文章编号: 1001-3555(2016)05-0428-07

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

喻 瑞, 赵侦超, 张振宇, 石 川, 张维萍*
(大连理工大学 化工学院 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 富铝 Cu-Beta 分子筛具有优异的低温 NH_3-SCR 性能, 在汽车尾气脱硝中具有潜在的应用前景. 我们考察了 H_2O、CO_2、丙烯等气氛对富铝 Cu-Beta 分子筛 NH_3-SCR 反应性能的影响. 发现 H_2O 会降低催化剂的低温活性, CO_2 则提高低温活性, 丙烯对中、低温活性均有明显抑制作用. 固体 ^{13}C 核磁共振显示丙烯在分子筛上形成链状脂肪烃积碳, 导致催化剂的活性降低. Pt 修饰使丙烯存在下低温 NH_3-SCR 活性有所提高, 但在中高温度下会催化 NH_3 氧化产生大量的 N_2O 和 NO, 从而降低了 NO 转化率. 电子顺磁共振(EPR)和紫外-可见(UV-Vis)光谱研究表明, Pt 的引入使部分孤立铜离子转化为簇状多聚态铜离子, 会进一步加剧高温 NH_3 氧化反应的发生, 进而降低了催化剂的活性.

关键词: 铂修饰; Cu-Beta 催化剂; 富铝 Beta 分子筛; NH_3-SCR; 丙烯
中图分类号: O643.3 **文献标志码:** A

随着我国经济的发展, 以煤和石油为代表的化石能源消耗量大幅增加, 产生的 NO_x 等污染物的排放量显著增加, 给人们的生活和健康带来了严重危害. 如何高效地脱除燃料尾气中的 NO_x 是治理当前大气污染面临的重大难题. 催化 NH_3 选择性还原(NH_3-SCR)是目前 NO_x 脱除最有效的途径[1-2]. 分子筛类 NH_3-SCR 催化剂具有较宽的活性温度区间、较高的比表面积和水热稳定性, 及金属活性中心高度分散的特点, 因而引起了人们的广泛关注[3]. 在以机动车为代表的移动源上, 采用较成熟的喷入尿素水溶液分解供氨技术, 分子筛类 NH_3-SCR 催化剂在柴油机车尾气处理中已取得了初步的商业化应用[3-4].

目前研究较多的分子筛包括 Y、Beta、ZSM-5、SAPO-34 以及 SSZ-13, 活性组分为 Cu、Fe 等过渡金属离子[5]. 其中, Cu-ZSM-5 和 Cu-SSZ-13 催化剂具有较好的催化活性, 而具有八元环的 Cu-SSZ-13 和 Cu-SAPO-34 小孔分子筛催化剂具有优异的水热稳定性, 在高温水热处理后仍具有良好的 NH_3-SCR 性能[3,6-7]. Beta 分子筛较 ZSM-5 等分子筛具有相对较大的 12 元环孔道, 人们发现 Cu-Beta 分子筛的水热稳定性却高于相对较小 10 元环孔道的 Cu-ZSM-5 分子筛[8-9]. 面对日趋严峻的环境问题, 关于汽车尾气 NO_x 的排放标准也日益严格, 对较低温度下, 发动机冷启动及低负荷时尾气 NO_x 的排放也有严格限制, 因而对分子筛类催化剂的低温(<200 ℃)NH_3-SCR 活性有了更高的要求[10-11]. 一般认为在 Cu 分子筛催化剂上, 孤立铜离子是催化剂的活性中心, 其数量直接关系到催化剂的低温活性[12]. 我们发现无有机模板剂法合成的富铝 Beta 分子筛, 经 Cu 或 Fe 离子交换后具有十分优异的低温 SCR 性能, 富铝 Beta 分子筛中丰富的离子交换位, 可负载较高含量的孤立铜离子, 因而在低温 150 ℃的标准 NH_3-SCR 反应中即可达到近 100% 的 NO 转化率[13-14]. 然而, 在实际工作状况下, 机动车尾气中存在一定量的烃类、CO_2 及 H_2O 等[15], 尤其是烃类会竞争吸附在分子筛孔道, 并导致催化剂上副反应和积碳的发生, 进而降低催化活性[16-18]. 以 Pt,

收稿日期: 2016-08-01; **修回日期:** 2016-09-15.
基金项目: 国家自然科学基金(21173029, 21373035, 21603022)及中央高校基本科研业务费专项资金(DUT16RC(3)002)项目资助(Science Foundation of China (21173029, 21373035, 21603022) and Fun-damental Research Funds for the Central Universities in China (DUT16RC(3)002)).
作者简介: 喻瑞(1993-),男,硕士(Yu Rui (1993-), Male, Master candidate).
* 通讯联系人, wpzhang@dlut.edu.cn; Tel: 0411-84986326.

Ir 等为代表的贵金属催化剂可以促进烃类 SCR 反应的进行[19-20]，而目前对烃类存在条件下 Pt 等贵金属修饰分子筛催化剂的 NH_3-SCR 反应性能的研究较少. 我们研究了 H_2O、CO_2、丙烯等存在条件下对富铝 Cu-Beta 催化剂的 NH_3-SCR 反应性能影响，并进一步考察了丙烯存在条件下 Pt 修饰对富铝 Cu-Beta 催化剂性能的影响，结合多种表征手段分析了其中原因.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

Cu-Beta 催化剂的制备参考我们以前报道的方法[13]. 以无有机模板剂法合成的富铝 Na-Beta 分子筛(Si/Al= 4，BASF 公司)为载体，将 Na-Beta 分子筛分散到 0.006 mol/L 的醋酸铜(天津市大茂化学试剂厂，分析纯)溶液中，在 40 ℃水浴中交换 4 h. 过滤、洗涤后，将样品置于 110 ℃烘箱中干燥 6 h，最后将所得粉末在马弗炉中 500 ℃焙烧 4 h，经电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测试得到 Cu 含量为 4% 的 Cu(4.0)-Beta-4 催化剂.

Pt-Cu-Beta 催化剂制备：将所得 Cu(4.0)-Beta-4 催化剂等体积浸渍于不同浓度的 H_2PtCl_6(阿拉丁，分析纯)溶液，室温干燥 24 h 后，于 110 ℃烘箱中烘干，500 ℃焙烧 4 h，经 ICP-AES 测试，分别制得 Pt 含量为 0.03% 的 Pt(0.03)Cu(4.0)-Beta-4，0.3% 的 Pt(0.3)Cu(4.0)-Beta-4，0.8% 的 Pt(0.8)Cu(4.0)-Beta-4 催化剂.

1.2 催化剂表征

X-射线衍射表征在 Rigaku Smartlab X 射线衍射仪上进行，管电压 40 kV，管电流 100 mV，CuKα 为射线源，扫描速度为 5°/min，扫描范围 2θ = 5° ~ 50°. ICP-AES 元素含量测定在 Perkin-Elmer OPTIMA 2000 分析仪上进行. 紫外-可见光谱(UV-Vis)在 JASCO V-550 光谱仪上测定(其中参比样品为 $BaSO_4$). ^{13}C-MAS NMR 谱图在 Agilent DD2-500 MHz 固体核磁共振波谱仪上采集，共振频率 125.7 MHz. 样品旋转速率为 13 kHz，单脉冲采样，循环延迟时间为 2 s，扫描次数为 6 000. 电子顺磁共振(EPR)测试是在 Bruker ELEXSYS E500 顺磁共振仪以上进行，采用 X 波段，在-173 ℃低温下对样品进行扫描，微波频率为 9.4 GHz，中心磁场强度为 2 500 G.

1.3 反应测试

NH_3-SCR 反应在常压固定床石英管(i. d. = 5 mm)中进行. 粉末状催化剂压片成型后，粉碎成 0.450 ~ 0.280 mm. Cu-Beta 催化剂测试前在 N_2 中 500 ℃处理 60 min，Pt-Cu-Beta 催化剂在 N_2 处理之前用氢气在 150 ℃还原 60 min. 反应混合气组成为 500 ppm NO，500 ppm NH_3，300 ppm C_3H_6，5% H_2O，10% CO_2，10% O_2(N_2 为平衡气，除注明外反应气中 O_2 含量均为 10%). 气体体积空速(GHSV)为 80 000 h^{-1}. 从 150 ℃开始反应，程序升温到指定反应温度，每个温度点等待一定时间反应达到稳态后收集数据. 反应前后的 NO 浓度及 N_2O 浓度由瑞士 ECO Physics CLD60 型氮氧化物分析仪和德国 Sick Maihak S710 型烟气分析仪在线检测. NO 转化率由以下公式计算：

$$\text{NO conversion}\% = \frac{c(\text{NO})_{\text{in}} - c(\text{NO})_{\text{out}}}{c(\text{NO})_{\text{in}}} \times 100\%$$

“in”和“out”分别表示气体在反应管入口和出口位置.

Pt-Cu(4.0)-Beta-4 催化剂 NH_3 氧化实验中催化剂的预处理与 NH_3-SCR 反应相同，反应气组成为 500 ppm NH_3、10% O_2、N_2 平衡，气体体积空速(GHSV)为 80 000 h^{-1}. 在不同温度点反应达平衡后，检测反应生产的 NO、NO_2 及 N_2O 浓度.

2 结果与讨论

2.1 Cu-Beta 在不同气氛条件下的 NH_3-SCR 性能

如图 1 所示，Cu(4.0)-Beta-4 具有优异的低温标准 NH_3-SCR 反应性能，在 175 ℃即可达到近 100% 的 NO 转化率. 5% 的水汽引入后，显著降低了催化剂的低温活性，在150℃时NO转化率

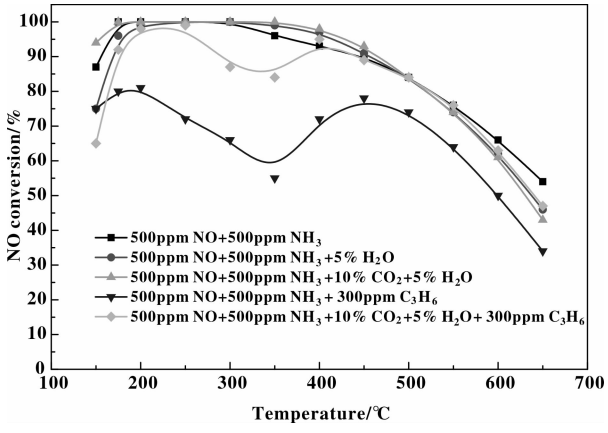

图 1 Cu(4.0)-Beta-4 在不同气氛条件下 NH_3-SCR 催化性能图

Fig. 1 Catalytic performances of Cu(4.0)-Beta-4 under different reaction conditions

下降约 10%，且催化剂的高温活性略有下降，H_2O 与 NO 在 Cu^{2+} 上竞争吸附可能是导致低温活性下降的主要原因[21]. 在此基础上引入 10% 的 CO_2，催化剂的低温活性有明显提高而对高温活性并无显著影响，可能由于酸性 CO_2 气体的加入提高了低温条件下 NH_3 在催化剂上的吸附. 单独引入丙烯后催化剂的活性在整个反应区间内有很显著的下降，其中，低温段活性的下降是由于丙烯的竞争吸附所致，而在 350 ℃出现的低谷可能归因于副反应积碳的发生[18, 22]. 当 H_2O、CO_2、丙烯都引入反应体系后，NO 转化率仅在低温段和 350 ℃附近的中温段有明显的下降，因此如何消除丙烯对 Cu(4.0)-Beta-4 低、中温段 NH_3-SCR 性能的影响，是获得宽温窗范围内高效催化剂的关键.

2.1.1 UV-Vis 为了进一步考察 Cu-Beta-4 催化剂活性组分在反应前后的改变，我们对反应前后的催化剂进行了 UV-Vis 表征. 如图 2 所示，在 200 ~ 250 nm之间的强吸收峰为 $O^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$ 的电荷转移，

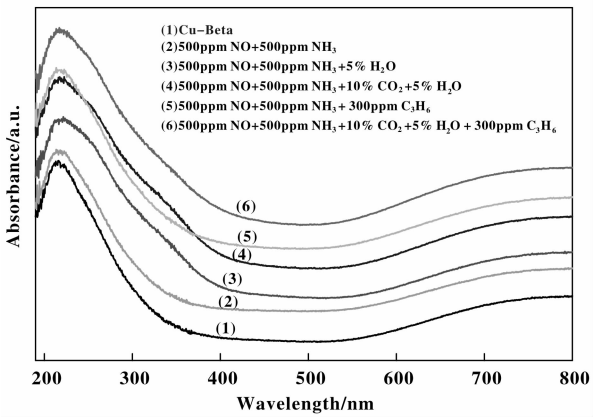

图 2 Cu(4.0)-Beta-4 反应前后紫外-可见光谱图

Fig. 2 UV-Vis spectra of fresh Cu(4.0)-Beta-4 and after reaction under different conditions

是离子交换位上孤立 2 价铜离子物种的特征吸收峰[23]. 当反应气氛中没有 H_2O 存在时，催化剂的吸收峰未发生明显变化；有水存在反应后的催化剂，在 330 nm 左右还会出现一个较强的吸收峰，是二聚或三聚铜离子的吸收峰[23-24]，此现象说明水的存在可能会促进 Cu 离子的迁移进而发生聚集，但是催化剂中孤立铜离子含量仍占主导.

2.1.2 固体 ^{13}C MAS NMR 烃类对分子筛催化剂上 NH_3-SCR 反应的影响，一般认为烃类会发生副反应或积碳. 为了进一步确认丙烯对 Cu(4.0)-Beta-4 的 NH_3-SCR 反应影响，我们对有丙烯存在反应后的催化剂进行了 ^{13}C MAS NMR 表征，如图 3 所示. ^{13}C MAS NMR谱图显示出 30 ppm的主峰及24，

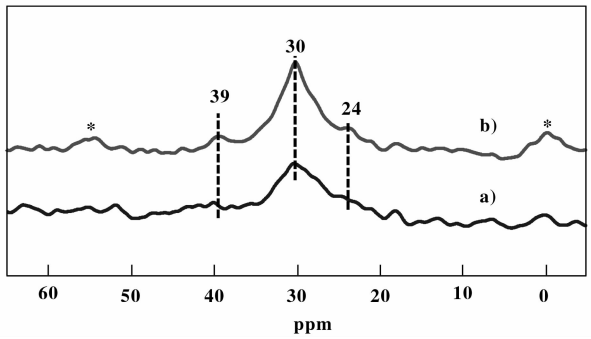

图 3 含丙烯反应后 Cu(4.0)-Beta-4 的 ^{13}C MAS NMR 谱图

Fig. 3 ^{13}C MAS NMR spectra of Cu(4.0)-Beta-4 after reaction in the presence of C_3H_6

a) 500 ppm NH_3 + 500 ppm NO + 5% H_2O +10% CO_2 + 300 ppm C_3H_6;

b) 500 ppm NH_3 + 500 ppm NO + 300 ppm C_3H_6

Asterisks represent spinning sidebands

39 ppm 处弱峰. 其中 30 ppm 的信号对应于脂肪烃的-CH_2-基团，39 ppm 对应为带支链的脂肪烃-CH-基团，24 ppm 为末端连甲基的-CH_2-基团[25]. 这说明丙烯在分子筛上发生聚合生成了积碳，且积碳为链状脂肪烃类. 其中，H_2O、CO_2 和丙烯同时存在反应条件下，峰强度较弱，说明积碳量较少，这与在该条件下丙烯对催化剂 NH_3-SCR 反应性能影响较小的结果一致.

2.2 Pt-Cu(4.0)-Beta-4 催化剂 NH_3-SCR 性能

我们考察了不同 Pt 含量的 Pt-Cu(4.0)-Beta-4 在 H_2O、CO_2 及丙烯存在条件下的 NH_3-SCR 性能. 结果如图 4 所示，加入 Pt 之后，NH_3-SCR 活性在 150 ℃时均有所提高，NO 转化率由 65% 提高至 75% ~80%. 但随着温度升高到 300 ℃后却发生明显下降，并且 NO 转化率随着 Pt 含量增加而下降更明显. Pt(0.03)-Cu(4.0)-Beta-4 在 200 ℃时 NO 转化率达到 100%，之后随着温度升高 NO 转化率大幅度下降，350 ℃时 NO 转化率下降至 65%，之后基本保持稳定，650 ℃时 NO 转率为 50%. 当 Pt 含量进一步提高时，在中、高反应温度段，NO 转化率下降更为明显. Pt(0.3)-Cu(4.0)-Beta-4 催化剂上，300 ℃时 NO 转化率下降到 57%，在 650 ℃时为 42%. Pt(0.8)-Cu(4.0)-Beta-4 与 Pt(0.3)-Cu(4.0)-Beta-4 相似. 同时，由图4(B)可知 Cu

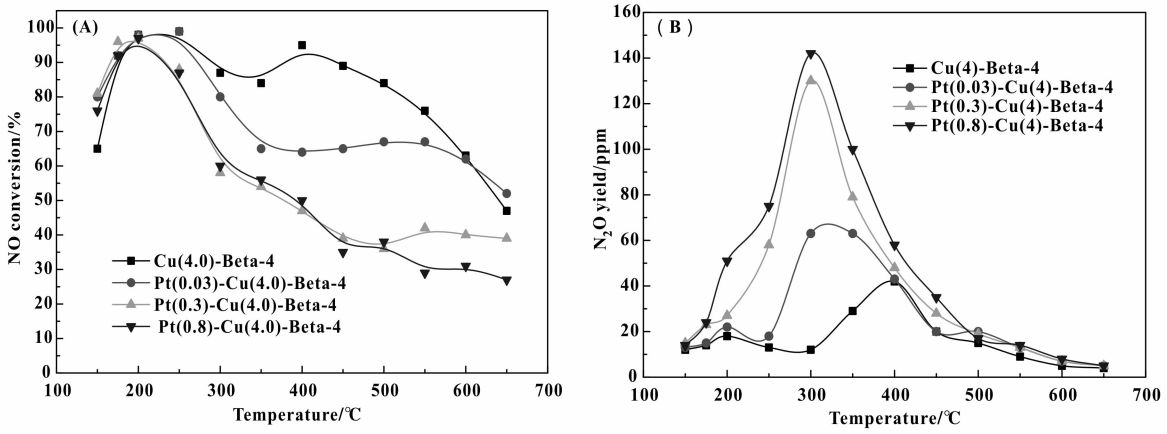

图 4 不同 Pt 含量 Pt-Cu(4.0)-Beta-4 的 NH_3-SCR 催化性能

Fig. 4 Catalytic performances of Pt-Cu(4.0)-Beta-4 catalysts with different Pt content

(A) NO Conversion; (B) N_2O yield. Reaction conditions: 500 ppm NH_3 + 500 ppm NO + 5% H_2O +10% CO_2 + 300 ppm C_3H_6

(4.0)-Beta-4 中加入 Pt 后，反应过程中产生的 N_2O 会有显著增加，并且随 Pt 含量增加而增多. N_2O 的产生一部分可能是来自于 NH_3-SCR 过程中 NH_4NO_3 分解[26]，而另一部分可能是来源于 NH_3 被 O_2 氧化[27]，在 Pt 含量较高时尤为明显. 为了验证 Pt 修饰之后中、高温活性降低是因为 NH_3 氧化副反应的发生，我们做了 Pt(0.8)-Cu(4.0)-Beta-4 的 NH_3 氧化实验. 如图 5 所示，在中、低温时，NH_3 氧化主要产物为 N_2O，300 ℃时 N_2O 浓度达到最高 140 ppm. 当温度升到 350 ℃时，NH_3 氧化的主要产物变为 NO，NO 浓度随温度的升高而增加，650 ℃ NO 浓度达到了近 200 ppm，说明大量的 NH_3 被氧化.

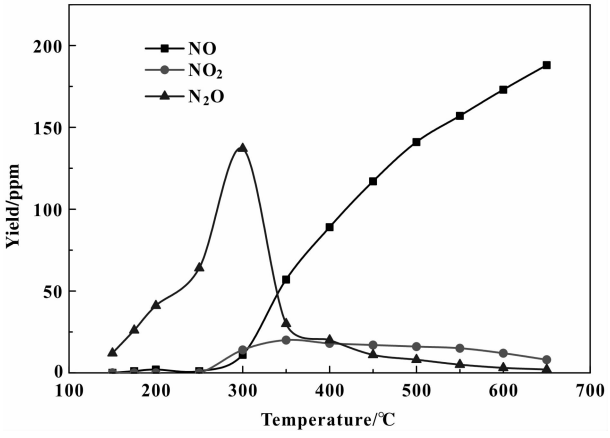

图 5 Pt(0.8)-Cu(4.0)-Beta-4 催化剂氨氧化反应的产物分布

Fig. 5 Product distributions of NH_3 oxidation on Pt(0.8)-Cu(4.0)-Beta-4 catalyst

Reaction conditions: 500 ppm NH_3, 10% O_2, balanced with N_2, GHSV = 80 000 h^{-1}

在 NH_3-SCR 过程中，NH_3 是 NO 的还原剂，如果大量被消耗，则会使得 NH_3-SCR 反应中还原剂不足，降低了 NO 的转化率. 以上结果表明，Pt 的加入会使丙烯存在下 Cu(4.0)-Beta-4 的 NH_3-SCR 活性在低温时有所提高，而在中、高温度下会有明显的下降，并且随 Pt 含量增加下降更加明显，主要是由于 Pt 催化了 NH_3 氧化副反应的发生.

2.2.1 XRD　　不同 Pt 含量的 Pt-Cu(4.0)-Beta-4 催化剂的 XRD 表征如图 6 所示. 可以看出，Cu(4.0)-Beta-4 与含 Pt 的 Pt-Cu(4.0)-Beta-4 催化剂均显示出 Beta 分子筛的特征衍射峰，没有 CuO 或金属 Pt 的衍射峰，说明 Cu 和 Pt 均以高度分散的状态存在于分子筛上，在 Pt 修饰后的 Cu-Beta 分子筛晶体结构保持不变.

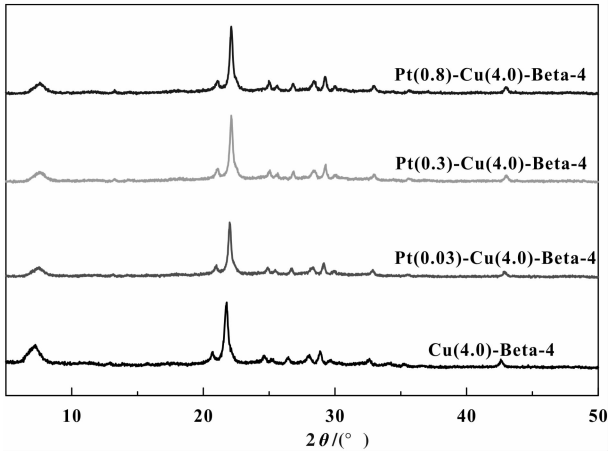

图 6 Pt-Cu(4.0)-Beta-4 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of Pt-Cu(4.0)-Beta-4 catalysts

2.2.2 EPR 和 UV-Vis 为了研究引入 Pt 之后 Cu(4.0)-Beta-4 催化剂中 Cu 聚集状态的变化，我们对不同 Pt 含量的 Pt-Cu(4.0)-Beta-4 催化剂进行 EPR 表征，如图 7 所示. 一般认为只有孤立 Cu^{2+} 离子会显示出 EPR 信号，图 7 中各个样品都有明显的四重裂分峰，样品测得 $g_{//}=2.39$，$g_{\perp}=2.10$，

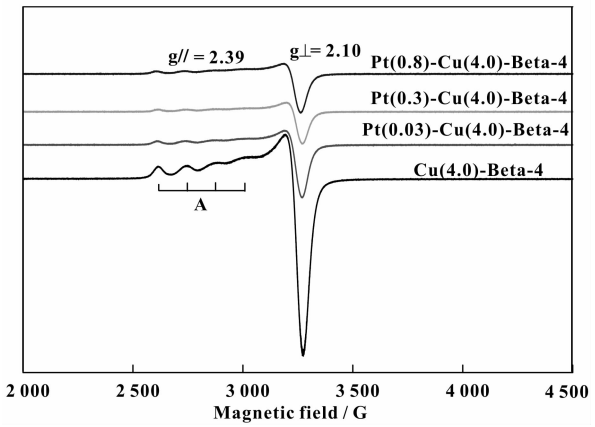

图 7 Pt-Cu(4.0)-Beta-4 催化剂的 EPR 谱图

Fig. 7 EPR spectra of fresh Pt-Cu(4.0)-Beta-4 catalysts

A=133 G，是孤立铜离子的特征裂分峰，这与文献报道 Cu 离子交换 Beta 分子筛的结果一致[28]. 加入 Pt 之后，大体上 EPR 信号强度呈现下降，表明孤立铜离子含量减少.

进一步的 UV-Vis 表征如图 8 所示，Pt 加入后谱线的基线随着Pt载量的增加而提高，在高Pt含

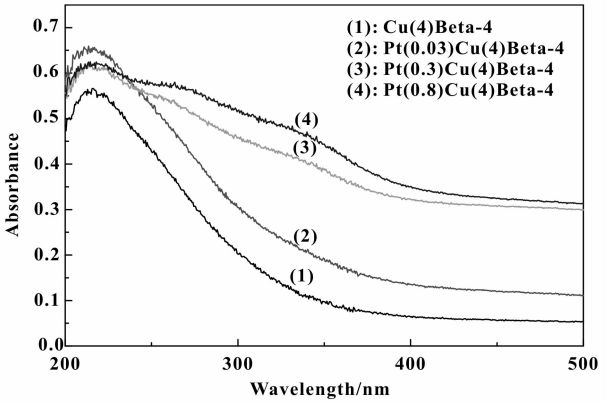

图 8 Pt-Cu(4.0)-Beta-4 的紫外-可见光谱图

Fig. 8 UV-Vis spectra of fresh Pt-Cu(4.0)-Beta-4

量时，在 300 ~ 500 nm 区间表现更为明显，这可能是 Pt 吸光所致. 当 Pt 载量为 0.03% 时，220 nm 附近孤立铜离子的吸收峰并未发生显著改变. 而 Pt 载量高于 0.3% 之后，330 nm 左右会出现一个较强的吸收峰，即二聚或三聚铜离子的吸收峰[23-24]，并且随着 Pt 含量的增加，吸收峰强度明显增强，说明 Pt 的加入会影响铜离子的聚集状态，使得部分孤立铜离子转化为簇状多聚铜离子，这与 EPR 信号强度降低的结果一致. 结合 UV-vis 和 EPR 表征结果与 Pt-Cu-Beta 催化剂的 SCR 活性相关联，可以发现孤立的铜离子可能是 NH_3-SCR 反应的活性中心，Pt 加入除了自身会催化 NH_3 氧化之外，也会导致多聚铜离子增加而促进高温 NH_3 氧化生成 NO[29]，进而降低了 NH_3-SCR 催化活性.

3 结论

富铝 Cu(4.0)-Beta-4 催化剂在标准 NH_3-SCR 反应条件下具有优异的催化性能，H_2O 的引入会降低催化剂的低温活性，CO_2 可以提高催化剂的低温活性. 由于丙烯在活性中心上的竞争吸附、在分子筛上积碳，单独丙烯存在条件下对催化剂的活性在整个温度区间具有明显的抑制作用，H_2O、CO_2、丙烯存在条件下催化剂的中、低温活性有显著下降. 固体 ^{13}C 核磁共振显示，催化剂上丙烯主要生成链状脂肪烃类积碳. Pt 的加入可以减轻丙烯对催化剂低温活性的影响，低温下 NH_3-SCR 活性有所提高，但是在中、高温段会催化 NH_3 氧化分别产生大量的 N_2O 和 NO，反而降低了 NO 转化率. EPR 结合 UV-Vis 研究表明，Pt 的引入使部分孤立的铜离子转化为多聚簇状铜离子，进一步加剧了高温 NH_3 氧化反应的发生，进而降低了催化剂的 NH_3-SCR 活性.

致谢：感谢德国 BASF 公司 Ulrich Müller 博士和 Mathias Feyen 博士提供富铝 Beta 分子筛样品.

参考文献：

[1] a. He Hong (贺 泓), Liu FuDong(刘福东), Yu Yun-Bo(余运波), *et al.* Environmental-friendly catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x(环境友好的选择性催化还原氮氧化物催化剂)[J]. *Sci Chin*, *Ser B* (中国科学:化学) 2012, **1**(4): 446-468.

b. 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.

c. Sun Sheng-nan(孙圣楠), Li Chun-hu(李春虎), Yang Wei-wei(杨微微), *et al.* Photocatalytic removal of NO from flue gas by TiO_2 loaded on semi-coke prepared by sol-gel method(溶胶-凝胶法制备 TiO_2 负载活化半焦光催化烟气脱硝)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子

催化)，2015，**29**(2)：188-196.

[2] Zhao Kun (赵 堃)，Han Weiliang(韩维亮)，Zhang Guodong(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，**5**：494-504.

[3] Beale A M，Gao F，Lezcano-Gonzalez I，*et al.* Recent advances in automotive catalysis for NO_x emission control by small-pore microporous materials [J]. *Chem Soc Rev*，2015，**44**(20)：7371-7405.

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

[5] Zhang R，Liu N，Lei Z，*et al.* Selective transformation of various nitrogen-containing exhaust gases toward N_2 over zeolite catalysts [J]. *Chem Rev*，2016，**116**(6)：3658-3721.

[6] 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.

[7] 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)：441-448.

[8] Kwak J H，Tran D，Burton S D，*et al.* Effects of hydrothermal aging on NH_3-SCR reaction over Cu/Zeolites [J]. *J Catal*，2012，**287**：203-209.

[9] 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]. *Catal Rev - Sci Eng*，2008，**50**(4)：492-531.

[10] Kim Y J，Kwon H J，Heo I，*et al.* Mn-Fe/ZSM-5 as a low-temperature SCR catalyst to remove NO_x from diesel engine exhaust [J]. *Appl Catal B*：*Environ*，2012，**126**：9-21.

[11] 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.

[12] Deka U，Juhin A，Eilertsen E A，*et al.* Confirmation of isolated Cu^{2+} ions in SSZ-13 zeolite as active sites in NH_3-selective catalytic reduction [J]. *J Phys Chem C*，2012，**116**(7)：4809-4818.

[13] Xu L，Shi C，Zhang Z S，*et al.* Enhancement of low-temperature activity over Cu-exchanged zeolite beta from organotemplate-free synthesis for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 in exhaust gas streams [J]. *Micro Mes Mater*，2014，**200**：304-310.

[14] Zhu Y，Chen B，Zhao R，*et al.* Fe-doped beta zeolite from organotemplate-free synthesis for NH_3-SCRof NO_x [J]. *Catal Sci Technol*，2016，**6**(17)：6581-6592.

[15] Yu T，Wang J，Shen M，*et al.* The influence of CO_2 and H_2O on selective catalytic reduction of NO by NH_3 over Cu/SAPO-34 catalyst [J]. *Chem Eng J*，2015，**264**：845-855.

[16] Selleri T，Nova I，Tronconi E，*et al.* Modelling inhibition effects of short-chain hydrocarbons on a small-pore Cu-Zeolite NH_3-SCR catalyst [J]. *Top Catal*，2016，**2016**：1-6.

[17] He C，Wang Y，Cheng Y，*et al.* Activity，stability and hydrocarbon deactivation of Fe/Beta catalyst for SCR of NO with ammonia [J]. *Appl Catal A*：*Gen*，2009，**368**(1)：121-126.

[18] Li J，Zhu R，Cheng Y，*et al.* Mechanism of propene poisoning on Fe-ZSM-5 for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia [J]. *Environ Sci Technol*，2010，**44**(5)：1799-1805.

[19] Amiridis M D，Mihut C，Maciejewski M，*et al.* The selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons over Pt- and Ir-based catalysts [J]. *Top Catal*，2004，**28**(1)：141-150.

[20] Wan Ying(万 颖)，Wang Zheng(王 正)，Ma Jianxin(马建新). Recent progress in the study of metal containing zeolite-based materials for selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with hydrocarbons Ⅱ zeolite-based materials containing noble metals and reaction mechanism for HC-SCR (含金属分子筛上 NO_x 选择性催化还原研究进展ⅱ. 含贵金属分子筛体系和 HC-SCR 反应机理)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化)，2002，**16**(3)：234-240.

[21] Xie L J，Liu F D，Ren L M，*et al.* Excellent performance of one-pot synthesized Cu-SSZ-13 catalyst for the selective catalytic reduction of No_x with NH_3 [J]. *Environ Sci Technol*，2014，**48**(1)：566-572.

[22] Heo I，Lee Y，Nam I-S，*et al.* Effect of hydrocarbon slip on NO removal activity of Cu-ZSM-5，Fe-ZSM-5 and V_2O_5/TiO_2 catalysts by NH_3 [J]. *Micro Mes Mater*，2011，**141**(1)：8-15.

[23] Giordanino F，Vennestrom P N R，Lundegaard L F，*et al.* Characterization of Cu-exchanged SSZ-13：A comparative FT-IR，UV-Vis，and EPR study with Cu-ZSM-5 and Cu-Beta with similar Si/Al and Cu/Al ratios [J]. *Dalton Trans*，2013，**42**(35)：12741-12761.

[24] Grundner S，Markovits M A C，Li G，*et al.* Single-site

trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol [J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 7546.

[25] Li X, Zhang W, Li X, *et al.* Insights into the deactivation mechanism of heterogeneous Mo/Hβ-Al_2O_3 catalysts for olefin metathesis [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(19): 8228-8233.

[26] Brower K R, Oxley J C, Tewari M. Evidence for homolytic decomposition of ammonium nitrate at high temperature [J]. *J Phys Chem*, 1989, **93**(10): 4029-4033.

[27] Imbihl R, Scheibe A, Zeng Y F, *et al.* Catalytic ammonia oxidation on platinum: Mechanism and catalyst restructuring at high and low pressure [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, **9**(27): 3522-3540.

[28] Carl P J, Larsen S C. EPR study of copper-exchanged zeolites: effects of correlated *g*- and A- Strain, Si/Al ratio, and parent zeolite [J]. *J Phy. Chem B*, 2000, **104**(28): 6568-6575.

[29] Kwak J H, Tran D, Szanyi J, *et al.* The effect of copper loading on the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over Cu-SSZ-13 [J]. *Catal Lett*, 2012, **142**(3): 295-301.

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

YU Rui, ZHAO Zhen-chao, ZHANG Zhen-yu, SHI Chuan, ZHANG Wei-ping*

(*State Key Laboratory of Fine Chemicals*, *School of Chemical Engineering*, *Dalian University of Technology*, *Dalian* 116024, *China*)

Abstract: NO_x emission arising from consumption of fossil fuels increases significantly during recent years, and brings serious impact on public's lives and health. Selective catalytic reduction of NO by NH_3 (NH_3-SCR) as the most effective technique has been widely used in NO_x abatement. However, the commercial V_2O_5-WO_3-TiO_2 catalyst used in stationary emission has intrinsic biological toxicity and narrow operating temperature window, which is restricted in mobile emissions. In this study, 4% Cu/Al-rich Beta zeolite (Si/Al = 4) was prepared by aqueous Cu^{2+} ion-exchange with Al-rich Beta zeolite synthesized from organotemplate-free approach, which shows excellent catalytic performance at low temperature in NH_3-SCR reaction with 100% NO conversion at 175 ℃. It is a promising $DeNO_x$ catalyst for application in diesel engine exhaust treatment. In order to mimic the real working environment as exhaust gas, the effects of co-feeding 5% (V/V) H_2O、10% (V/V) CO_2 and 300 ppm propene on NH_3-SCR performance of Cu/Al-rich Beta were also investigated. It's found that the low-temperature activity of Cu/Al-rich Beta was decreased in the presence of H_2O, while CO_2 enhanced the low-temperature activity, and propene inhibited the catalytic activity significantly at both low and medium temperatures from 150 to 500 ℃. All the components had little effect on the high temperature activity. Solid-state ^{13}C magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR) indicated paraffin as deposited carbon was formed from the polymerization of propene in the pores of zeolite. Cu/Al-rich Beta catalysts doped with different amount of Pt ranging from 0.03% to 0.8% were prepared by incipient wetness impregnation of Cu/Al-rich Beta with aqueous solution of $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, and propene tolerance of Pt-Cu/Al-rich Beta catalysts were investigated. It's found Pt modification can indeed enhance the low-temperature SCR performance by 10% at 150 ℃ in the presence of propene. However, combined with ammonia oxidation experiment, it's found Pt-Cu/Al-rich Beta catalyzes ammonia oxidation at medium and high-temperatures to produce significant amounts of N_2O and NO respectively. This decreased the NH_3-SCR activity significantly. Electron paramagnetic resonance (EPR) combined with UV-Vis spectroscopy characterizations indicated that the introduction of Pt transformed some isolated Cu^{2+} into clustered Cu^{2+}, which further enhanced the ammonia oxidation at higher temperatures so as to decrease the $DeNO_x$ activity.

Key words: Pt modification; Cu-Beta catalyst; Al-rich Beta zeolite; NH_3-SCR; propene