



УКРАЇНА

(19) UA (11) 43463 (13) U
(51) МПК (2009)
C01B 21/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ БЕНЗОЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ВІД СІРКОВУГЛЕЦЮ

1

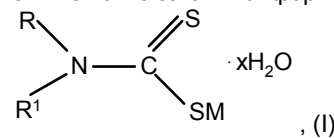
2

(21) u200811294

(22) 18.09.2008

(24) 25.08.2009

(46) 25.08.2009, Бюл.№ 16, 2009 р.

(72) РАНСЬКИЙ АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ, ЛУК'Я-
НЕНКО ВОЛОДИМИР ВАСИЛЬОВИЧ, ЛУК'ЯНЕН-
КО АРТУР ВАЛЕРІЙОВИЧ, БОДНАРУК ВАЛЕРІЙ
МИКОЛАЙОВИЧ(73) РАНСЬКИЙ АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ, ЛУК'Я-
НЕНКО ВОЛОДИМИР ВАСИЛЬОВИЧ, ЛУК'ЯНЕН-
КО АРТУР ВАЛЕРІЙОВИЧ, БОДНАРУК ВАЛЕРІЙ
МИКОЛАЙОВИЧ(57) 1. Спосіб очищення бензольної фракції коксо-
хімічного виробництва від сірковуглецю шляхом
обробки водно-лужним розчином, що містить по-
лярні органічні добавки із класу амінів і амідів,
який **відрізняється** тим, що в бензольну фракцію,
що містить сірковуглець, додають водно-лужний
розчин концентрацією 20-75% мас., охолоджують
реакційну масу при інтенсивному перемішуванні
до температури 0÷(+40)°C, після чого додають
алкіламін HNRR₁ в кількості 1,15-2,30 моль на 1
моль сірковуглецю, витримують реакційну масу
протягом години та виділяють із неї діалкілдитіо-карбамати металів та/або алкілдитіокарбамати
алкіламонію загальної формули (I):де R=R¹=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, M = K⁺, Na⁺, NH₄⁺;
R=H, R¹=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, M= R¹NH₃⁺; X=1÷3.2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що для
утворення діалкілдитіокарбаматів формули (1) до
реакційної маси додають вторинні аміни HNRR₁ у
еквівалентному співвідношенні HNRR₁:CS₂ =
1,15:1,00, а при утворенні алкілдитіокарбаматів
алкіламонію додають первинні алкіламіни HNRR₁ у
еквівалентному співвідношенні HNRR₁:CS₂
=2,30:1,00.3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що для
більш повного виділення із реакційної маси діалкі-
лдитіокарбаматів металів та/або алкілдитіокарба-
матів алкіламонію загальної формули (1) до реак-
ційної маси після її витримання протягом години
додатково додають прості етери у кількості 5-10%
об'ємних відносно загального об'єму та витриму-
ють реакційну масу ще протягом 30хвилин.Корисна модель відноситься до галузі коксохі-
мічного виробництва та способів переробки висо-
котоксичних речовин, зокрема сірковуглецю, як
вторинного продукту переробки хімічних продуктів
коксування, шляхом обробки бензольної фракції.Відомий спосіб технічного очищення нафтово-
го газу від сірковмісних сполук типу сірководню та
сірковуглецю шляхом електролізу їх водних розчи-
нів із виділенням на аноді елементного сульфурі,
а на катоді молекулярного гідрогену та тонкодис-
персного карбону [Пат РФ №2287617 МПК⁶ С
25В1/100, В01D 53/48, В01D 53/52, С01В 17/05.
Опубл. Бюл. №32, 2006г].Недоліком даного способу є те, що він має
обмежену галузь використання та стосується ли-
ше очищення газових сумішей (H₂S+CS₂) нафтохі-
мічного видобування і не стосується очищеннябензольних фракцій сірковуглецю коксохімічних
виробництв. Іншим недоліком способу є висока
енергоємність процесу, та утворення більш прост-
их і дешевих вторинних продуктів: тонкодисперс-
ного карбону та сульфурі, виділення і розділення
яких потребує додаткового хімічного обладнання
та супроводжується утворенням значної кількості
вторинних розчинів.Найбільш близьким за технічною суттю та ре-
зультатом, що досягається, є спосіб очищення
вуглеводнів від сірководню, меркаптанів, сіркоок-
сиду вуглецю та сірковуглецю шляхом обробки
водно-лужними розчинами, що містять полярні
органічні добавки із класу амінів і амідів, і окис-
нення киснем повітрям в присутії сульфурованих
фталоціанінових каталізаторів при 10-80°C і тиску
0,15-3,00МПа, який відрізняється тим, що викорис-

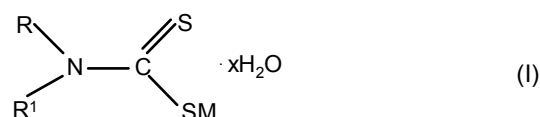
(19) UA (11) 43463 (13) U

товують водорозчинні первинні і вторинні аміни, алкіламіди і їх суміші в кількості 0,7-2,5 моль/моль сульфур, пов'язаної з сіркооксидом карбону та/або сірковуглецю. При цьому, згідно до винаходу, водно-лужний розчин містить водорозчинні одно-, ди- і поліатомні спирти в кількості 1-20%, а саму вуглеводневу сировину, яка містить сірководень та/або сірко оксид вуглецю, попередньо обробляють водним розчином, який містить 0,5-5% лужного агента (гідроксидів і карбонатів натрію, калію і амонію), до 5% сульфідів, тиосульфатів і сульфатів натрію, калію і амонію і до 20% одно-, ди- і поліатомних спиртів; в якості такого розчину використовують відпрацьований водно-лужний розчин з першої стадії процесу. [Пат РФ №2224006, МКП⁷ С10G27/06, С10G27/10, С10G29/00, С10G29/20. Опубл. Бюл. №4, 2004г].

Недоліком даного способу є те, що при окисненні заявляємої суміші (RH+RSH+COS+CS₂) у випадку меркаптанів продуктом окислення є дисульфід загальної формули RSSR, а у випадку суміші (COS+CS₂) сульфат та тиосульфат натрію, відповідно, сполуки Na₂SO₄ та Na₂S₂O₃. Утворена суміш кінцевих продуктів RSSR, Na₂SO₄ та Na₂S₂O₃ підлягає послідовному дворазовому розділенню на органічну та водноорганічну фазу, що приводить до суттєвих матеріальних і енергетичних витрат у випадку практичного впровадження даного способу очищення вуглеводнів від меркаптанів, сірководню, сіркооксиду вуглецю та сірковуглецю (багатостадійність процесу). Іншим недоліком способу є проведення реакції окиснення під тиском до 3,00 МПа, використання дорогих за ціною фталоціанінових каталізаторів, а також одно-, дво- і поліатомних спиртів у значній кількості (до 20% масових), що призводить до використання більш складних хімічних апаратів, що працюють під тиском та значного подорожчання заявленого способу. Недоліком також є те, що відпрацьований лужний розчин (Na₂SO₄+Na₂S₂O₃) підлягає подальшій утилізації солей, їх розділенню на окремі компоненти, що призводить також до додаткових енергетичних та матеріальних витрат.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу очищення бензольної фракції коксохімічного виробництва від сірковуглецю, в якому за рахунок введення нових операцій та їх послідовності досягається утворення диалкілдитіокарбаматів лужних металів та/або амонієвих солей алкілдитіокарбаматів, як ультраприскорювачів вулканізації гумових сумішей на основі натуральних та синтетичних каучуків дієнового типу і латексів.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі очищення бензольної фракції коксохімічного виробництва від сірковуглецю, до неї додають водно-лужний розчин концентрацією 20-75% мас., охолоджують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні до температури 0÷(+40)°C, після чого додають алкіламін HNRR₁ в кількості 1,15-2,30 моль на 1 моль сірковуглецю, витримують реакційну масу на протязі години та виділяють із неї диалкілдитіокарбамати металів та /або алкілдитіокарбамати алкіламонію загальної формули (I):



де R=R¹=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, M=K[⊕], Na[⊕], NH₄[⊕];

R=H, R¹=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, M=R¹NH₃[⊕];
X=1÷3

Для утворення диалкілдитіокарбаматів формули (I) до реакційної маси додають вторинні аміни HNRR₁ у еквівалентному співвідношенні HNRR₁:CS₂=1,15:1,00, а при утворенні алкілдитіокарбаматів алкіламонію додають первинні алкіламіни HNRR₁ у еквівалентному співвідношенні HNRR₁:CS₂=2,30:1,00.

Для більш повного виділення із реакційної маси диалкілдитіокарбаматів металів та/або алкілдитіокарбаматів алкіламонію загальної формули (I) до реакційної маси після її витримання на протязі години додатково додають прості етери у кількості 5-10% об'ємних відносно загального об'єму та витримують реакційну масу ще на протязі 30 хвилин.

Суттєвою відмінністю способу в порівнянні з найближчим аналогом є:

- можливість переробки сірковуглецю бензольної фракції коксохімічного виробництва з отриманням диалкілдитіокарбамату натрію, як ультраприскорювача вулканізації гумових сумішей на основі натуральних та синтетичних каучуків дієнового типу і латексів [торгова назва «Карбамат МН», СССР., Химические добавки к полимерам. Справочник. - М.: Химия, 1981. - 262с.];

- можливість очищення відповідно запропонованої технології всіх вуглеводневих сумішей, що мають у своєму складі сірковуглець та інертні розчинники до кінцевих диалкілдитіокарбаматів лужних металів;

- можливість очищення сірковуглецю бензольної фракції коксохімічного виробництва без використання тиску (до 3,0 МПа), а також проведення процесу при значно меншій температурі (0-40°С) у порівнянні із найближчим аналогом (10-80°С);

- можливість очищення сірковуглецю бензольної фракції коксохімічного виробництва без використання одно-, дво- і поліатомних спиртів у значній кількості до 20%, та неможливість проходження побічної реакції утворення небажаних відповідних ксантогенетів лужних металів;

- можливість очищення сірковуглецю бензольної фракції коксохімічного виробництва без використання сульфідів, тиосульфатів та сульфатів натрію, калію і амонію, які забруднюють кінцевий диалкілдитіокарбамат лужного металу;

- відсутність вторинних водних розчинів сульфатів, тиосульфатів і сульфідів натрію, калію і амонію, у запропонованому авторами способі очищення бензольної фракції коксохімічного виробництва від сірковуглецю.

Наводимо конкретні приклади реалізації способу, що заявляється.

Приклад 1. Переробка сірковуглецю бензольної фракції коксохімічного виробництва до диалкілдитіокарбамату лужного металу.

Переробці підлягає 144,0г 32%-ної бензольної фракції сірковуглецю коксохімічного виробництва, яку завантажують у реактор, обладнаний механічною мішалкою, зворотнім холодильником, який поміщають у баню із льодом для охолодження реакційної маси. Потім додають 0,6моля лужного гідроксиду металу в 20-25мл води і при енергійному перемішуванні і охолодженні повільно доба-

вляють 0,5моля вторинного аміна і витримують реакційну масу на протязі години. Для більш повної кристалізації диалкілдитіокарбамата лужного металу до реакційної маси додають петролейний етер, витримують реакційну масу ще 30 хвилин і фільтрують осад на фільтрі Шотта. Вихід складає 81-95% мас. Фізико-хімічні характеристики отриманих сполук наведено в таблиці.

Таблиця

Фізико-хімічні характеристики диалкілдитіокарбаматів загальної формули $RR^1NC(=S)SM$

Сполука	Замісники		Катіон	Тпл., °C*	Вихід, %
	R	R ¹	M ⁺		
1	CH ₃	CH ₃	Na	438**	85
2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Na	93-95	81
3	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	Na	54-59	95
4	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	Na	39-40	92
5	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅ NH ₃	38-42	90

Примітка: *- отримані сполуки містять до трьох молекул кристалізаційної води і тому мають різні температури плавлення;

** - температура самозаймання.

Приклад 2. Переробка сірковуглецю бензольної фракції коксохімічного виробництва до алкілдитіокарбамату алкіламонію.

Переробці підлягає 144,0г 32%-ної бензольної фракції сірковуглецю коксохімічного виробництва, яку завантажують у реактор, обладнаний механічною мішалкою та зворотнім холодильником. Реактор поміщають у баню із льодом для охолодження реакційної маси. Потім додають при енергійному перемішуванні та охолодженні 1,2моля етиламіна в 50мл бензолу, витримують реакційну масу на протязі години. Для більш повної кристалізації етилдитіокарбамата етиламонію додають 20мл петролейного етеру, витримують реакційну масу

ще 30 хвилин і фільтрують осад на фільтрі Шотта. Вихід етилдитіокарбамата етиламонію складає 90% мас.

Наведені вище приклади виконання способу очищення бензольної фракції коксохімічного виробництва від сірковуглецю свідчать про можливість очищення сірковуглецю бензольної фракції коксохімічного виробництва до диалкілдитіокарбаматів лужних металів та/або алкілдитіокарбаматів алкіламонію і їх можливого використання, як ультраприскорювачів вулканізації гумових сумішей на основі натуральних та синтетичних каучуків дієного типу і латексів.