

“蒸汽相转化”法制备纳米晶组成的块状方钠石多级孔沸石催化材料

秦 波^{1,2} 孔庆岚¹ 刘芝平^{*,1} 杨晓娜¹ 宁伟巍¹ 杜艳泽^{1,2} 郑家军^{*,1}

(¹ 太原理工大学能源化工与催化研究中心, 太原 030024)

(² 大连石油化工研究院, 大连 116045)

摘要: 将实验室合成的聚苯乙烯乳胶微球(PS)加入制备方钠石(SOD)沸石的前驱体凝胶中, 在 45 °C 条件下制得干凝胶, 随后采用“蒸汽相转化”法制备了大块状 SOD 沸石材料。对影响多级 SOD 沸石形成因素进行了详细讨论。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、N₂ 吸附-脱附和压汞技术等表征手段对制备的材料进行了详细表征。结果表明通过“蒸汽相转化”法制备的大块状 SOD 沸石由球状多晶聚集体构成, 这些球状多晶聚集体又是由粒径为 50~100 nm 的初级纳米晶粒组成, 在初级纳米晶粒上和纳米晶粒之间形成了 2~50 nm 介孔结构以及由脱除 PS 微球形成的 50~300 nm 的大孔结构。

关键词: 方钠石; 沸石; 蒸汽相转化; 大孔; 聚苯乙烯微球

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)11-2025-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.240

Synthesis of Monolith Hierarchical Sodalite Zeolite Composed of Nanocrystals by Steam-Assisted Conversion Method

QIN Bo^{1,2} KONG Qing-Lan¹ LIU Zhi-Ping^{*,1} YANG Xiao-Na¹

NING Wei-Wei¹ DU Yan-Ze^{1,2} ZHENG Jia-Jun^{*,1}

(¹Research Centre of Energy Chemical & Catalytic Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(²Dalian Research Institute of Petroleum & Petrochemicals, SINOPEC, Dalian, Liaoning 116045, China)

Abstract: Hierarchical sodalite (SOD) zeolite was synthesized by “steam-assisted conversion (SAC)” method using the as-synthesized polystyrene (PS) microspheres as templates. The factors affecting the formation of the hierarchical SOD were discussed in details. The as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), N₂ adsorption-desorption, and mercury intrusion method. The results exhibited that the as-synthesized monolithic SOD zeolite consisted of sphere-like polycrystalline aggregates which were further composed of primary SOD nano-crystals with a size of 50~100 nm. An intercrystalline and intracrystalline mesoporous structure ranging from 2 to 50 nm along with a macropore with 50~300 nm resulted from the removal of PS microspheres were created in the as-prepared SOD samples.

Keywords: sodalite; zeolite; steam-assisted conversion; macropores; polystyrene microspheres

随着对原油持续开采, 原油组成发生显著变化; 轻质原油产量不断下降, 重质原油产量不断增

加^[1]。在原油加工过程中, 催化裂化(FCC)技术无疑是最重要的炼油技术^[2-3]。这个过程将常压和减压馏

收稿日期: 2018-07-05。收修改稿日期: 2018-08-21。

中国石油化工股份有限公司(No.116050)、山西省科技创新重点团队项目(No.2014131006)和山西省煤基重点科技攻关项目(No.FT201402-03)资助。

*通信联系人。E-mail: liuzhiping@tyut.edu.cn, zhengjiajun@tyut.edu.cn

分油转换成燃料用油如汽油和柴油、以及化工原料烯烃等。随着原油越来越重质化,重油或者超重油分子尺寸要大于 FCC 催化剂中主要的活性组元如 Y 和 ZSM-5 沸石的微孔孔道。显然,只有当反应物的分子尺度小于 FCC 催化剂活性组元的微孔孔道,才能促使其利用存在于微孔孔道的活性位点并被转化成所需的目标产物。

目前的方法是使用活性粘合剂,例如,用拟薄水铝石或无定形二氧化硅-氧化铝作为预裂解催化剂来解决因重油或超重油分子尺度大于裂解过程中的主要活性组元 Y 和 ZSM-5 的微孔孔道的问题^[1,4-5]。重油或超重油分子首先在活性粘合剂的中孔或大孔的孔道内进行预裂解,预裂解的形成的中间产物在活性组元的微孔孔道中,在较强酸中心和局限空间的作用下进一步裂解成目标产物:汽油、柴油和烯烃。由于活性粘结剂和主要活性组元活性位之间距离的不确定性,导致预裂解产物从粘结剂到活性组元之间的转移和二次裂解具有不可控性。毫无疑问,设计并制备具有介孔-大孔结构的多孔沸石催化剂,以便促使大分子反应物直接转化成在空间尺度上能与活性组元中微孔孔道相匹配的预裂解产物是十分必要的^[6-7]。

利用聚苯乙烯微球(PS)或甲基丙烯酸酯乳胶微球(PMMA)制备三维有序大孔材料(3DOM)和空心球已被广泛报道,但是,利用 PS 或 PMMA 微球制备大孔沸石鲜有成功报道,原因有 3 点:(1)微球较低的软化点,在沸石制备过程中因沸石合成温度高于 PS 或 PMMA 微球软化点导致微球模板软化变形;(2)沸石化过程中模板与沸石前驱体或沸石骨架之间的相分离。在沸石前驱体沸石化过程中因骨架密度增大产生的较大应力将微球模板排挤出沸石骨架外,失去模板造孔作用;(3)水热合成,尤其是水热动态晶化过程,PS 或 PMMA 微球易于与沸石前驱体分离,形成两相。事实上,PS 或 PMMA 这些硬模板在沸石造孔过程中失败的根源还是在于沸石前驱体或者沸石化的晶体与模板剂之间的相互作用过于微弱^[8],在沸石化过程中易于从前驱体或者沸石骨架中分离出来,失去造孔作用。

针对上述问题,本文将实验室合成的经表面电荷修饰改性的聚苯乙烯微球填充在 SOD 沸石前驱体干胶之中,利用“蒸汽相转化”法代替水热晶化法构造大块状纳米多晶聚集体沸石催化材料。利用聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA)修饰 PS 微球表面的

电荷性质,增加 PS 微球和沸石前驱体之间的相互作用,削弱或抑制沸石化过程中的相分离,促使 PS 乳胶微球在沸石前驱体晶化过程中在球状多晶沸石中形成大孔结构,以便提供一种潜在的、有助于大分子预裂解的催化剂。

1 实验部分

1.1 实验药品

铝酸钠(NaAlO_2),分析纯,上海国药试剂集团, $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}=41\%$, $w_{\text{Na}_2\text{O}}=35\%$;氢氧化钠,分析纯,天津科密欧化学试剂开发中心, $w_{\text{NaOH}}=96\%$;硅溶胶,工业品,青岛海洋试剂厂, $w_{\text{SiO}_2}=40\%$;聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA),化学纯,上海阿拉丁试剂有限公司;苯乙烯,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;十二烷基苯磺酸钠(SDBS),分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;过二硫酸钾,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;蒸馏水,自制。

1.2 大块状 SOD 多级沸石的制备

聚苯乙烯(PS)乳胶的制备:在装有搅拌器,回流冷凝器,导气管和温度计的 500 mL 四口烧瓶中,加入 243 mL 蒸馏水;持续缓慢通入 N_2 并于 15 min 后在搅拌状态下加入适量的乳化剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS);待乳化剂分散均匀后,加入已纯化并去除阻聚剂的苯乙烯单体;加热并恒温在 70 °C 后再加入 37 mL 浓度为 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过硫酸钾溶液;8 h 后将温度升至 90 °C 并维持 10 min,然后降至室温得到乳白色的 PS 乳液备用。

干凝胶的制备:采用 $n_{\text{Na}_2\text{O}}:n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{H}_2\text{O}}=4:2:1:185$ 的物质的量配比制备沸石凝胶,称取 8.07 g 铝酸钠和 9.33 g 的氢氧化钠溶解于 100 mL 水中,搅拌澄清,缓慢滴加 7.5 mL 硅溶胶,搅拌 30 h 备用。取 15 mL 合成的 PS 乳液,并加入一定量的 PDDA 或四丙基溴化铵(TPABr)进行改性。将改性后的 PS 乳胶经过超声分散 7 min 后加入 20 mL 前述的沸石凝胶前驱体中并搅拌均匀,置于塑料培养皿上,于 45 °C 干燥制得干胶。

SOD 多级沸石的“蒸汽相转化”:将一定量的干胶转移至 40 mL 聚四氟乙烯杯中,再将盛装干胶的聚四氟乙烯杯放入盛有一定量蒸馏水的 180 mL 不锈钢高压釜中,在 90 °C 的烘箱晶化一段时间后,取出用蒸馏水洗净,120 °C 烘箱中干燥 24 h,样品记为 SOD- x , x 为改性剂与乳胶中十二烷基苯磺酸钠的物质的量比值,即 $n_{\text{PDDA}}/n_{\text{SDBS}}$ ($x=0,0.5,1.0,1.5,3.0$ 或

12); 改性剂为 TPABr 时的样品记为 SOD-T- γ , (γ 为 TPABr 与乳胶中 SDBS 的物质的量比值)。样品在马弗炉中 550 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 6 h 去除模板剂得到钠型沸石。

1.3 材料表征

PS 微球和制备的沸石样品的形貌、微球粒径采用日本日立公司的 S-4800 扫描电镜进行观察,电镜工作电压为 1 kV;采用 JEOL/JEM-2010 型透射电镜来观察制备的多孔沸石的孔道结构,工作电压为 200 kV;采用日本岛津(Shimadzu)公司生产的 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)测试样品的结构, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,辐射源波长 $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$, Ni 滤波,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描范围为 $2\theta=20^{\circ}\sim 70^{\circ}$,扫描速度为 $8^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,步长为 0.02° ;采用美国康塔(Quantachrome)公司 Quantachrome Quad-rasorb SI 型物理吸附仪测定样品的比表面积、孔结构和孔径。测定前,0.07 g 左右的样品经过 100 $^{\circ}\text{C}$ 初始活化 1 h,300 $^{\circ}\text{C}$ 二次活化 2 h,然后再将样品管置于盛有液氮的杜瓦瓶中进行氮吸附-脱附实验;采用意大利 Pascal 140/240 型压汞仪对材料的大孔结构进行分析,压力范围 0.1~200 MPa,测定孔径范围:7.5~7 500 nm;激光粒度分析仪,丹东百特仪器有限公司,BT-2003; ζ 电位表征通过 JS94H 型微型电泳仪进行,工作电压 12 V,切换时间为 700 ms,电流精度为 0.1 mA。

2 结果与讨论

2.1 PS 乳胶微球制备及表面电荷修饰

图 1 为合成的 PS 微球扫描电镜图,从图中可见合成的 PS 微球球形度良好,PS 微球的粒径分布

极为均匀,为 200~300 nm,且 PS 微球之间没有粘连现象,为单分散的 PS 微球。

ζ 电位是衡量乳液稳定性的重要指标,通常 ζ 电位绝对值 $|\zeta|<5$ 的乳液会快速凝结, $|\zeta|$ 介于 10~30 之间表示乳液为介稳定状态^[9]。表 1 中 PS 未经改性的原样和使用阳离子改性后 PS 微球的 ζ 电位表征结果表明乳液体系中 PS 微球表面为负电性,且乳液较为稳定。沸石凝胶团粒和沸石晶体表面通常为负电性,同种电性相斥,因此 PS 乳胶微球模板很难与沸石相结合。要实现 PS 乳胶模板作用,需将 PS 乳胶微球表面修饰为正电荷方可与沸石前驱体凝胶进行结合,并在沸石晶化过程中的实现造孔作用。

表 1 表明经 TPABr 或阳离子聚合物 PDDA 改性后可以将 PS 微球表面的电性从负电性转变为正电性,随着 PDDA 用量的增加,其表面电位越高,当 PDDA 过量,如 $x=12$ 时可以将 PS 微球的表面电荷增加至 22.1 mV 的较稳定状态。用相同物质的量比值的 TPABr 对 PS 进行改性($\gamma=12$),乳胶表面同样可以修饰为正电性,但与 PDDA 改性相比,TPABr 改性后的乳胶稳定性相对较差。

图 2 为未经改性的 PS 微球以及过量 PDDA 和 TPABr 改性后的 PS 乳胶的粒径分布曲线,从图中可以看出 PDDA 和 TPABr 改性后的乳胶颗粒都发生了一定程度的团聚,PDDA 改性后乳液中的颗粒团聚程度明显小于 TPABr,这与 ζ 电位的表征结果相一致;较低的 ζ 电位绝对值表明乳液体系容易团聚。从图 2B 可以看出,经过超声处理 7 min 后团聚态的乳胶微球可以恢复到未改性的单分散状态。

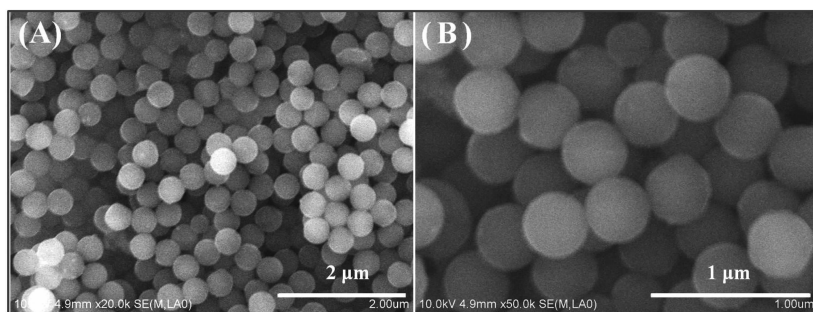


图 1 合成的 PS 微球 SEM 图

Fig.1 SEM images of the as-synthesized PS microspheres

表 1 PS 乳液及经 TPABr 或 PDDA 改性后的 ζ 电位

Table 1 ζ electric potential of the as-synthesized PS emulsion and the modified emulsion by TPABr or PDDA

Sample	PS	SOD-0.5	SOD-1	SOD-1.5	SOD-12	SOD-T-12
ζ potential / mV	~-22	9.8	6.9	14.4	22.1	9.8

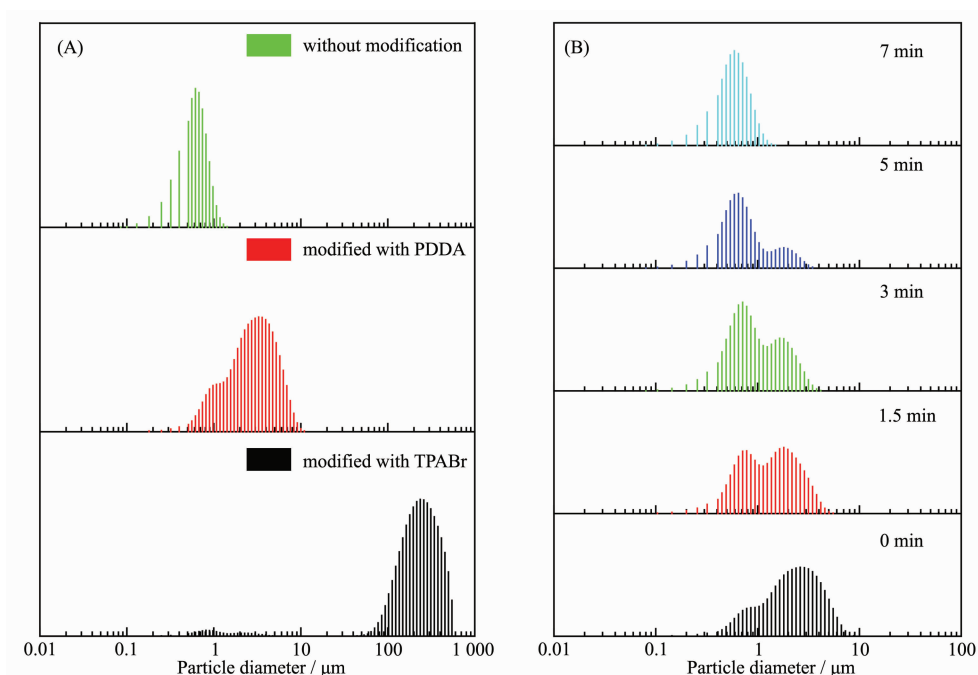


图 2 激光粒度仪探测的粒径分布图: (A) 未经改性的 PS 微球以及经过 PDDA ($x=12$) 或 TPABr ($y=12$) 改性的 PS 乳胶微球粒径分布; (B) PDDA ($x=12$) 改性后超声处理对 PS 乳胶微球粒径分布影响

Fig.2 Particle size distribution curves decided by laser particle size analyzer: (A) Particle size distribution curves of PS sample and the PS samples modified by PDDA ($x=12$) or TPABr ($y=12$); (B) Effect of treated time by ultrasonication on the particle size distribution of PS modified by PDDA ($x=12$)

2.2 多级 SOD 沸石的制备及表征

图 3 为不同样品经过焙烧脱除模板剂后的 XRD 图。图中可以看出, 所得的样品均为 SOD 沸石结构 (PDF No.11-0401), 而对应的干胶前驱体的 XRD 图(图 S1)表现为无定型。随着 PDDA 用量增大, SOD 沸石样品的衍射峰降低且呈现逐渐宽化的现象。

图 S2 表明合成 SOD-0 和 SOD-3.0 的干胶前驱

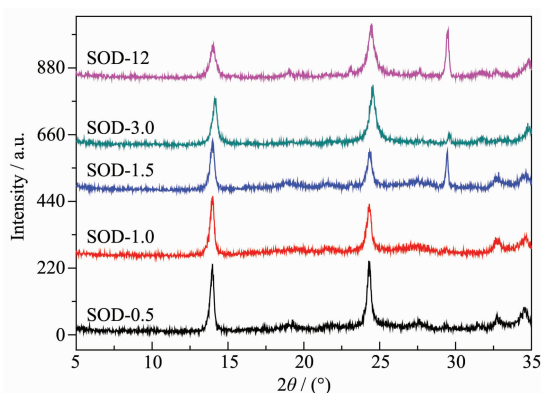
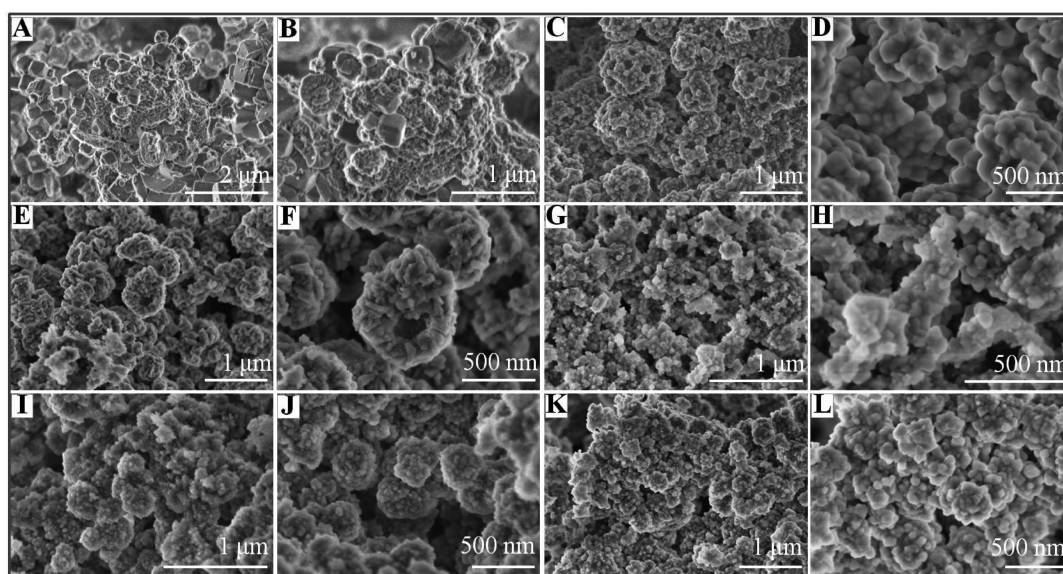


图 3 不同 PDDA/SDBS 条件下制备方钠石的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of SOD prepared with different molar ratios of PDDA/SDBS

体均为大块状材料。未加入 PDDA 改性的干胶前驱体 DG-SOD-0 表面富含 PS 微球, 而加入 PDDA 改性后的干胶前驱体表面的 PS 微球显著减少。表明 PS 微球表面电荷修饰改性后与沸石前驱体之间的相互作用增强, 更加容易分散到沸石前驱体凝胶中。图 4 为对应样品的扫描电镜图, 从图中可以看出, 未添加 PDDA 的样品 SOD-0 为 $1\ \mu\text{m}$ 左右的立方块状 SOD 沸石, 沸石晶体表面光滑。表明在沸石晶体生长过程中, 由于模板表面与沸石前驱体之间相同电荷, 沸石晶体生长过程中前驱体对模板具有排斥作用, PS 乳胶微球并未真正起到模板造孔作用^[7]。添加 PDDA 改性后的样品整体为大块状, 这些“大块”由球状多晶聚集体构成, 球状多晶聚集体进一步由初级纳米晶粒组成。SOD-0.5 沸石样品由粒径为 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ 、表面粗糙、且表面有 $200\ \text{nm}$ 左右孔洞的球状多晶聚集体构成(图 4C), 这些多晶聚集体由 $50\sim 100\ \text{nm}$ 的初级纳米粒子组成; SOD-1.0 和 SOD-1.5 样品为 $500\sim 600\ \text{nm}$ 的球状多晶聚集体, 多晶聚集体由约 $50\ \text{nm}$ 的初级纳米粒子构成, 同时在这些多晶聚集体内部还可以看见 $200\sim 250\ \text{nm}$ 的孔洞(图 4(F, H)); 图 4 表明随着 PDDA 用量增大, 样品



(A, B) SOD-0; (C, D) SOD-0.5; (E, F) SOD-1.0; (G, H) SOD-1.5; (I, J) SOD-3.0; (K, L) SOD-12

图 4 不同 PDPA/SDBS 物质的量比值的条件下制备方钠石脱除 PS 微球后的 SEM 图

Fig.4 SEM images of SOD prepared with different molar ratios of PDPA/SDBS

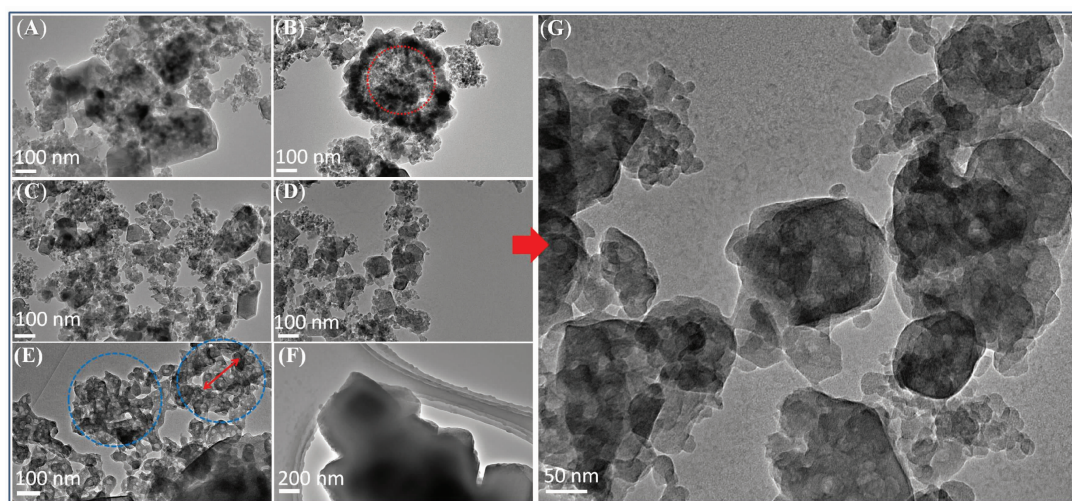
中的球状多晶聚集体尺寸进一步减小, SOD-3.0 中多晶聚集体的约为 300 nm 左右, 而 SOD-12 中多晶聚集体约为 200 nm 左右, 这些多晶聚集体由更小的初级纳米粒子组成。PDPA 改性后的样品均为由初级纳米粒子组成的多晶聚集体原因可能在于: PDPA 修饰 PS 微球后随模板剂一起参与沸石生长过程, PDPA 有机长链在沸石骨架构建过程中阻碍了晶体的正常生长, 即所谓的“间断作用”^[10]并促使纳米多晶聚集体的形成。因此, 图 3 中随 PDPA 量增大, XRD 图中 SOD 沸石的特征衍射峰高减弱, 且峰宽化程度随 PDPA 增大而增强, 应归结于在晶体生长过程中 PDPA 对晶体正常生长的干扰作用增强, 并形成纳米沸石晶粒的结果。图 4 还表明 SOD-1.0 和 SOD-1.5 多晶聚集体内部存在明显可见的分布在 200~300 nm 之间的孔洞结构, 应归属于 PS 微球在晶体中占位。表明改性后的 PS 微球, 由于与沸石前驱体之间较强的相互作用, 促进了 PS 微球插入 SOD 沸石晶体中^[7]; 而 SOD-0.5 多晶聚集体表面的孔洞应该由于晶化过程中 PS 微球与沸石前驱体之间相互作用仍然较弱, 被前驱体沸石化过程中因骨架密度增大产生的外力挤出多晶聚集体内部造成的。

当 PDPA 用量过高时, SOD-12 样品的大孔数量与 SOD-3.0 相比反而减少(图 4)。可能的原因是过量的 PDPA 游离在 PS 乳胶中 (不是 PS 微球表面),

当加入沸石前驱体凝胶中, 过量的 PDPA 分散到凝胶前驱体中并促使凝胶表面由负电性变为与 PS 乳胶微球表面相同的正电性, 正电性的凝胶与正电性的 PS 模板相斥, 进而削弱了模板与凝胶前驱体之间的相互吸引作用强度。

图 5 为样品的透射电镜图。由图可见, 添加 PDPA 后的 SOD 沸石为纳米多晶聚集体(图 5(A~E)), 而 SOD-0 为实心的、大约 0.5~1 μm 的块状晶体(图 5F), 这与 SEM 观察结果相一致的; 除小于 50 nm 的细微沸石晶粒以外, 所有的添加 PDPA 改性样品中存在较大的分布在 100~200 nm 的块状沸石晶体, 在这些块状沸石晶体中存在分布在 10~30 nm 之间的介孔结构(图 5G)。图 5(B,E)中观察到的多晶聚集体为空心结构, 空腔直径约为 250 nm, 应归属于 PS 微球的模板填充形成的大孔结构。

图 6A 为样品的 N₂ 吸附-脱附等温线。SOD-0 样品的吸附曲线在 $p/p_0=0.80$ 以后出现陡增现象, 应归结于 SEM 图中观察到的大约 1 μm 左右的晶体之间的堆积大孔结构(图 4(A,B)); SOD-1.0, SOD-1.5 和 SOD-3.0 样品脱附曲线在 $p/p_0=0.5$ 以后处出现明显的滞后环, 表明样品中存在二次介孔结构^[10-11]; 样品 SOD-0.5 的 N₂ 吸附-脱附等温线与 SOD-0 相似, 在 $p/p_0=0.75$ 以后出现陡增现象。上述结果表明当 PDPA 加入量较小时, PS 乳胶微球与沸石前驱体之间的相互作用相对较弱, 但是 PDPA 的“间断作用”^[10]



(A) SOD-0.5; (B) SOD-1.0; (C) SOD-1.5; (D, G): SOD-3.0; (E) SOD-12; (F) SOD-0

图 5 不同PDPA/SDBS 物质的量比值的条件下制备方钠石的 TEM 图

Fig.5 TEM images of zeolite prepared with different molar ratios of PDPA/SDBS

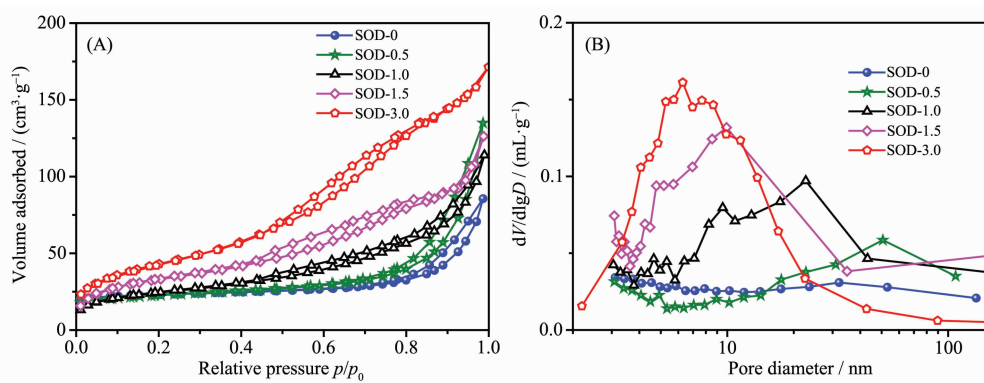


图 6 不同 PDPA/SDBS 物质的量比值的条件下制备方钠石的氮吸附-脱附等温线和对应的 BJH 孔分布曲线: (A) 等温线; (B) BJH 孔分布曲线

Fig.6 N₂ adsorption-desorption isotherms (A) and BJH pore distribution curves (B)

作用仍然导致了沸石的纳米化 (图 4 和图 5), 所以 SOD-0 样品的氮气吸附曲线在 $p/p_0=0.75$ 以后出现陡增现象可以归结于初级纳米晶粒之间, 以及多晶聚集体之间因堆积而形成的介孔-大孔结构^[6,10-11]; 随着 PDPA 改性剂加入量增大, PS 乳胶微球与沸石前驱体之间的相互作用增强, PS 乳胶微球在前驱体沸石化过程中模板作用增强, 因此 SOD-1.0, SOD-1.5 和 SOD-3.0 样品吸附-脱附曲线在 $p/p_0=0.5$ 以后处出现明显的滞后环应归结于 PS 乳胶微球的较强模板作用形成的大孔结构, 以及初级纳米晶粒之间、纳米多晶聚集体之间因堆积而形成的介孔-大孔结构。图 6B 样品的孔径分布曲线说明样品 SOD-1.0, SOD-1.5 和 SOD-3.0 中存在 2~40 nm 范围内的介孔孔道, 结合图 5 透射电镜观察结果, 上述孔分

布应归结于初级纳米沸石颗粒 (如 TEM 观察到的小于 50 nm 的纳米晶粒) 堆积形成的晶粒间介孔结构^[11]或者是块状 SOD 沸石中的介孔结构 (图 5E); 而样品 SOD-0 和 SOD-0.5 中未能观察到相似的介孔分布。

图 7 为样品 SOD-3.0 压汞法所得的孔径分布图, 从孔径分布图中可以看出, 孔分布有 3 个区间: 15~45 nm, 50~300 nm 和 400~3 000 nm 之间的孔结构。15~45 nm 之间的孔结构对应于氮吸附-脱附观察到的介孔孔径分布, 即初级纳米晶粒之间的晶间介孔结构 (图 6B) 和 TEM 观察到的块状 SOD 沸石晶体上的晶粒内的介孔结构; 50~300 nm 之间大孔结构应归结于 PS 微球在沸石晶体中的占位; 400~3 000 nm 之间的超大孔结构应归属于由多晶聚集

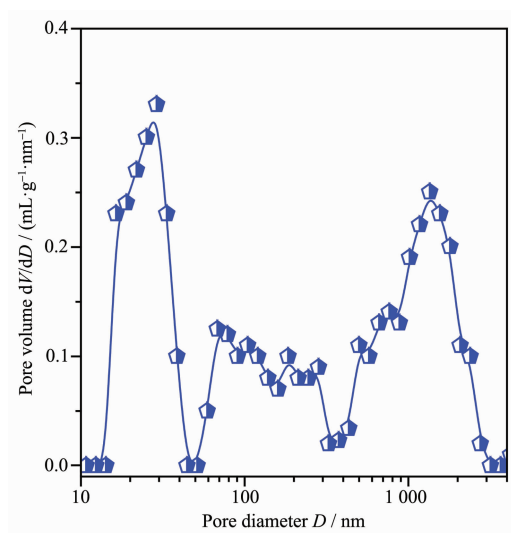


图 7 压汞法所得 SOD-3.0 孔分布曲线

Fig.7 Pore size distribution curve of SOD-3.0 obtained by pressure mercury method

体组成的大块状SOD 沸石之间的空隙结构。

3 结 论

(1) 实验合成的聚苯乙烯(PS)乳胶微球表面光滑、粒径均分布在 200~300 nm 之间、且 PS 乳胶模板表面为负电性,经 TPABr 和 PDDA 改性后呈现不同强度的正电性。

(2) 不经 PDDA 改性的 PS 乳胶微球在沸石合成过程中被排挤并游离于沸石晶体之外,并未起到预期的模板作用;经 PDDA 改性处理后的乳胶微球表面富正电荷,与负电荷的凝胶前驱体之间产生了

较强的吸附作用,在 SOD 沸石前驱体沸石化过程中,成功填充到沸石晶体之中,并构建了多孔结构。

(3) PDDA 有机长链在沸石骨架构建过程中阻碍了晶体的正常生长,并促使纳米多晶聚集体的形成。

参考文献:

- [1] Chen W Z, Han D M, Sun X H, et al. *Fuel*, **2013**,**106**(2):498-504
- [2] Tukur N M, Al-Khattaf S. *Chem. Eng. Process*, **2005**,**44**(11): 1257-1268
- [3] Al-sabawi M, Atias J A, de Lasa H. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**,**47**(20):7631-7641
- [4] Kortunov P, Vasenkov S, Krger J, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**(9):2466-2474
- [5] Zhao Q Q, Qin B, Zheng J J, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**,**257**: 262-272
- [6] Zheng J J, Zhang H Y, Liu Y J, et al. *Catal. Lett.*, **2016**,**146** (8):1457-1469
- [7] Du Y Z, Kong Q L, Gao Z H, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**,**57**:7395-7403
- [8] Zhou J, Hua Z L, Liu Z C, et al. *ACS Catal.*, **2011**,**1**(4):287-291
- [9] Mahrouqi D A, Vinogradov J, Jackson M D. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2017**,**240**:60-76
- [10]Xue Z T, Ma J H, Hao W M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**(6):2532-2538
- [11]Zheng J J, Zhang X W, Zhang Y, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**,**122**(1/2/3):264-269