Hans Journal of Chemical Engineering and Technology 化学工程与技术, 2026, 16(6), 368-378
Published Online November 2026 in Hans. https://www.hanspub.org/journal/hjcet
https://doi.org/10.12677/hjcet.2026.166036

Hans汉斯

一步法制备Cu/SAPO-34催化剂及其低温NH_3-SCR脱硝性能研究

孟召轲，隋雪洁，郑薇薇，耿旭超，苑景锐，桑国顶，刘欣梅*

中国石油大学(华东)化学化工学院，山东 青岛

收稿日期：2026年10月10日；录用日期：2026年11月4日；发布日期：2026年11月12日

摘　要

Cu/SAPO-34催化剂优异的脱硝活性使其在NH_3-SCR反应中被广泛关注，但较低的低温(<250℃)活性严重制约了其在低温工况中的应用。针对这一瓶颈，本研究以MTO废催化剂为原料、采用一步法制备了Cu/SAPO-34催化剂，系统研究催化剂的物理结构、Cu物种类型与分布、表面酸性与低温NH_3-SCR性能。结果表明，Cu物种主要以孤立Cu^{2+}和CuO形式存在，二者都可推动NH_3-SCR反应，但孤立Cu^{2+}是影响低温性能的关键活性中心。丰富的酸量促进NH_3的吸附与活化；发达的孔结构在确保反应物分子快速扩散的同时，提高了Cu^{2+}的利用率。相比浸渍法制备的催化剂，一步法所得催化剂表现出更高的低温脱硝活性，在150℃时其对NO_x转化率高达99.3%，且显著抑制副产物N_2O的生成。本研究创新了Cu/SAPO-34催化剂的制备方法，并阐明了催化剂的构效关系，可为高低温活性铜基催化剂的设计提供理论支撑。

关键词

Cu/SAPO-34，低温脱硝，孤立Cu^{2+}，制备方法

One-Step Synthesis of Cu/SAPO-34 Catalysts with Enhanced Low-Temperature NH_3-SCR NO_X Reduction Performance

Zhaoke Meng, Xuejie Sui, Weiwei Zheng, Xuchao Geng, Jingrui Yuan, Guoding Sang, Xinmei Liu*

College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao Shandong

Received: October 10, 2026; accepted: November 4, 2026; published: November 12, 2026

*通讯作者。

文章引用: 孟召轲, 隋雪洁, 郑薇薇, 耿旭超, 苑景锐, 桑国顶, 刘欣梅. 一步法制备 Cu/SAPO-34 催化剂及其低温NH_3-SCR 脱硝性能研究[J]. 化学工程与技术, 2026, 16(6): 368-378. DOI: 10.12677/hjcet.2026.166036

Abstract

The outstanding denitrification activity of Cu/SAPO-34 catalysts has garnered widespread attention in the NH_3-SCR reaction, but their relatively low activity at temperatures below 250˚C significantly restricts their application under low-temperature conditions. To address this limitation, this study prepared Cu/SAPO-34 catalysts using spent MTO catalysts as raw materials via a one-step method, systematically investigating the catalysts' physical structure, types and distribution of Cu species, surface acidity, and low-temperature NH_3-SCR performance. Results indicate that Cu species mainly exist as isolated Cu^{2+} and CuO, both of which can facilitate the NH_3-SCR reaction, with isolated Cu^{2+} being the key active center affecting low-temperature performance. The abundant acidity promotes NH_3 adsorption and activation, while the well-developed pore structure ensures rapid diffusion of reactants and enhances Cu^{2+} utilization. Compared with catalysts prepared by impregnation, the one-step method catalysts exhibit superior low-temperature denitrification activity, achieving an NO_x conversion of up to 99.3% at 150˚C, and significantly suppressing the formation of the by-product N_2O. This study innovatively develops a preparation method for Cu/SAPO-34 catalysts and elucidates the structure-activity relationship, providing theoretical support for the design of copper-based catalysts with high activity across both high and low temperatures.

Keywords

Cu/SAPO-34, Low-Temperature NO_x Reduction, Isolated Cu^{2+}, Preparation Method

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access

1. 引言

随着工业化和城市化进程的加速，氮氧化物(NO_x)的排放问题日益严峻[1]。NO_x 主要来源于化石燃料燃烧等过程，其中火力发电和柴油机尾气排放是重要排放源之一[2]。排放到大气中的 NO_x 会导致光化学烟雾和酸雨的形成，并对人体健康造成危害[3]，因此其高效减排受到广泛关注。直接分解、NO_x 贮存还原和选择性催化还原(SCR)等是常采用的尾气脱硝技术[4]，但从安全性和脱硝需求考虑，NH_3-SCR 是目前最具前景的烟气脱硝技术。

催化剂是 NH_3-SCR 技术的关键因素，其直接决定脱硝效率、装置的运行稳定性和经济性。理想的工业 SCR 催化剂需具备高低温活性窗口宽的特征[5]。目前，工业上常见的脱硝催化剂主要有金属氧化物[6]、贵金属[7]以及分子筛催化剂[8]等。金属氧化物催化剂(以 V_2O_5-WO_3/TiO_2 为代表)应用广泛，但其低温活性低、活性温度窗口较窄(通常 300℃~400℃)，从而限制了其在更严格排放标准下的发展[9]。贵金属催化剂主要以 Pt、Pd 等贵金属为活性组分，虽具有较高的低温催化活性，但其成本较高、活性温度窗口相对较窄。而负载铜的分子筛基催化剂，因其优越的温度窗口、较高的活性和稳定性而备受关注。Cu/SSZ-13 和 Cu/SAPO-34 [10]-[12]作为当前最具代表性的分子筛基催化剂，在宽温度窗口内展现出优异的 NH_3-SCR 催化活性和近 100%的 N_2 选择性[13]。然而，Cu/SSZ-13 在制备过程中使用的模板剂较为昂贵，导致其成本高，不利于工业应用[14]。而 Cu/SAPO-34 催化剂因分子筛独特的骨架结构和弱酸性特征，使其更有利于 NH_3 的吸附与活化，从而显示出突出的催化活性[15]；且其制备成本低、更加环境友好。但 Cu/SAPO-34 催化剂在低温条件下(尤其是<250℃)的 NO_x 转化率低，不能满足工业低温烟气等实际工况的需求。因

此，提升 Cu/SAPO-34 的低温脱硝活性具有重要研究意义。

Cu/SAPO-34 的低温 NH_3-SCR 性能与 Cu 物种的分布状态及其配位环境密切相关。研究表明[16]，Cu/SAPO-34 中的 Cu 物种主要包括孤立 Cu^{2+}、Cu^{+}以及表面 CuO 等。孤立 Cu^{2+}是低温 SCR 反应的核心活性位点，其参与 NO 的吸附与活化，并通过 Cu^{2+}/Cu^{+}氧化还原循环促进反应进行。因此，研究人员设法提高 Cu^{2+}在铜物种中的占比，优化催化剂的低温催化活性。通过调控铜的负载量可以适度增加活性铜物种。Tang 等人[17]利用该方法增加了孤立 Cu^{2+}的数量，使脱硝温度由 250℃降低到 200℃。制备方法显著影响 Cu 物种的存在状态及分布[18]。离子交换法是获得孤立 Cu^{2+}最常用的方法，Cu^{2+}被锚定在分子筛骨架四配位铝处；研究表明位于 SAPO-34 六元环附近的孤立 Cu^{2+}具有较高的 NH_3-SCR 活性[19]。浸渍法是在分子筛晶化完成后引入 Cu 物种，Cu 物种主要分布于分子筛外表面，更易形成 CuO 等聚集态物种[20]。一步法将 Cu 源引入合成凝胶中，使活性 Cu 物种的形成与 SAPO-34 晶化过程同步进行，有利于 Cu 物种的高度分散，且可同时形成孤立 Cu^{2+}和表面 CuO 物种[21]。前期研究人员已证实制备方法在调控 Cu 物种分布状态及其配位环境中的作用，但截至目前对 Cu 物种与低温 SCR 性能的关联关系仍缺乏深入解析。

鉴于此，本研究以磷酸铜($Cu_3(PO_4)_2$)作为铜源，采用一步法成功制备出具有优异低温活性的 Cu/SAPO-34 催化剂，揭示了催化剂的 Cu 物种分布与低温脱硝性能之间的关系。该工作为开发低成本、高效的低温脱硝催化剂提供新策略。

2. 实验部分

2.1. 材料与化学试剂

MTO 废催化剂由中国石油化工股份有限公司提供，磷酸(H_3PO_4)纯度 85%、三乙胺($C_6H_{15}N$)化学纯、四乙烯五胺($C_8H_{23}N_5$)化学纯，均由国药集团化学试剂有限公司提供，磷酸铜($Cu_3O_8P_2$)纯度 98%由上海麦克林生化科技股份有限公司提供。

2.2. 催化剂的制备

采用一步法制备不同铜负载量的 Cu/SAPO-34 催化剂。首先，将未经预处理的 MTO 废催化剂与去离子水混合，搅拌 2 h；同时，将磷酸与不同质量分数的磷酸铜混合，搅拌 2 h。随后，将铜源加入上述体系中搅拌均匀，再加入三乙胺，继续搅拌 2 h，得到均匀混合凝胶，最终得到分子筛合成凝胶的摩尔组成为 $2.0TEA:1.0Al_2O_3:0.7P_2O_5:0.3SiO_2:30.0H_2O$。将所得凝胶转移至 100 mL 不锈钢高压釜中，在 200℃下水热晶化 48 h。晶化结束后自然冷却，经离心洗涤至中性，于 100℃下干燥 12 h，最后在 550℃下焙烧 6 h，得到 Cu/SAPO-34 催化剂，分别命名为 x-Cu/SAPO-34 (x = 2, 3, 4, 5, 6)，其中 x 代表 Cu 的理论质量负载量。

作为对比样品，采用等体积浸渍法制备 Cu/SAPO-34-im。纯 SAPO-34 分子筛的合成条件与一步法相同，但不添加铜源。将其浸渍于铜盐溶液中 24 h，经 100℃干燥过夜后，于 500℃下焙烧 4 h，所得样品命名为 Cu/SAPO-34-im，Cu 负载量根据 ICP 结果确定。

2.3. 分析表征

X 射线衍射(XRD)测试采用 Bruker D8 Advance 型衍射仪完成，辐射源为 Cu Kα (40 kV, 40 mA)，在 5˚~60˚ (2θ)范围内以 5˚·min^{-1} 的扫描速率进行连续扫描。X 射线光电子能谱(XPS)由 PHI 500 型仪器测定，采用 Al Kα 射线(hν = 1253.6 eV)作为激发源。采用 Quantachrome Quadrasorb evo 分析仪测定样品的 N_2 吸附–脱附等温线，并据此表征催化剂的孔结构及织构特征。比表面积采用 BET 方法计算，总孔容根据相

对压力 $P/P_o = 0.99$ 时的吸附量确定，孔径分布则通过密度泛函理论(DFT)方法进行分析。H_2 程序升温还原(H_2-TPR)和 NH_3 程序升温脱附(NH_3-TPD)测试均在 Micromeritics 仪器上进行。其中，H_2-TPR 以 H_2 为还原气体，利用热导检测器(TCD)监测还原过程中 H_2 的消耗信号；NH_3-TPD 以 He 为载气，通过 TCD 记录 NH_3 脱附信号随温度的变化。

2.4. 催化性能评价

使用固定床反应器进行 NH_3-SCR 催化剂活性测试。首先，将催化剂压成颗粒并过筛，选取颗粒尺寸为 40~60 目的催化剂，并称取 0.5 g 催化剂样品装入内径为 10 mm 石英管中，随后将石英管装入反应器的加热炉中。测试条件如下：5 vol% O_2，500 ppm NH_3，500 ppm NO，并使用 N_2 作为平衡气。控制混合气体总流量为 500 mL/min。催化剂脱硝活性测试温度区间为 90℃~300℃，每隔 30℃取一个温度点，每个温度点稳定时间为 30 min。出气口气体成分主要包括 NO，N_2O，NH_3 和 NO_2。通过傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪监测各出口气体组分的浓度。其中 NO_x 转化率公式和 N_2 选择性公式如下：

$$NO_x\ \text{conversion} = \left(\frac{[NO_x]_{inlet} - [NO_x]_{outlet}}{[NO_x]_{inlet}}\right) \times 100\%$$

$$N_2\ \text{selectivity} = \left(1 - \frac{2[N_2O]_{outlet}}{[NO]_{inlet} + [NH_3]_{inlet} - [NO]_{inlet} - [NH_3]_{inlet}}\right) \times 100\%$$

其中，$[NO]_{inlet}$，$[NH_3]_{inlet}$ 和$[NO_x]_{inlet}$ 分别表示 NO，NH_3 和 NO_x 进入固定反应床的浓度，单位为 ppm。$[NO]_{outlet}$，$[NH_3]_{outlet}$，$[NO_x]_{outlet}$ 和$[N_2O]_{outlet}$ 分别表示经催化反应过后的 NO，NH_3，NO_x 和 N_2O 的尾气浓度，单位为 ppm。

3. 结果与讨论

3.1. 物相结构

样品的 XRD 谱图如图 1 所示。图 1 显示，一步法制备的催化剂在 2θ 为 9.5°，12.7°，15.9°和 20.8°处都有归属于 CHA 拓扑结构的特征衍射峰[22]，表明该法所得样品拥有 SAPO-34 分子筛的骨架结构。因所有催化剂在 35.6°和 38.8°处均未出现 CuO 的特征衍射峰[23]，说明 Cu 物种在各样品中均呈高度分散状态。但随着 Cu 负载量的增加，SAPO-34 分子筛的结晶度下降，这是由于 Cu 的前驱物改变了纯分子筛生长的配位环境，它们是 Al，P，Si 等三类物种接触的空间位阻，从而抑制了分子筛的生长，导致所得催化剂中 SAPO-34 的结晶度降低[24]。此外，一步法制备的催化剂中 SAPO-34 分子筛的结晶度均明显高于浸渍法的，这主要归因于金属组分铜的前驱物溶液呈酸性，在浸渍过程中酸使分子筛发生骨架脱铝现象，由此导致破坏 SAPO-34 分子筛的骨架结构，使其结晶度降低[25]。

3.2. 比表面与孔道结构

利用低温 N_2 吸附－脱附表征催化剂的比表面积和孔道结构，结果如图 2 和表 1 所示。图 2(a)显示，所有样品的吸附等温线介于 I 型与 IV 型吸附等温线，在低相对压力区 N_2 吸附量急剧上升，说明催化剂以微孔结构为主导；在较高相对压力区，所有样品出现了 H4 型滞后回环，说明样品具有介孔结构[26]，其孔径分布示于图 2(b)和图 2(c)。图 2 的介孔分布表明，所有催化剂介孔集中分布在 2~10 nm 之间，这主要与 SAPO-34 颗粒堆积形成的晶间孔隙有关。由表 1 数据发现，铜的负载量在 2~5 wt%间变化时，一步法制备的催化剂的比表面积与总孔容变化较小，这是因为晶化过程中 Cu^{2+}作为骨架负电荷的补偿阳离子占据孔道交换位点，Cu 物种高度分散，未形成大量团聚颗粒，孔道无明显堵塞。但当负载量提高到 6

wt%时，6-Cu/SAPO-34 催化剂的比表面积与总孔容出现明显下降，这是由于多余铜物种发生团聚生成 CuO，堵塞孔道，导致比表面积与孔容降低[27]。此外，由浸渍法制备的 Cu/SAPO-34-im 样品的比表面积和总孔容仅为 387 m^2/g 和 0.23 cm^3/g，明显低于一步法制备的样品，这归因于浸渍过程 Cu 物种分布于孔道内部及孔口附近，降低微孔的可及性，导致比表面积和孔容下降。由此可见，一步法更有利于保持 SAPO-34 分子筛的晶体结构及微孔特征，这为 Cu 物种的分散提供了更大的表面积，更有利于 Cu 活性位点的暴露。

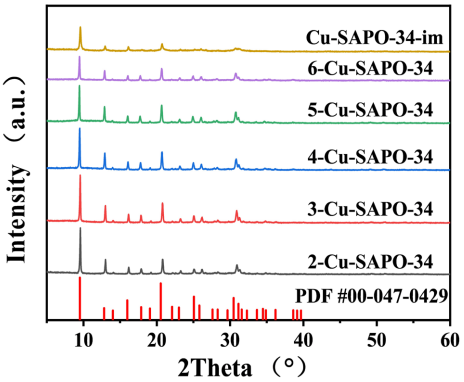
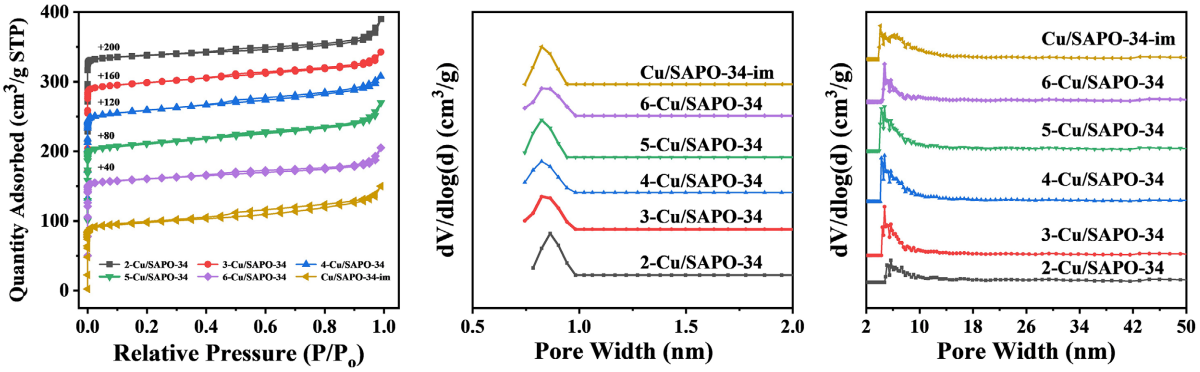


Figure 1. XRD patterns of different catalysts
图 1. 不同催化剂的 XRD 谱图



(a) (b) (c)

Figure 2. (a) N_2 adsorption-desorption isotherms of different catalysts; (b) DFT micropore size distribution; (c) DFT mesopore size distribution
图 2. 不同催化剂的(a) N_2 吸附－脱附等温线；(b) DFT 微孔孔径分布图；(c) DFT 介孔孔径分布图

Table 1. Specific surface area and pore structure parameters of different catalysts
表 1. 不同催化剂的比表面及孔结构参数

Sample	S_{BET}[a] m^2/g	S_{micro}[b] m^2/g	S_{meso}[c] m^2/g	V_{total} cm^3/g	V_{micro}[b] cm^3/g	V_{meso}[c] cm^3/g
2-Cu/SAPO-34	564	528	27	0.29	0.20	0.09
3-Cu/SAPO-34	561	498	34	0.28	0.19	0.09
4-Cu/SAPO-34	556	487	33	0.29	0.19	0.10
5-Cu/SAPO-34	525	459	33	0.29	0.18	0.11
6-Cu/SAPO-34	489	449	21	0.26	0.17	0.08
Cu/SAPO-34-im	387	333	31	0.23	0.13	0.10

3.3. Cu 物种的存在形式

通过 H_2-TPR 对催化剂中 Cu 物种的类型及分布进行分析，结果如图 3 所示。图 3 可知，在 150℃~600℃范围内出现了 4 个 H_2 消耗峰。其中，峰 A 为八元环 Z[Cu(OH)]$^+$还原为 Cu^+的信号峰，峰 B 对应于 CuO 到 Cu^0 的还原，峰 C 是六元环上 Z_2Cu^{2+}还原为 Cu^+的信号，峰 D 则为 Cu^+到 Cu^0 的还原[28] [29]。位于双六元环(D6R)附近的 Z_2Cu^{2+}由于受到两个骨架负电荷的协同稳定作用，具有较高的结构稳定性；而 Z[Cu(OH)]$^+$主要分布于 CHA 笼内，具有较高的迁移能力，二者共同构成 NH_3-SCR 反应的主要活性铜物种[30]。为比较不同样品中 Cu 物种的相对比例，对 H_2-TPR 曲线进行峰面积归一化处理，结果如表 2 所示。由表 2 可以看出，不同样品的 Cu 物种分布存在明显差异。其中，5-Cu/SAPO-34 具有最高的 Z_2Cu^{2+}比例(52.42%)和最低的 CuO 含量(32.55%)，其孤立 Cu^{2+}物种的含量在所有样品中最高，达到 67.44%，这主要归因于一步法制备的 5-Cu/SAPO-34 样品保留了较为完整的 CHA 骨架与通畅的孔道结构，充足的离子交换位点得以保存；同时 Cu 负载量与交换位点的容量实现最优适配，Cu^{2+}可充分扩散至双六元环附近的交换位置，优先生成热力学稳定的 Z_2Cu^{2+}，并抑制 CuO 生成，最终使 5-Cu/SAPO-34 的 Cu^{2+}比例最高。相比之下，6-Cu/SAPO-34 中 Z_2Cu^{2+}比例降至 43.18%，CuO 则升高至 39.55%，其原因在于部分 Cu 物种难以在有限的交换位点及配位环境中保持孤立分散，倾向于发生聚集并形成 CuO 物种，导致 CuO 相对比例升高，孤立 Cu^{2+}比例下降。此外，浸渍法得到的 Cu/SAPO-34-im 样品中孤立 Cu^{2+}的占比较低，这是因为浸渍法是在 SAPO-34 形成后引入 Cu 物种，易导致 Cu 物种在分子筛外表面发生迁移，在焙烧过程中容易发生 CuO 聚集，且浸渍过程造成分子筛骨架破坏，可利用的离子交换位点数量减少，导致孤立 Cu^{2+}的占比较低。

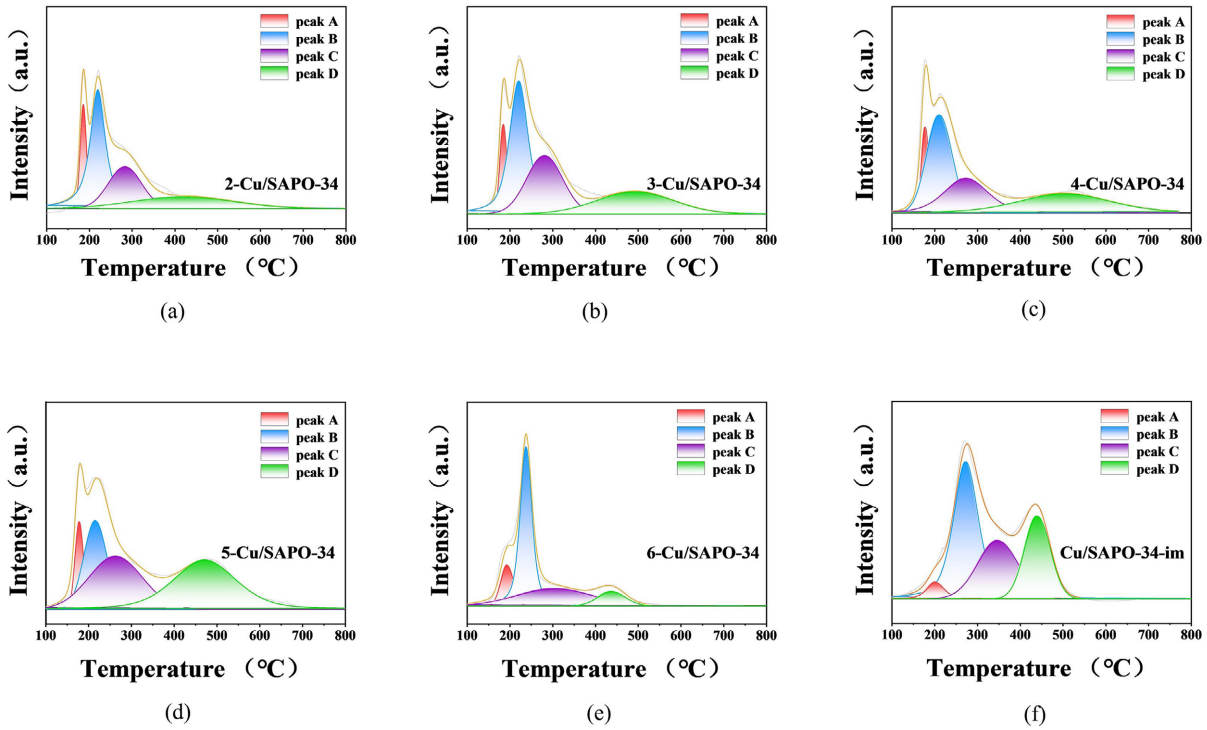


Figure 3. H_2-TPR profiles of different catalysts. (a) 2-Cu/SAPO-34; (b) 3-Cu/SAPO-34; (c) 4-Cu/SAPO-34; (d) 5-Cu/SAPO-34; (e) 6-Cu/SAPO-34; (f) Cu/SAPO-34-im

图 3. 不同催化剂 H_2-TPR 曲线。(a) 2-Cu/SAPO-34；(b) 3-Cu/SAPO-34；(c) 4-Cu/SAPO-34；(d) 5-Cu/SAPO-34；(e) 6-Cu/SAPO-34；(f) Cu/SAPO-34-im

Table 2. Copper species types and contents of different catalysts
表 2. 不同催化剂的铜物种类型及含量

Sample	Z[Cu(OH)]$^+$/%	CuO/%	Z_2Cu^{2+}/%	总 Cu^{2+}/%
2-Cu/SAPO-34	19.33	38.92	41.75	61.08
3-Cu/SAPO-34	14.42	36.79	48.79	63.21
4-Cu/SAPO-34	17.56	34.30	48.14	65.70
5-Cu/SAPO-34	15.02	32.55	52.42	67.44
6-Cu/SAPO-34	17.27	39.55	43.18	60.45
Cu/SAPO-34-im	14.99	37.20	47.81	62.80

为进一步明确 Cu 物种的存在形式，采用 XPS 对不同催化剂进行表征，所得结果如图 4 所示。图 4 中 936.23 和 933.56 eV 处的峰分别归属于与骨架氧配位的孤立 Cu^{2+}物种和表面 CuO；位于 944.5 和 942.6 eV 处的为 $Cu2p_{3/2}$ 的卫星峰，其进一步证实了 Cu^{2+}的存在[31] [32]。为进一步研究催化剂表面铜物种的含量，利用相应信号的积分峰面积计算孤立 Cu^{2+}和 CuO 的相对比例，如表 3 所示。由表 3 得到，5-Cu/SAPO-34 具有最高的孤立 Cu^{2+}含量(53.88%)和最高的 Cu^{2+}/CuO 比值(1.17)，表明其表面 Cu 物种以高度分散的孤立 Cu^{2+}为主。相比之下，6-Cu/SAPO-34 中孤立 Cu^{2+}占比仅为 48.09%，而 CuO 则高达 51.91%，这一结果与 H_2-TPR 结果相一致。值得关注的是浸渍法得到的 Cu/SAPO-34-im，其孤立 Cu^{2+}的含量较低，表明该法不利于形成高比例的孤立 Cu^{2+}物种。

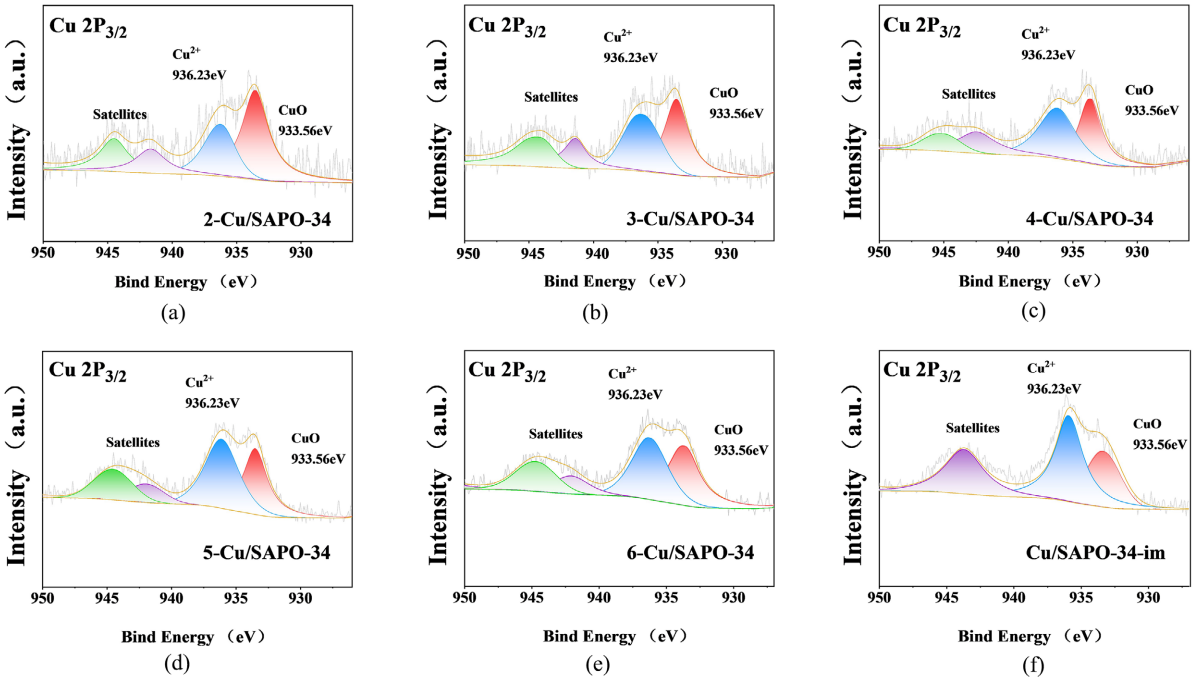


Figure 4. XPS spectra of different catalysts. (a) 2-Cu/SAPO-34; (b) 3-Cu/SAPO-34; (c) 4-Cu/SAPO-34; (d) 5-Cu/SAPO-34; (e) 6-Cu/SAPO-34; (f) Cu/SAPO-34-im
图 4. 不同催化剂的 XPS 曲线。(a) 2-Cu/SAPO-34；(b) 3-Cu/SAPO-34；(c) 4-Cu/SAPO-34；(d) 5-Cu/SAPO-34；(e) 6-Cu/SAPO-34；(f) Cu/SAPO-34-im

Table 3. Types and contents of copper species on the surfaces of different catalysts
表 3. 不同催化剂表面铜物种类型及含量

Sample	CuO/%	Cu^{2+}/%	Cu^{2+}/CuO
2-Cu/SAPO-34	65.71	34.29	0.52
3-Cu/SAPO-34	53.25	46.75	0.88
4-Cu/SAPO-34	49.38	50.62	1.03
5-Cu/SAPO-34	46.12	53.88	1.17
6-Cu/SAPO-34	51.91	48.09	0.93
Cu/SAPO-34-im	50.88	49.12	0.97

3.4. 酸性质

通过 NH_3-TPD 对催化剂的表面酸性质进行分析，结果如图 5 所示。图 5 显示，所有催化剂均呈现三个特征脱附峰。其中 150℃~250℃范围内的脱附峰对应弱酸位点吸附的 NH_3，250℃~400℃范围内的脱附峰归属于中强酸位点的脱附，400℃以上的脱附峰则源于强酸位点的 NH_3 解吸[17]。由脱附峰面积可以得到，5-Cu/SAPO-34 具有最高的总酸量。这是由于 Cu^{2+}通过电荷补偿作用精准调控了分子筛酸性位点分布，构建了大量与孤立 Cu^{2+}匹配的 Lewis 酸性位点，有效提升了催化剂酸量。丰富的酸位点有利于 NH_3 的吸附和活化，可为低温 NH_3-SCR 反应提供充足的反应物储存和表面反应位点。此外，一步法制备的样品总酸量高于浸渍法制备的样品，这与酸性浸渍液导致骨架脱铝，原有酸位点被破坏有关；且 CuO 物种覆盖了残留的酸位点，两者叠加导致浸渍法制备的样品总酸量偏低。由此，进一步说明一步法在更好分散 Cu 物种的同时同步构建了较多的酸性位。

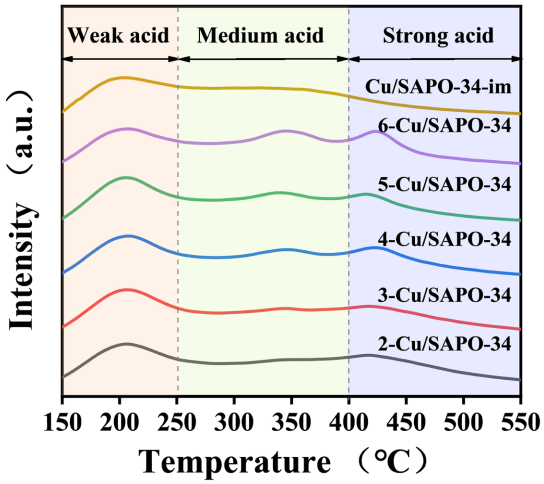


Figure 5. NH_3-TPD profiles of different catalysts
图 5. 不同催化剂的 NH_3-TPD 曲线

3.5. 催化性能

图 6 为不同催化剂在 NH_3-SCR 反应中的脱硝活性评价结果。由图 6(a)可知，所有催化剂的 NO_x 转化率均随反应温度升高而逐渐增加，但不同样品在低温区表现出明显差异。在 90℃~150℃范围内，各样品的 NO_x 转化率差异较为显著，其中 5-Cu/SAPO-34 表现出最优的低温脱硝性能，在 150℃时 NO_x 转化率

达到 99.3%。相比之下，2-Cu/SAPO-34 在低温区的 NO_x 转化率明显较低，而 6-Cu/SAPO-34 的低温活性较 5-Cu/SAPO-34 有所下降。随着反应温度进一步升高，各样品的 NO_x 转化率逐渐接近，并在 210℃以上基本达到相近的 NO_x 转化率。值得注意的是，一步法合成样品的低温脱硝活性明显优于浸渍法制备的。图 6(b)是不同催化剂对 N_2 的选择性，5-Cu/SAPO-34 在整个温度范围内 N_2 的选择性均接近 100%。由图 6(c)副产物的浓度来看，在整个考察温度范围内 N_2O 的浓度均低于 4 ppm，达到实际烟气的排放限值要求。

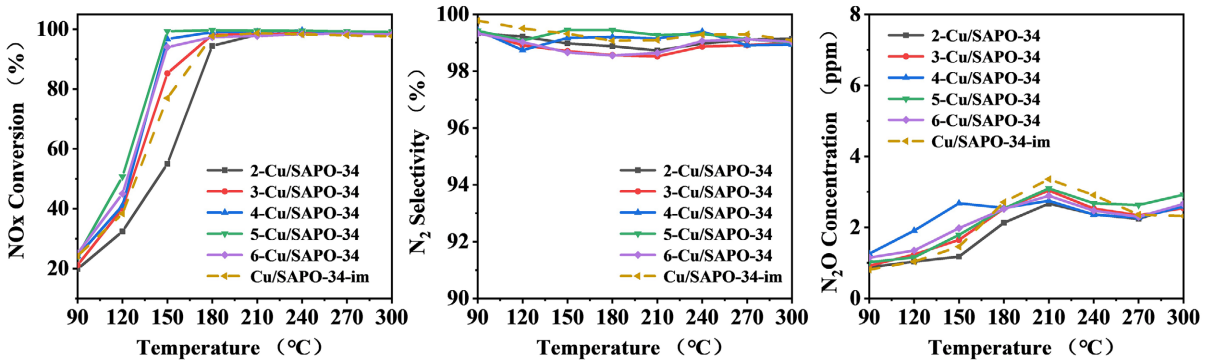


Figure 6. Catalytic performance of different catalysts. (a) NO_x conversion; (b) N_2 selectivity; (c) N_2O concentration
图 6. 不同催化剂的性能评价。(a) NO_x 转化率；(b) N_2 选择性；(c) 副产物 N_2O 浓度

3.6. 讨论

不同催化剂低温脱硝性能的差异与催化剂中 Cu 物种的分布，表面酸性及孔道结构密切相关。NH_3-SCR 反应涉及 NO 的活化，NH_3 吸附及 Cu^{2+}/Cu^{+}氧化还原循环等过程，需要高比例的 Cu 活性中心，适宜的表面酸性以及丰富的孔道结构协同作用。低温 NH_3-SCR 反应遵循氧化还原循环机制，其核心在于 Cu^{2+} 在还原与氧化半循环之间的高效切换。孤立 Cu^{2+}既是 NO 活化的直接位点，也是整个催化循环的起点，其数量与分散状态直接决定了反应的低温活性。5-Cu/SAPO-34 具有最高的孤立 Cu^{2+}比例和最低比例的 CuO，这意味着更多的活性中心可供 NO 和 NH_3 同时吸附与反应，从而显著加速还原半循环的进行；同时，CuO 比例的降低有效抑制了非选择性 NH_3 氧化副反应，这是 5-Cu/SAPO-34 在低温下兼具高 NO_x 转化率与高 N_2 选择性的内在原因。

表面酸性和孔道结构同样是影响 NH_3-SCR 反应的重要因素。丰富酸性位点可进一步促进吸附态 NH_3 物种与孤立 Cu^{2+}之间的相互作用，使 NH_3 更易参与 Cu 位点上的配位和后续反应，进一步加速 Cu^{2+}/Cu^{+} 的氧化还原过程。而较大的比表面积意味着更多的 Cu^{2+}能够暴露于反应物气氛中，提高了活性中心的可及性。此外。发达的孔结构有利于反应物和产物的快速扩散与传输，缩短了 NH_3 分子从孔道入口到达活性位点的扩散距离，减少了扩散阻力。5-Cu/SAPO-34 催化剂正是因为具有丰富的酸位点，高的比表面和发达的孔道结构，使其显示了对 NH_3 优越的吸附，活化能力和对 Cu^{2+}可及性，从而贡献于其高的低温脱硝性能。相比之下，浸渍法制备的样品具有较低的比表面积和微孔孔容，活性位点的可及性及反应物传质受到一定影响，这也是其低温脱硝性能低于一步法样品的重要原因。综上，优异的低温脱硝活性是 Cu 物种分布，表面酸性与孔道结构协同作用的结果。

4. 结论

本研究以 $Cu_3(PO_4)_2$ 为铜源，采用一步法制备了 Cu/SAPO-34 催化剂，并通过与浸渍法样品对比，揭

示了 Cu 物种分布，表面酸性及孔结构对低温 NH_3-SCR 性能的影响。结果表明，孤立 Cu^{2+}是影响低温脱硝活性的关键因素，其与 CuO 物种的相对比例及分布状态密切相关。与此同时，表面酸性和孔结构共同影响 NH_3 吸附活化及反应物传质，进一步调节催化剂的反应性能。

其中，5-Cu/SAPO-34 具有较高比例的孤立 Cu^{2+}，丰富的表面酸性及较好的孔结构特征，在 150℃时 NO_x 转化率达到 99.3%，表现出优异的低温脱硝性能。相比之下，孤立 Cu^{2+}比例降低及 CuO 相对比例升高，不利于有效活性位点的充分利用。上述结果表明，低温 NH_3-SCR 性能并非由单一结构参数决定，而是与 Cu 物种分布，表面酸性和孔道结构之间的协同关系密切相关。本研究为理性设计面向低温工况的高效分子筛脱硝催化剂提供理论依据与实验支撑。

基金项目

项目等级：国家级；项目名称：工业柴油加氢精制废催化剂“复活”方法的构建及活性相重构机理研究；项目编号：22378427。

参考文献

[1] Li, Z., Fan, T.W., Lun, M.S. and Li, Q. (2024) Optimization of Municipal Solid Waste Incineration for Low-NO_x Emissions through Numerical Simulation. *Scientific Reports*, **14**, Article No. 19309. https://doi.org/10.1038/s41598-024-69019-w

[2] Jia, L.F., Liu, J.X., Cheng, H.F., *et al*. (2023) Review of Core-Shell Structure Zeolite-Based Catalysts for NO_x Emission Control. *Journal of Environmental Sciences*, **150**, 451-465.

[3] 刘若雯, 樊星, 苗静文. 热和水热老化处理提升 Pd-SSZ-13 吸附储存 NO_x 性能[J]. 中国环境科学, 2025, 45(8): 4195-4206.

[4] Wei, Y., Li, D., Qiao, J. and Guo, X. (2023) Recovery of Spent SCR Denitration Catalyst: A Review and Recent Advances. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Article ID: 110104. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110104

[5] Di, Z., Wang, H., Zhang, R., Chen, H., Wei, Y. and Jia, J. (2022) ZSM-5 Core-Shell Structured Catalyst for Enhancing Low-Temperature NH_3-SCR Efficiency and Poisoning Resistance. *Applied Catalysis A*: *General*, **630**, Article ID: 118438. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118438

[6] Lietti, L., Ramis, G., Berti, F., Toledo, G., Robba, D., Busca, G., *et al*. (1998) Chemical, Structural and Mechanistic Aspects on NO_x SCR over Commercial and Model Oxide Catalysts. *Catalysis Today*, **42**, 101-116. https://doi.org/10.1016/s0920-5861(98)00081-9

[7] Tao, Q., Yu, J., Qin, M., Chen, Z., Yang, L., Wang, C., *et al*. (2025) Constructing a NO_x Adsorption/Reduction Bifunctional Pd/Cu-SSZ-13 for Denitrification at All Temperatures. *Chemical Engineering Journal*, **503**, Article ID: 158371. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.158371

[8] Martín, N., Vennestrøm, P.N.R., Thøgersen, J.R., Moliner, M. and Corma, A. (2017) Iron-Containing SSZ-39 (AEI) Zeolite: An Active and Stable High-Temperature NH_3-SCR Catalyst. *ChemCatChem*, **9**, 1754-1757. https://doi.org/10.1002/cctc.201601627

[9] Liu, Z., Zhang, S., Li, J., Zhu, J. and Ma, L. (2014) Novel V_2O_5-CeO_2/TiO_2 Catalyst with Low Vanadium Loading for the Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH_3. *Applied Catalysis B*: *Environmental*, **158**, 11-19. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.03.049

[10] Wang, D., Zhang, L., Li, J., Kamasamudram, K. and Epling, W.S. (2014) NH_3-SCR over Cu/SAPO-34—Zeolite Acidity and Cu Structure Changes as a Function of Cu Loading. *Catalysis Today*, **231**, 64-74. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.040

[11] Wang, L., Li, W., Schmieg, S.J. and Weng, D. (2015) Role of Brønsted Acidity in NH_3 Selective Catalytic Reduction Reaction on Cu/SAPO-34 Catalysts. *Journal of Catalysis*, **324**, 98-106. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.01.011

[12] Wang, J., Yu, T., Wang, X., Qi, G., Xue, J., Shen, M., *et al*. (2012) The Influence of Silicon on the Catalytic Properties of Cu/SAPO-34 for NO Reduction by Ammonia-SCR. *Applied Catalysis B*: *Environmental*, **127**, 137-147. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.016

[13] Sun, L., Yang, M., Cao, Y., Tian, P., Wu, P., Cao, L., *et al*. (2020) A Reconstruction Strategy for the Synthesis of Cu-SAPO-34 with Excellent NH_3-SCR Catalytic Performance and Hydrothermal Stability. *Chinese Journal of Catalysis*, **41**,

1410-1420. https://doi.org/10.1016/s1872-2067(20)63583-5

[14] Zhang, X.Y., Dou, T.T., Wang, Y., *et al*. (2019) Green Synthesis of Cu-SSZ-13 Zeolite by Seed-Assisted Route for Effective Reduction of Nitric Oxide. *Journal of Cleaner Production*, **236**, Article ID: 117667. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117667

[15] Xiang, X., Cao, Y., Sun, L., Wu, P., Cao, L., Xu, S., *et al*. (2018) Improving the Low-Temperature Hydrothermal Stability of Cu-SAPO-34 by the Addition of Ag for Ammonia Selective Catalytic Reduction of NO_x. *Applied Catalysis A*: *General*, **551**, 79-87. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.12.001

[16] Wang, L., Li, W., Qi, G. and Weng, D. (2012) Location and Nature of Cu Species in Cu/SAPO-34 for Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3. *Journal of Catalysis*, **289**, 21-29. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.01.012

[17] Tang, J., Xu, M., Yu, T., Ma, H., Shen, M. and Wang, J. (2017) Catalytic Deactivation Mechanism Research over Cu/SAPO-34 Catalysts for NH_3-SCR (II): The Impact of Copper Loading. *Chemical Engineering Science*, **168**, 414-422. https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.04.053

[18] Wang, J., Zhao, H., Haller, G. and Li, Y. (2017) Recent Advances in the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH_3 on Cu-Chabazite Catalysts. *Applied Catalysis B*: *Environmental*, **202**, 346-354. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.024

[19] Fan, S., Xue, J., Yu, T., Fan, D., Hao, T., Shen, M., *et al*. (2013) The Effect of Synthesis Methods on Cu Species and Active Sites over Cu/SAPO-34 for NH3-SCR Reaction. *Catalysis Science & Technology*, **3**, Article No. 2357. https://doi.org/10.1039/c3cy00267e

[20] Liu, X., Wu, X., Weng, D., Si, Z. and Ran, R. (2017) Evolution of Copper Species on Cu/SAPO-34 SCR Catalysts upon Hydrothermal Aging. *Catalysis Today*, **281**, 596-604. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.021

[21] Gao, F., Walter, E.D., Washton, N.M., Szanyi, J. and Peden, C.H.F. (2015) Synthesis and Evaluation of Cu/SAPO-34 Catalysts for NH_3-SCR 2: Solid-State Ion Exchange and One-Pot Synthesis. *Applied Catalysis B*: *Environmental*, **162**, 501-514. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.029

[22] He, J., Mao, D., Hou, J., Zhong, C., Yin, C., Zhao, Z., *et al*. (2023) Efficient One-Pot Synthesis of Cu-SAPO-34 Catalysts for NH_3-SCR of NO_x. *Fuel*, **339**, Article ID: 126927. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126927

[23] Cortés-Reyes, M., Finocchio, E., Herrera, C., Larrubia, M.A., Alemany, L.J. and Busca, G. (2017) A Study of Cu-SAPO-34 Catalysts for SCR of NO_x by Ammonia. *Microporous and Mesoporous Materials*, **241**, 258-265. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.032

[24] Niu, C., Shi, X., Liu, F., Liu, K., Xie, L., You, Y., *et al*. (2016) High Hydrothermal Stability of Cu-SAPO-34 Catalysts for the NH_3-SCR of NO_x. *Chemical Engineering Journal*, **294**, 254-263. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.086

[25] Liu, X., Sui, Z., Chen, H., Chen, Y., Liu, H., Jiang, P., *et al*. (2021) Structures and Catalytic Performances of Me/SAPO-34 (Me = Mn, Ni, Co) Catalysts for Low-Tem Perature SCR of NO by Ammonia. *Journal of Environmental Sciences*, **104**, 137-149. https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.11.018

[26] Jablonska, M., Góra-Marek, K., Fernadi Lukman, M., *et al*. (2022) Selective Catalytic Reduction of NO_x over Micro-/Meso-/Macroporous Cu-SAPO-34. *Catalysis Science & Technology*, **12**, 6660-6675.

[27] Li, G., Wang, B., Sun, Q., Xu, W.Q., Ma, Z., Wang, H., *et al*. (2019) Novel Synthesis of Fly-Ash-Derived Cu-Loaded SAPO-34 Catalysts and Their Use in Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3. *Green Energy & Environment*, **4**, 470-482. https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.03.003

[28] Gao, L., Gao, W., Wang, H., Xu, S., Tian, X., Cao, J., *et al*. (2023) Boosting Low-Temperature and High-Temperature Hydrothermal Stability of Cu/SAPO-34 for NO_x Removal via Yttrium Decoration. *Chemical Engineering Journal*, **455**, Article ID: 140520. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140520

[29] Lyu, X., Wang, P., Zhao, H., Zhang, Y., Meng, Z. and Lei, L. (2021) Migration Mechanism on Cu Species in CHA-Type Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO_x during Hydrothermal Treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**, Article ID: 106413. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106413

[30] Huang, F., Liu, H., Liu, X., *et al*. (2025) Constructing Dual Active Sites by Cu Modification of WO_3/CeO_2 with Activated Surface Lattice Oxygen for Simultaneous Catalysis of NH_3-SCR and CO Oxidation. *ACS ES&T Engineering*, **5**, 3645-3656.

[31] Ha, H.Y., An, M.-G., Mehmood, A., *et al*. (2020) A Sensorless Methanol Concentration Controller Based on the Amplitude of Output Voltage for Direct Methanol Fuel Cells. *ECS Meeting Abstracts*, **MA2015-01**, 136.

[32] Shi, Y., Pu, J., Gao, L. and Shan, S. (2021) Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH_3 and CH_4 over Zeolite Supported Indium-Cerium Bimetallic Catalysts for Lean-Burn Natural Gas Engines. *Chemical Engineering Journal*, **403**, Article ID: 126394. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126394