

сульфату алюмінію з каоліну / [Г.В. Кривець, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова, О.М. Светлейша] // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 4. – С. 126 – 129. 5. Ткачев К.В. Технология коагулянтов / К.В. Ткачев, А.К. Запольский, Ю.К. Кисиль – Л.: Химия, 1978. – 185 с. 6. Лапінський А.В. Дослідження стадії сірчаноокислотного розкладу каолінового концентрату при отриманні на його основі алюмінієвого коагулянта / [А.В. Лапінський, В.І. Супрунчук, І.М. Астрелін, Ю.О. Омельченко та ін.] // Хімічна промисловість. – 1994. – № 5 – 6. – С. 36 – 38. 7. Кривець Г.В. Термoeфекти процесу сульфатизації каоліну / [Г.В. Кривець, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова, В.І. Супрунчук] // Збірник наукових праць Дніпродержинського державного технічного університету (технічні науки). Тематичний випуск „Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”. – 2008. – С. 43 – 46. 8. Кривець Г.В. Дослідження неізотермічної кінетики процесу сульфатизуючого випалу каоліну / [Г.В. Кривець, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова, А.Л. Концевой та ін.] // Наукові вісті НТУУ „КПІ”. – 2009. – № 2. – С. 130 – 134. 9. Теорія процесів виробництва неорганічних речовин: навч. посібник / під ред. А.К. Запольського. – К.: Вища школа, 1992. – 399 с.

Надійшла до редколегії 22.03.10

УДК 661.8, 678.02

И.Г. КРУТЬКО, канд. техн. наук, **А.В. КИПРЯ**, канд. хим. наук,
В.А. КОЛБАСА, ДонНТУ, **А.С. КОМАРОВ**, ЗАО «Донсталь»,
К.А. САЦЮК, НПО «Технодон», г. Донецк

О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРОУГЛЕРОДА ИЗ ГОЛОВНОЙ ФРАКЦИИ СЫРОГО БЕНЗОЛА ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В статті розглянуто фізико-хімічні основи процесу взаємодії сірковуглецю головної фракції сирого бензолу з аміаком. Досліджено вплив температури та мольного співвідношення реагентів на ступінь вилучення сірковуглецю з головної фракції. Показано можливість повного вилучення сірковуглецю з головної фракції обробкою її водним розчином аміаку.

Physicochemical basis of carbon disulphide from crude benzene head fraction interaction with ammonia were considered. The effect of temperature and molar ratio of reagents on extraction degree of carbon disulphide from head fraction was studied. The possibility of carbon disulphide complete removal from head fraction by processing an aqueous solution of ammonia was shown.

Сырой бензол, получаемый в процессе коксования каменных углей, сам по себе не находит практического применения и подвергается дальнейшей переработке для получения чистых продуктов. Схема переработки сырого бензола включает стадию предварительной ректификации, обеспечивающую

отделение низкокипящих и высококипящих сернистых и непредельных соединений. Получаемая при этом смесь низкокипящих компонентов, называемая головной, или сероуглеродной фракцией содержит 25 – 45 % сероуглерода, 15 – 25 % циклопентадиена, и 15 – 35 % бензола. Выход головной фракции составляет 2,0 – 3,5 % [1, 2].

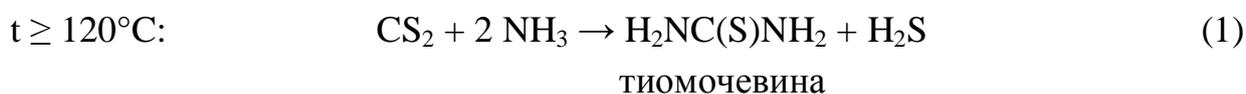
Сероуглерод и циклопентадиен обладают близкими температурами кипения (42,5 и 46,5 °С соответственно) поэтому их практически невозможно разделить только ректификацией. В настоящее время в промышленности переработку головной фракции ведут методом термической полимеризации, основанным на свойстве циклопентадиена образовывать под действием нагрева дициклопентадиен с намного более высокой, чем у всех остальных компонентов фракции температурой кипения 166,6 °С [1, 2].

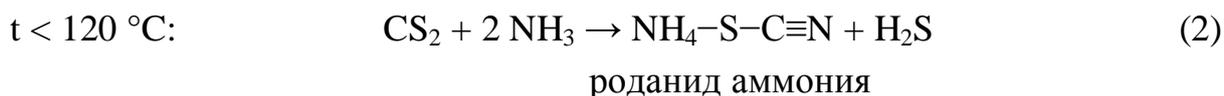
Такой способ переработки головной фракции сырого бензола требует громоздкого оборудования, больших затрат времени и энергии. Процесс сопровождается большими (до 30 %) потерями сероуглерода, бензола, циклопентадиена, сырьем для получения которых является в данном случае каменный уголь – невозобновляемый источник энергии. Упомянутые вещества являются весьма токсичными, попадая в атмосферу, они наносят вред окружающей среде. Таким образом, безвозвратные потери энергии и ресурсов сопровождаются ухудшением экологической обстановки. Выделение сероуглерода из головной фракции в свободном виде сопряжено с пожаро- и взрывоопасностью [1, 2].

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

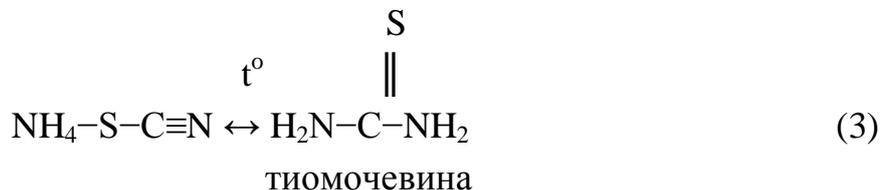
В настоящей статье представлены результаты по исследованию в лабораторных условиях способа извлечения сероуглерода из головной фракции путем связывания его химическим реагентом с получением ценных химических продуктов, безопасных при использовании, хранении и транспортировке.

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





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



Основной задачей на данном этапе исследований ставилось извлечение сероуглерода из головной фракции. Было изучено влияние соотношения реагентов, температуры и времени контакта реагентов 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.

Компонентный состав головной фракции до и после взаимодействия определяли хроматографическим методом. Аммиак использовали в виде водного раствора с концентрацией NH_3 – 25 %, плотностью $0,910 \text{ г/см}^3$ ($15 \text{ } ^\circ\text{C}$).

Первые опыты показали, что реакция аммиака с сероуглеродом при комнатной температуре ($20 - 25 \text{ } ^\circ\text{C}$) в реакторе с мешалкой протекает чрезвычайно медленно, а повышение температуры приводит к большим потерям из-за высокой летучести компонентов реакционной смеси. Поэтому реакцию проводили в герметичном автоклаве, куда помещали смесь головной фракции и водного раствора аммиака, при температуре $80 - 150 \text{ } ^\circ\text{C}$.

На рис. 1 представлены результаты экспериментальных исследований зависимости степени извлечения CS_2 из головной фракции от мольного соотношения $\text{NH}_3 : \text{CS}_2$. Из полученных данных видно, что при изменении соотношения $\text{NH}_3 : \text{CS}_2$ с 2:1 до 7:1 степень извлечения сероуглерода увеличивается с 77,3 % до 99,8 %. При стехиометрическом соотношении $\text{NH}_3 : \text{CS}_2 = 2 : 1$ степень извлечения CS_2 составляет 77,3 %. Образующийся по реакциям (1) и (2) сероводород взаимодействует с аммиаком по схеме 4, что приводит к дополнительному расходу аммиака:



Возрастание избытка аммиака способствует увеличению степени извлечения сероуглерода до 93,6 % ($\text{NH}_3 : \text{CS}_2 = 4 : 1$) и достигает значения 99,5 % при соотношении $\text{NH}_3 : \text{CS}_2 = 6 : 1$.

Данные по влиянию температуры на процесс представлены на рис. 2.

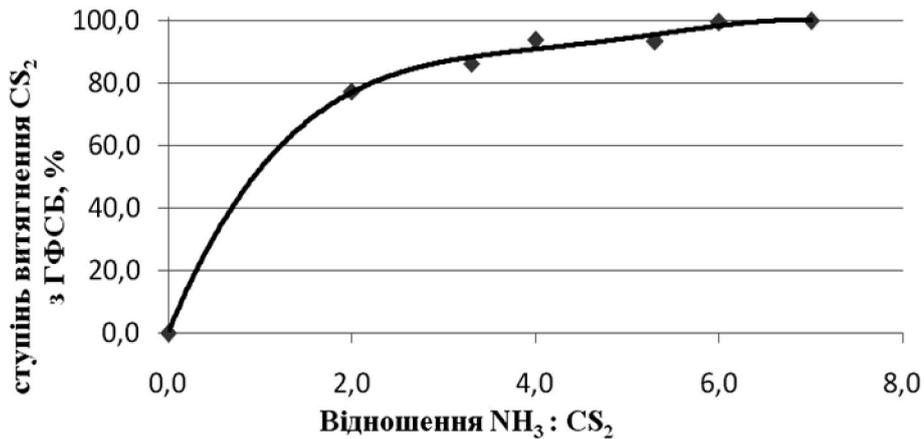


Рис. 1. Зависимость степени извлечения CS_2 от соотношения $\text{NH}_3 : \text{CS}_2$ температура 120 °С, время выдержки 3 ч

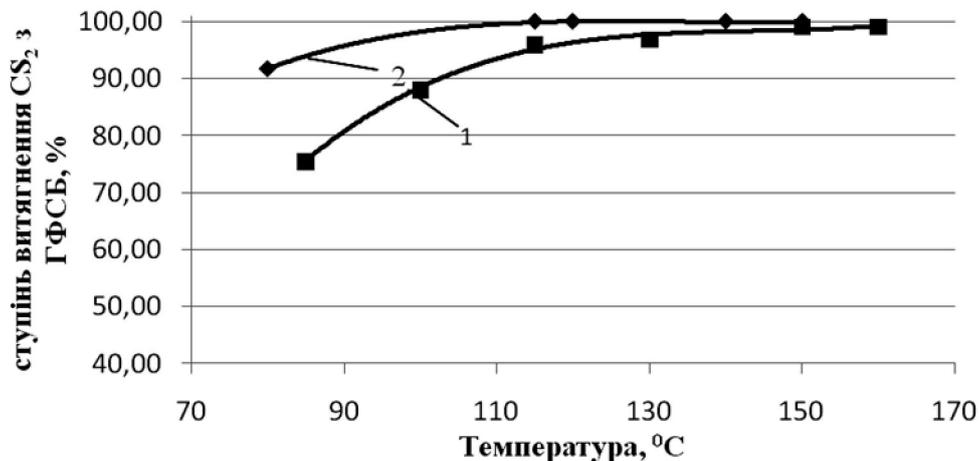


Рис. 2. Зависимость степени извлечения сероуглерода от температуры:
1 – соотношение $\text{NH}_3 : \text{CS}_2 = 5 : 1$, 2 – соотношение $\text{NH}_3 : \text{CS}_2 = 7 : 1$

Анализ полученных данных показал, что при увеличении температуры с 85 до 150 °С степень извлечения сероуглерода возрастает с 75,5 до 98 % (соотношение $\text{NH}_3 : \text{CS}_2 = 5 : 1$).

При температуре 115 °С достигается практически полное извлечение сероуглерода из органической фазы в водную в форме роданистых соединений (при соотношении $\text{NH}_3 : \text{CS}_2 = 7 : 1$).

Кинетические кривые степени извлечения сероуглерода и степени его превращения в роданистый аммоний представлены на рис. 3.

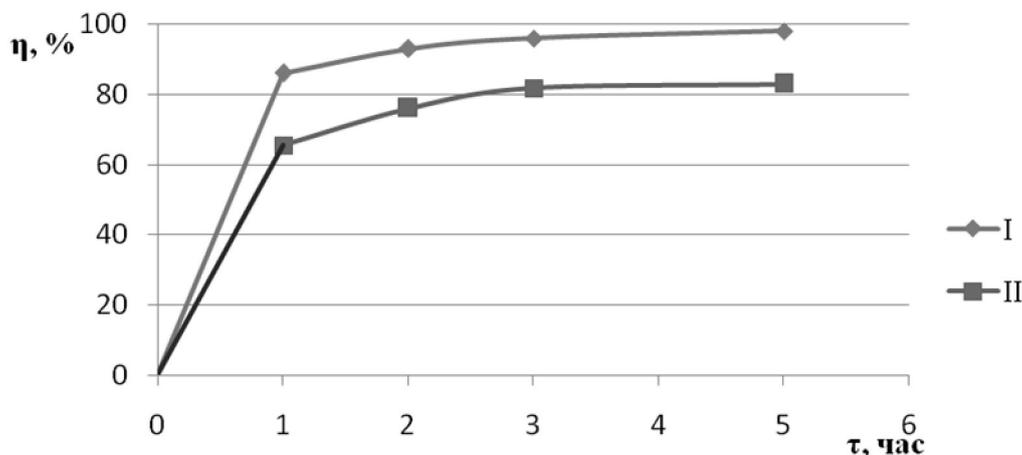


Рис. 3. Кинетические кривые степени извлечения сероуглерода из головной фракции(I) и степени превращения сероуглерода в роданистый аммоний (II) при соотношении $CS_2 : NH_3 = 5 : 1$, $t = 115\text{ }^\circ C$

По кинетическим кривым можно сделать вывод, что взаимодействие сероуглерода и аммиака при $t = 115\text{ }^\circ C$ идет преимущественно с образованием роданида аммония, так как степень превращения CS_2 в NH_4SCN составляет 87 % от степени извлечения сероуглерода из головной фракции.

Выводы.

Показана возможность извлечения сероуглерода из головной фракции сырого бензола обработкой ее водным раствором аммиака.

По кинетическим кривым определено, что взаимодействие сероуглерода и аммиака при температуре $115\text{ }^\circ C$ идет преимущественно с образованием роданида аммония.

Установлено, что при мольном соотношении $NH_3 : CS_2 = 7 : 1$ достигается практически полное извлечение сероуглерода из органической фазы в водную в форме роданистых соединений.

Список литературы: 1. Лейбович Р.Е. Технология коксохимического производства / Р.Е. Лейбович, Е.И. Яковлева, А.Б. Филатов. – М.: Металлургия, 1982. – 360 с. 2. Коляндр Л.Я. Новые способы переработки сырого бензола / Л.Я. Коляндр. – М.: Металлургия, 1976 – 192 с. 3. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под. ред. Н.С. Зефирова]. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. – Т. 4. – 1995 – 639 с. 4. Губен И. Методы органической химии: в 4 т. / И. Губен – М.: ОНТИ, 1935. – Т. 3, Вып. 3. – 1935 – 628 с. 5. Кульберг Л.М. Синтезы органических реактивов для неорганического анализа / Л.М. Кульберг. – М.: Госхимиздат, 1947 – 165 с.