

В. Т. МИНАСЯН, академик АН АрмССР А. Б. НАЛБАНДЯН

ОБНАРУЖЕНИЕ РАДИКАЛОВ SO В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ SO₂

В сороковых годах А. А. Ковальским и М. Л. Богоявленской, с помощью разработанного ими метода раздельного калориметрирования ⁽¹⁾ было обнаружено, что в процессе каталитического восстановления SO₂ в серу в присутствии СО на катализаторе Al₂O₃ выделяется небольшая доля (3–4%) теплоты реакции. Главная ее часть (96–97%) выделяется в объеме реактора. На основании этих экспериментов было сделано заключение, что реакция цепная. Катализатор лишь зарождает цепи. Развитие их происходит в основном в газовой фазе, в результате перехода активных частиц, с поверхности катализатора в объем.

А. А. Ковальским ⁽²⁾ была предложена цепная схема восстановления SO₂. В схеме предполагалось, что цепи развиваются с участием атомов серы и радикалов SO и S₂O.

Имея в своем распоряжении новый принцип изучения медленных газовых реакций ⁽³⁾, основанный на быстром отсасывании и вымораживании из зоны реакции и накоплении свободных радикалов, обнаруживаемых и идентифицируемых методом э.п.р., мы решили вновь вернуться к упомянутой системе с целью обнаружения радикалов, ведущих реакцию восстановления SO₂, и более детального изучения этого интересного примера гетерогенно-гомогенной реакции.

Реакция SO₂+2CO→2CO₂+S_x велась в струе с использованием в качестве катализатора боксита, который наносился тонким слоем на стенки кварцевого реактора. До поступления в реактор газы проходили предварительную очистку, после чего поступали в смеситель. Из смесителя реагирующая смесь требуемого состава поступала в реактор диаметром 5 см и длиной 20 см, помещенный в терморегулируемую электрическую печь. Небольшая часть выходящего из реактора потока газов при давлении 0,3 тор направлялась на охлаждаемый жидким азотом кончик дюара, помещенный в резонатор радиоспектрометра ЭПР-2. Основная часть потока направлялась через пробоотборник в систему ловушек для анализа стабильных продуктов реакции.

Было установлено, что реакция идет с ощутимой скоростью, начиная с 450° С. Избыток сернистого газа тормозит реакцию, а увеличение концентрации подаваемой окиси углерода приводит к росту скорости реакции. При соотношении реагентов SO₂:CO=1:3 и температуре 600° степень превращения исходных веществ значительна и составляет более 30%. Реакция велась при атмосферном давлении, в широком интервале времен контакта — от 40 до 320 сек. В ходе опыта проводился хроматографический анализ исходных, промежуточных и конечных веществ CO, SO₂, CO₂ и COS, исключая серу. Использовался хроматограф ЛХМ-8А с колонкой, наполненной силикагелем, длиной 1 м. При температуре 150° наблюдается хорошее разделение компонентов. Уже через 5 мин. накопления продуктов, был зарегистрирован сигнал э.п.р., приведенный на рис. 16. Видно, что первая производная линии поглощения записывается в виде многокомпонентного асимметричного спектра, с расстоянием между крайними компонентами 64 э. g-фактор для центра полученного спектра, оцененный с

помощью спектра дифенилшикрилгидразида, равен $\sim 2,0$. Спектр записан при частоте модуляции ~ 1 Мгц и амплитуде модуляции ~ 3 э.

Исходя из характера записанного нами спектра э.п.р., можно было предположить, что носителем его является более чем один парамагнитный активный центр. Поскольку в наших условиях трудно ожидать замораживания из газовой фазы атомарных частиц (⁴), то естественно было приписать полученный спектр (или часть его) многоатомным радикалам, содержащим серу, в частности радикалу SO. Для проверки этого предположения

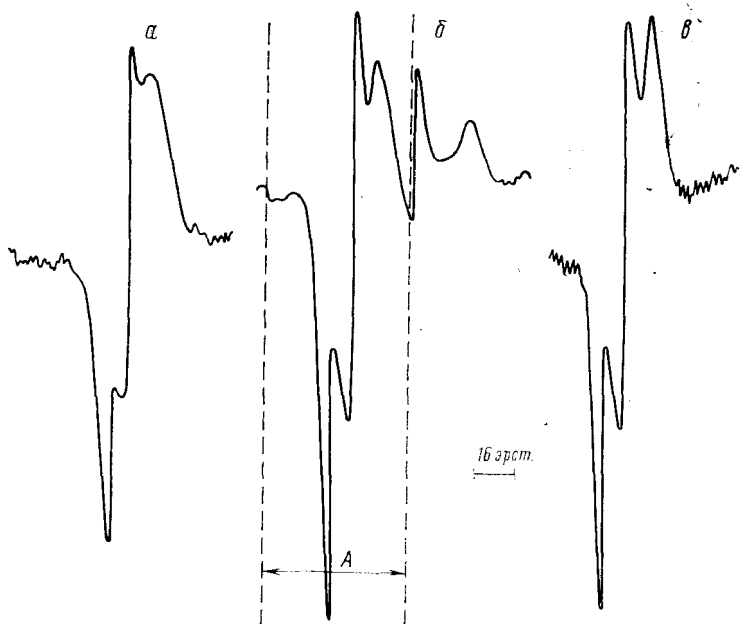


Рис. 1. Спектр э.п.р. радикала SO, полученного в реакции разреженного пламени серы (а); восстановления SO₂ (б); атомарного кислорода с добавками COS (в)

были предприняты попытки заморозить SO из других химических источников, приводящих к образованию этого радикала. Спектр э.п.р. радикала SO в конденсированной фазе, насколько нам известно, не записан, хотя его спектр в газовой фазе хорошо изучен (⁵).

В качестве источников радикалов SO нами были выбраны разреженное пламя серы в кислороде (⁶) и реакция атомарного кислорода с добавками сероокиси углерода (⁷). Разреженное пламя серы получали согласно методике, описанной в работе (⁶). Порошкообразная сера помещалась в испаритель, где при нагревании пары серы, увлекаемые слабым током инертного газа, выходили через сопло в зону горения. Кислород и инертный газ до поступления в реактор предварительно проходили через реометры и сушились в ловушках, охлаждаемых жидким азотом. Давление в реакторе поддерживалось в пределах 4–6 мм. Температура опыта была 300°, суммарная скорость подачи газов варьировалась от 34 до 64 мл/мин. Соотношение реагентов поддерживалось в пределах стехиометрического: $S_8 + 8O_2 \rightarrow 8SO_2$.

В этих условиях был использован упомянутый выше (³) принцип изучения газозависимых реакций. Полученный спектр э.п.р. радикалов, вымороженных на поверхности пальца, охлажденного до 77° К, приводится на рис. 1а. Такой же спектр (рис. 1в) был записан при замораживании продуктов реакции атомарного кислорода с COS. В этом случае, как показано в работе (⁷), реакция протекает согласно схеме $O + COS \rightarrow CO + SO$, с образованием радикала SO и окиси углерода в качестве основного продукта.

Атомарный кислород получали в струе смеси O_2 и инертного газа — гелия в кварцевой трубке с использованием высокочастотного разряда. Из разряда газ через сопло поступал в реакционную зону, куда через отвод подавалась сероокись углерода. Содержание кислорода в смеси с гелием составляло 25%. Давление в зоне реакции поддерживалось в пределах 2–3 мм. Линейная скорость струи менялась от 4 до 7 м/сек. Смесь сероокиси углерода и двуокиси углерода, использовавшегося в качестве матрицы при замораживании продуктов, подавалась с средней линейной скоростью 2 м/сек. Опыты велись со смесью, в которой CO составляла 20 и 10% от всей смеси.

Спектр э.д.р. записан при температуре в реакционной зоне равной $130^\circ C$ и давлении 3 мм.

Сравнение сигналов (рис. 1) показывает, что спектры, полученные при вымораживании продуктов горения серы и реакции атомарного кислорода с сероокисью углерода как по внешнему виду, так и по числу компонент, величине расщеплений и ширине компонент совпадают с частью спектра 1б, полученного при вымораживании продуктов реакции восстановления сернистого газа (рис. 1б, А). Таким образом, из описанных выше опытов следует, что по крайней мере одним из ведущих центров в реакции гетерогенно-гомогенного восстановления сернистого газа является радикал SO.

Авторы выражают благодарность Э. Н. Саркисяну за помощь в работе.

Лаборатория химической физики
Академии наук АрмССР
Ереван

Поступило
10 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Л. Богдавленская, А. А. Ковальский, ЖФХ, т. 20, 1325 (1946). ² А. А. Ковальский, Докторская диссертация, М., 1948. ³ А. А. Мангашян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, т. 46, 3030 (1972). ⁴ Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, ИЛ, 1961. ⁵ J. M. Daniels, P. B. Dorian, J. Chem. Phys., v. 40, 1160 (1964). ⁶ Э. Н. Саркисян, В. Д. Азатян, А. Б. Налбандян, ДАН, т. 178, 648 (1968). ⁷ K. Hojermann, H. G. Wagner, Ber. Buns. Ges. Phys. Chem., v. 6, 603 (1967).