

利用含有模板剂的 SAPO-34 分子筛制备高效铜基催化剂

孔祥力¹, 邱鸣慧¹, 杨璐¹, 王安然¹, 范益群¹,
孔德双², 谷昌军², 宦秀桦², 孔令仁²

(1. 南京工业大学 化工学院 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009; 2. 江苏高淳陶瓷股份有限公司, 南京 211300)

摘要: 氮氧化物污染已经成为一个严重的环境问题。利用分子筛催化剂进行选择性催化还原(SCR)处理氮氧化物是最有效的方法之一。为了降低现有催化剂的制备成本, 本工作直接利用含有模板剂的分子筛浆料为原料, 通过预处理、离子交换及一次焙烧的方法制备 Cu-SAPO-34 催化剂。采用 XRD、BET、TG、ICP、XPS、SEM、TPR、TPD 及 NH₃-SCR 等对制备的 Cu-SAPO-34 样品进行表征, 并对离子交换过程中的 pH 条件进行了优化。研究结果表明: 利用含模板剂的分子筛浆料制备得到催化剂含有 2.43% Cu、立方晶型完整、酸性较强以及催化还原性能优秀。在 200~450℃下, NO 转化率超过 80%, 并且在 300℃时转化率达到最高 97.8%。与使用商品化 SAPO-34 制备的催化剂相比, 两者具有相似的微观结构和 SCR 性能。SAPO-34 分子筛中少量模板剂的存在对最终制备得到的 Cu-SAPO-34 催化剂的性能影响很小。因此采用含有模板剂的分子筛浆料制备高效 Cu-SAPO-34 催化剂是可行的。

关键词: 离子交换; 催化剂; 分子筛; 模板剂

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation of High-performance Cu-SAPO-34 Catalysts without Removal of Templating Agents

KONG Xiang-Li¹, QIU Ming-Hui¹, YANG Lu¹, WANG An-Ran¹, FAN Yi-Qun¹,
KONG De-Shuang², GU Chang-Jun², HUAN Xiu-Hua², KONG Ling-Ren²

(1. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China; 2. Jiangsu Gaochun Ceramics Co., Ltd, Nanjing 211300, China)

Abstract: The pollution of nitrogen oxides has become a serious environmental problem. Selective catalytic reduction (SCR) with zeolites is one of the most effective ways to remove nitrogen oxides. To reduce the cost of the catalysts' preparation, a facile fabrication method of high-performance Cu-SAPO-34 catalysts without removal of templating agents was proposed. Zeolite slurry containing templating agents was directly applied as a raw material to prepare the Cu-SAPO-34 catalyst followed by pretreatment, ion exchange and one-time calcination. As prepared catalysts were systematically investigated by XRD, BET, TG, ICP, XPS, SEM, TPR, TPD, and NH₃-SCR. In the ion exchange

收稿日期: 2017-12-28; 收到修改稿日期: 2018-02-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0205700); 国家自然科学基金项目(91534108, 21506093); 国家高技术研究发展计划项目(2012AA03A606); 江苏省基础研究计划(自然科学基金)青年基金(BK20150947); 江苏高校优势学科建设工程(PAPD); 江苏省“六大人才高峰”项目(2012JNHB016)
National Key R&D Plan (2016YFC0205700); National Natural Science Foundation of China (91534108, 21506093); National High Technical Research Program of China (2012AA03A606); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20150947); Project Funded by the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD); "Peak Specialists in Six Industries" High-level Specialist Fund of Jiangsu Province (2012JNHB016)

作者简介: 孔祥力(1993-), 男, 博士研究生. E-mail: ginolax@njtech.edu.cn

通讯作者: 范益群, 教授. E-mail: yiqunfan@njtech.edu.cn

process, different pH conditions were studied and optimized. The optimized catalyst with Cu content of 2.43% performed a cubic crystal, high acidity and catalytic activity. The NO conversion rate was more than 80% in the range of 200~450°C, and the highest value was 97.8% obtained at 300°C. Compared with the catalyst prepared from commercial SAPO-34, the as-prepared Cu-SAPO-34 catalysts without removal of templating agents exhibited similar microstructure and catalytic performance. These results indicate that the presence of a small amount of templating agent in the SAPO-34 zeolites makes no difference to fabricate high-performance Cu-SAPO-34 catalysts. It is a feasible method to prepare high-performance Cu-SAPO-34 catalysts without removal of templating agents.

Key words: ion exchange; catalyst; zeolite; template agent

分子筛材料以其独特的规整晶体结构和优秀的催化效果而被广泛应用于生物和化工等领域^[1]。例如在氮氧化物(NO_x)废气处理方面, 含 CHA 结构的分子筛型催化剂, 如 Cu-SAPO-34, 因具有较高的 NO_x 转化率和 N₂ 选择性、较宽的活性温窗、较强的水热稳定性而成为选择性催化还原(SCR)催化剂研究的焦点^[2-4]。但 Cu-SAPO-34 催化剂材料的常规制备过程包括分子筛合成、离子交换、涂覆以及多次焙烧^[5], 制备成本高, 限制了其大规模使用。

分子筛的合成方法主要包括水热合成^[6-7]、固相合成和气相合成^[8]等。其中水热合成法具有产量高, 易于工业化的优点, 在相当长的时间内仍将是工业上合成分子筛的主要方法^[9]。但分子筛浆料中含有模板剂时, 比表面积和孔容积较小, 需要使用大量的洗涤水, 并通过高温焙烧除去模板剂^[10-11], 再进行离子交换。为简化制备工艺, 有研究者提出用铜源作为原料之一, 通过水热合成法一步制备 Cu-SAPO-34 催化剂。Turrina 等^[12]将线性多胺络合的 Cu²⁺阳离子作为结构导向剂, 与 Al(OH)₃、H₃PO₄ 及 SiO₂ 直接反应, 制备了 SCR 活性良好的 Cu-SAPO-34 和 Cu-SAPO-34-18 催化剂。但这种直接加入铜源的方法会增加铜的消耗量, 且难以控制铜离子的价态, 从而影响催化活性。Yue 等^[13]证明在模板剂封闭的介孔二氧化硅中, 模板剂与硅分子筛之间存在一个特殊的微观环境, 并且这个微观环境可以容纳氨基等基团的进入与交换。这说明在模板剂封闭的分子筛内仍然留有部分孔隙, 足够粒子进入。Xing 等^[14]在模板剂封闭的 SBA-15 介孔分子筛中负载金元素, 获得了更加良好的分散性以及催化效果。这提供了一种含有模板剂进行离子交换的可能性, 在促进元素分散的同时降低了制备成本。

如果能实现将含有模板剂的分子筛浆料进行预处理和离子交换, 制备出性能良好的 Cu-SAPO-34 催化剂, 不仅可以减少烘干和焙烧等工艺程序, 节约生产成本, 还能提高分子筛浆料的利用效率, 缓

解反应釜底液的排放问题。

本工作以含有模板剂的分子筛合成浆料为 SAPO-34 来源, 制备用于 NH₃-SCR 的 Cu-SAPO-34 催化剂, 研究了预处理、离子交换条件对催化剂结构及活性的影响, 优化了制备条件。并与用商业化 SAPO-34 分子筛制备得到的 Cu-SAPO-34 催化剂进行催化活性比较。

1 实验方法

传统制备 Cu-SAPO-34 催化剂的路线如图 1 所示, 其流程繁琐并且需要经过多次焙烧。采用含有模板剂的分子筛合成浆料为原料, 通过一次焙烧即可制备高效 Cu-SAPO-34 催化剂。

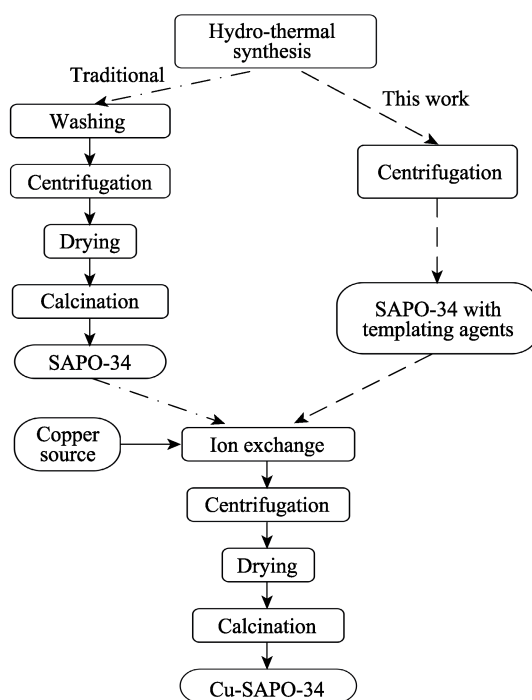


图1 传统方法与本研究所采用方法制备 Cu-SAPO-34 催化剂的流程

Fig. 1 Traditional and present preparation flow chart for Cu-SAPO-34

1.1 分子筛浆料的预处理

从水热合成釜底部取出含有模板剂的分子筛浆料, 往浆料中加入去离子水, 在超声清洗器中超声分散 30 min。对分散好的悬浊液进行离心分离, 将分离出的固体置于 110℃ 下干燥 2 h, 得到 SAPO-34 粉末。

1.2 Cu-SAPO-34 分子筛的制备

按固液质量比为 1:50 的比例, 将一定量的 SAPO-34 粉末加入到不断搅拌的 0.1 mol/L 的硝酸铜溶液中, 再加入氨水调节溶液 pH; 在 80℃ 下进行离子交换。待反应完成, 过滤交换液, 并用去离子水洗涤截留的粉体, 至滤液呈中性。在得到的粉体中加入一定量的去离子水, 搅拌 20 min, 过滤后将粉体置于 120℃ 下干燥 5 h, 再在 550℃ 下焙烧 4 h, 最后得到负载完成的 Cu-SAPO-34 分子筛。

1.3 Cu-SAPO-34 分子筛的表征

采用日本 Rigaku 公司 Miniflex 600 型 X 射线衍射仪表征粉体的晶体结构(测试条件为: 测量电压 40 kV, 测试电流 40 mA, 步幅 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描角度 $20 \sim 80^\circ$, 射线为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线); 采用美国 Micromeritics 公司 TriStar II 3020 型氮气吸附脱附仪表征粉体的孔结构性质(包括比表面积、孔径、孔体积等), 以 N_2 为吸附介质, 测定温度为 77 K; 采用日本 JEOL 公司 JEM-2100 型透射电镜表征粉体的微观形貌及尺寸; 采用电感耦合等离子体色谱仪(ICP, Optima 7000 DV-ICP, Perkin-Elmer, USA)测定催化剂离子含量; 采用美国 MicrotracBEL 公司 BEL-CAT 型全自动化学吸附仪进行 H_2 -TPR 与 NH_3 -TPD 测试, 表征粉体还原性能以及酸性强弱。

在常压固定床反应器中测试催化剂的 NH_3 -SCR 活性^[15-17]。进料气体组成为: 700×10^{-6} NO, 700×10^{-6} NH_3 , 7.5vol% O_2 和 N_2 。气体空速(GHSV)为 10^4 h^{-1} , 反应温度为 $150 \sim 400^\circ\text{C}$ 。每 50℃ 和稳定至少 50 min 后监测反应器出口处的 NO 浓度。NO 转化率根据式(1)计算得到

$$X_{\text{NO}} = \frac{F_{\text{NO}}^{\text{in}} - F_{\text{NO}}^{\text{out}}}{F_{\text{NO}}^{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, X_{NO} —NO 转化率; $F_{\text{NO}}^{\text{in}}$ —入口 NO 浓度, mL/m^3 ; $F_{\text{NO}}^{\text{out}}$ —出口 NO 浓度, mL/m^3 。

2 结果与讨论

2.1 含模板剂的 SAPO-34 分子筛预处理

如果 SAPO-34 分子筛中含有大量的模板剂, 必然会对其微结构产生较大的影响。图 2 给出原浆料

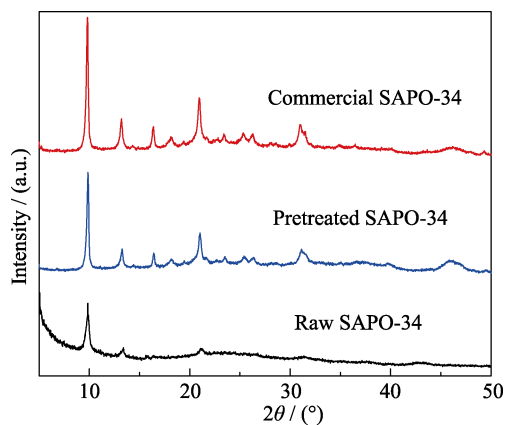


图 2 预处理前后 SAPO-34 和商业 SAPO-34 XRD 曲线

Fig. 2 XRD patterns of raw, pretreated and commercial SAPO-34

和经过预处理的 SAPO-34 分子筛焙烧前后以及商业 SAPO-34 的 XRD 分析结果, 从图中可以看出, 原浆料分子筛的特征峰强度低, 结晶度低, 而预处理后的分子筛与商业 SAPO-34 具有相似的晶型结构与结晶度, 这与文献报道的结果一致^[12, 18]。表 1 为预处理前后的分子筛及商业 SAPO-34 的 BET 测试结果, 从表中可以看出, 通过预处理去除 SAPO-34 分子筛的模板剂可以有效增大其比表面积、孔容和孔径; 预处理的 SAPO-34 与商业 SAPO-34 仍然存在差距, 这可能是因为预处理后的分子筛孔道内含有尚未除尽的模板剂, SAPO-34 纯度低于商业 SAPO-34。焙烧样品与商业分子筛差别不大, 说明实验使用的分子筛具备了与商业分子筛相近的微结构。

预处理的 SAPO-34 及商业 SAPO-34 烘干后进行热重分析。从图 3 可以看出, 失重曲线可分为两部分, 即温度低于和高于 150°C 。当温度低于 150°C 时, 样品失重主要是因为结合水的脱离; 温度高于 150°C 时, 样品失重是由于分子筛中模板剂四乙基氢氧化铵和二丙胺^[19]被缓慢去除造成的质量损失。这些结果表明商业 SAPO-34 催化剂中不含模板剂, 很小的热重损失是由于脱去了少量结合水造成的; 而预处理的 SAPO-34 分子筛除了具有结合水外, 还

表 1 预处理前后 SAPO-34 和商业 SAPO-34 的 BET 结果
Table 1 BET results of raw, pretreated and commercial SAPO-34

	Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size/nm
Raw SAPO-34	~119.0	~0.123	~5.9
Pretreated SAPO-34	375.8	0.248	10.5
Pretreated SAPO-34 after calcination	489.1	0.265	12.7
Commercial SAPO-34	512.4	0.271	13.3

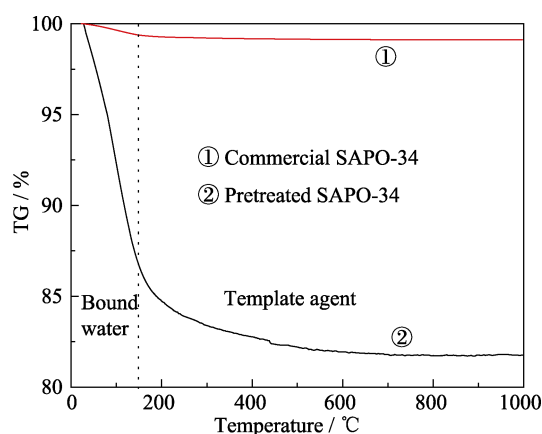


图3 预处理 SAPO-34 和商业 SAPO-34 热重曲线

Fig. 3 Thermogravimetric curves of pretreated SAPO-34 and commercial SAPO-34

含有少量模板剂。

下文将着重考察 SAPO-34 分子筛中存在少量模板剂时对离子交换制备的 Cu-SAPO-34 催化剂的影响。

2.2 模板剂对 Cu-SAPO-34 结构的影响

以硝酸铜作为铜源, 对预处理的 SAPO-34 分子筛进行液相离子交换制备 Cu-SAPO-34 分子筛催化剂。离子交换液的 pH 是离子交换程度的重要影响因素之一。图 4(a)为不同 pH 条件下制备的 Cu-SAPO-34 催化剂的 XRD 图谱, 从图中可以看出, pH 为 4.8 和 5.0 制备的样品, 在 $2\theta=35.5^\circ$ 和 38.6° 处未出现 CuO 的特征峰, 说明制备的催化剂均能保持 SAPO-34 的特征结构^[19-20], 而且金属铜元素的分散性良好或已经全部进入到分子筛的孔道内。预处理的 SAPO-34 分子筛和商业 SAPO-34 分子筛在 pH 为 5.2 下进行离子交换制备的 Cu-SAPO-34 催化剂的 XRD 图谱没有明显差别, 说明少量模板剂不会影响 SAPO-34 离子交换前后的结构。当 pH 大于 5.2 时, 催化剂中出现了较强的 CuO 特征峰。根据 SCR 反应机理, 活性中心主要是分散在 SAPO-34 骨架六棱柱的八元环面上靠近六元环处的孤立 Cu^{2+} ^[21-22], 而 CuO 颗粒起不到催化作用, 而且过多的 CuO 颗粒会阻塞分子筛的孔道。通过 XPS 分析 pH 5.2 采用预处理 SAPO-34 制备的催化剂中 Cu 元素的价态, 结果如图 4(b)所示。在 933.8 和 953.4 eV 处出现了明显的 Cu^{2+} 特征峰, 944.0 eV 是表面团聚的 CuO 颗粒产生的强度峰^[23], 表明 Cu 元素在催化剂中主要以二价离子的形式存在于分子筛的孔道内, 几乎没有产生 CuO, 这与 XRD 的结果相一致。因此进行离子交换时 pH 应选择小于 5.2。

铜的负载量对催化剂的 SCR 性能有重要影响。本研究对不同 pH 条件下制备的 Cu-SAPO-34 催化

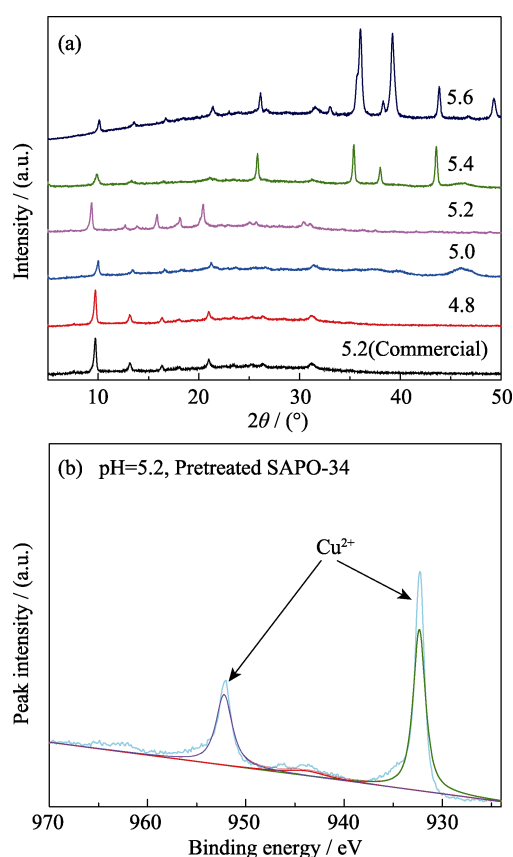


图4 不同 pH 条件下制备的催化剂 XRD(a)及 XPS(b)图谱
Fig. 4 XRD patterns (a) and XPS spectra (b) of catalysts prepared with different pH

剂进行 ICP 和 BET 测定, 结果如表 2 及图 5 所示。随着 pH 升高, Cu 的负载量不断增大, 催化剂的比表面积和孔径则不断减小, 这是由于离子交换过程中分子筛发生不可逆水解导致的。由于含有模板剂的 SAPO-34 和商业 SAPO-34 分子筛具有的 H 位数量相当, 因此在相同条件下的 Cu 负载量相近。而商业 SAPO-34 分子筛原有的表面积和孔体积较大, 基于其制备的 Cu-SAPO-34 催化剂具有较大的比表面积和孔体积。闫春迪等^[24]研究表明, 随着铜交换量的增加, 催化剂的 SCR 活性先增加后减少, 当铜载量为 2.37wt% 时, Cu-SAPO-34 催化剂在低温区间(150~300℃) SCR 活性最好。该铜负载量与在 pH 5.2 条件下制备的样品相近。根据 SCR 机理, Cu^{2+} 为反应的活性中心, Cu^{2+} 含量相近可表明两者具有相近的活性温窗以及最高 NO 转化率。当 pH 大于 5.2 时, 样品 Cu 含量进一步增大的部分原因是因为生成了氧化铜(见图 4), 而不具活性中心的 CuO 的增加反而会导致材料的比表面积急剧下降。从图 5 可以看出, 制备的催化剂表面均具有介孔结构, 当 pH 较低时, 吸附等温线呈现 H3 型滞后环, 表明催化剂表面颗粒堆积形成狭缝状孔。当 pH 升高时, 出现 CuO 团聚, 小颗粒阻塞了堆积孔, 使得吸附等温线接近 I 型等温线。

表 2 不同 pH 条件下制备的催化剂 ICP 和 BET 结果
Table 2 ICP and BET of catalysts prepared with different pH

pH	Cu content/wt%	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(m ³ ·g ⁻¹)
4.8	0.82	204.9	0.170
5.0	2.03	184.3	0.165
5.2	2.43	176.4	0.157
5.4	5.15	143.2	0.123
5.6	6.57	139.6	0.118
5.2 (Commercial)	2.50	208.4	0.165

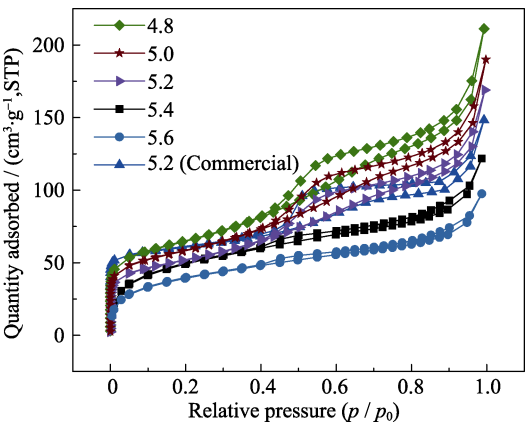


图 5 不同 pH 条件下制备的催化剂 N₂ 吸附-脱附等温线
Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherms of catalysts prepared with different pH

图 6 为不同 pH 条件下制备得到的 Cu-SAPO-34 催化剂 SEM 照片, 从图中可以看到, 不同 pH 条件下得到的催化剂均能保持 SAPO-34 的特征规则立方型晶体^[25]。pH 小于 5.2 时, 催化剂表面较为平整; 当 pH 大于 5.2 时, 催化剂表面会出现较多氧化铜小颗粒, 这与图 4 的检测结果一致。此外, 基于预处理 SAPO-24 与基于商业化 SAPO-34 制备的催化剂的

晶型一致, 说明少量模板剂的存在不会影响离子交换反应以及最终催化剂的晶型。

还原性能是催化剂性能的重要指标之一。对样品进行 H₂-TPR 分析, 结果如图 7 所示。当 pH 为 4.8 和 5.0 时, TPR 曲线上出现“低温峰”和“高温峰”(两峰存在部分重叠), 两峰分别对应 Cu²⁺→Cu⁺和 CuO→Cu⁰ 还原步骤^[26]; 而当 pH 为 5.2 时, 催化剂的 TPR 曲线只出现强度很大的“低温峰”, 说明几乎没有 CuO 成分。由于 Cu²⁺是 SCR 催化反应的活性位点, Cu-SAPO-34 的“低温峰”越高表明其 SCR 活性越强^[27]。此外, 预处理 SAPO-34 与基于商业化 SAPO-34 制备的催化剂相比, 低温峰位置和强度相近, 说明以分子筛合成浆料为原料通过预处理和离子交换制备 Cu-SAPO-34 的方法在经济技术上是可行的, 最佳 pH 为 5.2。

2.3 Cu-SAPO-34 催化性能表征

催化剂表面酸性影响了反应物 NH₃ 的吸附与迁移, 因此对预处理 SAPO-34 与商业 SAPO-34 在相同条件下制备的催化剂进行 NH₃-TPD 分析, 结果如图 8 所示。在 150℃左右的低温脱附峰归属于吸附在 P-OH 和框架外 Al 的 NH₃, 以及物理吸附的 NH₃ 的脱附; 260℃左右为 Cu²⁺产生的 Lewis 酸性位; 400℃左右属于吸附在分子筛骨架 Si-OH-Al 的 B 酸性位上的 NH₃ 脱附峰^[28]。总体上, 两者的酸性差距不大, 商业化 SAPO-34 的中温峰较高, 低、高温峰较低, 这是由于铜负载量较多, 占据了较多的 Si-OH-Al 的 B 酸性和 P-OH 酸性位, 提供了更多的 Cu²⁺酸性位导致的。

以硝酸铜为铜源, 将含少量模板剂的 SAPO-34 分子筛在 pH 为 5.2 的条件下进行离子交换, 制备 Cu-SAPO-34, 对其进行氮氧化物的还原测试^[3, 20, 29-31],

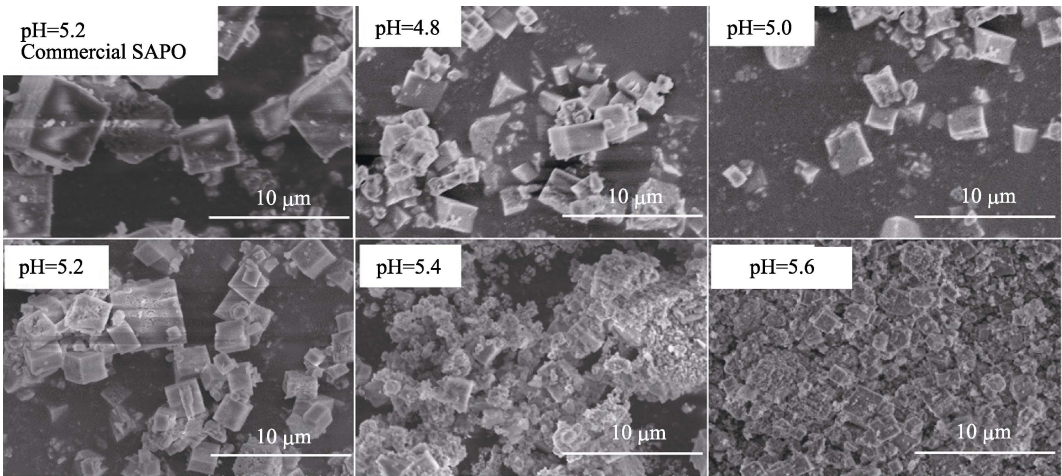


图 6 不同 pH 条件下制备的催化剂 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of catalysts prepared with different pH

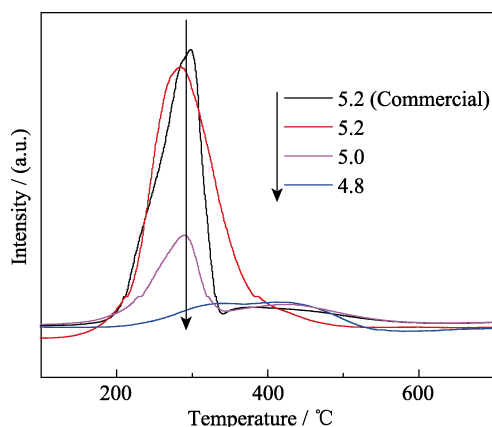


图7 不同 pH 条件下制备的催化剂 TPR 曲线
Fig. 7 TPR curves of catalysts prepared with different pH

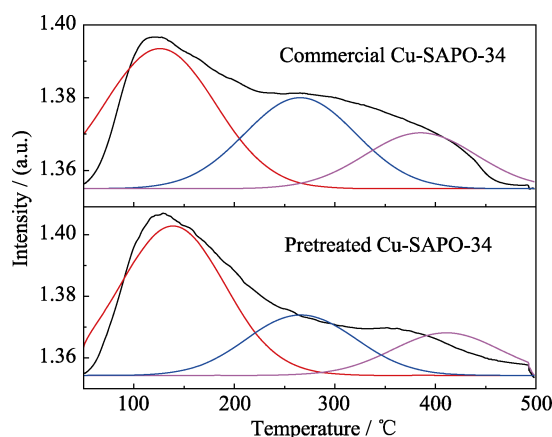


图8 预处理 Cu-SAPO-34 和商业 Cu-SAPO-34 的 TPD 曲线
Fig. 8 TPD curves of pretreated and commercial Cu-SAPO-34

并且与基于商业 SAPO-34 在相同条件下制备的催化剂进行比较, 实验结果如图 9 所示。从图 9 可以看出, 两种催化剂 SCR 性能相近, 对于所有样品, 在 200~450℃ 下, NO 转化率超过 80%; 在 300℃ 下, 预处理 Cu-SAPO-34 达到的最高转化率为 97.8%。当温度低于 200℃ 时, 催化剂的活性不够, 转化率较低。当温度高于 350℃ 时, 发生氨的直接氧化, 导致 NO 转化率降低。温度较低时, 商业 Cu-SAPO-34 的还原性能较强, 这是由于其原有比表面积较大, 更有利于 NH₃ 的吸附和迁移, 但在高温段出现 NH₃ 氧化时, 发生的程度也较大, 导致商业 Cu-SAPO-34 催化转化率要略低于预处理 Cu-SAPO-34^[3, 32-33]。实验结果表明, 含有模板剂的 SAPO-34 可以制备出高 SCR 活性的 Cu-SAPO-34 催化剂。

3 结论

以水热合成釜底浆料中含有模板剂的分子筛作

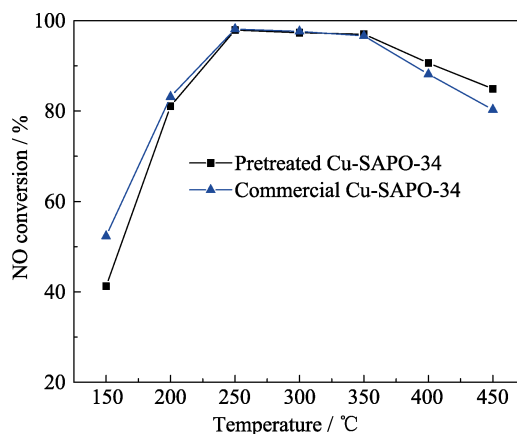


图9 预处理 Cu-SAPO-34 和商业 Cu-SAPO-34 的 SCR 测试结果
Fig. 9 SCR tests of pretreated and commercial Cu-SAPO-34

为原料, 通过适当预处理后直接进行液相离子交换, 减少烘干、焙烧等工艺程序, 高效制备了 NH₃-SCR 的 Cu-SAPO-34 催化剂。

实验结果表明, 对浆料进行适当的预处理, 除去杂质以及部分模板剂。在 pH 5.2 条件下进行离子交换制备得到的 Cu-SAPO-34 催化剂微结构性能良好, Cu 元素分布均匀, 晶型结构呈现立方型, 且活性中心 Cu²⁺ 含量最佳。制备得到的催化剂材料具有较好的酸性, 有利于 SCR 的进行。在相同工艺条件下, 分别由含有模板剂的 SAPO-34 分子筛与商业 SAPO-34 制备得到的 Cu-SAPO-34 催化剂, 在颗粒形貌、微结构性质及 NH₃-SCR 催化活性方面性能相当。因此采用含有模板剂的分子筛浆料可以制备出高 SCR 活性的 Cu-SAPO-34 催化剂。

参考文献:

- [1] ZHANG JIAN, LI GUANG-ZHONG, ZHANG WEN-YAN, *et al.* Reviews for purification technology of diesel exhausts. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, **38**(S3): 316-320.
- [2] LEISTNER K, MIHAI O, WIJAYANTI K, *et al.* Comparison of Cu/BEA, Cu/SSZ-13 and Cu/SAPO-34 for ammonia-SCR reactions. *Catalysis Today*, 2015, **258**: 49-55.
- [3] MA L, CHENG Y, CAVATAIO G, *et al.* Characterization of commercial Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts with hydrothermal treatment for NH₃-SCR of NO_x in diesel exhaust. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **225**: 323-330.
- [4] OLSSON L, WIJAYANTI K, LEISTNER K, *et al.* A kinetic model for sulfur poisoning and regeneration of Cu/SSZ-13 used for NH₃-SCR. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **183**: 394-406.
- [5] PEREDA-AYO B, UDL T, ROMERO-SAEZ M, *et al.* Influence of the washcoat characteristics on NH₃-SCR behavior of Cu-zeolite monoliths. *Catalysis Today*, 2013, **216**: 82-89.
- [6] LIU RONG, WANG PENG-FEI, CHA FEI, *et al.* Preparation of rare earths modified SAPO-34 and its catalysis performance in synthesis of light olefins from CO₂ hydrogenation. *Fine Chemicals*, 2016, **33**(4): 413-418.

- [7] WEI TING-XIAN, GAO LI-JUAN, ZHAO TIAN-SHENG. Synthesis of Mg-APO-34 molecular sieve with microwave irradiation and its catalytic performance in methanol-to-olefins reaction. *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*, 2009, **25**(6): 841–845.
- [8] ZHANG L, YAO J, ZENG C, *et al.* Combinatorial synthesis of SAPO-34 via vapor-phase transport. *Chemical Communications*, 2003, **17**(17): 2232–2233.
- [9] XIN A, YUE G, JIANG L, *et al.* Research advances in SAPO-34 synthesis. *Modern Chemical Industry*, 2010, **30**(6): 25–29.
- [10] LI J, ZHANG F, LI L, *et al.* Progress in SAPO - 34 molecular sieve research. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2005, **24**(4): 434–440.
- [11] LIU H, XIE Z, ZHANG C, *et al.* Synthesis of small crystal SAPO-34 molecular sieve. *Journal of East China University of Science and Technology (Natural Sciences Edition)*, 2003, **29**(5): 527–530.
- [12] TURRINA A, ESCHENROEDER E, BODE B, *et al.* Understanding the structure directing action of copper–polyamine complexes in the direct synthesis of Cu-SAPO-34 and Cu-SAPO-18 catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, **215**: 154–167.
- [13] YUE M, SUN L, CAO Y, *et al.* Efficient CO₂ capturer derived from as-synthesized MCM-41 modified with amine. *Chemistry-a European Journal*, 2008, **14**(11): 3442–3451.
- [14] XING Z, GAO Y, SHI L, *et al.* Fabrication of gold nanoparticles in confined spaces using solid-phase reduction: significant enhancement of dispersion degree and catalytic activity. *Chemical Engineering Science*, 2017, **158**: 216–226.
- [15] BROOKSHEAR D, NAM J, NGUYEN K, *et al.* Impact of sulfation and desulfation on NO_x reduction using Cu-chabazite SCR catalysts. *Catalysis Today*, 2015, **258**: 359–366.
- [16] ELLMERS I, VÉLEZ R, BENTRUP U, *et al.* SCR and NO oxidation over Fe-ZSM-5 – the influence of the Fe content. *Catalysis Today*, 2015, **258**: 337–346.
- [17] KWON D, PARK K, HONG S. Enhancement of SCR activity and SO₂ resistance on VO_x/TiO₂ catalyst by addition of molybdenum. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **284**: 315–324.
- [18] 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 NH₃. *Journal of Catalysis*, 2012, **289**: 21–29.
- [19] FUNKE H, TOKAY B, ZHOU R, *et al.* Spatially resolved gas permeation through SAPO-34 membranes. *Journal of Membrane Science*, 2012, **409**: 212–221.
- [20] CAO Y, FENG X, XU H, *et al.* Novel promotional effect of yttrium on Cu-SAPO-34 monolith catalyst for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ (NH₃-SCR). *Catalysis Communications*, 2016, **76**: 33–36.
- [21] SU W, LI Z, PENG Y, *et al.* Correlation of the changes in the framework and active Cu sites for typical Cu/CHA zeolites(SSZ-13 and SAPO-34) during hydrothermal aging. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**(43): 29142–29149.
- [22] 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. *Journal of Catalysis*, 2013, **297**: 56–64.
- [23] DONG D, 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. *Catalysis Today*, 2015, **258**: 28–34.
- [24] YAN CHUN-DI, CHENG HAO, WANG SHU-DONG. Effects of copper content in Cu-SAPO-34 on its catalytic performance in NH₃-SCR of NO_x. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, **42**(6): 743–750.
- [25] LI S, FALCONER J, NOBLE R. Improved SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separations. *Advanced Materials*, 2006, **18**(19): 2601–2603.
- [26] NIU C, SHI X, LIU F, *et al.* High hydrothermal stability of Cu-SAPO-34 catalysts for the NH₃-SCR of NO_x. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **294**: 254–263.
- [27] YANG HAI-PENG, JIANG SHUI-YAN, ZHOU REN-XIAN. NH₃-SCR performance over different types of Cu modified zeolites at low temperature. *Journal of Zhejiang University (Science Edition)*, 2014, **41**(4): 440–445.
- [28] SU QIAN, HUANG YAN, ZHANG YING, *et al.* Effects of copper sources on selective catalytic reduction of NO with NH₃ of Cu-SAPO-34. *Journal of Molecular Catalysis(China)*, 2016, **30**(2): 151–158.
- [29] 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. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **180**: 775–787.
- [30] FAN S, XUE J, YU T, *et al.* The effect of synthesis methods on Cu species and active sites over Cu/SAPO-34 for NH₃-SCR reaction. *Catalysis Science & Technology*, 2013, **3**(9): 2357–2364.
- [31] PETITTO C, DELAHAY G. Selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ on Cu-SAPO-34 catalysts: influence of silicium content on the activity of calcined and hydrotreated samples. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **264**: 404–410.
- [32] SHAN W, SONG H. Catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperature. *Catalysis Science & Technology*, 2015, **5**(9): 4280–4288.
- [33] LIU ZHI-QIANG, TANG LEI, CHANG LI-PING, *et al.* In situ synthesis of Cu-SAPO-34/cordierite for the catalytic removal of NO_x from diesel vehicles by C₃H₈. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, **32**(4): 546–554.