

铜基小孔分子筛柴油车尾气脱硝催化材料研究进展

翁端,王蕾,吴晓东,冉锐,司知鑫

清华大学材料学院;先进材料教育部重点实验室,北京 100084

摘要 柴油车尾气排放是大气污染物氮氧化物(NO_x)的主要来源之一。氨选择性催化还原技术(NH_3 -SCR)具有高效率、低成本等特征,已成为目前主要的移动源脱硝技术。传统铜基中孔分子筛高温水热稳定较差,而小孔分子筛负载催化材料具有优良的催化活性和水热稳定性,近年受到国内外研究者的广泛关注,成为一种新型 NH_3 -SCR 催化材料。综述了铜基小孔分子筛催化材料在柴油车尾气脱硝领域的研究进展。以 Cu-SSZ-13 和 Cu-SAPO-34 为例,论述了其突出的低温活性和水热稳定性,总结了 Cu 含量、Cu 物种形态及表面酸性等因素对其催化活性、水热稳定性的影响,归纳其反应活性中心、反应路径等催化机理方面的研究进展。分析表明,该类催化材料是极具发展潜力的 NH_3 -SCR 催化材料。其新型催化材料设计、抗中毒机理等还有待进一步深入研究。

关键词 铜;小孔分子筛;脱硝; NH_3 -SCR;催化材料

中图分类号 O643

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.24.011

Progress for Cu-based Small Pore Molecular Sieves as Diesel De- NO_x Catalysts

WENG Duan, WANG Lei, Wu Xiaodong, RAN Rui, SI Zhichun

Key Laboratory of Advanced Materials Ministry of Education; School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract NO_x is one of the main pollutants in diesel vehicle emissions. Selective catalytic reduction of NO_x by ammonia (NH_3 -SCR) has been extensively studied for the lean NO_x control due to its high performance and economic efficiency. Copper based zeolites have been widely used as the De- NO_x catalysts and significant research efforts have concentrated on developing different types of zeolites to improve the activity and durability. Recently, SCR catalysts based on small-pore molecular sieves have been reported for NH_3 -SCR with much improved activities and high thermal durability and have received substantial attention. This review sums up the research progress related with Cu-based small pore molecular sieves, such as Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34, as diesel De- NO_x Catalysts with outstanding low temperature NH_3 -SCR activity and hydrothermal stability. The nature of the copper species and the surface acidity are the most important factors that affect the NH_3 -SCR performance. Important results on the active sites and catalytic mechanisms are especially discussed in details. The possible developing orientations and research interests on the novel catalysts design and mechanisms of poisoning resistance are previewed.

Keywords Cu; small pore molecular sieves; De- NO_x ; NH_3 -SCR; catalysts

0 引言

氮氧化物(NO_x)是主要的大气污染物之一,与光化学烟雾、全球气候变暖等环境问题密切相关。随着汽车产业的高速发展,柴油车排放尾气中的 NO_x 脱除成为国内外尾气催化

净化领域最突出的难点之一,其中氨选择性催化还原技术(NH_3 -SCR)由于其高效率、低成本的特征已成为目前主要的移动源脱硝技术^[1-3]。分子筛是一种重要的催化材料载体,按其孔径大小可以分为微孔(<2nm)、介孔(2~50nm)、大孔(>

收稿日期:2013-05-31;修回日期:2013-06-05

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2013AA065302);国家自然科学基金项目(51202126)

作者简介:翁端,教授,研究方向为环境催化材料,电子信箱:duanweng@tsinghua.edu.cn

50nm)分子筛,其中微孔分子筛又可以分为小孔(<0.5nm)、中孔(0.5~0.7nm)、大孔(0.7~2nm)材料,用于脱硝领域的载体材料通常为微孔分子筛。在20世纪80年代Iwamoto等^[45]报道了Cu-FAU、Cu-MFI在NO直接分解反应中的应用,从此,铜基分子筛被用于脱硝领域;随后,该课题组^[45]又将其用于碳氢选择性催化还原NO(HC-SCR)和NH₃-SCR领域,其中Cu-ZSM-5、Cu-β等中孔分子筛具有良好的催化活性,但其较差的水热稳定性成为该类催化剂的应用难点之一^[67]。近年来,小孔分子筛催化材料由于其优良的催化活性和水热稳定性,成为一种新型NH₃-SCR催化材料,受到国内外研究者的广泛关注^[8-12]。本文中针对铜基小孔分子筛催化材料,综述其在脱硝领域的研究进展,并以Cu-SSZ-13和Cu-SAPO-34为例,归纳其在NH₃-SCR技术中的研究热点和发展趋势。

1 铜基分子筛脱硝催化材料

铜基分子筛催化材料具有良好的低温活性,被广泛用于NO直接分解^[13]、HC-SCR^[14-15]、NH₃-SCR^[6,7]、N₂O直接分解^[16]、N₂O还原^[17]等领域。Cu-ZSM-5是最早用于脱硝领域的Cu基分子筛催化材料,具有较高的NO分解速率和NH₃-SCR催化活性。研究表明,铜基分子筛的催化活性主要取决于分子筛类型和Cu物种的含量及形态^[18]。对Cu-ZSM-5体系来说,材料的催化活性随着Cu离子交换程度的增加而提高,当离子交换度为100%时可达到最优的催化活性^[9]。除此之外,多种形态的Cu物种被验证在Cu-ZSM-5材料体系中共存,如孤立态Cu²⁺或Cu⁺离子^[20,21]、团聚态CuO或Cu₂O颗粒^[22,23]、二聚合铜氧化物(Cu—O—Cu)²⁺^[24]等。但是,ZSM-5分子筛在高温水热环境中会发生脱铝反应,导致分子筛结构坍塌,使Cu-ZSM-5表现出较低的水热稳定性。因此,研究者尝试选用其他类型分子筛来提高催化材料的水热稳定性。相比于Cu-ZSM-5材料,Cu-β体系具有较高的水热稳定性,但仍未达到实际应用的耐久性要求^[72,5]。

近几年,国内外研究者开发了SSZ-13、SSZ-16、SAPO-34等一系列小孔分子筛^[11,12,26-31]作为NH₃-SCR催化材料的载体,表现出优异的脱硝活性和水热稳定性。其中,SSZ-16属于AFX型分子筛结构,SSZ-13和SAPO-34同属于菱沸石(CHA)结构;CHA型小孔分子筛表现为较强的Brønsted酸性,不但具有特殊的吸水性能,而且表现出优良的水热稳定性,因此可被用作吸附剂和催化剂载体。同时,由于其特殊的小孔结构,可用于小分子的择形催化反应,例如用作甲醇制烯烃(MTO)的催化剂、作为汽车尾气净化催化剂载体用于NH₃-SCR技术领域等。以下主要阐述Cu-SSZ-13和Cu-SAPO-34两类CHA型小孔分子筛在脱硝领域的应用进展和研究热点。

2 Cu-SSZ-13 催化材料

2.1 SSZ-13 分子筛结构

SSZ-13是一种菱沸石结构的分子筛,其基本结构是由

AlO₄和SiO₄四面体通过氧原子首尾相接、有序地排列成具有八元环形状的晶体结构,如图1^[30]所示,其最大孔径尺寸为0.38nm,孔面积为0.113nm²。骨架中AlO₄和SiO₄四面体相接的氧原子处可形成Al—(OH)—Si桥式羟基,使骨架具有一定的酸性和阳离子交换性。

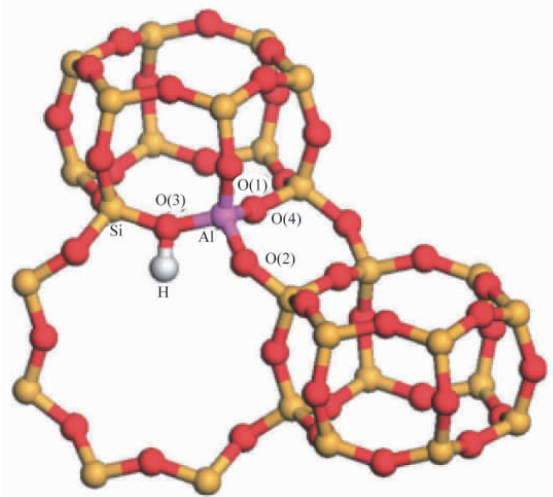
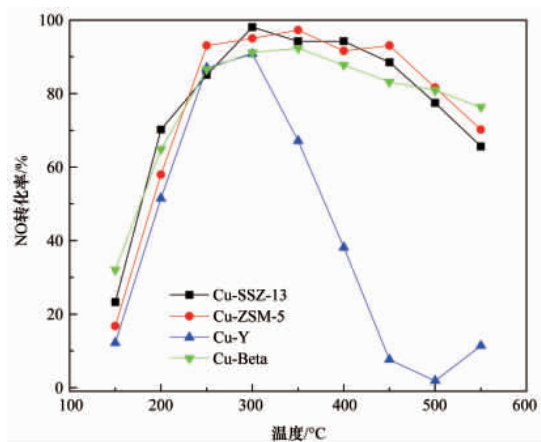
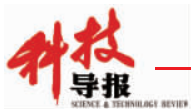


图1 SSZ-13分子筛骨架结构示意图
Fig. 1 Framework structure of SSZ-13

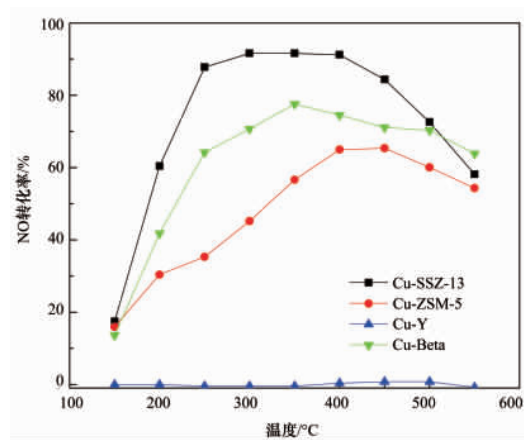
2.2 Cu-SSZ-13 催化材料研究进展

Cu-SSZ-13催化材料体系主要应用于NH₃-SCR领域,具有优异的催化活性和水热稳定性,近期的研究热点主要包括Cu含量和形态对其催化活性的影响以及水热稳定性的机理研究。Kwak^[2]等对比研究了水热老化前后Cu离子交换的不同类型分子筛催化材料的NH₃-SCR反应活性(图2)。结果表明,Cu-SSZ-13不但具有最高的催化活性,而且表现出优异的抗水热老化能力,老化后的温度窗口仍可达250~500℃,同时具有很高的N₂选择性。

Kwak等^[2]研究了Cu含量对Cu-SSZ-13催化活性的影响,结果表明,50%的Cu离子交换度可获得整体较好的催化活性,Cu含量过低会导致低温活性不足,而过高的Cu含量又会造成高温NH₃氧化。同时,结合EPR实验研究了离子交换后Cu在SSZ-13载体中的具体位置^[31]:当Cu交换量较低时,1个晶胞内仅存在1个Cu²⁺,位于最大孔穴内靠近六元环平面;当Cu含量较大时,1个晶胞内会出现2个Cu²⁺,另1个Cu²⁺位于最大孔穴内靠近八元环。Deka^[24]等利用原位XAS研究了Cu-SSZ-13催化材料在反应过程中Cu离子的状态发现,位于六元环平面内的Cu²⁺能稳定存在于分子筛体系中,并且是NH₃-SCR催化反应的活性位。Fickel等^[28]对变温条件下Cu-SSZ-13的原位XRD进行了Rietveld结构精修处理,研究了其材料体系中Cu的存在位置和配位情况。结果表明,常温条件下Cu离子与六元环中的3个氧原子相连接(图3),Cu位于骨架中的离子交换位置能够提高SSZ-13分子筛结构的稳定性。



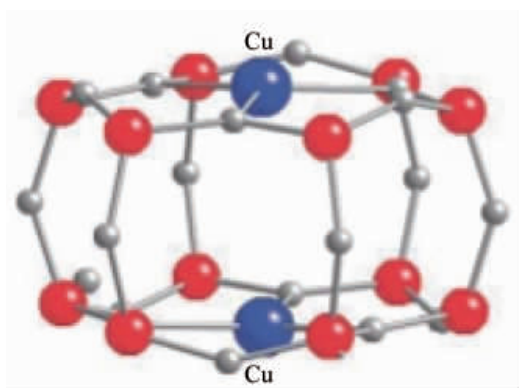
(a) 新鲜样催化活性
(a) Fresh samples



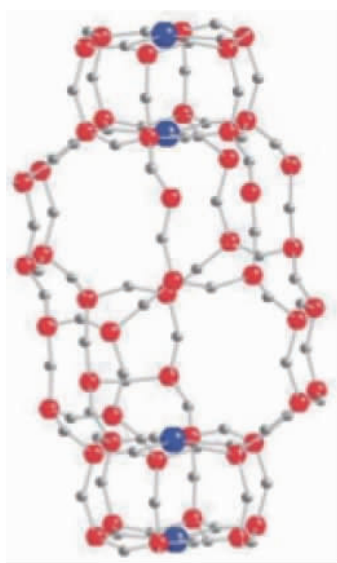
(b) 老化样催化活性
(b) Aged samples

图 2 不同分子筛催化材料的水热稳定性比较

Fig. 2 Hydrothermal stabilities of different Cu-zeolite catalysts



(a) 侧面视图
(a) Side view



(b) 全骨架视图
(b) Entire cage

图 3 Cu 离子在 Cu-SSZ-13 材料体系中的位置
Fig. 3 Location of Cu ions in Cu-SSZ-13 catalysts

在催化机理方面,McEwen 等^[36]利用原位 XAS 技术研究了 NH₃-SCR 反应过程中 Cu-SSZ-13 催化材料中离子交换位置 Cu 离子状态的变化规律,并且通过 DFT 模型计算加以验证。结果表明,四配位的 Cu²⁺是“fast SCR”和“NO₂-SCR”反应中的主要活性物种;而在“standard SCR”条件下,材料体系中 Cu⁺与 Cu²⁺共存,反应过程中可观察到 Cu²⁺与 Cu⁺之间快速转化。

3 Cu-SAPO-34 催化材料

3.1 SAPO-34 分子筛结构

SAPO-34 是另一种菱沸石型结构的分子筛,其骨架主要由周期性排列的 PO₄³⁻、AlO₂⁺及 SiO₂ 四面体构成,具有双六元环(6MR)、八元环(8MR)与四元环(4MR)构成的椭圆形 CHA 孔穴以及三维交叉孔道结构,其最大孔径为八元环的直径,为 0.38nm^[37]。SAPO-34 分子筛是通过 Si 的取代作用进入磷酸铝(AlPO₄)的骨架形成的(图 4),其中 Al、P、Si 原子占据了结构中的四配位位置,分别与 4 个氧原子相连^[38]。

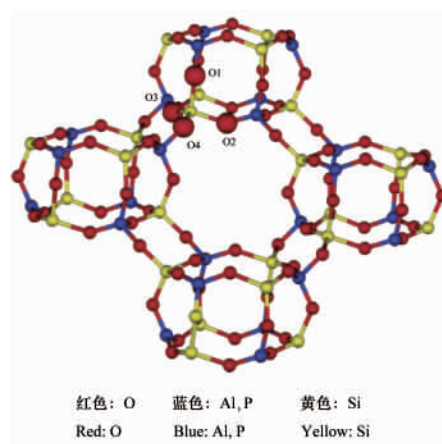


图 4 SAPO-34 分子筛的骨架结构示意图
Fig. 4 Framework structure of SAPO-34

SAPO-34 分子筛的离子交换位置为 Al—(OH)—Si 桥式羟基,即由孤立 Si 原子进入 AlPO₄,取代骨架结构中的 1 个 P 原子,并根据电荷平衡伴随产生 1 个 Brønsted 质子^[38-40]。在进行离子交换反应过程中,该质子会与阳离子(如 NH₄⁺,K⁺,Cu²⁺ 等)发生交换而被消耗。通常情况下,会发生 2 个 Si 原子同时取代 Al、P 原子的情况,这时会形成局部的 Si—O—Si 键合,并没有 Brønsted 质子的产生。当以上述两种方式共存时,便会形成 Si—O—Si 的局部区域,这时仅有该区域边缘的 Si 原子存在相对应的离子交换位置,因此与 SSZ-13 体系相比,SAPO-34 分子筛内的 Brønsted 酸性位形成机制及分布更为复杂。

3.2 Cu-SAPO-34 催化材料研究进展

在 20 世纪 90 年代,Cu-SAPO-34 催化材料被应用于碳氢选择性催化还原(HC-SCR)反应,Ishihara 等^[9]研究 Cu-SAPO-34 材料催化 C₃H₆-SCR 反应时发现,其相比 Cu-ZSM-5 具有更高的催化活性和水热稳定性,在 400°C 含有 15% 水蒸气的条件下催化反应 60h 后未发生明显劣化。2003 年,Paella 等^[41]将 Cu-SAPO-34 催化材料用于 N₂O 直接分解反应,发现其结构具有良好的水热稳定性,经过 600°C 下 80h 的水热老化处理后仍能保持原有的分子筛结构,并且在含水反应气氛中具有较好的重复催化活性。2008 年,美国 BASF 公司^[10]将 Cu-CHA 型催化材料用于 NH₃-SCR 催化反应中,发现其具有良好的催化活性和水热稳定性,美国 Johnson Matthey 公司^[12]的研究结果表明,Cu-SAPO-34 相比于 Cr、Mn、Fe、Co 等其他 18 种过渡金属交换的 SAPO-34 催化剂具有更高的 NH₃-SCR 催化活性。

随后,各国研究者对 Cu-SAPO-34 催化 NH₃-SCR 反应开展了深入的研究和探索。Fickel 等^[28]对比研究了 Cu-SSZ-13、Cu-SSZ-16、Cu-SAPO-34 等 Cu 基小孔分子筛对 NH₃-SCR 的催化活性,发现,具有 CHA 结构的 Cu-SSZ-13 和 Cu-SAPO-34 有最高的 NO 转化效率,其中 Cu-SAPO-34 表现出更好的水热稳定性,经过 7h 高温水热老化后,表现出比新鲜样品更高的 NO 转化效率和更宽的温度窗口(图 5)。

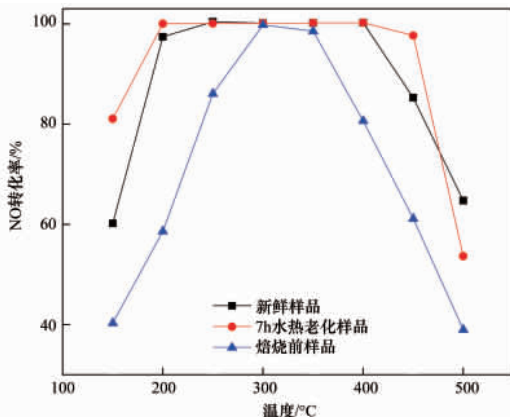
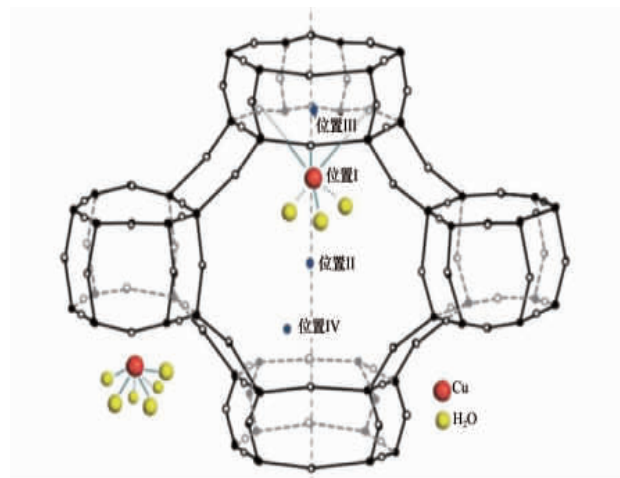


图 5 Cu-SAPO-34 催化 NH₃-SCR 反应的水热稳定性
Fig. 5 Hydrothermal stability of Cu-SAPO-34 for NH₃-SCR reaction

Wang^[42]等研究了 Cu-SAPO-34 材料体系中不同 Cu 物种对 NH₃-SCR 反应的催化活性,确认了离子交换位置的孤立态 Cu²⁺是 NH₃-SCR 催化反应的主要活性物种,表面分散的 CuO 颗粒在高温条件下表现出较强的 NH₃ 氧化能力,对高温活性和选择性不利。Xue^[43]等利用 H₂-TPR 与 EPR 结合的手段研究了 Cu-SAPO-34 材料中 Cu 物种对低温活性的影响,结果表明孤立态 Cu²⁺的含量与其催化活性密切相关,其中位于八元环内、靠近六棱柱对称中心位置(位置 I)上的孤立态 Cu²⁺物种是低温(100~200°C)NH₃-SCR 反应的活性中心,如图 6 所示。



位置 I-IV; SAPO-34 材料中 4 种离子交换位置

Site I-IV: Four different ion exchange sites in SAPO-34

图 6 Cu-SAPO-34 催化材料中孤立态 Cu²⁺位置示意

Fig. 6 Locations of the isolated Cu²⁺ in Cu-SAPO-34 catalysts

由于 SAPO-34 相比于 SSZ-13 体系具有更复杂的 Brønsted 酸性位,其表面酸性以及对 NH₃ 的吸附性能对 NH₃-SCR 活性的影响规律是该材料的另一研究热点。Wang 等^[44]通过改变 SAPO-34 中的 Si 含量来改变 Cu-SAPO-34 催化材料中的表面 Brønsted 酸性,研究发现,当(Si+P)/Al 的比值小于 1 时,材料体系中的酸性位数量随着 Si 含量的增加而增加;当该比值大于 1 时,酸性位数量不再随 Si 含量增加而呈线性变化,材料中出现 Si—O—Si 的局部区域。此外,Si、Al 含量影响着孤立态 Cu 物种的数量,进一步影响了催化活性。

近期,Wang 等^[45]利用原位漫反射傅里叶红外光谱(DRIFTS)研究了 Cu-SAPO-34 催化材料表面 NH₃-SCR 反应的机理,并提出了不同酸性位的反应机制(图 7)。他们认为在低温时,材料表面的 Lewis 酸性位先形成 NH₄NO₃ 中间产物,再与 NO 发生进一步反应;而表面的 Brønsted 酸性位上吸附的 NH₃ 可以迁移至 Lewis 酸性位,并参与反应。此外,表面 Brønsted 酸性位上吸附的 NH₃ 与 NO₂ 反应形成 NH₄NO₂ 是 NH₃-SCR 反应中的另一可能路径。

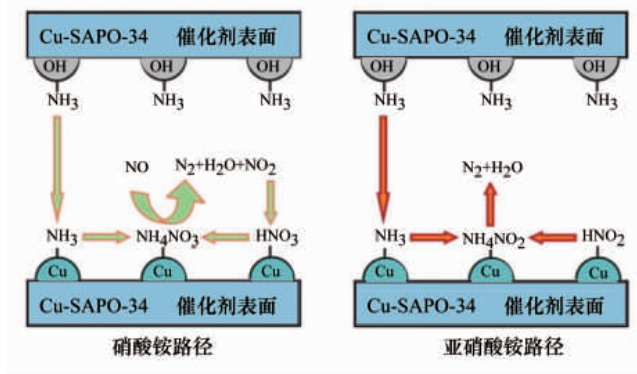
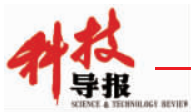


图7 Cu-SAPO-34 催化材料表面 NH₃-SCR 反应路径
Fig. 7 NH₃-SCR reaction pathways in Cu-SAPO-34 catalysts

4 展望

由于其优异的催化活性和水热稳定性,铜基小孔分子筛催化材料在今后的机动车尾气脱硝领域特别是 NH₃-SCR 技术方向具有广阔的发展前景。但是,作为该领域已经开始应用的一类新型催化材料,目前的主要研究报道大多围绕其反应活性中心和良好的水热稳定性,其催化 NH₃-SCR 的反应机理尚未形成统一论,对材料改性、表面酸性以及抗中毒性能等方面的研究也十分有限。为应对日益严格的汽车尾气排放标准,将该催化材料应用于实际产品中,在今后的研究工作中,需要更深入、系统地研究其催化反应机理及水热老化、硫中毒等失活机制,并指导新型小孔分子筛催化材料的设计开发,推动其产业化应用。

参考文献 (References)

[1] 贺泓,翁端,资新运. 柴油车尾气排放污染控制技术综述[J]. 环境科学, 2007, 28(6): 1169-1177.
He Hong, Weng Duan, Zi Xinyun. Environmental Science, 2007, 28(6): 1169-1177.

[2] Nakajima F, Hamada I. The state-of-the-art technology of NO_x control [J]. Catalysis Today, 1996, 29: 109-115.

[3] Liu Z M, Woo S I. Recent advances in catalytic DeNO_x science and technology[J]. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 2006, 48(1): 43-89.

[4] Yahiro H, Iwamoto M. Copper ion-exchanged zeolite catalysts in DeNO_x reaction[J]. Applied Catalysis A, 2001, 222: 163-181.

[5] Iwamoto M, Yahiro H. Zeolites in the science and technology of nitrogen monoxide re-moval [M]/Auerbach S M, Carrado K A, Dutta P K. Handbook of zeolite science and technology. New York: Marcel Dekker Inc, 2003: 951-988.

[6] Sultana A, Nanba T, Haneda M, et al. SCR of NO_x with NH₃ over Cu/NaZSM-5 and Cu/HZSM-5 in the presence of decane[J]. Catalysis Communications, 2009, 10(14): 1859-1863.

[7] Peden C H F, Kwak J H, Burton S D, et al. Possible origin of improved high temperature performance of hydrothermally aged Cu/beta zeolite catalysts[J]. Catalysis Today, 2012, 184(1): 245-251.

[8] Weckhuysen B M, Rao R R, Martens J A, et al. Transition metal ions in

microporous crystalline aluminophosphates: Isomorphous substitution[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 1999(4): 565-577.

[9] Hartmann M, Kevan L. Transition-metal ions in aluminophosphate and silicoaluminophosphate molecular sieves: Location, interaction with adsorbates and catalytic properties[J]. Chemical Reviews, 1999, 99: 635-663.

[10] 贺泓,刘福东,余运波,等. 环境友好的选择性催化还原氮氧化物催化剂[J]. 中国科学: 化学, 2012, 42: 442-468.
He Hong, Liu Fudong, Yu Yunbo, et al. Science China: Chemistry, 2012, 42: 442-468.

[11] Bull I, Xue W M, Burk P, et al. Cu CHA zeolite catalysts: US, 7610662 B2[P]. 2009-11-03.

[12] Andersen P J, Bailie J E, Casci J L, et al. Transition metal/zeolite SCR catalysts: US, 20100290963 A1[P]. 2010-11-18.

[13] Iwamoto M, Hamada H. Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes[J]. Catalysis Today, 1991, 10(1): 57-71.

[14] Ishihara T, Kagawa M, Hadama F, et al. Copper ion-exchanged SAPO-34 as a thermostable catalyst for selective reduction of NO with C₃H₆[J]. Journal of Catalysis, 1997, 169: 93-102.

[15] Torre-Abreu C, Henriques C, Ribeiro F R. Selective catalytic reduction of NO on copper-exchanged zeolites: The role of the structure of the zeolite in the nature of copper-active sites[J]. Catalysis Today, 1999, 54: 407-418.

[16] Panov G I, Sobolev V I, Kharitonov A S. The role of iron in N₂O decomposition on ZSM-5 zeolite and reactivity of the surface oxygen formed[J]. Journal of Molecular Catalysis, 1990, 61: 85-97.

[17] Ebitani K, Morokuma M, Morikawa A. Active state of copper in copper-containing ZSM-5 zeolites for photocatalytic decomposition of dinitrogen monoxide[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1994, 84: 1501-1506.

[18] Iwamoto M, Yahiro H, Yu-u Y, et al. Selective reduction of NO by lower hydrocarbons in the presence of O₂ and SO₂ over copper ion-exchanged zeolites[J]. Shokubai (Catalyst), 1990, 32: 430.

[19] Kharas K C C, Robota H J, Liu D J. Deactivation in Cu-ZSM-5 lean-burn catalysts[J]. Applied Catalysis B, 1993, 2(2-3): 225-237.

[20] Praliand H, Mikhailenko S, Chajar Z, et al. Surface and bulk properties of Cu-ZSM-5 and Cu/Al₂O₃ solids during redox treatments: Correlation with the selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons [J]. Applied Catalysis B, 1998, 16(4): 359-374.

[21] Cho B K. Nitric oxide reduction by ethylene over Cu-ZSM-5 under lean conditions: study of reaction dynamics by transient experiments[J]. Journal of Catalysis, 1994, 155: 184-195.

[22] Petunchi J O, Sill G, Hall W K. Studies of the selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons[J]. Applied Catalysis B, 1993, 2(4): 303-321.

[23] Valyon J, Hall W K. On the preparation and properties of Cu-ZSM-5 catalysts for NO decomposition[J]. Catalysis Letters, 1993, 19: 109-119.

[24] Iwamoto M, Yahiro H, Mizuno N. Preparation and characterization of the Cu/ZSM-5 catalyst and its reaction with NO under UV irradiation at 275 K: In situ photoluminescence, EPR, and FT-IR [J]. Journal of Physical Chemistry B, 1992, 98: 5744-5750.

[25] Kefirov R, Penkova A, Hadjiivanov K, et al. Stabilization of Cu⁺ ions in BEA zeolite: Study by FTIR spectroscopy of adsorbed CO and TPR[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 116: 180-187.

[26] 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 NH₃

- [J]. Journal of Catalysis, 2010, 275: 187–190.
- [27] Kwak J H, Tran D, Burton S D, et al. Effects of hydrothermal aging on NH₃-SCR reaction over Cu/zeolites [J]. Journal of Catalysis, 2012, 287: 203–209.
- [28] Fickel D W, D'Addio E, Lauterbach J A, et al. The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites[J]. Applied Catalysis B, 2011, 102: 441–448.
- [29] Schmieg S J, Oh S H, Kim C H, et al. Thermal durability of Cu-CHA NH₃-SCR catalysts for diesel NO_x reduction [J]. Catalysis Today, 2012, 184: 252–261.
- [30] Hou X, Schmieg S J, Li W, et al. NH₃ pulsing adsorption and SCR reactions over a Cu-CHA SCR catalyst [J]. Catalysis Today, 2012, 197: 9–17.
- [31] Suzuki K, Sastre G, Katada N, et al. Ammonia IRMS-TPD measurements and DFT calculation on acidic hydroxyl groups in CHA-type zeolites[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9: 5945–6052.
- [32] Kwak J H, Tran D, Szanyi J. The effect of copper loading on the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over Cu-SSZ-13[J]. Catalysis Letters, 2012, 142: 295–301.
- [33] Gao F, Walter E D, Karp E M, et al. Structure-activity relationships in NH₃-SCR over Cu-SSZ-13 as probed by reaction kinetics and EPR studies[J]. Journal of Catalysis, 2013, 300: 20–29.
- [34] Deka U, Juhi A, Eilertsen E A, et al. Confirmation of isolated Cu²⁺ ions in SSZ-13 zeolite as active sites in NH₃-selective catalytic reduction[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116: 4809–4818.
- [35] Fickel D W, Lobo R F. Copper Coordination in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-16 Investigated by variable-temperature XRD [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114: 1633–1640.
- [36] McEwen J S, Anggara T, Schneider W F, et al. Integrated operando X-ray absorption and DFT characterization of Cu-SSZ-13 exchange sites during the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. Catalysis Today, 2012, 184: 129–144.
- [37] Structure Commission of the International Zeolite Association. Framework type CHA [EB/OL]. 2007-07-01. http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/fitc_fw.xsl?db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=CHA&-find.
- [38] Martins G A V, Berlier G, Coluccia S, et al. Revisiting the nature of the acidity in chabazite-related silicoaluminophosphates: Combined FTIR and ²⁹Si MAS NMR study [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111: 330–339.
- [39] Tan J, Liu Z, Bao X H, et al. Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34 [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2002, 53: 97–108.
- [40] Sastre G, Lewis D W, Catlow C R A, et al. Modeling of silicon substitution in SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves [J]. Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101: 5249–5262.
- [41] Palella B I, Cadoni M, Frache A, et al. On the hydrothermal stability of CuAPSO-34 microporous catalysts for N₂O decomposition: a comparison with CuZSM-5[J]. Journal of Catalysis, 2003, 217(1): 100–106.
- [42] 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[J]. Journal of Catalysis, 2012, 289: 21–29.
- [43] 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[J]. Journal of Catalysis, 2013, 297: 56–64.
- [44] Wang J, Yu T, Wang X Q, et al. The influence of silicon on the catalytic properties of Cu/SAPO-34 for NO_x reduction by ammonia-SCR [J]. Applied Catalysis B, 2012, 127: 137–147.
- [45] Wang D, Zhang L, Kamasamudram K, et al. In situ-drifts study of selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ over Cu-exchanged SAPO-34 [J]. ACS Catalysis, 2013, 3(5): 871–881.

(责任编辑 陈广仁, 田恬)

·学术动态·



中国将主办第 39 届国际生理科学联合会大会

2013年7月19—26日,第37届国际生理科学联合会(International Union of Physiological Sciences, IUPS)大会在英国伯明翰召开。以中国生理学会理事长王晓民,副理事长王宪、陈应城、李葆明、谢俊霞,秘书长王韵为领队的中国生理学会代表团(含香港代表)一行130余人出席大会。

在本次大会上,由奥地利、中国、韩国3个递交申办第39届IUPS大会的会员国进行申报陈述,后经提问、投票,中国成功获得了第39届国际生理科学联合会大会的主办权。

国际生理科学联合会成立于1953年。1980年,中国生理学会成为IUPS的团体会员。国际生理科学联合会现有65个国家或地区团体会员和15个特别会员。按照国际生理科学联合会的惯例,每4年举行一次世界范围的生理科学学术大会。

详见中国科协网 <http://www.cast.org.cn/n35081/n35473/n35518/14940727.html>。