

ОТРИМАННЯ КСАНТОГЕНАТІВ МЕТАЛІВ ХІМІЧНИМ ВИЛУЧЕННЯМ СІРКОВУГЛЕЦЮ ІЗ ГОЛОВНОЇ ФРАКЦІЇ КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

Вінницький національний технічний університет

Анотація

В роботі досліджено процес дитіокарбокислювання нижчих спиртів високотоксичним сірковуглецем головної фракції сирого бензолу коксохімічних підприємств з отриманням ксантогенатів лужних металів та метал-хелатів деяких 3d-металів на їх основі. Визначено оптимальні умови отримання ксантогенатів лужних металів та їх метал-хелатів, що забезпечують максимальний вихід з мінімальним вмістом домішок.

Ключові слова: реагентна переробка, сірковуглець, головна фракція сирого бензолу, дитіокарбокислювання, ксантогенати, метал-хелати.

Abstract

In this paper was studied the dithiocarboxylation process of aliphatic alcohols by highly toxic carbon disulfide of head fraction of crude benzene of coke factories with obtaining the alkali metal xanthates and metal-chelates of some 3d-metals based on them. Was established the optimal conditions for obtaining of alkali metal xanthates and their metal-chelates, providing maximum yield with a minimum content of impurities.

Keywords: reagent processing, carbon disulfide, head fraction of crude benzene, dithiocarboxylation, xanthates, metal-chelates.

Результати дослідження

Раніше була досліджена реакція дитіокарбокислювання вторинних амінів сірковуглецем головної фракції сирого бензолу коксохімічних виробництв в присутності луку в відповідні дитіокарбамати *I* з наступним утворенням на їх основі метал-хелатів деяких 3d-металів *II* [1, 2], а також технологічні особливості перебігу даної реакції [3]. З метою розширення технологічних можливостей дослідженого процесу, а також можливого практичного застосування продуктів реагентної переробки в інших галузях, було продовжено дослідження реакції дитіокарбокислювання з використанням нижчих спиртів аліфатичного ряду в присутності гідроксиду лужного металу до отримання відповідних ксантогенатів *III* та їх метал-хелатів *IV* згідно схеми:

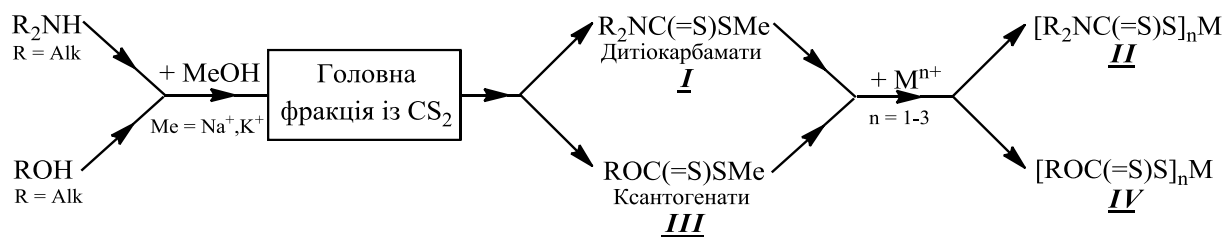


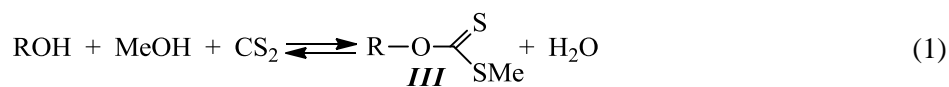
Рис. 1 – Схема дитіокарбокислювання аліфатичних амінів та нижчих спиртів сірковуглецем головної фракції сирого бензолу з отриманням кінцевих метал-хелатів

Сполуки *III* знаходять широке застосування в флотаційних процесах при збагаченні сульфідних руд кольорових металів [4, 5], а також у виробництві полімерів як каталізатори стереорегулярної полімеризації [6].

Мета даного дослідження полягає в розширенні можливостей реагентної переробки сірковуглецю головної фракції сирого бензолу коксохімічних виробництв з утворенням крім досліджених раніше N,N -діалкілдитіокарбаматів металів та їх хелатних форм [3], ще й ксантогенатів лужних металів та метал-хелатів на їх основі. Зменшення екологічного навантаження на навколишнє середовище можливе за рахунок зменшення екотоксичної небезпеки (екотоксу) хімічних сполук під час їхнього дитіокарбокислювання та утворення істотно менш токсичних метал-хелатів *IV* [7].

Об'єктом дослідження була головна фракція сирого бензолу Ясинівського КХЗ (м. Макіївка, Донецька обл.) з вмістом сірковуглецю 32 %. Схема утворення та переробки сирого бензолу, а також фізико-хімічні характеристики та усереднений склад головної фракції Ясинівського КХЗ наведено раніше в роботі [3].

Технологія переробки сірковуглецю головної фракції включала взаємодію останнього із спиртовим розчином луку згідно загальноприйнятої схеми [8]:



де R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, *i*-C₃H₇, C₄H₉, *i*-C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃; Me = Li, Na, K.

Нами було досліджено вплив співвідношення вихідних реагентів, часу та температури реакції на вихід ксантогенатів лужних металів III.

Встановлена залежність виходу метилксантогенату калію від співвідношення реагентів наведена на рис. 2 та рис. 3. Оскільки реакція утворення ксантогенатів лужних металів (1) оборотна, початкове збільшення виходу метилксантогенату калію (точка 2, рис. 2), згідно принципу Ле Шательє, пов'язане із зміщенням рівноваги в бік кінцевих продуктів. Але наступне збільшення кількості спирту не приводить до істотного збільшення виходу метилксантогенату калію, і, скоріш за все, лише додатково розчиняє отриманий продукт.

Враховуючи високу токсичність сірковуглецю, були проведені додаткові дослідження його оптимальної кількості в реакційній масі (рис. 3).

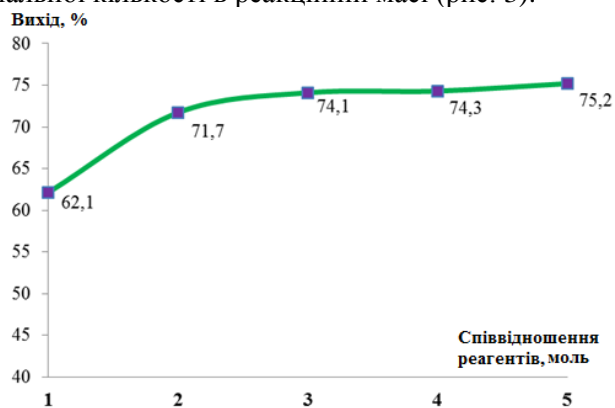


Рис. 2 – Залежність виходу метилксантогенату калію від співвідношення реагентів. Умови проведення реакції: t = 15-20 °C, τ = 60 хв., співвідношення реагентів ν_{CH₃OH} : ν_{KOH} : ν_{CS₂} : 1 – 1,1 : 1 : 1; 2 – 2 : 1 : 1; 3 – 3 : 1 : 1; 4 – 4 : 1 : 1; 5 – 5 : 1 : 1.

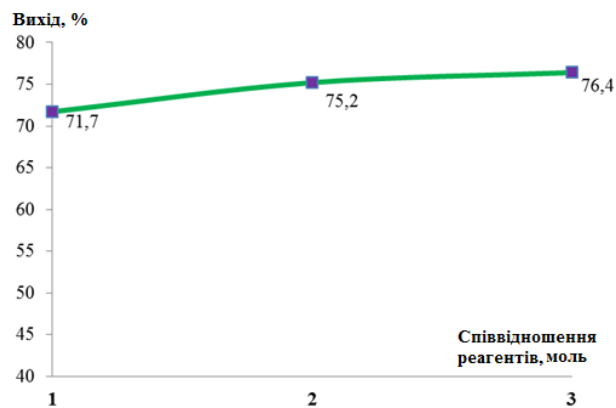


Рис. 3 – Залежність виходу метилксантогенату калію від співвідношення реагентів. Умови проведення реакції: t = 15-20 °C, τ = 60 хв., співвідношення реагентів ν_{CH₃OH} : ν_{KOH} : ν_{CS₂} : 1 – 2 : 1 : 1; 2 – 2 : 1 : 1,5; 3 – 2 : 1 : 2.

На рис. 4 наведена графічна залежність виходу метилксантогенату калію від часу, а на рис. 5 – від температури реакції.

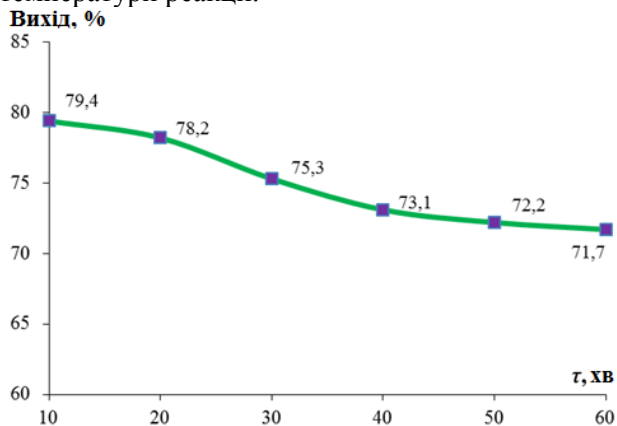


Рис. 4 – Залежність виходу метилксантогенату калію від часу реакції. Умови проведення реакції: t = 15-20 °C, співвідношення реагентів ν_{CH₃OH} : ν_{KOH} : ν_{CS₂} : 2 : 1 : 1.

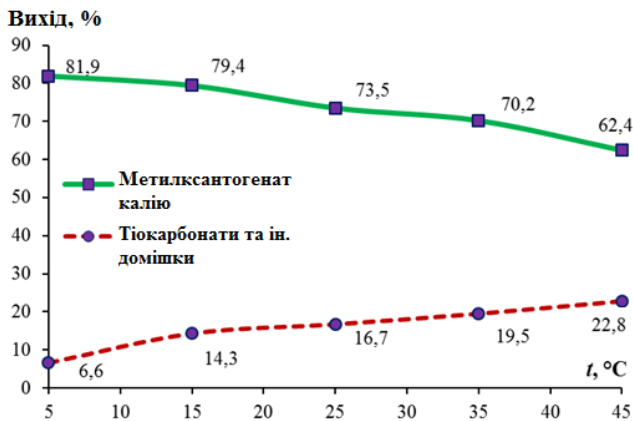
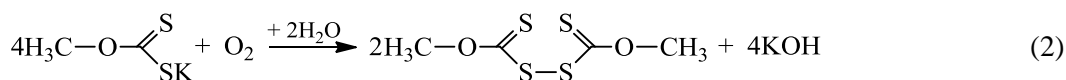
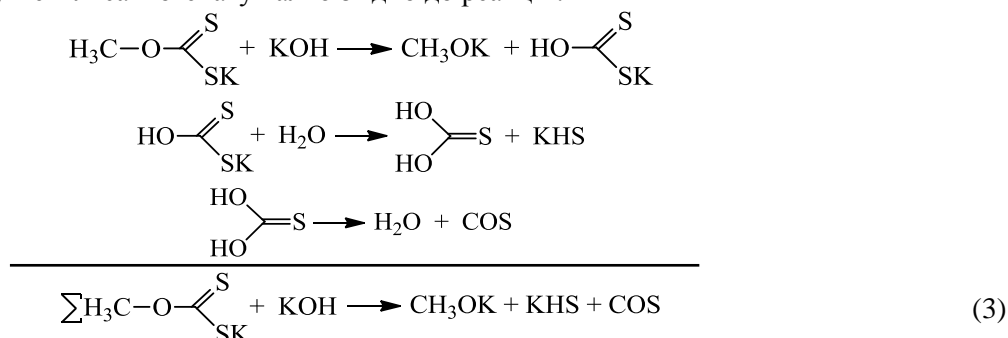


Рис. 5 – Залежність виходу метилксантогенату калію та вмісту побічних продуктів від температури реакції. Умови проведення реакції: τ = 10 хв., співвідношення реагентів ν_{CH₃OH} : ν_{KOH} : ν_{CS₂} : 2 : 1 : 1.

Зменшення кількості основного продукту з часом (рис. 4) пояснюється проходженням часткового окиснення:



та лужного гідролізу метилксантогенату калію згідно до реакцій:

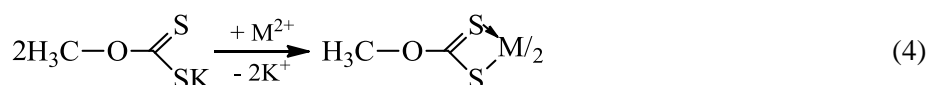


Така ж нестабільність ксантогенатів лужних металів по відношенню до окиснення була встановлена в роботах [5, 6].

Залежність виходу метилксантогенату калію від температури (рис. 5) показує, що при температурі 5-10 °С цільовий продукт утворюється з максимальним виходом 80-82 %. Зниження виходу ксантогенату калію та збільшення вмісту домішок із збільшенням температури реакції до 40-45 °С виникає через гідролітичну нестійкість кінцевих продуктів реакції та, внаслідок цього, проходження побічних реакцій, як було зазначено в роботі [9].

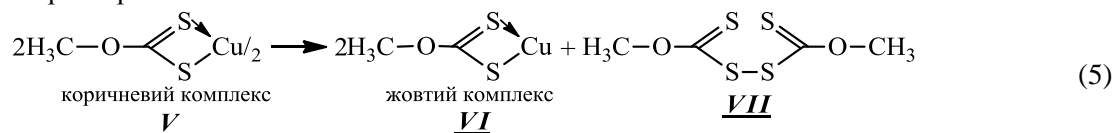
Таким чином, отримані дані (рис. 2-5) дозволяють визначити оптимальні умови утворення метилксантогенату калію з максимальним виходом: співвідношення $v_{\text{CH}_3\text{OH}} : v_{\text{KOH}} : v_{\text{CS}_2} = 2 : 1 : 1$; час реакції 10 хв.; температура 5-10 °С.

З використанням метилксантогенату калію згідно до нижченаведеної схеми, нами отримані метал-хелати деяких 3d-металів:



де $\text{M}^{2+} = \text{Cu}, \text{Zn}$.

Встановлено, що очікуваний ксантогенат купруму(II), сполука V (схема 5), є лише інтермедіатом досліджених перетворень:



Наступне внутрішньокмлексна окисно-відновна взаємодія приводить до утворення метилксантогенату купруму(I) (сполука VI) та диксантогену VII. Ті ж результати з утворення ксантогенату купруму(I) та його застосуванні в флотації сульфідних руд кольорових металів були отримані в роботах [4, 10].

Склад отриманих ксантогенатів лужних металів та метал-хелатів деяких 3d-металів доводили елементним аналізом, а їх будову – ІЧ-спектроскопією. Отримані при цьому дані представлені в табл. 1.

Таблиця 1 – Фізико-хімічні характеристики синтезованих ксантогенатів металів загальної формули $[\text{ROC}(=\text{S})\text{S}]_n\text{M}$

R	M	Колір	Вихід, %	t _{пл.} , °C	Знайдено, %		Брутто-формула	Вирахувано, %	
					N	M		N	M
CH ₃	K ⁺	світло-жовтий	81,9	233-237	43,64	26,62	C ₂ H ₃ OS ₂ K	43,84	26,73
	Cu ²⁺	жовтий	69,1	129-141	37,16	36,97	C ₂ H ₃ OS ₂ Cu	37,57	37,22
	Zn ²⁺	білий	78,3	117-128	45,67	23,28	C ₄ H ₆ O ₂ S ₄ Zn	45,85	23,37
C ₂ H ₅	K ⁺	світло-жовтий	72,8	206-218	39,86	24,17	C ₃ H ₅ OS ₂ K	40,01	24,39

Калієві солі, а також комплекси з деякими 3d-металлами отримані з хорошим виходом та мінімальним вмістом домішок, є кристалічними або аморфними порошкоподібними речовини з відносно

високими температурами розкладання (особливо по відношенню до ксантогенатів лужних металів), що зумовлює їх широке практичне використання в різноманітних технічних галузях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Пат. 69639 Україна, МПК12 C01B 21/00. Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю / Ранський А. П., Тітов Т. С., Бондарчук О. В. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201111887 ; заявл. 10.10.2011 ; опубл. 10.05.2012, Бюл. № 9.

2. Пат. 69645 Україна, МПК12 C01B 21/00. Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю / Ранський А. П., Тітов Т. С., Безвозюк І. І., Полонець О. В. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201111896 ; заявл. 10.10.2011 ; опубл. 10.05.2012, Бюл. № 9.

3. Технологические аспекты реагентной переработки сероуглерода головной фракции сырого бензола коксохимических предприятий / [А. П. Ранский, Т. С. Титов, О. А. Гордиенко, А. К. Балалаев] // Экологический вестник России. – 2013. – № 4. – С. 48–51.

4. Кузнецова И. Н. Повышение эффективности флотации сфалерита на основе оптимизации степени окисления бутилового ксантогената : автореф. дис... канд. техн. наук: 25.00.13 / УРАН «Институт проблем комплексного освоения недр» Российской академии наук. – М., 2008. – 19 с.

5. Jan Albert Venter. Dithiocarbonate and Trithiocarbonate Interactions with Pyrite and Copper : thesis for the M.Sc. degree / University of Pretoria, South Africa, 2007. – 112 p.

6. Hüseyin Taş. Coordination Polymerization of Cyclic Ethers by Metal Xanthates and Carbamates : thesis for the M.Sc. degree / Middle East Technical University, 2003. – 76 p.

7. Пат. 70039 Україна, МПК12 B09B 3/00. Спосіб утилізації сірковуглецю головної фракції сирого бензолу коксохімічних виробництв та пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот / Ранський А. П., Тітов Т. С. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201113204 ; заявл. 09.11.2011 ; опубл. 25.05.2012, Бюл. № 10.

8. Alan Piquette. The fabrication of nanometric metal sulfides from xanthate precursors: thesis for the Degree of Doctor of Philosophy / Alan Piquette. – Western State College of Colorado, Gunnison, Colorado, 2002. – 263 p.

9. Шека З. А. Ксантогенаты металлов / З. А. Шека, Е. Е. Крисс // Работы по химии растворов и комплексных соединений. – К. : Изд-во АН УССР, 1959. – Вып. 2. – С. 135–162.

10. Michio N. Spectrophotometric Studies of Ethyl Xanthate Complexes in Aqueous Solutions / N. Michio, T. Yamasaki // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1969. – Vol. 42, № 4. – P. 968–972.

Прадівляна Альона Станіславівна – студ. групи ЕКО-146, Інститут екологічної безпеки та моніторингу до-вкілля, Вінницький національний технічний університет;

Тітов Тарас Сергійович – к.х.н., асист. кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет. E-mail: tarastitov88@gmail.com

Alyona S. Pradivlyana – student, Institute of Environmental Safety and Monitoring, Vinnytsia National Technical University;

Taras S. Titov – Ph.D. (Chemistry), assistant, Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University. E-mail: tarastitov88@gmail.com