



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **69639** (13) **U**  
(51) МПК (2012.01)  
**C01B 21/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2011 11887</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Ранський Анатолій Петрович (UA), Тітов Тарас Сергійович (UA), Бондарчук Ольга Володимирівна (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>10.10.2011</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця, 21021 (UA)</b>
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>10.05.2012</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.05.2012, Бюл.№ 9</b>	

**(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: алкіламін (алкіларил- чи діалкіламін) 1,1:1,0, нагрівають до температури 50-75 °С та витримують ще протягом 15-30 хв., охолоджують та виділяють з неї алкіл-, алкіларил- та діалкілдитіокарбамати (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)NC(=S)SMe, де (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *i*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, Me=Na<sup>+</sup>; R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, Me=K<sup>+</sup>, R<sub>1</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

UA 69639 U



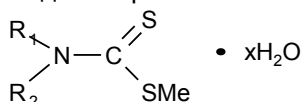
Корисна модель належить до галузі коксохімічного виробництва та способів переробки високотоксичних речовин, зокрема сірковуглецю, як вторинного продукту переробки хімічних продуктів коксування, шляхом хімічної обробки головної фракції сирого бензолу.

Відомий спосіб 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 повітря в присутності сульфурованих фталоціанінових каталізаторів при 10-80 °С і тиску 0,15-3,00 МПа. При цьому, згідно з корисною моделлю, 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; як такий розчин використовують відпрацьований водно-лужний розчин з першої стадії технологічного процесу [Пат. РФ № 2224006, МПК<sup>7</sup> 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+COС+CS<sub>2</sub> у випадку меркаптанів), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (у випадку суміші СОС+CS<sub>2</sub>) підлягає наступному дворазовому розділенню на органічну та водно-органічну фазу;
- 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);
- додаткові енергетичні та матеріальні витрати у зв'язку з тим, що відпрацьований водно-лужний розчин (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) підлягає подальшій утилізації солей, їх розділенню на окремі компоненти.

Найбільш близьким за технічною суттю є спосіб очищення бензольної фракції коксохімічного виробництва від сірковуглецю шляхом обробки водно-лужним розчином, що містить полярні органічні добавки із класу амінів і амідів, 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<sub>1</sub>R<sub>2</sub> 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:



де R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Me = K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>;  
R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Me = R<sub>1</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>; x = 1-3.

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

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, МПК<sup>9</sup> C01B21/00, опубл. 25.08.2009, бюл. № 16, 2009 р]. Недоліками даного способу є:

- обмежена можливість промислового використання через отримання діалкілдитіокарбаматів металів та/або алкілдитіокарбаматів алкіламонію лише з короткими алкільними ланцюгами C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- подорожчання способу через неекономне використання дефіцитних і дорогих алкіл- та діалкіламінів при співвідношенні HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>: CS<sub>2</sub> = 1,15-2,30:1,00;
- 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.

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 алкіл-, алкіларил- та

діалкілдитіокарбаматів, як потенційних поліфункціональних добавок до індустриальних мастил та ультраприскорювачів вулканізації гумових сумішей на основі натуральних та синтетичних каучуків дієнового типу та латексів, а також суттєво покращується екологічний стан на діючих коксохімічних підприємствах.

5 Поставлена задача вирішується тим, що в способі очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю, до неї додають алкіл-, алкіларил- та діалкіламіни  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  та водно-лужний розчин, саму реакційну масу з наступним охолодженням до температури  $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ , інтенсивно перемішують протягом  $1,5-2,0$  год. при мольному співвідношенні сірковуглець : алкіламін (алкіларил- чи діалкіламін)  $1,1:1,0$ , нагрівають до температури  $50-75\text{ }^\circ\text{C}$  та витримують ще протягом  $15-30$  хв., охолоджують та виділяють з неї алкіл-, алкіларил- та діалкілдитіокарбамати  $(\text{R}_1\text{R}_2)\text{NC}(=\text{S})\text{SMe}$ , де  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{i-C}_5\text{H}_{11}, \text{Me} = \text{Na}^+$ ;  $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{Me} = \text{K}^+, \text{R}_1\text{NH}_3^+$ .

10 Для більш повного виділення із реакційної маси алкіл-, алкіларил- та діалкілдитіокарбаматів  $(\text{R}_1\text{R}_2)\text{NC}(=\text{S})\text{SMe}$ , до реакційної маси після її витримання протягом  $0,5-1,0$  год. додатково додають суміш гексану та  $1,2$ -дихлоралкану при об'ємному співвідношенні  $1:1$ .

15 Наводимо конкретні приклади реалізації способу, що заявляється.

Приклад 1. Переробка сірковуглецю головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва до діалкілдитіокарбамату лужного металу.

20 В реактор, обладнаний механічною мішалкою, зворотним холодильником та льодовою банею для охолодження реакційної маси, завантажують  $0,1$  моль вторинного аміну, додають  $0,15$  моль гідроксиду лужного металу, розчиненому в мінімальній кількості води та при енергійному перемішуванні по краплинах додають  $29,2$  мл ( $26,16$  г, вміст  $\text{CS}_2 - 32\%$ ) головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва. Реакційну масу витримують протягом  $1,5$  год., нагрівають до  $50-65\text{ }^\circ\text{C}$  та витримують ще  $15$  хв. Для кращої кристалізації діалкілдитіокарбамату лужного металу до реакційної маси після витримання з повторним охолодженням протягом  $30$  хв. додають суміш гексану та  $1,2$ -дихлоретану при об'ємному співвідношенні  $1:1$ . Осад фільтрують на фільтрі Шотта та перекристалізують з ізопропілового спирту. Вихід отриманих лужних солей діалкілдитіокарбамінової кислоти складає  $54-97\%$  мас. (див. таблицю).

30 Приклад 2. Переробка сірковуглецю головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва до алкілдитіокарбамату алкіламонію та алкіларилдитіокарбамату лужного металу.

В реактор, обладнаний механічною мішалкою, зворотним холодильником та поміщеним у льодову баню для охолодження реакційної маси, завантажують  $0,1$  моль алкіл- чи алкілариламіну (тоді додають  $0,15$  моль гідроксиду лужного металу, розчиненого в мінімальній кількості води) та при енергійному перемішуванні по краплинах додають  $29,2$  мл ( $26,16$  г, вміст  $\text{CS}_2 - 32\%$ ) головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва. Реакційну масу витримують протягом  $2$  год., нагрівають до  $65-75\text{ }^\circ\text{C}$  та витримують ще  $30$  хв. Для кращої кристалізації алкілдитіокарбамату алкіламонію чи алкіларилдитіокарбамату лужного металу до реакційної маси після витримання з повторним охолодженням протягом  $1$  год. додають суміш гексану та  $1,2$ -дихлоретану при об'ємному співвідношенні  $1:1$ . Осад фільтрують на фільтрі Шотта та перекристалізують з ізопропілового спирту. Вихід отриманих лужних чи алкіламонієвих солей алкіларил- та алкілдитіокарбамінової кислоти складає  $62-91\%$  мас. (див. таблицю).

45 Фізико-хімічні характеристики отриманих сполук наведено в таблиці.

Таблиця

Фізико-хімічні характеристики алкіл-, алкіларил- та діалкілдитіокарбаматів  $(\text{R}_1\text{R}_2)\text{NC}(=\text{S})\text{SMe}$

№ спол.	Замісники		Катіон Me+	Брутто-формула	Молекул, маса	T <sub>пл.</sub> , °C	Вихід, %
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>					
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Na	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub> NNa	143	120-122	89
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Na	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub> NNa	171	71-73	85
3	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Na	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub> NNa	199	52-56	97
4	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Na	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> S <sub>2</sub> NNa	227	39-43	96
5	i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Na	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> S <sub>2</sub> NNa	255	76-78	54
6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	166	37-43	91
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	K	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub> NK	221	119-121	62

5 Наведені вище приклади способу очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю свідчать про можливість її ефективного очищення від сірковуглецю та утворення алкіларил-, діалкілдитіокарбаматів лужних металів та/або алкілдитіокарбаматів алкіламонію та їх можливого перспективного використання як ультраприскорювачів вулканізації гумових сумішей на основі натуральних та синтетичних каучуків діє нового типу та латексів, а також потенційних поліфункціональних добавок до індустріальних мастил.

#### 10 ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю шляхом обробки алкіл-, алкіларил- та діалкіламінами  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  та водно-лужним розчином, перемішуванням реакційної маси з наступним охолодженням, який **відрізняється** тим, що зазначену реакційну масу охолоджують до температури  $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ , інтенсивно перемішують протягом 1,5-2,0 год. при мольному співвідношенні сірковуглець: алкіламін (алкіларил- чи діалкіламін) 1,1:1,0, нагрівають до температури  $50-75\text{ }^\circ\text{C}$  та витримують ще протягом 15-30 хв., охолоджують та виділяють з неї алкіл-, алкіларил- та діалкілдитіокарбамати  $(\text{R}_1\text{R}_2)\text{NC}(=\text{S})\text{SMe}$ , де  $(\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_5\text{H}_{11}, \text{Me}=\text{Na}^+; \text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{Me}=\text{K}^+, \text{R}_1\text{NH}_3^+)$ .
- 20 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що для більш повного виділення із реакційної маси алкіл-, алкіларил- та діалкілдитіокарбаматів  $(\text{R}_1\text{R}_2)\text{NC}(=\text{S})\text{SMe}$ , до реакційної маси після витримання з повторним охолодженням протягом 0,5-1,0 год. додатково додають суміш гексану та 1,2-дихлоралкану при співвідношенні 1:1.

---

Комп'ютерна верстка Л.Литвиненко

---

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