

文章编号: 0253-9837(2001)03-0245-05

Cu-ZSM-5/ 堇青石整体式催化剂上 NO 的吸附态 及分解反应机理

关乃佳¹, 单学蕾¹, 曾 翔¹, 项寿鹤¹,
Anette TRUNSCHKE², Manfred BAERNS²

(1 南开大学化学学院新催化材料科学研究所, 天津 300071; 2 柏林应用化学研究所, D-12489 柏林, 德国)

摘要: 用傅里叶变换漫反射红外光谱法研究了原位合成的不同硅铝比的 Cu-ZSM-5/ 堇青石整体式催化剂上一氧化氮的吸附态, 以及温度和一氧化氮浓度对吸附态的影响. 结果表明, 铜在整体式催化剂中主要以二价铜离子的形式存在, 未发现一氧化氮在一价铜离子上的特征吸收峰; 由二价铜的一氧化氮吸附物种衍生的 $\text{Cu}^{2+}(\text{O})(\text{NO})$ 是与活性密切相关的物种. 探讨了 NO 分解可能的反应机理.

关键词: 铜, ZSM-5 分子筛, 堇青石, 整体式催化剂, 傅里叶变换漫反射红外光谱法, 一氧化氮, 吸附态, 分解, 反应机理

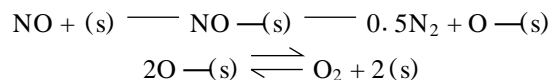
中图分类号: O643 **文献标识码:** A

铜离子交换的 ZSM-5 催化剂, 尤其是超交换量的 Cu-ZSM-5 对 NO 分解反应所表现出来的独特活性, 促使许多催化学者探索其活性中心的性质和 NO 分解的反应机理. 对该催化剂结构和性质的研究集中在分子筛中铜离子的分布及其在 NO 分解过程中的氧化-还原态等; 而反应机理的推出, 在很大程度上取决于红外光谱研究中所观察到的不同吸附物种及其随反应温度的变化.

关于 NO 在分子筛上的吸附态, 有很多不同甚至相反的观点. 第一种观点认为, 室温下 NO 吸附在 Cu-ZSM-5 上, 生成 $\text{Cu}^+(\text{NO})_2$ 中间物种, 继而生成 N_2O 并释放出一个氧原子和一分子氮^[1,2]. Cu^+ 的产生是由于 Cu-ZSM-5 中铜离子自身的氧化还原作用, Cu^+ 在上述过程中被氧化成 Cu^{2+} , 而氧原子的释放又使 Cu^{2+} 被还原. 因为 Cu^{2+} 被还原这一步没有得到证实, 而且两个氧原子分别在两个单独的铜离子上, 生成 O_2 的几率很小, 所以这个机理很难成立. 第二种观点是, NO 吸附在一个单独的铜离子和另一个与之接近的不确定位置的铜离子上^[3~5]. Kucherov 等^[4] 和 Larsen 等^[5] 发现 Cu^{2+} 在 ZSM-5 中有两种配位形式, 一种是四方锥形 (square-pyramidal), 另一种是四方平面 (square-planar). Larsen 等^[5] 还认为 Cu^{2+} 能生成 $[\text{Cu}^{2+}-\text{OH}]^+$, 后者与一个骨架铝原子毗邻, 由 $[\text{Cu}^{2+}-\text{OH}]^+$ 生成的 Cu^{2+}O^- 和 Cu^+ 都对 NO 分解有活性. 第三种观点

认为, 在反应温度下生成了 $\text{Cu}^{2+}(\text{NO}_2^-)(\text{NO})$ 中间物种, 继而分解为 N_2 和 O_2 , 活性中心是邻近的铜离子对 $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ ^[6~8].

近 20 年来, 人们一直在研究 Cu 离子交换的分子筛催化剂, 但仍未能确定 Cu-ZSM-5 对 NO 分解反应具有稳定的高活性的原因. 尽管如此, 人们在以下几个方面已经达成共识: (1) NO 在 Cu-ZSM-5 催化剂上分解的产物包括 N_2O 和 N_2 , 反应温度在 573 K 以下时 N_2O 量较多, 但随着温度的升高, N_2 成为主要产物. (2) 经离子交换进入分子筛的铜离子, 能够发生 $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$ 的氧化-还原过程, 经过惰性气体的高温吹扫, 可以增加 Cu^+ 的比例, 使之稳定地存在于分子筛催化剂中. 这是分子筛催化剂所特有的行为, 负载于其它载体上的铜催化剂的活性无法与 Cu-ZSM-5 相比. (3) 反应的中间物是含 N 的弱化学吸附物种, 继而形成 N—N 键. 用简单的化学方程表示如下:



式中 (s) 代表催化剂表面的吸附位. Cu-ZSM-5 对 NO 分解反应具有较高的催化活性, 是因为生成的氧可以较容易地从吸附位脱附掉. (4) 超交换量的铜对 Cu-ZSM-5 催化剂的活性和稳定性都有促进作用. 当 Cu/Al 摩尔比小于 0.5 时, 催化剂中以孤立的 Cu^{2+} 为主, 而超交换量的催化剂中含有孤立的

收稿日期: 2000-07-18. 第一作者: 关乃佳, 女, 1956 年生, 博士, 教授.
联系人: 关乃佳. Tel: (022)23500341; E-mail: guan_j@public.tpt.tj.cn.

Cu^{2+} 和 Cu^+ , 以及其它铜离子簇和 CuO , 而这些物种与 NO 的分解活性有关.

从 1998 年起, 我们陆续报道了在堇青石蜂窝载体上原位合成 Cu-ZSM-5 的研究结果^[9~11], 证明该法合成的整体式催化剂无论是水热稳定性还是对 NO 分解反应的催化转化数均高于粉末状催化剂, 具有潜在的应用前景. 关于 Cu-ZSM-5 催化剂的 IR 研究, 文献中已有很多报道, 而对于原位合成的整体式分子筛催化剂的 IR 研究尚未见报道. 本文用原位红外光谱法研究了不同硅铝比的整体式 Cu-ZSM-5 /堇青石催化剂上 NO 的吸附态, 并与 Cu-ZSM-5 催化剂的研究结果相关联, 以探索 NO 分解的反应机理.

1 实验部分

1.1 Cu-ZSM-5 /堇青石整体式催化剂的制备

催化剂的制备采用原位静态水热晶化法进行. 合成步骤和处理方法为: 将硅溶胶、偏铝酸钠、四丙基溴化胺和水等按一定配比加入到不锈钢反应釜中. 室温下充分搅拌均匀后, 将堇青石垂直悬浮在体系之间, 密封反应釜, 移至烘箱中, 在一定温度 (393 ~ 453 K) 下静态晶化 24 h. 待晶化完全后, 使反应釜冷却, 将 NaZSM-5 /堇青石取出, 用蒸馏水冲洗, 再用超声波彻底清除表面附着物, 然后烘干过夜. NaZSM-5 /堇青石样品在使用前先在 823 K 空气中焙烧以去掉模板剂, 然后破碎至 20 ~ 30 目. 用盐酸或硝酸铵溶液交换成 HZSM-5 分子筛, 再用醋酸铜或硝酸铜溶液, 在 333 K 加热搅拌下, 进行离子交换, 然后过滤, 洗涤, 干燥后备用.

1.2 漫反射红外光谱测试

漫反射红外光谱表征在德国柏林应用化学研究所进行. 仪器型号为 Bio-rad FTS-60A. 将催化剂研磨成粉末, 放在原位漫反射吸收池的样品架上, 用 He 气在 773 K 下吹扫 2 h 后, 抽真空到 0.13 Pa, 然后降到室温, 开始通入不同 NO 分压 ($= 2 \times 10^{-3}$, 1×10^{-3} 或 5×10^{-4}) 的 NO/He 混合气, 从通入 NO 起, 每隔 5 min 记录一次, 每个图谱扫描 256 次.

2 结果与讨论

2.1 NO 吸附的红外光谱

图 1 是不同 Si/Al 比的 Cu-ZSM-5 /堇青石整体式催化剂室温下吸附 NO 的 IR 谱. 其中 CuZ0 是不含 ZSM-5 的载铜堇青石样品, CuZ 后面的两位数字代表整体式催化剂的硅铝

比. 通入 NO 前, 样品于 773 K 用 He 吹扫 2 h, 然后抽真空, 发现在 $3750 \sim 3610 \text{ cm}^{-1}$ 位置有羟基的振动吸收群. 根据文献^[12], 硅羟基 ($\text{Si}-\text{OH}$) 峰在 3736 cm^{-1} , 铝羟基 ($\text{Al}-\text{OH}$) 峰在 3676 cm^{-1} , 酸性分子筛的羟基 ($-\text{Al}-\text{OH}-\text{Si}$) 在 3610 cm^{-1} (CuZ0 无此吸收峰). 通入 NO 后, 在同样的位置上正峰变成负峰, 除 CuZ0 样品外, 随着 Si/Al 比的增大, 整体式催化剂上 3610 cm^{-1} 处的负峰面积增大. 在 $3493, 3465, 2580$ 和 2548 cm^{-1} 处有几个非常小的吸收峰; 根据文献^[12], 气态 N_2O 有两种振动, 分别在 $3481 \sim 3250 \text{ cm}^{-1}$ 和 2565 cm^{-1} 附近. N_2 的吸收峰应该在 2350 cm^{-1} 处^[13], 但由于受到红外池中 CO_2 的干扰, 在 2365 和 2340 cm^{-1} 处出现两个小峰. 包括 CuZ0 在内, 各样品在 2235 和 2210 cm^{-1} 处有两个很强的吸收峰, 可能为吸附态 N_2O 的 $\text{N}-\text{N}$ 振动吸收峰 (2223 cm^{-1})^[12,14]. 这在纯 Cu-ZSM-5 中是不多见的, 说明堇青石载体的存在改变了催化剂的表面性质. 催化剂 CuZ15 , CuZ25 和 CuZ40 在 2133 cm^{-1} 处有一个宽的吸收峰, 而 CuZ55 和 CuZ60 该处的吸收峰很弱, CuZ0 上则根本没有. 推测该峰与分子筛中的骨架铝含量有关. 根据文献^[15], 该峰归属于吸附态的 NO_2^+ ($\text{NO}^+ - \text{O}_{\text{lattice}}$).

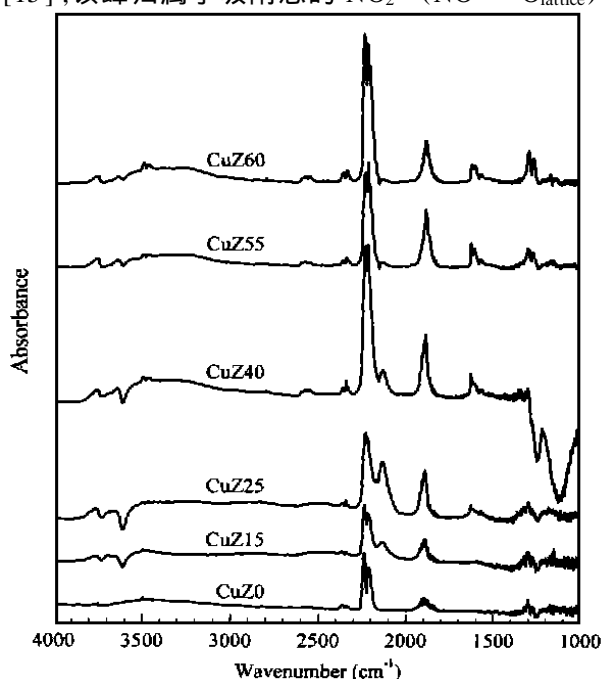


图 1 NO 在不同硅铝比的 Cu-ZSM-5 /堇青石上吸附的红外光谱

Fig 1 IR spectra of NO ($= 2 \times 10^{-3}$) adsorbed on Cu-ZSM-5 /cordierite monolithic catalyst samples with different Si/Al ratios (shown by the numbers in the sample names)

与Cu-ZSM-5催化剂明显不同的是,在 1811 cm^{-1} 处没有发现一价铜上NO的吸收峰,也没有发现 1825 和 1730 cm^{-1} 处 $(\text{NO}_2)^- - \text{Cu}^+$ 的吸收峰. Henriques等^[15]认为,硅铝比低的Cu-ZSM-5(Si/Al比为11)的红外光谱上没有与一价铜有关的吸收峰,并非是没有一价铜,只是因为一价铜的稳定性差;而在 2133 cm^{-1} 处出现吸收峰. 我们的结果与之非常相似,在 $1912 \sim 1895\text{ cm}^{-1}$ 处有一个强的吸收峰,根据文献[3,12,14],该峰对应的是 $\text{Cu}^{2+} - \text{NO}$ 吸收峰,并与Si/Al比和铜含量关系密切. Wichterlova等^[16]的IR和ESR研究表明,由于Cu/Al/Si的组成不同,铜离子的电荷密度不同,使得 $\text{Cu}^{2+} - \text{NO}$ 的IR吸收峰出现在两个位置上,一个在 1912 cm^{-1} ,铜离子受到邻近的2个骨架Al原子的电荷平衡作用,Cu位上的正电性很强,有很强的从NO转移电荷的趋势. 另一个在 1895 cm^{-1} ,铜离子只得到1个骨架Al原子电荷补偿,比前面的铜离子更容易被还原. 从图上看,在 $1890 \sim 1895\text{ cm}^{-1}$ 处出现的是一个肩峰,随着硅铝比和铜含量的增大,该肩峰面积增大. 其中靠近低波数的小峰对应的吸附物种是 $\text{Cu}^{2+}(\text{O})(\text{NO})$,即 $\text{O}^- - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}$ ^[17,19]. 因为 1750 cm^{-1} 附近没有吸收峰,所以表面没有 N_2O_4 的吸附物种. 催化剂CuZ25,CuZ40,CuZ55和CuZ60在 $1633 \sim 1570\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰,CuZ15在该处的吸收峰很弱,而CuZ0则根本没有吸收峰;同时,随着硅铝比的增大,在该范围内峰的个数和强度均有所变化. 根据文献[12,13], 1610 cm^{-1} 峰对应的吸附物种是 NO_2^- , 1575 cm^{-1} 峰对应的吸附物种是 NO_3^- . 1297 cm^{-1} 处有一个峰,对应的是气态 N_2O 的N—O伸缩振动.

2.2 温度对NO吸附态的影响 图2是不同温度下,NO在CuZ55整体式催化剂上吸附的IR结果. 样品先在773 K的He气氛中吹扫2 h,然后降到室温,抽空,再通入 $\text{NO}(\rho = 2 \times 10^{-3})$,其余为He,以 15 K/min 的速率升温加热样品,分别记录298,373,473,573,673和773 K时的原位红外光谱. 我们发现,随着吸附温度的升高($> 473\text{ K}$),NO在 Cu^{2+} 上吸附的IR谱呈现有规律的变化. 在 $\text{NO}^- - \text{Cu}^{2+}$ 的吸收峰强度逐渐减弱的同时, $\text{Cu}^{2+}(\text{O})(\text{NO})$ 的吸收峰逐渐增强并变宽,峰的位置向低波数方向移动,逐渐移到 1840 cm^{-1} . 另外, 1620 cm^{-1} 处的吸附物种在低温($< 473\text{ K}$)时是稳定的,但随着温度的升高,该峰逐渐变弱或消失.

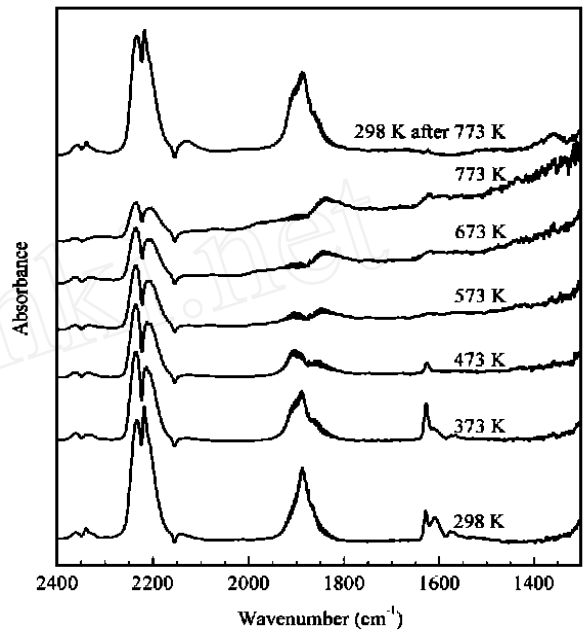


图2 不同温度下NO在CuZ55上吸附的红外光谱
Fig 2 IR spectra of $\text{NO}(\rho = 2 \times 10^{-3})$ adsorbed on CuZ55 at different temperatures

Schay等^[19]指定该峰为亚硝酸盐(NO_2^-)或硝酸盐(NO_3^-)物种. 2235 和 2210 cm^{-1} 的肩峰(N_2O)随温度的升高明显降低. 这与反应结果可以很好地关联起来,即 N_2O 是低温下的主要产物,当温度升高后,其选择性急剧下降. 实验中还发现,将升温到773 K后的样品重新降到室温再记录IR谱,则亚硝酸盐基在 Cu^{2+} 上吸附的谱峰($1912 \sim 1895\text{ cm}^{-1}$)变宽,而且在 1912 cm^{-1} 位置出现肩峰. 这可能是因为经过高温处理后, $\text{NO}^- - \text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{Cu}^{2+}(\text{O})(\text{NO})$ 的共存关系发生变化,由 $\text{NO}^- - \text{Cu}^{2+}$ 向 $\text{Cu}^{2+}(\text{O})(\text{NO})$ 的转变更加困难. 结合图1和图2的红外光谱,可以看到主要的变化发生在 $1890 \sim 1840\text{ cm}^{-1}$. 硅铝比高的催化剂,或者在催化剂活性最高时的温度下, $\text{Cu}^{2+}(\text{O})(\text{NO})$ 的比例都会上升. 另外,在整体式催化剂上没有发现类似于Cu-ZSM-5催化剂中的一价铜吸附物种,说明铜离子主要以 Cu^{2+} 形式存在. 可见二价铜也可以诱导反应的发生,随着温度的升高($> 473\text{ K}$), $\text{NO}^- - \text{Cu}^{2+}$ 逐渐转向 $\text{Cu}^{2+}(\text{O})(\text{NO})$,而 $\text{Cu}^{2+}(\text{O})(\text{NO})$ 是与活性密切相关的物种.

2.3 吸附时间和NO浓度的影响 图3(a)和(b)分别为在不同时间和不同NO浓度下NO在催化剂CuZ60上吸附的红外光谱. 从图3(a)可见,在NO浓度一定时,催化剂表面很快达到吸附饱和,5 min与20 min的峰强度几乎相同. 而NO浓度对谱峰强度略有影响,从图3(b)上看, 2235 和 2210 cm^{-1} 的

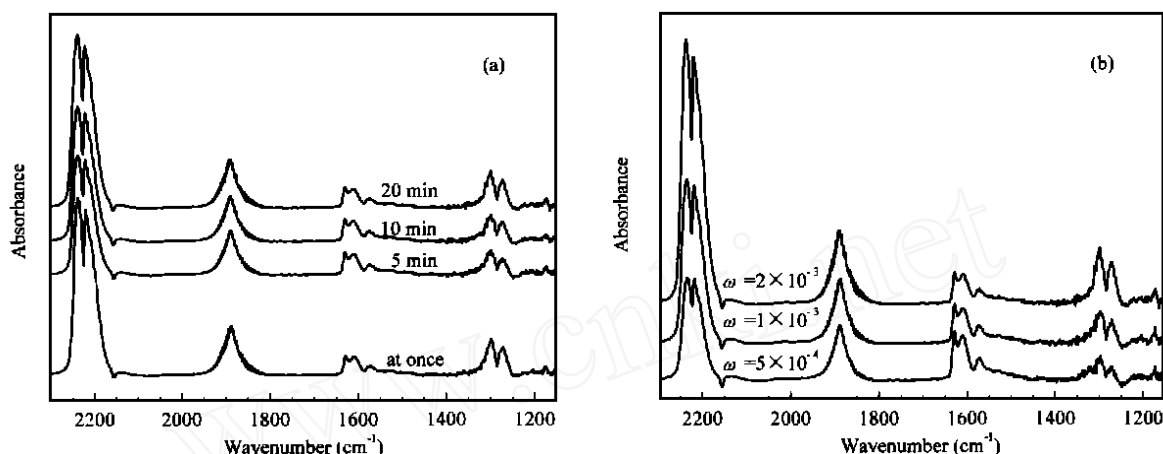


图 3 不同吸附时间(a)和不同 NO 浓度(b)条件下 NO 在 CuZ60 催化剂上吸附的红外光谱

Fig 3 IR spectra of NO adsorbed on CuZ60 at room temperature (a) for different adsorption time and (b) with different NO concentration

肩峰随 NO 浓度增大而增强。

2.4 NO 分解的反应机理 从上述红外光谱结果可知,在 1811 cm^{-1} 处没有发现一价铜上 NO 的吸收峰。另外,包括 CuZ60 在内,整体式催化剂在 2235 和 2210 cm^{-1} 位置有强的吸收峰,这与 Cu-ZSM-5 催化剂中气态 N_2O 的吸收峰 (2223 cm^{-1}) 相近。随着吸附时间的延长和 NO 浓度的增加,该峰强度明显升高,但随着吸附温度的升高,该肩峰的强度又急剧降低。一氧化氮在该催化剂上的分解反应实验表明,反应产物 N_2O 的浓度随温度上升而急剧下降,该结果在此得到了证实。可以认为,室温下 NO 在 ZSM-5 与堇青石载体相互作用下生成了 N_2O 吸附物种。

与硅铝比有关的另一个峰在 2133 cm^{-1} 处, Hadjiivanov 等^[17]认为此峰可归属于 $\text{NO}^+ - \text{O}_{\text{lattice}}$, NO^+ 在分子筛结构中充当一个阳离子,位于 Lewis 酸位,而且该峰会随着原料气体中 O_2 比例的增大而增强。因为在本文的原位红外实验条件下,室温下只有少量的 O_2 生成,所以 Lewis 酸位的个数主要受分子筛硅铝比的影响,尤其是受骨架铝数量的影响。从图 1 可以看到,除 CuZ15 催化剂外, 2133 cm^{-1} 峰随硅铝比的增大而增强。另一个与分子筛结构有关的是 3612 cm^{-1} 处的羟基峰 ($\text{Al} - (\text{OH}) - \text{Si}$),该峰与 2133 cm^{-1} 峰的变化规律一致,而且两个峰都与 NO 浓度及吸附时间,甚至铜含量无关。

由于无论是在室温还是较高温度 ($\sim 773\text{ K}$) 下,始终没有在 1827 , 1813 和 1733 cm^{-1} 等处发现许多文献报道的 Cu-ZSM-5 催化剂的活性中心 $\text{Cu}^+ - \text{NO}$ 和 $\text{Cu}^+ (\text{NO})_2$ 物种,说明 Cu-ZSM-5/堇

青石整体式催化剂中主要以二价铜离子为主。我们曾对整体式催化剂进行了 H_2 -TPR 研究,发现还原过程中有少量 Cu^+ 存在^[18],它们可能是在 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 过程中产生的,但与 Cu^{2+} 的量相比显得微不足道。未发现 Cu^+ 的原因可能有两点:一是因为原位合成的整体式催化剂上分子筛只是以薄薄一层覆盖在载体表面,量很少,难以获得超交换量的铜离子。Cheung 等^[14]也发现,对于离子交换度低的 Cu-ZSM-5, Cu^+ 很容易被氧化。二是整体式催化剂中存在分子筛与载体的相互作用,该作用一方面导致催化剂的水热稳定性大大提高^[20],另一方面可能改变分子筛中铜离子的环境,使 Cu 的氧化还原过程受到阻碍,其机制有待于进一步研究。NO 分解反应结果证明^[21],虽然没有一价铜离子,整体式催化剂单位活性中心的催化转换频率(TOF)仍高于单纯的分子筛催化剂。可见 $\text{Cu}^{2+} (\text{NO})$ 亦可引发该反应,升高温度导致二价铜上的 NO 吸附物种转化为 $\text{Cu}^{2+} (\text{O}) (\text{NO})$,后者是与 NO 分解活性密切相关的物种。

参 考 文 献

- 1 Shelef M. *Catal Lett*, 1992, **15**(3): 305
- 2 Valyon J, Hall W K. *J Phys Chem*, 1993, **97**(6): 1024
- 3 Wichterlova B, Dedecek J, Vondrova A. *J Phys Chem*, 1995, **99**(4): 1065
- 4 Kucherov A V, Slinkin A A. *J Phys Chem*, 1989, **93**(1-2): 864
- 5 Larsen S C, Aylor A, Bell A T et al. *J Phys Chem*, 1994, **98**(44): 11533
- 6 Beutel T, Adelman B, Sachtler W M H. *Catal Lett*, 1996, **37**(3-4): 125

- 7 Beutel T, Sarkany J, Lei GD *et al.* *J Phys Chem*, 1996, **100**(2): 845
- 8 Iwamoto M, Yahiro H, Mizuno N *et al.* *J Phys Chem*, 1992, **96**(23): 9360
- 9 Guan NJ, Shan XL, Zhang K *et al.* In: Treacy MJ *et al* eds. Proceedings of the 12th International Zeolite Conference. Warrendale: Materials Research Society, 1999. 2803
- 10 Shan XL, Guan NJ, Zeng X *et al.* *Chin Chem Lett*, 1999, **10**(10): 885
- 11 关乃佳, 单学蕾, 曾翔等. 见: 段启伟等编. 第九届全国催化学术会议论文集. 北京: 海潮出版社. (Guan NJ, Shan XL, Zeng X *et al.* In: Duan QW *et al* eds. Proceedings of the 9th Chinese National Conference on Catalysis. Beijing: Haichao Press), 1999. 336
- 12 Zecchina A, Bordiga S, Spoto G *et al.* *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1992, **88**(19): 2959
- 13 Hoost TE, Laframboise KA, Otto K. *Catal Lett*, 1995, **33**(1): 105
- 14 Cheung T, Bhargava SK, Hobday M *et al.* *J Catal*, 1996, **158**(1): 301
- 15 Henriques C, Ribeiro MF, Abreu C *et al.* *Appl Catal B*, 1998, **16**(1): 79
- 16 Wichterlova B, Dedecek J, Sobalik Z *et al.* *J Catal*, 1997, **169**(1): 194
- 17 Hadjiivanov K, Saussey J, Freysz JL *et al.* *Catal Lett*, 1998, **52**(1): 103
- 18 单学蕾, 关乃佳, 曾翔等. 催化学报 (Shan XL, Guan NJ, Zeng X *et al.* *Chin J Catal*). 2001, **22**(3): 237
- 19 Schay Z, Knozinger H, Guzzi L *et al.* *Appl Catal B*, 1998, **18**(3-4): 263
- 20 Shan X, Guan N, Zeng X *et al.* *Acta Sci Natur Univ Nankai*, 2001, **34**(1): 123
- 21 单学蕾, 关乃佳, 曾翔等. 催化学报 (Shan XL, Guan NJ, Zeng X *et al.* *Chin J Catal*). 2001, **22**(3): 242

Studies on Adsorption of NO on Cu-ZSM-5/Cordierite and Mechanism of NO Decomposition by IR Spectroscopy

GUAN Naijia^{1*}, SHAN Xuelei¹, ZENG Xiang¹, XIANG Shouhe¹,
Anette TRUNSCHKE², Manfred BAERNS²

(1 Institute of New Catalytic Material Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2 Institute of Applied Chemistry, D-12489 Berlin, Germany)

Abstract: The adsorption of NO on *in-situ* synthesized Cu-ZSM-5/cordierite monolithic catalyst samples with different Si/Al ratios is studied by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy at different NO partial pressure from $= 5 \times 10^{-4}$ to 2×10^{-3} and temperatures from 298 K to 773 K. The Cu exists mainly in Cu²⁺ state even at room temperature. No Cu⁺-NO is found under the conditions. Several N₂O species are observed on the catalyst surface as well as on the Cu/cordierite sample. It is supposed that there exists a copper-zeolite-substrate interaction on the *in-situ* synthesized monolithic catalyst. The band at 2133 cm⁻¹ is attributed to NO⁺-O_{lattice} and only related to the zeolite matrix. A possible mechanism of NO decomposition over the Cu-ZSM-5/cordierite monolithic catalyst is drawn.

Key words: copper, ZSM-5 zeolite, cordierite, monolithic catalyst, diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy, nitrogen oxide, adsorption state, decomposition, reaction mechanism

(Ed L YX)