



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **69645** (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 11896</p> <p>(22) Дата подання заявки: 10.10.2011</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), Безвозюк Ірина Іванівна (UA), Полонець Ольга Віталіївна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця, 21021 (UA)</p>
---	---

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ГОЛОВНОЇ ФРАКЦІЇ СИРОГО БЕНЗОЛУ КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ВІД СІРКОВУГЛЕЦЮ

(57) Реферат:

Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю, при якому реакційну масу охолоджують до температури 0-5 °С, інтенсивно перемішують протягом 1,5-2,0 год. при мольному співвідношенні сірковуглець : алкіларил- (діалкіламін) 1,1:1,0, нагрівають до температури 50-75 °С та витримують ще протягом 15-30 хв., далі охолоджують до кімнатної температури та додають до реакційної маси еквівалентну кількість катіонів s-, p- та d-металів. Реакційну масу інтенсивно перемішують при кімнатній температурі протягом 10-20 хв. та виділяють з неї алкіларил- та діалкілдитіокарбамати металів загальної формули $[R_1R_2NC(=S)]_nMe$, де $R_1 = R_2 = CH_3, C_2H_5, i-C_5H_{11}$; $R_1 = H, R_2 = C_6H_5CH_2$, $Me = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Mn^{2+}, Ag^+$.

UA 69645 U

Корисна модель належить до галузі коксохімічного виробництва та способів переробки високотоксичних речовин, зокрема сірковуглецю, як вторинного продукту переробки хімічних продуктів коксування, шляхом хімічної обробки головної фракції сирого бензолу.

Відомий спосіб технічного очищення нафтового газу від сірковмісних сполук типу сірководню та сірковуглецю шляхом електролізу їх водних розчинів із виділенням на аноді елементного сульфуру, а на катоді молекулярного водню та тонкодисперсного карбону [Пат. РФ № 2287617, МПК⁶ C25B1/100, B01D 53/48, B01D 53/52, C01B 17/05, опубл. 20.11.2006, бюл. № 32, 2006 р].

Недоліками даного способу є наступні:

- обмежена галузь використання, що стосується лише очищення газових сумішей H_2S+CS_2 нафтохімічного видобування та не стосується очищення головних фракцій сирого бензолу коксохімічних виробництв;

- висока енергоємність процесу та утворення вторинних продуктів: тонкодисперсного карбону та сульфуру, виділення та розділення яких потребує додаткового хімічного обладнання та супроводжується утворенням значної кількості вторинних розчинів.

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 присутні 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, тіосульфатів і сульфатів натрію, калію і амонію та до 20 % моно-, ди- та поліатомних спиртів; в якості такого розчину використовують відпрацьований водно-лужний розчин з першої стадії технологічного процесу очищення вуглеводнів [Пат. РФ № 2224006, МПК⁷ C10G27/06, C10G27/10, C10G29/00, C10G29/20, опубл. 20.02.2004, бюл. № 4, 2004 р].

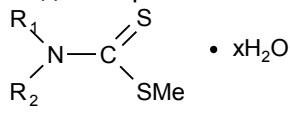
Недоліками даного способу можна вважати наступне:

- 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 $RSH+RSR+COS+CS_2$ у випадку меркаптанів), Na_2SO_4 та $Na_2S_2O_3$ (у випадку суміші $COS+CS_2$) підлягає наступному дворазовому розділенню на органічну та водно-органічну фазу;

- додаткові енергетичні та матеріальні витрати у зв'язку з тим, що відпрацьований лужний розчин ($Na_2SO_4+Na_2S_2O_3$) 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 очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю шляхом обробки водно-лужним розчином, що містить полярні органічні добавки із класу амінів і амідів, а саме - додаванням водно-лужного розчину, концентрацією 20-75 % мас, охолодженням реакційної маси при інтенсивному перемішуванні до температури 0-40 °С, наступним додаванням алкіл- та діалкіламінів 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 (I):



де $R_1 = R_2 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, Me = K^+, Na^+, NH_4^+$;
 $R_1 = H, R_2 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, Me = R_1NH_3^+$; $x=1-3$.

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 $HNR_1R_2 : CS_2=2,30:1,00$. Для більш повного виділення із реакційної маси діалкілдитіокарбаматів металів та/або алкілдитіокарбаматів алкіламонію загальної формули (I) до реакційної маси після її витримання протягом години додатково додають прості етери у кількості 5-10 % об'ємних відносно загального об'єму та витримують

d-метали	Cu	1	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₆ S ₂ NCu	184	темно-кор.	219-223	86,17	7,62	34,58	
										7,28	34,25	
		2	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₂ S ₄ N ₂ Cu	304	коричневий	182-187	96,38	9,22	20,90	
										9,02	20,78	
		2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ S ₄ N ₂ Cu	360	коричневий	191-195	94,25	7,78	17,65	
									7,67	17,31		
		2	i-C ₅ H ₁₁	i-C ₅ H ₁₁	C ₂₂ H ₄₄ S ₄ N ₂ Cu	528	темно-кор.	79-81	85,09	5,30	12,02	
									5,11	11,86		
		2	C ₆ H ₅ -CH ₂	H	C ₁₆ H ₁₆ S ₄ N ₂ Cu	428	чорний	73-75	88,26	6,54	14,84	
									6,24	14,63		
		Zn	2	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₂ S ₄ N ₂ Zn	305	білий	255-260	91,04	9,16	21,38
										8,87	21,13	
	2		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ S ₄ N ₂ Zn	361	білий	149-159	93,23	7,74	18,06	
										7,45	17,84	
			2	i-C ₅ H ₁₁	i-C ₅ H ₁₁	C ₂₂ H ₄₄ S ₄ N ₂ Zn	529	біло-рож.	112-114	94,52	5,28	12,33
										5,03	11,98	
		Co	2	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₂ S ₄ N ₂ Co	299	зелений	259-263	86,58	9,36	19,68
										9,14	19,36	
	2		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ S ₄ N ₂ Co	355	зелений	225-230	81,69	7,88	16,58	
										7,61	16,21	
			2	i-C ₅ H ₁₁	i-C ₅ H ₁₁	C ₂₂ H ₄₄ S ₄ N ₂ Co	523	зелений	238-240	91,04	5,35	11,25
										4,96	11,05	
		Co	3	CH ₃	CH ₃	C ₉ H ₁₈ S ₆ N ₃ Co	419	темно-зел.	>300	89,23	10,02	14,04
										9,73	13,78	
		Ni	2	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₂ S ₄ N ₂ Ni	299	світло-зел.	267-274	97,18	9,37	19,62
											8,98	19,36
	2		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ S ₄ N ₂ Ni	355	світло-зел.	222-225	96,78	7,89	16,52	
										7,64	16,12	
			2	i-C ₅ H ₁₁	i-C ₅ H ₁₁	C ₂₂ H ₄₄ S ₄ N ₂ Ni	523	світло-зел.	154-156	75,63	5,35	11,21
										4,97	11,01	
			2	C ₆ H ₅ -CH ₂	H	C ₁₆ H ₁₆ S ₄ N ₂ Ni	423	світло-зел.	159-161	83,43	6,62	13,87
										6,23	15,55	
	Fe	2	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₂ S ₄ N ₂ Fe	296	чорний	173-176	94,70	9,46	18,85	
										9,26	18,62	
3		CH ₃	CH ₃	C ₉ H ₁₈ S ₆ N ₃ Fe	416	чорний	127-134	75,68	10,09	13,41		
									9,84	13,15		
		3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₅ H ₃₀ S ₆ N ₃ Fe	500	чорний	178-180	88,66	8,39	11,15	
									7,96	10,81		
	Cr	3	CH ₃	CH ₃	C ₉ H ₁₈ S ₆ N ₃ Cr	412	темно-зел.	>200	86,13	10,18	12,60	
										9,93	12,37	
		3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₅ H ₃₀ S ₆ N ₃ Cr	496	синій	>300	33,05	8,46	10,47	
									8,29	10,29		
	Cd	2	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₂ S ₄ N ₂ Cd	352	світло-жов.	>300	87,85	7,94	31,85	
										7,61	31,64	
		2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₀ S ₄ N ₂ Cd	408	білий	221-223	91,62	6,85	27,48	
									6,69	27,12		
	Hg	2	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₂ S ₄ N ₂ Hg	441	сірий	159-163	77,68	6,35	45,48	
									5,97	45,36		
	Mn	2	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₂ S ₄ N ₂ Mn	295	жовто-сір.	176-181	84,49	9,49	18,60	
										9,18	18,42	
		3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₅ H ₃₀ S ₆ N ₃ Mn	499	кор.-фіол.	65-71	95,85	8,41	10,99	
									8,24	10,78		
	Ag	1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₅ H ₁₀ S ₂ NAg	256	жовто-біл.	125-129	91,59	5,47	42,11	
									5,32	41,85		

де R₁ = R₂ = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉;R₁ = H, R₂ = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉;Me²⁺ = Cu, Co, Zn, Ni, Mn, Fe, Sn, Pb, Hg, Cd, Mg, Ba, Ca, Sr.

Недоліками даного способу у порівнянні з патентом на корисну модель, що заявляється, є наступні фактори:

- значні витрати, пов'язані з більшим використанням алкіл- та діалкіламінів при співвідношенні $\text{HNR}_1\text{R}_2 : \text{CS}_2=1,15:1,00$ в порівнянні з патентом на корисну модель, що заявляється;

- підвищена леткість реагентів внаслідок проведення реакції при температурі 0-40 °С та, в результаті, менший вихід кінцевих метал-хелатів s-, p- та d-металів;

- обмеження можливостей практичного використання як у різних технічних галузях, так і в органічному синтезі через не показання можливості отримання метал-хелатів загальної формули $[\text{R}_1\text{R}_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_n\text{Me}$, де $n = 1,3$, а також через не показання, можливості отримання метал-хелатів на основі алкіларил- та діалкілдитіокарбаматів загальної формули $\text{R}_1\text{R}_2\text{NC}(=\text{S})\text{SMe}$, де $\text{R}_1 = \text{R}_2 = i\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $\text{Me} = \text{Na}^+$; $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{Me} = \text{K}^+$.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю, в якому за рахунок введення нових операцій та їх послідовності досягається утворення алкіларил- та діалкілдитіокарбаматів, як потенціальних поліфункціональних добавок до індустриальних мастил, ультраприскорювачів вулканізації гумових сумішей на основі натуральних та синтетичних каучуків дієнового типу та латексів, селективних флотаційних реагентів в гірничодобувній промисловості та ефективних протекторів радіаційного захисту.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю, до неї додають алкіларил- та діалкіламіни HNR_1R_2 та водно-лужний розчин, перемішують реакційну масу з наступним охолодженням до температури 0-5 °С, далі інтенсивно перемішують протягом 1,5-2,0 год. при мольному співвідношенні сірковуглець : алкіларил- (діалкіламін) 1,1:1,0, нагрівають до температури 50-75 °С та витримують ще протягом 15-30 хв., далі охолоджують до кімнатної температури та додають до реакційної маси еквівалентну кількість катіонів s-, p- та d-металів. Реакційну масу інтенсивно перемішують при кімнатній температурі протягом 10-20 хв. та виділяють з неї алкіларил- та діалкілдитіокарбамати металів загальної формули $[\text{R}_1\text{R}_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_n\text{Me}$, де $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_5\text{H}_{11}$; $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{Me} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ag}^+$.

Наводимо конкретні приклади реалізації способу, що заявляється.

Приклад 1. Переробка сірковуглецю головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва до діалкілдитіокарбаматів s-металів II групи ПС: Mg, Ca, Sr, Ba.

В реактор, обладнаний механічною мішалкою, зворотнім холодильником та льодовою банею для охолодження реакційної маси, завантажують 0,1 моль диметиламіну, додають 0,15 моль гідроксиду лужного металу, розчиненому в мінімальній кількості води та при енергійному перемішуванні по краплинам додають 29,2 мл (26,16 г, вміст CS_2 -32 %) головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва. Реакційну масу витримують протягом 2 год. у льодяній бані (0-5 °С), нагрівають до 65-70 °С та витримують ще 30 хв. при такій температурі. Далі проводять охолодження до кімнатної температури, додають еквівалентну кількість катіонів s-металів II групи ПС та перемішують протягом 20 хв. Утворений осад фільтрують на фільтрі Шотта, ретельно промиваючи порціями дистильованої води по 50 мл та просушують. Вихід отриманих солей s-металів диметилдитіокарбамінової кислоти, що складав 42-51 % мас., а також їх фізико-хімічні характеристики наведені в таблиці.

Приклад 2. Переробка сірковуглецю головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва до діалкілдитіокарбаматів p-металів III та IV груп ПС: Al, Sn, Pb.

В реактор, обладнаний механічною мішалкою, зворотнім холодильником та льодовою банею для охолодження реакційної маси, завантажують 0,1 моль диметил- чи діетиламіну, додають 0,15 моль гідроксиду лужного металу, розчиненому в мінімальній кількості води та при енергійному перемішуванні по краплинам додають 29,2 мл (26,16 г, вміст CS_2 -32 %) головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва. Реакційну масу витримують протягом 1,5 год. у льодяній бані (0-5 °С), нагрівають до 60-65 °С та витримують ще 20 хв. при такій температурі. Далі проводять охолодження до кімнатної температури, додають еквівалентну кількість катіонів p-металів III та IV груп ПС та перемішують протягом 15 хв. Утворений осад фільтрують на фільтрі Шотта, ретельно промиваючи порціями дистильованої води по 50 мл та просушують. Вихід отриманих солей p-металів діалкілдитіокарбамінової кислоти, що складав 26-96 % мас., а також їх фізико-хімічні характеристики наведені в таблиці.

Приклад 3. Переробка сірковуглецю головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва до діалкілдитіокарбаматів d-металів I, II, VI, VII, VIII груп ПС: Cu, Zn, Co, Ni, Fe, Fe, Cr, Cd, Hg, Mn, Ag.

В реактор, обладнаний механічною мішалкою, зворотнім холодильником та льодовою банею для охолодження реакційної маси, завантажують 0,1 моль диметил- чи діетиламіну, додають 0,15 моль гідроксиду лужного металу, розчиненому в мінімальній кількості води та при енергійному перемішуванні по краплинам додають 29,2 мл (26,16 г, вміст CS_2 -32%) головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва. Реакційну масу витримують протягом 1,5 год. у льодяній бані (0-5 °С), нагрівають до 50-60 °С та витримують ще 15 хв. при такій температурі. Далі проводять охолодження до кімнатної температури, додають еквівалентну кількість катіонів d-металів I, II, VI, VII, VIII груп ПС та перемішують протягом 10 хв. Утворений осад фільтрують на фільтрі Шотта, ретельно промиваючи порціями дистильованої води по 50 мл та просушують. Вихід отриманих солей d-металів діалкілдитіокарбамінової кислоти, що складав 33-98 % мас., а також їх фізико-хімічні характеристики наведені в таблиці.

Примітки: * - перелік прийнятих скорочень: ПС - періодична система хімічних елементів Д. І. Менделєєва, біл. - білий, жов. - жовтий, жовтув. - жовтуватий, зел. - зелений, кор. - коричневий, рож. - рожевий, сір. - сірий, фіол. - фіолетовий;

** - вміст Нітрогену визначали методом К'ельдаля [Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. Изд. 2-е доп. - М: Химия. - 1975 р. - С. 94-104], а металів - атомно-адсорбційним методом.

Наведені вище приклади способу очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю свідчать про можливість її ефективного очищення від сірковуглецю з утворенням алкіларил- та діалкілдитіокарбаматів металів та їх можливого перспективного використання як ультраприскорювачів вулканізації гумових сумішей на основі натуральних та синтетичних каучуків дієсного типу та латексів, селективних флотаційних реагентів в гірничодобувній промисловості та ефективних протекторів радіаційного захисту.

25 ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю шляхом обробки алкіларил- та діалкіламінами HNR_1R_2 та водно-лужним розчином, перемішуванням реакційної маси з наступним охолодженням, який **відрізняється** тим, що зазначену реакційну масу охолоджують до температури 0-5 °С, інтенсивно перемішують протягом 1,5-2,0 год. при мольному співвідношенні сірковуглець : алкіларил- (діалкіламін) 1,1:1,0, нагрівають до температури 50-75 °С та витримують ще протягом 15-30 хв., далі охолоджують до кімнатної температури та додають до реакційної маси еквівалентну кількість катіонів s-, p- та d-металів, реакційну масу інтенсивно перемішують при кімнатній температурі протягом 10-20 хв. та виділяють з неї алкіларил- та діалкілдитіокарбамати металів загальної формули $[R_1R_2NC(=S)S]_nMe$, де $R_1 = R_2 = CH_3, C_2H_5, i-C_5H_{11}$; $R_1 = H, R_2 = C_6H_5CH_2$, $Me = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Mn^{2+}, Ag^+$.

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

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