

堇青石结构化催化剂载体的研究进展

刘少文,尹玲玲,王文灿,杨 萍,郭光东

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:对堇青石结构化催化剂载体的制备方法、影响比表面积和稳定性的制备因素以及在工业上的应用进行了综述,并对其发展前景进行了展望。

关键词:堇青石;结构化催化剂载体; γ - Al_2O_3 涂层

中图分类号:TQ426.65

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.07.014

0 引 言

结构化催化剂出现于20世纪初,目前已广泛应用于汽车尾气及其它工业废气的净化处理。与传统的颗粒催化剂相比,结构化催化剂具有许多优点,例如能降低反应床层的压降^[1],改善化学反应的传热与传质效率,进而提高反应的转化率与产物收率。由于结构化催化剂的模块化结构,使得反应器的装卸与维修大为简便,从而降低投资与操作费用^[2]。

结构化催化剂通常由三部分构成:结构化基体、涂层及催化活性组分,最常用的基体材料是陶瓷或金属。金属基体几何表面积大且具有较好的几何结构,同时具有良好的导热性和高机械强度。但由于金属基体涂覆多孔材料困难且涂层容易脱落,所以金属结构化基体的工业应用受到一定程度的限制。堇青石蜂窝陶瓷($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)由于具有优良的抗热冲击性、低膨胀性、耐磨损性、良好的吸附性以及较高的机械强度而广泛用作结构化催化剂基体,但蜂窝陶瓷基体的比表面积小(通常小于 $1 \text{ m}^2/\text{g}$),不适合直接用作催化剂载体。通过在堇青石结构化基体表面上涂覆一层高比表面的多孔材料,可以提高它的比表面积。常用的涂层材料有沸石、氧化硅、氧化铝等,其中 γ - Al_2O_3 由于热稳定性高、比表面积大、粘结力强及耐蚀性好而受到广泛关注。以堇青石蜂窝陶瓷为基体的结构化催化剂性能与涂层的制备方法、涂层液性质以及助剂的性质有关,本文将对这类结构化催化剂载体制备以及进展进行综述。

1 堇青石基体预处理

陶瓷基体的预处理主要分为酸洗和酸蚀两种。酸洗的目的是将陶瓷在切割和磨制过程中产生的粉末以及其表面的油污清洗掉,再经过烘干和焙烧制得备用的蜂窝陶瓷基体。酸洗的实验条件温和,通常在室温下进行,处理的时间也较短。酸蚀预处理的主要目的是提高陶瓷基体的比表面积,降低它的热膨胀系数。我国所生产的堇青石蜂窝陶瓷在室温至 800°C 范围内的热膨胀系数均在 $1.6 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$,高于国际水平($0.3 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)^[3],这对于作为催化剂基体是非常不利的,由于基体必须具有低的热膨胀系数,才能够满足对其抗热冲击性能的要求。因此必须降低堇青石的热膨胀系数,提高它的耐热冲击性。国内外学者对此进行了大量的研究。Thomas^[4]等通过酸处理的方法,降低了堇青石质蜂窝陶瓷的热膨胀系数,并认为因为酸处理而产生的微裂纹是降低其热膨胀系数的主要原因。Shigapov^[5]等采用多种酸对蜂窝状堇青石进行腐蚀处理,使比表面积提高了约500倍,高达 $255 \text{ m}^2/\text{g}$,但是机械强度严重下降,而且比表面积在高温作用下又将明显降低。在国内,白佳海^[6]等将堇青石样品置于浓度为 1.5 mol/L 的硝酸溶液中,密封后放于温度为 93°C 的烘箱中恒温处理,通过仪器测定表明:酸处理能显著降低堇青石蜂窝陶瓷的热膨胀系数,增加气孔率和吸水率,但削弱了材料的机械强度。华金铭^[7]等采用质量分数为50%的草酸溶液对堇青石蜂窝陶瓷进行煮沸处理,研究酸蚀处理

收稿日期:2010-01-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No.20876119)

作者简介:刘少文(1963-),男,湖北仙桃人,教授,博士,硕士研究生导师。研究方向:催化材料制备与应用、催化反应工程、磷石膏资源化利用。

对其组成和孔结构的影响。结果表明采用酸蚀法对堇青石基体进行适当的腐蚀,可以显著的提高其比表面积,并能保证一定的机械强度。田建民^[8]等人用质量分数为20%的草酸溶液煮沸处理150~180 μm 的堇青石载体一定时间后,再进行活性组分的负载,制备了 CuO-CeO_2 /堇青石催化剂。结果表明:用质量分数为20%的草酸煮沸处理2 h可以显著的提高载体的比表面积,同时保证较强的机械强度。以此制备的 CuO-CeO_2 /堇青石催化剂对CO保持较高的活性和选择性。贺振富等^[9]将通过酸改性处理的堇青石涂覆涂层,结果显示,涂层表面无明显龟裂,且涂层不易脱落,经四次冲蚀后,涂层损失量小于5%。这表明基体的预处理提高了基体与涂层结合强度、改善了涂层微观结构。

2 涂层制备方法

结构化催化剂具有床层压降小、传热传质效率高的优点,但是其比表面积太小,限制了它的应用。通常采用涂层的方法将多孔材料涂覆上去,以提高比表面积。涂层的制备方法主要有三种,即胶体溶液涂层法、溶胶凝胶法和悬浮液涂层法。

胶体溶液涂层法,即直接利用胶体溶液进行浸渍,胶体溶液填充于孔道,在孔内形成水合氧化物层。这一方法属于孔道填充的方法,其优点是孔道的开孔面积(决定压降的大小)基本不变^[10]。

溶胶凝胶法,即涂层物是以胶粒的尺度分散在液相中,而不是以固体颗粒分散,这样大部分的涂层渗透到蜂窝陶瓷的孔道内,而不是附着在外表面上,其优点是涂层与载体之间产生了强相互作用,同时这种涂层制备方法不会使蜂窝陶瓷载体的开孔面积(决定压降的大小)减少。但是这种涂层的缺点是涂层量小,因为蜂窝陶瓷孔壁上的大孔是有限的,所以很容易被填满而饱和,因此对结构化载体的比表面积改善不显著^[11]。

悬浮液涂层法是将涂覆物制成悬浮液,进行涂覆,由于悬浮液中颗粒尺寸通常大于蜂窝陶瓷基体中大孔的孔径^[12],这样涂层能封闭蜂窝陶瓷基体上的孔道,使涂层物沉积在蜂窝陶瓷基体表面,形成较薄的涂层。当反应物流经结构化催化剂床层时,反应物分子扩散至活性组分表面的距离短,有助于消除快速液相反应中的浓度梯度,从而提高反应的选择性。

3 堇青石结构化载体的制备

堇青石结构化催化剂由于上述的优点在非均相反应中受到关注,但低比表面积限制了它的应

用范围。为了提高比表面积,需要对堇青石结构化基体进行涂层。实践表明堇青石结构化基体在经过 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层修饰后,其比表面积通常可以满足催化剂的要求^[13]。

3.1 涂层的比表面积

3.1.1 负载量对涂层比表面积的影响 涂层负载量直接影响涂层比表面积。史惠萍^[14]以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末与质量分数为15%的铝溶胶按一定比例混合球磨18~24 h制成悬浮液,将蜂窝陶瓷浸入制备好的溶液中,经烘干和550 $^{\circ}\text{C}$ 、4 h焙烧, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的涂载量控制在10.0%~15.0%,经测试,载体的比表面积增大至10.0~15.0 m^2/g 。同时考察了载体比表面积不同对催化活性的影响,比表面积增加,有利于活性组分的分散,催化活性随之增大。王大祥^[15]采用故障树分析法(FTA)在制备 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层中,选用负载量分别为3.9%、9.2%、14.9%,测定其表面积为6.8、15.9、22.4 m^2/g ,结果表明,比表面积随涂层负载量增加而增大。王伟等^[16]用硝酸溶液对堇青石质蜂窝陶瓷样品进行处理,以堇青石为第1载体,浸渍涂覆掺杂稀土离子的自制 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为第2载体,分析了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的负载量对堇青石比表面积的影响。涂层负载量分别为4.2%、8.1%、11.3%、14.8%,比表面积为7.6、12.1、20.4、29.3 m^2/g 。结果表明,负载量越大,比表面积越大。

3.1.2 悬浮液颗粒尺寸对涂层比表面积的影响

Jiang^[17]等考察了悬浮液颗粒尺寸对涂层比表面积的影响,试验条件为 $\text{pH}=4.0$ 、悬浮液固含量为30%,当负载量为8.0%~15.0%时,平均颗粒尺寸为54.5、18.4、1.5 μm ,制得的样品比表面积分别为20.8、40.5、50.2 m^2/g ,即随着颗粒尺寸减小,比表面积逐渐增大。黄莹^[18]等也做了相关研究,在 $\text{pH}=4.0$,悬浮液固含量为35%,选用平均颗粒尺寸分别为33.4、15.2、9.2、4.6、1.7 μm 悬浮液进行涂覆,测定其比表面积为90.0、100.7、112.6、128.9、133.9 m^2/g ,悬浮液中颗粒尺寸越小,涂层比表面积越大。Nijhuis^[19]等在研究结构化催化剂时也有相同发现,指出控制悬浮液的颗粒尺寸在2.0~10.0 μm 较好,当粒径较小时,涂层的结块现象减少,这样就为得到较高的比表面积提供了必要条件。因此,采用悬浮液法制备结构化催化剂时通常选用颗粒尺寸较小的多孔材料。

3.1.3 溶胶(涂层液)性质对涂层比表面积的影响 涂层液浓度、 pH 、粘度以及助剂的引入影响着涂层液的性质,进而影响涂层比表面积。Agustin^[20]等考察溶液 pH 对涂层比表面积的影响。

响,分别选取 pH 为 5~8 的悬浮液进行涂层,随着 pH 增大,涂层负载量增加,相同固含量下,碱性悬浮液的表现粘度比酸性悬浮液大,易于涂层。田久英^[21]等以拟薄水铝石为原料, HNO_3 为胶溶剂,采用溶胶凝胶法制备涂层,考察了固含量对比面积的影响,拟薄水铝石含量低时,涂层的负载量较低;随着拟薄水铝石含量的增加,涂层的负载量增加,进而导致比表面积增大。这可能是由于随着拟薄水铝石含量的增加,溶胶粘度增加,有利于溶胶在蜂窝陶瓷载体上的粘附作用,从而使载体涂层的负载量增加。郝树楠^[22]采用添加造孔剂六次甲基四胺和稳定剂 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的铝溶胶对堇青石蜂窝陶瓷进行表面改性,铝溶胶与六次甲基四胺体积比为 3:1,浸渍 6 次,在 400 °C 下焙烧 45 min,比表面积最大达到 75.7 m^2/g 。董国军等^[23]向涂层液中添加 SiO_2 对其改性,载体的表面积和孔容明显增大,当 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 1:2 时,比表面积从原来的 47.3 m^2/g 增加到 70.3 m^2/g 。

3.2 涂层的稳定性

3.2.1 负载量对涂层稳定性的影响 王伟^[16]等人利用硝酸铝和铝粉为原料,通过水浴加热回流装置,制备了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 溶胶,采用浸渍法涂覆,实验表明,负载量为 8.0%~15.0%,载体对涂层吸附作用力较强。Jiang^[17]等在蜂窝陶瓷载体涂层制备与性能研究中也指出控制载体的负载量在 8.0%~15.0% 较佳,若负载量太小,对堇青石质蜂窝陶瓷载体的涂覆不够完全,比表面积达不到应有扩表要求,但负载量并非越大越好,负载量太大,由于在载体表面产生多层吸附,载体对涂层外层的吸附作用力小于对内层的吸附力,极易导致催化剂在干燥、焙烧过程中载体上的涂层整体脱落。

3.2.2 涂层液颗粒尺寸对涂层稳定性的影响

涂层液颗粒尺寸影响着涂层的均匀性、牢固度等多方面性能。Agrafiotis^[24]选用平均粒径分别为 52.0、17.0、6.0、2.0 μm 涂层液制备堇青石蜂窝载体,在经过高压热冲击 16 h 后,涂层脱落率分别为 16.0%、8.0%、4.0%、4.0%。同时比较了后两者的表面形貌,SEM 谱图显示粒径为 6.0 μm 载体表面上龟裂现象明显。结果表明较小的粒径具有合适的流动性和表面张力,吸附能力比较强,因而在浸渍时能以整体的形式均匀的涂覆在基体上,而当粒径增大时,颗粒间距增加,相互作用力减弱,受到外力冲击时容易分离。蒋平等^[25]考察了颗粒尺寸对涂层稳定性的影响,结果表明,涂层料液的粒度越小、分布越窄,越有利于料液在陶瓷载体

上的吸附和均匀附着,当涂层料液中颗粒较大和粒径分布不均匀时,会使涂层与陶瓷基体的结合强度降低和附着不均匀,使负载涂层后的载体表面上产生龟裂、剥落等现象,从而影响催化剂的性能。

3.2.3 助剂对涂层稳定性的影响 王春永^[26]等直接用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体和助剂的混合物制备涂层液,并进行涂覆。主要原因是由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的热稳定性较差,容易发生重结晶、烧结和相变反应,所以需要加入热稳定助剂对其进行改性。关于这方面的研究,已有众多的报道,近年来国外的热稳定助剂一般选用 ZrO_2 、 TiO_2 等钙钛矿型复合氧化物,碱土金属氧化物 (BaO 、 CaO 、 SrO),较为常用的是稀土金属(如 Ce、La、Nd、Pr 等)的氧化物以及两种或多种稀土氧化物的混合物。沈美庆^[27]等考察了助剂对涂层稳定性的影响,发现在铝胶中添加适量的 Ta_2O_5 可有效抑制 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转化,有利于提高载体的耐热稳定性。Jiang^[17]等人研究了在单钯 $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中添加 CeO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 对催化剂活性和热稳定性的影响。结果表明,在 $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中加入三元复合氧化物有利于提高三效催化剂的热稳定性,有利于阻止 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温时的相变以稳定 Al_2O_3 结构,防止在高温条件下催化剂表面积的损失。王家祥^[28]等人研究了 BaO 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层热稳定性的影响,结果表明, BaO 主要通过“孤岛隔绝”、与涂层形成高温型的新物种、大离子效应等 3 种途径对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 蜂窝陶瓷涂层进行热稳定。加入一种助剂可以提高涂层的热稳定性,多种助剂加入后可以协同作用产生强化效果, Nakatsuji^[29]等发现 SiO_2 和 BaO 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有双重的稳定作用,阻碍相变,抑制烧结。但是不论在晶体结构还是从能量角度来讲多种助剂的作用机制更加复杂,这方面的研究较少。

4 结构化催化剂载体的应用

4.1 环保领域

早在 20 世纪 70 年代,陶瓷蜂窝状结构化催化剂就已成功应用于汽车尾气净化^[30]。它是以蜂窝状堇青石或金属作为载体,在其表面再附上一层高比表面积的 Al_2O_3 涂层,然后再负载 Pd 或 Pt 等贵金属活性组分,并配装耐热金属外壳制成净化消音器,安装在发动机排气系统中,对尾气的催化净化有明显效果。通常在 250~300 °C 时就能起催化反应,将尾气中的 CO、HC 催化净化,并能降低排气噪音。结构化催化剂在环保方面的另一重要应用是用于发电厂废气中氮氧化物的脱除,即

NO_x 的选择性催化还原,目前固定源 NO_x 净化系统普遍使用以蜂窝状 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 为催化剂的 NH_3 选择性还原(SCR)工艺。

4.2 化工产品合成领域

结构化催化剂在化肥领域也有一定程度的应用,甲烷化是整体式催化剂在无机化工领域较早的应用之一。Hart^[31] 等将六铝酸盐催化剂粉末加入到蜂窝状陶瓷载体中,与载体一起形成 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{19}$ 和 LaAlO_3 相。将这种结构化催化剂用于甲烷的催化燃烧,取得了较好的催化效果。结构化催化剂在无机化工领域另一个重要的应用是作为水煤气变换催化剂。华金铭^[32] 等利用经酸处理的蜂窝状堇青石作基体,通过改性涂层浸渍负载活性组分制备结构化催化剂,应用于水煤气变换反应进行了初步探索。

4.3 石油化工领域

近年来,这类催化材料也越来越多的应用于石油化工过程,在加氢反应方面,由蒽醌生产过氧化氢是最早应用结构化催化剂实现工业化的多相反应^[33]。使用结构化催化剂保证了较大规模的生产,并使操作简便易行。Nijhuis 等^[19] 研究了 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /堇青石整体催化剂上 α -甲基苯乙烯和苯甲醇的加氢反应,中试结果表明使用结构化反应器代替传统的滴流床反应器可得到更高的产量和选择性。在催化氧化方面,Crezee 等^[34] 用炭负载的整体催化剂对环己酮选择性氧化制己二酸做了初步的研究。虽然其中绝大多数仍处于研究开发阶段,但由于结构化反应器具有诸多优于滴流床、浆态床反应器的特点,其发展前景十分可观。

5 展望

综上所述,结构化催化剂不仅具有低压降及改善传热传质效率,而且还能集多种化工单元操作于一体并提高反应的选择性等,这将有助于实现低能耗、零排放和安全的工艺过程。但结构化催化剂的性能取决于制备过程,因此,结构化催化剂载体的制备将是未来研究的重点。

参考文献:

- [1] Yuranov I, Kiwi M I, Renken A. Structured combustion catalysts based on sintered metal fibre filters [J]. Applied Catalysis, 2003, 43: 217-227.
- [2] Roy S, Heibel A K, Liu W, et al. Design of monolithic catalysts for multiphase reactions [J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(5): 957-966.
- [3] 李霄宇. 低浓度甲烷催化燃烧整体式催化剂的研究 [D]. 北京: 北京化工大学化工学院, 2008.
- [4] Thomas H, Elmer. Ultra-low thermal expansion ceramics articles: US, 3958058 [P]. 1976-5-18.
- [5] Shiga Pov A N, Graham G W, Maeeabe R W, et al. The Preparation of high Surface area cordierite monolith hyacid treatment [J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 182(1): 137-146.
- [6] 白佳海, 郭露村. 酸处理对堇青石质蜂窝陶瓷性能的影响 [J]. 中国陶瓷工业, 2005, 12(1): 1-4.
- [7] 华金铭, 郑起, 魏可镁, 等. 酸蚀预处理对蜂窝状堇青石及其不同方法涂敷氧化铝涂层的影响 [J]. 分子催化, 2006, 20(6): 550-555.
- [8] 田建民, 白雪, 李健, 等. 载体预处理对 CuO-CeO 堇青石催化性能的影响 [J]. 内蒙古工业大学学报, 2006, 25(3): 210-214.
- [9] 贺振富, 邵潜, 沈宁元. 载体预处理对催化剂涂层结构的影响 [J]. 石油学报, 2001, 17(3): 83-85.
- [10] Beauseigneur P A, Lachman I M, Patil M D. Pore impregnated catalyst device: US, 5334570 [P]. 1994-8-2.
- [11] Diusterwinkel A E. Clean coal combustion with in situ impregnated sol-gel sorbent [D]. Delft: Faculty of Applied Science, Delft University of Technology, 1991.
- [12] Addicco W P, Lachman I M, Patil M D, et al. High surface area washcoated substrate and method for producing same: US, 5212130 [P]. 1993-5-18.
- [13] 安琴, 冯长根, 曾庆轩, 等. 陶瓷蜂窝载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层研究进展 [J]. 化学通报, 2001(3): 130-140.
- [14] 史惠萍. 蜂窝陶瓷催化剂的开发及其应用 [J]. 江苏陶瓷, 1997(2): 12-14.
- [15] 王大祥, 王丽琼, 安琴, 等. 故障树分析法 (FTA) 在制备 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层中的应用 [J]. 上海化工, 2002, 6: 12-15.
- [16] 王伟, 刘玺, 张浩, 等. 堇青石质蜂窝陶瓷载体的表面改性 [J]. 应用科技, 2007, 34(3): 69-72.
- [17] Jiang Ping Ping, Lu Guan Zhong, Guo Yun, et al. Preparation and properties of a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ washcoat deposited on a ceramic honeycomb [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 190: 314-320.
- [18] 黄莹. 金属载体的活性氧化铝涂层工艺研究 [D]. 天津: 天津大学化工学院, 2005.
- [19] Nijhuis T A, Kreutzer M T, Romijn A C, et al. Monolithic catalysts as more efficient three-phase reactors [J]. Catalysis Today, 2001, 66(2-4): 157-165.
- [20] Agustin F, Perez Cadenas, Freek Kapteijn, et al. Tuning the morphology of monolith coatings [J]. Applied Catalysis A, 2007, 319: 267-271.
- [21] 田久英, 卢菊生, 吴宏. 堇青石蜂窝陶瓷载体涂层的制备研究 [J]. 徐州师范大学学报: 自然科学版,

- 2008, 26(4): 68–71.
- [22] 郝树甫, 董国君, 樊凡, 等. 改性堇青石载体催化剂选择性催化还原 NO_x 研究[J]. 应用化工, 2008, 37(2): 153–157.
- [23] 董国君, 常雪, 王桂香, 等. $\text{CuO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /堇青石催化剂选择性还原 NO_x 性能研究[J]. 应用化工, 2009, 38(5): 654–658.
- [24] Agrafiotis G, Tsetsekou A. The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: Alumina washcoats [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20: 815–824.
- [25] 蒋平平, 张顺海, 郭杨龙, 等. 三效催化剂涂层制备与性能研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(3): 634–640.
- [26] 王春永. 堇青石、氧化铝为载体的负载型钨催化剂对丙酮催化氧化反应性能的研究[D]. 杭州: 浙江大学环境与资源学院, 2006.
- [27] 沈美庆, 王军, 翁端, 等. 堇青石蜂窝陶瓷载体涂层与热稳定性研究[J]. 中国稀土学报, 2003, 21: 31–34.
- [28] 王家祥, 王继先, 王大祥. BaO 热稳定 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 蜂窝陶瓷涂层的试验研究[J]. 安徽农业大学学报, 2005, 32(1): 91–94.
- [29] Nakatsuji T, Okuno M, Yashimoto M. Catalysis for removal of nitrogen oxide, hydrocarbons, and carbon monoxide from waste gases: JP, 0576762 [P]. 1993–3–30.
- [30] Kikuchi R, Macda S, Sasaki K, et al. Catalytic activity of oxide-supported Pd catalysts on a honeycomb for low-temperature methane oxidation [J]. Applied Catalysis, 2003, 239: 169–179.
- [31] Hart M H, Aim Y S, Kim S K, et al. Synthesis of manganese substituted hexaaluminate and its fabrication into monolithic honeycombs for catalytic combustion [J]. Mater Science Engineering A, 2001, 302: 286–293.
- [32] 华金铭, 郑起, 林性胎, 等. 整体式高温水煤气变换催化剂的初步研制[J]. 工业催化, 2003, 11(3): 16–20.
- [33] Edvinsson A R, Nystrom M, Siverstrom M, et al. Development of a monolithic based process for H_2O_2 production: from Idea to Large-Scale Implementation [J]. Catalysis Today, 2001, 69(3): 247–252.
- [34] Croppi C, Tronconi E. Simulation of structure catalytic reactor with enhanced thermal conductivity for selective oxidation reaction [J]. Catalysis Today, 2001, 69(1): 63–73.

Review on structured catalyst supports

LIU Shao-wen, YIN Ling-ling, WANG Wen-can, YANG Ping, WU Guang-dong

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The ceramic structured catalyst supports now attract much attention because of their excellent property. The washcoating method and its effect on the specific surface areas and stability of catalyst supports were reviewed. Finally, the prospective of structured catalyst supports is expected.

Key words: cordierite; structured catalyst support; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ washcoat.

本文编辑: 张瑞