

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Маркштейн. РТК, 1963, 3, 3.
2. А. И. Григорьев, Д. И. Полещук.— В сб.: Физика аэродисперсных систем. Вып. 8, 1973.
3. Физико-химические свойства окислов. М., «Металлургия», 1969.
4. Н. Х. Абрикосов, Лян Цзунь-У, Ю. М. Шашков. Изв. АН СССР, ОТН, 1960, 4.
5. D. Mesehi, W. Chupka, J. Berkowitz. Chem. Phys., 1960, 33, 2.
6. Р. Рид, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. Л., «Химия», 1971.

УДК 541.124:128

ВЛИЯНИЕ МЕДНООКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСИ ИЗОБУТИЛЕНА И ПАРОВ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

В. В. Богданова, А. И. Лесникович, С. П. Грибковская

(Минск)

Исследование особенностей взаимодействия паров хлорной кислоты с углеводородами в присутствии окисных катализаторов представляет интерес в связи с возможным влиянием этой реакции на скорость горения гетерогенных конденсированных систем на основе перхлората аммония и полимерного связующего. Катализированное взаимодействие хлорной кислоты и изобутилена изучено недостаточно [1, 2]. Ранее нами показано, что самовоспламенение смеси этих веществ чувствительно к структурным особенностям твердых добавок, в присутствии которых оно облегчается или затрудняется в зависимости от природы добавки или способа ее получения. На примере феррита меди CuFe_2O_4 было также установлено влияние симметрии ионов металла на проявляемую добавкой активность. Кубическая и тетрагональная модификации феррита, отличающиеся степенью обращенности, оказывали различное ингибирующее действие на изучаемый процесс: в первом случае температура самовоспламенения смеси изобутилена и паров HClO_4 повышалась на 100°C , а во втором — на 15°C по сравнению с контрольным опытом [2].

Дальнейшие опыты в этом направлении были поставлены для того, чтобы выяснить, какое влияние на каталитическую активность смешанных окислов оказывает образование из них при прокаливании соединений типа CuMe_2O_4 , где $\text{Me} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Mn}$. Результаты этих опытов приведены ниже.

Катализаторы получались совместным осаждением соответствующих гидроокисей ($\text{Cu}:\text{Me} = 1:2$) двухкратным избытком щелочи с последующей их отмыжкой, высушиванием до постоянного веса и прокаливанием на воздухе (а в случае системы гидроокисей меди и марганца также и в азоте) в интервале $200\text{—}900^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Во всех случаях в синтезах использовались хлориды перечисленных выше металлов. Фазовый состав препаратов контролировался с помощью дифрактометра УРС-50 ИМ. Удельная поверхность определялась по адсорбции четыреххлористого углерода или криптона (при $S_{\text{уд}} < 10 \text{ м}^2/\text{г}$). Активность препаратов оценивалась по разности температур (ΔT) самовоспламенения смеси HClO_4 и $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ в контрольном опыте ($T = 250^\circ\text{C}$) и в опыте с катализатором, масса которого во всех случаях была одинакова (50 мг). Методика определения температуры самовоспламенения,

воспроизводимость опытов и конструкция установки описаны в работе [2].

В таблице приведены данные по активности смешанных и индивидуальных окислов, полученных, как указано выше, дегидратацией совместно осажденных (СОГ) и индивидуальных гидроокисей при различных температурах, а также величины их удельных поверхностей.

Индивидуальные окислы, полученные при 400°C, имеют довольно высокую активность, которая, однако, заметно понижается с увеличением температуры термообработки, что, возможно, связано с уменьшением их удельных поверхностей при прокаливании.

Как видно из таблицы, активность сложных окислов с ростом температуры термообработки возрастает, несмотря на уменьшение удельной поверхности катализаторов, которое обычно снижает эффективность их действия. В связи с тем, что при прокаливании меняется не только поверхность, но и фазовый состав смешанных окислов, целесообразно провести сравнение между активностью препаратов и изменением их фазового состава. Из рентгенографических данных следует, что формирование хромита меди из СОГ начинается при 400°C. На рентгенограмме этого образца (рис. 1) видны размытые, наиболее интенсивные линии хромита меди. Начало формирования кристаллической фазы CuCr_2O_4 сопровождается резким падением активности препарата: для образца, прокаливавшегося при 300°C $\Delta T=38^\circ\text{C}$, а при 400°C $\Delta T=5^\circ\text{C}$. Высокая активность первого катализатора может быть объяснена наличием в нем активной рентгеноаморфной меди, расходование которой на образование хромита меди при прокаливании при 400°C приводит к падению активности. С ростом температуры прокаливании (500—800°C) интенсивность линий CuCr_2O_4 на рентгенограммах возрастает. Линии становятся более узкими, наблюдается появление новых дифракционных максимумов в области больших углов. Увеличение количества и кристалличности хромитной фазы в препаратах приводит к повышению их активности (ΔT образца, прока-

Условия синтеза и активность индивидуальных и сложных окислов

Катализатор	Температура прокаливании, °C	Удельная поверхность, м ² /г	ΔT , °C
CuO	200	56	50
	300	39	43
	500	28	42
Cr ₂ O ₃	400	40	31
	700	5	19
Co ₃ O ₄	400	50	72
	700	5	7
Mn ₂ O ₃	425	10	47
CuMnO ₂	—	8	48
CuMn ₂ O ₄	—	6	59
СОГ Cu:Cr=1:2	300	42	38
	400	35	5
	500	27	8
	600	19	10
	700	6	25
	800	2	27
	900	0,5	20
СОГ Cu:Co=1:2	300	57	20
	400	42	26
	500	30	37
	600	19	44
	700	6	45
	800	2	47
СОГ Cu:Mn=1:2	300	30	42
	400	19	45
	500	11	60
	600	6	62
СОГ Cu:Mn=1:2 (азот)	300	26	60
	400	11	49
	500	9	68
	600	4	54

лившегося при 500°, равно 8°C, а при 800°—27°C). Дальнейшее повышение температуры (до 900°C) вызывает частичное превращение CuCr_2O_4 в $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$.

В случае СОГ кобальта и меди влияние формирования кобальтита меди, которое начинается при 200°C, на температуру самовоспламенения смеси прослеживается менее однозначно, возможно, из-за присутствия в препарате фазы CuO , наиболее интенсивные линии которой появляются у образца, прокаленного при 300°C (рис. 2). Они сохраняются в прокаленных образцах до 800°C. Однако в противоположность тенденции к уменьшению активности с ростом температуры прокаливания, наблюдающейся для индивидуальных окислов, в данном случае заметен ее рост, что соответствует увеличению количества и кристалличности CuCo_2O_4 в препарате. Когда концентрация кобальтитной фазы в продукте достигает своего предельного значения, начиная с 600°C (см. рис. 2), ΔT почти не изменяется.

В продуктах прокаливания сосажденных гидроокисей марганца (II) и меди в инертной атмосфере (азот) обнаруживается фаза CuMnO_2 , а также Mn_2O_3 и CuMn_2O_4 , образующиеся из окислившейся при сосаждении части гидроокиси $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Прокаливание препарата на воздухе способствует полному окислению марганца до трехвалентного состояния и образованию медно-марганцевой шпинели, наиболее интенсивные линии которой обнаружены на рентгенограмме 400-градусного образца. Mn_2O_3 присутствует в этом препарате в виде примеси. Поскольку продукты прокаливания СОГ меди и марганца в азоте и на воздухе представляли собой смесь фаз (CuMnO_2 , CuMn_2O_4 , Mn_2O_3), определялось влияние индивидуальных CuMnO_2 , CuMn_2O_4 , синтезированных по методике, описанной в работе [3] и Mn_2O_3 , полученной термическим разложением карбоната марганца при 425°C, на температуру самовоспламенения изучавшейся смеси. В таблице приведены данные по активности медно-марганцевых препаратов. Температура воспламенения смеси HClO_4 и $i\text{-C}_4\text{H}_8$ на разных образцах отличается незначительно, что создает трудности в определении роли каждой из фаз в каталитическом процессе.

Рост активности сложных окислов при увеличении температуры прокаливания показывает, что при термообработке образуются каталитически активные соединения. Необходимо отметить, что все рассматривавшиеся выше препараты при прокаливании образуют нормальные шпинели с тетраэдрической координацией иона Cu^{2+} при хорошо сформированной кристаллической решетке и особенности проявляемой ими активности могут быть объяснены с учетом этого обстоятельства. В отличие от обратной шпинели CuFe_2O_4 , проявляющей ингибирующие

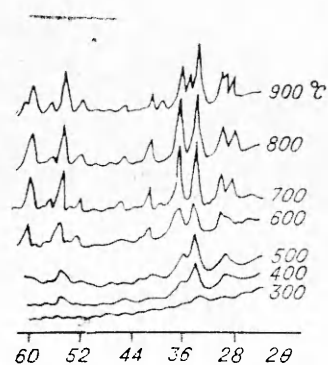


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов прокаливания СОГ $\text{Cu} : \text{Cr} = 1 : 2$.

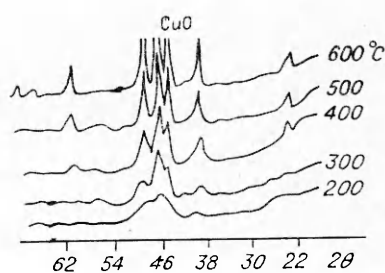


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов прокаливания СОГ $\text{Cu} : \text{Co} = 1 : 2$.

свойства в изучавшейся реакции [2], нормальные шпинели CuCr_2O_4 , CuCo_2O_4 и CuMn_2O_4 существенно снижают температуру самовоспламенения смеси, что, вероятно, связано с различием в характере координации ионов меди в этих типах шпинелей. В нормальных шпинелях ионы меди в тетраэдрических позициях могут рассматриваться как координационно ненасыщенные, что весьма существенно для каталитического акта.

Заметная аналогия в изменении активности смешанных медьсодержащих окислов хрома и кобальта по мере формирования фазы CuMe_2O_4 , по-видимому, обусловлена близостью структурно-чувствительных свойств шпинелей CuCr_2O_4 и CuCo_2O_4 . Эта близость объясняется известной эквивалентностью полузаполненных и заполненных электронных оболочек (в данном случае t_{2g} -орбиталей), которые реализуются в сильном октаэдрическом поле соответственно для Cr(III) — электронная конфигурация d^3 и Co(III) — конфигурация d^6 .

Образование шпинели CuMn_2O_4 в системе смешанных окислов меди и марганца не сопровождается существенным изменением ΔT по сравнению с этой величиной для индивидуальных окислов, как это имело место в предыдущих случаях. Такую особенность медно-марганцевой системы можно также объяснить определенным подобием электронных конфигураций ионов Cu^{2+} и Mn^{3+} (d^9 и d^4), имеющих «дырку» в заполненной и полузаполненной d -подоболочке. При образовании химического соединения CuMn_2O_4 взаимное влияние таких ионов мало отличается от влияния друг на друга одинаковых ионов в индивидуальных окислах, и поэтому активность шпинели мало отличается от активности окислов CuO и Mn_2O_3 .

Поступила в редакцию
15/XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Пирсон, Д. Саттон. РТК, 1967, 5, 2, 205.
2. В. В. Богданова, В. Ф. Комаров и др. ФГВ, 1974, 10, 1, 99.
3. G. Riepnäcker, K. Werner. Z. anorg. allg. Chem., 1964, 327, 275.

УДК 662.58

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ЖИДКИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ВЯЗКОСТНОМ НАГРЕВЕ

А. П. Амосов, С. А. Бостанджиян,
Ж. А. Зиненко, В. С. Козлов

(Москва)

При течении жидких ВВ с большими градиентами скоростей могут наблюдаться значительные диссипативные разогревы особенно для сильновязких ВВ. Поэтому представляет определенный интерес исследование теплового воспламенения при течении жидких ВВ под совместным действием химических и механических источников тепла.

Для некоторых случаев течения подобные исследования проводились в работах [1, 2]. В работе [1] задача рассматривалась для пуазейлевского течения вязкой реакционноспособной жидкости в бесконечной