

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИДОВ И СУЛЬФИДА КАДМИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО (II)

Кировская И.А., Федяева О.А., Тимошенко О.Т.

Омский государственный технический университет, Омск, Россия

E-mail: phiscem@omgtu.ru

В исследованиях, проводимых ранее, например в [1], нами установлено, что при объёмных скоростях газового потока 8,5-60 мл/мин реакция каталитического окисления угарного газа на CdTe протекает в кинетической области и осложнена процессами внешнедиффузионного торможения. При этом были найдены первый порядок реакции по оксиду углерода (II) и нулевой порядок по кислороду.

Целью настоящей работы явилось определение кинетических характеристик реакции окисления СО кислородом воздуха на CdTe, CdHgTe, CdS и уточнение механизма данного процесса.

Каталитическое окисление СО осуществляли при температурах 373-431К на проточно-циркуляционной установке при скорости циркуляции 56 мл/мин и объёме циркуляционного контура 36,6 см³. Состав продуктов контролировали хроматографическим методом.

Активность катализаторов определяли отношением констант скоростей каталитической и гомогенной некаталитической реакций. 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.

На основе полученных опытных зависимостей определяли такие кинетические характеристики, как константа скорости, энергия активации, температурный коэффициент реакции.

На рис. 1 представлены кривые конверсии СО на CdTe и CdHgTe при 423 К после однократного прохождения газо-воздушной смеси через слой катализатора. Нисходящие участки этих кривых указывают на наличие адсорбции продуктов реакции на зёрнах катализатора и затруднительный их отвод в поток газа-носителя. При меньшей конвертируемости СО на CdHgTe, по сравнению с CdTe, отмечается более высокая адсорбционная ёмкость его по отношению к продуктам катализа. Это можно объяснить, опираясь на известные представления о природе адсорбционных активных центров на алмазоподобных полупроводниках [2, 3]. Согласно таковым, в роли первичных активных центров для молекул СО и СО₂ на алмазоподобных полупроводниках выступают преимущественно координационно-ненасыщенные атомы металла. На CdHgTe, в отличие от CdTe, содержится два типа металлических атомов, обладающих комплексообразующей способностью. Отсюда повышенная адсорбционная ёмкость CdHgTe к указанным газам-адсорбатам.

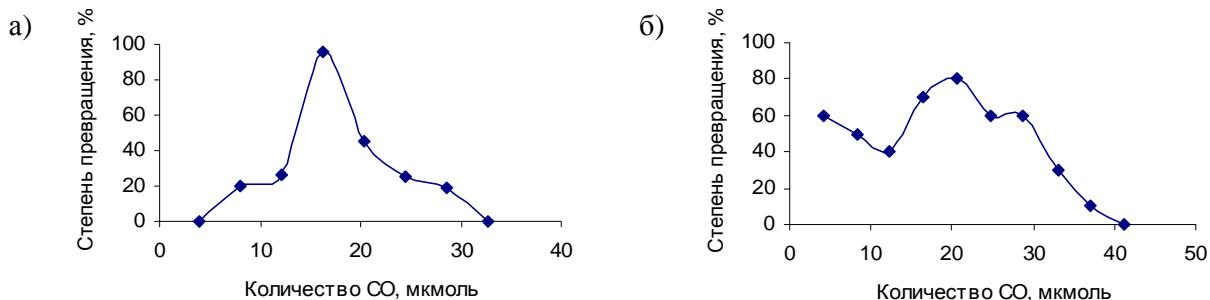


Рис. 1. Зависимость степени превращения СО на CdTe (а) и CdHgTe (б) от количества введенного в реактор СО при $V_{об} = 8,5$ мл/мин и температуре 423 К. Газ-носитель – воздух.

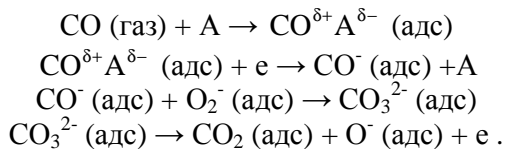
Из данных, представленных в таблице, следует, что повышение температуры оказывает значительное влияние на скорость процесса, протекающего как в кинетической, так и во

внешнедиффузионной областях. Так при повышении температуры на 50 К скорость реакции на CdTe увеличивается в три раза, а на CdHgTe и CdS уменьшается в 1,26 ÷ 2 раза. Соответственно с повышением температуры активность CdTe растёт, а активность CdHgTe и CdS падает. В диффузионной области константа скорости является функцией коэффициента диффузии, который в свою очередь зависит от температуры. Так, с повышением температуры от 377 до 423 К коэффициент молекулярной диффузии увеличивается от $1,5678 \cdot 10^{-4}$ до $1,9847 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$.

Таблица. Кинетические характеристики реакции окисления оксида углерода (II)

Константа скорости реакции $K_{\text{ср.}}, \text{ с}^{-1}$	CdTe		CdHgTe		CdS		Стеклан. порошок	
	377 К	423 К	373 К	431 К	373 К	423 К	373 К	423 К
		0,00504	0,01505	0,00564	0,00446	0,0063	0,0031	0,0023
Активность А	2,191	5,2257	2,452	1,548	2,739	1,076	-	
Энергия активации E, кДж/моль	3,441	0,084	3,118	4,332	2,775	5,641	5,899	
Снижение энергии активации каталитической реакции ΔE , кДж/моль	2,459	5,815	2,781	1,567	3,124	0,259	-	
Температурный коэффициент g	1,2687		0,9603		1,1523		1,0459	

Численные значения температурных коэффициентов скорости реакции на CdTe, CdHgTe, CdS и стеклянном порошке значительно меньше таковых для кинетической области и по порядку величин соответствуют области внешней диффузии. Изменения энергии активации реакции с температурой могут быть связаны либо с диффузионными транспортными процессами, либо с химическими превращениями катализаторов при взаимодействии с реакционной средой. Так, при химическом и хроматографическом анализах состава конвертируемой газовой смеси, прошедшей многократно через катализаторы, в продуктах реакции при начальных концентрациях CO 1,68 – 8,2 об.% оксид углерода (IV) не обнаружен, что скорее всего обусловлено его сильной адсорбцией катализаторами. Согласно работам [1-3], в данном каталитическом процессе участвуют адсорбированный кислород в форме ион-радикалов O_2^- , O^- и поверхностные атомы металла, а совместная адсорбция CO и O_2 протекает преимущественно по ударному механизму с образованием адсорбированных частиц CO_2 . В соответствии со сказанным, механизм изученного процесса каталитического окисления CO можно представить следующей схемой:



Наличие поверхностной ртути на CdHgTe и элементарной серы на CdS снижает их каталитическую активность за счёт увеличения парциального давления данных элементов при нагревании и адсорбции на активных участках катализатора.

Список литературы

- [1]. Кировская И.А., Федяева О.А., Миронова Е.В. Адсорбционные и каталитические свойства теллурида кадмия в реакции окисления монооксида углерода./ Омский научный вестник. 2003. №4 (25).
- [2]. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. – Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1984. 220 с.
- [3]. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск. 1984, 139с.