

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ РЕАГЕНТНОЇ ПЕРЕРОБКИ СІРКОВУГЛЕЦЮ ГОЛОВНОЇ ФРАКЦІЇ КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

Вінницький національний технічний університет

Анотація

В роботі показаний технологічний процес переробки сирого бензолу на коксохімічних виробництвах України з утворенням головної (сірковуглецевої) фракції, досліджено її склад та фізичні властивості, а також розроблено технологію переробки одного з найбільш токсичних та вибухонебезпечних її компонентів – сірковуглецю до кінцевих *N,N*-діалкілдитіокарбаматів *p*- та *d*-металів. Склад отриманих сполук довели елементним аналізом, а їх будову – ІЧ-спектроскопією дифузного відбиття.

Ключові слова: коксохімічне виробництво, сирій бензол, головна фракція, сірковуглець, діалкілдитіокарбамати металів

Abstract

In this article the technological process of the processing of crude benzene on Ukrainian coke-chemical productions with formation of head (carbon disulfide) fraction has been shown and its composition and physical properties have been investigated, as well as the technology of processing of one of its most toxic and explosive components - carbon disulfide to the final dialkyldithiocarbamates of *p*- and *d*-metals. The composition of the obtained compounds has been proved by elemental analysis and their structure by FTIR Spectroscopy.

Keywords: coke-chemical production, crude benzene, head fraction, carbon disulfide, dialkyldithiocarbamates of metals

Коксохімічна промисловість – це енерго- та матеріалоемна галузь, що чинить суттєвий негативний вплив на людину та навколишнє середовище за рахунок викидів в атмосферу великої кількості пилу та утворення вторинних органічних продуктів. Однією з таких речовин є високотоксичний сірковуглець як компонент головної фракції сирого бензолу (далі ГФСБ) [1]. В наш час ГФСБ переробляють для отримання бензолу чи циклопентадієну [2] або використовують як паливо на промислових котельнях [3]. Таке використання ГФСБ з високим вмістом сірковуглецю (до 32 % мас.) призводить до забруднення повітряного басейну за рахунок викидів в атмосферу токсичних оксидів: SO₂, SO₃, COS та великої кількості CO₂ як головного компоненту парникових газів.

Об'єктом дослідження була ГФСБ одного з коксохімічних заводів України, що утворюється шляхом ректифікації першого сирого бензолу, що являє собою безбарвну рідину, що з часом частково окиснюється, набуваючи жовтуватого забарвлення. На рис. 1 показана схема утворення та переробки сирого бензолу коксохімічного виробництва.



Рис. 1 – Схема утворення та переробки сирого бензолу

На першому етапі прямий коксовий газ, що є сумішшю газоподібних продуктів, надходить з коксової камери 1 в газозбірник (на схемі не показаний), а потім в цех уловлювання 2, де з нього за

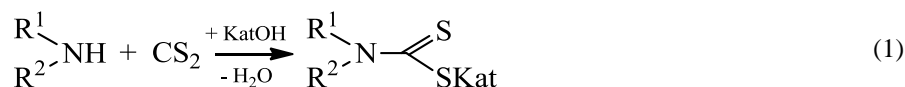
допомогою масел-поглиначів кам'яновугільної чи солярової природи адсорбують сирий бензол. При цьому частина неконденсованого коксового газу з цеху уловлювання подається в коксову камеру для обігріву коксових печей (зворотній коксовий газ). Сирий бензол, що є сумішшю ароматичних вуглеводнів, циклоалкенів, сірковуглецю, гомологів тіофену та інших органічних сполук, відділяється від масла-поглинача дистиляцією з гострою парою. Виділення може здійснюватись за двома схемами: отримання сирого бензолу, що википає до 180 °С або утворення двох бензолів – першого (відгін до 150 °С) та другого (відгін 150-200 °С), що підлягають роздільній переробці. Головна фракція (відгін до 79 °С) виділяється з першого бензолу ректифікацією без гострої пари. Кількість головної фракції, що коливається в межах 2-3 % від першого бензолу, як і її склад, залежить від умов ректифікації та складу вихідного сирого бензолу. Після відбору головної фракції отримують фракцію БТК (відгін 79-145 °С), до якої додають відгін до 145-150 °С, що утворюється в результаті редистиляції другого бензолу (висококиплячої фракції, відгін 145-180 °С). Для глибокого очищення фракції БТК від ненасичених та сірковмісних сполук використовують методи сірчаноокислотного очищення та каталітичного гідроочищення. З очищеної таким чином фракції БТК шляхом остаточної ректифікації отримують чисті ароматичні вуглеводні. Залишок сирого бензолу після ректифікації (відгін >180 °С) являє собою нафталін та масло-поглинач [1].

На рис. 1 наведена найбільш поширена схема переробки та очищення сирого бензолу від сірковмісних сполук, однак нами не знайдено надійної технології очищення ГФСБ від сірковуглецю. В зв'язку з цим нами досліджена ГФСБ Ясинівського КХЗ (м. Макіївка, Донецька обл.) з вмістом сірковуглецю 31,7 % (табл. 1).

Таблиця 1 – Фізичні характеристики та усереднений склад ГФСБ Ясинівського КХЗ

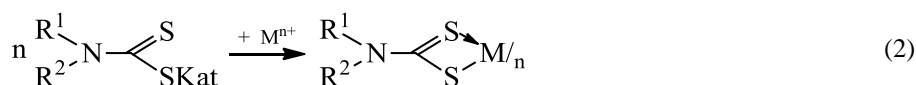
Назва фізичної характеристики чи компоненту	Значення
Густина при 20 °С, г/см ³	0,87 – 0,93
Розгонка, °С:	
початок кипіння.....	30 – 38
температура при відгонці:	
90 %.....	60 – 65
95 %.....	66 – 75
Состав, %	
бензол.....	24,0 – 40,6
сірковуглець.....	22,7 – 32,8
тіофен.....	6,0 – 6,9
циклопентадієн.....	5,5 – 13,0
дициклопентадієн.....	1,6 – 15,9
сірководень, насичені вуглеводні, амілени та інші ненасичені сполуки.....	10,1 – 30,4

Розроблена технологія переробки сірковуглецю ГФСБ включала взаємодію сірковуглецю з амінами в лужному середовищі згідно до схеми [4]:



де $R^1 = R^2 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, i-C_5H_{11}, Kat = Na^+$; $R^1 = H, R^2 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_5CH_2, Kat = K^+, R_1NH_3^+$.

Реакцію проводили при мольному співвідношенні амін : луг : $CS_2 = 0,5-1 : 1,5 : 1,1$ та при постійному охолодженні реакційної маси до 0-5 °С протягом 1-2 год з наступним її нагріванням протягом півгодини до 55-65 °С. Отримані дитіокарбамати лужних металів при обробці водними розчинами неорганічних солей р- та d-металів утворюють яскраво забарвленні важкорозчинні хелати [5]:



де $M = Sn^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Ag^+$.

Фізико-хімічні властивості отриманих таким чином N,N-діалкілдитіокарбаматів р- та d-металів з використанням найбільш активних та доступних вторинних амінів R₂NH (R = CH₃, C₂H₅) наведені в табл. 2. Склад синтезованих дитіокарбаматів металів доказували елементним аналізом, а їх будову – ІЧ-спектроскопією.

Головною технологічною особливістю розробленої реагентної переробки сірковуглецю ГФСБ є те, що утворення кінцевих N,N-діалкілдитіокарбаматів р- та d-металів (табл. 2) здійснюється без виділення (концентрування) сірковуглецю та виділення проміжних солей лужних металів діалкілдитіокарбамінової кислоти.

Таблиця 2 – Фізико-хімічні характеристики N,N-діалкілдитіокарбаматів металів загальної формули [R₂NC(=S)]_nMⁿ⁺

R	M ⁿ⁺	Колір	Ви- хід, % мас.	T _{пл.} (розкл.), °C	Знайдено, % мас.		Брутто- формула	Вираховано, % мас.	
					N	M		N	M
CH ₃	Sn ²⁺	Жовтий	90,1	153-161	7,57	32,84	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Sn	7,80	33,05
	Pb ²⁺	світло-сірий	76,4	172-178	6,01	45,96	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Pb	6,26	46,28
	Cu ²⁺	коричневий	94,3	191-202	7,61	17,31	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Cu	7,78	17,65
	Zn ²⁺	білий	93,2	174-182	7,45	17,84	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Zn	7,74	18,06
	Cr ³⁺	темно-зелений	86,1	>200	9,93	12,37	C ₉ H ₁₈ N ₃ S ₆ Cr	10,18	12,60
	Fe ³⁺	чорний	75,7	127-134	9,84	13,15	C ₉ H ₁₈ N ₃ S ₆ Fe	10,09	13,41
	Co ²⁺	зелений	81,7	248-257	7,61	16,21	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Co	7,88	16,58
	Ni ²⁺	світло-зелен.	96,8	251-263	7,64	16,12	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Ni	7,89	16,52
	Cd ²⁺	світло-жовт.	87,9	>300	7,61	31,64	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Cd	7,94	31,85
C ₂ H ₅	Pb ²⁺	жовтув.-білий	95,6	176-183	5,34	40,92	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Pb	5,56	41,13
	Cu ²⁺	коричневий	94,3	191-202	7,61	17,31	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Cu	7,78	17,65
	Zn ²⁺	білий	93,2	174-182	7,45	17,84	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Zn	7,74	18,06
	Cr ³⁺	синій	33,1	>300	8,29	10,29	C ₁₅ H ₃₀ N ₃ S ₆ Cr	8,46	10,47
	Fe ³⁺	чорний	88,7	220-231	7,96	10,81	C ₁₅ H ₃₀ N ₃ S ₆ Fe	8,39	11,15
	Co ²⁺	зелений	81,7	248-257	7,61	16,21	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Co	7,88	16,58
	Ni ²⁺	світло-жовт.	96,8	251-263	7,64	16,12	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Ni	7,89	16,52
	Ag ⁺	жовто-білий	91,6	125-131	5,32	41,85	C ₅ H ₁₀ NS ₂ Ag	5,47	42,11
	Cd ²⁺	білий	91,6	244-251	6,69	27,12	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Cd	6,85	27,48

Дитіокарбамати, як похідні сірковуглецю, знайшли широке застосування в науковій практиці та промисловості. Так, вони широко застосовуються як аналітичні реагенти, а також реагенти різного цільового призначення, а їх висока реакційна здатність та відносна простота синтезу обумовлює їх широке використання в органічному синтезі, флотажі при збагаченні руд кольорових металів, вулканізації каучуку, в медицині та біології, а також як вихідні сполуки при синтезі ХЗЗР [6].

Раніш розроблені реагентні методи отримання дитіокарбаматів металів із вторинної органічної сировини (непридатні до використання пестицидні препарати [7, 8], сірковмісні продукти очищення сирої нафти [9] тощо). Ці сполуки, зазвичай, мають високі температури розкладання, що забезпечує їх ефективне застосування як термостабілізуючі добавки до вторинного поліетилену високого та низького тиску [10], присадок до мастил [11] та прискорювачів сірчаної вулканізації ненасичених каучуків [7].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лейбович Р. Е. Технология коксохимического производства / Р. Е. Лейбович, Е. И. Яковлева, А. Б. Филатов. – М. : Металлургия, 1982. – 360 с.

2. Крутько И. Г. Извлечение сероуглерода из головной фракции сырого бензола раствором аммиака. Состав и свойства органической и водной фаз / И. Г. Крутько, А. В. Кипря, А. С. Комаров // Наукові праці Донецького національного технічного університету. – 2011. – Вип. 17. – С. 167–171.

3. Ранський А. П. Екологічно безпечна реагентна переробка сірковуглецю головної фракції коксохімічних виробництв [електронний ресурс] / А. П. Ранський, Т. С. Тітов // Наукові праці Вінницького національного технічного університету. – 2011. – № 4. – 8 с. Режим доступу до журн.: <https://praci.vntu.edu.ua/index.php/praci/article/view/292/290>.

4. Пат. 69639 Україна, МПК (2012.01) C01B 21/00. Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю / А. П. Ранський, Т. С. Тітов, О. В. Бондарчук; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201111887; заявл. 10.10.2011; опубл. 10.05.2012, Бюл № 9/2012.

5. Пат. 69645 Україна, МПК (2012.01) C01B 21/00. Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю / А. П. Ранський, Т. С. Тітов, І. І. Безвозюк, О. В. Полонець; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201111896; заявл. 10.10.2011; опубл. 10.05.2012, Бюл № 9/2012.

6. Бырько В. М. Дитиокарбаматы / В. М. Бырько. – М. : Химия, 1984. – 342 с.

7. Химия дитиокарбаматов. Сообщение III. Синтез дитиокарбаматов металлов и изучение их эффективности в резиновых смесях / [В. И. Овчаров, А. П. Ранский, О. В. Охтина и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 1. – С. 71–73.

8. Тхор Ірина Іванівна. Реагентна переробка та раціональне використання екологічно небезпечних сульфурвмісних пестицидних препаратів : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Тхор Ірина Іванівна. – К, 2008. – 211 с.

9. Пат. 34805 А Україна, МПК (2006) B09B 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин / А. П. Ранський, О. Г. Панасюк, Л. Н. Шибітченко, О. В. Побірченко, С. Р. Бойко, М. П. Сухий; заявник та патентовласник Український державний хіміко-технологічний університет. – № 99073882; заявл. 08.07.1999; опубл. 15.03.2001, Бюл № 2/2001.

10. Термоокислительная стабильность полимерных композиций на основе вторичного полиэтилена / [А. П. Ранский, М. В. Бурмистр, В. Г. Овчаренко и др.] // Сотрудничество для решения проблемы отходов : IV Международная конф., 31 января-1 февраля 2007 г. : материалы конф. – Харьков, 2007. – С. 223–224.

11. Palacios J. M. Thickness and chemical composition of films formed by antimony dithiocarbamate and zinc dithiophosphate / J. M. Palacios // Tribology International. – 1986. – Vol. 19, № 1. – P. 35–39.

Тітов Тарас Сергійович – канд. хім. наук, доцент кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: tarastitov88@gmail.com

Прокопчук Сергій Павлович – канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

Taras S. Titov – Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, e-mail: tarastitov88@gmail.com

Serhii P. Prokopchuk – Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia