

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2016.0020

谢利娟, 石晓燕, 刘福东, 等. 2016. 不同制备方法对 Cu-SSZ-13 催化性能的影响 [J]. 环境科学学报, 36(10): 3554-3560

Xie L J, Shi X Y, Liu F D, et al. 2016. Effect of preparation method on the catalytic performance over Cu-SSZ-13 catalyst [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(10): 3554-3560

## 不同制备方法对 Cu-SSZ-13 催化性能的影响

谢利娟<sup>1,2,\*</sup>, 石晓燕<sup>2</sup>, 刘福东<sup>2</sup>, 贺泓<sup>2</sup>

1. 江南大学 环境与土木工程学院, 无锡 214122

2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

收稿日期: 2015-12-07 修回日期: 2016-01-18 录用日期: 2016-01-18

**摘要:** 为了考察制备方法对 Cu-SSZ-13 催化剂在氨选择性催化还原 NO<sub>x</sub> (NH<sub>3</sub>-SCR) 中催化性能的影响, 使用不同的方法和载体, 制备出理化性质有明显差异的 3 种催化剂 (Cu<sub>3.9</sub>-Na<sub>0.8</sub>-SSZ-13、Cu<sub>5.1</sub>-H-SSZ-13 和 Cu<sub>4.0</sub>-Na<sub>4.0</sub>-SSZ-13), 并考察 3 种催化剂的水热稳定性和抗硫中毒性能。结果表明, 由于具有适宜的 Cu 负载量, 并且 Cu 物种的稳定性极高, 一步合法法制备的 Cu<sub>3.9</sub>-Na<sub>0.8</sub>-SSZ-13 催化剂的水热稳定性优于液相离子交换法制备的两种催化剂。而以 H-SSZ-13 为载体, 液相离子交换法负载 Cu 物种制备的 Cu<sub>5.1</sub>-H-SSZ-13 催化剂具有最优的抗硫中毒能力, 这与其较多的酸性位有关。因此, 含有较多酸性位并且活性物种稳定性高是制备水热稳定性和抗硫中毒能力较优的 Cu-SSZ-13 催化剂的关键。

**关键词:** Cu-SSZ-13; 制备方法; 氨选择性催化还原 NO<sub>x</sub>; 柴油车尾气

文章编号: 0253-2468(2016)10-3554-07 中图分类号: X511 文献标识码: A

## Effect of preparation method on the catalytic performance over Cu-SSZ-13 catalyst

XIE Lijuan<sup>1,2,\*</sup>, SHI Xiaoyan<sup>2</sup>, LIU Fudong<sup>2</sup>, HE Hong<sup>2</sup>

1. School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122

2. Research Center for Eco-environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

Received 7 December 2015; received in revised form 18 January 2016; accepted 18 January 2016

**Abstract:** In order to investigate the effect of preparation method on the performance of Cu-SSZ-13 in selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia (NH<sub>3</sub>-SCR), three different Cu-SSZ-13 catalysts (Cu<sub>3.9</sub>-Na<sub>0.8</sub>-SSZ-13, Cu<sub>5.1</sub>-H-SSZ-13 and Cu<sub>4.0</sub>-Na<sub>4.0</sub>-SSZ-13) were prepared based on different methods and supporters. The hydrothermal stability and sulfate durability of the three catalysts were tested. Due to the suitable Cu content and excellent stability of Cu species, the catalyst (Cu<sub>3.9</sub>-Na<sub>0.8</sub>-SSZ-13) prepared by one-pot synthesis method shows the best hydrothermal stability. Cu<sub>5.1</sub>-H-SSZ-13 prepared by liquor ion exchange method based on H-SSZ-13 supporter shows the best sulfate durability, which might be related to the more acid sites. Therefore, much acid sites and excellent stability of active species were the key factors for the Cu-SSZ-13 with high hydrothermal stability and sulfate durability.

**Keywords:** Cu-SSZ-13; preparation method; selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia; diesel engines exhaust

### 1 引言 (Introduction)

近年来,我国出现了大面积、长时间的灰霾现象,严重危害着人们的工作、生活和身心健康(白志鹏等, 2006)。柴油车具有燃油经济性好和动力性强的优势,其保有量在我国呈现快速上升的趋势。同时,柴油车尾气 NO<sub>x</sub> 控制也成为我国亟待解决的大

气环境污染问题之一(帅石金等, 2012)。NH<sub>3</sub> 选择性催化还原 NO<sub>x</sub> 技术 (NH<sub>3</sub>-SCR) 是目前最具应用前景的柴油车尾气净化技术之一,该技术的核心是开发具备优异催化性能的催化剂 (Brandenberger *et al.*, 2008; Granger *et al.*, 2011)。由于具备 NH<sub>3</sub>-SCR 催化活性优异、水热稳定性和抗 HCs 中毒能力强的特点,具有 CHA 结构的铜基小孔分子筛催化剂

基金项目: 国家自然科学基金 (No.51278486, 51508231)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51278486, 51508231)

作者简介: 谢利娟 (1985—), 女, E-mail: ljxie@jiangnan.edu.cn; \* 通讯作者 (责任作者)

Biography: XIE Lijuan (1985—), female, E-mail: ljxie@jiangnan.edu.cn; \* Corresponding author

(Cu-SSZ-13) 是目前  $\text{NH}_3$ -SCR 技术的研究热点 (Kwak *et al.*, 2010; 2012). 该催化剂有两种制备方法: 离子交换法和一步合成法, 两种方法均可制得催化性能优异的催化剂 (Deka *et al.*, 2013; Xie *et al.*, 2014b; 任利敏等, 2012). 各国学者对交换法所得催化剂进行了全面并详尽的研究, 包括催化活性、水热稳定性、构效关系、反应机理、水热老化机理和化学元素中毒等方面 (Gao *et al.*, 2013; Lezcano-Gonzalez *et al.*, 2014; Ma *et al.*, 2013). 而对于两种不同制备方法所得 Cu-SSZ-13 催化剂催化性能的比较, 目前尚未见报道, 考察制备方法对该类型催化剂催化性能的影响, 对于进一步优化 Cu-SSZ-13 系列催化剂是非常必要的.

随着排放法规的逐步升级, 颗粒捕集器 (DPF) 将耦合进入  $\text{NH}_3$ -SCR 系统, DPF 的再生可将  $\text{NH}_3$ -SCR 催化剂置入高温高湿的环境中, 加速其老化, 降低其稳定性和使用寿命 (Schmieg *et al.*, 2012). 另外, 目前有研究报道指出, 即使燃油中硫含量小于 15 ppm, 重型柴油车尾气处理系统中的催化剂在整个生命周期运行后累积的硫也可达到千克级, 对催化剂的催化性能有非常大的影响 (Wijayanti *et al.*, 2015). 因此, 水热稳定性及抗硫中毒能力是 Cu 基分子筛催化剂面对实际应用需要重点考察的两个特性. 本文首先采用离子交换法分别以 H-SSZ-13 和 Na-SSZ-13 为载体, 制备两种 Cu-SSZ-13 催化剂, 然后采用一步合成法制备 Cu-SSZ-13 催化剂. 最后对 3 种催化剂做催化活性、水热稳定性和抗硫中毒性能等方面的比较, 以期对催化剂的进一步优化提供理论指导.

## 2 实验方法 (Experimental methods)

### 2.1 催化剂制备

Na-SSZ-13 和 H-SSZ-13 分子筛载体制备: 首先合成 Na-SSZ-13, 17 g 硅溶胶加入到 55 g  $\text{H}_2\text{O}$  和 3.3 g NaOH 中搅拌 15 min 后, 加入 2 g  $\text{NH}_4\text{-Y}$  继续搅拌 30 min, 然后加入 8.4 g N, N, N-三甲基-1-1-金刚烷氢氧化铵搅拌 30 min. 将上述制备凝胶分装至高压反应釜中, 放入 140 °C 烘箱中晶化 6 h, 最终得到 Na-SSZ-13 样品. 将该样品放入马弗炉中在 600 °C 下焙烧 6 h 去除模板剂, 即可制备出 Na-SSZ-13 分子筛载体. 将所得 Na-SSZ-13 载体放入 0.1 mol · L<sup>-1</sup>  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液中, 经 80 °C 水浴 8 h 后可制备出 H-SSZ-13 分子筛载体.

Cu-Na-SSZ-13 和 Cu-H-SSZ-13 催化剂制备: 将 1 g Na-SSZ-13 载体加入到 100 mL 0.1 mol · L<sup>-1</sup>  $\text{CuSO}_4$  溶液中, 80 °C 水浴 3 h, 制得 Cu-Na-SSZ-13 催化剂. 按照上述操作步骤处理 H-SSZ-13 载体可制备出 Cu-H-SSZ-13 催化剂.

一步合成法制备 Cu-SSZ-13 催化剂: 具体操作步骤见之前的相关文献报道 (Xie *et al.*, 2014a).

水热老化样品制备: 所有催化剂在 700 °C 温度下, 在含 10%  $\text{H}_2\text{O}$  的空气气氛中水热老化 100 h.

硫化样品制备: 将上述 3 种催化剂在含有  $100 \times 10^{-6}$   $\text{SO}_2$  的“标准 SCR”气氛中 300 °C 处理 24 h, 关掉  $\text{SO}_2$  气氛, 在“标准 SCR”气氛中平衡 2 h 后即可得到硫化后样品.

### 2.2 催化剂活性评价

催化剂稳态活性评价实验在自行搭建的多气路固定床连续评价系统上进行, 催化剂固定于石英管反应器中央, 采用电阻炉对反应管进行加热. 新鲜催化剂、水热老化催化剂及硫化后催化剂的反应评价气氛同为“标准 SCR”条件, 具体如下:  $500 \times 10^{-6}$   $\text{NO}$ ,  $500 \times 10^{-6}$   $\text{NH}_3$ , 5% (体积分数)  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  为平衡气. 反应空速 (GHSV) 设置为  $400000 \text{ h}^{-1}$ .  $\text{NH}_3$ -SCR 反应中的  $\text{NO}_x$  转化率  $R$  采用公式 (1) 进行计算:

$$R = \left( 1 - \frac{[\text{NO}]_{\text{出口}} + [\text{NO}_2]_{\text{出口}}}{[\text{NO}]_{\text{进口}} + [\text{NO}_2]_{\text{进口}}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

### 2.3 催化剂表征

粉末 X 射线衍射 (XRD): 采用德国布鲁克 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪来测定样品的衍射图谱.

元素分析: 经 Optima 7300 型电感耦合等离子体发射光谱仪测试, 根据标准曲线计算催化剂中的元素含量.

$\text{H}_2$  程序升温 ( $\text{H}_2$ -TPR): 该实验在化学吸附仪上进行 (Micromeritics Auto Chem 2920), 首先将 50 mg 样品在 20%  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ( $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 气氛中升温至 500 °C 预处理 1 h, 然后在 Ar 气氛中将温度降至室温, 并切换至 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  气氛; 待基线平衡后,  $\text{H}_2$ -TPR 过程在 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  气氛中以  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速率由室温升至 1000 °C 并由 TCD 检测器记录信号, 升温过程中产生的  $\text{H}_2\text{O}$  由冷阱去除.

$\text{NH}_3$  程序升温脱附 ( $\text{NH}_3$ -TPD): 将新鲜催化剂样品在 20%  $\text{O}_2/\text{N}_2$  气氛中预处理 1 h 后, 降温至 30 °C; 切换气氛, 采用 Ar 吹扫 15 min 后, 切换气氛至  $\text{NH}_3$  (0.254%  $\text{NH}_3/\text{Ar}$ ) 吸附 1 h; 关掉  $\text{NH}_3$  后, 在 Ar

气氛中吹扫 1 h; 最后以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率升至  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 升温过程中采用冷阱去除可能产生的  $\text{H}_2\text{O}$ , 采用质谱记录该过程中  $m/z=17$  的质谱信号.

### 3 结果与讨论(Results and discussion)

#### 3.1 不同制备方法所得催化剂的物理化学性质

根据元素分析结果(表 1)得知,离子交换法制备 SSZ-13 分子筛载体的硅铝比( $\text{Si}/\text{Al}_2$ )为 10.3. 以 Na-SSZ-13 和 H-SSZ-13 为载体,通过相同离子交换步骤负载 Cu 物种后制备所得两种催化剂中的 Cu 含量分别为 4.0% 和 5.1%. 因此,根据载体及 Cu 负载量可将这两种催化剂分别命名为  $\text{Cu}_{4.0}\text{-Na}_{4.0}\text{-SSZ-13}$  和  $\text{Cu}_{5.1}\text{-H-SSZ-13}$ . 采用前期优化的制备方法一步合成 Cu-SSZ-13, 优选催化剂中 Cu 和 Na 的含量分别为 3.9% 和 0.8%,  $\text{Si}/\text{Al}_2$  为 12.5, 命名为  $\text{Cu}_{3.9}\text{-Na}_{0.8}\text{-SSZ-13}$  催化剂. 不同制备方法所得催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示,可知: 3 种催化剂都具有纯相的 CHA 结构,而且未观察到  $\text{CuO}$  和  $\text{Cu}_2\text{O}$  等物相,说明两种催化剂中的 Cu 物种都处于高度分散状态. 对 3 种催化剂进行下一步实验,考察不同制备方法所得催化剂的水热稳定性和耐硫性能的差异.

表 1 不同方法制备 Cu-SSZ-13 催化剂的元素分析

Table 1 The element analysis of Cu-SSZ-13 catalysts prepared by different methods

催化剂	Cu 含量	Na 含量	$\text{Si}/\text{Al}_2$
$\text{Cu}_{3.9}\text{-Na}_{0.8}\text{-SSZ-13}$	3.9%	0.8%	12.5
$\text{Cu}_{4.0}\text{-Na}_{4.0}\text{-SSZ-13}$	4.0%	4.0%	10.3
$\text{Cu}_{5.1}\text{-H-SSZ-13}$	5.1%	0%	10.3

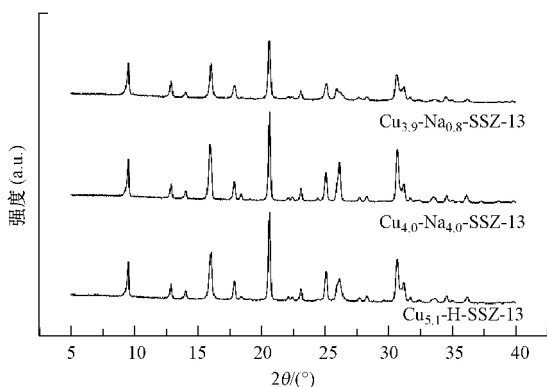


图 1 不同制备方法所得催化剂的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Cu-SSZ-13 prepared by different methods

#### 3.2 不同制备方法所得催化剂的活性及水热稳定性比较

图 2 为不同制备方法所得 3 种 Cu-SSZ-13 催化

剂在  $400000\text{ h}^{-1}$  高空速条件下的  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  活性比较. 由图可知,  $\text{Cu}_{4.0}\text{-Na}_{4.0}\text{-SSZ-13}$  和  $\text{Cu}_{3.9}\text{-Na}_{0.8}\text{-SSZ-13}$  两种催化剂的催化活性相似,在  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  即可达到 90% 转化率;  $\text{Cu}_{4.0}\text{-Na}_{4.0}\text{-SSZ-13}$  的高温 ( $> 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 活性稍差,但仍可以在低于  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  的范围内保持大于 80% 的转化率;  $\text{Cu}_{5.1}\text{-H-SSZ-13}$  具有最优的低温活性,在  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  即可达到 100% 的转化率. 但由于其 Cu 负载量过高,导致催化剂的高温 ( $> 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 催化活性显著下降,在  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  时仅有 40% 的  $\text{NO}_x$  转化率.  $\text{NH}_3$  氧化活性评价结果显示,  $\text{Cu}_{5.1}\text{-H-SSZ-13}$  催化剂在高温段的  $\text{NH}_3$  氧化活性较强,并生成部分  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$ , 具体如表 2 所示,这是该催化剂高温活性差的原因.

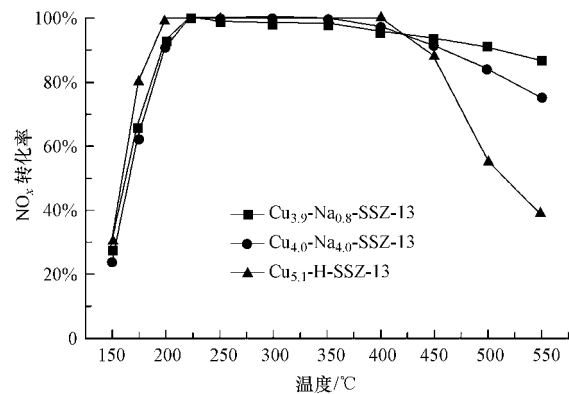


图 2 3 种 Cu-SSZ-13 催化剂的  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  催化活性比较

Fig.2  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  activity of the three Cu-SSZ-13 catalysts

表 2  $\text{Cu}_{5.1}\text{-H-SSZ-13}$  催化剂的  $\text{NH}_3$  氧化活性测试

Table 2  $\text{NH}_3$  oxidation activity of  $\text{Cu}_{5.1}\text{-H-SSZ-13}$  catalyst

反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	$\text{NH}_3$ 氧化活性	$\text{NO}$ 生成量/ $\times 10^{-6}$	$\text{NO}_2$ 生成量/ $\times 10^{-6}$
150	1.00%	0	0
200	10.10%	0	0
250	67.90%	0	0
300	66.60%	0	0
350	64.60%	0	0
400	87.80%	0	0
450	98.90%	0	0
500	99.50%	14.8	0
550	99.30%	48.1	2.6

Schmiege 等(2012)曾经报道,在整个 135000 英里的运行过程中,SCR 催化剂将经历  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  高温、高湿的环境约 100 h. 因此,本文采用在含 10%  $\text{H}_2\text{O}$  的气氛中  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  老化 100 h 的条件考察 3 种催化剂的水热稳定性能否满足应用需求. 如图 3 所示,一步合

成法制备的  $\text{Cu}_{3.9}\text{-Na}_{0.8}\text{-SSZ-13}$  催化剂表现出最为优异的水热稳定性, 在 225~450 °C 温度范围内保持 > 80% 的  $\text{NO}_x$  转化率; 以 H-SSZ-13 为载体制备的  $\text{Cu}_{5.1}\text{-H-SSZ-13}$  催化剂次之, 温度操作窗口稍窄, 在 225~450 °C 温度范围内保持 > 60% 的  $\text{NO}_x$  转化率; 以 Na-SSZ-13 为载体制备的  $\text{Cu}_{4.0}\text{-Na}_{4.0}\text{-SSZ-13}$  催化剂水热稳定性最差, 操作温度窗口最窄, 其最高  $\text{NO}_x$  转化率不足 80%。

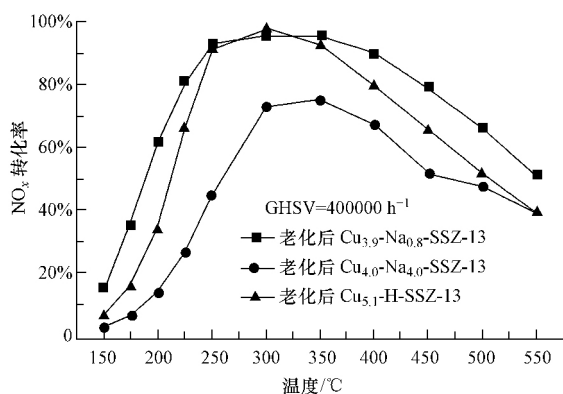


图 3 3 种 Cu-SSZ-13 催化剂的水热稳定性比较

Fig.3 The hydrothermal stability of the three Cu-SZ-13 catalysts

图 4 给出了 3 种 Cu-SSZ-13 催化剂在水热老化前后的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图, 可明确水热老化对 3 种催化剂酸性的影响. 3 种新鲜催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图形状相似, 如图 4a 所示, 低温段 (< 250 °C) 的脱附峰可归属为弱吸附的  $\text{NH}_3$  物种和吸附在 L 酸位上的

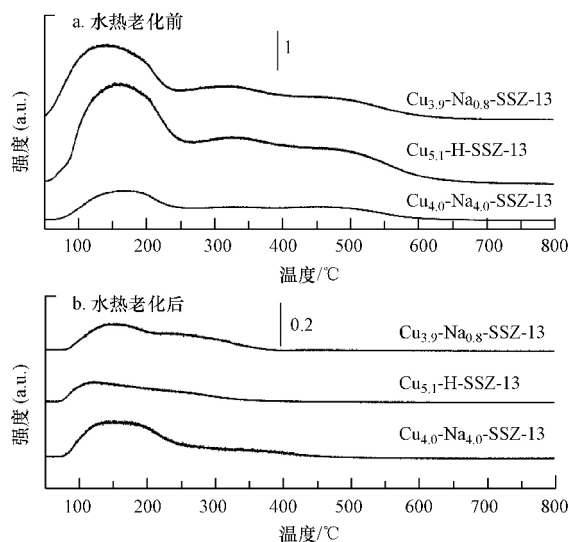


图 4 3 种 Cu-SSZ-13 催化剂水热老化前 (a) 及水热老化后 (b) 的  $\text{NH}_3$ -TPD 图谱

Fig.4  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of the three Cu-SSZ-13 catalysts before (a) and after (b) hydrothermal treatment

$\text{NH}_3$  物种, 250~500 °C 范围内的脱附峰可归属为 B 酸位上的  $\text{NH}_4^+$  吸附物种. 新鲜催化剂受分子筛载体性质及阳离子负载量 (Cu 和 Na) 的影响, 其  $\text{NH}_3$  脱附量顺序为  $\text{Cu}_{5.1}\text{-H-SSZ-13} > \text{Cu}_{3.9}\text{-Na}_{0.8}\text{-SSZ-13} > \text{Cu}_{4.0}\text{-Na}_{4.0}\text{-SSZ-13}$ . 经水热老化后 3 种催化剂的  $\text{NH}_3$  脱附量都显著下降 (图 4b). 为明确水热老化前后不同催化剂  $\text{NH}_3$  脱附量的具体变化, 分别计算 3 种催化剂水热老化后  $\text{NH}_3$  脱附量占新鲜催化剂脱附量的比例, 得知  $\text{Cu}_{3.9}\text{-Na}_{0.8}\text{-SSZ-13}$ 、 $\text{Cu}_{5.1}\text{-H-SSZ-13}$  和  $\text{Cu}_{4.0}\text{-Na}_{4.0}\text{-SSZ-13}$  的比例分别为 0.047、0.042 和 0.14. 以 Na-SSZ-13 为载体制备的催化剂酸性位减少程度最小, 有利于维持催化剂的催化活性. 较多酸性位是活性物种高度分散的必要条件, 酸性位减少易导致 Cu-CHA 催化剂中活性物种的迁移聚集, 降低催化剂的催化活性 (Ma *et al.*, 2013). 因此, 催化剂酸性大幅降低是本文 3 种催化剂水热老化后催化活性大大降低的重要原因之一.

$\text{Cu}_{4.0}\text{-Na}_{4.0}\text{-SSZ-13}$  催化剂是以 Na-SSZ-13 分子筛为载体, 骨架上的 B 酸位较少, 理应具有良好的水热稳定性. 但该催化剂水热老化后的催化活性最差, 其原因应与催化剂中活性物种的存在状态相关. 图 5a 给出了 3 种催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 图谱, 可用以分析催化剂中 Cu 物种的氧化还原能力及其存在状态. 根据我们之前的研究结果可知, 低温段 (< 400 °C) 出现的  $\text{H}_2$  还原峰可归属为催化剂中  $\text{Cu}^{2+}$  到  $\text{Cu}^+$  的还原, 代表催化剂的氧化还原能力, 中、高温段的  $\text{H}_2$  还原峰是由  $\text{Cu}^+$  还原为  $\text{Cu}^0$  造成的, 并且  $\text{Cu}^+$  到  $\text{Cu}^0$  还原的难易程度代表了催化剂中 Cu 物种的稳定性. 因此, 3 种催化剂的氧化还原能力差异不大, 但物种稳定性有着显著差异.  $\text{Cu}_{3.9}\text{-Na}_{0.8}\text{-SSZ-13}$  和  $\text{Cu}_{5.1}\text{-H-SSZ-13}$  催化剂中绝大多数  $\text{Cu}^+$  到  $\text{Cu}^0$  的还原分别发生在 910 和 847 °C, 有利于维持催化剂的水热稳定性.  $\text{Cu}_{5.1}\text{-H-SSZ-13}$  催化剂的 Cu 负载量稍高, 水热老化过程中更易发生聚集, 可能是其水热稳定性比  $\text{Cu}_{3.9}\text{-Na}_{0.8}\text{-SSZ-13}$  差的原因 (图 3).  $\text{Cu}_{4.0}\text{-Na}_{4.0}\text{-SSZ-13}$  催化剂在中、高温段 (600 °C) 出现了  $\text{Cu}^+$  到  $\text{Cu}^0$  的还原峰, 仅有部分 Cu 物种维持较高的稳定性 (还原温度约为 800 °C). 对水热老化后的 3 种催化剂进行  $\text{H}_2$ -TPR 测试 (图 5b) 发现,  $\text{Cu}_{3.9}\text{-Na}_{0.8}\text{-SSZ-13}$  催化剂仍有较多 Cu 物种保持较高稳定性,  $\text{Cu}_{5.1}\text{-H-SSZ-13}$  催化剂中该类型 Cu 物种含量次之,  $\text{Cu}_{4.0}\text{-Na}_{4.0}\text{-SSZ-13}$  催化剂中最少, 这与新鲜催化剂中 Cu 物种稳定性的顺序是一致的. 根据文献报道,

430 °C 左右的  $H_2$  还原峰可归属为  $CuO$  物种的还原,  $CuO$  的生成不利于  $NH_3$ -SCR 反应的进行 (Martínez-Franco *et al.*, 2014). 分析图 5b 还可得知, 水热老化后  $Cu_{4.0}$ - $Na_{4.0}$ -SSZ-13 催化剂中  $CuO$  含量最高, 说明该催化剂中  $Cu$  物种经水热老化后聚集现象最为显著, 是导致其催化性能显著下降的重要原因之一. 因此,  $Cu$  物种稳定性较差应是导致  $Cu_{4.0}$ - $Na_{4.0}$ -SSZ-13 催化剂水热稳定性最差的原因, 该结论与我们之前的报道是一致的 (Xie *et al.*, 2015). 在分子筛骨架不坍塌的前提下, 与骨架的稳定性相比, 催化剂中活性物种的稳定性是影响  $Cu$ -SSZ-13 系列催化剂的水热稳定性更为重要的因素.

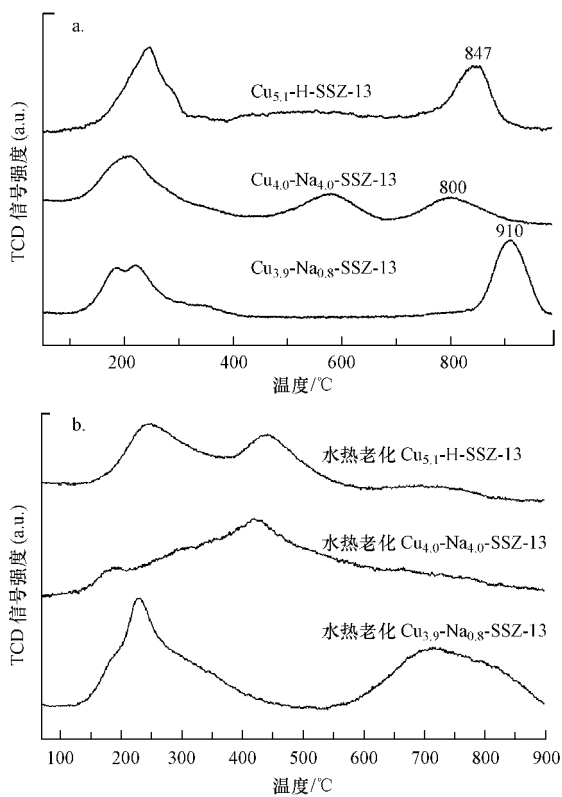


图 5 3 种  $Cu$ -SSZ-13 催化剂 (a) 及经水热老化后 (b) 的  $H_2$ -TPR 图谱

Fig.5  $H_2$ -TPR profiles of the three  $Cu$ -SSZ-13 catalysts (a) and after hydrothermal treatment (b)

### 3.3 不同制备方法所得催化剂的耐硫性能比较

由于含硫燃料的燃烧, 移动源烟气中往往存在着一定浓度的  $SO_2$ . 因此, 考察  $SO_2$  对  $Cu$ -SSZ-13 催化剂 SCR 活性的影响对于该系列催化剂能否实际应用非常重要. 由图 6 可知, 300 °C 时加入  $100 \times 10^{-6}$   $SO_2$  对 3 种  $Cu$ -SSZ-13 催化剂催化活性都有明显的抑制作用, 但抑制程度有较大的差异. 随着  $SO_2$  的通

入,  $Cu_{4.0}$ - $Na_{4.0}$ -SSZ-13 催化剂的催化活性迅速下降, 24 h 后  $NO_x$  转化率由 100% 降低至约 50%.  $Cu_{3.9}$ - $Na_{0.8}$ -SSZ-13 和  $Cu_{5.1}$ -H-SSZ-13 催化剂的耐硫性能比  $Cu_{4.0}$ - $Na_{4.0}$ -SSZ-13 催化剂有所提高. 随着  $SO_2$  的加入, 两种催化剂的催化活性缓慢降低, 24 h 后  $NO_x$  转化率分别维持在 80% 和 86%. 停止通入  $SO_2$  后, 3 种催化剂的催化活性都有所恢复, 但均未达到初始催化活性.

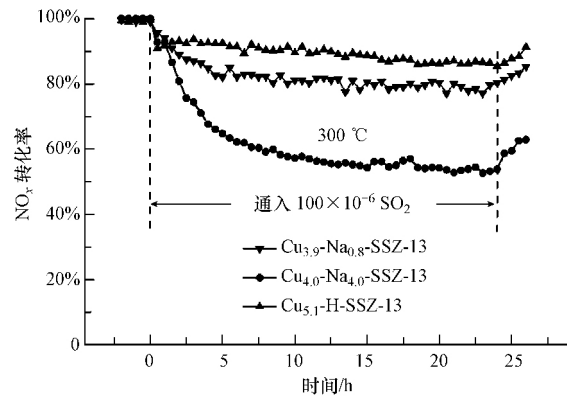


图 6 300 °C 条件下向反应气氛中加入  $SO_2$  后对 3 种催化剂催化活性的影响

Fig.6 The effect of 100 ppm  $SO_2$  on the activity of the three catalysts at 300 °C

为了更全面地了解  $SO_2$  对 3 种  $Cu$ -SSZ-13 催化剂在整个温度窗口内  $NH_3$ -SCR 活性的影响, 本研究还对图 6 中 24 h 抗  $SO_2$  中毒实验后的催化剂样品做了 SCR 活性测试, 结果如图 7 所示. 抗  $SO_2$  实验后, 3 种中毒的  $Cu$ -SSZ-13 催化剂的低温活性大大降低, 温度窗口变窄, 其低温催化活性顺序为  $Cu_{5.1}$ -H-SSZ-13 >  $Cu_{3.9}$ - $Na_{0.8}$ -SSZ-13 >  $Cu_{4.0}$ - $Na_{4.0}$ -SSZ-13, 与催化剂的酸性顺序 (图 4a) 是一致的. 在含  $SO_2$  的反应气氛中, 催化剂表面在接触反应组分时, 催化剂表面不仅可吸附  $NH_3$  和  $NO$ , 还会吸附  $SO_2$ , 造成  $SO_2$  与其他反应物的吸附竞争, 不利于反应的进行; 另一方面,  $SO_2$  可与  $NH_3$  进一步发生反应, 生成硫酸盐类, 造成催化剂孔道堵塞, 导致催化活性的进一步下降 (Long *et al.*, 2000). 若催化剂的酸性较强, 则可促进碱性组分  $NH_3$  在其表面吸附, 抑制酸性的  $SO_2$  吸附, 对于降低催化剂表面盐类的生成是有促进作用的, 有利于提高催化剂的抗中毒能力 (Qi *et al.*, 2005). 反应温度高于 350 °C 时,  $Cu_{3.9}$ - $Na_{0.8}$ -SSZ-13 和  $Cu_{5.1}$ -H-SSZ-13 催化剂的高温段活性恢复至新鲜催化剂的活性水平, 并有所提高. 主要是由于硫化过程提高了催化剂的表面酸性, 有利于  $NH_3$  的活化, 进而

促进反应的进行. 但  $\text{Cu}_{4.0}\text{-Na}_{4.0}\text{-SSZ-13}$  催化剂在高温段活性不仅未恢复至新鲜催化剂的催化活性, 而且有显著下降. 由于硫酸铵盐的分解温度低于  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 所以在高温段盐类的沉积不是影响硫化催化剂催化活性的重要因素. 也就是说,  $\text{Cu}_{4.0}\text{-Na}_{4.0}\text{-SSZ-13}$  催化剂的活性中心应发生了严重的硫中毒现象, 而且中毒程度高于其他两种催化剂. 综上所述, 3 种催化剂的酸性与其抗中毒能力趋势是一致的, 可以说酸性越强的催化剂, 其抗中毒能力越强. 为提高 Cu-SSZ-13 催化剂的抗中毒能力, 在制备过程中, 提高催化剂的酸性是一种有效手段. 一步合成法制备催化剂中 Cu 物种具有最高的稳定性, 使其表现出优良的水热稳定性. 为提高该催化剂的抗中毒能力, 可在维持活性物种稳定性的基础上, 通过降低催化剂中 Na 的含量达到提高其酸性的目的, 最终获取水热稳定性及抗硫中毒能力都优秀的 Cu-SSZ-13 催化剂.

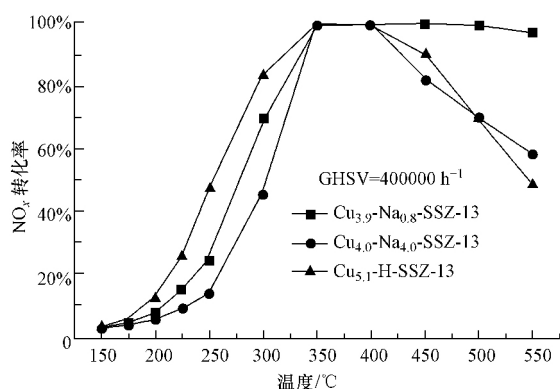


图 7 硫中毒后催化剂的  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  活性

Fig.7  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  activity of the three sulfurized Cu-SSZ-13 catalyst

#### 4 结论 (Conclusions)

为考察不同制备方法对 Cu-SSZ-13 小孔分子筛催化剂在氨选择性催化还原  $\text{NO}_x$  ( $\text{NH}_3\text{-SCR}$ ) 反应中的催化性能影响, 分别采用一步合成法和液相离子交换法, 并使用不同的载体, 制备出理化性质有明显差异的 3 种 Cu-SSZ-13 催化剂. 结果发现, 一步合成法制备的  $\text{Cu}_{3.9}\text{-Na}_{0.8}\text{-SSZ-13}$  催化剂具有最佳的水热稳定性, 主要原因是该催化剂中 Cu 物种的稳定性极高, 并且具有适宜的 Cu 负载量, 非常有利于维持催化剂的稳定性. 在抗硫中毒能力方面, 酸性最强的  $\text{Cu}_{5.1}\text{-H-SSZ-13}$  催化剂表现最优, 与其较多的酸性位有关. 因此, 较多酸性位和极高稳定性的 Cu 物种是制备水热稳定性和抗硫中毒能力较高的 Cu-

SSZ-13 催化剂的关键.

责任作者简介: 谢利娟 (1985—), 女, 博士, 从事机动车尾气催化净化方面的研究. E-mail: ljxie@jiangnan.edu.cn.

参考文献 (References):

- 白志鹏, 蔡斌彬, 董海燕, 等. 2006. 灰霾的健康效应 [J]. 环境污染与防治, 28(3): 198-201
- Brandenberger S, Kröcher O, Tissler A, *et al.* 2008. The state of the art in selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by ammonia using metal-exchanged zeolite catalysts [J]. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 50(4): 492-531
- Deka U, Lezcano-Gonzalez I, Warrender S J, *et al.* 2013. Changing active sites in Cu-CHA catalysts: de $\text{NO}_x$  selectivity as a function of the preparation method [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 166: 144-152
- Gao F, Walter E D, Karp E M, *et al.* 2013. Structure-activity relationships in  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  over Cu-SSZ-13 as probed by reaction kinetics and EPR studies [J]. Journal of Catalysis, 300: 20-29
- Granger P, Parvulescu V I. 2011. Catalytic  $\text{NO}_x$  abatement systems for mobile sources: from three-way to lean burn after-treatment technologies [J]. Chemical Reviews, 111(5): 3155-3207
- Kwak J H, Tonkyn R G, Kim D H, *et al.* 2010. Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  [J]. Journal of Catalysis, 275(2): 187-190
- Kwak J H, Tran D, Burton S D, *et al.* 2012. Effects of hydrothermal aging on  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  reaction over Cu/zeolites [J]. Journal of Catalysis, 287: 203-209
- Lezcano-Gonzalez I, Deka U, van der Bij H E, *et al.* 2014. Chemical deactivation of Cu-SSZ-13 ammonia selective catalytic reduction ( $\text{NH}_3\text{-SCR}$ ) systems [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 154-155: 339-349
- Long R Q, Yang R T. 2000. Characterization of Fe-ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia [J]. Journal of Catalysis, 194(1): 80-90
- Ma L, Cheng Y S, Cavataio G, *et al.* 2013. Characterization of commercial Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts with hydrothermal treatment for  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  of  $\text{NO}_x$  in diesel exhaust [J]. Chemical Engineering Journal, 225: 323-330
- Martínez-Franco R, Moliner M, Concepcion P, *et al.* 2014. Synthesis, characterization and reactivity of high hydrothermally stable Cu-SAPO-34 materials prepared by "one-pot" processes [J]. Journal of Catalysis, 314: 73-82
- Qi G S, Yang R T. 2005. Ultra-active Fe/ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 60(1/2): 13-22

- 任利敏, 张一波, 曾尚景, 等. 2012. 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, 33(1): 92-105
- Schmieg S J, Oh S H, Kim C H, *et al.* 2012. Thermal durability of Cu-CHA NH<sub>3</sub>-SCR catalysts for diesel NO<sub>x</sub> reduction [J]. Catalysis Today, 184(1): 252-261
- 帅石金, 唐韬, 赵彦光, 等. 2012. 柴油车排放法规及后处理技术的现状与展望 [J]. 汽车安全与节能学报, 3(3): 200-217
- Wijayanti K, Andonova S, Kumar A, *et al.* 2015. Impact of sulfur oxide on NH<sub>3</sub>-SCR over Cu-SAPO-34 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 166-167: 568-579
- Xie L J, Liu F D, Liu K, *et al.* 2014a. Inhibitory effect of NO<sub>2</sub> on the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over one-pot-synthesized Cu - SSZ-13 catalyst [J]. Catalysis Science & Technology, 4(4): 1104-1110
- Xie L J, Liu F D, Ren L M, *et al.* 2014b. Excellent performance of one-pot synthesized Cu-SSZ-13 catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> [J]. Environmental Science & Technology, 48(1): 566-572
- Xie L J, Liu F D, Shi X Y, *et al.* 2015. Effects of post-treatment method and Na co-cation on the hydrothermal stability of Cu-SSZ-13 catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 179: 206-212