

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018011001

李瑞睿, 孔祥成, 王晓, 等. Cu-SAPO-44 的制备及氨选择性催化还原氮氧化物的性能[J]. 环境化学, 2018, 37(6): 1264-1271.

LI Ruirui, KONG Xiangcheng, WANG Xiao, et al. Preparation and performance of Cu-SAPO-44 for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(6): 1264-1271.

Cu-SAPO-44 的制备及氨选择性催化还原氮氧化物的性能*

李瑞睿¹ 孔祥成² 王 晓¹ 张娜娜¹ 辛 颖¹ 李 倩¹ 张昭良^{1**}

(1. 济南大学, 化学化工学院, 济南, 250022; 2. 济宁市环境保护监测站, 济宁, 272000)

摘 要 氨选择性催化还原(NH₃-SCR)是消除柴油车尾气 NO_x 的主要技术, Cu-微孔分子筛催化剂展现了优异的活性和稳定性. 本文采用直接离子交换法(DIE)和传统离子交换法(CIE)分别制备了 Cu-SAPO-44 催化剂. X 射线粉末衍射(XRD)表征发现, 在 CIE 过程中, 硝酸铵的交换导致了 SAPO-44 结晶度下降, 因此, CIE 样品的比表面积降低. 氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)表明, DIE 样品比 CIE 样品拥有更多的酸性位和较强的 NH₃ 吸附能力. 同时, 氢气程序升温还原(H₂-TPR)表明, DIE 样品更容易发生氧化还原反应. 然而, 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测得的 Cu 含量, DIE 样品远低于 CIE 样品. 对比两者的脱硝活性, 发现铜含量较低的 DIE 样品和铜含量较高的 CIE 样品在 250 °C 均可达到 98% 的 NO_x 转化率和接近 100% 的 N₂ 选择性. 动力学结果表明, DIE 样品的本征活性(转换频率)略高于 CIE 样品. 由此, Cu-SAPO-44 催化剂在 NH₃-SCR 领域具有潜在的广阔应用前景.

关键词 直接离子交换, Cu-SAPO-44, 氨选择性催化还原.

Preparation and performance of Cu-SAPO-44 for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃

LI Ruirui¹ KONG Xiangcheng² WANG Xiao¹ ZHANG Nana¹ XIN Ying¹
LI Qian¹ ZHANG Zhaoliang^{1**}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Ji'nan, Ji'nan, 250022, China;

2. Jining Environmental Protection Monitoring Station, Jining, 272000, China)

Abstract: Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ (NH₃-SCR) is regarded as one of the primary technologies for deNO_x in diesel exhaust. Cu-based microporous zeolites are widely used in NH₃-SCR due to their excellent SCR activity and high thermal stability. In this paper, Cu-SAPO-44 zeolites were synthesized by direct ion-exchange (DIE) and conventional ion-exchange (CIE) methods. X-ray powder diffraction (XRD) results indicate that the DIE sample experienced a significant drop in crystallinity during the ion-exchange stage of ammonia nitrate. Therefore, the specific surface area of the CIE sample decreased. Temperature-programmed desorption of NH₃ (NH₃-TPD) showed that the DIE sample possessed more acid sites and higher NH₃ adsorption capacity compared with the CIE sample. Simultaneously, temperature-programmed reduction with H₂ (H₂-TPR) illustrated that the DIE sample exhibited better redox ability. However, inductively

2018 年 1 月 11 日收稿 (Received: January 11, 2018).

* 国家自然科学基金 (21477046) 和山东省重点研发计划 (重大关键技术) (2016ZDJS11A03) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21477046) and Key Technology R&D Program of Shandong Province (2016ZDJS11A03).

** 通讯联系人, Tel: +86-0531 89736032, E-mail: chm_zhangzl@ujn.edu.cn

Corresponding author, Tel: +86-0531 89736032, E-mail: chm_zhangzl@ujn.edu.cn

coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) revealed that the DIE sample had much lower Cu loading in comparison with the CIE sample. Interestingly, both the DIE and CIE samples achieve 98% NO_x conversion and approximately 100% N_2 selectivity at 250 °C. The kinetics study demonstrated that the intrinsic activity (TOF) of the DIE sample was slightly higher than that of the CIE sample. Thereby, the Cu-SAPO-44 catalyst has a great potential in the NH_3 -SCR field.

Keywords: direct ion-exchange, Cu-SAPO-44, NH_3 -SCR.

传统的钒基脱硝催化剂因钒组分易挥发和活性温度窗口较窄等缺点逐渐难以满足机动车尾气的排放要求^[1],而分子筛催化剂以其较宽的温度转化窗口和良好的脱硝性能得到许多研究者的青睐^[2]. Iwamoto 等^[3]最早利用 Cu-ZSM-5 消除氮氧化物.但是,在碳氢化合物存在的情况下,Cu-ZSM-5 分子筛的活性会发生不可逆的劣化,并且随着温度的升高,结构容易坍塌,活性严重下降^[2,4].因此,为了提高催化材料的水热稳定性,学者们选用水热稳定性较高的 Beta 分子筛作为脱硝催化剂的载体进行了探究.结果表明,Beta 分子筛催化剂具有较高的水热稳定和氮氧化物转化率^[5-6],但是由于 Beta 分子筛具有较大的孔尺寸,机动车尾气中的烃类容易进入到其孔道内,导致发生积碳现象,进而影响其脱硝活性^[7].

目前,小孔分子筛因具有良好的抗烃类中毒能力及水热稳定性而受到重视,其中,Cu、Fe 负载的 SSZ-13 和 SAPO-34 小孔分子筛受到最为广泛地研究^[8-9],而同属于菱沸石型结构的 SAPO-44 分子筛却还没得到足够的重视,但该分子筛在脱硝领域展现出良好的脱硝性能^[10].SAPO-44 属于磷酸硅铝分子筛,具有四元环、双六元环及八元环构成的菱沸石(CHA)型孔穴及三维交叉孔道,其最大孔径约为 0.43 nm. SAPO-44 与 SAPO-34 具有相似的物理化学性质,SAPO-44 分子筛同样具有较强的酸性、较高的比表面积、发达而均一的孔道结构、良好的水热稳定性以及离子交换性等特性,且其小孔结构使其具有良好的抗烯烃中毒能力.因此,过渡金属负载的 SAPO-44 分子筛催化剂在机动车尾气脱硝技术中具有较大的发展潜力.

在脱硝领域,关于 SAPO-44 分子筛的文献报道还较少,SAPO-44 分子筛的合成路线较为单一,最常用的模板剂主要以环己胺为主.Bull 等^[11]在专利中公布了一种 Cu-SAPO-44 分子筛催化剂的制备方法,即传统离子交换法.该方法是将 SAPO-44 分子筛依次经过硝酸铵交换和含铜溶液交换制备得到 Cu-SAPO-44,在 250–450 °C 温度范围内,该催化剂的 NO_x 转化率达到 80% 以上.但是,在传统离子交换法制备过程中,SAPO-44 分子筛的结构容易受到硝酸铵溶液的破坏^[10],从而使脱硝活性下降.

鉴于以上研究背景,本文利用直接离子交换法制备了 Cu-SAPO-44 催化剂,并且与传统离子交换法制备的 Cu-SAPO-44 催化剂进行了脱硝活性的对比.通过多种表征手段探究了催化剂的物化性质,并对两种催化剂的反应动力学进行了初步的研究.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 催化剂的制备

SAPO-44 分子筛的制备 称取 2.3058 g 磷酸和 7.2 g 去离子水于烧杯内,搅拌均匀;再依次加入 1.0461 g 拟薄水铝石、1.2267 g 硅溶胶、2.003 g 环己胺,快速搅拌陈化 12 h;将反应物密封于反应釜,加热至 200 °C,在该温度下晶化 96 h;将产物用去离子水洗涤至中性,100 °C 干燥 12 h,再将样品在空气气氛下 550 °C 焙烧 6 h,得到 SAPO-44.

直接离子交换样品(DIE)的制备 称取一定量的 SAPO-44 干燥后未焙烧的样品置于烧瓶内;为了确保 Cu 的负载量,首先向烧瓶中加入相应体积浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的乙酸铜溶液(1 g 粉末样品对应 18 mL 乙酸铜溶液);把烧瓶置于 50 °C 的水浴锅中,搅拌冷凝回流 4 h;将产物用去离子水洗涤至中性,将产物在烘箱内 120 °C 干燥 12 h;利用浓度为 0.01 mol·L⁻¹ 的乙酸铜溶液重复上述步骤.此时选用 0.01 mol·L⁻¹ 的乙酸铜溶液是为了避免形成高氧化性的 CuO_x 多聚体,从而导致高温 NH_3 -SCR 活性的降低.将干燥的样品在空气气氛下 550 °C 焙烧 6 h,得到 Cu-SAPO-44 分子筛催化剂^[12],记为 DIE.

传统离子交换样品(CIE)的制备 称取一定量经过焙烧的 SAPO-44 分子筛固体粉末置于三口烧瓶

内,加入相应体积的浓度为 $3.66 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4NO_3 溶液(1 g SAPO-44 对应量取 10 mL $3.66 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4NO_3 溶液),将烧瓶置于 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴锅内,利用体积分数为 10% 的氨水调节混合溶液 pH 值范围在 3—4 之间,调节 pH 值稳定 10 min 后,再在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下,搅拌冷凝回流 2 h;将所得产物用水洗涤至中性,并将所得产物在烘箱内 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h,此时得到的样品在空气气氛下 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 6 h,得到的样品记为 $\text{NH}_4\text{-SAPO-44}$ 。

取一定量用 NH_4NO_3 溶液交换后未焙烧的样品置于三口烧瓶,加入相应体积的乙酸铜溶液(1 g 粉体样品相应量取 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸铜溶液 30 mL),将烧瓶置于 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴锅中,在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 下快速搅拌冷凝回流 4 h;将产物用去离子水洗涤至中性,再将所得产物 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h;将干燥所得样品在空气气氛下 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 6 h 制得 Cu-SAPO-44 分子筛催化剂^[10],记为 CIE。

1.2 催化剂表征

X 射线粉末衍射(XRD)在德国 BRUKER AXS GMBH 公司生产的 D8 Focus 型 X-射线粉末衍射仪上测试,Cu $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 为 X 射线衍射辐射源,管电流为 40 mA,管电压为 40 kV,步长 0.02° 、扫描速度为 $0.2 \text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围为 $5\text{--}50^\circ$ 。在 Micromeritics 公司生产的 ASAP-2020 比表面积及孔隙度分析仪上测试样品的比表面积、孔径及孔体积。 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空脱气 5 h 预处理,继而在液氮温度(77 K)下进行比表面积和孔径分布测试,采用静态物理吸附法测定 N_2 的吸附-脱附曲线。样品的比表面积由 BET 方程计算而得,孔径分布及平均孔径通过 Density Functional Theory (DFT) 或 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法分析而得。电感耦合等离子体发射光谱法及原子吸收(ICP-AES),是在美国 PerkinElmer 公司的 OPTIMA2100DV 型仪器上操作实现的,对样品中的元素含量进行分析。

$\text{H}_2\text{-TPR}$:将 50 mg 的 40—60 目的催化剂颗粒装填于石英管反应器内。首先,在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下,使用高纯氧气对催化剂预处理 30 min,在该气氛下冷却至室温,随后通入浓度为 5 % vol 的 H_2/N_2 气体,调节检测线平稳,再以 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率,升温到 $800 \text{ }^\circ\text{C}$,同时 TCD 检测器检测信号。 $\text{NH}_3\text{-TPD}$:将 50 mg 的 40—60 目的催化剂颗粒装填于石英管反应器内。在 O_2/He 气氛下, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 预处理 30 min,再通入高纯氦气吹扫管路中残存的 O_2/He 等气体杂质,将浓度为 $4000 \text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 的氨气通入反应器进行氨气吸附,待氨信号在质谱上显示平稳后,再通入高纯氦吹扫,在 He 气氛下,以 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率升温到 $800 \text{ }^\circ\text{C}$,同时,质谱记录氨气浓度随温度的变化曲线。

1.3 催化剂活性评价

1.3.1 脱硝活性测试

称取 40—60 目的催化剂颗粒,装入 U 型石英管内,并将其接入反应平台。四路标准反应气体的进口浓度分别是 5.3% O_2 , $500 \text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ NH_3 , $500 \text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ NO , He 作为平衡气,气体的总流量是 $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。反应空速(GHSV)为 100000 h^{-1} ,测试温度: $100\text{--}550 \text{ }^\circ\text{C}$ 或 $150\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$,每个测试温度点间隔 $50 \text{ }^\circ\text{C}$,当每个温度点检测的气体浓度平稳时记录数值。 NO_x 的转化率和 N_2 选择性的计算公式如下:

$$X_{\text{NO}_x} = \frac{[\text{C}_{\text{NO}_x}]_{\text{in}} - [\text{C}_{\text{NO}_x}]_{\text{out}}}{[\text{C}_{\text{NO}_x}]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

公式(1)中, $[\text{C}_{\text{NO}_x}]_{\text{in}}$ 为 NO_x 的进口浓度, $\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$; $[\text{C}_{\text{NO}_x}]_{\text{out}}$ 为 NO_x 的出口浓度, $\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

$$S_{\text{N}_2} = \frac{[\text{C}_{\text{NO}_x}]_{\text{in}} + [\text{C}_{\text{NH}_3}]_{\text{in}} - [\text{C}_{\text{NO}_x}]_{\text{out}} - [\text{C}_{\text{NH}_3}]_{\text{out}} - 2[\text{C}_{\text{N}_2\text{O}}]}{[\text{C}_{\text{NO}_x}]_{\text{in}} + [\text{C}_{\text{NH}_3}]_{\text{in}} - [\text{C}_{\text{NO}_x}]_{\text{out}} - [\text{C}_{\text{NH}_3}]_{\text{out}}} \times 100\% \quad (2)$$

公式(2)中, $[\text{C}_{\text{NH}_3}]_{\text{in}}$ 为 NH_3 的进口浓度, $\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$; $[\text{C}_{\text{NH}_3}]_{\text{out}}$ 为 NH_3 的出口浓度, $\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$; $[\text{C}_{\text{N}_2\text{O}}]$ 为 N_2O 的出口浓度, $\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

1.3.2 催化剂的转换频率(TOF)测试

标准 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应 $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, 其反应速率方程为 $r = k[\text{NO}]^\alpha[\text{NH}_3]^\beta[\text{O}_2]^\gamma$, 各反应物中 O_2 浓度大大过量,还原剂 NH_3 吸附较强,因此认为上述反应为准一级反应^[13], 则其反应速率方程为 $r = k[\text{NO}]$, 其中 k 为反应速率常数,是温度 T 与压力 P 的函数,但一般而言 P 对 k 的影响较小,可视 k 为温度 T 的函数。其中,当温度足够低时,反应速率较慢,因此忽略扩散所需要的势能,此时观测到的区域即为表面反应区,也称为本征动力学区,要获得本征动力学数据,必须保证实验在本征动力学区

进行.所以要排除内外扩散的影响,反应空速(GHSV)为 500000 h^{-1} ,催化剂的目数为 100—200 目,并控制 NO_x 转化率在 15 % 以内,此时可以将反应器视为微分反应器.

在 NH_3 -SCR 反应中,Cu-SAPO-44 催化剂的 TOF 可以定义为每摩尔的铜每秒所转化的 NO_x 的量.其计算公式如下:

$$\text{TOF}(\text{s}^{-1}) = \frac{[C_{\text{NO}_x}]_{\text{in}} - [C_{\text{NO}_x}]_{\text{out}}}{\text{ML}/\text{MW}} \times Q_{\text{总}} \quad (3)$$

公式(3)中, $[C_{\text{NO}_x}]_{\text{in}}$ 为 NO_x 的进口浓度, $\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$; $[C_{\text{NO}_x}]_{\text{out}}$ 为 NO_x 的出口浓度, $\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$; $Q_{\text{总}}$ 为反应气体总流量, $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; ML 为催化剂中铜的质量, g; MW 为铜的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 催化剂的 XRD 表征

图 1 为所合成样品的 XRD 谱图.DIE 是 SAPO-44 新鲜样品经过直接离子交换后焙烧所得样品, NH_4 -SAPO-44 是 SAPO-44 样品经过硝酸铵溶液交换后直接焙烧所得样品, CIE 是 SAPO-44 经过硝酸铵交换后再经过乙酸铜溶液交换后焙烧所得样品.由图 1 可知,无论是直接离子交换,传统离子交换还是经过硝酸铵交换的样品, XRD 衍射峰与分子筛 SAPO-44 的标准卡片 JCPDS#47-0630 对应,在 2θ 为 9.5° 、 20.7° 、 30.8° 和 31.2° 位置出现 SAPO-44 的特征峰,所有样品均呈现出 SAPO-44 的相^[14],但是强度有所区别.CIE 样品衍射峰强度明显低于 SAPO-44,说明在传统离子交换过程中导致分子筛结晶度降低,而 NH_4 -SAPO-44 和 CIE 的衍射峰强度基本保持一致,说明分子筛与硝酸铵交换的步骤可能是造成分子筛结晶度降低的主要原因.另外, DIE 催化剂的衍射峰强度与 SAPO-44 相比没有明显变化,说明直接离子交换法制备的 Cu-SAPO-44 分子筛的结晶度较高.

2.2 催化剂的 N_2 吸脱附测试

各个样品的比表面积和孔结构数据汇总于表 1.由表 1 可知,CIE 的比表面积明显低于 SAPO-44,而 NH_4 -SAPO-44 与 CIE 的比表面积相近,这也说明经过硝酸铵的交换会导致分子筛比表面积的下降.另外, DIE 的比表面积接近于 SAPO-44,且高于 CIE 样品,说明直接离子交换法制备的 DIE 催化剂保持了较高的比表面积.DIE 的比表面积和孔体积略低于 SAPO-44,这可能是由于部分 Cu 进入到分子筛内部占据了孔道所致;图 2 是样品的 N_2 吸脱附等温线和孔径分布图.从图 2 可知,所有样品均呈现微孔的吸脱附等温线类型,孔径均分布在 0—2 nm 之间,说明所制备的样品均属于微孔材料.

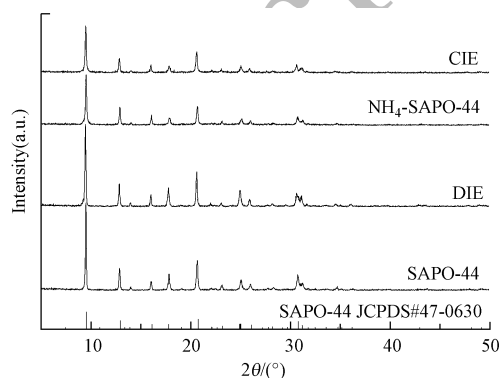


图 1 SAPO-44, DIE, NH_4 -SAPO-44 和 CIE 的 XRD 谱图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of SAPO-44, DIE, NH_4 -SAPO-44 and CIE

表 1 比表面积及孔结构结果

Table 1 Results of N_2 adsorption-desorption experiments

样品 Sample	比表面积 Surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔体积 Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径 Average pore diameter/nm
SAPO-44	633	0.1783	0.465
NH_4 -SAPO-44	455	0.1738	0.393
CIE	423	0.1635	0.393
DIE	600	0.1548	0.465

2.3 催化剂的 NH_3 -TPD 测试

为了探究催化剂的酸性及吸附 NH_3 的能力,对 DIE 和 CIE 样品做了 NH_3 -TPD 测试,图 3 为催化剂的 NH_3 -TPD 谱图.从图 3 可以看出,在 100—800 °C 温度区间内,这几类催化剂均具有不同程度的 NH_3 脱附.分子筛催化剂的 NH_3 脱附峰可分为两个脱附峰,在低温下的脱附峰归属于催化剂表面的弱酸性位吸附的 NH_3 ,在高温下的脱附峰归属于催化剂表面强酸性位吸附的 NH_3 [15].由图 3 可得,DIE 的 NH_3 脱附峰明显大于 CIE,说明 DIE 较 CIE 有更强的 NH_3 吸附能力.

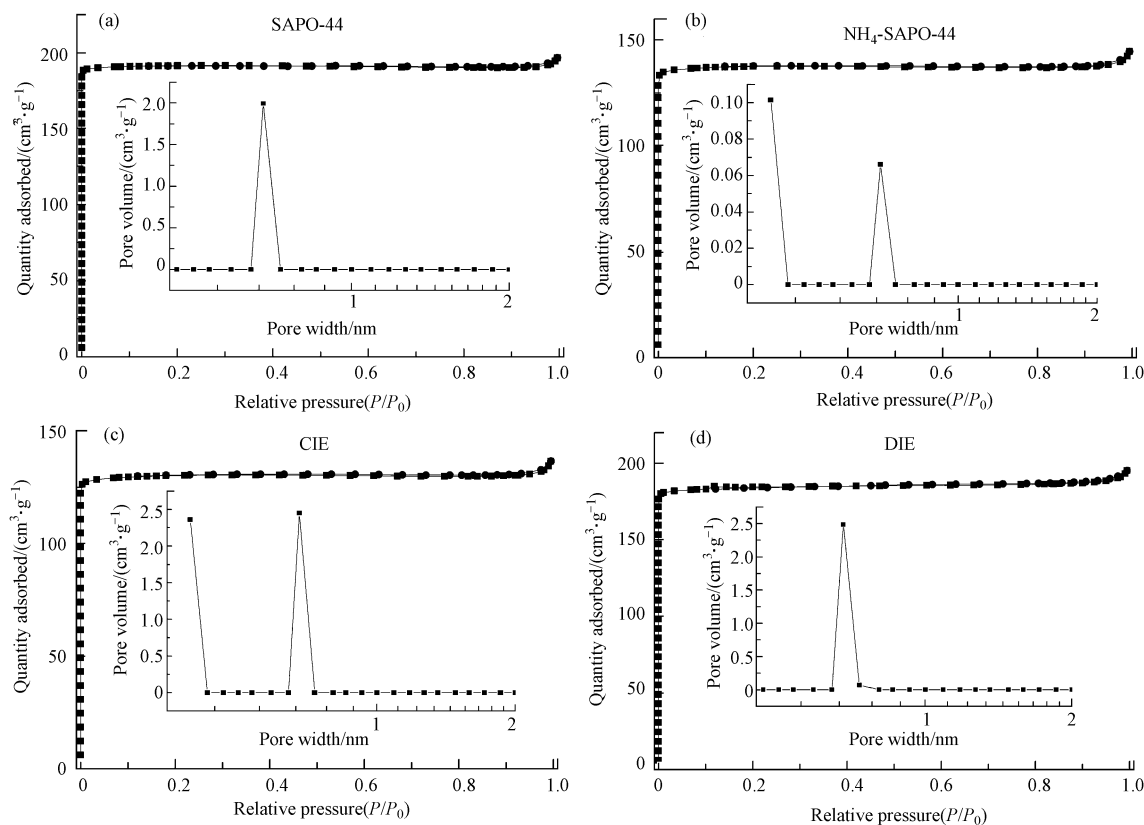


图 2 样品的 N_2 吸、脱附等温线及孔分布图

Fig.2 N_2 adsorption-desorption curve and pore size distribution of SAPO-44, NH_4 -SAPO-44, CIE and DIE

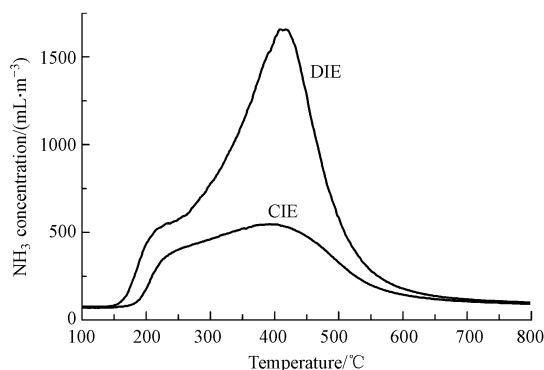


图 3 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

Fig.3 NH_3 -TPD spectra of DIE and CIE

为了更加直观准确地分析催化剂吸附 NH_3 的能力,我们对催化剂的 NH_3 脱附峰进行定量分析,将催化剂的 NH_3 吸附量分别归一到质量和比表面积上,并汇总于表 2.从表 2 中可以看出,DIE 的单位质量 NH_3 脱附量明显高于 CIE.这是由于 DIE 样品保持了较高的比表面积,使得催化剂表面拥有更多的酸性

位;而且,DIE 样品单位比表面积的 NH_3 脱附量仍高于 CIE 样品,这说明硝酸铵的交换不仅使得分子筛结晶度下降,也使得分子筛的酸性位减少。

表 2 催化剂的 NH_3 脱附量汇总表

Table 2 NH_3 -TPD results of DIE and CIE

样品 Sample	单位质量 NH_3 脱附量 Total amount of NH_3 desorption/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	单位比表面积 NH_3 脱附量 Specific desorption of $\text{NH}_3/(\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2})$
CIE	756	1.786
DIE	1491	2.486

2.4 催化剂的 H_2 -TPR 测试

为了探究催化剂的氧化还原性,对 DIE 和 CIE 样品做了 H_2 -TPR 测试,图 4 为催化剂的 H_2 -TPR 谱图。从图 4 可以看出,DIE 和 CIE 样品在反应温度区间内均出现了比较宽泛的还原峰,当 Cu 含量较低时,TPR 检测受到限制^[16], Cu^{2+} 和 Cu^+ 的还原还会发生重叠,从而导致还原峰宽化。图 4 显示,DIE 的还原峰峰温为 345 $^{\circ}\text{C}$,低于 CIE 的还原峰峰温(450 $^{\circ}\text{C}$)。由相关文献可知^[17]:在 600 $^{\circ}\text{C}$ 以下,Cu 基分子筛主要存在两种 Cu 物种的还原,一种是孤立的 Cu^{2+} 的还原,另一种是还原峰温相对较低的 $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ 的还原。CIE 和 DIE 样品分别在 450 $^{\circ}\text{C}$ 和 345 $^{\circ}\text{C}$ 的还原峰都可归属为孤立 Cu^{2+} 的还原,但是 DIE 样品的还原峰峰温低于 CIE 样品,说明 DIE 样品表面的 Cu 物种稳定性略低,更容易发生低温氧化还原反应,对 NH_3 -SCR 反应能起到促进作用^[18]。

对图 4 催化剂的还原峰进行积分计算催化剂的耗氢量及 Cu 含量,结果汇总于表 3。由表格数据可以看出,CIE 样品的耗氢量要远高于 DIE 样品,通过计算得知 CIE 样品的 Cu 含量相对较高。说明直接离子交换过程 Cu 的负载量相对较低。

表 3 催化剂的耗氢量及 Cu 含量结果汇总表

Table 3 H_2 -TPR results of DIE and CIE

样品 Sample	耗氢量 H_2 consumption/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	TPR Cu 含量 Cu mass percent/ $(\% \text{ wt})$
DIE	172	0.55
CIE	388	1.24

2.5 催化剂的 ICP-AES 测试

为了验证 H_2 -TPR 有关 Cu 含量的计算结果,对样品做了 ICP-AES 测试,结果汇总于表 4,由表 4 数据可知,直接离子交换法制备的 DIE 样品的铜含量(0.54 %wt)远低于传统离子交换法制备的 CIE 的铜含量(1.27 %wt),与 H_2 -TPR 计算得到的铜含量吻合,说明直接离子交换法制备的催化剂 Cu 负载量有限,而传统离子交换的过程中,虽然分子筛结晶度下降,但 Cu 的负载量有保障。

表 4 样品的 ICP-AES 测试结果

Table 4 ICP-AES results

样品 Sample	Cu 含量 Cu mass percent/ $(\% \text{ wt})$	Si 含量 Si mass percent/ $(\% \text{ wt})$	Al 含量 Al mass percent/ $(\% \text{ wt})$	P 含量 P mass percent/ $(\% \text{ wt})$	硅铝比 Si/Al ₂
CIE	1.27	7.79	20.19	17.34	0.74
DIE	0.54	7.52	18.67	16.53	0.78

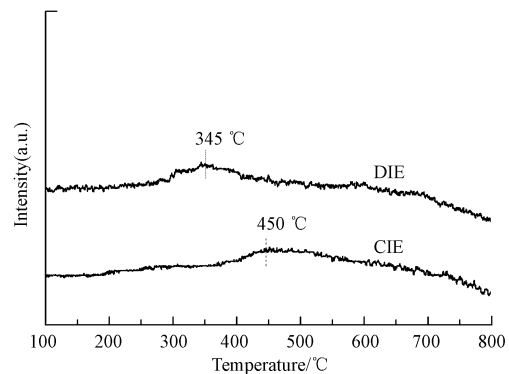


图 4 样品的 H_2 -TPR 谱图

Fig.4 H_2 -TPR spectra of DIE and CIE

2.6 催化剂的脱硝活性测试

图 5 为 CIE 和 DIE 催化剂的脱硝活性对比图.由图 5 可知,在整个反应温度区间内 CIE 与 DIE 的 NO_x 转化率基本一致,在 250 °C 均可以达到 98% 的 NO_x 转化率,并且在 110—550 °C 温度区间内,每个温度点都能达到 98% 以上的 N_2 选择性.而通过 H_2 -TPR 和 ICP-AES 测试结果可知,DIE 样品的 Cu 含量远低于传统离子交换的 CIE 样品,这说明 DIE 催化剂在具有较低铜含量的情况下,仍可以达到与铜含量较高的 CIE 催化剂相同的脱硝效果.

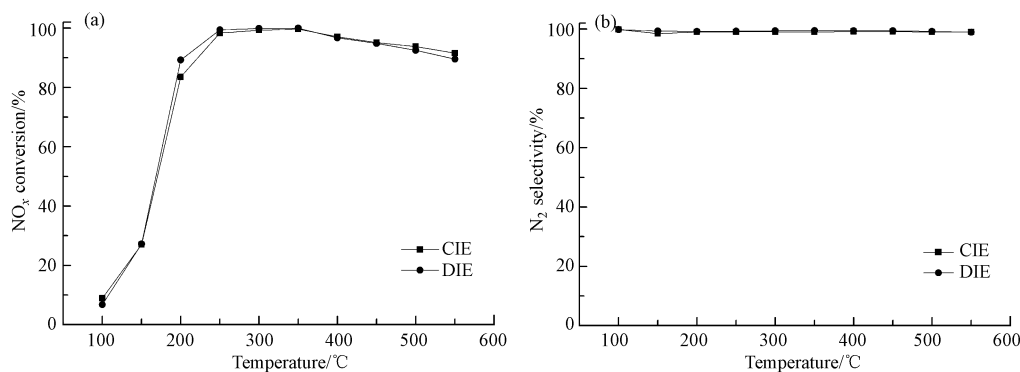


图 5 CIE 和 DIE 催化剂的 NO_x 转化率(a) 和 N_2 选择性(b) 曲线

Fig.5 NO_x conversion (a) and N_2 selectivity (b) in NH_3 -SCR as a function of temperature over CIE and DIE

2.7 催化剂的 TOF 测试

为了探究导致以上现象的原因,对 DIE 和 CIE 催化剂进行了 TOF 和反应速率的测定,控制 NO_x 转化率在 15% 以内,结果如表 5 所示.以 $1000/T$ 和 $\ln(\text{TOF}(\text{s}^{-1}))$ 分别为横、纵坐标进行拟合曲线,结果如图 6a 所示.由阿伦尼乌斯方程计算可得,DIE 和 CIE 催化剂的表观活化能分别为 $30.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $33.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,前者的表观活化能略低于后者,说明在 NH_3 -SCR 反应中 DIE 催化剂更容易发生催化反应.同时,对 DIE 和 CIE 在反应温度点对应下的 TOF 进行拟合曲线,结果如图 6b 所示.

表 5 DIE 和 CIE 催化剂的 TOF 结果

Table 5 TOF results of DIE and CIE

样品 Sample	温度 Temperature/ °C	转换频率 TOF/ s^{-1}	反应速率 Reaction rate $\times 10^{-9}/$ ($\text{mol NO}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	样品 Sample	温度 Temperature/ °C	转换频率 TOF/ s^{-1}	反应速率 Reaction rate $\times 10^{-9}/$ ($\text{mol NO}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
DIE	150	1.47×10^{-3}	124.38	CIE	140	0.99×10^{-3}	195.49
	160	1.78×10^{-3}	149.93		150	1.22×10^{-3}	241.91
	170	2.23×10^{-3}	188.21		160	1.55×10^{-3}	308.35
	180	2.56×10^{-3}	215.75		170	1.87×10^{-3}	371.79

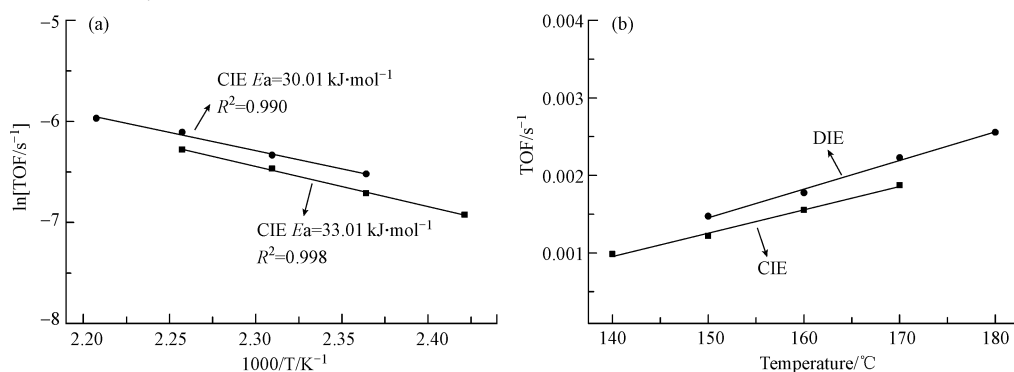


图 6 DIE 和 CIE 的阿伦尼乌斯拟合曲线(a) 和不同温度对应下的 TOF 的拟合曲线(b)

Fig.6 Arrhenius plots of $\ln[\text{TOF}]$ versus $1000/T$ (a) and the plots of TOF versus temperature (b) over the DIE and CIE

在同一温度点下,DIE 催化剂的 TOF 值较高,说明在同一温度下,DIE 催化剂的每个活性位上发生的总包反应次数较多,这与脱硝活性结果相吻合。

3 结论 (Conclusion)

结合 DIE 和 CIE 样品的脱硝活性、ICP 和 N_2 吸脱附及 NH_3 -TPD 等结果发现,相比于传统离子交换法制备的 CIE 样品,直接离子交换法制备的 DIE 样品保持了较高的结晶度和比表面积,从而增加了气体分子与催化剂中活性铜离子位的接触。同时,DIE 样品具有更多的酸性位,提高了催化剂吸附 NH_3 的能力,有利于催化剂的 NH_3 -SCR 反应。此外,DIE 样品还拥有较高的氧化还原性。以上特性使得 DIE 样品在具有较低铜含量的情况下,可以达到与铜含量较高的 CIE 样品相同的脱硝效果。

参考文献 (References)

- [1] 张先龙,郭勇,张恒建,等.助剂 Fe 添加对柱状 MnO_x /PG-AC 催化剂低温选择性催化还原(SCR)性能影响[J].环境化学,2015,34(8):1535-1544.
ZHANG X L, GUO Y, ZHANG H J, et al. Iron oxides as additive over MnO_x /PG-AC catalysts for low temperature selective catalytic reduction[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(8): 1535-1544(in Chinese).
- [2] XIN Y, LI Q, ZHANG Z L. Zeolitic materials for $DeNO_x$ selective catalytic reduction[J]. Chemcatchem, 2018, 10: 29-41.
- [3] IWAMOTOI M, HAMADA H. Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes[J]. Catalysis Today, 1991, 10: 57-71.
- [4] DUSTIN W F, RAUL F L. Copper Coordination in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-16 investigated by variable-temperature XRD[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114: 1633-1640.
- [5] XU L, SHI C, ZHANG Z S, et al. Enhancement of low-temperature activity over Cu-exchanged zeolite beta from organotemplate-free synthesis for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 in exhaust gas streams[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 200: 304-310.
- [6] ZHU Y J, CHEN B B, ZHAO R R, et al. Fe-doped Beta zeolite from organotemplate-free synthesis for NH_3 -SCR of NO_x [J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(17): 6581-6592.
- [7] SELLERI T, NOVA I, TRONCONI E, et al. Modelling inhibition effects of short-chain hydrocarbons on a small-pore Cu-Zeolite NH_3 -SCR Catalyst[J]. Topics in Catalysis, 2016, 60(3-5): 214-219.
- [8] WANG J H, ZHAO H W, HALLER G, et al. Recent advances in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 on Cu-Chabazite catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 202: 346-354.
- [9] 于青,荆英,王忠卫.金属基分子筛型 NH_3 选择性催化还原氮氧化物催化剂的研究进展[J].硅酸盐通报,2016,35(4):1114-1124.
YU Q, XING Y, WANG Z W. Metal-based zeolite catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(4): 1114-1124(in Chinese).
- [10] XIN Y, WANG X, LI Q, et al. The potential of Cu-SAPO-44 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. ChemCatChem, 2016, 8(24): 3740-3745.
- [11] BULL I, KOERMER G S, MOINI A, et al. Systems utilizing non-zeolitic metal-containing molecular sieves having the CHA crystal structure: US, US2011/0300028A1[P]. 2011-12-08.
- [12] XIANG X, YANG M, GAO B B, et al. Direct Cu^{2+} ion-exchanged into as-synthesized SAPO-34 and its catalytic application in the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. RSC Advances, 2016, 6(15): 12544-12552.
- [13] GAO F, WALTER E D, KARP E M, et al. Structure-activity relationships in NH_3 -SCR over Cu-SSZ-13 as probed by reaction kinetics and EPR studies[J]. Journal of Catalysis, 2013, 300: 20-29.
- [14] CHEN J S, THOMAS J M. Synthesis of SAPO-41 and SAPO-44 and their performance as acidic catalysts in the conversion of methanol to hydrocarbons[J]. Catalysis Letters, 1991, 11: 199-207.
- [15] 任利敏,张一波,曾尚景,等.由新型铜胺络合物模板剂设计合成活性优异的 Cu-SSZ-13 分子筛[J].催化学报,2012,33(1):92-105.
REN L M, ZHANG Y B, ZENG S J, et al. Design and synthesis of a catalytically active Cu-SSZ-13 zeolite from a copper-amine complex template[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(1): 92-105(in Chinese).
- [16] GAO F, MEI D, WANG Y L, et al. Selective Catalytic Reduction over Cu/SSZ-13: Linking homo-and heterogeneous catalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139: 4935-4942.
- [17] SONG J, WANG Y L, WALTER E D, et al. Toward rational design of Cu/SSZ-13 selective catalytic reduction catalysts: Implications from atomic-level understanding of hydrothermal stability[J]. ACS Catalysis, 2017, 7: 8214-8227.
- [18] XIE L J, LIU F D, REN L M, et al. Excellent performance of one-pot synthesized Cu-SSZ-13 catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(1): 566-572.