

аддитивный характер [5]: $a_{CO+H_2} > a_{H_2} > a_{CO}$, то есть CO и H₂ при их совместном присутствии не являются независимыми и взаимодействуют между собой. При этом наиболее активным в рассматриваемых условиях выступает водород. Более высокие теплоты адсорбции смеси газов (8,6 – 10,4 кДж/моль) по сравнению с индивидуальными газами (3,4 – 5,4 кДж/моль), также свидетельствуют о взаимодействии H₂ и CO.

После предварительной оценки температурных условий возможного взаимодействия газов CO и H₂ проведены прямые каталитические исследования с использованием проточно-циркуляционной установки. Условия эксперимента: интервал температур 297 – 425 К, газ-носитель – аргон, скорость циркуляции 22 мл/мин, начальное содержание CO от 2 до 3·10⁻⁵ моль. О протекании реакции судили по уменьшению содержания CO и H₂ в газовой смеси, которое определяли хроматографически.

При комнатной температуре степень превращения CO на бинарном компоненте составляет 87 %, а на твердом растворе – 83%, при температуре 377 К – 91 и 85% соответственно. По сравнению с оксидными катализаторами [1] реакция гидрирования CO на теллуриде кадмия и его твердом растворе протекает при более низких температурах.

Анализ зависимостей – «величина адсорбции смеси CO и H₂ – температура» и «степень превращения CO – температура» на порошке катализатора позволил выявить корреляцию между ними. Так, наибольшей степени превращения CO отвечает и наибольшая величина адсорбции смеси при тех же температурах.

Состав продуктов реакции позволяет заключить, что, как и на других катализаторах [1,2], протекает реакция метанирования, которая может обеспечить не только обезвреживание отходящих газов от токсичных компонентов, но и экономию природных ресурсов за счет вторичного использования метана.

На основе проведенных исследований сделаны следующие выводы:

- получены и идентифицированы новые катализаторы - твердые растворы системы InSb-CdTe;
- впервые исследована каталитическая активность полученных катализаторов в реакции гидрирования CO;
- исследования индивидуальной и совместной адсорбции CO и H₂ - участников данной реакции позволили предварительно выявить температурную область ее протекания;
- бинарный компонент CdTe и твердый раствор состава (InSb)_{0,05}(CdTe)_{0,95} рекомендованы в качестве катализаторов обезвреживания CO уже при 297 К, при значительном снижении затрат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов. – М.: Техника, 2004. – 399 с.
2. Кировская И.А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2004. – 271 с.

3. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. – Томск: Томск. ун-т, 1984. 133 с.

4. Кировская И.А., Азарова О.П., Дубина О.Н., Шубенкова Е.Г. Рентгенографические исследования твердых растворов систем типа A³B⁵-A²B⁶ //Омский научн. вестн., 2001. вып. 14. с. 69-73.

5. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. – Иркутск: Изд-во Ирк. ун-т, 1995. - 304 с.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА ТЕЛЛУРИДЕ КАДМИЯ И РТУТИ

Кировская И.А., Федяева О.А., Нидерквель Е.В.
Омский государственный технический университет

В работе газометрическим методом [1] изучена реакция разложения муравьиной кислоты на полупроводниковых катализаторах p-CdTe, n-CdHgTe в интервале температур 294-520 К. Монокристаллы CdTe, CdHgTe получали по специальной технологии и измельчали до размеров зёрен 0,25-0,5 мм. Удельная поверхность приготовленных катализаторов составляла 0,4 м²/г для CdTe и 0,8 м²/г для CdHgTe.

По данным хроматографического анализа установлено, что при температурах 294-363 К реакция разложения HCOOH на CdTe идёт как в сторону дегидрирования, так и дегидратации. При этом среди побочных продуктов реакции обнаружены метиловый спирт и формальдегид. На CdHgTe муравьиная кислота разлагается преимущественно по механизму дегидрирования (температура начала каталитического превращения - 332 К).

На основе полученных опытных данных определены кинетические характеристики процесса: константы скорости, энергии активации, температурные коэффициенты Вант-Гоффа. Каталитическое разложение HCOOH наиболее глубоко и с наименьшими энергетическими затратами протекает на CdTe. Незменность энергии активации в указанных температурных интервалах позволяет считать, что реакция протекает в кинетической области и подчиняется закону первого порядка. Теплоты реакции разложения HCOOH на CdTe и CdHgTe составляют соответственно 126,2832 кДж/моль и 119,0761 кДж/моль. Значения температурных коэффициентов скорости реакции отвечают каталитическому процессу.

На основе выполненных исследований установлено, что лимитирующей стадией изучаемого процесса является каталитическое разложение молекул муравьиной кислоты в адсорбционном слое. За элементарный акт адсорбции и соответственно за каталитическое разложение HCOOH (как в направлении дегидратации, так и дегидрирования) отвечают донорно - акцепторные комплексы типа $HCOOH^{+d} - Me^{-d}$ [2]. Показана возможность участия в каталитическом акте брэнстедовских протонных центров типа координационно-связанной воды и OH⁻ групп. Селективность каталитического действия определяется главным образом локальными свойствами поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Практикум по физической химии: Учеб. пособие. – 4 изд., перераб. и доп./Под ред. И.В. Кудряшова. – М: Высш. школа, 1986. – 495 с.

2. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Изд-во Иркутского ун-та, 1988. 109 с.

АКТИВНОСТЬ СУЛЬФИДА КАДМИЯ И ФОСФИДА ИНДИЯ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ УГАРНОГО ГАЗА

Кировская И.А., Тимошенко О.Т.

Омский Государственный Технический Университет

Полупроводники различных химических типов являются преимущественно катализаторами окислительно-восстановительных процессов. Традиционно катализаторами для таких процессов считались металлы, оксиды и соли переходных элементов. Отказ от этого, долго господствовавшего мнения позволил С.З. Рогинскому и др. [1,2,3,4, 5] открыть новую группу катализаторов.

Полупроводниковые соединения CdS, InP, нашедшие широкое применение в опто – и микроэлектронике, перспективны и для полупроводникового катализа. Недостаточная изученность их каталитических свойств определила целесообразность данных исследований.

Целью настоящей работы явилось определение кинетических характеристик реакции окисления СО (11) кислородом воздуха.

Объекты исследований представляли собой тонко дисперсные порошки CdS, InP (фракция 0,01-0,02 мм). Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном медном излучении Cu-K_α (λ= 0,154056) при температуре 298 К.

Каталитическое окисление СО осуществляли на проточно-циркуляционной установке (скорость циркуляции 56 мл/мин, объём циркулирующего контура 36,6 см³) при температурах 373, 431 К. Состав продуктов контролировали хроматографическим методом.

Активность катализаторов определяли отношением констант скоростей каталитической и некаталитической реакций ($A=K_{кат}/K_{некат}$). О скорости реакции судили по изменению концентрации СО. При определении константы скорости некаталитической реакции для поддержания в реакторе условий, близких к режиму идеального вытеснения, последний заполнялся стеклянным порошком фракции 0,01 мм с длиной слоя, равной длине слоя катализатора

Проведен рентгенографический анализ исследуемых объектов, идентифицирующий и отражающий их структурные характеристики (преобладает структура сфалерит).

На основе полученных опытных зависимостей $C_{CO} = f(t)$ (см., например рис.1) были определены основные кинетические характеристики: константа скорости, энергия активации и температурный коэффициент скорости реакции. Как следует из данных приведенных в таблице 1, повышение температуры неодинаково влияет на скорость реакции.

Таблица 1. Кинетические характеристики реакции окисления оксида углерода (11)

Константа скорости реакции K_{cp} , с ⁻¹	CdS		InP		Стеклян. порошок	
	373 К	423 К	377 К	423 К	377 К	423 К
	0,0063	0,0031	0,0087	0,0090	0,0023	0,00288
Активность А, $K_{кат}/K_{некат}$	2,739	1,076	3.81	3.142	-	
Энергия активации Е, кДж/моль	2,775	5,641	2,317	3,07	5,899	
Снижение энергии активации каталитической реакции ΔЕ, кДж/моль	3,124	0,259	3,582	2,829	-	
Температурный коэффициент γ	1,152		1,006		1,046	

Так, при повышении температуры на 50 К скорость реакции на CdS уменьшается в 2 раза, а на InP не более чем на 17%. О лимитирующей стадии судили по характеру зависимости $\lg K=f(1/T)$ [4]. Предварительно, ею является область внешней диффузии.

При хроматографическом анализе состава концентрируемой газовой смеси, прошедшей многократно

через катализаторы (начальные объемные концентрации СО составляли 1,68-8,2%), оксид углерода (IV) не обнаружен. Этот факт свидетельствует о высокой активности и согласуется с предложенным в [5, 6] механизмом окисления СО на алмазоподобных полупроводниках.