

Fe/Cu-SAPO-11的制备及其 NH₃吸附性能研究

杨忠林*

(中石化南京化工研究院有限公司,江苏南京210048)

摘要:为提高NH₃在SO₂存在时的吸附效率,采用水热法制备SAPO-11,应用离子交换法将Cu修饰于SAPO-11上得到Cu-SAPO-11,随后在其表面掺杂 α -Fe₂O₃,构建出Fe/Cu-SAPO-11,应用于含有SO₂的NH₃吸附。研究表明:分子筛Cu-SAPO-11整体形貌呈球体结构,直径约7~10 μ m, α -Fe₂O₃掺杂形成的Fe/Cu-SAPO-11整体形貌和孔道结构不变;在修饰与掺杂过程中,分子筛SAPO-11、Cu-SAPO-11、Fe/Cu-SAPO-11比表面积逐步降低,由142 m²/g减少至59 m²/g,且具有弱酸性特征。只有NH₃时,分子筛0.2 Fe/Cu-SAPO-11对NH₃吸附性能最佳,穿透吸附容量高达1.54 mmol/g,均显著优于未掺杂 α -Fe₂O₃的Cu-SAPO-11;0.3 Fe/Cu-SAPO-11抗硫吸附性能最佳,吸附容量高达1.21 mmol/g,时间延长至9.96 min。掺杂 α -Fe₂O₃后,分子筛表面Fe元素先于Cu与SO₂发生反应,对NH₃吸附行为起到显著调控作用。

关键词:分子筛;Fe/Cu-SAPO-11;NH₃;SO₂

中图分类号:TQ530.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)06-0217-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.034

Preparation and NH₃ adsorption performance of Fe/Cu-SAPO-11

YANG Zhong-lin*

(Nanjing Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., SINOPEC, Nanjing 210048, China)

Abstract:To improve the adsorption efficiency of NH₃ in the presence of SO₂, SAPO-11 was synthesized via a hydrothermal method. Copper (Cu) was introduced onto SAPO-11 by ion exchange to obtain Cu-SAPO-11, followed by the incorporation of α -Fe₂O₃ onto its surface to construct the Fe/Cu-SAPO-11 composite for NH₃ adsorption from SO₂-containing streams. The results demonstrate that the Cu-SAPO-11 molecular sieve exhibits a spherical morphology with a diameter of approximately 7–10 μ m. The introduction of α -Fe₂O₃ to form Fe/Cu-SAPO-11 did not alter the overall morphology or the pore structure. During the modification and doping processes, the specific surface areas of SAPO-11, Cu-SAPO-11, and Fe/Cu-SAPO-11 decreased progressively from 142 m²·g⁻¹ to 59 m²·g⁻¹, while all samples retained their weakly acidic characteristics. In the absence of SO₂, the 0.2 Fe/Cu-SAPO-11 sample exhibited the best NH₃ adsorption performance, achieving a breakthrough adsorption capacity of up to 1.54 mmol·g⁻¹, which was significantly higher than that of the undoped Cu-SAPO-11. In contrast, the 0.3 Fe/Cu-SAPO-11 sample displayed the optimal sulfur-resistant performance, with an adsorption capacity of 1.21 mmol·g⁻¹ and an extended breakthrough time of 9.96 min. The incorporation of α -Fe₂O₃ ensures that the Fe species on the molecular sieve surface preferentially react with SO₂ prior to Cu, thereby playing a crucial role in regulating the NH₃ adsorption behavior.

Key words: molecular sieve; Fe/Cu-SAPO-11; NH₃; SO₂

含氨烟气脱硫脱硝过程中,SO₂与NH₃的竞争吸附关系极为复杂^[1],其相互作用机理及调控策略对实现高效抗硫吸附具有重要意义。SO₂和NH₃分子极性较强,分子尺寸小,能够与分子筛表面的酸性位点发生相互作用^[2]。SO₂由于具有较强的电子受体特性,优先占据Brønsted酸位^[3],形成氢键或亚硫酸盐中间体,并实现化学吸附。而NH₃作为弱碱性分子与酸性位点发生质子交换反应,生成NH₄⁺物种,实现吸附或催化作用。当两种气体同时存在时,SO₂优先吸附会抑制NH₃分子的进入,从而降低整体吸附容量与选择性。

分子筛的孔径大小与拓扑结构在竞争吸附过程中起关键作用^[4-5]。孔径较大或多级孔结构的材料可在一定程度上缓解SO₂对NH₃的空间排斥效应^[6],从而提高气体扩散速率与吸附选择性。近年来,Fe/Cu双金属改性分子筛因其在多种催化与吸附过程中表现出较高活性与稳定性而受到广泛关注^[7]。相比单个金属,Fe与Cu的协同作用不仅能够调控分子筛孔道内活性中心的电子结构^[8],而且可通过骨架环境与第二配位层效应显著改善反应选择性与抗中毒能力。

本文以ALPO₄-11(AEL)骨架结构的SAPO分

收稿日期:2026-02-10;修回日期:2026-04-08

基金项目:中国石化重点实验室专项基金项目(KL224017)

作者简介:杨忠林(1980-),男,博士,高级工程师,研究方向为石油化工,通讯联系人,yangzhonglin07@163.com。

分子筛为研究对象,通过水热合成法制备 Cu-SAPO 分子筛,并通过物理方法表面掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,将其用于 NH_3 的吸附,考察 SO_2 对吸附性能的影响,为耐受性 Fe/Cu-SAPO 分子筛的制备提供支撑。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

拟薄水铝石(分析纯)、磷酸(分析纯)、二正丙胺(分析纯)、正硅酸四乙酯(分析纯),上海麦克林试剂;乙酸钠(分析纯)、硫酸铜(分析纯)、*N,N*-二异丙基乙胺(DPA)、无水乙醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;六水合三氯化铁(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;氮气(99.999%)、二氧化硫(500 mg/L)、氨气(500 mg/L),南京天泽气体有限责任公司。

1.2 方法

1.2.1 SAPO-11 分子筛的制备

根据文献[9-10]报道,首先称取拟薄水铝石 13.80 g,加入适量去离子水,分散均匀。随后,缓慢滴加质量分数为 85% 磷酸溶液 9.63 mL,持续搅拌 4 h 生成稳定的前驱体溶胶。随后,缓慢滴加正硅酸四乙酯 4.99 g,充分混合反应 2 h;然后,在搅拌状态下加入模板剂 *N,N*-二异丙基乙胺(DPA) 13.5 mL,并继续搅拌 1 h。所得凝胶前驱体的摩尔组成为:1.0 Al_2O_3 :1.0 P_2O_5 :0.3 SiO_2 :1.2 DPA:60 H_2O 。

将前驱体于 120℃ 下预结晶 12 h,然后升温至 200℃ 结晶 48 h,冷却至室温,去离子水洗涤数次以除去杂质和未反应物。洗涤后的固体样品在 120℃ 下干燥过夜,随后在 550℃ 下煅烧 6 h 以去除有机模板剂 DPA。煅烧结束后自然冷却,用去离子水和乙醇交替洗涤数次并再次干燥,最终得到分子筛 SAPO-11。

1.2.2 Cu-SAPO-11 的制备

采用离子交换法制备分子筛 Cu-SAPO-11。称取 1.0 g 前驱体 SAPO-11,置于 1 mol/L NH_4Cl 溶液中,于 80℃ 保持 8 h。反应结束后,将样品离心分离,洗涤,于 120℃ 干燥 12 h,获得固体 NH_4 -SAPO-11。将所得 NH_4 -SAPO-11 与浓度为 1 mol/L 的 CuSO_4 溶液混合,于 80℃ 反应 12 h 后离心分离,收集并洗涤样品,于 120℃ 干燥 12 h,随后在 500℃ 下煅烧 5 h 以分解残余的 NH_4^+ 和去除吸附水及杂质,得到 Cu-SAPO-11 分子筛样品。

1.2.3 Fe/Cu-SAPO-11 的制备

采用水热法合成六边形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[11]。将 1.07 g

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3.26 g CH_3COONa 溶解于 40 mL 无水乙醇中,搅拌均匀,并缓慢滴加氨水,直至溶液 pH 调节至 11,于 180℃ 下保持 12 h 后冷却至室温,离心分离,无水乙醇与去离子水交替洗涤数次以除去残余杂质。最后,将样品置于 80℃ 下干燥 12 h,得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

将 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体与 Cu-SAPO-11 分子筛按照 1:9、2:8、3:7、4:6 这 4 种不同质量比例进行混合,充分搅拌使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 均匀分布于分子筛表面及外部孔道区域,同时保持 Cu-SAPO-11 原有晶体结构与孔道特征。所得混合物于 120℃ 下干燥 12 h,根据 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 掺杂比例,复合材料分别命名为:0.1 Fe/Cu-SAPO-11, 0.2 Fe/Cu-SAPO-11, 0.3 Fe/Cu-SAPO-11, 0.4 Fe/Cu-SAPO-11。

1.3 结构表征

高分辨扫描电镜(HRSEM)测试:样品喷金,二次电子模式 T2 探头,工作电流 13 pA,加速电压 2.0 kV。高分辨透射电镜(HRTEM)测试:加速电压 200 kV。X 射线衍射(XRD):靶材 Cu,电压 40 kV,电流 40 mA, $\text{K}\alpha$ 射线 $\lambda = 0.1541$ nm,扫描速率 $10^\circ/\text{min}$,扫描范围 $10 \sim 90^\circ$ 。X 射线光电子能谱(XPS):Al $\text{K}\alpha$ 为射线源,束斑 400 μm ,工作电压 12 kV,灯丝电流 11 mA,以 C 1s(284.8 eV)为基准对数据进行校准。

1.4 吸附性能测试

1.4.1 比表面积与孔结构分析

基于比表面积 BET 理论,采用静态吸附法测试,以 N_2 为吸附质,取 200 mg 分子筛于 77 K 下进行 N_2 吸附-脱附曲线测试,获得材料的比表面积、孔隙体积,并推导出孔隙率。孔隙率公式如式(1)所示。

$$\text{孔隙率} = (V_p/V_t) \times 100\% \quad (1)$$

式中, V_p 为材料内部孔隙的体积; V_t 为材料的总体积。

1.4.2 氢气程序升温还原实验

取分子筛约 50.0 mg,高纯 Ar 气预处理 6 h;随后,选取 5% H_2/Ar 还原性气体,程序升温,起始温度 50℃,终止温度 800℃,升温速率 $10^\circ/\text{min}$ 。

1.4.3 氨气程序升温脱附实验

取分子筛约 100 mg,高纯 He 气预处理 3 h;冷却后通入 NH_3/He 混合气进行原位吸附直至饱和,随后,在 He 气流中升温至 800℃,升温速率 $10^\circ/\text{min}$,获得 NH_3 程序升温脱附(TPD)谱图。

1.4.4 氨气吸附评价实验

高纯 N₂ 气预处理 3 h; 温度 200℃; 气体组成 500 mg/L NH₃; 流量 1 200 mL/min。分子筛的 NH₃ 吸附效率根据公式(2)计算。

$$\text{NH}_3 \text{ 吸附效率}(\%) = \frac{([\text{NH}_3]_{\text{in}} - [\text{NH}_3]_{\text{out}}) / [\text{NH}_3]_{\text{in}} \times 100\%}{(2)}$$

式中, $[\text{NH}_3]_{\text{in}}$ 为进口氨气浓度, $[\text{NH}_3]_{\text{out}}$ 为出口氨气浓度。

1.4.5 抗硫性吸附评价实验

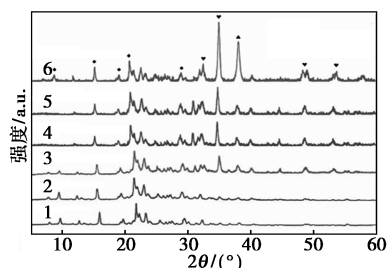
实验气体组成为 500 mg/L NH₃, 500 mg/L SO₂, N₂ 作为平衡气体; 气体总气流量为 1 200 mL/min。分子筛在 N₂ 流中于 200℃ 预处理 1 h; 随后升温至 200℃, 通入混合气, 并测定出口浓度。分子筛的 NH₃ 吸附效率如前述公式计算。

2 结果与讨论

2.1 分子筛物相与微区结构分析

2.1.1 物相分析

分子筛 SAPO-11、Cu-SAPO-11、Fe/Cu-SAPO-11 的 XRD 分析如图 1 所示。由图 1 可以看出, 所制备系列分子筛均呈现典型 AEL 拓扑结构衍射峰, 表明成功构建了分子筛 SAPO-11 的晶胞骨架。本实验中 SAPO-11 分子筛的典型衍射峰主要分布在 $2\theta = 8.1^\circ$ 、 9.6° 、 13.1° 、 15.8° 、 20.3° 、 21.2° 、 23.3° 和 26.4° 处, 分别对应已有文献报道的 (108)、(020)、(200)、(130)、(300)、(002)、(240) 和 (060) 晶面^[12-13]。分子筛 Cu-SAPO-11 除了含有 AEL 结构衍射峰外, 在 $2\theta = 35.5^\circ$ 与 38.7° 处发现 2 处微弱新峰; 与标准卡片 PDF#80-0076 对比, 归属于 CuO 特征衍射, 表明离子交换反应过程中生成少量晶体 CuO; 揭示分子筛 Cu-SAPO-11 中铜元素以两种状态共存: 一部分 Cu²⁺ 离子以高分散形式进入分子筛框架或孔道



1—SAPO-11; 2—Cu-SAPO-11; 3—0.1 Fe/Cu-SAPO-11;
4—0.2 Fe/Cu-SAPO-11; 5—0.3 Fe/Cu-SAPO-11;
6—0.4 Fe/Cu-SAPO-11

图 1 不同比例的 Fe/Cu-SAPO-11 及其单组分 XRD 谱图

内部, 与 Al、P 原子形成稳定配位结构; 另一部分 Cu²⁺ 则在煅烧过程中于表面发生氧化, 生成 CuO 微晶。添加不同质量比例 α -Fe₂O₃ 后, 谱图中出现若干新的衍射峰, 且峰强度与添加量成正比, 表明掺杂的 α -Fe₂O₃ 以晶态形式负载于分子筛上。

2.1.2 分子筛形貌分析

从图 2(a) 中可观察到, 分子筛 SAPO-11 整体呈球形结构, 由短纳米棒自组装形成, 直径分布在 7~10 μm 区间。聚集体表面致密且边缘轮廓清晰, 分子筛结晶度高, 晶体生长过程均匀有序, 尺寸均一^[10], 说明 SAPO-11 分子筛具有良好结晶特征。图 2(b) 为分子筛 Cu-SAPO-11 的扫描电镜 (SEM) 图, 与 SAPO-11 相比, 其整体形貌基本保持一致, 仍为由短纳米棒构筑的球形结构, 说明 Cu²⁺ 离子掺杂未破坏分子筛原有晶体骨架结构。图 2(c) 为 α -Fe₂O₃ 的 SEM 图, 其形貌为规整六边形片状结构, 晶体边缘平整且尺寸均一, 结晶度高, 采用水热法合成 α -Fe₂O₃ 晶面能定向生长, 而且形貌能得到有效控制^[14], 从而获得结构稳定、晶面暴露均匀的 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒。图 2(d) 为 α -Fe₂O₃ 掺杂后分子筛 0.3 Fe/Cu-SAPO-11 的 SEM 图, α -Fe₂O₃ 颗粒均匀分散于 Cu-SAPO-11 分子筛表面及周围区域, 未出现明显的团聚或分层现象, 表明两相结合紧密^[15], 该结构不仅保持分子筛的完整形貌和孔道结构, 而且为气体分子的传输与吸附提供了有利通道。

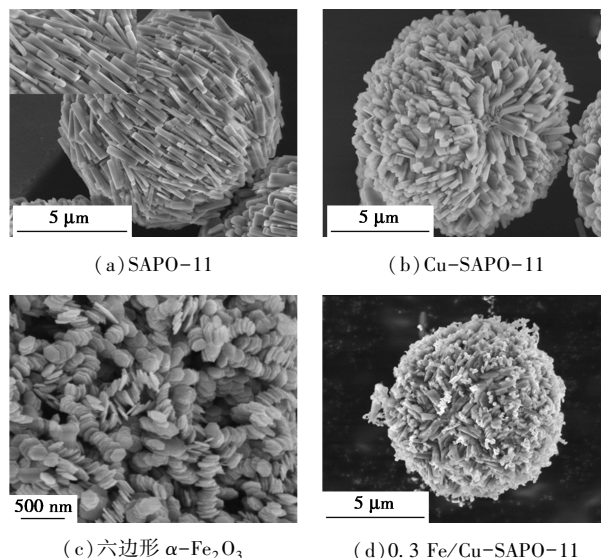


图 2 样品的 SEM 图

2.1.3 元素组成与化学状态分析

α -Fe₂O₃ 掺杂分子筛 0.2 Fe/Cu-SAPO-11 的能谱 (EDS) 元素分布如图 3 所示, O、Al、Si、P、Cu 及 Fe 等元素在整个样品表面分布均匀, 未出现明显的

团聚或偏析现象,表明 α - Fe_2O_3 与 Cu-SAPO-11 分子筛之间结合良好,相容性高;并均匀地负载分散于分子筛晶体表面及其孔道区域。同时,稳定均匀的 Cu 元素信号分布说明离子交换及后续复合过程并未破坏分子筛骨架结构。

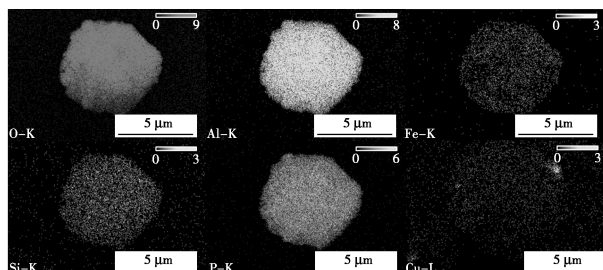


图 3 0.2 Fe/Cu-SAPO-11 样品的 EDS 元素分布图

分子筛 Cu-SAPO-11 的 XPS 分析结果如图 4 所示。图中出现 4 个主要特征峰,分别位于 932.58, 935.51, 952.75 eV 和 954.95 eV 处。其中, 932.58 eV 与 935.51 eV 对应于 Cu $2p_{3/2}$ 轨道中 CuO 与 Cu^{2+} 物种的特征峰,而 952.75 eV 与 954.95 eV 则归属于 Cu $2p_{1/2}$ 轨道中 CuO 与 Cu^{2+} 的信号^[16]。此外,高结合能区存在卫星峰,证实了 Cu^{2+} 的存在。通过峰面积分析, CuO 与 Cu^{2+} 的面积比约为 1.24, 说明 Cu^{2+} 以较高比例存在,且均匀分散于分子筛表面和孔道中,这种结构有利于增强分子筛的表面活性与气体吸附性能,同时具有高效的催化潜力^[5]。

根据表 1 显示的峰面积积分得到样品中表面 Cu 质量分数为 1.53%,表明部分 Cu 物种分布于孔道内部,为后续吸附过程提供了稳定的结构支撑与潜在活性中心。

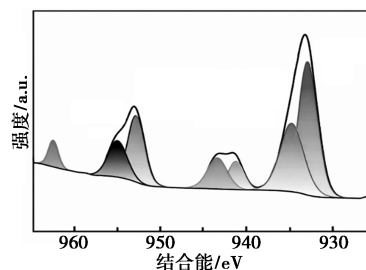


图 4 Cu-SAPO-11 样品的 Cu 2p 高分辨 XPS 谱图

表 1 Cu-SAPO-11 样品的 XPS 元素组成及相对含量

O 含量/%	Al 含量/%	Si 含量/%	P 含量/%	Cu 含量/%
49.38	24.13	2.22	22.74	1.53

2.1.4 材料比表面积与孔结构分析

分子筛 SAPO-11、Cu-SAPO-11 以及 Fe/Cu-SAPO-11 的 N_2 吸附-脱附等温线如图 5 所示,对应孔结构参数如表 2 所示。所有分子筛的吸附-脱附曲线均呈现出典型的 IV 型等温线特征,其迟滞环属于 H_4 型,这种等温线与迟滞回线的组合通常表明分子筛中同时存在微孔与介孔结构^[17],且介孔孔径分布较窄。

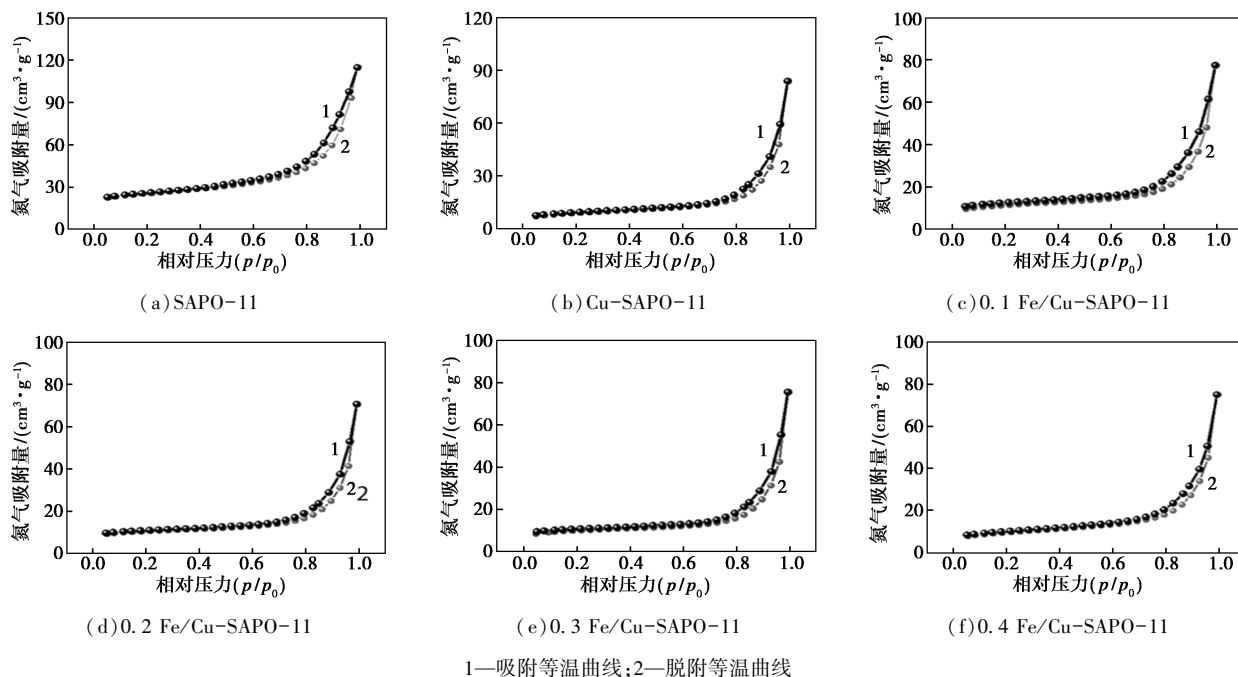


图 5 不同比例的 Fe/Cu-SAPO-11 及其单组分的氮气吸附-脱附等温曲

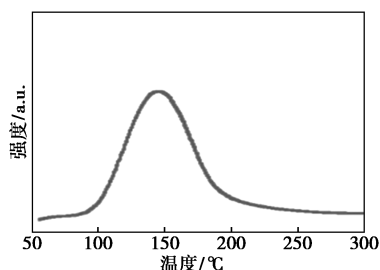
表 2 不同比例 Fe/Cu-SAPO-11 及其单组分样品的 BET 比表面积、总孔体积和平均孔径对比

材料名称	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
SAPO-11	142	0.14	0.898
Cu-SAPO-11	103	0.13	1.134
0.1 Fe/Cu-SAPO-11	78	0.11	2.387
0.2 Fe/Cu-SAPO-11	68	0.10	2.542
0.3 Fe/Cu-SAPO-11	62	0.09	2.663
0.4 Fe/Cu-SAPO-11	59	0.09	2.727

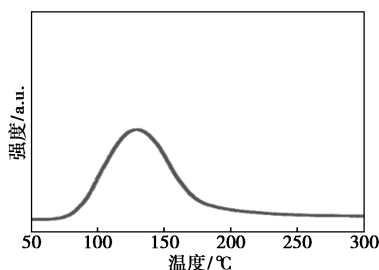
分子筛 SAPO-11 [图 5(a)] 比表面积大, 孔结构规整, 达到 142 m²/g。分子筛 Cu-SAPO-11 [图 5(b)] 比表面积及平均孔径均呈现下降趋势, 在离子交换与煅烧过程中, 部分 Cu²⁺ 进入 SAPO-11 孔道或残留于孔口区域, 生成的 CuO 颗粒也导致孔道堵塞, 从而减小了有效孔体积与比表面积。Fe/Cu-SAPO-11 [图 5(c)] 样品的比表面积继续呈下降趋势, 减少至 59 m²/g, 总孔体积亦有减少趋势。 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒掺杂导致分子筛部分外表面被覆盖, 或部分微孔被占据, 使得整体比表面积呈现出随 α -Fe₂O₃ 负载量增加而逐渐减小的趋势。 α -Fe₂O₃ 含量增加至 0.3 后, 比表面积下降趋缓, 表明 α -Fe₂O₃ 在分子筛表面分散趋于稳定, 复合结构逐渐达到平衡状态。尽管 α -Fe₂O₃ 掺杂和 Cu 元素修饰对 SAPO-11 孔结构产生影响, 但仍保持典型的分子筛多级孔道特征, 这种结构特性有利于气体吸附与扩散行为的调控^[15]。

2.1.5 分子筛表面酸碱性及还原性分析

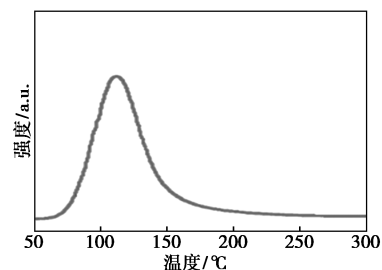
分子筛 Cu-SAPO-11 与 0.1 Fe/Cu-SAPO-11 的 H₂-TPR 还原性能测试结果如图 6 所示。Cu-SAPO-11 在 280、430℃ 和 500℃ 出现 3 个主要还原峰。250~300℃ 的低温峰对应于孤立的 Cu²⁺ 还原为 Cu⁺^[16], 而 400~450℃ 的中温峰则归属于分子筛内部 CuO 物种被还原为 Cu⁰ 的过程; 在 530℃ 左右出现的高温峰可归因于 Cu⁺ 进一步被还原为 Cu⁰。



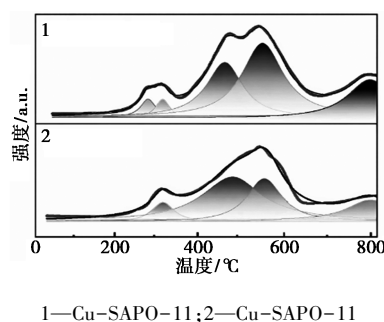
(a) SAPO-11



(b) Cu-SAPO-11



(c) 0.1 Fe/Cu-SAPO-11



1—Cu-SAPO-11; 2—Cu-SAPO-11

图 6 Cu-SAPO-11 与 0.1 Fe/Cu-SAPO-11) 的 H₂-TPR 还原曲线

分子筛 0.1 Fe/Cu-SAPO-11 还原曲线除保留了 Cu 的还原特征外, 还出现了与 α -Fe₂O₃ 相关的新峰。其中, 约 310℃ 的峰对应于 Fe₂O₃ 向 Fe₃O₄ 的还原转变, 而约 800℃ 的高温峰则归因于 Fe₃O₄ 向 Fe⁰ 的进一步还原过程。该结果表明, α -Fe₂O₃ 掺杂对 Cu 还原行为产生了影响, 可能促进了金属元素间的电子转移与协同作用, 从而改变了分子筛的整体还原特性。

2.2 分子筛吸附性能测试

2.2.1 分子筛表面酸性位点分布特征

分子筛 SAPO-11、Cu-SAPO-11 及 Fe/Cu-SAPO-11 表面酸性位点强度与分布的 NH₃-TPD 曲线如图 7 所示。在 100~200℃ 范围内, 所有分子筛均出现明显 NH₃ 解吸峰, 表明其表面主要被弱酸性和中等强度酸性位点占据。在 250℃ 以上未出现新峰, 其表面不存在强酸中心, 表明所制备样品的酸强度分布适中, 有利于 NH₃ 分子的吸附与可逆释放。

由表 3 所示酸性数据可知, SAPO-11 酸性主要来源于其骨架中 AlO₂⁻、PO₂⁺ 与 SiO₂ 四面体结构单元间的电荷分布不均^[18], 形成了以弱酸位点为主的表面酸性特征。Cu²⁺ 修饰后, 分子筛总酸量明显增加, Cu²⁺ 在分子筛孔道及表面形成新的路易斯酸中心^[19], 从而增强了 NH₃ 的吸附能力。随着 α -Fe₂O₃ 的进一步负载, 分子筛总酸量下降显著, 部分酸性位点被 α -Fe₂O₃ 覆盖或中和^[20]。

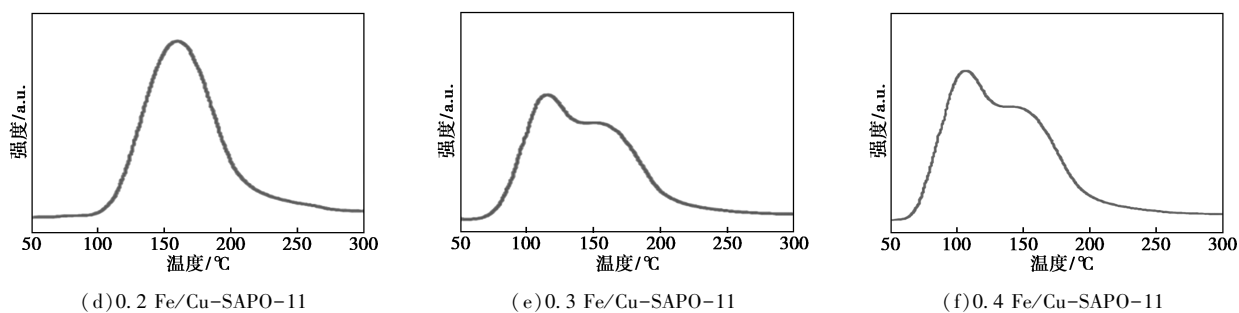


图 7 不同比例分子筛及其单组分的 NH₃-TPD 曲线

表 3 不同比例 Fe/Cu-SAPO-11 及其单组组样品的 NH₃-TPD 测试结果与酸性比较

分子筛	NH ₃ 消耗量/(mmol·g ⁻¹)
SAPO-11	2.459
Cu-SAPO-11	7.702
0.1 Fe/Cu-SAPO-11	7.133
0.2 Fe/Cu-SAPO-11	6.653
0.3 Fe/Cu-SAPO-11	6.267
0.4 Fe/Cu-SAPO-11	5.802

表 4 不同 α-Fe₂O₃ 负载量 α-Fe₂O₃/Cu-SAPO-11 及其单组分的氨气吸附性能参数

分子筛	开始穿透时间/min	穿透结束时间/min	持续时间/min	穿透吸附容量/(mmol·g ⁻¹)
Cu-SAPO-11	7.23	16.70	9.47	1.28
0.1 Fe/Cu-SAPO-11	8.12	16.81	8.69	1.36
0.2 Fe/Cu-SAPO-11	8.97	21.94	12.97	1.54
0.3 Fe/Cu-SAPO-11	6.32	15.37	9.05	1.26
0.4 Fe/Cu-SAPO-11	4.64	13.35	8.71	1.03

2.2.2 分子筛的 NH₃ 吸附性能

分子筛动态吸附 NH₃ 的曲线如图 8 和表 4 所示。分子筛 Cu-SAPO-11 穿透曲线急剧上升,穿透时间为 9.47 min,吸附容量达到 1.28 mmol/g。α-Fe₂O₃ 掺杂对 Cu-SAPO-11 的 NH₃ 吸附行为起显著调控作用,而且分子筛 0.2 Fe/Cu-SAPO-11 对 NH₃ 吸附性能最优,其穿透曲线明显右移,穿透吸附容量高达 1.54 mmol/g,穿透时间延长至 12.97 min,均显著优于未负载 α-Fe₂O₃ 的 Cu-SAPO-11、0.1 Fe/Cu-SAPO-11、0.3 Fe/Cu-SAPO-11、0.4 Fe/Cu-SAPO-11。0.2 Fe/Cu-SAPO-11 吸附性能增强并非源于初始吸附斜率的显著增加,主要表现为传

质区更为宽缓,平衡期更长。表明适量 α-Fe₂O₃ 掺杂能改善其吸附性能,α-Fe₂O₃ 掺杂能调整分子筛表面化学微域环境,增强其对 NH₃ 分子的局域吸附作用或形成了额外的可滞留位点,从而有效延缓了 NH₃ 的穿透进程。然而,当 α-Fe₂O₃ 负载量继续增加至 0.4 时,穿透曲线转而左移,吸附容量出现下降,表明过量 α-Fe₂O₃ 掺杂会导致大量纳米颗粒团聚在分子筛表面,并引起孔道堵塞,从而导致吸附量明显下降。

2.2.3 抗硫性 NH₃ 吸附评价

分子筛 Cu-SAPO-11 在 SO₂ 气氛中吸附能力衰减明显,结果如图 9 及表 5 所示,其 NH₃ 开始穿透时间仅为 2.07 min,持续时间降至 4.17 min,对应穿透吸附容量仅 0.36 mmol/g,表明 Cu²⁺ 活性中心在 SO₂ 条件下极易发生硫酸盐化,导致有效酸位数量显著减少。与之相比,分子筛 0.1 Fe/Cu-SAPO-11 的开始穿透时间增加至 5.04 min,持续时间延长至 7.97 min,对应吸附容量提升至 0.88 mmol/g;随着 α-Fe₂O₃ 含量进一步增加至 0.2,其穿透时间与吸附容量分别提升至 6.89 min 和 1.07 mmol/g。当 α-Fe₂O₃ 负载量为 0.3 时,抗硫吸附性能最佳,其 NH₃ 开始穿透时间达到 9.10 min,穿透持续时间延长至 9.96 min,对应吸附容量高达 1.21 mmol/g,相

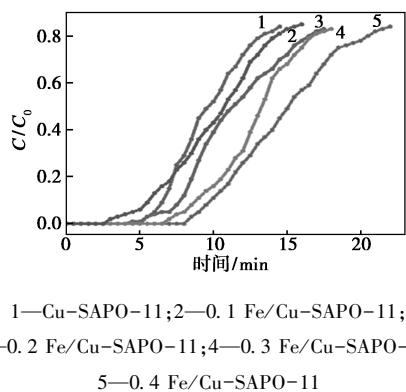
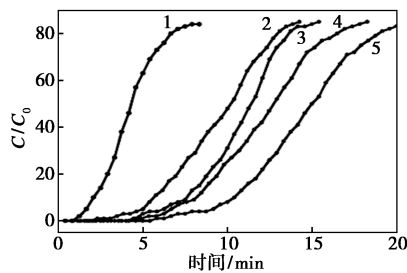


图 8 不同 α-Fe₂O₃ 负载量的 Fe/Cu-SAPO-11 及其单组分的氨气吸附穿透曲线

比 Cu-SAPO-11 提高了 3 倍,表明适量 α -Fe₂O₃ 能够显著抑制硫对 Cu²⁺ 活性位点的毒化作用。然而,当 α -Fe₂O₃ 负载量进一步增加至 0.4 时,分子筛 0.4 Fe/Cu-SAPO-11 性能下降显著,吸附容量下降至 1.00 mmol/g,突破时间与持续时间同步缩短,表明掺杂过量 α -Fe₂O₃ 会导致孔道外堵塞,产生扩散阻力,同时部分遮蔽酸性位点^[21],从而削弱了 NH₃ 的吸附效率。



1—Cu-SAPO-11; 2—0.1 Fe/Cu-SAPO-11;
3—0.2 Fe/Cu-SAPO-11; 4—0.3 Fe/Cu-SAPO-11;
5—0.4 Fe/Cu-SAPO-11

图 9 不同 α -Fe₂O₃ 负载量的 Fe/Cu-SAPO-11 及其单组分的抗硫性氨气吸附穿透曲线

表 5 不同 α -Fe₂O₃ 负载量 Fe/Cu-SAPO-11 及其单组分的抗硫性氨气吸附性能参数

样品	开始穿透时间/ min	穿透结束时间/ min	持续时间/ min	穿透吸附容量/ (mmol·g ⁻¹)
Cu-SAPO-11	2.07	6.24	4.17	0.36
0.1 Fe/Cu-SAPO-11	5.04	13.01	7.97	0.88
0.2 Fe/Cu-SAPO-11	6.89	16.65	9.76	1.07
0.3 Fe/Cu-SAPO-11	9.10	19.06	9.96	1.21
0.4 Fe/Cu-SAPO-11	6.73	14.11	7.38	1.00

分子筛表面 α -Fe₂O₃ 不是直接增强 NH₃ 吸附容量,而是通过“双重调节效应”实现抗硫性能的整体提升。首先, α -Fe₂O₃ 与 SO₂ 发生弱相互作用或生成亚硫酸盐,从而起到保护 Cu 位点的作用^[22];其次,适量 α -Fe₂O₃ 掺杂可稀释 Cu²⁺ 在骨架孔道中的堵塞效应,使分子扩散通道更加通畅。当 α -Fe₂O₃ 负载量接近 0.3 时,两种效应达到最佳。分子筛 Fe/Cu-SAPO-11 在含 SO₂ 环境下的 NH₃ 吸附性能呈现明显的负载量依赖性,其中分子筛 0.3 Fe/Cu-SAPO-11 实现了突破延迟、持续时间、吸附容量的同步最优,表明其在实际含 SO₂ 排放工况下具有更高的应用潜力。

2.2.4 吸附后形貌与结构变化

经 5 次抗硫吸附 NH₃ 测试后,分子筛 0.2 Fe/Cu-SAPO-11 的表面形貌如图 10 所示,表面平滑化,孔口被部分覆盖,但变化程度明显依赖于 SAPO 骨架结构,一维通道结构的 SAPO-11 相对保持形貌完整。

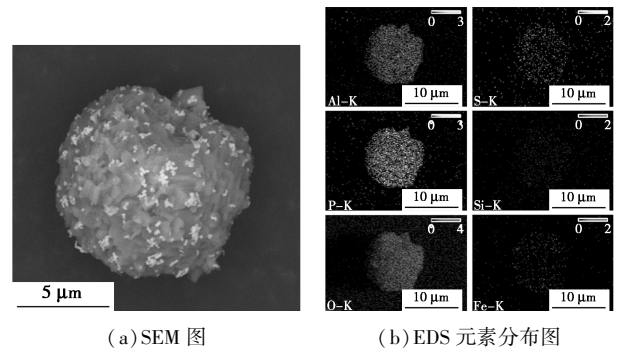


图 10 0.2 Fe/Cu-SAPO-11 的 SEM 图与 EDS 元素分布图

同时 XRD 结果如图 11(a) 所示,各样品中原有的 α -Fe₂O₃ 特征峰均出现不同程度的减弱,而在约 21.9° 和 25.1° 处出现新的衍射峰,两个特征峰对应于 PDF#42—0225 为 Fe₂(SO₄)₃^[23]。表明分子筛在吸附 SO₂ 的同时,负载的 α -Fe₂O₃ 与 SO₂ 发生氧化-硫化反应,生成 Fe₂(SO₄)₃。证明整个吸附过程不仅只存在物理吸附,还伴随价态转化。部分 SO₂ 并不会在再生过程中完全脱附,而是以 Fe₂(SO₄)₃ 形式被固定在分子筛表面与孔道内。这一现象证实抗硫过程可能涉及多个阶段,包括 α -Fe₂O₃ 对 SO₂ 的吸附^[24]、SO₂ 向硫酸盐物种的逐步氧化,以及不同物质间可能存在的固相迁移^[15]。

抗硫测试分子筛 Fe/Cu-SAPO-11 的 XPS 拟合谱图如图 11(b) 所示。与测试之前相比,CuO 峰面积比例增大到 1.37,说明实验过程中部分 Cu²⁺ 发生氧化,转化为 CuO。反应中 NH₃ 加速了局部氧化环境的形成,使得 Cu²⁺ 更容易被转化为 CuO,导致 CuO

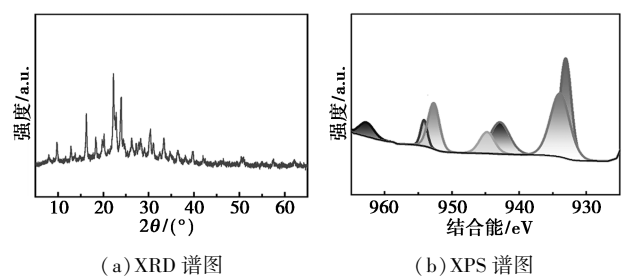


图 11 抗硫吸附后 0.2 Fe/Cu-SAPO-11 的 XRD 谱图和 Cu 2p 高分辨 XPS 谱图

峰面积明显增加。此外, NH_3 吸附量越高, 也同时导致 SO_2 在分子筛上发生一系列物化反应。

3 结论

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面掺杂制备出分子筛 Fe/Cu-SAPO-11, 其形貌为由短纳米棒构筑的球体结构, 直径约为 7~10 μm 。与 SAPO-11 和 Cu-SAPO-11 对比, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 掺杂后 Fe/Cu-SAPO-11 比表面积呈下降趋势, 减少至 59 m^2/g ; 但是, 分子筛 Fe/Cu-SAPO-11 对 NH_3 吸附性能显著提升。分子筛 0.2 Fe/Cu-SAPO-11 对 NH_3 吸附性能最佳, 穿透吸附容量高达 1.54 mmol/g , 穿透时间达 12.97 min, 显著优于未掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 Cu-SAPO-11, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 掺杂对 Cu-SAPO-11 的 NH_3 吸附行为起显著调控作用。当气体中存在 SO_2 时, 掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 吸附 SO_2 , 随后 SO_2 向硫酸盐逐步转化, 发生氧化-硫化反应, 0.3 Fe/Cu-SAPO-11 抗硫吸附 NH_3 性能最优, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 能够显著抑制 SO_2 对 Cu^{2+} 活性位点的毒化作用, 分子筛 Fe/Cu-SAPO-11 具有工业应用前景。

参考文献

- [1] 武传朋, 张晨昕, 郭大为, 等. 还原法脱除烟气中 SO_x 和/或 NO_x 的研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(S1): 457-463.
- [2] Deng R P, Jia L S. Reversible removal of SO_2 at low temperature by L- α -alanine supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Fuel, 2012, 93(1): 385-390.
- [3] 王孟平, 王强, 封瑞江, 等. 过氧钼酸离子液体合成及催化性能[J]. 精细化工, 2016, 33(5): 557-563.
- [4] Hu C F, Amurishana W S J, Bai H D, et al. Characteristics and anti-toxicity analysis of Fe-Cu13x catalytic oxidation of NO at low temperature and its application in industry[J]. International Journal of System Assurance Engineering and Management, 2022, 13: 166-174.
- [5] Qian D Y, Liu Y M, Shi P L, et al. Research on the impact of modification method on 13X zeolite molecular sieve adsorption performance for SO_2 [J]. Chemistry Select, 2024, 9(9): e202400158.
- [6] Liaquat I, Munir R, Abbasi N A, et al. Exploring zeolite-based composites in adsorption and photocatalysis for toxic wastewater treatment: Preparation, mechanisms, and future perspectives [J]. Environmental Pollution, 2024, 349: 123922.
- [7] Gounder R, Iglesia E. Catalytic hydrogenation of alkenes on acidic zeolites: Mechanistic connections to monomolecular alkane dehydrogenation reactions [J]. Journal of Catalysis, 2011, 277(1): 36-45.
- [8] 韩丽君, 赵治军, 常志伟. 三维有序大孔 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合脱硫剂中温脱硫性能及再生行为研究[J]. 应用化工, 2020, 49(5): 1133-1137, 1142.
- [9] Zabirow A R, Serebrennikov D V, Filippova N A, et al. Tuning the structural, acidic, and catalytic properties of SAPO-11 by varying the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in a boehmite-based reaction gel [J]. Gels, 2025, 11(12): 1-18.
- [10] Zhao X H, Gao X P, Zhang X X, et al. Solventless synthesis of AEL-type aluminophosphate molecular sieve from mechanochemically pretreated low-templated reactants [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 242: 160-165.
- [11] Liu Y S, He Q N, Zhang Y P, et al. The optical properties of nano-structural $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dependence on the shape [J]. Microscopy Research and Technique, 2025, 88(1): 154-162.
- [12] Shamanaev I V, Shamanaev I A, Parkhomchuk E V, et al. Hydrodeoxygenation-isomerization of methyl palmitate over SAPO-11-supported Ni-phosphide catalysts [J]. Catalysts, 2022, 12(11): 1-17.
- [13] Wu Q Y, Odoro I N, Yong H, et al. Synthesis of hierarchical SAPO-11 via seeded crystallization [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 218: 24-32.
- [14] 赵倩; 吕伟伟; 陈占路, 等. α -氧化铁材料的制备及应用进展 [J]. 应用化工, 2019, 48(11): 2749-2752.
- [15] Recelj T, Golob J. Absorption of SO_2 in the $\text{MgO-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and in the $\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system [J]. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 2001, 15(4): 153-157.
- [16] Chang S S, Lee H J, Park H J. Photoluminescence properties of spark-processed CuO [J]. Ceramics International, 2005, 31(3): 411-415.
- [17] 付安昊, 胡军平, 黄春来, 等. 孔设计与掺杂协同调控生物衍生碳超级电容器研究进展 [J/OL]. 精细化工, 1-17 [2026-04-08]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.202500606>.
- [18] 刘丽, 姚运海, 段为宇, 等. 含介孔 ZSM-5 分子筛 MoCoP/ Al_2O_3 催化剂的加氢脱硫反应性能研究 [J]. 现代化工, 2020, 40(3): 122-125.
- [19] 商江伟, 景仲雨, 翟明路, 等. 双金属 Ni-Cu/SAPO-11 催化脂肪酸甲酯加氢脱氧及产物异构化 [J]. 石油化工, 2018, 47(11): 1171-1177.
- [20] Lin S, Zhang H P, Zhang N, et al. Tuning the pore structure of plug-containing Al-SBA-15 by post-treatment and its selectivity for C16 olefin in ethylene oligomerization [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 184: 151-161.
- [21] 王永金, 廖俊杰, 常丽萍, 等. 高炉煤气精脱硫工艺研究进展 [J]. 现代化工, 2025, 45(7): 18-22.
- [22] Chen J F, Zhang Q Z, Zhong Y H, et al. Enhanced SCR performance of Cu-SSZ-13 via FeNbCe incorporation: Unveiling the synergistic effect on acidic site enrichment and sulfate inhibition [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2025, 64(22): 10782-10795.
- [23] Majzlan J, Navrotsky A, McCleskey R B, et al. Thermodynamic properties and crystal structure refinement of ferricopiapite, coquimbite, rhomboclase, and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_5$ [J]. European Journal of Mineralogy, 2006, 18(2): 175-186.
- [24] He X, Wu J J, Ma Z C, et al. NH_3 -promoted heterogeneous reaction of SO_2 to sulfate on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles with coexistence of NO_2 under different relative humidities [J]. Atmospheric Environment, 2021, 262: 1-11. ■