

# 铜前驱体对 Cu/SSZ-13 催化剂 NH<sub>3</sub> 选择 催化还原 NO 性能的影响

周 硕<sup>1</sup>, 王 辉<sup>2</sup>, 王苏宁<sup>1</sup>, 刘来君<sup>1</sup>

(1. 桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

(2. 广西玉柴机器股份有限公司 玉柴工程研究院, 广西 南宁 530000)

**摘 要:**采用离子交换法,分别以乙酸铜、氯化铜、硝酸铜和硫酸铜为前驱体制备了 4 种铜物种含量几乎相同的 Cu/SSZ-13 分子筛催化剂。探究了前驱体对 NH<sub>3</sub> 选择性催化还原 NO (NH<sub>3</sub>-SCR) 的影响,并通过 XRD, ICP, N<sub>2</sub> 吸-脱附, SEM, H<sub>2</sub>-TPR, XPS, NH<sub>3</sub>-TPD 等表征分析方法对样品的物化性质进行了探究。催化活性结果表明,铜前驱体对 Cu/SSZ-13 分子筛中低温范围的氨选择性催化还原性能具有显著差异。其中催化剂起燃温度 T50(转化率≥50%时的温度)的高低顺序为 Cu(乙酸铜)/SSZ-13<Cu(氯化铜)/SSZ-13<Cu(硫酸铜)/SSZ-13<Cu(硝酸铜)/SSZ-13。表征结果表明,铜前驱体会影响分子筛催化剂中铜物种的分布和数量以及酸性。以乙酸铜为前驱体制备的 Cu/SSZ-13 催化剂具有最多的孤立 Cu<sup>2+</sup> 以及强 L 酸位数量,有助于样品低温段 NH<sub>3</sub>-SCR 催化反应的进行。

**关键词:** Cu/SSZ-13; 铜前驱体; 氨选择性催化还原

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)02-0669-06

柴油车因具有高效的燃油经济性、较大的牵引力以及较强的载重能力等优点受到广泛关注。但是,柴油车尾气是大气污染的主要来源之一,尤其是尾气中的氮氧化物(NO<sub>x</sub>)排放量较高<sup>[1]</sup>。NO<sub>x</sub>对生态环境、经济和人体健康具有严重的负面影响,如引起光化学烟雾、酸雨及雾霾等。选择性催化还原技术(SCR)是针对柴油车尾气排放中 NO<sub>x</sub> 的一项处理工艺,即在催化剂的作用下,喷入还原剂氨或尿素,把尾气中的 NO<sub>x</sub> 还原成 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。是目前 NO<sub>x</sub> 脱除效率最高、N<sub>2</sub> 选择性最好和最为成熟的一项技术<sup>[2]</sup>。由于 NH<sub>3</sub> 易与其他气体反应生成铵盐,可覆盖催化剂的酸性位点及活性中心造成催化剂暂时性失活<sup>[3]</sup>。因此,该技术的关键在于选择合适的催化剂。

SSZ-13 分子筛具有菱沸石(CHA)结构,是铝氧四面体和硅氧四面体通过氧桥连接在一起,有序的排列成具有八元环结构的晶体。其中,八元环的孔径为 0.38 nm×0.38 nm,属于小孔分子筛。SSZ-13 具有良好的水热稳定性、高的比表面积和可调控的酸量,在柴油车尾气净化 NO<sub>x</sub> 方面表现出极大的潜力<sup>[3]</sup>。根据科研工作者研究表明,引入过渡金属铜(Cu)、铁(Fe)、锰(Mn)、钴(Co)等能够有效地提高 SSZ-13 的催化活性<sup>[4-6]</sup>。

Szanyi<sup>[7]</sup>等人研究发现,Cu 的负载量对于 Cu/SSZ-13 的催化活性有较大的影响。低含量时其主要以 Cu<sup>2+</sup> 存在,高含量时主要是 CuO。Cu 物种在分子筛催化剂中存在形式不同,导致催化活性不同。不同文献报道中,制备 Cu/SSZ-13 分子筛催化剂所使用的铜前驱体有所差异,常用的铜前驱体有硝酸铜、氯化铜、硫酸铜和乙酸铜等<sup>[8,9]</sup>。而铜前驱体对 Cu/SSZ-13 分子筛催化剂氨选择性催化还原 NO<sub>x</sub> 性能的影响鲜见报道。

本实验采用离子交换法制备了 4 种不同铜前驱体的 Cu/SSZ-13 催化剂,研究铜前驱体对 NH<sub>3</sub>-SCR 催化活性的影响规律,并通过 XRD, ICP, BET, SEM, H<sub>2</sub>-TPR, XPS, NH<sub>3</sub>-TPD 等表征分析前驱体与 Cu 物种的分布及种类和酸性的关系,进一步优化制备 Cu/SSZ-13 分子筛催化剂的工艺条件。

## 1 实 验

### 1.1 Cu/SSZ-13 的制备

配置相同溶度(0.05 mol/L)的乙酸铜、氯化铜、硫酸铜和硝酸铜溶液。将适量 SSZ-13 分子筛(Si 与 Al 摩尔比为 21)与铜前驱体溶液混合均匀(固液比为 1 g:5 mL)。混合液置于 80 °C 恒温条件下磁力搅拌 1 h。离子交换后

收稿日期: 2021-04-09

基金项目: 国家自然科学基金(11564010); 广西创新驱动重大专项(AA18118010); 广西自然科学基金(2020JJB120022); 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室开放基金(20AA-13)

作者简介: 周 硕,男,1995 年生,硕士生,桂林理工大学材料科学与工程学院,广西 桂林 541000, E-mail: 2484138946@qq.com

将样品多次洗涤并离心。离心出的样品置于 110 °C 烘箱过夜干燥, 随后在马弗炉中 500 °C 焙烧 5 h, 最后得到 4 种不同铜前驱体制备的 Cu/SSZ-13。将乙酸铜、氯化铜、硫酸铜和硝酸铜制备的 Cu/SSZ-13 分子筛催化剂分别标记为 Cu/SSZ-13(A)、Cu/SSZ-13(Cl)、Cu/SSZ-13(S) 和 Cu/SSZ-13(N)。

### 1.2 催化剂的表征

XRD 分析在 X'Pert<sup>3</sup>Powder 型多功能 X 射线衍射仪上进行。用 Cu K $\alpha$  作为辐射源 ( $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ), 扫描范围为 5 ~ 50°。

在 IACP6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪上进行 ICP 测试, 催化剂用氢氟酸溶解, 并对待测元素进行标准曲线测定。

采用 Nova2000e 测定样品的比表面积和孔体积。样品先在 150 °C 条件下真空预处理 12 h 后, 再进行 N<sub>2</sub> 的吸-脱附实验。

采用日立 S4800 型热场发射扫描电子显微镜(SEM) 观测样品的微观形貌, 取少量样品, 表面喷金, 在 5 kV 的加速电压下进行测试。

H<sub>2</sub> 程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR) 实验在实验室自组装的流动反应装置上 (配备有气相色谱仪) 进行。首先将 250 mg 样品在 25 mL/min 的 He 流中于 450 °C 条件下预处理 50 min, 然后降至室温, 将气体切换为 10vol% H<sub>2</sub>-He 的混合气 (20 mL/min)。待色谱基线平稳后, 以 10 °C/min 的升温速率进行程序升温还原, 同时用热导池 (TCD) 检测信号的变化。

采用美国热电公司 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱 (XPS)。Mg K $\alpha$  为 X 光源, 以污染碳 C 1s=284.6 eV 作为校准样品荷电效应。

NH<sub>3</sub> 程序升温脱附 (NH<sub>3</sub>-TPD) 实验在实验室自组装的流动反应装置上 (配备有气相色谱仪) 进行。将 200 mg 催化剂样品置于石英管反应器中, 先在纯 He (30 mL/min) 气氛中从室温加热至 500 °C 并恒温 30 min, 以除去催化剂表面杂质, 然后冷却至 80 °C, 用 NH<sub>3</sub> 吸附 30 min, 再用 He 吹扫 1 h 以上至基线平稳, 最后在 He 气氛下以 10 °C/min 的升温速率升温至 800 °C, 并用 TCD 检测氨的脱附量。

### 1.3 催化性能测试

催化剂的活性测试在微型常压固定床石英反应管中进行, 由自动程序温控仪控制反应温度, 取 540 mg 催化剂 (250~380  $\mu\text{m}$ ) 置于石英反应器中。模拟尾气的组成为: NO(750  $\mu\text{L/L}$ ), NH<sub>3</sub>(790  $\mu\text{L/L}$ ), O<sub>2</sub>(3%)。高纯 N<sub>2</sub> 为平衡气, 气体空速为 54 000 h<sup>-1</sup>, 测试温度范围为 100~500 °C。气体中 NO<sub>x</sub> 含量采用 FGA10 在线气体分析仪 (BEIT 科技公司, 中国) 实时检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cu/SSZ-13 催化剂的 ICP、N<sub>2</sub> 吸-脱附、XRD 及 SEM 分析

图 1 为 SSZ-13 和 4 种不同铜源制备的 Cu/SSZ-13 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸-脱附曲线。如图 1 中所示, 从样品在 0.4 <  $p/p_0$  < 1.0 范围内出现的迟滞环可以判断出 N<sub>2</sub> 吸-脱附曲线都归属于第一类曲线, 说明 SSZ-13 和 Cu/SSZ-13 的孔道是微孔结构<sup>[10]</sup>。分子筛催化剂的比表面积及总孔体积列于表 1, 由表 1 可知, 引入 Cu 物种后, 催化剂的比表面积和孔容均降低。这可能归因于在引入铜物种后, 金属铜物种或者铜氧化物堵塞了 N<sub>2</sub> 的吸附位点和催化剂的孔道, 造成催化剂比表面积和孔体积有所下降<sup>[11]</sup>。

图 2 为 SSZ-13 和 4 种不同铜前驱体制备的 Cu/SSZ-13 分子筛催化剂的 XRD 图谱。从图 2 中可以看出所制备的样品均在 9.5°, 14.0°, 16.1° 处出现菱沸石 (CHA) 结构的特征峰, 表明分子筛在负载 Cu 后仍保持着原有的晶体结构<sup>[12]</sup>。另外, 在 XRD 图谱中未发现 CuO 或 Cu<sub>2</sub>O 物种的衍射峰。说明 Cu 物种在分子筛表面和孔道内高度分散, 或因生成的铜氧化物颗粒太小而未被检测到<sup>[13]</sup>。

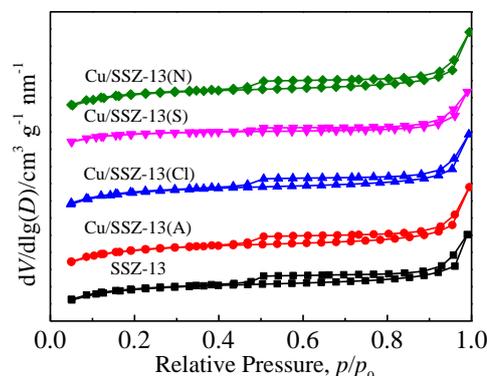


图 1 不同铜前驱体制备的 Cu/SSZ-13 催化剂的 N<sub>2</sub>-吸/脱附曲线  
Fig.1 N<sub>2</sub>-adsorption/desorption curves of the Cu/SSZ-13 catalysts prepared with different copper precursors

表 1 不同铜前驱体制备的 Cu/SSZ-13 催化剂的比表面积及总孔体积

**Table 1 Specific surface area and micropore volume of the Cu/SSZ-13 catalysts prepared with different copper precursors**

Sample	Specific surface area/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Micropore volume/cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Cu content, $\omega/\%$
SSZ-13	507.91	0.250	-
Cu/SSZ-13(A)	494.64	0.249	0.43
Cu/SSZ-13(Cl)	495.37	0.248	0.39
Cu/SSZ-13(S)	489.51	0.220	0.32
Cu/SSZ-13(N)	492.12	0.244	0.35

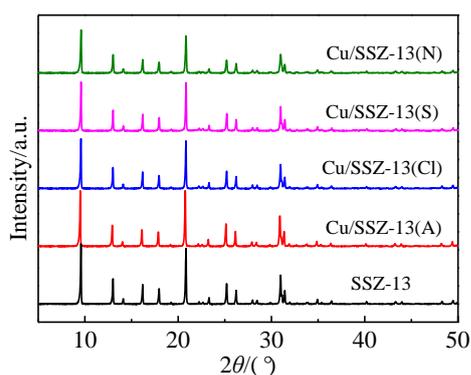


图 2 不同铜前驱体制备的 Cu/SSZ-13 催化剂的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Cu/SSZ-13 catalysts prepared with different copper precursors

图 3 为 SSZ-13 和 4 种不同铜前驱体制备的 Cu/SSZ-13 分子筛催化剂的 SEM 照片。从图 3 中看到所制备的 SSZ-13 呈现出规则立方颗粒, 并且晶粒大小均一, 具有良好的结晶度。经过离子交换法制备的 4 种不同前驱体的分子筛催化剂展现出与 SSZ-13 相同的形貌, 粒径大小也几乎没有改变, 并且也显示出良好的结晶度。说明引入铜前驱体后, 没有破坏载体 SSZ-13 的原有结构。此外, 4 种不同前驱体的分子筛催化剂的表面没有发现铜氧化物颗粒。与 XRD 分析结果一致。

## 2.2 NH<sub>3</sub>-SCR 催化活性分析

图 4 为 SSZ-13 和不同铜前驱体制备的 Cu/SSZ-13

催化剂的催化活性曲线。从图 4 可以看出, SSZ-13 的催化性能最差, 将 Cu 引入到 SSZ-13 分子筛后, 其催化活性得到极大的提高。不同铜前驱体制备的 Cu/SSZ-13 催化剂的活性在测试温度区间中趋势大体一致, NO 转化率均先升高后降低, 4 种不同前驱体的分子筛催化剂对 NO 的转化率均超过 90%, 展现出良好的催化活性。Cu/SSZ-13 在高温段 (300 °C 以上) 催化活性基本相同, 但在中低温段 (300 °C 以下) 催化活性有较大差别, 其中中低温段的催化活性顺序为 Cu/SSZ-13(A) > Cu/SSZ-13(Cl) > Cu/SSZ-13(S) > Cu/SSZ-13(N), 以乙酸铜制备的 Cu/SSZ-13 的低温催化活性最佳, 有最低的起燃温度 T<sub>50</sub> 为 156 °C, 以及最宽的完全转化 (NO 转化率达到 90%) 温度窗口 (278~554 °C)。为探究其原因, 将对分子筛催化剂的 Cu 物种的含量和氧化还原性以及酸性强度进行一系列的分析。

## 2.3 H<sub>2</sub>-TPR 分析

通过 H<sub>2</sub>-TPR 对 Cu/SSZ-13 分子筛催化剂的还原性能进行分析。图 5 为不同铜前驱体制备的 Cu/SSZ-13 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线。由图 5 可知, Cu/SSZ-13 分子筛催化剂都出现连续的 H<sub>2</sub> 消耗峰, 说明 Cu 物种以多种形式分布在催化剂的表面和孔道内, 且 4 种 Cu/SSZ-13 催化剂中的铜物种的还原能力和分散程度各不相同。将连续的还原峰用 Origin 软件分峰, 根据文献报道<sup>[14]</sup>, 160 °C 附近的 A 峰归属于 8 圆环窗口内的孤立 Cu<sup>2+</sup>还原为 Cu<sup>+</sup>, 270 °C 附近的 B 峰归属于大孔内的 Cu<sup>2+</sup>还原为 Cu<sup>+</sup>, 390 °C

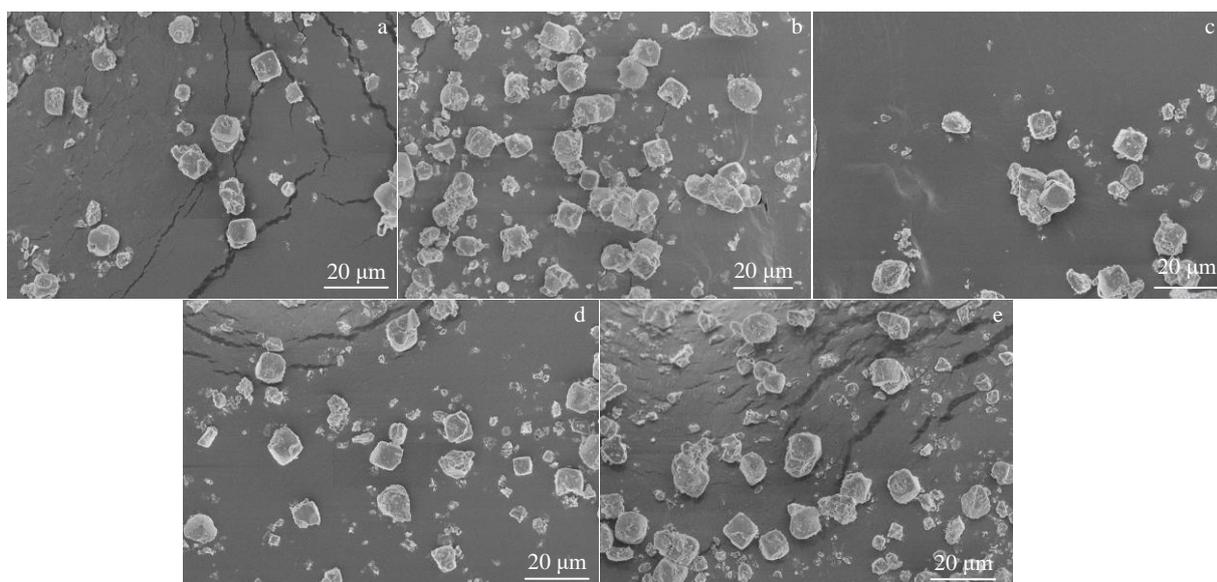


图 3 不同铜前驱体制备的 Cu/SSZ-13 催化剂的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of Cu/SSZ-13 catalysts prepared with different copper precursors: (a) SSZ-13, (b) Cu/SSZ-13(A), (c) Cu/SSZ-13(Cl), (d) Cu/SSZ-13(S), and (e) Cu/SSZ-13(N)

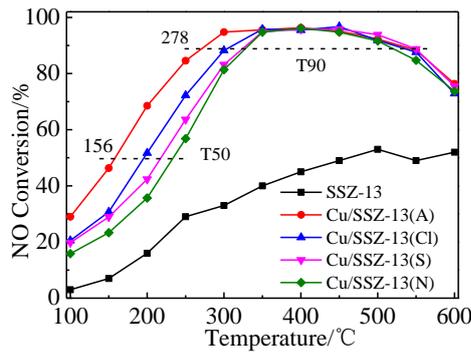


图 4 不同铜前驱体制备的 Cu/SSZ-13 催化剂的 NH<sub>3</sub>-SCR 活性曲线  
Fig.4 Activities of Cu/SSZ-13 catalysts prepared with different copper precursors

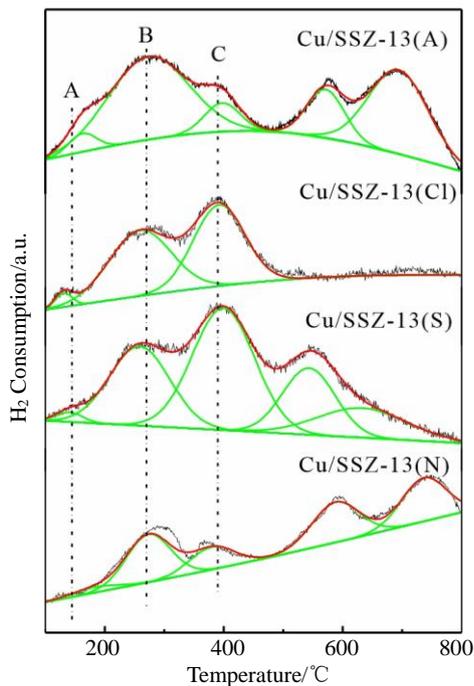


图 5 不同铜前驱体制备的 Cu/SSZ-13 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线  
Fig.5 H<sub>2</sub>-TPR curves of the Cu/SSZ-13 catalysts prepared with different copper precursors

附近的 C 峰归属于 CuO 物种还原为 Cu<sup>0</sup>, 500 °C 以上的还原峰归属于 Cu<sup>+</sup>还原成 Cu<sup>0</sup>。文献报道孤立的 Cu<sup>2+</sup>为分子筛催化剂在低温段的主要活性中心<sup>[15,16]</sup>。通过对 H<sub>2</sub>-TPR 进行分峰定量计算 (如表 2 所示) 发现, 不同铜前驱体制备的 Cu/SSZ-13 中孤立 Cu<sup>2+</sup>数量顺序为 Cu/SSZ-13(A) > Cu/SSZ-13(Cl) > Cu/SSZ-13(S) > Cu/SSZ-13(N)。以乙酸铜制备的 Cu/SSZ-13 催化剂中具有最多的孤立 Cu<sup>2+</sup> (46.46 μmol/g), 有利于提升催化剂在低温段的还原性能, 与催化活性结果一致。此外, 4

表 2 不同铜前驱体制备的 Cu/SSZ-13 催化剂 H<sub>2</sub>-TPR 结果  
Table 2 H<sub>2</sub>-TPR results of Cu/SSZ-13 catalysts prepared with different copper precursors (μmol/g)

Sample	A	B	C	(A+B) Cu <sup>2+</sup>
Cu/SSZ-13(A)	9.37	37.09	9.32	46.46
Cu/SSZ-13(Cl)	4.21	30.94	34.14	35.15
Cu/SSZ-13(S)	4.11	28.44	36.27	32.55
Cu/SSZ-13(N)	1.16	17.42	17.26	18.58

种样品中都存在一定量的 CuO 颗粒, 导致气体在高温下发生氨氧化副反应<sup>[17]</sup>。

### 2.4 XPS 分析

采用 XPS 研究分子筛催化剂表面的元素组成及含量。图 6 为 4 种不同铜源制备的 Cu/SSZ-13 催化剂的 Cu 2p<sub>3/2</sub> 和 O 1s 轨道电子结合能图谱。如图 6 所示, 不同铜源制备 Cu/SSZ-13 的 O 1s 轨道谱峰对称, 表明制备的催化剂中只存在 1 种氧化物<sup>[16]</sup>。Cu 2p<sub>3/2</sub> 有 2 个峰, 分别为 937.4 eV 和 934.2 eV, 根据文献[17], 934.2 eV 左右的信号峰归属于 CuO 物种, 937.4 eV 左右的信号峰归属于孤立的 Cu<sup>2+</sup>。为分析催化剂表面 Cu 的价态及含量, 对 Cu 2p<sub>3/2</sub> 进行分峰拟合。由图 5 可知, 铜物种主要以 CuO、孤立 Cu<sup>2+</sup> 的形式存在, 但 XRD 中没有检测出晶体 CuO, 说明 CuO 以无定型状态分散在催化剂中。由表 3 可知, 不同铜源制备的 Cu/SSZ-13 催化剂中孤立 Cu<sup>2+</sup>数量顺序为 Cu/SSZ-13(A) > Cu/SSZ-13(Cl) > Cu/SSZ-13(S) > Cu/SSZ-13(N), 与 H<sub>2</sub>-TPR 结果一致。

### 2.5 NH<sub>3</sub>-TPD 分析

铜物种的种类、分布和含量不同会影响 Cu/SSZ-13 催化剂的酸性质。图 7 为 SSZ-13 和 4 种不同铜源制备的 Cu/SSZ-13 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 图谱。根据文献[18], 位于 130 °C 的 A 峰与 180 °C 的 B 峰归属于物理吸附和吸附在弱 L 酸位上的 NH<sub>3</sub> 脱附; 位于 300 °C 的 C 峰归属于强 L 酸位上的 NH<sub>3</sub> 脱附; 位于 510 °C 的 D 峰归属于 B 酸 (质子酸) 位上的 NH<sub>3</sub> 脱附。Cu/SSZ-13 催化剂的酸强度和酸量汇总于表 4。5 种催化剂的总酸量数量顺序为: SSZ-13 > Cu/SSZ-13(N) > Cu/SSZ-13(S) > Cu/SSZ-13(A) > Cu/SSZ-13(Cl)。SSZ-13 催化剂是一种酸性分子筛, 有丰富的酸性位点 (1.159 mmol/L), 但在测试温度范围内 NH<sub>3</sub>-SCR 活性较差, 说明催化剂的活性与总酸量关联不大。将分子筛负载铜物种后, Cu/SSZ-13 催化剂的总酸量相比较 SSZ-13 有所减少。原因可能是在离子交换过程中, 铜物种占据在催化剂的表面和孔道中, 覆盖了 SSZ-13 催化剂表面和孔道中部分酸性位点<sup>[19]</sup>。铜离子具有 L 酸, 在引入到催化剂后形成强 L 酸, 样品的强 L 酸数量大小顺序为: Cu/SSZ-13(A) >

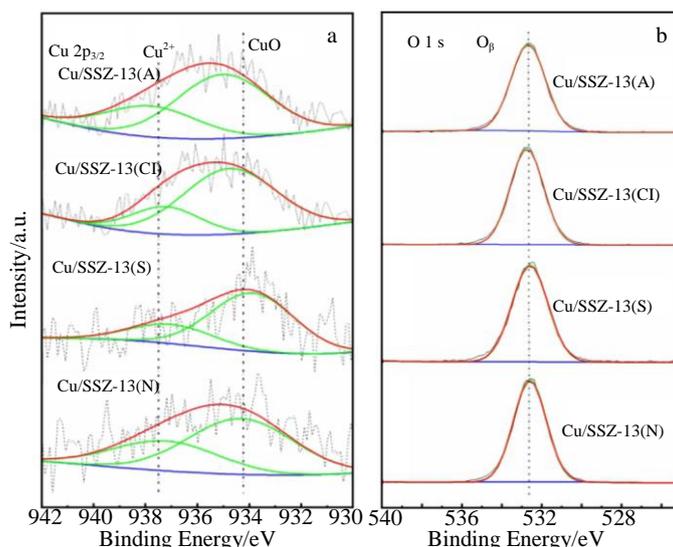


图 6 不同铜前驱体制备的 Cu/SSZ-13 催化剂的 Cu 2p<sub>3/2</sub> 和 O 1s 轨道 XPS 图谱

Fig.6 XPS spectra of Cu 2p<sub>3/2</sub> (a) and O 1s (b) orbitals of Cu/SSZ-13 catalysts prepared with different copper precursors

表 3 不同铜前驱体制备的 Cu/SSZ-13 催化剂 XPS 拟合结果

Table 3 XPS fitting results of Cu/SSZ-13 catalysts prepared with different copper precursors

Sample	Cu <sub>sur</sub>	Isolated Cu <sup>2+</sup>	CuO
Cu/SSZ-13(A)	0.58	0.20	0.38
Cu/SSZ-13(Cl)	0.50	0.17	0.33
Cu/SSZ-13(S)	0.56	0.15	0.41
Cu/SSZ-13(N)	0.52	0.14	0.38

表 4 不同铜前驱体制备的 Cu/SSZ-13 催化剂 NH<sub>3</sub>-TPD 结果

Table 4 NH<sub>3</sub>-TPD results of Cu/SSZ-13 catalysts prepared with different copper precursors (mmol/g)

Sample	Peak (A+B)	Peak C	Peak D	Total amount
SSZ-13	0.751	0.008	0.400	1.159
Cu/SSZ-13(A)	0.565	0.106	0.339	1.010
Cu/SSZ-13(Cl)	0.627	0.039	0.326	0.989
Cu/SSZ-13(S)	0.661	0.036	0.315	1.012
Cu/SSZ-13(N)	0.651	0.034	0.353	1.038

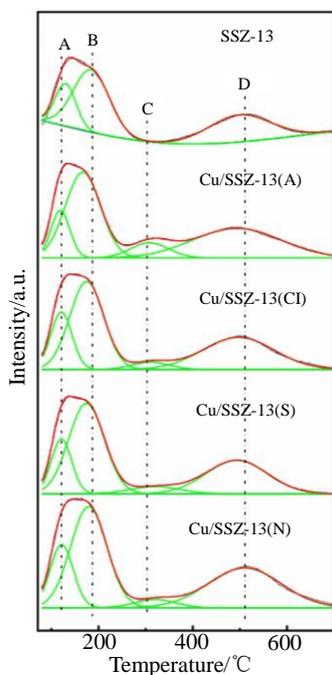


图 7 不同铜前驱体制备的 Cu/SSZ-13 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 图谱

Fig.7 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of the Cu/SSZ-13 catalysts prepared with different copper precursors

Cu/SSZ-13(Cl) > Cu/SSZ-13(S) > Cu/SSZ-13(N) > SSZ-13。催化剂 Cu/SSZ-13(A) 具有最多的强 L 酸位数量 (0.106 mmol/g)，强 L 酸有利于反应物气体分子的吸附和活化<sup>[20]</sup>，提高了催化剂中低温段的催化活性。

### 3 结 论

1) 以乙酸铜、氯化铜、硝酸铜、硫酸铜为前驱体制备了 4 种不同铜前驱体的 Cu/SSZ-13 催化剂，其高温段催化活性大致相同，而对低温段催化活性差别较大，低温段催化活性高低顺序为：Cu/SSZ-13(A) > Cu/SSZ-13(Cl) > Cu/SSZ-13(S) > Cu/SSZ-13(N)。

2) 以乙酸铜为铜源的 Cu/SSZ-13(A) 催化剂起燃温度最低 (156 °C)，完全转化温度区间最宽 (278~554 °C)。

3) 引入不同的铜前驱体没有改变 SSZ-13 分子筛的骨架结构。但铜前驱体的种类不同，导致催化剂中铜物种的存在形式以及酸位数量不同。其中，以乙酸铜为前驱体制备的 Cu/SSZ-13(A) 催化剂具有最多的孤立 Cu<sup>2+</sup> (46.46 μmol/g) 及强 L 酸 (0.106 mmol/g)。

## 参考文献 References

- [1] Gao Lisha(高丽莎), Wang Jixuan(王继选), Gao Xudong(高旭东) *et al. Journal of Chinese Society of Power Engineering(动力工程学报)*[J], 2019, 19(4): 86
- [2] Yao Xiaojiang(姚小江), Zhang Lei(张雷), Kong Tingting(孔婷婷) *et al. Industrial Catalysis(工业催化)*[J], 2016, 24(6): 1
- [3] Sun Liang(孙亮), Xu Youjia(许悠佳), Cao Qingqing(曹青青) *et al. Progress in Chemistry(化学进展)*[J], 2010, 22(10): 1882
- [4] Lezcano-Gonzalez I, Deka U, Bij H E *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2014, 154-155: 339
- [5] Kim Y J, Lee J K, Min K M *et al. Journal of Catalysis*[J], 2014, 311(3): 447
- [6] Zhang Ling(章凌), Duan Hongchang(段宏昌), Tan Zhengguo(谭争国) *et al. Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报)*[J], 2019, 41(1): 19
- [7] Kwak J H, Tran D, Szanyi J *et al. Catalysis Letters*[J], 2012, 142(3): 295
- [8] Oord R, Have I C T, Arends J M *et al. Catalysis Science & Technology*[J], 2017, 17: 3851
- [9] Xie L J, Liu F D, Shi X Y *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2015, 179: 206
- [10] Fan S K, Xue J J, Yu T *et al. Catalysis Science & Technology*[J], 2013, 9: 2357
- [11] Yu Huafeng(俞华峰), Zhang Guopei(张国佩), Han Lina(韩丽娜) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*[J], 2015, 31(11): 2165
- [12] Wang Lei, Li Wei, Qi Gongshin *et al. Journal of Catalysis*[J], 2012, 289: 21
- [13] Yin C Y, Cheng P F, Li X *et al. Catalysis Science & Technology*[J], 2016, 20: 7561
- [14] Fickel D W, Addio D E, Lauterbach J A *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2011, 102(3-4): 441
- [15] Wang J C, Peng Z L, Qiao H *et al. RSC Advances*[J], 2014, 80: 42 403
- [16] Petitto C, Delahay G. *Chemical Engineering Journal*[J], 2015, 264: 404
- [17] Fan Chi, Chen Zhen, Pang Lei *et al. Applied Catalysis A: General*[J], 2018, 550(25): 256
- [18] Su Qian(苏潜), Huang Yan(黄研), Zhang Ying(张颖) *et al. Journal of Molecular Catalysis (China)(分子催化)*[J], 2016, 30(2): 151
- [19] Zheng Changkun(郑昌坤), Han Shuai(韩帅), Ye Qing(叶青). *Chemical Engineering (China)(化学工程)*[J], 2018, 46(9): 23
- [20] Han Shuai, Ye Qing, Cheng Shuiyuan *et al. Catalysis Science & Technology*[J], 2017, 3: 703

## Effects of Copper Precursors on Catalytic Performance of Cu/SSZ-13 Catalyst for NH<sub>3</sub> Selective Catalytic Reduction of NO

Zhou Shuo<sup>1</sup>, Wang Hui<sup>2</sup>, Wang Suning<sup>1</sup>, Liu Laijun<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

(2. Yuchai Engineering Research Institute, Guangxi Yuchai Machinery Co., Ltd, Nanning 530000, China)

**Abstract:** Cu/SSZ-13 catalysts with the nearly same contents of copper species were prepared by ion exchange technology with copper acetate, copper chloride, copper nitrate and copper sulfate as precursors. The effects of copper source on NH<sub>3</sub> selective catalytic reduction (NH<sub>3</sub>-SCR) were probed detailedly. The physicochemical properties of the catalysts were investigated by XRD, ICP, N<sub>2</sub> absorption-desorption, SEM, H<sub>2</sub>-TPR, XPS and NH<sub>3</sub>-TPD. The results of activity test display that the performance of Cu/SSZ-13 zeolite for ammonia selective catalytic reduction at low temperature is significantly different. The light off temperature T<sub>50</sub> (the temperature when conversion efficiency ≥ 50%) follows the order of Cu (copper acetate)/SSZ-13 < Cu (copper chloride)/SSZ-13 < Cu (copper sulfate)/SSZ-13 < Cu (copper nitrate)/SSZ-13. The characterization results manifest that the distribution and quantity of copper species and the acidity of zeolite catalysts are affected by copper source. The Cu/SSZ-13 catalyst prepared with copper acetate as precursor possesses the largest number of isolated Cu<sup>2+</sup> and strong L acid sites, which are conducive to the low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR reaction.

**Key words:** Cu/SSZ-13; copper precursors; NH<sub>3</sub>-SCR

Corresponding author: Wang Suning, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, P. R. China, E-mail: 819230633@qq.com