

堇青石整体式催化剂涂层制备及研究进展

韩 文¹ 唐晓龙¹ 李建新² 李雪松² 易红宏^{1*} 赵顺征¹ 高风雨¹

(1.北京科技大学能源与环境工程学院,北京 100083;2.河钢集团有限公司,石家庄 050023)

摘 要 整体式催化剂因压降低、催化效率高和机械性能好等优点而被广泛应用于各个领域,堇青石是整体式催化剂常用的载体,但是存在比表面积小的缺点。因此,制备高性能的涂层是整体式催化剂制备的关键。总结了以堇青石为载体的整体式催化剂涂层的制备方法 & 研究进展,并对整体式催化剂涂层的制备进行了展望。

关键词 整体式催化剂,堇青石,涂层制备

Research progress and preparation of cordierite monolithic catalyst coating

Han Wen¹ Tang Xiaolong¹ Li Jianxin² Li Xuesong² Yi Honghong¹
Zhao Shunzheng¹ Gao Fengyu¹

(1.School of Energy and Environmental Engineering,Beijing University of Science and Technology,Beijing 100083;2.Hegang Group Co.,Ltd.,Shijiazhuang 050023)

Abstract Monolithic catalyst has been widely used in many fields,because it has low pressure,high catalytic efficiency and excellent mechanical properties.Cordierite is a commonly used carrier for monolithic catalysts,but the specific surface area of cordierite carriers is small,so the preparation of high performance coatings was the key to the catalyst preparation.The preparation methods and research progress of monolithic catalyst coatings with cordierite as the carrier were summarized,and prospected the process of the coatings.

Key words monolithic catalyst,cordierite,coating preparation

随着人民生活水平的不断提高和工业化进程的高速发展,人们对环保的要求也日益严格,化工生产更是朝着安全、高效、清洁,最终实现零排放的方向发展。催化剂因具有降低能耗和抑制副产物的优点而被广泛应用。传统的颗粒或粉末催化剂存在机械性能较差、催化效率低、压降大且反应器容易堵塞等缺陷,为了克服这些问题,学者进行了大量的研究。20 世纪 50 年代,Johnson 等^[1]对整体催化剂载体制备技术进行了开发研究,1966 年 Anderson 等^[2]报道了整体式催化剂在硝酸尾气处理上的应用,这是整体式催化剂首次在工业环境治理上的应用。接着,Keith 等^[3-4]把整体催化剂技术用于汽车尾气处理中。如今整体式催化剂的应用更加广泛,在气体净化方面尤为凸显,如氮氧化物的选择性催化还原(SCR)^[5-7],挥发性有机物(VOC)的去除^[8-11],以及化工产品合成等多方面,成为当今催化领域中最具潜力的研究方向之一。国内外有不少学者对整体式催化剂的制备进行研究,包括基体的选择、涂层和活

性组分的负载等。研究发现,涂层是影响催化性能的重要因素,因此本文着重对整体式涂层的开发研究进行评述。

1 堇青石整体式催化剂涂层种类

堇青石载体比表面积非常小(堇青石陶瓷比表面积约为 $1\text{m}^2/\text{g}$),即使经过预处理后比表面积也并不理想。因此,通常在堇青石载体表面涂覆辅助载体涂层,常用的载体涂层有多孔金属氧化物(如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 和 ZrO_2)等,当然也有部分材料直接负载到堇青石载体上既作为涂层结构也起着催化或吸附作用,如分子筛、活性炭等。这些涂层可以分散和稳定活性组分,增大活性组分的有效催化面积。另外,涂层与载体和活性组分相互作用,可以提高活性组分与载体的牢固度。

1.1 多孔金属氧化物涂层

实验研究中常用的多孔金属氧化物涂层有 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 和 ZrO_2 ,多孔金属氧化物具有

基金项目:北京市科技计划项目(首都蓝天行动培育专项)(Z181100005418008);国家重点研发计划重点专项(2017YFC0210303)

作者简介:韩文(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为烟气脱硝、环境功能材料等。

联系人:易红宏(1976-),女,教授,博士生导师,研究方向为环境污染控制与治理、环境功能材料等。

高表面积,可以很好地负载活性组分。其中 Al_2O_3 涂层备受研究人员青睐。 Al_2O_3 有多种存在形式,而研究多集中在以拟薄水铝石作为原材料制备 γ -氧化铝。拟薄水铝石形成 γ -氧化铝与温度关系密切,通常温度在 $450\sim 900^\circ\text{C}$ 。当温度过高,例如高于 900°C 时, γ -氧化铝的晶形会发生改变, 1200°C 时则会生成 α -氧化铝(图 1),导致比表面积迅速下降。因此,研究多以 500°C 做为焙烧温度。



图 1 拟薄水铝石热解过程示意图

1.2 分子筛涂层

分子筛是一类具有规则微孔结构的硅铝酸盐晶体材料,又称沸石。它们的骨架基本结构单元是硅氧四面体和铝氧四面体,通过共用四面体顶点的氧原子相互连接构筑成三维的具有规则微孔的结构。分子筛的种类繁多,其中沸石分子筛已作为重要的吸附剂、离子交换剂、分离剂和催化剂等材料广泛应用于石油化工、冶金、金属加工、机械制造、医药、农业、环保等领域。分子筛通常经过改性后应用于催化和吸收,通过离子交换后的分子筛在选择性催化还原脱硝(SCR)中显示出较好的活性。尤其是经过铁和铜离子交换后的分子筛性能优异,例如 Rahkamaa-Tolonen 等^[12-13] 制备了铁改性的分子筛,其活性优于商业氧化钒催化剂;而经过铜改性的分子筛则可以为 NO 和 NH_3 提供额外的吸附点,催化效果提升显著。

1.3 炭基涂层

除了二氧化硅和氧化铝之外,炭是最常用的催化剂载体材料。炭基材料种类也很多,在堇青石表面负载的炭基涂层通常有活性炭和碳纳米纤维。其中碳纳米纤维具有高表面积和高孔隙率^[14]。活性炭是一种多孔炭材料,具有比表面积大、孔道发达、耐腐蚀、高温高压等优点;且活性炭与氧化铝等金属氧化物涂层相比更显惰性,不易与活性组分发生反应,因此降低了产生副反应的几率。活性炭载体表面丰富的含氧官能团对 NO_x 具有良好的吸附能力,其较大的比表面积可以使活性组分和金属助剂在载体表面高度分散,从而提供较多的催化活性位点;而且活性炭较容易官能化,可以通过酸碱等处理方式使活性炭官能化,从而提高催化剂的催化活性^[15]。但是相比其他涂层,活性炭作为涂层缺点也很明显,例如热稳定性差,在空气中低温下容易损坏,且活性炭本身机械性能不佳,高空速下磨损较严

重^[16]。因此,制备性能良好的炭基涂层是制备高性能催化剂研究的关键。

2 堇青石涂层的制备

2.1 多孔金属氧化物涂层的制备

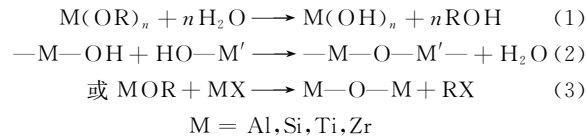
2.1.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是制备涂层的常用方法。溶胶是指涂层金属氧化物的存在形式,涂层材料是以胶体的形式存在于浸渍液中,而不是普通浸渍方法中载体材料以单独颗粒状的形式存在。涂层材料的这种胶体形态之间可形成网络而产生凝胶。

溶胶-凝胶法涂覆金属氧化物包括以下基本步骤:首先通过金属醇盐或无机盐的水解,使金属醇盐或无机盐在溶剂中与水发生反应,经水解缩聚形成溶胶;再将溶胶负载在载体表面,经过干燥、焙烧处理后形成金属氧化物涂层。溶胶-凝胶法制备原理如化学式(1)、(2)和(3)所示^[15]。溶胶-凝胶法中常以拟薄水铝石、异丙醇铝、氯化铝+铝、硝酸铝等作为原料制备铝涂层。例如, Tomašić 等^[16] 以拟薄水铝石、尿素和硝酸制备了铝溶胶。采用拟薄水铝石制备铝溶胶常常以硝酸作为溶胶剂,这是因为拟薄水铝石在硝酸的作用下会发生两种作用,即 Al^{3+} 可以形成多核粒子和负电荷在固液界面形成双电层的微观效应^[17]。这种作用会减少胶体的沉聚,促进胶体相对稳定状态。而尿素在焙烧过程中产生的 NO 和 CO_2 有助于氧化铝涂层微孔的形成。例如苏军划等^[18] 分别以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、尿素、 Al 粉末、 AlCl_3 以及拟薄水铝石为原材料,通过溶胶-凝胶法制备了氧化铝涂层。研究发现,由 Al 、 AlCl_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和尿素制备的溶胶显示出非常低的黏度,并且能够填充一些堇青石的孔隙,形成的氧化铝涂层较薄;而由拟薄水铝石和 HNO_3 制备的溶胶具有高黏度,形成的涂层较厚。Huang 等^[19] 采用溶胶-凝胶法制备了氧化铝溶胶和二氧化钛溶胶,并通过加入造孔剂对涂层进行改性,发现十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的加入可以明显改善涂层的性能。王丽琼等^[20] 采用了 5 种不同方式在堇青石表面制备了氧化铝涂层,发现拟薄水铝石水解法具有操作简单、工艺参数易控制,且重现性好等优点,是一种更为实用的技术。也有学者^[21] 研究了不同添加剂对涂层性能的影响,发现稀土氧化物能增加胶体比表面积,胺类化合物能大大提高胶体的比表面积。

溶胶-凝胶法制备的金属陶瓷涂层具有高纯度、高均质的优点,而且其成分可用化学计量法精确控

制,所需设备简单,在制备过程中也可以通过添加造孔剂来改善涂层性能,包括对孔道结构、涂层表面积的调控等。



2.1.2 浆料涂覆

浆料涂覆法是通过粘结剂将具有较大粒径的涂层材料负载到载体上的工艺。一般程序包括:涂层材料分散制浆,整料浸入浆料中,通过鼓入压缩空气去除孔道中残余的液体,最后进行干燥和煅烧。这种方法的优点是通道的反应物与活性催化剂的扩散距离较短,且由于浆料通常选用与载体孔隙体积大小相当的颗粒浆料,因此涂层的负载量比其他方法大。目前工业生产主要采用浆料涂覆制备堇青石整体式催化剂。

浆料涂覆法中浆料的性质对涂覆效果有很大影响,浆料涂覆所需浆料包括涂层材料、粘结剂等。目前市场上该技术相对成熟,但由于涉及商业机密,很少有关浆料添加剂的具体配方公布。研究表明,改善浆料性能的方法包括酸改性、浆料粒径和粘结剂三方面。酸改性是通过在浆料中加入酸来调节浆液

的 pH,从而改变浆液的黏度。影响涂覆效果的另一个关键因素是浆料粒径,浆料的粒径尺寸对涂层的负载起着重要作用,因此针对不同的浆液材料制备合适的浆液粒径至关重要。粒径的大小可以通过球磨机来控制^[22]。然而一般情况下,只通过酸改性和涂层颗粒粒径来调节浆料黏度并不能完全满足要求。针对这种状况,粘结剂是必不可少的添加剂。有研究者给出浆料涂覆过程的示意图(图 2)。应用于整体式催化剂制备的粘结剂种类很多,国内也有不少研究(表 1)。无机粘结剂常被用作主要粘结剂,对于氧化铝涂层可以选用氧化铝溶胶或拟薄水铝石做为粘结剂,二氧化硅涂层可以使用氧化硅溶胶或水玻璃。Dong 等^[23]以蜂窝状堇青石作为载体,通过浆料涂覆法制备 Cu-Mn 复合催化剂,发现通过向浆料中同时添加质量分数分别为 15%和 5%的 Mn 和 Cu,制备的催化剂比仅使用 Mn 作为活性组分的催化剂具有更高的转化率。

表 1 主要粘结剂成分及优点

粘结剂成分	优点及应用	参考文献
SiO ₂ 、B ₂ O ₃ 、PbO	粘结玻璃与膨胀系数相似的陶瓷或金属材料	[24]
羧甲基纤维素、铝改性无机硅酸盐	高温耐磨复合涂层制备	[25]
甲基纤维素羟丙基纤维素、铝溶胶、硅溶胶	SCR 板式脱硝催化剂的粘结剂	[26]
硅溶胶、硼砂、稀土氧化物	在高温下会迅速固化,粘结性能优良	[27]
无机溶胶、乙醇、固化剂等	黏度高、固化速度快,陶瓷材料粘结剂	[28]
硼酸盐、氢氧化钙、聚乙烯醇、纳米二氧化硅、偶联剂	建筑无机材料粘结剂	[29]
硅烷偶联剂、醚类溶剂、钛酸酯偶联剂、增塑剂固化剂	用于堇青石涂覆粘结剂,粘结性能优良,粘结剂成本较低	[30]

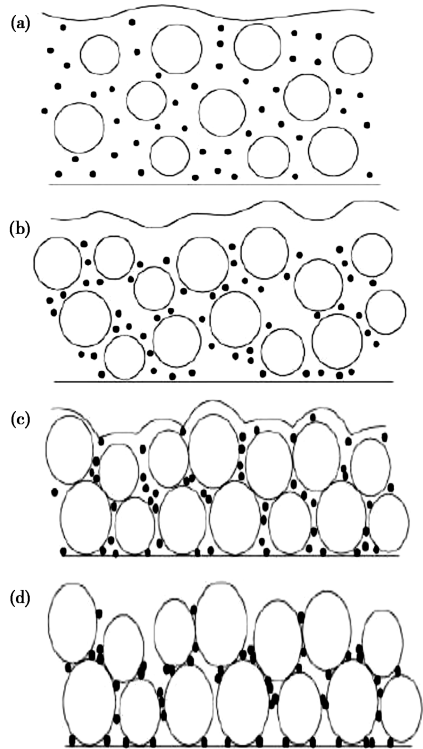


图 2 浆料涂覆干燥过程示意图

[(a)初步混合粘结; (b)部分粘结; (c)完全粘结; (d)干燥后;
白圈为涂层颗粒;黑点为粘结剂颗粒]

2.1.3 胶体涂覆

胶体涂覆是利用胶体溶液进行涂层制备,与其他技术相比,是一种方便快捷的整体式催化剂制备方法。因为涂层材料铝溶胶、硅溶胶等都可以直接购买获得,这无疑简化了溶胶、凝胶和浆液涂覆中涂层材料的制备过程。涂覆过程则是利用纳米颗粒的胶体填充堇青石孔隙的技术。胶体涂覆过程同上述两种方法类似,首先将堇青石载体浸没到溶胶中;经

过一定时间后取出,堇青石浸没到溶胶时间不宜过长,因为时间较长胶体可能出现凝胶且涂覆量不易控制;最后将过量的液体通过加压空气吹除,整料经过干燥焙烧后即得到所需的涂层。Zhou 等^[31]通过胶体涂覆方式制备了氧化铝、二氧化硅和二氧化钛涂层,并负载了铁基催化剂,将其用于丙烷选择性催化还原 NO。结果发现,不同涂层材料对催化剂的比表面积、表面形态、晶格氧和酸性位点等都有显著影响。

2.2 分子筛涂层的制备

分子筛涂主要通过原位水热合成与浆液涂覆两种方式进行负载。

2.2.1 浆液涂覆

浆液涂覆工艺相对简单,因为各种分子筛材料可购买得到,不需要考虑分子筛本身的制备问题,这无疑简化了制备工艺。浆液涂覆法是将载体浸入含有粘合剂和分子筛晶体的浆液中,最后通过干燥和焙烧去除有机溶剂,得到分子筛涂层。这种方式与金属氧化物浆料涂覆相同。Beers 等^[32]指出,分子筛的粒径会影响分子筛涂层的负载,单一的通过调节粒径并不能满足黏度要求,还需要加入相关粘结剂进行调节。

2.2.2 原位水热合成

原位水热合成是将堇青石载体置于配置好的分子筛前驱体溶液中,分子筛会在高温下进行原位水热晶化,使分子筛直接“生长”在载体上。这种方法的优点是分子筛在载体表面牢固度高、不易剥落,缺点是制备方法比浸渍法复杂,且反应一般在 170~180℃ 的高温 and 高压条件下进行,反应条件苛刻^[33]。而且由于载体在不同位置接触前驱体的量不同,会造成堇青石堵孔现象。国内学者刘致强等^[34-35]采用原位水热合成技术,在堇青石蜂窝陶瓷载体上原位合成了分子筛,并通过离子交换法和浸渍法制备了整体式 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂。同时,他们还制备出了 Cu-SAPO-34/堇青石整体式催化剂。Wang 等^[7]发现原位水热合成过程中晶化时间会影响分子筛的性能,他们采用原位水热合成法制备了 Cu-SSZ-13/堇青石整体催化剂,发现分子筛最佳结晶时间为 72h。而且通过一次水热法,分子筛与载体紧密结合,形成 Cu-SSZ-13 的高度结晶结构。李兰冬等^[36]将 ZSM-5 分子筛原位生长在堇青石载体上,形成 ZSM-5/堇青石整体,并将不同阳离子交换的 ZSM-5/堇青石用于丙烷选择催化还原氮氧化物。研究发现,与 In-ZSM-5/堇青石和 La-ZSM-5/堇青

石相比,Cu-ZSM-5/堇青石表现出最高的催化活性。

分子筛涂层的制备过程繁琐,尤其通过原位水热合成的负载方式,尽管分子筛浆液涂覆法制备工艺简单,但是也存在牢固度不高、易脱落、负载量较低的问题。而粘结剂是改善涂层条件的很好选择,其种类、用量、配比都会对涂层性能产生很大影响,然而粘结剂选用及其配方往往是相关商业机密。因此,采用浆液涂覆法制备涂层的过程中,粘结剂的筛选及工艺探究是值得长时间探索研究的问题。

2.3 炭基涂层的制备

炭涂层的制备通常是以糠醇、酚醛树脂等具有高残碳量,且具有一定黏度的聚合物浆液为浸渍液,将载体反复浸入浆液中,通过控制浸渍次数来控制涂覆量。活性炭涂覆蜂窝陶瓷整体式催化剂综合了炭材料孔隙发达和整体式催化剂优良的结构性能,具有机械性能高、压降低,以及可根据需求改变物理、化学性质等优点,这种活性炭与整体式催化剂的相结合很好地弥补了二者的不足。Garcia-Bordeje 等^[37]以不同的树脂为炭源,通过改变制备参数如浸涂混合物的黏度、碳前体和碳化温度,在堇青石整料上制备了炭层。Vergunst 等^[38]以糠醇的聚合物进行了炭包覆整体载体的制备方法研究,发现当涂覆到堇青石载体上时,由于堇青石孔的涂覆和碳化会形成大孔。有研究者通过改性来改善炭涂层的性能,如唐晓龙等^[15]采用浸渍法制备了活性炭整体式催化剂,对炭涂层进行了活化,发现催化剂在低温下有较高的脱硝效率。郭娜等^[39]利用糠醇树脂为炭源,将糠醇树脂负载焙烧后制备了多孔炭涂覆蜂窝陶瓷整体式催化剂,并且研究了炭化温度对多孔炭涂层的制备、物理化学性质以及催化性能的影响。

综上所述,单纯的制备炭涂层并不能满足需要,因此炭涂层改性是炭基材料制备过程中不可忽视的问题,本课题组^[40]研究发现,通过酸(HNO₃)碱(KOH)处理可以明显改变活性炭的孔道结构,提高其物理吸附性能,增加表面含碱基团,进而促进酸性气体的吸附,有利于后续的催化过程。

碳纳米纤维是通过在镍涂覆的整体结构上加热甲烷或乙烯与氢一起生长到整料上^[41-42]。Jarrah 等^[43]在堇青石表面制备了碳纳米纤维,研究发现,碳纳米纤维层在最外表面(约 1mm)的厚度和纤维的直径随着原位生长的平均 Ni 颗粒化的增大而增加。研究指出,生长碳纳米纤维过程中甲烷优于乙烯,因为乙烯会加速纳米纤维的生长,对堇青石整体结构造成破坏。同样,较大的镍粒径对纤维的生长

也有很大的影响,较大镍粒径同样会影响外部纳米纤维的生长,导致碳纳米纤维分布不均匀。因此,为了得到更好的生长速度,并实现纳米纤维的均匀分布,控制 Ni 的粒径至关重要。

通过以上炭基涂层制备可以发现,在活性炭的制备过程中,炭前体、炭化温度都对炭涂层的性能产生很大的影响,而碳纳米纤维的制备过程中需要控制的变量更多。因此,筛选合适的制备参数和条件是制备优良炭涂层的关键。

3 堇青石整体式催化剂的应用

整体式催化剂的工业应用始于 1966 年,例如 Anderson 使用钯涂层陶瓷结构清除硝酸尾气。整体式催化剂因其结构特点而被用作汽车尾气中的三效催化剂,来控制尾气的排放。随后,又被广泛应用于环境治理之中,最常见的应用是减少移动源的污染(处理汽车和其他车辆的废气、飞机中的臭氧分解等)和固定源处理(工业中选择性还原去除氮氧化物,以及催化氧化去除挥发性有机化合物。以汽车尾气催化净化为例,目前针对汽车尾气等移动源整体式催化剂研究较多,技术也日趋成熟,它们多以蜂窝状堇青石为载体,氧化铝或氧化铈为涂层,贵金属作为活性组分,为可同时脱除 CO、NO_x 的三效催化剂,近几年这方面的研究专利也很多^[44-46]。

整体式催化剂在工业生产上应用很广泛。例如在化工行业,烯烃通常是通过烃的蒸汽裂解生产,但是这种方法能耗大、流程复杂且设备昂贵。有研究发现,烷烃可以被氧化-脱氢,通过过渡金属氧化物催化来生产烯烃和含氧化合物^[47]。因此,整体式催化剂有很好的应用前景。又如 1,1,2-三氯乙烯(TCE)和 1,1,2-三氯乙烷(TCA)是工业生产中常用的溶剂,广泛应用于有机产品的合成与制备等领域。但传统 TCE 制备方法存在能耗高、副产物多、成本高等缺点,有研究利用整体式催化剂催化 1,1,2,2-四氯乙烷(TeCA)脱氯化氢制备 TCE,可以较好地解决传统生产方式的弊端。

整体式催化剂催化燃烧可以补充替代传统燃烧发电模式,减少传统发电模式 NO_x 的产生量^[48]。已经有研究表明,在催化燃烧中,甲烷或天然气可以通过贵金属基整体式催化剂转化,进而来驱动燃气轮机,这为解决传统化石燃烧带来的环境问题提供了新的思路^[49]。

4 结语与展望

整体式催化剂涂层的制备方法多种多样,目前

工业生产常用的技术为浆液涂覆法。在氧化铝涂层制备过程中,常规的浆料涂覆虽然简单,但也存在易脱落的弊端。因此,制备整体式催化剂的过程中若采取单一的涂覆方法,往往不能满足要求。为了解决这个问题,尝试多种涂覆方法的组合可能会出现意想不到的效果。其次,涂层的单次负载量较少也是需要解决的问题。虽然通过添加有机或无机粘结剂的方法可提高单次负载量,但是往往会出现涂层分散不均匀、脱落率较高的状况。与颗粒催化剂或采用挤出成型制备的整体式催化剂相比,涂覆方法制备的催化剂往往寿命较短,受烟气条件影响很大。因此,根据不同的载体开发不同性能的涂层,具有广阔的研究前景。

参考文献

- [1] Johnson L L, Johnson W C, O'Brein D L. Chemical engineering progress[J]. Symposium Section, 1961, 35, 55-67.
- [2] Anderson H, Green W J, Romeo P L, Engelhard Industries Inc[J]. Technical Bulletin, 1966, 7, 100.
- [3] Keith C D, Mooney J J, Blamble K W. Catalytic exhaust purifier; US, 3597165[P]. 1971-08-03.
- [4] Keith C D, Schreuders T, Cunningham C E. Apparatus for purifying exhaust gases of an internal combustion engine; US, 3441381[P]. 1969-04-29.
- [5] Li F, Shen B, Tian L, et al. Enhancement of SCR activity and mechanical stability on cordierite supported V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst by substrate acid pretreatment and addition of silica[J]. Powder Technology, 2016, 297, 384-391.
- [6] Dong G, Li Y, Wang Y, et al. DeNO_x performance of Cu-Mn composite catalysts prepared by the slurry coating method[J]. Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis, 2014, 111 (1): 235-245.
- [7] Wang J, Peng Z, Ying C, et al. In-situ hydrothermal synthesis of Cu-SSZ-13/cordierite for the catalytic removal of NO_x from diesel vehicles by NH₃[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 263(11): 9-19.
- [8] Zhang X, Wu D. Ceramic monolith supported Mn-Ce-M ternary mixed-oxide (M=Cu, Ni or Co) catalyst for VOCs catalytic oxidation[J]. Ceramics International, 2016, 42(15): 16563-16570.
- [9] Li J, Zhang J, Lei Z, et al. Pd-Co coating onto cordierite monoliths as structured catalysts for methane catalytic combustion[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(1): 443-450.
- [10] Zhu W, Jin J, Chen X, et al. Enhanced activity and stability of La-doped CeO₂ monolithic catalysts for lean-oxygen methane combustion[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2018, 25(6): 1-12.
- [11] Fang Jiancai, Chen Xiao, Xia Qibin. Effect of relative humidity on catalytic combustion of toluene over copper based catalysts

- with different supports[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, 17(5): 767-772.
- [12] Supriyanto, Wijayanti K, Kumar A, et al. Global kinetic modeling of hydrothermal aging of NH_3 -SCR over Cu-zeolites[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 163: 382-392.
- [13] Rahkamaa-Tolonen K, Maunula T, Lomma M, et al. The effect of NO on the activity of fresh and aged zeolite catalysts in the NH_3 -SCR reaction[J]. Catalysis Today, 2005, 98(3): 217-222.
- [14] Jong K D, Geus J. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications[J]. Catalysis Reviews, 2000, 42(4): 481-510.
- [15] 唐晓龙, 郝吉明, 易红宏, 等. 活性炭改性整体催化剂上低温选择性还原 NO_x [J]. 中国环境科学, 2007, 27(6): 845-850.
- [16] Tomašić V, Jović F. State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors[J]. Applied Catalysis A General, 2006, 311(1): 112-121.
- [17] Hakvoort G. Environmental effects of coal combustion[J]. Journal of Thermal Analysis, 1992, 38(1-2): 9-16.
- [18] 苏军划, 刘振宇, 黄张根, 等. 蜂窝状堇青石基 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂烟气脱硝性能[J]. 石油化工, 2007, 37(5): 512-517.
- [19] Yi H H, Huang Y H, Tang X L, et al. Improving the efficiency of Mn-CeO_x/Cordierite catalysts for nonmethane hydrocarbon oxidation in cooking oil fumes[J]. Ceramics International, 2018(44): 15472-15477.
- [20] 王丽琼, 王大祥, 张兴燕, 等. 不同原料制备 γ - Al_2O_3 蜂窝陶瓷涂层的研究[J]. 工业催化, 2002, 10(3): 52-55.
- [21] 叶青, 王道, 周志清, 等. 氧化铝溶胶及涂层研究 I 氧化铝溶胶的性质[J]. 北京工业大学学报, 2002, 28(1): 55-57.
- [22] Alexandernijhuis T, Beers A W, The Vergunst, et al. Preparation of monolithic catalysts[J]. Catalysis Reviews, 2001, 43(4): 345-380.
- [23] Dong G, Li Y, Wang Y, et al. DeNO_x performance of Cu-Mn composite catalysts prepared by the slurry coating method[J]. Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis, 2014, 111(1): 235-245.
- [24] 日本科学技术厅. 低熔点低膨胀玻璃粘结剂[J]. 工业材料, 1981, 8(8): 15.
- [25] 程银健, 陈九磅, 王平. 金属基体高温耐磨复合涂层的制备与磨损性能研究[J]. 金属功能材料, 2011, 18(6): 54-57.
- [26] 董长青, 张旭明. 一种 SCR 板式脱硝催化剂专用成型剂及其使用方法: 中国, 201710436889.9[P]. 2014-08-06.
- [27] 张颉, 魏连启, 叶树峰, 等. 耐高温无机复合粘结剂: 中国, 200780010654.0[P]. 2011-08-31.
- [28] 陈庆, 曾军堂, 叶任海. 一种 3D 打印陶瓷材料用粘土基粘结剂及其应用: 中国, 20150100982117.9[P]. 2016-05-11.
- [29] 刘加平, 姜骞, 穆松, 等. 一种建筑用无机涂层材料的粘结增强剂及其制备方法: 中国, 201410681245.5[P]. 2015-04-01.
- [30] 尚媛. 用于工业催化剂涂覆成型的粘结剂开发与应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [31] Zhou H, Ge M, Wu S, et al. Iron based monolithic catalysts supported on Al_2O_3 , SiO_2 , and TiO_2 : a comparison for NO reduction with propane[J]. Fuel, 2018, 220: 330-338.
- [32] Beers A E W, Nijhuis T A, Kapteijn F, et al. Zeolite coated structures for the acylation of aromatics[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2001, 48(1): 279-284.
- [33] Avila P, Montes M, Miró E E. Monolithic reactors for environmental applications: a review on preparation technologies[J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 109(1): 11-36.
- [34] 刘致强, 唐磊, 田东, 等. Cu-ZSM-5/堇青石催化剂上同时消除烃和 NO 的研究[J]. 环境化学, 2011, 30(9): 1558-1563.
- [35] 刘致强, 唐磊, 常丽萍, 等. Cu-SAPO-34/堇青石的原位制备及其催化丙烷还原柴油机车尾气中 NO_x [J]. 催化学报, 2011, 32(4): 546-554.
- [36] 李兰冬, 章福祥, 关乃佳, 等. 金属-ZSM-5/堇青石整体式催化剂上稀燃汽车尾气的净化[J]. 催化学报(1): 43-46.
- [37] Garcia-Bordeje E, Kapteijn F, Moulijn J A. Preparation and characterisation of carbon-coated monoliths for catalyst supports[J]. Carbon, 2002, 40(7): 1079-1088.
- [38] Vergunst T, Kapteijn F, Moulijn J A. Preparation of carbon-coated monolithic supports[J]. Carbon, 2002, 40(11): 1891-1902.
- [39] 郭娜, 马磊. 炭化温度对多孔炭涂覆蜂窝陶瓷整体式催化剂的影响[J]. 化工生产与技术, 2016, 23(1): 24-27.
- [40] 左嫣然, 易红宏, 唐晓龙, 等. 酸碱改性对活性焦烧结烟气脱硫性能的影响[J]. 环境工程学报, 2015(7): 3405-3410.
- [41] Jarrah N, Ommen J G V, Lefferts L. Development of monolith with a carbon-nanofiber-washcoat as a structured catalyst support in liquid phase[J]. Catalysis Today, 2003, 79(03): 29-33.
- [42] Garcia-Bordeje E, Kapteijn F, Moulijn J A. Preparation and characterisation of carbon-coated monoliths for catalyst supports[J]. Carbon, 2002, 40(7): 1079-1088.
- [43] Jarrah N A, Ommen J G V, Lefferts L. Mechanistic aspects of the formation of carbon-nanofibers on the surface of Ni foam: a new microstructured catalyst support[J]. Journal of Catalysis, 2006, 239(2): 460-469.
- [44] Lee J H, Trimm D L. Catalytic combustion of methane[J]. Fuel Processing Technology, 2003, 42(2-3): 339-359.
- [45] 朱晟斌, 寇超, 郎开强. 一种用于汽车尾气净化的三效催化剂及其制备方法: 中国, CN104174412A[P]. 2014.
- [46] 兰石琨, 夏楚平, 王志坚, 等. 汽车尾气净化用三效催化剂及其制备方法: 中国 CN106732583A[P]. 2017.
- [47] Govender N, Friedrich H B, Vuuren M J V. Controlling factors in the selective conversion of n-butane over promoted VPO catalysts at low temperature[J]. Catalysis Today, 2004, 97(4): 315-324.
- [48] Brambilla A, Frouzakis C E, Mantzaras J, et al. Flame dynamics in lean premixed CO/H₂/air combustion in a mesoscale channel[J]. Combustion & Flame, 2014, 161(5): 1268-1281.
- [49] Zheng X, Mantzaras J, Bombach R. Homogeneous combustion of fuel-lean syngas mixtures over platinum at elevated pressures and preheats[J]. Combustion & Flame, 2013, 160(1): 155-169.