

原位漫反射红外光谱法研究 N_2O 和苯在 Fe-ZSM-5 分子筛表面的吸附

郭泉辉^{1,2} 李英霞^{1*} 陈标华¹

(1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029; 2. 河南大学化学化工学院,河南 开封 475001)

摘要: 利用原位漫反射红外光谱研究了不同条件下, N_2O 和苯在离子交换法制备的 Fe-ZSM-5 分子筛表面的吸附情况。实验结果表明: Fe-ZSM-5 分子筛上 B 酸和铁离子对 N_2O 有吸附作用; 两种吸附位对 N_2O 的吸附强度不同, B 酸酸性位的吸附能力强于铁离子位对 N_2O 的吸附能力; 苯和 N_2O 分子的吸附可以在不同形式的铁离子位进行; N_2O 为氧化剂的苯一步氧化制取苯酚反应遵循双活性位 L-H 反应机理。

关键词: N_2O ; 苯; Fe-ZSM-5 分子筛; 吸附; 原位漫反射红外光谱

中图分类号: O434.14

采用 Fe 改性 ZSM-5 分子筛作为催化剂, N_2O 为氧化剂的苯一步选择氧化制取苯酚反应是生产苯酚的新工艺^[1-2]。该工艺即可将温室气体 N_2O 变废为宝, 消除对环境的影响, 又能避免异丙苯氧化生产苯酚工艺中副产物丙酮销路对经济的影响, 属于环境友好的化学过程。

到目前为止, Fe-ZSM-5 分子筛作催化剂, N_2O 为氧化剂的苯一步氧化制取苯酚反应的机理仍在探讨中。Panov^[3]等提出了单活性位 -Fe 吸附的 R-E 反应机理, 而 Kiwi-Minsker^[4]等通过动力学研究提出双活性位 L-H 反应机理。Rakic^[5]等人利用红外光谱研究了 N_2O 和 CO 在 Fe-ZSM-5 和 Cu-ZSM-5 上的竞争吸附, 但没有详细讨论各种情况对 N_2O 在 Fe-ZSM-5 上吸附峰的影响, 而文献[6]的研究则侧重于 N_2O 在 Fe-ZSM-5 的分解情况。

本文利用原位漫反射红外光谱, 对不同条件下, N_2O 在 Fe-ZSM-5 分子筛上的吸附情况进行了研究; 并通过苯和 N_2O 在 Fe-ZSM-5 分子筛上的吸附实验, 对 N_2O 为氧化剂的苯一步氧化制取苯酚反应机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

Fe-ZSM-5 分子筛采用离子交换法制备, 离子交换量 1% 质量分数, $m(\text{Si})/m(\text{Al}) = 25$ 。 (N_2O): 99.99%, (He): 99.995%, 苯: 分析纯。

UV-VIS 紫外漫反射光谱在日本 HITACHI U-3010 紫外分光光度仪上进行, BaSO_4 作参比, 扫描范围 200 ~ 700 nm。原位漫反射红外实验在德国 Bruker 公司的 TENSOR 27 型红外光谱仪上进行, MCT 检测器; 漫反射附件为 Harrick Scientific Corp 公司的 DRP-BR3 型。

1.2 实验方法

实验中为消除不同温度对单通道光谱的影响, 首先测定试样在不同温度下未吸附反应物的漫反射红外光谱图, 将其作为相同温度下吸附反应物后的背景图, 分辨率 2 cm^{-1} , 扫描次数 128。

将试样装入原位反应池中, 适当压紧刮平后置于红外光路中。抽真空条件下 ($p < 0.01\text{ Pa}$), 将原位池升温至 673 K, 恒温 3 h, 对试样进行预处理。 N_2O 吸附实验: 分别在不同温度和压力下通入 N_2O , 吸附至饱和后, 测定 N_2O 在 Fe-ZSM-5 分子筛表面上的吸附变化。苯吸附实验: 293 K, 将 He 通入分析纯纯苯中, 鼓泡法将苯带入原位反应池进行吸附(原位反应池压力 $p = 62\text{ Pa}$), 测定分子筛对苯的吸附。同时吸附苯和 N_2O 实验: 293 K 下, 将 N_2O 通入分析纯纯苯中, 鼓泡法将苯和 N_2O 同时通入原

收稿日期: 2006-12-21

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司应用基础研究 (040509-01-04)

第一作者: 男, 1972 年生, 讲师, 博士生

*通讯联系人

E-mail: liyx@mail.buct.edu.cn

位反应池吸附。吸附苯再吸附 N_2O 实验: 293 K, 先通入苯吸附至饱和, 再通入 62 Pa N_2O , 红外光谱测定 N_2O 吸附态的变化。

2 结果与讨论

2.1 UV-VIS 紫外漫反射光谱结果

图 1 为 Fe-ZSM-5 分子筛的 UV-VIS 光谱。在离子交换过程中, 部分 Fe^{3+} 离子可以取代分子筛表面 B 酸的 H 质子, 在分子筛表面上形成价键补偿 Fe^{3+} 阳离子配体, 对 $\lambda = 200 \sim 300$ nm 的紫外光有强烈吸收; 而部分以氧化态形式负载到分子筛的 +3 价 Fe 离子对 $\lambda > 300$ nm 的紫外光有吸收, 其中具有八面体结构的 Fe^{3+} ($Fe_x^{3+}O_y$) 团簇的紫外吸收峰在 $\lambda = 300 \sim 400$ nm 出现, 而 $\lambda > 450$ nm 处的紫外吸收是由于 Fe-ZSM-5 分子筛上存在的 Fe_2O_3 粒子造成的^[7]。

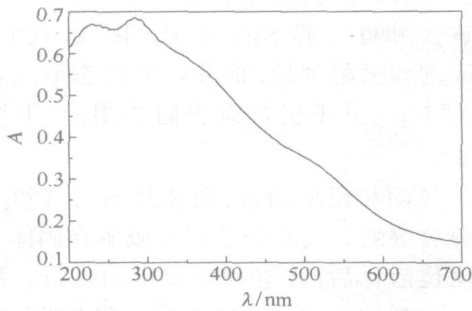


图 1 Fe-ZSM-5 分子筛的 UV-VIS 漫反射光谱图

Fig. 1 UV-VIS spectrum of Fe-ZSM-5 zeolite

图 2 是 293 K, 不同压力下 Fe-ZSM-5 分子筛吸附 N_2O 的漫反射红外光谱图。从图中可以看出, 不同压力下 N_2O 在 Fe-ZSM-5 分子筛吸附时, 在波数 2228 和 2218 cm^{-1} 有两个较强的红外吸收峰, 在 1300 和 1278 cm^{-1} 有两个强度较弱的红外吸收峰。当 $p(N_2O) = 62$ Pa 时, 在 1340 cm^{-1} 有一强度较弱的肩峰存在。而随着原位池真空度的提高, 此吸收峰消失, 表明金属离子对 N_2O 的吸附能力较弱。同时 2228 和 2218 cm^{-1} 两处红外吸收峰相对强度比 (I_{2228}/I_{2218}) 随着原位池压力的减小而逐渐增大, 表明 N_2O 在 B 酸位的吸附强于在金属离子位的吸附。

2.2 N_2O 在 Fe-ZSM-5 分子筛上的吸附

Wood 等^[6]采用离子交换法制备了负载铁离子的 ZSM-5 分子筛, 并通过 N_2O 吸附实验提出: 2226 cm^{-1} 处红外吸收峰归属于 ZSM-5 分子筛表面 B 酸性位对 N_2O 吸附的 N—N 振动, Rakic^[5]等认为:

2218 和 1340 cm^{-1} 处红外吸收峰归属于负载到分子筛上的金属离子对 N_2O 分子吸附的 N—N 振动和 N—O 振动。

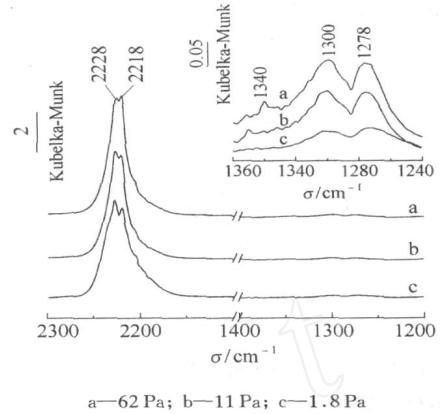


图 2 N_2O 在 Fe-ZSM-5 分子筛上的 *in situ* DRIFTS (293 K)

Fig. 2 *In situ* DRIFTS of N_2O adsorbed on Fe-ZSM-5 zeolite at 293 K under different pressures

图 3 是 62 Pa, 不同温度时 Fe-ZSM-5 分子筛对 N_2O 吸附的原位漫反射红外光谱。从图中可以看出, 温度升高, 2218 cm^{-1} 处的振动峰明显减弱, 这也说明了 N_2O 在金属离子位的吸附属于弱吸附。当温度升至 523 K 时, 2228 和 2218 cm^{-1} 吸收峰消失, 而在 2235 和 2215 cm^{-1} 处出现了两个新的红外吸收峰^[7]。这两处吸收峰的归属有待于进一步的研究。

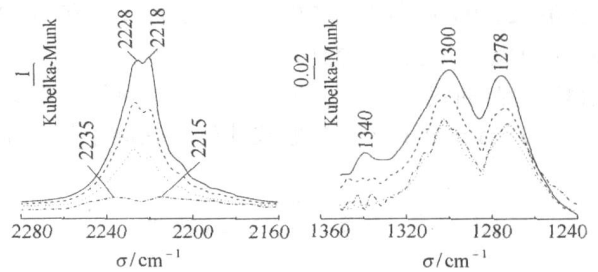


图 3 温度分别为 293、373、473、523 K 时 (从上至下) N_2O 在 Fe-ZSM-5 分子筛上吸附的 *in situ* DRIFTS (62 Pa)

Fig. 3 *In situ* DRIFTS of N_2O adsorbed on Fe-ZSM-5 zeolite under 62 Pa (from top: at 293, 373, 473, 523 K, respectively)

2.3 苯在 Fe-ZSM-5 分子筛上的吸附

图 4 是 62 Pa 下, Fe-ZSM-5 分子筛吸附苯分子的漫反射红外光谱图。图 4 中 3093、3073、3039 cm^{-1} 的吸附峰归属于吸附在分子筛 B 酸位和价键补偿阳离子配合位的苯的 C—C 面内振动和 C—H 面内振动^[8]。而 2100 ~ 1750 cm^{-1} 处的吸附峰归属

于吸附在分子筛 B 酸位和作为价键补偿阳离子上苯的 C—H 面外振动^[8-9]。以上实验结果表明苯分子可以同时吸附在 Fe-ZSM-5 分子筛的 B 酸位和价键补偿 Fe^{3+} 阳离子位。

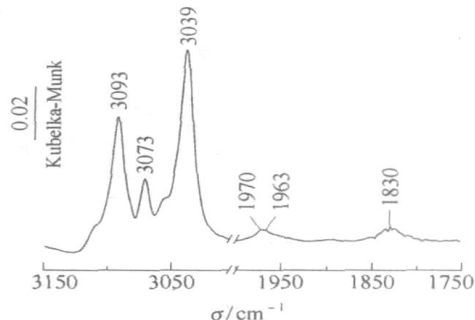


图 4 苯在 Fe-ZSM-5 分子筛吸附的 *in situ* DRIFTS (62 Pa, 293 K)

Fig. 4 *In situ* DRIFTS of benzene adsorbed on Fe-ZSM-5 zeolite at 293 K, 62 Pa

2.4 苯和 N_2O 在 Fe-ZSM-5 分子筛上的吸附

图 5 是 Fe-ZSM-5 分子筛吸附苯至饱和后,再通入 N_2O (曲线 b) 和同时通入苯和 N_2O (曲线 c) 进行吸附的漫反射红外光谱图,曲线 a 是纯 N_2O 在 Fe-ZSM-5 分子筛上的红外光谱。图中曲线 b 和 c 上 1970、1950 和 1830 cm^{-1} 吸收峰的出现,表明 N_2O 的存在并未影响苯分子在 Fe-ZSM-5 分子筛 B 酸位和价键补偿 Fe^{3+} 阳离子位的吸附。而在波数为 2300~2140 cm^{-1} 的区域内,当同时通入苯和 N_2O 时,在波数为 2228 和 2218 cm^{-1} 处有明显的 N_2O 吸收峰出现 (曲线 c),说明苯和 N_2O 分子可同时吸附在 Fe-ZSM-5 分子筛的 B 酸酸性位和铁离子位。而

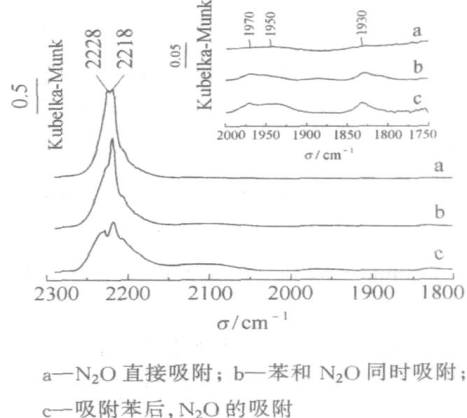


图 5 Fe-ZSM-5 分子筛的原位漫反射红外光谱图 (62 Pa, 293 K)

Fig. 5 *In situ* DRIFTS on Fe-ZSM-5 zeolite at 293 K, 62 Pa

分子筛在饱和吸附苯分子后吸附 N_2O 时 (曲线 b), B 酸位对 N_2O 吸附的 2228 cm^{-1} 处红外吸收峰强度明显减弱,说明在饱和吸附苯分子后,分子筛上的苯吸附位被占据,无法进一步吸附 N_2O 分子。但从图中可以看出,分子筛在饱和吸附苯分子后,在波数 2218 cm^{-1} 处仍有较强的 N_2O 红外吸收峰出现。

从图 4 可知,苯分子可在作为价键补偿的 Fe^{3+} 阳离子上吸附。而 Fe-ZSM-5 分子筛在吸附了饱和的苯分子后,由于价键补偿的 Fe^{3+} 离子被苯分子所占据,因而无法吸附 N_2O 分子。但是分子筛上可以继续吸附 N_2O 分子的实验结果 (见图 5) 说明,在 Fe-ZSM-5 分子筛上除了以价键补偿阳离子形式负载的 Fe^{3+} 外,仍存在其它形式的铁物种可以吸附 N_2O 分子。结合图 1 的 UV-VIS 图谱 (见 2.1 节) 可知,部分负载到分子筛上的铁离子能以氧化态的形式存在。同时,在文献 [3] 中也表明具有 Fe—O—Fe 结构的铁物种可分解 N_2O 分子。因此,我们推测:在分子筛饱和吸附苯后,部分以氧化态形式存在的铁物种对 N_2O 分子仍具有吸附作用,可继续吸附 N_2O 分子。

对于气固相反应而言,固体材料对气相分子吸附是十分关键的。气相分子只有吸附在固体材料表面的吸附位活化后,才有利于反应的进行。不同温度和压力下 N_2O 在 Fe-ZSM-5 分子筛上吸附的实验结果表明:分子筛的 B 酸酸性位和铁离子位对 N_2O 均有吸附作用;而 Fe-ZSM-5 分子筛在饱和吸附苯分子后,分子筛仍能吸附 N_2O 分子的结果表明,在 Fe-ZSM-5 分子筛存在着可分别吸附苯和 N_2O 分子的不同吸附位。同时通入苯和 N_2O 分子吸附实验也证明了在 Fe-ZSM-5 分子筛上可以同时吸附 N_2O 和苯分子。因此对于 Fe-ZSM-5 分子筛作为催化剂, N_2O 为氧化剂的苯一步氧化制取苯酚反应而言,由于在 Fe-ZSM-5 分子筛表面上存在着可分别吸附苯和 N_2O 的两种吸附位,因此可推测该反应的进行可能遵循双活性 L-H 反应机理,即反应中苯和 N_2O 分别吸附在 Fe-ZSM-5 分子筛上不同的吸附位,经活化后反应生成目的产物苯酚。

3 结束语

离子交换法制备的 Fe-ZSM-5 分子筛上,Fe 离子以 +3 价形式负载到分子筛表面不同位置,部分形成价键补偿 Fe^{3+} 阳离子配体,部分以 Fe^{3+} 氧化态

形式存在。原位漫反射红外光谱实验结果表明 Fe-ZSM-5 分子筛上 N_2O 的吸附同时发生在 B 酸性位和铁离子位, 但 B 酸性位对 N_2O 的吸附强度大于铁离子位的吸附强度; 苯和 N_2O 可同时在 Fe-ZSM-5 分子筛上的 B 酸性位及铁离子位发生吸附, 而两者可在不同形式的铁离子位上吸附, 苯的吸附在价键补偿 Fe^{3+} 阳离子配体上进行, 而 N_2O 的吸附可在氧化态形式的铁离子位上进行。由于在 Fe-ZSM-5 分子筛表面上存在着可分别吸附苯和 N_2O 的两种吸附位, 因此在其上进行的 N_2O 为氧化剂的苯一步氧化制取苯酚反应遵循双活性位 L-H 反应机理。

参考文献:

- [1] YURANOV I, BULUSHEV D A, RENKEN A, et al. Benzene hydroxylation over Fe-ZSM-5 catalysts: Which Fe sites are active? [J]. Journal of Catalysis, 2004, 227(1): 138 - 147.
- [2] LEANZA R, ROSSETTI I, MAZZOLA I, et al. Study of Fe-silicalite catalyst for the N_2O oxidation of benzene to phenol[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 205(1 - 2): 93 - 99.
- [3] PANOV G I, URIARTE A K, RODKIN M A, et al. Generation of active oxygen species on solid surfaces: Opportunity for novel oxidation technologies over zeolites [J]. Catalysis Today, 1998, 41(4): 365 - 385.
- [4] KIWF-MINSKER L, BULUSHEV D A, RENKEN A. Active sites in HZSM-5 with low Fe content for the formation of surface oxygen by decomposing N_2O : Is every deposited oxygen active? [J]. Journal of Catalysis, 2003, 219(2): 273 - 285.
- [5] RAKIC V, RAC V, DONDUR V, et al. Competitive adsorption of N_2O and CO on Cu-ZSM-5, Fe-ZSM-5, Co-ZSM-5 and bimetallic forms of ZSM-5 zeolite [J]. Catalysis Today, 2005, 110(3 - 4): 272 - 280.
- [6] WOOD B R, REIMER J A, BELL A T. Studies of N_2O adsorption and decomposition on Fe-ZSM-5 [J]. Journal of Catalysis, 2002, 209(1): 151 - 158.
- [7] BOFDIGA S, BUZZONI R, GEOBALDO F, et al. Structure and reactivity of framework and extraframework iron in Fe-Silicalite as investigated by spectroscopic and physicochemical methods [J]. Journal of Catalysis, 1996, 158(2): 486 - 501.
- [8] TODOROVA S, SU B-L. Propane as alkylating agent for benzene alkylation on bimetal Ga and Pt modified H-ZSM-5 catalysts: FTIR study of effect of pre-treatment conditions and the benzene adsorption [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry, 2003, 201(1 - 2): 223 - 235.
- [9] SAHASRABUDHE A, KAMBLE V S, TRIPATHI A K, et al. FTIR Study on molecular motions of Benzene adsorbed in ZSM-5 Zeolite: Role of charge-balancing cations and pore size [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(19): 4374 - 4379.

In situ diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (in situ DRIFTS) investigation of N_2O and benzene adsorption on Fe-ZSM-5 zeolite

GUO QuanHui^{1,2} LI YingXia¹ CHEN BiaoHua¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. College of Chemical and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng Henan 475001, China)

Abstract: The adsorption of N_2O and benzene on the Fe-ZSM-5 zeolite prepared by liquid ion-exchange has been investigated by *in situ* diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (*in situ* DRIFTS) under different conditions. It was found that N_2O can be adsorbed on both the Brönsted acid sites and the Fe^{3+} -ion sites of the Fe-ZSM-5 zeolite, but that the affinity of the Brönsted acid sites for N_2O is higher than that of the Fe^{3+} -ion sites. Benzene and N_2O can be adsorbed on different Fe-ion sites. The results suggest that benzene and N_2O react by a Langmuir-Hinshelwood mechanism in the selective oxidation of benzene to phenol.

Key words: N_2O ; benzene; Fe-ZSM-5 zeolite; adsorption; *in situ* DRIFTS