Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 6

ХИМИЯ

А. Н. БАШКИРОВ и Н. Л. БАРАБАНОВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ВОССТАНОВЛЕННОЙ ЖЕЛЕЗНОЙ КОНТАКТНОЙ МАССОЙ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 11 V 1955)

В предыдущем сообщении ([1]) были приведены результаты изучения химизма взаимодействия некоторых сернистых органических соединений с железной контактной массой, применяемой для очистки промышленных газов.

Данное сообщение посвящено изучению взаимодействия органических сернистых соединений с восстановленной железной контактной массой. Восстановление проводилось при температуре 500° в течение 8 час. водородом при объемной скорости около 1000 $ч^{-1}$. В этих условиях около 85% окиси железа восстанавливалось до металлического железа. Состав, способ приготовления железной контактной массы, а также аппаратура и методика исследования те же, что в работе ([1]).

Было изучено взаимодействие с восстановленной контактной массой следующих сернистых соединений: сероуглерод, сероокись углерода, этилмеркаптан, *н*-пропилсульфид, *н*-бутилсульфид, диизобутилсульфид, тиофен, фенилмеркаптан и дифенилсульфид.

Сероуглерод. Реакция проводилась при 200°. В этих условиях основная масса углерода (около 85%), входящая в состав CS_2, отлагается на контактной массе. Вместе с тем образуется небольшое количество CO_2 и CO. Ряд опытов по разложению CS_2, проведенных на образцах контактной массы с различной степенью восстановления, показал, что с увеличением степени восстановления железа количество отложившегося углерода растет, в то время как количество CO_2 и CO падает. Установлено, что небольшое количество CO_2 и CO образуется за счет неполностью восстановленных окислов железа. Разложение CS_2 на восстановленной контактной массе протекает в основном по схеме.

$$CS_2 \xrightarrow{Fe} C.$$

Сера, входящая в состав сернистого соединения, полностью фиксируется контактной массой.

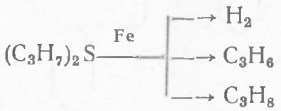
Сероокись углерода. Реакция проводилась при 200°. Более 75% углерода, входящего в состав COS, перешло в CO. На контактной массе отложилось около 15% свободного углерода

$$COS \xrightarrow{Fe} \begin{cases} \rightarrow CO \\ \rightarrow C \end{cases}$$

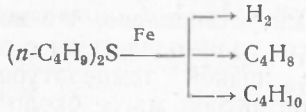
Этилмеркаптан. Реакция проводилась при 250°. В этих условиях около 63% меркаптана разлагается с образованием этана и 25% — до этилена. Одновременно образуется около 10% водорода

$$C_2H_5SH \xrightarrow{Fe} \begin{cases} \rightarrow H_2 \\ \rightarrow C_2H_4 \\ \rightarrow C_2H_6 \end{cases}$$

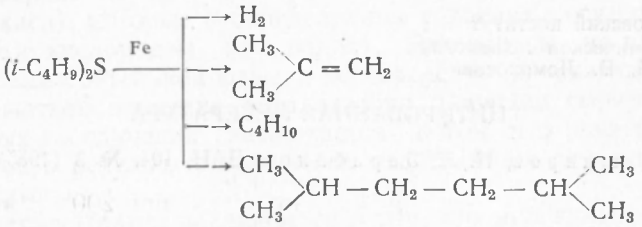
н-Пропилсульфид. Реакция проводилась при 300°. Основным продуктом реакции является пропилен — около 68%. Пропана образуется около 24%. Одновременно выделяется элементарный водород — около 5%, считая от общего количества водорода



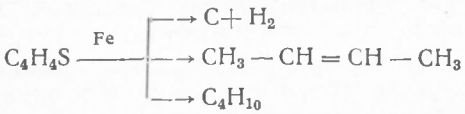
н-Бутилсульфид. Реакция проводилась при 300°. Основными продуктами реакции являются бутилен и бутан (4 : 3) — около 80%. Одновременно образуется небольшое количество элементарного водорода — около 3%.



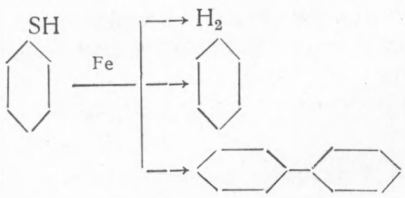
Изобутилсульфид. Реакция производилась при 260°. Основным продуктом реакции является изобутилен — около 79%. Изобутан обнаружен в количестве около 1%. Одновременно найдено около 5% 2,5-диметилгексана, образовавшегося, повидимому, в результате взаимодействия разветвленных бутильных радикалов



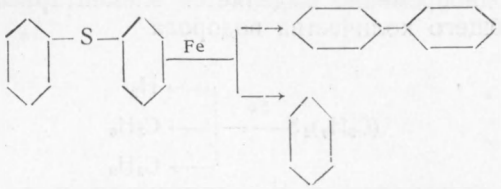
Тиофен. Реакция проводилась при 450°. При этой температуре на восстановленной контактной массе общая глубина разложения тиофена достигает около 90%. Около 65% тиофена (от прореагировавшего) подвергается глубокому разложению с образованием элементарного углерода. Одновременно обнаружен бутилен и бутан (5 : 2) — около 28%. Бутадиен не найден. Элементарный водород обнаружен в количестве около 25%, считая от общего количества водорода.



Фенилмеркаптан. Реакция проводилась при 260°. В качестве основного продукта реакции (около 85%) образуется бензол. Одновременно образуется около 10% дифенила и выделяется около 4% элементарного водорода



Фенилсульфид. Реакция проводилась при 350°. Среди продуктов реакции найдено около 85% дифенила и около 10% бензола



При исследовании отработанной контактной массы, восстановленной водородом, установлено, что ею полностью фиксируется сера, входящая в состав органического сернистого соединения, однако, в отличие от контактной массы невосстановленной, здесь сера находится только в виде сульфида, преимущественно сульфида железа.

Проведенными опытами установлено, что восстановленная водородом железная контактная масса взаимодействует с сернистыми органическими соединениями при более низкой температуре, чем невосстановленная.

При содержании в контактной массе около 85—90% металлического железа (от общего количества железа) реакции окисления органических сернистых соединений играют подчиненную роль. В некоторых случаях имеет место отложение элементарного углерода. Преобладающее значение, однако, имеют реакции превращения углеводородных радикалов с одновременным перераспределением водорода, приводящие к образованию различных углеводородов.

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

Поступило
14 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Башкиров, Н. Л. Барабанов, ДАН, **104**, № 3 (1955).