



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **93610** (13) **U**
(51) МПК (2014.01)
C01B 21/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2014 04296</p> <p>(22) Дата подання заявки: 22.04.2014</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.10.2014</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.10.2014, Бюл.№ 19</p>	<p>(72) Винахідник(и): Ранський Анатолій Петрович (UA), Тітов Тарас Сергійович (UA), Безвозюк Ірина Іванівна (UA), Балаласєв Олександр Костянтинович (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 шляхом обробки хімічними реагентами, перемішуванням реакційної маси з наступним охолодженням. До реакційної маси додають метанольний розчин калій гідроксиду та інтенсивно перемішують протягом 10-30 хв. при мольному співвідношенні метанол:калій гідроксид:сірковуглець 2:1:1, потім додають до реакційної маси еквівалентну кількість катіонів деяких 3d-металів, інтенсивно її перемішують при температурі 15-20 °С протягом 15-30 хв. та виділяють з метилксантогенати 3d-металів загальної формули $[\text{CH}_3\text{OC}(=\text{S})\text{S}]\text{M}_n$, де $\text{M} = \text{Cu}^+$, Zn^{2+} .

UA 93610 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 отримання ксантогенатів лужних металів взаємодією твердого гідроксиду лужного металу з сірковуглецем та аліфатичним спиртом при температурі, достатньо високій для забезпечення переходу двох останніх реагентів в газоподібний стан. При цьому вода, як побічний продукт, перебуваючи в пароподібному стані, видаляється з реакційного середовища разом з сірковуглецем та спиртом, що не прореагували. Такий спосіб дозволяє отримувати безводні алкіл ксантогенати лужних металів [Пат. США № 3864374, С 07С 154/02, опубл. 04.02.1975].

Недоліками даного способу є:

- невисокий вихід та значний вміст домішок у кінцевих сполуках;
- ускладнення технологічного процесу внаслідок додаткового використання газу-носія, а також проведення реакції в парогазовій фазі при підвищених температурах потребує високу герметизацію обладнання та деякі енергетичні затрати для забезпечення необхідної температури.

Відомий спосіб отримання ксантогенату міді шляхом взаємодії похідних етиленгліколю з сірковуглецем в присутності сильних лугів та наступним додаванням до утворених ксантогенатів лужних металів розчину купрум(II) сульфату [Пат. США № 2173384, опубл. 19.09.1939].

Недоліками даного способу є:

- подорожчання способу через використання синтетичного сірковуглецю;
- ускладнення технології внаслідок багатостадійності операцій з отримання кінцевого ксантогенату міді;
- обмеженість практичного використання через відсутність даних про вихід кінцевого продукту.

Найбільш близьким аналогом за технічною суттю є спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю шляхом обробки алкіл-, алкіларил- та діалкіламінами HNR_1R_2 та водно-лужним розчином, перемішуванням реакційної маси з наступним охолодженням до температури 0-5 °С, інтенсивним перемішуванням протягом 1,5-2,0 год. при мольному співвідношенні сірковуглець: алкіламін (алкіларил- чи діалкіламін) 1,1:1,0, нагріванням до температури 50-75 °С та витриманням ще протягом 15-30 хв., наступним охолодженням до кімнатної температури та додаванням до реакційної маси еквівалентної кількості 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 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_5\text{H}_{11}$; $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{Me} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ag}^+$ [Пат. України № 69645, МПК⁸ С 01В 21/00, опубл. 10.05.2012, Бюл. № 9].

Недоліками даного способу є:

- подорожчання процесу через використання відносно дорогих алкіл-, алкіларил- та діалкіламінів;
- погіршення якості кінцевих сполук через утворення побічних продуктів внаслідок проведення процесу при підвищених температурах;
- обмеженість даного способу внаслідок використання лише амінів як вихідних сполук.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю, в якому за рахунок введення нових реагентів та їх співвідношення, зміни температури та часу реакції досягається утворення метилксантогенатів деяких 3d-металів як селективних флотаційних реагентів в гірничодобувній промисловості, ультраприскорювачів вулканізації гумових сумішей на основі натуральних та синтетичних каучуків дієнового типу та латексів, а також потенційних поліфункціональних добавок до індустриальних олиф.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю, до неї додають метанольний розчин калій гідроксиду та перемішують реакційну масу з наступним охолодженням до температури 0-8 °С, далі інтенсивно перемішують протягом 10-30 хв. при мольному співвідношенні метанол: калій гідроксид: сірковуглець 2:1:1 та додають до реакційної маси еквівалентну кількість катіонів деяких 3d-металів. Реакційну масу інтенсивно перемішують при температурі 15-20 °С протягом 15-30 хв. та виділяють з неї метилксантогенати 3d-металів загальної формули $[\text{CH}_3\text{OC}(=\text{S})\text{S}]_n\text{M}/_n$, де $\text{M} = \text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}$. Наведені умови є оптимальними для забезпечення найкращого виходу метилксантогенатів 3d-металів з мінімальним вмістом домішок.

Наводимо конкретні приклади реалізації способу, що заявляється.

Приклад 1. Переробка сірковуглецю головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва до купрум(I) метилксантогенату.

В реактор, обладнаний механічною мішалкою, зворотнім холодильником та льодовою банею для охолодження реакційної маси, завантажують 0,1 моль калій гідроксиду, попередньо розтертого до порошку, далі 8,1 мл метанолу та розчиняють протягом 0,5-1 год. при температурі 20-26 °С. Далі реакційну масу охолоджують до 0-8 °С та при енергійному перемішуванні по краплинам додають 26 мл (вміст CS₂ - 31,7 %) головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва та витримують ще протягом 30 хв. Потім додають до реакційної маси еквівалентну кількість катіонів Cu²⁺ у вигляді водорозчинної солі та інтенсивно перемішують ще протягом 30 хв. при температурі 15-20 °С. Утворений жовтий осад фільтрують, ретельно промиваючи холодним дистиллятом та просушують. Вихід купрум(I) метилксантогенату складає 4,84 г (69,1 % мас, див. таблицю).

Приклад 2. Переробка сірковуглецю головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва до цинк метилксантогенату.

В реактор, обладнаний механічною мішалкою, зворотнім холодильником та льодовою банею для охолодження реакційної маси, завантажують 0,1 моль калій гідроксиду, попередньо розтертого до порошку, далі 8,1 мл метанолу та розчиняють протягом 0,5-1 год. при температурі 20-26 °С. Далі реакційну масу охолоджують до 0-8 °С та при енергійному перемішуванні по краплинам додають 26 мл (вміст CS₂ - 31,7 %) головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва та витримують ще протягом 10 хв. Потім додають до реакційної маси еквівалентну кількість катіонів Zn²⁺ у вигляді водорозчинної солі та інтенсивно перемішують ще протягом 15 хв. при температурі 15-20 °С. Утворений білий осад фільтрують, ретельно промиваючи холодним дистиллятом та просушують. Вихід цинк метилксантогенату складає 8,95 г (78,3 % мас., див. таблицю). Фізико-хімічні характеристики отриманих сполук наведено в таблиці.

Таблиця

Фізико-хімічні характеристики метилксантогенатів [CH₃OC(=S)S]M_n

№ п/п	M	n	Колір	Вихід, % мас.	Т _{пл.} з розкладом, °С	Знайдено, % мас.		Брутто-формула	Вираховано, % мас.	
						S	Me		S	Me
1.	Cu	1	жовтий	69,1	129-141	37,16	36,97	C ₂ H ₃ OS ₂ Cu	37,57	37,22
2.	Zn	2	білий	78,3	117-128	45,67	23,28	C ₄ H ₆ O ₂ S ₄ Zn	45,85	23,37

Наведені вище приклади способу очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю свідчать про можливість отримання селективних флотаційних реагентів в гірничодобувній промисловості, ультраприскорювачів вулканізації гумових сумішей на основі натуральних та синтетичних каучуків дієногового типу та латексів, а також потенційних поліфункціональних добавок до індустріальних мастил.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю шляхом обробки хімічними реагентами, перемішуванням реакційної маси з наступним охолодженням, який **відрізняється** тим, що до реакційної маси додають метанольний розчин калій гідроксиду та інтенсивно перемішують протягом 10-30 хв. при мольному співвідношенні метанол:калій гідроксид:сірковуглець 2:1:1, потім додають до реакційної маси еквівалентну кількість катіонів деяких 3d-металів, інтенсивно її перемішують при температурі 15-20 °С протягом 15-30 хв. та виділяють з метилксантогенати 3d-металів загальної формули [CH₃OC(=S)S]M_n, де M = Cu⁺, Zn²⁺.

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

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