *Applied Catalysis A, General*, 2018, (350): 256-265.
- [24] Han S, Cheng J, Zheng C K, *et al.* Effect of Si/Al ratio on catalytic performance of hydrothermally aged Cu-SSZ-13 for the NH₃-SCR of NO in simulated diesel exhaust [J]. *Applied Surface Science*, 2017, (419): 382-392.
- [25] 周硕, 王辉, 王苏宁, 等. 硅铝比对 Cu/SSZ-13 分子筛低温催化性能的影响 [J]. *化学工程*, 2021, 49(7): 61-66. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。