

# Cu 负载量及改性对 Cu/SAPO-34 催化剂 NH<sub>3</sub>-SCR 性能的影响

胡宜康, 徐斌\*, 曹智焜, 毛静雯

(河南科技大学车辆与交通工程学院, 河南 洛阳 471003)

**摘要:**通过浸渍法制备了不同负载量的 Cu/SAPO-34 和 Cu-Ce/SAPO-34 催化剂, 探究 Cu、Ce 负载量对催化剂性能的影响。结果表明, 4% 负载量的 Cu/SAPO-34 催化剂表现出优异的 NH<sub>3</sub>-SCR 性能, 在 231~586℃ 时转化率均达到 80% 以上, 最高脱硝效率达到 98.79%。通过共负载过渡金属 Cu 和 Ce 元素, 提高了催化剂的中低温 NH<sub>3</sub>-SCR 性能, 拓宽了催化剂活性温度窗口。XRD、H<sub>2</sub>-TPR、NH<sub>3</sub>-TPD 表征结果表明, 掺杂 Ce 元素可以抑制 CuO 生成, 同时可以促进活性较高的 Cu<sup>2+</sup> 生成。增加 Cu 负载量可以提高 Cu/SAPO-34 催化剂酸性位的数量, Ce 元素的掺杂占据分子筛载体的 B 酸性位, 造成催化剂的中强度酸性位数量减少, Cu/Ce 物质的量的比为 4:5 时最佳。

**关键词:** Cu/SAPO-34; Cu-Ce/SAPO-34; 负载量; NH<sub>3</sub>-SCR; 浸渍法

中图分类号: TQ032

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)05-0122-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.05.028

## Effect of Cu loading amount and modification on NH<sub>3</sub>-SCR performance of Cu/SAPO-34 catalysts

HU Yi-kang, XU Bin\*, CAO Zhi-kun, MAO Jing-wen

(School of Vehicle and Transportation Engineering, Henan University of Science and Technology,  
Luoyang 471003, China)

**Abstract:** A series of Cu/SAPO-34 and Cu-Ce/SAPO-34 catalysts with different loadings are prepared by impregnation method. The effects of Cu and Ce loadings on the performance of the catalysts are investigated. Experimental results show that Cu/SAPO-34 catalyst with a 4% of loadings has excellent NH<sub>3</sub>-SCR performance, over which the conversion efficiency can exceed 80% in the temperature range of 231–586℃, and the highest denitration efficiency reaches 98.79%. By co-loading transition metals Cu and Ce, the performance of the catalyst in medium-low temperature NH<sub>3</sub>-SCR is improved, and the activity temperature window of the catalyst is broadened. XRD and H<sub>2</sub>-TPR characterization shows that Ce doping can inhibit the formation of CuO and promote the formation of Cu<sup>2+</sup> with higher activity. NH<sub>3</sub>-TPD characterization shows that higher Cu loadings can increase the number of acid sites of Cu/SAPO-34 catalyst. Ce doping may occupy B acid position of the molecular sieve carrier, resulting in a decrease in the number of medium-strength acid sites of the catalyst. Therefore the optimum doping amount of Cu/Ce is 4:5.

**Key words:** Cu/SAPO-34; Cu-Ce/SAPO-34; loading amount; NH<sub>3</sub>-SCR; impregnation method

柴油机排放的氮氧化物(NO<sub>x</sub>)造成光化学烟雾、酸雨以及臭氧破坏等严重的环境问题<sup>[1-3]</sup>。为了满足更加严格的排放法规和减少氮氧化物带来的空气污染,提出各种柴油机尾气后处理方法,但就实现 NO<sub>x</sub> 排放限值以及经济性而言, NH<sub>3</sub>-SCR 被认为是最有效的去除 NO<sub>x</sub> 技术。其中催化剂是选择性催化还原中最核心的部分,与金属氧化物催化剂和贵金属催化剂相比,分子筛催化剂具有较宽的温度窗口、较高的 N<sub>2</sub> 选择性以及催化活性<sup>[4-8]</sup>。

Cu/SAPO-34 催化剂优异的 SCR 性能引起了学者们的广泛关注, Xiang 等<sup>[3,9]</sup>发现 Cu 负载量与 Cu/SAPO-34 催化剂水热稳定性相关, Cu 负载量的增加使催化剂骨架结构稳固。Tang 等<sup>[10]</sup>发现高负载量的 Cu/SAPO-34 催化剂在 950℃ 水热处理后,分子筛载体的 Si—OH—Al 键断裂,并导致 Cu 物种团聚形成 CuO<sup>[11-12]</sup>。Yu 等<sup>[13]</sup>发现采用浸渍法制备的催化剂比离子交换法制备的催化剂更容易生成 CuO。Liu 等<sup>[14]</sup>发现水热老化过程中催化剂外表面

收稿日期: 2019-07-21; 修回日期: 2020-03-07

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFD0700701-02)

作者简介: 胡宜康(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为柴油机尾气后处理, 1328845950@qq.com; 徐斌(1964-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为清洁代用燃料燃烧技术及微动力系统的开发与研究, 通讯联系人, xu64327@163.com。

的CuO簇迁移到笼内形成孤立的Cu<sup>2+</sup>,减少CuO在高温时对NH<sub>3</sub>的氧化。Cao等<sup>[15]</sup>通过掺杂Ce元素改善了Cu/SAPO-34催化剂的水热稳定性。Dou等<sup>[16]</sup>通过添加Ce元素使得Cu/ZSM催化剂Cu高度分布,改善了催化剂在SCR的氧化还原反应特性。

研究表明合适的Cu负载量对催化剂性能影响很大,掺杂Ce元素对催化剂活性具有促进作用,但未探究不同Ce掺杂量对催化剂的性能影响。所以笔者通过找出最佳Cu、Ce负载量,以提升催化剂的SCR性能。制备了不同Cu负载量(质量分数分别为2%、4%、6%和8%)的催化剂,采用催化剂活性评价装置探究Cu负载量对催化剂SCR性能影响,并通过XRD、H<sub>2</sub>-TPR、NH<sub>3</sub>-TPD对催化剂的特性进行表征。通过掺杂Ce元素,研究不同Ce负载量对催化剂的物理化学结构、酸性位和Cu元素价态的影响。

## 1 实验

### 1.1 催化剂的制备

通过浸渍法制备了不同Cu负载量的Cu/SAPO-34催化剂。称取Cu离子占H-SAPO-34分子筛载(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为0.5)质量分数分别为2%、4%、6%和8%的硝酸铜10g,将分子筛放置在马弗炉中于300℃预处理3h,用去离子水配制0.05mol/L硝酸铜溶液,待分子筛载体冷却至室温再与硝酸铜溶液充分混合,利用磁力搅拌器加热搅拌4h,再放入电热恒温鼓风干燥箱中于110℃干燥12h,将干燥的样品研磨成粉末放入马弗炉中以450℃煅烧3h,充分研磨成粉末装袋并命名为x%Cu/SAPO-34催化剂(x=2、4、6和8)。制备Cu-Ce/SAPO-34催化剂方法同上,固定Cu离子占载体的质量分数分别为4%和6%,按Cu/Ce物质的量的比为4:1、4:3、4:5、6:1、6:3和6:5制成Cu-Ce/SAPO-34催化剂。

### 1.2 催化剂NH<sub>3</sub>-SCR性能测试

催化剂的NH<sub>3</sub>-SCR在VDRT-200SCR型催化剂活性评价装置上测试,尾气浓度由德国testo-350型烟气分析仪进行实时测试。称取250mg催化剂置于反应器中,反应器内温度由K型热电偶测定,催化剂活性测试温度范围为150~550℃,升温速率为10℃/min。反应气体由3%NO、3%NH<sub>3</sub>、21%O<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>为平衡气)组成,各气体的流量由数台Horiba S500热式质量流量控制器控制,NO和NH<sub>3</sub>进气流

量为20mL/min,O<sub>2</sub>进气流量为10mL/min,进气总流量为250mL/min,空速(GHSV)控制为30000h<sup>-1</sup>。NO<sub>x</sub>的催化转化率的计算式为:

$$\eta = \frac{([\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}})}{[\text{NO}_x]_{\text{in}}} \times 100\%$$

式中, $\eta$ 为NO<sub>x</sub>的转化率;[NO<sub>x</sub>]<sub>in</sub>和[NO<sub>x</sub>]<sub>out</sub>分别为原进气和评价装置出口的NO<sub>x</sub>体积浓度。

### 1.3 催化剂的表征

利用DX-2700B型X射线衍射仪(XRD)对催化剂进行表面物理化学结构分析,XRD靶材为CuK $\alpha$ 射线,测量方式为步进,步进角度为0.02°,2 $\theta$ 范围为5~45°,采样时间为0.5s,管电压为50kV,管电流为30mA。

利用TP-5076TPD/TPR动态吸附仪对催化剂进行H<sub>2</sub>-TPR分析。首先在吸附仪石英反应器中装填50mg样品,在N<sub>2</sub>气氛下以20℃/min升温至400℃,恒温30min,再冷却至室温。待TCD基线稳定后,通入7.52%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>,流量为30mL/min,以10℃/min升温至800℃进行升温还原。

利用TP-5076TPD/TPR动态吸附仪对催化剂进行NH<sub>3</sub>-TPD分析。在反应器中装填100mg样品,首先对样品在400℃、N<sub>2</sub>氛围下预处理30min。待反应器冷却至50℃,开始进行NH<sub>3</sub>吸附,吸附30min至样品吸附饱和。然后在N<sub>2</sub>氛围下吹扫5min以去除样品表面物理吸附,待TCD基线稳定后,以10℃/min升温至800℃并进行NH<sub>3</sub>脱附实验。

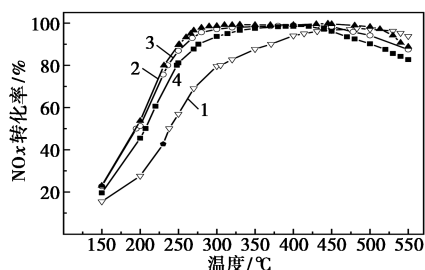
## 2 结果和讨论

### 2.1 不同负载量催化剂NH<sub>3</sub>-SCR性能

不同负载量催化剂的NO<sub>x</sub>的转化率如图1所示,不同负载量催化剂转化率的温度区间如表1所示。由图1(a)中可以看出,2%、4%、6%和8%Cu负载量的Cu/SAPO-34催化剂在150~350℃温度范围内的转化率不断升高;在350~450℃温度范围内转化率维持在95%以上;当温度升到500℃以上后转化率下降,且负载量越高下降的幅度越大。由表1中可以看出,4%负载量的Cu/SAPO-34催化剂的起燃温度最低,不同Cu负载量催化剂在560℃高温时,NO<sub>x</sub>的转化率仍保持在80%以上。结合图1(a)和表1可知,Cu负载量为4%和6%的Cu/SAPO-34催化剂具有较宽的活性温度窗口,最高转化率分别达到98.79%和98.95%。

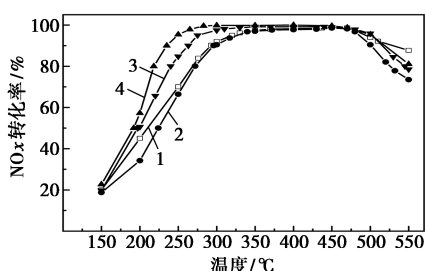
综合考虑,选择以4%和6%Cu负载量为基础,将Cu/SAPO-34催化剂掺杂Ce,其转换率如图1

(b)、图 1(c) 所示。从图 1(b) 中可以看出, Cu/SAPO-34 催化剂和 Cu-Ce/SAPO-34 催化剂的 NO<sub>x</sub> 转化率趋势相同。在 150~450℃, 掺杂 Ce 后显著地改善了 Cu/SAPO-34 催化剂的中低温活性。但是在 450~550℃, Cu-Ce/SAPO-34 催化剂的 NO<sub>x</sub> 的转化率比 Cu/SAPO-34 催化剂低, 由于掺杂 Ce 形成的 CeO<sub>2</sub> 促进了 NH<sub>3</sub> 的氧化<sup>[15]</sup>。从图 1(c) 中可以看出, 在 6% Cu/SAPO-34 催化剂中掺杂 Ce 元素



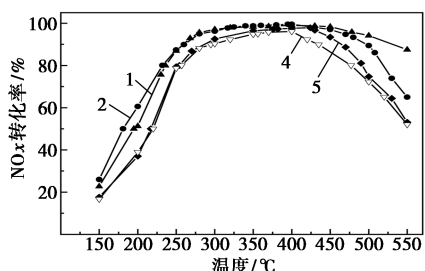
1—2% Cu/SAPO-34; 2—4% Cu/SAPO-34;  
3—6% Cu/SAPO-34; 4—8% Cu/SAPO-34

(a) 不同 Cu 负载量催化剂



1—4% Cu/SAPO-34; 2—Cu-Ce(4:1)/SAPO-34;  
3—Cu-Ce(4:3)/SAPO-34; 4—Cu-Ce(4:5)/SAPO-34

(b) 4% Cu 负载量及不同 Cu/Ce 物质的量比催化剂



1—6% Cu/SAPO-34; 2—Cu-Ce(6:1)/SAPO-34;  
3—Cu-Ce(6:3)/SAPO-34; 4—Cu-Ce(6:5)/SAPO-34

(c) 6% Cu 负载量及不同 Cu/Ce 物质的量比催化剂

图 1 不同负载量催化剂的 NO<sub>x</sub> 转化率

表 1 催化剂转化率的温度区间

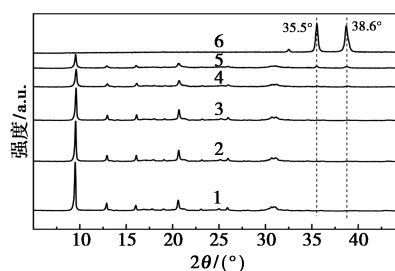
样品	起燃温度/℃	T <sub>80%</sub> /℃	T <sub>90%</sub> /℃
2% Cu/SAPO-34	238	305~595	371~569
4% Cu/SAPO-34	191	231~586	251~545
6% Cu/SAPO-34	195	241~570	258~515
8% Cu/SAPO-34	207	248~566	314~459

并没有改善 NH<sub>3</sub>-SCR 性能, 在整个实验温度阶段, NO<sub>x</sub> 的转化率均降低。

## 2.2 催化剂的结构特性

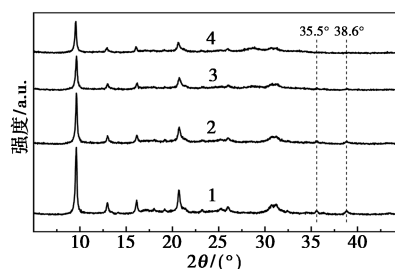
利用 XRD 测试反应不同 Cu 和 Cu-Ce 负载量催化剂的结构和结晶度, 结果如图 2 所示, 催化剂在不同 2θ 角的衍射峰积分面积如表 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, 催化剂为典型的 SAPO-34 分子筛 CHA 结构。由表 2 中可知, 随着 Cu 负载量的提高, Cu/SAPO-34 催化剂在不同 2θ 角的物象衍射峰面积减小, 表明催化剂结晶度随负载量的增加而减小, 这是因为 Cu 物种的增加提高了对 x 射线辐射的吸收强度<sup>[10]</sup>。2% 和 4% Cu 负载量的 Cu/SAPO-34 催化剂没有出现 CuO 衍射峰, 表明 Cu 物种在催化剂表面以无定型高度分布<sup>[15]</sup>。6% 和 8% Cu 负载量 Cu/SAPO-34 催化剂的 XRD 图谱中, 2θ 在 35.5° 和 38.6° 附近出现 CuO 衍射峰。从表 2 和图 2 中可以看出, 随着 Cu 负载量的增加, CuO 衍射峰的强度增大, 这与高温阶段 NO<sub>x</sub> 的转化率随 Cu 负载量增加而下降趋势越快一致。

从图 2(b) 中可知, 所有 Cu-Ce/SAPO-34 催化剂都保持了 CHA 结构。Cu-Ce/SAPO-34 催化剂中并未检测出 CeO<sub>2</sub> 和 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰, 表明 Ce 在载体上高度分布。同时还发现 CuO 衍射峰峰强度随着 Ce 负载量的增加显著下降, 当 Ce 负载量为 5% 时,



1—SAPO-34; 2—2% Cu/SAPO-34; 3—4% Cu/SAPO-34;  
4—6% Cu/SAPO-34; 5—8% Cu/SAPO-34; 6—CuO

(a) 不同 Cu 负载量催化剂



1—6% Cu/SAPO-34; 2—Cu-Ce(6:1)/SAPO-34;  
3—Cu-Ce(6:3)/SAPO-34; 4—Cu-Ce(6:5)/SAPO-34

(b) 6% Cu 负载量及不同 Cu/Ce 物质的量比催化剂

图 2 不同负载量催化剂的 XRD 图谱

表2 催化剂在不同 $2\theta$ 角衍射峰积分面积

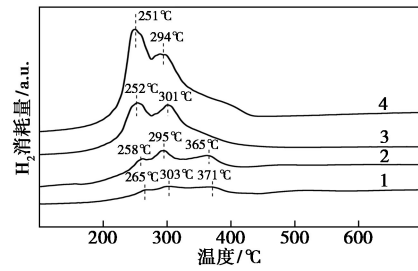
$2\theta/(\circ)$	9.5	20.6	31.1	35.5	38.6
SAPO-34	899.8	323.1	285.3	0	0.2
2% Cu/SAPO-34	724.0	332.6	250.5	1.3	11.3
4% Cu/SAPO-34	626.3	287.3	217.3	6.0	13.4
6% Cu/SAPO-34	441.3	199.1	153.5	21.3	29.4
8% Cu/SAPO-34	291.5	171.5	110.7	42.2	71.7
CuO	0	0	0	859.7	1048

CuO衍射峰基本消失,说明掺杂Ce可以有效地抑制CuO生成,提高Cu物种的分布性。

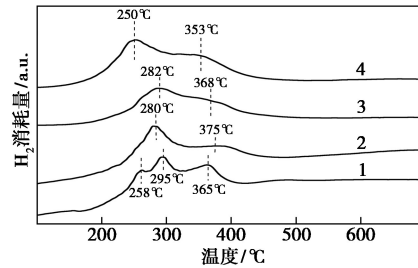
### 2.3 H<sub>2</sub>-TPR 测试

H<sub>2</sub>-TPR测试用来检测催化剂的Cu物种种类和氧化还原性能,Cu/SAPO-34催化剂和Cu-Ce/SAPO-34催化剂的H<sub>2</sub>-TPR图谱如图3所示。由图3中可以看出,H<sub>2</sub>-TPR峰值对应的温度越低,催化剂在低温的氧化性能越好;还原峰面积越大,催化剂的氧化还原位数量越多<sup>[8]</sup>。根据文献[17-20]中的报道,在260℃附近的还原峰归属于Cu/SAPO-34催化剂CHA笼内孤立的Cu<sup>2+</sup>还原为Cu<sup>+</sup>;300℃附近的还原峰归属于CuO还原为Cu<sup>0</sup>;370℃附近的还原峰归属于Cu<sup>+</sup>还原为Cu<sup>0</sup>。其中Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>+</sup>在NH<sub>3</sub>-SCR反应中最具活性,孤立的Cu<sup>2+</sup>在低温活性好,Cu<sup>+</sup>在高温活性较好<sup>[21-22]</sup>。从图3(a)中可以看出,2%和4%Cu负载量在370℃附近存在Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>0</sup>,所以这2种负载量的催化剂高温活性好。2%Cu负载量的Cu/SAPO-34催化剂还原峰面积最小,所以该催化剂的NH<sub>3</sub>-SCR性能较差。

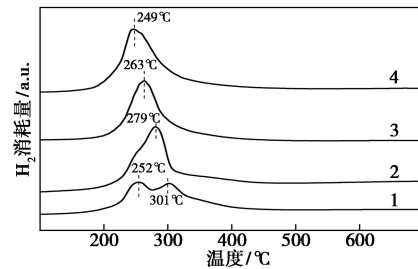
从图3(b)中可以看出,该催化剂的还原峰仅有2个,分别对应的是Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>+</sup>和Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>0</sup>,没有观察到明显的CuO还原峰,表明掺杂Ce可以抑制CuO形成。掺杂Ce后催化剂对应的Cu<sup>2+</sup>还原峰面积增大,这是由于Ce促使Cu/SAPO-34催化剂形成更多孤立的Cu<sup>2+</sup>,提高了催化剂的SCR活性。当Cu/Ce物质的量比为4:5时,Cu-Ce/SAPO-34催化剂还原峰对应的峰面积最大,表明该催化剂的氧化还原位数量比其他Ce负载量催化剂多,而且该催化剂的第1个还原峰对应的温度最低,说明该催化剂的低温活性好。从图3(c)中可以看出,Cu-Ce/SAPO-34催化剂仅有1个还原峰,该峰对应的是Cu<sup>2+</sup>的还原峰。随着Ce负载量的增加,还原峰对应温度逐渐降低,说明掺杂Ce不仅能抑制CuO的生成,还能促使孤立的Cu<sup>2+</sup>数量增多。



1—2% Cu/SAPO-34; 2—4% Cu/SAPO-34;  
3—6% Cu/SAPO-34; 4—8% Cu/SAPO-34  
(a)不同Cu负载量催化剂



1—4% Cu/SAPO-34; 2—Cu-Ce(4:1)/SAPO-34;  
3—Cu-Ce(4:3)/SAPO-34; 4—Cu-Ce(4:5)/SAPO-34  
(b)4%Cu负载量及不同Cu/Ce物质的量比催化剂



1—6% Cu/SAPO-34; 2—Cu-Ce(6:1)/SAPO-34;  
3—Cu-Ce(6:3)/SAPO-34; 4—Cu-Ce(6:5)/SAPO-34  
(c)6%Cu负载量及不同Cu/Ce物质的量比催化剂

图3 不同负载量催化剂的H<sub>2</sub>-TPR图谱

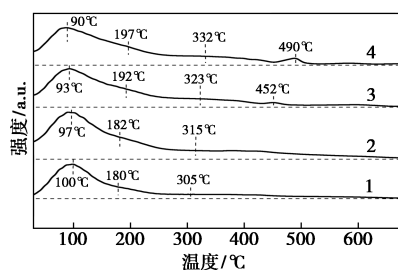
### 2.4 Cu/SAPO-34和Cu-Ce/SAPO-34催化剂酸性测试

NH<sub>3</sub>-TPD通常用来测试催化剂的酸性强度和酸性位的分布情况。不同负载量Cu/SAPO-34和Cu-Ce/SAPO-34催化剂的NH<sub>3</sub>-TPD图谱如图4所示。根据文献[4-5,15-16]中报道,在95℃附近的尖峰归属于低温吸附在催化剂表面的羟基(Si—OH和P—OH)以及物理吸附的NH<sub>3</sub>的脱附峰;190℃附近的宽峰为与Cu物种相关的L酸吸附的NH<sub>3</sub>脱附峰,以上2种酸属于弱酸;在320℃附近脱附峰则归属于与Cu<sup>2+</sup>相关的L酸和SAPO-34载体结构性的B酸,属于中强酸;在更高温度的脱附峰则归属于与CuO相关的L酸,属于强酸。

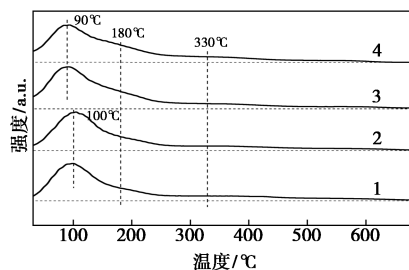
从图4(a)中可以看出,随着Cu负载量的提升,

Cu/SAPO-34 催化剂的中强酸和强酸吸附峰面积增大,表明 Cu 的负载量增加能够促进中强酸性位和强酸性位的生成。4%、6% 和 8% Cu 负载量 Cu/SAPO-34 催化剂在中低温(150~450℃)的  $\text{NO}_x$  转化率显著高于 2% Cu 负载量催化剂,这与 Cu/SAPO-34 催化剂的中强酸性位和强酸性位数量增多有关。高温脱附峰对应的 L 酸性位数量随 Cu 负载量的增加而增加,说明 CuO 数量随负载量增加而增加。

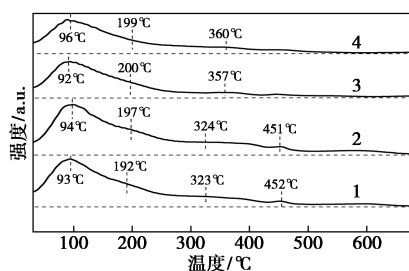
从图 4(b)中可以看出,Cu-Ce/SAPO-34 催化剂在 95、195、323、360℃ 和 450℃ 附近出现脱附峰。随 Ce 负载量的增加,Cu-Ce/SAPO-34 催化剂对应的中强酸和强酸数量有不同程度的减少,因为 Ce 元素占据了 SAPO-34 载体的结构性 B 酸性位,



1—2% Cu/SAPO-34; 2—4% Cu/SAPO-34;  
3—6% Cu/SAPO-34; 4—8% Cu/SAPO-34  
(a) 不同 Cu 负载量催化剂



1—4% Cu/SAPO-34; 2—Cu-Ce(4:1)/SAPO-34;  
3—Cu-Ce(4:3)/SAPO-34; 4—Cu-Ce(4:5)/SAPO-34  
(b) 4% Cu 负载量及不同 Cu/Ce 物质的量比催化剂



1—6% Cu/SAPO-34; 2—Cu-Ce(6:1)/SAPO-34;  
3—Cu-Ce(6:3)/SAPO-34; 4—Cu-Ce(6:5)/SAPO-34  
(c) 6% Cu 负载量及不同 Cu/Ce 物质的量比催化剂

图 4 不同负载量催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 图谱

所以 Cu-Ce/SAPO-34 催化剂  $\text{NH}_3$ -SCR 性能下降。在 450℃ 附近的脱附峰峰值随 Ce 负载量的增加而减小,也证明了掺杂 Ce 元素可以降低 CuO 的数量,这与  $\text{H}_2$ -TPD 和 XRD 结果一致。

从图 4(c)中可以看出,掺杂 Ce 元素后,Cu-Ce/SAPO-34 催化剂相比 Cu/SAPO-34 催化剂的中强度酸的数量减少。虽然催化剂的中强度酸性位数量减少,但是掺杂 Ce 能够促进孤立的  $\text{Cu}^{2+}$  的生成,两者比较而言,后者对 4% Cu 负载量 Cu-Ce/SAPO-34 催化剂的促进作用更强,所以该催化剂  $\text{NH}_3$ -SCR 性能得以提升。而对于 6% Cu 负载量 Cu-Ce/SAPO-34 催化剂而言,前者的抑制作用更大,造成该催化剂的  $\text{NH}_3$ -SCR 性能降低,所以选择 4% 的 Cu 负载量更有利于改善催化剂的中低温  $\text{NH}_3$ -SCR 性能。

### 3 结论

(1) Cu 负载量为 4% 时,Cu/SAPO-34 催化剂在 445℃ 达到最高转化率 98.79%,  $\text{NO}_x$  转化率达到 80% 以上的温度区间为 231~586℃, Cu 物种在载体表面高度分布,没有明显团聚现象。

(2) Cu 负载量为 4% 时,掺杂 Ce 元素可以提高 Cu/SAPO-34 催化剂的  $\text{NH}_3$ -SCR 性能,拓宽了活性温度窗口。当 Cu/Ce 物质的量的比为 4:5 时,能够充分抑制 Cu/SAPO-34 催化剂的 CuO 生成,同时还增加了孤立的  $\text{Cu}^{2+}$  数量。孤立的  $\text{Cu}^{2+}$  为中低温活性位,因此改善了 Cu/SAPO-34 催化剂的中低温性能。但是当 Cu 负载量为 6% 时,掺杂 Ce 元素并不能改善 Cu/SAPO-34 催化剂的  $\text{NH}_3$ -SCR 性能。

(3) 提高 Cu 负载量可以增加 Cu/SAPO-34 催化剂的中强酸性位和强酸性位数量。当 Cu 负载量为 4% 时,Cu/SAPO-34 催化剂的酸性位数量最多。而掺杂 Ce 元素 Cu/SAPO-34 催化剂的中强度酸性位数量减少,这是因为 Ce 元素占据 SAPO-34 分子筛的 B 酸性位,从而导致催化剂的  $\text{NH}_3$ -SCR 性能降低。综上所述,Cu/Ce 物质的量的比为 4:5 为 Cu/SAPO-34 催化剂的最佳负载量。

### 参考文献

- [1] 魏波,张相俊,李思漩,等.制备条件对 Ag/ZSM-5 催化剂  $\text{CH}_4$ -SCR 脱硝性能的影响[J].现代化工,2018,38(7):103-106,10.
- [2] 任爱玲,刘卉,张硕,等.Ce-Mn/ZSM-5 催化剂的制备及其低温脱硝性能分析[J].现代化工,2018,(6):73-77.
- [3] Xiang X, Cao Y, Sun L, et al. Improving the low-temperature hydro-

- thermal stability of Cu-SAPO-34 by the addition of Ag for ammonia selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>[J]. *Applied Catalysis A General*, 2018, 551:79-87.
- [4] 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 NH<sub>3</sub>[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 289(5):21-29.
- [5] Bing L, Wang G, Yi K, *et al.* One-pot synthesis of Cu-SAPO-34 catalyst using waste mother liquid and its application in the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>[J]. *Catalysis Today*, 2018, 316:37-42.
- [6] Zhao H, Li H, Li X, *et al.* The promotion effect of Fe to Cu-SAPO-34 for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>[J]. *Catalysis Today*, 2017, 297:84-91.
- [7] Shuang Z, Li M H, B Q J, *et al.* Stability of Cu-Mn bimetal catalysts based on different zeolites for NO<sub>x</sub>, removal from diesel engine exhaust[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(4):800-809.
- [8] Li J, Chang H, Ma L, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over metal oxide and zeolite catalysts—A review[J]. *Catalysis Today*, 2011, 175(1):147-156.
- [9] Wang J, Fan D, Yu T, *et al.* Improvement of low-temperature hydrothermal stability of Cu/SAPO-34 catalysts by Cu<sup>2+</sup> species[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 322:84-90.
- [10] Tang J, Xu M, Yu T, *et al.* Catalytic deactivation mechanism research over Cu/SAPO-34 catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR (II): The impact of copper loading[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 168:414-422.
- [11] Xue J, Wang X, Qi G, *et al.* Characterization of copper species over Cu/SAPO-34 in selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia: Relationships between active Cu sites and de-NO<sub>x</sub> performance at low temperature[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 297(1):56-64.
- [12] Zhang D, Yang R T. NH<sub>3</sub>-SCR of NO over one-pot Cu-SAPO-34 catalyst: Performance enhancement by doping Fe and MnCe and insight into N<sub>2</sub>O formation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 543:247-256.
- [13] Yu T, Wang J, Huang Y, *et al.* NH<sub>3</sub> Oxidation mechanism over Cu/SAPO-34 catalysts prepared by different methods[J]. *Chemcatchem*, 2014, 6(7):2074-2083.
- [14] Xue S L, Xiao D W, Duan W, *et al.* Evolution of copper species on Cu/SAPO-34 SCR catalysts upon hydrothermal aging[J]. *Catalysis Today*, 2017, 281:596-604.
- [15] Cao Y, Lan L, Feng X, *et al.* Cerium promotion on the hydrocarbon resistance of a Cu-SAPO-34 NH<sub>3</sub>-SCR monolith catalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(9):4511-4521.
- [16] Dou B, Lv G, Wang C, *et al.* Cerium doped copper/ZSM-5 catalysts used for the selective catalytic reduction of nitrogen oxide with ammonia[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270:549-556.
- [17] Cao Y, Zou S, Lan L, *et al.* Promotional effect of Ce on Cu-SAPO-34 monolith catalyst for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2015, 398:304-311.
- [18] Niu C, Shi X, Liu K, *et al.* A novel one-pot synthesized CuCe-SAPO-34 catalyst with high NH<sub>3</sub>-SCR activity and H<sub>2</sub>O resistance[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 81:20-23.
- [19] Niu C, Shi X, Liu F, *et al.* High hydrothermal stability of Cu-SAPO-34 catalysts for the NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 294:254-263.
- [20] 赵文雅, 李永红, 刘小娇, 等. Fe 改性 Cu-SSZ-13 的方法对催化剂 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝性能的影响[J]. *化工进展*, 2016, 35(12):3898-3906.
- [21] Rntkowska M, Pacia I, Basg S, *et al.* Catalytic performance of commercial Cu-ZSM-5 zeolite modified by desilication in NH<sub>3</sub>-SCR and NH<sub>3</sub>-SCO processes[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 246:193-206.
- [22] Hu X, Yang M, Fan D, *et al.* The role of pore diffusion in determining NH<sub>3</sub> SCR active sites over Cu/SAPO-34 catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 341:55-61. ■
- .....
- (上接第 121 页)
- [13] Mori S, Nagata M, Nakahata Y, *et al.* Enhancement of incident photon-to-current conversion efficiency for phthalocyanine-sensitized solar cells by 3D molecular structuralization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(12):4054-4055.
- [14] Mafukidze D M, Nyokong T. A comparative study of the singlet oxygen generation capability of a zinc phthalocyanine linked to graphene quantum dots through π-π stacking and covalent conjugation when embedded in asymmetric polymer membranes[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1180:307-317.
- [15] Zhang J, Lalevée J, Morlet-Savary F, *et al.* Photopolymerization under various monochromatic UV/visible LEDs and IR lamp: Diamino-anthraquinone derivatives as versatile multicolor photoinitiators[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 112:591-600.
- [16] 曹杰. 羧氧桥双核酞菁类化合物的合成与性能[D]. 太原: 中北大学, 2016.
- [17] Mack J, Stillman M J. Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and zindo calculations[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2001, 219-221(20):993-1032.
- [18] Zhu B, Zhang X, Han M, *et al.* Novel planar binuclear zinc phthalocyanine sensitizer for dye-sensitized solar cells: Synthesis and spectral, electrochemical, and photovoltaic properties[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1079:61-66.
- [19] Martín-Gomis L, Parejo C, Ivarez J C, *et al.* Dye sensitized solar cells (DSSCs) based on bulky tert-octylphenoxy-carboxyphenyl substituted phthalocyanine without the presence of co-adsorbents[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2017, 468(9):327-333.
- [20] Mäntele W, Deniz E. UV-Vis absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 173(6):965-968.
- [21] He R X, Zha D W. Cyclic voltammetry and voltabsorptometry studies of redox mechanism of lumazine[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 791(8):103-108.
- [22] De Leeuw D M, Simenon M M J, Brown A R, *et al.* Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices[J]. *Synthetic Metals*, 1997, 87(1):53-59. ■