

Получение и исследование новых полупроводниковых катализаторов
Кировская И.А., Миронова Е.В., Рудько Т.Л., Быкова Е.И.
Омский государственный технический университет
г. Омск, Россия
e-mail: phiscem@omgtu.ru

Получены новые катализаторы – твердые растворы системы InSb-CdTe и впервые изучены их свойства в реакции гидрирования оксида углерода (II). Гидрирование оксида углерода позволяет не только обезвреживать выбросы промышленных предприятий (например, черной металлургии), но и получать ценные продукты, которые можно использовать для органического синтеза. Однако имеющиеся катализаторы гидрирования оксида углерода проявляют каталитическую активность при высоких температурах (453 – 487 К) [1], что обуславливает необходимость поиска новых катализаторов. Таковыми могут быть полупроводники типа A^3B^5 и A^2B^6 , которые уже зарекомендовали себя как эффективные катализаторы различных процессов [2]. Особый интерес в этом плане представляют твердые растворы на их основе [2,3].

Ранее проведенные исследования [2] показали, что компоненты системы InSb-CdTe проявляют достаточно высокую каталитическую активность, например в реакции окисления CO.

Изучаемые катализаторы представляли собой порошки CdTe и твердых растворов $(\text{InSb})_x(\text{CdTe})_{(1-x)}$ ($S_{\text{уд}} = 4,05 \cdot 10^{-1} \text{ м}^2/\text{г}$), полученных методом изотермической диффузии бинарных компонентов в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах в области растворимости антимонида индия в теллуриде кадмия ($x = 0,01-0,05$). Идентификацию и определение структурных характеристик полученных образцов проводили с помощью рентгенографического анализа [4].

Для предварительного установления температурной области протекания изучаемой реакции и дальнейшего выяснения ее механизма были проведены исследования индивидуальной и совместной адсорбции CO и H_2 - участников данной реакции и их влияния на поверхностную электропроводность катализаторов. Исследования выполняли в интервале температур 297 – 478 К и давлений 9 – 18 Па. Установлено: адсорбция смеси газов CO и H_2 , взятых в соотношении 1: 5,6, при температурах 297 и 377 К носит сверхаддитивный характер [5]: $a_{\text{CO}+\text{H}_2} > a_{\text{H}_2} > a_{\text{CO}}$, то есть CO и H_2 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 H_2 и CO.

После предварительной оценки температурных условий возможного взаимодействия газов CO и H_2 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 СО от 2 до $3 \cdot 10^{-5}$ моль. О протекании реакции судили по уменьшению содержания СО и H_2 в газовой смеси, которое определяли хроматографически.

При комнатной температуре степень превращения СО 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 СО на теллуриде кадмия и его твердом растворе протекает при более низких температурах.

Анализ зависимостей – «величина адсорбции смеси СО и H_2 – температура» и «степень превращения СО – температура» на порошке катализатора позволил выявить корреляцию между ними. Так, наибольшей степени превращения СО 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 СО;
- исследования индивидуальной и совместной адсорбции СО и H_2 - участников данной реакции позволили предварительно выявить температурную область ее протекания;
- бинарный компонент CdTe и твердый раствор состава $(\text{InSb})_{0,05}(\text{CdTe})_{0,95}$ рекомендованы в качестве катализаторов обезвреживания СО уже при 297 К, при значительном снижении затрат.

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 $\text{A}^3\text{B}^5\text{-A}^2\text{B}^6$ // Омский научн. вестн., 2001. вып. 14. с. 69-73.
5. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. – Иркутск: Изд-во Ирк. ун-т, 1995. - 304 с.