

УДК 544.478.1

DOI: 10.15372/ChUR2020207

Разложение N_2O на катализаторах Cu/ZSM-5, полученных из комплексов меди различной структуры

Р. А. ШУТИЛОВ, В. Ю. ГАВРИЛОВ

*Институт катализа СО РАН,
Новосибирск (Россия)**E-mail: gavrilov@catalysis.ru*

Аннотация

Использование комплексов оксида меди (КМ) различной структуры: КМ-I (комплексы тетрааммиаката меди с основным состоянием ионов меди ($d_x^2 - d_y^2$), характеризующиеся слабым обменным магнитным взаимодействием) и КМ-III (ассоциаты ионов Cu^{2+} с основным состоянием ($d_x^2 - d_y^2$), с сильным обменным магнитным взаимодействием), при синтезе катализаторов Cu/ZSM-5 позволило исследовать влияние их структуры на физико-химические и каталитические свойства в реакции разложения N_2O . С помощью методов температурно-программируемого восстановления водородом (H_2 -ТПВ) и ИК-спектроскопии адсорбированного СО показано, что характер восстановления катализаторов Cu/ZSM-5 определяется состоянием меди в катализаторе. Установлено, что наибольшая каталитическая активность наблюдается для катализаторов, приготовленных с использованием КМ-III. Внекаркасные CuO-подобные кластеры, стабилизированные на внешней поверхности кристаллитов цеолита, приготовленные с использованием КМ-III, являются наиболее эффективными центрами разложения N_2O , и активность этих катализаторов возрастает с увеличением содержания меди.

Ключевые слова: комплексы оксида меди, катализаторы Cu/ZSM-5, разложение N_2O

ВВЕДЕНИЕ

Медьсодержащие цеолитные катализаторы востребованы при решении злободневных экологических проблем, связанных с обезвреживанием выбросов парниковых газов ($DeNO_x$) – NO и N_2O , разрушающих озоновый слой в верхних слоях атмосферы. Антропогенными источниками N_2O служат производства азотной кислоты и адипиновой, используемой для получения нейлона [1–4]. Развитию работ, направленных на решение экологических проблем, способствует также постоянное ужесточение российского и международного законодательства в данной сфере. Обезвреживание выбросов N_2O может осуществляться с использованием медьсодержащих цеолитных катализаторов.

Известно, что Cu/ZSM-5 наряду с Fe/ZSM-5 демонстрируют высокую каталитическую активность в реакции разложения N_2O [3–11].

Кроме того, катализаторы Cu/ZSM-5 активны в других реакциях $DeNO_x$, включая разложение NO [12–19], селективное каталитическое восстановление NO_x углеводородами или NH_3 [3, 4, 19–24]. Благодаря своим каталитическим свойствам катализаторы Cu/ZSM-5 интенсивно изучаются.

Основная исследуемая в настоящее время проблема заключается в выяснении природы, распределения различных видов меди в цеолите, их окислительно-восстановительного поведения и анализе взаимосвязи между структурой и активностью в определенной реакции $DeNO_x$. В катализаторах Cu/ZSM-5, синтезированных методами ионного обмена с водными растворами различных солей меди (ацетат, нитрат, сульфат или хлорид) [20, 25, 26], обнаружены изолированные ионы Cu^{2+} , расположенные в структурных катионных центрах, и некоторые типы внекаркасных двухъядерных и многоядерных комплексов ионов меди [3, 4, 15, 25–30].

Четырех-, пяти- или шестикоординированные кластеры ионов Cu²⁺ могут располагаться на стенках каналов, но их положения существенно не различаются в плане энергии взаимодействия [3, 31].

В работах [23, 27] показано, что в катализаторах Cu/ZSM-5 многоядерные комплексы меди [Cu₂(μ-O)₂]²⁺ с расстоянием Cu–Cu 2.9 Å наиболее активны для разложения N₂O. Высокая активность катализаторов с малыми расстояниями Cu–Cu объясняется легкой миграцией кислорода, поскольку два атома O включены в один и тот же двухъядерный центр, что способствует их превращению в газообразный O₂. При увеличении расстояния между центрами меди миграция кислорода затрудняется. Таким образом, различие в миграции кислорода объясняет наблюдаемый ряд активностей в разложении N₂O: двухъядерные оксокомплексы ионов меди Cu²⁺ > многоядерные оксокомплексы ионов меди Cu²⁺ > изолированные ионы Cu²⁺ [28, 32–34].

В катализаторах также могут образовываться частицы меди на внешней поверхности кристаллов цеолита. Исследования катализаторов Cu/ZSM-5 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [35, 36] показали образование крупных агрегированных частиц оксида меди на внешней поверхности кристаллов цеолита катализаторов, полученных методом пропитки, и их отсутствие в катализаторах, полученных методом ионного обмена. Но в литературе нет единого мнения об активности CuO-подобных частиц в реакциях DeNO_x [25, 35–38].

Способ синтеза (включая соединения-предшественники) – ключевой параметр, определяющий природу, концентрацию и распределение активных частиц меди в структуре цеолита Cu/ZSM-5 и их эффективность в каталитической реакции. Тем не менее не выявлено однозначной корреляции между методом синтеза Cu/ZSM-5, распределением активных частиц меди и каталитическими свойствами в реакциях DeNO_x. С целью улучшения каталитических свойств Cu/ZSM-5 перспективны последовательное изучение и оптимизация основных стадий формирования катализатора с использованием различных медьсодержащих предшественников.

Ранее была показана [39, 40] возможность управления размером, структурой и расположением многоядерных частиц меди в катализаторах Cu/ZSM-5, полученных ионным обменом с водно-аммиачным раствором нитрата меди,

путем изменения структуры исходного комплекса меди (КМ). Структуру комплекса и электронное состояние меди в водно-аммиачном растворе нитрата меди можно регулировать путем изменения соотношения NH₄OH/Cu. Типы центров, образующихся в катализаторах Cu/ZSM-5, приготовленных с использованием данных прекурсоров, и их влияние на каталитические свойства при селективном восстановлении NO пропаном исследованы в [41, 42].

В настоящей работе с использованием методов электронной спектроскопии диффузионного отражения (ЭСДО), ИК-спектроскопии адсорбированного СО, температурно-программируемого восстановления водородом (H₂-ТПВ) и температурно-программируемого разложения (ТПР) N₂O мы изучили влияние состояния, местоположения и окислительно-восстановительных свойств катализаторов Cu/ZSM-5, полученных ионным обменом с медьсодержащими комплексами различной структуры, на каталитические свойства в реакции разложения N₂O.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза катализаторов Cu/ZSM-5 использовали коммерческий цеолит HZSM-5 (HЗХК, Россия) с соотношением Si/Al = 17 и степенью кристалличности 95 %. Содержание примесей Fe³⁺ и Na⁺ в цеолите составляло 0.09 и 0.05 мас. % соответственно. Перед приготовлением катализаторов цеолит прокачивали на воздухе при 500 °C в течение 6 ч. Катализаторы Cu/ZSM-5 синтезировали методом ионного обмена [39]. Исходные растворы готовили растворением Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (Aldrich, США) в водном растворе аммиака заданной концентрации. Концентрация меди во всех случаях составляла 10 г/л, соотношение NH₄OH/Cu в растворе – 23 (КМ-I) и 3 (КМ-III) [39, 40].

Химический состав исходных растворов и полученных катализаторов анализировали методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с помощью спектрометра Optima 4300 DV (PerkinElmer, США) с точностью 0.05–0.1 мас. % по стандартной процедуре.

Спектры ЭСДО катализаторов измеряли с использованием спектрофотометров UV 2501 PC и UV 3101 PC (Shimadzu, Япония), оснащенных насадкой диффузного отражения ISR 250A в диапазоне 11 000–54 000 см⁻¹ и 6000–12 000 см⁻¹ относительно стандарта BaSO₄. Измеренные спектры были преобразованы в функцию Кубелки–

Мунка $F(R)$, рассчитанную как $F(R) = (1 - R)^2/2R$, где R – экспериментально измеренный коэффициент отражения.

Окислительно-восстановительные свойства образцов изучали с помощью H_2 -ТПВ. Восстановление образцов H_2 проводили в проточном реакторе, связанном с детектором по теплопроводности.

ИК-спектры адсорбированного СО регистрировали на спектрометре Shimadzu 8300 (Япония) с разрешением 4 см^{-1} . Каждый спектр был отсканирован 100 раз. Точность измерения концентрации составляла $\pm 15\%$. Разложение спектров проводили с помощью программы Origin при традиционном предположении об их Гауссовой форме.

Активность катализаторов в реакции разложения N_2O тестировали в стационарном и температурно-программируемом режимах в проточном кварцевом реакторе с неподвижным слоем. Анализ продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии с детекторами по теплопроводности. Каталитическую активность оценивали по зависимости конверсии превращения N_2O от температуры реакции. Сопоставление активности различных катализаторов проводили по температуре (T_{50}), при которой достигается 50 % конверсия N_2O .

Температурно-программируемое разложение N_2O проводили в вакуумной статической установке, оборудованной масс-спектрометром RGA 200 (Stanford Research Systems, США) для анализа газовой фазы [43].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Формы стабилизации ионов Cu^{2+} в концентрированных водно-аммиачных растворах нитрата меди в широком диапазоне концентраций ионов аммония исследованы ранее [41, 42]. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) обнаружено, что концентрация аммиака в растворе определяет тип орбитального упорядочения ионов Cu^{2+} в образующихся КМ. Во всех случаях упорядочение Cu^{2+} обусловлено наличием мостиковых ОН-групп в аксиальном и экваториальном положениях комплексов $[Cu(NH_3)_n(H_2O)_{6-n}]^{2+}$ ($n < 6$). При высокой концентрации аммиака в растворе, по данным ЭПР, образуется комплекс тетрааммиаката меди с основным состоянием ионов Cu^{2+} ($d_x^2 - d_y^2$) со слабым обменным магнитным взаимодействием (комплекс меди I типа, КМ-I) (рис. 1, а). В растворе с низкой концентрацией аммиака [40–42] образуются ассоциаты ионов Cu^{2+} с основным состоянием ($d_x^2 - d_y^2$) с сильным обменным маг-

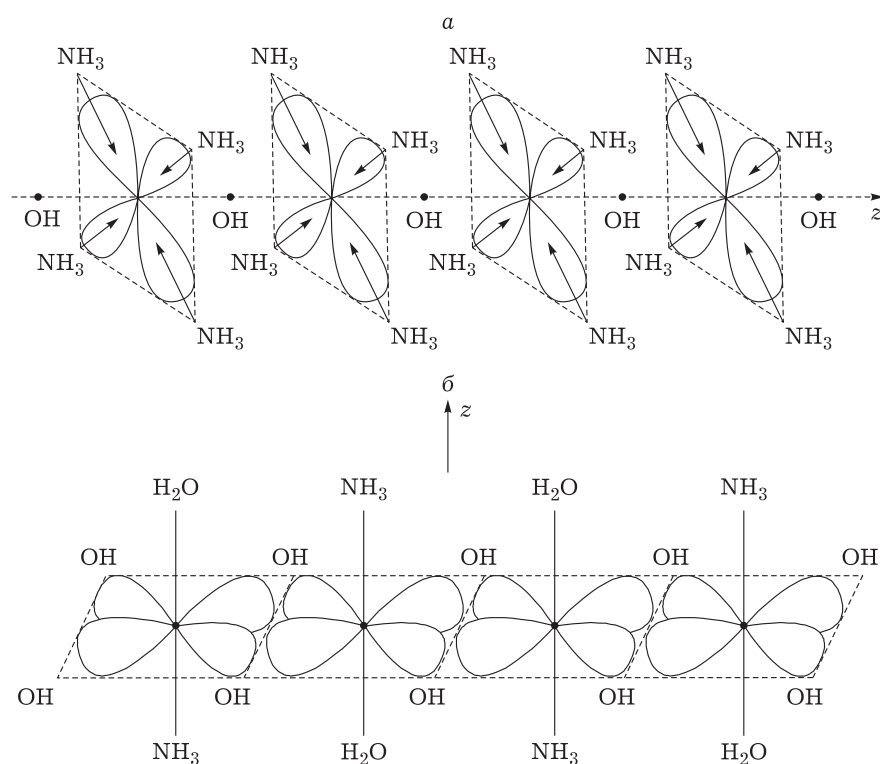


Рис. 1. Комплексы меди КМ-I (а) и КМ-III (б).

нитным взаимодействием с гидроксильными группами в экваториальной плоскости и молекулами воды в аксиальном положении (комплекс меди III типа, КМ-III) (см. рис. 1, б). Отметим, что подобные КМ можно также получить, используя водные аммиачные растворы хлорида, сульфата и ацетата меди [44, 45].

На рис. 2 представлены спектры ЭСДО образцов HZSM-5 и Cu/ZSM-5, приготовленных с использованием КМ-I и КМ-III, после прокаливания при 500 °С [39]. В спектре HZSM-5 регистрируется только край фундаментального поглощения 34 500 см⁻¹, что обусловлено наличием у цеолита запрещенной зоны, типичной для диэлектрических оксидных структур [46]. В спектрах катализаторов Cu/ZSM-5, полученных с использованием КМ-I и КМ-III, в видимой области спектра наблюдаются полосы поглощения 12 000–12 500 и 47 500–48 000 см⁻¹. Энергии этих полос соответствуют полосе *d-d*-переходов ($T_{2g} - E_g$) и полосе переноса заряда (ППЗ) лиганд → металл (L → Me) изолирован-

ных ионов Cu²⁺ в искаженном кислородном октаэдрическом окружении со слабыми тетрагональными искажениями [47]. Кроме того, в УФ-области ЭСДО для Cu/ZSM-5, приготовленного с использованием КМ-I, регистрируется дополнительная полоса поглощения в области 35 000 см⁻¹, а для катализатора, приготовленного с использованием КМ-III, наблюдаются полосы поглощения в области 35 000 и 38 000 см⁻¹. Энергии этих полос соответствуют ППЗ (O → Cu²⁺) ассоциатов ионов меди со слабым обменным взаимодействием. Для образца, содержащего 3.25 мас. % Cu, полученного с использованием КМ-III, растянутость края поглощения ЭСДО в низкочастотной области, вероятно, может свидетельствовать о наличии ППЗ O → Cu²⁺ в области 26 000–32 000 см⁻¹, что, согласно [47], может быть связано с наличием кластеров ионов меди в плоскостной кислородной координации с сильным обменным взаимодействием Cu–O–Cu. Появление дополнительной ППЗ O → Cu²⁺ может свидетельствовать о формировании оксидных

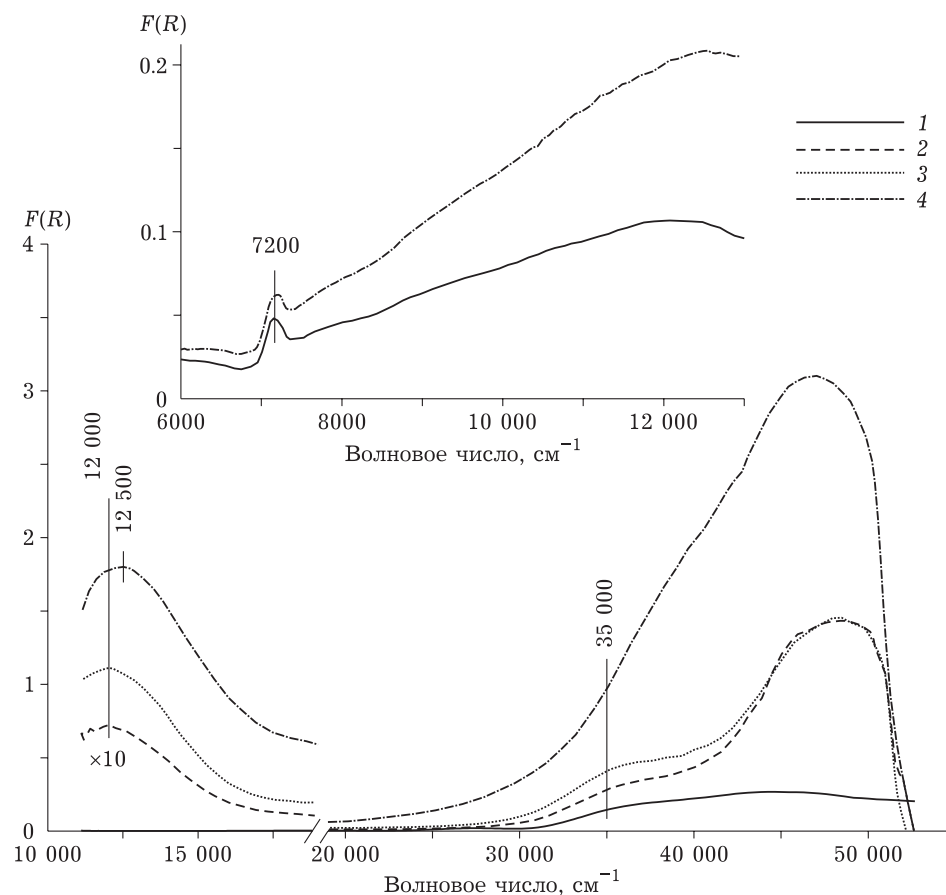


Рис. 2. Спектры ЭСДО образцов цеолита ZSM-5 (1) и катализаторов 1.05 мас. % Cu/ZSM-5 (2), 1.5 мас. % Cu/ZSM-5 (3), полученных с использованием КМ-I, и образца 3.25 мас. % Cu/ZSM-5, полученного с использованием КМ-III (4). На вставке показаны спектры ЭСДО в интервале 6000–12 000 см⁻¹ [39].

ТАБЛИЦА 1

Состояния и концентрация ионов меди в катализаторах Cu/ZSM-5, полученных методом ионного обмена с использованием КМ-I и КМ-III, по данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО [39]

Состав катализатора	Концентрация ионов меди, мкмоль/г				
	$\nu, \text{см}^{-1}$			Cu_1^*	Cu_2^{**}
	2138	2157	2192		
1.72 мас. % Cu/ZSM-5, КМ-I	35	95	129	259	269
3.25 мас. % Cu/ZSM-5, КМ-III	53	107	140	300	508

* По данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО.

** По данным химического анализа.

кластеров ионов Cu^{2+} с более сильной ковалентностью связи $\text{Cu}-\text{O}$ по сравнению с таковой в ассоциатах ионов меди, характеризующихся ППЗ $\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+} 35\,000 \text{ см}^{-1}$ [47]. Изолированные ионы Cu^{2+} стабилизируются в позициях катионного обмена в каналах ZSM-5 и наблюдались авторами [3, 4, 20, 25, 39].

На вставке к рис. 2 показаны спектры ЭСДО в диапазоне $6000-12\,000 \text{ см}^{-1}$. Эти спектры демонстрируют слабую полосу поглощения при 7200 см^{-1} , которая возникает в результате $d-d$ -переходов ($E_g - T_{2g}$) ионов Cu^{2+} в искаженной тетраэдрической кислородной среде. Эта полоса, по-видимому, может быть связана с наличием следов алюмината меди [47].

В ИК-спектрах адсорбированного СО на катализаторах, приготовленных с использованием КМ-I и КМ-III, регистрируются три полосы поглощения с волновыми числами $\nu = 2138, 2157$ и 2192 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям связи $\text{C}-\text{O}$ в различных КМ (табл. 1) [39]. В соответствии с [48–53], полоса поглощения ($\nu = 2157 \text{ см}^{-1}$) обусловлена валентными колебаниями в монокарбонильном (Cu^+-CO) комплексе. Полоса ($\nu = 2138 \text{ см}^{-1}$) характерна для монокарбонильных комплексов (Cu^+-CO и $\text{Cu}^{2+}-\text{CO}$) в двумерных кластерах CuO . Полоса ($\nu = 2192 \text{ см}^{-1}$) соответствует дикарбонильным ($\text{Cu}^+-\text{(CO)}_2$ и $\text{Cu}^{2+}-\text{(CO)}_2$) комплексам ионов Cu^{2+} в составе оксидных кластеров CuO . В обоих катализаторах полоса при $\nu = 2192 \text{ см}^{-1}$ доминирует в спектрах. Но самая высокая концентрация этого типа комплексов наблюдается в катализаторе Cu/ZSM-5, полученном с использованием КМ-III.

По мере увеличения содержания меди растет доля каждого из наблюдаемых состояний. Следует отметить, что в катализаторах, полу-

ченных с использованием КМ-I и КМ-III, общее содержание меди составляет 1.72 и 3.25 мас. % соответственно. Однако пропорционального увеличения концентраций всех наблюдаемых состояний меди с ростом общего содержания меди не обнаружено. Интересно отметить, что в образце, приготовленном с использованием КМ-I, общая концентрация меди, измеренная методом ИК-спектроскопии, составляет 97 % от концентрации, определенной методом химического анализа. Это, возможно, свидетельствует о небольшом размере образующихся кластеров ионов меди. В образце, приготовленном с использованием КМ-III, только около 59 % общего количества меди регистрируется методом ИК-спектроскопии. Это может свидетельствовать о формировании более крупных кластеров при использовании комплекса КМ-III, в которых лишь часть ионов меди доступна для хемосорбции СО.

Проведенная ранее [40] грубая оценка изменения концентрации всех типов гидроксильных групп в исходном цеолите с количеством меди, адсорбированной цеолитом после ионного обмена, с растворами, содержащими КМ-I и КМ-III, показала, что содержание меди в цеолите значительно больше, чем это соответствует стехиометрии обмена (2H^+ на ион Cu^{2+}). Это может свидетельствовать о том, что медь локализуется в цеолите не только в виде изолированных ионов Cu^{2+} , но и в виде ассоциатов.

Согласно данным работы [40] о распределении меди в объеме пор Cu/ZSM-5 по адсорбции H_2 и N_2 при 77 К, размещение частиц меди на поверхности кристаллитов цеолита вызывает частичную блокировку объема микропористых каналов для молекул N_2 , но не влияет на доступность каналов для молекул H_2 . Степень блокировки зависит от метода синтеза катализатора и определяется размером и концентрацией кластеров меди, расположенных на внешней поверхности цеолита (в объеме мезопор). Самые маленькие кластеры формируются при приготовлении катализатора методом ионного обмена с раствором КМ-I, кластеры большего размера образуются при использовании КМ-III. Очевидно, что различия в размерах кластеров меди обеспечивают разную степень использования меди в каталитической реакции.

На рис. 3 представлены результаты H_2 -ТПВ для катализаторов, приготовленных с использованием КМ-I и КМ-III [39]. На кривой ТПВ катализатора Cu/ZSM-5, полученного с использованием КМ-I, можно выделить два выраженных пика при температурах 223 и 502 °С и растяну-

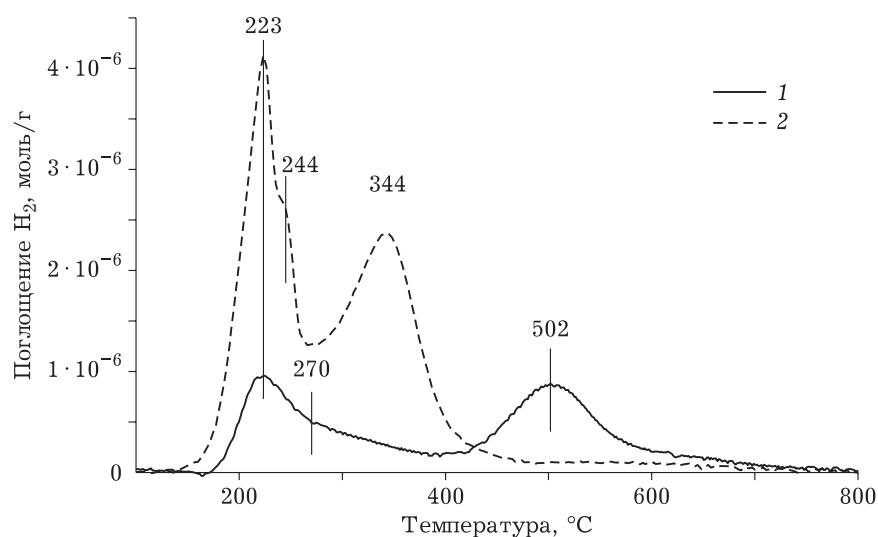


Рис. 3. Кривые ТПВ катализаторов Cu/ZSM-5, содержащих 1.4 мас. % Cu (KM-I) (1) и 3.25 мас. % Cu (KM-III) (2) [39].

тое плечо с максимумом при 270 °C. Низкотемпературный пик при 223 °C и плечо при 270 °C соответствуют восстановлению ионов Cu²⁺ до Cu⁺. Наличие плеча свидетельствует о присутствии, по крайней мере, двух типов ионов Cu²⁺, различающихся прочностью связи Cu–O. Пик на кривой ТПВ при температуре 502 °C соответствует восстановлению ионов Cu⁺ до Cu⁰ [35] в ассоциатах.

Катализатор, полученный с использованием KM-III, демонстрирует четкое расщепление пика низкотемпературного восстановления на два пика (при 223 и 244 °C) и высокотемпературный пик при 344 °C. Дополнительный пик при 244 °C указывает на присутствие по меньшей мере двух типов ионов Cu²⁺ с различной прочностью связи Cu–O. В соответствии с [15, 25, 30, 54, 55], низкотемпературные пики при $T \approx 220$ °C связывают с протекающими одновременно процессами восстановления изолированных ионов Cu²⁺ до Cu⁺ и восстановления ионов Cu²⁺ в дисперсных CuO-подобных кластерах до Cu⁰. А высокотемпературные пики соответствуют восстановлению ионов Cu⁺ до состояния Cu⁰.

Можно видеть, что различия в восстанавливаемости исследованных катализаторов на стадии Cu⁺–Cu⁰ существенно выше, чем на стадии Cu²⁺–Cu⁺. Это может указывать на более сильную связь ионов меди с каркасным кислородом цеолитной структуры. Максимум пика высокотемпературного восстановления на графике H₂-ТПВ для катализатора, приготовленного с KM-III, уменьшается по сравнению с катализатором, приготовленным с KM-I. Легкая восста-

навливаемость катализатора, полученного с использованием KM-III, может быть обусловлена высокой концентрацией CuO-подобных кластеров, диспергированных в цеолите со слабой связью металл–кислород, и восстановлением ионов Cu⁺ до Cu⁰.

Каталитические свойства полученных катализаторов, измеренные в стационарных условиях, приведены на рис. 4 и в табл. 2 [56]. Видно (см. рис. 4), что при одинаковой концентрации меди катализаторы, приготовленные с использованием KM-III, более активны, чем катализаторы, приготовленные с использованием KM-I. Так, для катализатора, содержащего 1 мас. % Cu и приготовленного с использованием KM-I, 50 % конверсия N₂O не достигается до 500 °C. При этом на катализаторе, содержащем 1 мас. % Cu и приготовленном с использованием KM-III, значение T_{50} достигается уже при 466 °C. Наибольшей активностью характеризуется катализатор, содержащий 3.25 мас. % Cu/ZSM-5 и приготовленный с использованием KM-III, на котором T_{50} достигается при 368 °C, а T_{100} при 400 °C.

На рис. 5 представлены экспериментальные данные по адсорбции и ТПР N₂O на катализаторах, полученных с использованием KM-I и KM-III [56]. На рис. 5, а представлен график ТПР N₂O на катализаторе, содержащем 3.25 мас. % Cu/ZSM-5 и полученном с использованием KM-III. Как видно, впуск N₂O в реактор при температуре 30 °C приводит к полной адсорбции N₂O. После установления адсорбционного равновесия и последующего увеличения температуры от 30 до 300 °C наблюдается частичная десорбция и

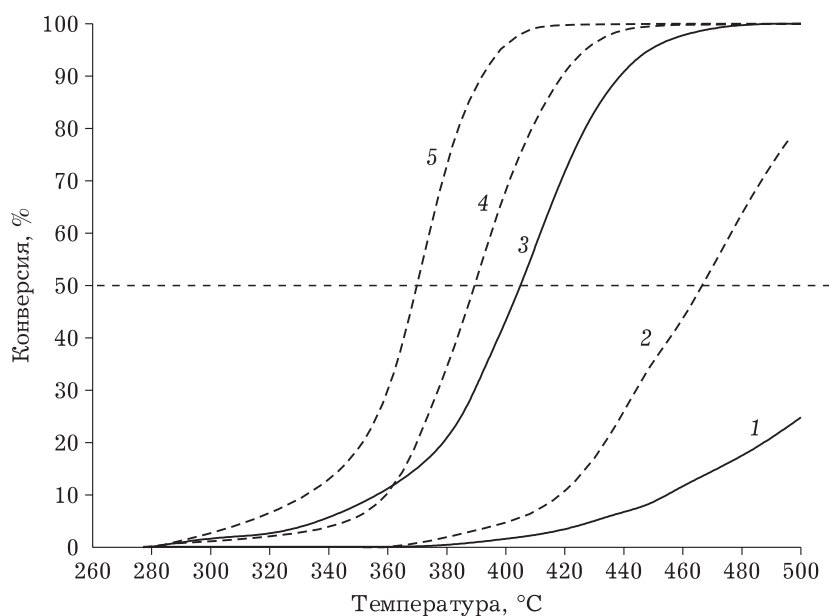


Рис. 4. Зависимость конверсии N_2O от температуры для катализаторов Cu/ZSM-5, содержащих 1 мас. % Cu (1, 2), 2 мас. % Cu (3, 4), 3.25 мас. % Cu (5), полученных из КМ-I (1, 2) и КМ-III (3-5) [56].

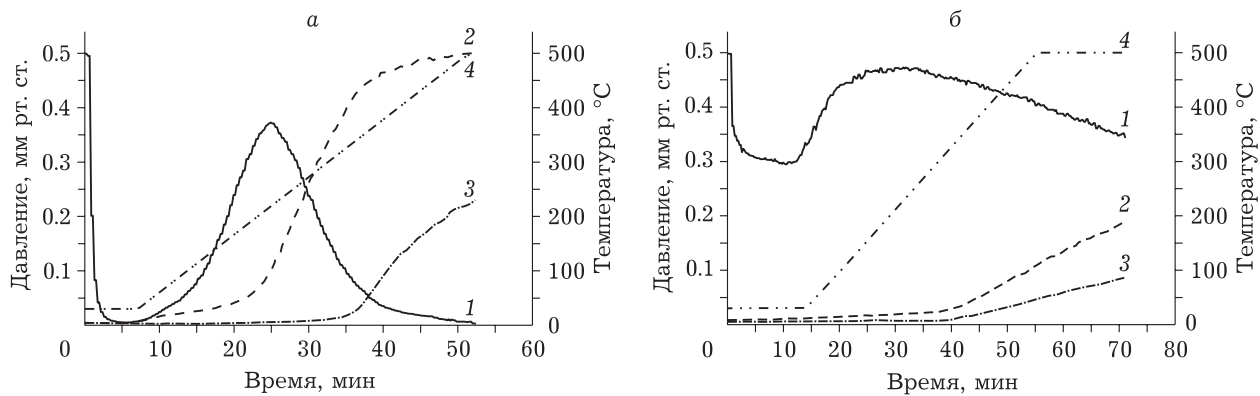


Рис. 5. Кривые ТПР N_2O на катализаторах 3.25 мас. % Cu/ZSM-5, приготовленном с использованием КМ-III (а), и 1.72 мас. % Cu/ZSM-5, приготовленном с использованием КМ-I (б). Кривые изменения давления N_2O (1), N_2 (2), O_2 (3), изменения температуры (4) [56].

ТАБЛИЦА 2

Каталитические свойства катализаторов [56]

Номер катализатора	Тип комплекса Cu	Содержание Cu в катализаторах Cu/ZSM-5, мас. %	Температура, при которой достигается 50 % конверсия N_2O (T_{50}), °C
1	КМ-I	1.0	—
2	КМ-III	1.0	466
3	КМ-I	1.72	404
4	КМ-III	1.74	387
5	КМ-III	3.25	368

разложение N₂O с выделением в газовую фазу только молекулярного азота, а кислород стабилизируется на поверхности. Выделение кислорода в газовую фазу происходит только при температуре выше 320 °С, следовательно, в данных условиях разложение N₂O происходит с выделением в газовую фазу стехиометрического количества N₂ и O₂.

На рис. 5, б показан график ТПР на катализаторе содержанием мас. 1.72 % Cu, полученном с использованием КМ-I. В этом случае, когда N₂O попадает в реактор, происходит лишь частичная его адсорбция, а повышение температуры приводит к почти полной десорбции N₂O. Давление N₂O восстанавливает свое первоначальное значение, которое остается постоянным при температуре ниже 320 °С, затем с дальнейшим повышением температуры медленно уменьшается. При температуре выше 320 °С начинается стехиометрическое разложение N₂O с образованием небольших количеств N₂ и O₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, соединения меди различной структуры – КМ-I и КМ-III, используемые для приготовления катализаторов Cu/ZSM-5 методом ионного обмена, определяют концентрацию и активное состояние меди при разложении N₂O. Комплексы тетрааммиаката меди с основным электронным состоянием ($d_x^2 - d_y^2$), характеризующиеся слабым обменным магнитным взаимодействием (КМ-I), и ассоциаты ионов Cu²⁺ с основным электронным состоянием ($d_x^2 - d_y^2$) с гидроксильными группами в экваториальной плоскости и молекулами воды в аксиальном положении, характеризующиеся сильным обменным магнитным взаимодействием (КМ-III), могут быть получены растворением нитрата меди в водном растворе аммиака с соотношением NH₄OH/Cu = 23 и 3 соответственно.

В катализаторах, полученных ионообменным способом с использованием КМ-III в равновесных условиях, наблюдается значительно большее количество меди по сравнению с катализаторами, приготовленными с использованием КМ-I. Активность обоих катализаторов возрастает с увеличением содержания меди. Но при близкой концентрации меди катализатор, полученный с использованием КМ-III, более активен, чем катализатор, полученный с использованием КМ-I.

Внекаркасные CuO-подобные кластеры, образовавшиеся в ходе температурной обработки

катализаторов Cu/ZSM-5, полученных с использованием КМ-III, наиболее активны в разложении N₂O.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (проекты № АААА-А17-117041710079-8 и АААА-А17-117041710090-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Perez-Ramirez J., Kapteijn F., Schoffel K., Moulijn J. A. Formation and control of N₂O in nitric acid production: Where do we stand today? // *Appl. Catal. B: Environ.* 2003. T. 44, No. 2. С. 117–151.
- Perez-Ramirez J. Prospects of N₂O emission regulations in the European fertilizer industry // *Appl. Catal. B: Environ.* 2007. Vol. 70, No. 1–4. P. 31–35.
- Centi G., Perathoner S. Nature of active species in copper-based catalysts and their chemistry of transformation of nitrogen oxides // *Appl. Catal. A: Gen.* 1995. Vol. 132, No. 2. P. 179–259.
- Centi G., Perathoner S. *Zeolites and Catalysis. Synthesis, Reaction and Applications Vol. 2* / J. Cejka, A. Cormo and S. Zones (Eds.) 2010. P.745.
- Li L., Shen Q., Li J., Hao Z., Xu Z. P., Lu G. Q. M. Iron-exchanged FAU zeolites: Preparation, characterization and catalytic properties for N₂O decomposition // *Appl. Catal. A: Gen.* 2008. Vol. 344, No. 1. P. 131–141.
- Dandekar A., Vannice M. A. Decomposition and reduction of N₂O over copper catalysts // *Appl. Catal. B: Environ.* 1999. Vol. 22, No. 3. P. 179–200.
- Sugawara K., Nobukawa T., Yoshida M., Sato Y., Okumura K., Tomishige K., Kunimori K. The importance of Fe loading on the N₂O reduction with NH₃ over Fe-MFI: Effect of acid site formation on Fe species // *Appl. Catal. B: Environ.* 2007. Vol. 69, No. 3. P. 154–163.
- Meng T., Lin Y., Ma Z. Effect of the crystal size of Cu-ZSM-5 on the catalytic performance in N₂O decomposition // *Mater. Chem. Phys.* 2015. Vol. 163. P. 293–300.
- Tsai M. L., Hadt R. G., Vanelderen P., Sels B. F., Schoonheydt R. A., Solomon E. I. [Cu₂O]²⁺ active site formation in Cu-ZSM-5: Geometric and electronic structure requirements for N₂O activation // *J. Amer. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, No. 9. P. 3522–3529.
- Zou W., Xie P. F., Hua W. M., Wang Y. D., Kong D. J., Yue Y. H., Ma Z., Yang W. M., Gao Z. Catalytic decomposition of N₂O over Cu-ZSM-5 nanosheets // *J. Mol. Cat. A.* 2014. Vol. 394. P. 83–88.
- Fanning P. E., Vannice M. A. A DRIFTS study of Cu-ZSM-5 prior to and during its use for N₂O decomposition // *J. Catal.* 2002. Vol. 207, No. 2. P. 166–182.
- Centi G., Nigro C., Perathoner S. Specific activity of copper species in decomposition of NO on Cu-ZSM-5 // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1994. Vol. 53, No. 1. P. 79–85.
- Moretti G. Turnover frequency for NO decomposition over Cu-ZSM-5 catalysts: Insight into the reaction mechanism // *Catal. Lett.* 1994. Vol. 28, No. 2–4. P. 143–152.
- Moretti G. Effects of the Si/Al atomic ratio on the activity of Cu-ZSM-5 catalysts for nitric oxide decomposition // *Catal. Lett.* 1994. Vol. 23, No. 1–2. P. 135–140.
- Beutel T., Sarkany J., Lei G. D., Yan J. Y., Sachtler W. M. H. Redox chemistry of Cu/ZSM-5 // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, No. 2. P. 845–851.
- Lisi L., Pirone R., Russo G., Santamaria N., Stanzione V. Nitrates and nitrous oxide formation during the interaction

- of nitrogen oxides with Cu-ZSM-5 at low temperature // *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. Vol. 413. P. 117–131.
- 17 Iwamoto M., Yahiro H., Tanda K., Mizuno N., Mine Y., Kawagawa S. Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process .1. Decomposition on excessively copper-ion exchanged ZSM-5 zeolites // *J. Phys. Chem.* 1991. Vol. 95, No. 9. P. 3727–3730.
 - 18 Kharas K. C. C., Liu D. J., Robota H. J. Structure-function properties in Cu-ZSM-5 NO decomposition and NO SCR catalysts // *Catal. Today.* 1995. Vol. 26, No. 2. P. 129–145.
 - 19 Krivoruchko O. P., Larina T. V., Shutilov R. A., Gavrilov V. Y., Yashnik S. A., Sazonov V. A., Molina I. Y., Ismagilov Z. R. Effect of the electronic state and copper localization in ZSM-5 pores on performance in NO selective catalytic reduction by propane // *Appl. Catal. B: Environ.* 2011. Vol. 103, No. 1–2. P. 1–10.
 - 20 Shutilov R. A., Zenkovets G. A., Anufrienko V. F., Gavrilov V. Yu., Shubin A. A., Ismagilov Z. R., Parmon V. N. // *Collection of reports of the XXIV Symposium "Modern Chemical Physics" (Proceedings), Tuapse, 2012, P. 58.*
 - 21 Prestipino C., Berlier G., Llabrés I Xamena F. X., Spoto G., Bordiga S., Zecchina A., Palomino G. T., Yamamoto T., Lamberti C. An in situ temperature dependent IR, EPR and high resolution XANES study on the NO/Cu⁺-ZSM-5 interaction // *Chem. Phys. Lett.* 2002. Vol. 363, No. 3–4. P. 389–396.
 - 22 Yashnik S., Ismagilov Z. Cu-substituted ZSM-5 catalyst: Controlling of DeNO(x) reactivity *via* ion-exchange mode with copper-ammonia solution // *Appl. Catal. B: Environ.* 2015. Vol. 170. P. 241–254.
 - 23 Yashnik S. A., Ismagilov Z. R. Zeolite ZSM-5 containing copper ions: The effect of the copper salt anion and NH₄OH/Cu²⁺ ratio on the state of the copper ions and on the reactivity of the zeolite in DeNO_x // *Kinetics and Catalysis.* 2016. Vol. 57, No. 6. P. 776–796.
 - 24 Kögel M., Abu-Zied B. M., Schwefer M., Turek T. The effect of NO_x on the catalytic decomposition of nitrous oxide over Fe-MFI zeolites // *Catal. Commun.* 2001. Vol. 2, No. 9. P. 273–276.
 - 25 Bulanek R., Wichterlova B., Sobalik Z., Tichy J. Reducibility and oxidation activity of Cu ions in zeolites: Effect of Cu ion coordination and zeolite framework composition // *Appl. Catal. B: Environ.* 2001. Vol. 31, No. 1. P. 13–25.
 - 26 Lo Jacono M., Fierro G., Dragone R., Feng X. B., d'Itr J., Hall W. K. Zeolite chemistry of CuZSM-5 revisited // *J. Phys. Chem. B.* 1997. Vol. 101, No. 11. P. 1979–1984.
 - 27 Groothaert M. H., Lievens K., Leeman H., Weckhuysen B. M., Schoonheydt R. A. An operando optical fiber UV-vis spectroscopic study of the catalytic decomposition of NO and N₂O over Cu-ZSM-5 // *J. Catal.* 2003. Vol. 220, No. 2. P. 500–512.
 - 28 Groothaert M. H., van Bokhoven J. A., Battiston A. A., Weckhuysen B. M., Schoonheydt R. A. Bis(μ-oxo)dicopper in Cu-ZSM-5 and its role in the decomposition of NO: A combined in situ XAFS, UV-vis-near-IR, and kinetic study // *J. Amer. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125, No. 25. P. 7629–7640.
 - 29 Kucherov A. V., Slinkin A. A., Kondratev D. A., Bondarenko T. N., Rubinstein A. M., Minachev K. M. Cu²⁺-cation location and reactivity in mordenite and ZSM-5: ESR-study // *Zeolites.* 1985. Vol. 5, No. 5. P. 320–324.
 - 30 Sarkany J., Ditri J. L., Sachtler W. M. H. Redox chemistry in excessively ion-exchanged Cu/Na-ZSM-5 // *Catal. Lett.* 1992. Vol. 16, No. 3. P. 241–249.
 - 31 Schoonheydt R. A. Transition metal ions in zeolites: Siting and energetics of Cu²⁺ // *Catal. Rev.* 1993. Vol. 35, No. 1. P. 129–168.
 - 32 Kaucky D., Sobalik Z., Schwarze M., Vondrova A., Wichterlova B. Effect of FeH-zeolite structure and Al-Lewis sites on N₂O decomposition and NO/NO₂-assisted reaction // *J. Catal.* 2006. Vol. 238, No. 2. P. 293–300.
 - 33 Pirngruber G. D., Pieterse J. A. Z. The positive effect of NO on the N₂O decomposition activity of Fe-ZSM-5: A combined kinetic and in situ IR spectroscopic study // *J. Catal.* 2006. Vol. 237, No. 2. P. 237–247.
 - 34 Sang C. M., Kim B. H., Lund C. R. F. Effect of NO upon N₂O decomposition over Fe/ZSM-5 with low iron loading // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109, No. 6. P. 2295–2301.
 - 35 Lei G. D., Adelman B. J., Sarkany J., Sachtler W. M. H. Identification of copper(II) and copper(I) and their interconversion in Cu/ZSM-5 De-NO_x catalysts // *Appl. Catal. B: Environ.* 1995. Vol. 5, No. 3. P. 245–256.
 - 36 Shpiro E. S., Grünert W., Joyner R. W., Baeva G. N. Nature, distribution and reactivity of copper species in over-exchanged Cu-ZSM-5 catalysts: an XPS/XAES study // *Catal. Lett.* 1994. Vol. 24, No. 1–2. P. 159–169.
 - 37 Zhang Y., Leo K. M., Sarofim A. F., Hu Z., Flytzani-Stephanopoulos M. Preparation effects on the activity of Cu-ZSM-5 catalysts for NO decomposition // *Catal. Lett.* 1995. Vol. 31, No. 1. P. 75–89.
 - 38 Lee C. Y., Choi K. Y., Ha B. H. Catalytic decomposition of nitric-oxide on copper zeolites // *Appl. Catal. B: Environ.* 1994. Vol. 5, No. 1–2. P. 7–21.
 - 39 Shutilov R. A., Zenkovets G. A., Gavrilov V. Y., Anufrienko V. F., Larina T. V., Vasenin N. T. State of the copper-containing component and the catalytic properties of Cu/ZSM-5 in selective NO reduction with propane // *Kinetics and Catalysis.* 2014. Vol. 55, No. 5. P. 620–629.
 - 40 Shutilov R. A., Zenkovets G. A., Paukshtis E. A., Gavrilov V. Y. Localization of the copper-containing component in the pore volume of zeolite ZSM-5 // *Kinetics and Catalysis.* 2014. Vol. 55, No. 2. P. 243–251.
 - 41 Anufrienko V. F., Zenkovets G. A., Shutilov R. A., Gavrilov V. Y., Vasenin N. T., Shubin A. A., Ismagilov Z. R., Parmon V. N. Specific features of association of Cu²⁺ ions in concentrated aqueous ammonia solutions of copper nitrate as probed by ESR // *Dokl. Phys. Chem.* 2011. Vol. 440. P. 194–197.
 - 42 Anufrienko V. F., Shutilov R. A., Zenkovets G. A., Gavrilov V. Y., Vasenin N. T., Shubin A. A., Larina T. V., Zhuzhgov A. V., Ismagilov Z. R., Parmon V. N. The state of Cu²⁺ ions in concentrated aqueous ammonia solutions of copper nitrate // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 57, No. 9. P. 1285–1290.
 - 43 Sobolev V. I., Panov G. I., Kharitonov A. S., Romannikov V. N., Volodin A. M., Ione K. G. Catalytic properties of ZSM-5 zeolites in N₂O decomposition – the Role of Iron // *J. Catal.* 1993. Vol. 139, No. 2. P. 435–443.
 - 44 Zenkovets G. A., Shutilov R. A., Gavrilov V. Y. The state of copper ions in aqueous and aqueous ammonia solutions of copper acetate // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2018. Vol. 63, No. 11. P. 1511–1518.
 - 45 Vasenin N. T., Anufrienko V. F., Shutilov R. A., Zenkovets G. A., Shubin A. A., Gavrilov V. Y., Parmon V. N. Orbital ordering of Cu²⁺ ions in concentrated aqueous ammonia solutions of copper chloride, sulfate, and acetate as probed by ESR // *Dokl. Phys. Chem.* 2013. Vol. 450. P. 103–106.
 - 46 Mott N. F., Davis E. A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials.* OUP Oxford, 2012.
 - 47 Lever A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy.* Amsterdam: Elsevier, 1987.
 - 48 Chajar Z., Le Chanu V., Primet M., Praliaud H. Copper active sites for the selective reduction of nitrogen monox-

- ide by propane on Cu-MFI catalysts and non-zeolitic supported-copper solids // *Catal. Lett.* 1998. Vol. 52, No. 1–2. P. 97–102.
- 49 Spoto G., Zecchina A., Bordiga S., Ricchiardi G., Martra G., Leofanti G., Petrini G. Cu(I)-ZSM-5 zeolites prepared by reaction of H-ZSM-5 with gaseous CuCl: Spectroscopic characterization and reactivity towards carbon monoxide and nitric oxide // *Appl. Catal. B: Environ.* 1994. Vol. 3, No. 2–3. P. 151–172.
- 50 Paukshtis E. A. *Infrared Spectroscopy Applied to Heterogeneous Acid-Base Catalysis.* Novosibirsk: Nauka, 1992.
- 51 Hadjiivanov K., Klissurski D., Kantcheva M., Davydov A. State and localization of cobalt, nickel and copper ions adsorbed on titania (anatase) // *J. Chem. Soc. Faraday T.* 1991. Vol. 87, No. 6. P. 907–911.
- 52 Iwamoto M., Hoshino Y. Assignment of nonclassical $[\text{Cu}(\text{CO})_n]^+$ ($n = 1, 2$) complex ions in zeolite cages // *Inorg. Chem.* 1996. Vol. 35, No. 24. P. 6918–6921.
- 53 Kuroda Y., Yoshikawa Y., Kumashiro R., Nagao M. Analysis of active sites on copper ion-exchanged ZSM-5 for CO adsorption through IR and adsorption-heat measurements // *J. Phys. Chem. B.* 1997. Vol. 101, No. 33. P. 6497–6503.
- 54 Sarkany J., Sachtler W. M. H. Redox chemistry of Cu-NaZSM-5: detection of cuprous ions by FTi.r. // *Zeolites.* 1994. Vol. 14, No. 1. P. 7–11.
- 55 Torre-Abreu C., Ribeiro M. E., Henriques C., Delahay G. NO TPD and H₂-TPR studies for characterisation of Cu-MOR catalysts the role of Si/Al ratio, copper content and location // *Appl. Catal. B: Environ.* 1997. Vol. 14, No. 3–4. P. 261–272.
- 56 Шутилов Р. А. Состояние и локализация медьсодержащей компоненты в катализаторах Cu/ZSM-5 и их влияние на каталитические свойства в реакциях превращения оксидов азота. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2012.