

М. В. Дарбинян и М. О. Меликян

О получении сероуглерода из серы и ацетилена

Из известных способов получения сероуглерода (1) наиболее широко распространен метод получения его из серы и угля, при температуре 900—1200°.

Кроме него, наряду с другими методами, в литературе имеется также метод получения сероуглерода из ацетилена и серы.

При организации мощного сероуглеродного производства большое преимущество имеет метод получения его из серы и угля. Но этот метод, как известно, очень громоздкий, требует сложного оборудования и в производстве малого масштаба не будет рентабельным. Из всех других методов, нам кажется, в условиях Армянской ССР более интересным является способ получения сероуглерода из ацетилена и серы, так как в Армении имеется дешевый карбид кальция.

Этот способ не новый. Давно известно, что при действии ацетилена на пары серы образуются сероуглерод и ряд других побочных продуктов. Ацетилен действует в качестве углеродистого материала. Преимущество этого метода состоит в том, что реакция происходит при сравнительно низких температурах (от 300—600°), что весьма важно с точки зрения аппаратурного оформления. Такую температуру легко получить. И метод особенно удобен при малом масштабе производства.

Реакцию между ацетиленом и серой изучил еще Капель (2). Чистый ацетилен он пропускал через расплавленную серу и получал тиофен. Пропусканием ацетилена через кипящую серу другими исследователями (3) были получены: сероуглерод, сероводород, уголь, а также тиофен. I. Reel и сотрудники (4) в колбе подогревали серу и пропускали ацетилен. Реакционный продукт черная маслянистая жидкость отводилась из бокового отверстия и конденсировалась в склянке с обратным холодильником. Реакция взаимодействия между ацетиленом и серой начиналась при 275°. При 325° состав конденсированной жидкости оказался следующим: 77% сероуглерода, 9% тиофена, 6% тиофтена и другие продукты, состав которых не был выяснен. При 650° конденсированная жидкость состояла из 83%

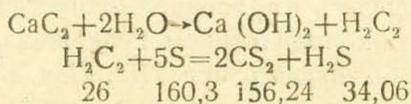
сероуглерода, 5% тиофена, 3% тиофтена и других продуктов. При этой температуре трубка, приводящая ацетилен, быстро закупоривалась. В немецком патенте (5) описано получение сероуглерода из серы или сульфидов, отщепляющих серу, и из органических соединений (главным образом углеводородов, в частности ацетилена) при температуре 380—450°. Chinbhoi и сотрудники (6) над серой, нагретой до 290—330°, пропускали ацетилен; при этом в реакционных продуктах были обнаружены: сероуглерод, следы тиофена, сероводород, тиофенол, углерод и др. Во всех вышеперечисленных работах исследователи в основном уделяли внимание теоретической стороне вопроса и химизма реакции между ацетиленом и серой, а вопросы технологического порядка ими почти не были затронуты.

Целью настоящего исследования являлось уточнение условий реакции между ацетиленом и серой, вывод коэффициентов расхода сырья и возможное аппаратное оформление для организации маленького производства. В начале опыты производились в колбах из стекла „Пирекс“, аналогично работе I. Peel и сотр. (4). Результаты наших опытов, в основном, совпадают с данными указанных исследователей.

После этих ориентировочных опытов были поставлены опыты сравнительно крупных масштабов в специально для этой цели сконструированной железной реторте. Она имела емкость 6 литров и представляла из себя круглый цилиндр со сваренными крышкой и дном. На крышке имелся ряд отверстий. Отверстие для очистки реторты, плотно закрывающееся винтовым нарезом, железная труба—для загрузки серы, отверстие с глухой трубой—для термопары, труба—для отвода конденсата и избыточных газов реакции. На стенке реторты имелось отверстие с длинной железной трубой—для подачи ацетилена вовнутрь. Для нагревания реторта была обмотана хромоникелем и хорошо изолирована. Для регулирования температуры внутри реторты последняя включалась в электрическую сеть через реостат.

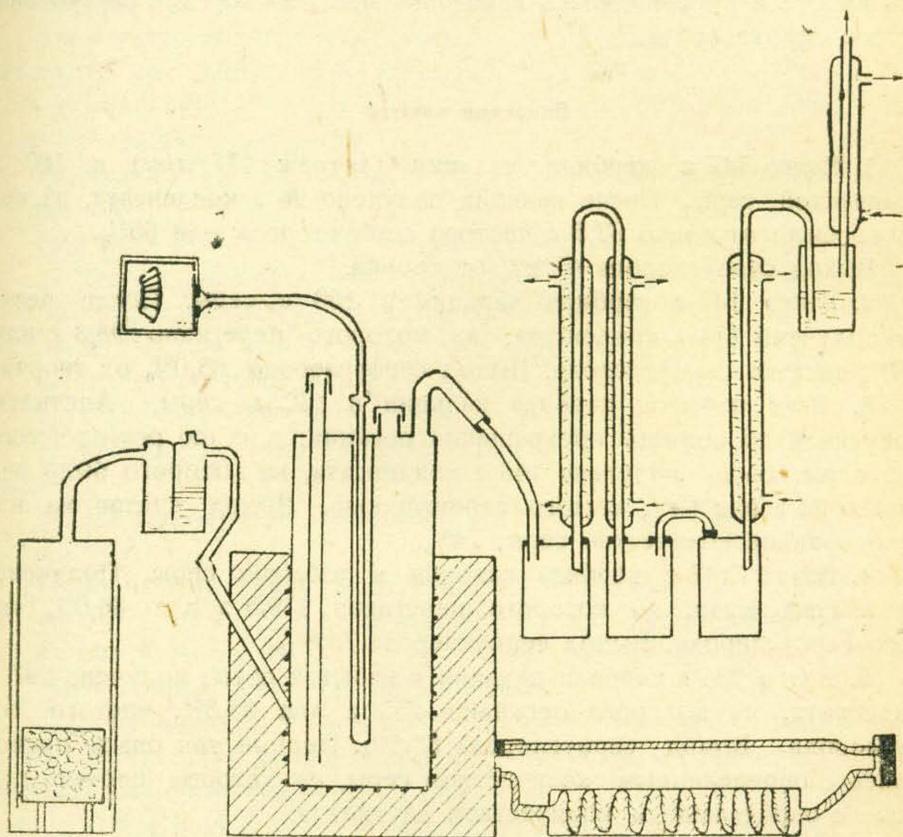
Ацетилен получался в маленьком простом газогенераторе изпод ацетиленовой горелки школьного типа и сушился пропусканием через концентрированную серную кислоту. (Сушку ацетилена можно производить также негашеной известью или карбидом кальция). Полученные продукты конденсировались в приемниках из склянок Вульфа, снабженных шаровыми холодильниками.

Для теоретических расчетов исходили из следующей схемы реакции:



Литраж имеющегося у нас карбида оказался очень низким: 177 литров ацетилена на каждый килограмм карбида.

Для проведения молярной реакции необходимо 26 г (или 22,4 литра) ацетилена, что составляет 147 г нашего карбида. Опыты получения сероуглерода из ацетилена и серы производились следующим образом: реторта включалась в сеть и одновременно в реторту через отверстие, предназначенное для подачи ацетилена, вводился



медленный ток инертного газа для вытеснения воздуха из реторты и приемников (для предотвращения взрывов). В качестве инертного газа мы брали углекислый газ из баллона. Когда температура внутри реторты достигала примерно 250° , начиналась загрузка серы. Сера загружалась в течение опыта в 3—4 приема. После загрузки серы прекращалась подача инертного газа и пускался вовнутрь реторты медленный ток ацетилена. Количество подаваемого ацетилена постепенно увеличивалось. После пуска ацетилена температура реторты регулировалась так, чтобы она колебалась в пределах $400^{\circ} \pm 10^{\circ}$. В некоторых опытах температура доводилась до 650° и выше.

Примерно через 10 минут начиналась бурная реакция между парами серы и ацетиленом. Продукт реакции в виде темной масляни-

стой жидкости конденсировался в приемниках. В первом приемнике вместе с реакционной жидкостью конденсировалось порядочное количество серы (иногда 5% и больше от количества взятой для реакции серы), выгоняемой вместе с реакционными продуктами. Во втором и особенно в третьем приемнике собирался более чистый продукт.

После опытов продукты реакции из всех приемников собирались вместе и производилась перегонка при 44—46° для получения чистого сероуглерода.

Описание опытов

1. Взято 147 г карбида кальция (литраж 177 л/кг) и 160 г технической серы. После реакции получено 96 г конденсата, из которого было отогнано 62,5 г чистого сероуглерода или 65%.

Выход сероуглерода 41,1% от теории.

2. Взято 147 г карбида кальция и 160 г серы. После реакции получено 156 г конденсата, из которого перегнано 98,3 г или 63,0% чистого сероуглерода. Выход сероуглерода 65,0% от теории.

3. Взят избыток карбида кальция и 132 г серы. Ацетилен пропускали до полного прекращения реакции, т. е. до реагирования всей серы. Было получено 146 г конденсата, из которого было перегнано 92 г или 63% чистого сероуглерода. Выход, считая на израсходованное количество серы, 74%.

4. Взято 147 г карбида кальция и избыток серы. Получено 139 г конденсата, из которого перегнано 119,5 г или 86,0% чистого сероуглерода. Выход сероуглерода 78,8%.

5. Взято 294 г карбида кальция и избыток серы; получено 297 г конденсата, из которого отогнано 255 г или 85,8% чистого сероуглерода. Выход сероуглерода 83,8%. Первые три опыта проводились с определенным количеством серы, из которых первые два также с определенным количеством ацетилена.

Третий опыт проводился с избытком ацетилена и с определенным количеством серы. Четвертый и пятый опыты проводились с избытком серы.

В этих опытах было наблюдеено следующее: в начале опытов (опыт 1, 2 и 3) когда в реакторе много серы, реакция идет нормально и конденсат собирается равномерными каплями; в конце опыта, когда в реакторе сравнительно мало серы, реакция очень затягивается и образование конденсата почти прекращается, несмотря на то, что в реакторе имеется еще достаточное количество серы. Из этого можно сделать вывод, что для протекания нормальной реакции между ацетиленом и парами серы в реакторе всегда должен быть избыток паров серы. Для доказательства этого были поставлены опыты №№ 4 и 5 с избытком серы. Как видно из результатов, выхода при избытке серы резко повышались, что касается общего расхода серы при этих опытах, то он почти тот же, с той только разницей, что в реак-

ционной реторте всегда имеется избыток паров серы, что необходимо для нормального протекания реакции. Было поставлено еще несколько опытов при высоких температурах 650—700°. Эти опыты не удалось провести до конца, так как вследствие разложения ацетилена трубка, проводящая ацетилен, очень быстро забивалась, и таким образом не удавалось завершить опыты. Несмотря на то, что при повышении температуры выход сероуглерода немного увеличивается, но наряду с этим усложняется аппаратура, расходуется большое количество тепла, затрудняется регулировка температуры, а также при высоких температурах часто закупориваются газоотводы и таким образом прекращается реакция.

Исходя из этого, нам кажется, что реакцию целесообразно вести при 400°.

Для получения 1 тонны чистого сероуглерода необходимо:

1. Карбид кальция, от 1,16—1,5 т (литраж 177 л/кг). Если взять карбид кальция среднего качества (литраж 250 л/кг), то расход его будет 1,06 т на 1 т чистого сероуглерода.

2. Серы технической 1,46 т.

При этом побочно получается:

1. Кубовые остатки (содержащие серу, тиофен, тиофтен и др.) около 0,2—0,3 т.

2. Отходящие газы, содержащие H_2S , избыток H_2C_2 , пары CS_2 и др. продукты.

Побочные продукты безусловно очень ценные как с точки зрения непосредственного использования, так и с точки зрения регенерации из них серы.

Этот вопрос нами еще не исследован.

При производстве товарного карбида после дробления и сортировки получается большое количество мелкой фракции и карбидной пыли, которые являются отбросом и не могут быть использованы для получения ацетилена в обыкновенных ацетиленовых генераторах, так как они в виде пены выплывают на поверхность воды, выделяя большое количество тепла, вследствие бурной реакции между карбидом и водой, которая очень часто бывает причиной взрывов. Чтобы сделать возможным использование карбидной мелочи и пыли, необходимо разложение вести в специально сконструированных генераторах, где имеется приспособление для тщательного перемешивания карбидной мелочи с водой. Получение сероуглерода на базе карбидной мелочи и пыли очень удешевит производство и будет вполне рентабельным.

И. Д. Шварц (7) в работе „Получение прессованного карбида кальция из карбидной пыли“ предлагает для успешной утилизации карбидной пыли подвергнуть ее брикетированию.

В качестве связывающего материала применяются каменноугольная смола и пек в количестве 12—20%. Брикет, полученные методами горячей и холодной прессовки, тверды и транспортабельны.

При употреблении брикеты дробятся и подвергаются разложению в обыкновенных ацетиленовых генераторах.

Выделение ацетилена происходит равномерно.

Литраж получается хороший.

Так как в некоторых наших карбидных заводах карбидная мелочь и пыль не используются, то организация при заводе цеха брикетирования дала бы большую экономию и успешно разрешила бы вопрос утилизации карбидной мелочи.

Для проверки этого нами было поставлено несколько лабораторных опытов брикетирования карбидной мелочи аналогично работам Шварца.

Брикеты получались довольно твердые, разлагались водой равномерно.

Таким образом, ориентировочные опыты по брикетированию можно считать положительными. Путем брикетирования можно успешно утилизировать отходы карбидных заводов. Полученные брикеты можно использовать в обыкновенных генераторах для ацетилена с целью получения ацетилена как для производства сероуглерода, так и для любых других целей.

Выводы

1. В условиях Арм. ССР сероуглерод можно будет получать из ацетилена и серы.

2. Оптимальная температура проведения реакции 400° . Для нормального протекания реакции в реакторе всегда должен быть избыток паров серы.

Выход сероуглерода достигает 84% от теории.

3. Реакцию ацетилена и серы можно вести в простых железных ретортах.

4. Состав конденсата (сероуглерода сырца) в среднем следующий: $75-85\%$ сероуглерода, от $8-15\%$ тиофена и тиофтена, углерода, серы и др. продуктов от $5-10\%$.

5. Для производства сероуглерода можно использовать отходы карбидных заводов—мелкие фракции карбида и пыль, их можно использовать как таковые в специальных газогенераторах или можно подвергнуть брикетированию по методу И. Д. Шварца (7).

Химический Институт АН Арм. ССР.

Մ. Վ. Դարբինյան եւ Մ. Օ. Մելիկյան

ԾՄՈՒՄԲԱԾԻԱԾՆԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ ԾՄՈՒՄԲԻՑ ԵՎ ԱՅԵՏԻԼԵՆԻՑ

ԱՄՓՈՓՈՒՄ

Հիշատակված գրականության հիման վրա կատարված են մի շարք փորձեր ացետիլենից և ծծումբից ծծումբածխածնի ստացման: Փորձերի

հիման վրա հաշվված են ծախսվող հումքերի գործակիցները և հլքի սոկոսը: Տրված է պարզ ապարաատուրայի սխեմա, որի միջոցով հնարավոր է ձձուկը և ակետիլենից ստանալ ձձուկքաձխածին:

1. ՀՄՍՌ-ի պայձաններում հնարավոր է ձձաձրաձխածին ստանա ձձուկը և ակետիլենից:

2. Ռեակցիայի համար օպտիմալ ջերմաստիճան է հանդիսանում 400°: Ռեակցիան նորմալ ընթանալու համար անհրաձեշտ է, որ սեակտորում միշտ լինի ձձուկը գոլորշիների ավելցուկ: Ծձուկքաձխածնի հլքը հասնում է սեականի միջև 84%:

3. Ացետիլենի և ձձուկը միջև սեակցիան հնարավոր է սանել հասարակ, հրկաթյա սետորտաներում:

4. Ստացվող պրոդուկտի (կեղտոտ ձձուկքաձխածնի) կազմը հետևյալն է.—75—85% ձձուկքաձխածին; 8—15% թիոֆեն և թիոֆտեն; 5—10% աձխածին. ձձուկք և ալլ նյութեր:

5. Ծձուկքաձխածնի արտադրության համար կարելի է օգտագործել կարբիդի գործարանի թափթփուկները—կարբիդի մանրունքը և փոշին, կամ որպես ալլպիտին, քայքայելով հատուկ զեներատորում, կամ ենթարկելով բրիկետացման Շվարցի (7) մեթոդով:

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Kauch, Schwefelkohlenstoff; B. A. Козлов, Сероуглерод, ОНТИ 1933 г.
 Д. R. P. 306220; 413718; 36711; 423860; Амер. пат. 1193210;
 2. Capelle, Bull. de la Soc. chim. (4), 3, 150; Oechsner de Coninek, Bull. Acad. Rog. Belg. 305, 1908;
 3. V. Megep u T. Sandmeger, Ber. 16, 2176, 1883;
 4. Journ. Chem. Soc. London 1777, 1928; а также 2857, 1928;
 5., D. R. P. 469839; с. I, 1397. 1929;
 6. C. I, 2968, 1935; I. Univ. Bonbay 3, 156—60, 1934;
 7. Ж. X. П. №7 стр. 17—23, 1941 г.

M. V. Darpinian and M. H. Melikian

Obtaining of carbon-disulphide from sulphur and acetylene

Summary

1. Under the conditions in the SSR of Armenia it is possible to obtain carbon disulphide from acetylene and sulphur.
2. The optimal reaction temperature is 400° C. For a normal reaction process there must be always a surplus of sulphuric vapours in the reactor.
 The yield of carbon disulphide reaches 84 % of the calculated quantity.
3. It is possible to carry out the reaction of acetylene and sulphur in common iron retorts.

4. The composition of the condensate (of crude carbon disulphide) is at an average as follows: 75—85% of carbon disulphide, 8—15% of thiophene and thiophthene, carbon, sulphur and other products 5—10%.

5. For the production of carbon disulphide the wastes of carbid factories may be used as well as fine fractions of carbid and dust, which may be employed as such in special gasogenerators or briquetted by the method of I. D. Schwartz (7).