

зрения крайне трудно интегрировать уравнения возле вихрей даже при наличии точной волновой функции. А в методе квантовых траекторий, где волновая функция неизвестна, а требуется интегрировать, кроме уравнений (12), еще и (8)—(9), включающие квантовый потенциал, — не представляется возможным.

В данной работе обнаружен еще ряд интересных вопросов, которые планируется детально исследовать в будущем. Прежде всего, это зависимость прохождения отдельных траекторий от их положения в начальном пакете. Интересным будет также поведение квантовых траекторий в случае, если молекула до столкновения находится в возбужденных колебательных состояниях.

Как отмечено, динамика коллинеарного столкновения системы двухатомная молекула—атом, когда все 3 атома одинаковые, слишком сложна для метода квантовых траекторий. Это обусловлено острым углом между косоугольными координатами, что ведет к многократному отражению волнового пакета при его столкновении с барьером. В случае углов, близких к  $90^\circ$ , возможно, не будет возникать множество узлов и удастся применить метод квантовых траекторий непосредственно. Таковыми свойствами обладает, например, реакция  $\text{H}^+\text{Cl} + \text{H} = \text{H}^+ + \text{HCl}$ , для которой согласно (3) угол между косоугольными координатами составляет  $88.4^\circ$ .

**РЕЗЮМЕ.** В рамках гідродинамічного підходу до квантової механіки розглянуто поведінку системи при колінеарному зіткненні молекули і атома водню. Вивчено динаміку квантових траєкторій. Для знаходження траєкторій попередньо розв'язувалось нестационарне рів-

няння Шредингера методом кінцевих різниць. Показано, що внаслідок сильної інтерференції хвильової функції безпосереднє застосування методу квантових траєкторій для цієї системи неможливе.

**SUMMARY.** Collinear collision of the hydrogen atom and diatom is considered within the hydrodynamic approach to quantum mechanics. Dynamics of quantum trajectories is studied. In order to obtain the quantum trajectories, the time-dependent Schroedinger equation was solved by the finite difference method. It is shown that direct employment of the quantum trajectory method is incapable due to severe interference of the wave function.

1. *Lopreore C.L., Wyatt R.E.* // Phys. Rev. Lett. -1999. -**82**. -P. 5190—5193.
2. *Wyatt R.E.* Quantum dynamics with trajectories. -New York: Springer, 2005.
3. *Sato S.* // J. Chem. Phys. -1955. -**23**. -P. 592—593.
4. *Babyuk D., Wyatt R.E.* // Ibid. -2004. -**121**. -P. 9230—9238.
5. *Babyuk D., Wyatt R.E.* // Chem. Phys. Lett. -2004. -**400**. -P. 145—152.
6. *Holand R.P.* The quantum trajectory of motion. -New York: Cambridge Press, 1993
7. *Kosloff R.* // J. Phys. Chem. -1988. -**92**. -P. 2087—2100.
8. *Polanyi J.C., Wong W.H.* // Ibid. -1969. -**51**. -P. 1439—1450.
9. *Levine R.D., Bernstein R.B.* Molecular reaction dynamics and chemical reactivity. -Oxford: University Press, 1987.
10. *Bohm D.* // Phys. Rev. -1952. -**85**. -P. 166—193.
11. *Babyuk D., Wyatt R.E.* // J. Chem. Phys. -2006. -**125**. -P. 064112.
12. *Babyuk D., Wyatt R.E., Frederick J.H.* // Ibid. -2003. -**119**. -P. 6482—6488.
13. *McCullough E.A., Wyatt R.E.* // Ibid. -1971. -**54**. -P. 3578—3591.

Черновицкий национальный университет  
им. Юрия Федьковича

Поступила 09.01.2009

УДК 541.128+542.943.73

**Л.П. Олексенко, Г.О. Арінархова, В.К. Яцимирський, Л.В. Луценко**

## **КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ НАНЕСЕНИХ ЦЕОЛІТНИХ СИСТЕМ У РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ СО**

Досліджено каталітичну активність у реакції окиснення монооксиду вуглецю Mn-цеолітних систем з вмістом металу 15 % мас. Виявлено, що активність Mn-каталізаторів зменшується в ряду: Mn—NaX > Mn—Na,K—ERI > Mn—NaA. Встановлено, що найвища активність Mn—NaX в реакції окиснення СО може бути обумовлена

© Л.П. Олексенко, Г.О. Арінархова, В.К. Яцимирський, Л.В. Луценко, 2010

присутностію в поверхневому шарі каталізатора фази  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  та більшим вмістом катіонів мангану в  $\alpha$ -формі. Знайдено, що температури повного перетворення  $\text{CO}$  змінюються симбатно з температурами початку відновлення у ТПВ- $\text{H}_2$ -спектрах.

Створення активних каталітичних систем окиснення монооксиду вуглецю є важливим як для вивчення природи активних центрів каталізаторів окиснення  $\text{CO}$ , так і для вирішення екологічних проблем. Цікавим є дослідження нанесених цеолітичних каталізаторів завдяки значній термічній стійкості цеолітів та наявності високорозвиненої поверхні. До того ж, кристалічна структура цеолітів створює пори однакового діаметру та однорідні канали молекулярного розміру, що дозволяє досягти розподілення та дисперсності активного компонента, а також стабілізації певних валентних станів металу в матриці і в поверхневому шарі цеоліту [1]. Перспективним є дослідження  $\text{Mn}$ -вмісних нанесених систем, що відомі як високо-ефективні каталізатори в газофазних реакціях окиснення [2—5], в тому числі і окиснення  $\text{CO}$  [6—8].

Метою даної роботи було дослідити активність у реакції окиснення  $\text{CO}$   $\text{Mn}$ -цеолітичних каталізаторів і встановити фактори, що обумовлюють відмінності в активності  $\text{Mn}$ -вмісних систем на основі цеолітів  $\text{NaA}$ ,  $\text{NaX}$ ,  $\text{Na,K—ERI}$ .

Нанесені  $\text{Mn}$ -вмісні каталізатори одержували просочуванням попередньо гранульованих цеолітів (0.5—1 мм) розчином  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ . Активність зразків в окисненні  $\text{CO}$  вивчали в проточному реакторі в реакційній газовій суміші (1%  $\text{CO}$  + 20%  $\text{O}_2$  + 79%  $\text{He}$ ) в інтервалі температур 20—380 °C. Мірою активності була температура практично повного перетворення  $\text{CO}$  ( $T_{100}$ ). Аналіз складу газової суміші проводили хроматографічно з детектором за теплопровідністю. Гази ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) розділяли на колонці, заповненій активованим вугіллям СКТ з нанесеним  $\text{NiSO}_4$ . Швидкість газового потоку була 0.1 л/хв. Наважка зразка — 0.25 г.

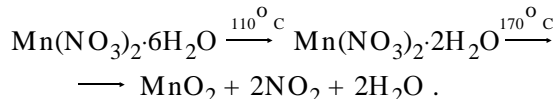
Дериватографічне дослідження металовмісних каталізаторів проводили на дериватографі Паулік–Паулік–Ердей. Температуру підвищували з лінійною швидкістю нагріву 2.5°/хв в інтервалі температур 25—700 °C. Дериватограми реєструвалися при  $\text{TГ}=200$ ;  $\text{ДТА}=100$ ;  $\text{ДТГ}=500$ . Для кривої втрати маси шкала вибиралася в межах 100—200 мг. Наважка зразків становила 0.5 г.

Термопрограмоване відновлення воднем (ТПВ- $\text{H}_2$ ) нанесених каталізаторів проводили хроматографічним методом в установці проточного типу при атмосферному тиску з використанням газової суміші складу 10%  $\text{H}_2$  + 90%  $\text{Ar}$  при лі-

нійній швидкості нагріву 10°/хв.

Для встановлення оптимального складу нанесених систем були досліджені каталізатори  $\text{Mn—NaX}$  із вмістом 5, 10, 15 та 20 % мас.  $\text{Mn}$ , одержані просочуванням цеолітів розчином  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ . Встановлено, що найбільшу активність має зразок, який містить 15 % мас.  $\text{Mn}$  ( $T_{100}=231, 233$  °C, відповідно у I і II циклі каталізу).

Для встановлення температурних режимів формування нанесених 15 %  $\text{Mn}$ -каталізаторів було проведено дериватографічне дослідження в інтервалі температур 20—700 °C. Встановлено, що в інтервалі температур 140—350 °C спостерігається значний ендотермічний ефект, який відповідає розкладу  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  та формуванню активної фази ( $\text{Mn}_x\text{O}_y$ ). Згідно з кривими ТГ, для всіх систем найбільша втрата маси спостерігається в інтервалі температур 20—170 °C, що відповідає видаленню кристалічно-зв'язаної води та частковому розкладу прекурсору  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ :



В інтервалі температур 170—350 °C практично завершується розклад прекурсору. При подальшому підвищенні температури (350—630 °C) можуть відбуватися часткові фазові перетворення сформованої оксидної фази мангану  $\text{MnO}_2$  у поверхневому шарі цеолітичних носіїв. Згідно з даними ДТА, процес розкладу прекурсору та формування оксидної фази для досліджених нанесених каталізаторів відбуваються по-різному. Для системи  $\text{Mn—NaA}$  втрата цеолітно-зв'язаної води і розклад прекурсору проходять одночасно. Для  $\text{Mn—Na,K—ERI}$  втрата фізично-адсорбованої, кристалічної води та безпосередня втрата маси при розкладі нітрату мангану відбуваються в дві стадії. Для  $\text{Mn—NaX}$  характерний ступінчатий вигляд кривої ТГ, що обумовлюється не лише процесами розкладу, а і фазовими переходами  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ . Це може приводити до існування на поверхні носія суміші оксидів. Методом рентгенофазового аналізу для всіх досліджених  $\text{Mn}$ -вмісних каталізаторів, що сформовані до 350 °C, встановлено наявність найбільш стійкої  $\beta$ -модифікації (тетрагональної модифікації) оксиду  $\text{MnO}_2$  ( $2\theta = 28.64, 37.31, 42.76, 56.59^\circ$ ). В поверхневому шарі 15%  $\text{Mn}$

—NaX, крім оксиду  $\beta\text{-MnO}_2$ , зафіксовано також  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$  кубічної модифікації ( $2\theta = 47.26, 55.28^\circ$ ).

Враховуючи температуру розкладу нітрату мангану, активність Mn-систем вивчали в двоцикло-вому режимі для зразків, що були попередньо прогріті до  $350^\circ\text{C}$  (швидкість нагріву  $2.5^\circ/\text{хв}$ ). Встановлено, що активність 15% Mn-катализаторів змен-

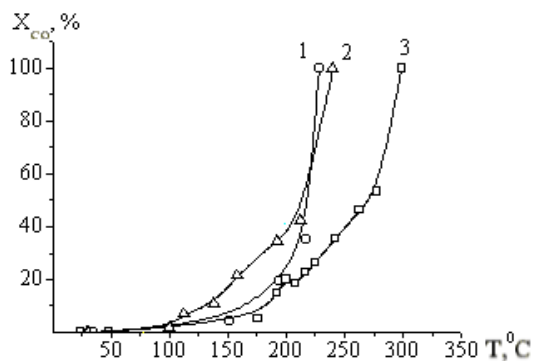


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення CO від температури для 15% Mn-вмісних нанесених цеолітичних катализаторів: 1 – Mn—NaX; 2 – Mn—Na,K—ERI; 3 – Mn—NaA.

шується в ряду: Mn—NaX > Mn—Na,K—ERI > Mn—NaA (рис. 1). Температури повного перетворення CO складають, відповідно,  $231, 240$  і  $299^\circ\text{C}$  в I циклі каталізу та  $233, 248$  та  $306^\circ\text{C}$  — у II циклі. Співставлення каталітичної активності 15% Mn-вмісних цеолітичних систем показало, що різниця в температурах повного перетворення CO у I і II циклі каталізу складає, відповідно,  $\Delta T_I = 9\text{--}68$  та  $\Delta T_{II} = 15\text{--}73^\circ\text{C}$ , що свідчить про значний вплив природи цеолітного носія на активність.

За даними рентгенофазового аналізу, вищу активність катализаторів 15% Mn—NaX і 15% Mn—Na,K—ERI порівняно з 15% Mn—NaA, найімовірніше, можна пояснити наявністю кристалічної структури утворених фаз оксидів мангану в цих системах, на відміну від 15% Mn—NaA, де активна фаза є рентгеноаморфною. Одержані дані узгоджуються з даними ДТА — на кривих ТГ для 15% Mn—NaX і 15% Mn—Na,K—ERI чітко зафіксовано ступінчате формування оксидної фази.

Відомо, що оксиди мангану  $\text{MnO}_x$  мають типову структуру бертоліду, що містить рухомий кисень у кристалічній ґратці [9]. Каталітичні властивості манганвмісних систем пов'язані з можливістю мангану утворювати оксиди в різних ступенях окиснення. Завдяки легкості зміни ступеня окиснення, катіони мангану можуть виступати як від-

новники ( $\text{Mn}^{2+} - e^- \rightarrow \text{Mn}^{3+} - e^- \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ ) або як окисники ( $\text{Mn}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ). При цьому в обох випадках катіони мангану є активними компонентами в редокс-процесах. Тому високу активність 15% Mn—NaX можна пояснити

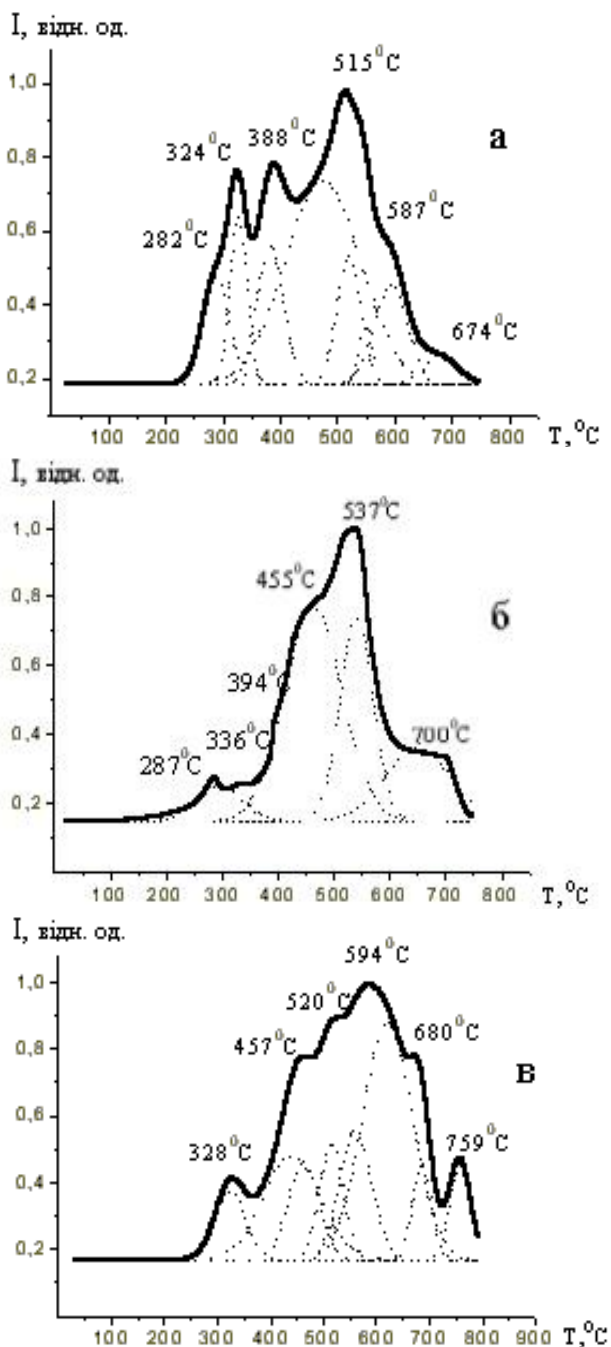


Рис. 2. ТПВ- $\text{H}_2$ -спектри 15% Mn-вмісних цеолітичних катализаторів: а – Mn—NaX; б – Mn—Na,K—ERI; в – Mn—NaA.

Т а б л и ц я 1

Температури максимумів поглинання водню в ТПВ-Н<sub>2</sub>-спектрах 15% Мп-вмісних цеолітних каталізаторів

15% Мп-система	$T_{п.в.}, ^\circ\text{C}$	$T_{\alpha}^{\max} < 400 ^\circ\text{C}$	$T_{\beta}^{\max} = 400-650 ^\circ\text{C}$	$T_{\gamma}^{\max} > 650 ^\circ\text{C}$
Мп-NaX	209	282; 324; 388	515; 587	674
Мп-Na,K-ERI	214	287; 336; 394	455; 537	700
Мп-NaA	245	328	457; 520; 594	680; 759

Т а б л и ц я 2

Характеристики ТПВ-Н<sub>2</sub>-спектрів 15% Мп-вмісних цеолітних каталізаторів

15% Мп-система	Вміст форм, %			$\frac{A_{\alpha}}{A_{\beta+\gamma}}$
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
Мп-NaX	28.5	68.6	2.9	0.4
Мп-Na,K-ERI	7.7	74.8	17.5	0.08
Мп-NaA	6.1	82.4	11.5	0.06

наявністю в поверхневому шарі оксидів мангану, в яких з легкістю здійснюється перенос електронів  $\text{Mn}^{4+} + e^{-} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$  та/або  $\text{Mn}^{3+} - e^{-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$  в ході каталітичної реакції, що обумовлює високу активність.

Різниця в активності досліджених 15% Мп-цеолітних систем може бути також обумовлена різним ступенем взаємодії активної оксидної фази з поверхнею носія, різним співвідношенням катіонів мангану в певних ступенях окиснення, що відрізняються здатністю до відновлення.

Дослідження 15% Мп-систем методом термопрограмованого відновлення воднем показало, що у ТПВ-Н<sub>2</sub>-спектрах міститься декілька максимумів поглинання водню у різних температурних інтервалах (рис. 2), які відповідають відновленню певних форм катіонів мангану ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -форм). В області низьких температур відновлюються йони, що мають найвищу здатність до відновлення ( $\alpha$ -форма,  $T < 400 ^\circ\text{C}$ ), — катіони  $\text{Mn}^{4+}$  у складі оксиду  $\text{MnO}_2$ , що в найменшій мірі взаємодіє з носіями (табл. 1). В області середніх температур ( $400 ^\circ\text{C} < T < 650 ^\circ\text{C}$ ) відновлюються катіони  $\text{Mn}^{4+}$  та  $\text{Mn}^{3+}$ , які дещо сильніше зв'язані з носіями ( $\beta$ -форма). При  $T > 650 ^\circ\text{C}$ , найімовірніше, відбувається відновлення катіонів  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\gamma$ -форма), що мають найнижчу здатність до відновлення і практично не

приймають участь у каталізі.

Оцінка відносного вмісту  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$ -форм катіонів мангану в каталізаторах, що проводилась за площами відповідних максимумів, показала, що для найбільш активного зразка 15% Мп—NaX відносний вміст катіонів мангану в  $\alpha$ -формі — найбільший, а вміст катіонів мангану в неактивній  $\gamma$ -формі — найменший. Співвідношення кількості водню, що витрачається на віднов-

лення катіонів мангану в  $\alpha$ -формі до кількості водню, необхідного для відновлення  $\beta$ - і  $\gamma$ -форм катіонів мангану ( $A_{\alpha}/A_{\beta+\gamma}$ ), для каталізатора Мп—NaX є найвищим (табл. 2). Встановлено, що для 15% Мп-систем температури повного перетворення СО корелюють з температурами початку відновлення каталізаторів — нижчій температурі початку відновлення в ТПВ-Н<sub>2</sub>-спектрі відповідає вища активність; тобто в більш активних каталізаторах реалізується більша рухомість та реакційна здатність кисню.

Таким чином, проведене дослідження показало, що 15% Мп-вмісні цеолітні каталізатори виявляють високу активність у реакції окиснення СО, що обумовлено присутністю нанесеної оксидної фази  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ . Встановлено, що 15% Мп—NaX має найвищу активність завдяки більшому вмісту катіонів Мп в  $\alpha$ -формі в поверхневому шарі каталізатора. Знайдено, що температури повного перетворення СО корелюють з температурами початку відновлення воднем у спектрах термопрограмованого відновлення досліджених систем.

**РЕЗЮМЕ.** Исследована каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода Мп-цеолитных систем с содержанием металла 15 % мас.. Выявлено, что активность Мп-катализаторов уменьшается в ряду: Мп—NaX > Мп—Na,K—ERI > Мп—NaA. Установлено, что наибольшая активность Мп—NaX в реакции окисления СО может быть обусловлена наличием в поверхностном слое катализатора фазы  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  и наибольшим содержанием катионов марганца в  $\alpha$ -форме. Найдено, что температуры полного превращения СО изменяются симбатно температурам начала восстановления в ТПВ-Н<sub>2</sub>-спектрах.

**SUMMARY.** Catalytic activity in CO oxidation of Mn-zeolite systems with 15 % wt. was investigated. It was found that activity of Mn-catalysts is reduced in the row: Мп—NaX > Мп—Na,K—ERI > Мп—NaA. It was estab-

---

lished, that the higher activity of Mn—NaX in CO oxidation may be caused by presence in subsurface layer of catalyst of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> phase with highest content of manganese cations in  $\alpha$ -form. It was found that the temperatures of total CO conversion correlate with temperatures of beginning of reduction in TPR-H<sub>2</sub>-spectra.

1. *Wichterlova B., Beran S., Bednarova S.* Innovations in zeolite materials sciences. -Amsterdam: Elsevier, 1987. -P. 199.
2. *Liu Y., Luo M., Wei Z.* // Appl. Catal. B: Environmental, 2001. -№ 29. -P. 61—67.
3. *Alonso L., Palacios J.M., Garcia E., Moliner R.* // Fuel Proc. Technol. -2000. -**62**. -P. 31—44.
4. *Цырульников П.Г.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). -2007. -Л1. -С. 133—139.
5. *Горященко С.С., Словецкая К.И., Алимов М.А., Слинкин А.А.* // Кинетика и катализ. -1992. -**33**, № 2. -С. 350—354.
6. *Cracium R., Nentwick B., Hadjiivanov K., Knozinger H.* // Appl. Catal. A: General. -2003. -№ 243. -P. 67—79.
7. *Prokhorenko E.V., Kartel N.T., Gololob E.Yu., Shvets D.I.* // Europ. Catal. Forum Europa CAT-VI, 31 aug.-4 sept. 2003: abstr. -2003. -P. 1035.
8. *Марданова Н.М., Ахвердиев Р.Б., Тальшинский Р.М.* // Кинетика и катализ. -1996. -**37**, № 1. -С. 90—95.
9. *Роде Э.Я.* Кислородные соединения марганца. -М.: Изд-во Академии наук СССР, 1952.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Поступила 08.07.2009