

原位水热合成法制备 ZSM-5/堇青石整体式催化剂

刘一鸣, 刘华彦, 张泽凯, 卢晗锋, 陈银飞

(浙江工业大学化学工程学院, 浙江省绿色化学合成与技术重点实验室, 杭州 310014)

摘 要: 以蜂窝状堇青石为载体, 采用原位水热合成法制备了 ZSM-5/堇青石整体式催化剂。考察了四丙基氢氧化铵(TPAOH)含量、水硅摩尔比和晶化温度等对 ZSM-5 分子筛在堇青石载体上负载量的影响。结果表明: 模板剂 TPAOH 的含量对负载量有显著影响, 当摩尔比 $n(\text{TPAOH})/n(\text{SiO}_2) \leq 0.2$ 时, 改变晶化温度和水硅摩尔比均可获得较佳的分子筛负载量; 当 $n(\text{TPAOH})/n(\text{SiO}_2) > 0.2$ 时, 较高的碱度导致前驱体溶胶的溶解, 使分子筛多在溶液中晶化, 显著减小分子筛在堇青石载体上的负载量。当 $n(\text{TPAOH})/n(\text{SiO}_2) \leq 0.2$ 时, 水硅比减小, ZSM-5 分子筛负载量逐渐增大, 最大负载量可达 42.8%。晶化温度降低, 分子筛的负载量和晶粒均减小。整体式催化剂用于 NO 的催化氧化活性研究表明, 堇青石载体上分子筛的负载量越高, 整体式催化剂的比表面积越大, 催化活性越好。

关键词: ZSM-5 分子筛; 整体式催化剂; 原位水热合成法; 一氧化氮氧化

中图分类号: TQ032.41; TQ426.6 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2015)07-0926-08

网络出版时间: 2015-05-27 18:47:31

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20150527.1847.004.html>

In-situ Hydrothermal Synthesis of ZSM-5/Cordierite Monolith Catalyst

LIU Yiming, LIU Huayan, ZHANG Zekai, LU Hanfeng, CHEN Yinfei

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Zhejiang Province Key Laboratory of Green Chemistry and Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: ZSM-5/cordierite monolith catalyst was synthesized by an *in-situ* hydrothermal method. The effects of amount of tetrapropyl ammonium hydroxide (TPAOH), $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ ratio and crystallization temperature on the deposition of ZSM-5 on cordierite supporter were investigated. The results reveal that the deposition of ZSM-5 on the cordierite supporter is related to the amount of TPAOH. When $n(\text{TPAOH})/n(\text{SiO}_2) \leq 0.2$, a desired deposition of ZSM-5 zeolite can be obtained *via* the adjustment of temperature or $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ ratio. When $n(\text{TPAOH})/n(\text{SiO}_2) > 0.2$, a high alkalinity leads to the dissolution of the precursor sol, making that zeolite tends to grow in solution rather than on the cordierite surface, and thus decrease the deposition of zeolite on the cordierite. When $n(\text{TPAOH})/n(\text{SiO}_2) \leq 0.2$, the deposition of ZSM-5 increases with the decrease of $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ ratio, and the maximum deposition amount is 42.8%. The crystal particle size and the loading amount decrease with the decrease of the crystallization temperature. According to the catalytic activity of monolith catalysts for NO, a high loading amount and a small crystal particle size of ZSM-5 zeolite on the surface of the monolith catalyst lead to a high specific surface area, which can favor the NO catalytic oxidation.

Key words: ZSM-5 zeolite; monolith catalyst; *in-situ* hydrothermal synthesis; nitric oxide oxidation

整体式催化剂是一种将催化活性组分负载在由狭窄的平行通道规整排列的载体上制成的一种新型催化剂。与颗粒催化剂相比, 整体式催化剂具有床层压降低, 传质效率高, 反应物扩散阻力小, 反应

器放大效应小以及机械强度高优点^[1]。ZSM-5 是工业中常用的分子筛催化剂, 将 ZSM-5 分子筛作为涂层负载到堇青石载体上得到的整体式催化剂已经应用于 NO_x 消除反应^[2-7]、催化氧化和催化燃烧、

收稿日期: 2015-01-12。 修订日期: 2015-03-02。

基金项目: 浙江省社会发展项目(2007C23034)。

第一作者: 刘一鸣(1991—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 刘华彦(1969—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2015-01-12. **Revised date:** 2015-03-02.

First author: LIU Yiming(1991—), female, Master candidate.

E-mail: 412034426@qq.com

Correspondent author: LIU Huayan (1969—), male, Ph.D, Associate Professor.

E-mail: hylu@zjut.edu.cn

甲烷蒸汽转化、加氢脱氢反应、Fischer-Tropsch 合成以及甲醇部分氧化制备甲醛等方面的研究^[8]。

整体式催化剂的制备方法主要有浸渍法、涂覆法和原位水热合成法。目前研究最多的主要是浸渍法和涂覆法^[9-11], 这两种方法操作相对简单, 但分子筛在载体上的牢固度低, 容易脱落且负载不均匀, 应用于高温气体高空速冲击条件下易发生活性组分流失。原位水热合成法是将载体置于配置好的分子筛前驱体溶液中在一定温度下进行原位晶化, 使分子筛直接“生长”在载体上, 其优点是可以通过制备条件的调控控制分子筛在载体表面的“生长”, 分子筛在载体表面牢固度高, 不易剥落, 适合工业化应用环境^[12]。但是目前使用此方法制备整体式催化剂的研究报道较少。同时 Heck 等也提出, 目前整体式催化剂的制备仍然存在着分子筛在载体上的负载量低, 难以满足催化反应要求等问题^[13]。Li 等^[14]研究了无模板剂条件下 ZSM-5 在堇青石表面的生长机理, 认为晶化温度、晶化时间等对 ZSM-5 在堇青石上的生长有重要影响, 随着晶化时间的延长, ZSM-5 的负载量显著增大, 其制备的 ZSM-5/堇青石整体式催化剂的 ZSM-5 分子筛的负载量达到 16%~25%。文章同时提出了 ZSM-5 在堇青石表面生长的可能机理, 认为堇青石载体中铝原子的表面被 OH⁻活化, 活化后的铝原子和溶液中的硅、铝原子构成了分子筛的初级骨架^[14]。Öhrman 等^[15]分别在 75 °C 和 150 °C 晶化温度下制备了 ZSM-5/堇青石整体式催化剂, 在 150 °C 条件下, 得到了厚度 9 μm 的沸石膜, 发现温度越高, 晶体生长速度越快, 通过多次合成可以得到较厚的膜。Lai 等^[16]研究了前驱体溶液中铝元素对 ZSM-5 沸石膜凝胶形成和沸石晶化的影响, 发现载体中铝的存在会加速沸石的晶化, 而溶液中铝的存在一方面诱导沸石凝胶层在载体表面的形成, 另一方面会阻碍凝胶层的晶化。总体来说, 使用原位水热合成法制备 ZSM-5/堇青石整体式催化剂报道中关于前驱体溶液的原料配比对 ZSM-5 分子筛在载体上负载量的影响报道较少, 需要进一步考察影响分子筛在载体上生长的关键因素以得到较高的分子筛负载量来满足催化反应的需求。

本实验采用原位水热合成法制备了 ZSM-5/堇青石整体式催化剂。考察了模板剂含量、水硅比、晶化温度等对 ZSM-5 分子筛在蜂窝状堇青石陶瓷载体上负载的影响, 以期找到影响分子筛在载体表面生长的关键因素。根据本课题组前期关于 NO 常

温下催化氧化的研究^[17], 进一步考察了堇青石载体表面 ZSM-5 分子筛的负载量与 NO 催化氧化活性的关系。

1 实验

1.1 ZSM-5/堇青石整体式催化剂的制备

采用原位水热合成法制备 ZSM-5/堇青石整体式催化剂。具体步骤为: 常温下, 将一定量 Al₂(SO₄)₃·18H₂O 溶解于去离子水中, 待完全溶解, 加入四丙基氢氧化铵(TPAOH, 25%水溶液, 国药集团化学试剂有限公司)混合均匀, 然后逐滴加入正硅酸乙酯(TEOS, 28.4%, 国药集团化学试剂有限公司)并搅拌。待 TEOS 完全水解后, 将前驱体溶液倒入内衬聚四氟乙烯的晶化釜, 将已称量的堇青石(开孔率为 58.3%, 载体被切割成高 5 cm, 横截面直径 1 cm 的圆柱状。质量记为 m₀)垂直放置其中, 在设定温度下晶化 48 h。晶化结束后, 将堇青石连同釜底的分子筛粉末一起过滤、洗涤, 110 °C 干燥, 550 °C 焙烧 6 h, 得到分子筛/堇青石整体式催化剂。焙烧完成后称量堇青石的质量(m₁), 计算分子筛负载量 m:

$$m=(m_1-m_0)/m_0 \quad (1)$$

式中: m₀ 为晶化前堇青石的质量。制备所采用的原料摩尔比为 n(SiO₂):n(Al₂O₃):n(TPAOH):n(H₂O)=1:0.0033:X:Y, 具体反应条件见表 1。

1.2 ZSM-5/堇青石整体式催化剂的牢固度测试

将已经负载了 ZSM-5 分子筛的整体式催化剂用超声波清洗器洗涤 30 min, 120 °C 干燥 20 min, 550 °C 焙烧 4 h, 称量, 计算涂层损失率 Δm, 以表征涂层的牢固度^[18]。Δm 计算公式为:

$$\Delta m=(m_1-m_2)/(m_1-m_0) \quad (2)$$

式中: m₀ 为空白载体的质量; m₁ 和 m₂ 分别为涂覆涂层载体洗涤前后的质量。结果见表 1。

1.3 ZSM-5/堇青石整体式催化剂的表征

采用 Thermo ARL 公司 SCINTAG X' TRA 型 X 射线衍射仪分析样品的相组成, Cu K_α 射线(λ=0.154 nm), 管电压为 45 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围 2θ=5°~50°, 步长 0.04(°)/s, Ni 滤波。用 Hitachi 公司 JSM-6301F 型场发射扫描电子显微镜观察堇青石和整体式催化剂的表面形貌, 加速电压为 15 kV, 测试前, 为增加试样的导电性, 将试样放在特制的试样架上, 喷金 1 min 左右。采用 Micromeritics 公司的 3Flex 型表面性质分析仪分析空白堇青石和负载了分子筛的整体式催化剂样品的比表面积, 测试前催化剂在 300 °C 条件下真空脱气 10 h。

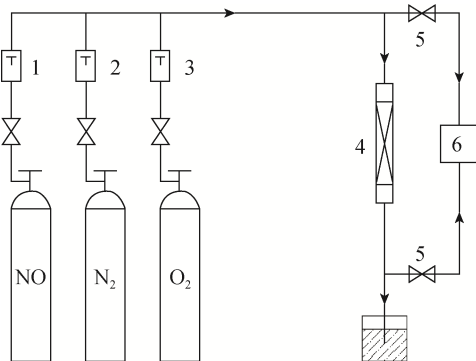
表 1 ZSM-5/堇青石整体式催化剂的制备参数
Table 1 Synthesis parameters of ZSM-5/cordierite monolith catalyst

Sample	$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$	$n(\text{TPAOH})/$ $n(\text{SiO}_2)$	Temperature/ °C	$m/\%$	$\Delta m/\%$
S1	40	0.150	120	24.3	0.80
S2	40	0.150	145	28.5	0.92
S3	40	0.150	170	30.8	0.98
S4	30	0.150	170	32.9	0.88
S5	20	0.150	170	42.8	1.58
S6	40	0.125	170	34.6	0.90
S7	40	0.200	170	8.8	0.12
S8	20	0.200	170	12.3	0.15

TPAOH—Tetrapropyl ammonium hydroxide; m —Mass increase of ZSM-5 zeolite on blank cordierite substrate; Δm —Mass decrease of the coated ZSM-5 zeolite on cordierite substrate after ultrasonic vibration.

1.4 ZSM-5/堇青石整体式催化剂活性评价

以 NO 的常温氧化为模型反应，测试制备的整体式催化剂活性，所用装置如图 1 所示^[19]。



1,2,3—Mass flow meter; 4—Monolith catalytic reactor; 5—Sampling and analysis of export; 6—Flue gas analyzer.

图 1 NO 氧化试验装置

Fig. 1 Experimental apparatus for NO oxidation

图 1 中的反应器是内径为 12 mm、长度为 150 mm 的玻璃制反应管，外壁缠有加热带和保温层，以维持反应温度。将整体式催化剂样品放入反应管中，控制混合气体流量为 350 mL/min，进料气中 NO 和 O₂ 的摩尔分数分别为 0.05%、12.8%，N₂ 为载气。反应开始后每隔几分钟用 Testo350XL 型烟气分析仪测定 NO、NO₂、NO_x 气体在进出口的浓度直至系统稳定，根据下式计算 NO 转化率 η 。

$$\eta = (x_0 - x) / x_0 \times 100\% \quad (3)$$

式中： x_0 为 NO 进口的摩尔分数； x 为 NO 出口的摩

尔分数。

2 结果与讨论

2.1 晶化温度的影响

图 2 为不同晶化温度下得到的样品的 XRD 谱。从图 2 可以看出，在 2θ 为 23.12°、23.46° 和 23.8° 处的衍射峰为 ZSM-5 分子筛所特有的强特征衍射峰，归属为(501)、(303)和(133)晶面。说明合成的物质确实为 ZSM-5 分子筛。在不同模板剂量及水硅比条件下也获得类似的结果。说明在实验条件范围内均制备出了结晶度良好的 ZSM-5 分子筛。

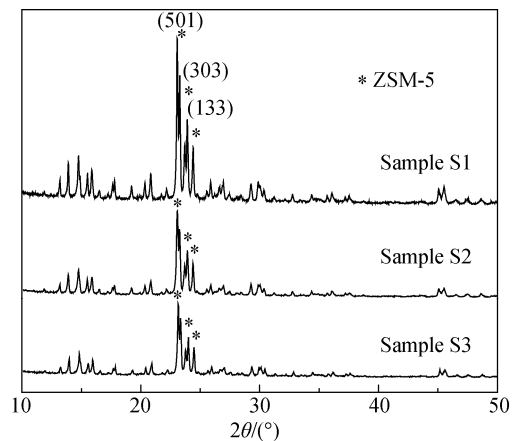


图 2 样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of samples

图 3 为不同晶化温度下制备样品形貌的 SEM 照片。从图 3 可以看出，随着晶化温度从 120 °C 升高到 170 °C，ZSM-5 分子筛晶粒度从 250 nm 增大至 17 μm ，晶化温度升高导致分子筛晶粒度显著增大。这与 Ghamami 等^[20]认为的晶化温度升高会降低晶体的成核速率，增大晶体的生长速率结果相一致。在较高晶化温度下，晶体生长速度加快，晶体在溶液中一旦成核就立即生长，最终导致较大分子筛晶粒的形成。

从截面照片(图 3b、图 3d 和图 3f)可以看出，在较低晶化温度下，ZSM-5 分子筛在堇青石表面还能保持一定量的负载，在 120 °C 的晶化温度时，ZSM-5 分子筛在堇青石上负载厚度为 12 μm 左右，并且均匀性好。晶化温度升高，分子筛晶粒度增大的同时，堇青石表面分子筛层厚度也进一步增大到 30 μm ，负载量从 24.3% 增大到 30.8%，但是均匀性变差。所以想要得到较高的分子筛负载量，应该采用高温晶化的方法。目前，很多研究致力于得到小晶粒的分子筛，因为小晶粒具有较大的比表面积和较短的

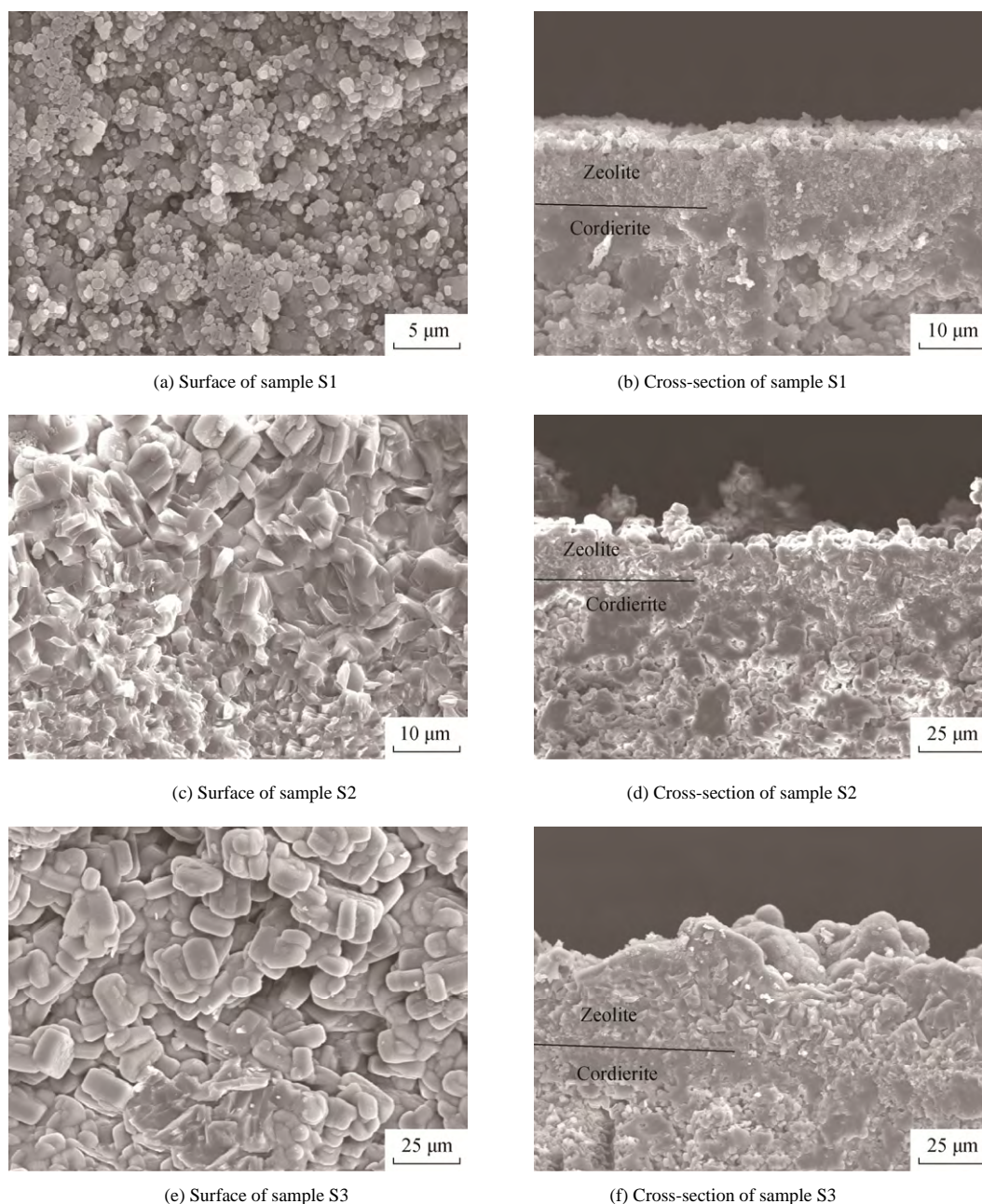


图 3 不同晶化温度下制备的样品表面和截面的 SEM 照片
Fig. 3 SEM photographs of samples synthesized at different crystallization temperatures

扩散路径而有利于反应的进行。本研究结果表明, 不考虑分子筛负载量的情况下低温晶化可以得到小晶粒度的分子筛且负载更加均匀。

2.2 水硅比的影响

基于温度对分子筛负载量的影响, 在 170 °C 条件下考察水硅比对分子筛在堇青石上负载量的影响。从表 1 和图 4 可以看出, 随着水硅比从 20 升至 40, 前驱体溶液浓度降低, 分子筛晶粒度从约为 7 μm 增大到约为 17 μm。同时分子筛在堇青石表面的

厚度随着水硅比的增大而减小, 负载量在 42.8%~28.5% 范围内变化, 分子筛逐渐由团聚状变成分散的颗粒。有研究表明, 水量的减少会导致分子筛在载体表面的生长变得致密^[21]。这可能与前驱体溶液在低水硅比时黏度较高有关, 由于溶胶中 OH⁻ 与堇青石载体的相互作用, 溶胶层附着在载体表面, 低水硅比下溶胶有较高的黏度, 导致溶胶中硅铝酸根离子不易扩散出去从而形成了较厚的分子筛层。

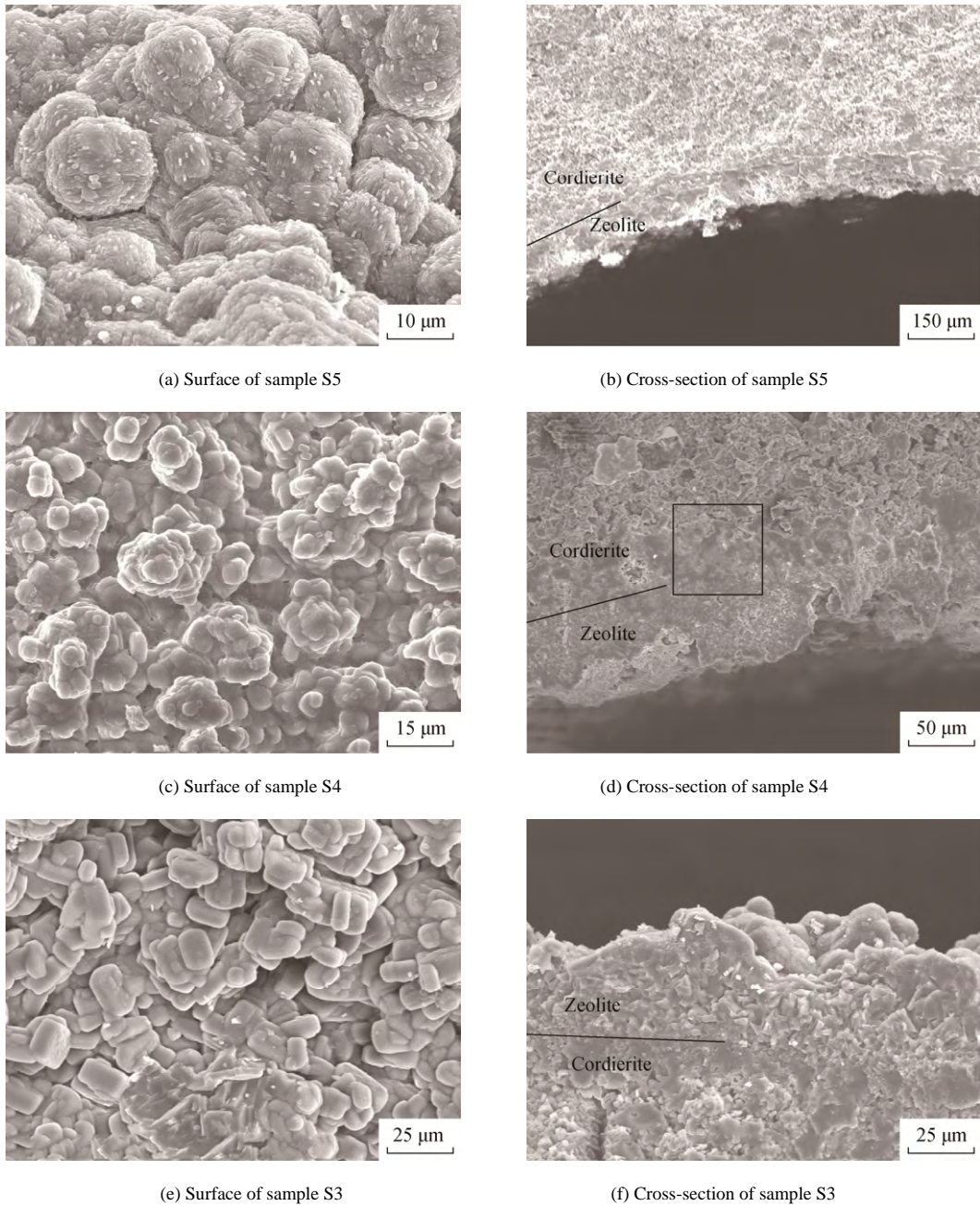


图 4 在 170 °C 不同水硅比下制备的样品表面和截面的 SEM 照片
 Fig. 4 SEM photographs of samples synthesized at 170 °C and different $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ ratios

2.3 模板剂(TPAOH)量的影响

图 5 为不同 $n(\text{TPAOH})/n(\text{SiO}_2)$ 摩尔比下制备样品形貌的 SEM 照片。从图 5 可以看出,随着 TPAOH 量的减少, ZSM-5 分子筛晶粒直径从 250 nm 增大到 25 μm, 呈显著增大的趋势, 与 Karimi 等^[22]的研究结果相符。同时发现分子筛负载量对 TPAOH 量的变化非常敏感。从表 1 中可以看出, 随着模板剂 TPAOH 量的少量增加, ZSM-5 分子筛在堇青石表面的负载量显著减少, 负载量变化范围在 34.6%~8.8%。对比表 1 的样品 S7 和 S8 可以看出,

当模板剂含量较高时, 减小水硅比也无法显著提高分子筛的负载量。表明 ZSM-5 分子筛在堇青石上的负载量受模板剂 TPAOH 的影响很大。这种变化可能是由于 TPAOH 用量增加时较高的 OH^- 所致; 在较高的碱度条件下, 溶胶中的硅、铝离子更容易溶解进入溶液中, 反应速率高, 溶液过饱和度高, 导致溶液中大量成核, 生成的分子筛晶粒度小^[23]。通过对比不同配比模板剂反应结束后留在釜底的分子筛量, 发现模板剂用量多的实验组大部分分子筛晶体沉积在釜底而不是在堇青石表面上。这也与前面

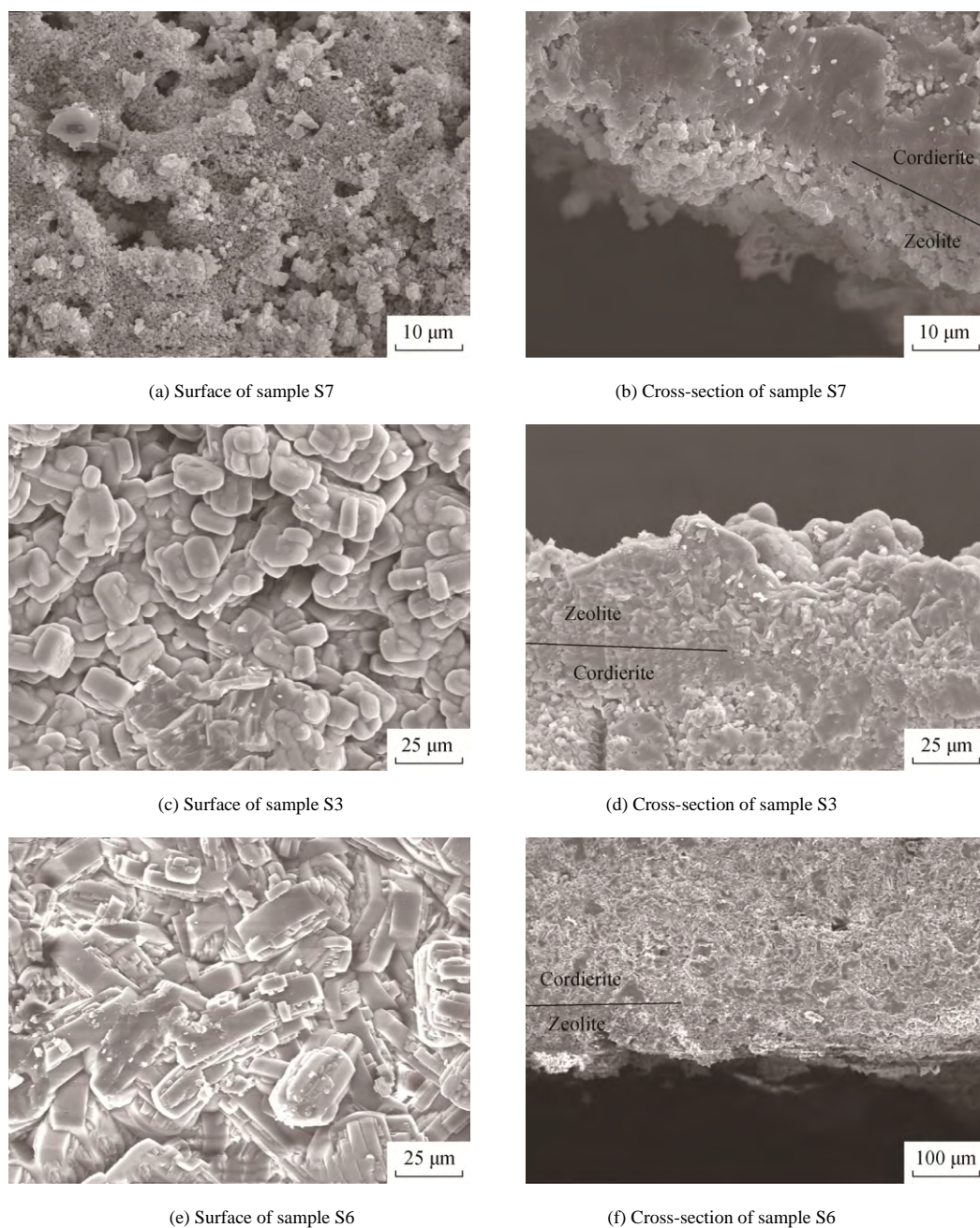


图 5 模板剂 TPAOH 用量对 ZSM-5 分子筛在堇青石上负载的影响
Fig. 5 Influence of TPAOH on the growth of ZSM-5 zeolite on cordierite monolith

高碱度导致分子筛晶粒度减小的结果相一致, 高碱度导致溶胶中硅铝酸根离子大量溶解到溶液中晶化。

但并不是 TPAOH 用量越少越好, 研究发现, 当进一步减少 TPAOH 用量时, 将无法得到均匀的前驱体溶胶。

2.4 ZSM-5/堇青石整体式催化剂牢固度的测试

对分子筛涂层的牢固度测试见表 1, 可以看出, 不同配比条件下得到的分子筛涂层脱落率(Δm)都较

低, 随着负载量的增大脱落率略有增加。说明原位水热合成法可以获得比较高的涂层牢固度。从图 4d 的样品 S4 的断面图标注的区域可以清晰看到由堇青石-堇青石/分子筛-分子筛组成的过渡层, 过渡层中分子筛与堇青石载体紧密结合。这个过渡层保证了分子筛在堇青石上负载的牢固度。

综合以上研究, 模板剂 TPAOH 的含量对 ZSM-5 分子筛在堇青石上的负载有决定性作用, 应当在适宜的 $n(\text{TPAOH})/n(\text{SiO}_2)$ 摩尔比范围内增大温度、减

小水硅比则可以得到较高的分子筛的负载量。

2.5 NO_x 的催化氧化活性研究

化工、制药等工厂排放的工业废气具有常温常压排放、NO_x 氧化度低(NO₂ 与 NO_x 浓度之比)等特点, NO 常温下催化氧化转化率决定其被碱液吸收脱除的效果, 通常 NO 氧化度达到 40%~60% 左右时有最佳脱除效果。考察制备得到的不同分子筛负载量的整体式催化剂对 NO 催化氧化的活性影响。由于负载量的变化同时伴随着分子筛晶粒度的改变, 所以测试分子筛负载量对 NO 催化氧化的活性的同时也测试了分子筛晶粒度对 NO 催化氧化活性的影响, 对比其催化活性。

2.5.1 分子筛负载量对 NO 氧化的影响 参照催化剂 S2 的制备条件, 通过控制晶化时间分别为 36、48 h 和 72 h, 得到晶粒度约 10 μm、负载量分别为 17.0%、28.4% 和 41.0% 的 ZSM-5 分子筛整体式催化剂, 测试了其比表面积(表 2)。将其用于 NO 氧化, 在反应温度为 30 °C, NO、O₂ 进口摩尔分数分别为 0.05% 和 12.2% 的条件下, 考察了 ZSM-5 分子筛负载量对 NO 转化率的影响, 如图 6 所示。结果表明, 随着堇青石载体表面分子筛负载量的增加, 比表面积增大, NO 转化率逐渐升高, 说明堇青石上高的 ZSM-5 分子筛负载量有利于 NO 的转化。高的活性组分负载量有利于减少载体用量和反应器体积, 因此, 在制备分子筛整体式催化剂时, 应合理追求高负载量。

表 2 不同负载量的整体式催化剂的比表面积

Table 2 BET surface area of samples with different ZSM-5 zeolite loading amounts

<i>t</i> /h	Particle size /μm	w(ZSM-5)/%	BET surface area/(m ² ·g ⁻¹)
36	10	17.0	58.8
48	10	28.4	95.5
72	10	41.0	136.7

t—Crystallization time; w(ZSM-5)—Mass fraction of ZSM-5; BET surface area of blank cordierite particle is 0.8 m²/g.

2.5.2 分子筛晶粒度对 NO 氧化的影响 参照催化剂 S2 的制备条件, 调节反应温度分别为 110、130 和 145 °C, 晶化时间分别为 72、60 和 48 h, 制备得到不同晶粒度负载量均在 30% 左右的分子筛整体式催化剂, 测试了其比表面积(见表 3)。图 7 为反应温度为 20 °C, NO、O₂ 进口摩尔分数分别为 0.05% 和 12.2% 时, 制备的 3 种不同 ZSM-5 分子筛晶粒度与

NO 催化氧化效率的关系。从表 3 可见, 随着分子筛晶粒度的增加, 其比表面积略降低。由图 7 也可以看到, 随着整体式催化剂比表面积的减小, NO 的转化率也随之降低, 但是减小幅度和负载量的影响相比较小。因此, 制备过程中应该更注重分子筛负载量的提高以增大比表面积来提高催化反应活性。

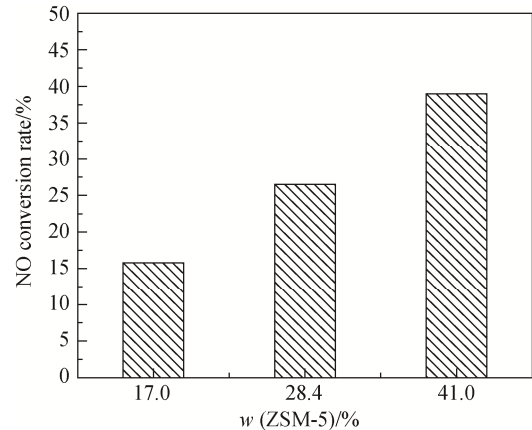


图 6 不同 ZSM-5 分子筛负载量的整体式催化剂对 NO 的催化氧化活性

Fig. 6 Catalytic oxidation activity of monolith catalysts with different ZSM-5 zeolite loading amounts for NO oxidation

表 3 不同晶粒度的整体式催化剂的比表面积

Table 3 BET surface area of samples with different crystal particle sizes

<i>T</i> /°C	<i>t</i> /h	Particle size/μm	w(ZSM-5)/%	BET surface area/(m ² ·g ⁻¹)
110	72	0.2	30	109.8
130	60	4.0	30	102.5
145	48	10.0	30	98.7

T—Crystallization temperature.

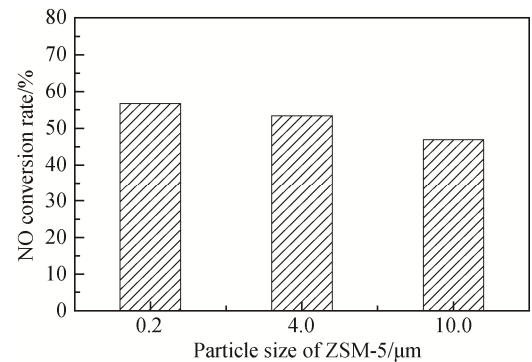


图 7 ZSM-5 分子筛晶粒度对 NO 催化氧化的影响

Fig. 7 Catalytic oxidation of NO on the monolith catalysts with different particle sizes

3 结论

1) 模板剂(TPAOH)用量是控制分子筛在载体上负载量和晶粒度大小的关键因素之一。模板剂用量一定范围内减少, 分子筛晶粒增大, 负载量提高。

2) 晶化温度升高, 分子筛生长加快, 负载量提高, 晶粒增大。低的晶化温度有利于获得小晶粒度、负载均匀的分子筛整体式催化剂。

3) 水硅比减小导致分子筛晶粒减小, 负载量增大且逐渐呈团聚状分布。

4) NO 常温氧化反应中, 高负载量和小晶粒度的分子筛整体式催化剂具有更高比表面积和更好的 NO 氧化效率。分子筛负载量对 NO 氧化的影响更加显著。

参考文献:

- [1] 赵阳, 郑亚锋, 辛峰. 整体式催化剂性能及应用的研究进展[J]. 化学反应工程与工艺, 2005, 20(4): 357-362.
ZHAO Yang, ZHEN Yafeng, XIN Feng. Chem React Eng Technol (in Chinese), 2005, 20(4): 357-362.
- [2] TOMASIC V. Application of the monoliths in DeNO_x catalysis [J]. Catal Today, 2007, 119(1): 106-113.
- [3] WANG J C, TIAN D, HAN L N, et al. *In situ* synthesized Cu-ZSM-5/cordierite for reduction of NO [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2011, 21(2): 353-358.
- [4] 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, 2006, 27(1): 41-44.
LI Landong, ZHANG Fuxiang, GUAN Naijia, et al. Chin J Catal (in Chinese), 2006, 27(1): 41-44.
- [5] 娄晓荣, 李伟, 李哲. 蜂窝状 Fe-Mo/ZSM-5 催化剂制备及其对 NO_x 催化还原性能的影响[J]. 工业催化, 2012, 20(10): 29-34.
LOU Xiaorong, LI Wei, LI Zhe. Ind Catal (in Chinese), 2012, 20(10): 29-34.
- [6] LI L, ZHANG F, GUAN N. Ir/ZSM-5/cordierite monolith for catalytic NO_x reduction from automobile exhaust [J]. Catal Commun, 2008, 9(3): 409-415.
- [7] BASALDELLA E I, KIKOT A, QUINCOES C E, et al. Preparation of supported Cu/ZSM-5 zeolite films for DeNO_x reaction [J]. Mater Lett, 2001, 51(4): 289-294.
- [8] ÖHRMAN O, HEDLUND J, STERTE J. Synthesis and evaluation of ZSM-5 films on cordierite monoliths [J]. Appl Catal A: General, 2004, 270(1): 193-199.
- [9] ZAMARO J M, ULLA M A, MIRO E E. Zeolite washcoating onto cordierite honeycomb reactors for environmental applications[J]. Chem Eng J, 2005, 106(1): 25-33.
- [10] LISI L, PIRONE R, RUSSO G, et al. Cu-ZSM5 based monolith reactors for NO decomposition [J]. Chem Eng J, 2009, 154(1): 341-347.
- [11] 拜冰阳, 贾志刚, 季生福, 等. ZSM-5/堇青石整体式催化剂的制备及催化性能[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 38(5), 2011: 29-34.
BAI Bingyang, JIA Zhigang, JI Shengfu, et al. J Beijing Univ Chem Technol: Nat Sci (in Chinese), 2011, 38(5): 29-34.
- [12] AVILA P, MONTES M, MIRO E E. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies [J]. Chem Eng J, 2005, 109(1): 11-36.
- [13] ULLA M A, MALLADA R, CORONAS J, et al. Synthesis and characterization of ZSM-5 coatings onto cordierite honeycomb supports [J]. Appl Catal A: General, 2003, 253:257-269.
- [14] LI L, XUE B, CHEN J, et al. Direct synthesis of zeolite coatings on cordierite supports by *in situ* hydrothermal method [J]. Appl Catal A: General, 2005, 292: 312-321.
- [15] ÖHRMAN O, HEDLUND J, STERTE J. Synthesis and evaluation of ZSM-5 films on cordierite monoliths [J]. Appl Catal A: General, 2004, 270(1): 193-199.
- [16] LAI R, YAN Y, GAVALAS G R. Growth of ZSM-5 films on alumina and other surfaces [J]. Micropor Mesopor Mater, 2000, 37(1): 9-19.
- [17] 李玉芳, 刘华彦, 黄海凤, 等. NO 在分子筛 ZSM-5 催化剂上催化氧化动力学研究[J]. 中国环境科学, 2010 (2): 161-166.
LI Yufang, LIU Huayan, HUANG Haifeng, et al. Chin Environ Sci(in Chinese), 2010(2):161-166.
- [18] 华金铭, 蔡英灵, 林性貽, 等. 蜂窝状堇青石载体 Al₂O₃ 涂层的原位合成[J]. 催化学报, 2003, 24(7): 513-519.
HUA Jinming, CAI Yingling, LIN Xingyi, et al. Chin J Catal (in Chinese), 2003, 24(7): 513-519.
- [19] 汪红, 刘华彦, 张泽凯, 等. ZSM-5/堇青石整体催化剂对 NO 低温氧化的催化性能[J]. 化学反应工程与工艺, 2012, 27(6): 496-501.
WANG Hong, LIU Huayan, ZHANG Zekai, et al. Chem React Eng Technol(in Chinese), 2012, 27(6): 496-501.
- [20] GHAMAMI M, SAND L B. Synthesis and crystal growth of zeolite (NH₄, TPA)-ZSM-5[J]. Zeolites, 1983, 3(2): 155-162.
- [21] BASALDELLA E I, KIKOT A, BENGIOA J F, et al. ZSM-5 zeolite films on cordierite modules. Effect of dilution on the synthesis medium[J]. Mater Lett, 2002, 52(4): 350-354.
- [22] KARIMI R, BAVATI B, CHARCHIAGHDAM N, et al. Studies of the effect of synthesis parameters on ZSM-5 nanocrystalline material during template-hydrothermal synthesis in the presence of chelating agent[J]. Powder Technol, 2012, 229: 229-236.
- [23] JIAO Y, JIANG C, YANG Z, et al. Controllable synthesis of ZSM-5 coatings on SiC foam support for MTP application[J]. Micropor Mesopor Mater, 2012, 162: 152-158.