

# Cu-SSZ-13/碳化硅废料复合材料的合成及其 NH<sub>3</sub>-SCR 性能研究

罗 清<sup>1</sup>, 苑 青<sup>1,2</sup>, 蒋前勤<sup>1</sup>, 于乃森<sup>1</sup>

(1. 大连民族大学 国家民委新能源与稀土资源利用重点实验室, 辽宁省光电材料与器件重点实验室, 大连 116600;  
2. 中国科学院 大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

**摘 要:** 太阳能电池硅片切割工艺中使用碳化硅作为切割硅片的磨料, 切割后会形成大量的废料-一种碳化硅基混合物(HT-SiC), 其中含有少量金属等杂质。本工作开发了一种新型催化剂, 将 Cu-SSZ-13 分子筛和 HT-SiC 通过水热法结合离子交换制备成一种复合材料 Cu-SSZ-13/HT-SiC, 并应用于脱硝催化反应。在合成 Cu-SSZ-13 分子筛时使用两种模板剂: *N, N, N*-三甲基-1-铵金刚烷(TMAdOH)和铜胺络合物(Cu-TEPA)。实验结果表明, 在 HT-SiC 的参与下, TMAdOH 模板成功得到 SSZ-13 晶体, 而使用 Cu-TEPA 模板得到的可能是非晶态结构。在 NH<sub>3</sub>-SCR 反应中, 结果显示, Cu-SSZ-13/HT-SiC 在中高温区间相比纯相 Cu-SSZ-13 更加出色, 在 500 °C 时, 前者的 NO 消耗量约为后者的 11 倍。另外, 相比于用纯相 SiC( $\alpha$ -SiC)合成的 Cu-SSZ-13/ $\alpha$ -SiC 催化剂, Cu-SSZ-13/HT-SiC 在整个温度区间的催化活性表现更佳。这些良好的性能不仅归因于 SiC 良好的导热性和热稳定性, 而且归因于 HT-SiC 中存在的少量 Fe 组分, 在脱硝催化反应中充当了还原 NO 的活性位点。该方法不仅解决了废弃磨料环境污染的问题, 也为重复利用 SiC 废料提供了新的途径。

**关 键 词:** SSZ-13; 复合材料; 碳化硅废料; 氨气选择性催化还原

中图分类号: X705 文献标识码: A

## Cu-SSZ-13/SiC-waste Composite: Synthesis and Application for NH<sub>3</sub>-SCR

LUO Qing<sup>1</sup>, YUAN Qing<sup>1,2</sup>, JIANG Qian-Qin<sup>1</sup>, YU Nai-Sen<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Photosensitive Materials & Devices of Liaoning Province, Key Laboratory of New Energy and Rare Earth Resource Utilization of State Ethnic Affairs Commission, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China; 2. State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

**Abstract:** Solar cell wafer cutting process produces a lot of silicon carbide-based waste named HT-SiC. Herein, we developed a novel catalyst through a one-pot hydrothermal process combined with an ion-exchange method to synthesize Cu-SSZ-13/HT-SiC composite and applied in denitration catalytic reaction. TMAdOH and Cu-TEPA were used as templates to prepare the precursor for Cu-SSZ-13, respectively. Results showed that, with participation of HT-SiC, SSZ-13 crystal was successfully obtained by using TMAdOH template, while it would get only amorphous structure by using Cu-TEPA template. NH<sub>3</sub>-SCR(Selective Catalytic Reduction, SCR) exhibited catalytic activity and stability of Cu-SSZ-13/HT-SiC in medium and high temperature zones was more effective than those of Cu-SSZ-13 without HT-SiC, and NO consumption by the former was about 11-fold of the latter at 500 °C. Moreover, compared with Cu-SSZ-13/ $\alpha$ -SiC catalyst prepared with pure SiC ( $\alpha$ -SiC), Cu-SSZ-13/HT-SiC shows better

收稿日期: 2018-11-19; 收到修改稿日期: 2019-03-04

基金项目: 大连民族大学自主科研基金(DC201502080409); 大连民族大学大学生创新创业训练计划项目(201812026149)  
Fundamental Research Funds for the Central Universities (DC201502080409); 2018 Training Program of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates in Dalian Minzu University (201812026149)

作者简介: 罗 清(1996-), 男, 本科生. E-mail: 2792206808@qq.com

通讯作者: 苑 青, 讲师. E-mail: yuanqing@dlmu.edu.cn

catalytic activity in the whole temperature range. These favorable performances are attributed not only to the good thermal conductivity and thermal stability of SiC, but also to the 7.34wt% Fe component contained in HT-SiC, which acts as an active site for reducing NO in NH<sub>3</sub>-SCR. This method not only provides a way to reuse the SiC waste, but also enhances denitrification activity of Cu-SSZ-13 in medium and high operating temperature.

**Key words:** SSZ-13; composite; silicon carbide waste; NH<sub>3</sub>-selective catalytic reduction (NH<sub>3</sub>-SCR)

随着全球石油资源日益短缺和温室效应的恶化,柴油机因其热效率高和使用寿命长而被广泛应用于交通运输行业<sup>[1-2]</sup>。全球机动车已开始呈现使用“柴油”的趋势,但是柴油机的氮氧化物(NO<sub>x</sub>)排放会引起一系列严重的环境问题,比如:光化学烟雾和酸雨等。因此,如何从柴油中除去 NO<sub>x</sub> 是环境催化领域的主要挑战之一。目前,使用氨气作为还原剂的选择性催化还原(NH<sub>3</sub>-SCR)是一种最有效的 NO<sub>x</sub> 净化手段<sup>[3-5]</sup>。基于这项技术,研究人员一直在努力探索适当的脱硝催化剂,其中 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 和不同类型的沸石是最具代表性的催化材料<sup>[6-8]</sup>。

SSZ-13 是由 AlO<sub>4</sub> 和 SiO<sub>4</sub> 共用顶点的氧原子首尾连接而构成的一种分子筛,其孔道尺寸为 0.38 nm×0.38 nm,比表面积可达 700 m<sup>2</sup>/g<sup>[9-10]</sup>。较高的比表面积、良好的水热稳定性、更多的表面酸质子中心和阳离子交换性能使得 SSZ-13 在柴油机废气净化<sup>[11]</sup>、甲醇制烯烃<sup>[12]</sup>和 CO<sub>2</sub> 吸附分离<sup>[13]</sup>等应用中表现出优异的性能。然而,SSZ-13 在 NH<sub>3</sub>-SCR 中的工作温度较低,其活性在高温下较差<sup>[14]</sup>。此外,车辆对催化剂的热稳定性要求很高,单独的分子筛在经热冲击后骨架容易坍塌<sup>[15]</sup>。而复合材料可以结合两种材料的优点,既有利于提高整体催化剂的催化活性,又能提高其热稳定性。

碳化硅(SiC)具有高强度、耐高温、耐腐蚀、良好的导热性和耐热冲击性<sup>[16]</sup>等,是化学反应催化剂载体中最理想的候选材料之一,如:醇的氧化<sup>[17]</sup>、CH<sub>4</sub> 的氧化偶联<sup>[18]</sup>、H<sub>2</sub>S 的部分氧化<sup>[19]</sup>等。然而,由于其比表面积有限和惰性表面, SiC 不能很好地分散催化剂,从而导致活性低,这在很大程度上限制了其应用。因此,提高 SiC 的比表面积、增加其表面化学活性位点的数量,对于 SiC 在工业应用中的推广具有积极意义。

在太阳能电池硅片切割工艺中, SiC 作为切割硅片的磨料,切割完成后会形成含有大量 SiC 和少量金属等杂质的混合废料(HT-SiC)。在工业上,纯 SiC 的市场价格为 ¥10<sup>6</sup>/kg 或更高,许多公司正在尝试从硅片切割废料中回收 SiC,但是回收率通常低于 30%,而且成本很高。目前, HT-SiC 不能正常使用,会造成严重的环境污染。在本课题组前期工

作中<sup>[20]</sup>,将 Cu-SSZ-13 分子筛生长在 SiC 块体上,并在 NH<sub>3</sub>-SCR 活性测试中大幅提高了 Cu-SSZ-13 的中高温区催化活性。在本工作中, Cu-SSZ-13 将和 HT-SiC 复合在一起得到一种新型脱硝催化剂。同时,在 HT-SiC 中存在的少量 Fe 组分杂质还可以作为 NH<sub>3</sub>-SCR 的活性位点<sup>[21-22]</sup>。该方法不仅可以提升 Cu-SSZ-13 在中高温区的催化活性和热稳定性,也为碳化硅废料的重复利用提供了一个良好的途径。

## 1 实验方法

实验采用 TMAdaOH 和 Cu-TEPA 两种模板剂合成 SSZ-13 分子筛。为了便于区分,由 TMAdaOH 模板合成的样品命名为 Cu-SSZ-13、Cu(x)-SSZ-13/HT-SiC;由 Cu-TEPA 模板合成的样品命名为 Cu/SSZ-13、Cu(x)/SSZ-13/HT-SiC,其中 *x* 代表 Cu 离子的负载量(质量百分比)。

### 1.1 以 TMAdaOH 为模板合成纯相 SSZ-13

SSZ-13 采用水热反应<sup>[23-24]</sup>合成。首先,将 4 g H<sub>2</sub>O 加入到 6 g NaOH 水溶液(1 mol/L)中,然后加入 4 g TMAdaOH 搅拌 1 h。接着,加入 0.1 g Al(OH)<sub>3</sub> 和 1.2 g 白炭黑并充分搅拌。将所得混合物置于 50 mL 聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中,并在烘箱中于 160 °C 下保温 4 d。冷却后,将得到的白色粉末用乙醇和去离子水洗涤数次,然后在 80 °C 干燥过夜。最后,将粉末在 550 °C 空气煅烧 5 h。

### 1.2 SSZ-13/HT-SiC 复合材料的合成

首先,将 4 g H<sub>2</sub>O 加入到 6 g NaOH 水溶液(1 mol/L)中,然后加入 4 g TMAdaOH。搅拌 1 h 后,再加入 0.1 g Al(OH)<sub>3</sub> 和 1.2 g 白炭黑并充分搅拌。接着,将 0.4、0.6、0.8 和 1.0 g HT-SiC 分别加入上述溶液中并装入 50 mL 的高压釜中。在旋转烘箱(0.7 r/min)中于 160 °C 反应 4 d 后,用乙醇和去离子水洗涤数次。最后,将粉末在 100 °C 干燥过夜,随后在 550 °C 空气煅烧 5 h。

### 1.3 Cu-SSZ-13/HT-SiC 复合材料的合成

将 SSZ-13/HT-SiC 用 0.5 mol/L Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液在 80 °C 浸润搅拌不同的时间,然后在 550 °C 空气煅烧 5 h。同时,用同样的方法制备出纯相的

Cu-SSZ-13。

#### 1.4 以 Cu-TEPA 为模板合成纯相 Cu/SSZ-13

根据 Ren 等<sup>[25]</sup>报道的方法,通过溶剂热反应合成纯相 Cu/SSZ-13。首先在磁力搅拌下将 0.45 g NaAlO<sub>2</sub> 溶解在 4.01 mL H<sub>2</sub>O 中直至溶液变澄清,然后向该溶液中加入 1.62 g NaOH 和 7.09 mL 硅酸钠并老化过夜得到溶液 1。接着,将 0.51 g NaAlO<sub>2</sub> 溶解在 4.72 g H<sub>2</sub>O 中,然后加入 1.15 g CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 1.07 g TEPA。搅拌半小时后,加入 0.25 g NaOH, 0.7 mL 溶液 1 和 3.33 mL 硅溶胶并搅拌过夜。将所得溶液转移到 50 mL 高压釜中密封并在 130 °C 保温 4 d。最后用乙醇和去离子水洗涤数次,100 °C 烘干得到蓝色粉末。

#### 1.5 Cu/SSZ-13/HT-SiC 复合材料的合成

首先按 1.4 制备 Cu/SSZ-13 的前驱液。然后分别向前驱液中加入 0、1、2 和 3 g HT-SiC。搅拌后,将混合物转移到 50 mL 高压釜密封并在旋转烘箱 (0.7 r/min) 中 130 °C 结晶 4 d, 随后冷却至室温。将所得粉末用乙醇和去离子水洗涤数次,并在空气中 100 °C 干燥过夜。

#### 1.6 催化剂的表征

在 Panalytical X'pert Empyrean-100 衍射仪上进行粉末 X 射线衍射(XRD)分析,采用 CuK $\alpha$  源 ( $\lambda=0.15418$  nm), 在 40 kV, 40 mA 下  $2\theta=5^\circ\sim50^\circ$  范围内使用 0.19(°)/s 的步长记录。在 FEI Quanta 200F 扫描电子显微镜(SEM)上观察样品形貌。使用 Micromeritics ASAP 2020 表面积和孔隙度分析仪 (Quantachrome, 美国)在 77 K 下的氮气(N<sub>2</sub>)吸附-解吸等温线测量来确定催化剂的比表面积(SSA, m<sup>2</sup>/g)和孔结构(孔体积, 平均孔径)。通过使用配备有 7757 探针(半径 2.001 mm)的瞬态热板 TPS 2500S 装置测量热导率,其最大不确定度小于读数的  $\pm 5.0\%$  ( $k=2$ )。Cu 含量是在 PerkinElmer 7300 DV 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)上测量。HT-SiC 的成分是由 Panalytical Epsilon 5 EDXRF 测量。

#### 1.7 催化剂的活性评价

将尺寸为 40~60 目(250~630  $\mu$ m)的催化剂(0.18 g)装入由内径为 6 mm 的石英制成的固定床微反应器中。使用 ECOTCH ML9841A 分析仪分析流出物中 NO 的浓度。反应在以下条件下进行: NH<sub>3</sub> 500 $\times 10^{-6}$ , NO 500 $\times 10^{-6}$ , O<sub>2</sub> 10vol%, H<sub>2</sub>O 5vol%, N<sub>2</sub> 为平衡气体,总气体流量为 400 mL/min,空速(GHSV)为 8 $\times 10^4$ /h。以下等式用于计算 NO 转化百分比:

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

## 2 结果与讨论

图 1(a)显示了 HT-SiC 和由 TMAdaOH 模板合成的 SSZ-13/HT-SiC 复合材料的 XRD 图谱。对于 HT-SiC, 不仅存在 SiC 的特征峰, 而且存在 Si 的衍射峰。当加入 0.4 g HT-SiC 时, 没有出现 SSZ-13 的特征峰。当 HT-SiC 的量为 0.6 g 时, 出现纯相 SSZ-13 的特征峰, 没有杂质。随着 HT-SiC 含量的增加, SSZ-13 的衍射峰峰强增加, 峰形更尖锐, 半峰宽更窄, 说明 SSZ-13 的结晶度越来越好<sup>[26-28]</sup>。此外, 通过 Scherrer 公式计算晶粒尺寸应呈增大趋势。在所有 SSZ-13/HT-SiC 样品中都保留了 SiC 的特征峰。由于 SSZ-13 的衍射峰强, SiC 的特征峰相对变弱。此外, 由 Cu-TEPA 为模板合成的纯相 Cu/SSZ-13 和 Cu/SSZ-13/HT-SiC 复合材料的 XRD 图谱如图 1(b) 所示。当在前驱体溶液中不添加 HT-SiC 时, 获得具有高结晶度的纯相 Cu/SSZ-13。当 HT-SiC 的量从 1 g 增加到 3 g 时, 仅出现了单质 Si 和 SiC 的衍射峰。以上结果表明, 在 HT-SiC 的参与下, TMAdaOH 模板能够得到结晶态的 SSZ-13 分子筛, 而 Cu-TEPA 模板可能得到非晶态结构。

图 2 显示了 HT-SiC 和以 TMAdaOH 为模板合成的 SSZ-13/HT-SiC 复合材料的 SEM 照片。HT-SiC

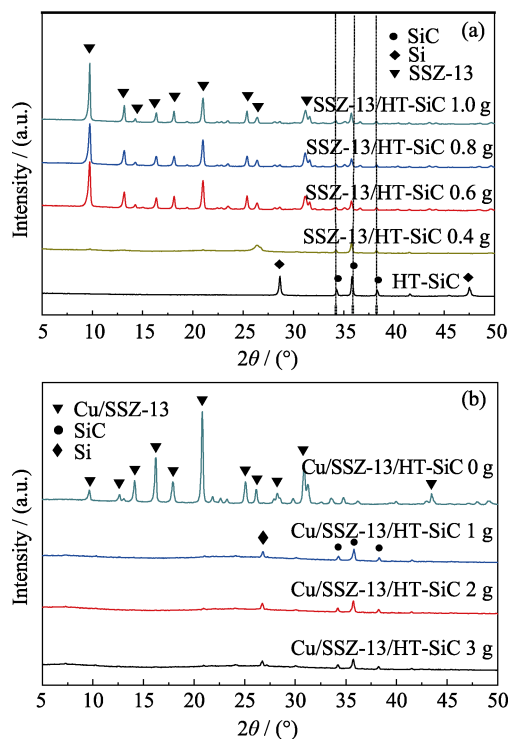


图 1 HT-SiC 和分别用(a)TMAdaOH、(b)Cu-TEPA 为模板合成的 SSZ-13/HT-SiC 复合物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of HT-SiC and SSZ-13/HT-SiC composites synthesized by using (a) TMAdaOH and (b) Cu-TEPA as template

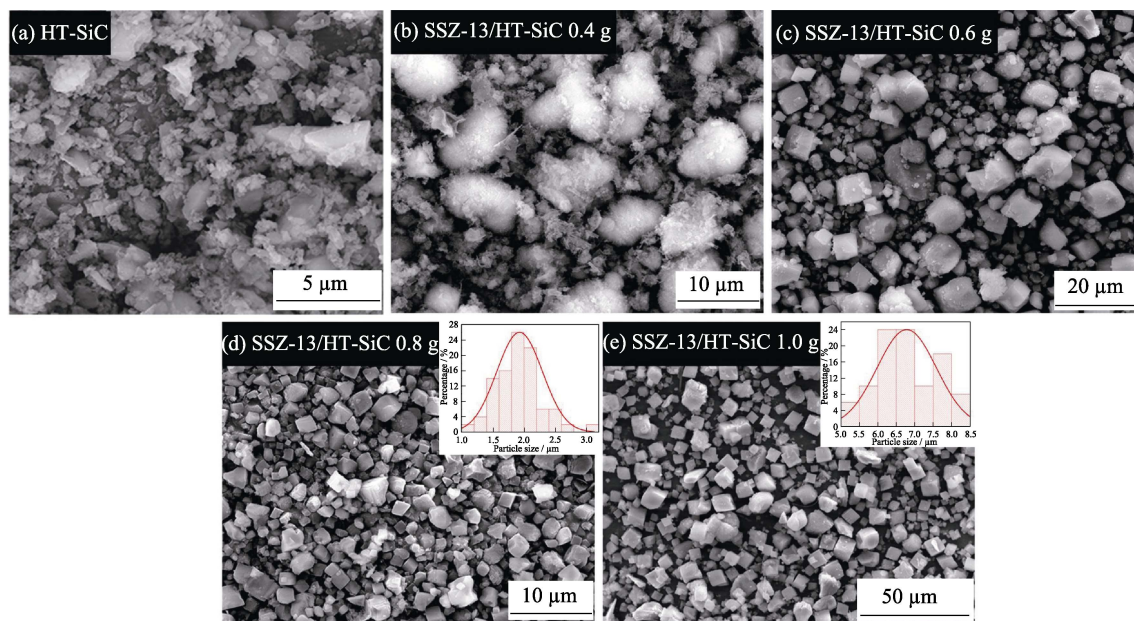


图 2 HT-SiC 和以 TMAOH 为模板合成的 SSZ-13/HT-SiC 复合物的 SEM 照片, 插图为孔径分布图  
Fig. 2 SEM images of HT-SiC and SSZ-13/HT-SiC composites synthesized by using TMAOH as template with insets showing corresponding particle size distributions

为不规则的小碎块状。当 HT-SiC 加入量为 0.4 g 时, 样品为大量絮凝物, 表明 SSZ-13 未结晶, 这与上述 XRD 分析一致。当 HT-SiC 加入量为 0.6 g 时, 出现 SSZ-13 晶体颗粒, 但晶粒尺寸不均匀。当 HT-SiC 加入量为 0.8 g 时, SSZ-13 的立方晶体变得越来越规则并且晶粒尺寸趋于均匀( $\sim 1.92 \mu\text{m}$ )。当 HT-SiC 加入量为 1.0 g 时, SSZ-13 的平均粒度继续增大至约  $6.78 \mu\text{m}$ 。此外, SEM 照片还显示由 Cu-TEPA 模板合成的纯相 Cu/SSZ-13 和 Cu/SSZ-13/HT-SiC 复合材料的照片, 如图 3 所示。没有添加 HT-SiC 时, 样品显示出具有立方相的规则形态, 平均粒径约为  $800 \text{ nm}$ 。加入 1 g HT-SiC 时, 样品呈蜂窝大块状, 并且每个块的尺寸不均匀。当 HT-SiC 增加到 2 或 3 g 时, 样品的形貌没有变化, 都呈多孔块状。该结果说明在 HT-SiC 的作用下, Cu-TEPA 模板不会促进 Cu/SSZ-13 结晶, 与上述 XRD 的分析一致。

纯 SSZ-13, HT-SiC 和 SSZ-13/HT-SiC 复合材料的氮气吸附/脱附等温线如图 4 所示。纯 SSZ-13 表现为 I 型等温线, 是微孔材料的特征。BET 比表面积为  $567.7 \text{ m}^2/\text{g}$ , 总孔体积和微孔体积分别为  $0.31$  和  $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。相反, HT-SiC 呈可忽略的孔体积和比表面积。当加入 0.4 g HT-SiC 时, SSZ-13/HT-SiC-0.4 g 的比表面积与 HT-SiC 的比表面积相似, 这是 SSZ-13 没有结晶所导致的, 与上述 XRD 的结果一致。当加入 0.6 g HT-SiC 时, 复合物的比表面积迅速增加 ( $226.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 当加入 0.8 g HT-SiC 时达到最大值  $378.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。当添加 1.0 g HT-SiC 时, SSZ-13/HT-SiC-1.0 g

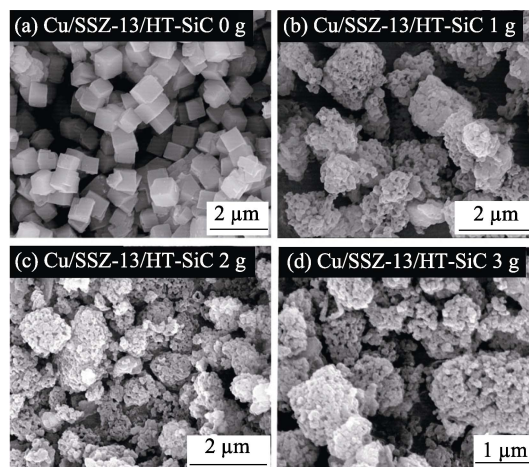


图 3 以 Cu-TEPA 为模板合成的纯相 Cu/SSZ-13 和 Cu/SSZ-13/HT-SiC 复合物的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of pure Cu/SSZ-13 and Cu/SSZ-13/HT-SiC composites prepared by using Cu-TEPA as template

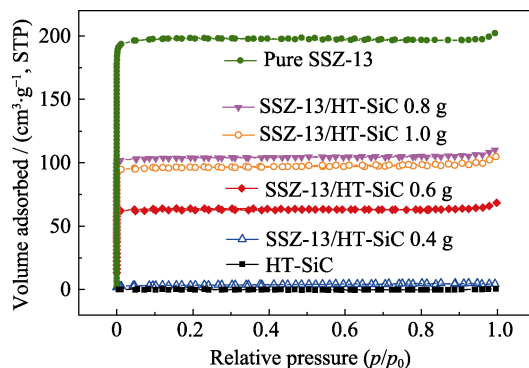


图 4 纯相 SSZ-13、HT-SiC 和 SSZ-13/HT-SiC 复合物的  $\text{N}_2$  吸附/脱附等温线

Fig. 4  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms of pure SSZ-13, HT-SiC and SSZ-13/HT-SiC composites



表 1 HT-SiC 载体、SSZ-13 和 SSZ-13/HT-SiC 复合材料的结构性质  
Table 1 Textural properties of HT-SiC support, SSZ-13 and SSZ-13/HT-SiC composites

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{t}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})^{\text{a}}$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})^{\text{b}}$
HT-SiC	0.5	0.4	0.006	—	—
SSZ-13	567.7	560.1	7.600	0.31	0.30
SSZ-13/HT-SiC-0.4 g	0.9	0.8	0.010	—	—
SSZ-13/HT-SiC-0.6 g	226.5	223.4	3.000	0.12	0.11
SSZ-13/HT-SiC-0.8 g	378.5	373.4	5.100	0.21	0.20
SSZ-13/HT-SiC-1.0 g	355.7	350.9	4.800	0.19	0.18

<sup>a</sup> $V_{\text{t}}$  = volume at  $p/p_0 = 0.994$ ; <sup>b</sup> $V_{\text{mic}}$  =  $t$ -plot method

的比表面积略小于 SSZ-13/HT-SiC-0.8 g 的比表面积。从上述 XRD 分析可以看出, SSZ-13/HT-SiC-1.0 g 的结晶度高于 SSZ-13/HT-SiC-0.8 g, 因此前者的比表面积理应高于后者<sup>[29]</sup>。然而, 由于 HT-SiC 比表面积很低, 对 N<sub>2</sub> 的吸附不显著, 因此 SSZ-13/HT-SiC-1.0 g 复合材料中过量添加 HT-SiC 是其比表面积低于 SSZ-13/HT-SiC-0.8 g 的主要原因。

虽然, SSZ-13/HT-SiC 的比表面积和孔体积均低于纯 SSZ-13, 但由于 SiC 本身仅贡献重量而不是孔, 因此 SSZ-13/HT-SiC-0.8 g 也具有较高的比表面积 (378.5 m<sup>2</sup>/g) 和微孔体积 (0.20 cm<sup>3</sup>/g), 以提供足够的空间来分散活性物质<sup>[30]</sup>。表 1 中总结了所有样品的结构特性。

图 5 为 HT-SiC, SSZ-13/HT-SiC-0.8 g 复合物和纯相 SSZ-13 沸石的导热系数。如图所示, 纯相 SSZ-13 的导热系数很低, 从 100 °C 的 1.82 W/(m·K) 至 700 °C 的 0.29 W/(m·K)。HT-SiC 则表现出高导热率, 在 100 °C 从 21.8 W/(m·K) 降低至 700 °C 的 9.99 W/(m·K)。当加入 0.8 g HT-SiC 时, SSZ-13/HT-SiC-0.8 g 复合材料的导热率从 100 °C 的 13.6 W/(m·K) 降至 700 °C 的 6.5 W/(m·K)。上述结果表明, 与纯相 SSZ-13 相比, HT-SiC 的加入提高了 SSZ-13/HT-SiC-0.8 g 复合材料的导热性。

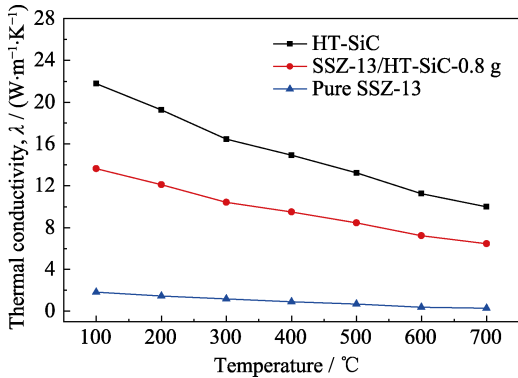


图 5 纯相 SSZ-13、HT-SiC 和 SSZ-13/HT-SiC-0.8 g 复合物的热导率曲线

Fig. 5 Thermal conductivity of HT-SiC, SSZ-13/HT-SiC-0.8 g composite and pure SSZ-13

经过 Cu<sup>2+</sup>交换后, 获得 Cu-SSZ-13/HT-SiC 和 Cu-SSZ-13 催化剂, 其中每个样品中的 Cu 含量是通过 ICP 测得的, 然后计算出 Cu 离子的质量分数(占未添加 HT-SiC 的 SSZ-13 分子筛)。图 6(a)所示在 NH<sub>3</sub>-SCR 中测试了不同类型的催化剂。对于纯相 SiC( $\alpha$ -SiC), 在整个温度范围内 NO 的转化率低于 15%, 表明其催化活性非常低。对于 HT-SiC, 通过 XRF 测定 HT-SiC 样品中含有 Si 35.72wt%, Fe 7.34wt%, Cu 0.28wt%, Ca 0.22wt%, P 0.13wt%, Zn 0.11wt%, Mn 0.03wt%等。HT-SiC 的 NO 转化率在 350 °C 时达到 66%, 并且在 500 °C 的高温下仍然保持在 40%以上, 远高于  $\alpha$ -SiC。这可能是因为 HT-SiC 中存在的 7.34wt% Fe 作为 NH<sub>3</sub>-SCR 的活性中心所导致的<sup>[31-33]</sup>。对于 Cu/SSZ-13/HT-SiC, 由于加入 HT-SiC 时 Cu/SSZ-13 不结晶, 所以其 DeNO<sub>x</sub> 活性非常差<sup>[25, 34-35]</sup>, 在整个温度范围内 NO 的转化率低于 15%, 该结果和上述 XRD 的分析一致。对于由 TMAdaOH 模板合成的 Cu(4)-SSZ-13 催化剂, 在低温区域的 NO 转化率快速增加并在 250 °C 达到 100%; 在 250 °C 至 400 °C 的中温区内活性缓慢下降, 但仍保持在 80%以上; 400 °C 以上, 活性迅速下降, 当升至 500 °C 时活性降低至 44%。对于 Cu-TEPA 模板合成的 Cu(5)/SSZ-13 样品, 由于存在较高的 Cu 离子交换含量, 它比 Cu(4)-SSZ-13 显示出更好的 DeNO<sub>x</sub> 活性; 在低温区 100~200 °C, NO 转化率迅速升高并达到 90%以上; 在 250 °C 以上达到 100%。随着温度的升高, NO 转化率逐渐降低, 在 500 °C 时降为 56%。当 Cu-SSZ-13 与纯相  $\alpha$ -SiC 复合后, 尽管 Cu(1)-SSZ-13/ $\alpha$ -SiC 的活性在低温区 (100~175 °C) 低于 Cu(5)/SSZ-13, 但在 200 °C 时转化率达到 97%并保持到 300 °C。300 °C 以上, 活性缓慢下降, 但仍在 500 °C 保持在 68%左右, 这显然高于没有 SiC 复合的两个样品。对于 Cu(1)-SSZ-13/HT-SiC 催化剂, 由于 HT-SiC 中含有 7.34wt% 的 Fe 组分, 增加了脱硝催化反应的活性位点, 因此在整个温度区间内, 该催化剂的催化活性略优于

Cu(1)-SSZ-13/ $\alpha$ -SiC, 300  $^{\circ}\text{C}$  以上 NO 转化率下降缓慢, 在 500  $^{\circ}\text{C}$  时仍能保持 76% 的转化率。此外, 根据 Cu 的质量, Cu(1)-SSZ-13/HT-SiC、Cu(4)-SSZ-13 和 Cu(5)/SSZ-13 三个样品所消耗的 NO 的摩尔数也分别计算得出, 如图 6(b) 所示。在整个反应温度范围内, Cu(1)-SSZ-13/HT-SiC 催化剂消耗的 NO 摩尔数远高于单一的 Cu-SSZ-13 沸石。Cu(1)-SSZ-13/HT-SiC 在 500  $^{\circ}\text{C}$  转化  $15.2 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{NO}}/(\text{g}_{\text{Cu}} \cdot \text{min})$ , 约为单一 Cu(4)-SSZ-13 的 11 倍。这些结果表明, 将 HT-SiC 与沸石 Cu-SSZ-13 复合后具有良好的导热性, 可以防止 Cu-SSZ-13 由于预期的局部过热而丧失其催化活性。此外, Fe 组分的存在也对 Cu-SSZ-13 的中高温区活性有提升作用。因此, HT-SiC 的加入对 Cu-SSZ-13 在中高温区的脱硝活性具有稳定的作用。

图 7 所示为 Cu(1)-SSZ-13/HT-SiC, Cu(5)/SSZ-13 和 Cu(4)-SSZ-13 的热稳定性测试曲线。我们对同一个样品进行了三次重复性脱硝催化测试。对于 Cu(1)-SSZ-13/HT-SiC, 三个循环后催化活性只在 300  $^{\circ}\text{C}$  以上降低了 3%, 说明在 HT-SiC 的帮助下, Cu-SSZ-13 的骨架结构并没有发生明显的

变化, 三次循环后仍能在中高温区保持较高的活性。对于单一的 Cu(5)/SSZ-13 或 Cu(4)-SSZ-13 分子筛, 第二次循环后 NO 的转化率降幅~17%, 在第三次循环后降幅达到~50%, 说明在经过一次高温热冲击后, Cu-SSZ-13 的结构有所破坏, 在第二次高温冲击后, Cu-SSZ-13 的结构破坏得更严重, 因此活性大幅度下降。为了验证该结论, 对三次循环后的样品做了  $\text{N}_2$  吸附/脱附表征, 如图 8 所示。Cu(1)-SSZ-13/HT-SiC 样品在三次循环后比表面积有少许降低, 仍然保持 I 型的微孔结构, 其比表面积为  $356.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 。而 Cu(4)-SSZ-13 样品在三次循环后微孔结构被破坏, 孔径增大至介孔范围, 其比表面积降低到  $39.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。该结果进一步说明 HT-SiC 的加入增强了 Cu-SSZ-13 的抗热冲击性, 稳定了其中高温区的催化活性。

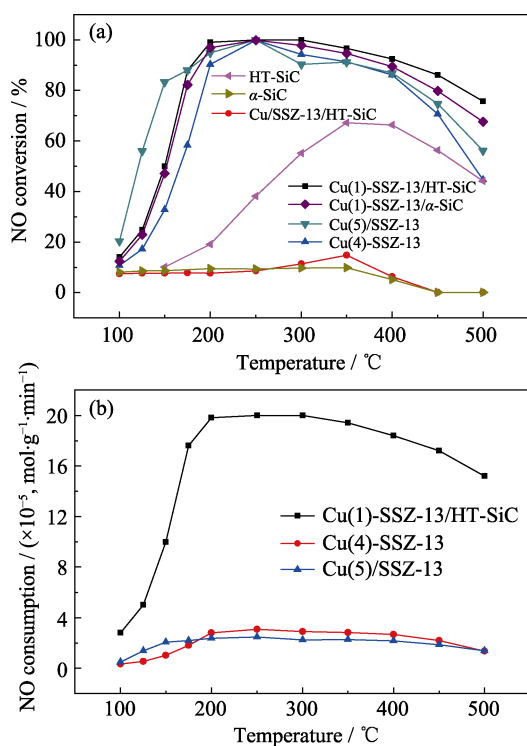


图 6 (a) HT-SiC、用 TMAdaOH 或 Cu-TEPA 模板合成的 Cu-SSZ-13 和 Cu-SSZ-13/HT-SiC 复合物的  $\text{NH}_3$ -SCR 测试; (b) Cu(1)-SSZ-13/HT-SiC、Cu(4)-SSZ-13 和 Cu(5)/SSZ-13 三种催化剂每克 Cu 每分钟所消耗 NO 的摩尔数

Fig. 6 (a) Denitrification activity of HT-SiC, Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-13/HT-SiC catalysts synthesized by using TMAdaOH or Cu-TEPA as template with different Cu contents; (b) The mole of NO consumed ( $\text{mol}_{\text{NO}}/(\text{g}_{\text{Cu}} \cdot \text{min})$ ) by Cu(1)-SSZ-13/HT-SiC, Cu(4)-SSZ-13 and Cu(5)/SSZ-13 catalysts

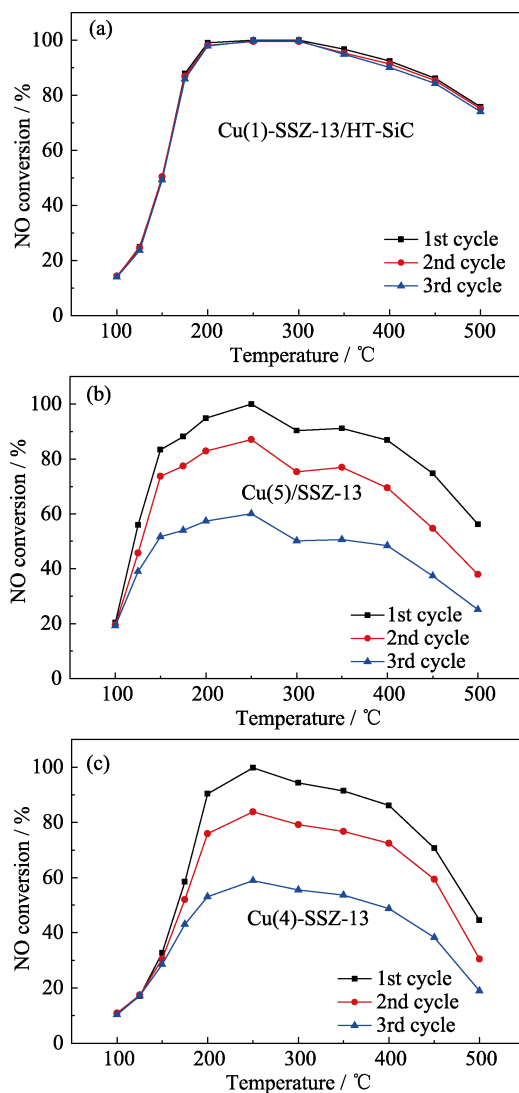


图 7 Cu(1)-SSZ-13/HT-SiC, Cu(5)/SSZ-13 和 Cu(4)-SSZ-13 催化剂的热稳定性测试结果

Fig. 7 Thermal stability of Cu(1)-SSZ-13/HT-SiC, Cu(5)/SSZ-13 and Cu(4)-SSZ-13 catalysts

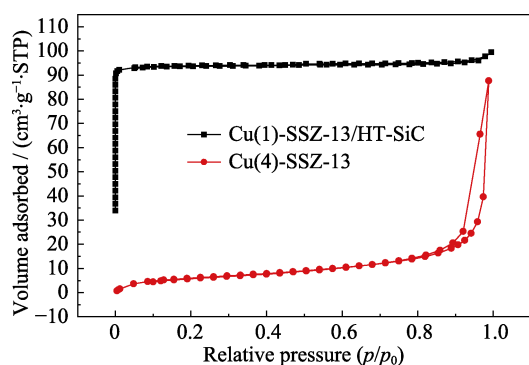


图8 三次循环脱硝测试后 Cu(1)-SSZ-13/HT-SiC 和 Cu(4)-SSZ-13 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附等温线

Fig. 8 N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms of Cu(1)-SSZ-13/HT-SiC and Cu(4)-SSZ-13 catalysts after three-cycle NH<sub>3</sub>-SCR test

### 3 结论

本研究通过一步水热法结合离子交换将太阳能电池晶片切割工艺中产生的一种碳化硅废料 (HT-SiC) 和 SSZ-13 复合在一起并应用在 NH<sub>3</sub>-SCR 反应中。实验结果显示, 在 HT-SiC 的作用下, TMAdaOH 模板可以促进 SSZ-13 结晶, 而使用 Cu-TEPA 模板可能得到的是非晶态结构。Cu 离子交换后, Cu-SSZ-13/HT-SiC 复合催化剂在中高温区显示出比单一的 Cu-SSZ-13 分子筛更优异的催化活性。该结果不仅归因于 SiC 良好的导热性和抗热冲击性, 而且得益于 HT-SiC 中存在 7.34wt% 的 Fe 组分。这种新型脱硝催化剂不仅为 SiC 废料回收再利用提供了新的方法, 而且稳定了 Cu-SSZ-13 在中高工作温度下的脱硝活性。

### 参考文献:

- [1] LIU H Y, MA X, LI B W, *et al.* Combustion and emission characteristics of a direct injection diesel engine fueled with biodiesel and PODE/biodiesel fuel blends. *Fuel*, 2017, **209**: 62–68.
- [2] ELSANUSI O A, ROY M M, SIDHU M S. Experimental investigation on a diesel engine fueled by diesel-biodiesel blends and their emulsions at various engine operating conditions. *Appl. Energy*, 2017, **203**: 582–593.
- [3] LIU F D, YU Y B, HE H. Environmentally-benign catalysts for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> from diesel engines: structure–activity relationship and reaction mechanism aspects. *Chem. Commun.*, 2014, **50**(62): 8445–8463.
- [4] BEALE A M, GAO F, LEZCANO-GONZALEZ I, *et al.* Recent advances in automotive catalysis for NO<sub>x</sub> emission control by small-pore microporous materials. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**(20): 7371–7405.
- [5] ANGGARA T, PAOLUCCI C, SCHNEIDER W F. Periodic DFT characterization of NO<sub>x</sub> adsorption in Cu-Exchanged SSZ-13 zeolite catalysts. *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**(49): 27934–27943.
- [6] SHWAN S, JANSSON J, OLSSON L, *et al.* Chemical deactivation of H-BEA and Fe-BEA as NH<sub>3</sub>-SCR catalysts—effect of potassium. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2015, **166**: 277–286.

- [7] WANG H Y, WANG B D, SUN Q, *et al.* New insights into the promotional effects of Cu and Fe over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> NH<sub>3</sub>-SCR catalysts towards oxidation of Hg<sup>0</sup>. *Catal. Commun.*, 2017, **100**: 169–172.
- [8] WANG J H, ZHAO H W, HALLER G, *et al.* Recent advances in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> on Cu-Chabazite catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2017, **202**: 346–354.
- [9] FICKEL D W, D'ADDIO E, LAUTERBACH J A, *et al.* The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2011, **102**(3/4): 441–448.
- [10] SZANYI J, KWAK J H, ZHU H Y, *et al.* Characterization of Cu-SSZ-13 NH<sub>3</sub> SCR catalysts: an *in situ* FT-IR study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**(7): 2368–2380.
- [11] GUNTER T, PESEK J, SCHAFER K, *et al.* Cu-SSZ-13 as pre-turbine NO<sub>x</sub>-removal-catalyst: impact of pressure and catalyst poisons. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2016, **198**: 548–557.
- [12] MASI H D, ROHANI S, KONDO J N, *et al.* Low-temperature methanol dehydration to dimethyl ether over various small-pore zeolites. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2017, **217**: 247–255.
- [13] ZHENG Y H, HU N, WANG H M, *et al.* Preparation of steam-stable high-silica CHA (SSZ-13) membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> separation. *J. Membrane Sci.*, 2015, **475**: 303–310.
- [14] OORD R, TEN HAVE I C, ARENDS J M, *et al.* Enhanced activity of desilicated Cu-SSZ-13 for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and its comparison with steamed Cu-SSZ-13. *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7**(17): 3851–3862.
- [15] CHINTALA V, SUBRAMANIAN K A. Hydrogen energy share improvement along with NO<sub>x</sub> (oxides of nitrogen) emission reduction in a hydrogen dual-fuel compression ignition engine using water injection. *Energy. Convers. Manage.*, 2014, **83**: 249–259.
- [16] KAWAMURA T, HORI D, KANGAWA Y, *et al.* Thermal conductivity of SiC calculated by molecular dynamics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, **47**(12): 8898–8901.
- [17] ZHAO L, KONG L P, LIU C Z, *et al.* AgCu/SiC-powder: a highly stable and active catalyst for gas-phase selective oxidation of alcohols. *Catal. Commun.*, 2017, **98**: 1–4.
- [18] WANG H, SCMAK R, PAUL B, *et al.* Porous silicon carbide as a support for Mn/Na/W/SiC catalyst in the oxidative coupling of methane. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2017, **537**: 33–39.
- [19] DUONG-VIET C, TRUONG-PHUOC L, TRAN-THANH T, *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotubes decorated silicon carbide as a metal-free catalyst for partial oxidation of H<sub>2</sub>S. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2014, **482**: 397–406.
- [20] ZHOU T Y, YUAN Q, PAN X L, *et al.* Growth of Cu/SSZ-13 on SiC for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>. *Chinese J. Catal.*, 2018, **39**(1): 71–78.
- [21] MARTIN N, VENNESTROM P N R, THOGERSEN J R, *et al.* Fe-containing zeolites for NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>: effect of structure, synthesis procedure, and chemical composition on catalytic performance and stability. *Chem. –Eur. J.*, 2017, **23**(54): 13404–13414.
- [22] REN Z Y, FAN H, WANG R. A novel ring-like Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalyst: tungstophosphoric acid modification, NH<sub>3</sub>-SCR activity and tolerance to H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>. *Catal. Commun.*, 2017, **100**: 71–75.
- [23] SHISHKIN A, KANNISTO H, CARLSSON P A, *et al.* Synthesis and functionalization of SSZ-13 as an NH<sub>3</sub>-SCR catalyst. *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**(11): 3917–3926.
- [24] XU R N, ZHANG R D, LIU N, *et al.* Template design and economical strategy for the synthesis of SSZ-13 (CHA-Type) zeolite as an excellent catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>

- by ammonia. *ChemCatChem*, 2015, **7**(23): 3842–3847.
- [25] REN L M, ZHU L F, YANG C G, *et al.* Designed copper–amine complex as an efficient template for one-pot synthesis of Cu-SSZ-13 zeolite with excellent activity for selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by  $\text{NH}_3$ . *Chem. Commun.*, 2011, **47**(35): 9789–9791.
- [26] XIE K P, WOO J, BERNIN D, *et al.* Insights into hydrothermal aging of phosphorus-poisoned Cu-SSZ-13 for  $\text{NH}_3$ -SCR. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2018, **241**: 205–216.
- [27] WANG J, SHAO L, WANG C, *et al.* Controllable preparation of various crystal size and nature of intra-crystalline diffusion in Cu/SSZ-13  $\text{NH}_3$ -SCR catalysts. *J. Catal.*, 2018, **367**: 221–228.
- [28] HAN L N, ZHAO X G, YU H F, *et al.* Preparation of SSZ-13 zeolites and their  $\text{NH}_3$ -selective catalytic reduction activity. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2018, **261**: 126–136.
- [29] TAKATA T, TSUNOJI N, TAKAMITSU Y, *et al.* Nanosized CHA zeolites with high thermal and hydrothermal stability derived from the hydrothermal conversion of FAU zeolite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2016, **225**: 524–533.
- [30] GE S B, GENG W C, HE X W, *et al.* Effect of framework structure, pore size and surface modification on the adsorption performance of methylene blue and  $\text{Cu}^{2+}$  in mesoporous silica. *Colloid Surface A*, 2018, **539**: 154–162.
- [31] GAO F, WASHTON N M, WANG Y L, *et al.* Effects of Si/Al ratio on Cu/SSZ-13  $\text{NH}_3$ -SCR catalysts: implications for the active Cu species and the roles of Brønsted acidity. *J. Catal.*, 2015, **331**: 25–38.
- [32] OHLIN L, BEREZOVSKY V, OBERG S, *et al.* Effect of water on the adsorption of methane and carbon dioxide in zeolite Na-ZSM-5 studied using *in situ* ATR-FT-IR spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**(51): 29144–29152.
- [33] GENG W C, GE S B, HE X W, *et al.* Volatile organic compound gas-sensing properties of bimodal porous  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  with ultrahigh sensitivity and fast response. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**(16): 13702–13711.
- [34] YU L M, ZHONG Q, ZHANG S L. Research of copper contained SAPO-34 zeolite for  $\text{NH}_3$ -SCR De $\text{NO}_x$  by solvent-free synthesis with Cu-TEPA. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2016, **234**: 303–309.
- [35] ZHANG T, CHANG H Z, YOU Y C, *et al.* Excellent activity and selectivity of one-pot synthesized Cu SSZ-13 catalyst in the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen. *Environ. Sci. Technol.*, 2018, **52**(8): 4802–4808.