



УКРАЇНА

(19) UA (11) 43462 (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

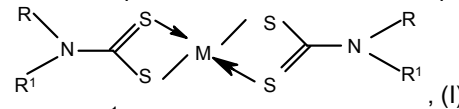
2

(21) u200811292

(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) Спосіб очищення бензольної фракції коксохі-
мічного 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., охолоджуютьреакційну масу при інтенсивному перемішуванні
до температури 0÷(+40) °С, після чого додають
алкіламін HNRR₁ в кількості 1,15 моль на 1 моль
сірковуглецю, витримують реакційну масу протя-
гом години та при послідовному додаванні до реа-
кційної маси 0,55-0,65 моль водного розчину солі
металу, інтенсивному перемішуванні при темпера-
турі 50-80 °С протягом 30 хвилин виділяють діал-
кілдитіокарбамати металів загальної формули (I):де R = R¹ = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉;R = H, R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉;M = Cu, Co, Zn, Ni, Mn, Fe, Sn, Pb, Hg, Cd, Mg, Ba,
Ca, Sr.Корисна модель відноситься до галузі коксохі-
мічних виробництв та способів переробки високо-
токсичних сірковмісних речовин, зокрема сірковуг-
лецю, як вторинного продукту переробки хімічних
продуктів коксування, шляхом обробки бензольної
фракції та отримання діалкілдитіокарбаматів ме-
талів.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 сульфору,
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, 2006 г].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 очищення
бензольних фракцій сірковуглецю коксохімічних
виробництв. Іншим недоліком способу є висока
енергоємність процесу, та утворення більш прост-
их і дешевих вторинних продуктів: тонкодисперс-
ного карбону та сульфору, виділення і розділення
яких потребує додаткового хімічного обладнаннята 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 присутні сульфурованих
фталоціанінових каталізаторів при 10-80°C і тиску
0,15-3,00МПа, який відрізняється тим, що викорис-
товують водорозчинні первинні і вторинні аміни,
алкіламіди і їх суміші в кількості 0,7-2,5моль/моль
сульфору, пов'язаної з сіркооксидом карбону
та/або сірковуглецю. При цьому, згідно до винахо-
ду, водно-лужний розчин містить водорозчинні
одно-, ди- і поліатомні спирти в кількості 1-20%, а
саму вуглеводневу сировину, яка містить сірково-
день та/або сіркооксид вуглецю, попередньо об-
робляють 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

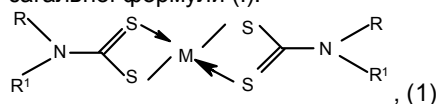
(19) UA (11) 43462 (13) U

розчин з першої стадії процесу. [Пат РФ №2224006, МКП⁷ С10G27/06, С10G27/10, С10G29/00, С10G29/20. Опубл. Бюл. №4, 2004 г].

Недоліком даного способу є те, що при окисненні заявленої 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, сірководню вуглецю та сірководню (багатостадійний процесу). Іншим недоліком способу є проведення реакції окиснення під тиском до 3,00МПа, 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 бензолної фракції коксохімічного виробництва від сірководню, в якому за рахунок введення нових операцій та їх послідовності досягається утворення диалкілдитіокарбаматів металів, як ультраприскорювачів вулканізації гумових сумішей на основі натуральних та синтетичних каучуків дієнового типу і латексів селективних флотаційних реагентів в гірничодобувній промисловості та ефективних протекторів радіаційного захисту.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі очищення бензолної фракції коксохімічного виробництва від сірководню, додають водно-лужний розчин концентрацією 20-75% мас., охолоджують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні до температури 0÷(+40)°С, після чого додають алкіламін HNRR₁ в кількості 1,15моль на 1 моль сірководню, витримують реакційну масу на протязі години та при послідовному додаванні до реакційної маси 0,55-0,65моль водного розчину солі металу, інтенсивному перемішуванні при температурі 50-80°С на протязі 30 хвилин, виділяють диалкілдитіокарбамати металів загальної формули (I):



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

Суттєвою відмінністю способу в порівнянні з найближчим аналогом є:

- можливість переробки сірководню бензолної фракції коксохімічного виробництва з отриманням диалкілдитіокарбаматів металів, як ультраприскорювачів вулканізації гумових сумішей на основі натуральних та синтетичних каучуків дієнового типу і латексів [торгова назва «Цимат», «Карбамат М-Ц», СССР., Химические добавки к полимерам. Справочник. - М.: Химия, 1981.-262с.]; селективних флотаційних реагентів в гірничодобувній промисловості [Глембоцкий В.А., Классен В.И., Плаксин И.Н. Флотация. М.: Недра, 1973. - 384с.] та ефективних протекторів радіаційного захисту [Томпсон Дж. Защита млекопитающих от ионизирующих излучений. М.: Атомиздат, 1964. - 176с.].

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

- можливість очищення сірководню бензолної фракції коксохімічного виробництва без використання тиску (до 3,0МПа) та більш складних хімічних апаратів (автоклавів), які працюють під тиском;

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

- можливість очищення сірководню бензолної фракції коксохімічного виробництва без використання сульфідів, тиосульфатів та сульфатів натрію, калію і амонію, які забруднюють кінцеві диалкілдитіокарбамати металів;

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

Наводимо конкретні приклади реалізації способу, що заявляється.

Приклад 1. Переробка сірководню бензолної фракції коксохімічного виробництва до диалкілдитіокарбаматів металів (s - метали, II група ПС: Ca, Mg, Ba, Sr).

Переробці підлягає 144,0г 32%-ної бензолної фракції сірководню коксохімічного виробництва, яку завантажують у реактор, обладнаний механічною мішалкою, зворотнім холодильником, який поміщають у баню із льодом для охолодження реакційної маси. Потім додають 0,6 лужного гідроксиду металу в 20-25мл води і при енергійному перемішуванні і охолодженні повільно добавляють 0,5 моль вторинного аміна і витримують реакційну масу на протязі години. Далі підвищують температуру до 50-80°С і при інтенсивному перемішуванні реакційної маси додають 0,65моль водного розчину солі металу, витримують на протязі 30 хвилин, охолоджують реакційну масу до кімнатної температури, а осад диалкілдитіокарбамата металу, який при цьому утворюється, відфільтровують на фільтрі Шотта. Вихід складає 35,6-41,8% мас. Фі-

зико-хімічні характеристики отриманих сполук наведено в таблиці.

Приклад 2. Переробка сірковуглецю бензольної фракції коксохімічного виробництва до диалкілдитіокарбаматів металів (р - метали; IV група ПС: Sn, Pb).

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 0,6моль лужного гідроксида металу в 20-25мл води і при енергійному перемішуванні і охолодженні повільно додають 0,5моль вторинного аміна і витримують реакційну масу на протязі години. Далі підвищують температуру до 50-80°C і при інтенсивному перемішуванні реакційної маси додають 0,60моль водного розчину солі металу, витримують на протязі 30 хвилин, охолоджують реакційну масу до кімнатної температури, а осад диалкілдитіокарбамата металу, який при цьому утворюється, відфільтровують на фільтрі Шотта. Вихід складає 72,6-85,3% мас. Фізико-хімічні характеристики отриманих сполук наведено в таблиці.

Приклад 3. Переробка сірковуглецю бензольної фракції коксохімічного виробництва до диалкілдитіокарбаматів металів (d - метали; I, II, VII, VIII групи ПС: Cu, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni).

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 0,6моль лужного гідроксида металу в 20-25мл води і при енергійному перемішуванні і охолодженні повільно додають 0,5моль вторинного аміна і витримують реакційну масу на протязі години. Далі підвищують температуру до 50-80°C і при інтенсивному перемішуванні реакційної маси додають 0,60моль водного розчину солі металу, витримують на протязі 30 хвилин, охолоджують реакційну масу до кімнатної температури, а осад диалкілдитіокарбамата металу, який при цьому утворюється, відфільтровують на фільтрі Шотта. Вихід складає 76,9-96,2% мас. Фізико-хімічні характеристики отриманих сполук наведено в таблиці.

Таблиця

Фізико-хімічні характеристики диалкілдитіокарбаматів металів загальної формули ML_2

Групи елементів відносно положення в ПС*	Загальна формула метал-хелату	Вихід, % мас.	$T_{пл}$, (з розпл.), °C	Колір сполуки	Мол. вага	Знайдено, % мас.		Брутто-формула	Вирахувано, % мас.	
						N	M		N	M
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	$Mg^II L_2$	41,8	>260	білий	264,73	10,06	8,95	$C_6H_{12}N_2S_4Mg$	10,58	9,18
	$Ca^II L_2$	40,3	>300	білий	280,49	9,58	14,07	$C_6H_{12}N_2S_4Ca$	9,99	14,29
s - метали	$Sr^II L_2$	35,6	>310	білий	328,03	8,17	26,20	$C_6H_{12}N_2S_4Sr$	8,54	26,71
	$Ba^II L_2$	36,4	>280	білий	377,75	7,14	36,02	$C_6H_{12}N_2S_4Ba$	7,42	36,35
р - метали	$Sn^II L_2$	85,3	152-160	жовтий	359,11	7,34	32,91	$C_6H_{12}N_2S_4Sn$	7,80	33,06
	$Pb^II L_2$	72,6	170-180	світло-сірий	447,60	5,88	45,81	$C_6H_{12}N_2S_4Pb$	6,26	46,29
d - метали	$Cu^II L_2$	95,4	185-200	коричневий	303,94	8,89	20,54	$C_6H_{12}N_2S_4Cu$	9,22	20,91
	$Zn^II L_2$	88,8	254-256,5	білий	305,79	8,66	21,27	$C_6H_{12}N_2S_4Zn$	9,16	21,38
	$Cd^II L_2$	83,9	>325	світло-жовтий	352,81	7,43	31,48	$C_6H_{12}N_2S_4Cd$	7,94	31,86
	$Hg^II L_2$	76,9	160-171	сірий	440,91	6,02	44,95	$C_6H_{12}N_2S_4Hg$	6,35	45,48
	$Mn^II L_2$	82,8	175-190	жовто-сірий	295,34	9,09	18,14	$C_6H_{12}N_2S_4Mn$	9,49	18,60
	$Fe^II L_2$	92,4	175-180	чорний	296,25	8,97	18,37	$C_6H_{12}N_2S_4Fe$	9,46	18,85
	$Co^II L_2$	83,5	260-275	зелений	299,30	9,24	19,20	$C_6H_{12}N_2S_4Co$	9,36	19,69
	$Ni^II L_2$	96,2	270-285	світло-зелений	299,10	9,03	19,25	$C_6H_{12}N_2S_4Ni$	9,37	19,62

Примітки: умовне позначення органічного ліганда $L:(CH_3)_2NC(=S)S^-$;

* ПС - періодична система хімічних елементів Д.І. Менделєєва

Наведені вище приклади виконання способу очищення бензольної фракції коксохімічного вироб-

ництва від сірковуглецю свідчать про можливість очищення сірковуглецю бензольної фракції коксо-

хімічного виробництва до диалкілдитіокарбаматів металів і їх можливого використання, як ультра-прискорювачів вулканізації гумових сумішей на

основі натуральних та синтетичних каучуків дієного типу і латексів.