

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202407041



# 外场强化作用下分子筛合成的研究进展

许浪<sup>1</sup>, 王银亮<sup>2</sup>, 齐婷婷<sup>1</sup>, 初广文<sup>1</sup>, 邹海魁<sup>1</sup>, 孙宝昌<sup>1</sup>

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029;

2. 新疆天业(集团)有限公司, 新疆 石河子 832000)

**摘要:** 综述了各种外场作用(包括微重力技术、超重力技术、旋转液膜技术、超声波技术、微波技术、紫外和电场)对分子筛合成过程、结构特性和催化/吸附应用性能影响,以及作用机制等方面的研究进展。结果表明:外场作用下有利于合成小粒径、大比表面积、高孔隙率和多活性位点的分子筛吸附/催化材料,结合自身应用前景,超重力技术、微波技术和旋转液膜技术为高效绿色合成高性能分子筛提供了新的技术支持。

**关键词:** 分子筛; 外场强化; 超重力技术; 微波技术; 旋转液膜技术

**中图分类号:** TQ 424.25; TQ 426.65 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5013(2024)05-0543-08

## Research Progress of Molecular Sieves Synthesis Under External Field Intensification

XU Lang<sup>1</sup>, WANG Yinliang<sup>2</sup>, QI Tingting<sup>1</sup>,  
CHU Guangwen<sup>1</sup>, ZOU Haikui<sup>1</sup>, SUN Baochang<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Xinjiang Tianye Company Limited, Shihezi 832000, China)

**Abstract:** In this paper, the effects of various external field conditions (including micro-gravity technology, high-gravity technology, rotating liquid film technology, ultrasonic waves technology, microwave technology, ultraviolet radiation technology, and electric fields) on molecular sieves synthesis processes, structural properties, catalytic/adsorption performance, as well as the mechanisms are reviewed. The results show that the application of external fields promotes the production of molecular sieve adsorbents/catalysts with smaller particle sizes, larger specific surface areas, higher porosities, and more active sites. Considering the promising applications of these technologies, high-gravity technology, rotating liquid film technology and microwave technology provide new technical supports for the efficient synthesis of high-performance molecular sieves.

**Keywords:** molecular sieve; external field intensification; high-gravity technology; microwave technology; rotating liquid film technology

分子筛是一类具有催化、吸附和离子交换功能的多孔晶体材料,广泛应用于石油化工、煤化工、精细化工、环境保护等国家重大支柱产业和新兴产业<sup>[1]</sup>。分子筛的合成方法主要包括水热法、溶剂热法、离子热法、无溶剂法和干凝胶转换法等<sup>[2]</sup>。其中,水热法是主要合成方法,包括预混和晶化两个关键步骤。

**收稿日期:** 2024-07-28

**通信作者:** 孙宝昌(1984-),男,教授,博士,博士生导师,主要从事超重力强化技术与高效催化剂制备的研究。E-mail:sunbaoc@buct.edu.cn。

**基金项目:** 国家重点研发计划项目(2023YFA1507700);国家自然科学基金资助集成项目(U22B6011)

在预混和晶化过程中,硅源和铝源等围绕水合阳离子快速缩聚成无定形凝胶,凝胶在碱性环境下解聚和溶解,进一步在水合阳离子周围缩合成核和生长晶体<sup>[3]</sup>。预混过程中的凝胶相粘度高,与水相易分层,使得硅源、铝源和结构导向剂等物质之间的混合效果差。同时,高温晶化涉及到气液固三相,其内部受热复杂,均会影响成核和晶体生长过程。

针对分子筛合成过程中的传质、传热和反应过程存在的问题,许多研究者从引入外场强化技术方面进行了改善。本文综述了近这些年来微重力、超重力、旋转液膜、超声波、微波、紫外和电场这几类外场强化技术在分子筛合成领域的研究进展。

# 1 外场强化技术

## 1.1 微重力技术

微重力环境是指在重力的作用下,系统的表观质量远小于其实际质量的环境( $10^{-3}g\sim10^{-6}g$ )。除了在太空外,地面模拟获得微重力环境的技术主要包括落塔法、抛物飞行法、水浮法、悬吊法、气浮法等<sup>[4]</sup>。基于在空间实验室的研究成本过高,Noemí 等<sup>[5]</sup>利用定制的微流体装置模拟空间微重力环境,合成了高度可控的二维多孔晶体分子框架材料,证明了微重力环境对二维功能材料的晶体取向、致密性、形态和无裂纹生成的控制作用。

对于分子筛的合成,Warzywoda 等<sup>[6]</sup>报道了在 STS-40 航天任务中进行的 A 分子筛和 X 分子筛的合成结果,相比于地面环境,在微重力环境下合成的 A 分子筛和 X 分子筛晶粒尺寸增大了 25%~70%。Akporiaye 等<sup>[7]</sup>报道的在 EURECA-1 任务中合成的分子筛晶粒尺寸也得到了显著的增长。在微重力环境中可以阻止密度驱动的自然对流和沉降过程发生,并使晶核和晶体长时间停留在反应溶液中,抑制二次成核,从而获得粒径更大且无缺陷的分子筛<sup>[8-9]</sup>。

然而,微重力环境下进行晶化合成的分子筛尺寸更大,并不是对所有体系均成立,有些分子筛尺寸的增长几乎可以忽略,甚至出现了减小<sup>[7]</sup>。同时,微重力环境下很难对物料进行混合,若想获得结晶度高的分子筛,需要在地面环境下对前驱体凝胶进行充分混合。尽管如此,微重力环境下静水压力的降低和表面张力的突出会阻止所有固体表面的成核,相对于地面环境,其合成分子筛将需要更长的时间<sup>[6,10]</sup>。因此,在微重力反应装置中晶化合成分子筛具有两面性。

## 1.2 超重力技术

与微重力相反,超重力是指在高于地球重力加速度环境下物质所受到的力(包括引力和排斥力)<sup>[11]</sup>。1979 年,Colin 等<sup>[12]</sup>提出的“Higee”标志了超重力技术的诞生。超重力技术作为一种典型的过程强化技术,通常利用旋转填充床(rotating packed bed,RPB)转子旋转产生的离心加速度来模拟超重力环境,如图 1 所示<sup>[13]</sup>。

超重力技术广泛用于吸收、精馏、萃取、纳米材料制备等领域,在脱硫脱硝、甲醇/乙醇回收、二氧化碳捕集和纳米碳酸钙合成等应用上已实现工业化<sup>[13,15]</sup>。与传统技术相比,超重力技术具有以下特点:1) 传质效率高,其相间传质系数和微观混合效果可提高 1~3 个数量级;2) 物料在设备内停留时间极短;3) 设备尺寸小,占地面积小<sup>[16-17]</sup>。

目前,超重力技术多用于分子筛合成预混阶段。相比于传统搅拌反应釜(stirring tank reactor,STR),Qi 等<sup>[18]</sup>采用“RPB 预混+STR 晶化”合成的 ZSM-5 分子筛具有更高结晶度、更小平均粒径、更窄粒径分布、更大比表面积和更高酸量等优点,且增加了介孔体积,其在 C4 烯烃催化裂解(olefins catalytic cracking,OCC)反应中获得了更高的转化率和丙烯收率。何万仁等<sup>[19]</sup>利用 RPB 预混合成的片状 ZSM-5 分子筛也在 OCC 反应中表现出了更高的转化

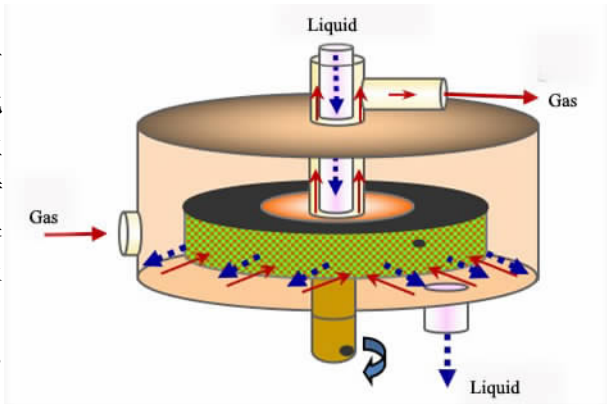


图 1 旋转填充床装置示意图<sup>[14]</sup>

Fig.1 Schematic diagram of rotating packed bed device<sup>[14]</sup>

率。何万仁等<sup>[19]</sup>利用 RPB 预混合成的片状 ZSM-5 分子筛也在 OCC 反应中表现出了更高的转化

率和稳定性。同时,超重力技术在 Y 型、A 型等分子筛合成上也具有正面影响<sup>[20-21]</sup>。

此外,采用 RPB 进行分子筛高温晶化也得到了研究。侯文慧<sup>[22]</sup>利用 RPB 进行预混和晶化,原位合成了稀土 Y 分子筛。相较于在 STR 中预混和晶化,该工艺合成周期短,稀土利用率更高。进一步地,超重力技术与微波和超声等技术耦合形成的反应系统在分子筛合成中也展示出了应用潜力<sup>[23-24]</sup>。因此,超重力技术用于合成分子筛的优势包括:1) 显著缩短晶化时间;2) 大幅改善分子筛的物理化学性能,包括粒径、酸量、孔结构、比表面积和催化/吸附性能等;3) 提高结构导向剂利用率,节约了成本。

针对超重力技术在合成分子筛方面的促进作用,Qi 等<sup>[25]</sup>提出了凝胶分散强化机制和气泡诱导成核机制。在混合过程中,硅源和铝源同时加入 RPB,受到转子旋转产生的巨大剪切力而被分散或撕裂成细小的液滴、液膜或液丝,从而实现前驱体中的水相和凝胶相的分散,这将有利于硅源、铝源、助剂和结构导向剂等物质之间充分接触反应<sup>[14,26]</sup>。同时,在液体的分散和聚并过程中可以产生大量纳微气泡,气泡的存在可以降低成核势垒,这均有利于分子筛的成核生长<sup>[25]</sup>。但是针对分子筛合成高黏体系,仍需通过进一步改进 RPB 结构来解决内部堵塞问题。结合工业化应用优势,超重力技术在分子筛领域上的高效合成和性能优化仍展示出了良好的发展前景。

### 1.3 旋转液膜技术

作为改进后的胶体磨反应器,旋转液膜反应器(rotating liquid film reactor,RLFR)主要由加料漏斗、转子、定子和回流装置组成(图 2),物料在转子和定子间的狭缝空间内混合,混合空间宽度通常在几十微米至几毫米的范围内,相较于传统反应器具有更小的反应空间<sup>[27-28]</sup>。在电机带动下,转子旋转可与定子之间产生高剪切力和离心力,从而强化传质、传热和动量传递以及反应过程<sup>[29]</sup>。旋转液膜反应器已广泛用于水滑石及其衍生物、硫酸钡、电池级碳酸锂等无机材料的合成<sup>[29-32]</sup>。Zhao 等<sup>[33]</sup>利用旋转反应器进行快速的混合和成核过程,合成了晶体粒径更小、尺寸分布更窄的类水滑石层状双氢氧化物(LDHs)。

进一步地,Feng 等<sup>[34]</sup>将研究工作扩展到了体系更为复杂的 Cu-Ni-Al-CO<sub>3</sub> LDHs 和 Cu-Ni-Mg-Al-CO<sub>3</sub> LDHs 的合成,也取得了相同的效果。同时,段雪等<sup>[28]</sup>

还成功将旋转液膜反应器扩大到工业规模,建立了示范工厂。目前,旋转液膜反应器在分子筛合成领域上未曾报道过。但 LDHs 的共沉淀合成方法中的沉淀过程和高温老化与分子筛的预混和晶化过程具有高度的相似性,分别涉及成核和晶体生长两个阶段,这对旋转液膜反应器强化分子筛的合成仍具有指导意义。

### 1.4 超声波技术

超声波是频率为 20~106 kHz 的机械波,其波长(10~0.01 cm)远大于分子尺寸,无法对分子本身产生作用,而是通过物理作用或者化学效应来改变周围环境,从而影响某一过程<sup>[35]</sup>。由于单一的超声波不具备强烈的剪切作用,无法实现物质之间的充分混合,且单一使用超声波作用于分子筛合成过程,反而由于过热温升会导致颗粒碰撞团聚<sup>[36]</sup>。因此,超声主要是作为一种辅助手段来参与到分子筛的合成过程中。

郭红等<sup>[37]</sup>将超声震荡结合磁力搅拌合成了结晶度更高的 X 分子筛,且有效地降低了晶化温度。贺勇等<sup>[37]</sup>将超声联合机械搅拌引入到 NaY 分子筛的合成预混过程中,并探究了超声波作用时间和作用功率的影响,获得了较之常规水热合成或者单一超声波法性能更佳的分子筛。Han 等<sup>[38]</sup>使用超声辅助预处理得到了选择性催化还原(selective catalytic reduction,SCR)活性大于 95% 的 SSZ-13 分子筛,与常规水热合成相比,缩短了 12 h 晶化时间。Chen 等<sup>[39]</sup>采用微波耦合超声技术,以粉煤灰为原料,合成了高纯度和高结晶度的 Y 分子筛。孙宝昌等<sup>[24]</sup>提出了一种超重力耦合超声的反应装置,能够强化分子筛前驱体液固两相体系均匀分散混合,从而促进成核结晶反应过程发生。因此,与传统工艺相比,超声

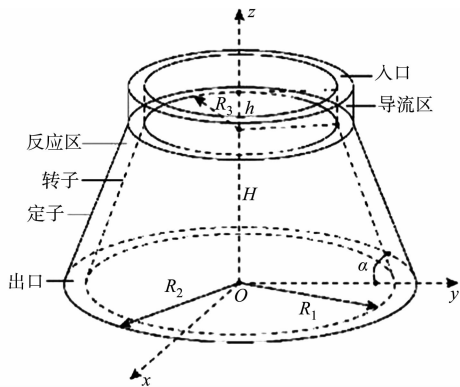


图 2 旋转液膜反应器装置示意图<sup>[27]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of rotating liquid film reactor<sup>[27]</sup>

法合成分子筛的优点主要体现在缩短了合成周期和降低了晶化温度。

超声波在合成分子筛中的有利影响是基于其自身的空化作用引起的物理和化学效应获得的。在超声波的作用下,振动的液体中产生大量的纳微空气泡,随着空气泡的膨胀收缩破裂,周围极小空间内会出现高温高压现象( $>5\,000\text{ K}$ ,  $>50\text{ MPa}$ ),并伴随着震荡波<sup>[40]</sup>。这种高温高压作用能够加快前驱体溶解,并通过分解气泡内水蒸气和不凝性气体产生羟基自由基,共同促进晶核形成<sup>[41-42]</sup>;而高速的震荡波作用对于物质混合和分子扩散也起到了一定的作用<sup>[43]</sup>。因此,超声波也主要作用于分子筛的预混或老化过程。分子筛合成体系是一个多物质多相复杂体系,引入超声波产生的变化也很复杂,在合成过程中往往需要仔细考察超声条件才能获得性能良好的目标产物,否则会带来消极影响,例如生成杂晶、结晶度下降等。

1.5 微波技术

微波是一种介于红外波和无线电波之间的电磁波,频率位于  $0.3\sim300\text{ GHz}$  之间,工业上常用的频率为  $(915\pm15)$ ,  $(2\,450\pm50)\text{ MHz}$ <sup>[44]</sup>。微波作为一种光,可以被物质传递、吸收或者反射,由此可将材料分为反射微波材料、透波材料和吸波材料(表 1)<sup>[45]</sup>。在微波提供的高频变换的能量场作用下,分子运动从杂乱无章的状态被迫变为有序的高频振动,这种变化导致的有级分子的转向极化和无极分子的位移极化会使得分子之间不停地碰撞、摩擦,从而将电磁能转为热能<sup>[46]</sup>。因此,利用微波加热的特点有:1) 直接对物料加热,无需热传导,可瞬时升温;2) 微波具有穿透性,可实现内外同时加热,温度均匀分布;3) 根据介质对微波吸收能力的不同,选择性加热物质。

表 1 常见材料与微波的不同作用分类及其应用

Tab. 1 Classification and application of different effects of common materials and microwaves

类型	材料	作用	应用
反射微波	大块金属、合金	传播微波能量,有效利用微波能量并使其均匀分布	波导管、食品包装材料、金属箔、金属格栅等
穿透微波	石英、陶瓷、玻璃、塑料、聚四氟乙烯等	分子结构稳定或低损耗,能够允许微波能量穿透而不被大量吸收	容器材料(腔体、传输管道等)、天线/雷达罩、微波仪探头等
吸收微波	水、离子液体、超微金属粉及金属纤维、碳化硅、铁氧体粉、碳纤维、碳纳米管、活性炭等	用作被加工物料,吸收微波能量将其转为其他能量	雷达隐身材料、电磁屏蔽材料、防护服、隔热膜等

微波加热需要利用介质对于微波的吸收来获得热能,如图 3 所示。水作为典型的极性分子,具有较大的介电常数,对微波具有强吸收能力,因而在分子筛合成领域,微波技术最开始与传统水热合成工艺结合。微波加热用于合成分子筛最早可追溯到 1988 年, Mobil 公司将微波用于 ZSM-5 和 NaA 的合成,与传统水热晶化相比显著缩短了晶化时间<sup>[47]</sup>。微波加热用于缩短晶化时间后续得到了广泛的研究。Cheng 等<sup>[48]</sup>利用微波技术(100 W)在 20 min 即可得到 A 分子筛;Le 等<sup>[47]</sup>进一步将 4A 分子筛的晶化时间在商用微波炉(800 W)下缩短到了 6 min。

除了合成时间外,微波加热对于分子筛的影响也体现在了多个方面。Fukasawa 等<sup>[48]</sup>在微波下合成了孔直径约为 20 nm 的介孔 ZSM-5 分子筛,其对结晶紫染料的最大吸附量是传统水热合成分子筛的 2 倍以上。Khan 等<sup>[49]</sup>利用微波将 SSZ-13 分子筛的粒径从 600 nm 降至 50 nm 以下,并在酸催化乙烯制丙烯(ETP)反应中获得了更高的乙烯转化率和丙烯收率。

近年来,微波技术在分子筛膜的合成上也取得了不错的进展。李砚硕等<sup>[50]</sup>结合微波合成技术和装备将分子筛膜的构成晶体从微米级缩小至纳米级,并利用分子筛膜快速在线监测方法,首次突破了高品质和强稳定的零缺陷分子筛膜材料的连续化生产。分子筛膜表现出世界领先的分离选择性,在超深度

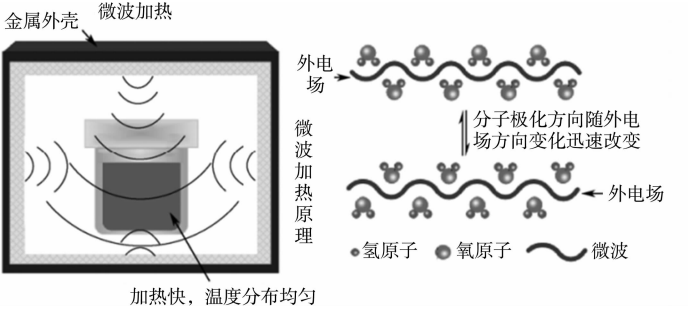


图 3 微波加热原理示意图<sup>[46]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of microwave heating principle<sup>[46]</sup>

脱水应用领域上展现出了优越的效果。除了水体系外,微波技术结合离子热合成和无溶剂合成路线也得到了研究。离子液体在合成过程中发挥着溶剂和结构导向剂的作用,且其本身作为一种优良的微波反应介质,与微波耦合能够实现在低温低压下合成分子筛,解决微波晶化过程中的耐压问题<sup>[51]</sup>。但离子液体的引入导致成本的增加仍是需要关注的重点问题。同时,微波-无溶剂合成路线则需另添加微波吸收介质,才能发挥微波加热的作用。因此,微波水热合成是目前更具优势的微波合成分子筛技术。

微波加热用于合成分子筛表现出来的积极作用已经得到了广泛的研究,其优势包括:1)可极大缩短合成时间,降低能耗;2)能够明显改善分子筛的物化性能,包括粒径、纯度、酸强度和水热稳定性等;3)提高分子筛的吸附/催化应用性能<sup>[46]</sup>。目前,微波水热合成的作用机制主要包括凝胶溶解机制和动力学控制机制。一方面,微波加热作用能够提高前驱体凝胶的溶解性,促进 T-O-T 键或 T-O-T' 键的形成;另一方面,微波加热均匀性和瞬时性能够使得溶液在短时间内各处形成大量晶核,且微波能量对晶体成核及生长速度的促进作用持续表现在整个合成过程中<sup>[51-54]</sup>。但微波自身的特点意味着它主要充当加热源,不具备传质作用,无法独自用于分子筛合成的整个过程中。

## 1.6 紫外

光是由携带着能量的光子组成,这种能量在传播过程中表现为光的辐射,可以实现传递热量、引发化学反应和促进光合作用等多种物理和化学过程。尤其是对于 200~400 nm 波长的紫外光,当照射在某种物质上时,紫外所具有的能量被许多物质吸收能够引发光化学效应<sup>[55]</sup>。目前,很多研究者基于紫外的光化学效应,将其用于促进合成分子筛中。紫外线照射在溶液中可以生成羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),从而加速分子筛结晶过程<sup>[56]</sup>。在碱性环境中,氢氧根离子( $\text{OH}^-$ )通过破坏 Si-O、Al-O 和 Si-O-Al 键等来促进硅铝酸盐凝胶的解聚和再聚合,而  $\cdot\text{OH}$  作为比  $\text{OH}^-$  反应活性更高的物质,更有利于分子筛的合成<sup>[3,45]</sup>。Feng<sup>[3]</sup>等在水热条件下利用紫外照射产生  $\cdot\text{OH}$ ,证实了  $\cdot\text{OH}$  对 NaA, NaX, NaZ-21 和 Silicalite-1 分子筛的合成促进作用,且  $\cdot\text{OH}$  主要作用于成核阶段,提高了凝胶中的 Si-O-Si 键断裂和解聚速度,并促进新 Si-O-Si 键的形成,而  $\cdot\text{OH}$  对晶体生长速率影响不大。 $\cdot\text{OH}$  除了影响结晶速率,对形貌、酸量和催化性能等均有积极作用<sup>[57-58]</sup>。

## 1.7 电场

作为热点领域,电场在材料合成中的应用一直被广泛研究,例如石墨烯、各种碳化物 and 无机纳米粒子的合成等<sup>[54]</sup>。目前,外加电场对反应的作用机制主要集中在电学和热学等方面。然而,值得注意的是,Ghaani 等<sup>[59]</sup>发现通过在水中外加电场能够显著促进纳米气泡的形成。而除了超声作用形成的空化气泡会产生自由基外,Takahashi 等<sup>[60]</sup>证明了水中微纳米气泡( $<50\ \mu\text{m}$ )在没有强烈的动态刺激情况下,其自行崩塌和坍塌也会产生  $\cdot\text{OH}$ ,该自由基在分子筛合成领域的促进作用已得到证实。尽管目前没有直接将外加电场用于合成分子筛领域的研究,但 Ghaani 等<sup>[59]</sup>和 Takahashi 等<sup>[60]</sup>的研究结果为电场用于合成分子筛提供了一种可能性。

# 2 结论和展望

将不同强化技术引入分子筛合成过程中,对其粒径、比表面积、孔结构、活性位点及吸附催化等物理化学性能进行了优化。然而,目前外场强化技术在分子筛合成应用上仍存在一些困难,主要表现在:

- 1) 尽管有大量实验和模拟证明了外场强化技术在分子筛合成领域上的优势,但对于分子筛合成机制和外场强化机制的研究尚待深入挖掘;
- 2) 基于外场强化下合成分子筛的场景复杂性,目前仍缺乏先进的原位表征技术;
- 3) 一些外场强化技术仅具备单一强化功能,无法独自应用在分子筛合成上,例如微重力、微波、超声波、紫外和电场;
- 4) 目前,分子筛的合成仍使用间歇生产工艺,无法连续化生产。

因此,未来可从以下几个方面开展研究工作:

- 1) 探究分子筛合成过程中的原位表征技术,例如原位同步辐射技术和电子顺磁共振在线检测等,进一步揭示在外场强化下的分子筛合成机制;
- 2) 进一步创新改性超重力、微波、旋转液膜以及多技术耦合合成工艺,推动分子筛连续化生产。

参考文献：

[1] 洪美花,郭子峰,刘冠锋,等. 碱处理方法合成多级孔分子筛的进展与挑战[J]. 无机盐工业,2023,55(6):36-42. DOI: 10.19964/j. issn. 1006-4990. 2022-000.

[2] 刘贵丽,刘植昌. 分子筛的合成方法研究进展[J]. 现代化工,2015,35(9):34-37,39. DOI:10.16606/j. cnki. issn0253-4320. 2015. 09. 008.

[3] FENG Guodong,CHENG Peng,YAN Wenfu,*et al.* Accelerated crystallization of zeolites *via* hydroxyl free radicals [J]. Science,2016,351(6278):1188-1191. DOI:10.1126/science. aaf1559.

[4] 齐乃明,张文辉,高九州,等. 空间微重力环境地面模拟试验方法综述[J]. 航天控制,2011,29(3):95-100. DOI:10.16804/j. cnki. issn1006-3242. 2011. 03. 019.

[5] CONTRERAS-PEREDA N,RODRÍGUEZ-SAN-MIGUEL D,FRANCO C,*et al.* Synthesis of 2D porous crystalline materials in simulated microgravity[J]. Advanced Materials,2021,33(30):2101777(1-9). DOI:10.1002/adma. 202101777.

[6] WARZYWODA J,BAC N,JANSEN J C,*et al.* Growth of zeolites A and X in low earth orbit[J]. Journal of Crystal Growth,2000,220(1/2):140-149. DOI:10.1016/S0022-0248(00)00659-X.

[7] AKPORIAYE DE,STGCKER M,JUNGGREEN H. Results of the crystallisation of zeolite molecular sieves under microgravity conditions during the EURECA-1 mission[J]. Advances in Space Research,1995,16(8):55-58. DOI:10.1016/0273-1177(95)00270-O.

[8] ZHANG H,KAMOTANI Y,OSTRACH S. Zeolite crystallization process modeling and comparison with microgravity flight results[J]. Journal of Spacecraft and Rockets,1995,32(1):110-116. DOI:10.2514/3.26582.

[9] AKATA B,YILMAZ B,JIRAPONGPHAN SS,*et al.* Characterization of zeolite Beta grown in microgravity[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2004,71(1/2/3):1-9. DOI:10.1016/j. micromeso. 2004. 03. 012.

[10] SONG Hongwei,ILEGBUSIA O J,Jr ALBERT S. Kinetics of zeolite NaA crystallization in microgravity[J]. Materials Letters,2005,59(21):2668-2672. DOI:10.1016/j. matlet. 2005. 04. 015.

[11] 陈建峰,初广文,邹海魁,等. 超重力反应工程[M]. 北京:化学工业出版社,2020.

[12] COLIN R,HOWARD M R. Mass transfer apparatus and its use: EP19780300622[P]. 1979-06-27

[13] 陈建峰. 超重力技术及应用[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,2021.

[14] XIANG Liangyu,WU Liankun,GAO Lidong,*et al.* Pilot scale applied research on CO<sub>2</sub> removal of natural gas using a rotating packed bed with propylene carbonate[J]. Chemical Engineering Research and Design,2019,150:33-39. DOI:10.1016/j. cherd. 2019. 03. 038.

[15] 郭浩,牛杰. 超重力技术的研究及应用[J]. 化工装备技术,2016,37(5):61-64. DOI:10.16759/j. cnki. issn. 1007-7251. 2016. 10. 016.

[16] 齐婷婷,滕加伟,史静,等. 超重力预混+动态水热法制备 ZSM-5 分子筛: 水热过程影响机制[J]. 化工进展,2021,40(11):6228-6234. DOI:10.16085/j. issn. 1000-6613. 2020-2326.

[17] MALINOWSKA JW,PITKOWSKI M,BLATKIEWICZ M,*et al.* Reactive absorption of carbon dioxide in aqueous *n*-methyl-diethanolamine solutions catalysed with carbonic anhydrase in a rotating packed bed (RPB)[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification,2023,184:109266-109277. DOI:10.1016/j. cep. 2023. 109266.

[18] QI T,SHI J,WANG X,*et al.* Synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolite in a rotating packed bed: Mechanism,property and application[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2021,311:110679-110688. DOI:10.1016/j. micromeso. 2020. 110679.

[19] 何万仁,陈昌海,史静,等. 超重力过程强化技术制备片状 MFI 分子筛及其催化性能[J]. 石油化工,2024,53(2):167-174. DOI:10.3969/j. issn. 1000-8144. 2024. 02. 004.

[20] XU Yongquan,CAI Lianguo,LEI Shao,*et al.* Preparation and characterization of NaY zeolite in a rotating packed bed[J]. Petroleum Science,2012,9:106-109. DOI:10.1007/s12182-012-0190-0.

[21] 齐婷婷. 超重力强化硅铝分子筛制备及应用研究[D]. 北京:北京化工大学,2023.

[22] 侯文慧. 超重力强化稀土分子筛原位合成研究[D]. 北京:北京化工大学,2023.

[23] 孙宝昌,齐婷婷,罗勇,等. 多孔材料连续化生产的微波耦合超重力反应系统: 110652950A[P]. 2020-01-07.

[24] 孙宝昌,刘良印,初广文,等. 一种适用于液-固非均相反应体系的超重力耦合超声反应装置: 116726822A[P]. 2023-09-12.

[25] QI Tingting,KANG Yingying,AROWO M,*et al.* Production of ZSM-5 zeolites using rotating packed bed: Impact

- mechanism and process synthesis studies[J]. Chemical Engineering Science, 2021, 244: 116794-116804. DOI: 10. 1016/j. ces. 2021. 116794.
- [26] CHEN Jianfeng, WANG Yuhong, GUO Fen, *et al.* Synthesis of nanoparticles with novel technology: High-gravity reactive precipitation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39 (4): 948-954. DOI: 10. 1021/ ie990549a.
- [27] 韦礼顺, 许兰喜, 李殿卿. 旋转液膜反应器间隙对晶体粒径影响的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2018, 45(1): 8-12. DOI: 10. 13543/j. bhhxbzr. 2018. 01. 002.
- [28] 卢昌盛. 基于微液膜反应器的反应结晶过程及可控制备铋基光催化材料的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [29] GUO Shengchang, EVANS D G, LI Dianqing, *et al.* Experimental and numerical investigation of the precipitation of barium sulfate in a rotating liquid film reactor[J]. AIChE Journal, 2009, 55 (8): 2024-2034. DOI: 10. 1002/aic. 11818.
- [30] 林彦军, 万家豪, 李凯涛. 一种多流体并流旋转液膜反应器及其在制备层状复合金属氢氧化物中的应用: 116586001A[P]. 2023-08-15.
- [31] 乔瑞平, 耿翠玉, 张伦梁, 等. 一种负载型层状双金属复合氧化物催化剂的制备方法: 105195148A[P]. 2015-12-30.
- [32] TAN Jianghao, WANG Qi, LIN Yanjun, *et al.* Direct preparation of battery-grade lithium carbonate *via* a nucleation-crystallization isolating process intensified by a micro-liquid film reactor[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2023, 101(2): 870-882. DOI: 10. 1002/cjce. 24436.
- [33] ZHAO Yun, LI Feng, ZHANG Rui, *et al.* Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(10): 4286-4291. DOI: 10. 1021/cm020370h.
- [34] FENG Yongjun, LI Dianqing, LI Chunxi, *et al.* Synthesis of Cu-containing layered double hydroxides with a narrow crystallite-size distribution[J]. Clays and Clay Minerals, 2003, 51 (5): 566-569. DOI: 10. 1346/CCMN. 2003. 0510510.
- [35] 冒爱琴, 宋洪昌, 李凤生, 等. 不同分散设备对超细  $\text{TiO}_2$  水分散性影响的研究[J]. 精细与专用化学品, 2003, 11 (22): 18-20. DOI: 10. 3969/j. issn. 1008-1100. 2003. 22. 008.
- [36] 贺勇, 杨柳, 王聪慧, 等. 超声波-机械搅拌联合作用下 NaY 分子筛的合成及影响因素[J]. 工业催化, 2023, 23(11): 892-896. DOI: 10. 3969/j. issn. 1008-1143. 2015. 11. 008.
- [37] 郭红, 杨先海, 盛文斌, 等. 超声震荡低温水热合成纳米 X 型沸石分子筛[J]. 当代化工研究, 2020(15): 36-38. DOI: 10. 3969/j. issn. 1672-8114. 2020. 15. 016.
- [38] HAN Jinfeng, HA Ying, GUO Mingyu, *et al.* Synthesis of zeolite SSZ-13 from coal gangue *via* ultrasonic pretreatment combined with hydrothermal growth method[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 59: 104703-114713. DOI: 10. 1016/j. ultsonch. 2019. 104703.
- [39] CHEN Zongrong, SONG Guoqiang, LI C, *et al.* Coal fly ash to Y zeolite of great purity and crystallinity: A new and green activation method of combined *in situ* microwave and ultrasound[J]. Solid State Sciences, 2023, 136: 107102-107112. DOI: 10. 1016/j. solidstatesciences. 2022. 107102.
- [40] 马芳, 李发琪, 王智彪. 超声空化效应的研究进展[J]. 临床超声医学杂志, 2003, 5(5): 292-294. DOI: 10. 3969/j. issn. 1008-6978. 2003. 05. 014.
- [41] BELVISO C, CAVALCANTE F, FIORE S. Ultrasonic waves induce rapid zeolite synthesis in a seawater solution [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2013, 20(1): 32-36. DOI: 10. 1016/j. ultsonch. 2012. 06. 004.
- [42] MOKUDAI T, KAWADA M, TADAKI D, *et al.* Radical generation and bactericidal activity of nanobubbles produced by ultrasonic irradiation of carbonated water[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2024, 103: 106809-106818. DOI: 10. 1016/j. ultsonch. 2024. 106809.
- [43] 李明昊. 超声技术在无机材料合成与制备中的应用分析[J]. 信息记录材料, 2018, 19(7): 24-25.
- [44] LI Yanshuo, YANG Weishen. Microwave synthesis of zeolite membranes: A review[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 316(1/2): 3-17. DOI: 10. 1016/j. memsci. 2007. 08. 054.
- [45] CUNDY C S, COX P A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 82(1/2): 1-78. DOI: 10. 1016/j. micromeso. 2005. 02. 016.
- [46] 陈彦广, 徐婷婷, 韩洪晶, 等. 粉煤灰微波-水热合成法制备分子筛的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(8): 2916-2924. DOI: 10. 16085/j. issn. 1000-6613. 2015. 08. 002.



[47] LE T M, NGUYEN G T, DAT N D, *et al.* An innovative approach based on microwave radiation for synthesis of zeolite 4A and porosity enhancement[J]. *Results in Engineering*, 2023, 19: 101235-101246. DOI: 10. 1016/j. rineng. 2023. 101235.

[48] CHENG Zhilin, WAN Hhuilin, LIU Zan. Fabrication of zeolite A rods with irregular macropores by self-assembly of zeolite A microcrystals using microwave-assisted hydrothermal synthesis[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2004, 22(12): 1454-1455. DOI: 10. 1002/cjoc. 20040221216.

[49] KHAN N A, YOO D K, LEE S, *et al.* Microwave-assisted rapid synthesis of nanosized SSZ-13 zeolites for effective conversion of ethylene to propylene[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 121: 242-248. DOI: 10. 1016/j. jiec. 2023. 01. 028.

[50] 宁波大学李砚硕团队. 有机溶剂超深度脱水分子筛膜和成套装备[EB/OL]. (2022-08-16)[2024-07-28]. <https://heec.cahe.edu.cn/school/science-project/30955.html>.

[51] BAGHBAZADEH M, CARBONE L, COZZOLI P D, *et al.* Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(48): 11312-11359. DOI: 10. 1002/anie. 201101274.

[52] ZENG Xiaojun, HU Xudong, SONG Hanbin, *et al.* Microwave synthesis of zeolites and their related applications[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 323: 111262-111280. DOI: 10. 1016/j. micromeso. 2021. 111262.

[53] TOMPSETT G A, CONNER W C, YNGVESSON K S. Microwave synthesis of nanoporous materials[J]. *Chemphyschem*, 2006, 7(2): 296-319. DOI: 10. 1002/cphc. 200500449.

[54] EDDY L, XU Shichen, LIU Changhao, *et al.* Electric field effects in flash joule heating synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(23): 16010-16019. DOI: 10. 1021/jacs. 4c02864.

[55] GOTI G, MANAL K, SIVAGURU J, *et al.* The impact of UV light on synthetic photochemistry and photocatalysis[J]. *Nature Chemistry*, 2024, 16(5): 684-692. DOI: 10. 1038/s41557-024-01472-6.

[56] JIN Fan, WEI Min, LIU Chengbu, *et al.* The mechanism for the formation of OH radicals in condensed-phase water under ultraviolet irradiation[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(32): 21453-21460. DOI: 10. 1039/c7cp01798g.

[57] NOVITA T H, KADJA G T M. Hydroxyl radical-regulated crystallization of hierarchical H-ZSM-5 at low temperatures for palm oil conversion into high aromatic green gasoline[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2024, 26: 101867-101877. DOI: 10. 1016/j. biteb. 2024. 101867.

[58] CHENG Peng, FENG Guodong, SUN Chang, *et al.* An efficient synthetic route to accelerate zeolite synthesis *via* radicals[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5(9): 2106-2110. DOI: 10. 1039/C8QI00441B.

[59] GHAANI M R, KUSALIK P G, ENGLISH N J. Massive generation of metastable bulk nanobubbles in water by external electric fields[J]. *Science Advances*, 2020, 6(14): eaaz0094. DOI: 10. 1126/sciadv. aaz0094.

[60] TAKAHASHI M, CHIBA K, LI Pan. Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus[J]. *Journal Of Physical Chemistry B*, 2007, 111(6): 1343-1347. DOI: 10. 1021/jp0669254.

(责任编辑：黄仲一      英文审校：刘源岗)