



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **69780** (13) **U**
(51) МПК (2012.01)
C01B 21/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2011 13233</p> <p>(22) Дата подання заявки: 09.11.2011</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.05.2012</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.05.2012, Бюл.№ 9</p>	<p>(72) Винахідник(и): Ранський Анатолій Петрович (UA), Тітов Тарас Сергійович (UA), Гордієнко Ольга Анатоліївна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця, 21021 (UA)</p>
---	---

(54) СПОСІБ УТИЛІЗАЦІЇ СІРКОВУГЛЕЦЮ ГОЛОВНОЇ ФРАКЦІЇ КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ ТА ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ ХЛОРВМІСНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

(57) Реферат:

Спосіб утилізації сірковуглецю головної фракції коксохімічних виробництв та пестицидних препаратів, у якому головну фракцію, що містить сірковуглець, додають водний розчин органічних добавок із класу амінів у вигляді солянокислих солей, охолоджують при інтенсивному перемішуванні з наступним додаванням водно-лужного розчину, витримують та виділяють із неї діалкілдитіокарбамати лужних металів.

UA 69780 U

Корисна модель належить до галузі коксохімічного виробництва, а саме переробки високотоксичного сірковуглецю головної фракції сирого бензолу та способів переробки непридатних до використання токсичних пестицидних препаратів, зокрема хлорвмісних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот та їх похідних.

Відомий спосіб очищення вуглеводнів від сірководню, меркаптанів, сульфоксиду вуглецю та сірковуглецю шляхом їх обробки водно-лужним розчином, що містить полярні органічні добавки із класу амінів і амідів, та окиснення киснем повітрям в присутності сульфурованих фталоціанінових каталізаторів при 10-80 °С і тиску 0,15-3,00 МПа. При цьому, згідно до винаходу, водно-лужний розчин містить водорозчинні моно-, ди- та поліатомні спирти в кількості 1-20 %, а саму вуглеводневу сировину, яка містить сірководень та/або сульфоксид вуглецю, попередньо обробляють водним розчином, який містить 0,5-5,0 % лужного агента (гідроксидів і карбонатів натрію, калію та амонію), до 5,0 % сульфідів, тиосульфатів і сульфатів натрію, калію і амонію та до 20 % моно-, ди- та поліатомних спиртів; як такий розчин використовують відпрацьований водно-лужний розчин з першої стадії технологічного процесу очищення вуглеводнів [Пат. РФ № 2224006, МПК⁷ C10G 27/06, C10G 27/10, C10G 29/00, C10G 29/20, опубл. 20.02.2004, Бюл. № 4, 2004 р].

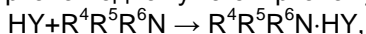
Недоліками даного способу можна вважати наступне:

- суттєві матеріальні та енергетичні витрати у випадку практичного впровадження даного способу через багатостадійність процесу, пов'язану з тим, що утворена суміш кінцевих продуктів, а саме: RSSR (при окисненні суміші RSH+RSR+COS+CS₂ у випадку меркаптанів), Na₂SO₄ та Na₂S₂O₃ (у випадку суміші COS+CS₂) підлягає наступному дворазовому розділенню на органічну та водно-органічну фазу;

- додаткові енергетичні та матеріальні витрати у зв'язку з тим, що відпрацьований лужний розчин (Na₂SO₄+Na₂S₂O₃) підлягає подальшій утилізації солей, їх розділенню на окремі компоненти;

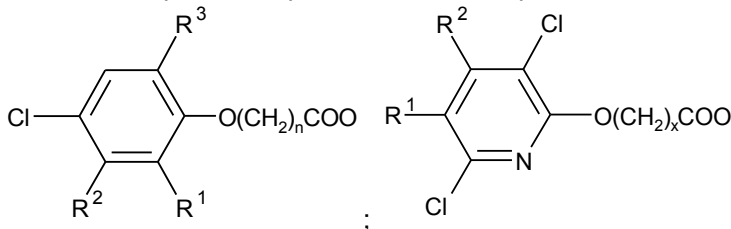
- значне подорожчання заявленого способу через використання дорогих за ціною фталоціанінових каталізаторів, а також моно-, ди- та поліатомних спиртів у значній кількості (до 20 % мас), що призводить до використання більш складних та дорогих хімічних апаратів, що працюють під високим тиском (3 МПа).

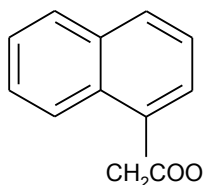
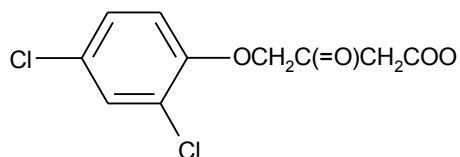
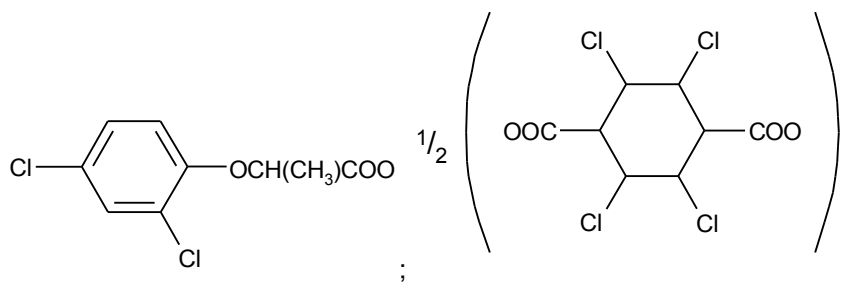
Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот, який включає обробку водного розчину пестицидів - похідних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот груп А, В та С, причому до пестицидних препаратів групи А належать ТХАН, трихлорацетат амонію, далапон, монохлорацетат натрію (або кальцію), дазон; до пестицидних препаратів групи В належать 2,4Д, 2,4-ДМ, тордон, 2-М-4Х, 2М-4ХМ, 2М-4ХП, хлорфенак, дихлорпроп, 4-ХФУК, амібен, банвел Д, гарлон; до пестицидних препаратів групи С належать хлорфенак-Na-сіль, 4-ХФУК-Na-сіль, банвел-Д-Na-сіль, хімічним реагентом НХ (НХ = HCl, 1/2 H₂SO₄, 1/3 H₃PO₄, HNO₃) з одержанням хлорацетатів. Пестицидні препарати попередньо обробляють водою або органічним розчинником та фільтрують, на фільтрат діють розчином кислоти НХ з концентрацією 5-80 % з наступним виділенням цільових речовин, останні нейтралізують амінами загальної формули R⁴R⁵R⁶N, процес проводять у водному, спиртово-водному та спиртовому розчинах відповідно схеми:



Де R⁴=R⁵=R⁶ = H; R⁴ = H; R⁵ = H; R⁶ = HOCH₂CH₂, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, Alk; Alk = C₁₄H₂₉-C₁₈H₃₇; R⁴ = H, R⁵=R⁶=HOCH₂CH₂, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉.

А одержані солі складу R⁴R⁵R⁶N·HY виділяють у твердому стані або у вигляді водних, водно-органічних або органічних розчинів з концентрацією 10-90 %, причому Y =



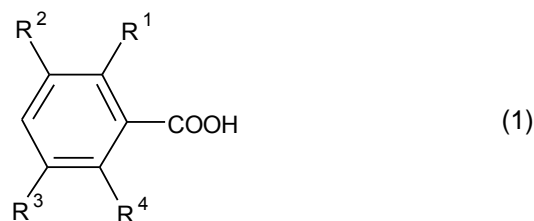


5 CCl_3COO ; ClCH_2COO ; $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COO}$;
 Де $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}$; $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Cl}, \text{NH}_2$; $\text{R}^3 = \text{H}, \text{Cl}$; $n=1-3$; $x=0-1$ [Пат. України № 75930,
 МПК⁶ В09В 3/00, опубл. 15.06.2006, Бюл. № 6, 2006 р].

Недоліками даного способу є наступні:

- подорожчання технології утилізації пестицидних препаратів цього класу через використання водно-спиртових або спиртових розчинів;
- зростання матеріальних та енергетичних витрат у зв'язку з двостадійністю запропонованої технології;
- обмежене використання запропонованого способу переробки пестицидних препаратів на практиці через те, що спосіб не передбачає виділення хлорвмісних карбонових кислот в чистому вигляді та їх використання як хімічних реактивів в хімічній синтетичній практиці.

15 Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних арилкарбонових кислот шляхом обробки водним розчином кислоти HX ($\text{X}^- = \text{Cl}, \text{NO}_3, \frac{1}{2}\text{SO}_4$) концентрації 5-96 % мас. у мольному співвідношенні пестицидний препарат: $\text{HX} = 1,0:1,1$, витриманням реакційної маси при інтенсивному перемішуванні до 30 хв. та температурі 40-90 °С, наступним її охолодженням та виділенням осаду арилкарбонової кислоти загальної формули (1):



де $\text{R}^1=\text{R}^3 = \text{Cl}$, $\text{R}^2=\text{NH}_2$, $\text{R}^4 = \text{H}$;
 $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{Cl}$, $\text{R}^3 = \text{H}$;
 $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{Cl}$.

25 Для виділення амонієвої солі загальної формули (2):



де $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X}^- = \text{Cl}, \text{NO}_3, \frac{1}{2}\text{SO}_4$,
 фільтрат додатково обробляють активованим вугіллям, нагрівають до температури 50-80 °С
 30 і фільтрують з наступним упарюванням, охолодженням та фільтруванням другого фільтрату.

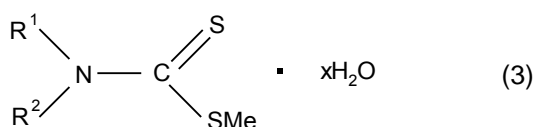
У випадку пестицидного препарату хлорамбен кислоти HX ($X^- = Cl, NO_3, \frac{1}{2}SO_4$) додають, контролюючи кислотність реакційної маси до $pH=7$ [Пат. України № 48145, МПК⁹ B09B 3/00, опубл. 10.03.2010, Бюл. № 5, 2010 р.].

Недоліками даного способу є:

5 - підвищена леткість вторинних амінів завдяки використанню температур, вищих ніж температури кипіння цих речовин і, як наслідок, втрати кінцевих органічних амонієвих солей через їх невисокий вихід;

- обмежені можливості в промисловому використанні через отримання органічних амонієвих солей лише з двома алкільними радикалами CH_3 та C_2H_5 .

10 Найбільш близьким за технічною суттю є спосіб очищення бензолної фракції коксохімічного виробництва від сірковуглецю шляхом обробки водно-лужним розчином концентрацією 20-75 % мас., що містить полярні органічні добавки із класу амінів і амідів, охолодженням реакційної маси при інтенсивному перемішуванні до температури 0-40 °С, наступним додаванням алкіламіну HNR^1R^2 в кількості 1,15-2,30 моль на 1 моль сірковуглецю, витриманням реакційної маси протягом години та виділенням із неї діалкілдитіокарбаматів металів та/або алкілдитіокарбаматів алкіламонію загальної формули (3):



де $R^1=R^2=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, Me=K^+, Na^+, NH_4^+$;

20 $R^1 = H, R^2 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, Me=R^1NH_3^+$; $x=1-3$.

Для утворення діалкілдитіокарбаматів зазначеної формули до реакційної маси додають вторинні аміни HNR^1R^2 у еквівалентному співвідношенні $HNR^1R^2:CS_2=1,15:1,00$, а при утворенні алкілдитіокарбаматів алкіламонію додають первинні алкіламіни HNR^1R^2 у еквівалентному співвідношенні $HNR^1R^2:CS_2=2,30:1,00$.

25 Для більш повного виділення із реакційної маси діалкілдитіокарбаматів металів та/або алкілдитіокарбаматів алкіламонію зазначеної формули до реакційної маси, після її витримання протягом години, додатково додають прості етери у кількості 5-10 % об. відносно загального об'єму та витримують реакційну масу ще протягом 30 хв. [Пат. України № 43463, МПК⁹ C01B21/00, опубл. 25.08.2009, Бюл. № 16, 2009 р].

30 Недоліками даного способу є:

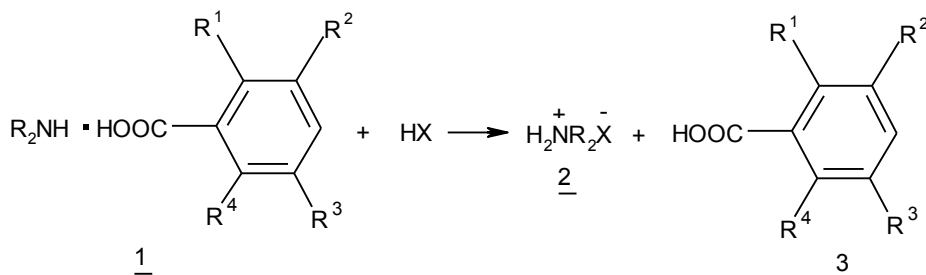
- подорожчання способу у випадку використання дефіцитних і дорогих алкіл- та діалкіламінів при співвідношенні $HNR^1R^2:CS_2=1,15-2,30:1,00$;

35 - підвищена леткість сірковуглецю та амінів у зв'язку з використанням вищих в порівнянні з патентом на корисну модель, що заявляється, температур на першій стадії процесу та, в наслідок цього, менший вихід кінцевих продуктів реакції.

- обмежена можливість промислового використання через отримання діалкілдитіокарбаматів металів та/або алкілдитіокарбаматів алкіламонію лише з короткими алкільними ланцюгами C_1-C_4 ;

40 В основу корисної моделі поставлена задача створення способу утилізації сірковуглецю головної фракції коксохімічних виробництв та пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот, в якому за рахунок введення нових операцій та їх послідовності досягається утворення діалкілдитіокарбаматів лужних металів як потенційних поліфункціональних добавок до індустриальних мастил, а також ультраприскорювачів вулканізації гумових сумішей на основі натуральних та синтетичних каучуків дієнового типу та латексів, а стосовно хлорвмісних пестицидних препаратів - похідних арилкарбонових кислот як хімічних реактивів для хімічної синтетичної практики.

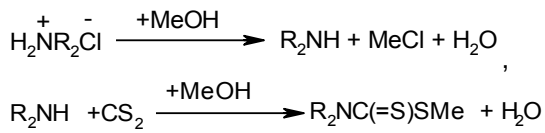
45 Поставлена задача по способу утилізації сірковуглецю головної фракції коксохімічних виробництв та пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот, що заявляється, вирішується завдяки тому, що в раніше опублікованому способі переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних арилкарбонових кислот [Пат. України № 48145, МПК⁹ B09B 3/00, опубл. 10.03.2010, Бюл. № 5, 2010 р] переробку пестицидних препаратів проводили за схемою:



де $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{Cl}$, $\text{R}^2=\text{NH}_2$, $\text{R}^4=\text{H}$; $\text{R}^1=\text{OCH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{Cl}$, $\text{R}^3=\text{H}$; $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{Cl}$; $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{X}^- = \text{Cl}$, NO_3 , $\frac{1}{2}\text{SO}_4$.

При цьому амінну складову виділяли у вигляді сполуки 2, а похідні хлорвмісних арилкарбонових кислот у вигляді сполуки 3, відділяючи їх фільтруванням. З фільтрату, додатково обробленим активованим вугіллям, нагрітим до 50-80 °С, упареним та знову охолодженим, виділяли амінну складову пестицидних препаратів у вигляді сполуки 2.

В заявленій корисній моделі запропонована більш глибока схема переробки похідних хлорвмісних карбонових кислот та сумісного хімічного зв'язування сірковуглецю головної фракції, що утворюється в процесі коксохімічного виробництва. В патенті на корисну модель, що заявляється, запропоновано використовувати водний розчин сполуки 2 у вигляді солянокислої солі $\text{H}_2\text{NR}_2\text{Cl}$ при обробці головної фракції коксохімічного виробництва наступним реагентним методом:



де $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 ; $\text{Me}=\text{Na}^+$, K^+ .

Поставлена задача вирішується тим, що в способі утилізації сірковуглецю головної фракції коксохімічних виробництв та пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот в головну фракцію, що містить сірковуглець, додають водний розчин органічних добавок із класу амінів у вигляді солянокислих солей концентрацією 15-70 % мас, охолоджують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні до температури 0-5 °С з наступним додаванням водно-лужного розчину в сумарній кількості 0,20-0,25 моль луку на 0,1 моль солянокислої органічної амонієвої (амінної) солі та 0,1 моль сірковуглецю головної фракції. Реакційну масу витримують протягом 1,0-2,0 год. та виділяють із неї діалкілдитіокарбамати лужних металів $\text{R}_2\text{NC(=S)SMe} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, де $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{Me}=\text{Na}^+$, K^+ ; $x=1-3$ та хлориди MeCl , де $\text{Me}=\text{Na}^+$, K^+ .

Органічні добавки із класу амінів у вигляді солянокислих солей виділяють як складову компоненту при переробці пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних арилкарбонових кислот.

Для відділення діалкілдитіокарбаматів $\text{R}_2\text{NC(=S)SMe}$ від хлоридів, відфільтровану суміш солей розчиняли в гарячому ізопропіловому спирті до насичення. З фільтрату при охолодженні виділяли діалкілдитіокарбамати лужних металів. Для більш повного відділення діалкілдитіокарбаматів лужних металів до розчину додавали прості етери в кількості 15-25 % від об'єму фільтрату.

Конкретні приклади реалізації способу, що заявляється.

Приклад 1. Переробка сірковуглецю головної фракції коксохімічного виробництва до диметилдитіокарбамату натрію.

В обладнану зворотнім холодильником, механічною мішалкою та льодовою банею двогорлу колбу-реактор, завантажують 0,1 моль сірковуглецю в складі головної фракції коксохімічного виробництва та при інтенсивному перемішуванні додають водний розчин диметиламіну солянокислого в кількості 0,1 моль концентрацією 70 % мас, а потім охолоджують до температури 0-5 °С. До реакційної маси по краплинам додають водний розчин натрій гідроксиду в кількості 0,2 моль, розчиненому в мінімальній кількості води та при енергійному перемішуванні витримують реакційну масу протягом 1 год., з якої потім виділяють суміш натрій хлориду та натрій диметилдитіокарбамату, яку потім розчиняють в мінімальному об'ємі гарячого ізопропілового спирту та фільтрують, а з охолодженого фільтрату виділяють диметилдитіокарбамат натрію. Для більш повного відділення диметилдитіокарбамату натрію з фільтрату, додатково додають діетиловий ефір в кількості 15 % від об'єму фільтрату. Вихід диметилдитіокарбамату натрію складав 82,53 % мас.

Приклад 2. Переробка сірковуглецю головної фракції коксохімічного виробництва до діетилдитіокарбамату калію.

В обладнану зворотнім холодильником, механічною мішалкою та льодовою банею двогорлу колбу-реактор, завантажують 0,1 моль сірковуглецю в складі головної фракції коксохімічного виробництва та при інтенсивному перемішуванні додають водний розчин діетиламіну солянокислого в кількості 0,1 моль концентрацією 15 % мас, а потім охолоджують до температури 0-5 °С. До реакційної маси по краплинам додають водний розчин калій гідроксиду в кількості 0,25 моль, розчиненому в мінімальній кількості води та при енергійному перемішуванні витримують реакційну масу протягом 2 год., з якої потім виділяють суміш калій хлориду та калій діетилдитіокарбамату, яку потім розчиняють в мінімальному об'ємі гарячого ізопропілового спирту та фільтрують, а з охолодженого фільтрату виділяють діетилдитіокарбамат калію. Для більш повного виділення діетилдитіокарбамату калію з фільтрату, додатково додають діетиловий ефір в кількості 25 % від об'єму фільтрату. Вихід діетилдитіокарбамату калію складає 86,84 % мас.

Наведені вище приклади способу утилізації сірковуглецю головної фракції коксохімічних виробництв та пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот свідчать про можливість ефективного очищення головної фракції від сірковуглецю з утворенням діалкілдитіокарбаматів лужних металів як потенційних поліфункціональних добавок до індустриальних мастил, а також ультраприскорювачів вулканізації гумових сумішей на основі натуральних та синтетичних каучуків дієсного типу та латексів, а у випадку хлорвмісних пестицидних препаратів - похідних арилкарбонових кислот як хімічних реактивів для хімічної синтетичної практики.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

25

1. Спосіб утилізації сірковуглецю головної фракції коксохімічних виробництв та пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот шляхом охолодження реакційної маси при інтенсивному перемішуванні та обробки водно-лужним розчином, який **відрізняється** тим, що в головну фракцію, що містить сірковуглець, додають водний розчин органічних добавок із класу амінів у вигляді солянокислих солей концентрацією 15-70 % мас., охолоджують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні до температури 0-5 °С з наступним додаванням водно-лужного розчину в сумарній кількості 0,20-0,25 моль лугу на 0,1 моль солянокислої органічної амонієвої (амінної) солі та 0,1 моль сірковуглецю головної фракції; реакційну масу витримують протягом 1,0-2,0 год. та виділяють із неї діалкілдитіокарбамати лужних металів $R_2NC(=S)SMe \cdot xH_2O$, де $R = CH_3, C_2H_5, Me = Na^+, K^+$; $x = 1-3$ та хлориди $MeCl$, де $Me = Na^+, K^+$.

30

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що органічні добавки із класу амінів у вигляді солянокислих солей виділяють як складову компоненту при переробці пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних арилкарбонових кислот.

40

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що для відділення діалкілдитіокарбаматів $R_2NC(=S)SMe$ від хлоридів, відфільтровану суміш солей розчиняли в гарячому ізопропіловому спирті до насичення; з фільтрату при охолодженні виділяли діалкілдитіокарбамати лужних металів; для більш повного виділення діалкілдитіокарбаматів лужних металів до розчину додавали прості етери в кількості 15-25 % від об'єму фільтрату.

45

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601