

УДК 661.8, 678.02

Крутько И.Г., Кипря А.В., Колбаса В.А. (ДонНТУ), Комаров А.С. (ЗАО «Донсталь»), Сацюк К.А. (НПО «Технодон»)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРОУГЛЕРОДА ИЗ ГОЛОВНОЙ ФРАКЦИИ СЫРОГО БЕНЗОЛА ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Рассмотрены физико-химические основы процесса взаимодействия сероуглерода головной фракции сырого бензола с аммиаком. Изучено влияние температуры и мольного соотношения реагентов на степень извлечения сероуглерода из головной фракции. Показана возможность полного извлечения сероуглерода из головной фракции обработкой ее водным раствором аммиака.

Ключевые слова: головная фракция сырого бензола, сероуглерод, аммиак, автоклав.

Во всех схемах переработки сырого бензола, получаемого при коксовании угольной шихты, важной технологической операцией является выделение сероуглеродной фракции (далее – головной фракции) [1,2].

Состав головной фракции зависит от условий ректификации и состава исходного сырого бензола. Головная фракция сырого бензола характеризуется следующими показателями [1]:

Плотность при 20°C, кг/м ³	930–980
Разгонка, °C:	
начало кипения	30–38
температура при отгонке 95%	66–75
Состав, %:	
сероуглерод	20–30
циклопентадиен + дициклопентадиен	20–40
непредельные соединения	10–28
насыщенные углеводороды	до 4,0
бензол	10–50

Близость температур кипения сероуглерода и циклопентадиена (42,5 и 46,5°C) при примерно одинаковом их содержании весьма затрудняет выделение концентрированной сероуглеродной фракции только ректификацией.

В настоящее время в промышленности получил распространение способ переработки головной фракции методом термической полимеризации, основанный на свойстве циклопентадиена образовывать под действием нагрева дициклопентадиен с резко отличной от всех остальных компонентов фракции температурой кипения 170°C [1, 2].

Такой способ переработки головной фракции сырого бензола требует больших затрат времени и энергии, громоздкого оборудования, процесс сопровождается большими потерями сероуглерода.

Технический сероуглерод содержит значительное количество непредельных соединений, которые легко осмоляются и ухудшают его качество. Получение высококачественного сероуглерода требует повторной ректификации. Сероуглерод ядовит и легко воспламеняется. Выделение его из головной фракции в свободном виде сопряжено с пожаро- и взрывоопасностью.

В свете вышеизложенного представляется актуальной разработка новых методов переработки сероуглеродной фракции сырого бензола.

В настоящей статье представлены результаты по исследованию в лабораторных условиях способа извлечения сероуглерода из головной фракции путем связывания его химическим реагентом с получением ценных химических продуктов, безопасных при использовании, хранении и транспортировке.

В качестве реагента для извлечения сероуглерода из головной фракции был испытан водный раствор аммиака. Выбор аммиака обусловлен тем, что он является относительно недорогим и доступным. Кроме того, аммиак может избирательно взаимодействовать с сероуглеродом головной фракции. Получаемые при взаимодействии сероуглерода с аммиаком соединения могут быть использованы для производства важных и ценных химических продуктов.

Применение аммиака не требует специального оборудования, высоких температур и дорогих катализаторов. Другое преимущество данного процесса — высокая скорость взаимодействия при обычных условиях и легкость отделения в виде водных растворов соединений сероуглерода с аммиаком.

В зависимости от температуры химизм процесса взаимодействия сероуглерода с аммиаком может быть представлен следующими реакциями [3–5]:

Схема 1, $t \geq 120^\circ\text{C}$

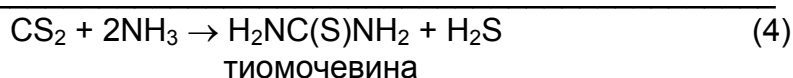
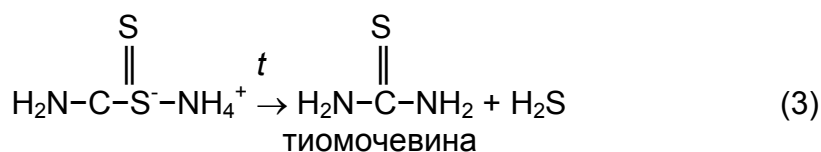
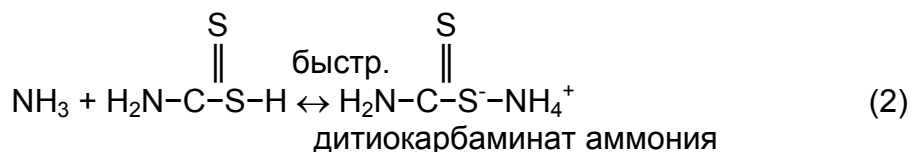
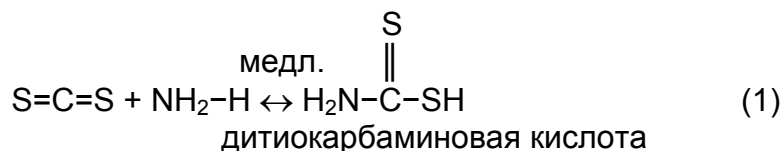


Схема 2, $t = 113^\circ\text{C}$

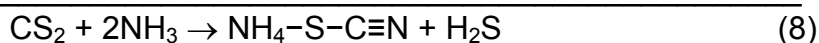
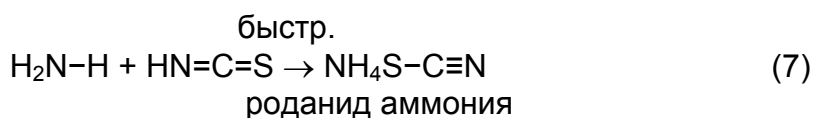
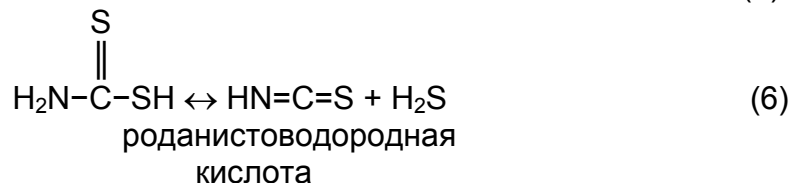
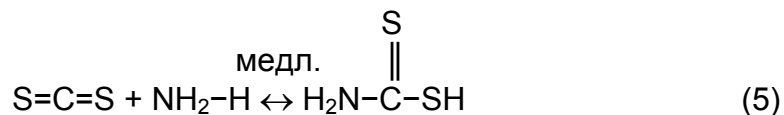
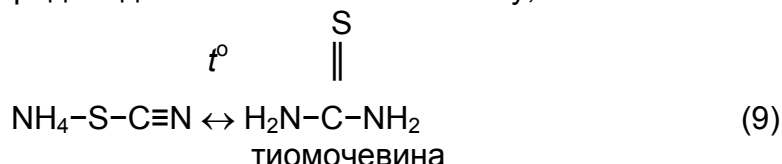
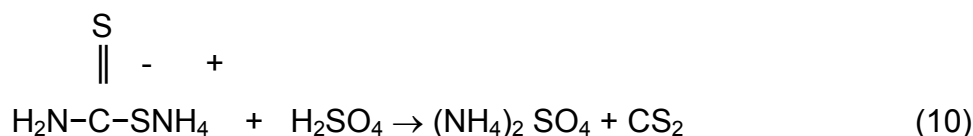


Схема 3. Изомеризация роданида аммония в тиомочевину, $t \geq 160^\circ\text{C}$



В соответствии с представленными реакциями при взаимодействии сероуглерода с аммиаком можно получить роданид аммония, тиомочевину, соли дитиокарбаминовой кислоты.

Кислотное разложение дитиокарбамината аммония, которое реализуется в обычных условиях, позволяет регенерировать сероуглерод.



Таким образом, представляется возможным реализация технологии производства чистого сероуглерода из головной фракции в виде готового продукта.

Очищенный сероуглерод является сырьем для производства вязкозного волокна, ксантогенатов и др. [2, 6].

В настоящее время промышленный органический синтез сероорганических соединений основан на применении сероуглерода или тиомочевины и ее производных. Применение роданистого аммония взамен токсичного и взрывоопасного сероуглерода позволит расширить ассортимент сероорганических продуктов, таких как замещенные тиомочевины, этилен- и пропилен-тиомочевины и др. Роданистоводородная кислота способна легко изомеризоваться в весьма реакционноспособную изотиоциановую кислоту, которая легко вступает в реакции присоединения с ненасыщенными соединениями, аминами. Соли ее легко алкилируются, образуя при этом роданоорганические соединения или реакционноспособные изотиоцианаты.

Основной задачей на данном этапе исследований ставилось извлечение сероуглерода из головной фракции. Поскольку взаимодействие сероуглерода и аммиака протекает через ряд последовательных стадий и зависит от условий проведения процесса, необходимо было определить влияние соотношения реагентов и температуры на степень извлечения сероуглерода из головной фракции.

В лабораторных условиях была проведена серия экспериментов, в которой использовалась головная фракция следующего состава, % (масс.):

- сероуглерод — 26,6;
- циклопентадиен и дициклопентадиен — 39;
- бензол — 26,7;
- легкокипящие ненасыщенные и насыщенные углеводороды — 7,8.

Исследования проводили в автоклаве в температурном интервале $80\text{--}150^\circ\text{C}$, куда помещали смесь головной фракции и водного раствора аммиака.

Компонентный состав головной фракции до и после взаимодействия определяли хроматографическим методом. Хроматограммы представлены на рис.1 и рис.2.

Аммиак использовали в виде водного раствора с концентрацией NH_3 — 25%, плотностью $0,910 \text{ г/см}^3$ (15°C), парциальное давление паров аммиака $0,1 \text{ МПа}$ (40°C).

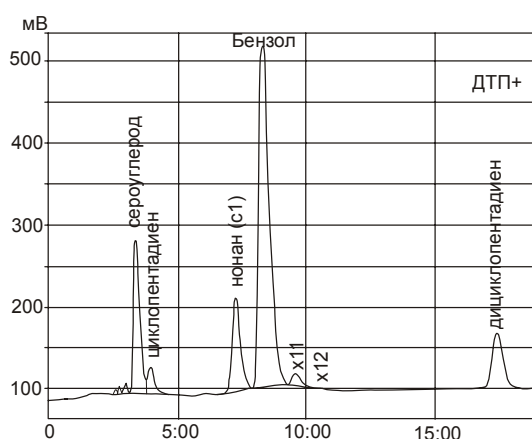


Рис.1. Хроматограмма исходной головной фракции сырого бензола

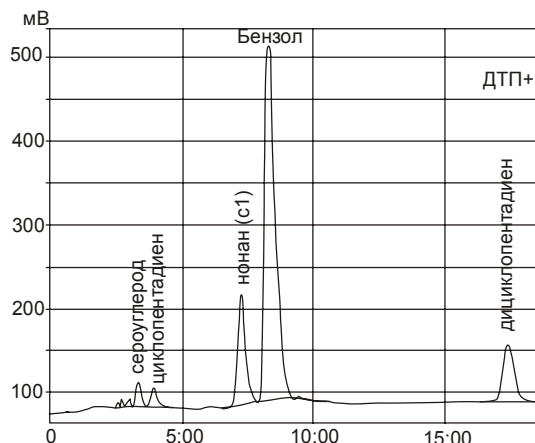


Рис.1. Хроматограмма головной фракции сырого бензола после эксперимента

Так как температура кипения сероуглерода 42°C, а водный раствор аммиака имеет высокое парциальное давление, очевидно, что взаимодействие между CS₂ и NH₃ в интервале температур 80–150°C протекает в газовой фазе. Давление, создаваемое в автоклаве, благоприятно влияет на реакции 4,8, т.к. они идут в газовой среде с уменьшением числа молей компонентов системы и

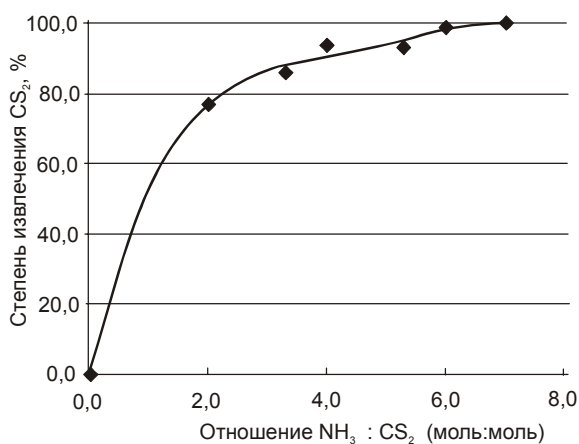
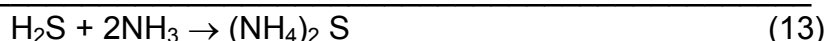


Рис.3. Зависимость степени извлечения CS₂ от соотношения NH₃:CS₂. Температура 120°C, время выдержки 3 ч.

сопровождаются поглощением образующихся продуктов (дитиокарбаминат аммония, тиомочевина, роданид аммония) водной фазой.

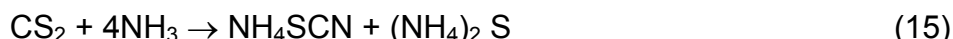
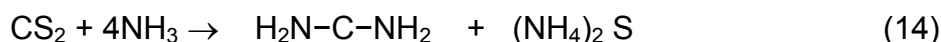
На рис.3 представлены результаты экспериментальных исследований зависимости степени извлечения CS₂ из головной фракции от мольного соотношения NH₃:CS₂. Из полученных данных видно, что при изменении соотношения NH₃:CS₂ с 2:1 до 7:1 степень извлечения сероуглерода увеличивается с 77,3% до 99,8%. При стехиометрическом соотношении NH₃: CS₂ = 2:1 степень

извлечения CS₂ составляет 77,3%. Образующийся по реакциям 4,8 сероводород взаимодействует с аммиаком по схеме:



Возрастание избытка аммиака способствует увеличению степени извлечения сероуглерода до 93,6% (NH₃: CS₂ = 4:1) и достигает значения 99,5 при соотношении NH₃: CS₂ = 6:1.

Суммарное уравнение химической реакции при избытке NH₃ может быть представлено в следующем виде:



Данные по влиянию температуры на процесс представлены на рис.4.

Анализ полученных данных показал, что при увеличении температуры с 85

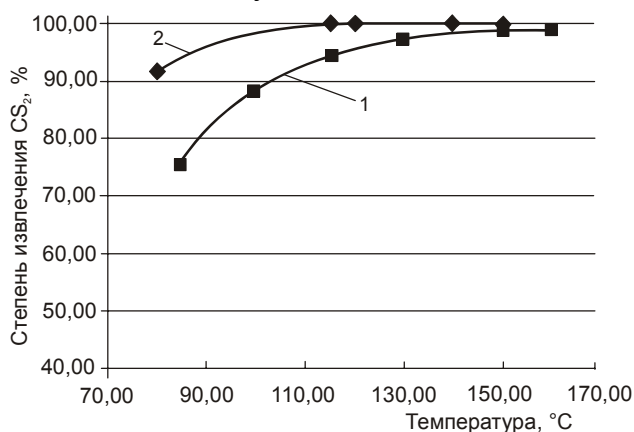


Рис.4. Зависимость степени извлечения сероуглерода от температуры: 1 — соотношение NH₃:CS₂= 5:1; 2 — соотношение NH₃:CS₂= 7:1

до 150°C степень извлечения сероуглерода возрастает с 75,5 до 98% (соотношение NH₃: CS₂ = 5:1). При температуре 115°C достигается практически полное извлечение сероуглерода из органической фазы в водную фазу в форме роданистых соединений (при соотношении NH₃:CS₂ = 7:1). После 115°C изменение степени извлечения от температуры

$\frac{d\eta}{dT}$ носит затухающий характер.

Для выяснения механизма протекания химической реакции взаимодействия сероуглерода с

аммиаком проанализировали водную фазу на содержание роданистого аммония и органическую фазу на содержание сероуглерода.

Кинетические кривые степени извлечения сероуглерода и степени его превращения в роданистый аммоний представлены на рис.5.

По кинетическим кривым можно сделать вывод, что взаимодействие сероуглерода и аммиака при $t = 115^\circ\text{C}$ идет преимущественно по схеме 2 (реакция 8), так как степень превращения CS₂ → NH₄SCN составляет 87% от степени извлечения сероуглерода из головной фракции. Однако, можно предположить, что параллельно наблюдается и превращение сероуглерода по схеме 1.

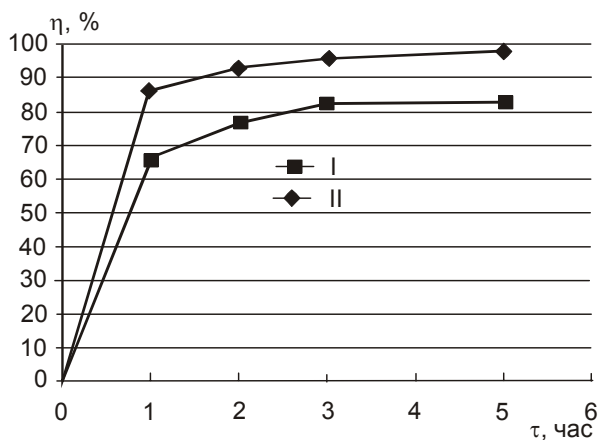


Рис.5. Кинетические кривые степени извлечения сероуглерода из головной фракции(I) и степени превращения сероуглерода в роданистый аммоний (II) при соотношении CS₂:NH₃=5:1, $t=115^\circ\text{C}$

Выводы

Экспериментальные исследования процесса извлечения сероуглерода из головной фракции сырого бензола водным раствором аммиака показали, что процесс протекает через ряд последовательных стадий. По кинетическим кривым определено, что взаимодействие сероуглерода и аммиака при температуре 115°C идет преимущественно с образованием роданида аммония.

Установлено, что при мольном соотношении $\text{NH}_3:\text{CS}_2 = 7:1$ достигается практически полное извлечение сероуглерода из органической фазы в водную в форме роданистых соединений.

Литература

1. Лейбович Р.Е., Обуховский Я.М., Сатановский С.Я. Технология коксохимического производства. — М: Metallurgia, 1966. — 463 с.
2. Коляндра Л.Я. Новые способы переработки сырого бензола. — М.: Metallurgia, 1976 — 192 с.
3. Химическая энциклопедия, т.4, под ред. Зефирова Н.С. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. — 639 с.
4. Губен И. Методы органической химии. Т.III, Вып.3. — М.: ОНТИ, 1935 — 628 с.
5. Кульберг Л.М. Синтезы органических реактивов для неорганического анализа. — М: Госхимиздат, 1947 — 165 с.
6. Попов А.А., Рожнятовский И.И., Зайченко В.М. и др. Применение роданистых солей в органическом синтезе // Кокс и химия, 1973. — № 10. — С. 43–45.

© Крутько И.Г., Кипря А.В., Колбаса В.А., Комаров А.С., Сацюк К.А., 2010

Поступила в редакцию 21.10.2009 г.

УДК 87.53.13

Бутузова Л.Ф., Сафин В.А., Кипря А.В., Бутузов Г.Н., Шакир Ш.М. (ДонНТУ, ИнФОУ НАН Украины), **Маринов С., Стефанова М.** (Институт органической химии с центром фитохимии БАН, г. София)

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ СЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ

Исследованы выход и состав продуктов пиролиза в условиях полукоксования и термофльтрации каменных углей марки Ж восстановленного (ВУ) и слабовосстановленного (СВУ) типов.

Методами экстракции и последующей газо-хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) насыщенных и ароматических фракций из жидких продуктов пиролиза выделено и идентифицировано 120 индивидуальных соединений. Показано, что сернистые угли дают больший выход жидких продуктов, чем малосернистые. Органическая масса СВУ подвергается более глубокому преобразованию в процессе пиролиза по сравнению с органической массой ВУ.

Ключевые слова: каменный уголь, смола, летучие органические соединения.

Источниками основной части промышленных отходов являются угледобывающая, коксохимическая промышленность, электроэнергетика и металлургия.

Значительная часть отходов этих производств выбрасывается в атмосферу, попадает в грунтовые воды или накапливается на ограниченной площади, загрязняя окружающую среду. В процессах переработки угля выделяются газообразные соединения CO_x , SO_x , NO_x (в окислительной среде) или H_2S , NH_3 (в восстановительной среде) и ядовитые органические соединения [1]. Свойства