



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111359656 B

(45) 授权公告日 2020.12.11

(21) 申请号 202010179987.3

*B01D 53/86* (2006.01)

(22) 申请日 2020.03.16

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 106795000 A, 2017.05.31

申请公布号 CN 111359656 A

CN 105611998 A, 2016.05.25

CN 109415216 A, 2019.03.01

(43) 申请公布日 2020.07.03

审查员 罗志昕

(73) 专利权人 中山大学

地址 510275 广东省广州市海珠区新港西路135号

(72) 发明人 姜久兴 李芮 傅广赢

(74) 专利代理机构 北京德和衡律师事务所

11405

代理人 樊培伟

(51) Int. Cl.

*B01J 29/76* (2006.01)

*B01D 53/56* (2006.01)

权利要求书2页 说明书20页 附图10页

(54) 发明名称

一种脱硝催化剂Cu-SSZ-52及其制备方法和应用

(57) 摘要

一种脱硝催化剂Cu-SSZ-52, 主要由Cu-SSZ-52沸石分子筛组成, 所述Cu-SSZ-52沸石分子筛具有SFW和CHA的共生相, CHA在共生相中的比例为20-30%, Cu物种以孤立的Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>存在, Cu<sup>2+</sup>出现在双六元环中, Cu<sup>2+</sup>与分子筛骨架中的氧原子和水分子中的氧原子配位, 具有d6r和gme笼的SSZ-52 (SFW-CHA共生结构) 分子筛适合发生NH<sub>3</sub>-SCR反应。该催化剂具有更加优异的NO<sub>x</sub>消除的性能。

1. 一种脱硝催化剂Cu-SSZ-52,所述脱硝催化剂主要由Cu-SSZ-52沸石分子筛组成,所述Cu-SSZ-52沸石分子筛具有SFW和CHA两种国际分子筛协会代码结构的共生结构,CHA在共生相中的比例为20-30%,Cu物种以孤立的Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>存在,Cu<sup>2+</sup>出现在双六元环中,Cu<sup>2+</sup>与分子筛骨架中的氧原子和水分子中的氧原子配位,所述Cu-SSZ-52沸石分子筛具有4个NH<sub>3</sub>程序升温脱附峰。

2. 根据权利要求1所述的脱硝催化剂Cu-SSZ-52,其特征在于,所述Cu-SSZ-52沸石分子筛中Cu的质量百分比为1%-3%。

3. 根据权利要求1所述的脱硝催化剂Cu-SSZ-52,其特征在于,所述Cu-SSZ-52沸石分子筛中Cu的质量百分比为1.9%-2.6%。

4. 根据权利要求1所述的脱硝催化剂Cu-SSZ-52,其特征在于,所述Cu-SSZ-52沸石分子筛中Cu的质量百分比为2.4%。

5. 根据权利要求1至4任一项所述的脱硝催化剂Cu-SSZ-52,其特征在于,所述Cu-SSZ-52沸石分子筛具有六方柱形貌,柱面平均尺寸为1-5μm,柱高平均尺寸为2-10μm。

6. 根据权利要求1至4任一项所述的脱硝催化剂Cu-SSZ-52,其特征在于,所述Cu-SSZ-52沸石分子筛具有六方柱形貌,柱面平均尺寸为2-3μm,柱高平均尺寸为2.5-4μm。

7. 权利要求1-6之一所述脱硝催化剂Cu-SSZ-52的制备方法,包括如下步骤:

步骤1、制备SSZ-52

将铝源、无机碱、模板剂、硅源依次加入水中,搅拌得到溶胶,在温度为130~160℃下晶化48h~96h,得到结晶产物,水洗并干燥后,在250℃~300℃以及550℃~600℃下分段热处理,得到SSZ-52;

所述铝源与硅源的摩尔比为0.3~1.0:1;

所述模板剂与硅源的摩尔比为0.07~0.30:1;

所述无机碱与硅源的摩尔比为0.6~1.1:1;

所述水与硅源的摩尔比为12~45:1;

步骤2、制备NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-52

将SSZ-52浸入铵盐溶液,铵盐的浓度为0.0005mol/L~0.01mol/L,离子交换,水洗,干燥,得到NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-52;

步骤3、交换铜

将NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-52与铜盐溶液混合,离子交换,水洗,干燥得到交换铜后的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-52;

步骤4、煅烧

将交换铜后NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-52在250℃~300℃以及550℃~600℃分段热处理,冷却至室温,经研磨、压片和造粒,得到Cu-SSZ-52催化剂。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述铝源与硅源的摩尔比为0.3~0.6:1。

9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述铝源与硅源的摩尔比为0.5:1。

10. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述模板剂与硅源的摩尔

比为0.09~0.2:1。

11. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述模板剂与硅源的摩尔比为0.15:1。

12. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述无机碱与硅源的摩尔比为0.8~0.9:1。

13. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述无机碱与硅源的摩尔比为0.8:1。

14. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述水与硅源的摩尔比为20~40:1。

15. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述水与硅源的摩尔比为30:1。

16. 根据权利要求7-15任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤1的分段热处理是以1°C/min~5°C/min的升温速率升温至250°C~300°C处理1h~3h,然后升至550°C~600°C,在温度为550°C~600°C下处理5h~9h。

17. 根据权利要求7-15任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤1的分段热处理是以2°C/min的升温速率升温至250°C处理2h,然后升至550°C,在温度为550°C下处理5h。

18. 根据权利要求7-15任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤1的无机碱为氢氧化钠。

19. 根据权利要求7-15任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤1所述硅源为白炭黑、正硅酸乙酯,硅酸钠或硅溶胶。

20. 根据权利要求7-15任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤1所述铝源为CBV-100、CBV-300或CBV-500。

21. 根据权利要求7-15任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤2的离子交换过程为在温度为60~85°C的条件下交换2h~10h,重复2~3次。

22. 根据权利要求7-15任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤2的离子交换过程为在温度为70°C的条件下交换8h,重复2~3次。

23. 权利要求1-6之一所述的脱硝催化剂Cu-SSZ-52作为选择性催化还原氮氧化物的用途,在脱硝催化中,N<sub>2</sub>O浓度为500ppm、NH<sub>3</sub>浓度为500ppm、O<sub>2</sub>体积浓度为5%、N<sub>2</sub>做平衡气、空速为80000h<sup>-1</sup>的条件下脱硝,200°C~425°C达到99%以上的NO<sub>x</sub>转化。

## 一种脱硝催化剂Cu-SSZ-52及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于催化剂技术领域,具体涉及一种脱硝催化剂Cu-SSZ-52,其制备方法及其在选择性催化还原(SCR)中的应用。

### 背景技术

[0002] 氮氧化物是典型的环境污染物,它会产生酸雨、臭氧空洞和光化学烟雾等问题。氮氧化物的主要来源为固定源和移动源,固定源如燃煤电厂、水泥厂、玻璃窑炉等,移动源如机动车、大型柴油机等。氨气选择性催化还原(NH<sub>3</sub>-SCR)被认为是一种高效的脱硝技术。

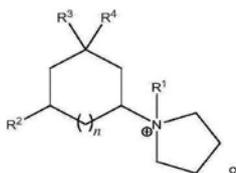
[0003] 目前,商业脱硝催化剂主要为金属氧化物催化剂如V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>,其具有较窄的温度操作窗口(300~400℃),但是在高温区间其催化选择性低,热稳定性差,同时V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>具有生物毒性,其对人类的健康产生了威胁,以及会产生更加严重的环境问题。因此,目前无V催化剂的研究已经成为了研究趋势。

[0004] 金属(Cu和Fe)交换的分子筛(SAPO-34和SSZ-13)在NH<sub>3</sub>-SCR中显示具有较好的活性区间(250~450℃)以及优异的N<sub>2</sub>选择性,因此被广泛关注。然而,对于金属(Cu和Fe)交换的分子筛(SAPO-34和SSZ-13),其在高温段(>400℃)的NH<sub>3</sub>-SCR脱硝性能较差。最近Chen课题组在公开文献ChemCatChem.2019,11(16),3865-3870中报道合成不同Si成分的纳米Cu/SAPO-34催化剂,而其中1.03wt.%Cu/SAPO-34催化剂在空速为80000h<sup>-1</sup>的条件下展现出最优的活性,其在250-450℃的温度范围内展现出>90%NO<sub>x</sub>转化。Wang课题组在公开文献J.Catal.2018,367,221-228中通过调节SSZ-13的尺寸,得到不同尺寸的SSZ-13应用到NH<sub>3</sub>-SCR反应,对其进行脱硝活性测试。然而在整个温度范围内,>90%NO<sub>x</sub>转化温度区间只在300-450℃。因此,目前高温(>450℃)和低温(<250℃)的NO<sub>x</sub>转化性能仍然是有待解决的问题。

[0005] SAPO-34和SSZ-13沸石分子筛是具有CHA结构的沸石分子筛,由双六元环(d6r)和cha笼组成。SSZ-52是具有SFW结构的沸石分子筛,其具有d6r,gme笼以及具有一个未被定义的大笼,其与CHA结构相似,但又不同。2013年Zone课题组在公开文献J.Am.Chem.Soc.2013,135,10519-10524中首度报道了SSZ-52的合成,其通过采用多环季铵盐阳离子作为有机模板剂,采用合成出具有SFW结构的SSZ-52,采用Y分子筛作为铝源,135℃晶化7天,合成出SSZ-52分子筛。随后Zone课题组又在公开文献Chem.Mater.2016,28,708-711报导通过计算机筛选出三种生成SSZ-52的模板剂,通过其筛选出的模板剂,制备得到了纯的SSZ-52。上述文献虽然公开了SSZ-52分子筛的合成,但是并未对所制备得到的分子筛的性能进行测试,特别是选择性催化性能,同时其合成过程中所采用的原料配方也有待优化。

[0006] 中国专利CN201580054463.9公开了制备沸石SSZ-52的方法,采用有机导向剂

[0007]



[0008] 其中R1、R2、R3和R4独立地选自具有1至3个碳原子的烷基，n的值为0、1或2，同时考虑采用包含N-环己基甲基-N-乙基哌啶鎓阳离子的辅助结构导向剂，反应混合物中SiO<sub>2</sub>/X<sub>2</sub>O<sub>b</sub>的摩尔比例为15-60，有机导向剂和辅助结构导向剂与氧化硅的摩尔比例(Q+A)/SiO<sub>2</sub>为0.10-0.40。可见，该专利没有对其制备的催化剂的性能进行研究，其合成过程所采用的原料混合物的配方也待进一步调整。

[0009] 中国专利CN201580055762.4公开了使用计算预测的结构导向剂制备沸石SSZ-52的方法，计算预测的有机导向剂是除N,N-二乙基-5,8-二甲基氮鎓双环[3.2.2]壬烷阳离子以外的有机结构导向剂，所述除N,N-二乙基-5,8-二甲基氮鎓双环[3.2.2]壬烷阳离子以外的有机结构导向剂与N,N-二乙基-5,8-二甲基氮鎓双环[3.2.2]壬烷阳离子之间的稳定能的差不大于2.5kJmol<sup>-1</sup>Si。反应混合物中SiO<sub>2</sub>/X<sub>2</sub>O<sub>b</sub>的摩尔比例为15-60，有机导向剂和辅助结构导向剂与氧化硅的摩尔比例(Q+A)/SiO<sub>2</sub>为0.10-0.40。可见，该专利没有对其制备的催化剂的性能进行研究，其合成过程所采用的原料混合物的配方也待进一步调整。同时，其制备得到的沸石SSZ-52通过SEM观察到明显的团聚或聚集。

[0010] 中国专利CN201780040416.8公开了沸石SSZ-52x，采用季铵阳离子模板剂(N,N-二乙基-5,8-二甲基-2-氮鎓双环[3.2.2]壬烷)合成SSZ-52x沸石分子筛，通过旋转电子衍射技术显示其SSZ-52x沸石分子筛相比于SSZ-52更高的无序水平。反应混合物中Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比例为15-60，有机导向剂与氧化硅的摩尔比例Q/YO<sub>2</sub>为0.01-0.05。该文献的反应混合物配方同样需要进一步优化和调整。同时，该文献发现，与SSZ-52相比，SSZ-52x在NO<sub>x</sub>转化方面提供了增强的性能。与SSZ-52相比，SSZ-52x作为老化催化剂更稳定，观察到在较低温度下提供了改善的NO<sub>x</sub>转化率，例如在250℃下作为100%。根据该文献的内容，其并不推荐SSZ-52作为NO<sub>x</sub>的转化催化剂，但即使该文献的SSZ-52x沸石，在转化NO<sub>x</sub>时，转化性能仍待改善。

[0011] 中国专利CN201780040442.0公开了沸石SSZ-52x，采用季铵阳离子模板剂例如括N,N-二乙基-5,8-二甲基-2-氮鎓双环[3.2.2]壬烷阳离子、N-乙基-N-(2,4,4-三甲基环戊基)吡咯烷鎓阳离子和N-乙基-N-(3,3,5-三甲基环己基)吡咯烷鎓阳离子合成SSZ-52x沸石，沸石SSZ-52x具有共生AFX/SFW共生相。反应混合物中Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比例为15-60，有机导向剂与氧化硅的摩尔比例Q/YO<sub>2</sub>为0.01-0.05。该文献的反应混合物配方同样需要进一步优化和调整。该文献表明，与SSZ-52相比，SSZ-52x作为老化催化剂更稳定，观察到在较低温度下提供了改善的NO<sub>x</sub>转化率，例如在250℃下作为100%。根据该文献的内容，其并不推荐SSZ-52作为NO<sub>x</sub>的转化催化剂，但即使该文献的SSZ-52x沸石，在转化NO<sub>x</sub>时，转化性能仍待改善。

[0012] 可见，解决现有催化剂以及金属交换的分子筛存在的问题，寻找环境友好，具有较宽的NH<sub>3</sub>-SCR反应活性窗口，仍然是现有脱硝催化剂的重要问题。

## 发明内容

[0013] 基于此，本发明目的是为了解决SSZ-52沸石分子筛在合成中反应原料混合物配比(特别是硅铝比、模板剂比例)不合适、结晶无序度高以及现有的SSZ-52分子筛应用到选择性催化还原氮氧化物的脱硝性能窄的问题。

[0014] 本发明首先提供一种脱硝催化剂Cu-SSZ-52，所述脱硝催化剂主要由Cu-SSZ-52沸

石分子筛组成,所述Cu-SSZ-52沸石分子筛具有SFW (SSZ-52) 和CHA (SSZ-13) 的共生相,CHA (SSZ-13) 在共生相中的比例为20-30%,Cu物种以孤立的Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>存在,Cu<sup>2+</sup>出现在双六元环中,Cu<sup>2+</sup>与分子筛骨架中的氧原子和水分子中的氧原子配位,所述Cu-SSZ-52沸石分子筛具有4个NH<sub>3</sub>程序升温脱附峰。

[0015] 进一步地,所述Cu-SSZ-52沸石分子筛中Cu的质量百分比为1%-3%,优选1.9%-2.6%,最优选2.4%。

[0016] 进一步地,所述Cu-SSZ-52沸石分子筛具有六方柱形貌,柱面平均尺寸为1-5μm,柱高平均尺寸为2-10μm;优选地,柱面平均尺寸为2-3μm,柱高平均尺寸为2.5-4μm。

[0017] 进一步地,所述Cu-SSZ-52沸石分子筛具有4个NH<sub>3</sub>程序升温脱附峰,分别是180℃、251℃、480℃、354℃。

[0018] 进一步地,所述脱硝催化剂在脱硝催化中,NO浓度为500ppm、NH<sub>3</sub>浓度为500ppm、O<sub>2</sub>体积浓度为5%、N<sub>2</sub>做平衡气、空速为80000h<sup>-1</sup>的条件下脱硝,200℃~425℃达到99%以上的NO<sub>x</sub>转化。

[0019] 进一步地,所述脱硝催化中,200℃~550℃达到90%以上的NO<sub>x</sub>转化。

[0020] 进一步地,在空速为240000h<sup>-1</sup>的条件下,所述脱硝催化剂在脱硝反应中NO<sub>x</sub>转化率达到90%以上的温度窗口为250~550℃。

[0021] 进一步地,所述Cu-SSZ-52沸石分子筛的X射线衍射表如下:

2-Theta (°)	d-间距, Å	相对强度
7.83±0.10	11.30±0.20	M
8.53±0.10	10.41±0.20	W
11.00±0.10	8.04±0.20	M
12.54±0.10	7.28±0.20	W
13.08±0.10	6.77±0.20	VS
15.22±0.10	5.83±0.20	M
17.04±0.10	5.20±0.20	W
18.01±0.10	4.92±0.20	VS
20.03±0.10	4.42±0.20	VS
21.47±0.10	4.13±0.20	VS
22.28±0.10	3.99±0.20	S
26.15±0.10	3.37±0.20	VS
27.22±0.10	3.22±0.20	M
28.43±0.10	3.11±0.20	W
29.07±0.10	3.06±0.20	M
30.34±0.10	2.96±0.20	VS
31.32±0.10	2.85±0.20	VS
31.87±0.10	2.81±0.20	S
33.03±0.10	2.71±0.20	M
34.79±0.10	2.25±0.20	W

[0023] 所提供的粉末XRD图谱是基于以下相对强度量表,其中X射线图谱中最强的线指定为值100:W=弱(>0至≤20);M=中等(>20至≤40);S=强(>40至≤60);VS=非常强(>60至≤100)。

[0024] 本发明同时提供一种脱硝催化剂Cu-SSZ-52的制备方法,包括如下步骤:

- [0025] 步骤1、制备SSZ-52
- [0026] 将铝源、无机碱、模板剂、硅源依次加入水中,搅拌得到溶胶,在温度为130~160℃下晶化48h~96h,得到结晶产物,水洗并干燥后,在250℃~300℃以及550℃~600℃下分段热处理,得到SSZ-52;
- [0027] 所述铝源与硅源的摩尔比为0.3~1.0:1,或者为0.3~0.6:1,或者为0.5:1;
- [0028] 所述模板剂与硅源的摩尔比为0.07~0.30:1,或者为0.09~0.2:1,或者为0.15:1;
- [0029] 所述无机碱与硅源的摩尔比为0.6~1.1:1,或者为0.8~0.9:1,或者为0.8:1;
- [0030] 所述水与硅源的摩尔比为12~45:1,或者为20~40:1,或者为30:1;
- [0031] 步骤2、制备NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-52
- [0032] 将SSZ-52浸入铵盐溶液,铵盐的浓度为0.0005mol/L~0.01mol/L,离子交换,水洗,干燥,得到NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-52;
- [0033] 步骤3、交换铜
- [0034] 将NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-52与铜盐溶液混合,离子交换,水洗,干燥得到交换铜后的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-52;
- [0035] 步骤4、煅烧
- [0036] 将交换铜后NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-52在250℃~300℃以及550℃~600℃分段热处理,冷却至室温,经研磨、压片和造粒,得到Cu-SSZ-52催化剂。
- [0037] 进一步地,步骤1的模板剂为N-乙基-N-(3,3,5-三甲基环己基)氢氧化吡咯烷铵。
- [0038] 进一步地,步骤1的分段热处理是以1℃/min~5℃/min的升温速率升温至250℃~300℃处理1h~3h,然后升至550℃~600℃,在温度为550℃~600℃下处理5h~9h;优选的,以2℃/min的升温速率升温至250℃处理2h,然后升至550℃处理5h。
- [0039] 进一步地,步骤1的无机碱为氢氧化钠。
- [0040] 进一步地,步骤1所述硅源为白炭黑、正硅酸乙酯、硅酸钠或硅溶胶。
- [0041] 进一步地,步骤1所述铝源为CBV-100、CBV-300或CBV-500。
- [0042] 进一步地,步骤2的铵盐包括乙酸铵、硝酸铵、氯化铵、碳酸氢铵或硫酸铵。
- [0043] 进一步地,步骤2的离子交换过程为在温度为60~85℃的条件下交换2h~10h,重复2~3次;优选地,在70℃的条件下交换8h。
- [0044] 进一步地,步骤3中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-52与铜盐的摩尔比为1:0.01~0.04。
- [0045] 进一步地,步骤4的分段热处理是以1℃/min~5℃/min的升温速率升温至250℃~300℃处理1h~3h,然后升至550℃~600℃,在温度为550℃~600℃下处理5h~9h。
- [0046] 进一步地,得到的Cu-SSZ-52催化剂的粒径为60目~100目。
- [0047] 具体地,本发明的Cu-SSZ-52的制备方法包括以下步骤:
- [0048] 步骤1、制备SSZ-52:
- [0049] 将铝源加入水中,搅拌2h,然后加入氢氧化钠,并且搅拌2h,再加入N-乙基-N-(3,3,5-三甲基环己基)氢氧化吡咯烷铵,继续搅拌2h,最后加入硅源搅拌2h,得到溶胶,将溶胶转移至水热釜中,放入烘箱中,在温度为130~160℃下晶化48h~96h,得到结晶产物,用水洗涤2~5次,最后在温度为100℃~120℃下干燥8h~24h,随以1℃/min~5℃/min的升温速率升温至250℃~300℃处理1h~3h,然后升至550℃~600℃,在温度为550℃~600℃下处

理5h~9h,得到SSZ-52;

[0050] 所述铝源与硅源的摩尔的比0.3~0.6:1;

[0051] 所述N-乙基-N-(3,3,5-三甲基环己基)氢氧化吡咯烷铵与硅源的摩尔的比0.07~0.30:1;

[0052] 所述氢氧化钠与硅源的摩尔的比0.6~1.1:1;

[0053] 所述水与硅源的摩尔的比12~45:1;

[0054] 步骤2、制备NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-52:

[0055] ①、将SSZ-52浸入0.0005mol/L~0.01mol/L乙酸铵、硝酸铵、氯化铵、碳酸氢铵、硫酸铵溶液中,在温度为60~85℃的条件下交换2h~10h;②、重复步骤二①操作2~3次,取出后先用水离心洗涤3~5次,然后在温度为100℃~120℃下干燥8h~24h,得到NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-52;

[0056] 步骤3、交换铜:

[0057] 将NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-52与硝酸铜溶液混合,并在温度为60~85℃的条件下交换8h~24h,再采用水离心洗涤3~5次,然后在温度为100℃~120℃下干燥8h~24h,得到交换铜后NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-52;

[0058] 所述NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-52与硝酸铜的摩尔比为1:0.01~0.04;;

[0059] 步骤4、煅烧:

[0060] 将交换铜后NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-52置于马弗炉中,以1℃/min~5℃/min的升温速率升温至250℃~300℃处理1h~3h,然后升至550℃~600℃,在温度为550℃~600℃下处理5h~9h,自然冷却至室温,再依次经过研磨、压片和造粒,得到Cu-SSZ-52系列催化剂,即为选择性催化还原氮氧化物的催化剂,所述选择性催化还原氮氧化物的催化剂的粒径为60目~100目。

[0061] 本发明同时提供脱硝催化剂Cu-SSZ-52作为选择性催化还原氮氧化物的用途,在脱硝催化中,NO浓度为500ppm、NH<sub>3</sub>浓度为500ppm、O<sub>2</sub>体积浓度为5%、N<sub>2</sub>做平衡气、空速为80000h<sup>-1</sup>的条件下脱硝,200℃~425℃达到99%以上的NO<sub>x</sub>转化。

[0062] 进一步地,所述脱硝催化中,200℃~550℃达到90%以上的NO<sub>x</sub>转化。

[0063] 进一步地,在空速为240000h<sup>-1</sup>的条件下,所述脱硝催化剂在脱硝反应中NO<sub>x</sub>转化率达到90%以上的温度窗口为250~550℃。

[0064] 进一步地,在通入50ppm的SO<sub>2</sub>和5%H<sub>2</sub>O之后,所述脱硝催化中,250-450℃可以达到90%以上的NO<sub>x</sub>转化。

[0065] 本发明通过调整优化反应混合物的配比,具体的,包括铝源与硅源(所述铝源与硅源的摩尔比为0.3~1.0:1,或者为0.3~0.6:1,或者为0.5:1)、模板剂与硅源(所述模板剂与硅源的摩尔比为0.07~0.30:1,或者为0.09~0.2:1,或者为0.15:1)、无机碱与硅源(所述无机碱与硅源的摩尔比为0.6~1.1:1,或者为0.8~0.9:1,或者为0.8:1)、水与硅源所述水与硅源的摩尔比为12~45:1,或者为20~40:1,或者为30:1,特别是铝源与硅源、模板剂与硅源,同时控制其合成反应条件,制备得到更加稳定以及结晶度更佳的共晶SSZ-52分子筛。所制备得到SSZ-52分子筛共生相包含SFW骨架型分子筛和CHA骨架型分子筛。对所述SSZ-52分子筛进一步通过铵盐和铜盐的离子交换处理,制备得到Cu-SSZ-52分子筛,发明人认为原料混合物中较高的铝硅比相比于现有的SSZ-52分子筛原料配方具有十分显著的不同,以制备得到本发明所采用的高铝含量的共生相的SSZ-52分子筛,这种高铝含量的共生相的SSZ-52分子筛在铵盐和铜盐的离子交换方面具有特别的优势,具备了非常诱人的脱硝

催化能力。

[0066] 本发明的脱硝催化剂Cu-SSZ-52进行NH<sub>3</sub>的选择催化还原消除NO<sub>x</sub>,可以发现通过该合成配比得到的SSZ-52应用到NO<sub>x</sub>消除,得到的Cu<sub>x</sub>-SSZ-52催化剂具有更加优异的NO<sub>x</sub>消除的性能,其在200℃时可以达到(>99%)NO<sub>x</sub>转化。在整个温度范围内,Cu<sub>x</sub>-SSZ-52催化剂在200-550℃范围内可以达到(>90%)NO<sub>x</sub>转化。

[0067] 本发明有益效果:

[0068] 一、本发明得到的Cu-SSZ-52系列催化剂的原料组成元素价格低廉、成本低、环境友好和结构稳定,该类催化剂适合空速范围较大及低中高温(200~550℃)条件下应用,表现出高活性。

[0069] 二、本发明通过改变催化剂的配比,高铝硅比,合适的模板剂用量,得到更加稳定的共晶SSZ-52沸石分子筛,结晶度更强的SSZ-52分子筛。

[0070] 三、本发明得到的Cu-SSZ-52系列催化剂,Cu<sup>2+</sup>物种主要存在于SFW结构中的双六元环中(d6r),并且主要以4配位的方式与SFW结构配位。

[0071] 四、在空速为80000h<sup>-1</sup>的条件下,当温度200℃时,Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52的NO<sub>x</sub>转化率达到100%;对比于已有的SSZ-52分子筛作为NO<sub>x</sub>消除的催化剂的专利,本发明的专利对于NO<sub>x</sub>消除性能得到很大的提高。SSZ-52分子筛应用到NO<sub>x</sub>的消除即使在高空速条件下160000h<sup>-1</sup>和240000h<sup>-1</sup>,>90%NO<sub>x</sub>转化在宽的温度区间225-550℃。

[0072] 五、本发明描述的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂在通入50ppm的SO<sub>2</sub>和5%H<sub>2</sub>O之后仍保持较好的NO<sub>x</sub>消除性能;其在250-450℃可以达到>90%NO<sub>x</sub>转化。

[0073] 六、本发明描述的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂通过原位红外测试(In Situ DRIFT)发现NH<sub>3</sub>很容易吸附在催化剂表面上,而对比于NH<sub>3</sub>吸附,NO<sub>x</sub>吸附在催化剂表面的能力非常的弱,从先吸附NH<sub>3</sub>后吸附NO<sub>x</sub>和先吸附NO<sub>x</sub>后吸附NH<sub>3</sub>的原位红外测试可以发现Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂在NH<sub>3</sub>-SCR反应中主要进行的是E-R反应机理。

## 附图说明

[0074] 图1是X射线衍射谱图,采用SSZ-52、实施例1得到的Cu<sub>1.0</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例1)、实施例2得到的Cu<sub>1.9</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例2)、实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例3)、实施例4得到的Cu<sub>2.6</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例4)的X射线衍射;

[0075] 图2是实施例1的SSZ-52的高分辨X射线衍射谱图(图2A),以及使用DIFFaX模拟的SFW与CHA结构共生比例从99(SFW百分含量,下同),90,80,70,60,50,40,30,20,10,1与SSZ-52的高分辨X射线衍射谱图的对比(图2B)。

[0076] 图3是扫描电镜谱图,采用SSZ-52、实施例1得到的Cu<sub>1.0</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例1)、实施例2得到的Cu<sub>1.9</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例2)、实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例3)、实施例4得到的Cu<sub>2.6</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例4)的扫描电镜;

[0077] 图4是N<sub>2</sub>吸附脱附谱图,采用SSZ-52、实施例1得到的Cu<sub>1.0</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例1)、实施例2得到的Cu<sub>1.9</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例2)、实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例3)、实施例4得到的Cu<sub>2.6</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例4)的N<sub>2</sub>吸附脱附谱图;

[0078] 图5是采用实施例1得到的Cu<sub>1.0</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例1)、实施例2得到的

Cu<sub>1.9</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例2)、实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例3)、实施例4得到的Cu<sub>2.6</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例4)的H<sub>2</sub>-TPR谱图;

[0079] 图6是采用实施例1得到的Cu<sub>1.0</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例1)、实施例2得到的Cu<sub>1.9</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例2)、实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例3)、实施例4得到的Cu<sub>2.6</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例4)的EPR谱图;

[0080] 图7是采用SSZ-52、实施例1得到的Cu<sub>1.0</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例1)、实施例2得到的Cu<sub>1.9</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例2)、实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例3)、实施例4得到的Cu<sub>2.6</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例4)的紫外可见谱图;

[0081] 图8是Cu片,Cu<sub>2</sub>O,CuO,实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例3),使用过的实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52-used系列催化剂的XANES曲线图;

[0082] 图9是实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例3)的EXAFS的谱图,如图9(A)所示。使用过的实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52-used系列催化剂的EXAFS的谱图;

[0083] 图10是采用SSZ-52和实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例3)的NH<sub>3</sub>-TPD谱图;

[0084] 图11是采用SSZ-52、实施例1得到的Cu<sub>1.0</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例1)、实施例2得到的Cu<sub>1.9</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例2)、实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例3)、实施例4得到的Cu<sub>2.6</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例4)的核磁谱图;

[0085] 图12是NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线图,图中■表示实施例1得到的Cu<sub>1.0</sub>-SSZ-52催化剂的NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线,图中●表示实施例2得到的Cu<sub>1.9</sub>-SSZ-52催化剂的NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线,图中▲表示实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52催化剂的NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线,图中▼表示实施例4得到的Cu<sub>2.6</sub>-SSZ-52催化剂的NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线;

[0086] 图13是NH<sub>3</sub>转化率-温度曲线图,图中■表示实施例1得到的Cu<sub>1.0</sub>-SSZ-52催化剂的NH<sub>3</sub>转化率-温度曲线,图中●表示实施例2得到的Cu<sub>1.9</sub>-SSZ-52催化剂的NH<sub>3</sub>转化率-温度曲线,图中▲表示实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52催化剂的NH<sub>3</sub>转化率-温度曲线,图中▼表示实施例4得到的Cu<sub>2.6</sub>-SSZ-52催化剂的NH<sub>3</sub>转化率-温度曲线;

[0087] 图14是NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线图,图中■表示实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂在GHSV为80000h<sup>-1</sup>条件下NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线,图中●表示实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂在GHSV为160000h<sup>-1</sup>条件下NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线,图中▲表示实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂在GHSV为240000h<sup>-1</sup>条件下NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线;

[0088] 图15是NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线图,图中●表示实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂在GHSV为80000h<sup>-1</sup>条件下NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线,图中■表示实施例3得到Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂在GHSV为80000h<sup>-1</sup>条件下通入50ppm的SO<sub>2</sub>和5%H<sub>2</sub>O的NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线;

[0089] 图16是采用实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂,在NO浓度为500ppm、NH<sub>3</sub>浓度为500ppm、O<sub>2</sub>体积浓度为5%、N<sub>2</sub>做平衡气在200℃的条件下检测,时间分别为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、40、60min和Ar吹扫40min的原位红外曲线;

[0090] 图17是采用实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂,在先吸附NO<sub>x</sub>物种1h再吸附NH<sub>3</sub>物种1h时间分别为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、40、60min和Ar吹扫40min的原位红外曲线;

[0091] 图18是采用实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂,在先吸附NH<sub>3</sub>物种1h再吸附

NO<sub>x</sub>物种1h时间分别为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、40、60min和Ar吹扫40min的原位红外曲线；

### 具体实施方式

[0092] 本发明中所使用的实验仪器包括：(1)图1的X射线衍射由型号为SmartLab获得，(2)图2的XRD射线衍射采用STOE STADI P ESSENTIAL X射线衍射仪获得，其配有Mythen II检测器并且用Debye-Scherrer模式以Cu K<sub>α</sub>1 ( $\lambda=0.15406\text{nm}$ ) 光线测得，(3)扫描电子显微镜(SEM)图像采用超高分辨率的FE-SEM SU8010获得，(4)BET比表面积和孔隙特性采用Micrometrics ASAP 2020Plus仪器测定，(5)元素含量采用可变的EI元素分析仪和IRIS (HR)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定，(6)紫外-可见漫反射光谱(UV-vis-drs)的测量在岛津uv3600仪器上测量，并以BaSO<sub>4</sub>为参照物，(7)电子顺磁共振(EPR)光谱是在77k的Bruker A300仪器上采集的，在AVANCE III 500MHz光谱仪上进行了<sup>29</sup>Si和<sup>27</sup>Al的固态核磁共振波谱，(8)氢的程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)实验采用MFTP-3060型化学吸附分析仪和TCD检测器进行，(9)氨的程序升温还原(NH<sub>3</sub>-TPD)实验采用MFTP-3060型化学吸附分析仪和TCD检测器进行，(10)原位红外测试(In Situ DRIFT)收集在Thermo Fisher Nicolet 6700光谱仪上，该光谱仪带有高灵敏度的MCT检测器，通过液体N<sub>2</sub>(77k)冷却，(11)采用Si(111)晶体作为单色仪，在上海同步辐射装置(SSRF, 3.5GeV, 250mA)的BL14W1工作站进行了Cu K-edge X射线吸收精细结构(XAFS)研究，(12)NH<sub>3</sub>-SCR反应测试在固定床石英流动反应器上，由装有TCD探测器的Thermo Scientific Nicolet Antaris IGS进行检测，TCD探测器采用液氮冷却(77K)。

[0093] 采用下述试验进一步验证本发明效果

[0094] 实施例1：一种脱硝催化剂Cu-SSZ-52

[0095] 按以下步骤完成的：

[0096] 步骤1、制备SSZ-52：

[0097] 将0.147g铝源加入1g水中，搅拌2h，然后加入0.8g氢氧化钠，并且搅拌2h，再加入1.1gN-乙基-N-(3,3,5-三甲基环己基)氢氧化吡咯烷铵，继续搅拌2h，最后加入0.240g硅源搅拌2h，得到溶胶，将溶胶转移至水热釜中，放入烘箱中，在温度为135℃下晶化96h，得到结晶产物，用水洗涤5次，最后在温度为110℃下干燥16h，随后以2℃/min的升温速率升温至290℃处理2h，然后升至595℃，在温度为595℃下处理8h，得到SSZ-52；

[0098] 所述铝源为CBV-500；

[0099] 所述硅源的为白炭黑；

[0100] 所述铝源与硅源的摩尔比为0.455:1；

[0101] 所述N-乙基-N-(3,3,5-三甲基环己基)氢氧化吡咯烷铵的浓度为0.280mol/kg；

[0102] 所述N-乙基-N-(3,3,5-三甲基环己基)氢氧化吡咯烷铵与硅源的摩尔比为0.11:1；

[0103] 所述氢氧化钠与硅源的摩尔比为1:1；

[0104] 所述水与硅源的摩尔比为30:1；

[0105] 步骤2、制备NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SSZ-52：

[0106] ①、将SSZ-52浸入0.0005mol/L~0.01mol/L乙酸铵溶液中，在温度为70℃的条件

下交换4h;②、重复步骤三①操作3次,取出后先用水离心洗涤5次,然后在温度为110℃下干燥16h,得到 $\text{NH}_4^+$ -SSZ-52;

[0107] 步骤3、交换铜:

[0108] 将 $1\text{gNH}_4^+$ -SSZ-52与硝酸铜溶液(含0.038硝酸铜)混合,并在温度为70℃的条件下交换16h,再采用水离心洗涤5次,然后在温度为110℃下干燥16h,得到交换铜后 $\text{NH}_4^+$ -SSZ-52;

[0109] 步骤4、煅烧:

[0110] 将交换铜后 $\text{NH}_4^+$ -SSZ-52置于马弗炉中,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $290^\circ\text{C}$ 处理2h,然后升至 $595^\circ\text{C}$ ,在温度为 $595^\circ\text{C}$ 下处理8h,自然冷却至室温,再依次经过研磨、压片和造粒,得到Cu-SSZ-52系列催化剂,即为选择性催化还原氮氧化物的催化剂,所述选择性催化还原氮氧化物的催化剂的粒径为60目~100目。

[0111] 实施例1得到的Cu-SSZ-52系列催化剂中Cu的质量分数为1.0%。

[0112] 实施例2:本实施例与实施例1的不同点是:步骤四中将 $1\text{gNH}_4^+$ -SSZ-52与0.114g硝酸铜混合。其他与实施例1相同。

[0113] 实施例2得到的Cu-SSZ-52系列催化剂中Cu的质量分数为1.9%。

[0114] 实施例3:本实施例与实施例1的不同点是:步骤四中将 $1\text{gNH}_4^+$ -SSZ-52与0.19g硝酸铜混合。其他与实施例1相同。

[0115] 实施例3得到的Cu-SSZ-52系列催化剂中Cu的质量分数为2.4%。

[0116] 实施例4:本实施例与实施例1的不同点是:步骤四中将 $1\text{gNH}_4^+$ -SSZ-52与0.27g硝酸铜混合。其他与实施例1相同。

[0117] 实施例4得到的Cu-SSZ-52系列催化剂中Cu的质量分数为2.6%。

[0118] 不同催化剂的X射线衍射检测:

[0119] 采用实施例1得到的SSZ-52、实施例1得到的 $\text{Cu}_{1.0}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例1)、实施例2得到的 $\text{Cu}_{1.9}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例2)、实施例3得到的 $\text{Cu}_{2.4}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例3)、实施例4得到的 $\text{Cu}_{2.6}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例4)的X射线衍射,如图1所示。

[0120] SSZ-52的特征峰

[0121]

2-Theta (°)	d-间距, Å	相对强度
7.8	11.3245	W
8.5	10.3944	W
10.9	8.1101	M
12.501	7.075	W
13.04	6.7835	VS
15.2	5.8242	M
17.001	5.2111	W
17.921	4.9455	VS
20.04	4.427	VS
21.459	4.1374	VS
22.3	3.9833	S
26.179	3.4012	VS
26.98	3.302	M
28.44	3.1358	W

[0122]	29.041	3.0722	M
	30.38	2.9398	VS
	31.359	2.8502	VS
	31.9	2.8031	S
	32.88	2.7217	M
	34.141	2.624	W
	7.8	11.3245	W

[0123] 所提供的粉末XRD图谱是基于以下相对强度量表,其中X射线图谱中最强的线指定为值100:W=弱(>0至≤20);M=中等(>20至≤40);S=强(>40至≤60);VS=非常强(>60至≤100)。

[0124] 实施例1得到的Cu-SSZ-52系列催化剂

2-Theta (°)	d-间距, Å	相对强度
7.82	11.2962	M
8.49	10.4063	W
10.99	8.044	M
12.55	7.504	W
13.05	6.7786	VS
15.16	5.8395	M
17.04	5.1992	W
18.02	4.9186	VS
20	4.436	VS
21.479	4.1336	VS
22.25	3.9922	S
26.12	3.4088	VS
27.269	3.2676	M
28.41	3.139	W
29.069	3.0693	M
30.299	2.9474	VS
31.299	2.8555	VS
31.839	2.8083	S
33.009	2.7114	M
34.719	2.5816	W
7.82	11.2962	M

[0126] 所提供的粉末XRD图谱是基于以下相对强度量表,其中X射线图谱中最强的线指定为值100:W=弱(>0至≤20);M=中等(>20至≤40);S=强(>40至≤60);VS=非常强(>60至≤100)。

[0127] 实施例2得到的Cu-SSZ-52系列催化剂

2-Theta (°)	d-间距, Å	相对强度
7.84	11.33	M
8.51	10.5603	W

	10.97	8.057	M
	12.53	7.512	W
	13.12	6.78	VS
	15.3	5.85	M
	17	5.2077	W
	18.02	4.9204	VS
	20.01	4.405	VS
	21.396	4.1336	VS
	22.31	3.9804	S
[0129]	26.145	3.2778	VS
	27.209	3.0589	M
	28.43	3.0474	W
	29.036	3.0298	M
	30.3	3.0002	VS
	31.288	2.9101	VS
	31.85	2.8083	S
	33.1	2.7119	M
	34.83	2.5834	W
	7.84	11.33	M

[0130] 所提供的粉末XRD图谱是基于以下相对强度量表,其中X射线图谱中最强的线指定为值100;W=弱(>0至≤20);M=中等(>20至≤40);S=强(>40至≤60);VS=非常强(>60至≤100)。

[0131] 实施例3得到的Cu-SSZ-52系列催化剂

	2-Theta (°)	d-间距, Å	相对强度
	7.8	11.3253	M
	8.46	10.4431	W
	11	8.0368	M
	12.58	7.0306	W
	13.04	6.7837	VS
	15.16	5.8395	M
	17.04	5.1993	W
	18.02	4.9187	VS
	20	4.4359	VS
[0132]	21.46	4.1373	VS
	22.25	3.9922	S
	26.11	3.4101	VS
	27.249	3.27	M
	28.419	3.138	W
	29.05	3.0713	M
	30.299	2.9474	VS
	31.289	2.8564	VS
	31.869	2.8057	S
	33.049	2.7082	M
	34.729	2.5809	W

[0133] 所提供的粉末XRD图谱是基于以下相对强度量表,其中X射线图谱中最强的线指定

为值100:W=弱(>0至≤20);M=中等(>20至≤40);S=强(>40至≤60);VS=非常强(>60至≤100)。

[0134] 实施例4得到的Cu-SSZ-52系列催化剂

2-Theta (°)	d-间距, Å	相对强度
7.85	11.2531	M
8.64	10.2258	W
11.02	8.0223	M
12.51	7.07	W
13.1	6.7527	VS
15.26	5.8015	M
17.08	5.1872	W
17.99	4.9268	VS
20.1	4.4141	VS
21.53	4.1241	VS
22.32	3.9798	S
26.229	3.3948	VS
27.159	3.2806	M
28.459	3.1336	W
29.119	3.0641	M
30.449	2.9332	VS
31.409	2.8457	VS
31.919	2.8014	S
32.95	2.7161	M
34.879	2.5702	W

[0136] 所提供的粉末XRD图谱是基于以下相对强度量表,其中X射线图谱中最强的线指定为值100:W=弱(>0至≤20);M=中等(>20至≤40);S=强(>40至≤60);VS=非常强(>60至≤100)。

[0137] Cu交换的Cu<sub>x</sub>-SSZ-52系列催化剂的结晶度并没有明显的下降。同时Cu<sub>x</sub>-SSZ-52系列催化剂并没有检测出CuO的衍射峰(2θ为35.6和38.8°),这可能是由于Cu物种高度分散在SSZ-52催化剂上。

[0138] 本发明公开的分子筛材料包含至少一个共生相的铝硅酸盐分子筛,所述共生相包含SFW骨架型分子筛和CHA骨架型分子筛。术语共生物意思是在一个分子筛晶体颗粒中不同的晶体部分具有不同的结构或者不同的堆叠方式,而不是以简单的多种结晶结构的颗粒的混合物的形式存在。SSZ-13(CHA),SSZ-16(AFX),SSZ-52(SFW)同属ABC-6分子筛家族,其结构都是由d6r在z方向上按照一定的A,B,C位置顺序排列而构成。其中CHA结构的排布顺序为ABC,AFX的结构排布顺序为ABCB,SFW的结构排布顺序为ABABCBCAC。这三种结构具有高度相似性,能够发生共生现象。现有技术中CN201780040442.0中所公开的材料沸石SSZ-52x为SFW和AFX以(60:40-70:30)比例的共生形成的材料。CN201780040416.8中所公开的材料SSZ-52x具有比SSZ-52分子筛更高的无序水平。

[0139] 在本发明公开的材料SSZ-52的高分辨X射线衍射谱图(图2A)中,可以明显地看到在2θ为9.8°处存在一个不可忽略的小峰,其对应了共生组分CHA在该处的特征峰。而CN201780040442.0中所公开的材料AFX与SFW共生的分子筛以及CN201780040416.8中所公

开的具有比SSZ-52分子筛更高的无序水平的SSZ-52x中完全不存在该峰。另外, SFW在 $\sim 10.9^\circ$ 的特征峰在和AFX共生相(SSZ-52x)中会随AFX相的增多后移并宽化, 从而导致在 $\sim 11.0^\circ$ 和 $\sim 12.4^\circ$ 之间出现平台或者肩峰。而在SFW和CHA的共生相中该特征峰不存在后移和宽化的现象(图2B), 其特点是随CHA共生相的增多而强度降低。在 $\sim 12.3^\circ$ 和 $\sim 12.9^\circ$ 的两个峰的峰面积比可以估算SFW和CHA共生的比例。在使用DIFFaX模拟的谱图中, 99% (SFW百分含量, 下同), 90%, 80%, 70%, 60%的共生相模拟X射线衍射谱图中,  $\sim 12.3^\circ$ 和 $\sim 12.9^\circ$ 的两个峰的峰面积比分别为: 1.9, 2.1, 2.6, 3.5, 4.4。而在实验谱图中, 两个峰面积之比为2.8, 介于2.6和3.5之间, 接近2.6, 所以可以判定, 在本文公开的材料中SFW(SSZ-52)的含量比为70-80%之间, CHA(SSZ-13)的含量为20-30%之间。

[0140] 不同催化剂的扫描电镜检测:

[0141] 采用实施例1得到的SSZ-52、实施例1得到的 $\text{Cu}_{1.0}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例1)、实施例2得到的 $\text{Cu}_{1.9}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例2)、实施例3得到的 $\text{Cu}_{2.4}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例3)、实施例4得到的 $\text{Cu}_{2.6}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例4)的扫描电镜, 如图3所示。

[0142] 图中(A, a)表示SSZ-52的扫描电镜谱图, 图中(B, b)表示实施例1得到的 $\text{Cu}_{1.0}$ -SSZ-52催化剂的扫描电镜图, 图中(C, c)表示实施例2得到的 $\text{Cu}_{1.9}$ -SSZ-52催化剂的扫描电镜谱图, 图中(D, d)表示实施例3得到的 $\text{Cu}_{2.4}$ -SSZ-52催化剂的扫描电镜谱图; 图中(E, e)表示实施例4得到的 $\text{Cu}_{2.6}$ -SSZ-52催化剂的扫描电镜谱图; 通过图3, 可以观测到SSZ-52展现出六方柱形貌, SSZ-52的柱面平均尺寸为 $2.5\mu\text{m}$ 、柱高的平均尺寸为 $2.86\mu\text{m}$ 。从图3中可以看出SSZ-52的六方柱形貌分布均匀, 其中最大的六方柱的柱面和柱高尺寸分别为 $2.8\mu\text{m}$ 、 $3.62\mu\text{m}$ 。而最小的六方柱的柱面和柱高尺寸分别为 $2.1\mu\text{m}$ 、 $2.36\mu\text{m}$ 。Cu交换得到的 $\text{Cu}_x$ -SSZ-52系列催化剂仍然保持稳定的六方柱形貌, 从图中可以观测到六方柱形貌并没有堆积。以上结果表明 $\text{Cu}_x$ -SSZ-52系列催化剂结构很稳定。

[0143] 不同催化剂的 $\text{N}_2$ 吸附脱附检测:

[0144] 采用实施例1得到的SSZ-52、实施例1得到的 $\text{Cu}_{1.0}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例1)、实施例2得到的 $\text{Cu}_{1.9}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例2)、实施例3得到的 $\text{Cu}_{2.4}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例3)、实施例4得到的 $\text{Cu}_{2.6}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例4)的 $\text{N}_2$ 吸附脱附谱图, 如图4所示。

[0145] 从图中可以观测出SSZ-52是一种微孔分子筛, 其吸附量可以达到 $140\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ , 而当SSZ-52与Cu交换, 可以发现与SSZ-52对比,  $\text{Cu}_x$ -SSZ-52催化剂的吸附量有轻微的降低, 大约达到 $120\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ 。从图中可以得出对于 $\text{Cu}_x$ -SSZ-52催化剂, 其吸附量与SSZ-52对比并没有太大的变化。

[0146] 不同催化剂的 $\text{H}_2$ 程序升温还原( $\text{H}_2$ -TPR)检测:

[0147] 采用实施例1得到的 $\text{Cu}_{1.0}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例1)、实施例2得到的 $\text{Cu}_{1.9}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例2)、实施例3得到的 $\text{Cu}_{2.4}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例3)、实施例4得到的 $\text{Cu}_{2.6}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例4)的 $\text{H}_2$ -TPR谱图, 如图5所示。

[0148]  $\text{H}_2$ -TPR谱图可以解释Cu物种的还原性和化学态, 从图中可以发现在整个温度范围内出现3个Cu物种的还原峰。 $242^\circ\text{C}$ 归属于gme笼中的 $\text{Cu}^{2+}$ 还原成 $\text{Cu}^+$ 的还原峰。 $398-420^\circ\text{C}$ 归属于6圆环 $\text{Cu}^{2+}$ 还原成 $\text{Cu}^+$ 的还原峰, 同时其伴随着 $\text{Cu}^+$ 到 $\text{Cu}^0$ 的连续还原。而 $529^\circ\text{C}$ 出现的还原峰归属于 $\text{Cu}^+$ 到 $\text{Cu}^0$ 的还原。根据TPR结果可以得出随着Cu交换量的增加, 在 $242^\circ\text{C}$ 出现的还原

峰逐渐增强,以及420℃出现的还原峰与242℃的还原峰强度要强的多。这些结果表明 $\text{Cu}^{2+}$ 主要出现在双6元环中。

[0149] 不同催化剂的电子顺磁共振(EPR)检测:

[0150] 采用实施例1得到的 $\text{Cu}_{1.0}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例1)、实施例2得到的 $\text{Cu}_{1.9}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例2)、实施例3得到的 $\text{Cu}_{2.4}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例3)、实施例4得到的 $\text{Cu}_{2.6}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例4)的EPR谱图,如图6所示。

[0151] 从图中可以发现随着Cu的量的增加,峰强度有所增加。对于 $\text{Cu}_x$ -SSZ-52系列催化剂,观测到在高场处有一个强峰,以及精细结构 $g_{\parallel}=2.42$ ,这说明 $\text{Cu}^{2+}$ 主要出现在双6元环中。以上结果与 $\text{H}_2$ -TPR结果结论一致, $\text{Cu}^{2+}$ 主要出现在双6元环中,这有利于 $\text{NH}_3$ -SCR脱硝性能。

[0152] 不同催化剂的紫外可见检测:

[0153] 采用SSZ-52、实施例1得到的 $\text{Cu}_{1.0}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例1)、实施例2得到的 $\text{Cu}_{1.9}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例2)、实施例3得到的 $\text{Cu}_{2.4}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例3)、实施例4得到的 $\text{Cu}_{2.6}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例4)的紫外可见谱图,如图7所示。

[0154] 从图中可以发现对于H-SSZ-52催化剂,可以发现在240nm处有一个宽峰,这是归属于SSZ-52分子筛骨架的电荷转移。而 $\text{Cu}_x$ -SSZ-52系列催化剂,可以观测处两个吸附峰,在208nm处归属于孤立的 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 离子。而在720nm处的吸收峰归属于 $\text{Cu}^{2+}$ 的d-d跃迁。结合 $\text{H}_2$ -TPR结果,可以总结Cu-SSZ-52中Cu物种主要以孤立的 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 存在,其指 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 主要与分子筛表面的-OH交换,从而得到的 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ -SSZ-52。

[0155] 不同催化剂的XANES检测:

[0156] 采用实施例3得到的 $\text{Cu}_{2.4}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例3)、催化过后的 $\text{Cu}_{2.4}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例3)命名为 $\text{Cu}_{2.4}$ -SSZ-52-used、Cu foil、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ 的XANES谱图,如图8所示。

[0157] 图8是 $\text{Cu}_x$ -SSZ-52系列催化剂的XANES曲线图,图中■表示Cu片的XANES曲线图,图中●表示 $\text{Cu}_2\text{O}$ 的XANES曲线图,图中▲表示 $\text{CuO}$ 的XANES曲线图,图中◀表示 $\text{Cu}_{2.4}$ -SSZ-52的XANES曲线图,图中▼表示使用过后的 $\text{Cu}_{2.4}$ -SSZ-52-used的XANES曲线图;通过图8中的插图,可以发现 $\text{Cu}_{2.4}$ -SSZ-52和催化反应后的 $\text{Cu}_{2.4}$ -SSZ-52-used催化剂的前边8978eV处有归属于 $1s \rightarrow 3d$ 的水合 $\text{Cu}^{2+}$ 离子的跃迁。在8984.0eV处出现的小峰是由于少量的 $\text{CuO}$ 出现,这与紫外可见光谱图相对应。同时8982.5和8986.6eV处归属于 $\text{Cu}_2\text{O}$ 的 $\text{CuO}$ 前边峰。在8996.9eV处出现的强峰是由于 $\text{Cu}^{2+}$ 的配位数多。以上结果表明对于 $\text{Cu}_{2.4}$ -SSZ-52和使用过的 $\text{Cu}_{2.4}$ -SSZ-52-used催化剂Cu物种主要以孤立的 $\text{Cu}^{2+}$ 物质存在。

[0158] 不同催化剂的EXAFS检测:

[0159] 实施例3得到的 $\text{Cu}_{2.4}$ -SSZ-52系列催化剂(实施例3)的EXAFS的谱图,如图9(A)所示。催化反应后的实施例3得到的 $\text{Cu}_{2.4}$ -SSZ-52-used系列催化剂的EXAFS的谱图,如图9(B)和表1所示。

[0160] 表1

Samples	Cu 位点的拟合参数					
	path	<i>N</i>	<i>R</i> (Å)	$\Delta E_0$ (eV)	$\sigma^2$ ( $10^{-3}$ Å <sup>2</sup> )	<i>R</i> factor (%)
[0161] Cu <sub>2.4</sub> -SSZ-52	Cu-O	3.9±0.2	1.96	-4.03±0.8	0.005±0.0009	0.007
Cu <sub>2.4</sub> -SSZ-52-used	Cu-O	4.0±0.2	1.96	-4.63±0.8	0.005±0.0007	0.008

[0162] 图9是Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52和使用过的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52-used催化剂拟合过后的EXAFS的谱图,可以发现在图9 (A) 和图9 (B) 处,在1.5 Å处有一个主峰是归属于配位水分子与沸石骨架最近邻氧原子的散射,在傅里叶变换 $k^2$ -权重的EXAFS谱图中,Cu<sup>2+</sup>主要与分子筛的O原子和水分子中的O原子配位。同时无论是Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52还是使用过的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52-used催化剂,表1中可以观测出其配位数是4,键长为1.96Å。以上结果表明即使在发生NH<sub>3</sub>-SCR的脱硝反应后Cu<sup>2+</sup>也非常稳定。

[0163] 不同催化剂的NH<sub>3</sub>-TPD检测:

[0164] 采用SSZ-52和实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例3)的NH<sub>3</sub>-TPD谱图,如图10所示。

[0165] 图10中H-SSZ-52催化剂展现出3个NH<sub>3</sub>程序升温脱附峰,它们被标记为S1、S2和S3,S1位于191°C,这是归属于NH<sub>3</sub>吸附在外表面的-OH基团(Si-OH和Al-OH)以及结构缺陷。253°C处的NH<sub>3</sub>吸附峰为NH<sub>3</sub>吸附在弱的Brønsted酸性位点和Lewis酸性位点上。高温S3处出现的峰(478°C)归属于NH<sub>3</sub>吸附在强的Brønsted酸性位点和Lewis酸性位点上。相比于H-SSZ-52催化剂,Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52催化剂展现出4个NH<sub>3</sub>程序升温脱附峰,S1(180°C),S2(251°C),S3(480°C)和S4(354°C),它们分别归属于NH<sub>3</sub>吸附在外表面的-OH基团(Si-OH和Al-OH)以及结构缺陷,NH<sub>3</sub>吸附在弱的Brønsted酸性位点和Lewis酸性位点上,中等酸性位点以及强的Brønsted酸性位点和Lewis酸性位点上。从以上的分析可以发现与Cu交换后的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52催化剂产生了一个新的酸性位点(S4)以及增加了NH<sub>3</sub>的吸附量。

[0166] 不同催化剂的核磁检测:

[0167] 采用实施例1得到的SSZ-52、实施例1得到的Cu<sub>1.0</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例1)、实施例2得到的Cu<sub>1.9</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例2)、实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例3)、实施例4得到的Cu<sub>2.6</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例4)的核磁谱图,如图11和表2所示。

[0168] 表2

Samples	<sup>29</sup> Si NMR peak/ppm relative concentration (%)				
	-92	-100	-105	-111	-116
SSZ-52	5.3	11.5	37.5	44.8	0.9
[0169] Cu <sub>1.0</sub> -SSZ-52	7.8	14.9	35.5	38.1	3.7
Cu <sub>1.9</sub> -SSZ-52	11.2	14.9	35.7	35.9	2.2
Cu <sub>2.4</sub> -SSZ-52	9.2	16.3	36.9	34.5	3.0
Cu <sub>2.6</sub> -SSZ-52	10.3	10.8	38.4	35.6	4.8

[0170] 图11 (A) 为<sup>27</sup>Al的固体核磁谱图,从图中可以看出所有的样品在57ppm处都展现出一个特征峰,这是归属于4配位的Al (AlO<sub>4</sub>)。而在30ppm和0ppm处出现的两个小峰是由归属于5配位的Al (AlO<sub>5</sub>) 和6配位的Al (AlO<sub>6</sub>)。从图中可以观测出随着Cu的交换量的增加,在30ppm和0ppm处出现的两个小峰的强度逐渐降低,其主要解释为骨架外的Al。同时Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52和Cu<sub>2.6</sub>-SSZ-52催化剂展现出相似的峰强度。以上结果表明交换的Cu量增多,骨架外的Al越少。图11 (B) 为<sup>29</sup>Si的固体核磁谱图以及分峰结果列于表2。Si物种在-92、-100、-105、-111和-116ppm出现信号峰,其归属于Si3Al (-92ppm)、Si2Al (-100ppm)、Si1Al (-105ppm) 和Si0Al (-111和-116ppm)。从表2可以看见对比于SSZ-52催化剂,Cu<sub>x</sub>-SSZ-52系列催化剂的Si物种环境发生很小的变化。结合以上结果可以发现Cu物种的交换对SSZ-52骨架结构发生很小的变化。

[0171] 不同催化剂在温度为150~550℃范围内对NO<sub>x</sub>转化率检测:

[0172] 采用实施例1得到的Cu<sub>1.0</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例1)、实施例2得到的Cu<sub>1.9</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例2)、实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例3)、实施例4得到的Cu<sub>2.6</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例4)在NO浓度为500ppm、NH<sub>3</sub>浓度为500ppm、O<sub>2</sub>体积浓度为5%、N<sub>2</sub>做平衡气、空速为80000h<sup>-1</sup>的条件下脱硝,脱硝温度依次为150℃、175℃、200℃、250℃、300℃、350℃、400℃、425℃、450℃、500℃和550℃,检测结果如表3和图12所示。

[0173] 表3

温度 (T/℃)	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
150	1	23	42	43
175	8	58	84	91
200	20	88	99	100
250	49	98	99	99
300	100	98	99	99
350	99	98	99	99
400	99	98	99	99
425	99	98	99	91
450	91	92	93	92
500	90	91	91	90
550	89	90	91	90

[0175] 图12是NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线图,图中■表示实施例1得到的Cu<sub>1.0</sub>-SSZ-52催化剂的NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线,图中●表示实施例2得到的Cu<sub>1.9</sub>-SSZ-52催化剂的NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线,图中▲表示实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52催化剂的NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线,图中▼表示实施例4得到的Cu<sub>2.6</sub>-SSZ-52催化剂的NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线;通过表3和图4,可以发现实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂展现出最优异的脱硝温度窗口,其在200℃~425℃可以达到(>99%)的NO<sub>x</sub>转化,200℃~550℃可以达到(>90%)的NO<sub>x</sub>转化,实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂NO<sub>x</sub>脱硝窗口很宽,且中高温脱硝都很优异。这说明实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂具有较好的应用性能。

[0176] 不同催化剂在温度为150~550℃范围内对NH<sub>3</sub>氧化检测:

[0177] 采用实施例1得到的Cu<sub>1.0</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例1)、实施例2得到的Cu<sub>1.0</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例2)、实施例3得到的Cu<sub>1.0</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例3)、实施例4得到的Cu<sub>1.0</sub>-SSZ-52系列催化剂(实施例4)NH<sub>3</sub>浓度为500ppm、O<sub>2</sub>体积浓度为5%、N<sub>2</sub>做平衡气、空速为80000h<sup>-1</sup>的条件下进行NH<sub>3</sub>氧化,脱硝温度依次为150℃、175℃、200℃、250℃、300℃、350℃、400℃、425℃、450℃、500℃和550℃,检测结果如表4和图13所示。

[0178] 表4

[0179]

温度(T/℃)	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
150	2	2	1	6
175	2	4	2	5
200	2	5	2	6
250	3	9	12	19
300	10	33	60	74
350	33	77	88	90
400	44	82	92	96
425	45	83	91	95
450	46	82	91	95
500	54	89	95	97
550	67	97	99	100

[0180] 图13是NH<sub>3</sub>转化率-温度曲线图,图中■表示实施例1得到的Cu<sub>1.0</sub>-SSZ-52催化剂的NH<sub>3</sub>转化率-温度曲线,图中●表示实施例2得到的Cu<sub>1.9</sub>-SSZ-52催化剂的NH<sub>3</sub>转化率-温度曲线,图中▲表示实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52催化剂的NH<sub>3</sub>转化率-温度曲线,图中▼表示实施例4得到的Cu<sub>2.6</sub>-SSZ-52催化剂的NH<sub>3</sub>转化率-温度曲线,通过表4和图13,可以观测通过实施例1、2、3和4得到的Cu<sub>x</sub>-SSZ-52系列催化剂的NH<sub>3</sub>氧化能力随着Cu的交换量的增加,NH<sub>3</sub>氧化能力逐渐增强。实施例3、4所得的Cu<sub>x</sub>-SSZ-52系列催化剂在350-550℃范围内NH<sub>3</sub>氧化可以达到90-100%。

[0181] 不同空速(GHSV)条件下实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂在温度为150~550℃范围内对NO<sub>x</sub>转化率检测:

[0182] 采用实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂,在NO浓度为500ppm、NH<sub>3</sub>浓度为500ppm、O<sub>2</sub>体积浓度为5%、N<sub>2</sub>做平衡气的条件下脱硝,空速分别为80000h<sup>-1</sup>、160000h<sup>-1</sup>和240000h<sup>-1</sup>,脱硝温度依次为150℃、175℃、200℃、250℃、300℃、350℃、400℃、425℃、450℃、

500℃和550℃,检测结果如表5所示。

[0183] 表5

[0184]

温度 (T/°C)	GHSV 80000h <sup>-1</sup>	GHSV 160000h <sup>-1</sup>	GHSV 240000h <sup>-1</sup>
150	42	10	7
175	84	24	18
200	99	53	44
250	99	90	92
300	99	99	99
350	99	99	99
400	99	99	91
425	99	91	91
450	93	91	91
500	91	91	91
550	91	91	91

[0185] 图14是NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线图,图中■表示实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂在GHSV为80000h<sup>-1</sup>条件下NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线,图中●表示实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂在GHSV为160000h<sup>-1</sup>条件下NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线,图中▲表示实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂在GHSV为240000h<sup>-1</sup>条件下NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线;通过表3和图14,可以观测到随着催化剂的测试空速的增加,低温NO<sub>x</sub>转化率有所降低,高温NO<sub>x</sub>转化率有轻微的降低。但即使在空速为240000h<sup>-1</sup>的条件下,NO<sub>x</sub>转化率达到(>90%)的温度窗口为250~550℃。这说明通过实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂具有较强的抵抗空速的能力。

[0186] 抗水抗硫条件下对实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂在温度为150~550℃范围内对NO<sub>x</sub>转化率检测:

[0187] 采用实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂,在NO浓度为500ppm、NH<sub>3</sub>浓度为500ppm、O<sub>2</sub>体积浓度为5%、50ppm SO<sub>2</sub>,5%H<sub>2</sub>O和N<sub>2</sub>做平衡气的条件下脱硝,空速分别为80000h<sup>-1</sup>、160000h<sup>-1</sup>和240000h<sup>-1</sup>,脱硝温度依次为150℃、175℃、200℃、250℃、300℃、350℃、400℃、425℃、450℃、500℃和550℃,检测结果如表6所示。

[0188] 表6

[0189]

温度(T/°C)	实施例 3	50ppm SO <sub>2</sub> , 5%H <sub>2</sub> O
----------	-------	--

[0190]	150	42	33
	175	84	62
	200	99	82
	250	99	95
	300	99	99
	350	99	99
	400	99	94
	425	99	90
	450	93	91
	500	91	85
	550	91	83

[0191] 图15是NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线图,图中●表示实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂在GHSV为80000h<sup>-1</sup>条件下NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线,图中■表示实施例3得到Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂在GHSV为80000h<sup>-1</sup>条件下通入50ppm的SO<sub>2</sub>和5% H<sub>2</sub>O的NO<sub>x</sub>转化率-温度曲线。通过表6和图15,可以观测到随着引入50ppm的SO<sub>2</sub>和5% H<sub>2</sub>O,在整个温度范围内NO<sub>x</sub>转化率有轻微的降低,但是NO<sub>x</sub>转化率达到(>90%)的温度窗口为225~450℃。这说明通过实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂具有较优异的抗水抗硫能力。

[0192] 对实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂进行NO<sub>x</sub>吸附以及NH<sub>3</sub>吸附原位红外(In Situ DRIFT)检测:

[0193] 采用实施例3得到的Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂,在NO浓度为500ppm、NH<sub>3</sub>浓度为500ppm、O<sub>2</sub>体积浓度为5%、N<sub>2</sub>做平衡气在200℃的条件下检测,时间分别为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、40、60min和Ar吹扫40min,检测结果如图16所示。

[0194] 图16(A)为Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂NO<sub>x</sub>随时间变化的In Situ DRIFT谱图,当Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂吸附NO<sub>x</sub>物种60min之后,1622cm<sup>-1</sup>处的峰被检测到,这是气态的NO<sub>2</sub>的伸缩振动峰,接着Ar吹扫40min,1622cm<sup>-1</sup>处出现的峰消失,同时没有其他NO<sub>x</sub>的伸缩振动峰被发现,这说明Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52催化剂中Cu<sup>2+</sup>对NO<sub>x</sub>吸附较弱。图16(B)为Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂NH<sub>3</sub>随时间变化的In Situ DRIFT谱图,从图中可以发现NH<sub>3</sub>的In Situ DRIFT谱图标尺大约是NO<sub>x</sub>的In Situ DRIFT谱图标尺的十倍左右。一些特征峰在NH<sub>3</sub>吸附1min的时候就被快速检测出来,如3630、3583、1750、1621、1456、1255、1172、1135、944以及902cm<sup>-1</sup>。而当Ar吹扫40min之后,NH<sub>3</sub>吸附物种仍然存在Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52系列催化剂表面上。在3630cm<sup>-1</sup>处出现的负峰是归属于NH<sub>3</sub>在Cu-OH、Si-OH以及Al-OH位点的吸附,而3583cm<sup>-1</sup>处出现的负峰是归属于NH<sub>3</sub>吸附在Al-(OH)-Si位点上。1750、1456以及1255cm<sup>-1</sup>的峰是归属于Brønsted酸性位点的NH<sub>3</sub>的伸缩振动峰,而在1621、1172以及1135cm<sup>-1</sup>处出现的峰是归属于NH<sub>3</sub>吸附在Lewis酸性位点的伸缩振动峰。负峰在944和902cm<sup>-1</sup>处由于Cu离子交换产生的伸缩振动峰。从以上结果可以总结出Brønsted酸性位点和Lewis酸性位点都存在于Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52催化剂的表面上,以及NO<sub>x</sub>不容易吸附在Cu<sub>2.4</sub>-SSZ-52催化剂中的Cu<sup>2+</sup>物种中。以上结果表明当同时通入反应气

时,  $\text{NH}_3$ 物种首先吸附在催化剂酸性位上, 随着  $\text{NO}_x$  与吸附在催化剂酸性位上的  $\text{NH}_3$  物种反应, 生成  $\text{N}_2$ 。

[0195] 对实施例3得到的  $\text{Cu}_{2.4}\text{-SSZ-52}$  系列催化剂先进行  $\text{NO}_x$  吸附60min, 再用Ar吹扫40min, 接着对其进行  $\text{NH}_3$  吸附60min的原位红外 (In Situ DRIFT) 检测:

[0196] 采用实施例3得到的  $\text{Cu}_{2.4}\text{-SSZ-52}$  系列催化剂, 在  $\text{NO}$  浓度为500ppm、 $\text{NH}_3$  浓度为500ppm、 $\text{O}_2$  体积浓度为5%、 $\text{N}_2$  做平衡气在200℃的条件下检测, 时间分别为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、40、60min和Ar吹扫40min, 检测结果如图17所示。

[0197] 图17为先吸附  $\text{NO}_x$  后吸附  $\text{NH}_3$  的原位红外谱图。当  $\text{Cu}_{2.4}\text{-SSZ-52}$  系列催化剂吸附  $\text{NO}_x$  物种为1h, 并没有发现硝酸盐物种的伸缩振动峰。接着引入  $\text{NH}_3$  大约1min, 就可以发现  $\text{Cu-OH}$ ,  $\text{Si-OH}$  和  $\text{Al-OH}$  位点 ( $3630\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{NH}_3$  吸附在  $\text{Al-(OH)-Si}$  位点 ( $3583\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{NH}_3$  吸附在 **Brønsted** 酸性位点 ( $1750$ 、 $1456$  和  $1255\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{NH}_3$  吸附在 **Lewis** 酸性位点 ( $1621$ 、 $1172$  和  $1135\text{cm}^{-1}$ ) 以及  $\text{NH}_3$  吸附在通过Cu离子交换产生的  $\text{T-O-T}$  键 ( $944$  和  $902\text{cm}^{-1}$ )。当引入  $\text{NH}_3$  大约20min时, 吸附物种仍然很稳定。根据以上结果, 可以总结出  $\text{NH}_3$  很容易吸附在  $\text{Cu}_{2.4}\text{-SSZ-52}$  表面上。

[0198] 对实施例3得到的  $\text{Cu}_{2.4}\text{-SSZ-52}$  系列催化剂先进行  $\text{NH}_3$  吸附60min, 再用Ar吹扫40min, 接着对其进行  $\text{NO}_x$  吸附60min的原位红外 (In Situ DRIFT) 检测:

[0199] 采用实施例3得到的  $\text{Cu}_{2.4}\text{-SSZ-52}$  系列催化剂, 在  $\text{NO}$  浓度为500ppm、 $\text{NH}_3$  浓度为500ppm、 $\text{O}_2$  体积浓度为5%、 $\text{N}_2$  做平衡气在200℃的条件下检测, 时间分别为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、40、60min和Ar吹扫40min, 检测结果如图18所示。

[0200] 图18为预先吸附  $\text{NH}_3$  分子1h, 接着用  $\text{N}_2$  吹扫  $\text{Cu}_{2.4}\text{-SSZ-52}$  系列催化剂表面的物理吸附  $\text{NH}_3$ , 从图中可以发现在  $3630$ 、 $3583$ 、 $1750$ 、 $1621$ 、 $1456$ 、 $1255$ 、 $1172$ 、 $1135$ 、 $944$  和  $902\text{cm}^{-1}$  处观测出  $\text{NH}_3$  的吸附峰。相同地,  $944$  和  $902\text{cm}^{-1}$  处的峰归属于  $\text{NH}_3$  吸附在通过Cu离子交换产生的  $\text{T-O-T}$  键。负峰  $3605$  和  $3583\text{cm}^{-1}$  归属于  $\text{NH}_3$  吸附在  $\text{O-H}$  的伸缩振动峰。 $1750$ 、 $1456$  和  $1255\text{cm}^{-1}$  归属于  $\text{NH}_3$  吸附在 **Brønsted** 酸性位点。 $1621$ 、 $1172$  和  $1135\text{cm}^{-1}$  归属于  $\text{NH}_3$  吸附在 **Lewis** 酸性位点。然后  $\text{NO}_x$  引进到气体池, 可以发现在10分钟时  $1172$ 、 $1135$ 、 $944$  和  $902\text{cm}^{-1}$  消失, 这些峰都是归属于  $\text{NH}_3$  吸附在 **Lewis** 酸性位点。接着进一步增加  $\text{NO}_x$  吸附时间为20min,  $1750$ 、 $1456$  和  $1255\text{cm}^{-1}$  处的峰逐渐消失, 这是归属于 **Brønsted** 酸性位点的  $\text{NH}_4^+$ 。从以上结果可以发现  $\text{NO}_x$  首先与吸附在 **Lewis** 酸性位点的  $\text{NH}_3$  反应。 $\text{NH}_3$  在 **Lewis** 酸性位点和 **Brønsted** 酸性位点上的变化展现在图18 (B) 中, 从图中可以观测出 **Lewis** 酸性位点的  $\text{NH}_3$  更容易参与反应。

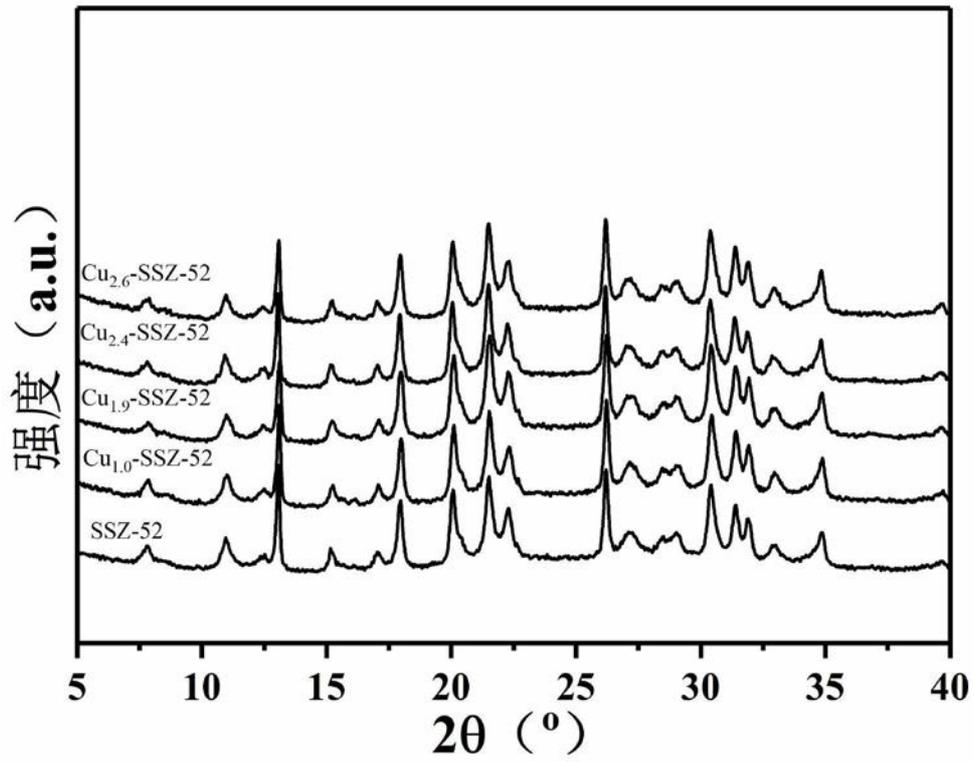


图1

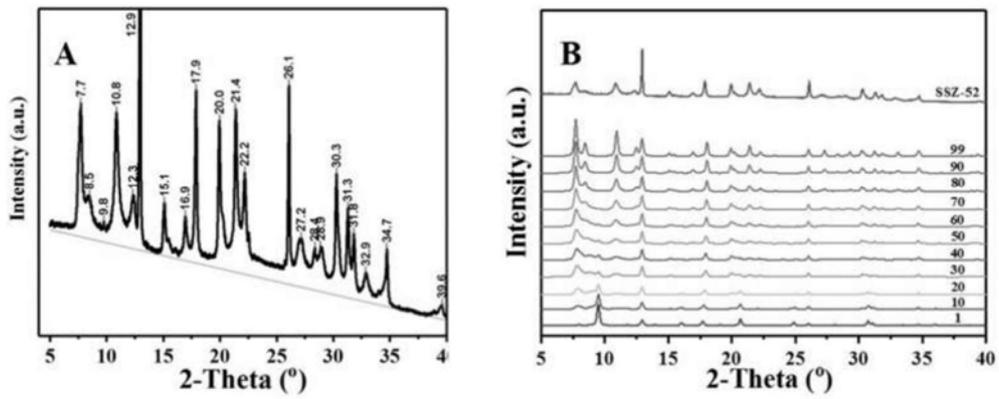


图2

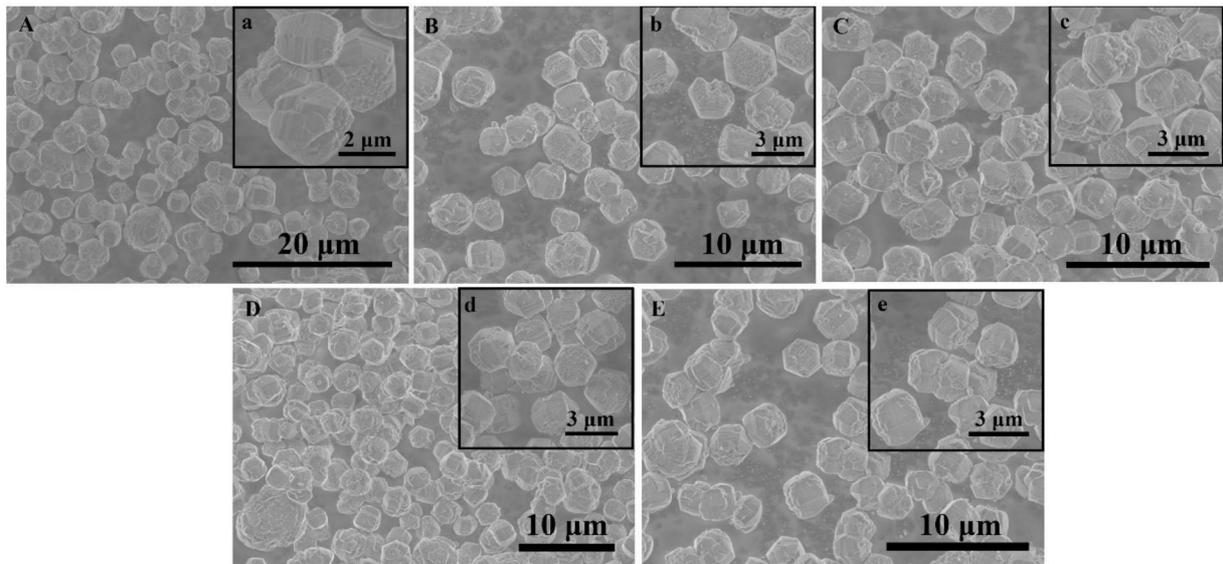


图3

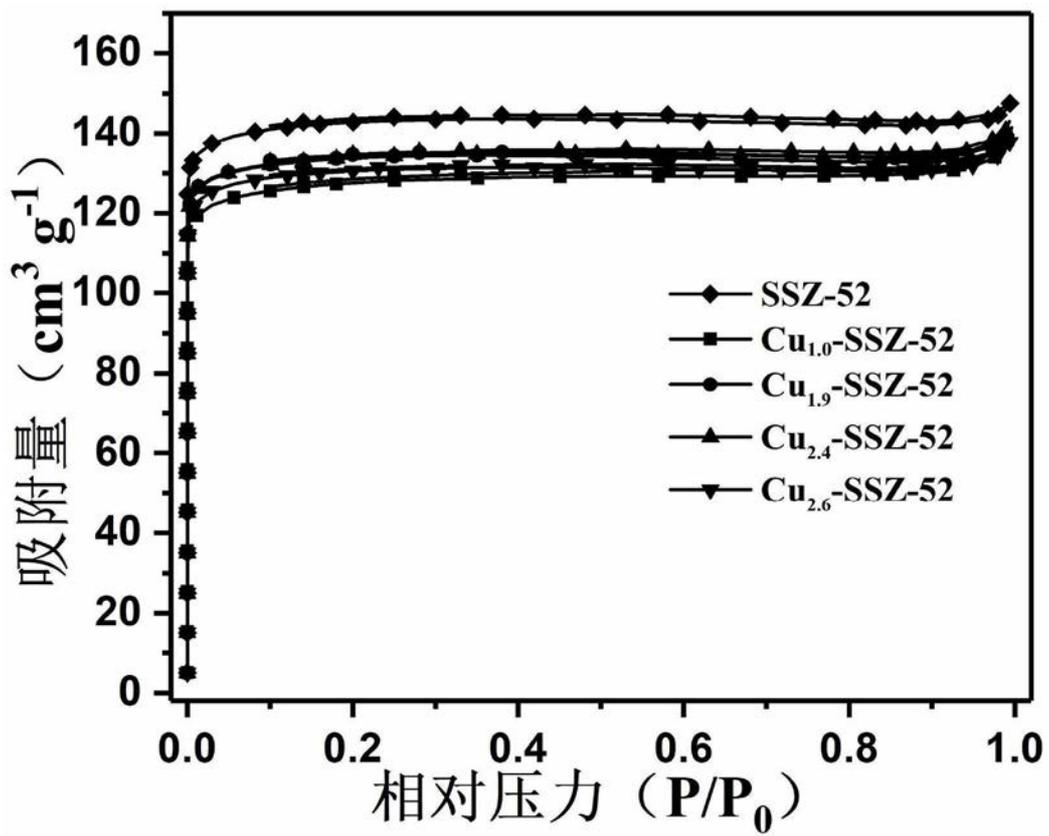


图4

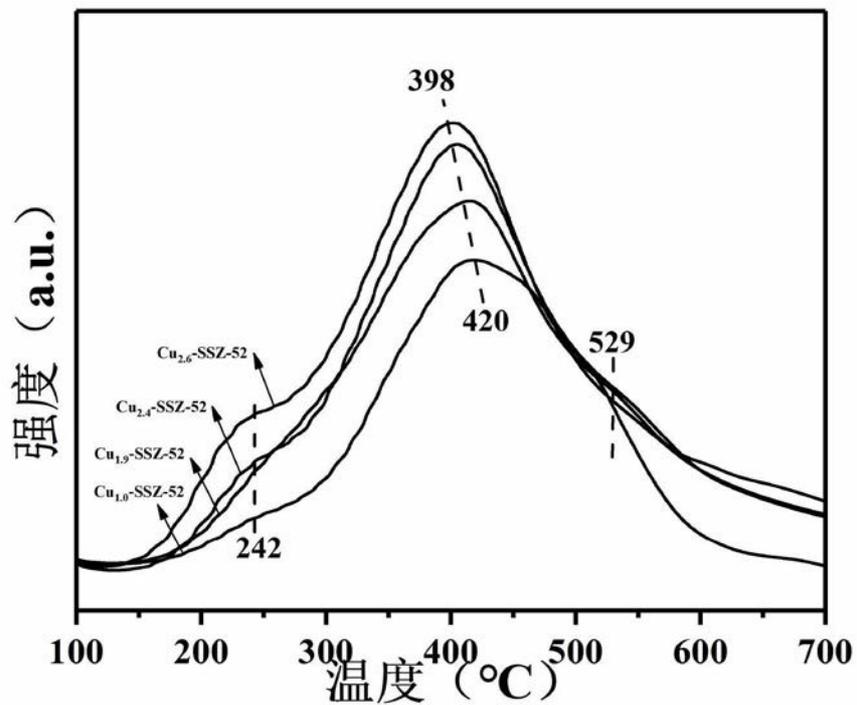


图5

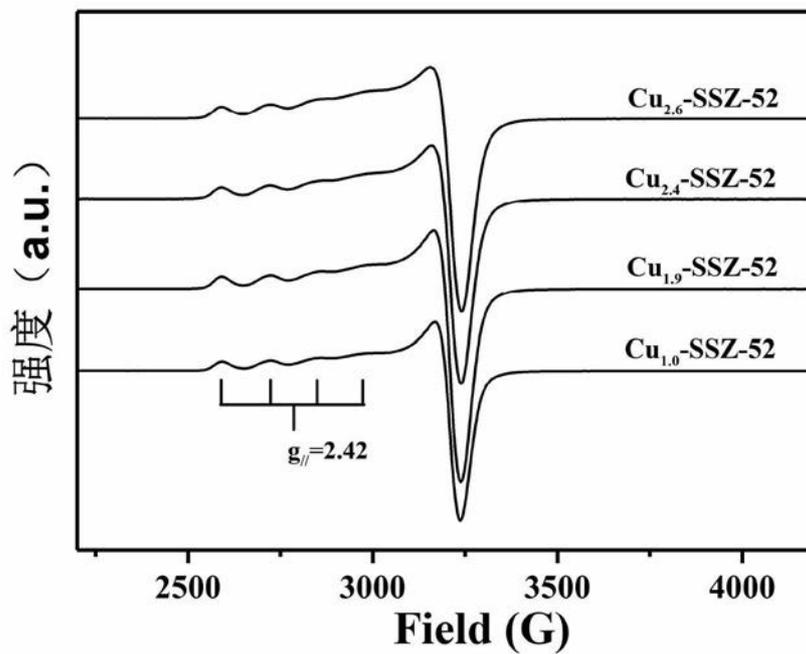


图6

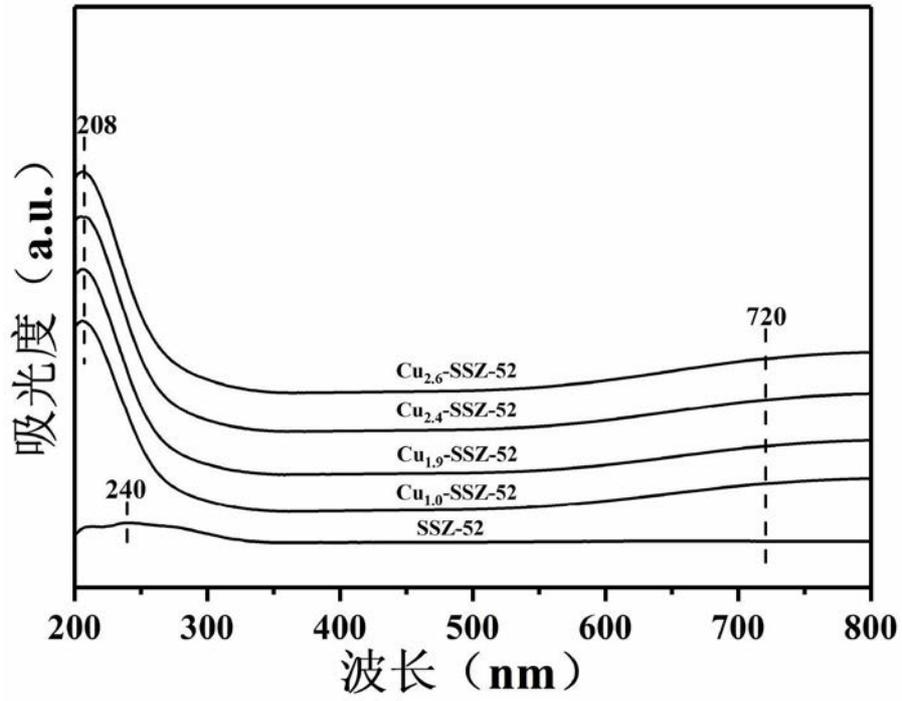


图7

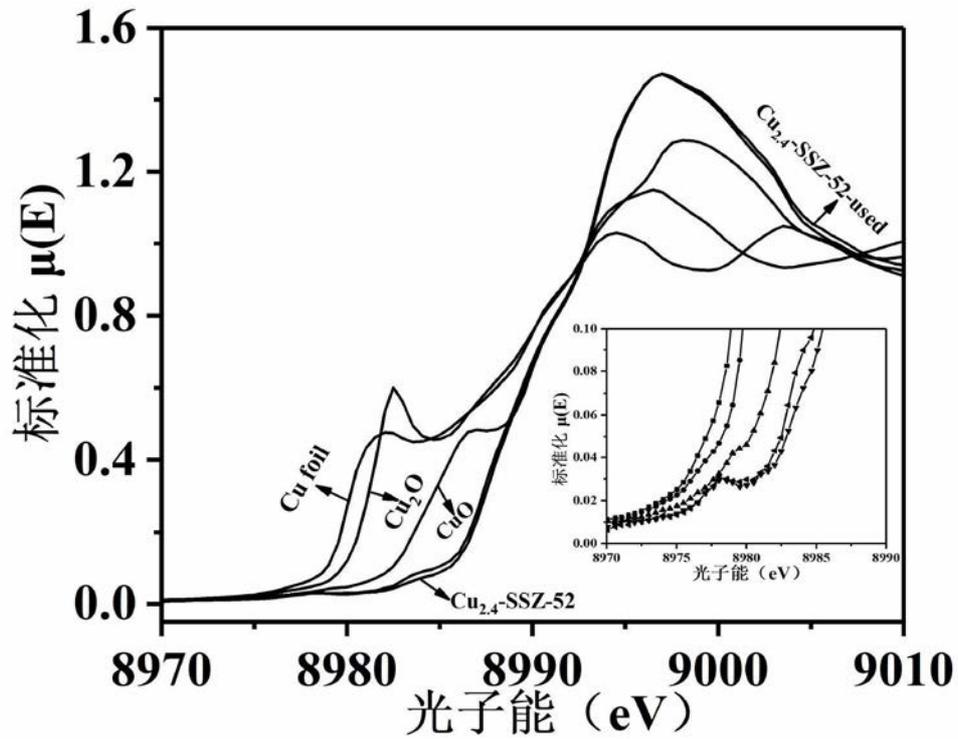


图8

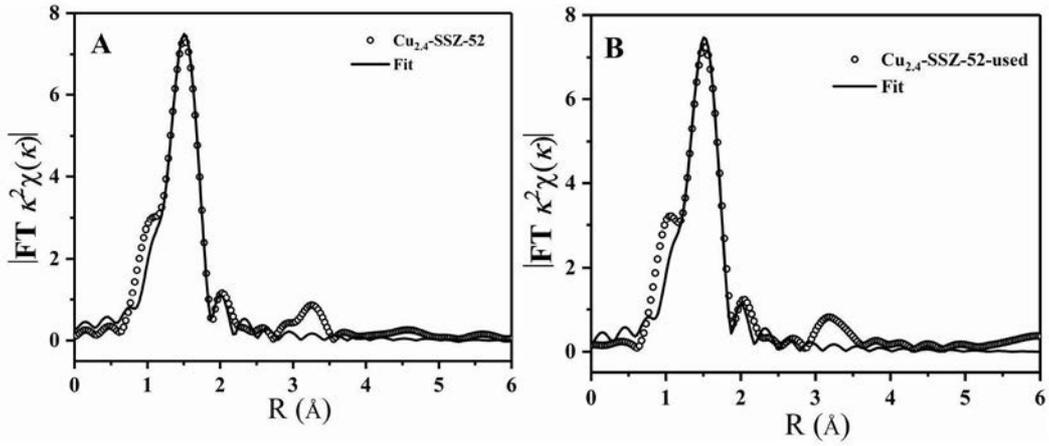


图9

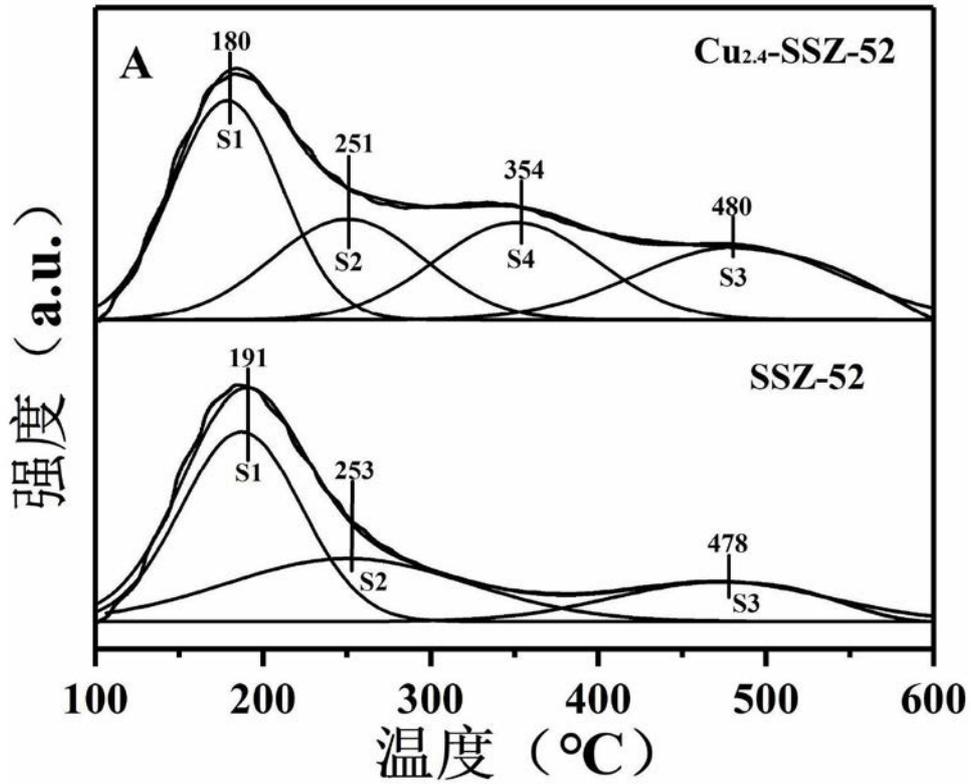


图10

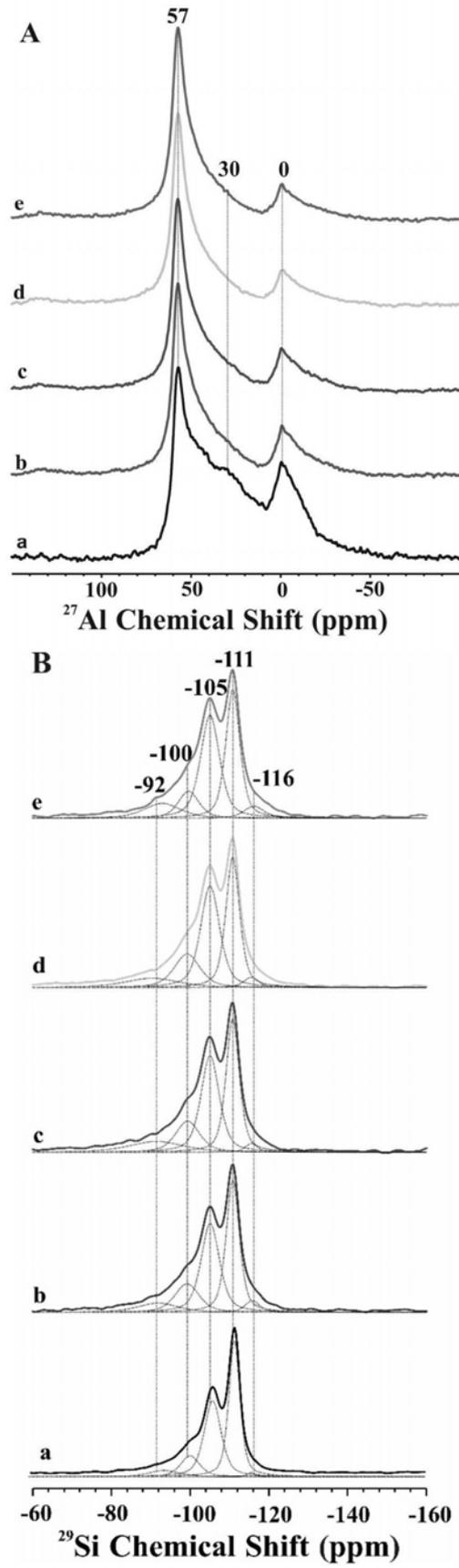


图11

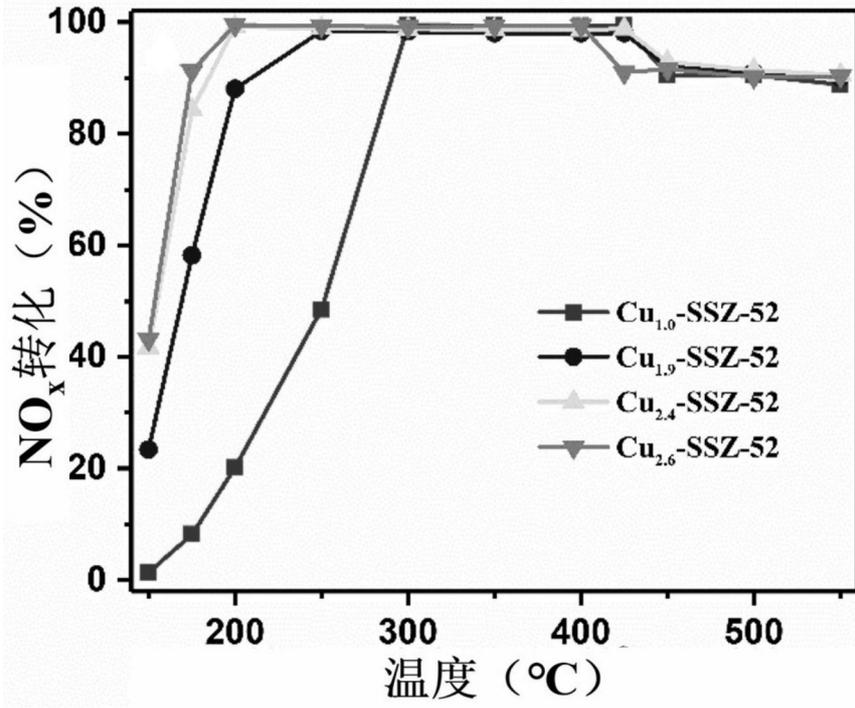


图12

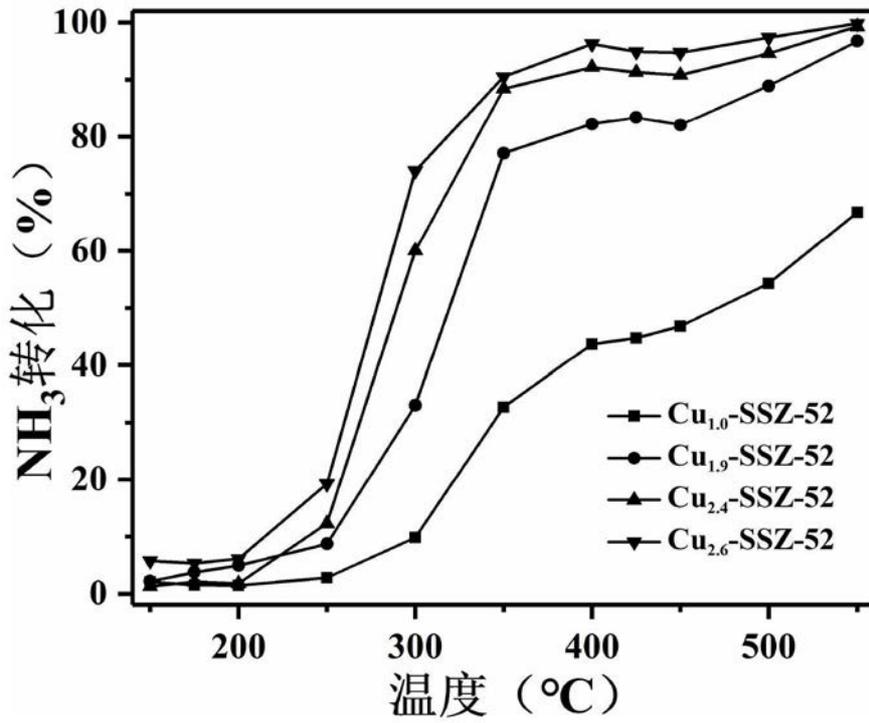


图13

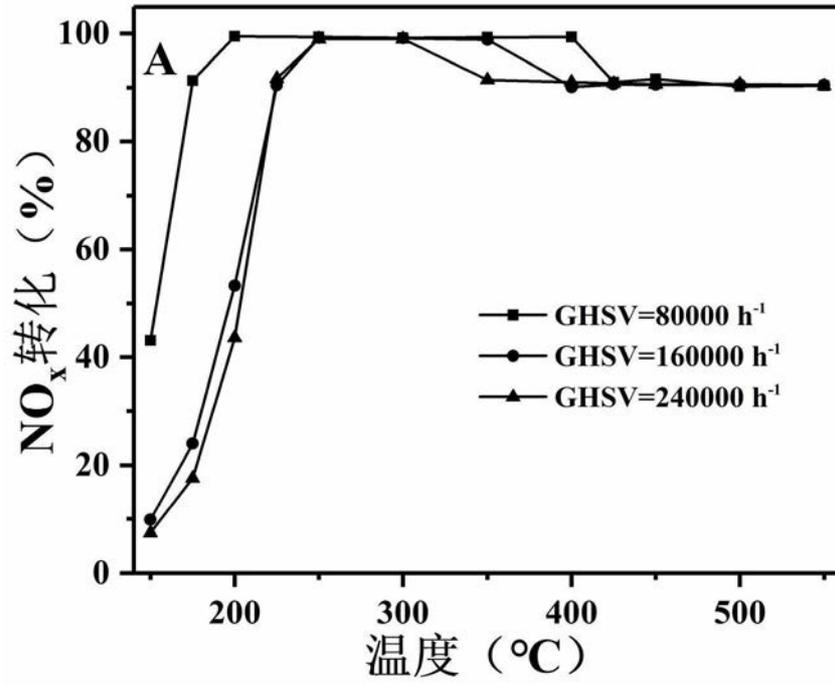


图14

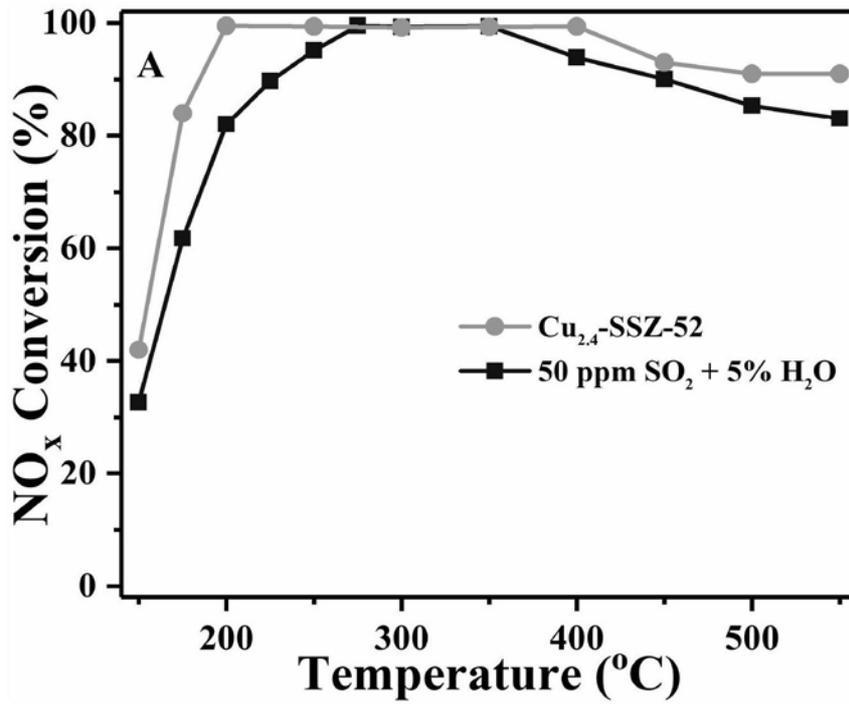


图15

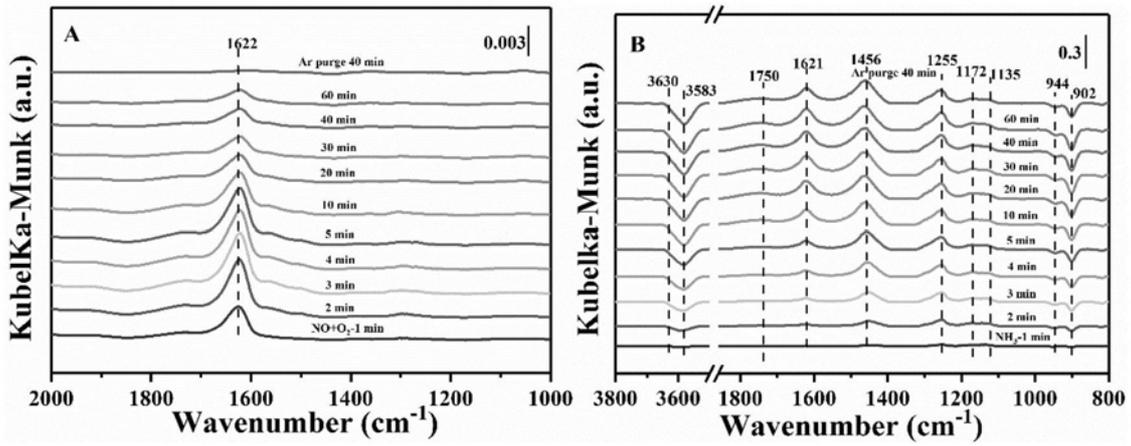


图16

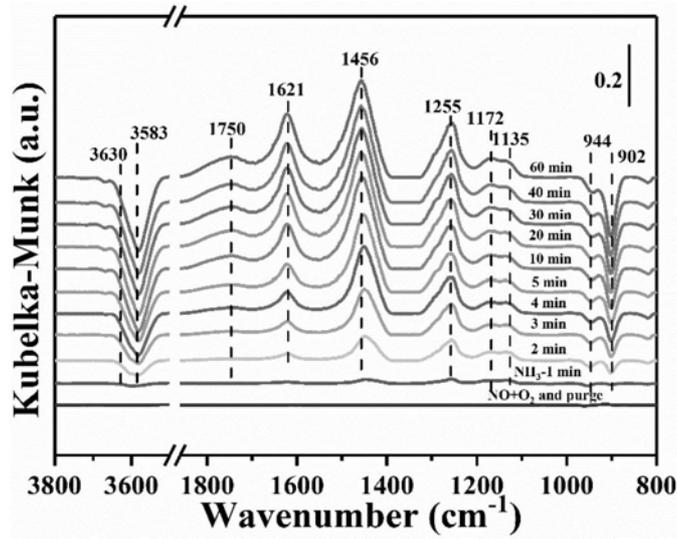


图17

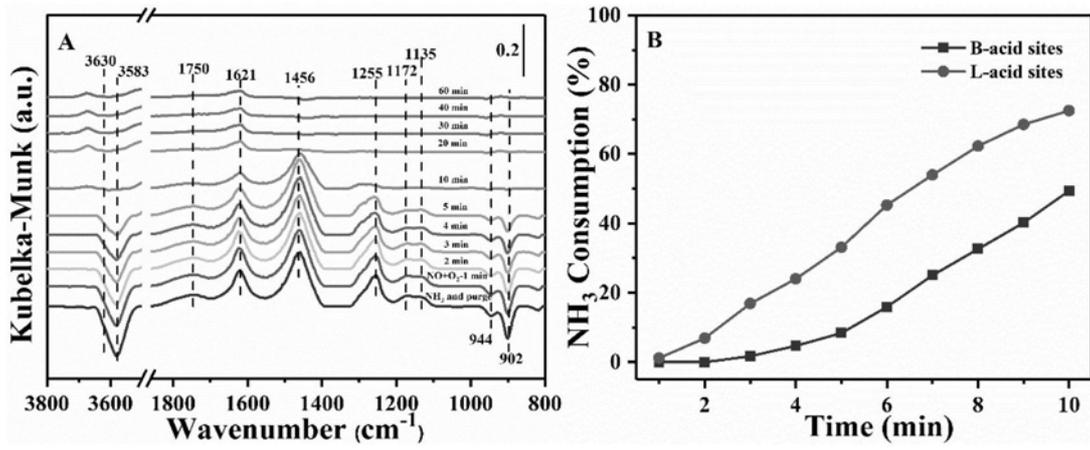


图18