

文章编号: 0253-9837(2001)03-0237-05

含铜 MFI 分子筛的 H_2 -TPR 和 O_2 -TPD 研究

单学蕾, 关乃佳, 曾 翔, 陈继新, 项寿鹤

(南开大学化学学院新催化材料科学研究所, 天津 300071)

摘要: 采用 H_2 -TPR 和 O_2 -TPD 手段考察了不同金属离子交换的 ZSM-5 分子筛催化剂上的氢还原性能和氧脱附性能。发现 Cu-ZSM-5 催化剂的储氧能力及氧脱附性能优于 Co-ZSM-5 和 Fe-ZSM-5 催化剂; 储氧能力强、低温下氧脱附性能好的催化剂, 对 NO 分解反应的催化活性就高。铜离子是反应的活性中心。添加 Ag 和 Ce 可使 Cu-ZSM-5 催化剂上氧的脱附温度大大降低。Cu-ZSM-5/ 堇青石整体式催化剂上 Cu 的存在形式与单纯的 Cu-ZSM-5 有差异, 整体式催化剂上的一价铜数量少, 但较稳定。

关键词: 氢, 程序升温还原, 氧, 程序升温脱附, 铜, ZSM-5 分子筛, 一氧化氮, 分解

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Cu-ZSM-5 催化剂对 NO 分解反应的活性高于铜离子交换的其他类型的分子筛或负载铜的氧化物催化剂^[1]。究其原因可能是由于 ZSM-5 分子筛的组成和结构对铜离子的活性起到稳定作用^[2]。目前, 人们对催化剂中铜的物种、价态及分布与其催化活性之间的关系并不十分清楚。为了深入了解 Cu-ZSM-5 上 NO 分解的反应机理, 我们通过 H_2 -TPR 和 O_2 -TPD 对 Cu-ZSM-5 催化剂和 Cu-ZSM-5/ 堇青石整体式催化剂进行了表征, 并结合它们对 NO 分解反应的催化性能, 探讨了催化剂的活性中心及 NO 分解的反应机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 Cu-ZSM-5 催化剂的制备 用盐酸或硝酸铵溶液将 Na 型 ZSM-5 分子筛(工业级, 南开大学催化剂厂提供) 交换成 H 型分子筛, 再用一定浓度的醋酸铜或硝酸铜溶液在 60 °C 加热搅拌下进行离子交换, 共交换 4 次, 得不同铜含量的 Cu-ZSM-5。经洗涤、过滤和干燥后压片, 制成 20~30 目催化剂备用。

1.1.2 Cu-ZSM-5/ 堇青石整体式催化剂的制备

采用原位静态水热晶化法。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, 在室温下充分搅拌均匀后, 将堇青石垂直悬浮在体系内, 密封反应釜, 移至烘箱中, 在 393~453 K 下静态晶化 24 h。待晶化完全后, 使反应釜冷却, 将制成的 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。将 NaZSM-5/ 堇青石样品在 823 K 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 H 型分子筛, 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, 经洗涤、过滤, 干燥备用。

1.1.3 不同金属离子交换的 ZSM-5 的制备 取 10 g 的 HZSM-5 置于 700 ml 醋酸盐或硝酸盐溶液(10 mmol/L) 中, 在 333 K 下快速搅拌 12 h。洗涤后重复上述过程, 共交换 4 次, 得不同金属离子交换的 ZSM-5 分子筛。制备添加 Ag, Ce, La 和 Zr 等助剂的样品时, 在交换液中加入一定量相应的硝酸盐溶液, 其余步骤同上。

1.2 H_2 -TPR 测试 称取 40~60 目的催化剂 40 mg 置于石英样品管中, 在流速为 40 ml/min 的氮气吹扫下加热升温至 773 K, 并维持恒温 1 h。而后降至 373 K, 再以 10 ml/min 的流速通入氢和氮的混合气($V(H_2) : V(N_2) = 1 : 10$), 并以 12 K/min 的速度升温至 873 K。使用热导池检测器, 桥电流 100 mA。

1.3 O_2 -TPD 测试 称取 20~30 目的催化剂 200 mg 置于石英样品管中, 升温至 773 K, 抽空 1 h, 真空压力为 1~100 Pa。然后降温至 298 K, 通入 O_2 , 吸附 40 min, 抽真空 20 min, 然后再通入 O_2 , 吸附 40 min。再抽真空 20 min, 而后通入 He 气吹扫, 流速 60 ml/min。待热导池稳定后, 以 12 K/min 的速度由 288 K 升温至 873 K。使用热导池检测器, 桥电流 150 mA。

1.4 NO 分解反应及产物分析 一氧化氮催化分解反应在不锈钢固定床连续流动反应器中进行。将

收稿日期: 2000-07-18。第一作者: 单学蕾, 女, 1971 年, 博士。
联系人: 关乃佳。Tel: (022)23500341; E-mail: guanji@public.tpt.tj.cn。

0.5 g 催化剂置于反应器的恒温区内,在 He 气吹扫下升温至 673 K,并在此温度下改通一氧化氮(NO 含量为 2.8%,用 He 气平衡)进行反应.反应空速为 $10\,000\text{ h}^{-1}$,反应温度的范围是 523~723 K.

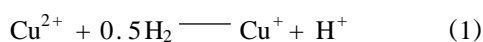
气体的在线分析在山东鲁南分析仪器厂生产的 SP-502 型气相色谱仪上进行.色谱柱长 3 m,填充固定相为 5A 分子筛(2 m)和 Porapak-P(1 m),用于分析 O_2 , N_2 和 NO. 色谱分析条件:载气为 He,载气流速 20 ml/min,气化室温度 373 K,色谱柱温度 353 K,热导池温度 363 K,桥电流 100 mA. 催化剂活性用 NO 生成 N_2 的转化率来表示.

2 结果与讨论

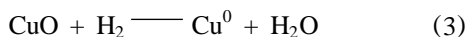
2.1 H_2 -TPR 结果 Larsen 等^[3]研究发现,离子交换的 Cu-ZSM-5 催化剂上同时存在 Cu^{2+} 和 Cu^+ ,即处在阳离子交换位的铜离子具有自身氧化-还原能力,一价铜和二价铜在一定条件下相互转化:



而且在惰性气体中处理,平衡会向右移动.一般认为,正是由于铜离子($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$)的这种相互转化的性质才使 Cu-ZSM-5 催化剂在 NO 分解和还原反应中表现出良好的催化性能. NO 分解反应的活性中心到底是一价铜还是二价铜,或者两者都是,对此有多种猜测^[4~6]. 根据文献[7],经离子交换进入分子筛的 Cu^{2+} 被 H_2 还原,反应如下:



而氧化铜被 H_2 还原只发生一步反应:



其中(1)式和(3)式的还原温度低于(2)式.

图 1 显示, Cu-ZSM-5 和 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂的 H_2 -TPR 谱中都出现两个峰. 根据文献[8, 9],可将各还原峰归属如下: Cu-ZSM-5 上 511 K 的还原峰对应于 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ , 655 K 的还原峰对应于 Cu^+ 还原为 Cu^0 ; Cu-ZSM-5/堇青石上 513 K 的还原峰对应于 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ , 708 K 的还原峰对应于 Cu^+ 还原为 Cu^0 . 说明 Cu-ZSM-5 和 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂中都同时存在一价铜和二价铜. 与 Cu-ZSM-5 相比, Cu-ZSM-5/堇青石的低温峰面积较大,而高温峰面积很小,说明 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂中的铜离子主要以 Cu^{2+} 的形式存在, Cu^+ 的量很少. 从催化 NO 分解反应的结果(图略)看,

Cu-ZSM-5/堇青石整体式催化剂的表观转化率低于单纯的分子筛催化剂 Cu-ZSM-5. 这可能是因为整体式催化剂中分子筛在载体表面以薄层分布,而且与载体存在相互作用,致使铜离子的分布变得分散且位置相对固定,增加了铜离子还原的难度. 另外,整体式催化剂上 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 的还原温度比单纯的分子筛催化剂高约 50 K,说明整体式催化剂上的 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 反应较难进行. 经 O_2 预处理的 Cu-ZSM-5 上第一个尖峰(506 K)和第二个宽峰(663 K)分别对应于 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 和 $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$; 在 760 K 左右还有一个小峰,推测是 Cu^+ 还原为 Cu^0 ,该还原峰温度很高,说明 O_2 预处理使催化剂上的 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 过程更难进行. 因此,经 O_2 焙烧过的 Cu-ZSM-5 中,铜主要以 Cu^{2+} 的形式存在,同时有大量的 CuO 生成(催化剂由浅蓝色变成浅灰色).

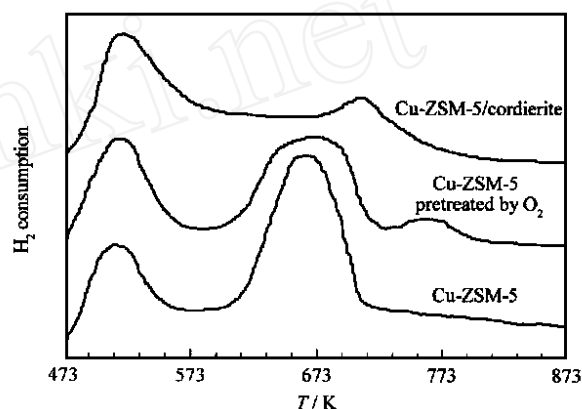


图 1 Cu-ZSM-5 催化剂的 H_2 -TPR 谱

Fig 1 H_2 -TPR profiles of Cu-ZSM-5, Cu-ZSM-5 pretreated by O_2 and Cu-ZSM-5/cordierite

综上所述, Cu-ZSM-5 和 Cu-ZSM-5/堇青石催化剂上 NO 的分解反应与 $\text{Cu}^{2+} \leftarrow \text{Cu}^+$ 的氧化-还原循环过程有密切的关系.

2.2 O_2 -TPD 结果 程序升温脱附技术是在特定的升温速率下观察催化剂表面吸附质的脱附行为. 由 TPD 谱中出现的峰的个数可知催化剂上有多少种吸附中心,从脱附峰的温度可知吸附强度的大小,从脱附峰面积可以定量地计算吸附中心的数量. 由于 TPD 技术简单易行,所以被广泛应用于催化剂表面性质的表征中^[10].

氧的电子构型 ($1^2, 1^{*2}, 2^2, 2^{*2}, 3^2, 3^4, 3^{*2}$) 和一氧化氮 ($1^2, 1^{*2}, 2^2, 2^{*2}, 3^2, 3^4, 3^{*1}$) 相近,二者在 Cu-ZSM-5 催化剂的表面竞争吸附. 因此,氧从催化剂表面脱附的速率对于 NO 分解反应是至关重要的. Li 等^[11]认为,如果生成的氧

能够不断地被脱除,则 Cu-ZSM-5 就能获得稳定的活性.为了探索 O_2 在 Cu-ZSM-5 上的脱附行为,从而获得 NO 分解的最佳反应温度,我们进行了 O_2 -TPD 实验.

2.2.1 不同金属离子交换的 ZSM-5 催化剂的 O_2 -TPD 文献[12,13]报道,分子筛中的过渡金属离子可以充当氧的载体,并发生可逆的氧化-还原过程.不难想象,在两个过渡金属离子之间可形成氧桥,比如 $Cu^{2+}-O-Cu^{2+}$.我们比较了不同金属离子交换的 Cu-ZSM-5, Fe-ZSM-5 和 Co-ZSM-5 三个催化剂上的 NO 分解反应活性(图略),发现 Cu-ZSM-5 的活性远高于其它两种催化剂,而三者的活性均优于 H-ZSM-5;活性顺序为: Cu-ZSM-5 \gg Co-ZSM-5 \cong Fe-ZSM-5 $>$ H-ZSM-5.这几个样品的 O_2 -TPD 结果见图 2.发现 Cu-ZSM-5 上有三个氧脱附峰,根据文献[1],这三个峰分别对应于分子筛上弱化学吸附的氧的脱附(383 K),吸附在 ZSM-5 中铝位上的氧的脱附(573 K)和吸附在催化剂中铜离子上的氧的脱附(700 K).其中 700 K 脱附峰的强度和面积最大,说明铜离子是主要的氧吸附位.与 Cu-ZSM-5 相比,其它催化剂的氧脱附峰强度和面积都小得多.由此可见,作为氧的载体,铜离子的储氧能力显然比钴离子、铁离子和氢离子强,而氧的吸附和脱附是反应活性中心产生和再生的关键.

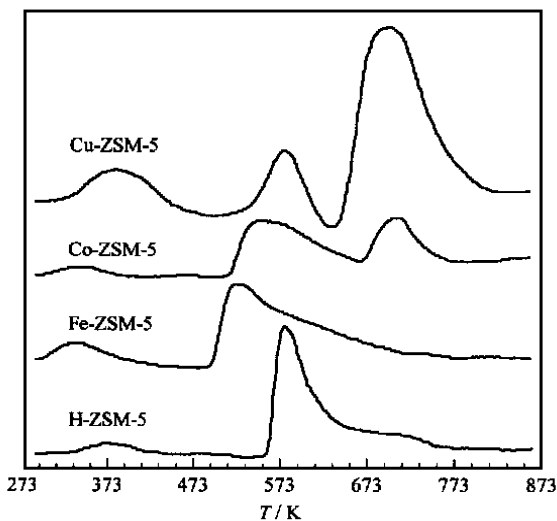


图 2 不同金属离子交换的 ZSM-5 催化剂的 O_2 -TPD 谱
Fig 2 O_2 -TPD profiles of ion-exchanged ZSM-5 catalysts

2.2.2 不同 Cu 含量的 Cu-ZSM-5 催化剂的 O_2 -TPD 我们的实验结果和很多文献都证明, Cu-ZSM-5 的催化性能与铜离子的交换度有关,而且随着铜含量的增加,NO 生成 N_2 的转化率升高.我们

考察了不同离子交换度的 Cu-ZSM-5 催化剂上氧的脱附行为,结果示于图 3.由图可见,580 K 左右对应于 ZSM-5 中铝位上的 O_2 脱附峰随铜离子交换度的变化不大;700 K 左右与铜离子有关的 O_2 脱附峰却随着铜离子交换度的增加而逐渐增强.可见,铜离子交换度会影响 O_2 在 Cu-ZSM-5 催化剂上的吸附容量,交换度越大,氧的吸附量就越大.由此可以看出,分子筛本身的组成和结构,以及与之密切相关的铜离子位都会影响催化剂的性能,但后者的作用更直接和更重要.

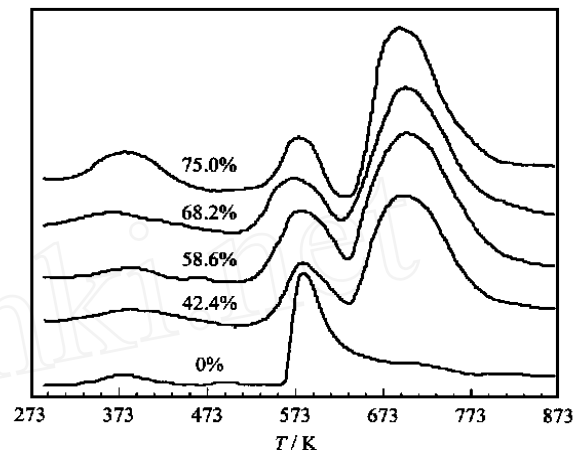


图 3 不同铜含量的 Cu-ZSM-5 催化剂的 O_2 -TPD 谱
Fig 3 O_2 -TPD profiles of the Cu-ZSM-5 with different copper ion exchange degrees

2.2.3 不同方法制备的 Cu-ZSM-5 催化剂的 O_2 -TPD 为了进一步考察 Cu-ZSM-5 催化剂中铜离子的性质与 NO 分解反应性能的关系,我们比较了通过 CuO 与 H-ZSM-5 机械混合得到的 CuO-H-ZSM-5 催化剂和通过离子交换法制备的 Cu-ZSM-5 催化剂上 NO 分解反应的活性和氧的脱附行为.活性评价结果表明, CuO-H-ZSM-5 催化剂的活性与 H-ZSM-5 催化剂相近(二者的 NO 转化率都是 2.5%),比 Cu-ZSM-5 的活性(NO 转化率为 29%)低得多.从 O_2 -TPD 结果(图 4)可以看到, CuO-H-ZSM-5 上的氧脱附行为与 H-ZSM-5 很相似,只有 580 K 左右分子筛铝位上氧的脱附峰,而没有出现 700 K 左右铜离子上氧的脱附峰.这说明 CuO 上没有氧吸附位,也说明 CuO 不是 NO 分解反应的活性中心,而以离子状态存在的铜才是反应的活性中心.

2.2.4 添加助剂的 Cu-ZSM-5 催化剂的 O_2 -TPD Kagawa 等^[14]曾经研究过 Ni, Mg 和 Ag 等离子的添加对 Cu-ZSM-5 催化剂活性的影响,发现共阳离子本身并不具有 NO 分解的活性,它们的作用是修饰

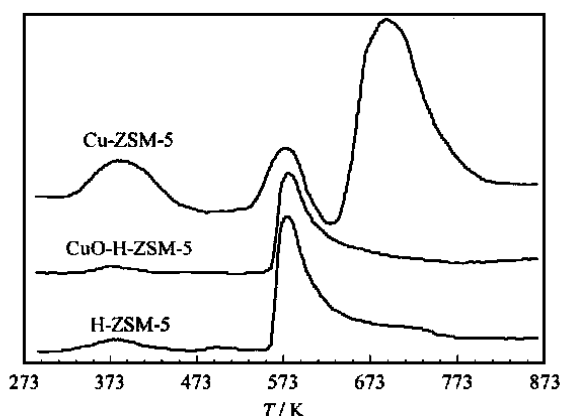


图 4 不同方法制备的催化剂的 O_2 -TPD 谱
Fig 4 O_2 -TPD profiles of catalysts prepared by different methods

分子筛中铜离子的价态. 也有人猜测,共阳离子的加入改变了分子筛孔道中的电势和静电场,从而影响 NO 的扩散和反应中间体的生成^[15]. 要明确助剂的作用机制并不容易,亦无普遍的规律可循. 我们认为,共阳离子的加入主要起到稳定铜离子的作用,因为共阳离子占据了分子筛中的部分离子交换位置,使 Cu 的交换量减少,从而使铜分布得更加分散. 同时,由于共阳离子的作用改变了电子传递行为,使得催化剂上 O_2 的吸附位变得更加复杂,从而促进或者减弱了氧在铜离子上的吸附和脱附.

活性评价结果表明,加入 Ag, Ce, La 和 Zr 等共阳离子的 Cu-ZSM-5 催化剂的活性顺序为: (Ag, Cu)-ZSM-5 > (Ce, Cu)-ZSM-5 > Cu-ZSM-5 > (La, Cu)-ZSM-5 > (Zr, Cu)-ZSM-5. 从这些催化剂的 O_2 -TPD 结果(图 5)可以看到,助剂的添加明显改变了催化剂上的氧脱附行为. 其中,加入 La 和 Zr 使氧脱附峰的强度及面积减小很多,可见 La 和 Zr 的添加削弱了 Cu 离子的氧吸附性能,使其活性下降. 催化反应结果证明,与 Cu-ZSM-5 相比,Ag 和 Ce 的添加都使催化剂的 NO 分解活性有所提高,特别是 Ag,使 Cu-ZSM-5 在 673 K 的催化活性提高了 4%. Hamada 等^[16]的研究表明,在催化剂中加入 Ag 后,催化剂的活性和抗氧化性能都有所提高. 从图 5 可以看到,Ag 的加入使催化剂上的前两个氧脱附峰变得很小,可见 Ag 的加入降低了催化剂对氧的吸附能力,同时还大大降低了铜离子上氧的脱附温度. 而氧的低温脱附可以提高催化剂在低温下的 NO 分解活性. 添加 Ce 也使铜离子上氧的脱附温度降低 20 K,但它所起的作用与 Ag 不同,Ce 离子具有变价 ($Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$),同样可充当氧化-还原载体,促进电

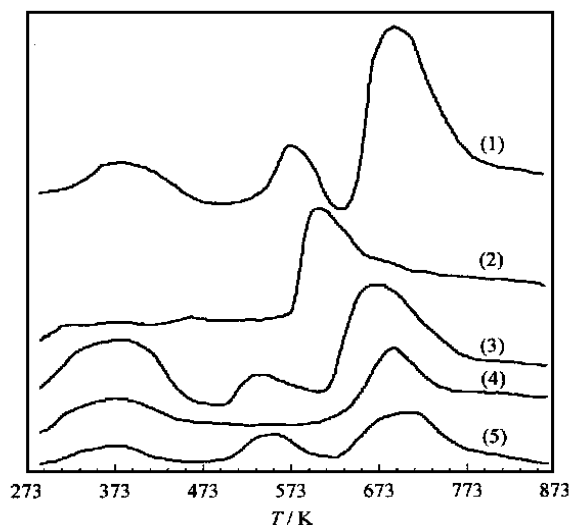


图 5 不同金属离子改性的 Cu-ZSM-5 的 O_2 -TPD 谱
Fig 5 O_2 -TPD profiles of the Cu-ZSM-5 modified by different cocations

- (1) Cu-ZSM-5, (2) (Ag, Cu)-ZSM-5,
(3) (Ce, Cu)-ZSM-5, (4) (La, Cu)-ZSM-5,
(5) (Zr, Cu)-ZSM-5

子的传递. 所以, Ce 离子的储氧能力促进了它对 NO 分解的催化活性.

综上所述,单纯的分子筛催化剂和整体式催化剂中的一价铜与二价铜的比例不同,整体式催化剂中的一价铜含量较低. 但是,整体式催化剂中一价铜的稳定性高于单纯的分子筛催化剂. 如果催化剂在氧气中预处理,不仅会大大降低一价铜的比例,还会生成相当数量无活性的 CuO. 不同金属离子交换的 ZSM-5 催化剂中, Cu-ZSM-5 催化剂的储氧能力大于 Co-ZSM-5 和 Fe-ZSM-5 催化剂. 结合反应结果,说明催化剂上氧的吸、脱附性能对催化剂活性的影响至关重要,储氧能力强、低温脱附性能好的催化剂,其 NO 分解的活性就高. 随着 Cu-ZSM-5 催化剂中铜含量的增加,其氧的吸附容量增大,所以活性提高. 经离子交换得到的 Cu-ZSM-5 催化剂上有两个氧脱附峰,而通过机械混合法得到的 CuO-HZSM-5 催化剂上只有一个氧脱附峰,证明 Cu-ZSM-5 催化剂中含有一价铜和二价铜. 结合反应结果发现,只有离子交换上去的铜离子才是反应的活性中心. 对于添加不同助剂的 Cu-ZSM-5 催化剂,其氧的吸附脱附性能发生很大的变化,其中添加 La, Ag 和 Ce 使 Cu-ZSM-5 催化剂的氧脱附温度大大降低. 结合反应结果发现,凡是能够提高催化剂的储氧能力又能促进氧的低温脱附的助剂,均会对催化剂的催化性能产生有利的影响;反之,会降低催化剂的活性.

参 考 文 献

- 1 Iwamoto M, Hamada H. *Catal Today*, 1991, **10**(1): 57
- 2 韩一帆,汪仁. 见:张鸿斌等编.催化研究进展:第八届全国催化学术会议论文集.厦门:厦门大学出版社(Han Y F, Wang R. In: Zhang H B *et al* eds. *Advances in Catalysis Research: Proceedings of the 8th Chinese National Conference on Catalysis*. Xiamen: Xiamen Univ Press), 1996. 344
- 3 Larsen S C, Aylor A, Bell A T *et al*. *J Phys Chem*, 1994, **98**(44): 11533
- 4 Hall W K, Valyon J. *Catal Lett*, 1992, **15**(3): 311
- 5 Lei G D, Adelman B J, Sarkany J *et al*. *Appl Catal B*, 1995, **5**(3): 245
- 6 Shelef M. *Catal Lett*, 1992, **15**(3): 305
- 7 Lee C-Y, Ha B-H. *Stud Surf Sci Catal*, 1994, **84**(Part C): 1563
- 8 Torre-Abreu C, Ribeiro M F, Henriques C *et al*. *Appl Catal B*, 1997, **14**(3-4): 261
- 9 Sarkany J, d'Itri J L, Sachtler W M H. *Catal Lett*, 1992, **16**(3): 241
- 10 托马斯,兰伯特.催化剂的表征.黄仲涛等译.北京:化学工业出版社(Thomas J M, Lanbort R M. *Characterization of Catalysts*. Huang Zh T *et al* transl. Beijing: Chem Ind Press), 1987. 160
- 11 Li Y, Hall W K. *J Catal*, 1991, **129**(1): 202
- 12 Aparicio L M, Dumesic J A, Fang S-M *et al*. *J Catal*, 1987, **104**(2): 381
- 13 Petunchi J O, Hall W K. *J Catal*, 1983, **80**(2): 403
- 14 Kagawa S, Ogawa H, Furukawa H *et al*. *Chem Lett*, 1991, (3): 407
- 15 Centi G, Perathoner S. *Appl Catal A*, 1995, **132**(2): 179
- 16 Hamada H, Kintaichi Y, Sasaki M *et al*. *Chem Lett*, 1990, (7): 1069

Studies on Cu-Containing MFI Zeolites by H₂-TPR and O₂-TPDSHAN Xuelei, GUAN Naijia^{*}, ZENG Xiang, CHEN Jixin, XIANG Shouhe

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

Abstract: Different metal ion-exchanged ZSM-5 zeolites were investigated by means of H₂-temperature-programmed reduction (H₂-TPR) and O₂-temperature-programmed desorption (O₂-TPD). Pure Cu-ZSM-5 and *in-situ* synthesized Cu-ZSM-5/cordierite monolithic catalysts were also characterized by H₂-TPR in order to compare the oxidation states of copper ions on them. The results show that the Cu-ZSM-5 catalyst has superior oxygen storage capacity than the Co-ZSM-5 and Fe-ZSM-5. The catalyst activity for NO decomposition is closely related to this property. Copper ions are the active sites for the reaction. The addition of Ag and Ce as promoters decreases the temperature of O₂ desorption, which indicates that adding Ag and Ce favors the O₂ desorption from the catalyst surface. The state of Cu on the Cu-ZSM-5/cordierite monolithic catalyst is different from that on the pure Cu-ZSM-5. Less Cu⁺ species is found on the monolithic sample but it is more stable than that on the pure Cu-ZSM-5.

Key words: hydrogen, temperature-programmed reduction, oxygen, temperature-programmed desorption, copper, ZSM-5 zeolite, nitrogen oxide, decomposition

(Ed L YX)