文章编号: 1001-3555(2022)04-0321-09

铁基分子筛活性位点的制备控制及对 NH₃-SCR 活性的影响

于 飞,马江丽,任德志,赖慧龙,殷雪梅,赵云昆,常仕英* (昆明贵研催化剂有限责任公司,云南昆明650106)

摘要:采用离子交换法,通过不同制备条件制备 Fe-beta 分子筛,并探讨不同制备条件对催化剂活性位点和 NH₃-SCR 活性的影响.通过 UV-Vis 分析,将不同位置的吸收峰归属于不同的铁活性位点,300 nm 以下的高能谱区可 以归属于孤立的 Fe³⁺ 位点,300~400 nm 间归属于低聚的 Fe_xO,簇,而 400 nm 以上为 Fe₂O₃ 大颗粒聚合物.对比不 同催化剂的 SCR 活性发现,孤立的 Fe³⁺ 和低聚态的 Fe³⁺ 是主要的活性位点,这两种物种的所占比例高低直接影响了催化剂的活性.而大尺度的 Fe₂O₃ 为非活性位点,应尽量控制并降低其所占比例.另外低聚态的 Fe³⁺所占比 例越高,N₂O 的生成量越高,N₂ 的选择性越差.因此,在制备过程中,除了控制大尺度的 Fe₂O₃ 含量外,还要尽量 降低低聚态的 Fe³⁺的含量,以增加 N₂ 的选择性.采用离子交换法制备 Fe-beta 催化剂,pH、交换温度、前驱体种类、硅铝比、煅烧条件等制备条件会对 Fe-beta 的活性位点造成影响,从而导致活性差异.根据实际应用需求,调控制 备条件,可有效控制活性物种的分布,制备出具有高效 NH₃-SCR 活性的铁基分子筛催化剂. **关键词**:铁活性位点;SCR 活性;Fe-beta 分子筛;汽车尾气

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.04.003

柴油车后处理技术中NH₃的选择性催化还原NO_x技术(NH₃-SCR)是最为有效的NO_x排放控制手段^[1-3].常用的NH₃-SCR后处理催化剂包括钒基-SCR催化剂,铁基分子筛-SCR催化剂和铜基分子筛-SCR催化剂1^[4].其中铁基-SCR催化剂由于具有较优的SCR活性、优异的高温性能及抗硫活性, 而受到了广泛关注^[5-11].

Fe-beta分子筛催化剂中含有不同的Fe活性物种,并且活性物种的分布、种类与制备方法、原材料等关键因素相关.近几年来,大量的表征手段(EPR、TPD、Mössbauer、FT-IR、DRIFT、UV-Vis、XPS)用来研究Fe分子筛催化剂的活性物种分布^[12-18].其中EPR和UV-Vis光谱的应用最为普遍.因此,我们利用UV-Vis光谱对Fe³⁺电荷迁移带的敏感性,通过其波长和强度来推断催化剂表面的Fe物种的配位数和聚合度,从而初步判定分子筛催化剂中共存的不同Fe物种^[19-20].基于以上分析,通过调控制备条件,形成具有不同Fe活性物种的分子筛催化剂,并探讨不同活性物种对NH₃-SCR的活性影响,建立制备条件-活性物种-催化活性的构效关系,实

现对Fe分子筛催化剂的可控制备.

1 实验部分

1.1 催化剂材料制备

采用离子交换法制备Fe-beta催化剂. 配置Fe 离子浓度为0.2 mol/L的不同铁金属前驱体溶液,将 H-beta分子筛与183 mL溶液/10 g铁金属前驱体溶 液在不同交换温度下搅拌5 h,并根据需要用氨水调 节出不同pH的溶液.交换完毕后,进行洗涤,烘干, 并通过不同温度煅烧后制备得Fe-beta分子筛材料.

1.2 催化剂小样制备

1)将Fe-beta分子筛材料加入蒸馏水,加入粘结剂,搅拌均匀后,形成Fe-beta浆料;2)采用堇青石蜂窝载体,调节浆料固含量后,在堇青石载体上进行涂覆,负载量160 g/L;3)将涂覆后的催化剂放入 干燥箱,140℃烘干6h;4)马弗炉中550℃煅烧3h; 5)取出后,切割成大小为 φ2.54 cm×5.08 cm的催 化剂样品备用作活性测试.

水热老化样品制备:将制备的Fe-beta催化剂在 10%H₂O+14%O₂+N₂的气氛中,650 ℃温度条件下焙

收稿日期: 2022-05-14;修回日期: 2022-06-22.

基金项目: 国家重点研发计划(No.2021YFB35033200); 云南省重大科技项目(No. 202102AB080007); 云南省基础研究计划(No.2019FD138) (National key research and development program of China (No.2021YFB35033200); The Major Science and Technology Programs of Yunnan(No. 202102AB080007); Fundamental Research Program of Yunnan Province (No.2019FD138)).

作者简介: 于飞(1987-), 男, 硕士研究生(Yu Fei(1987-), male, Master degree candidate).

^{*} 通信联系人, E-mail: shiying.chang@spmcatalyst.com.

烧100 h.

1.3 催化剂的表征

Fe-beta分子筛活性物种UV-Vis分析在日本岛 津UV-240IPC型光谱仪上进行,扫描范围200~800 nm.

1.4 催化剂的评价

采用自行设计的常压多功能微型固定床反应装

置(SGB)进行脱硝NH₃-SCR反应模拟测试,具体反 应气氛如表1,空速60 000 h⁻¹,反应温度200~550 ℃. NO、NO₂、NH₃和N₂O气体采用红外分析仪测定.

2 结果与讨论

2.1 Fe基分子筛物种分布与活性关系研究

采用不同制备条件,制备出含有不同铁物种的

表11	NH3-SCR 万	反应活性测	则试条件
-----	-----------	-------	------

	NO	NH ₃	O_2	CO_2	H_2O	N_2
Composition	500×10^{-6}	600×10^{-6}	5%	8%	5%	Balance

铁基分子筛催化剂,命名为Fe-beta(1-9).不同制备 条件的Fe-beta在固体紫外光谱下有较大的区别,因 此采用UV-Vis对Fe-beta分子筛进行不同铁物种表 征,如图1所示.该谱图中不同波段的吸收峰可以



图 1 不同 Fe-beta 催化剂 UV-Vis 对比图 Fig.1 UV-Vis spectra of different Fe-beta cayalyst

归属于不同的Fe离子物种,例如,在300 nm以下的高能谱区可以归属于孤立的Fe³⁺位点,而其配位数的不同影响了其波段,四面体配位的Fe³⁺离子的波长为215和241 nm,正八面体配位的Fe³⁺离子的波长为298 nm. 300~400 nm间的地核迁移带归属于低聚的Fe_xO_y簇,而400 nm以上为Fe₂O₃大颗粒聚合物^[10,12-13,15,20].采用高斯函数对Fe-beta的UV-Vis图进行分峰处理,并对各峰进行面积积分,获得不同Fe物种的相对比例,代表结果如表2.

将不同条件制备的Fe-beta分子筛催化剂进行 活性评价,考察其NH₃-SCR活性.如图2(a)所示, Fe-beta-3、Fe-beta-2、Fe-Beta-5、Fe-beta-4催化剂具 有较优的低温活性,200℃时,活性可达到30%以 上,同时200~250℃温区内活性增率较高,说明其 起燃特性较优.对比物种分布表(表1)发现,这4种 Fe-beta催化剂中,具有较高的I₁、I₂占比,而相对的 I₃占比相对较低.说明在Fe-beta催化剂中,孤立的

C . 1 .		I_1 /%	I ₂ /%	I ₃ /%
Catalyst	Fe/% (Mass fraction) —	$\lambda : 200-300$	$\lambda : 300-400$	$\lambda:>400$
Fe-beta-1	2.2	57.9	23.00	19.1
Fe-beta-2	2.2	64.2	18.90	16.9
Fe-beta-3	2.1	67.9	20.70	10.4
Fe-beta-4	2.0	63.8	20.30	15.8
Fe-beta-5	2.0	59.4	22.80	17.8
Fe-beta-6	2.2	54.9	23.50	21.6
Fe-beta-7	2.1	53.8	27.49	18.6
Fe-beta-8	2.2	54.4	22.39	23.2
Fe-beta-9	2.0	54.9	25.15	19.9

表2 不同 Fe-beta 催化剂物种对比 Table 2 UV-Vis analytical results of different Fe-beta cayalyst





Fe³⁺(I₁)和低聚态的Fe³⁺(I₂)是主要的活性位点,这两种物种的所占比例高低直接影响了催化剂的活性. 而大尺度的Fe₂O₃(I₃)为非活性位点,应控制并降低 其所占比例.如Fe-beta-6、Fe-beta-8,其I₃比例占到 20%以上,其200℃活性低于20%,同时在250℃时 出现了一个凹点,说明其不但低温活性差,同时降 低了起燃速率.另一方面,Fe-beta-6、Fe-beta-8在 450℃时才达到最大NO_x转化效率,500℃时,最大 NO_x转化效率开始降低,活性温度窗口较窄.

针对副产物控制,考察了不同催化剂的最大 N₂O生成量(生成温度区间为300~350 ℃),如图2(b) 所示.对比N₂O生成量最低的Fe-beta-2、Fe-beta-4 与生成量最高的Fe-beta-7,发现当低聚态的Fe³⁺(I₂) 所占比例越高,N₂O的生成量越高,N₂的选择性越 差.因此,在制备过程中,控制I₂的含量,降低副产 物N₂O生成,对改善催化剂N₂选择性也至关重要.

基于以上研究,孤立的 $Fe^{3+}(I_1)$ 和低聚态的 $Fe^{3+}(I_2)$ 是NH₃-SCR活性的主要活性位点,通过制备条件的控制,实现活性物种的有效分布是制备高效铁基分子筛的关键技术.

2.2 不同pH对活性位点及性能的影响

由图3(a)中看出,在制备Fe-beta催化剂的过程中,控制溶液pH,会直接影响Fe-beta催化剂的低温活性.当pH控制在酸性时,Fe-beta的起燃活性





(a)不同pH对NO_x转化效率影响;(b)不同制备pH分子筛UV-Vis分析图

Fig.3 NH₃-SCR activity of catalyst at different pH values (a) NO_x conversation of catalyst at different pH values

(b) UV-Vis analytical of catalyst at different pH values

受pH变化的影响较小, 175 ℃时Fe-beta-pH3与Febeta-pH5的NO,转化效率仅相差4%.当pH逐渐增 高后,催化剂低温活性逐渐降低,175 ℃时Fe-betapH7的NO_x转化效率降低到23.3%, Fe-beta-pH9的 NO,转化效率仅为13.6%.同时,Fe-beta-pH9催化剂 达到最高活性的温度超过300 ℃, 起燃性能较差. 因 此,在制备过程中,最佳的pH为3~5.

如图3(b),表3所示,pH为3~9时,Fe物种由孤

表3	不同	pH对	Fe-beta	活性物种的影响	向
----	----	-----	---------	---------	---

Table 3 UV-Vis analytical results of catalysts at ...

1.00

different pH values					
рН	Fe /%(Mass fraction)	I_1 /%	I ₂ /%	I ₃ /%	
рН = 3	2.2	54.7	25.9	19.4	
р Н=5	2.2	54.9	24.8	20.3	
pH=7	2.2	54.2	22.1	23.7	
р Н=9	2.2	55.3	18.5	26.2	

立的Fe³⁺、Fe低聚合物及Fe₂O₃组成.pH为3~5时, 孤立的Fe³⁺和低聚的Fe³⁺所占比例较高,其SCR活 性中心的浓度相对较高.随着pH的增加,孤立的 Fe³⁺所占比例无明显变化, 而低聚态的Fe³⁺逐渐转 变为大颗粒物Fe₂O₃,导致大颗粒物Fe₂O₃的浓度增 加,从而导致低温活性降低.因此,制备过程中pH 的变化会影响Fe的物种分布,最佳pH制备条件为 3~5.

2.3 不同制备温度对活性的影响

如图4(a)所示,当制备温度较低时,Fe-beta催 化剂的低温活性较差,起燃性能差,最大NO,转化 效率仅为90%. 当制备温度为50 ℃时, 低温活性提 升,起燃速率加快,同时,最大NO,转化效率增大到 98%. 进一步升高制备温度, Fe-beta催化剂低温活性 得到进一步优化,反应温度为200 ℃时NO,转化率 为27.5%,在300℃达到最大转化效率98%.

图4(b)为不同制备温度对Fe物种分布的影响. 由图4(b)可看出,制备温度对Fe交换最大的影响为 Fe含量的影响. 低温下, Fe的交换量较低, 并且交



图4不同制备温度对催化剂活性的影响

(a)不同制备温度对NO_x转化效率影响;(b)不同制备温度分子筛UV-Vis分析图

 $Fig.4\ NH_3-SCR\ activity\ of\ catalyst\ with\ different\ preparation\ temperatures\ (a)\ NO_x\ conversation\ of\ with\ different\ preparation\ temperatures\ (b)\ NO_x\ conversation\ of\ with\ different\ preparation\ temperatures\ (b)\ NO_x\ conversation\ of\ with\ different\ preparation\ temperature\ (b)\ NO_x\ conversation\ (b)\ NO_x\ conversation\ temperature\ (b)\ conversation\ temperature\ (b)\ solution\ temperature\ (b)\ solution\$ temperatures (b) UV-Vis analytical of catalyst with different Synthesis temperatures

换的Fe主要以孤立的Fe³⁺为主. 随着温度的提升, Fe交换量增加,低聚态的Fe³⁺含量增加(I₂),孤立的 Fe³⁺的比例有所降低(I,). 当温度进一步增加后, 对 Fe物种分布的影响降低,其各物种比例相接近(如 75 与 50 ℃催化剂对比), 如表4 所示. 温度的变化主 要影响Fe的交换量,对铁物种分布的影响较小,当 达到一定的制备温度后,交换量和物种分布不再 变化.

表4 不同制备温度对Fe-beta活性物种的影响

Table 4 UV-Vis analytical results of catalysts with different

synthesis temperature					
Preparation	Fe /%(Mass	I /0/	I /0/	T /0/	
temperature/°C	fraction)	I ₁ /%0	12/%	13/%	
25	0.3	91.8	-	8.2	
50	1.9	57.9	23.7	18.4	
75	2.1	57.5	24.7	17.8	

800

900

2.4 不同活性金属前驱体对活性的影响

不同活性金属前驱体对Fe-beta的活性影响主 要体现在起燃速率及活性窗口两方面.如采用3价 Fe(Fe₂(SO₄)₃, FeCl₃, Fe(NO₃)₃作为前驱体时, Fe-beta 催化剂的低温活性为30%~35%,起燃速率基本一 致,在300 ℃时达到最大转化率99%,450 ℃时NO, 转化效率降到75%以下.而采用FeCl2作为前驱体 时,反应温度为175 ℃时NO_x转化率为37%,与3价 Fe制备的催化剂接近,但是其起燃速率明显提升,





Fig.5 NH₃-SCR activity of catalyst with different precursors (a) NO_x conversation of catalysts with different precursors (b) UV-Vis analytical of catalysts with different precursors

氧化铁制备Fe-SCR催化剂时,Fe以低聚态和高聚 物存在,几乎没有骨架态的Fe,因此在低温下该催 化剂几乎没有活性. 当采用FeCl, 时, 催化剂具有较 高比例的I₁+I₂,因此其具有较好的NO_x脱除能力.

表5 不同铁源对Fe-beta活性物种的影响

Table 5 UV-Vis analytical results of catalyst with

1.00

different precursors					
Precursors	Fe /%(Mass fraction)	I ₁ /%	I ₂ /%	I ₃ /%	
Fe(NO ₃) ₃	2.2	59.4	22.8	17.8	
$\mathrm{Fe_2O_3}$	1.3	-	12.3	87.7	
FeCl_2	2.0	67.2	20.9	11.9	
FeCl ₃	2.0	63.8	20.3	15.8	
$\mathrm{Fe}_2(\mathrm{SO}_4)_3$	2.0	64.7	19.6	15.7	

2.5 不同分子筛硅铝比对活性的影响

如图6所示, 硅铝比会影响Fe金属的交换度及 物种分布,从而影响催化剂的NO,活性.当硅铝比为 15时,制备的Fe-beta催化剂不仅低温活性较低(200 ℃活性为12%)且最大NO,转化效率仅为90%.改变 分子筛硅铝比,可有效提高催化剂低温活性,200 ℃ 时活性可提高至21.6%,同时最大NO,转化效率可提 高至97%.因此,选择合适的硅铝比是确保催化剂 具有高效活性的重要保障.

225 ℃时即可达到90%以上,250 ℃达到最大转化

效率99.3%.同时在高温下,该催化剂也表现出了较

优的催化活性,450 ℃时,NO,转化效率达85%以上,

优于其他前驱体制备的催化剂.而采用氧化铁进行 制备Fe-SCR催化剂时, Fe主要以低聚态和高聚物

两种形式存在,几乎没有骨架态的Fe,因此在低温

响Fe物种的分布,对Fe的交换量影响较小. 当采用

如图5(b)和表5所示,不同的Fe前驱体主要影

下该催化剂几乎没有活性.

分子筛的Si/Al对Fe的交换量有较大的影响, 相同交换时间下, Si/Al比越高, 其酸性位点越少, 其 Fe的交换量越低. 说明在交换过程中, Fe进入分子 筛的酸性位点,形成活性物种,当Si/Al增大,Fe能 进入的酸性位点减少,故交换量也随之减小.但由 于低Si/Al交换的Fe量较多,在煅烧过程中更容易 形成大尺度的Fe₂O₃. 随着Si/Al增加, 孤立的Fe³⁺物 种的比例逐渐增加,低聚态的Fe³⁺和大尺度的Fe₂O₃







(b) UV-Vis analytical of catalyst with different SAR

Table 6 UV-Vis analytical results of catalyst with different SAR					
SAR	Fe /%(Mass fraction)	I ₁ /%	I2/%	I ₃ /%	
Si/Al=15	2.3	52.7	19.5	27.8	
Si/Al=25	2.2	57.9	23.0	19.1	
Si/Al=40	2.0	69.2	18.9	11.9	

表6 不同硅铝比对 Fe-beta 活性物种的影响

326

的比例逐渐降低. 2.6 煅烧条件对活性的影响

由图7中可以看出,在马弗炉中(空气)煅烧时, 升温速率并不会影响催化剂的活性.在煅烧的过程 中,采用管式马弗炉,通入N₂气保护,可以有效减 少Fe³⁺物种的聚合,使Fe主要以孤立的Fe³⁺形式存 在,从而提升了催化剂的低温活性(图7(a)).

升温速率主要影响低聚态 Fe^{3+} 物种与孤立 Fe^{3+} 物种的比例,较高的升温速率有利于孤立 Fe^{3+} 物种比例提高,而低升温速率下具有较高比例的低聚 $Fe^{3+}物种.在N₂气保护下焙烧,可以有效减少<math>Fe^{3+}$ 物



图7 不同煅烧条件对NH3-SCR活性的影响

(a)不同煅烧条件对NO_x转化效率影响;(b)不同煅烧条件UV-Vis分析图

Fig.7 NH_3 -SCR activity of catalyst with different calcination conditions (a) NO_x conversation of catalysts with different calcination conditions (b) UV-Vis analytical of catalyst with different calcination conditions

表7 不同煅烧方式比对 Fe-beta 活性物种的影响

Table 7 UV-Vis analytical results of catalyst with different

1...

1 . ..

calc	calcination conditions					
Calcination conditions/ (°C•min ⁻¹)	$I_1/\%$	I ₂ /%	I ₃ /%			
air, 20	53.4	22.5	23.7			
air, 5	49.2	27.5	23.5			
N ₂ , 5	61.7	19.1	19.2			

种的聚合,使Fe主要以孤立的Fe³⁺形式存在.

2.7 分子筛催化剂抗水热老化活性测试

将制备的Fe-beta与国际商用Fe-beta催化剂进 行对比,并考察其催化剂的抗水热老化性,结果如 图8所示.从图中可以看出,自主制备的Fe-beta比 国际商用催化剂具有更优的SCR活性,说明其在非 道路T4后处理中有较强的应用价值.同时,从抗水 热老化活性方面,自主制备的Fe-beta催化剂与国际 商用催化剂具有相当的抗老化活性.





3 结论

3.1 对Fe-beta催化剂进行SGB活性测试,结合 活性物种分析,总结结构与活性之间的关系如下: Fe-beta催化剂中,孤立的Fe³⁺(I₁)和低聚态的Fe³⁺(I₂) 是主要的活性位点,这两种物种的所占比例高低直 接影响了催化剂的活性.而大尺度的Fe₂O₃(I₃)为非 活性位点,应尽量控制并降低其所占比例.另外低 聚态的Fe³⁺(I₂)所占比例越高,N₂O的生成量越高, N₂的选择性越差.因此,在制备过程中,除了控制I₃ 的含量,同时要尽量降低I₂的含量,以增加N₂的选择性. 3.2 采用离子交换法制备Fe-beta催化剂, pH、 制备温度、前驱体种类、煅烧条件等制备条件会对 Fe-beta的活性位点造成影响,从而导致活性差异. 可根据不同的催化剂活性要求,调控制备条件,可 有效控制活性物种的分布.

3.3 自主制备的Fe-beta分子筛催化剂NH₃-SCR 活性与商用的国际催化剂性能相当,且具有优异的 抗水热老化活性,在非道路T4排放控制中具有较强 应用价值.

参考文献:

[1] a. Jung S M, Grange P. Characterization and reactivity of V₂O₅-WO₃ supported on TiO₂-SO₄²⁻ catalyst for the SCR reaction
 [J]. Appl Catal B: Environ, 2001, 32(1/2): 123–131.

b. Ding Xin(丁 鑫), Li Guo-bo(李国波), Huang Jun(黄 俊), *et al.* Study on denitration reaction mechanism of Pd modified multiactive site catalyst NH₃ SCR(Pd 改性多 活性位点催化剂NH₃ SCR 脱硝反应机理研究)[J]. *J* Mol Catal(China)(分子催化), 2022, **36**(1): 1–11.

c. Xie Wang-wang(谢旺旺), Zhou Guang-he(周广贺), Zhang Xiao-hong(张晓虹), *et al.* Research progress of attapulgite application in flue gas SCR denitration catalytic reaction (凹凸棒石在烟气 SCR脱硝催化反应中的应用研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(6): 546–558.

[2] a. Chae H J, Nam I S, Ham S W, et al. Characteristics of vanadia on the surface of V₂O₅/Ti-PILC catalyst for the reduction of NO_x by NH₃ [J]. Appl Catal B: Environ, 2004, 53(2): 117–126.

b. Li Ke-zhi(李柯志), Luo He(罗河), Zhao Ran(赵冉), et al. Research on the influence of calcined titanium dioxide to the newly produced selective catalytic reduction catalyst and the mechanism(具焙烧服役史钛白粉对新制脱硝 催化剂活性影响机制研究)[J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2020, **34**(5): 415–424.

[3] a. Yang Yang(杨洋), Hu Zhun(胡准), Mi Rong-li(米容立), et al. Effect of Mn loading on catalytic performance of nMnO_x/TiO₂ in NH₃-SCR reaction(Mn负载量对nMnO_x/TiO₂催化剂NH₃-SCR催化性能的影响)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2020, **34**(4): 313–325.
b. Qiao Ming(乔明), Zhang Ji-yi(张继义), Zong Lu-yao (宗路遥), et al. Research progress in catalytic denitrific-

ation performance: The catalyst type, preparation methods and activity(催化脱硝技术研究进展 一催化

剂的种类、制备方法及催化活性)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2020, **34**(2): 165-181.

- [4] Liu Fu-dong(刘福东), Shan Wen-po(单文坡), Shi Xiaoyan(石晓燕), *et al.* Research progress in vanadium-free catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH₃(用于NH₃选择性催化还原NO的非钒基催化剂 研究进展)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2011, **32**(7): 1113-1128.
- [5] Niu Can(牛 璨), Yang Chun-liu(杨春柳), Han Jin-bao (韩金保), et al. Structure and catalytic activity study of CuFe-SAPO-34 zeolites(CuFe-SAPO-34分子筛的结构 和催化性能研究)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2019, 33(3): 229–236.
- [6] Zhang Zi-hao(张子豪), Shi Jin(石琎), Chen Ming-xia (陈铭夏), et al. Influence of hydrothermal aging temperatures on Fe-Beta zeolite commercial NH₃-SCR catalyst(水 热老化温度对Fe-beta型分子筛NH₃-SCR 商业催化剂 的影响)[J]. Ind Catal(工业催化), 2017, 25(8): 41– 47.
- [7] Delahay G, Valade D, Guzm & n-Vargas A, et al. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on Fe-ZSM-5 catalysts prepared by different methods [J]. Appl Catal B: Environ, 2005, 55(2): 149–155.
- [8] Liu F, He H. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over manganese substituted iron titanate catalyst: Reaction mechanism and H₂O/SO₂ ingibiton mechanism study[J]. Catal Today, 2010, 153(3/4): 70-76.
- [9] Huang H Y, Long R Q, Yang R T, et al. Kinetics of selective catalytic reduction of NO with NH₃ on Fe-ZSM-5 catalyst
 [J]. Appl Catal A: Gener, 2002, 235(1/2): 241–251.
- [10] Kumar M S, Schwidder M, Grünert W, et al. On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO_x catalysts: New insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach[J]. J Catal, 2004, 227(2): 384–397.
- [11] Zhang Chao(张超), Zhu Li-na(朱丽娜), Hao Min-tong(郝敏彤), et al. Research progress of Fe-based zeolite NH₃-SCR catalyst (Fe基分子筛NH₃-SCR催化剂的研究进展)[J]. Speciality Petrochemicals(精细石油化工), 2021, 38 (6): 75-80.
- [12] Ma L, Chang H, Yang S, *et al.* Relations between iron sites and performance of Fe/HBEA catalysts prepared by two different methods for NH₃-SCR[J]. *Chem Eng J*, 2012, **209**: 652–660.
- [13] Vélez R P, Ellmers I, Huang H, et al. Identifying active sites for fast NH₃-SCR of NO/NO₂ mixtures over Fe-ZSM-5 by operando EPR and UV-vis spectroscopy [J]. J

Catal, 2014, 316: 103-111.

- [14] Kucherov A V, Doronkin D E, Stakheev A Y, *et al.* ESR study of competition between Fe³⁺ and Cu²⁺ active sites for NO_x selective catalytic reduction by NH₃ in Cu-Fe-Beta catalyst [J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2010, **325**(1/2): 73–78.
- [15] Kumar M S, Schwidder M, Grünert W, et al. Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content: Part II. Assessing the function of different Fe sites by spectroscopic in situ studies[J]. J Catal, 2006, 239(1): 173–186.
- [16] Pérez-Ram í rez J, Groen J C, Brückner A, et al. Evolution of isomorphously substituted iron zeolites during activation: Comparison of Fe-beta and Fe-ZSM-5 [J]. J Catal, 2005, 232(2): 318–334.
- [17] Mauvezin M, Delahay G, Coq B, et al. Identification of iron species in Fe-BEA: Influence of the exchange level
 [J]. J Phys Chem B, 2001, 105(5): 928–935.
- [18] Tang Nan(唐南), Huang Yan(黄妍), Li Yuan-yuan(李元元), et al. Low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Fe-Mn catalysts prepared by hydrothermal method(水热法制备铁锰催化剂脱销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.
- Schwidder M, Kumar M S, Klementiev K, *et al.* Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalyst of low Fe content I. Relations between active site structure performance[J]. *J Catal*, 2005, **231**(2): 314–330.
- [20] Ma Jiang-li(马江丽), Yang Dong-xia(杨冬霞), Yu Fei(于飞), et al. The effect of different silicon-aluminum ratios on selective catalytic reduction performance of Fe-Beta molecular sieves(不同硅铝比对Fe-Beta分子筛选择性催化还原性能的影响)[J]. J Funct Mater(功能材料), 2020, 51(5): 05202–05207.

Effect of Iron Sites and Synthesis Procedure of Fe-beta Catalysts on NH₃-SCR Performance

YU Fei , MA Jiang-li, REN De-zhi, LAI Hui-long, YIN Xue-mei, ZHAO Yun-kun, CHANG Shi-ying * (*Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co, Ltd, Kunming 650106, China*)

Abstract: Fe-Beta molecular sieves were prepared by ion exchange method under different synthesis conditions, and effects of preparation on NH₃-SCR properties were investigated. The adsorption peaks were assigned to different active sites with the UV-Vis analysis. The spectral below 300 nm, spectral between 300~400 nm and spectral above 400 nm were assigned to isolated Fe³⁺, oligomeric Fe_xO_y clusters and large-scale Fe₂O₃ clusters, respectively. Based on the investigation of effects on the NH₃-SCR activity, the isolated Fe³⁺ and oligomeric Fe³⁺ species were the main active sites, which directly affects the activity with different proportion. While the large-scale Fe₂O₃ was an inactive site, and its proportion should be controlled and reduced. In addition, the higher proportion of oligomeric Fe³⁺, the higher N₂O generated and the worse N₂ selectivity. Therefore, except for controlling the content of large-scale Fe₂O₃, the content of oligomeric Fe³⁺ should be reduced to increase the selectivity of N₂ during the preparation. The synthesis conditions such as pH, temperature, precursor type, Si/Al and the calcination condition would affect the active sites of Fe-beta during the ion exchange, resulting in differences in activity. Regulating the synthesis conditions can effectively control the distribution of active species based on different catalyst activity requirement. **Key words**: iron sites; NH₃-SCR properties; Fe-beta molecular catalyst; automotive exhaust