



Original Article

Synthesis of SSZ-13 Zeolite in the Presence of *N,N,N*-Dimethylethylcyclohexyl Ammonium for Selective Catalytic Reduction of NO_x

Dang Van Long*, Le Thanh Son, Pham Dinh Trong

*Faculty of Chemistry, VNU University of Science, Vietnam National University, Hanoi
19 Le Thanh Tong, Hoan Kiem, Hanoi, Vietnam*

Received 06 June 2019

Revised 14 December 2019; Accepted 17 December 2019

Abstract: Since NO_x emission requirements from stationary and mobile sources are more strictly regulated in the United States, Europe, and other countries; researchers have conducted many studies to improve the performance of selective catalytic reduction (SCR) catalysts to meet more and more stringent emission standards. Herein, we reported the synthesis of small pore zeolite (Cu)-SSZ-13 using *N,N,N*-dimethylethylcyclohexylammonium as the structure directing agent. The catalytic activity of the fresh and hydrothermal aged copper exchanged supported on SSZ-13 catalyst was investigated in the SCR of NO_x using NH_3 as a reductant. Cu-SSZ-13 possessing a high SCR performance (NO_x conversion reached approximately 100% at 250°C), and high hydrothermal stability in combination with an easy synthesis route is considered to be a potential catalyst for SCR application.

Keywords: Zeolite, SSZ-13, synthesis, SCR, NO_x .

* Corresponding author.

Email address: longdv@vnu.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4915>



Tổng hợp zeolit SSZ-13 sử dụng chất định hướng cấu trúc N,N,N-Dimethylethylcyclohexyl ammonium ứng dụng trong phản ứng khử chọn lọc NO_x

Đặng Văn Long*, Lê Thanh Sơn, Phạm Đình Trọng

*Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN
19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 06 tháng 6 năm 2019

Chỉnh sửa ngày 14 tháng 12 năm 2019; Chấp nhận đăng ngày 17 tháng 12 năm 2019

Tóm tắt: Công nghệ xúc tác khử chọn lọc (SCR) khí thải NO_x từ các nhà máy và động cơ ô tô gần đây thu hút sự chú ý lớn của các nhà khoa học trên thế giới nhằm đáp ứng các tiêu chuẩn khí thải ngày càng nghiêm ngặt tại Hoa Kỳ, Châu Âu, và một số quốc gia khác. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đưa ra phương pháp tổng hợp zeolit Chabazite mao quản nhỏ (SSZ-13) sử dụng chất tạo cấu trúc N, N, N-dimethylethylcyclohexylammonium. Hoạt tính xúc tác của xúc tác SSZ-13 trao đổi ion đồng (Cu-SSZ-13) trước và sau khi xử lý thủy nhiệt ở 750°C được nghiên cứu trong phản ứng SCR của NO_x sử dụng NH₃ làm chất khử. Kết quả nghiên cứu cho thấy Cu-SSZ-13 cho độ chuyển hóa NO_x cao trong phản ứng SCR (~100% tại 250°C), độ bền thủy nhiệt cao, kết hợp với phương pháp tổng hợp dễ dàng từ chất tạo cấu trúc có giá thành tương đối thấp được coi là chất xúc tác tiềm năng cho ứng dụng công nghệ SCR.

Từ khóa: Zeolit, SSZ-13, SCR, NO_x.

1. Mở đầu

Các zeolit mao quản (MQ) nhỏ vòng tám cạnh (Eight-Membered Ring, 8MR), bao gồm các dạng silicoaluminophosphate và aluminosilicate như zeolit AEI, AFX, CHA, ... gần đây đã nhận được sự quan tâm lớn ứng dụng làm chất xúc tác cho phản ứng chuyển hóa methanol thành olefin (MTO) [1-3] và chọn lọc khử xúc tác (Selective

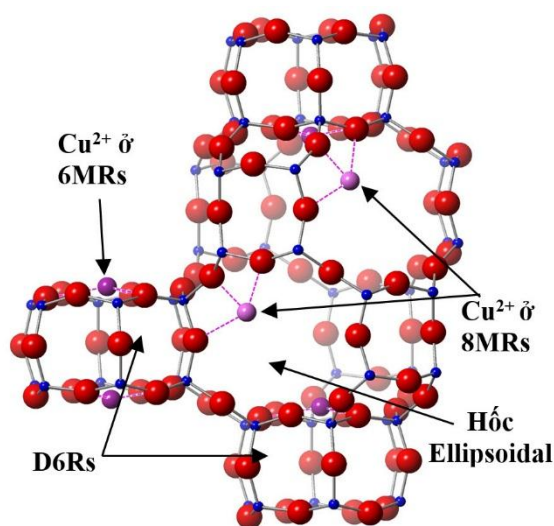
Catalytic Reduction, SCR) của NO_x với NH₃ [4-8]. Các zeolit mao quản nhỏ (8MR) này đang được nghiên cứu rộng rãi do lợi thế đáng kể so với các zeolit mao quản trung bình và lớn bao gồm hoạt tính SCR cao, cải thiện độ bền thủy nhiệt, độ chọn lọc N₂ cao hơn, hiệu suất hình thành sản phẩm phụ N₂O giảm, và tăng khả năng chống ngộ độc hydrocacbon [9-16]. Chất xúc tác dựa trên zeolit CHA được thương mại hóa vào năm

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: longdv@vnu.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4915>

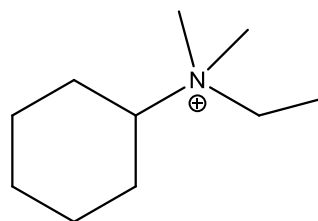
2010 và hiện đang là sự lựa chọn phổ biến nhất cho công nghệ khử xúc tác chọn lọc NH_3 -SCR của NO_x trong việc kiểm soát lượng khí thải từ xe hơi [7,12]. Zeolit SSZ-13 (cấu trúc khung dạng CHA) chứa ion kim loại đồng với mật độ $T=\text{Si}/\text{Al}$ của cấu trúc thấp (nghĩa là vật liệu có độ xốp cao, 15,1 T nguyên tử trên 1000 \AA^3) và hệ thống kênh mao quản 3 chiều dựa trên các đơn vị cấu trúc thứ cấp D6R (double 6-rings, 2 vòng 6 cạnh) đều có hoạt tính SCR tốt và độ bền thủy nhiệt cao [17]. SSZ-13 thuộc nhóm không gian R3m (trigonal) [18], bao gồm ba vòng kép 6 cạnh (D6Rs), ba hốc ellipsoidal lớn ($7 \text{ \AA} \times 11 \text{ \AA}$) và chín cửa sổ mao quản vòng 8 cạnh trong một ô mạng cơ sở gồm 36 nguyên tử $T=\text{Si}/\text{Al}$ (Hình 1).



Hình 1. Cấu trúc zeolit SSZ-13 chứa ion đồng (Cu-SSZ-13). Các nguyên tử oxy là các quả cầu màu đỏ, đồng là những quả cầu tím, và các nguyên tử Si/Al là những quả cầu màu xanh lam. Ghi chú: 6/8MR=6/8-membered ring: vòng 6/8 cạnh; D6R (double 6-ring): 2 vòng 6 cạnh; cage: hốc mao quản.

Một hạn chế của tổng hợp các vật liệu SSZ-13 hàm lượng silic cao là chi phí tương đối cao của chất tạo cấu trúc N,N,N -trimethyl-1-adamantanmonium (TMAda^+) được sử dụng để tổng hợp chúng [19,20]. Gần đây, G. Cao và cộng sự [21-23] công bố tổng hợp thủy nhiệt của chabazite hàm lượng Si cao với các tỷ lệ Si/Al khác nhau bằng cách sử dụng N, N, N-

dimethylethylcyclohexylammonium (DMECHA, Hình 2) làm chất định hướng cấu trúc (structure directing agent, SDA). Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng DMECHA làm chất tạo cấu trúc rẻ hơn TMAda để tổng hợp zeolit SSZ-13 với tỷ lệ Si/Al cao ($\text{Si}/\text{Al}=11$) trong môi trường kiềm. Vật liệu Cu-SSZ-13 được tổng hợp tiếp theo bằng phương pháp trao đổi ion và được nghiên cứu hoạt tính xúc tác trong phản ứng SCR của NO_x bằng NH_3 .



Hình 2. Công thức cấu tạo của chất định hướng cấu trúc DMECHA.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Tổng hợp xúc tác

Tổng hợp zeolit SSZ-13: Dung dịch gồm Banco N silicate (8,9% Na_2O , 28% SiO_2 , PQ corporation), NaOH (Fisher Scientific, 98% wt) và nước để ion hóa được khuấy ở nhiệt độ phòng trong khoảng 15 phút. Sau đó, zeolit Y (CBV712) và N,N,N -dimethylethyl cyclohexyl ammonium (DMECHA) được thêm vào dung dịch và khuấy thêm 30 phút nữa. Dung dịch thu được có tỷ lệ mol: $26 \text{ H}_2\text{O} : 0,25 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ SiO}_2 : 0,024 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,14 \text{ DMECHA-OH}$ được chuyển vào bình teflon đặt trong autoclave (Parr), được già hóa ở 150°C và khuấy liên tục trong 6 ngày. Sản phẩm rắn được tách bằng cách lọc hút chân không, rửa nhiều lần bằng nước để ion hóa và sấy khô ở 80°C trong 20 giờ. Sản phẩm sau khi sấy được nung trong không khí ở nhiệt độ 580°C trong 8 giờ với tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$ để thu được zeolit SSZ-13.

Tổng hợp Cu-SSZ-13: Zeolit SSZ-13 sau khi nung được trao đổi ion với dung dịch NH_4NO_3 0,5M ở 80°C qua đêm. Mẫu (NH_4 -SSZ-13) sau

đó được nung ở 550°C trong 4 giờ để chuyển hóa thành H-SSZ-13. Cuối cùng, 3% trọng lượng đồng (được tính toán với hàm lượng chính xác) được đưa lên zeolit sử dụng muối đồng axetat $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, và sau đó nung ở 550°C trong 2 giờ để thu được Cu-SSZ-13.

Xử lý thủy nhiệt: Cu-SSZ-13 được xử lý thủy nhiệt ở 750°C trong 80 giờ trong không khí chứa 10% H_2O trong thiết bị phản ứng đồng.

2.2. Nghiên cứu các đặc trưng xúc tác

Các mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) được thu thập ở nhiệt độ phòng trên máy đo nhiễu xạ Bruker D8 sử dụng bức xạ $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Dữ liệu được thu thập với góc quét 2θ từ $5,0^\circ$ đến 40° (hoặc $50,0^\circ$) với bước quét $0,02^\circ$ và thời gian 2 giây mỗi bước. Hình thái hạt được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM), và thành phần nguyên tố của zeolit được phân tích bằng cách sử dụng phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) trên cùng thiết bị JEOL JSM7400F, hoạt động ở điện áp gia tốc 3-10 keV, và dòng điện $10\mu\text{A}$. Thể tích vi mao quản và diện tích bề mặt của các chất xúc tác zeolit được đo bằng N_2 ở -196°C trên thiết bị Micromerencies 3Flex. Trước khi đo các chất hấp phụ, mỗi mẫu được loại bỏ hơi nước và khử khí ở nhiệt độ 350°C trong 6 giờ.

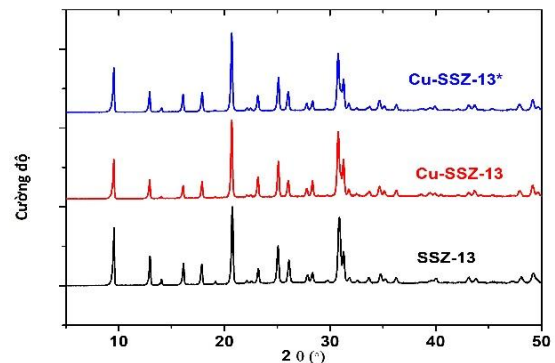
2.3. Phản ứng khử chọn lọc NO_x bằng NH_3

Các mẫu bột của chất xúc tác zeolit chưa và đã già hóa được ép, nghiền và rây với kích cỡ hạt từ 0,25 đến 0,35 mm. Sau đó, 0,3 g của mỗi chất xúc tác được nạp vào một lò phản ứng ống kim loại đường kính 1 cm. Thành phần khí nạp được điều khiển bởi các bộ điều khiển dòng chảy của mỗi dòng khí với thành phần là 500 ppm NH_3 , 500 ppm NO , 5% H_2O , 15% O_2 , 5% CO_2 trong N_2 trong khoảng nhiệt độ từ 150 đến 500°C . Thực nghiệm đánh giá hoạt tính SCR được thực hiện ở áp suất khí quyển và vận tốc dòng theo giờ (GHSV) không đổi theo giờ là 90000 h^{-1} . Thành phần khí ra được đo bằng bộ phân tích khí FTIR MKS Multigas 2030HS.

3. Kết quả và thảo luận

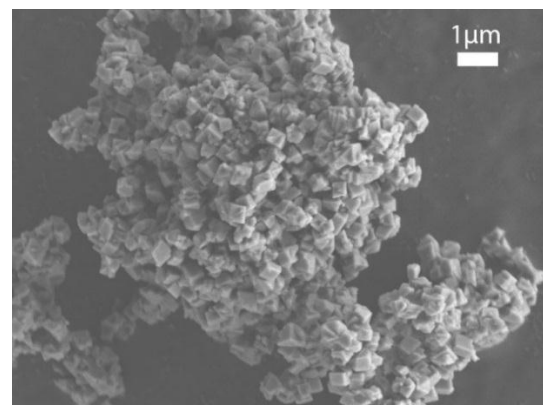
3.1. Đặc trưng xúc tác

Phổ nhiễu xạ XRD của zeolit SSZ-13 và Cu-SSZ-13 (Hình 3) cho thấy vật liệu tổng hợp có độ kết tinh cao và độ tinh thể tốt, không phát hiện sự có mặt của tạp chất hoặc pha tinh thể thứ cấp. Tất cả các đỉnh nhiễu xạ đều phù hợp với các mẫu vật liệu zeolit CHA đã được công bố trước đây [19,24].



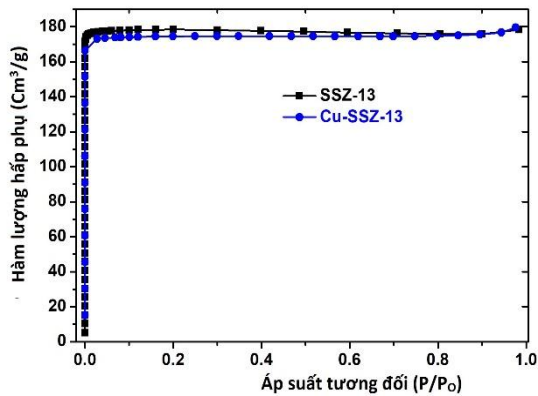
Hình 3. Phổ nhiễu xạ tia X của SSZ-13 ($\text{Si}/\text{Al} = 10$), Cu-SSZ-13, và Cu-SSZ-13*.

Ảnh SEM (Hình 4) cho thấy hình thái của hạt zeolit SSZ-13 (hoặc Cu-SSZ-13) có dạng hình thoi, với kích thước hạt đồng đều xấp xỉ 500-700 nm. Tỷ lệ $\text{Si}/\text{Al} = 10$ được xác định bằng phương pháp EDX. Zeolit SSZ-13 thuộc loại zeolit có hàm lượng Si cao nên rất bền nhiệt vì liên kết Si-O bền vững hơn liên kết Al-O.



Hình 4. Hình ảnh SEM của mẫu SSZ-13.

Phương pháp hấp phụ N_2 có vai trò quan trọng trong việc so sánh chất xúc tác được nghiên cứu so với các vật liệu xúc tác khác. Đường hấp phụ đẳng nhiệt của SSZ-13 và Cu-SSZ-13 ở -196°C (Hình 5) thuộc phân loại I của IUPAC, đặc trưng cho vật liệu vi mao quản.



Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 của SSZ-13 và Cu-SSZ-13 ở -196°C .

Cả 2 mẫu đều hấp phụ mạnh N_2 ở áp suất thấp và đạt đến độ hấp phụ bão hòa ($\sim 180 \text{ cm}^3/\text{g}$) tương đối nhanh ($P/P_0 < 0,1$), cho thấy hai vật liệu có thể tích vi mao quản lớn, là đặc trưng quan trọng của xúc tác dị thể. Kết quả về diện tích bề mặt được tính toán theo phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET) và thể tích mao quản được tính theo phương pháp t-plots được tóm tắt trong Bảng 1.

Bảng 1. Diện tích bề mặt và thể tích mao quản của zeolit SSZ-13 và Cu-SSZ-13

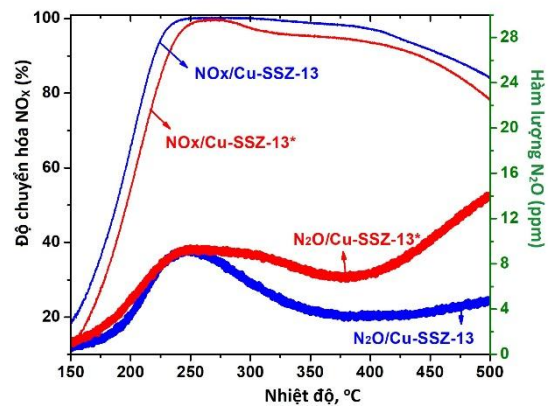
Vật liệu	SSZ-13	Cu-SSZ-13
$S_{\text{ngoài}}$ (m^2/g)	8	9
S_{MQ} (m^2/g)	570	542
V_{MQ} (cm^3/g)	0,27	0,27

* $S_{\text{ngoài}}$: diện tích ngoài mao quản (external surface area), S_{MQ} : diện tích trong mao quản, V_{MQ} : thể tích mao quản

3.2. Hoạt tính xúc tác

Hình 6 cho thấy sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác của Cu-SSZ-13 trong NH_3 -SCR vào nhiệt độ phản ứng trong khoảng 150 đến 500°C . Độ

chuyển hóa NO_x tăng theo nhiệt độ từ 150 - 250°C , đạt mức chuyển hóa gần 100% ở nhiệt độ từ 250 - 320°C , đó là đặc điểm điển hình trong các chất xúc tác Cu-zeolit SCR [10,25-28]. Độ chuyển hóa NO_x bắt đầu giảm ở nhiệt độ trên 350°C , được cho là do hoạt tính ngày càng tăng của phản ứng oxy hóa NH_3 cạnh tranh với phản ứng SCR ở nhiệt độ cao [6].



Hình 6. Độ chuyển hóa NO_x (NO_x conversion, %, trục trái) và hàm lượng sản phẩm phụ N_2O (ppm, trục phải) theo nhiệt độ phản ứng (Inlet gas temperature) trên xúc tác Cu-SSZ-13 ban đầu (fresh) và sau khi xử lý thủy nhiệt xúc tác Cu-SSZ-13* (hydrothermal treatment) Điều kiện phản ứng: 500ppm NH_3 , 500ppm NO , 5% H_2O , 15% O_2 , 5% CO_2 and balance N_2 , GHSV= $90,000\text{h}^{-1}$.

N_2O là sản phẩm phụ không mong muốn của phản ứng NH_3 -SCR, vì khả năng gây hiệu ứng nhà kính cao (~ 200 lần so với CO_2) và nó tạo ra một chất làm ảnh hưởng xấu đến tầng ozone [29]. Nồng độ N_2O được tạo ra trên xúc tác Cu-SSZ-13 cũng theo một xu hướng tương tự sự chuyển hóa NO_x , đạt nồng độ cao nhất ở khoảng 250°C . Trên 350°C , nồng độ N_2O bắt đầu tăng trở lại theo nhiệt độ, có thể do tốc độ phản ứng oxy hóa NH_3 tăng ở nhiệt độ cao [26]. Sự hình thành N_2O trên xúc tác Cu-SSZ-13 trước khi xử lý thủy nhiệt cho thấy hàm lượng N_2O trên zeolit 8MR này (~ 10 ppm) thấp hơn nhiều so với zeolit MQ trung bình và lớn (~ 20 ppm) [30-32].

Để khảo sát độ bền thủy nhiệt, Cu-SSZ-13 được xử lý trong không khí với 10% H_2O ở

750°C trong 80 giờ (kí hiệu sau khi xử lý thủy nhiệt là Cu-SSZ-13*). Kết quả nhiễu xạ tia X (Hình 3) cho thấy độ tinh thể của xúc tác được giữ nguyên sau khi xử lý thủy nhiệt ở 750°C. Hoạt tính của NH₃-SCR của Cu-SSZ-13* được thể hiện trên Hình 6. Hiệu suất chuyển hóa giảm nhẹ đến vừa phải trên toàn bộ cửa sổ nhiệt độ phản ứng được quan sát thấy sau khi già hóa 750°C trong 80 giờ. Nhìn chung, sự hình thành N₂O ở nhiệt độ thấp tương đương sau khi xử lý thủy nhiệt ở 750°C, trong khi hàm lượng N₂O tăng ở nhiệt độ cao so với mẫu Cu-SSZ-13 ban đầu. Kết quả khảo sát cũng cho thấy vật liệu tổng hợp có độ chuyển hóa gần tương đương với xúc tác thương mại hóa chabazite (Cu-CHA hoặc Cu-SSZ-13 thương mại) [4,8,30].

4. Kết luận

Zeolit SSZ-13 (Si/Al=10) được tổng hợp thành công với cấu trúc CHA (CHA framework) khi sử dụng cation định hướng cấu trúc *N,N,N*-dimethylethylcyclohexylammonium với chi phí thấp hơn TMAda⁺. Vật liệu tổng hợp được có độ tinh thể cao, diện tích và thể tích mao quản lớn. Quan trọng hơn, zeolit Cu-SSZ-13 thể hiện các tính chất hóa học gần tương đương như vật liệu thương mại Cu-CHA/Cu-SSZ-13, với độ chuyển hóa NO_x đạt gần 100% ở 250°C, lượng N₂O hình thành thấp (~10 ppm), và độ bền thủy nhiệt tương đối cao. Sự kết hợp của hoạt tính xúc tác cao, chi phí tổng hợp thấp mang đến cơ hội cho các ứng dụng rộng rãi của zeolit SSZ-13 này trong các lĩnh vực hấp phụ, tách và xúc tác trong tương lai, đặc biệt cho xử lý khí thải NO_x từ động cơ diesel.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Hà Nội trong đề tài mã số QG.19.09.

Nhóm tác giả xin cảm ơn Đại học Delaware, Hoa Kỳ đã giúp đỡ thực hiện một số thí nghiệm phản ứng.

Tài liệu tham khảo

- [1] Tian Peng, Wei Yingxu, Ye Mao, Liu Zhongmin, Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization. *ACS Catalysis* 5(3) (2015) 1922-1938. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00007>.
- [2] D. Chen, K. Moljord, A. Holmen, A methanol to olefins review: Diffusion, coke formation and deactivation on SAPO type catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* 164 (2012) 239-250. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.046>.
- [3] Yashodhan Bhawe, Manuel Moliner-Marin, Jonathan D. Lunn, Yu Liu, Andrzej Malek, Mark Davis, Effect of Cage Size on the Selective Conversion of Methanol to Light Olefins. *ACS Catalysis* 2(12) (2012) 2490-2495. <https://doi.org/10.1021/cs300558x>.
- [4] Feng Gao, Ja Hun Kwak, Janos Szanyi, Charles H. F. Peden, Current Understanding of Cu-Exchanged Chabazite Molecular Sieves for Use as Commercial Diesel Engine DeNO_x Catalysts. *Topics in Catalysis* 56(15-17) (2013) 1441-1446. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0145-8>.
- [5] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, The State of the Art in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia Using Metal-Exchanged Zeolite Catalysts. *Catalysis Reviews* 50(4) (2008) 493-498. <https://doi.org/10.1080/01614940802480122>.
- [6] A.M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C.H.F. Peden, J. Szanyi, Recent advances in automotive catalysis for NO_x emission control by small-pore microporous materials. *Chemical Society Reviews* 44(20) (2015) 7371-7378. <https://doi.org/10.1039/C5CS00108K>.
- [7] C. Paolucci, J.R. Di Iorio, F.H. Ribeiro, R. Gounder, W.F. Schneider, Catalysis Science of NO_x Selective Catalytic Reduction With Ammonia Over Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34. *Advances in Catalysis* 59 (2016) 5-16. <https://doi.org/10.1016/bs.acat.2016.10.002>.
- [8] Guan Bin, Zhan Reggie, Lin He, Huang Zhen, Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NO_x from diesel engine exhaust. *Applied Thermal Engineering* 66(1) (2014) 396-411. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.02.021>.
- [9] J. Steven Schmiege, H. Se Oh, H. Chang Kim, B. David Brown, H. Jong Lee, H.F. Charles Peden, Do Heui Kim, Thermal durability of Cu-CHA NH₃-SCR catalysts for diesel NO_x reduction. *Catalysis Today* 184(1) (2012) 252-253. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.034>.

- [10] Taekyung Ryu, Nak Ho Ahn, Seungwan Seo, Jung Cho, Hyojun Kim, Donghui Jo, Gi Tae Park, Pyung Soon Kim, Chang Hwan Kim, Elliott L. Bruce, Paul A. Wright, In-Sik Nam, and Suk Bong Hong, Fully Copper-Exchanged High-Silica LTA Zeolites as Unrivaled Hydrothermally Stable NH_3 -SCR Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition* 56(12) (2017) 3256-3258. <https://doi.org/10.1002/anie.201610547>.
- [11] Manuel Moliner, Cristina Franch, Eduardo Palomares, Marie Grill and Avelino Corma, Cu-SSZ-39, an active and hydrothermally stable catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x . *Chemical Communications* 48(66) (2012) 8264-8266. <https://doi.org/10.1039/C2CC33992G>.
- [12] Nuria Martín, Cristian R. Boruntea, Manuel Moliner, Avelino Corma, Efficient synthesis of the Cu-SSZ-39 catalyst for DeNO_x applications. *Chemical Communications* 51(55) (2015) 11031-11032. <https://doi.org/10.1039/C5CC03200H>.
- [13] Kim Young Jin, Lee Jun Kyu, Min Kyung Myung, Hong Suk Bong, Nam In-Sik, Cho Byong K., Hydrothermal stability of CuSSZ13 for reducing NO_x by NH_3 . *Journal of Catalysis* 311 (2014) 447. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.12.012>.
- [14] D.W. Fickel, R.F. Lobo, Copper Coordination in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-16 Investigated by Variable-Temperature XRD. *The Journal of Physical Chemistry C* 114(3) (2010) 1633-1640. <https://doi.org/10.1021/jp9105025>.
- [15] Takushi Sonoda, Toshihiro Maruo, Yoshitaka Yamasaki, Nao Tsunoji, Yasuyuki Takamitsu, Masahiro Sadakane and Tsuneji Sano, Synthesis of high-silica AEI zeolites with enhanced thermal stability by hydrothermal conversion of FAU zeolites, and their activity in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 . *Journal of Materials Chemistry A* 3(2) (2015) 857-865. <https://doi.org/10.1039/C4TA05621C>.
- [16] G. Blakeman Philip, M. Burkholder Eric, Chen Hai-Ying, E. Collier Jillian, M. Fedeyko Joseph, Jobson Hoi, R. Rajaram Raj, The role of pore size on the thermal stability of zeolite supported Cu SCR catalysts. *Catalysis Today* 231(2014) 56-63. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.047>.
- [17] C.M. Baerlocher, L.B. Database of Zeolite Structures. <http://www.iza-structure.org/databases/>, 2017.
- [18] J.V. Smith, Crystal structures with a chabazite framework. I. Dehydrated Ca-chabazite. *Acta Crystallographica* 15(9) (1962) 838-843. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.07.033>.
- [19] S.I. Zones, Conversion of faujasites to high-silica chabazite SSZ-13 in the presence of N,N,N-trimethyl-1-adamantammonium iodide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 87(22) (1991) 3710-3715. <https://doi.org/10.1039/FT9918703709>.
- [20] Ruinian Xu, Runduo Zhang, Ning Liu, Biaohua Chen, and Shi Zhang Qiao, 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_x by Ammonia. *ChemCatChem* 7(23) (2015) 3842-3843. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500771>.
- [21] G. Cao, J.F. Brody, M.J. Shah, Light olefin selective oxygenate conversion process using CHA framework type aluminosilicate. <https://patents.google.com/patent/US7772335B1/en>, 2010.
- [22] Guang Cao, Machteld M. Mertens, Anil S. Guram, Hailian Li, Jeffrey C. Yoder, Synthesis of chabazite-containing molecular sieves and their use in the conversion of oxygenates to olefins. <https://patents.google.com/patent/US7754187B2/en>, 2012.
- [23] D. Trong Pham, R. Matthew Hudson, M. Craig Brown, F. Raul Lobo, Molecular Basis for the High CO_2 Adsorption Capacity of Chabazite Zeolites. *ChemSusChem* 7(11) (2014) 3031-3037. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402555>.
- [24] M.A. Cambor, L.A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, Synthesis of all-silica and high-silica molecular sieves in fluoride media. *Topics in Catalysis* 9(1-2) (1999) 62-65. <https://doi.org/10.1023/A:1019154304344>.
- [25] G. Delahay, B. Coq, S. Kieger, B. Neveu, The origin of N_2O formation in the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 in O_2 rich atmosphere on Cu-faujasite catalysts. *Catalysis Today* 54(4) (1999) 434-437. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00206-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00206-0).
- [26] Norman Wilken, Kurnia Wijayanti, Krishna Kamasamudram, W. Neal Currier, Ramya Vedaiyan, Aleksey Yezerets, Louise Olsson, Mechanistic investigation of hydrothermal aging of Cu-Beta for ammonia SCR. *Applied Catalysis B: Environmental* 111(2012) 60-61. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.09.018>.
- [27] Jixing Liu, Weiyu Song, Chi Xu, Jian Liu, Zhen Zhao, Yuechang Wei, Aijun Duan and Guiyuan Jiang, The selective catalytic reduction of NO_x over a Cu/ZSM-5/SAPO-34 composite catalyst. *RSC Advances* 5(127) (2015) 104923-104924. <https://doi.org/10.1039/C5RA22234F>.

- [28] Oana Mihai, R. Catur Widyastuti, Stanislava Andonova, Krishna Kamasamudram, Junhui Li, Saurabh Y. Joshi, Neal W. Currier, Aleksey Yezerets, Louise Olsson, The effect of Cu-loading on different reactions involved in NH₃-SCR over Cu-BEA catalysts. *Journal of Catalysis* 311 (2014) 174-175. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.11.016>.
- [29] A.R. Ravishankara, J.S. Daniel, R.W. Portmann, Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century. *Science* 326(5949) (2009) 123-125. <https://doi.org/10.1126/science.1176985>.
- [30] Hai-Ying Chen, Cu/Zeolite SCR Catalysts for Automotive Diesel NO_x Emission Control, Urea-SCR Technology for deNO_x After Treatment of Diesel Exhausts (2014) 125-127. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-8071-7_5.
- [31] Ja Hun Kwak, G. Russell Tonkyn, Do Heui Kim, János Szanyi, H.F. Charles Peden, Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Journal of Catalysis* 275(2) (2010) 187-189. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.07.031>.
- [32] Ja Hun Kwak, G. Russell Tonkyn, Do Heui Kim, János Szanyi, H.F. Charles Peden, A comparative study of N₂O formation during the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ on zeolite supported Cu catalysts. *Journal of Catalysis* 329 (2015) 495-497. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.016>.