

5. Л. Б. Машкинов, И. М. Горяинов и др. ПТЭ, 1971, 2.
6. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов, ФГВ, 1970, 6, 4.
7. В. В. Барелко. ИФЖ. 1971, 21, 1.
8. Ю. А. Гальченко, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 1.
9. В. П. Исаченко, В. А. Осипова, А. С. Сукомел. Теплопередача. М.—Л., Энергия, 1965.
10. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов и др. ПМТФ, 1964, 3.
11. С. С. Кутателадзе, В. М. Боришанский. Справочник по теплопередаче. М., ГЭИ, 1959.
12. S. W. Strauss. Nucl. Sci. Engr., 1964, 18, 280.
13. Справочник химика. Т. I. Госхимиздат. Л.—М., 1962.
14. Д. Я. Свет. Объективные методы высокотемпературной пирометрии при непрерывном спектре излучения. М., «Наука», 1968.

УДК 541.124

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ И ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

*О. П. Коробейничев, Г. И. Анисифоров, А. В. Шкарин,
М. М. Поляков
(Новосибирск)*

В ряде работ исследовалась кинетика каталитических реакций разложения хлорной кислоты (HClO_4) [1—5] и катализ разложения перхлората аммония (ПХА) [6]. Работ, посвященных сопоставлению каталитической активности ряда катализаторов для этих процессов и установлению связи между ними, немного. В работе [3] отрицается наличие корреляции между активностью катализаторов в разложении HClO_4 и ПХА. К этому утверждению необходимо отнестись осторожно, поскольку в литературе до сих пор отсутствуют надежные кинетические данные по удельным активностям катализаторов в разложении HClO_4 и ПХА.

В работах [3—5] для изучения кинетики разложения HClO_4 использовались прессованные таблетки катализаторов размером в несколько миллиметров. Влияние крупности зерна катализатора на скорость реакции не проверялось, поэтому из работ [3—5] неясно, в какой области протекала реакция: во внутридиффузионной или в кинетической.

Отметим, что в [5] удельные константы скоростей вызывают сомнение, поскольку значения скорости реакций относятся к поверхности носителя, а не катализатора (поверхность катализатора на носителе в [5] не приводится и может быть на порядок меньше поверхности носителя). Нужно добавить, что при сопоставлении активности катализаторов в процессах разложения HClO_4 и ПХА часто привлекались данные опытов, в которых использовались катализаторы различного приготовления и ПХА различной дисперсности. Не контролировались дисперсность, удельная поверхность и концентрация катализаторов. Кроме того, причины отсутствия корреляции между этими процессами не анализировались.

В настоящей работе перечисленные выше факторы тщательно контролировались. Исследование каталитической активности в процессах термического разложения HClO_4 и ПХА проводилось на одинаковых образцах катализатора.

Методика эксперимента

Кинетическое исследование каталитического разложения HClO_4 проводилось с использованием масс-спектрометрии (в отличие от [3—5], где проводился химический анализ продуктов) в проточном реакторе [1] типа реактора Лоссинга. Общее давление составляло 10, а давление кислоты — 1÷2 мм рт. ст. Продукты реакции на выходе из реактора через отверстие в натекателе диаметром 100 мк поступали в ионный источник время-пролетного масс-спектрометра МСХ-3А. Определение степени превращения HClO_4 проводилось по интенсивностям линий в масс-спектре с учетом градуировки по HClO_4 и продуктам реакций O_2 , Cl_2 , HCl . Результаты градуировки приведены ниже в табл. 1.

Таблица 1
Интенсивности линий в масс-спектрах HClO_4 и продуктов ее разложения при одинаковых парциальных давлениях компонентов в смеси с гелием

O_2	HCl	Cl_2	HClO_4
J_{32}	J_{36}	J_{70}	J_{83}
1	1,05	0,64	1,2

(1÷10 мг на длине 2 см), расположенный на оси реактора. Внутри капилляра помещалась тонкая (50 мк) термopара. Коэффициент диффузии газа в порах $\sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$. Расход хлорной кислоты определялся по изменению уровня дигидрата хлорной кислоты в нагреваемой пробирке известного диаметра. Хлорная кислота после испарения смешивалась с газом-разбавителем, в качестве которого служил гелий, и поступала в реактор объемом 3÷5 см^3 . Времена пребывания газа в реакторе составляли 0,01±0,1 с.

Кинетика каталитического разложения ПХА изучалась в неизотермических (в некоторых случаях и в изотермических) условиях. Опыты проводились на венгерском дериватографе на воздухе при атмосферном давлении и при линейном возрастании температуры (3 или 8 град/мин) в кварцевом тигле. Навеска ПХА (дисперсность 250÷400 мк) составляла 40 мг.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Кинетика каталитического разложения хлорной кислоты на окисных катализаторах. Опыты показали, что основными продуктами разложения HClO_4 являются O_2 , Cl_2 , H_2O , что находится в соответствии с работами [3—5]. В небольших количествах (несколько процентов) образуются HCl и ClO_2 . Наиболее значительные концентрации ClO_2 образуются в случае Co_2O_3 (17 $\text{м}^2/\text{г}$). Активность катализаторов во всех случаях, кроме хромита меди, быстро принимала постоянное значение и в дальнейшем практически не менялась. Для хромита меди активность катализатора по мере пропускания HClO_4 постепенно уменьшалась и затем становилась практически постоянной (при этом активность была примерно в 3 раза ниже первоначальной).

При использовании окиси меди в качестве катализатора обнаружено химическое взаимодействие HClO_4 с CuO с образованием хлористых соединений меди, которые имеют высокое давление паров при температурах опыта и выносятся из зоны реакции. Исследование зависимости степени превращения HClO_4 от времени пребывания при постоянном давлении HClO_4 и от давления HClO_4 при постоянном времени пребывания показало, что реакция разложения HClO_4 является реакцией первого порядка по HClO_4 . Исследование зависимости скорости реакции

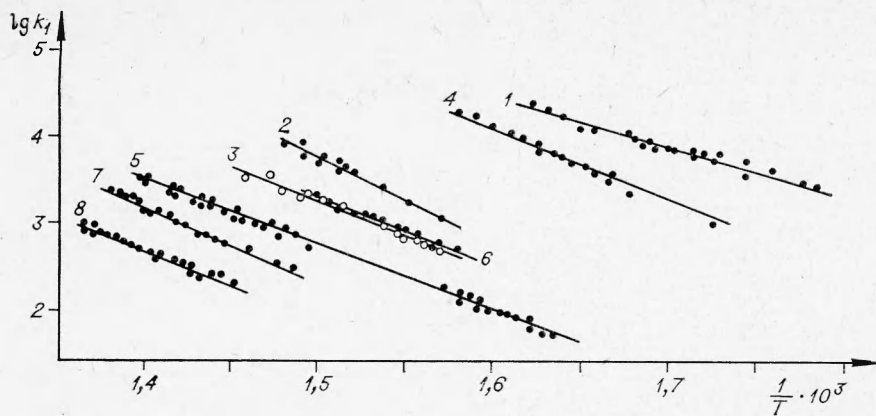


Рис. 1. Температурные зависимости констант скоростей k_1 (на единицу веса катализатора) разложения хлорной кислоты на катализаторах: 1 — Co_2O_3 —5 $\text{м}^2/\text{г}$; 2 — MnO_2 ; 3 — CuO ; 4 — Fe_2O_3 —100 $\text{м}^2/\text{г}$; 5 — Fe_2O_3 —1,7 $\text{м}^2/\text{г}$; 6 — CuCr_2O_4 ; 7 — Al_2O_3 ; 8 — SiO_2 .

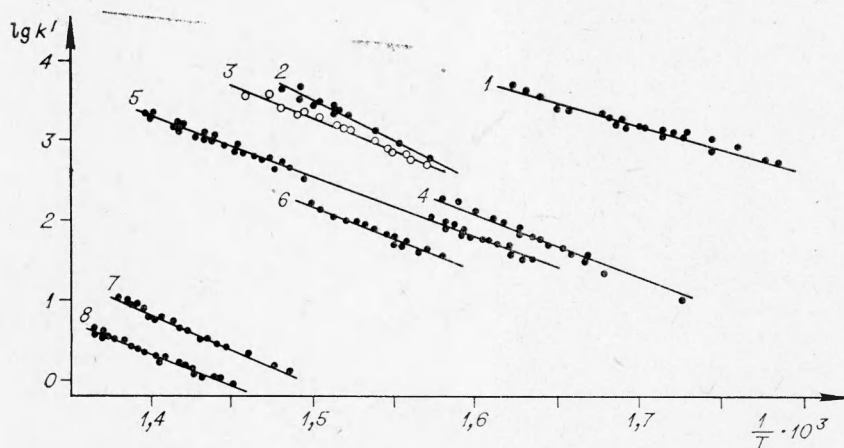


Рис. 2. Температурные зависимости констант скоростей k' (на единицу поверхности катализатора) разложения хлорной кислоты. Обозначения см. на рис. 1.

от количества катализатора Fe_2O_3 (или от толщины слоя катализатора 10 и 80 мк) показало, что скорость реакции прямо пропорциональна количеству катализатора в единице объема реактора (концентрации катализатора). Это служит доказательством того, что в условиях опытов реакция находилась в кинетической области и протекала на внутренней поверхности катализатора. На рис. 1 и 2 приведены в аррениусовских координатах значения констант скоростей для реакции первого порядка от температуры, отнесенные на 1 г катализатора (рис. 1) и на 1 м^2 его поверхности (рис. 2).

В табл. 2 приведены значения удельных констант скоростей: предэкспонентов (k_0) и энергий активации. Константы скоростей вычислялись по уравнению первого порядка:

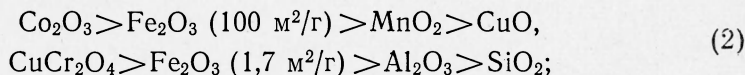
$$\frac{dn}{d\tau} = -kn, \quad (1)$$

где n — концентрация хлорной кислоты; τ — время пребывания газа в реакторе.

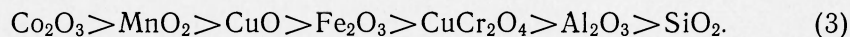
При нахождении удельной константы скорости реакции ($k_1 = k_0 \exp(-E/RT)$ [$\text{см}^3/\text{с} \cdot \text{г}$]) константа k делилась на количество катализа-

тора (или на поверхность катализатора) в единице объема реактора $k' = k_1/S_{уд}$, $k'_0 = k_0/S_{уд}$.

Анализ результатов, представленных в табл. 2 и на рис. 1, 2, показывает, что катализаторы по своим активностям в реакции разложения HClO_4 в интервале $300\text{--}400^\circ\text{C}$ располагаются в следующих последовательностях на 1 г катализатора:



на 1 м^2 катализатора:



Сопоставляя табл. 2 с данными [5], можно найти, что значения удельных констант скоростей отличаются для Al_2O_3 при 430°C в 1,5 раза, для Fe_2O_3 при 330°C в 200 раз, для CuO при 250°C в 100 раз (величины энергии активации мало различаются). Такое расхождение,

Таблица 2

Константы скоростей каталитического разложения

Катализатор	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Область температур, $^\circ\text{C}$	$E_{акт}$, ккал/моль	k_0 , $\text{см}^3/\text{с}\cdot\text{г}$	k'_0 , $\frac{\text{см}^3/\text{с}}{\cdot\text{см}^2}$
Fe_2O_3	100	290 — 370	33	15,6	9,6
Fe_2O_3	1,7	320 — 450	34	13,92	9,7
SiO_2	225	400 — 460	36	13,9	7,55
MnO_2	2,1	320 — 400	41	17,2	12,9
Co_2O_3	5	290 — 340	24	13,1	8,4
Co_2O_3	17,5	220 — 260	18	11,8	6,56
CuCr_2O_4	14	350 — 400	38	15,7	10,53
CuO	1	370 — 420	38	15,7	11,7
Al_2O_3	220	400 — 460	36	14,23	7,9

по-видимому, объясняется тем, что в [5] значение константы скорости разложения неоправданно отнесено к поверхности носителя, а не к поверхности катализатора. Кроме того, как показали наши оценки, глубина проникновения реакции при 230°C в опытах [5] (0,3 мм) была меньше размеров таблеток (3 мм), т. е. реакция протекала во внутридиффузионной области. Поэтому приведенные в табл. 2 данные по удельным константам скоростей являются более точными, чем в [5].

Кинетика каталитического разложения перхлората аммония (ПХА). Детальный механизм катализа, несмотря на большое количество работ по катализу термического разложения ПХА, остается до сих пор не выясненным. Это связано с отсутствием четкого разграничения между катализом низкотемпературного и высокотемпературного разложения ПХА.

В случае некоторых катализаторов (CuO , MnO_2 , CuCr_2O_4), существенно влияющих на низкотемпературное разложение ПХА, катализ высокотемпературного разложения трудно, а иногда и невозможно без применения специальных приемов (см. в [7]) выделить на фоне катализа низкотемпературного разложения ПХА.

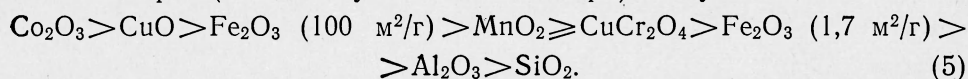
Для определения порядка реакции были проведены исследования зависимости скорости разложения ПХА от времени в изотермических и неизотермических условиях для исходного ПХА в смеси с 2,5% Fe_2O_3 и разложенного в этой смеси на 70—80%. Обработка этих данных показала, что скорость разложения пропорциональна $(1 - \alpha)^{0,6}$. Таким образом, порядок реакции (n) в уравнении

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_2 (1 - \alpha)^n, \quad (4)$$

где α — степень превращения твердой фазы, равен 0,6 — среднему между 0,67 (уравнение сжимающейся сферы) и 0,5 (уравнение сжимающегося цилиндра). В дальнейшем для обработки экспериментальных данных принято уравнение сжимающейся сферы.

На рис. 3 представлены в аррениусовских координатах температурные зависимости констант скоростей высокотемпературного разложения порошков ПХА в смесях с катализаторами (2,5 вес. %). Двухокись кремния оказалась наименее активной, и данные для нее на рис. 3 не приводятся.

Анализ результатов показывает, что при 360° С ряд активностей катализаторов (на единицу веса катализатора) следующий:



Сопоставление с рядом (2), полученным для реакции разложения HClO_4 , показывает, что для катализаторов Co_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , не взаимодействующих с HClO_4 и ПХА, ряд активности аналогичный.

Окись меди, вступающая во взаимодействие с HClO_4 с образованием хлористых соединений, выпадает из этого ряда активностей. Причины аномального поведения CuO , видимо, состоят в следующем. Активными компонентами, ответственными за катализ высокотемпературной стадии разложения ПХА, очевидно, являются хлористые соединения меди (CuCl , CuCl_2) — продукты взаимодействия CuO с HClO_4 , летучие при температурах опыта. Давление насыщенных паров CuCl и CuCl_2 при 360° С составляет 1 ÷ 10 мм рт. ст.

В проточной системе при изучении реакции разложения HClO_4 хлористые соединения меди выносятся из зоны реакции, тогда как в опытах по термическому разложению ПХА их концентрация у поверхности ПХА значительно выше, поскольку отвод их осуществляется лишь за счет диффузии, скорость которой при атмосферном давлении не столь велика.

Предположим, что при каталитическом разложении ПХА успевает устанавливаться равновесное давление продуктов диссоциации ПХА $\text{HClO}_4 + \text{NH}_3$ и дальнейшее разложение их протекает на катализаторе по первому порядку по HClO_4 (причем лимитирующим этапом является разложение HClO_4 [8]). Тогда скорость разложения ПХА будет описываться следующим уравнением:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{M}{\rho_{\text{пха}}} k_1 \cdot n_p \cdot f, \quad (6)$$

где M — молекулярный вес ПХА; $\rho_{\text{пха}}$ — удельный вес ПХА ($\text{г}/\text{см}^3$); n_p — равновесная концентрация HClO_4 над ПХА [$\text{моль}/\text{см}^3$]; f — отношение веса катализатора к весу ПХА.

В табл. 3 приведены результаты расчета констант скоростей каталитического разложения по уравнению (6) с использованием данных

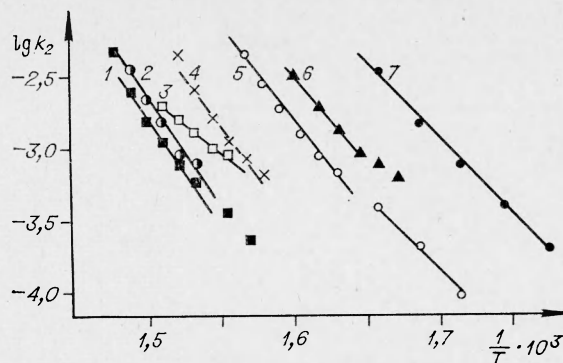


Рис. 3. Температурные зависимости констант скоростей k_2 [с^{-1}] разложения ПХА+2,5% катализатора. 1 — Al_2O_3 ; 2 — Fe_2O_3 (1,7 $\text{м}^2/\text{г}$); 3 — CuCr_2O_4 ; 4 — MnO_2 ; 5 — Fe_2O_3 (100 $\text{м}^2/\text{г}$); 6 — CuO ; 7 — Co_2O_3 .

