Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 3

ХИМИЯ

А. Н. БАШКИРОВ и Н. Л. БАРАБАНОВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ЖЕЛЕЗНОЙ КОНТАКТНОЙ МАССОЙ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 16 IV 1955)

Очистка промышленных газов от органических сернистых соединений производится обычно при помощи железной контактной массы, приготовляемой из болотной руды или отходов алюминиевого производства, содержащих большое количество окиси железа. Активирующей процесс добавкой служит сода, количество которой достигает 25—30%. Процесс очистки проводится обычно при температуре 150—250° и объемной скорости 300—400 $ч^{-1}$. Несмотря на то, что этот процесс широко применяется в промышленности, химизм взаимодействия сернистых органических соединений с железной контактной массой до сего времени не изучен. В литературе имеется лишь указание, что отработанная очистная масса содержит серу в виде сульфатов и сульфидов железа и натрия ([1,2]).

Мы изучили химизм взаимодействия некоторых индивидуальных органических сернистых соединений с железной контактной массой, приготовленной из железной руды Халиловского месторождения (по составу близкой к контактным массам, применяемым в промышленности) с добавкой 5% щелочи. В число изученных сернистых соединений вошли: сероуглерод, сероокись углерода, этилмеркаптан, *н*-пропилсульфид, изобутилсульфид и тиофен.

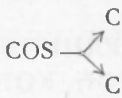
Опыты проводились в стеклянной трубке, служившей реактором и обогревавшейся электрической печью. Количество загружаемой контактной массы (крупностью зерен — 2—3 мм) составляло 50—100 г. Сернистые соединения поступали в реактор через дозатор со скоростью 0,05—0,1 л/л · час, в количестве от 7 до 15 г в различных опытах. Реакция проводилась в атмосфере азота. Результаты опытов принципиально не отличались при применении водяного газа вместо азота. Продукты реакции улавливались в приемниках, охлаждаемых до —60°. Газ собирался в газометре. Оптимальная температура, при которой достигалось полное разложение сернистого соединения, определялась в предварительных опытах. Все полученные продукты реакции исследовались и выделенные соединения идентифицировались. Одновременно анализировалась контактная масса, где определялись отложившийся элементарный углерод и в ряде случаев минеральные разновидности серы. Для каждого опыта на основе данных анализа составлялся материальный баланс по углероду и в некоторых случаях по водороду. Потери обычно составляли около 5%.

Сероуглерод. Реакция проводилась при 250°. В этих условиях основная масса сероуглерода (около 75% считая по углероду) распадается с образованием CO_2. Одновременно на контактной массе отлагается элементарный углерод (около 20%). Установлено, что окисление до CO_2

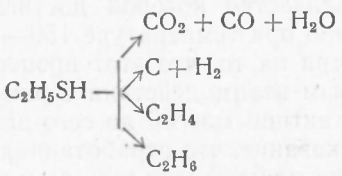
$$CS_2 \xrightarrow{Fe_2O_3} \begin{cases} CO_2 \\ C \end{cases}$$

протекает за счет окисного железа контактной массы, восстанавливающегося при этом до закисного железа. Сера, входящая в состав сероуглерода, в этих условиях фиксируется железной контактной массой, результаты анализа которой рассмотрены ниже.

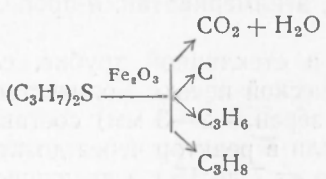
Сероокись углерода. Реакция проводилась при 200°. COS взаимодействия с контактной массой образует в качестве основного продукта реакции CO_2 (около 80%). Элементарного углерода найдено около 13%. Остальное приходится на образование CO. Окисление до CO_2 и CO во всех случаях протекает за счет окисного железа контактной массы.



Этилмеркаптан. Реакция проводилась при 300°. В этих условиях около половины меркаптана подвергается глубокому разложению с образованием элементарного углерода (около 35%), CO_2 (около 10%) и CO (около 4%). Одновременно образуется H_2O (около 45%, считая по водороду) и элементарный водород (1—2%). Другая половина меркаптана образует примерно в разных количествах этилен и этан.

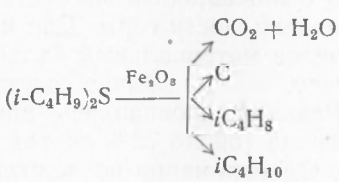


н-Пропилсульфид. Реакция проводилась при 350°. Основным продуктом реакции оказался пропилен (около 60%). Найдено 7% пропана. Глубина разложения с образованием CO_2, H_2O и C составляет около 20%. На долю элементарного углерода падает около 15%. CO и H_2 найдено около 2%. При проведении реакции в атмосфере водяного газа



(CO/H_2-I) образуется около 20% пропана, причем соответственно снижается количество пропилена.

i-Бутилсульфид. Реакция проводилась при 350°. Глубина разложения сульфида с образованием элементарного углерода и CO_2 составляет около 43%. На долю C падает около 28%. Количество образовавшейся H_2O (по водороду) около 37%. Одновременно образуется около 30% изобутилена и 20% изобутана. CO и H_2 найдено около 2%.



Тиофен. Реакция проводилась при 450°. Общая глубина разложения при этой температуре составляет около 50%. Около 45% тиофена (прореагировавшего) подвергается глубокому разложению с образованием элементарного углерода и водорода. Одновременно протекает реак-

ция, окисления с образованием CO_2 (около 33%) и H_2O (около 60% по водороду). Образуется около 10% бутилена и бутана (2 : 3).

$$C_4H_4S \rightarrow \begin{cases} \nearrow CO_2 + H_2O \\ \rightarrow C + H_2 \\ \rightarrow C_4H_8 \\ \searrow C_4H_{10} \end{cases}$$

Проведенными опытами установлено, что органические сернистые соединения вступают в химическое взаимодействие с железной контактной массой. В результате этого взаимодействия преобладающее значение имеют реакции окисления углеводородных остатков молекул (или С и СО), приводящие к образованию CO_2, СО и H_2O. Окисление протекает за счет окисного железа контактной массы, восстанавливающегося при этом до закисного железа.

Одновременно на контактной массе отлагается в значительных количествах элементарный углерод. Часть углеводородных радикалов в результате перераспределения водорода образует соответствующие олефиновые и парафиновые углеводороды.

При исследовании отработанной контактной массы установлено, что ею полностью фиксируется сера, входящая в состав органического сернистого соединения. Было установлено, что около 35% серы (входящей в состав сернистого соединения) образует сульфаты железа и натрия. При этом часть окиси железа контактной массы восстанавливается до закиси железа. Около 25% серы образует сульфиды железа и натрия. Сульфитной серы не обнаружено. Около 25% серы найдено в виде элементарной серы.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Sands, H. Wainwright, L. Schmidt, Ind. Eng., Chem., 40, 607 (1948).
[2] J. Lane, B. Well, Petr. Refiner, 25, 355 (1946).