

КАТАЛИЗАТОРЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СО и NO₂ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ ТИПА InB^V-CdB^{VI}

Кировская И.А., Миронова Е.В., Тимошенко О.Т., Филатова Т.Н.

Омский государственный технический Университет, Омск, Россия

E-mail: phiscem@omgtu.ru

Работа выполнена в плане поиска новых катализаторов экологического назначения. В соответствии с этим были выбраны реакции окисления СО и селективного восстановления NO₂ аммиаком.

Катализаторы представляли собой порошки (фракция 0,01–0,02 мм) и пленки ($d = 0,25–0,35$ мкм) InSb, InP, CdTe, CdS и твердых растворов замещения систем InSb–CdTe, InSb–CdS, InP–CdS различного состава, полученных методом изотермической диффузии в областях взаимной растворимости бинарных компонентов [1]. Пленки готовили дискретным напылением в вакууме ($T_{\text{конд}} = 298$ К, $P = 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов с последующим отжигом в парах сырьевого материала [2].

Каталитические исследования осуществляли безградиентными импульсным проточным и проточно-циркуляционным методами [3] в условиях, исключая влияние процессов массо- и теплопередачи: $T = 290–473$ К; $P = 101–103$ кПа; объемная скорость газа-носителя 8–26 мл/мин; объем импульса 0,5–1,5 мл. Для обеспечения в проточном реакторе режима идеального вытеснения соблюдались специально разработанные правила и приемы [4].

В качестве газа-носителя использовали преимущественно аргон (для сравнения – воздух). Газы-реагенты (СО, O₂, NO₂, NH₃) получали по известным методикам [3, 5], реакционные смеси готовили в соотношениях: СО : O₂ = 1 : 2 и NO₂ : NH₃ = 1 : 2.

Удельную каталитическую активность оценивали по удельной скорости реакции при заданной температуре и составе реакционной смеси.

Протекание реакций окисления оксида углерода и восстановления оксида азота аммиаком контролировали соответственно по изменению содержания СО₂, СО и NO₂, NO в реакционных смесях.

Для предварительного установления температурных областей протекания изучаемых реакций и дальнейшего выяснения их механизма были исследованы индивидуальная и совместная адсорбция участников реакций. Эти исследования осуществляли волюмо- и гравиметрическим (пьезокварцевое микровзвешивание с чувствительностью до $1,23 \cdot 10^{-11}$ кг/см² Гц) методами [3, 6] в интервалах температур 243–473 К и давлений 0,5–20 Па.

Об изменении электронного состояния поверхности в процессе адсорбции судили по изменению электропроводности, которую измеряли зондовым методом [3].

Детали каталитических, адсорбционных и электрофизических экспериментов подробно описаны в [3, 6].

Фрагменты основных результатов выполненных каталитических исследований представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1.

Наиболее активными по отношению к реакции окисления СО (степень превращения 82–96 %) оказались: при $T = 373–423$ К – InP и твердый раствор (InSb)_{0,05}(CdTe)_{0,95}; при $T < 373$ К – твердый раствор (InP)_{0,95}(CdS)_{0,05}.

Что касается реакции восстановления NO₂ аммиаком, то здесь обращает на себя внимание высокая каталитическая активность (80–96 %) уже при комнатной температуре InSb, CdTe и твердого раствора (InSb)_{0,03}(CdS)_{0,97}. При повышении температуры до 313 К InSb уступает по активности свое место твердому раствору (InSb)_{0,98}(CdS)_{0,02}.

Совпадение общего и частного порядков реакции (частный порядок по СО равен единице), независимость скорости окисления СО от концентрации кислорода в газовой фазе указывает на нулевой порядок по кислороду.

Принимая во внимание повышенную адсорбируемость в смеси СО + O₂ оксида углерода, проявление им донорных свойств (положительное заряджение поверхности адсорбента), пер-

вый порядок реакции (по CO и общий), а также установленные в [7] механизмы адсорбции (с образованием CO_2^-) и десорбции (в молекулярной форме) диоксида углерода – ожидаемого продукта взаимодействия CO и O_2 и близкого по природе и поведению к CO, можно заключить, что адсорбция смеси CO + O_2 и соответственно реакция окисления CO протекают преимущественно по ударному механизму, аналогичному предложенному в [3].

На основе адсорбционных и прямых каталитических исследований такой же механизм предложен и для каталитического восстановления NO_2 аммиаком: сначала адсорбируется диоксид азота (как наиболее активный газ реакционной смеси с образованием донорно-акцепторных комплексов $\text{NO}_2^{+\delta} - \text{A}^{-\delta}$ (A – координационно-ненасыщенный атом)). Затем в результате полной делокализации электрона в образующихся комплексах возможно образование ион-радикалов NO_2^- , которые будут взаимодействовать с молекулами аммиака, находящимися в газовой фазе.

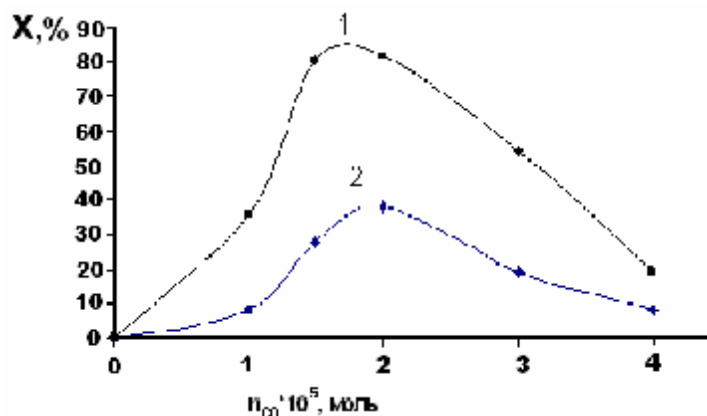


Рис. 1. Зависимость степени превращения CO на твердом растворе $(\text{InSb})_{0,05}(\text{CdTe})_{0,95}$ (1) и теллуриде кадмия (2) от количества введенного в реактор CO при $T = 380 \text{ K}$ и $V_{06} = 26 \text{ мл/мин}$

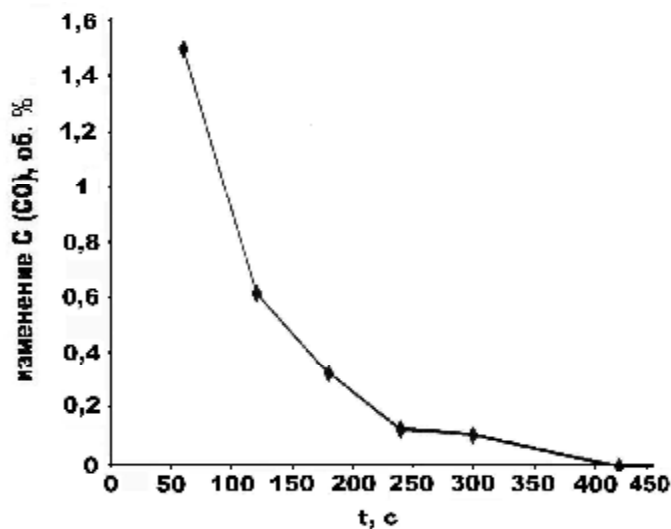


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации оксида углерода (II) от времени на InP при 373 K

Таблица 1

Каталитическое восстановление NO_2 аммиаком на компонентах системы InSb-CdTe при составе исходной смеси $\text{NO}_2 : \text{NH}_3 = 1 : 2$

№ опыта	Содержание NO_2 на входе в реактор, мкг	Содержание NO_2 на выходе из реактора, мкг	Степень превращения NO_2 , %
CdTe			
1	16,49	8,51	48,39
2	16,49	4,26	74,19
3	16,49	4,04	75,48
4	24,47	5,85	76,08
5	24,47	4,79	80,43
6	24,47	4,79	80,43
$(\text{InSb})_{0,03} (\text{CdTe})_{0,97}$			
1	36,20	13,68	62,2
2	36,20	8,69	76,0
3	36,20	5,68	84,3
4	36,20	3,51	90,3
5	36,20	1,60	95,6
6	36,20	1,45	96,0
$(\text{InSb})_{0,05} (\text{CdTe})_{0,95}$			
1	35,40	21,17	40,2
2	35,40	14,73	58,4
3	35,40	12,89	63,6
4	35,40	12,39	65,0
5	35,40	12,32	65,2

Список литературы

- [1]. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. –160 с.
- [2]. Тонкие пленки антимида индия. Кишинев: Штиинца, 1989. –162 с.
- [3]. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. –220 с.
- [4]. Проблемы теории и практики исследований в области катализа / Под ред. В.А. Ройтера. – Киев: Наук.думка, 1973. –364 с.
- [5]. Рапорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. –М.: Госхимиздат, 1963.
- [6]. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. –Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. –300 с.
- [7]. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. –Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. –186 с.