

焙烧程序对一步合成 Cu-SSZ-13 催化剂 NH₃-SCR 性能的影响

谢利娟^{1,2}, 刘福东², 石晓燕², 贺泓²

(¹江南大学环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122; ²中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 焙烧程序影响一步合成法制备 Cu-SSZ-13 催化剂中 Cu 物种的种类及分布, 是影响催化剂在 NH₃ 选择性催化还原 (NH₃-SCR) 氮氧化物反应中催化性能的重要因素。为研究焙烧程序对该方法制备 Cu-SSZ-13 催化剂性能的影响, 采用不同的焙烧温度及升温速率制备 Cu-SSZ-13 催化剂, 并考察各催化剂的催化活性、水热稳定性及活性物种形态。结果表明焙烧温度不改变催化剂的晶型结构, 但影响催化剂的活性物种形态及稳定性。当焙烧温度为 600℃ 时, 催化剂中 Cu 物种全部为孤立的 Cu²⁺, 并具有极高的稳定性, 催化剂具有最佳的活性及水热稳定性。固定焙烧温度为 600℃, 随升温速率的提高, 催化剂活性及水热稳定性表现出下降趋势, 考虑经济成本, 最佳的升温速率应为 1℃/min。因此, 以 1℃/min 的升温速率升至 600℃ 焙烧 6h 是一步合成法制备 Cu-SSZ-13 催化剂的最佳焙烧程序, 所得催化剂具备优异的 NH₃-SCR 活性和水热稳定性。

关键词: 选择催化还原; 分子筛; 催化; Cu-SSZ-13; 焙烧程序

中图分类号: TB 34 文献标志码: A 文章编号: 1000-6613(2016)08-2464-05

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2016.08.24

Influence of calcination procedure on the one-pot synthesized Cu-SSZ-13 catalysts and their performance in NH₃-SCR

XIE Lijuan^{1,2}, LIU Fudong², SHI Xiaoyan², HE Hong²

(¹School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; ²Research Center for Eco-environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The calcination procedures affected the state and the distribution of Cu species in the one-pot synthesized Cu-SSZ-13, which then influenced their catalytic performance greatly. In order to investigate the effect of calcination procedure on the Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia (NH₃-SCR), we prepared the catalysts with different temperatures and ramp rates. The catalytic activity and hydrothermal stability and state of active species of the catalysts were tested. The calcination temperature did not change the structure of the catalyst, but affected the state and the stability of the active species. When the temperature was set at 600 °C, all Cu species in the catalyst were isolated Cu²⁺ with excellent stability, and the catalyst showed the best catalytic performance and hydrothermal stability. When the temperature was fixed at 600 °C, the activity and hydrothermal stability of the catalysts decreased with the increase of ramp rate. Considering the cost, we had better set the ramp rate as 1 °C/min. Thus, the optimal procedure was to calcine sample at 600 °C for 6h with a ramp rate of 1 °C/min, and the catalyst showed the best NH₃-SCR activity and the highest hydrothermal stability.

Key words: selective catalytic reduction (SCR); molecular sieves; catalysis; Cu-SSZ-13; calcination procedures

收稿日期: 2015-10-29; 修改稿日期: 2016-01-15。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51278486, 51508231)。

第一作者及联系人: 谢利娟 (1985—), 女, 博士, 讲师, 从事机动车尾气催化净化方面的研究。E-mail: ljxie@jiangnan.edu.cn。

NH₃ 选择性催化还原 NO_x 技术 (NH₃-SCR) 是目前柴油车尾气 NO_x 催化净化最有效的技术之一^[1]。近年来,柴油车尾气污染物排放标准逐步提高,对 NH₃-SCR 后处理系统的净化效率提出更高的要求^[2-3]。应用于柴油车尾气 NO_x 净化的 NH₃-SCR 催化剂不仅需要具备优异的催化活性,还需具有良好的水热稳定性^[4-5]。

近年来,具有 CHA 结构的 Cu 基小孔分子筛催化剂 (Cu-SSZ-13) 引起学者们的广泛关注,主要原因是该催化剂具有非常优异的 NH₃-SCR 催化活性和水热稳定性^[6-8]。由于具备小孔结构,该催化剂也具有良好的抗 C₃H₆ 等小分子碳氢化合物中毒的能力^[9-10],这在实际推广应用中的重要意义。该催化剂的合成方法主要有两种:离子交换法^[11-12]和一步合成法^[13-15]。REN 等^[14]开发出铜胺络合剂 (Cu-TEPA) 为新型模板剂,可有效制备 Cu-SSZ-13 分子筛样品。相比离子交换法,该合成方法不仅节省了合成步骤,而且降低了催化剂的合成成本。更重要的是,一步合成法制备的 Cu-SSZ-13 催化剂表现出优异的催化性能,使之成为目前的研究热点^[16-17]。

一步合成法制备的 Cu-SSZ-13 初始样品中,Cu-TEPA 以模板剂的形式完整地存在于分子筛孔道中。焙烧过程去除有机物 TEPA 的同时,也改变了 Cu 物种的分布^[18]。不同 Cu 物种的分布是影响催化剂催化活性的重要因素^[19-22]。因此,焙烧程序可通过影响催化剂中活性物种的分布,进而影响催化剂的催化活性。本文以一步合成法制备 Cu-SSZ-13 初始样品为基础,研究焙烧温度和升温程序对催化剂催化活性和水热稳定性的影响,用以优化该催化剂的最佳焙烧程序。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

(1) 改良一步合成法制备 Cu-SSZ-13 初始样品 参照已报道一步合成法^[14]制备 Cu-SSZ-13 初始样品的具体步骤,降低配方中 Cu-TEPA 的用量为原来的 2/3,即合成凝胶比例调整为 14.8Na₂O · 3.0Al₂O₃ · 600H₂O · 30SiO₂ · 4Cu-TEPA,获得所需 Cu-SSZ-13 初始样品。

(2) 稀硝酸后处理 将 0.5g 上述 Cu-SSZ-13 初始样品加入 100mL pH=1 的稀硝酸溶液中,在 80 水浴条件下处理 12h。经充分洗涤后,在 100 下干燥 12h。

(3) 不同焙烧程序制备 Cu-SSZ-13 催化剂 将稀硝酸处理后的 Cu-SSZ-13 样品在不同焙烧温度 (550、600、700 和 800) 下焙烧 6h,制备不同焙烧温度下的 Cu-SSZ-13 催化剂。优化过焙烧温度后,改变焙烧程序中的升温速率 (0.5 /min、1 /min、5 /min 和 10 /min),制备不同升温速率下的 Cu-SSZ-13 催化剂。

(4) 水热老化样品 不同焙烧程序制备的催化剂在含 10% H₂O 的空气气氛中在 750 温度下水热老化 16h,制备老化催化剂。所有新鲜和老化催化剂均以焙烧温度和升温速率区分命名。

1.2 催化剂评价和表征

1.2.1 催化剂评价

所有催化剂经压片、过筛后,取 40~60 目催化剂进行活性评价。NH₃-SCR 反应气氛为:500μL/L NO,500 μL/L NH₃,5% O₂(体积分数),N₂ 为平衡气,气体总流量为 500mL/min。催化剂用量为 50mg,反应空速为 40000h⁻¹。NO、NH₃、N₂O 和 NO₂ 的浓度均由配有 2m 光程气体池的傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet Nexus 670) 测得。NH₃-SCR 反应中的 NO_x 转化率采用公式(1)进行计算。

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

1.2.2 催化剂表征

(1) 热重 (TG) 该实验在热重分析仪 (TGA/DSC1/1600) 上进行,将 Cu-SSZ-13 初始样品 (约 30mg) 在空气气氛下以 10 /min 的升温速率升至 1000,记录该过程中催化剂的质量变化。

(2) H₂ 程序升温 (H₂-TPR) 该实验在化学吸附仪 (Micromeritics AutoChem 2920) 上进行,首先将 50mg 样品在体积分数为 20% 的 O₂/N₂ (50mg/L) 气氛中升温至 550 预处理 1h,然后在 Ar 气氛中将温度降至室温,并切换至体积分数 10% H₂/Ar 气氛。待基线平衡后,H₂-TPR 过程在体积分数 10% H₂/Ar 气氛中以 10 /min 的升温速率由室温升至 1000,并由 TCD 检测器记录信号,升温过程中产生的 H₂O 由冷阱去除。

2 结果与讨论

2.1 热重分析

图 1 为 Cu-SSZ-13 初始样品的热重曲线。随温度的升高,催化剂逐渐失水。当温度高于 300 时,模板剂中的有机物 (TEPA) 开始分解。温度继续升

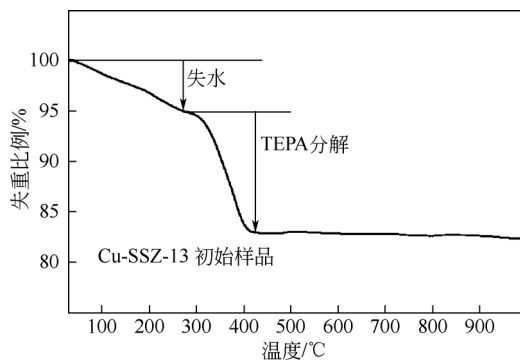


图 1 Cu-SSZ-13 初始样品的热重曲线

高至 400 时，TEPA 完全分解，催化剂失重约 11.8%。催化剂制备过程中焙烧程序的目的是去除模板剂，所以设置焙烧温度高于 500 即可满足该需求。不同焙烧程序可影响催化剂中 Cu 物种的分布，进而影响催化剂的催化性能。因此，优化催化剂的焙烧程序是优化催化剂催化活性的有效方式之一。

2.2 焙烧温度的影响

不同温度焙烧后 Cu-SSZ-13 催化剂的 XRD 图谱如图 2 所示，可知各焙烧温度下所得催化剂都保持良好的 CHA 结构，说明 Cu-SSZ-13 有着优秀的热稳定性。不同焙烧程序影响 Cu 物种的种类及分布，但不改变催化剂的化学组成。经化学组分分析得知：催化剂中 Cu 负载量质量分数为 3.9%。因此，催化剂可定义为 $Cu_{3.9}$ -SSZ-13。图 3 为不同焙烧温度下制备 $Cu_{3.9}$ -SSZ-13 催化剂的 NH_3 -SCR 催化活性。当焙烧温度 700 时，催化剂在低温段表现出较好的催化活性。当焙烧温度为 800 时，催化剂在低温段 (< 225) 的催化活性显著降低。随焙烧温度的升高，催化剂的高温催化活性 (> 450) 有逐步降低的趋势。因此，综合催化剂在整个温度段的催化活性情况，可以得知一步合成法制备 Cu-SSZ-13

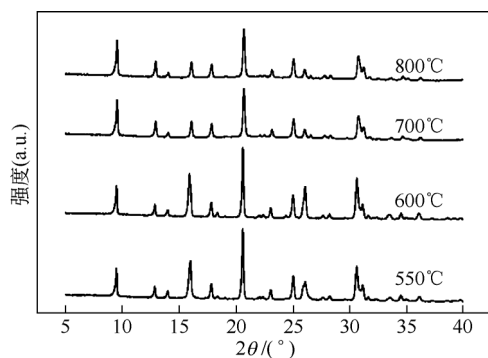


图 2 不同焙烧温度所得 Cu-SSZ-13 的 XRD 图谱

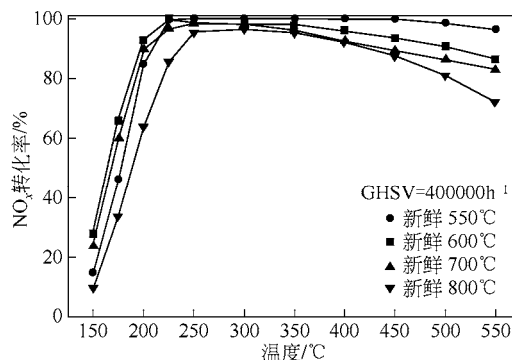


图 3 不同焙烧温度下制备 $Cu_{3.9}$ -SSZ-13 催化剂的 NH_3 -SCR 活性差异

样品时的焙烧温度不宜超过 700 。

图 4 为不同焙烧温度下制备 $Cu_{3.9}$ -SSZ-13 催化剂的水热稳定性差异。4 个催化剂经 750 老化 16h 后催化活性有不同程度的降低。550 焙烧所得催化剂的水热稳定性最差；700 和 800 焙烧的催化剂经老化后催化活性也大幅降低，显著低于 600 焙烧所得催化剂。按照焙烧温度，4 个催化剂的水热稳定性顺序可表示为 600 $>$ 700 $>$ 800 $>$ 550。水热稳定性是考察该系列催化剂实际应用于柴油车尾气 NO_x 净化的重要因素。因此，可优选一步合成法制备 Cu-SSZ-13 催化剂的焙烧温度为 600。

焙烧温度影响催化剂活性及水热稳定性的主要原因是影响了催化剂中 Cu 物种的化学性质。 H_2 -TPR 图谱可清晰表述催化剂中 Cu 物种氧化还原能力及稳定性的差异，如图 5 所示。文献报道，催化剂中不同 Cu 物种的还原过程有较大差异。孤立的 Cu^{2+} 还原过程分两步进行，在低温段 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ ，在高温段 ($> 800K$) Cu^+ 还原为 Cu^0 [23]。 CuO_x 的还原是一步完成的，在低温段 ($< 800K$) 即可直

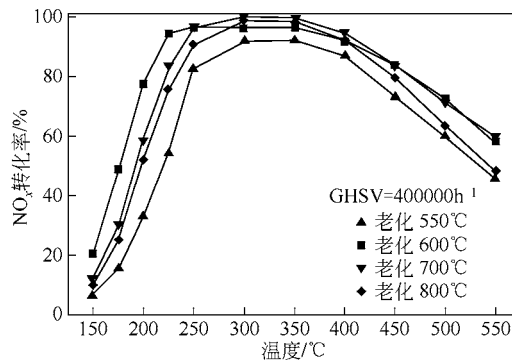


图 4 不同焙烧温度下制备 $Cu_{3.9}$ -SSZ-13 催化剂的水热稳定性差异

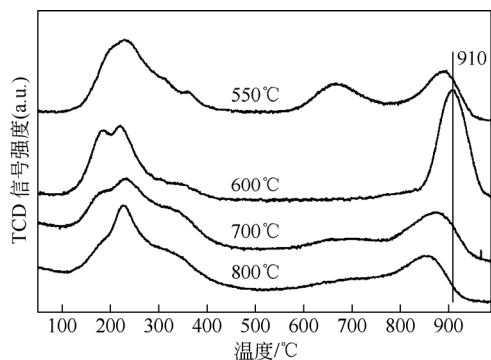


图 5 不同焙烧温度所得 Cu_{3.9}-SSZ-13 的 H₂-TPR 图谱

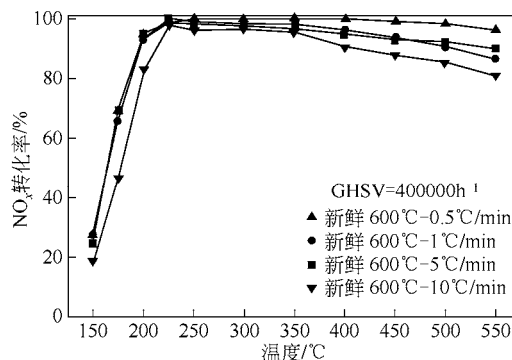


图 6 不同升温速率下 600 焙烧制备 Cu_{3.9}-SSZ-13 催化剂的 NH₃-SCR 活性差异

接还原为 Cu⁰ [19, 24]。因此，通过 H₂-TPR 图谱中低温段与高温段 H₂ 的消耗量比较可以给出 Cu 物种的存在形态是孤立的 Cu²⁺ 还是 CuO_x。随焙烧温度的提高，计算各催化剂 H₂-TPR 谱线低温段 (< 500) 积分面积占总耗氢面积的比例分别为 50%、49%、52% 和 56%。可知 550、600 和 700 温度下焙烧样品中几乎只含有孤立的 Cu²⁺，800 焙烧催化剂中含有少量 CuO。CuO 在 NH₃-SCR 反应活性较差，而且在高温段易导致 NH₃ 的氧化。所以，CuO 的存在是 800 焙烧所得催化剂催化活性较差的原因。Cu⁺ 到 Cu⁰ 的还原温度与 Cu 物种的热稳定性有关，还原温度越高，物种稳定性越高 [25]。由 H₂-TPR 谱图得知：600 焙烧样品中 Cu 物种稳定性极高（还原温度在 910），550、700 和 800 焙烧所得催化剂中 Cu 物种在 600 时已经明显发生部分还原，导致稳定性极高的 Cu 物种比例较小，这是 3 个催化剂水热稳定性有较大差异的重要原因。

2.3 升温速率的影响

在优化焙烧温度为 600 的基础上，继续进行焙烧过程中升温速率的优化。图 6 为设置不同升温速率焙烧所得催化剂的催化活性。随升温速率的提高，催化剂的催化活性呈现下降趋势。当升温速率为 10 /min 时，催化活性明显下降。不同升温速率制备 Cu_{3.9}-SSZ-13 催化剂的催化活性顺序为 0.5 /min > 1 /min > 5 /min > 10 /min。

图 7 为不同升温速率条件下制备 Cu_{3.9}-SSZ-13 催化剂的水热稳定性差异。随升温速率的提高，催化剂的水热稳定性同样呈现下降趋势。4 个催化剂的水热稳定性顺序可表示为 0.5 /min > 1 /min > 5 /min > 10 /min。尽管以 0.5 /min 和 1 /min 的升温速率制备的两个催化剂具备相

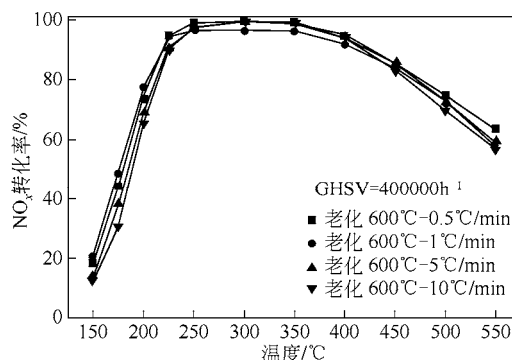


图 7 不同升温速率下 600 焙烧制备 Cu_{3.9}-SSZ-13 催化剂的水热稳定性差异

似的催化活性和水热稳定性，考虑生产成本，1 /min 可作为优选焙烧过程的升温速率。综合上文的结论可以得出一步合成法制备 Cu-SSZ-13 催化剂的优选焙烧程序为以 1 /min 的升温速率升温至 600 焙烧 6h。

图 8 为不同升温速率下制备 Cu_{3.9}-SSZ-13 催化剂的 H₂-TPR 图谱。随焙烧温度的提高，计算各催化剂 H₂-TPR 谱图低温段 (< 500) 的积分面积占总面积的比例分别为 50%、49%、51% 和 54%。可知：较低的升温速率所得催化剂中只含有孤立的 Cu²⁺；当升温速率设置为 10 /min，催化剂中会生成少量 CuO，不利于 NH₃-SCR 反应的进行。同样根据高温段 H₂-TPR 谱图中 Cu⁺ 到 Cu⁰ 的还原温度判定不同升温速率焙烧所得催化剂中 Cu 物种的稳定性，得知以 0.5 /min 和 1 /min 升温速率焙烧的催化剂中稳定性极高的 Cu 物种比例显著高于以 5 /min 和 10 /min 升温速率焙烧所得催化剂。因此，较高的升温速率降低了催化剂中 Cu 物种的稳定性，该变化不利于催化剂水热稳定性的提高。

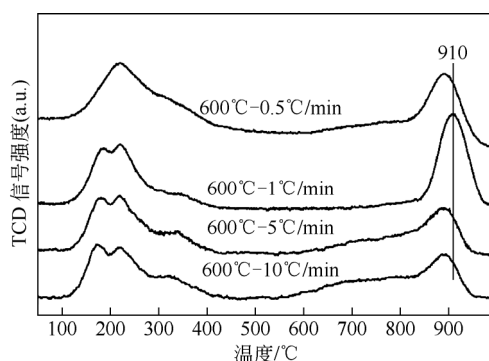


图 8 不同升温速率下 600 焙烧制备 $\text{Cu}_{3,9}\text{-SSZ-13}$ 催化剂的 H_2 -TPR 图谱

3 结 论

(1) 不同焙烧程序所得催化剂中 Cu 物种在种类和稳定性方面有显著差异。过高的焙烧温度和升温速率可导致催化剂中形成部分 CuO 并降低 Cu 物种的稳定性,不利于 NH_3 -SCR 反应的进行及水热稳定性的提高。

(2) 以 1 /min 的升温速率升至 600 焙烧 6h 制得催化剂中只含有孤立的 Cu^{2+} , 并且 Cu 物种具有超高稳定性,这是该催化剂具有更优的 NH_3 -SCR 催化活性和水热稳定性的原因。

参 考 文 献

- [1] 顾卫荣,周明吉,马薇,等. 选择性催化还原脱硝催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31 (7): 1493-1500.
- [2] 姜建清,潘华,孙国金,等. 过渡金属/分子筛催化剂上选择性催化还原氮氧化物的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31 (1): 98-106.
- [3] 杨博,郭翠梨,程景耀. SSZ-13 分子筛的合成及应用进展[J]. 化工进展, 2014, 33 (2): 368-373.
- [4] SCHMIEG S J, OH S H, KIM C H, et al. Thermal durability of Cu-CHA NH_3 -SCR catalysts for diesel NO_x reduction[J]. Catalysis Today, 2012, 184: 252-261.
- [5] PARK J, PARK H, BAIK J, et al. Hydrothermal stability of CuZSM5 catalyst in reducing NO by NH_3 for the urea selective catalytic reduction process[J]. Journal of Catalysis, 2006, 240: 47-57.
- [6] KWAK J H, TONKYN R G, KIM D H, et al. Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Journal of Catalysis, 2010, 275: 187-190.
- [7] KWAK J H, TRAN D, BURTON S D, et al. Effects of hydrothermal aging on NH_3 -SCR reaction over Cu/zeolites[J]. Journal of Catalysis, 2012, 287: 203-209.
- [8] KWAK J H, TRAN D, SZANYI J, et al. The effect of copper loading on the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over Cu-SSZ-13[J]. Catalysis Letters, 2012, 142: 295-301.
- [9] YE Q, WANG L, YANG R T. Activity, propene poisoning resistance and hydrothermal stability of copper exchanged chabazite-like zeolite catalysts for SCR of NO with ammonia in comparison to Cu/ZSM-5[J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 427/428: 24-34.
- [10] FICKEL D W, ELIZABETH D A, LAUTERBACH J A, et al. The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 102: 441-448.
- [11] ZONES S I. Conversion of faujasites to high-silica chabazite SSZ-13 in the presence of N,N,N -trimethyl-1-adamantammonium iodide[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1991, 87: 3709-3716.
- [12] WANG D, GAO F, PEDEN C H F, et al. Selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over a Cu-SSZ-13 catalyst prepared by a solid-state ion-exchange method [J]. ChemCatChem, 2014, 6: 1579-1583.
- [13] MARTINEZ-FRANCO R, MOLINER M, THOGERSEN J R, et al. Efficient one-pot preparation of Cu-SSZ-13 materials using cooperative OSDAs for their catalytic application in the SCR of NO_x [J]. ChemCatChem, 2013, 5: 3316-3323.
- [14] REN L M, ZHU L F, YANG C G, et al. Designed copper-amine complex as an efficient template for one-pot synthesis of Cu-SSZ-13 zeolite with excellent activity for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. Chemical Communication (Camb), 2011, 47: 9789-9791.
- [15] DEKA U, LEZCANO-GONZALEZ I, WARRENDER S J, et al. Changing active sites in Cu-CHA catalysts: de NO_x selectivity as a function of the preparation method[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 166: 144-152.
- [16] 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 with NH_3 [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48: 566-572.
- [17] XIE L J, LIU F D, LIU K, et al. Inhibitory effect of NO_2 on the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over one-pot-synthesized Cu-SSZ-13 catalyst[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4: 1104-1110.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] KWAK J H, ZHU H, LEE J H, et al. Two different cationic positions in Cu-SSZ-13[J]. Chemical Communication (Camb), 2012, 48: 4758-4760.
- [21] KWAK J H, VARGA T, PEDEN C H F, et al. Following the movement of Cu ions in a SSZ-13 zeolite during dehydration, reduction and adsorption: a combined *in situ* TP-XRD, XANES/DRIFTS study[J]. Journal of Catalysis, 2014, 314: 83-93.
- [22] DEKA U, JUHIN A, EILERTSEN E A, et al. Confirmation of isolated Cu^{2+} ions in SSZ-13 zeolite as active sites in NH_3 selective catalytic reduction[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116: 4809-4818.
- [23] KEFIROV R, PENKOVA A, HADJIIVANOV K, et al. Stabilization of Cu^+ ions in BEA zeolite: study by FTIR spectroscopy of adsorbed CO and TPR[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 116: 180-187.
- [24] RICHTER M, FAIT M, ECKELT R, et al. Gas-phase carbonylation of methanol to dimethyl carbonate on chloride-free Cu-precipitated zeolite Y at normal pressure[J]. Journal of Catalysis, 2007, 245: 11-24.
- [25] XIE L J, LIU F D, SHI X Y, et al. 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_x with NH_3 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 179: 206-212.