文章编号：1001-3555(2019)03-0229-08

CuFe-SAPO-34 分子筛的结构和催化性能研究

牛 璨[1,2]，杨春柳[1,2]，韩金保[3]，谢丽娟[4]，闫宏远[1,2*]

(1. 河北大学 公共卫生学院,河北 保定 071000；
2. 河北大学 药物化学与分子诊断教育部重点实验室,河北 保定 071000；
3. 河北大学 质量技术监督学院,河北 保定 071000；
4. 江南大学 环境与土木工程学院,江苏 无锡 214122)

摘要：采用一步水热合成法，通过调变初始凝胶中的硅铁比，制备系列铜铁含量不同的 CuFe-SAPO-34 催化剂用于 NH_3选择性催化还原 NO_x反应(NH_3-SCR)，并采用 ICP、XRD、SEM、BET、H_2-TPR 等方法对其结构进行表征. 结果表明，CuFe-SAPO-34 催化剂具有典型的 CHA 结构，Cu 和 Fe 均处于分子筛载体的离子交换位. 当初始凝胶 $SiO_2/Fe_2O_3=10$ 时，$Cu_{2.5}Fe_{3.1}$-SAPO-34 催化剂具有最大的比表面积和孔容. 掺杂适量的 Fe，可提高活性物种 Cu^{2+} 的比例及其氧化还原性能，显著降低 Cu 物种的聚集程度. NH_3-SCR 反应结果表明，$Cu_{2.5}Fe_{3.1}$-SAPO-34 催化剂具有最宽的反应温度窗口. 与 Cu-SAPO-34 相比，Fe 的掺杂显著提高了其高温段的催化活性和低温抗水能力，提高了 Cu-CHA 催化剂在实际应用中的稳定性.

关键词：CuFe-SAPO-34；一步水热合成法；NH_3-SCR；低温抗水性能

中图分类号：O643.32 **文献标志码**：A

NO_x是目前大气污染的重要污染物，可导致多种大气污染现象，如酸雨、光化学烟雾及霾等[1]，尤其是 2013 年 1 月份中国中东部地区爆发的灰霾事件，引起了人们的广泛关注. 外场观测发现，硫酸盐和硝酸盐在灰霾期间剧烈增长，很可能是灰霾形成的重要原因之一[2]. He 等[3]首次结合实验室模拟和外场观测提出共存 NO_x可极大的促进 SO_2的非均相氧化，促进二次硫酸盐的生成. Wang 等[4]也发现 NO_x是 SO_2非均相氧化为 SO_4^{2-}的重要驱动力. NO_x可以直接转化为细颗粒物，并能促进其他污染物向细颗粒物转化，对灰霾的形成有较大的贡献. 环境保护部发布的《2017 年中国机动车环境管理年报》显示，全国柴油车排放的 NO_x接近机动车排放总量的 70%. 因此，有效控制柴油车 NO_x排放对于大气污染物排放总量控制，改善区域大气环境质量具有极为重要的意义[5-6].

在美日欧等发达国家及地区，以选择性催化还原技术(SCR)、柴油颗粒物过滤器技术(DPF)、柴油车氧化催化剂(DOC)为代表的后处理技术已规模化应用于柴油车尾气净化，并通过与机内措施及匹配控制技术的整合，形成了满足相应排放标准的组合净化技术[7]. 柴油车污染排放控制主要采用 SCR 技术路线，即利用柴油机机内调整降低颗粒物(Particular Matter，PM)排放 80%以上，利用 SCR 催化剂净化 NO_x 90%以上. 该技术的核心是开发高效稳定、环境友好的催化剂，持续提高催化剂的催化性能才可应对不断提高的柴油车尾气排放标准[8].

研究表明，硅(磷)铝分子筛在柴油车尾气 NO_x脱除方面具有优异的氨选择性催化还原 NO_x(NH_3-SCR)催化活性和 N_2选择性，极具实际应用潜力[9-11]. Ye 等[12-13]对比了铜基和铁基 ZSM-5、SSZ-13、SAPO-18 和 SAPO-34 等分子筛的 NH_3-SCR 活性，结果发现铜基分子筛有较高的 NO 转化率，而且相比于 Cu-ZSM-5 和 Cu-SSZ-13，Cu-SAPO-34 分子筛具有更高的高温水热稳定性. Cu-SAPO-34 的合成有多种制备方法，如液相离子交换法[14]、一步

收稿日期：2019-03-11；**修回日期**：2019-03-23.

基金项目：国家自然科学基金项目(51808178,41701579)，河北省自然科学基金项目(B2017201151,B2018201270)(Supported by the National Natural Science Foundation of China (51808178 and 41701579) and Natural Science Foundation of Hebei Province (B2017201151 and B2018201270)).

作者简介：牛璨(1986-)，女，博士，讲师。研究方向：分子筛的制备和应用研究(Niu Can(1986-)，Female，Ph.D，Lecturer. Research direction：study on preparation and application of molecular sieves).

* 通讯联系人，Tel：0312-5078507，E-mail：yanhy@hbu.edu.cn.

水热合成法[15-16]、沉淀法、浸渍法等. 其中一步水热合成法是指采用含铜模板剂，在分子筛骨架合成的过程中将铜物种引入催化剂. 将含铜有机模板剂(如 Cu-TEPA)与其他有机模板剂组合使用，可达到调控铜负载量的目的. 尽管一步水热合成法制备的 Cu-SAPO-34 催化剂在催化活性和高温水热稳定性方面表现突出，但其温度窗口有待拓宽，低温抗水性能有待提高. 在低温含水条件下处理后的 Cu-SAPO-34 催化剂催化活性大幅下降，同时微孔体积大幅降低[17]. Wang 等[18]研究显示提高铜物种的含量可有效提高该类催化剂的低温抗水性能. Dong 等[19]发现将 Ce 添加至 Cu-SAPO-34 中，可显著提高其高温活性. Cao 等[20]的研究结果表明 CuCe-SAPO-34 具有比 Cu-SAPO-34 催化剂更优的催化活性及水热稳定性. Niu 等[21]报道 Ce 的掺杂显著提高了 Cu-SAPO-34 催化剂的低温抗水性能. Nd 掺杂 V_2O_5/TiO_2 催化剂有更好的稳定性和耐硫耐水性能[22]. Pt 修饰使丙烯存在下 Cu-Beta 分子筛低温 NH_3-SCR 活性有所提高[23]. 引入新的金属组分通常会与原来的活性物种形成协同效应，增加原有活性位点或者酸性位点，进而吸附更多的 NH_3 和 NO，促进 NH_3-SCR 反应[24]. 以上研究表明第二种金属掺杂是提高催化剂活性及低温抗水性能的有效方式. Fe 作为常用的 NH_3-SCR 活性金属[25-27]，掺杂到 Cu-CHA 催化剂中也发挥了提高催化性能及抗中毒能力的作用[28-30]. 但 Fe 元素掺杂对 Cu-SAPO-34 催化性能的影响尚缺乏充分的文献报道. 我们采用一步水热合成法制备 CuFe-SAPO-34 催化剂，考察 Fe 的掺杂对催化剂结构、催化性能及低温抗水能力的影响.

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

一步水热合成法制备 Cu_aFe_b-SAPO-34 催化剂：催化剂初始凝胶比例设置为 Al_2O_3 ∶ P_2O_5 ∶ 0.57 SiO_2 ∶ 77.17H_2O ∶ 0.12Cu-TEPA ∶ xFe ∶ 3.38PA. 分别采用拟薄水铝石、85%磷酸、气相法二氧化硅、硫酸铜和硫酸铁为铝源、磷源、硅源、铜源和铁源. 其中，x=0、0.02、0.03、0.04，对应的 SiO_2/Fe_2O_3 的比例分别为 15、10 和 7.5. 初始凝胶经过混合搅拌装入反应釜，在 180 ℃晶化 72 h，经 600 ℃焙烧 6 h 便可获得相应的 Cu_aFe_b-SAPO-34 样品.

低温抗水老化样品制备：将经过条件优化制备的 Cu-SAPO-34 和 CuFe-SAPO-34 催化剂在含 10% H_2O 的空气气氛中，在 70 ℃温度条件下预处理16 h.

以上催化剂根据铜、铁含量进行命名区分，所有新鲜和老化催化剂经压片、研碎粒径 0.450 ~ 0.280 mm筛分后，进行 NH_3-SCR 催化活性评价.

1.2 催化剂评价

所有新鲜及老化样品的 NH_3-SCR 催化活性评价在自行搭建的固定床连续评价系统上进行. 反应条件采用标准 NH_3-SCR 气氛条件：500 ppm NH_3、500 ppm NO、5%(体积百分比) O_2，N_2 为平衡气，气体总流量 500 mL/min. 活性评价时催化剂用量为 50 mg，GHSV = 400 000 h^{-1}. 催化活性评价过程在配有 2.4 m 光程气体池的傅立叶变换红外光谱仪(IR Tracer 100)上进行. 催化剂的 NH_3-SCR 反应中的 NO_x 转化率采用如下公式进行计算：

$$NO_x\,Conversion = \left(1 - \frac{[NO]_{out} + [NO_2]_{out}}{[NO]_{in} + [NO_2]_{in}}\right) \times 100\%$$

1.3 催化剂表征

N_2 物理吸附：采用日本 MicroBEL 公司的 Belsorp-Max 自动吸附装置来测定催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线. 首先，将完全干燥的催化剂样品在 300 ℃抽真空脱气 3 h，然后在液氮温度下(-196 ℃)测定 N_2 吸附-脱附等温线.

X 射线衍射(XRD)：采用德国布鲁克 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪来测定样品的衍射图谱. 采用 Cu Kα 射线，λ = 0.154 06 nm，在 5° ~ 40° 范围内进行扫描，扫描步长为 0.02°.

元素分析(ICP-AES)：催化剂的 Cu、Fe、Si、Al 和 P 元素含量的分析在 Optima 8300 型电感耦合等离子体发射光谱仪上进行. 首先将催化剂进行消解，根据标准曲线计算催化剂中各元素含量.

扫描电镜(SEM)：采用荷兰飞纳公司的 Phenom Pro 台式扫描电子显微镜进行催化剂表面微观形貌的观察，加速电压 10 kV.

NH_3-TPD：采用美国赛默飞尼高力红外光谱仪 Nicolet iS10 测定样品的氨脱附曲线. 催化剂在 O_2/N_2 气氛中于 500 ℃预处理 30 min，降温至 110 ℃，关闭 O_2，吹扫 30 min. 将气路转至 bypass，采背景，调节 NH_3 浓度为 500 ppm 稳定后，进行 NH_3 吸附，记录吸附曲线；吸附饱和后，关闭 NH_3，吹扫 1 h 以上，然后程序升温至 700 ℃左右，并记录谱图.

H_2-TPR：该实验在 TP-5076 TPD/TPR 动态吸附仪上进行，首先将 50 mg 样品在 20%(体积百分

比）O_2/N_2（50 mL/min）气氛中升温至 300 ℃预处理1 h，然后在 Ar 气氛中将温度降至室温，并切换至 10%（体积百分比）H_2/Ar 气氛. 待基线平衡后，以 10 ℃/min 的升温速率由室温升至 900 ℃，并由检测器记录信号.

2 结果与讨论

2.1 CuFe-SAPO-34 催化剂的物化性质表征

在一步水热合成法制得 Cu-SAPO-34 的基础上，加入 Fe 元素，改良制备方法合成 CuFe-SAPO-34 催化剂. 不同浓度 Fe 的加入可能会影响催化剂的物理化学性质，包括催化剂中元素组成、孔道结构、微观形貌、Cu 物种形态分布及其氧化还原性能等. 这些物化性质的改变有可能对催化剂的催化性能和低温抗水性能产生影响.

首先，采用 ICP 对催化剂的元素组成进行分析，结果如表 1 所示. 由表 1 可知，当初始凝胶中 SiO_2/Fe_2O_3 的比例为15、10 和 7.5 时，对应催化剂中 Fe 的浓度分别为 1.9%（重量百分数）、3.1%（重量百分数）和 1.9%（重量百分数）. 随着初始凝胶中 Fe 含量的增加，催化剂中 Fe 的含量先升高后降低，Cu 的含量先降低后升高，说明 Fe 和 Cu 两者可能竞争分子筛载体上的离子交换位. 另外，催化剂中 Si、Al 和 P 的含量随初始凝胶中 Fe 含量的增加，呈现先增加后降低的趋势，说明 Fe 的掺杂对分子筛催化剂的骨架组成有较大的影响，可能由于铁离子的加入带来的静电和空间作用影响到骨架电荷的平衡以及硅氧四面体、铝氧四面体和磷氧四面体的缩聚反应.

表 1 CuFe-SAPO-34 催化剂的元素组成分析

Table 1 Chemical element analysis of CuFe-SAPO-34 catalysts

Catalysts	SiO_2/Fe_2O_3 in the gel	Cu /(wt%)	Fe /(wt%)	Si /(wt%)	Al /(wt%)	P /(wt%)
$Cu_{3.8}$-SAPO-34	–	3.8	0	16.4	15.3	19.9
$Cu_{3.7}Fe_{1.9}$-SAPO-34	15	3.7	1.9	19.9	16.5	20.2
$Cu_{2.5}Fe_{3.1}$-SAPO-34	10	2.5	3.1	25.5	19.2	28.4
$Cu_{3.1}Fe_{1.9}$-SAPO-34	7.5	3.1	1.9	22.1	17.1	22.8

其次，为了研究 Fe 的掺杂对 SAPO-34 骨架的影响，对所得 4 种催化剂进行 XRD 测试. 如图 1 所示，结果表明 4 种催化剂都具有明显的 CHA 结构（2θ=9.5°，16.1°，20.7°），其表面未观测到明显的 CuO（2θ = 35.6° 和 38.8°）、Cu_2O（2θ = 36.4°）和 Fe_2O_3（2θ= 29.6°和 36.1°）衍射峰，说明两种金属在催化剂表面未表现出显著聚集[31]. 4 种催化剂衍射峰强度相似，说明随初始凝胶中 Fe 含量的增加，没有显著改变催化剂的结晶度. 对照 4 种催化剂的衍射峰，未发现衍射峰有明显位移，说明 Fe 元素并不存在于分子筛骨架上，是处于分子筛载体上的离子交换位上，这与 ICP 结果的推断一致[32].

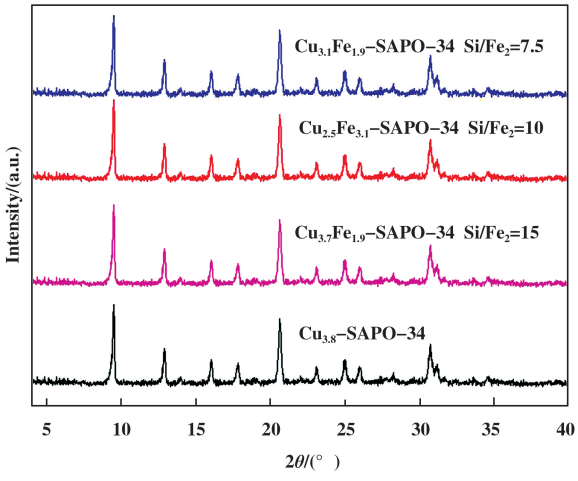


图 1 CuFe-SAPO-34 催化剂的 XRD 图谱

Fig.1 XRD partterns of CuFe-SAPO-34 catalysts

再次，为进一步研究 Fe 的掺杂对 SAPO-34 微观形貌的影响，对所得 4 种催化剂进行 SEM 测试，结果如图 2 所示. $Cu_{3.8}$-SAPO-34 分子筛是 10 μm 左右的立方体，表面较为平整. 随着 Fe 的添加，CuFe-SAPO-34 催化剂的粒径变大，但形貌依旧保持了与 $Cu_{3.8}$-SAPO-34 相同的立方体形态. 当 SiO_2/Fe_2O_3=7.5 时，$Cu_{3.1}Fe_{1.9}$-SAPO-34 催化剂的立方体颗粒开始聚集，这说明铁的过量添加可能会影响初始凝胶的化学环境，进一步影响分子筛的成核速率和晶体生长情况，最终影响样品的微观形貌.

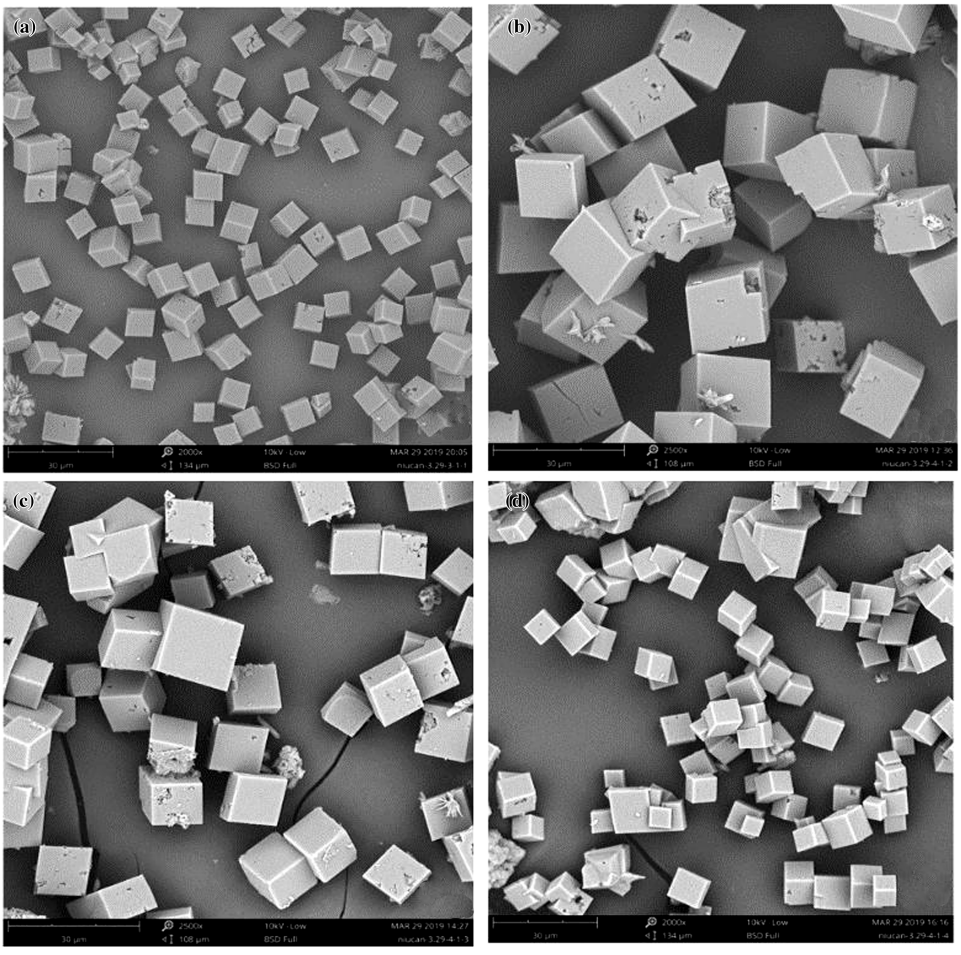


图 2 CuFe-SAPO-34 催化剂的 SEM 图谱

Fig.2 SEM images of CuFe-SAPO-34 catalysts

(a) $Cu_{3.8}$-SAPO-34; (b) $Cu_{3.7}Fe_{1.9}$-SAPO-34; (c) $Cu_{2.5}Fe_{3.1}$-SAPO-34; (d) $Cu_{3.1}Fe_{1.9}$-SAPO-34

然后, 图 3 给出了 4 种 CuFe-SAPO-34 催化剂的N_2吸附-脱附等温曲线. 4种催化剂的吸附等温线非常相似, 均表现出在相对压力较低时, N_2吸附量迅速增加并逐步达到稳定的趋势, 属于典型的 I 型吸附等温线, 说明 4 种催化剂都是微孔材料. 进一步分析 4 种催化剂的比表面积及孔容, 结果如表 2 所示. 随着初始凝胶中 Fe 含量的增加, CuFe-SAPO-34催化剂的比表面积和孔容积呈现先升高后降低

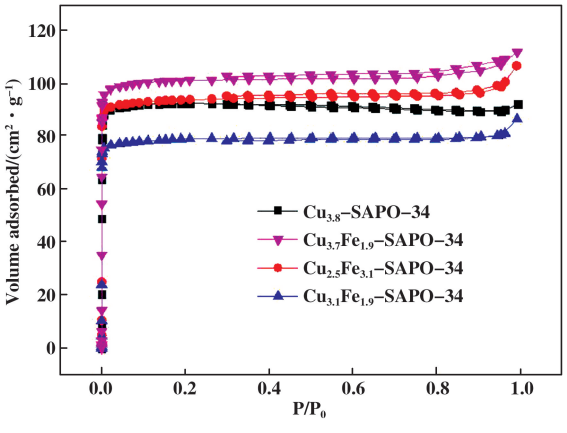


图 3 CuFe-SAPO-34 催化剂的 N_2吸附脱附曲线

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms of CuFe-SAPO-34 catalysts

表 2 CuFe-SAPO-34 催化剂的比表面积及孔容

Table 2 Specific surface area and pore volume of CuFe-SAPO-34 catalysts

Catalysts	SiO_2/Fe_2O_3 in the gel	S_{BET} /($m^2 \cdot g^{-1}$)	V /($cm^3 \cdot g^{-1}$)
$Cu_{3.8}$-SAPO-34	–	381.5	0.143
$Cu_{3.7}Fe_{1.9}$-SAPO-34	15	390.2	0.166
$Cu_{2.5}Fe_{3.1}$-SAPO-34	10	417.1	0.174
$Cu_{3.1}Fe_{1.9}$-SAPO-34	7.5	329.3	0.134

的趋势. 当 $SiO_2/Fe_2O_3=10$ 时，所得催化剂的比表面积和孔容积最大. 在 NH_3-SCR 反应中，较大的比表面积及孔容有利于反应物的吸附活化，进一步提高催化剂的 NH_3-SCR 催化性能[29].

而后，图 4 给出了 4 种 CuFe-SAPO-34 催化剂的 NH_3-TPD 结果. 以 $Cu_{3.8}$-SAPO-34 催化剂为例，

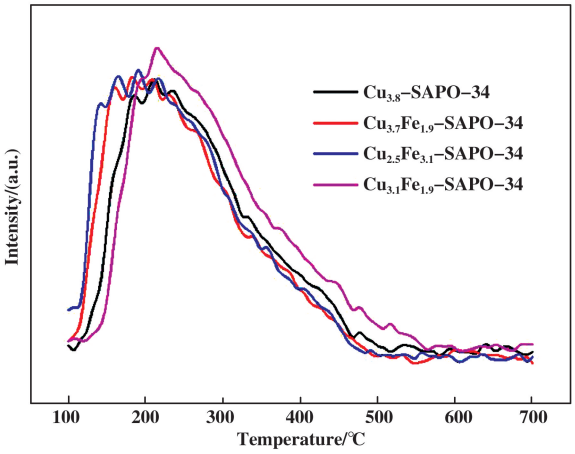


图 4 CuFe-SAPO-34 催化剂的 NH_3-TPD 图谱

Fig.4 NH_3-TPD profiles of CuFe-SAPO-34 catalysts

NH_3的脱附峰可分为两个峰，脱附温度在 200 和 350 ℃，分别代表分子筛结构 Si-OH-Al 产生的 B 酸位点和 Cu^{2+}产生的 L 酸位点[33]. 和 $Cu_{3.8}$-SAPO-34 样品相比，随着 Fe 负载量的提高，B 酸位数量有所增加，$Cu_{2.5}Fe_{3.1}$-SAPO-34 催化剂低温 NH_3脱附量最高，表明适量 Fe 的加入会增加催化剂的 B 酸位点，这对于提高其催化性能是有利的. 而当初始凝胶中 $SiO_2/Fe_2O_3=7.5$ 时，$Cu_{3.1}Fe_{1.9}$-SAPO-34 催化剂 NH_3的脱附温度提高 50 ℃左右，可见过量 Fe 的加入会导致 NH_3不易从催化剂上脱附下来，进而阻碍 NH_3和 NO 的进一步反应，降低 NO_x的转化效率.

最后，催化剂上活性物种的含量及其氧化还原能力是影响催化剂催化活性的最重要因素之一. Kispersky 等[34]通过 XAS 手段研究后发现，在标准 SCR 反应条件下，Cu-SAPO-34 的活性中心包括 Cu^+和 Cu^{2+}，提出 NH_3-SCR 反应的进行是基于 Cu^+和 Cu^{2+}的氧化还原(redox)过程. Xue 等[35]利用 H_2-TPR 与 EPR 结合的手段研究得出孤立 Cu^{2+}的含量与其催化活性密切相关. 由 H_2-TPR 的表征结果可知，4 种不同催化剂 Cu 物种的价态分布和氧化还原性能确有不同，结果如图 5 所示. 参考文献报道可对图谱中的H_2消耗峰进行归属分析，处于

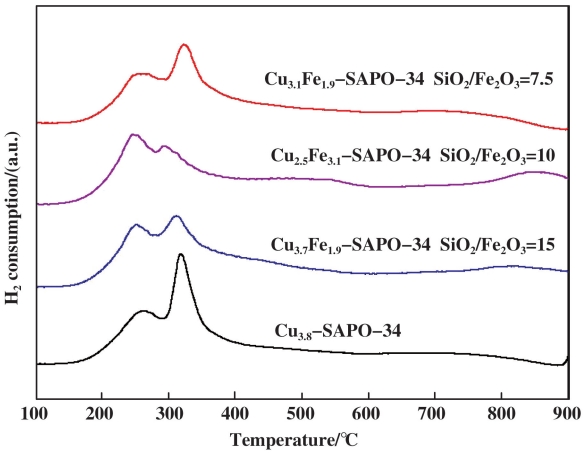


图 5 CuFe-SAPO-34 催化剂的 H_2-TPR 图谱

Fig.5 H_2-TPR profiles of CuFe-SAPO-34 catalysts

250 ℃左右的 H_2消耗峰可归属为 Cu^{2+}到 Cu^+的还原，处于 320 ℃左右的 H_2消耗峰可归属为 CuO 到 Cu^0的还原[36]，处于 600 ℃以上的的 H_2消耗峰可归属为 Fe 物种的还原[37]. 多数文献认为 CuO 并非分子筛催化剂在 NH_3-SCR 反应中的活性中心，并且由于 CuO 的存在，高温段 NH_3容易发生氧化，反应物减少，导致催化剂的高温活性较差. 因此，增加催化剂中孤立 Cu^{2+}的比例，降低 CuO 浓度是增强催化剂 NH_3-SCR 催化活性的重要手段[38].

比较 4 种催化剂在 250 和 320 ℃还原峰的变化趋势可以得知，伴随着初始凝胶中 Fe 含量的增加，催化剂中的孤立 Cu^{2+}呈现先升高后降低的趋势，CuO 则呈现先降低后升高的趋势. 适量 Fe 的掺杂，可提高孤立 Cu^{2+}的比例，降低 CuO 含量，这些都有有利于 NH_3-SCR 反应的进行，有利于提高催化剂的催化活性.

2.2 CuFe-SAPO-34 的 NH_3-SCR 催化性能

对上述 4 种催化剂在 400 000 h^{-1}的高空速条件下，在 150~550 ℃温度范围内进行 NH_3-SCR 催化性能的评价测试. 由图 6 结果可知，当 $SiO_2/Fe_2O_3=15$ 时，所得催化剂 $Cu_{3.7}Fe_{1.9}$-SAPO-34 的低温活性较好，得益于该催化剂中较高的 Cu 负载量，说明较少 Fe 的加入并未显著影响 Cu 的负载量；当 $SiO_2/Fe_2O_3=10$ 时，所得催化剂 $Cu_{2.5}Fe_{3.1}$-SAPO-34 的高温活性提高较为明显，得益于较大的比表面积、孔容和较低的 CuO 含量，说明较多 Fe 的加入虽然降低了 Cu 的负载量，但是有利于提高催化剂的高温活性；当进一步提高初始凝胶 Fe 的含量即

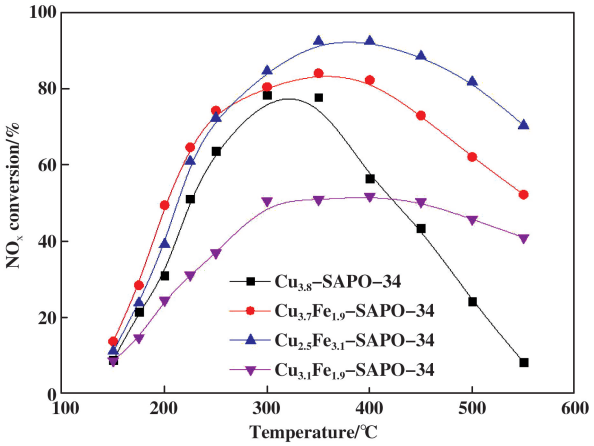


图 6 CuFe-SAPO-34 催化剂的 NH_3-SCR 催化活性

Fig.6 NH_3-SCR performance of CuFe-SAPO-34 catalysts

$SiO_2/Fe_2O_3=7.5$ 时，所得催化剂 $Cu_{3.1}Fe_{1.9}$-SAPO-34 在整个温度范围内的活性较差，NO 最高的转化率仅 50%，说明过多 Fe 的加入并未进一步提高催化剂的催化活性，可能和该催化剂较低的比表面积和孔容有关. 综上所述，适量 Fe 的掺杂有助于提高催化剂的比表面积、孔容，最重要的还是提高了活性中心 Cu^{2+}浓度，降低了 CuO 的含量，进而提高了催化剂的催化性能.

为了进一步考察 CuFe-SAPO-34 催化剂的低温抗水性能，选择 $Cu_{3.8}$-SAPO-34 和 $Cu_{2.5}Fe_{3.1}$-SAPO-34 催化剂进行对比，如图 7 所示. $Cu_{3.8}$-SAPO-34 催

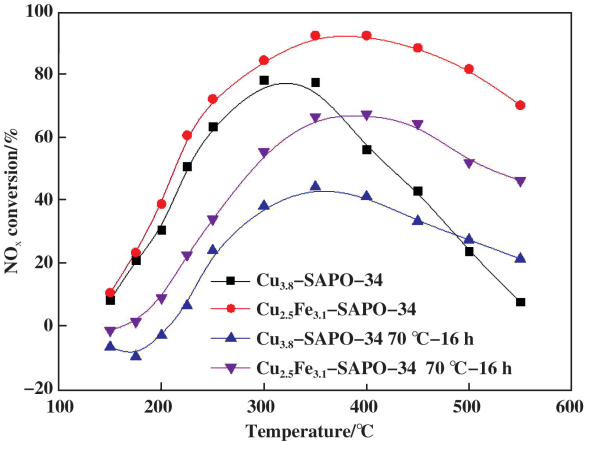


图 7 Fe 掺杂对 Cu-SAPO-34 催化剂低温抗水性能的影响

Fig.7 Effects of Fe on the performance of Cu-SAPO-34 catalysts

化剂在 70 ℃含 10% H_2O 的气氛下老化 16 h 后，催化性能显著降低，最高 NO_x 转化率仅有 44.7%. 掺杂适量 Fe 之后，NO_x 转化率在整个温度范围内都有所提高，说明 Fe 的掺杂对提高 Cu-SAPO-34 催化剂的低温抗水能力有一定的促进作用. 经低温抗水处理后，催化剂的骨架完整程度及活性物种的存在形态是影响催化活性的重要因素，后续将进一步研究探讨 Fe 掺杂对该方面的影响.

3 结论

采用一步水热合成法制备 CuFe-SAPO-34 催化剂，通过调整初始凝胶中 Fe 的添加量，可制得 Cu、Fe 含量显著不同的催化剂，所得催化剂都具备典型的 CHA 结构，结晶度良好，具备 I 型吸附等温线. 当调整初始凝胶 Fe 的添加量为 $SiO_2/Fe_2O_3=10$ 时，所得催化剂 $Cu_{2.5}Fe_{3.1}$-SAPO-34 具有最大的比表面积和孔容. H_2-TPR 结果表明，适量 Fe 的添加可提高 Cu^{2+}物种的比例及其氧化还原性能，降低 CuO 的含量和 Cu 物种的聚集程度. NH_3-SCR 结果表明，Fe 的掺杂不仅有助于提高新鲜 Cu-SAPO-34 样品的催化性能，而且在一定程度上提高了该催化剂的低温抗水能力，值得进一步探究其原因和反应机理，开发新型的双金属基分子筛催化剂.

参考文献：

[1] Wen Duan (翁 端), Wang Lei (王 蕾), Wu Xiao-dong (吴晓东), *et al.* Progress for Cu-based small pore molecular sieves as disel De-NO_x catalysts (铜基小孔分子筛柴油车尾气脱硝催化材料研究进展) [J]. *Sci & Technol Rev* (科技导报), 2013, **31**(24): 68-73.

[2] Sun Y, Jiang Q, Wang Z, *et al.* Investigation of the sources and evolution processes of severe haze pollution in Beijing in January 2013 [J]. *J Geophys Res: Atmos*, 2014, **119**(7): 4380-4398.

[3] He H, Wang Y, Ma Q, *et al.* Mineral dust and NO_x promote the conversion of SO_2 to sulfate in heavy pollution days[J]. *Sci Rep*, 2014, **4**: 4172.

[4] Wang Y, Yao L, Wang L, *et al.* Mechanism for the formation of the January 2013 heavy haze pollution episode over central and eastern China[J]. *Sci Chin-Earth Sci*, 2013, **57**(1): 14-25.

[5] Xie Li-juan (谢利娟), Shi Xiao-yan (石晓燕), Liu Fu-dong (刘福东), *et al.* Selective catalytic reduction of NO from diesel engine with NH_3 over zeolites catalysts with chabazite (菱沸石在柴油车尾气 NO_x 催化净化中的应用) [J]. *Prog Chem* (化学进展), 2016, **28**(12): 1860-1869.

[6] He Hong (贺 泓), Wang Xin-ming (王新明), Wang

Yue-si（王跃思），*et al.* Formation mechanism and control strategies of haze in china（大气灰霾追因与控制）[J]. *Bull Chin Acad Sci*（中国科学院院刊），2013，**28**(3)：344-352.

[7] Johnson T V. Review of diesel emissions and control[J]. *Inter J Engineer Res*，2009，**10**(5)：275-285.

[8] Peng Zhao-liang（彭兆亮），Yu Hua-feng（俞华峰），Chen Ying（陈 影），*et al.* Effect of HF on the properties of in situ synthesized Cu-SSZ-13 /cordierite catalyst and the removal of NO_x（HF 对 Cu-SSZ-13 /堇青石的原位合成及脱除 NO_x 的影响）[J]. *Environ Chem*（环境化学），2015，**34**(4)：627-636.

[9] Kwak J H，Tonkyn R G，Kim D H，*et al.* Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3[J]. *J Catal*，2010，**275**(2)：187-190.

[10] Fickel D W，D'Addio E，Lauterbach J A，*et al.* The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites[J]. *Appl Catal B*：*Environ*，2011，**102**(3/4)：441-448.

[11] Su Qian（苏 潜），Huang Yan（黄 妍），Zhang Ying（张 颖），*et al.* Effects of copper sources on selective catalytic reduction of NO with NH_3 of Cu-SAPO-34（铜源对 Cu-SAPO-34 氨催化还原 NO 性能的影响）[J]. *J Mol Catal*(*China*)（分子催化），2016，**30**(2)：151-158.

[12] Ye Q，Wang L，Yang R T. Activity，propene poisoning resistance and hydrothermal stability of copper exchanged chabazite-like zeolite catalysts for SCR of NO with ammonia in comparison to Cu-ZSM-5[J]. *Appl Catal A*：*Gener*，2012，**427/428**(1)：24-34.

[13] Wang D，Jangjou Y，Liu Y，*et al.* A comparison of hydrothermal aging effects on NH_3-SCR of NO_x over Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts[J]. *Appl Catal B*：*Environ*，2015，**165**：438-445.

[14] Li Heng-yu（李恒宇），Bai Jie（白 杰），Wang Jun-zhong（王俊忠），*et al.* Ullmann-type coupling reactions catalyzed by SAPO-34 supported copper nanoparticles（SAPO-34 分子筛载铜催化剂催化 Ullmann 偶联反应）[J]. *J Mol Catal*(*China*)（分子催化），2016，**30**(4)：317-323.

[15] Niu C，Shi X，Liu F，*et al.* High hydrothermal stability of Cu-SAPO-34 catalysts for the NH_3-SCR of NO_x[J]. *Chem Engineer J*，2016，**294**：254-263.

[16] Fan S，Xue J，Yu T，*et al.* The effect of synthesis methods on Cu species and active sites over Cu/SAPO-34 for NH_3-SCR reaction[J]. *Catal Sci & Technol*，2013，**3**(9)：2357-2364.

[17] Leistner K，Olsson L. Deactivation of Cu/SAPO-34 during low-temperature NH_3-SCR[J]. *Appl Catal B*：*Environ*，2015，**165**：192-199.

[18] Wang J，Fan D，Yu T，*et al.* Improvement of low-temperature hydrothermal stability of Cu/SAPO-34 catalysts by Cu^{2+} species[J]. *J Catal*，2015，**322**：84-90.

[19] Dong X，Wang J，Zhao H，*et al.* The promotion effect of CeO_x on Cu-SAPO-34 catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia[J]. *Catal Today*，2015，**258**：28-34.

[20] Cao Y，Zou S，Lan L，*et al.* Promotional effect of Ce on Cu-SAPO-34 monolith catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia[J]. *J Mol Catal A*：*Chem*，2015，**398**：304-311.

[21] Niu C，Shi X，Liu K，*et al.* A novel one-pot synthesized CuCe-SAPO-34 catalyst with high NH_3-SCR activity and H_2O resistance[J]. *Catal Commun*，2016，**81**：20-23.

[22] Dou Sheng-ping（窦生平），Zhao Wei（赵 炜），Zhang Kai（张 凯），*et al.* Catalytic performance research of Nd-doped V_2O_5/TiO_2 for low temperature selective reduction of NO_x with NH_3（Nd 掺杂 V_2O_5/TiO_2 低温 NH_3 选择性催化还原 NO_x 性能研究）[J]. *J Mol Catal*(*China*)（分子催化），2019，**33**(1)：50-57.

[23] Yu Rui（喻 瑞），Zhao Zhen-chao（赵侦超），Zhang Zhen-yu（张振宇），*et al.* Effects of Pt modification and reaction atmosphere on the catalytic performances of Cu/Al-rich beta zeolite in selective catalytic reduction of NO by NH_3（Pt 修饰和反应气氛对富铝 Cu-Beta 分子筛 NH_3-SCR 反应性能的影响）[J]. *J Mol Catal*(*China*)（分子催化），2016，**30**(5)：428-434.

[24] Zhao Kun（赵 堃），Han Wei-liang（韩维亮），Zhang Guo-dong（张国栋），*et al.* Review of metal oxide catalysts for diesel exhaust purification（柴油车 SCR 脱硝金属氧化物催化剂研究进展）[J]. *J Mol Catal*(*China*)（分子催化），2015，**29**(5)：494-504.

[25] Tang Nan（唐 南），Huang Yan（黄 妍），Li Yuan-yuan（李元元），*et al.* Low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Fe-Mn catalysts prepared by hydrothermal method（水热法制备铁锰催化剂脱硝性能及抗水抗硫性能研究）[J]. *J Mol Catal*(*China*)（分子催化），2018，**32**(3)：240-248.

[26] Fang Qi-long（方祺隆），Zhu Bao-zhong（朱宝忠），Sun Yun-lan（孙运兰），*et al.* Study on the performance of low temperature De-NO_x based on Mn-Fe/Al_2O_3 catalysts（Mn-Fe/Al_2O_3 催化剂的低温脱硝性能研究）[J]. *J Mol Catal*(*China*)（分子催化），2018，**32**(4)：305-314.

[27] Gao Rui-rui(高蕊蕊), Lou Xiao-rong(娄晓荣), Bai Wen-jun(白文君), *et al.* Influence of preparation technology on the activities of Mn-Fe/ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3(制备工艺对 Mn-Fe/ZSM-5 催化剂在 NH_3 选择催化 还原 NO 反应中催化性能的影响)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2015, **29**(6): 563-574.

[28] Yang X, Wu Z, Moses-Debusk M, *et al.* Heterometal incorporation in metal-exchanged zeolites enables low-temperature catalytic activity of NO_x reduction[J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(44): 23322-23331.

[29] Zhang R, Li Y, Zhen T. Ammonia selective catalytic reduction of NO over Fe/Cu-SSZ-13[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**: 52130-52139.

[30] Liu X, Li Y, Zhang R. Ammonia selective catalytic reduction of NO over Ce-Fe/Cu-SSZ-13 catalysts[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**: 85453-85459.

[31] Ren L, Zhu L, Yang C, *et al.* Designed copper-amine complex as an efficient template for one-pot synthesis of Cu-SSZ-13 zeolite with excellent activity for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. *Chem Commun* (*Camb*), 2011, **47**(35): 9789-9791.

[32] Gao F, Kollár M, Kukkadapu R K, *et al.* Fe/SSZ-13 as an NH_3-SCR catalyst: A reaction kinetics and FTIR/Mössbauer spectroscopic study[J]. *Appl Catal B*: *Environ*, 2015, **164**: 407-419.

[33] Wang J, Yu T, Wang X, *et al.* The influence of silicon on the catalytic properties of Cu/SAPO-34 for NO_x reduction by ammonia-SCR [J]. *Appl Catal B*: *Environ*, 2012, **127**: 137-147.

[34] Kispersky V F, Kropf A J, Ribeiro F H, *et al.* Low absorption vitreous carbon reactors for operando XAS: a case study on Cu/Zeolites for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, **14**(7): 2229-2238.

[35] Xue J, Wang X, Qi G, *et al.* Characterization of copper species over Cu/SAPO-34 in selective catalytic reduction of NO_x with ammonia: Relationships between active Cu sites and de-NO_x performance at low temperature[J]. *J Catal*, 2013, **297**: 56-64.

[36] Xie L, Liu F, Ren L, *et al.* Excellent performance of one-pot synthesized Cu-SSZ-13 catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH_3[J]. *Environ Sci & Technol*, 2014, **48**(1): 566-572.

[37] Zhang R, Li Y, Zhen T. Ammonia selective catalytic reduction of NO over Fe/Cu-SSZ-13[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**: 52130-52139.

[38] Wang L, Li W, Qi G, *et al.* Location and nature of Cu species in Cu/SAPO-34 for selective catalytic reduction of NO with NH_3[J]. *J Catal*, 2012, **289**: 21-29.

Structure and Catalytic Activity Study of CuFe-SAPO-34 Zeolites

NIU Can[1,2], YANG Chun-liu[1,2], HAN Jin-bao[3], XIE Li-juan[4], YAN Hong-yuan[1,2*]

(1. *College of Public Health*, *Hebei University*, *Baoding* 071000, *China*;
2. *Key Laboratory of Medicinal Chemistry and Molecular Diagnosis*, *Hebei University*, *Baoding* 071000, *China*;
3. *College of Quality and Technical Supervision*, *Hebei University*, *Baoding* 071000, *China*;
4. *School of Environment and Civil Engineering*, *Jiangnan University*, *Wuxi* 214122, *China*)

Abstract: CuFe-SAPO-34 catalysts were prepared by one-pot hydrothermal synthesized method in this study. The physiochemical structure was characterized by ICP, XRD, SEM, BET and H_2-TPR. The performance in selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 (NH_3-SCR) were carried out. The CuFe-SAPO-34 catalyst with typical CHA structure and different content of Cu and Fe could be obtained through the adjustment of the addition of Fe in the initial gel. When the ratio of SiO_2/Fe_2O_3 was 10, the obtained $Cu_{2.5}Fe_{3.1}$-SAPO-34 showed higher specific area and pore volume with more active sites and less accumulation of Cu species. The results of NH_3-SCR reaction indicated that the obtained $Cu_{2.5}Fe_{3.1}$-SAPO-34 catalyst showed the widest reaction temperature window. Compared with Cu-SAPO-34 catalyst, $Cu_{2.5}Fe_{3.1}$-SAPO-34 showed better NH_3-SCR performance, especially in middle and high temperature range. The results of H_2O resistance in low temperature range also revealed that the addition of Fe was beneficial for the enhancement of the stability of Cu-CHA catalyst.

Key words: CuFe-SAPO-34; one-pot-synthesized method; NH_3-SCR; H_2O resistance