

铜源对 Cu-SAPO-34 氨催化还原 NO 性能的影响

苏 潜, 黄 妍*, 张 颖, 李元元, 唐 南, 张俊丰, 杨柳春

(湘潭大学 化工学院, 环境工程与科学系, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 采用离子交换法制备 3 种不同铜前驱体的 Cu-SAPO-34 分子筛催化剂, 考察铜源对催化剂氨催化还原 NO_x 性能的影响, 同时通过 ICP、XRD、BET、H₂-TPR、XPS、NH₃-TPD 等表征技术进行分析. 活性结果表明, 不同铜源制备的 Cu-SAPO-34 分子筛催化剂的 NH₃-SCR 高温活性基本相同, 但中低温活性有较大差别. 3 种催化剂的中低温活性顺序为 Cu(醋酸铜)-SAPO-34 > Cu(硫酸铜)-SAPO-34 > Cu(硝酸铜)-SAPO-34, 以醋酸铜为铜源制备的催化剂中低温活性最高, 在 209 °C NO_x 转化率达 85.2%. 表征结果表明, 不同铜源导致所制备催化剂的铜物种形式和数量及酸性强度不同, 以醋酸铜为铜源制备的 Cu-SAPO-34 催化剂的 Cu²⁺ 起始还原温度最低, Cu²⁺ 含量较多, 酸性最强, 因此其中低温活性最好.

关键词: Cu-SAPO-34; 铜源; 催化还原

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

柴油发动机因其具有热效率高、CO₂ 排放低等优点备受关注^[1], 但尾气中氮氧化物(NO_x)排放量较高. 氮氧化物(NO_x)为主要空气污染物, 可能引起严重的环境问题, 如形成酸雨、光化学烟雾、臭氧损耗及雾霾等^[2-5]. NH₃-SCR 技术是目前柴油机尾气 NO_x 脱除最有效方法之一. 但商用催化剂 V₂O₅/WO₃-TiO₂ 水热稳定性差、反应温度窗口较窄、低温活性较差、钒具有生物毒性等缺点^[6]. 因此研究者们积极致力于开发新型具有高效 NH₃-SCR 活性、水热稳定性好、活性温度窗口宽且环境友好的催化剂体系^[7].

近年来, 铜基小孔分子筛催化剂, 包括 Cu-SSZ-13 和 Cu-SAPO-34, 由于具有优异的低温催化活性、较宽的温度操作窗口以及优良的水热稳定性而受到广泛关注^[8-10], 被认为是最具有应用前景的柴油机尾气脱硝催化剂. Li Wei^[11]、Deka^[12] 等分别研究了浸渍法、气相沉积法和离子交换法等不同铜离子负载方法对 Cu-SAPO-34 和 Cu-SSZ-13 分子筛 NH₃-SCR 催化性能的影响, 研究结果表明, 尽管 Cu 含量相同, 由于不同方法制备的催化剂上 Cu 物种的存在形态不同, 其催化性能存在较大差别, 离子交换法制备的催化剂性能最佳; 催化剂上 NH₃-SCR

活性中心主要是位于离子交换位的孤立态 Cu²⁺ 物种, 而不是催化剂外表面的 CuO 或 CuAlO₂. Xue 等^[13]将 H₂-TPR 与 EPR 结合, 对孤立 Cu²⁺ 进行定量分析, 得出在 100 ~ 200 °C 反应区间的主要 NH₃-SCR 活性中心是位于 CHA 骨架靠近六棱柱对称中心的八元环内的孤立态 Cu²⁺ 物种. 而在离子交换制备过程中, 所用金属前驱盐种类不同, 其溶液 pH 值和金属离子存在形态会有所不同, 从而影响所制备催化剂的物理化学性质, 进而影响催化剂的催化性能. Qi 等^[14]发现铁源对 Fe/ZSM-5 分子筛催化剂活性有影响, 相较 Fe(NO₃)₂ 和 FeSO₄, 以 FeCl₂ 为铁源的催化剂具有更高的催化活性. Peng 等^[15]发现, 由不同铜盐为铜源原位水热合成的 Cu-SSZ-13 催化剂, 以 Cu(NO₃)₂ 为铜盐制备的 Cu-SSZ-13 在老化前后都具有最优异的催化活性, CuSO₄ 和 CuCl₂ 样品的活性次之. 在不同铜盐为铜源条件下, 最优 NH₄⁺ 交换时间不同. 不同文献制备 Cu-SAPO-34 催化剂使用的铜源有所不同, 常用的铜源有醋酸铜^[11, 16]、硫酸铜^[17-18]、硝酸铜^[19-20], 但铜源对 Cu-SAPO-34 催化剂氨催化还原 NO 性能的影响尚未见报道. 我们考察在采用离子交换法制备 Cu-SAPO-34 分子筛催化剂的过程中, 不同铜源

收稿日期: 2015-11-27; 修回日期: 2016-02-05.

基金项目: 湖南省高校创新平台开放基金项目(14K094) (The platform open innovation fund project in hunan province colleges and universities (14K094)).

作者简介: 苏潜(1990-), 女, 硕士生, E-mail: 784979045@qq.com (Su Qian (1990-), Female, Master degree candidate, E-mail: 784979045@qq.com).

* 通讯联系人, E-mail: xtuhy@163.com.

(醋酸铜、硫酸铜、硝酸铜)对 Cu-SAPO-34 催化活性及理化性质的影响,以期进一步优化离子交换法制备 Cu-SAPO-34 催化剂的工艺条件。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

NH₄⁺-SAPO-34: 将质量分数为 27% 的硝酸铵溶液与 H/SAPO-34 分子筛(南开大学催化剂厂)混合均匀(固液比为 1 g/20 mL),置于 80 °C 恒温水浴中剧烈搅拌 2 h,搅拌过程中不断滴加氨水使水溶液的 pH 值保持在 3~4 之间,将溶液进行抽滤,用大量蒸馏水清洗至滤液呈中性,90 °C 干燥 16 h. 重复上述操作进行第 2 次 NH₄⁺交换,得到 NH₄⁺-SAPO-34.

Cu-SAPO-34: 将 0.05 mol/L 的醋酸铜(硫酸铜或硝酸铜)溶液与 NH₄⁺-SAPO-34 分子筛载体混合均匀(固液比为 10 g/183 mL),置于 70 °C 恒温水浴中剧烈搅拌 8 h,将溶液进行抽滤,用大量蒸馏水清洗至滤液呈中性,90 °C 干燥 16 h,然后于马弗炉中 550 °C 焙烧 4 h. 最后用压片机 20 MPa 压力进行压片,筛分,得到粒径 0.450~0.180 mm Cu-SAPO-34 分子筛催化剂. 醋酸铜、硫酸铜和硝酸铜制备的 Cu-SAPO-34 分子筛催化剂分别表示为 Cu(A)-SAPO-34、Cu(S)-SAPO-34 和 Cu(N)-SAPO-34.

1.2 催化剂表征

X 射线衍射(XRD): 采用 D/MAX-RAX 型 X 射线衍射仪(RIGAKU 公司)对所制得的粉末催化剂样品的晶型结构进行 XRD 测试,用 Cu K α 作为辐射源($\gamma=0.154\ 06$),扫描角度 $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$,步长 0.02° ,X 射线管电压 40 kV,管电流 100 mA.

电感耦合等离子体(ICP): 采用 CPS-8100 型的电感耦合等离子体发射光谱仪(日本岛津公司)测定催化剂材料中的 Cu 含量,测定前将催化剂用氢氟酸溶解后稀释定容为 10 g/mL.

比表面积和孔结构(BET): 采用 NOVA2000 型比表面积分析仪(美国 Quantachrome 公司)测定催化剂的吸附曲线,测定前将样品于 150 °C 脱气处理 24 h. 通过 BET 模型计算催化剂的比表面积,通过 BJH 模型得到催化剂的孔容和孔径分布等参数.

H₂ 程序升温还原(H₂-TPR): 采用 CHEM-BET-3000 化学吸附仪(美国 Quantachrome 公司)进行 H₂-TPR 测定. 首先将 0.03 g 样品置于 U 形石英反应管底部,在高纯 He 气氛中快速升温至 500 °C

并恒温 30 min(以除去催化剂表面杂质),然后冷却至室温后,将气路切换为体积分数 10% 的 H₂/Ar 混合气,气体流速为 100 mL/min,待 TCD 基线稳定后,以 10 °C/min 升至 950 °C,并用 TCD 检测耗氢量.

NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD): 采用 TP-5076 化学吸附仪(天津先权公司)进行 NH₃-TPD 测定,将 0.1 g 催化剂样品置于石英管反应器中,先在纯 He (30 mL/min⁻¹)气氛中从室温加热至 500 °C 并恒温 30 min,以除去催化剂表面杂质,然后冷却至 80 °C,用 NH₃ 吸附 30 min,再用 He 吹扫 1 h 以上至基线平稳,最后在 He 气氛下以 10 °C/min 的升温速率升温至 900 °C,并用 TCD 检测氨的脱附量.

1.3 催化剂活性评价

催化剂的活性测试在 WFS-3015 积反-色谱装置(天津先权公司)进行. 模拟烟气的混合气体组成为: 500×10^{-6} NO, 500×10^{-6} NH₃, 5% O₂, 以 N₂ 作为平衡气,气体空速 60 000 h⁻¹,测试温度范围为 100~550 °C. 气体中 NO_x 含量采用 42i-HL NO/NO_x 分析仪(美国 Thermo 公司)实时在线检测. 催化剂的活性(NO 转化率)按下式进行计算:

$$x_{\text{NO}_x}(\%) = \frac{\varphi(\text{NO} + \text{NO}_2)_{\text{inlet}} - \varphi(\text{NO} + \text{NO}_2)_{\text{outlet}}}{\varphi(\text{NO} + \text{NO}_2)_{\text{inlet}}} \times 100(\%)$$

2 结果与讨论

2.1 Cu-SAPO-34 催化剂的 ICP、BET 及 XRD 分析

表 1 为 3 种不同铜源制备的 Cu-SAPO-34 分子筛催化剂的 ICP 及 BET 分析结果. 由表 1 可知,进行铵交换后,催化剂的比表面积和孔容均有降低,引入 Cu 后,催化剂的比表面积和孔容进一步降低. 相同 Cu²⁺ 浓度的不同铜源进行离子交换制得 Cu(A)-SAPO-34、Cu(N)-SAPO-34、Cu(S)-SAPO-34 催化剂的 Cu 含量相近,分别为 2.97%、2.63%、2.88%. 图 1 为 3 种不同铜源制备的 Cu-SAPO-34 分子筛催化剂的 XRD 图谱. 由图 1 可以看出 3 个 Cu-SAPO-34 样品均具有典型的菱沸石结构的特征峰,且峰强度相近,仍保留完整的 H-SAPO-34 的 CHA 骨架结构^[21]. Cu(S)-SAPO-34 催化剂在 35.3°和 38.5°有两个明显的 CuO 物种特征峰,而 Cu(A)-SAPO-34、Cu(N)-SAPO-34 没有检测到 CuO 特征峰.

表 1 不同铜源制备的 Cu-**SAPO-34** 催化剂的 ICP 及 BET 分析

Table1 ICP and XRD analysis results of the Cu-**SAPO-34** catalysts prepared under different copper sources

Samples	Chemical composition/%				Surface area /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
	Cu	Al	P	Si		
Cu(A)- SAPO-34	2.97	18.5	17.2	6.5	265.408	0.1577
Cu(N)- SAPO-34	2.63	18.9	17.6	6.8	255.76	0.1509
Cu(S)- SAPO-34	2.88	18.8	17.5	6.6	270.294	0.1521
NH ₄ - SAPO-34	—	—	—	—	417.072	0.2177
H- SAPO-34	0	18.9	17.6	6.9	568.523	0.2604

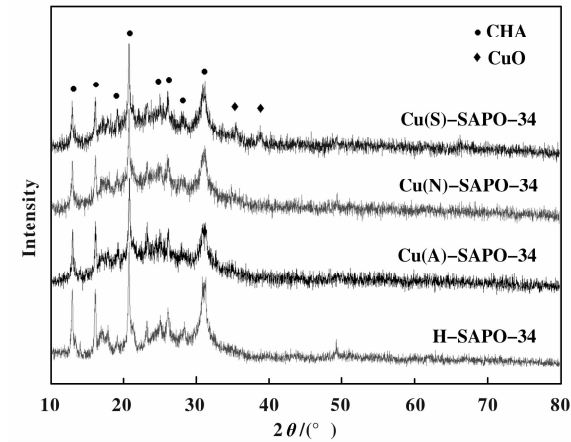


图 1 不同铜源制备的 Cu-**SAPO-34** 催化剂的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the Cu-**SAPO-34** catalysts prepared under different copper sources

2.2 Cu-**SAPO-34** 催化剂的活性评价

图 2 为不同铜源制备的 Cu-**SAPO-34** 催化剂的活性测试结果. 由图2可以看出不同铜源制备的

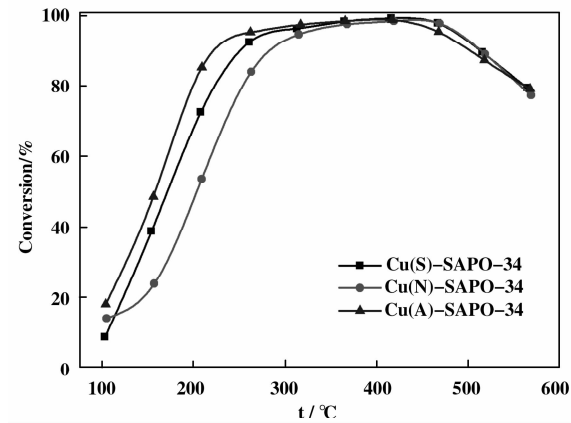


图 2 不同铜源制备的 Cu-**SAPO-34** 催化剂的 NH₃-SCR 活性
Fig.2 Activity of the Cu-**SAPO-34** catalysts prepared under different copper sources

Cu-**SAPO-34** 分子筛催化剂的活性随温度变化趋势一致, 活性均先升高后降低, 最高 NO 转化率接近 100%, 体现出良好的催化性能. 3 种催化剂的高温活性基本相同, 但中低温活性有较大差别. 3 种分子筛催化剂的中低温活性顺序为: Cu(A)-**SAPO-34**> Cu(S)-**SAPO-34**> Cu(N)-**SAPO-34**, 以醋酸铜为铜源制备的催化剂的中低温活性最高、活性温度窗口最宽, NO_x 转化率在 209 °C 达到 85.2%. 为探究其原因, 对催化剂的氧化还原性和酸性强度进行了进一步考察分析.

2.3 H₂-TPR

利用 H₂-TPR 对催化剂上铜物种的存在形式进行分析. 图 3 为不同铜源制备的 Cu-**SAPO-34** 催化剂的 H₂-TPR 图谱. 由图 3 可知, 3 种 Cu-**SAPO-34** 催化剂均出现连续的 H₂ 消耗峰, 说明多种 Cu 物种共同存在于 Cu-**SAPO-34** 催化剂中, 且 3 种不同催化剂的铜物种分散状态有所不同. 为了更好区分铜

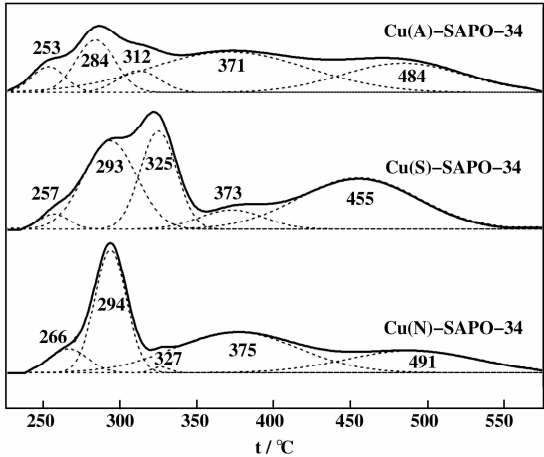


图 3 不同铜源制备的 Cu-**SAPO-34** 催化剂的 H₂-TPR 图谱
Fig.3 H₂-TPR profiles of the Cu-**SAPO-34** catalysts prepared under different copper sources

物种, 将 H_2 -TPR 图谱用 peakfit 软件进行分峰处理, 3 个催化剂的 H_2 还原曲线均被分成 5 个还原峰. $260\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的还原峰归属于 CHA 笼内的孤立 Cu^{2+} 还原为 $\text{Cu}^{+[\text{22}]}$, $290\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的还原峰归属于 CuO 还原为 $\text{Cu}^{0[\text{23}]}$, $320\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的还原峰归属于方钠石笼内 D6R 上的 Cu^{2+} 还原为 $\text{Cu}^{+[\text{22}]}$, $370\text{ }^\circ\text{C}$ 附近以及 $480\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的还原峰归属于 Cu^+ 还原为 $\text{Cu}^{0[\text{12}]}$. 由表 2 的 H_2 -TPR 定量计算结果可知, $\text{Cu}(\text{S})$ -SAPO-34 具有最多的 CuO , 与 XRD 结果相符. $\text{Cu}(\text{N})$ -SAPO-34 的 Cu^{2+} 含量最少, $\text{Cu}(\text{A})$ -SAPO-34 CHA 笼内的孤立 Cu^{2+} 含量多于 $\text{Cu}(\text{S})$ -SAPO-34, 但方钠石笼内 D6R 上的 Cu^{2+} 含量少于 $\text{Cu}(\text{N})$ -SAPO-34, 结合 NH_3 -SCR 活性结果和前人

研究分析, 认为 Cu^{2+} 为催化剂的主要低温活性中心^[13], 但不同位置上的 Cu^{2+} 可能对催化剂活性的贡献有所不同, CHA 笼内的孤立 Cu^{2+} 贡献最大, 方钠石笼内 D6R 上的 Cu^{2+} 贡献稍小. 且 3 种 Cu -SAPO-34 催化剂的 Cu^{2+} 的起始还原温度顺序均为 $\text{Cu}(\text{A})$ -SAPO-34< $\text{Cu}(\text{S})$ -SAPO-34< $\text{Cu}(\text{N})$ -SAPO-34, 与中低温活性顺序一致. 以醋酸铜为铜源制备的 $\text{Cu}(\text{A})$ -SAPO-34 催化剂的 Cu^{2+} 还原峰温度最低, 中低温活性最好. 因此认为较低的 Cu^{2+} 起始还原温度可能有利于催化剂的中低温活性. 其原因可能是 Cu^{2+} 起始还原温度越低, 在低温下 NO 越容易被氧化成 NO_2 , 从而促进快速 SCR 反应的发生, 使催化剂的低温活性得到提高.

表 2 不同铜源制备的 Cu-SAPO-34 催化剂的 H_2 -TPR 定量计算结果

Table 2 Quantitative results of the Cu-SAPO-34 catalysts prepared under different copper sources

Samples	Isolated Cu^{2+} in the CHA cage	CuO	Cu^{2+} ions on D6R in the sodalite cage
$\text{Cu}(\text{A})$ -SAPO-34	151.852	180.847	159.774
$\text{Cu}(\text{S})$ -SAPO-34	73.856	411.177	624.932
$\text{Cu}(\text{N})$ -SAPO-34	157.61	343.276	9.091

2.4 XPS

利用 XPS 表征来研究催化剂表面 Cu 价态和含量, XPS 谱图如图 4 所示. 由 $\text{Cu } 2\text{p}_{3/2}$ 的 XPS 图谱

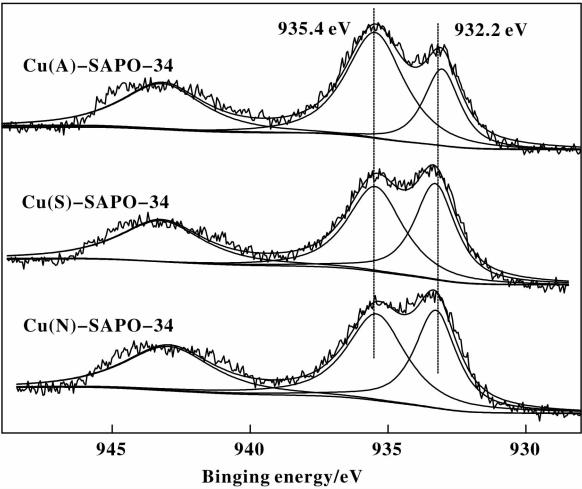


图 4 不同铜源制备的 Cu-SAPO-34 催化剂的 XPS 图谱
Fig. 4 XPS spectra of $\text{Cu } 2\text{p}_{3/2}$ in the Cu-SAPO-34 catalysts prepared under different copper sources)

933.2 eV . 935.4 eV 处的 $\text{Cu } 2\text{p}_{3/2}$ 峰在 943.2 eV 有一个伴随卫星峰, 因此将该峰归属于 $\text{Cu}^{2+}/\text{CuO}$ 的 XPS 谱峰^[24]. 933.2 eV 处的 $\text{Cu } 2\text{p}_{3/2}$ 峰, 归属于 Cu^+ 的 XPS 谱峰^[25]. 为进一步探究催化剂表面 Cu 的价态及其含量, 对 $\text{Cu } 2\text{p}_{3/2}$ 进行了分峰拟合. 表 3 为催化剂表面的 Cu 含量分析. 由表可知, 相比 $\text{Cu}(\text{A})$ -SAPO-34 和 $\text{Cu}(\text{S})$ -SAPO-34 这两种催化剂, $\text{Cu}(\text{N})$ -SAPO-34 由 ICP 测得的总 Cu 含量 (Cu_{total}) 最低, 但表面 Cu 含量 ($\text{Cu}_{\text{surface}}$) 却最高, 即 $\text{Cu}_{\text{surface}}/\text{Cu}_{\text{total}}$ 最高, 表明进入分子筛内部笼内的 Cu 最少, 这有可能是 $\text{Cu}(\text{N})$ -SAPO-34 催化剂活性最差的原因之一. $\text{Cu}(\text{A})$ -SAPO-34 和 $\text{Cu}(\text{S})$ -SAPO-34 催化剂的表面 Cu 含量相近, 但 $\text{Cu}_{\text{surface}}^{2+}/\text{Cu}_{\text{surface}}$ 有差别, 相比 $\text{Cu}(\text{A})$ -SAPO-34, $\text{Cu}(\text{S})$ -SAPO-34 表面 Cu^{2+} 较少. 而由 XRD 和 H_2 -TPR 可知, $\text{Cu}(\text{S})$ -SAPO-34 的 CuO 含量最多, 相比 $\text{Cu}(\text{A})$ -SAPO-34, $\text{Cu}(\text{S})$ -SAPO-34 的 Cu^{2+} 更多是以 CuO 存在. 因此说明 $\text{Cu}(\text{A})$ -SAPO-34 分子筛内部笼内可能具有更多的孤立 Cu^{2+} , 从而使得 $\text{Cu}(\text{A})$ -SAPO-34 的催化活性最好, XPS 结果与 H_2 -TPR 结果相吻合.

可知, $\text{Cu } 2\text{p}_{3/2}$ 主要有两个峰, 分别为 935.4 和

表 3 不同铜源制备的 Cu-SAPO-34 催化剂表面 Cu 含量分析

Table 3 Cu content analysis results of the Cu-SAPO-34 catalysts prepared under different copper sources

Samples	Cu _{surface} /%	Cu ²⁺ _{surface}	Cu ⁺ _{surface}	Cu _{total} /%	Cu _{surface} /Cu _{total} /%
		/ Cu _{surface} /%	/ Cu _{surface} /%		
Cu(A)-SAPO-34	1.499	78.21	21.79	2.97	50.47
Cu(S)-SAPO-34	1.472	67.437	32.563	2.88	51.11
Cu(N)-SAPO-34	1.752	68.982	31.018	2.63	66.6

2.5 NH₃-TPD

图 5 为不同铜源制备的 Cu-SAPO-34 催化剂的 NH₃-TPD 图谱, 低温峰属于吸附在 SAPO-34 分子

筛表面羟基上的 NH₃ 及物理吸附的 NH₃ 脱附峰, 属于弱酸性位; 中温峰属于吸附在分子筛骨架中的 Lewis 酸性位上和 Cu²⁺ 产生的 Lewis 酸性位上的 NH₃ 脱附峰, 属于中酸性位^[11]; 高温峰属于吸附在分子筛骨架 Si-OH-Al 的 B 酸性位上的 NH₃ 脱附峰, 属于强酸性位. 表 4 为不同铜源制备的 Cu-SAPO-34 催化剂的酸性数量. 由表 3 可知, 4 种催化剂的总酸量大小顺序为: H-SAPO-34> Cu(S)-SAPO-34> Cu(A)-SAPO-34> Cu(N)-SAPO-34, 引入 Cu 后催化剂总酸量减少的原因可能是离子交换过程中 Cu 物种占据分子筛的部分酸性位. 载体 H-SAPO-34 的酸量最多, 但几乎没有 NH₃-SCR 活性, Cu(A)-SAPO-34 酸量小于 Cu(S)-SAPO-34, 但中低温活性最高, 说明 Cu-SAPO-34 催化剂的中低温活性与酸量的关联小, 酸性位为 NH₃ 的吸附位点, 中低温吸附较强, 不是 SCR 反应的控制步骤. 通过不同脱附温度的 NH₃ 脱附量比较, 发现不同铜源制备的 3 种 Cu-SAPO-34 催化剂高温 NH₃ 脱附量要远远低于

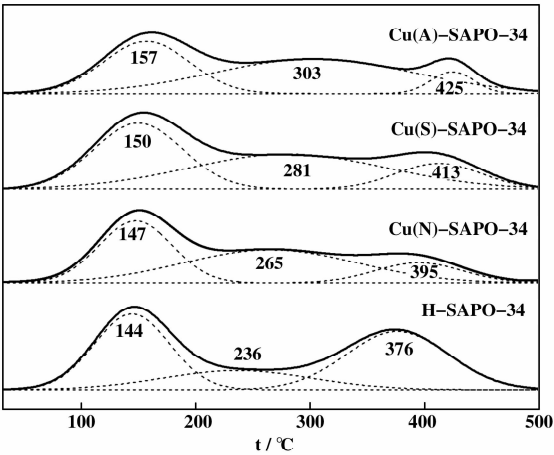


图 5 不同铜源制备的 Cu-SAPO-34 催化剂的 NH₃-TPD 图谱
Fig. 5 NH₃-TPD profiles of the Cu-SAPO-34 catalysts prepared under different copper sources

表 4 不同铜源制备的 Cu-SAPO-34 催化剂的酸性数量

Table 4 Acid content of the Cu-SAPO-34 catalysts prepared under different copper sources

Samples	S _{low}	S _{medium}	S _{high}	S _{total}
Cu(A)-SAPO-34	1 867.8	2 849	385.9	5 102.7
Cu(S)-SAPO-34	2 399.3	2 823.8	891.5	6 114.6
Cu(N)-SAPO-34	1 885.5	2 374.9	720.7	4 981.1
H-SAPO-34	2 334.5	1 266.9	2 541	6 142.4

H-SAPO-34 载体, 而在中温 NH₃ 脱附量要明显高于 H-SAPO-34 载体. 表明 Cu²⁺ 取代了 Si-OH-Al 中羟基的 H 位点后减弱了骨架 Si-OH-Al 的 B 酸性位^[19], 而 Cu²⁺ 本身具有路易斯酸性, 进入分子筛骨架后形成新的 Lewis 酸性位点, 酸性强度中等, 致使中温 NH₃ 的脱附量增加. 3 种不同铜源制备的催

化剂, 其 NH₃ 脱附温度高低顺序为 Cu(A)-SAPO-34>Cu(S)-SAPO-34> Cu(N)-SAPO-34, 表明其酸性强度依次减弱, 与催化剂的活性结果吻合. 而已有研究表明, Cu-SAPO-34 催化剂的酸性强度对 NH₃-SCR 反应很重要, 酸性强有利于中低温活性和抑制 NH₃ 在高温氧化.

3 结论

采用不同铜源制备的 Cu-SAPO-34 催化剂的 NH_3 -SCR 高温活性基本相同, 但中低温活性有较大差别, 3 种催化剂的中低温活性顺序为 $\text{Cu}(\text{A})$ -SAPO-34 > $\text{Cu}(\text{S})$ -SAPO-34 > $\text{Cu}(\text{N})$ -SAPO-34, 以醋酸铜为铜源制备的催化剂中低温活性最高 (NO_x 转化率在 209 °C 达到 85.2%)。不同铜源所制备催化剂的铜物种形式和数量以及酸性强度不同。 Cu^{2+} 为其主要的低温活性中心, 且位于 CHA 笼内的孤立 Cu^{2+} 贡献最大, 而 Cu^{2+} 的起始还原温度顺序为 $\text{Cu}(\text{A})$ -SAPO-34 < $\text{Cu}(\text{S})$ -SAPO-34 < $\text{Cu}(\text{N})$ -SAPO-34, 脱附温度高低顺序为 $\text{Cu}(\text{A})$ -SAPO-34 > $\text{Cu}(\text{S})$ -SAPO-34 > $\text{Cu}(\text{N})$ -SAPO-34。 较低的 Cu^{2+} 起始还原温度、较多的 Cu^{2+} 含量 (尤其是 CHA 笼内的孤立 Cu^{2+}) 和较高的酸性强度有利于催化剂的中低温活性。 以醋酸铜为铜源制备的 $\text{Cu}(\text{A})$ -SAPO-34 催化剂其 Cu^{2+} 氢还原峰温度最低, Cu^{2+} 含量较多, 酸性最强, 因此其中低温活性最好。

参考文献:

- [1] a. Granger P, Parvulescu V I. Catalytic NO_x abatement systems for mobile sources: from three-way to lean burn after-treatment technologies [J]. *Chem Rev*, 2011, **111** (5): 3155–207.
b. Li Hui-juan (李惠娟), Jiang Xiao-yuan (蒋晓原), Zheng Xiao-ming (郑小明). Non-thermal-plasma combined with selective catalytic reaction of NO by CH_4 over $\text{CuO}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst (介质阻挡等离子体放电辅助 $\text{CuO}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂脱除 NO 的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 157–164.
c. Liu Peng-fei (刘鹏飞), Lou Xiao-rong (娄晓荣), He Kai (何凯), *et al.* Effects of surfactant on the structure and catalytic performance of Fe-Mn/ZSM-5/CC monolithic honeycomb catalyst (表面活性剂对 Fe-Mn/ZSM-5/CC 整体式催化剂结构及 NO_x 催化还原性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 227–233.
- [2] a. Gao F, Kwak J H, Szanyi J, *et al.* Current understanding of Cu-exchanged chabazite molecular sieves for use as commercial diesel engine de NO_x catalysts [J]. *Top Catal*, 2013, **56**(15/17): 1441–1459.
b. Gao Rui-rui (高蕊蕊), Lou Xiao-rong (娄晓荣), Bai Wen-jun (白文君), *et al.* Influence of preparation tech-

nology on the activities of Mn-Fe/ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 (制备工艺对 Mn-Fe/ZSM-5 催化剂在 NH_3 选择催化还原 NO 反应中催化性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(6): 563–574.

c. Xu Yao (徐尧), Zou Gu-chu (邹谷初), Wang Shu-jie (王舒捷), *et al.* Solution combustion synthesis of Li-CoO_2 for simultaneously catalytic removal of soot and NO_x (溶液燃烧法制备 LiCoO_2 及其同时催化去除碳烟和 NO_x 性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 52–59.

d. Wang Shu-jie (王舒捷), Zou Gu-chu (邹谷初), Xu Yao (徐尧), *et al.* Ce-based catalysts for simultaneous removal of both diesel soot and NO_x (Ce 基复合氧化物同时催化去除碳烟- NO_x 的性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 60–67.

[3] a. Ru-Jin H, Yanlin Z, Carlo B, *et al.* High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China. [J]. *Nature*, 2014, **514**(7521): 218–222.

b. Zhu Rong-shu (朱荣淑), He Jian-sheng (何建昇), Yao Ze (姚泽), *et al.* Simultaneous removal of soot and NO_x with ruthenium-based Bi-noble metal catalysts (Ru 系双贵金属催化同时去除碳颗粒和 NO_x) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 68–74.

c. Sun Sheng-nan (孙圣楠), Li Chun-hu (李春虎), Yang Wei-wei (杨微微), *et al.* Photocatalytic removal of NO from flue gas by TiO_2 loaded on semi-coke prepared by sol-gel method (溶胶-凝胶法制备 TiO_2 负载活化半焦光催化烟气脱硝) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(2): 188–196.

[4] a. Li Q, Hou X, Yang H, *et al.* Promotional effect of CeO_x for NO reduction over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -carbon nanotube composites [J]. *J Mol Catal A Chem*, 2012, **356**: 121–127.

b. Tang Fu-shun (唐富顺), Zhao Hui (赵辉), Liu Jin (刘津), *et al.* Effect of dispersion structure of Co constituents on the activity of the supported Co/ZSM-5 catalysts for the De- NO_x of diesel vehicles (担载型 Co/ZSM-5 催化剂表面 Co 组分结构与柴油车 NO_x 净化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(3): 256–265.

c. Song Zhong-xian (宋忠贤), Ning Ping (宁平), Li Hao (李昊), *et al.* Effect of Ce/Mn molar ratios on the low-temperature catalytic activity of CeO_2 - MnO_x catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH_3 (不同 Ce/Mn 摩尔比对 CeO_2 - MnO_x 催化剂低温 NH_3 选择性催

- 化还原 NO 的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(5): 422–430.
- [5] Zhao Kun (赵 堃), Han Wei-liang (韩维亮), Zhang Guo-dong (张国栋), *et al.* Review of metal oxide catalysts for diesel exhaust purification(柴油车 SCR 脱硝金属氧化物催化剂研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(5): 494–504.
- [6] Roy S, Hegde M S, Madras G. Catalysis for NO_x abatement [J]. *Appl Energy*, 2009, **86**(11): 2283–2297.
- [7] He Hong (贺 泓), Liu Fu-dong (刘福东), Yu Yun-bo (余运波), *et al.* Environmental-friendly catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x (环境友好的选择性催化还原氮氧化物催化剂) [J]. *Sci Sin Chim* (中国科学: 化学), 2012, (4): 446–468.
- [8] Fickel D W, D'Addio E, Lauterbach J A, *et al.* The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2011, **102**(3): 441–448.
- [9] Lei M, Cheng Y, Cavataio G, *et al.* Characterization of commercial Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts with hydrothermal treatment for NH₃-SCR of NO_x in diesel exhaust [J]. *Chem Eng J*, 2013, **225**(3): 323–330.
- [10] Ma L, Cheng Y, Cavataio G, *et al.* In situ DRIFTS and temperature-programmed technology study on NH₃-SCR of NO_x over Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, **156/157**: 428–437.
- [11] Wang L, Li W, Qi G, *et al.* Location and nature of Cu species in Cu/SAPO-34 for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *J Catal*, 2012, **289**(5): 21–29.
- [12] Deka U, Lezcano-Gonzalez I, Warrender S J, *et al.* Changing active sites in Cu-CHA catalysts: deNO_x selectivity as a function of the preparation method [J]. *Micro Mes Mater*, 2013, **166**(166): 144–152.
- [13] Xue J, Wang X, Qi G, *et al.* Characterization of copper species over Cu/SAPO-34 in selective catalytic reduction of NO_x with ammonia: Relationships between active Cu sites and de-NO_x performance at low temperature [J]. *J Catal*, 2013, **297**(1): 56–64.
- [14] Qi G, Yang R T. Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia to nitrogen over Fe/ZSM-5 catalysts [J]. *Appl Catal A Gen*, 2005, **287**(1): 25–33.
- [15] Peng Zhao-liang (彭兆亮). The optimization on insitu synthesis conditions of Cu-SSZ-13 denitration catalyst(脱硝催化剂原位合成条件的优化) [D]. *TYUT* (太原理工大学), 2015.
- [16] Ma J, Si Z, Weng D, *et al.* Potassium poisoning on Cu-SAPO-34 catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia [J]. *Chem Eng J*, 2015, **267**: 191–200.
- [17] Yu T, Hao T, Fan D, *et al.* Recent NH₃-SCR Mechanism Research over Cu/SAPO-34 Catalyst [J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(13): 6565–6575.
- [18] Shi L, Yu T, Wang X, *et al.* Properties and roles of adsorbed NH₃ and NO_x over Cu/SAPO-34 zeolite catalyst in NH₃-SCR process [J]. *ACTA PHYS-CHIM SIN*, 2013, **29**(29): 1550–1557.
- [19] Yan Chun-di (闫春迪), Cheng Hao (程 昊), Wang Shu-dong (王树东). Effects of copper content in Cu-SAPO-34 on its catalytic performance in NH₃-SCR of NO_x (Cu 交换量对 Cu-SAPO-34 催化剂上 NH₃ 选择性催化还原 NO_x 反应的影响) [J]. *J Fuel Chem Technol* (燃料化学学报), 2014, **42**(6): 743–750.
- [20] Cao Y, Zou S, Lan L, *et al.* Promotional effect of Ce on Cu-SAPO-34 monolith catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2015, **398**: 304–311.
- [21] Liu G, Tian P, Li J, *et al.* Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-34 synthesized using diethylamine as a template [J]. *Micro Mes Mater*, 2008, **111**(1): 143–149.
- [22] Kim Y J, Lee J K, Min K M, *et al.* Hydrothermal stability of Cu-SSZ-13 for reducing NO_x by NH₃ [J]. *J Catal*, 2014, **311**(3): 447–457.
- [23] Richter M, Fait M J G, Eckelt R, *et al.* Gas-phase carbonylation of methanol to dimethyl carbonate on chloride-free Cu-precipitated zeolite Y at normal pressure [J]. *J Catal*, 2007, **245**(1): 11–24.
- [24] Velu S, Suzuki K, Vijayaraj M, *et al.* In situ XPS investigations of CuI-xNi_xZnAl-mixed metal oxide catalysts used in the oxidative steam reforming of bio-ethanol. *Appl Catal B: Environ*, 2005, **55**(4): 287–299.
- [25] Wang J C, Chen Y, Tang L, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of Cu-SAPO-34/cordierite and its catalytic performance on NO_x removal from diesel vehicles [J]. *T Nonferr Metal Soc*, 2013, **23**(11): 3330–3336.

Effects of Copper Sources on Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ of Cu-SAPO-34

SU Qian, HUANG Yan*, ZHANG Yin, LI Yuan-yuan, TANG Nan,
ZHANG Jun-feng, YANG Liu-chun

(*Department of Environmental Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*)

Abstract: Three kinds of Cu-SAPO-34 zeolite catalysts with different copper precursor were prepared by ion-exchange method, their catalytic performance in selectively catalytic reduction of NO_x with NH₃ were investigated and analyzed by ICP, XRD, BET, H₂-TPR, XPS, NH₃-TPD, among other characterization technologies. The results showed that the activity of Cu-SAPO-34 catalysts prepared with different copper source had little change when the temperature was high, but there were significant difference at medium and low temperature. The activity order of those catalysts at medium and low temperature were as follows: Cu(copper acetate)-SAPO-34 > Cu(copper sulphate)-SAPO-34 > Cu(copper nitrate)-SAPO-34. The best medium and low temperature catalyst activity was Cu-SAPO-34 catalyst with copper acetate as copper source, its conversion of NO_x reached 85.2% at 209 °C. Characterization results indicated that catalysts with different copper sources showed different copper species forms and number of copper species and acid strength. The reason why catalyst made by copper acetate as copper source demonstrated the best activity at medium and low temperature was that the original reduction temperature of Cu²⁺ was the lowest, the content of Cu²⁺ was high enough and the acidity was the strongest.

Key words: Cu-SAPO-34; copper sources; catalytic reduction