

# Ni<sup>2+</sup>改性的Cu-ZSM-5催化分解NO的性能

石川, 宋志民, 付迎\*, 杨学锋(大连理工大学凌水化学楼等离子体物理化学实验室, 大连 116024, E-mail: labplpc@dlut.edu.cn)

**摘要:** 研究 Ni<sup>2+</sup> 改性的 Cu-ZSM-5 催化剂在无氧和有氧气氛下的 NO 分解反应性能, 考察 Ni<sup>2+</sup> 的加入量及加入方式对 Cu-ZSM-5 催化剂 NO 分解活性的影响. 结果表明, 先交换适量 Ni<sup>2+</sup> 再交换 Cu<sup>2+</sup> 的 Ni<sup>2+</sup>-Cu-ZSM-5 催化剂较单组分 Cu-ZSM-5 催化剂有较高的高温(500℃~600℃)NO 分解活性. 在含 5.5% O<sub>2</sub> 的反应气氛中, Ni<sup>2+</sup>-Cu-ZSM-5 在 500℃ 下的 NO 分解率较之 Cu-ZSM-5 高出约 20%, Ni<sup>2+</sup> 的引入显著提高了催化剂的抗氧活性. 就 Ni<sup>2+</sup> 对 Cu-ZSM-5 催化剂的可能改性机制进行了讨论.

**关键词:** 氮氧化物; 催化分解; Cu-ZSM-5

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)06-04-0024

## Decomposition of NO over Ni<sup>2+</sup> Modified Cu-ZSM-5 Catalysts

Shi Chuan, Song Zhimin, Fu Ying, Yang Xuefeng(Laboratory of Plasma Physical Chemistry, Dalian University of Technology, Chemistry Bldg at Lingshui, Dalian 116024, China E-mail: labplpc@dlut.edu.cn)

**Abstract:** This work dealt with the characteristics of Ni<sup>2+</sup> modified Cu-ZSM-5 catalysts for NO direct decomposition with oxygen-free and oxygen-rich feed gases. The effects of Ni<sup>2+</sup> quantity and mode of exchange of Ni<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> with ZSM-5 zeolites on NO decomposition were examined. It was found that Ni<sup>2+</sup>-Cu-ZSM-5 catalysts prepared by exchanging Ni<sup>2+</sup> first to a certain exchange level show significantly higher NO decomposition activities at high reaction temperature region (500℃~600℃) than ordinary Cu-ZSM-5 catalysts. When reactant gas with 5.5% O<sub>2</sub> was used, NO decomposition percentage over Ni<sup>2+</sup>-Cu-ZSM-5 at 500℃ is about 20% higher than Cu-ZSM-5. The possible modification mechanism of Ni<sup>2+</sup> for Cu-ZSM-5 catalysts was discussed.

**Keywords:** nitrogen oxides; catalytic decomposition; Cu-ZSM-5

将氮氧化物(NO<sub>x</sub>)直接分解为 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 无疑是其最理想的脱除途径. 1978 年 Iwamoto 等人<sup>[1]</sup>最先发现 Cu-ZSM-5 分子筛具有较高的 NO<sub>x</sub> 分解活性和稳定性, 为催化直接分解法的实际应用提供了良好的发展前景. 20 余年来, 人们围绕 Cu-ZSM-5 这一催化剂系列展开了多方面的研究, 包括其活性和稳定性的不断提高及催化分解机理的深入研究等<sup>[2]</sup>. 但至今 Cu-ZSM-5 作为 NO<sub>x</sub> 分解催化剂仍有一些阻碍其实际应用的问题, 如富氧气氛下活性下降, 热稳定性及水热稳定性较差, SO<sub>2</sub> 毒化严重等. 针对催化剂存在的上述问题, Zhang 等<sup>[3]</sup>引入了碱土或稀土金属离子对 Cu-ZSM-5 催化剂进行改性, 发现 Ce<sup>3+</sup> 的引入提高了 Cu-ZSM-5 的抗水活性. Kagawa 等<sup>[4]</sup>尝试引入了多种碱土金属

和过渡金属离子, 发现除钇离子和银离子外, 其他金属离子改性的 Cu-ZSM-5 催化剂的 NO<sub>x</sub> 分解活性均低于高交换度的 Cu-ZSM-5 催化剂. 本文主要研究了 Ni<sup>2+</sup> 改性的 Cu-ZSM-5 催化剂的 NO 分解活性, 发现 Ni<sup>2+</sup> 以合适方式引入可显著提高催化剂的高温活性和抗氧活性.

### 1 实验部分

#### 1.1 催化剂制备

采用粉状 Na-ZSM-5(南开大学催化剂厂生产, Si/Al=25)为原料, 称取 15g 上述分子筛

基金项目: 国家教育部碳资源综合利用开放研究实验室资助课题(97004K); 大连理工大学国家“211工程”重点建设学科发展基金资助项目

作者简介: 石川(1974-), 女, 博士生.

收稿日期: 2000-05-08

\* 大连医科大学访问学者

置于  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  铜盐溶液中, 在  $40^\circ\text{C}$  搅拌条件下进行离子交换 8h, 然后过滤水洗, 滤饼于  $120^\circ\text{C}$  烘干 5h,  $500^\circ\text{C}$  焙烧 3h, 再进行下次交换, 直到达到一定交换度, 上述制备方法所制催化剂标记为  $\text{Cu}(\text{交换度})\text{-ZSM-5}$ . 引入  $\text{Ni}^{2+}$  的催化剂, 通常先与  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Ni}^{2+}$  盐溶液进行交换, 然后经烘干、焙烧再按上述步骤交换  $\text{Cu}^{2+}$ , 催化剂标记为  $\text{NiCu}(\text{交换度})\text{-ZSM-5}$ . 为考察  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  与 ZSM-5 分子筛交换顺序的影响, 先交换  $\text{Cu}^{2+}$  再交换  $\text{Ni}^{2+}$  的催化剂标记为  $\text{Cu}(\text{交换度})\text{-NiZSM-5}$ .

## 1.2 活性评价

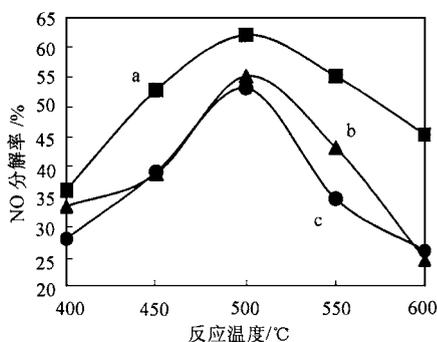
所制催化剂样品的 NO 分解活性考察在常压微型固定床催化反应色谱装置上进行. 采用内径为 4mm, 长为 30mm 的石英管作为反应器, 将镍铬-镍硅热电偶置于催化剂床层中间紧贴石英管外壁测定反应温度. 反应气和尾气可分别经六通阀进入装有  $5\text{ \AA}$  分子筛色谱柱的 103 型气相色谱仪进行组成分析. 催化剂装量为  $0.25\text{g}$  (40~60 目), 接触时间定义为单位体积 ( $\text{cm}^3$ ) 的反应气体流经 1g 催化剂所用时间 (s). 反应气组成为  $2.0\% \text{ NO} + 0.5\% \text{ N}_2 + 97.5\% \text{ He}$ , 或  $2.0\% \text{ NO} + 0.5\% \text{ N}_2 + 5.5\% \text{ O}_2 + 92.0\% \text{ He}$ . NO 转化率按 2 倍  $\text{N}_2$  的生成量除以 NO 的初始浓度计算. 所用气体均为大连光明研究所生产, 纯度皆大于 99.99%.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 在 ZSM-5 分子筛上交换顺序对所制催化剂 NO 分解活性的影响

实验中发现  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 ZSM-5 分子筛上的交换顺序对所制催化剂的 NO 分解活性有明显影响. 从图 1 所示结果可看出, 先交换  $\text{Ni}^{2+}$  再交换  $\text{Cu}^{2+}$  的  $\text{NiCu}\text{-ZSM-5}$  催化剂的活性要明显高于不含  $\text{Ni}^{2+}$  的  $\text{Cu}\text{-ZSM-5}$  催化剂及先交换  $\text{Cu}^{2+}$  再交换  $\text{Ni}^{2+}$  的  $\text{Cu}\text{-NiZSM-5}$  催化剂. 若干研究工作表明, 在 ZSM-5 分子筛中有 2 种铜离子可占据的位置<sup>[5-7]</sup>, 当铜离子交换度较低时, 铜离子与 2 个骨架铝相连, 这种铜离子对 NO 分解比较惰性, 本文称 ZSM-5 中的

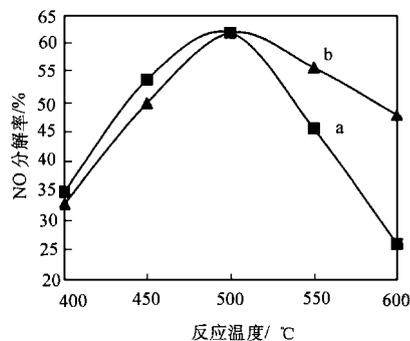
这类位置为隐性位. 当交换度较高时, 与一个骨架铝相连的铜离子占优势, 这种配位形式的铜离子虽不易交换到分子筛上, 但却对 NO 分解起决定性作用, 故称 ZSM-5 中的这类位置为活性位<sup>[7]</sup>. 在本实验中, 先交换的  $\text{Ni}^{2+}$  占据着隐性位, 那么其后交换的  $\text{Cu}^{2+}$  会更多占据活性位, 而铜离子才是反应的活性中心, 这样在大致相同的铜离子交换度下, 铜离子多数位于活性位上的  $\text{NiCu}\text{-ZSM-5}$  的 NO 分解活性自然高于  $\text{Cu}\text{-ZSM-5}$  和  $\text{Cu}\text{-NiZSM-5}$  的 NO 分解活性.



a:  $\text{NiCu}(69)\text{-ZSM-5}$  b:  $\text{Cu}(80)\text{-ZSM-5}$  c:  $\text{Cu}(82)\text{-NiZSM-5}$   
接触时间:  $1.32\text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$

图 1  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 ZSM-5 分子筛上交换顺序对催化剂活性的影响

从图 2  $\text{NiCu}(69)\text{-ZSM-5}$  与过量交换的  $\text{Cu}(120)\text{-ZSM-5}$  的催化活性对比可看出, 在



a:  $\text{Cu}(120)\text{-ZSM-5}$  b:  $\text{NiCu}(69)\text{-ZSM-5}$   
接触时间:  $1.32\text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$

图 2  $\text{Cu}(120)\text{-ZSM-5}$  和  $\text{NiCu}(69)\text{-ZSM-5}$  的 NO 分解活性比较

500℃ 以下 2 者的 NO 分解率非常接近,只是在高于 500℃ 的温度区域内, NiCu(69)-ZSM-5 的 NO 分解活性才明显高于 Cu(120)-ZSM-5. 可见在此情况下, Ni<sup>2+</sup> 的引入只是提高了催化剂的高温 NO 分解活性.

可以看出, Ni<sup>2+</sup> 的引入主要起到占据分子筛中隐性位的作用,对于一定数量的 Cu<sup>2+</sup>,其较多位于活性位上的 NiCu(69)-ZSM-5 的 NO 分解率自然要比还有一部分 Cu<sup>2+</sup> 要占据隐性位的 Cu(80)-ZSM-5 的活性高. 但如果 Cu<sup>2+</sup> 的数目足够多(交换度大于 100%),在 ZSM-5 上的交换已达到饱和,除占据隐性位外,还有足够多的 Cu<sup>2+</sup> 占据 ZSM-5 中的活性位,这样 Ni<sup>2+</sup> 的引入便起不到提高活性中心 Cu<sup>2+</sup> 利用效率的作用. 所以 NiCu(69)-ZSM-5 与过量交换的 Cu(120)-ZSM-5 相比,在不太高的反应温度下,前者对提高 NO 分解率并无显著影响. Cu-ZSM-5 催化分解 NO 的机理研究尚处于不成熟阶段,这对 Ni<sup>2+</sup> 的引入如何提高了 Cu-ZSM-5 的高温活性现象的解释带来一定困难,但本文仍想通过对已有理论和实验结果的分析,试图说明 Ni<sup>2+</sup> 引入的作用. 有文献报导<sup>[3]</sup>,随着反应温度的升高,对 NO 分解起主要作用的活性中心 Cu<sup>2+</sup> 数目会减少,导致 NO 高温分解活性的下降. 笔者推测,隐性位中 Ni<sup>2+</sup> 的引入可能起到在高温区域稳定活性中心 Cu<sup>2+</sup> 的作用. 但这尚需设计一定的表征实验加以证明.

## 2.2 Ni<sup>2+</sup> 交换条件对催化剂活性的影响

本工作还考察了在 Cu<sup>2+</sup> 交换条件完全同时, Ni<sup>2+</sup> 交换次数、交换时间及交换液浓度对 NiCu-ZSM-5 催化剂 NO 分解活性的影响. 实验结果分别见表 1、图 3 和图 4. 从这些实验结果可看出, Ni<sup>2+</sup> 交换次数、交换时间及交换液温度对催化剂的 NO 分解率均有一最佳值,这主要由于 Ni<sup>2+</sup> 在 NiCu-ZSM-5 分子筛催化剂中起到占据隐性位的作用,它不是反应的活性中心,如果分子筛中 Ni<sup>2+</sup> 的量过多,可能就有一部分 Ni<sup>2+</sup> 要占据活性位,那么后来交换上的 Cu<sup>2+</sup> 能占据的活性位就会相对减少;如果分子

筛中 Ni<sup>2+</sup> 的数目较少,后来交换的 Cu<sup>2+</sup> 还要有一部分占据隐性位,使得活性中心 Cu<sup>2+</sup> 的利用效率不高. 所以 Ni<sup>2+</sup> 在 ZSM-5 分子筛上的交换量要适度,即要通过优化 Ni<sup>2+</sup> 的交换条件来使 Ni<sup>2+</sup> 尽量占满隐性位.

表 1 Ni<sup>2+</sup> 交换次数对 NiCu-ZSM-5 NO 分解活性的影响<sup>1)</sup>

催化剂	Ni <sup>2+</sup> 交换温度/℃	Ni <sup>2+</sup> 交换时间/h	Ni <sup>2+</sup> 交换次数	NO 分解率/%
NiCu(54)-ZSM-5	70	2	1	54
NiCu(42)-ZSM-5	70	2	3	48

1) 接触时间: 1.32 g · s · cm<sup>-3</sup>, t = 500℃

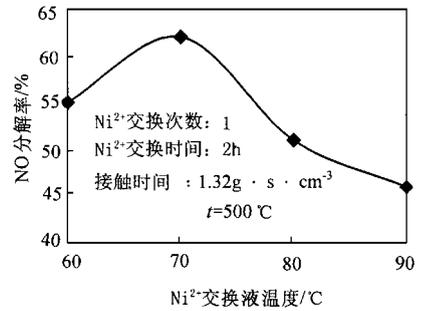


图 3 Ni<sup>2+</sup> 交换温度对 NiCu-ZSM-5 NO 分解活性的影响

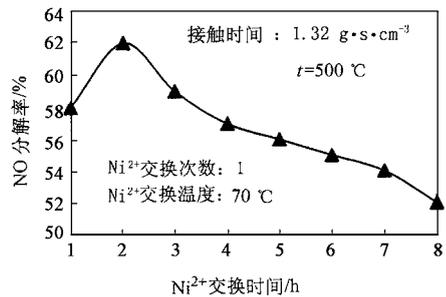


图 4 Ni<sup>2+</sup> 交换时间对 NiCu-ZSM-5 NO 分解活性的影响

## 2.3 富氧气氛下 NiCu-ZSM-5 的 NO 分解活性

富氧气氛下 Cu-ZSM-5 的 NO 分解活性会有较大幅度下降,而用于 NO 直接分解催化剂的抗氧活性提高是将其直接应用于高空燃比汽

车尾气净化所必须解决的问题。本工作发现  $\text{Ni}^{2+}$  改性的  $\text{Ni-Cu-ZSM-5}$  的抗氧活性较  $\text{Cu-ZSM-5}$  有较大幅度提高。如图 5 所示,在 1 组较低空速的对比实验中,使用组成为 5.5%  $\text{O}_2$  + 2.0%  $\text{NO}$  + 0.5%  $\text{N}_2$  + 92.0%  $\text{He}$  的原料气,  $\text{Ni-Cu(69)-ZSM-5}$  在 500℃ 的  $\text{NO}$  分解率可达 48%, 比同温度下  $\text{Cu(120)-ZSM-5}$  的  $\text{NO}$  分解率高 19%。可见隐性位  $\text{Ni}^{2+}$  的引入显著提高了催化剂的抗氧活性。

Aylor<sup>[8]</sup>等通过对  $\text{Cu-ZSM-5}$  上的  $\text{NO}$  催化分解动力学研究得出,  $\text{NO}$  在  $\text{Cu-ZSM-5}$  上的反应速率方程可表述为  $r = k[\text{NO}]/(1 + K[\text{O}_2]^{1/2})$ 。其中  $k$  为反应速率常数,  $K$  为  $\text{O}_2$  在催化剂上的吸附平衡常数。由此方程可知,  $\text{O}_2$  对  $\text{Cu-ZSM-5}$  上的  $\text{NO}$  分解有很强的抑制作用。 $\text{O}_2$  和  $\text{NO}$  在  $\text{Cu-ZSM-5}$  上发生竞争吸附,  $\text{O}_2$  的强吸附占据了一定比例的活性中心, 从而使  $\text{NO}$  在  $\text{Cu-ZSM-5}$  上的分解活性下降。笔者推测, 本实验中隐性位上的  $\text{Ni}^{2+}$  有可能使  $\text{O}_2$  在  $\text{Ni-Cu-ZSM-5}$  催化剂上的吸附变弱, 从而提高了  $\text{Ni-Cu-ZSM-5}$  在富氧气氛下的活性。

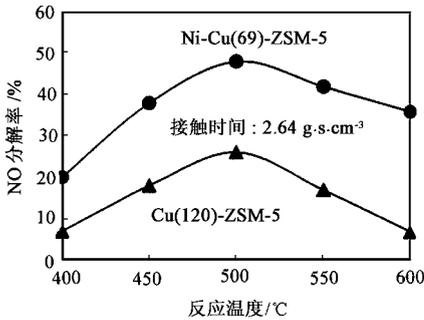


图 5 5.5%  $\text{O}_2$  的加入对  $\text{Cu(120)-ZSM-5}$  和  $\text{Ni-Cu(69)-ZSM-5}$  分解  $\text{NO}$  活性影响的比较

### 3 结论

(1)  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在  $\text{ZSM-5}$  上的交换顺序对所制催化剂的  $\text{NO}$  分解活性有显著影响, 只有先交换  $\text{Ni}^{2+}$  再交换  $\text{Cu}^{2+}$  的  $\text{Ni-Cu-ZSM-5}$  催化剂才有较高的  $\text{NO}$  分解活性。在  $\text{Cu}^{2+}$  交换条

件一定时,  $\text{Ni}^{2+}$  的离子交换条件为 70℃ 下一次交换 2h 时, 所制  $\text{Ni-Cu-ZSM-5}$  催化剂的反应活性最佳。  $\text{Ni}^{2+}$  的功能可能是最大限度地占有催化剂上无分解活性的隐性位, 从而使后交换的  $\text{Cu}^{2+}$  最大限度地占有催化剂上的活性位。

(2) 与过量交换的  $\text{Cu-ZSM-5}$  相比, 引入  $\text{Ni}^{2+}$  的  $\text{Ni-Cu-ZSM-5}$  催化剂有较好的  $\text{NO}$  高温分解活性。

(3) 在富氧气氛下,  $\text{Ni-Cu-ZSM-5}$  催化剂的  $\text{NO}$  分解活性比  $\text{Cu-ZSM-5}$  有显著提高,  $\text{Ni}^{2+}$  的引入有可能使  $\text{O}_2$  在  $\text{Ni-Cu-ZSM-5}$  催化剂上的吸附变弱。

### 参考文献:

- Iwamoto M, Yahiro H, Mine Y et al. Excessively copper ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct decomposition of nitrogen monoxide. *Chem. Lett.*, 1989, 213~ 216.
- Fritz A, Pitchor V. The current state of research on automotive lean  $\text{NO}_x$  catalysis. *Appl. Catal. B: Environmental*, 1997, 13: 1~ 25.
- Zhang Y, Sun T, Sarofim A F et al. Decomposition of  $\text{NO}$  over metal-modified  $\text{Cu-ZSM-5}$  catalysts. In *Reduction of Nitrogen Oxide Emissions*. Ozkan U S, Agarwal S K, Marcelin G. Eds. ACS symposium series 587, 1995, 133~ 145.
- Kagawa S, Ogawa H, Furukawa H et al. Cocation effect in catalytic property of copper ion-exchanged ZSM-5 zeolites for the direct decomposition of nitrogen monoxide. *Chem. Lett.*, 1991, 407~ 410.
- Attfield M P, Weigel S J, Cheetham A K. On the nature of non framework cations in a zeolite  $\text{deNO}_x$  catalyst. *J. Catal.*, 1997, 172: 274~ 280.
- Fang S N, Fu Y L, Lin P Y. Local structure of copper in  $\text{Cu-ZSM-5}$  catalyst for nitric oxide decomposition. *Chin. Chem. Lett.*, 1994, 5: 417~ 418.
- Wichterlová B, Dědeček J, Vondrová A. Identification of Cu sites in ZSM-5 active in  $\text{NO}$  decomposition. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 1065~ 1067.
- Aylor A Y, Larsen S C, Reimer J A, Bell A T. An infrared study of  $\text{NO}$  decomposition over  $\text{Cu-ZSM-5}$ . *J. Catal.*, 1995, 157: 592~ 602.