引用格式:吴隐辉,王光耀,梁培远,等. SSZ-39 分子筛的合成原料配比及其脱硝催化性能[J].大连海事大学学报,2026,52(3):23-34.

SSZ-39 分子筛的合成原料配比及其脱硝催化性能

吴隐辉,王光耀,梁培远,介颖泽,刘一灏,孙天军*
(大连海事大学 轮机工程学院,辽宁 大连 116026)

摘要:氨选择性催化还原(NH_3-SCR)是一种柴油机尾气高效净化技术。SSZ-39 分子筛催化剂具备优良水热稳定性。为降低其制备成本并提升催化活性,本文以低硅铝比 Y 型分子筛为原料,通过转晶法合成 SSZ-39,系统考察碱金属、水、模板剂及晶种添加量对合成过程的影响,确定最优原料配比,再经离子交换得到多种过渡金属改性 SSZ-39 分子筛催化剂。船舶工况模拟性能测试结果显示:相较 Fe-SSZ-39、Mn-SSZ-39,Cu-SSZ-39 具有更多可参与氧化还原循环的活性物种与丰富酸性位点,能够促进 Lewis 酸位点吸附的 NH_3 还原 NO_x,表现出优异的 NH_3-SCR 催化性能,在 250 ℃~550 ℃区间,NO_x 转化率可达 100%。

关键词:SSZ-39 分子筛;异晶转晶;NH_3-SCR;原料配比;脱硝性能
中图分类号:U664.9;X511;TQ426 **文献标志码**:A
文章编号:1006-7736(2026)03-0023-12
doi:10.16411/j.cnki.issn1006-7736.2026.03.003

Synthesis raw material ratio and denitration catalytic performance of SSZ-39 zeolite

Wu Yinhui, Wang Guangyao, Liang Peiyuan,
Jie Yingze, Liu Yihao, Sun Tianjun*
(*Marine Engineering College*, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: Ammonia selective catalytic reduction (NH_3-SCR) is an efficient technology for diesel exhaust purification. SSZ-39 zeolite catalysts exhibit excellent hydrothermal stability. To reduce the preparation cost and improve catalytic activity, SSZ-39 was synthesized by interzeolite conversion by using low-silica Y zeolite as the starting material. The effects of alkali metal, water, template agent and seed crystal dosage on the synthesis process were systematically investigated, and the optimal raw material ratio was determined. A series of transition metal-modified SSZ-39 zeolite catalysts were then obtained via ion exchange. Performance tests under simulated marine operating conditions show that compared with Fe-SSZ-39 and Mn-SSZ-39, Cu-SSZ-39 possesses more redox-active species and abundant acid sites, which can promote the reduction of NO_x by NH_3 adsorbed on Lewis acid sites. Cu-SSZ-39 thus presents outstanding NH_3-SCR catalytic performance, with 100% NO_x conversion achieved in the temperature range of 250 ℃~550 ℃.

Key words: SSZ-39 zeolite; interzeolite conversion; NH_3-SCR; raw material ratio; NO_x removal performance

0 引 言

在经济全球化的今天,80%的国际贸易均通过海上运输实现。船舶运输在带来巨大效益的同时,会排放大量氮氧化物(NO_x)[1-2],给港口与沿海发达地区带来严重的环境污染问题。船用内燃机产生的 NO_x 难以自然分解,且随着发动机能效提升,排气温度不断降低,尾气中含有的高浓度水蒸气进一步增加了 NO_x 脱除的难度。

氨选择性催化还原(NH_3-SCR)是脱除 NO_x 的有效技术之一。开发具备宽温度窗口、高催化活性、优良耐水热稳定性且更经济的催化剂,以满足

收稿日期:2026-02-27;**修回日期**:2026-06-25
基金项目:国家自然科学基金资助项目(22078037;52175378);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(3132025221)
作者简介:吴隐辉(2000—),男,硕士生;孙天军*(1978—),男,博士,教授,博士生导师,E-mail:suntianjun@dlmu.edu.cn

国际海事组织(IMO)“净零排放框架”的要求,具有重要的科学意义与工程实用价值。

NH_3-SCR 催化剂主要分为贵金属基、金属氧化物基和分子筛基三大类。其中,分子筛凭借其高比表面积、优异的孔隙结构、可调控的酸碱性以及出色的水热稳定性,成为实现绿色燃料船舶脱硝装备小型化与轻量化的理想催化材料[3]。SSZ-39 分子筛具有 AEI 拓扑结构,拥有三维八元环(8MRs)微孔体系(孔径 3.8×3.8 Å)[4],是化学性质可调控且水热稳定性优异的小孔分子筛之一[5]。2012 年,Moliner 等[6]首次报道了以 N,N-二甲基-3,5-四甲基氢氧化哌啶作为模板剂合成的 SSZ-39,并证实其在 NH_3-SCR 反应中具有更优异的活性与水热稳定性。Maruo 等[7]以脱铝 FAU 分子筛为前驱体展开研究,在低成本有机结构导向剂(OSDA)四乙基氢氧化鏻(TEPOH)的作用下,前驱体可转化为高结晶度 AEI 分子筛,产物产率可达 80%~90%。Zhang 等[8]通过紫外拉曼光谱、XRD 表征与 DFT 计算证实,FAU 向 AEI 异晶转晶时,D6R(双六元环)结构单元发生直接转移。相较于从其他分子筛(如 ZSM-5/Beta)转晶时的“解聚-重组”机制,FAU 母体具有更短的转晶动力学路径,反应效率更高,为降低规模化制备的时间成本提供了理论支撑。Tsunoji 等[9]量化了合成凝胶中 Na/OSDA 比例对 SSZ-39 成核和生长动力学的影响。研究结果表明,在固定总 OH^- 浓度的前提下,较高的 Na/OSDA 比例不仅有助于合成纯相 SSZ-39(Si/Al 比可调),还可加快晶化速率。这意味着在工业化放大过程中,可大幅降低昂贵 OSDA 的投料比例。在 SSZ-39 合成过程中,高硅 Y 型分子筛是必不可少的硅铝源材料,可在碱性溶液中通过转晶制备 SSZ-39[10]。然而,高硅 Y 型分子筛后处理流程复杂,将其作为硅铝源会大幅增加 SSZ-39 的制备成本。为此,本文选用低硅铝比 Y 型分子筛对 SSZ-39 合成的原料配比进行优化。

为赋予催化剂更宽的温度窗口与更高的催化活性,通常采用过渡金属对其进行改性。Lin 等[11]通过新型浸渍法(NIM)成功制备了仅含 Cu^{2+}-2Z 物种的 Cu-CHA 与 Cu-LTA 催化剂,其水热稳定性与抗硫性优于已报道的所有 Cu 基分子筛催化剂。研究还发现,经 850 ℃高温处理后,[Cu(OH)]$^+$-Z 通过 Cu^{2+} 自还原为高迁移性 Cu^+,并转变为 Cu^{2+}-2Z。相关现象在 Cu/Beta[12]、Cu/ZSM-5[13-15]、Cu/SSZ-13[16-17]、Cu/SAPO-34[18-19]、Cu/LTA[20-21]等铜基分子筛中均有报道。铁离子交换分子筛则在中高温度下具有较高的催化活性及 N_2 选择性[22-23],如 Fe-Beta[24]、Fe-ZSM-5[25]、Fe-SSZ-13[26]和 Fe/SAPO-34[27]。Mn 或 MnO_x 也可以提高 NH_3-SCR 的催化活性[28-29]。本文以低硅铝比 Y 型分子筛为原料,采用异晶转晶法合成 SSZ-39 分子筛。利用结构表征确定其最优合成条件,再通过离子交换制备 Cu、Mn、Fe 改性 SSZ-39 催化剂,并结合活性测试阐明过渡金属对催化剂 NH_3-SCR 性能的影响规律,可为后续转晶制备高活性 SSZ-39 脱硝催化剂的研究提供依据。

1 实验材料和方法

1.1 材料

分子筛 H-Y(Si/Al = 7.5)购自天津南化催化剂有限公司。氢氧化-1, 1, 3, 5-四甲基哌啶(纯度 25%)购自浙江肯特催化有限公司。氯化铵购自上海麦克林生化科技股份有限公司。硅溶胶(SiO_2 质量分数为 40%)购自国药集团。硝酸铜、硝酸铁、硝酸锰购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。药品均为分析纯。

1.2 合成方法

按照 n(H-Y)(Si/Al = 7.5) : n(NaOH) : n(DMDMPOH) : n (H_2O)(n 为物质的量)的比例称取各原料并置于四氟烧杯中,陈化 2 h;所得溶胶转移至高压反应釜,于 160 ℃条件下晶化 3 d;产物经抽滤后放入 130 ℃烘箱干燥 24 h,随后进行煅烧。合成过程中,通过调控碱金属源、水、模板剂与晶种用量,得到最优合成配比,具体原料配比见表 1。

对合成后的 S14 样品进行不同离子交换实验。将 1.0 mol/L NH_4Cl 溶液与样品按固液比 1∶20 混合,混合液于 80 ℃水浴条件下离子交换 2 h;经去离子水洗涤 3 次后,所得样品置于 130 ℃烘箱中烘干 2 h。采用相同方法再次进行氨交换,所得样品置于马弗炉中于 450 ℃煅烧 2 h,制得 H-SSZ-39 分子筛。将制得的 H-SSZ-39 按固液比 1∶20,在 27 ℃条件下分别与铜盐、锰盐和铁盐溶液进行离子交换;反应 2 h 后,经洗涤、烘干

与煅烧处理,得到 Cu、Mn、Fe 改性 SSZ-39 分子筛,分别记作 Cu-SSZ-39、Mn-SSZ-39 和 Fe-SSZ-39。

表 1　合成 SSZ-39 分子筛的原料配比

Tab.1　Raw material ratios for the synthesis of SSZ-39 zeolite

样品编号	n/mol			晶种质量分数/%
	NaOH	DMDMPOH	H_2O	
S1	0.22	0.31	15	0
S2	0.25	0.31	15	0
S3	0.28	0.31	15	0
S4	0.31	0.31	15	0
S5	0.34	0.31	15	0
S6	0.37	0.31	15	0
S7	0.34	0.31	10	0
S8	0.34	0.31	20	0
S9	0.34	0.29	15	0
S10	0.34	0.26	15	0
S11	0.34	0.23	15	0
S12	0.34	0.20	15	0
S13	0.34	0.19	15	0
S14	0.34	0.19	15	5
S15	0.34	0.19	15	10

1.3　实验仪器

利用德国布鲁克公司粉末 X 射线衍射仪研究 Cu-Kα 辐射下催化剂的晶体结构与相对结晶度。采用安东帕有限公司全自动化学吸附分析仪(ChemBET Pulsar 型)进行氢气程序升温还原(H_2-TPR)与氨气程序升温脱附(NH_3-TPD)实验。采用贝士德 BSD-PS2 型物理吸附仪表征样品孔结构。所有测试均在 350 ℃真空条件下对样品脱气 4 h。

在−196℃液氮温度下,记录 N_2 吸附−解吸数据。采用配备 Al Kα 辐射源的光电子能谱仪(AXIS-ULTRA DLD-600 W,Shi-madzu)采集催化剂的 X 射线光电子能谱(XPS),并以 284.6 eV 处的 C 1s 峰对各元素结合能进行校正。利用傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Scientific Nicolet iS50)对催化剂进行 in-situ DRIFTS 分析,对烟气组分进行测试。配备光程长度 10 m 的可加热红外气体吸收池,以及液氮制冷型 MCT-A 红外检测器。

1.4　活性测试

在直径为 7 mm 的石英管反应器中进行催化剂 NH_3-SCR 活性评价实验。将催化剂样品压片、粉碎并筛分,收集 40 ~ 60 目的颗粒备用。参考低/中速船用柴油机燃用重质燃油的排放工况[30],反应气体体积分数设置如下:NO_x 为 1100×10^{-6}、NH_3 为 1100×10^{-6}、O_2 为 8%、H_2O 为 10%,N_2 为平衡气,总流量为 200 mL/min,空速为 100 000 h^{-1}。

NO_x 转化率(C_{NO_x})及氮气选择性(S_{N2})的计算公式如下:

$$C_{NOx}=\left(\frac{[NO_x]_{inlet}-[NO_x]_{outlet}}{[NO_x]_{inlet}}\right)\times100\% \quad (1)$$

$$S_{N2}=\left(1-\frac{2[NO_x]_{outlet}}{[NO_x]_{con}+[NH_3]_{con}}\right)\times100\% \quad (2)$$

2　实验结果与讨论

2.1　不同变量对合成 SSZ-39 的影响

通过调控碱金属、水、模板剂和晶种用量,探究不同实验条件对合成 SSZ-39 的影响,并确定最优合成条件。

不同碱金属源用量所得样品的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可知,当 NaOH 与 SiO_2 的量比为 0.22 时,产物结构为无定向,此时初始凝胶并未结晶;NaOH 与 SiO_2 的量比为 0.25 时,在 2θ = 9.6°处出现微弱的 SSZ-39 分子筛特征峰;随着碱金属用量进一步增加,样品(S3—S5)在 2θ = 9.6°、10.6°、13.1°、16.3°、21.6°和 24.1°处出现明显的 SSZ-39 特征峰;NaOH 与 SiO_2 的量比为 0.34 时,合成的SSZ-39结构最为完整;而当NaOH与

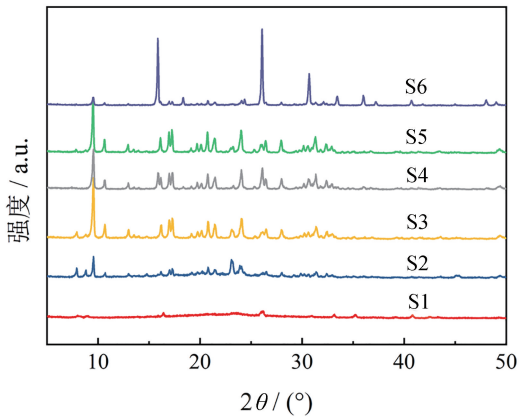


图 1　不同碱金属源用量所得样品的 XRD 谱图

Fig.1　XRD patterns of samples obtained with different dosages of alkali metal source

SiO_2的量比为 0.37 时，SSZ-39 特征峰完全消失，样品呈现 ANA 分子筛的结构，此时产物为未结晶的初始凝胶。

不同水用量所得样品的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可知，增大或减小水的用量时，合成样品均出现 ANA 分子筛的特征衍射峰。当 H_2O 与 SiO_2 量比为 15 时，产物为纯相 SSZ-39 分子筛。因此，最优合成水量对应的 H_2O/SiO_2 量比为 15。

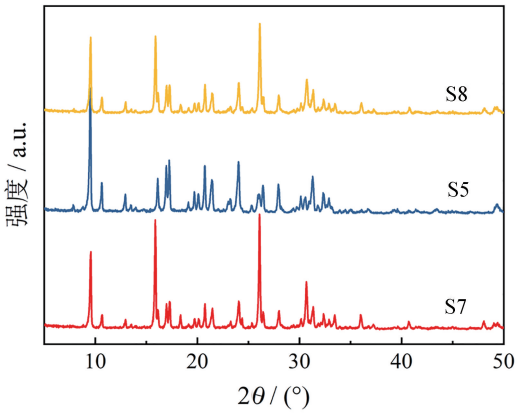


图 2 不同水用量所得样品的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of samples obtained with different water dosages

不同 DMDMPOH 模板剂用量所得样品的 XRD 谱图如图 3 所示。由图 3 可知，样品 S5、S9-S12 与 SSZ-39 分子筛标准峰一致。随着模板剂使用量降低，特征峰强度逐渐降低，样品 S5 的结晶度优于其他四组样品；当模板剂用量进一步降低时，DMDMPOH与SiO_2的量比为0.19时，合成样品

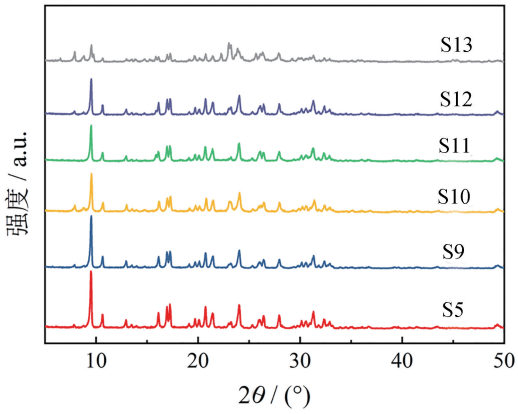


图 3 不同 DMDMPOH 模板剂用量所得样品的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of samples synthesized with different DMDMPOH dosages

在 $2\theta=9.6°$处的特征峰强度显著下降。调节模板剂 DMDMPOH 与 SiO_2 的量比并没有改变 SSZ-39 分子筛的峰型，而是对特征峰强度造成了影响。

分子筛的结晶过程分为成核与晶体生长两个阶段。成核是生成初始微小晶核的过程。该过程通常需要克服较高的能量势垒，是晶化过程的限速步骤。加入预先制备好、具有目标分子筛晶体结构的晶种颗粒，分子筛前体（硅铝酸盐凝胶等）可以直接在晶种表面沉积、排列和生长，从而降低自发成核所需克服的能量势垒，同时还可提升产物收率，减少模板剂的用量。选取模板剂添加量最低的样品（S13）作为基准组，在此基础上分别添加质量分数 5% 和 10% 的晶种，所得样品依次命名为 S14 和 S15。由图 4 可知，添加 5% 晶种时，样品出现清晰的 SSZ-39 特征峰；而当晶种添加量提高至 10% 时，谱图出现明显杂峰，且 SSZ-39 特征峰强度显著下降，表明过高的晶种浓度不利于目标晶体生长；未添加晶种的样品难以形成完整晶体结构；过高的晶种浓度易引发颗粒团聚，造成晶种在体系内分布不均，阻碍晶体正常生长。

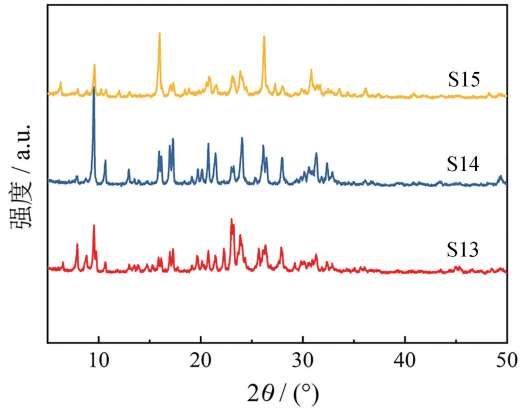


图 4 不同晶种用量所得样品的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of samples synthesized with different seed dosages

综合碱金属源、水、模板剂及晶种的用量，当采用 Si/Al=7.5 的 Y 型分子筛作为转晶原料制备 SSZ-39 分子筛时，最优合成量配比为 SiO_2 ∶ $0.033Al_2O_3$ ∶ 0.34NaOH ∶ 0.19 DMDMPOH ∶ 15 H_2O，晶种添加量为 5%。相较于文献中转晶合成 SSZ-39 所采用的 FAU 分子筛原料[31-32]，本文选用更低硅铝比的原料，有效降低了合成成本。

2.2　催化剂的结构特征分析

图 5 为不同离子交换后 SSZ-39 的 XRD 谱图。由图 5 可知,不同离子交换后 SSZ-39 的 XRD 特征峰无明显变化[33]。

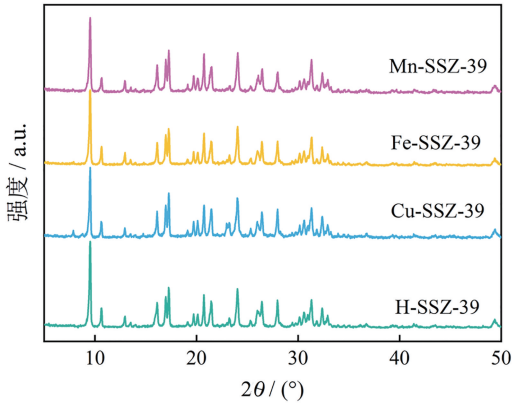
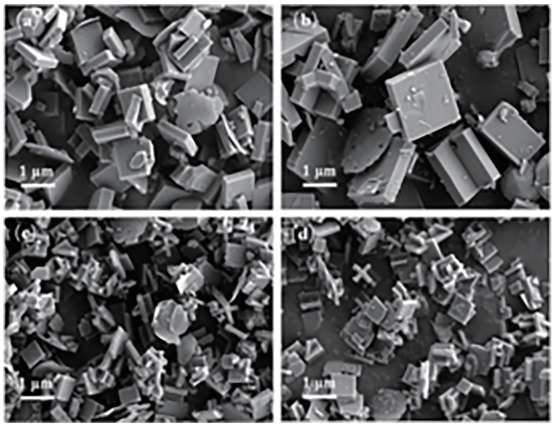


图 5　不同离子交换后 SSZ-39 的 XRD 谱图

Fig.5　XRD patterns of SSZ-39 after exchange with different ions

图 6 为不同离子交换后 SSZ-39 分子筛的 SEM 图像。其中,Cu^{2+} 交换后的 Cu-SSZ-39 与 H-SSZ-39 在形貌上并无明显差别,均为尺寸大于 1 μm 的规整长方体;Fe-SSZ-39 和 Mn-SSZ-39 相比 H-SSZ-39,尺寸明显变小(<1 μm)。通过 XRD 和 SEM 分析可知,经不同过渡金属离子交换改性后,SSZ-39 的晶体结构与微观形貌均未发生明显改变。

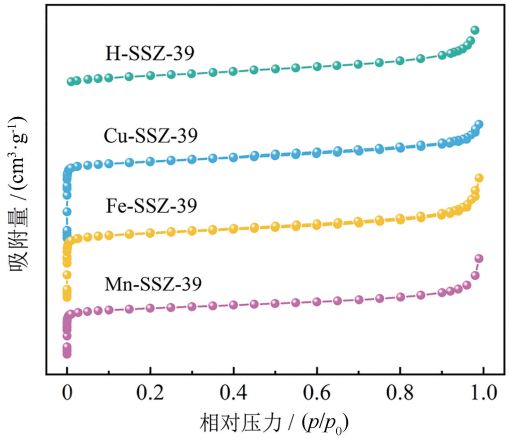


(a) H;(b) Cu;(c) Fe;(d) Mn

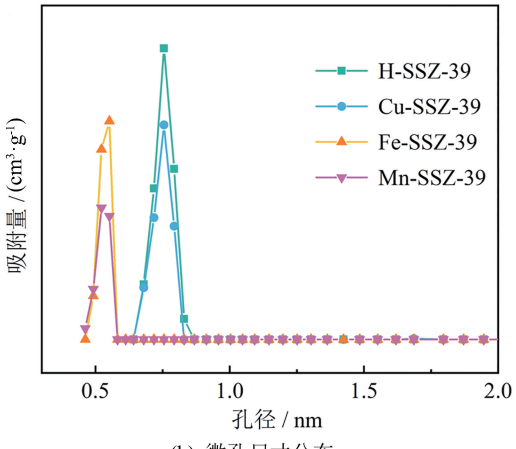
图 6　不同离子交换后 SSZ-39 的 SEM 图像

Fig.6　SEM images of SSZ-39 after exchange with different ions

图 7(a)为 77 K 下测得的催化剂 N_2 吸附-脱附等温曲线。四种不同离子交换后的催化剂均呈现典型的 Ⅰ 型等温曲线。图 7(b)所示的孔径分布进一步表明,所有催化剂的孔结构均集中在微孔范围(<2 nm)内,且分布形态相似。



(a) N_2 吸附曲线



(b) 微孔尺寸分布

图 7　不同离子交换后催化剂的 N_2 吸附曲线与微孔尺寸分布

Fig.7　N_2 adsorption isotherms and micropore size distributions of catalysts after exchange with different ions

表 2 为不同过渡金属负载催化剂的详细孔结构参数。相比 H-SSZ-39 分子筛,负载金属(Cu,Fe,Mn)后的催化剂,其比表面积均呈现不同程度的下降,这主要归因于引入的金属离子占据了分子筛孔道内部空间。

表 2 不同离子交换后的 SSZ-39 的比表面积、孔容和平均孔径

Tab.2 Specific surface area, pore volume, and average pore diameter of SSZ-39 after exchange with different ions

催化剂	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/($mL \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
H-SSZ-39	642.002	0.512	0.755
Cu-SSZ-39	472.343	0.376	0.755
Fe-SSZ-39	390.682	0.316	0.552
Mn-SSZ-39	290.604	0.253	0.552

2.3 催化性能测试

在 150 ℃~650 ℃的温度区间内,对四种催化剂的催化活性进行系统测试。图 8(a)为不同离子交换后 SSZ-39 的 NO_x 转化率。由图 8(a)可知,H-SSZ-39 在 500 ℃以下无明显催化活性,当反应温度升高至 650 ℃时,NO_x 的转化率仅为 78.4%。相比 H-SSZ-39,经金属离子交换改性后的样品,其 NH_3-SCR 催化性能均得到了大幅提升。其中,Fe-SSZ-39 在低温段(<300 ℃)与高温段(>500 ℃)的 NO_x 转化率均低于 Cu-SSZ-39;Mn-SSZ-39 在低温段(<200 ℃)的活性与 Cu-SSZ-39 相近,温度持续升高后,其活性并没有进一步提升,始终未实现 NO_x 的完全转化;Cu-SSZ-39 在 250 ℃即可实现 NO_x 完全转化,且拥有 250 ℃~550 ℃的宽温度窗口。相比 Moliner 等[6] 合成的 Cu-SSZ-39(225 ℃~445 ℃),本文 NO_x 完全转化的温度窗口有所提升。除 H-SSZ-39 外,其余改性催化剂的 NO_x 转化率均呈现先升高后降低的趋势。究其原因,低温阶段反应速率由吸附活化过程主导,NO_x 转化率随温度升高逐步提升;进入高温区间后,NH_3 易发生非选择性氧化竞争反应,直接消耗体系中的还原剂,最终导致 NO_x 转化率下降。其中,Fe-SSZ-39 在高温条件下更易催化 NH_3 氧化,大量 NH_3 被 O_2 消耗,可参与 SCR 反应的 NH_3 浓度急剧降低,因此,NO_x 转化率快速下降。

图 8(b)为不同离子交换后 SSZ-39 催化剂的 N_2 选择性。由图 8(b)可知,在低温段(<250 ℃),NH_3 发生部分不完全氧化,同时伴随 NO_x 不完全还原生成 N_2O 的副反应,最终导致 N_2 选择性降低。经过渡金属离子交换改性后,SSZ-39 的 N_2 选择性得到不同程度的提升,不同样品的 N_2 选择性排序为:Cu-SSZ-39 > Fe-SSZ-39 > Mn-SSZ-39,Cu-SSZ-39 在 175 ℃~550 ℃温度区间的 N_2 选择性均为 100%。由此可见,Cu^{2+} 交换改性后的 SSZ-39 在 NH_3-SCR 反应中展现出优异的应用潜力,可为高性能 NH_3-SCR 脱硝催化剂的开发提供更优的选择。

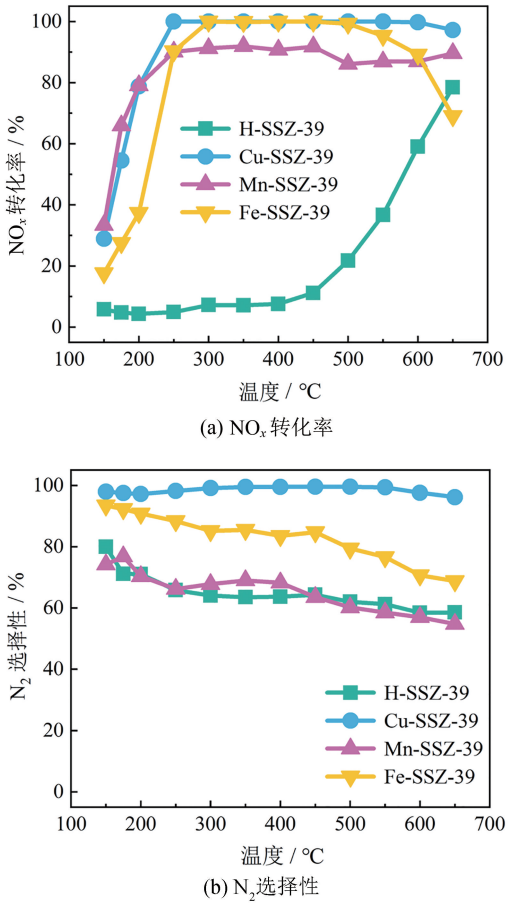


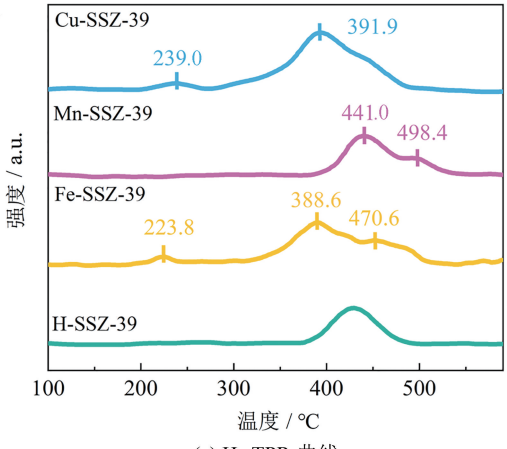
图 8 NH_3-SCR 反应中不同离子交换后 SSZ-39 的 NO_x 转化率与 N_2 选择性

Fig.8 NO_x conversion and N_2 selectivity in NH_3-SCR reaction of SSZ-39 after exchange with different ions

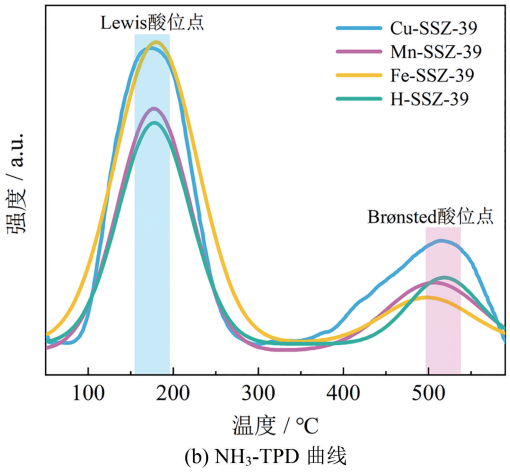
2.4 H_2-TPR 和 NH_3-TPD 表征

采用 H_2-TPR 技术对催化剂的氧化还原性能进行表征。图 9 为不同离子交换后 SSZ-39 的 H_2-TPR 与 NH_3-TPD 曲线。由图 9(a)可知,经过离子交换改性后,所有样品 H_2 吸附曲线的耗氢信号均显著增强,说明负载金属离子后,催化剂的氧化还原能力明显增强。其中,Cu-SSZ-39 样品在 239.0 ℃、391.9 ℃两处出现明显的特征还原峰:239.0 ℃的 H_2-TPR 峰对应 SSZ-39 八元环上 $[Cu(OH)]^+$ 物种被还原为 Cu^+ 的过程,391.9 ℃的

峰则归属于 SSZ-39 六元环内游离态 Cu^{2+} 被还原为 Cu^{+} 的过程[34]。Mn-SSZ-39 样品在 441.0 ℃、498.4 ℃两处出现特征还原峰:441.0 ℃的还原峰对应 Mn_2O_3 被还原为 Mn_3O_4 的过程,498.4 ℃的还原峰归属于 Mn_3O_4 进一步被还原为 MnO 的过程[35]。Fe-SSZ-39 样品在 223.8 ℃、388.6 ℃和 470.6 ℃三处出现特征还原峰:223.8 ℃的峰对应 Fe_2O_3 还原为 Fe_3O_4 的过程,388.6 ℃的峰对应 Fe_3O_4 还原为 FeO 的过程,470.6 ℃的峰对应 FeO 进一步深度还原为金属 Fe 的过程[36]。H_2-TPR 测试中的 H_2 吸附峰面积越大,说明催化剂的氧化还原性能越优异;而较强的氧化还原性能可有效促进低温 SCR 反应的进行,进而提升催化剂的低温活性。在上述四种催化剂样品中,Cu-SSZ-39的



(a) H_2-TPR 曲线



(b) NH_3-TPD 曲线

图 9　不同离子交换后 SSZ-39 的 H_2-TPR 与 NH_3-TPD 曲线

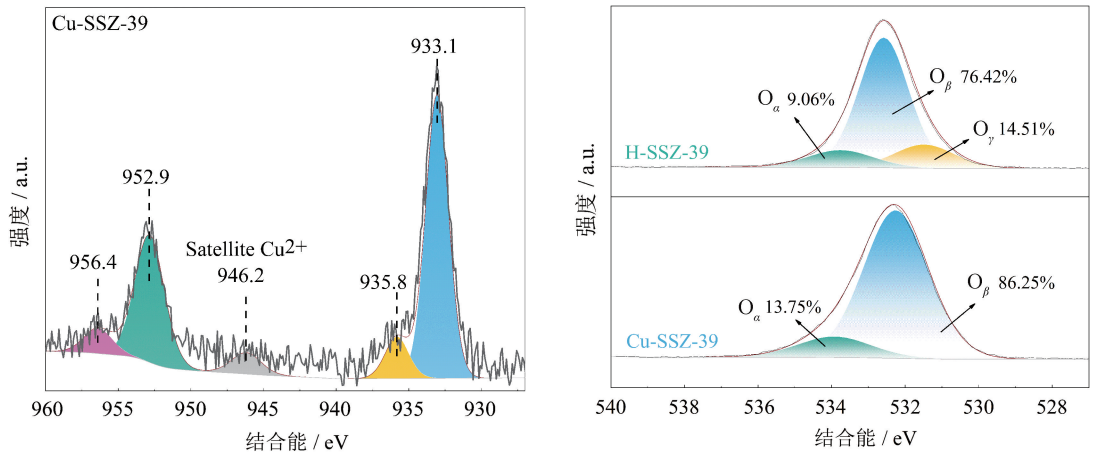
Fig.9　H_2-TPR and NH_3-TPD curves of SSZ-39 after exchange with different ions

H_2-TPR 还原峰面积最大,该表征结果与之前的 NH_3-SCR 催化活性测试规律完全吻合。

催化剂表面的酸性位点具备吸附并活化 NH_3 分子的作用,因此,酸性位点在 NH_3-SCR 反应过程中发挥着至关重要的作用。本文采用 NH_3-TPD 技术表征催化剂的酸性位点分布:低于 200 ℃的低温脱附峰归属于弱吸附态 NH_3 的解吸,对应催化剂表面羟基与结构缺陷位点上的吸附物种;300 ℃~350 ℃的中温脱附峰属于中等强度吸附 NH_3 的解吸,对应与强 Lewis 酸性位点耦合的 Cu^{2+} 活性位点;450 ℃~500 ℃的高温脱附峰则归属于硅羟基形成的 Brønsted 强酸性位点上的强吸附 NH_3 解吸过程[37]。由图 9(b)可知,所有经过离子交换改性的样品总脱附峰面积均较 H-SSZ-39 有所提升;但与 Mn-SSZ-39 相比,Cu-SSZ-39 和 Fe-SSZ-39 的弱酸位点对应脱附峰面积提升幅度更为显著。Mn-SSZ-39 体系内弱酸位点相对不足,这与其 NO_x 转化率无法达到 100%的性能表现存在直接关联。相较于 Fe-SSZ-39,Cu-SSZ-39 拥有更加丰富的 B 酸位点,NH_3 吸附于 B 酸位点时会形成稳定的 NH_4^+ 中间产物,这一特性是 Cu-SSZ-39 较 Fe-SSZ-39 具有更宽反应温度窗口的重要原因。

2.5　表面元素表征

采用 XPS 技术对 H-SSZ-39 与 Cu-SSZ-39 两种分子筛样品的表面元素化学态与物种分布进行系统表征分析。图 10(a)为 Cu-SSZ-39 的 Cu 2p XPS 高分辨谱图:结合能位于 933.1 eV 和 952.9 eV 处的特征峰归属于 CuO_x 物种,结合能在 935.8 eV和 956.4 eV 处的峰可归属于孤立态 Cu^{2+} 物种,同时,946.2 eV 位置还存在 Cu^{2+} 的特征卫星峰。图 10(b)为样品的 O 1s XPS 高分辨谱图。其中,O_α 为化学吸附氧物种,O_β 为晶格氧物种,O_γ 为催化剂表面吸附水对应的氧物种。经过离子交换后,O_α 占比增多,由原来的 9.06% 增加至 13.75%,表明 Cu-SSZ-39 拥有更多的表面吸附氧物种,能够更有效地促进 NO 氧化为 NO_2,并最终提升 NH_3-SCR 反应的催化活性。



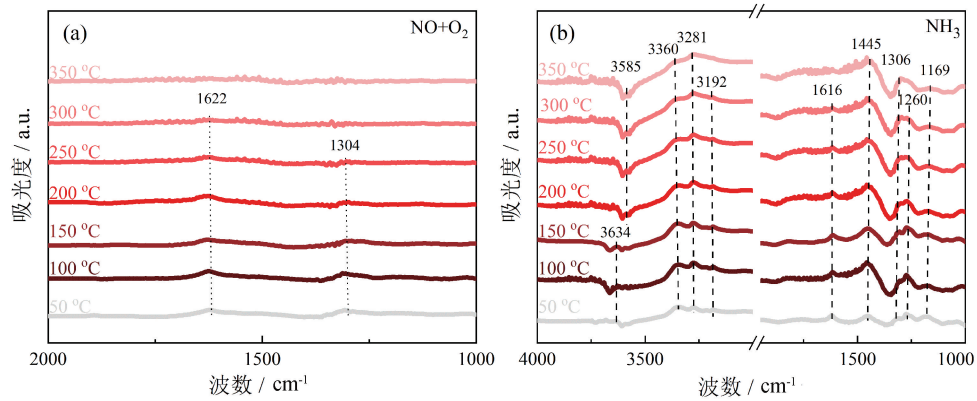
(a) Cu 2p XPS 高分辨谱图 (b) O 1s XPS 高分辨谱图

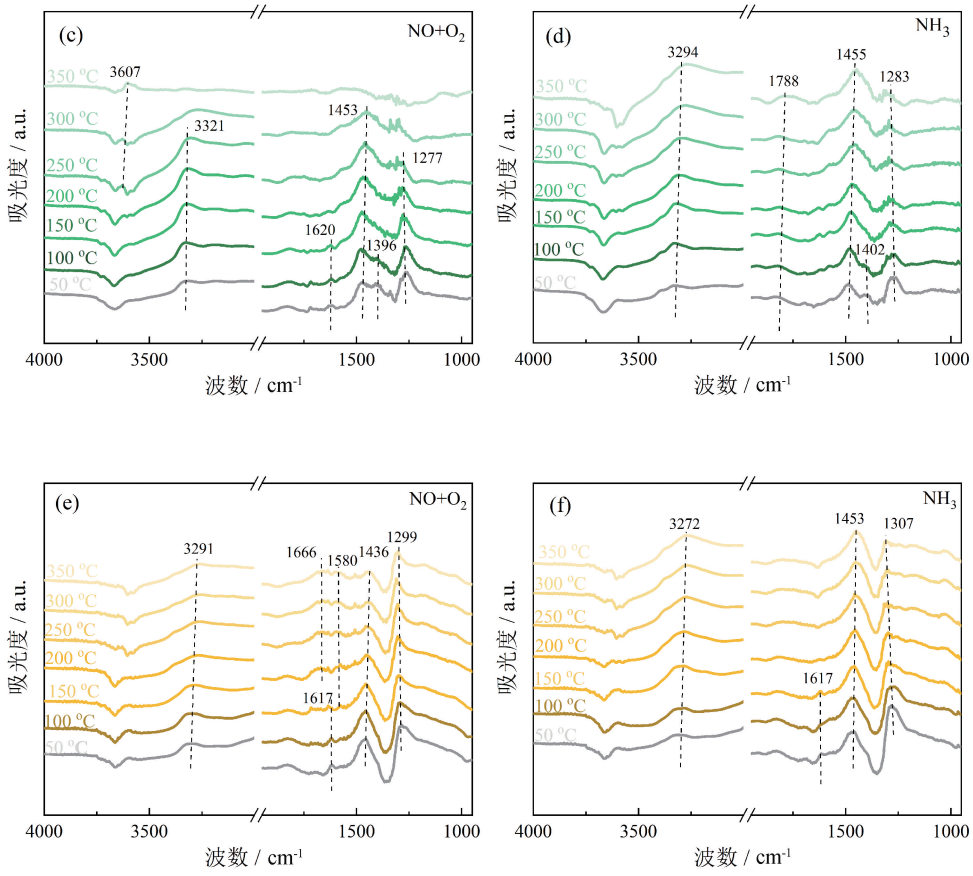
图 10 Cu-SSZ-39 的 XPS 谱图

Fig. 10 XPS spectra of Cu-SSZ-39

2.6 in-situ DRIFTS 分析

采用原位红外光谱(in-situ DRIFTS)进一步探究 Cu-SSZ-39 的催化机理。图 11 为催化剂在 450×10^{-6} NO+O_2、450×10^{-6} NH_3气氛下的原位红外谱图。由图 11(a)可知,1622 cm^{-1}和 1304 cm^{-1}的特征峰,分别归属于吸附态 NO_2 和表面 N-O 键的伸缩振动。随着温度升高,NO 对应的特征信号峰逐渐消失,表明 NO 逐渐完成脱附。由图 11(c)、(e)可知,Fe-SSZ-39 与 Mn-SSZ-39 谱图存在 NO 不同配位状态的硝酸盐和亚硝酸盐的红外吸收峰(1620 cm^{-1}、1453 cm^{-1}和 1580 cm^{-1}等),可见 Fe-SSZ-39 与 Mn-SSZ-39 的 NO 吸附性能更具优势,这与 Jiang 等[38]的报道结果一致。在图 11(b)、(d)、(f)中,常温下可观测到 Lewis 酸位点吸附 NH_3的特征峰(1169 cm^{-1}、1260 cm^{-1}和 1616 cm^{-1}),以及配位 NH_3 的 N-H 伸缩振动峰(3192 cm^{-1}、3281 cm^{-1}和 3360 cm^{-1})。随着温度升高,特征峰强度逐渐降低,表明吸附在 Lewis 酸位点上的 NH_3逐渐参与反应,1445 cm^{-1}处的特征峰归属于 Brønsted 酸位点的 NH_4^+ 物种;随着温度进一步升高,该峰的强度并未出现明显衰减,在 3634 cm^{-1}和 3585 cm^{-1}处分别出现 Si-OH 和 Si-OH-Al 的特征峰,该信号由 NH_3 脱氢后与表面活化氧反应生成,且随温度升高呈现先增强后减弱的变化趋势。





(a), (b) Cu-SSZ-39；(c), (d) Fe-SSZ-39；(e), (f) Mn-SSZ-39

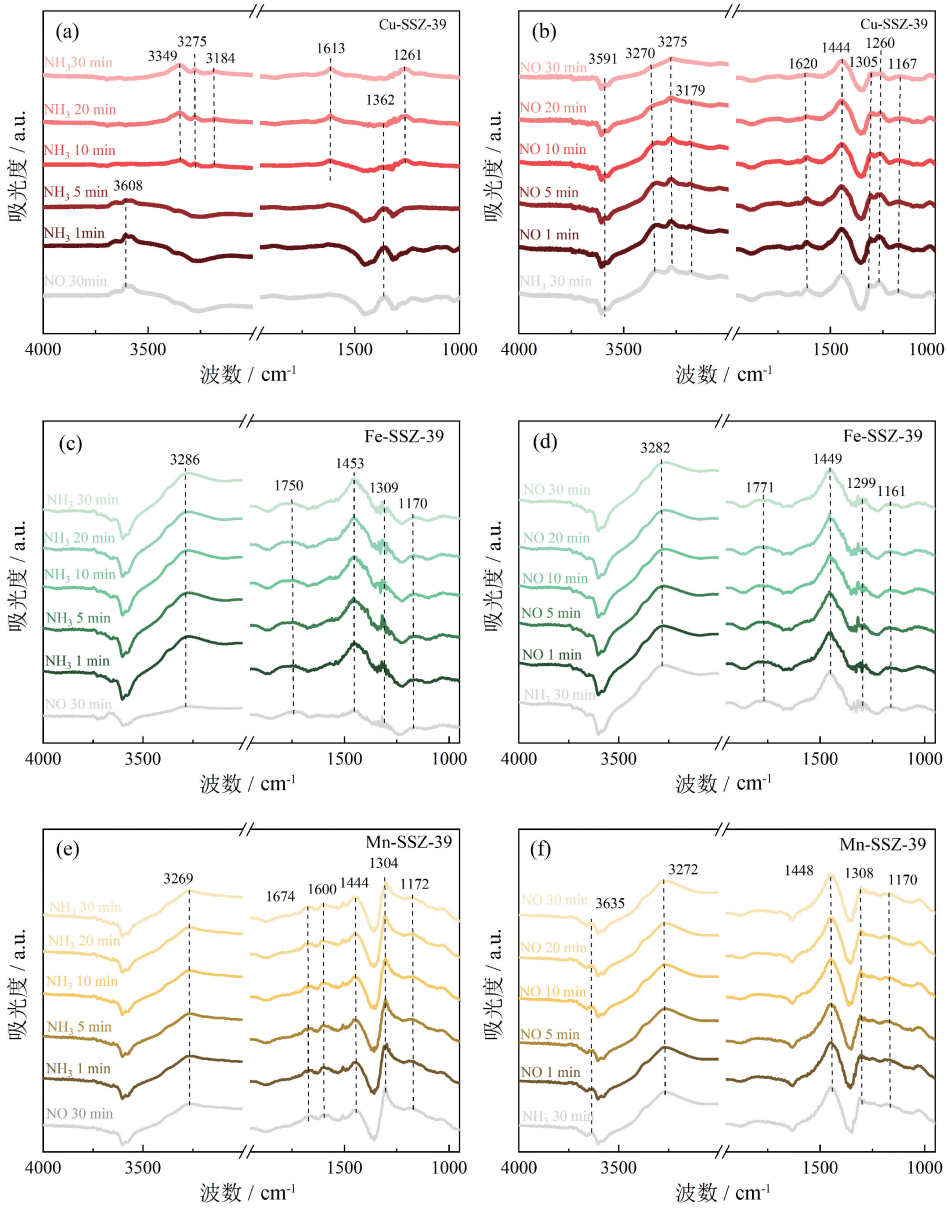
图 11　在气氛为 NO+O₂ 和 NH₃ 中三种催化剂的 in-situ DRIFTS 谱图

Fig.11　In-situ DRIFTS spectra of the three catalysts in NO+O₂ and NH₃ atmospheres

图 12(a)为样品经 $NO+O_2$ 吸附饱和后通入 NH_3 开展瞬态反应实验测得的原位红外谱图。由图 12(a)可知,催化剂表面吸附 NO 的特征峰(1362 cm^{-1})在通入 NH_3 10 min 后显著减弱,20 min 后完全消失;NO 消耗完全后,可观测到 Lewis 酸位点吸附态 NH_3(1261 cm^{-1}、1613 cm^{-1})以及配位 NH_3 的 N-H 伸缩振动特征峰(3184 cm^{-1}、3275 cm^{-1}、3349 cm^{-1})。这表明在 200 ℃条件下,Langmuir-Hinshelwood(L-H)机理为主要反应路径[39]。

图 12(b)显示,吸附于 Lewis 酸位点的 NH_3 特征峰(1167 cm^{-1}、1260 cm^{-1}、1620 cm^{-1})在通入 $NO+O_2$ 后强度逐渐减弱,而 Brønsted 酸位点上的 NH_4^+ 特征峰(1444 cm^{-1})无明显变化。这表明在 NH_3-SCR 反应过程中,Lewis 酸位点吸附态 NH_3 是与 NO 发生反应的主要活性物种,证明该催化剂遵循 Eley-Rideal(E-R)反应机制[40]。

图 12(c)和图 12(e)表明,吸附态 NO_x 物种具有较高反应活性,可与 NH_3 发生表面反应,直接证实 Mn-SSZ-39 的 NH_3-SCR 反应遵循 L-H 机理。图 12(d)和图 12(f)显示,Brønsted 酸与 Lewis 酸位点上的吸附态 NH_3 可快速消耗,其能够与气相及弱吸附态 NO 发生反应,证明 Fe-SSZ-39 的 NH_3-SCR 反应存在 E-R 机理。



(a), (c), (e) NO+O_2预吸附饱和后通入 NH_3；(b), (d), (f) NH_3预吸附饱和后通入 NO+O_2

图 12 不同吸附顺序下的 in-situ DRIFTS 谱图

Fig.12 In-situ DRIFTS spectra under different adsorption sequences

3 结 论

本文以硅铝比为 7.5 的 Y 型分子筛为前驱体,通过转晶法合成 AEI 结构分子筛,采用离子交换工艺负载不同种类过渡金属,对比考察不同过渡金属交换改性后样品的 NH_3-SCR 催化性能,最终通过系统实验得到以下结论:

(1)确定了低硅 Y 型分子筛转晶合成纯相 SSZ-39 的最优原料配比,最佳凝胶物质的量的配比为 SiO_2 : 0.033 Al_2O_3 : 0.34 NaOH : 0.19 DMDMPOH : 15 H_2O,辅以 5% SSZ-39 晶种。经室温陈化 2 h、160 ℃水热晶化 3 d,即可获得具有完整 AEI 拓扑结构的 SSZ-39 分子筛。合成体系的碱、水、模板剂用量及晶种添加量均对产物晶相和结晶度产生显著影响,偏离最优参数易导致结晶不完全或生成 ANA 杂晶。

(2)过渡金属离子交换未破坏 SSZ-39 的分子筛骨架结构。其中,Cu-SSZ-39 展现出最优的 NH_3-SCR 催化性能,在 250 ℃ ~ 550 ℃温度区间内,NO_x转化率达 100%;175 ℃ ~ 550 ℃范围内,

N_2选择性保持 100%,综合性能显著优于 Fe、Mn 改性样品。Cu-SSZ-39 优异的催化性能,源于其表面丰富的活性 Cu 物种、更强的氧化还原能力及充足的酸性位点。Lewis 酸位点是 NH_3吸附活化的核心活性位点,Brønsted 酸位点可稳定 NH_4^+中间产物,有效拓宽反应温度窗口。原位 DRIFTS 结果证明,Cu-SSZ-39 的 NH_3-SCR 反应同时遵循 L-H 与 E-R 双机理路径。

参考文献(References):

[1] Agarwal A K, Singh A P, García A, et al. Challenges and opportunities for application of reactivity-controlled compression ignition combustion in commercially viable transport engines[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2022, 93: 101028.

[2] 郭铭玉, 高婧, 肖萌, 等. 用于船舶尾气 NO_x治理的蜂窝状整体式 NH_3-SCR 催化剂研究进展[J]. 水道港口, 2024, 45(4): 560-567.
Guo Mingyu, Gao Jing, Xiao Meng, et al. Research progress on monolithic catalysts for selective catalytic reduction of marine NO_x removal[J]. Journal of Waterway and Harbor, 2024, 45(4): 560-567. (in Chinese)

[3] 才博慧, 安子静, 王阅, 等. Fe 基分子筛 NH_3-SCR 脱硝催化剂的研究进展[J]. 中国科学:化学, 2024, 54(12): 2565-2579.
Cai Bohui, An Zijing, Wang Yue, et al. Research progress in Fe-based molecular sieve NH_3-SCR denitration catalyst[J]. Scientia Sinica Chimica, 2024, 54(12): 2565-2579. (in Chinese)

[4] 章凌, 段宏昌, 谭争国, 等. 用于柴油车尾气消除反应(NH_3-SCR)的八元环沸石分子筛研究进展[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(1): 19-27.
Zhang Ling, Duan Hongchang, Tan Zhengguo, et al. Recent advances in the preparation of 8MR zeolites for the selective catalytic reduction of NO_x(NH_3-SCR) in diesel engines[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2020, 41(1): 19-27. (in Chinese)

[5] 王惠, 刘家旭. SSZ-39 分子筛的合成及其 NH_3-SCR 应用研究进展[J]. 化工进展, 2025, 44(7): 3892-3906.
Wang Hui, Liu Jiaxu. Research progress on the synthesis of SSZ-39 zeolite and NH_3-SCR application[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(7): 3892-3906. (in Chinese)

[6] Moliner M, Franch C, Palomares E, et al. Cu - SSZ-39, an active and hydrothermally stable catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x[J]. Chemical Communications, 2012, 48(66): 8264-8266.

[7] Maruo T, Yamanaka N, Tsunoji N, et al. Facile synthesis of AEI zeolites by hydrothermal conversion of FAU zeolites in the presence of tetraethylphosphonium cations[J]. Chemistry Letters, 2014, 43(3): 302-304.

[8] Zhang Juan, Chu Yueying, Deng Feng, et al. Evolution of D6R units in the interzeolite transformation from FAU, MFI or *BEA into AEI: transfer or reassembly?[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2020, 7(11): 2204-2211.

[9] Tsunoji N, Shimono D, Tsuchiya K, et al. Formation pathway of AEI zeolites as a basis for a streamlined synthesis[J]. Chemistry of Materials, 2019, 32(1): 60-74.

[10] Wagner P, Nakagawa Y, Lee G S, et al. Guest/host relationships in the synthesis of the novel cage-based zeolites SSZ-35, SSZ-36, and SSZ-39[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(2): 263-273.

[11] Lin Jinhan, Hu Xueyang, Tan Xuechao, et al. Facile synthesis of Cu-Exchanged zeolite catalysts with only Cu^{2+}-2Z species: enhancing hydrothermal stability and sulfur resistance for NH_3-SCR[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 59(3): 1864-1874.

[12] Hou Lisen, Zhu Na, Xu Lichang, et al. Distinct effects of Na on Cu-based beta zeolites for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3[J]. Molecular Catalysis, 2024, 557: 113965.

[13] Shim J, Kim J, Noh H, et al. Robust, high-performance Cu-impregnated ZSM-5 zeolites for hydrocarbon removal during the cold-start period: quantitative elucidation of effects of H^+ and Na^+ ions on performance and stability[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 494: 153258.

[14] An Penghao, Gao Chuan, Zhu Xiao, et al. Phosphorus-water interaction drives active center evolution into the water-adaptive structure in the high-humidity NH_3-SCR reaction[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(37): 16600-16610.

[15] Zhang Zhiqing, Li Dongmei, Lan Guanglin, et al. Development and evaluation of mechanistic model for standard SCR, fast SCR, and NO_2 SCR of NH_3-SCR over Cu-ZSM-5[J]. Energy, 2024, 306: 132544.

[16] 张巍, 梁垚城, 伍乔, 等. 基于金属离子改性的 Cu-SSZ-13 催化剂在 NH_3-SCR 脱硝中的应用[J]. 化工进展, 2025, 44(7): 3879-3891.
Zhang Wei, Liang Yaocheng, Wu Qiao, et al. Metal ion

modified Cu-SSZ-13 catalyst for NH_3-selective catalytic reduction of NO_x[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(7): 3879-3891. (in Chinese)

[17] Liu Liping, Gao Yang, Ma Yue, et al. Tolerance of Cu-SSZ-13 catalysts to potassium sulfate: strong Brønsted acid sites and copper species[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(6): 114463.

[18] Fan Kaihao, Jin Yingying, Huang Xiang, et al. The improved sulfur resistance derived from the dual protection of Ti species over Cu/SAPO-34 catalysts during NH_3-SCR[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 499: 156300.

[19] Zhang Pengyu, Wang Huimin, Yu Xin, et al. New insights into the effects of Nd on low-temperature hydrothermal stability of deNO_x Cu/SAPO-34 catalysts: a comparative evaluation of the mechanism[J]. Applied Surface Science, 2024, 669: 160538.

[20] Wei Mengmeng, Zhang Jin, Cai Sixiang, et al. Low-temperature NO_x reduction over Cu-LTA and $SmMnO_x$ composite catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2024, 683: 119835.

[21] Hu Xueyang, Lin Jinhan, Tan Xuechao, et al. Phosphorus poisoning and regeneration of the Cu-LTA catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Catalysis Science & Technology, 2024, 14(5): 1293-1304.

[22] Brandenberger S, Kröcher O, Tissler A, et al. The state of the art in selective catalytic reduction of NO_x by ammonia using metal-exchanged zeolite catalysts[J]. Catalysis Reviews, 2008, 50(4): 492-531.

[23] Qi Gongshin, Wang Yuhe, Yang R T. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over ZSM-5 based catalysts for diesel engine applications[J]. Catalysis Letters, 2008, 121(1-2): 111-117.

[24] Guo Xin, Wang Yuanjiang, Hu Minghao, et al. Competitive coordination-induced formation of Fe-O-Ce structure in Beta zeolite to enhance moderate-to-high temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3[J]. ACS Materials Letters, 2024, 6(10): 4507-4516.

[25] Shirke S, Chou F C, Lin Y C, et al. Economic viability and overall performance analysis of optimized Cu-Fe-ZSM-5 catalyst for NO_x and particulate matter removal using NH_3-SCR[J]. Fuel, 2025, 381: 133435.

[26] Ming Shujun, Yu Siqi, Pang Lei, et al. Regulation of Si/Al ratios of Fe-SSZ-13: impact on NH_3-SCR activity and hydrothermal stability[J]. Applied Surface Science, 2024, 654: 159492.

[27] Pu Yijuan, Yang Lin, Yao Cheng, et al. Low-cost Mn-Fe/SAPO-34 catalyst from natural ferromanganese ore and lithium-silicon-powder waste for efficient low-temperature NH_3-SCR removal of NO_x[J]. Chemosphere, 2022, 293: 133465.

[28] She Yuan, Li Jixuan, Shen Zhenghua, et al. Low temperature sintering flue gas NH_3-SCR denitrification mechanism of embedded 7Mn3Ce/AC catalyst[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(6): 114610.

[29] Niu Zirong, Gao Fengyu, Wu Wenjing, et al. Preparation and optimization of Mn-based catalysts for low-temperature NH_3-SCR: component selection, synthesis strategy and influencing factors[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 357: 130103.

[30] Zhang Zhao, Zhou Song, Xi Hongyuan, et al. New experimental results of NO_x removal from marine diesel engines by the ozone/urea system: removal efficiency and the NO_x conversion ratio[J]. Energy & Fuels, 2023, 37(15): 11177-11186.

[31] Sonoda T, Maruo T, Yamasaki Y, et al. Synthesis of high-silica AEI zeolites with enhanced thermal stability by hydrothermal conversion of FAU zeolites, and their activity in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(2): 857-865.

[32] Kakiuchi Y, Yamasaki Y, Tsunoji N, et al. One-pot synthesis of phosphorus-modified AEI zeolites derived by the dual-template method as a durable catalyst with enhanced thermal/hydrothermal stability for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3[J]. Chemistry Letters, 2016, 45(2): 122-124.

[33] Treacy M M J, Higgins J B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites[M]. 5th revised edition. [S.l.]: Elsevier Science, 2007.

[34] Shan Yulong, Shan Wenpo, Shi Xiaoyan, et al. A comparative study of the activity and hydrothermal stability of Al-rich Cu-SSZ-39 and Cu-SSZ-13[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 264: 118511.

[35] Shi Yiran, Yi Honghong, Gao Fengyu, et al. Evolution mechanism of transition metal in NH_3-SCR reaction over Mn-based bimetallic oxide catalysts: structure-activity relationships[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 413: 125361.

(下转第 60 页)

mization of thermal recovery strategies for offshore heavy oil reservoirs in Bohai Bay, China[J]. Petroleum Science and Technology, 2016, 34(2): 139-144.

[20] Álvarez-Hostos J C, Mascotto M R, Bencomo A D, et al. A fully analytical solution for 1-D advection-conduction heat transfer problems with non-isothermal solid liquid phase change[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2024, 153: 107327.

[21] Zhao Jian, Zhao Weiqiang, Chi Shengli, et al. Quantitative effects of different factors on the thermal characteristics of waxy crude oil pipeline during its shutdown [J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2020, 19: 100615.

[22] Li Hongying, Zhang Jinjun. Viscosity prediction of non-newtonian waxy crude heated at various temperatures [J]. Petroleum Science and Technology, 2014, 32 (5): 521-526.

[23] Wang Hui, Duan Menglan, An Chen, et al. Investigation of thermal behavior of long-distance multilayer pipeline with MicroPCM particles[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 153: 119605.

[24] Wang Xin, Yang Lingxiao, Chen Zhenqian, et al. Analysis of coupled heat transfer and flow behaviors of supercritical CO_2 in horizontal circular tube[J]. International Journal of Heat and Fluid Flow, 2026, 117: 110064.

[25] Kvamme B O, Peechanatt J, Gudmestad O T, et al. Heat loss of insulated pipes in cross-flow winds[J]. Journal of Offshore Mechanics and Arctic Engineering, 2019, 141(2): 021701.

(上接第 34 页)

[36] Yu Dan, Wang Pan, Li Xingjun, et al. Study on the role of Fe species and acid sites in NH_3-SCR over the Fe-based zeolites[J]. Fuel, 2023, 336: 126759.

[37] Wang Jingang, Zhang Jianbo, Xing Cheng, et al. Unique responses of Cu-SSZ-13 toward phosphorus: Al atoms on zeolite framework versus varied Cu species[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140379

[38] Jiang Meiyi, Yang Kun, Liu Yancheng, et al. Density functional theory of NO_2 and N_2O adsorption on the transition metal modified TiO_2 surface [J]. Chemical Physics Letters, 2024, 834: 140977.

[39] Ma Ziran, Wu Xiaodong, Härelind H, et al. NH_3-SCR reaction mechanisms of $NbO_x/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ catalyst: DRIFTS and kinetics studies[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 423:172-180.

[40] Lin Qingjin, Xu Shuhao, Zhao Hongyan, et al. Highlights on key roles of Y on the hydrothermal stability at 900 ℃ of Cu/SSZ-39 for NH_3-SCR[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(22): 14026-14039.