

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2026.01.005

稀土 Sm 掺杂对 Cu-SSZ-39 分子筛的结构调控及 NH₃-SCR 性能增强机理

李 渊, 杨东旭, 曹依凡

(天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387)

摘要: 为了提高 Cu-SSZ-39 分子筛在 NH₃ 选择性催化还原(NH₃-SCR)反应中的催化性能,通过离子交换法制备了 Cu-Sm-SSZ-39 分子筛,并使用 X 射线衍射、NH₃ 程序升温脱附等表征手段研究了掺杂 Sm 对 Cu-SSZ-39 分子筛的性能影响。结果表明:在 400~600 °C 的高温范围内,Cu-Sm-SSZ-39 的 NO 转化率始终维持在 60%以上,其 NO 转化率比相同温度下的 Cu-SSZ-39 的 NO 转化率高 3%~9%;Cu-Sm-SSZ-39 可以在 183~513 °C 内保持 80%以上的 NO 转化率,与 Cu-SSZ-39 相比这一范围增大了 7.3%;经过水热老化后 Cu-Sm-SSZ-39 的比表面积降低了 0.5%~1.8%,比表面积的损失量要小于 Cu-SSZ-39 的损失量;Sm³⁺还可以在水热老化过程中减少分子筛中的酸性位点和活性 Cu 物种的损失,减小因 Cu²⁺迁移现象而生成的 CuO_x 团簇的含量。

关键词: 稀土 Sm; SSZ-39 分子筛; NH₃-SCR 反应; 离子交换法; 催化性能

中图分类号: TQ426; X511

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2026)01-0031-07

Structural regulation of Cu-SSZ-39 molecular sieve by rare earth Sm doping and mechanism of NH₃-SCR performance enhancement

LI Yuan, YANG Dongxu, CAO Yifan

(School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to improve the catalytic performance of Cu-SSZ-39 zeolite in the NH₃ selective catalytic reduction (NH₃-SCR) reaction, Cu-Sm-SSZ-39 molecular sieves was prepared by ion exchange method. Characterization methods, such as X-ray diffraction and NH₃ temperature-programmed desorption, were used to study the effect of Sm doping on the performance of Cu-SSZ-39 zeolite. The results show that within the high temperature range of 400—600 °C, the NO conversion rate of Cu-Sm-SSZ-39 remains above 60%, and its NO conversion rate is 3%—9% higher than that of Cu-SSZ-39 at the same temperature. Cu-Sm-SSZ-39 can maintain a NO conversion rate of over 80% within the temperature range of 183—513 °C, and this range is increased by 7.3% compared with Cu-SSZ-39. Moreover, after hydrothermal aging, the specific surface area of Cu-Sm-SSZ-39 is reduced by only 0.5%—1.8%, and the loss of specific surface area is less than that of Cu-SSZ-39. In addition, Sm³⁺ can also reduce the loss of acid sites and active Cu species in the zeolite during hydrothermal aging, and reduce the content of CuO_x clusters generated due to Cu²⁺ migration.

Key words: rare earth Sm; SSZ-39 molecular sieve; NH₃ selective catalytic reduction; ion exchange method; catalytic performance

随着社会经济的蓬勃发展,对化石燃料的需求呈现出逐年攀升的趋势。然而,大量的化石燃料燃烧导致氮氧化物(NO_x)的排放量也在逐年递增,由此引发了酸雨、光化学烟雾等环境问题,对生态环境和人类健康造成了极大的危害^[1-3]。氨选择性催化还原(NH₃-

SCR)技术,是一种利用 NH₃ 做还原剂将 NO_x 转化为 N₂ 和 H₂O 的处理技术。由于 NH₃-SCR 技术具有 NO_x 脱除率高、N₂ 选择性好等优点,使其成为目前应用最广泛的 NO_x 处理技术之一^[4-5]。

NH₃-SCR 技术的关键在于 NH₃-SCR 催化剂的性

收稿日期: 2024-05-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(91745116)

通信作者: 李 渊(1974—),男,博士,教授,主要研究方向为多孔材料的制备及其应用。E-mail: liyuan@tiangong.edu.cn

能优劣。研究人员一直致力于开发具备优异催化性能和高水热稳定性的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂。目前, Cu-SSZ-13 分子筛因其优异的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化性能而被广泛应用于 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 技术中^[6-7]。但是, Cu-SSZ-13 分子筛在高温水蒸气环境中容易发生失活现象, 从而导致催化剂的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化性能下降^[8-10]。为了进一步提高 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂的水热稳定性, 研究人员尝试寻找其他类型的材料来代替 Cu-SSZ-13 。

SSZ-39 分子筛是一种具备 AEI 拓扑结构的八元环小孔硅铝酸盐材料, 其孔道直径为 0.38 nm^[11]。由于其具备和 SSZ-13 分子筛相似的骨架结构, 因此受到了许多研究人员的关注。Moliner 等^[12]通过离子交换法制备了 Cu-SSZ-39 和 Cu-SSZ-13 分子筛催化剂, 并对比了两者的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 性能和水热稳定性, 结果表明, 在经过 600 °C 或 750 °C 水热老化后, Cu-SSZ-39 的 NO_x 转化率要高于 Cu-SSZ-13 。Shan 等^[13]分析了 Cu-SSZ-39 和 Cu-SSZ-13 催化剂水热老化前后的结构变化, 发现在 Cu-SSZ-39 催化剂中含有更多的配对框架 Al 原子, 使得活性 Cu 物种在 Cu-SSZ-39 催化剂中更加稳定。因此, Cu-SSZ-39 的水热稳定性优于 Cu-SSZ-13 。尽管 Cu-SSZ-39 催化剂具有比 Cu-SSZ-13 催化剂更优异的水热稳定性, 但是其 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 性能尚有不足之处, 还需要进一步改进以满足实际需求。

近年来, 研究人员发现在 Cu 基催化剂的基础上再添加稀土元素可以显著提高催化剂的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化性能和水热稳定性, 因此, 使用稀土元素改性 Cu 基催化剂受到了许多研究人员的关注^[14-16]。Wang 等^[17]使用离子交换法向 Cu-SSZ-13 催化剂中负载稀土元素钐(Sm), 结果表明, 负载 Sm 后的 Cu-SSZ-13 催化剂的结构稳定性显著提高, 而且钐离子的存在可以增强 Cu-SSZ-13 中活性 Cu^{2+} 的稳定性。Chen 等^[18]使用离子交换法制备了 Cu-Sm-SSZ-13 分子筛, 并测试了其 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化性能和水热稳定性, 结果表明, 水热老化后 Cu-Sm-SSZ-13 分子筛的 NO 转化率比 Cu-SSZ-13 高 10%。

目前, 使用稀土元素 Sm 来提高 Cu-SSZ-39 催化剂 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 性能的报道较少。为了进一步研究 Sm 对 Cu-SSZ-39 分子筛 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 性能的影响, 本文通过离子交换法制备了 Cu-Sm-SSZ-39 催化剂, 对其 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 性能和水热稳定性进行了测试, 并通过 XRD、 N_2 吸附脱附、 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 、 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 等表征技术分析其物理化学性质, 以期提高 Cu-SSZ-39 分子筛在 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应中的催化性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

试剂: N,N-二甲基-3,5-二甲基氢氧化哌啶溶液(DMDMP, 质量分数为 25%)、硅溶胶(SiO_2 质量分数为 40%)、氯化铵(NH_4Cl)、硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)、六水合硝酸钐($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 均为分析纯, 天津市江天化工技术股份有限公司; 氢氧化钠(NaOH), 分析纯, 天津市北方天医化学试剂厂; USY 分子筛, 摩尔比 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5.8$, 山西腾茂科技有限公司。

仪器: MFL-2201 型马弗炉, 天津市华北实验仪器有限公司; SK3-2-10-5 型管式炉, 杭州卓驰仪器有限公司; JF-6 型固定床反应器, 天津市鹏翔科技有限公司; MultiGas 2030 型红外光谱分析仪, 美国 MKS 公司; D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker 公司; BSD-PSA2 型比表面及孔径分析仪, 北京贝士德公司; Autochem II 2920 型化学吸附仪, 美国 Micromeritics 公司。

1.2 催化剂制备

1.2.1 Na-SSZ-39 分子筛制备

将 DMDMP、NaOH、 H_2O 、硅溶胶、USY 分子筛按一定比例加入烧杯中, 搅拌一定时间后形成 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DMDMP}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 1.000/0.017/0.140/0.610/15.000 的凝胶。将凝胶转移到 100 mL 水热釜中, 放入 140 °C 烘箱中反应 3 d。待反应结束后, 对产物进行过滤、洗涤、干燥, 在 650 °C 马弗炉中焙烧 4 h, 最终得到的固体记为 Na-SSZ-39。

1.2.2 Cu-SSZ-39 分子筛制备

将 Na-SSZ-39 分子筛加入到 1 mol/L 的氯化铵溶液中, 在 60 °C 下搅拌 1 h; 对产物进行过滤、洗涤、干燥, 得到的固体记为 $\text{NH}_4\text{-SSZ-39}$ 。将 $\text{NH}_4\text{-SSZ-39}$ 在 650 °C 马弗炉中焙烧 4 h, 得到的固体记为 H-SSZ-39。将上述 H-SSZ-39 加入到 0.25 mol/L 硝酸铜溶液中, 在 60 °C 下搅拌 8 h; 对产物进行过滤、洗涤、干燥, 在 650 °C 马弗炉中焙烧 6 h, 最终得到的固体记为 0.25Cu-SSZ-39, 0.25 代表溶液中 Cu 离子浓度。

1.2.3 Cu-Sm-SSZ-39 分子筛制备

将上述制得的 H-SSZ-39 加入到 0.25 mol/L 硝酸铜溶液中, 在 60 °C 下搅拌 8 h; 对产物进行过滤、洗涤、干燥后, 分别加入到不同浓度的硝酸钐溶液中, 在 60 °C 下搅拌 8 h。对产物进行过滤、洗涤、干燥, 在 650 °C 马弗炉中焙烧 6 h, 最终得到的固体记为 0.25Cu- x Sm-SSZ-39, 0.25 代表溶液中 Cu 离子浓度, x 代表溶液中 Sm 离子浓度。

1.2.4 水热老化样品制备

将上述样品放置在 800 °C、炉内空气中水蒸气体积分数为 10% 的管式炉中进行 6 h 的水热老化处理。水热老化后的样品命名为 0.25Cu-SSZ-39-aged 和 0.25Cu-*x*Sm-SSZ-39-aged, 0.25 代表溶液中 Cu 离子浓度, *x* 代表溶液中 Sm 离子浓度。

1.3 催化剂 NH₃-SCR 性能测试

在固定床反应器中进行催化剂的 NH₃-SCR 性能测试,使用 MultiGas 2030 型红外光谱分析仪对气体浓度进行检测,装置示意如图 1 所示。

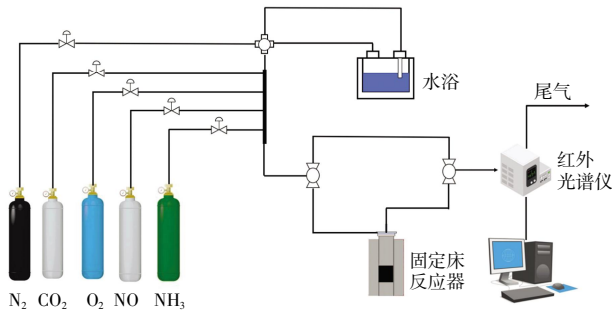


图 1 NH₃-SCR 性能测试装置示意

Fig.1 Schematic of the device of NH₃-SCR performance test

测试时模拟尾气的配比(体积分数)为:0.05% NO、0.05% NH₃、5.00% O₂、5.00% CO₂、5.00% H₂O, N₂ 为平衡气, GHSV(体积空速)为 200 000 h⁻¹, 测试温度为 100~600 °C, 升温速率为 10 °C/min。催化剂性能以 NO 的转化率来表示, NO 转化率的计算公式为:

$$\text{NO 转化率} = \frac{\text{NO}_{\text{in}} - \text{NO}_{\text{out}}}{\text{NO}_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: NO_{in} 为进口气体中 NO 的体积分数(%); NO_{out} 为出口气体中 NO 的体积分数(%)。

1.4 催化剂表征

1.4.1 X 射线衍射(XRD)测试

使用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测试。测试参数为:扫描电压 40 kV, 扫描电流 50 mA, 扫描速率 5 °/min, 2θ 范围 5°~50°。

1.4.2 N₂ 吸附脱附测试

使用 BSD-PSA2 型比表面及孔径分析仪进行 N₂ 吸附脱附测试。测试时,将 200 mg 样品在 300 °C 真空条件下预处理 3 h, 然后使用 N₂ 作为吸附质, 在液氮环境中进行 N₂ 吸附脱附测试。

1.4.3 NH₃-程序升温脱附(NH₃-TPD)测试

使用 Autochem II 2920 型化学吸附仪进行 NH₃-TPD 测试。测试时,将 50 mg 催化剂放入石英管中,在 500 °C 预处理 30 min; 然后在 80 °C 通入 30 mL/min 的 NH₃/Ar(NH₃ 体积分数 20%) 进行吸附,直到吸附饱

和;以 10 °C/min 速率加热到 700 °C,记录 NH₃ 脱附量。

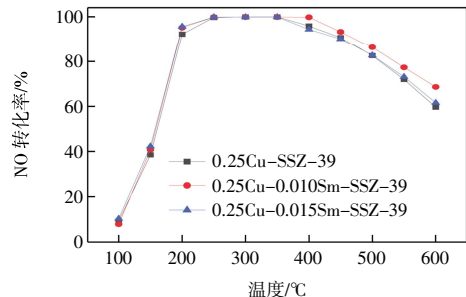
1.4.4 H₂-程序升温还原(H₂-TPR)测试

使用 Autochem II 2920 型化学吸附仪进行 H₂-TPR 测试,测试时,将 50 mg 催化剂放入石英管中,在 200 °C 预处理 1 h; 在 50 °C 通入 30 mL/min 的 H₂/Ar (H₂ 体积分数 10%), 以 10 °C/min 的加热速率加热到 1 000 °C,记录 H₂ 消耗量。

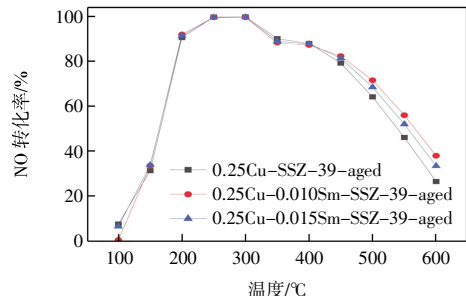
2 结果与讨论

2.1 NH₃-SCR 性能分析

图 2 为本文所制备催化剂的 NH₃-SCR 性能图。由图 2(a)可以看出,在 100~400 °C 的中低温区间内,所有催化剂的 NH₃-SCR 性能相差不大;而在 400~600 °C 的高温区间内,载 Sm 催化剂的 NH₃-SCR 性能要明显优于未载 Sm 的催化剂。由图 2(b)可以看出,水热老化后的催化剂在 100~400 °C 的 NH₃-SCR 性能相差不大;载 Sm 催化剂在 400~600 °C 的 NH₃-SCR 性能要明显优于未掺杂 Sm 的催化剂。这一现象说明,Sm 的掺杂增强了 Cu-SSZ-39 催化剂在高温区域的 NH₃-SCR 性能。



(a) 新鲜样品



(b) 老化样品

图 2 所制备催化剂的 NH₃-SCR 性能

Fig.2 NH₃-SCR properties of the prepared catalysts

催化剂的反应活性温度窗口即为 NO 转化率高于 80% 所对应的温度范围。由图 2 可知,与 Cu-SSZ-39 相比,载 Sm 后的 Cu-SSZ-39 的反应活性温度窗口范围增加。例如,0.25Cu-SSZ-39 的反应活性温度窗口范

围为 183-513 °C, 0.25Cu-0.010Sm-SSZ-39 为 180-536 °C, 载 Sm 后反应活性温度窗口温度范围增加了 56 °C。

值得注意的是, 在图 2(a) 中, 0.25Cu-0.010Sm-SSZ-39 的 NH₃-SCR 性能要优于 0.25Cu-0.015Sm-SSZ-39 和 0.25Cu-SSZ-39; 在图 2(b) 中 0.25Cu-0.010Sm-SSZ-39-aged 的 NH₃-SCR 性能要优于 0.25Cu-0.015Sm-SSZ-39-aged 和 0.25Cu-SSZ-39-aged。这说明, 适量的掺杂 Sm 可以更好地增强 Cu-SSZ-39 的 NH₃-SCR 性能。

2.2 XRD 分析

图 3 为本文所制备样品的 XRD 测试结果。

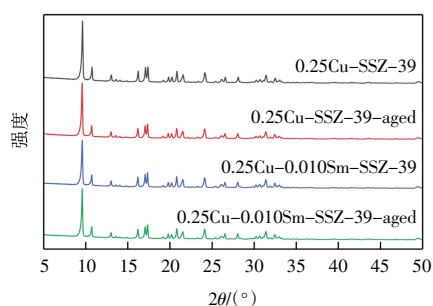


图 3 催化剂的 XRD 谱图

Fig.3 XRD pattern of the prepared catalysts

由图 3 可以看出, 在新鲜样品和老化样品中, 都显示出 SSZ-39 分子筛的特征峰 ($2\theta = 9.6^\circ, 10.1^\circ, 13.1^\circ, 16.3^\circ, 24.1^\circ$)^[4]。这说明 Cu、Sm 等离子加入没有破坏 SSZ-39 分子筛自身的晶体结构。而且在图 3 中也没有观察到 CuO_x、SmO_x 等氧化物的特征峰, 说明在制备样品中没有形成大的氧化物颗粒。

值得注意的是, 图 3 中水热老化前后的样品都能显示出 SSZ-39 分子筛的特征峰, 这说明本文所制备的分子筛催化剂具备良好的水热稳定性, 在水热老化过程中能维持自身的晶体结构完整。

2.3 N₂ 吸附脱附分析

图 4 为本文所制备样品的 N₂ 吸附-脱附等温线。由图 4 可以看出, 所有样品都呈现出典型的 I 型等温线。这说明图 4 中样品的孔隙均以微孔结构为主。

表 1 中列出了新鲜样品和老化样品的比表面积和微孔体积。表 1 中的比表面积采用 BET 多点法计算得出, 微孔体积采用 NLDFT 法计算得出。

由表 1 可以看出, 新鲜样品中 0.25Cu-0.010Sm-SSZ-39 的比表面积和 0.25Cu-SSZ-39 相比相差不大, 而 0.25Cu-0.015Sm-SSZ-39 的比表面积要小于 0.25Cu-SSZ-39; 0.25Cu-0.010Sm-SSZ-39 和 0.25Cu-0.015Sm-SSZ-39 的微孔体积都小于 0.25Cu-SSZ-39。造成这个现象的原因可能是 0.25Cu-0.010Sm-SSZ-39 中的 Sm

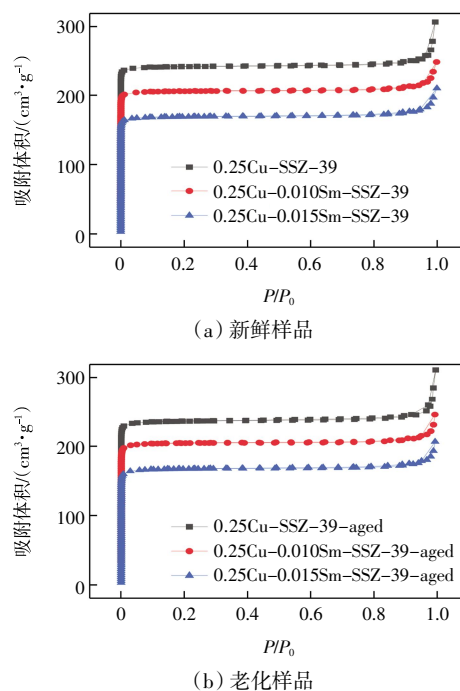


图 4 催化剂样品的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig.4 N₂ adsorption-desorption isotherm of catalyst samples

表 1 催化剂样品的比表面积和微孔体积

Tab.1 Specific surface area and micropore volume of catalyst samples

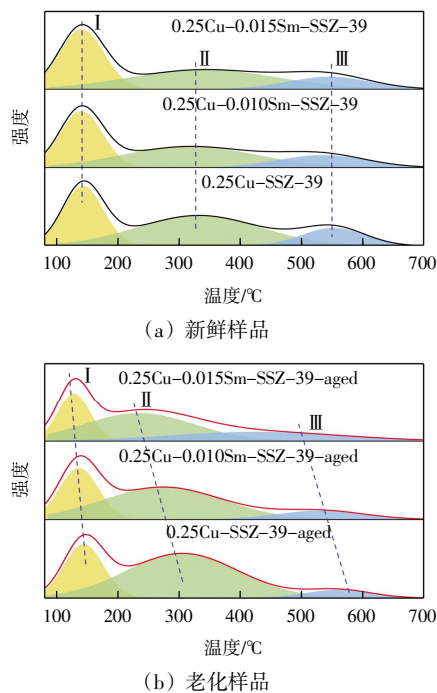
样品名称	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	微孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)
0.25Cu-SSZ-39	720.3	0.265 3
0.25Cu-0.010Sm-SSZ-39	720.4	0.264 5
0.25Cu-0.015Sm-SSZ-39	710.7	0.261 5
0.25Cu-SSZ-39-aged	694.8	0.258 1
0.25Cu-0.010Sm-SSZ-39-aged	716.5	0.260 9
0.25Cu-0.015Sm-SSZ-39-aged	698.0	0.259 8

含量较低, 对比表面积的影响较小, 由此导致该样品和 0.25Cu-SSZ-39 的比表面积大致相同。

对比表 1 中老化样品的数据可以看出, 与新鲜样品相比, 水热老化后样品的比表面积和微孔体积都产生了一定幅度的降低, 其中 0.25Cu-SSZ-39-aged 降低了 3.5% 左右, 而 0.25Cu-0.010Sm-SSZ-39-aged 降低了 0.5% 左右, 0.25Cu-0.015Sm-SSZ-39-aged 降低了 1.8% 左右。由此可以看出, 掺杂 Sm 之后可以有效降低水热老化过程造成的比表面积和微孔体积减小。这一现象表明掺杂 Sm 离子可以进一步增强 Cu-SSZ-39 分子筛的水热稳定性。

2.4 NH₃-TPD 分析

为研究 Sm³⁺ 掺杂对催化剂酸性的影响, 对所制备催化剂样品进行了 NH₃-TPD 测试, 结果如图 5 所示。

图 5 催化剂样品的 NH₃-TPD 谱图Fig.5 NH₃-TPD spectra of catalyst samples

由图 5 可以看出,在测试温度范围内,所有催化剂样品均出现了 3 个 NH₃ 解吸峰。其中在 100~200 °C 出现的峰 I 归因于物理吸附和弱 lewis 酸性位点吸附的 NH₃;在 200~500 °C 出现的峰 II 归因于强 lewis 酸性位点(主要是孤立的 Cu²⁺)吸附的 NH₃;在 500~700 °C 出现的峰 III 归因于强 Bronsted 酸性位点吸附的 NH₃^[15, 19-20]。

对比图 5(a)和图 5(b)可以看出,与新鲜催化剂相比,水热老化后催化剂的 NH₃ 解吸峰都出现一定左移现象。这说明水热老化过程破坏了部分催化剂中的酸性位点,使得酸性位点对 NH₃ 的吸附能力减弱,从而导致出峰温度向低温区移动。

表 2 列出了图 5 中催化剂的酸量信息。

表 2 图 5 中催化剂样品的酸量

Tab.2 Acid content of catalyst samples in Fig.5

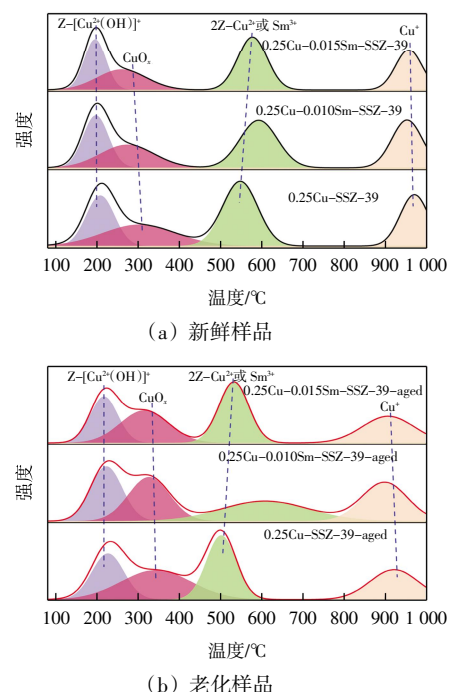
样品名称	峰 I	峰 II	峰 III	总计
0.25Cu-SSZ-39	0.53	0.84	0.26	1.63
0.25Cu-0.010Sm-SSZ-39	0.62	0.74	0.29	1.65
0.25Cu-0.015Sm-SSZ-39	0.69	0.76	0.26	1.71
0.25Cu-SSZ-39-aged	0.44	1.06	0.11	1.61
0.25Cu-0.010Sm-SSZ-39-aged	0.48	0.94	0.19	1.61
0.25Cu-0.015Sm-SSZ-39-aged	0.46	0.84	0.24	1.54

由表 2 可以看出,与 Cu-SSZ-39 相比,掺杂 Sm 之后的 Cu-SSZ-39 的总酸量增加,峰 I 的面积增大,峰 II 的面积减小,峰 III 的面积略有变化。这说明掺杂 Sm 之后,催化剂中的弱酸量增加而强 lewis 酸性位点

数量减小。这可能是因为,在 Sm 掺杂的过程中,Sm³⁺ 取代了部分 Cu²⁺ 的位置,从而导致催化剂中孤立的 Cu²⁺ 数量减少。与新鲜催化剂相比,虽然水热老化后的催化剂的总酸量都呈现降低的趋势,但是强 lewis 酸的酸量(峰 II 的面积)呈现增加的趋势。例如,0.25Cu-SSZ-39 经过水热老化后,其总酸量降低了 1.2%,峰 I 的面积减少了 17%,峰 II 的面积增加了 26.2%,峰 III 的面积减小了 57.7%;0.25Cu-0.010Sm-SSZ-39 经过水热老化后,其总酸量降低了 2.4%,峰 I 的面积减少了 22.6%,峰 II 的面积增加了 27.0%,峰 III 的面积减小了 34.5%;0.25Cu-0.015Sm-SSZ-39 经过水热老化后,其总酸量降低了 9.9%,峰 I 的面积减少了 33.3%,峰 II 的面积增加了 10.5%,峰 III 的面积减小了 7.7%。值得注意的是,样品中 Sm 的掺杂量越大,水热老化后峰 III 面积的变化量越小,即强 Bronsted 酸性位点的损失量越小。由此可见,掺杂 Sm 可以提高新鲜催化剂的酸性位点数量,并在水热老化过程中减小强 Bronsted 酸性位点的损失。

2.5 H₂-TPR 分析

为了研究掺杂 Sm³⁺ 对催化剂中 Cu 物种的影响,对制备的催化剂进行了 H₂-TPR 测试,结果如图 6 所示。

图 6 催化剂的 H₂-TPR 谱图Fig.6 H₂-TPR spectra of catalysts

由图 6 可以看出,在测试温度范围内,所有催化剂均出现了 4 个 H₂ 消耗峰。其中,在 210 °C 左右出现的峰归因于分子筛中八元环(8MRs)处的 Z-[Cu²⁺(OH)]⁺ 还原为 Cu⁺;在 304 °C 左右出现的峰归因于分子

筛中的 CuO_x 团簇被一步还原为 Cu^0 ；在 $510\sim 780\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间内出现的峰归因于分子筛六元环(6MRs)处的 $2\text{Z}-\text{Cu}^{2+}$ 和 Sm^{3+} 被一步还原为 Cu^0 和 Sm^0 ；在 $958\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现的峰归因于由 Cu^{2+} 还原生成的 Cu^+ 以及分子筛骨架中原有的 Cu^+ 被进一步还原为 Cu^0 ^[18-19, 21]。

对比图 6(a)和图 6(b)可以看出,与新鲜催化剂相比,经过水热老化后的催化剂呈现低温峰位置左移、高温峰位置右移的变化趋势。例如,在 $0.25\text{Cu}-\text{SSZ}-39$ 催化剂中, $\text{Z}-[\text{Cu}^{2+}(\text{OH})]^+$ 对应的 H_2 消耗峰中心温度为 $205\text{ }^\circ\text{C}$, CuO_x 团簇对应的 H_2 消耗峰中心温度为 $304\text{ }^\circ\text{C}$, $2\text{Z}-\text{Cu}^{2+}$ 对应的 H_2 消耗峰中心温度为 $548\text{ }^\circ\text{C}$, Cu^+ 对应的 H_2 消耗峰中心温度为 $974\text{ }^\circ\text{C}$ ；而在 $0.25\text{Cu}-\text{SSZ}-39\text{-aged}$ 催化剂中, $\text{Z}-[\text{Cu}^{2+}(\text{OH})]^+$ 对应的 H_2 消耗峰中心温度为 $227\text{ }^\circ\text{C}$, CuO_x 团簇对应的 H_2 消耗峰中心温度为 $338\text{ }^\circ\text{C}$, $2\text{Z}-\text{Cu}^{2+}$ 对应的 H_2 消耗峰中心温度为 $509\text{ }^\circ\text{C}$, Cu^+ 对应的 H_2 消耗峰中心温度为 $921\text{ }^\circ\text{C}$ 。造成这个现象的原因可能是,水热老化过程导致一部分 $\text{Z}-[\text{Cu}^{2+}(\text{OH})]^+$ 从分子筛骨架中脱落到孔道结构中,剩余的 $\text{Z}-[\text{Cu}^{2+}(\text{OH})]^+$ 与分子筛骨架之间形成了更稳定的化学键,因此难以在较低的温度下被 H_2 还原;水热老化过程减少的 $\text{Z}-[\text{Cu}^{2+}(\text{OH})]^+$ 和 $2\text{Z}-\text{Cu}^{2+}$,在分子筛孔道中形成了较大的 CuO_x 团簇,需要更高的反应温度才能被 H_2 还原,因此导致了 CuO_x 团簇的对应的 H_2 消耗峰位置右移;由于水热老化过程会破坏部分分子筛骨架,使得与分子筛骨架相连接的 $2\text{Z}-\text{Cu}^{2+}$ 和 Cu^+ 稳定性降低,更容易被 H_2 还原,从而导致其对应的 H_2 消耗峰位置向左移动。

表 3 列出了图 6 中催化剂的 H_2 消耗量信息。

表 3 图 6 中催化剂的 H_2 消耗量

Tab.3 H_2 consumption of the catalysts in Fig.6

样品名称	$\text{Z}-[\text{Cu}^{2+}(\text{OH})]^+$	CuO_x	$2\text{Z}-\text{Cu}^{2+}$ 或 Sm^{3+}	Cu^+	总计
$0.25\text{Cu}-\text{SSZ}-39$	0.129	0.141	0.205	0.111	0.586
$0.25\text{Cu}-0.010\text{Sm}-\text{SSZ}-39$	0.097	0.091	0.131	0.096	0.415
$0.25\text{Cu}-0.015\text{Sm}-\text{SSZ}-39$	0.109	0.101	0.156	0.096	0.462
$0.25\text{Cu}-\text{SSZ}-39\text{-aged}$	0.123	0.173	0.158	0.110	0.564
$0.25\text{Cu}-0.010\text{Sm}-\text{SSZ}-39\text{-aged}$	0.096	0.099	0.098	0.093	0.386
$0.25\text{Cu}-0.015\text{Sm}-\text{SSZ}-39\text{-aged}$	0.085	0.105	0.122	0.086	0.398

由表 3 可以看出,与新鲜催化剂相比,水热老化后的催化剂中 CuO_x 团簇的含量增加,而 $\text{Z}-[\text{Cu}^{2+}(\text{OH})]^+$ 、 $2\text{Z}-\text{Cu}^{2+}$ 和 Cu^+ 的含量下降。造成这个现象的原因可能

是水热老化导致 $\text{Z}-[\text{Cu}^{2+}(\text{OH})]^+$ 、 $2\text{Z}-\text{Cu}^{2+}$ 发生了 Cu^{2+} 迁移,从而生成了更多的 CuO_x 团簇。由于 $\text{Z}-[\text{Cu}^{2+}(\text{OH})]^+$ 和 $2\text{Z}-\text{Cu}^{2+}$ 是 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应中的活性位点,而水热老化过程中导致 $\text{Z}-[\text{Cu}^{2+}(\text{OH})]^+$ 、 $2\text{Z}-\text{Cu}^{2+}$ 转变为 CuO_x 团簇减少了催化剂中的活性位点数量,因此造成水热老化后催化剂的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 性能降低^[13, 20]。

值得注意的是,掺杂 Sm 的 $\text{Cu}-\text{SSZ}-39$ 催化剂在水热老化过程中,生成的 CuO_x 团簇比较少。例如, $0.25\text{Cu}-\text{SSZ}-39$ 水热老化后 CuO_x 团簇的 H_2 消耗量增加了 22.7% ,而 $0.25\text{Cu}-0.010\text{Sm}-\text{SSZ}-39$ 水热老化后 CuO_x 团簇的 H_2 消耗量增加了 8.8% , $0.25\text{Cu}-0.015\text{Sm}-\text{SSZ}-39$ 水热老化后 CuO_x 团簇的 H_2 消耗量增加了 4.0% 。由此可见,掺杂 Sm^{3+} 可以在水热老化过程中限制 Cu^{2+} 发生离子迁移现象,减少 CuO_x 团簇的生成,进而保护催化剂的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应活性位点。

3 结论

本文通过离子交换法制备了 $\text{Cu}-\text{Sm}-\text{SSZ}-39$ 分子筛催化剂,并对其进行了 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 性能测试和材料结构表征,结论如下:

(1) 向 $\text{Cu}-\text{SSZ}-39$ 催化剂中掺杂 Sm 后,改善了 $\text{Cu}-\text{SSZ}-39$ 在高温区域的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 性能。在 $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温范围内, $\text{Cu}-\text{Sm}-\text{SSZ}-39$ 的 NO 转化率始终维持在 60% 以上,其 NO 转化率比相同温度下的 $\text{Cu}-\text{SSZ}-39$ 高 $3\%\sim 9\%$ 。

(2) 在 Sm 掺杂和水热老化过程中, $\text{Cu}-\text{SSZ}-39$ 催化剂的晶体结构无明显变化,其 XRD 谱图依然能完整的显示 $\text{SSZ}-39$ 分子筛的特征峰。

(3) 虽然掺杂 Sm 之后会导致 $\text{Cu}-\text{SSZ}-39$ 催化剂的比表面积降低,但是 Sm 可以提高 $\text{Cu}-\text{SSZ}-39$ 催化剂的水热稳定性。经过水热老化后 $\text{Cu}-\text{Sm}-\text{SSZ}-39$ 的比表面积只降低了 $0.5\%\sim 1.8\%$, $\text{Cu}-\text{Sm}-\text{SSZ}-39$ 在水热老化过程中的比表面积损失量要小于 $\text{Cu}-\text{SSZ}-39$ 。

(4) 掺杂 Sm 可以提高新鲜催化剂的酸性位点数量,并在水热老化过程中减小强 Bronsted 酸性位点的损失。

(5) 掺杂 Sm^{3+} 可以在水热老化过程中限制 Cu^{2+} 发生离子迁移现象,减少 CuO_x 团簇的生成,保护催化剂的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应活性位点。

参考文献:

[1] SHAN W P, SONG H. Catalysts for the selective catalytic re-

- duction of NO_x with NH₃ at low temperature[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(9): 4280–4288.
- [2] SONG Z X, ZHANG Q L, NING P, et al. Effect of copper precursors on the catalytic activity of Cu/ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2016, 42(10): 7429–7445.
- [3] GUO A Q, LIU H B, LI Y T, et al. Recent progress in novel zeolite catalysts for selective catalytic reduction of nitrogen oxides[J]. *Catalysis Today*, 2023, 422: 114212.
- [4] MARTÍN N, VENNESTRØM P N R, THØGERSEN J R, et al. Iron-containing SSZ-39 (AEI) zeolite: An active and stable high-temperature NH₃-SCR catalyst[J]. *ChemCatChem*, 2017, 9(10): 1754–17577.
- [5] SHAN Y L, DU J P, ZHANG Y, et al. Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: Opportunities and challenges of Cu-based small-pore zeolites[J]. *National Science Review*, 2021, 8(10): nwab010.
- [6] ZHANG S T, PANG L, CHEN Z, et al. Cu/SSZ-13 and Cu/SAPO-34 catalysts for deNO_x in diesel exhaust: Current status, challenges, and future perspectives[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 607: 117855.
- [7] LI X Y, ZHAO H W, HUANG Y T, et al. Boosting the low-temperature activity of Cu-SSZ-13 for NH₃-SCR by mixing MnCeTiO_x: The effect of nitrates on Cu redox cycle [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10 (6): 109016.
- [8] UCHISAWA J, OBUCHI A, YAMAMOTO A, et al. Effect of water vapor on the accelerated deterioration treatment of Cu-SSZ-13 as catalysts for selective catalytic reduction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60 (43): 15454–15463.
- [9] XI Y Z, SU C S, OTTINGER N A, et al. Effects of hydrothermal aging on the sulfur poisoning of a Cu-SSZ-13 SCR catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 284: 119749.
- [10] MA Y, CHENG S Q, WU X D, et al. Improved hydrothermal durability of Cu-SSZ-13 NH₃-SCR catalyst by surface Al modification: Affinity and passivation[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 405: 199–211.
- [11] TIAN Z G, LI X, CAO Y X, et al. Photoluminescence properties of Eu²⁺-doped microporous zeolite SSZ-39 with color tunable emission[J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 211: 62–68.
- [12] MOLINER M, FRANCH C, PALOMARES E, et al. Cu-SSZ-39, an active and hydrothermally stable catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(66): 8264–8266.
- [13] SHAN Y L, SHAN W P, SHI X Y, et al. A comparative study of the activity and hydrothermal stability of Al-rich Cu-SSZ-39 and Cu-SSZ-13[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 264: 118511.
- [14] ZHAO Z C, YU R, SHI C, et al. Rare-earth ion exchanged Cu-SSZ-13 zeolite from organotemplate-free synthesis with enhanced hydrothermal stability in NH₃-SCR of NO_x[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(1): 241–251.
- [15] WANG Y, LI G G, ZHANG S Q, et al. Promoting effect of Ce and Mn addition on Cu-SSZ-39 zeolites for NH₃-SCR reaction: Activity, hydrothermal stability, and mechanism study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124782.
- [16] LIN Q J, XU S H, ZHAO H Y, et al. Highlights on key roles of Y on the hydrothermal stability at 900 °C of Cu/SSZ-39 for NH₃-SCR[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(22): 14026–14039.
- [17] WANG Y J, SHI X Y, SHAN Y L, et al. Hydrothermal stability enhancement of Al-rich Cu-SSZ-13 for NH₃ selective catalytic reduction reaction by ion exchange with cerium and samarium[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(14): 6416–6423.
- [18] CHEN M Y, LI J Y, XUE W J, et al. Unveiling secondary-ion-promoted catalytic properties of Cu-SSZ-13 zeolites for selective catalytic reduction of NO_x[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(28): 12816–12824.
- [19] YU R, KONG H Y, ZHAO Z C, et al. Rare-earth yttrium exchanged Cu-SSZ-39 zeolite with superior hydrothermal stability and SO₂-tolerance in NH₃-SCR of NO_x [J]. *ChemCatChem*, 2022, 14(10): e202200228.
- [20] ZHU N, SHAN W P, SHAN Y L, et al. Effects of alkali and alkaline earth metals on Cu-SSZ-39 catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124250.
- [21] SUN G, YU R, XU L L, et al. Enhanced hydrothermal stability and SO₂-tolerance of Cu-Fe modified AEI zeolite catalysts in NH₃-SCR of NO_x[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(12): 3898–3911.

本文引文格式:

李渊, 杨东旭, 曹依凡. 稀土 Sm 掺杂对 Cu-SSZ-39 分子筛的结构调控及 NH₃-SCR 性能增强机理[J]. *天津工业大学学报*, 2026, 45(1): 31–37.

LI Y, YANG D X, CAO Y F. Structural regulation of Cu-SSZ-39 molecular sieve by rare earth Sm doping and mechanism of NH₃-SCR performance enhancement[J]. *Journal of Tiangong University*, 2026, 45(1): 31–37(in Chinese).

(责任编辑:孙广宇)