

不同硅铝比对 Cu-SAPO-34 的 NH_3 -SCR 性能及低温水热老化稳定性的影响

王 航, 蒋 涵, 林 赫, 管 斌, 黄 震

(上海交通大学, 上海 200240)

摘 要: 采用新型一锅法合成一系列硅铝比不同的 Cu-SAPO-34 催化剂。合成过程中, 硅铝比分别设为 0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8, 通入 70 °C 含水 10% 的空气 16 h 进行低温水热老化。对新鲜和老化后的催化剂的 NO_x 去除活性、 N_2 选择性进行了实验测定; 并进行了 BET、XRD、 H_2 -TPR 以及 NH_3 -TPD 表征实验。结果发现: 硅铝比为 0.4 的 Cu-SAPO-34, 其 NO_x 去除效率和低温水热老化稳定性都达到最佳。从 XRD、 H_2 -TPR、 NH_3 -TPD 的表征结果也可以发现: 硅铝比为 0.4 的 Cu-SAPO-34 催化剂在结构、铜离子特性及分布、表面酸性位点等特征都达到了一个相对优化的状态。由此得出结论: 提高 Cu-SAPO-34 的 NH_3 -SCR 性能以及低温水热稳定性的关键是, 合成过程中保证硅铝比维持在一个比较小的值。

关键词: Cu-SAPO-34; 分子筛催化剂; 低温水热老化; 硅铝比

中图分类号: TK421⁺.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4357(2019)05-0027-08

Impact of Different Si/Al on NH_3 -SCR Performance and Low-Temperature Hydrothermal Aging Stability of Cu-SAPO-34

Wang Hang, Jiang Han, Lin He, Guan Bin, Huang Zhen

(Shanghai JiaoTong University, Shanghai 200240)

Abstract: A series of Cu-SAPO-34 differed in Si/Al were synthesized using the new method called one-pot. Different Si/Al include 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, and the condition of aging is 70 °C, 10% H_2O , 16 h. Then the NO_x conversion and N_2 selectivity of both fresh and aged samples were tested, and these samples were characterized through BET, XRD, H_2 -TPR and NH_3 -TPD. The results show that the Cu-SAPO-34 with 0.4 Si/Al has best NH_3 -SCR performance and low-temperature hydrothermal aging stability. The characterized results of XRD, H_2 -TPR, NH_3 -TPD show that the Cu-SAPO-34 with 0.4 Si/Al reaches a great level in structure, characteristics and distribution of Cu ions, as well as acid sites. So the conclusion is that the key of achieving great NH_3 -SCR performance and low-temperature hydrothermal aging stability of Cu-SAPO-34 is to keep Si/Al relatively low during synthesization.

Key words: Cu-SAPO-34; zeolite catalyst; low-temperature hydrothermal aging; Si/Al

0 引言

在柴油机 NO_x 排放控制技术中, 氨气选择性

催化还原 NO_x (NH_3 -SCR) 是理想的技术之一^[1]。其中 SCR 催化剂的选择应满足以下几个要求: 宽活性温度窗口、高的 N_2 选择性和出色的高温水热

收稿日期: 2018-11-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51306115)。

作者简介: 王航 (1993 -), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为柴油机尾气后处理, wanghang1993@sjtu.edu.com。

老化稳定性。

近年来,铜基分子筛催化剂由于其良好的特性受到了广泛关注^[2-4],其中小孔铜基沸石(Cu-CHA)催化剂,如Cu-SAPO-34和Cu-SSZ-13具有十分优异的NH₃-SCR活性和水热老化稳定性^[5]。Cu-SAPO-34具有十分优异的低温活性,能在柴油机排气温度范围内达到更高的NO_x去除效率^[6]。Raquel等人^[7-8]通过研究发现:Cu-SAPO-34的NO_x去除效率在200~450℃的温度窗口内达到90%;且经750℃、13h的高温水热老化处理后,NO_x转化率仅减少10%。牛璨等人^[9]对Cu-SAPO-34进行了更加严苛条件(800℃,16h)的高温水热老化冷,发现:老化后的催化剂依然能在225~400℃的温度窗口具有大于90%的NO_x去除效率。

然而,Cu-SAPO-34被发现低温有水环境中会产生失活现象。K. Leistner等人^[10]发现:Cu-SAPO-34在经过70℃低温水热老化9h后,200℃时NO_x转化率从87%下降到了6%。J. Wang等人^[11]发现:70℃的水热老化会导致Cu-SAPO-34结构坍塌。另外,还有研究人员发现:SAPO-34在溶液离子交换过程中容易发生水解^[12]。SAPO-n这种结构也被发现:如果处于湿度40%、室温环境下,其稳定性非常不好^[13]。但是,对于如何提高Cu-SAPO-34的低温水热稳定性,国内外研究较少。

铜分子筛催化剂的化学特征,如铜离子负载、酸性位点、反应温度等,会使其NH₃-SCR反应复杂化。而且Cu-SAPO-34催化剂的骨架主要由Si、Al、O、P等元素构成。有研究表明:硅铝比会对分子筛催化剂的铜离子分布造成很大影响,所以硅铝比会在很大程度上影响Cu-SAPO-34的性能。Cu-SAPO-34催化剂传统的合成方法是离子交换法,包括溶液离子交换法和固态离子交换法。溶液离子交换法包含交换过程、过滤、水洗和焙烧,繁琐的合成过程极大地限制了这种方法的实际应用^[14]。固态离子交换法须在特别严格的条件下合成(焙烧温度800℃),可能会导致结构的热解^[15]。近些年,一锅法被成功用于Cu-SAPO-34的合成。文献[7-9]表明:一锅法合成出的Cu-SAPO-34具有优异的低温NH₃-SCR活性以及良好的高温水热老化稳定性。在本研究中,以Cu-TEPA为Cu源,丙胺(PA)为协同模板剂,合成Cu-SAPO-34。催化剂的硅铝比分别设定为0.3/0.4/0.5/0.6/0.7/0.8,通过硅铝比的变化调节催化剂性能,研究硅铝比与低温水热稳定性的关系。

1 实验

1.1 催化剂合成

本文Cu-SAPO-34催化剂合成过程中,铜源采用Cu-TEPA,协同模板剂采用丙胺,铝源采用拟薄水铝石,磷源采用85%的磷酸,硅源采用气相二氧化硅。凝胶的摩尔组成为:1Al:1P:(0.15-0.4)Si:0.06Cu-TEPA:1.6PA:40H₂O。为了研究不同硅铝比催化剂的低温稳定性,本文变换SiO₂与Al₂O₃的比值分别为:0.3/0.4/0.5/0.6/0.7/0.8。将搅拌均匀的凝胶放入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,放入烘箱中,设定180℃下晶化72h。晶化后的产物经过滤和水洗后,100℃下干燥整夜。然后放入马弗炉,700℃焙烧5h。

为了研究Cu-SAPO-34样品的低温水热稳定性,对催化剂进行低温老化,老化条件为70℃环境下通入含水10%的空气,持续16h。

1.2 NH₃-SCR活性测试

本文采用石英管流动反应器对催化剂活性进行测试。测试在大气压下进行,SCR反应条件为:500×10⁻⁶NO、500×10⁻⁶NH₃、5vol%O₂、N₂为平衡气,总流量为500(ml·min⁻¹)。活性测试中,使用60mg催化剂,空速为400000h⁻¹。采用Nicolet-6700-FTIR光谱仪对排气中NO、NH₃、NO₂和N₂O进行实时在线监测。测试温度点从100~500℃,每50℃一个点,在每个温度点,当SCR反应达到稳态时,记录谱图结果。本研究中,定义N₂选择性为进气NO+NH₃中的N原子没有变成N₂O和NO₂的百分比。NO_x转化率和N₂选择性由以下两个等式计算:

$$\text{NO}_x \text{ conversion} = \left(1 - \frac{[\text{NO}]_{\text{out}} + [\text{NO}_2]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}} + [\text{NO}_2]_{\text{in}}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

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

1.3 催化剂表征

催化剂的比表面积和孔容测定采用Nova2000e比表面积和孔容分析仪;N₂吸附和脱附在77K的环境温度下进行。在每次实验前,对催化剂进行300℃、3h脱气处理。催化剂的晶型结构采用德国Bruker公司的D8 Advance型X射线衍射分析仪进行表征,2θ范围设定为20°~40°,扫描速率为5(°)·min⁻¹,扫描步长为0.02°。本文采用全自动化学吸附仪(型号: Micromeritics

Chemisorb2720) 进行氢气程序升温还原 (H_2 -TPR) 实验, 测试催化剂还原性。同时采用 Micro-meritics Chemisorb2720 进行氨气程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 实验, 对催化剂表面的酸性位点进行研究。

2 结果与讨论

2.1 NH_3 -SCR 性能及 N_2 选择性

不同硅铝比的 Cu-SAPO-34 催化剂的 NO_x 转化率和 N_2 选择性如图 1 和图 2 所示。为方便起见, 将不同催化剂命名为: Cu-SAPO-34-硅铝比。可以看到: 硅铝比的变化对新鲜催化剂的催化性能具有显著的影响, 在六种不同硅铝比的催化剂中, 硅铝比为 0.4 的 Cu-SAPO-34 具有非常优异的催化活性和较宽的温度窗口, 其在 200 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 的温度窗口具有接近 100% 的效率, 效率在 80% 之上的温度窗口也达到了 170 ~ 440 $^{\circ}\text{C}$ 。另外, 在整个温度范围 (150 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$), 稳态 NO_x 转化率随着硅铝比的增大而降低。本文合成的 Cu-SAPO-34 催化剂的 N_2 选择性在整个温度范围内基本都在 90% 以上, 随着硅铝比的增大, 氮气选择性有些许降低。可以看到: 硅铝比为 0.4 的 Cu-SAPO-34-0.4 催化剂在整个温度范围内具有十分优异的选择性。

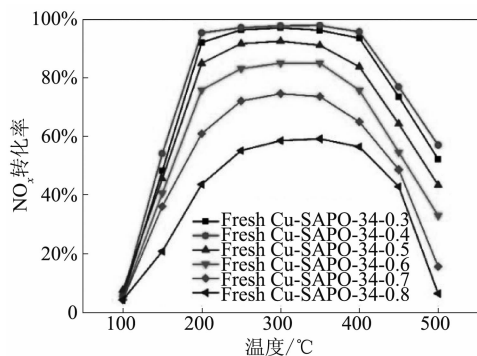


图 1 不同硅铝比的新鲜催化剂 NO_x 转化率

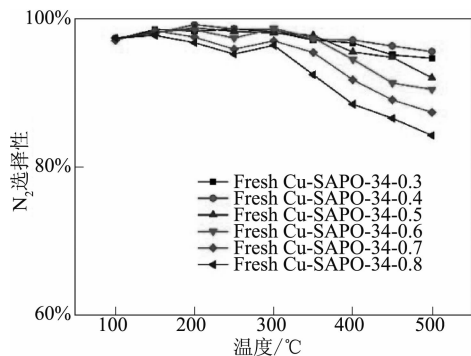


图 2 不同硅铝比的新鲜催化剂 N_2 选择性

另外, 经过低温老化后的催化剂的 NO_x 转化率和 N_2 选择性如图 3 和图 4 所示。不同催化剂被命名为: Aged Cu-SAPO-34-硅铝比。

从图 3 可以发现: 硅铝比的变化对低温老化后催化剂的催化性能也有比较显著的影响。在四种催化剂之间, 硅铝比为 0.4 的催化剂在老化以后, 仍然具有十分优异的催化活性和较宽的温度窗口, 在 180 ~ 520 $^{\circ}\text{C}$ 的温度窗口具有大于 80% 的 NO_x 转化效率。另外, 从图中可以注意到: 随着硅铝比的逐渐增大, 劣化情况愈加明显, 硅铝比 0.8 的样品最高的 NO_x 转化率只有 54%。由此可见, 硅铝比的变化会影响催化剂对低温水热老化的抵抗能力, 从 0.4 起, 硅铝比越高, Cu-SAPO-34 催化剂的低温水热老化稳定性越弱, 老化以后的性能越差。

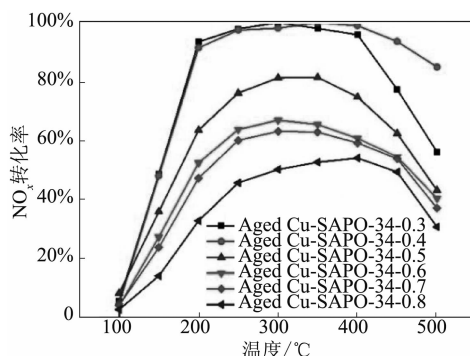


图 3 不同硅铝比的催化剂老化后 NO_x 转化率

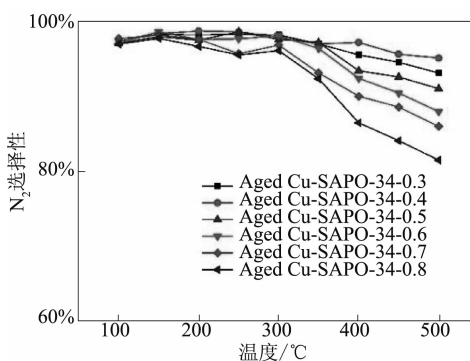
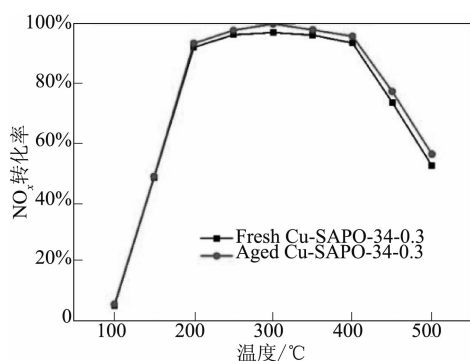
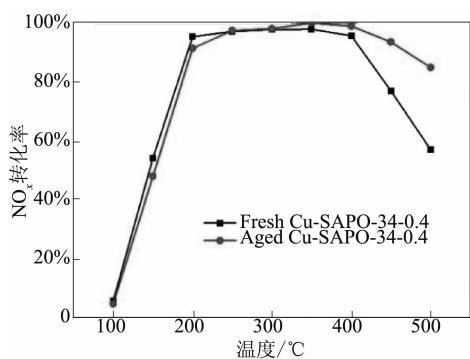
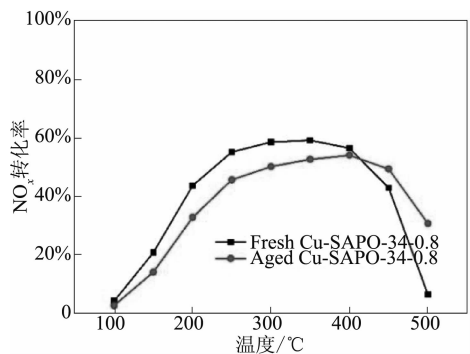


图 4 不同硅铝比的催化剂老化后 N_2 选择性

硅铝比 0.3/0.4/0.8 的三种催化剂新鲜和老化后的 NO_x 转化率对比如图 5、图 6、图 7 所示。可以看到: 硅铝比为 0.3 的催化剂老化后的 NO_x 转化率有一定程度的提升, 但不是特别明显。而硅铝比为 0.4 的催化剂老化后在高温段呈现出效率有所提升的迹象。同样的现象也在硅铝比为 0.8 的实验结果中观察到: 在温度为 410 $^{\circ}\text{C}$ 以上时, 老化后的效率高于新鲜催化剂的效率。

图5 硅铝比 0.3 的催化剂老化前后 NO_x 转化率图6 硅铝比 0.4 的催化剂老化前后 NO_x 转化率图7 硅铝比 0.8 的催化剂老化前后 NO_x 转化率

Di Wang 等人^[16]通过 NH₃ 氧化实验发现: Cu-SAPO-34 在 SCR 反应温度升高过程中, 温度达到 300 °C 时 NH₃ 开始氧化, 随着温度升高, 氧化程度逐渐增大。结合之前所述实验结果推测: 低温老化后的催化剂和新鲜催化剂相比, 在高温段效率会有提升, 主要是由于催化剂经低温老化后, 高温时 NH₃ 氧化性能受到抑制, 从而使催化活性有所提高。

2.2 比表面积 (BET)

表 1 显示了不同硅铝比 Cu-SAPO-34 催化剂低温老化前后的微孔比表面积和微孔孔容。结果显示: 硅铝比的变化对催化剂的比表面积和孔容有显著影响。可以发现: 当硅铝比从 0.4 升高到 0.8 时, 新鲜 Cu-SAPO-34 的比表面积从 419.55 (m² · g⁻¹)

降低到了 245.27 (m² · g⁻¹), 孔容从 0.224 (cm³ · g⁻¹) 降低到了 0.152 (cm³ · g⁻¹)。再结合图 1 的结果推测: 过高的硅铝比可能会影响催化剂在合成过程中所形成的多孔结构, 使得最终形成的孔的大小以及疏松程度相较于低硅铝比的催化剂会有变小的趋势, 从而呈现出一个较小的比表面积和孔容, 致使催化剂在 SCR 性能上表现欠佳。Xiao Xiang^[17]等人在研究中发现: Si 含量的高低的确会影响催化剂微孔比表面积, 从而影响 NO_x 的去除效果。

表 1 不同硅铝比老化前后比表面积和孔容

催化剂样品	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ · g ⁻¹)
Fresh Cu-SAPO-34-0.3	373.18	0.221
Aged Cu-SAPO-34-0.3	366.52	0.213
Fresh Cu-SAPO-34-0.4	419.55	0.224
Aged Cu-SAPO-34-0.4	416.71	0.212
Fresh Cu-SAPO-34-0.5	415.25	0.217
Aged Cu-SAPO-34-0.5	386.79	0.193
Fresh Cu-SAPO-34-0.6	373.49	0.213
Aged Cu-SAPO-34-0.6	344.99	0.185
Fresh Cu-SAPO-34-0.7	324.65	0.187
Aged Cu-SAPO-34-0.7	303.88	0.163
Fresh Cu-SAPO-34-0.8	245.27	0.152
Aged Cu-SAPO-34-0.8	227.39	0.138

除此之外, 从表 1 中还可以得出一个规律: 硅铝比较高的催化剂在低温水热老化后, 其比表面积和孔容减小的程度更大。硅铝比为 0.4 时, 老化前后的 Cu-SAPO-34 的比表面积从 419.55 (m² · g⁻¹) 降低到了 416.71 (m² · g⁻¹), 孔容从 0.224 (cm³ · g⁻¹) 降低到了 0.212 (cm³ · g⁻¹); 而硅铝比为 0.8 时, 老化前后的 Cu-SAPO-34 的比表面积从 245.27 (m² · g⁻¹) 降低到了 227.39 (m² · g⁻¹), 孔容从 0.152 (cm³ · g⁻¹) 降低到了 0.138 (cm³ · g⁻¹)。从这个结果推测: 较高的硅铝比可能致使催化剂的表面结构和孔道结构变得相对脆弱, 容易在低温水热老化过程中发生结构坍塌和孔道结构丧失等情况, 从而造成比表面积和孔容的大幅度降低, 导致老化后催化剂的催化性能变差。

2.3 XRD

图 8 展示了硅铝比为 0.3、0.4 和 0.8 的 Cu-SAPO-34 催化剂低温水热老化前后的 XRD 谱图, 从图中可以发现: 硅铝比为 0.4 的 Cu-SAPO-34 的衍射峰强度最强, 说明该催化剂相比于硅铝比 0.3

或 0.8 的催化剂结晶度是最高的; 当硅铝比提高到 0.8 时, 可以发现催化剂衍射峰强度有所减小, 说明结晶度有明显降低, 但是可以看到 CHA 结构还是比较完整地保存了下来。图中 21° 、 25° 、 31° 均为 CHA 标准衍射峰; 另外, 36° 和 38° 两个衍射峰代表着 CuO 结晶。可以发现: 硅铝比为 0.4 的 Cu-SAPO-34 在低温老化前后, 这两个峰型并没有太大改变, 说明低温水热老化并没有使该催化剂产生新的 CuO。硅铝比为 0.3 和 0.8 的 Cu-SAPO-34 在低温水热老化前后 CuO 的峰有明显的变高现象, 说明低温水热老化过程使这两种催化剂产生了更多的 CuO, 而过多的 CuO 会使催化剂在高温段发生 NH_3 的非选择性氧化^[18], 从而造成 NO_x 去除效率下降。此外, 硅铝比为 0.3 和硅铝比为 0.4 的 Cu-SAPO-34 在低温水热老化前后的结晶度下降并不明显, 而硅铝比为 0.8 的 Cu-SAPO-34, 结晶度下降程度明显, 说明发生了一定程度的结构坍塌, 该结果也和 BET 结果相吻合。

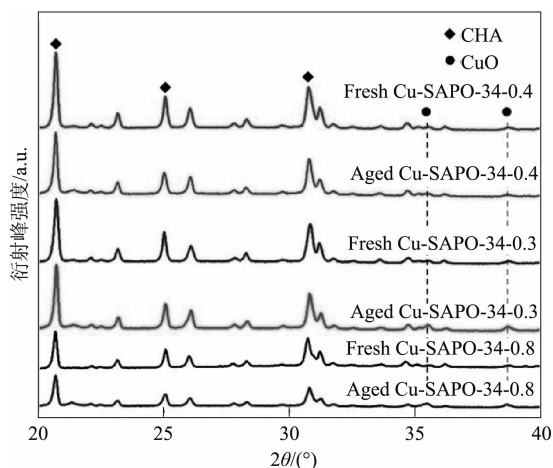


图 8 不同硅铝比的催化剂老化前后 XRD 谱图

2.4 NH_3 -TPD

图 9 展示了硅铝比为 0.3、0.4 以及 0.8 三种催化剂的氨气程序升温脱附结果, 纵坐标代表氨气产生浓度的相对强度。 NH_3 -TPD 实验主要用来研究催化剂的酸性特征。一个催化剂的酸性特征强度主要代表了氨气储存的活性位点的多少, 其在 NH_3 -SCR 性能中起到较为关键的作用。

从图 9 可以看出: 曲线存在三个峰, 分别是低温峰、中温峰和高温峰。低温峰 ($<250^\circ\text{C}$) 的产生主要归结于 NH_3 的弱吸附^[19], 如 NH_3 在分子筛表面的物理吸附, 以及 NH_3 在弱 Lewis 酸性位点上的吸附。广义上的 L 酸包括 Al-OH、Cu-OH、Si-OH, 所以弱吸附的 NH_3 主要和催化剂表面的氢氧基团^[20]有关。中温峰 (350°C 左右) 的产生主要

和吸附在中级酸性位点的 NH_3 有关, 而中级酸性位点主要和进入 CHA 结构的铜离子有关^[21]。所以中级酸性位点会随着铜负载情况的不同而发生改变。高温峰 ($>500^\circ\text{C}$) 主要归因于吸附在强 Brønsted 酸性位点上的 NH_3 。

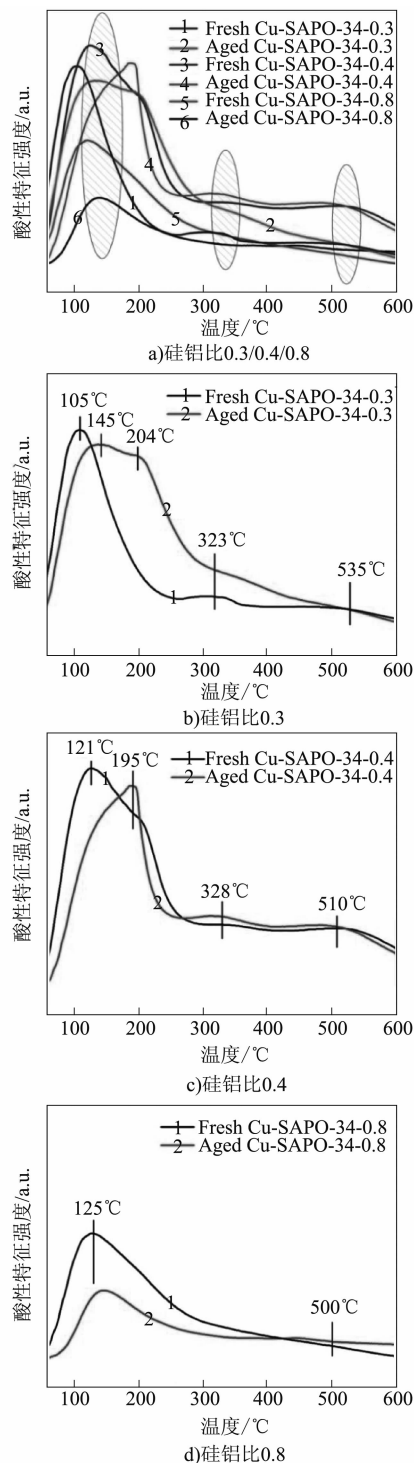


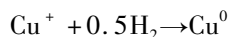
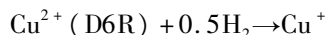
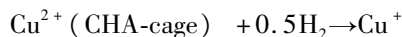
图 9 不同硅铝比的催化剂老化前后 NH_3 -TPD 结果

从图 9 结果还可以看到: 硅铝比为 0.4 的新鲜 Cu-SAPO-34 催化剂的三个峰都比较明显, 表明该催化剂拥有相对较好的储氨能力, 从而带来较好的

NH₃-SCR 性能。其中以 121 ℃ 为代表的低温峰拥有相当大的脱附面积, 结合比表面积实验结果, 可以推测: 该催化剂较大的比表面积能提供更多的 -OH 基团供 NH₃ 弱吸附。老化以后的 Cu-SAPO-34-0.4 催化剂的低温峰虽然减少, 但是中温峰有所增多, 说明在老化过程中有更多的铜离子迁移进入了 CHA 结构中, 形成较多中级酸性位点; 高温峰基本保持不变, 所以, 老化以后的 Cu-SAPO-34-0.4 才会出现如图 6 中的效率, 即高温区段的性能比新鲜 Cu-SAPO-34 更高。再来看图 9b), 硅铝比为 0.3 的新鲜 Cu-SAPO-34 催化剂同样具有比较明显的三个峰, 所以也具有较好的 NH₃-SCR 性能, 但是在老化后, 低温峰总面积有一定增加, 而中温峰和高温峰基本消失, 这也解释了为什么硅铝比为 0.3 的 Cu-SAPO-34 在老化后高温段 NH₃-SCR 性能并没有像 0.4 的一样有提高。图 9d) 显示了硅铝比为 0.8 的 Cu-SAPO-34 老化前后 NH₃ 脱附的变化, 可以看到, 三个峰相较于低硅铝比的催化剂有大幅减少, 造成 NH₃-SCR 性能较差。结合比表面积结果可知: Cu-SAPO-34-0.8 比表面积较小, 无法产生较多氢氧基团, 导致催化剂性能较差。而较低的中温和高温峰也说明该催化剂在中级酸性位点和 Brønsted 酸性位点的缺失, 老化以后, 该催化剂的低温峰更是大幅度降低, 说明表面结构有所坍塌。另外可以注意到: Cu-SAPO-34-0.8 老化后在 500 ℃ 左右的高温峰比新鲜的有些许增加, 可能是高温段老化后的效果些许增加的原因。以上实验结果说明: 合适的硅铝比可以提供较多酸性位点供氨气吸附, 从而使 Cu-SAPO-34 催化剂具有较高的效率, 且耐低温水热老化能力更强。

2.5 H₂-TPR

图 10 展示了硅铝比为 0.4 和 0.8 的两种催化剂低温水热老化前后的 H₂-TPR 谱图。该实验主要通过 H₂ 程序升温还原谱线来探索催化剂中铜物种的情况。在四种催化剂的谱线中都观察到了两种大峰, 而第一个大峰包含三个小峰, 不同温度的峰代表着不同种类的铜物种。250 ℃ 温度附近的峰代表在 CHA 笼中的羟基铜 (孤立 Cu²⁺) 的还原^[22]; 270 ~ 400 ℃ 的峰归结于 CuO 的还原, 这里的 CuO 在这个温度区间可以直接还原为 Cu⁰^[23]; 400 ℃ 的还原峰可归因于在双六元环 (D6R) 中的孤立 Cu²⁺ 的还原; 500 ℃ 以上的峰是属于 Cu⁺ 到 Cu⁰ 的还原, 这里的 Cu⁺ 主要是由之前 500 ℃ 以下的 Cu²⁺ 还原带来。上述过程说明了 Cu-SAPO-34 中孤立的 Cu²⁺ 还原的两步反应机理^[24]:



而氧化铜的还原是另一种一步反应机理^[25]:

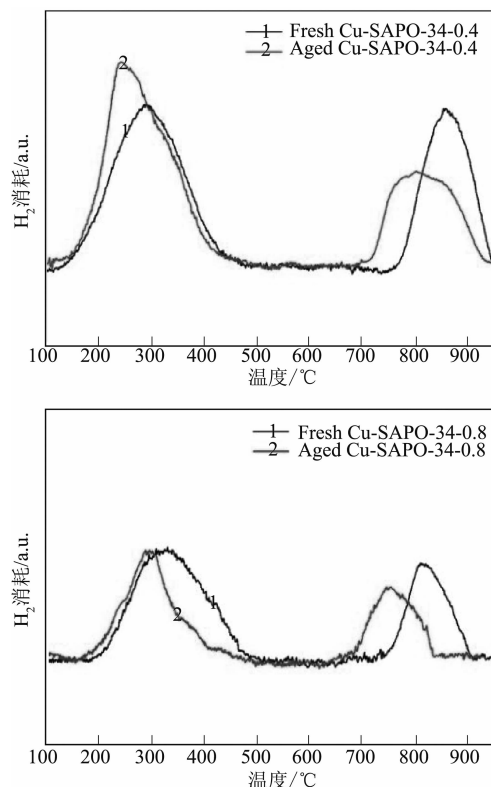
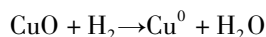


图 10 高低硅铝比催化剂老化前后 H₂-TPR 结果

由图 10 可以看出: 硅铝比 0.4、0.8 两种催化剂在老化前后的 H₂-TPR 谱图中都包含两种明显的大峰。硅铝比为 0.4 的催化剂与 0.8 的相比, 第一个大峰的温度较低, 说明该催化剂中铜物种具有较高的还原性, 而第二个峰温度较高, 说明 Cu⁺ 和该催化剂结构的联结更加紧密^[26]。另外, 可以发现: 老化以后两种峰都向低温方向移动了一些。在 350 ~ 400 ℃, 硅铝比为 0.8 的 Cu-SAPO-34 催化剂的 H₂ 还原峰发生了显著降低, 这是因为老化过程使催化剂中位于 D6R 中的孤立 Cu²⁺ 数量减少了。与之相对, 硅铝比 0.4 的催化剂老化以后在此处的峰并没有大幅降低, 说明它的孤立 Cu²⁺ 被保存的相对完好。再来看第二个峰, 从图中发现两种催化剂在老化后, 第二个峰都向低温方向偏移了, 说明老化过程会对催化剂的结构造成一定程度破坏, 使 Cu⁺ 与结构的联结变得不如新鲜催化剂那样紧密。另外可以看到: 硅铝比较低的催化剂的 Cu⁺ 峰处于较高的温度区间, 说明其具有更加稳固的分子筛结构和活性位点。

3 结论

本文通过对新型一锅法制备的一系列不同硅铝比的 Cu-SAPO-34 催化剂进行低温水热老化,并对新鲜和老化后的催化剂进行活性测试以及各种表征,得出以下结论:

(1) 新鲜 Cu-SAPO-34 催化剂的 NH_3 -SCR 性能和其硅铝比有很大关系。随着硅铝比的降低,催化性能越来越优异,硅铝比为 0.4 时达到最佳。低硅铝比的催化剂表面的酸性位点更多,可以供更多氨气吸附,从而带来较为优异的 SCR 效率。同时,低硅铝比的催化剂的铜物种具有更强的还原性,且 Cu^+ 和结构的联结更加紧密。

(2) 随着硅铝比的减小, Cu-SAPO-34 催化剂的低温水热老化稳定性逐渐增加。硅铝比为 0.4 的 Cu-SAPO-34-0.4 催化剂老化后基本不发生劣化,催化性能基本保持。低硅铝比的催化剂在低温老化后,其结晶度没有发生明显下降,而高硅铝比结晶度会有所下降,说明其结构坍塌现象明显,造成高硅铝比催化剂在老化后表面酸性位点劣化比较明显,从而使最高效率降低。此外,低硅铝比的催化剂在老化后,其孤立 Cu^{2+} 被保存得相对完好,且 Cu^+ 的还原峰依然处于相对较高的温度范围,说明其结构和活性位点更加稳固。

(3) 低温老化后的催化剂由于其结构和活性位点以及铜物种特性发生改变,导致其高温 NH_3 氧化性能被抑制,高温 NH_3 -SCR 活性相比新鲜催化剂有所提升。

参考文献

- [1] JOHNSON T V. Review of diesel emissions and control [J]. International Journal of Engine Research, 2009, 10 (5): 275-285.
- [2] SULLIVAN J A, CUNNINGHAM J, MORRIS M A, et al. Conditions in which Cu-ZSM-5 outperforms supported vanadia catalysts in SCR of NO_x by NH_3 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1995, 7 (1-2): 137-151.
- [3] CHOI H, HAM S W, NAM I S, et al. Honeycomb reactor washcoated with mordenite type zeolite catalysts for the reduction of NO_x by NH_3 [J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 1996, 35 (1): 106-112.
- [4] OLIVEIRA M L M D, SILVA C M, RAMON M T, et al. A study of copper-exchanged mordenite natural and ZSM-5 zeolites as SCR- NO_x catalysts for diesel road vehicles: simulation by neural networks approach [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 88 (2-3): 420-429.
- [5] FICKEL D W, D'ADDIO E, LAUTERBACH J A, et al. The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 102 (3-4): 441-448.
- [6] Wang D, JANGIOU Y, Liu Y, et al. A comparison of hydrothermal aging effects on NH_3 -SCR of NO_x over Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165: 438-445.
- [7] RAQUEL M F, MOLINER M, FRANCH C, et al. Rational direct synthesis methodology of very active and hydrothermally stable Cu-SAPO-34 molecular sieves for the SCR of NO_x [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 127: 273-280.
- [8] RAQUEL M F, MOLINER M, CONCEPCION P, et al. Synthesis, characterization and reactivity of high hydrothermally stable Cu-SAPO-34 materials prepared by "one-pot" processes [J]. Journal of Catalysis, 2014, 314: 73-82.
- [9] NIU C, SHI X Y, LIU F D, et al. High hydrothermal stability of Cu-SAPO-34 catalysts for the NH_3 -SCR of NO_x [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 294: 254-263.
- [10] LEISTNER K, OLSSON L. Deactivation of Cu/SAPO-34 during low-temperature NH_3 -SCR [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 165: 192-199.
- [11] WANG J, FAN D, YU T, et al. Improvement of low-temperature hydrothermal stability of Cu/SAPO-34 catalysts by Cu^{2+} species [J]. Journal of Catalysis, 2015, 322: 84-90.
- [12] FENG G, WALTER E D, Washton N M, et al. Synthesis and Evaluation of Cu-SAPO-34 Catalysts for Ammonia Selective Catalytic Reduction. 1. Aqueous Solution Ion Exchange [J]. ACS Catalysis, 2013, 3 (9): 2083-2093.
- [13] BRIEND M, VOMSCHIED R, PELTRE M J, et al. Influence of the Choice of the Template on the Short- and Long-Term Stability of SAPO-34 Zeolite [J]. Journal of Physical Chemistry, 1995, 99 (20): 142-5.
- [14] GAO F, WALTER E D, WASHTON N M, et al. Synthesis and evaluation of Cu-SAPO-34 catalysts for ammonia selective catalytic reduction. 1. Aqueous solution ion exchange [J]. American Chemical Society Catalysis, 2013, 3 (9): 2083-2093.
- [15] GAO F, WALTER E D, WASHTON N M, et al. Synthesis and evaluation of Cu/SAPO-34 catalysts for NH_3 -SCR 2: Solid-state ion exchange and one-pot synthesis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 162: 501-514.

- [16] Wang D, YASSER J J, LIU Y, et al. A comparison of hydrothermal aging effects on NH_3 -SCR of NO_x , over Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165: 438-445.
- [17] XIANG X, WU P F, CAO Y, et al. Investigation of low-temperature hydrothermal stability of Cu-SAPO-34 for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38 (5): 918-927.
- [18] 牛臻. Cu-SAPO-34 催化剂用于 NH_3 -SCR 去除柴油车尾气 NO_x [D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- [19] 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 (6): 1579-1583.
- [20] WANG J, FAN D, YU T, et al. Improvement of low-temperature hydrothermal stability of Cu-SAPO-34 catalysts by Cu^{2+} species [J]. Journal of Catalysis, 2015, 322: 84-90.
- [21] KIM D J, WANG J, CROCKER M. Adsorption and desorption of propene on a commercial Cu-SSZ-13 SCR catalyst [J]. Catalysis Today, 2014, 231 (4): 83-89.
- [22] KIM Y J, LEE J K, MIN K M, et al. Hydrothermal stability of CuSSZ13 for reducing NO_x by NH_3 [J]. Journal of Catalysis, 2014, 311: 447-457.
- [23] XUE J J, WANG X Q, QI G S, 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]. Journal of Catalysis, 2013, 297: 56-64.
- [24] 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 (1-3): 180-187.
- [25] 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]. Journal of Catalysis, 2007, 245 (1): 11-24.
- [26] BULANEK R, WICHTERLOVA B, SOBALIK Z, et al. Reducibility and oxidation activity of Cu ions in zeolites: Effect of Cu ion coordination and zeolite framework composition [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 31 (1): 13-25.

(上接第 20 页)

(1) 在相同共轨压力下, 小孔径喷嘴内部的压力和速度相对较大。喷孔入口上拐角易形成负压区, 产生空穴。高压使气液两相间的相对速度增大, 有利于油滴初次破碎。

(2) 小孔径喷嘴的喷射速度大、贯穿距长、喷射锥角小, 使燃烧的湍流动能较大且 soot 扩散到活塞碗上, 然后到达缸盖底面, 对柴油机工作可靠性有影响。

参考文献

- [1] 解茂昭. 内燃机计算燃烧学 [M]. 大连: 大连理工大学出版社, 2005.
- [2] HAN J S, LU P H, XIE X B, et al. Investigation of diesel spray primary break-up and development for different nozzle geometries [C]. SAE Paper 2002-01-2775.
- [3] PAYRI F, BERMUDEZ V, PAYRI R, et al. The Influence of cavitation on the internal flow and the spray characteristic in diesel injection nozzles [J]. Fuel, 2004, 83 (4): 419-431.
- [4] BLESSING M, KONIG G, KRUGER C, et al. Analysis of flow and cavitation phenomena in diesel injection nozzles and its effects on spray and mixture formation [C]. SAE Paper 2003-01-13581358.