[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201412082

www.whxb.pku.edu.cn

Cu-SSZ-13/堇青石整体式催化剂的原位合成及其NH₃选择性催化还原NO性能

张 宇 王红宁 陈若愚*

(常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 采用水热合成技术, 在堇青石蜂窝陶瓷载体上原位合成了SSZ-13分子筛, 并借助X射线衍射(XRD)和场发射扫描电子显微镜(FESEM)等手段对其进行表征. 在此基础上, 研究了合成时间对催化剂结构和机械性能的影响. 另外, 使用固定床反应器测试了离子交换度为50%的Cu-SSZ-13/堇青石催化剂和Cu-SSZ-13催化剂水热老化前后的氨气选择性催化还原(NH₃-SCR) NO性能. 结果表明, 通过原位合成法制备的Cu-SSZ-13/堇青石催化剂在200–500 °C的窗口温度内能达到80%以上的转化率, 并在300 °C时达到96.4%的转化率. 在850 °C水热老化12 h后, Cu-SSZ-13催化剂完全丧失了催化性能, 而Cu-SSZ-13/堇青石催化剂在300 °C时仍然保持91%的转化率. 使用XRD和固体²⁷Al核磁共振(²⁷Al NMR)的方法, 研究了水热老化前后两种催化剂结构的变化, 结果表明, 当水热老化12 h后, Cu-SSZ-13基本丧失了SSZ-13结构特征峰, 而Cu-SSZ-13/堇青石仍然保持了一定的SSZ-13骨架结构. 证明了通过原位合成法制备的Cu-SSZ-13/堇青石催化剂具有较好的抗水热老化性能.

关键词: Cu-SSZ-13分子筛; 水热老化; 原位合成; 堇青石; 氨气选择性催化还原

中图分类号: O643

In situ Synthesis of Cu-SSZ-13/Cordierite Monolithic Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃

ZHANG Yu WANG Hong-Ning CHEN Ruo-Yu*

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu Province, P. R. China)

Abstract: SSZ-13 molecular sieves were synthesized *in situ* on the surface of a honeycomb-shaped cordierite support using a hydrothermal method, and the resulting material was characterized by X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscope (FESEM). The process for preparing SSZ-13/cordierite was optimized in detail. Furthermore, the ion exchange levels of the 50% Cu-SSZ-13/cordierite and Cu-SSZ-13 catalysts were tested in the ammonia-selective catalytic reduction (NH₃-SCR) of NO both before and after the hydrothermal treatment process using a fixed-bed reactor. The results of these experiments showed that the Cu-SSZ-13/cordierite prepared *in situ* by hydrothermal synthesis had good catalytic activity, and gave an NO conversion of more than 80% at temperatures in the range of 200–500 °C, with the highest NO conversion of 96.4% being reached at 300 °C. After being aged hydrothermally at 850 °C for 12 h, the SCR activity of the Cu-SSZ-13 catalyst was significantly reduced, whereas that of Cu-SSZ-13/cordierite remained largely unchanged with an NO conversion of 91% at 300 °C. Analysis of the catalysts framework both before and after the hydrothermal treatment by X-ray diffraction and solid state ²⁷Al NMR revealed a significant reduction in the intensities of the X-ray diffraction and tetrahedral aluminum peaks for Cu-SSZ-13, whereas those of the Cu-SSZ-13/cordierite material remained unchanged. These results indicated that the Cu-SSZ-13/cordierite prepared

Received: October 9, 2014; Revised: December 8, 2014; Published on Web: December 8, 2014.

*Corresponding author. Email: chry@cczu.edu.cn; Tel: +86-519-86330580.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21101017).

国家自然科学基金(21101017)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

by *in situ* hydrothermal synthesis was less prone to deactivation by hydrothermal aging.

Key Words: Cu-SSZ-13 molecular sieve; Hydrothermal aging; *In situ* synthesis; Cordierite; NH_3 -selective catalytic reduction

1 引言

柴油机动车尾气中含有大量 NO_x , 对环境和人体造成严重影响, 如何有效地控制 NO_x 的排放成为研究的热点. 柴油车尾气中 NO 占 NO_x 总量的 95% 以上, NH_3 选择性催化还原 (NH_3 -SCR) 技术是净化柴油车尾气中 NO 的主流技术之一.^{1,2} 现有商业化 SCR 催化剂 V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ 在净化 NO 中具有高活性和优良的抗硫性能, 但也存在着 V_2O_5 毒性和窗口温度窄 (300–400 °C) 的问题. 在非钒基 SCR 催化剂中, 过渡金属交换的分子筛因具有比钒基催化剂更高的热稳定性和更宽的活性温度窗口而受到重视, Iwamoto 和 Hamada³ 首先发现 Cu-ZSM-5 分子筛具有高的 NO 选择性催化还原活性. 之后, 许多金属离子交换的分子筛催化剂被用来进行 NH_3 -SCR 反应.^{4–7} 大部分 Cu 交换的分子筛不具备足够的水热稳定性来满足实际使用.^{8–10} 相比之下, Fe 交换的分子筛 (比如 Fe-ZSM-5 和 Fe-beta) 具有较好的水热稳定性, 但其低温催化活性较弱, 无法满足柴油车怠速时尾气催化的需要.^{11,12} 近年来, BASF 和 Johnson Matthey 公司研究发现 Cu-SSZ-13 分子筛具有较宽的窗口温度 (200–500 °C) 和较好的抗水热老化性能.¹³ 之后, 众多研究者开展了 Cu-SSZ-13 分子筛的研究, Kwak 等¹⁴ 研究了 Cu-SSZ-13 中 Cu 含量对于催化性能的影响. Gao 等¹⁵ 研究了微孔扩散限制对于 Cu-SSZ-13 催化性能影响. 而 Schmieg 等¹⁶ 研究了老化温度和老化时间与催化剂失活的关系.

堇青石 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) 是广泛使用的 NH_3 -SCR 催化剂载体. 目前普遍使用传统浸渍技术将 SSZ-13 负载到堇青石载体上, 浸渍法虽然操作简单, 但催化剂很容易因分散不均而造成孔道堵塞, 并且该方法制备的催化剂层机械强度较差, 在使用中催化剂层容易脱落对环境造成二次污染.^{17,18} 在载体上使用原位生长催化剂的方式制备分子筛/堇青石整体式催化剂可以有效避免传统制备方法的弊端. 通过使用原位合成法, 分子筛与载体表面通过化学键结合, 活性组分在高空速下不易从载体脱落, 同时避免了粘合剂的使用.¹⁹ 目前研究结果表明, ZSM-5 分子筛、^{20,21} SAPO-34 分子筛^{22,23} 和 TS-1

分子筛²⁴ 等均能较好地负载到堇青石上.

本文中我们使用原位合成法和离子交换法制备了 Cu-SSZ-13/堇青石整体式催化剂. 考察了不同合成时间对于催化剂合成的影响; 研究了使用原位合成法制备的 Cu-SSZ-13/堇青石催化剂的催化性能与抗水热老化性能, 并对催化剂老化后结构的变化进行了研究.

2 实验部分

2.1 催化剂制备

把整块堇青石 (北京奥福陶瓷, 400 cpsi) 切成大小为 20 mm×20 mm×30 mm 的长方体. SSZ-13 使用 N,N,N -三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵 (R, TMAdaOH) 作为模板剂, 硫酸铝作为铝源, 正硅酸四乙酯 (TEOS) 作为硅源, 按照初始凝胶体系 $14\text{Na}_2\text{O}:1\text{Al}_2\text{O}_3:2000\text{H}_2\text{O}:9\text{R}_2\text{O}:60\text{SiO}_2$ 的摩尔比进行合成.

典型过程如下, 把 12 g 的 TMAdaOH 水溶液 (25% 水溶液, 四川众邦) 加入 24 g 去离子水中, 再加入 0.95 g 氢氧化钠 (AR, 国药集团) 和 0.56 g 硫酸铝 (AR, 江苏强盛). 搅拌均匀后, 缓慢滴加 10 g 的 TEOS (AR, 国药集团), 剧烈搅拌 20 min 后把堇青石和浆液加入 100 mL 的水热釜中, 在 155 °C 自压力下静置晶化, 反应时间为 36–96 h. 反应完成后, 将产物用去离子水洗涤过滤, 并在 100 °C 下干燥 12 h, 得到 Na-SSZ-13/堇青石样品.

Cu-SSZ-13/堇青石催化剂制备中均使用水热反应时间为 72 h 的样品. 首先将整块 Na-SSZ-13/堇青石样品加入到 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4NO_3 溶液中, 在 80 °C 下交换 24 h 后用去离子水洗净重复 3 次 (尽量减少催化剂中 Na^+ 离子含量, 防止焙烧时 SSZ-13 结构被 Na^+ 离子破坏), 过滤并在 100 °C 下干燥 12 h, 之后在 600 °C 下焙烧 6 h 脱除模板剂. 最后将样品放置在不同浓度的 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ (CP, 上海新宝) 溶液在 40 °C 下进行离子交换 24 h, 洗净过滤并在 100 °C 下干燥 12 h, 最后在 600 °C 下保温 3 h 得到 Cu-SSZ-13/堇青石整体式催化剂.

纯 Cu-SSZ-13 的制备按照文献报道方法,²⁵ 分别使用 N,N,N -三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵水溶液, 硅

溶胶(25%水溶液, Sigma-Aldrich), 硫酸铝, 氢氧化钠和去离子水为原料来进行制备, 初始凝胶体系按照16Na₂O:1Al₂O₃:1000H₂O:5R₂O:40SiO₂的摩尔比配制, 水热温度为155 °C, 反应时间为72 h, 得到Na-SSZ-13后通过离子交换的方法制备Cu-SSZ-13催化剂。

2.2 催化剂表征与结合牢固测试

采用日本理学D/max 2500 PC型X射线衍射仪(Cu K α , $\lambda=0.154$ nm, 管电压40 kV, 管电流100 mA, XRD)对催化剂进行晶相表征以0.02°间隔阶梯扫描, 扫描速率为3 (°)·min⁻¹, 扫描范围为5°–40°; 采用美国Micromeritics公司Tristar II型表面孔径吸附仪(BET)测定催化剂的比表面积; 采用美国Zeiss公司的Supra55型场发射扫描电子显微镜(FESEM)对样品表面形态进行表征;²⁷Al NMR采用瑞士布鲁克公司AVANCE III 400M型核磁共振波谱仪进行测定. 采用美国Varian公司的Vista-AX型等离子体发射光谱仪(ICP)测定样品中Cu和Al的含量, 从催化剂表面刮下Cu-SSZ-13样品使用HF进行溶解。

样品中离子交换度(IE(%))使用如下公式计算:

$$IE=(2 \times n_1/n_2) \times 100\%$$

式中, n_1 为样品中Cu的物质的量; n_2 为样品中Al的物质的量。

SSZ-13/堇青石的结合牢固程度测试: 使用超声波(功率100 W, 40 kHz)清洗器对样品进行测试, 超声功率为80%, 时间为2 h, 之后在120 °C干燥、冷却到室温称重. SSZ-13分子筛的负载量及牢固度用计算公式如下:

$$\omega=(m_1-m_0)/m_0 \times 100\%$$

$$\Delta\omega=(m_1-m_2)/(m_1-m_0) \times 100\%$$

式中, ω 为SSZ-13分子筛的负载量; $\Delta\omega$ 为SSZ-13分

子筛与载体的结合牢固度; m_0 为空白堇青石的质量; m_1 为SSZ-13/堇青石的质量; m_2 为SSZ-13/堇青石洗涤后的质量。

2.3 催化剂NH₃-SCR评价实验

采用自制固定床催化剂性能评价反应器(见图1)考察Cu-SSZ-13/堇青石和Cu-SSZ-13的催化活性. 将整块Cu-SSZ-13/堇青石样品破碎到40–80目, Cu-SSZ-13催化剂样品通过压片再破碎的方法使颗粒大小保持在40到80目之间, 之后将催化剂填充到内径为1 cm的石英管反应器内. Cu-SSZ-13/堇青石催化剂的填充质量为3 g. 测试对比纯Cu-SSZ-13催化剂时, 参考Cu-SSZ-13/堇青石中活性组分的含量, 按照相同比例进行填充将1.24 g纯的Cu-SSZ-13颗粒和1.76 g破碎堇青石混合. 利用管式炉来进行加热和升温控制. 气体组成为8% (体积分数, φ)的O₂, 600×10⁻⁶ (φ)的NO, 600×10⁻⁶ (φ)的NH₃和平衡气体N₂. 通过质量流量计控制气体的空速(GHSV), 实验中空速控制在6000–30000 h⁻¹之间. 原料气及尾气中的NO_x由在线气体分析仪测定(佛分, FGA-4100).

水热老化实验是把Cu-SSZ-13/堇青石和Cu-SSZ-13在850 °C下暴露在气体组成为10% (φ)的水蒸气, 8% (φ)的O₂和平衡气体N₂的环境中, 进行水热老化, 时间分别为6和12 h. 之后再按照之前的测试方法测试其催化活性。

NO转化率按照下式计算:

$$\eta=(C_0-C)/C_0 \times 100\%$$

式中, η 为氮氧化合物的转化率; C_0 表示NO_x反应前的浓度; C 表示NO_x反应后的浓度。

3 结果与讨论

图1 固定床反应器选择性催化还原(SCR)反应装置图

Fig.1 Fixed-bed reactor set-up for selective catalytic reduction (SCR) reaction

图2 不同水热时间制备的SSZ-13/堇青石整体式催化剂X射线衍射(XRD)图

Fig.2 X-ray diffraction (XRD) patterns of SSZ-13/cordierite monolithic catalysts prepared for different hydrothermal time

(a) 96 h; (b) 72 h; (c) 48 h; (d) 36 h

3.1 Cu-SSZ-13/堇青石合成条件及表征

不同水热时间的合成结束后,在堇青石表面小心刮下少量负载的SSZ-13的粉末,通过XRD来研究水热反应时间对SSZ-13形成的影响(图2).结果表明,反应时间为36 h的样品已经具有明显的SSZ-13的特征峰.当反应时间达到72 h后,其特征峰强度达到最强.水热时间超过96 h后,SSZ-13的特征峰变弱,其它物质的特征峰逐渐增加.这可能是堇青石长时间在高温的强碱性介质中浸泡导致碱对载体表面产生溶蚀,堇青石中的物质会被带到体系中,影响溶液中组分比例,形成其它副产物.

很多研究²⁶⁻²⁸表明,Cu-SSZ-13中的Cu²⁺离子是NH₃-SCR的催化活性位点,Cu²⁺离子在催化剂中的含量对催化性能起到很大的影响.我们制备了不同Cu²⁺离子含量的SSZ-13催化剂,并使用ICP的方法分析Cu和Al元素的含量,其结果见表1.

离子交换度为41.2%,50.6%,65.2%和91.9%的Cu-SSZ-13/堇青石催化剂样品的平均转换率分别为

表1 不同Cu-SSZ-13/堇青石催化剂中活性组分元素的分析结果

Table 1 Elemental analysis results for the active components in different Cu-SSZ-13/cordierite catalysts

Sample	$C_0(\text{Cu})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	w/%		IE/%
		Cu	Al	
1	0.01	2.2	4.5	41.2
2	0.03	2.7	4.5	50.6
3	0.05	3.4	4.4	65.2
4	0.10	5.0	4.6	91.9

$C_0(\text{Cu})$: copper initial concentration in the impregnation solutions; IE: Cu²⁺ ion exchange level

图3 不同Cu²⁺离子交换度的Cu-SSZ-13/堇青石催化剂的NH₃-SCR活性

Fig.3 NH₃-SCR activity of Cu-SSZ-13/cordierite catalysts with different Cu²⁺ ion exchange levels

74.0%, 79.6%, 76.5%和74.3%.实验结果表明,Cu²⁺离子交换度为50.6%的Cu-SSZ-13/堇青石催化剂(如图3所示)具有最好的催化活性.本实验中之后进行催化剂评价和水热老化实验均采用交换度为50.6%的Cu-SSZ-13和Cu-SSZ-13/堇青石.

经离子交换得到的Cu-SSZ-13和Cu-SSZ-13/堇青石与空白堇青石的XRD结果见图4.结果表明,在Cu-SSZ-13/堇青石样品上除了具有堇青石的特征衍射峰峰外,还出现了明显的SSZ-13结构的特征衍射峰,2θ分别为9.5°、12.9°、16.1°、17.9°、20.7°、23.2°、25.1°、26.1°、30.9°、31.3°,这与文献²⁵的报道一致.证实了Cu-SSZ-13分子筛成功地负载在堇青石表面.同时,在样品中还出现少量其他物相的衍射峰,这可能是堇青石在长时间强碱性的环境中导致其中含有的Mg流失到反应料液中生成的.在Cu-SSZ-13和Cu-SSZ-13/堇青石样品中均未出现Cu物种的衍射峰.表明Cu²⁺离子分散均匀,在离子交换过

图4 SSZ-13 (a), SSZ-13/堇青石(b)与空白堇青 (c)的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of SSZ-13 (a), SSZ-13/cordierite (b), and blank cordierite (c)

图5 空白堇青石(a), SSZ-13粉末(b), SSZ-13/堇青石外表面(c)和内表面(d)的FESEM照片

Fig.5 Field emission scanning electron microscope (FESEM) images of (a) blank cordierite, (b) SSZ-13 powder, (c) external surface, and (d) internal surface of SSZ-13/cordierite

程中Cu进入了催化剂的骨架, 煅烧过程中没有发生聚集形成CuO颗粒。

Cu-SSZ-13/堇青石, Cu-SSZ-13和堇青石的FESEM照片如图5所示。图5(a, b)分别为空白堇青石和Cu-SSZ-13的FESEM照片, 图5(c, d)是Cu-SSZ-13/堇青石内外表面FESEM图。从图5(c, d)中可以看到Cu-SSZ-13分子筛以紧密堆积的方式生长在堇青石载体上。载体内外表面的Cu-SSZ-13为均匀的立方体颗粒, 不过内表面生成的Cu-SSZ-13晶粒比外表面要小很多, 长度分别为20和10 μm左右。在反应过程中堇青石外的物相体系相比于堇青石孔道内的物相体系具有更好的流动性。外表的晶粒生长的更加巨大, 说明当体系具有较好的流动性时, 体系中的反应物更加容易参与到分子筛的生长过程中并在表面生成较大的分子筛。未负载的Cu-SSZ-13的尺寸(~1 μm)小于负载在载体上的颗粒, 则是由堇青石载体的表面效应造成的。

3.2 Cu-SSZ-13的负载量

活性组分的负载量和牢固度是影响整体式催化剂活性的重要因素, 不同的反应时间得到的SSZ-13/堇青石整体式催化剂的负载实验结果如表2所示。从表中可以看到, 当负载量未达到饱和时, 负载

量随着反应时间的增加而增加, 且增长速度逐渐减缓, 反应时间达到72 h后负载量基本达到饱和。超声处理2 h后样品的质量损失分别为3.78%, 1.75%, 0.58%, 0.47%。SSZ-13与载体的结合强度随着负载量的增加而增加, 当负载量达到饱和时结合强度变化不大。水热反应72 h后Cu-SSZ-13/堇青石的质量损失只有0.58%, 可见原位合成方法得到的SSZ-13/堇青石整体式催化剂具有很好的牢固度。实验中得到的SSZ-13/堇青石的比表面积比SSZ-13分子筛粉末($613.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)要小很多, 这主要是由于堇青石的较低的表面积($0.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)造成的。

3.3 Cu-SSZ-13/堇青石催化剂的NH₃-SCR催化性能评价

表2 水热时间对样品的负载量和比表面积的影响
Table 2 Effect of hydrothermal time on loading content and BET specific surface area of samples

Sample	<i>t</i> /h	ω /%	$\Delta\omega$ /%	BET surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
1	36	47.13	3.78	77.6
2	48	63.04	1.75	106.7
3	72	69.67	0.58	133.3
4	96	68.53	0.47	126.4

ω : the amount of Cu-SSZ-13 loading; $\Delta\omega$: the mass loss rate of the Cu-SSZ-13/cordierite catalyst

图6 空速(GSHV)对Cu-SSZ-13/堇青石催化剂NH₃-SCR活性影响

Fig.6 Effect of gas hourly space velocity (GSHV) on NH₃-SCR activity of Cu-SSZ-13/cordierite catalyst

在150–550 °C的温度范围内,空速(GSHV)为6000, 12000, 18000和30000 h⁻¹的条件下,测试了Cu-SSZ-13/堇青石催化剂NO转化率与空速的关系,结果见图6.从图中可知,在200–500 °C的温度范围内,Cu-SSZ-13/堇青石具有较好的NO转化率(80%–95%).并且在不同空速下,Cu-SSZ-13/堇青石的NO转化率基本相同,这与未负载的Cu-SSZ-13在不同空速下NO转化率的实验结果¹⁴类似. Cu-SSZ-13催化剂不易受到空速的影响,相比于其他Cu²⁺离子交换的分子筛催化剂在不同空速下具有更好的选择性催化还原NO活性.^{29,30}

通过对比负载前后的Cu-SSZ-13催化性能,考察了原位合成法对于催化性能的影响,结果示于图7.实验在空速30000 h⁻¹,150–550 °C的温度范围内进行.结果表明,两种催化剂在小于300 °C的情况下催化活性随着温度地升高而快速增加,反应温度达到200 °C时进入催化剂的窗口温度,升高到400 °C

图7 Cu-SSZ-13和Cu-SSZ-13/堇青石催化剂NH₃-SCR活性对比

Fig.7 NH₃-SCR activity comparison of Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-13/cordierite catalysts

后催化剂还原NO的性能开始下降.当温度超过400 °C时,NH₃会氧化为NO₂、N₂和H₂O等副产物,减少了作为还原剂NH₃的量,导致催化剂在高温下选择性催化还原NO的性能大大下降.¹⁰

Cu-SSZ-13/堇青石在整个温度范围内催化性能都略低于未负载的Cu-SSZ-13催化剂.从FESEM图可以看到负载后的Cu-SSZ-13颗粒要远大于未负载的Cu-SSZ-13颗粒.由于SSZ-13的孔径较小只有0.38 nm,那些与NH₃-SCR反应相关的分子动力学半径都在0.38 nm左右,催化剂的催化性能会受到微孔扩散的限制.相比于小颗粒催化剂,反应物在大颗粒催化剂上更容易受到微孔扩散的限制,从而更难接触到催化剂的活性中心导致催化效率下降.²³另外Cu-SSZ-13/堇青石由于堇青石的存在,在交换过程中Cu²⁺离子可能会存在堇青石的表面,在高温下在堇青石中的Cu²⁺离子更容易发生聚集形成CuO颗粒.这些CuO颗粒在高温下会对NH₃产生非选择性催化氧化,从而导致NH₃作为还原剂时的还原能力进一步下降.

3.4 水热老化对于Cu-SSZ-13/堇青石催化性能的影响

水热老化后Cu-SSZ-13/堇青石和Cu-SSZ-13的催化结果列于图8.催化剂在850 °C下气体组成按照体积分数为10%水蒸气,8%的O₂和N₂作为平衡气体的环境下进行的水热老化,老化时间分别为6和12 h.使用之前的气流组成,空速为30000 h⁻¹的情况下,测试老化后的样品在150–550 °C的温度范围内的催化性能.水热老化6 h后,Cu-SSZ-13的催化活性略有下降,而Cu-SSZ-13/堇青石基本保持不变.当老化12 h后,Cu-SSZ-13的催化活性明显下

图8 Cu-SSZ-13和Cu-SSZ-13/堇青石催化剂水热老化后NH₃-SCR活性对比

Fig.8 NH₃-SCR activity comparison of hydrothermal aged Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-13/cordierite catalysts

图9 水热老化前后Cu-SSZ-13和Cu-SSZ-13/堇青石催化剂的XRD图

Fig.9 XRD patterns of Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-13/cordierite catalysts before and after hydrothermal aging

(a) fresh SSZ-13; (b) SSZ-13 (aged 6 h); (c) SSZ-13 (aged 12 h);
(d) fresh SSZ-13/cordierite; (e) SSZ-13/cordierite (aged 6 h);
(f) SSZ-13/cordierite (aged 12 h)

降, 而Cu-SSZ-13/堇青石在300 °C仍然有91%的转化率. 相比于未负载的Cu-SSZ-13, 使用原位合成法制备的Cu-SSZ-13/堇青石在老化后具有更好的催化活性.

为了进一步了解水热老化对于催化剂结构的影响, 利用XRD检测了水热老化后Cu-SSZ-13的晶体结构的变化如图9所示. 结果表明, 水热老化6 h, Cu-SSZ-13和Cu-SSZ-13/堇青石两个样品都具有较明显的SSZ-13特征峰. 这表明SSZ-13相较其它分子筛(如ZSM-5)有出色的水热稳定性, 水热老化12 h后, Cu-SSZ-13催化剂的SSZ-13特征峰变得微弱, 某些特征峰基本消失, 而Cu-SSZ-13/堇青石还具有SSZ-13结构的特征峰, 但是强度也有所下降, 其催化性能也伴随着结构的破坏而逐渐下降.

图10为水热老化前后的Cu-SSZ-13/堇青石和Cu-SSZ-13的²⁷Al NMR结果. 从图可知, 除了水热老化12 h的Cu-SSZ-13外, 其余样品均在化学位移57上出现了SSZ-13骨架四面体Al特征峰, 峰强随着水热老化时间的增加而降低. 水热老化12 h后Cu-SSZ-13中四面体Al的特征峰强度明显下降且出现位移, 表明分子筛中Al的结构已明显发生变化, 而Cu-SSZ-13/堇青石在化学位移在57的位置上仍然具有SSZ-13骨架四面体Al特征峰. 化学位移在41和27上出现的特征峰为堇青石载体中Al的特征峰.

相比于未负载的Cu-SSZ-13, 使用原位合成法制备的Cu-SSZ-13/堇青石在水热老化后更好地保持了SSZ-13的结构和催化还原NO的活性. 这可能是

图10 Cu-SSZ-13和Cu-SSZ-13/堇青石催化剂水热老化前后的²⁷Al NMR谱图

Fig.10 ²⁷Al NMR spectra of Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-13/cordierite catalysts before and after hydrothermal aging

(a) fresh SSZ-13; (b) SSZ-13 (aged 6 h); (c) SSZ-13 (aged 12 h);
(d) fresh SSZ-13/cordierite; (e) SSZ-13/cordierite (aged 6 h);
(f) SSZ-13/cordierite (aged 12 h)

因为通过原位水热合成法制备催化剂的过程中堇青石载体表面中的一部分Al原子成为SSZ-13分子筛成核的中心, 反应后又成为SSZ-13分子筛骨架的一部分. 这些Al原子与分子筛骨架和堇青石载体都存在着很强的相互作用力, 使得脱Al过程变得更加难以进行, 从而Cu-SSZ-13/堇青石具有更好的水热稳定性.³¹

4 结 论

通过使用原位水热合成和离子交换的方法, 我们成功地制备了Cu-SSZ-13/堇青石催化剂, 并且通过控制合成时间提高催化剂的结晶度和与机械强度, 当水热时间达到72 h时催化剂结构达到最优. 在催化实验中, 实验结果证明了该催化剂具有较高的NH₃-SCR催化活性, 在250–400 °C的范围内具有90%以上的转化率. 通过和未负载的Cu-SSZ-13对比, Cu-SSZ-13/堇青石在未老化时催化性能略差于Cu-SSZ-13. 但是在水热老化后Cu-SSZ-13明显失活而Cu-SSZ-13/堇青石仍然能保持一定的催化活性. 使用XRD和²⁷Al NMR这两种表征手段发现在850 °C水热老化12 h后, 相比于未负载的Cu-SSZ-13, Cu-SSZ-13/堇青石更好地保持了SSZ-13的骨架结构从而具有更好的选择性催化还原NO的能力. 实验结果证实了, 通过原位水热合成法在堇青石上负载分子筛催化剂能提高其水热稳定性, 从而延长催化剂的使用寿命.

References

- (1) Farrauto, R. J.; Heck, R. M. *Catal. Today* **1999**, *51*, 351. doi: 10.1016/S0920-5861(99)00024-3
- (2) Takaaki, K. *Catal. Today* **2004**, *96*, 171. doi: 10.1016/j.cattod.2004.06.119
- (3) Iwamoto, M.; Hamada, H. *Catal. Today* **1991**, *10*, 57. doi: 10.1016/0920-5861(91)80074-J
- (4) Long, R. Q.; Yang, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5595. doi: 10.1021/ja9842262
- (5) Wang, T. J.; Baek, S. W.; Kwon, H. J.; Kim, Y. J.; Nam, I. S.; Cha, M. S.; Yeo, G. K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 2850. doi: 10.1021/ie101558d
- (6) Kim, Y. J.; Kwon, H. J.; Heo, I.; Nam, I. S.; Cho, B. K.; Choung, J. W.; Cha, M. S.; Yeo, G. K. *Appl. Catal. B* **2012**, *126*, 9. doi: 10.1016/j.apcatb.2012.06.010
- (7) Ma, L.; Chang, H.; Yang, S.; Chen, L.; Fu, L.; Li, J. *Chem. Eng. J.* **2012**, *209*, 652. doi: 10.1016/j.cej.2012.08.042
- (8) Kwak, J. H.; Tonkyn, R. G.; Kim, D. H.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F. *J. Catal.* **2010**, *275*, 187. doi: 10.1016/j.jcat.2010.07.031
- (9) Fickel, D. W.; D'Addio, E.; Lauterbach, J. A.; Lobo, R. F. *Appl. Catal. B* **2011**, *102*, 441. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.12.022
- (10) Kwak, J. H.; Tran, D.; Burton, S. D.; Szanyi, J.; Lee, J. H.; Peden, C. H. F. *J. Catal.* **2012**, *287*, 203. doi: 10.1016/j.jcat.2011.12.025
- (11) Chen, H. Y.; Sachtler, W. M. H. *Catal. Today* **1998**, *42*, 73. doi: 10.1016/S0920-5861(98)00078-9
- (12) Chen, H. Y.; Sachtler, W. M. H. *Catal. Lett.* **1998**, *50*, 125. doi: 10.1023/A:1019079305250
- (13) Gao, F.; Kwak, J. H.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F. *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1441. doi: 10.1007/s11244-013-0145-8
- (14) Kwak, J. H.; Tran, D.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F.; Lee, J. H. *Catal. Lett.* **2012**, *142*, 295. doi: 10.1007/s10562-012-0771-y
- (15) Gao, F.; Walter, E. D.; Karp, E. M.; Luo, J. Y.; Tonkyn, R. G.; Kwak, J. H.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F. *J. Catal.* **2013**, *300*, 20. doi: 10.1016/j.jcat.2012.12.020
- (16) Schmieg, S. J.; Oh, S. H.; Kim, C. H.; Brown, D. B.; Lee, J. H.; Peden, C. H. F.; Kim, D. H. *Catal. Today* **2012**, *184*, 252. doi: 10.1016/j.cattod.2011.10.034
- (17) Boorse, S.; Dettling, J. C. SCR on Low Thermal Mass Filter Substrates. US Patent 79 984 23 B2, 2011-08-16.
- (18) Pantazis, C. C.; Trikalitis, P. N.; Pomonis, P. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12574. doi: 10.1021/jp0516689
- (19) Lachman, I. M.; Patil, M. D. Method of Crystallizing a Zeolite on the Surface of a Monolithic Ceramic Substrate. US Patent 48 001 87, 1989-01-24.
- (20) Wang, A. Q.; Liang, D. B.; Xu, C. H.; Sun, X. Y.; Guan, W.; Zhang, T. *Chin. J. Catal.* **2000**, *21*, 19. [王爱琴, 梁东白, 徐长海, 孙孝英, 关文, 张涛. 催化学报, **2000**, *21*, 19.]
- (21) Wang, A. Q.; Liang, D. B.; Xu, C. H. *Appl. Catal. B* **2001**, *32*, 205. doi: 10.1016/S0926-3373(01)00138-2
- (22) Wang, J. C.; Liu, Z. Q.; Feng, G.; Chang, L. P.; Bao, W. R. *Fuel* **2013**, *109*, 101. doi: 10.1016/j.fuel.2012.09.046
- (23) Liu, Z. Q.; Tang, L.; Chang, L. P.; Wang, J. C.; Bao, W. R. *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 546. [刘致强, 唐磊, 常丽萍, 王建成, 鲍卫仁. 催化学报, **2011**, *32*, 546.] doi: 10.1016/S1872-2067(10)60205-7
- (24) Li, L. D.; Chen, J. X.; Zhang, S. J.; Guan, N. J.; Wang, T. Y.; Liu, S. L. *Catal. Today* **2004**, *90*, 207. doi: 10.1016/j.cattod.2004.04.028
- (25) Zones, S. I. Zeolite SSZ-13 and Its Method of Preparation. US Patent 4544538, 1985-10-01.
- (26) Kwak, J. H.; Zhu, H.; Lee, J. H.; Peden, C. H. F.; Szanyi, J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4758. doi: 10.1039/c2cc31184d
- (27) Kwak, J. H.; Lee, J. H.; Burton, S. D.; Lipton, A. S.; Peden, C. H. F.; Szanyi, J. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10169. doi: 10.1002/ange.201303498
- (28) Korhonen, S. T.; Fickel, D. W.; Lobo, R. F. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 800. doi: 10.1039/c0cc04218h
- (29) Hao, T.; Wang, J.; Yu, T.; Wang, J. Q.; Shen, M. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30*, 1567. [郝腾, 王军, 于铁, 王建强, 沈美庆. 物理化学学报, **2014**, *30*, 1567.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201405261
- (30) Zhang, Q. L.; Xu, H. D.; Qiu, C. T.; Lin, T.; Gong, M. C.; Chen, Y. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28*, 1230. [张秋林, 徐海迪, 邱春天, 林涛, 龚茂初, 陈耀强. 物理化学学报, **2012**, *28*, 1230.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201202232
- (31) Li, L. D.; Chen, J. X.; Zhang, S. J.; Zhang, F. X.; Guan, N. J.; Wang, T. Y.; Liu, S. L. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 2841. doi: 10.1021/es049744t