

## Некоторые аспекты катализа термического разложения перхлората аммония

Р.Н.Исаев, Ю.А.Захаров

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Вопросам катализа термического распада перхлората аммония (ПХА) гетерофазными добавками посвящено значительное число исследований ( см., например [1,2] )

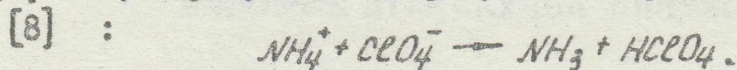
Нами в предыдущей работе [3] на основании масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов распада ПХА, дериватографии и ДТА смесей добавок с ПХА было предложено деление исследованных добавок на три группы - в зависимости от характера влияния их на термораспад.

В соответствии с этой классификацией, I-ю группу катализаторов составляют окислы некоторых металлов переменной валентности ( $Co_2O_3$ ,  $Ni_2O_3$ , видимо другие окислы железа, кобальта, никеля) и  $Cr_2O_3$  [2], химически ( твердофазно ) не взаимодействующие с ПХА.

Во 2-ю группу входят добавки, реагирующие с перхлоратом ( из числа опробованных -  $CaO$  и другие окислы и соли щелочно-земельных металлов ). 3-я группа добавок включает окислы, влияющие на скорость термораспада ПХА не только вследствие твердофазной реакции с ними, но и по иным причинам . Сюда относятся из числа изученных -  $ZnO$ ,  $CdO$  [4-6] . В результате взаимодействия ПХА с добавками 2 и 3-ей группы образуются перхлораты металлов [3,6] . Причины ускорения при этом распаде ПХА считаются выясненными [5,6] и связанными с образованием легкоплавких эвтектик в системах ПХА - перхлорат металла, т.е. с переводом термоллиза ПХА в расплав. Наряду с изложенной, возможны, видимо, и другие причины наблюдаемых изменений скорости термораспада ( например, поляризационная сила катиона [6] ) добавками этих двух групп.

Очевидно, что механизм и причины влияния на скорость термораспада ПХА добавок I-ой группы должны быть иными, не связанными с хим. взаимодействиями в системах ПХА - добавка.

В ряде работ по термораспаду ПХА считается, что лимитирующей стадией разложения ПХА является разложение  $\text{HSClO}_4$  [7], образующейся в результате протонного перехода



В связи с этим разумно предположить, что добавки, весьма значительно Э ( в десятки или даже в сотни раз ) увеличивающие скорость термораспада ПХА, влияют именно на эту ( лимитирующую ) стадию процесса.

Ускорение неорганическими полупроводниками термораспада  $\text{HSClO}_4$ , действительно, было обнаружено недавно в работах Коробана [9] и Шольмоши [10]. При этом в работе [9] разложение 70%-ной  $\text{HSClO}_4$  производилось в замкнутом объеме, а в [10] кислота разлагалась в газовой фазе; круг опробованных катализаторов при этом весьма ограничен.

В связи с изложенным, в настоящей работе мы провели начальное изучение каталитического разложения раствора  $\text{HSClO}_4$  на различных катализаторах ( содержащих окислы всех 3-х групп ) и в условиях, аналогичных имевшим место в работе [3].

Прежде всего, опыты по разложению смесей ПХА с добавками в ионном источнике масс-спектрометра МИ-1305 показали, что количество хлорной кислоты в продуктах разложения смесей ПХА с добавками значительно меньше, чем в опытах по термораспаду чистого ПХА. Так, интенсивность пика  $\text{HSClO}_4$  в масс-спектрах продуктов распада смеси 90% смеси 90% ПХА + 10%  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ~ в 50 раз, в смеси 90% ПХА + 10%  $\text{ZnO}$  ~ в 6 раз, в смеси 90% ПХА + 10%  $\text{CdO}$  ~ в 5 раз, в смеси 90% ПХА + 10%  $\text{CaO}$  ~ в 4,5 раза меньше интенсивности пика кислоты при распаде чистого ПХА в аналогичных условиях.

Таким образом, уже эти данные указывают на катализ добавками термораспада  $\text{HClO}_4$ .

Разложение 57% раствора  $\text{HClO}_4$  изучалось нами на установке, описанной в [II], газообразные продукты распада кислоты анализировались на масс-спектрометре МХ-1303. Разложение проводилось при остаточном давлении воздуха 205 мм.рт.ст. и температуре 220°C.

Удельная поверхность добавок измерялась методом термической десорбции аргона в лаборатории газовой адсорбции института катализа СО АН СССР.

Результаты, приведенные на рис. I показывают, что все добавки в разной степени ускоряют термораспад  $\text{HClO}_4$ . При этом каталитическая активность добавок в реакциях термораспада  $\text{HClO}_4$  и термического разложения ПХА по ряду изученных катализаторов меняется одинаково и симбатно с увеличением величин удельных поверхностей окислов:

$$S_{уд} \text{ м}^2 / \text{г} \quad \text{Co}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{Cd} > \text{CaO}$$

23,6            17,2            7,2            3,2

Приведенные результаты показывают, что величина удельной поверхности добавки играет важную роль. Возможно, именно с фактом катализа добавками разложения  $\text{HClO}_4$  и связаны наблюдавшиеся в [I2] факты "дистанционного" катализа добавками термораспада ПХА и зависимости каталитической активности от величины удельной поверхности добавок.

Из рис. I следует, что термораспад  $\text{HClO}_4$  катализирует также и поверхность ПХА. Это последнее указывает на гетерогенность протекания лимитирующей стадии термоллиза ПХА. Можно считать, в некотором приближении, что одна (возможно - основная) из причин ускорения добавками распада ПХА состоит во внесении в систему поверхности катализатора, активность которой в реакции термораспада ПХА выше активности поверхности самого перхлората.

Очевидно, что при термораспаде смесей ПХА с добавками II и III групп каталитическое разложение  $\text{HClO}_4$  на добавке имеет место лишь до момента полного расхода её в твердофазной реакции с ПХА. Данные рис. I показывают, что каталитическое разложение протекает и в этом случае. Однако оно не может быть причиной наблюдаемого ускорения термораспада ПХА,

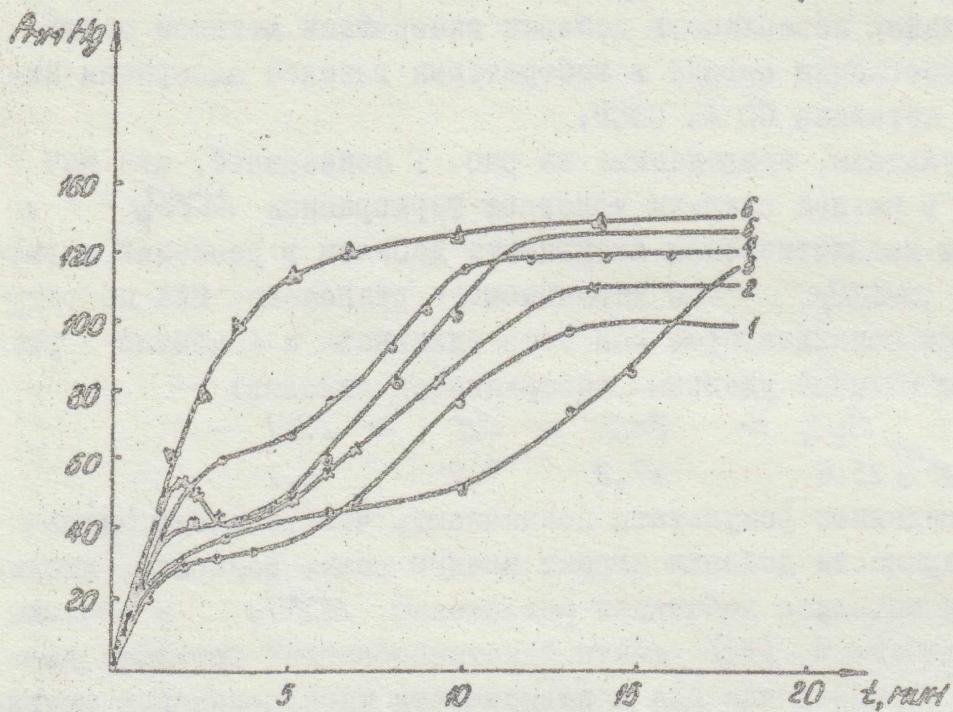


Рис. 1. Влияние добавок на термическое разложение раствора хлорной кислоты.

1.  $\text{HClO}_4 + 10\% \text{CaO}$

2.  $\text{HClO}_4 + 10\% \text{CdO}$

3.  $\text{HClO}_4$

4.  $\text{HClO}_4 + 10\% \text{NH}_4\text{ClO}_4$

5.  $\text{HClO}_4 + 10\% \text{ZnO}$

6.  $\text{HClO}_4 + 10\% \text{CO}_2\text{O}_3$

поскольку каталитическая активность этих добавок в реакции термораспада  $\text{HClO}_4$  ниже, чем активность поверхности самого ПХА.

Анализируя в общем случае вопросы о возможных причинах катализ неорганическими полупроводниками термораспада ПХА, следует указать, что наряду с изложенным эффектом может быть вызван также ускорением добавками процесса окисления аммиака продуктами термораспада хлорной кислоты [3].

Третья возможная причина каталитического влияния добавок, не проанализированная до настоящего времени, может состоять в образовании у границы раздела ПХА - добавка - в процессе прогрева или даже в процессе хранения твердых растворов. Вошедшие же в решетку ПХА чужие ионы могут изменять скорость термораспада, например, по причинам, изложенным в [13].

Не исключена, наконец, возможность, что добавки катализуют процесс прямого взаимодействия продуктов термораспада

$\text{HClO}_4$  с ПХА, например, по схеме [9]:



Высшие окислы хлора нами были обнаружены масс-спектрометрически в небольших количествах в продуктах разложения чистого ПХА и смесей его с добавками.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.А. Шидловский, Л.Ф. Шагин, В.В. Буланова. Изв. ВУЗов, сер. "Хим. и хим. технология", 7, 533 (1965).
2. A. Hermony, A. Salmon *8<sup>th</sup> Symp. on Combustion* 1962, p.656
3. Р.Н. Исаев, Ю.А. Захаров, В.В. Бордачев. Изв. ГПИ, 199, 84 (1969)
4. F. Solymosi, Z. Revesz. *Z. anorg. allg. Chem.* 322, 86 (1963)
5. F. Solymosi, K. Fopagy. *11<sup>th</sup> Symp on Combustion* 1966, p.429
6. А.В. Болдырева, В.Н. Мозжова, Кинетика и катализ, 7, 734 (1966)
7. В.А. Коробан, В.М. Чугункин, Б.С. Светлов. Тезисы докладов, "2 Всесоюзн. симпозиума по горению и взрыву", Ереван, 1969, стр. 204.
8. П. Джейкобс, А. Рассел-Джонс. Ракет. тех-ка и космонавтика" 5, 274 (1967).
9. В.А. Коробан, Канд. диссертация, МХТИ, Москва, 1968.
10. F. Solymosi *u др. Comb. and Flame* 12, 398 (1968)
11. Р.Н. Исаев, Ю.А. Захаров, В.В. Болдырев. *Ж. фэз. химии*, 41, 2398 (1967); Изв. ТПИ 199, 50 (1969)
12. В.В. Болдырев. ДАН СССР 181, 1406 (1968)
13. А.В. Болдырева, В.Н. Безруков, В.В. Болдырев, Кин. и катализ, 8, 299 (1967).