

CHA 型分子筛在柴油车 NO_x 排放控制的研究进展

任德志^{1,2}, 于 飞², 常仕英², 杨冬霞^{1,2,3*}, 马江丽^{1,2}, 赵云昆^{1,2}

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106;

2. 昆明贵研催化剂有限责任公司 贵金属催化技术与应用国家地方联合工程实验室, 昆明 650106;

3. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650504)

摘 要: CHA 型分子筛具有比表面积大、孔隙结构发达、酸性可调控等优势, 是柴油车 NO_x 排放控制最具有发展潜力的载体材料。基于对 50 多篇文献的分析, 综述了近 20 年来 CHA 型分子筛在柴油车用 PNA 和 SCR 催化材料中的应用研究进展, 阐述了活性组分、分子筛结构性质、尾气组分等 3 个方面对 CHA 型分子筛载体催化性能的影响, 对 CHA 型分子筛的研究方向进行了展望。

关键词: 柴油车; NO_x 排放控制; CHA 型分子筛; PNA 材料; SCR 催化剂

中图分类号: X511; TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)03-0075-07

Research progress of CHA molecular sieve in NO_x emission control of diesel vehicles

REN De-zhi^{1,2}, YU Fei², CHANG Shi-ying², YANG Dong-xia^{1,2,3*}, MA Jiang-li^{1,2}, ZHAO Yun-kun^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metal, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China; 2. State-Local Joint Engineering Laboratory of Precious Metal Catalytic Technology and Application, Kunming Sino-platinum Metals Catalysts Co. Ltd., Kunming 650106, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650504, China)

Abstract: CHA molecular sieve is the most promising carrier material for NO_x emission control of diesel vehicles due to its large specific surface area, developed pore structure, and adjustable acidity. Based on the analysis of more than 50 articles, the research progress of CHA molecular sieve in PNA and SCR catalytic materials for diesel vehicles in the past 20 years was reviewed. The effects of active components, molecular sieve structure properties, and gas components on the performance of the catalyst were described. The research direction of CHA molecular sieve was prospected.

Key words: diesel vehicle; NO_x emission control; CHA molecular sieve; PNA material; SCR catalyst

“霾化学”理论提出以来, NO_x 作为大气光化学循环和细颗粒物污染的关键物种, 是我国大气污染防治下一阶段的主要控制对象。而柴油车是 NO_x 的主要排放源, 对其排放的 NO_x 进行有效控制尤为重要^[1-2]。与国 V 相比, 国 VI 标准规定的 NO_x 污染物排放限值大幅度降低, 发动机整体排温下降, 催化剂耐久里程增加, 因此对汽车尾气催化剂活性、稳定性和选择性提出了更为严苛的要求。

目前对柴油车尾气中 NO_x 排放控制技术主要有选择性催化还原(SCR)技术、NO_x 存储-还原(NSR)技术和被动 NO_x 吸附(PNA)技术^[1, 3-4]。SCR 技术是利用外加尿素、HC 等还原剂将 NO_x 选择性还原成 N₂, 根据还原剂分为 NH₃-SCR 技术和 HC-SCR 技术, 国 VI 柴油机后处理集成系统中主要采用 NH₃-SCR 技术^[3]。NSR 技术是在稀燃条件下以硝酸盐或亚硝酸盐的形式存储 NO_x, 富燃条件下硝酸盐或亚硝酸

收稿日期: 2021-12-21

基金项目: 国家自然科学基金(21862010); 云南省重大科技专项(202102AB080007, 2019ZE001-2, 202002AB080001-1); 云南省基础研究计划项目(2019FD138); 移动源污染排放控制技术国家工程实验室开放基金(NELM2020C03)

第一作者: 任德志, 男, 硕士, 助理工程师。研究方向: 环境催化。E-mail: spmcrendezhi@163.com

*通信作者: 杨冬霞, 女, 正高级工程师。研究方向: 环境催化。E-mail: doris.yang@spmccatalyst.com

盐分解并释放 NO_x , 与还原剂 CO 、 HC 和 H_2 等反应生成 N_2 、 CO_2 和 H_2O ^[5]。与 SCR/NSR 不同, PNA 技术则主要解决柴油机冷启动等低温工况阶段 NO_x 排放问题, 能够在低温下吸附存储 NO_x , 高温脱附并释放 NO_x , 经下游 SCR/NSR 催化还原为 N_2 , 实现 NO_x 净化^[6-7]。CHA 型分子筛作为 SCR、PNA 等催化材料的载体具有广阔的应用前景^[3-4], 其骨架结构如图 1 所示。

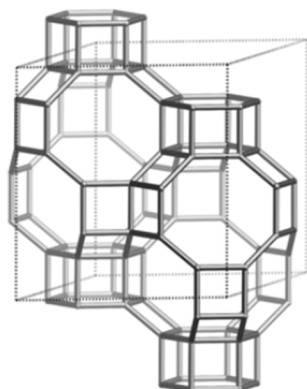


图 1 CHA 型分子筛的骨架结构

Fig.1 Framework structure of CHA molecular sieve

CHA 拓扑结构由六元环和 CHA 笼组成, 孔径约为 0.38 nm, 比表面积可达 700 m^2/g 。根据骨架原子不同, CHA 分子筛可分为 SSZ-13 和 SAPO-34。由于其比表面积大、孔隙结构发达、酸性可调控, 可实现活性位点的高度分散和紧密耦合。CHA 型拓扑结构不仅能够防止分子筛脱铝, 还可抑制 HC 在孔道内扩散, 具有良好的稳定性^[8-11]。但柴油车服役环境复杂多变、杂质含量较多, 会对 CHA 型分子筛结构、活性组分等造成一定程度破坏, 从而导致负载 CHA 型分子筛催化剂的失活。

为充分发挥 CHA 型分子筛在柴油车尾气 NO_x 排放控制中的重要作用, 研究者围绕活性物种、分子筛结构性质、尾气组分影响等方面开展了大量研究, 并取得了重要进展。本文概述近 20 年来 CHA 分子筛催化剂用于 PNA 和 SCR 催化剂的研究进展, 并对 CHA 分子筛的研究方向进行展望, 以期为高性能 NO_x 净化催化剂的研发提供参考。

1 CHA 分子筛在 PNA 材料中的研究

1.1 活性物种

1.1.1 Pd 活性物种

通过离子交换或浸渍法等方式将 Pd 负载在分

子筛上, 形成 Pd 离子、 PdO_x 团簇、Pd 金属颗粒等活性物种, Pd 离子对催化材料 PNA 性能的影响尤为关键^[12-13]。Ryou 等^[14]通过液相离子交换法、固相离子交换法、等体积浸渍法、过量浸渍法将 Pd 负载在 SSZ-13 上, 其低温 NO_x 捕集能力分别为 31.1、17.1、26.2 和 25.8 $\mu\text{mol/g}$ 。同时对比了等体积浸渍法制备 0.2%、0.5%、1%、2%、3%、5% 等一系列 Pd 负载量(质量分数)的 HTA-Pd/SSZ-13 催化剂, 其对 NO_x 的捕集能力先升后降, 其中 2% HTA-Pd/SSZ-13 最高, 为 26.2 $\mu\text{mol/g}$; 当 Pd 负载量 > 2% 后, 催化剂捕集性能下降, 这与 Pd^{8+} 密切相关。该课题组还发现通过控制水热老化温度对催化剂进行预处理, 可实现催化剂的活性调控。当水热老化温度 $\leq 750^\circ\text{C}$, 催化剂的 NO_x 吸附能力与水热老化温度呈正相关, 这可归因于分子筛表面 PdO 再分散形成 Pd 离子; 水热老化温度 $> 750^\circ\text{C}$, NO_x 吸附能力与水热老化温度呈负相关, 这是由于高温水热后分子筛脱铝, 活性 Pd 物种聚集形成 PdO 大颗粒^[14-15]。此外高温氧化和还原气氛预处理对 Pd/SSZ-13 的 PNA 性能也有重要的影响。氧化预处理将 $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 脱水转化为 Pd^{2+} , 促进 NO_x 吸附; H_2/CO 可将 Pd 离子、 PdO_x 还原成金属 Pd, 抑制了催化剂对 NO_x 的吸附能力^[16-17]。

1.1.2 其他活性物种

除 Pd 外, Co 和 Ag 也可负载在 CHA 型分子筛上, 作为 PNA 材料的活性物种。Jiang 等^[18]发现 Co/SSZ-13 材料中 Co 以 Co_2O_3 、层状 Co_2SiO_4 和分子筛骨架内交换位点的 Co 离子, NO 与 Co 离子通过强相互作用形成 $\text{Co}(\text{NO})_2$, 在 O_2 或 Co_2O_3 作用下进一步被转化为 Co-NO_3 和 $\text{ZEO}(\text{NO})$ 。该材料的 NO_x 捕集性能约为 Pd/SSZ-13 的 77%, 达 27.3 $\mu\text{mol/g}$, 且脱附温度 $> 250^\circ\text{C}$, 可满足下游 NH_3 -SCR 催化剂 NO_x 脱除的温度要求。Toops 等^[19]研究发现在真实排气环境下, Ag/SSZ-13 材料 NO_x 存储量为 4 $\mu\text{mol/g}$, 仅为 Pd/SSZ-13 的 14.3%, 而 THC 捕集量可达 1000 $\mu\text{mol/g}$, 明显优于 Pd/SSZ-13 的 900 $\mu\text{mol/g}$ 。

1.2 分子筛结构性质

分子筛载体结构性质直接影响 Pd 物种种类和分布状态, 对催化材料 PNA 性能产生影响。Ryou 等^[15]对比了 Pd/ NH_4 -SSZ-13、Pd/K-SSZ-13 和 Pd/Na-SSZ-13 催化剂的 NO_x 吸附能力, 发现 Pd/ NH_4 -SSZ-13 的 NO 吸附量为 26.2 $\mu\text{mol/g}$, 而 Pd/K-SSZ-13 和 Pd/Na-SSZ-13 仅占其吸附量的 13% 和 36%, 这可归

因于 K⁺、Na⁺ 占据了 Al 位点, 抑制了活性 Pd 物种再分散。分子筛 Brønsted 酸位点不仅可以吸附 NO_x, 还能有效促进活性 Pd 物种分散^[20-21]。Khivantsev 等人^[10]研究了 Si/Al 比为 6、12、30 的 Pd/SSZ-13 对 NO_x 的吸附性能、Pd 物种种类及分散性, 结果发现, Si/Al 比值为 30 和 12 的 Pd/SSZ-13 表面存在 PdO 团簇和 PdO 纳米颗粒(1~2 nm), 而在 Si/Al 为 6 的催化剂表面并未发现明显的颗粒。三种材料的 NO/Pd 值依次为 0.3、0.87、1.0, 表明低 Si/Al 的 SSZ-13 更有利于 NO_x 存储。这是由于分子筛 Si/Al 与 Brønsted 酸位数量呈负相关, Si/Al 增加导致活性 Pd 物种聚集, 分散性降低, 进而影响 PNA 性能。Chen 等^[22]将 Pd 负载在不同晶粒尺寸(0.4、0.8 和 2.3 μm)的 SSZ-13 上(图 2), 发现离子 Pd^{δ+} 数量随着晶粒尺寸减小而增加, Pd/0.4 μm-SSZ-13 表现出最佳 NO_x 吸附能力。经 750℃ 水热老化 24 h, Pd/0.4 μm-SSZ-13 的 NO_x 吸附量增加 35%, 远高于 Pd/0.8 μm-SSZ-13(18%)和 Pd/2.3 μm-SSZ-13(12%)。此外 NH₃-TPD、diethylamine-TPD 和 SEM-EDS 表征发现较小晶体尺寸 SSZ-13 具有更多的表面酸性位, 能够提供更多有效 Pd^{δ+} 吸附位点, 因此具有更高 NO_x 存储容量。

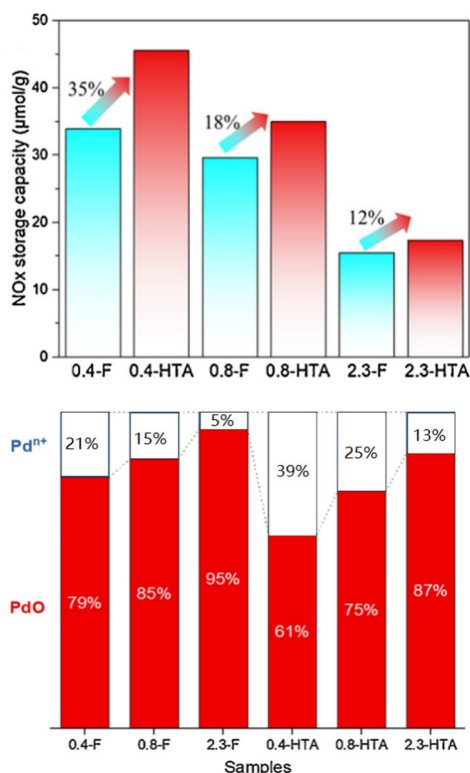
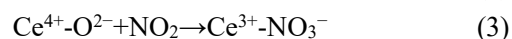
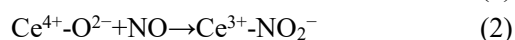


图2 不同晶粒尺寸 Pd/SSZ-13 的 NO_x 吸附能力和活性 Pd 物种分布^[20]

Fig.2 NO_x adsorption capacity and Pd active species of Pd/SSZ-13 with different grain sizes

1.3 尾气组分

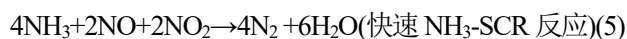
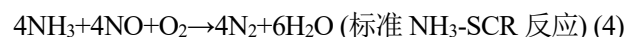
柴油车尾气治理服役环境具有含 S、高 CO₂ 和 H₂O 含量、氧化还原气氛复杂多变等特点, 这对催化剂的服役特性提出了更为严苛的要求。Kim 等^[11]对比了不同 NO₂/NO_x 占比下 Pd/CeO₂ 和 Pd/SSZ-13 的 NO_x 吸附性能, 发现 Pd/SSZ-13 在低 NO₂ 气氛(NO₂/NO_x 为 15.63%)中 NO_x 吸附量为 0.45 μmol, Pd/CeO₂ 仅为 0.14 μmol; 较高 NO₂ 气氛(NO₂/NO_x 为 24.49%)下 Pd/CeO₂ 催化剂 NO_x 吸附性能明显提高, 为 0.56 μmol, 而 Pd/SSZ-13 几乎保持不变。这是因为 NO_x 在两者的吸附机制不同, NO 和 NO₂ 在 Pd/SSZ-13 活性位点 Pd^{δ+} 上产生竞争性吸附, 而在 Pd/CeO₂ 表面主要以亚硝酸盐和硝酸盐形式存在:



硫老化后, Pd/CeO₂ 几乎丧失 NO_x 吸附性能, 而 Pd/SSZ-13 催化剂表现出优异的耐硫性, 仍能保持原有性能的 74%。Khivantsev 等^[23]研究发现有氧气氛下 Pd/SSZ-13 催化剂 NO_x/Pd 比值比无氧时增加了 118%, 而有 H₂O 存在时 NO_x/Pd 比值下降了 87%。这主要因为 NO 和 O₂ 相互作用生成 NO⁺ 促进 NO_x 捕集能力, H₂O 与活性 Pd 物种配位形成稳定的 Pd(H₂O)₂(O-Z)₂、[Pd(OH)₄]²⁻、[Pd(OH)₃(H₂O)]⁻ 络合物, 从而抑制 NO_x 在活性位点上吸附。CO 存在可明显增加 Pd/SSZ-13 的 NO_x 吸附能力, 一方面 CO 的引入可在更低温将 Pd²⁺ 还原为 Pd⁺ (或 Pd⁴⁺ 还原为 Pd²⁺)^[24], 另一方面 Pd⁺ 会进一步被还原成 Pd⁰^[25], 对 NO 仍有一定的存储作用。有研究表明 Pd²⁺-NO 与 CO 形成 Pd²⁺(NO)(CO) 配合物, 降低了 H₂O 对 PNA 性能的抑制作用^[23]。Gupta 等^[24]研究了多种还原气氛对 Pd/SSZ-13 催化剂 NO_x 吸附性能的影响, 结果发现 C₂H₄ 能够改善 NO_x 吸附能力, H₂、C₇H₈、C₁₂H₂₆ 并未表现出显著影响。

2 CHA 分子筛在 SCR 材料中的研究

NH₃-SCR 是国 VI 柴油机后处理集成系统的主流技术^[3]。NH₃-SCR 可根据 NO/NO_x 比分为标准反应、快速反应和慢反应(式(4)~(6))^[26-27], 各反应 NO_x 转化速率一般按快速反应>标准反应>慢反应依次降低^[28]:



$8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 \rightarrow 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ (慢 NH_3 -SCR 反应) (6)

常规柴油车发动机原排 NO_x 主要成分为 90% NO 和 10% NO_2 , 以标准 NH_3 -SCR 反应为主导, 但可通过前置氧化型催化剂提高尾气中 NO_2/NO_x 占比, 使得 SCR 催化剂进入快速反应阶段。目前, Cu 、 Fe 等改性 CHA 型分子筛催化剂可高效活化 NO , 具有较宽活性温度窗口, 已成功应用于国 VI 柴油机 NO_x 脱除领域。

2.1 活性物种

2.1.1 Cu 活性物种

$\text{Cu}/\text{SSZ-13}$ 催化剂因优异的低温脱硝活性和 N_2 选择性被广泛关注。Gao 等^[29-34]对 $\text{Cu}/\text{SSZ-13}$ 催化剂 Cu 离子位置及存在形式与 SCR 活性相关性做了大量细致工作, 发现 Cu 离子以孤立态 Cu^{2+} 落位于 CHA 笼、8 圆环和 6 圆环, 低温条件下落位于 8 圆环的 Cu^{2+} 对 SCR 活性贡献更大。进一步研究发现 Cu 离子主要以 $\text{Cu}^{2+}\cdot 2\text{Z}$ 和 $[\text{Cu}(\text{OH})]^+\cdot \text{Z}$ 两种形式存在, 水热老化后, $[\text{Cu}(\text{OH})]^+\cdot \text{Z}$ 转化为 CuO_x 团簇, 使得催化剂活性降低。McEwen 等^[35]通过 XANES 表征发现在快速反应和标准反应中, 四配位的 Cu^{2+} 物种为主要活性中心, 而在慢反应中则是 Cu^{2+} 和 Cu^+ 协同催化。

同样具有 CHA 拓扑结构的 SAPO-34 也备受广大科研工作者关注。Zhao 等^[36]研究表明在 $\text{Cu-Mn}/\text{SAPO-34}$ 催化剂上 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ (八面体) 的氧化还原循环是低温 NH_3 -SCR 反应的主要途径。Ma 等^[37]利用 *in situ* DRIFTS 技术表征观察 SCR 反应路径, 结果发现: 低温 ($<390^\circ\text{C}$) 时 NH_4NO_3 是 Cu/CHA 的关键中间体, NO 进一步还原生成 N_2 和 H_2O ; 而高温 ($\geq 390^\circ\text{C}$) 时 NO_2 是 NH_3 -SCR 反应中间体, 与催化剂表面预吸附氨反应生成 NH_4NO_2 , 进而分解为 N_2 和 H_2O 。

2.1.2 Fe 活性物种

尽管 Cu/CHA 催化剂低温活性高、活性窗口宽泛, 但其水热稳定性难以与 Fe/CHA 媲美。Gao 等人^[38-39]用 FTIR 和 Mössbauer 光谱表征发现活性 Fe 物种主要以单体 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ 和二聚体 $[\text{HO-Fe-O-Fe-OH}]^{2+}$ 形式存在。经水热老化 (10% H_2O , 800°C , 16 h) 后, 低温 SCR 活性明显下降, 这与 Fe 物种被转化为 FeAlO_x 和 FeO_x 密切相关。但由于部分活性 Fe 物种仍以骨架外阳离子形式存在, 因此高温下保持较高 NO_x 脱除性能和选择性。进一步结合 Mössbauer 光谱和动力学发现, 在标准 NH_3 -SCR 反应中, 低温以 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ 为主要活性中心, 高温则以 $[\text{HO-Fe-O-}$

$\text{Fe-OH}]^{2+}$ 为活性中心。Kovaril 等^[40]对比了不同水热温度 (600°C 、 700°C 和 800°C) 下 Fe 物种和性能变化。发现 600°C 或 700°C 水热老化后, 孤立 Fe 离子转化为 $[\text{HO-Fe-O-Fe-OH}]^{2+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, 减少了游离态 Fe^{2+} 数量, 提高了 $\text{Fe}/\text{SSZ-13}$ 催化活性。但水热老化温度达到 800°C 后, SCR 活性降低, 这是由于分子筛骨架中脱出的 Al 与活性 Fe 物种相互作用所致。Andonova 等^[41]也发现一定程度的水热老化能够形成更加稳定活性 Fe 位点, 增强 Fe/CHA 的 NH_3 -SCR 催化活性。

2.1.3 Fe-Cu 双活性物种

Fe-Cu 双活性组分催化剂耦合了 Cu/CHA 和 Fe/CHA 优势, 进一步拓宽了反应温度窗口。赵文雅等^[42]通过离子交换对 $\text{Cu}/\text{SSZ-13}$ 进行 Fe 改性, 发现 $\text{Fe-Cu}/\text{SSZ-13}$ 催化剂中 Fe 物种以孤立的 Fe^{3+} 、 Fe_xO_y 氧化物和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形式存在, 而 Cu 物种则以 Cu^{2+} 为主, 该催化剂反应温度 $>400^\circ\text{C}$ 时 NO_x 脱除性能明显优于 $\text{Cu}/\text{SSZ-13}$, 表明 Fe 改性能够提高 $\text{Cu}/\text{SSZ-13}$ 的高温脱硝活性。李淑珍等^[43]研究表明以硝酸铁为铁源制备的 $\text{Fe-Cu}/\text{SSZ-13}$, 在 $160^\circ\text{C}\sim 530^\circ\text{C}$ 温度范围内 NO 转化率 $>90\%$, 经 10% H_2O 、 780°C 老化 20 h 后活性窗口为 $200^\circ\text{C}\sim 510^\circ\text{C}$, 而 $\text{Cu}/\text{SSZ-13}$ 水热老化后活性窗口为 $180^\circ\text{C}\sim 390^\circ\text{C}$ 。与之相比, $\text{Fe-Cu}/\text{SSZ-13}$ 不仅具有较宽的活性窗口, 还有良好的抗老化性能。此外还发现 Fe 掺杂可有效降低副产物 N_2O 的生成。Wang 等^[44]将 Fe 和 Cu 混合离子用离子交换方式制备了 $\text{Fe-Cu}/\text{SSZ-13}$ 复合型分子筛催化剂, 发现其低温 SCR 性能明显高于 $\text{Cu}/\text{SSZ-13}$, 且 Cu-Fe 协同作用可降低 N_2O 的生成。苏庆运等^[45]通过仿真模拟的方式发现: 在标准 SCR 反应下, Fe 分子筛催化剂涂层长度为总长度的 20%, 且在 Cu 分子筛上游为最佳分区组合, 在整个反应温度区间可实现更高 NO_x 转化率; Fe 分子筛涂层厚度为总涂层厚度的 25%, 在 Cu 分子筛催化剂上层为最佳分层组合。

2.2 分子筛结构性质

Kwak 等^[46-47]对比了 $\text{Cu}/\text{SSZ-13}$ 、 $\text{Cu}/\text{ZSM-5}$ 和 Cu/Beta 催化剂的 SCR 活性和水热稳定性, 发现在 $250^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ 内 $\text{Cu}/\text{SSZ-13}$ 表现出优异的 NO_x 脱除性能和水热稳定性, 且副产物生成量明显低于其他两种催化剂。这是由于 SSZ-13 的 CHA 型结构不仅能通过增强静电效应形成稳定的 Cu^+ , 还能抑制骨架脱铝和 HC 分子进入孔道, 因此比 ZSM-5 和 Beta 具有更高的反应活性、抗碳氢和水热稳定性^[48-50]。

Gao 等^[51]对比了硅铝比为 6、12 和 35 的 Cu/SSZ-13 催化活性,发现随着 Si/Al 增加,Cu²⁺更容易被还原,NO 氧化的反应速率增加,但低 Si/Al 更有利于 NH₃ 物种吸附。此外催化剂表面 Brønsted 酸对标准 NH₃-SCR 反应也有着重要作用。

2.3 尾气组分

冷启动阶段 NH₃-SCR 上游氧化型催化剂活性较低,部分 HCs 滑入会抑制 NH₃-SCR 催化剂 NO_x 脱除性能。Ma 等^[52]研究表明 C₃H₆ 会抑制 Cu/SSZ-13 催化剂在 200°C~500°C 整个范围内的脱硝性能,特别在 350°C 时 NO_x 催化活性下降了 47%。进一步通过 NO_x-TPD 和 IR 光谱相结合发现在低温条件下 Cu-SSZ-13 催化剂活性下降的主要原因是 C₃H₆ 和 NO_x 竞争性吸附,C₃H₆ 能够抑制 NO_x 在催化剂表面吸附和活化;在中温(~350°C)条件下,活性铜位点被焦炭覆盖,而 SSZ-13 分子筛孔隙结构被焦炭堵塞,进而造成 Cu-SSZ-13 催化剂失活;在高温下,稀燃气中焦炭被氧化,催化剂性能可部分再生。Kim 等^[53]研究了 O₂、CO、CO₂ 和 H₂O 等组分对 Cu/SSZ-13 催化剂吸附 C₃H₆ 的影响,发现 C₃H₆ 吸附量依次为 0.600、0.543、0.309 和 0.149 mmol/g,低于无其他组分出现的吸附量(0.796 mmol/g),表明 O₂、CO、CO₂ 和 H₂O 等组分均可抑制 C₃H₆ 在 Cu/SSZ-13 催化剂上的吸附,H₂O 的抑制效果最为明显。Shan 等^[54]发现在低温下,NO₂ 与吸附在酸性位点上的 NH₃ 反应生成 NH₄NO₃,对 Cu/SSZ-13 孔道形成阻塞,抑制 NO 转化;>250°C 时,NH₄NO₃ 分解,由于快速 SCR 反应发生使得 NO₂ 促进 NO_x 转化。此外尾气中 SO₂ 与活性物种反应生成硫酸盐,导致活性位点数量减少,催化剂 SCR 活性下降^[55]。

3 结语

在“碳达峰”与“碳中和”大背景下,推动细颗粒物和臭氧污染协同控制需要 NO_x 深度减排,而柴油车是 NO_x 排放控制的重中之重。CHA 型分子筛具有小孔结构,其在催化活性、水热稳定性等方面表现优异,是 PNA 和 SCR 催化技术的关键材料,成为柴油车 NO_x 减排领域的重要研究对象。本文从活性物种、分子筛结构性质、尾气组分影响三个方面概述了负载 CHA 分子筛催化剂用于 PNA 和 SCR 催化剂近 20 年的研究进展。对 CHA 分子筛用于催化材料综述分析表明,通过改善分子筛的骨架内离子、酸性质等结构性质可实现对 PNA 和 SCR 催化剂活性物种调控,进而提高催化剂性能。此外,控

制水热温度也可调控负载 CHA 分子筛催化剂的活性物种种类和分布状态。尾气中 HCs、H₂O、NO₂ 等组分会对催化材料的催化活性产生不同影响,柴油车尾气治理服役环境复杂恶劣,对 CHA 型分子筛催化剂在应用中的适用特性提出了更严苛的要求。

有针对性地调控催化剂有效活性位点的分散性是开发高性能催化材料的关键。稀土元素由于其独特的电子结构,可改善材料的氧化还原性和酸性质,促进活性物种分散,抑制金属粒子的团聚,提高催化材料催化活性、选择性和稳定性。高性能稀土基分子筛是柴油车用催化剂的重要研究方向,研究稀土元素掺杂对 CHA 型分子筛结构与性能的构效关系影响,为其在 NO_x 排放控制的应用提供技术支撑与技术储备。此外,开发环境、经济友好型的 CHA 分子筛合成方法对于产业化应用更具深远意义。

参考文献:

- [1] 楚碧武,马庆鑫,段凤魁,等. 大气“霾化学”: 概念提出和研究展望[J]. 化学进展, 2020, 32(1): 1-4.
CHU B W, MA Q X, DUAN F K, et al. Atmospheric "Haze Chemistry": Concept and research prospects[J]. Progress in Chemistry, 2020, 32(1): 1-4.
- [2] 生态环境部. 中国移动源环境管理年报(2021)[R]. 北京: 中国环境出版社, 2021.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. China mobile source environmental management annual report(2021)[R]. Beijing: China Environmental Science Press, 2021.
- [3] 郑伟,陈佳玲,郭立,等. 金属负载型分子筛催化剂在 NH₃-SCR 反应中水热稳定性的研究进展[J]. 燃料化学学报, 2020, 48(10): 1193-1207.
ZHENG W, CHEN J L, GUO L, et al. Research progress of hydrothermal stability of metal-based zeolite catalysts in NH₃-SCR reaction[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2020, 48(10): 1193-1207.
- [4] ZHAO H, CHEN X, BHAT A, et al. Understanding the chemistry during the preparation of Pd/SSZ-13 for the low-temperature NO adsorption: The role of NH₄-SSZ-13 support[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 282(7): 119611-119618.
- [5] 任德志,王成雄,郭律,等. 锰铈改性对 Pt/BaCO₃/Al₂O₃ 催化剂 NO_x 存储性能的影响[J]. 稀有金属, 2021, 45(8): 961-971.
REN D Z, WANG C X, GUO L, et al. Impact of Mn and Ce modification on NO_x storage capacity of Pt /BaCO₃/

- Al₂O₃ catalysts[J]. Chinese Journal Rare Metals, 2021, 45(8): 961-971.
- [6] CHEN H Y, MULLA S, WEIGERT E, et al. Cold start concept (CSC): A novel catalyst for cold start emission control[J]. SAE International Journal of Fuels and Lubricants, 2013, 6(2): 372-381.
- [7] CHEN H Y, LIU D, WEIGERT E, et al. Durability assessment of diesel cold start concept (dCSC) technologies [J]. SAE International Journal of Engines, 2017, 10(4): 1713-1721.
- [8] GAO F, PEDEN C H F. Recent progress in atomic-level understanding of Cu/SSZ-13 SCR catalysts[J]. Catalysts, 2018, 8(4): 140-162.
- [9] FICKEL D W, ADDIO E, LAUTERBACH J A, et al. The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 102(3/4): 441-448.
- [10] KHIVANTSEV K, JAEGER N R, KOVARIK L, et al. Achieving atomic dispersion of highly loaded transition metals in small-pore zeolite SSZ-13: High-capacity and high-efficiency low-temperature CO and passive NO_x adsorbers[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(51): 16672-16677.
- [11] KIM Y HWANG S, LEE J, et al. Comparison of NO_x adsorption/desorption behaviors over Pd/CeO₂ and Pd/SSZ-13 as passive NO_x adsorbers for cold start application[J]. Emission Control Science and Technology, 2019, 5(2): 172-182.
- [12] KHIVANTSEV K, JAEGER N R, KOVARIK L, et al. The superior hydrothermal stability of Pd/SSZ-39 in low temperature passive NO_x adsorption (PNA) and methane combustion[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 280: 119449-119458.
- [13] ZHENG Y, KOVARIK L, ENGELHARD M H, et al. Low-temperature Pd/Zeolite passive NO_x adsorbers: Structure, performance, and adsorption chemistry[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(29): 15793-15803.
- [14] RYOU Y, LEE J, CHO S J, et al. Activation of Pd/SSZ-13 catalyst by hydrothermal aging treatment in passive NO adsorption performance at low temperature for cold start application[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 212(5): 140-149.
- [15] RYOU Y, LEE J, LEE H, et al. Effect of various activation conditions on the low temperature NO adsorption performance of Pd/SSZ-13 passive NO_x adsorber[J]. Catalysis Today, 2017, 320: 175-180.
- [16] RYOU Y, LEE J, KIM Y, et al. Effect of reduction treatments (H₂ vs. CO) on the NO adsorption ability and the physicochemical properties of Pd/SSZ-13 passive NO_x adsorber for cold start application[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 569: 28-34.
- [17] LEE J, KIM J, KIM Y, et al. Improving NO_x storage and CO oxidation abilities of Pd/SSZ-13 by increasing its hydrophobicity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 277: 119190-119201.
- [18] JIANG Q, WANG C, SHEN M, et al. The first non-precious metal passive NO_x adsorber for cold-start applications[J]. Catalysis Communications, 2019, 125: 103-107.
- [19] TOOPS T J, BINDER A J, KUNAL P, et al. Analysis of ion-exchanged ZSM-5, BEA, and SSZ-13 zeolite trapping materials under realistic exhaust conditions[J]. Catalysts, 2021, 11(4): 449-463.
- [20] YU Q J, CHEN X Y, BHAT A, et al. Activation of passive NO_x adsorbers by pretreatment with reaction gas mixture [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 399: 125727-125738.
- [21] WANG Y J, YONG X, RONG M Y, et al. Recent advances in catalytic automotive emission control: Passive NO_x storage at low temperatures[J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2020, 67(9): 1530-1543.
- [22] CHEN Z X, WANG M D, WANG J, et al. Investigation of crystal size effect on the NO_x storage performance of Pd/SSZ-13 passive NO_x adsorbers[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 291: 120026-120035.
- [23] KHIVANTSEV K, FENG G, KOVARIK L, et al. Molecular level understanding of how oxygen and carbon monoxide improve NO_x storage in palladium/SSZ-13 passive NO_x adsorbers: The role of NO⁺ and Pd(II)(CO)(NO) species[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(20): 10820-10827.
- [24] GUPTA A, KANG S B, HAROLD M P. NO_x uptake and release on Pd/SSZ-13: Impact of feed composition and temperature[J]. Catalysis Today, 2021, 360(15): 411-425.
- [25] MEI D H, GAO F, SZANYI J, et al. Mechanistic insight into the passive NO_x adsorption in the highly dispersed Pd/BEA zeolite[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 569: 181-189.
- [26] RESINI C, MONTANARI T, NAPPI L, et al. Selective catalytic reduction of NO_x by methane over Co-H-MFI and Co-H-FER zeolite catalysts: Characterisation and catalytic

- activity[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 214(2): 179-190.
- [27] ANTONIO G, ISABELLA N, ENRICO T. Ammonia blocking of the "Fast SCR" reactivity over a commercial Fe-zeolite catalyst for diesel exhaust aftertreatment[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 265(2): 141-147.
- [28] ZHANG R D, LIU N, LEI Z G, et al. Selective transformation of carious nitrogen-containing exhaust gases toward N₂ over zeolite catalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(6): 3658-3721.
- [29] GAO F, KWAK J H, SZANYI J, et al. Current understanding of Cu-exchanged chabazite molecular sieves for use as commercial diesel engine de NO_x catalysts[J]. *Topics in Catalysis*, 2013, 56(15/17): 1441-1459.
- [30] LUO J, GAO F, KAMASAMUDRAM K, et al. New insights into Cu/SSZ-13 SCR catalyst acidity. Part I: Nature of acidic sites probed by NH₃ titration[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 348: 291-299.
- [31] GAO F, WALTER E D, KARP E M, et al. Structure-activity relationships in NH₃-SCR over Cu-SSZ-13 as probed by reaction kinetics and EPR studies[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 300: 20-29.
- [32] GAO F, MEI D, WANG Y, et al. Selective catalytic reduction over Cu/SSZ-13: Linking homo- and heterogeneous catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(13): 4935-4942.
- [33] FENG G, WALTER E D, KOLLAR M, et al. Understanding ammonia selective catalytic reduction kinetics over Cu/SSZ-13 from motion of the Cu ions[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 319: 1-14.
- [34] SONG J, WANG Y, WALTER E D, et al. Toward rational design of Cu/SSZ-13 selective catalytic reduction catalysts: Implications from atomic-level understanding of hydrothermal stability[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(12): 8214-8227.
- [35] MCEWEN J S, ANGGARA T, SCHNEIDER W F, et al. Integrated operando X-ray absorption and DFT characterization of Cu-SSZ-13 exchange sites during the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. *Catalysis Today*, 2012, 184(1): 129-144.
- [36] ZHAO S, HUANG L M, JIANG B Q, et al. Stability of Cu-Mn bimetal catalysts based on different zeolites for NO_x removal from diesel engine exhaust[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(4): 800-809.
- [37] MA L, CHENG Y S, CAVATAIO G, et al. In situ DRIFTS and temperature-programmed technology study on NH₃-SCR of NO over Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 156/157(2): 428-437.
- [38] GAO F, KOLLAR M, KUKKADAPU R K, et al. Fe/SSZ-13 as an NH₃-SCR catalyst: A reaction kinetics and FTIR/Mössbauer spectroscopic study[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 164(2): 407-419.
- [39] GAO F, ZHENG Y, KUKKADAPU R K, et al. Iron loading effects in Fe/SSZ-13 NH₃-SCR catalysts: Nature of the Fe ions and structure-function relationships[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6: 2939-2954.
- [40] KOVARIL L, WASHTON N M, KUKKADAPU R K, et al. Transformation of active sites in Fe/SSZ-13 SCR catalysts during hydrothermal aging: A spectroscopic, microscopic, and kinetics study[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(4): 2458-2470.
- [41] ANDONOVA S, TAMM S, MONTREUIL C, et al. The effect of iron loading and hydrothermal aging on one-pot synthesized Fe/SAPO-34 for ammonia SCR[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180(1): 775-787.
- [42] 赵文雅, 李永红, 刘小娇, 等. Fe 改性 Cu-SSZ-13 的方法对催化剂 NH₃-SCR 脱硝性能的影响[J]. *化工进展*, 2016, 35(12): 3898-3906.
- ZHAO W Y, LI Y H, LIU X J, et al. Effect of preparation methods on de NO_x performance of Fe/Cu-SSZ-13 catalyst for NH₃-SCR[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(12): 3898-3906.
- [43] 李淑珍, 赵小鸽, 张长明, 等. Fe 改性原位 Cu/SSZ-13 催化剂柴油车尾气脱硝性能研究[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(1): 119-127.
- LI S Z, ZHAO X G, ZHANG C M, et al. Study on denitration performance from diesel vehicle exhaust gas over the Fe modified In-situ Cu/SSZ-13 catalyst[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(1): 119-127.
- [44] WANG A Y, WANG Y L, WALTER E D, et al. Catalytic N₂O decomposition and reduction by NH₃ over Fe/Beta and Fe/SSZ-13 catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 358: 199-210.
- [45] 苏庆运, 刘轩江, 佟德辉, 等. 柴油机 Fe-Cu 分子筛 SCR 催化剂的数值模拟[J]. *内燃机学报*, 2020, 38(2): 161-168.
- SU Q Y, LIU X J, TONG D H, et al. Numerical simulation of diesel combined Fe-Cu zeolite SCR catalyst[J]. *Transactions of CSICE*, 2020, 38(2): 161-168.