

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА ТЕЛЛУРИДЕ КАДМИЯ И РТУТИ

Кировская И.А., Федяева О.А., Нидерквель Е.В.
Омский государственный технический университет
E-mail: phiscem@omgtu.ru

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 НСООН 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 НСООН наиболее глубоко и с наименьшими энергетическими затратами протекает на CdTe. Неизменность энергии активации в указанных температурных интервалах позволяет считать, что реакция протекает в кинетической области и подчиняется закону первого порядка. Теплоты реакции разложения НСООН 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 НСООН (как в направлении дегидратации, так и дегидрирования) отвечают донорно-акцепторные комплексы типа $\text{НСООН}^{\delta} - \text{Me}^{-\delta}$ [2]. Показана возможность участия в каталитическом акте брэнстедовских протонных центров типа координационно-связанной воды и ОН⁻ - групп. Селективность каталитического действия определяется главным образом локальными свойствами поверхности.

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.