

# Краткие сообщения

УДК 546.171.1'137+662.311.1+66.097

А. И. ЛЕСНИКОВИЧ, В. В. ЛАПШИНА

## ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ХРОМА НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА ГОРЕНИЯ СМЕСЕВОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

Связь между валентным состоянием переходных элементов, составляющих основу катализаторов горения смесевых систем (твердый окислитель и полимерное горючее связующее), и эффективностью этих катализаторов систематически не изучалась, несмотря на то, что этот вопрос имеет прямое отношение к конструированию катализаторов горения с оптимальными свойствами. Такое положение объясняется не столько тем, что изменение валентного состояния активного компонента катализатора практически не влияет на активность, сколько трудностью получения сопоставимых данных: вместе с изменением состояния окисления *d*-элемента обычно изменяется ряд физико-химических свойств катализатора, которые могут повлиять на его активность. Целесообразно поэтому специально выбрать объект исследования, основные свойства которого (дисперсность, удельная поверхность, фазовый состав) мало зависели бы от степени окисления и были бы достаточно полно изучены. С этой точки зрения наиболее подходящим представляется катализатор, активный компонент которого включен в матрицу-носитель. Такой катализатор химически устойчив к сравнительно слабым воздействиям, например, в процессе приготовления смесевой системы и в то же время допускает изменение степени окисления простыми способами без существенного изменения отмеченных свойств. Ввиду распространенности оксидохромовых катализаторов горения и наличия у хрома широкого спектра валентных состояний выбор пал на хромсодержащие системы на основе диоксида циркония, более простые, чем известные меднохромовые, и подробно изученные с участием одного из нас ранее [1, 2]. В плане преследуемой нами цели — выяснить влияние изменения валентного состояния активного компонента катализатора на его эффективность в горении — природа химически инертной матрицы-носителя (диоксид циркония) имеет второстепенное значение.

Образцы катализаторов (см. таблицу) получены при 800 °С из соосаженных гидроокисей хрома и циркония, как описано в [1]. Для восстановления окисленного хрома часть из них выдерживалась в течение 0,5 ч при 500 °С в токе водорода. Смесевые системы готовились на основе перхлората аммония (ПХА, смесь фракций < 50 мкм и 140—315 мкм), пластифицированного бутилкаучука (25 вес. %) и содержали 3 вес. % катализатора. Их сжигание проводилось в приборе постоянного давления при 4 МПа в азоте.

Сравнительную оценку эффективности полученных добавок удобно провести по относительному изменению скорости горения при введении хромсодержащих катализаторов:

$$\Delta z (\%) = \frac{u - u_{zrO_2}}{u_0} \cdot 100,$$

Изменение  $\Delta z$  (%) катализаторов в зависимости от содержания хрома и способа получения

Мол. % в расчете на $\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\Delta z$ , %	
	получены на воздухе	восстановлены в $\text{H}_2$
0,12	-19	9
0,62	-11	0
1,30	-27	16
3,00	-15	8
5,00	-17	—
9,40	-6	11
100 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	54	41

где  $u$ ,  $u_{\text{ZrO}_2}$ ,  $u_0$  соответственно скорости горения состава с катализатором, с  $\text{ZrO}_2$  и без добавки. Ход изменения эффективности в зависимости от общего содержания хрома в катализаторе для восстановленных и невосстановленных образцов (см. таблицу) антибатный: образцы, полученные прокаливанием на воздухе, характеризуются отрицательными значениями  $\Delta z$  и уменьшают свою активность в горении по мере роста содержания хрома до  $\sim 1,3$  мол. % (в пересчете на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), после чего она начинает возрастать; восстановленные в водород катализаторы, наоборот, увеличивают активность в области содержания хрома до  $\sim 1,3$  мол. %, причем для них  $\Delta z \geq 0$ . По данным [1], в этой же области при неизменном фазовом составе и несколько возрастающей удельной поверхности (последнее обстоятельство не

может отрицательно повлиять на активность) полученных на воздухе образцов наблюдается максимум в содержании Cr (V), регистрируемого методом ЭПР, и в доли окисленного хрома. Последняя резко снижается при содержании хрома около 3 мол. % за счет нарастания количества Cr (III), хотя общее содержание окисленного хрома начинает уменьшаться лишь при  $\sim 4$  мол. %.

Таким образом,  $\text{ZrO}_2$  уменьшает свою активность в процессе горения при допировании ее высшими оксидами хрома и лишь по мере нарастания в катализаторе количества Cr (III) она начинает постепенно возрастать. Это говорит о низкой, по сравнению с Cr (III), эффективности высших окисленных форм хрома в горении рассматриваемой смеси системы. Сделанный вывод подтверждается нарастанием активности восстановленного катализатора по мере увеличения содержания хрома.

Полученный результат не может рассматриваться как частный, характерный только для хромциркониевой системы, так как опыты по выяснению влияния степени окисления хрома в распространенных меднохромовых оксидных катализаторах на их активность в горении такой же смеси системы показали, что оно аналогично, хотя по указанным причинам это влияние в случае меднохромовых систем может быть не единственным фактором, определяющим активность. Тем не менее, в совокупности с рассмотренным материалом эти опыты показывают, что увеличение степени окисления хрома до валентного состояния больше трех в окиснохромовых катализаторах сопровождается относительным уменьшением их активности, что необходимо учитывать при разработке таких катализаторов и способов их получения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Lesnikowitsch A. I., Ebert I., Scheve J.—Z. anorg. allg. Chem., 1967, B. 355, № 1—2, S. 52.
2. Walter H.—P., Lesnikowitsch A. I., Scheve J., Rienacker G.—Z. anorg. allg. Chem., 1969, B. 364, № 5—6, S. 276.