

УДК 502.37: 662.74 + 547.386

А. П. Ранский, д. х. н., проф.; Т. С. Титов

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ РЕАГЕНТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СЕРОУГЛЕРОДА ГОЛОВНОЙ ФРАКЦИИ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В статье рассмотрены технологические особенности выделения головной фракции сырого бензола на современных коксохимических производствах, проведен обзор существующих методов переработки головной фракции и утилизации сероуглерода, предложен реагентный метод извлечения сероуглерода с образованием солей N,N-диалкилдитиокарбаминных кислот, и также дальнейшее их перспективное практическое использование.

Ключевые слова: коксохимическое производство, ректификация, головная фракция сырого бензола, утилизация, сероуглерод, дитиокарбаматы, присадки.

Введение

Интенсивные газовые выбросы от предприятий металлургического комплекса на сегодняшний день являются одной из наиболее актуальных техногенных проблем в нашей стране и во всем мире. Коксохимическая промышленность Украины – неотъемлемая часть металлургического комплекса, одна из отраслей тяжелой промышленности, которая негативно влияет на окружающую среду, поскольку в процессе производства происходит образование значительного количества высокотоксичных органических веществ. Кроме этого, имеет место образование большого количества угольной пыли в процессе подготовки угля перед коксованием. Так, при обогащении рядового угля на коксохимических заводах образуется более 12 млн. т. отходов за год, которые содержат значительное количество угля.

Важным аспектом охраны окружающей среды во время деятельности коксохимических предприятий является разработка новых процессов и технологий, направленных на уменьшение объемов образования отходов и реализацию безотходного коксохимического производства [1].

В данной работе нами проанализированы имеющиеся промышленные методы переработки головной фракции сырого бензола, которые являются достаточно материало- и энергоемкими, а сам процесс – пожаро- и взрывоопасным и сопровождается большими потерями сероуглерода (до 30 %), бензола, циклопентадиена, сырьем для получения которых является такой невозобновляемый природный ресурс, как каменный уголь. Попадая в атмосферу, эти вещества наносят вред окружающей среде вследствие своей высокой токсичности [9].

Поэтому актуальным остается вопрос рациональной с экологической точки зрения переработки головной (или сероуглеродной) фракции сырого бензола и выделения в частности такого токсичного компонента, как сероуглерод, путем его химического модифицирования с получением ценных химических продуктов, которые находят дальнейшее использование в промышленности.

Образование головной фракции сырого бензола в процессе коксохимического производства

Во время высокотемпературного коксования угольной шихты в коксовой камере рядом с коксом образуются летучие химические продукты, представляющие собой сложную неоднородную систему, в состав которой входят газо- и парообразные вещества – продукты термического разложения каменного угля.

Основными летучими продуктами высокотемпературного коксования являются: коксовый газ, пирогенетическая влага, нафталин, аммиак, сероводород с другими серосодержащими соединениями, цианистые соединения, ароматические углеводороды (сырой бензол), высокотемпературная каменноугольная смола и пр. [1].

На рис. 1 изображена упрощенная технологическая схема процесса коксования угля с образованием сероуглеродной (головной) фракции.

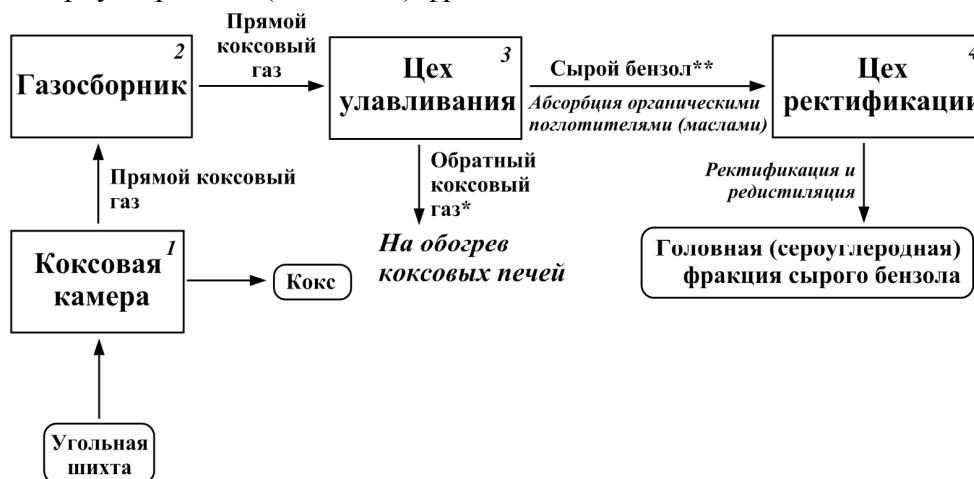


Рис. 1. Технологическая схема процесса образования головной фракции сырого бензола

Примечания: * – обратный коксовый газ представляет собой смесь H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , N_2 , O_2 , остатков H_2S , ароматических и углеводородов ненасыщенного ряда, незначительного количества оксидов азота NO_x ;

** – в состав сырого бензола входят бензол и его гомологи (80 – 90 %) с примесями ненасыщенных и серосодержащих соединений, фенолов, пиридиновых оснований и пр.

Смесь паро- и газообразных продуктов коксования, поступающая в газосборники из коксовых камер, образует так называемый прямой коксовый газ. Содержание компонентов прямого коксового газа приводится в таблице 1.

Таблица 1

Содержание химических продуктов прямого коксового газа

Компонент	Концентрация, г/м ³
Пары воды (пиролизной и влаги шихты)	250 – 450
Пары смолы	80 – 150
Ароматические углеводороды	30 – 40
Аммиак	8 – 13
Нафталин	до 10
Сероводород	6 – 40
Циановодород	0,5 – 2,5

Кроме вышесказанного, в состав прямого коксового газа входят сероуглерод (CS_2), углерода сульфоксид (COS), тиофен (C_4H_4S) и его гомологи, легкие пиридиновые основания (0,4 – 0,6 г/м³), фенолы и пр.

Сырой бензол, представляющий собой многокомпонентную систему, основными составляющими которой являются одноядерные ароматические углеводороды и различные примеси, удаляют из прямого коксового газа абсорбцией органическими поглотителями (маслами).

Поскольку сырой бензол не находит практического применения, он подвергается последующей переработке в цехе ректификации для получения чистых продуктов. Как примеси в сыром бензоле содержатся ненасыщенные и серосодержащие соединения, фенолы, пиридиновые основания и пр. Количество разнообразных химических соединений, содержащихся в сыром бензоле, достаточно значительное. Большинство из них содержатся

в незначительных количествах и в чистом виде практического значения не имеют.

Основная масса сырого бензола выкипает до 180 °С. Выше этой температуры кипят легкокипящие отгоны поглощающего масла, а также ненасыщенные соединения, содержащиеся в сыром бензоле. Все соединения, входящие в состав сырого бензола (отгон до 180 °С), условно делят на пять групп, содержание и состав которых приводится в таблице 2.

Таблица 2

Группы соединений низкокипящей фракции сырого бензола

Группа	Основные соединения, входящие в состав группы	Содержание, %
Ароматические углеводороды	бензол, толуол, диметилбензолы (ксилолы), этилбензол, триметилбензолы, этилтолуолы	80 – 95
Ненасыщенные соединения	циклопентадиен, стирол, кумарон, инден с гомологами, циклогексен, метилциклогексен	5 – 15
Серосодержащие соединения	сероводород, сероуглерод, тиофен, метилтиофен, диметилтиофены, триметилтиофены	0,2 – 2,0 (в перерасчёте на серу)
Насыщенные углеводороды жирного и гидроароматического ряда	циклопентан, метилциклопентаны, циклогексан, метилциклогексаны, гептан, гексан	0,3 – 2,0
Прочие	фенол, азотистые соединения, нафталин	менее 1,0

Для очистки сырого бензола и его фракций от ненасыщенных и серосодержащих соединений в промышленности нашли применение сернокислотная очистка и каталитическая гидроочистка [1]. Независимо от избранного метода очистки сначала выделяют сероуглеродную фракцию сырого бензола, что сохраняет смолообразующие ресурсы для производства полимерных смол, позволяет использовать сероуглеродную фракцию для получения сероуглерода и циклопентадиена [2].

В современной практике переработки сырого бензола широкое применение получила полунепрерывная технологическая схема Гипрококса отдельной переработки двух бензолов – первого и второго. Согласно этой схеме предусматривается непрерывный отбор сероуглеродной (головной) фракции, чистых бензола и толуола, периодическая ректификация остатка, второго бензола и сероуглеродной фракции. Для осуществления этих задач в цехах ректификации имеются агрегаты непрерывного и периодического действия, состоящие из ректификационных колонн и конденсаторно-охлаждающей аппаратуры, мерников и сборников продуктов процесса.

Выделения головной фракции из первого сырого бензола является важной технологической операцией во всех схемах переработки сырого бензола, в том числе и в установках гидроочистки. Предварительное выделение сероуглеродной фракции позволяет отделить от бензол-толуол-ксилольной (или БТК) фракции сероуглерод, не удаляющийся в процессе сернокислотной очистки, значительное количество примесей насыщенного характера, а также основную массу циклопентадиена, который способствует смолообразованию при сернокислотной очистке.

Количество сероуглеродной (головной) фракции, колеблющееся в пределах 2 – 3 % от первого бензола, как и состав, зависит от условий ректификации и состава исходного сырого бензола [1]. Согласно данным хроматографического контроля в таблице 3 приводится усредненный состав сероуглеродной фракции Ясиновского коксохимического завода (г. Макеевка).

Таблица 3

Физические характеристики и состав сероуглеродной (головной) фракции ЯКХЗ

Название физической характеристики или компонента	Значение
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,93 – 0,98
Разгонка, °С:	
начало кипения.....	30 – 38
температура при отгонке.....	60 – 75
Состав, %	
бензол.....	24,00 – 40,63
сероуглерод.....	17,29 – 28,75
..	5,96 – 6,91
тиофен.....	5,48 – 12,98
циклопентадиен.....	1,55 – 15,91
.	
дициклопентадиен.....	10,12 – 30,42
сероводород, насыщенные углеводороды, амилены и прочие ненасыщенные соединения.....	

Головная фракция, образуемая путем полунепрерывной ректификации сырого бензола представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с неприятным запахом, со временем приобретающую желтую окраску за счет окисления ее составляющих.

Переработку сероуглеродной фракции проводят методом термической полимеризации, основанном на свойствах циклопентадиена образовывать при нагревании дициклопентадиен, температура кипения которого резко отличается от температур остальных компонентов фракции. Образующийся дициклопентадиен отделяют путем последующей ректификации.

Несмотря на то, что из всех серосодержащих соединений сырого бензола промышленное значение имеет лишь сероуглерод, если его в сероуглеродной фракции мало (менее 10 – 15%), то ее перерабатывают только для выделения дициклопентадиена и бензольной фракции [1].

Такой способ переработки головной фракции сырого бензола имеет ряд недостатков: значительные затраты времени и энергии, использование громоздкого оборудования, большие потери сероуглерода во время самого процесса.

Другим способом «утилизации» головной фракции является нерациональное и экологически недопустимое ее сжигания как печного топлива на различных промышленных предприятиях.

Физико-химические и токсикологические характеристики сероуглерода

Наряду с тиофеном и его гомологами сероуглерод является основным представителем серосодержащих соединений в сыром бензоле. При этом с повышением температуры коксования содержание данных веществ увеличивается. При условиях тщательной ректификации, сероуглерод почти полностью концентрируется в головной фракции [1].

Чистый сероуглерод – тяжелая (1,29 г/см³) бесцветная жидкость. Свежеперегнаный сероуглерод имеет эфирный запах, но при длительном хранении запах становится острым, похожим на запах редьки. Основные физико-химические характеристики этого вещества приведены в таблице 4 [3].

Таблица 4

Основные физико-химические характеристики чистого сероуглерода

Название характеристики и единица измерения	Значение
Характеристика молекулы CS ₂ : структурная формула..... молярная масса, г/моль.....	S=C=S 76
Точки фазового перехода: температура плавления, °С.....	-111,61
температура затвердевания, °С.....	-116,8
температура кипения, °С.....	46,25
Термодинамические и оптические свойства (при 20 °С): массовая теплоемкость c _p жидкого сероуглерода, Дж/(кг·К).....	1000
теплота испарения при 0 °С, Дж/г.....	374,7
теплота плавления, Дж/г.....	57,78
теплота сгорания (жидкого), кДж/моль.....	1075
показатель преломления для D-линии натрия (λ = 589,3 нм).....	1,6276

Сероуглерод применяют для получения ксантогената целлюлозы в вискозном производстве, дитиокарбоновых кислот, для промышленного синтеза CCl₄, как растворитель, экстрагент, вулканизирующий агент для каучука и инсектицид (благодаря его особой токсичности по отношению к низшим животным).

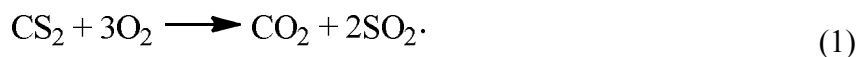
В промышленности сероуглерод получают реакцией метана или природного газа с парами серы при наличии силикагеля при температуре 500 – 700 °С в камере из хромоникелевой стали. Также сероуглерод получают путём взаимодействия древесного угля и паров серы при 750 – 1000 °С, выделяя его дистилляцией [8].

Независимо от способа получения сероуглерода его производство относят к особо опасным, что обусловлено высокой токсичностью сероуглерода (ПДК паров сероуглерода в производственных помещениях в разных странах составляет от 1 до 10 – 60 мг/м³, смертельная доза сероуглерода составляет 10 г/м³), а также высокой пожарной опасностью сероуглерода, имеющего очень низкую температуру вспышки и самовоспламенения (236 °С), способностью сероуглерода электризоваться, образовывать взрывоопасные смеси с кислородом воздуха в широких пределах концентраций. Пары сероуглерода вызывают главным образом поражение нервной системы, а длительная работа в атмосфере с превышением ПДК паров сероуглерода может привести к хроническим отравлениям, которые проявляются в различных формах нервных и психических расстройств [3].

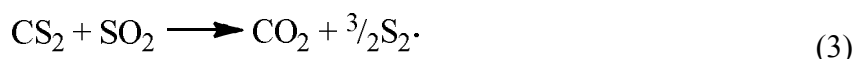
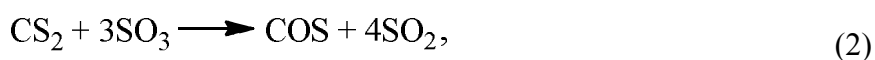
Методы утилизации сероуглерода головной фракции коксохимических производств

Поскольку сероуглерод является чрезвычайно ядовитым и легко самовоспламеняется, его выделение из головной фракции в чистом виде связано с пожаро- и взрывоопасностью.

Для обезвреживания сероуглерода, содержащегося в головной фракции, практикуют его сжигание в составе печного топлива:



При недостаточном количестве кислорода возможно образование CS, COS и паров серы, а также протекание побочных реакций:

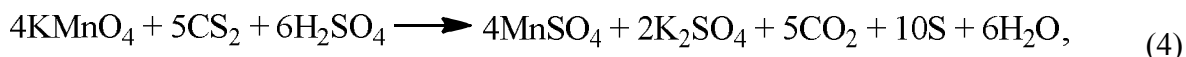


Таким образом, в результате сжигания сероуглерода образуется большое количество

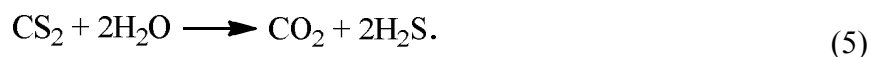
высокотоксических соединений серы.

Более приемлемыми методами обезвреживания сероуглерода являются следующие:

а) окисление перманганатом калия при нагревании с образованием сульфатов двух металлов и элементарной серы:



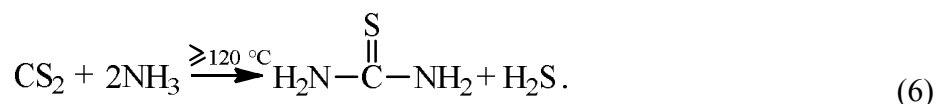
б) гидролиз сероуглерода водяным паром при температуре 400 – 450 °С:



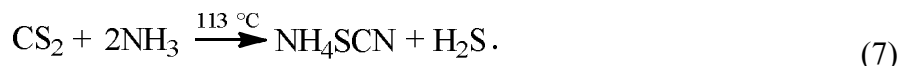
Однако в этом случае образуется высокотоксический сероводород [4].

Как реагент для выделения сероуглерода из головной фракции был испробован водный раствор аммиака [5]. Аммиак является относительно недорогим и доступным реагентом, который может избирательно взаимодействовать с сероуглеродом головной фракции. Полученные при взаимодействии сероуглерода с аммиаком соединения могут быть использованы для производства важных и ценных химических продуктов.

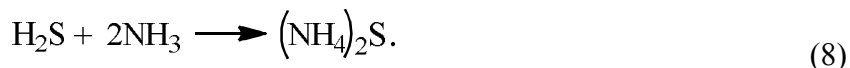
В зависимости от температуры химизм процесса взаимодействия сероуглерода с аммиаком может быть проиллюстрирован следующими реакциями:



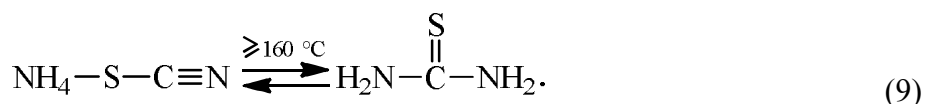
Это и последующее химическое уравнение (7) суммарные. Одним из промежуточных продуктов реакции (6) является дитиокарбамат аммония.



При этом для связывания выделяющегося сероводорода необходим избыток аммиака [9]:

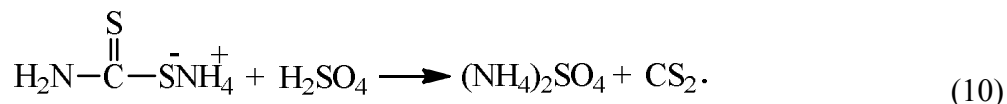


Роданид аммония изомеризируется в тиомочевину по следующей схеме:



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

Кислотное разложение дитиокарбамата аммония, реализующееся при обычных условиях, позволяет регенерировать сероуглерод:

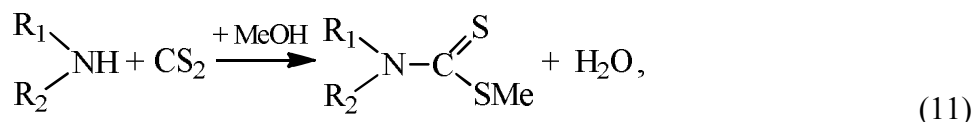


Таким образом, становится возможной реализация технологии выделения чистого сероуглерода из головной фракции в виде готового продукта [5]. Однако, на наш взгляд, эту технологию тяжело реализовать в реальных (промышленных) условиях.

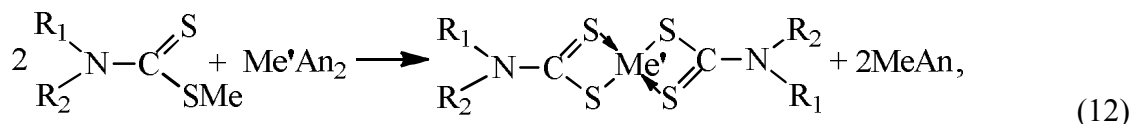
Утилизация сероуглерода путем образования N,N-диалкилдитиокарбаматов металлов

Учитывая то, что выделение сероуглерода в чистом виде несет эколого-техногенной опасность, была разработана двухстадийная (однореакторная) технология утилизации сероуглерода в составе сероуглеродной фракции, которая включает образование солей N,N-диалкилдитиокарбаминовой кислоты из сероуглерода головной фракции без выделения

или концентрирования последнего [6 – 7]:



где $R_1 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$; $R_2 = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$, $Me = K^+, Na^+, NH_4^+, R_1NH_3^+$ с последующим их превращением в соответствующие N,N-диалкилдитиокарбаматы некоторых s-, p- и d-металлов по схеме:



где $Me' = Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$;
 $An = Cl^-, NO_3^-, \frac{1}{2}SO_4^{2-}$.

Физико-химические характеристики полученных соединений приведены в таблицах 5, 6.

Таблица 5

Физико-химические характеристики диалкилдитиокарбаматов общей формулы $R^1R^2NC(=S)SMe$

№ соед.	Заместители		Катион Me^+	Молекул. масса	Брутто-формула	$T_{пл.}, ^\circ C$	Выход, %
1	CH ₃	CH ₃	Na	143	C ₃ H ₆ S ₂ NNa	438*	85
2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Na	171	C ₅ H ₁₀ S ₂ NNa	93-95	81
3	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	Na	199	C ₇ H ₁₄ S ₂ NNa	54-59	95
4	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	Na	227	C ₉ H ₁₈ S ₂ NNa	39-40	92
5	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅ NH ₃	166	C ₅ H ₁₄ S ₂ N ₂	38-42	90

Примечание: * – температура самовозгорания.

Таблица 6

Физико-химические характеристики N,N-диалкилдитиокарбаматов общей формулы $Me'L_2$ *

Группы металлов относительно но положения в ПС**	Общая формула металл-хелата	Брутто-формула	Выход %	$T_{пл.}$ (з разлож.), $^\circ C$	Цвет соединения	Мол. масса	Вычислено, %		Найдено, %	
							N	Me'	N	Me'
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
s-металлы	MgL ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Mg	41,8	> 260	белый	264	10,58	9,18	10,06	8,95
	CaL ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Ca	40,3	> 300	белый	280	9,99	14,29	9,58	14,07
	SrL ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Sr	35,6	> 310	белый	328	8,54	26,71	8,17	26,20
	BaL ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Ba	36,4	> 280	белый	377	7,42	36,35	7,14	36,02
p-металлы	SnL ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Sn	85,3	152 – 160	желтый	359	7,80	33,06	7,34	32,91
	PbL ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Pb	72,6	170 – 180	светло-серый	447	6,26	46,29	5,88	45,81
d-металлы	CuL ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Cu	95,4	185 – 200	коричневый	304	9,22	20,91	8,89	20,54
	ZnL ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Zn	88,8	254 – 257	белый	305	9,16	21,38	8,66	21,27
	CdL ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Cd	83,9	> 325	светло-желтый	352	7,94	31,86	7,43	31,48
	HgL ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	76,9	160 – 171	серый	441	6,35	45,48	6,02	44,95
	MnL ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Mn	82,8	175 – 190	желто-серый	295	9,49	18,60	9,09	18,14
	FeL ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Fe	92,4	175 – 180	черный	296	9,46	18,85	8,97	18,37
	CoL ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Co	83,5	260 – 275	зеленый	299	9,36	19,69	9,24	19,20
NiL ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Ni	96,2	270 – 285	светло-зеленый	299	9,37	19,62	9,03	19,25	

Примечания: * – условное обозначение органического лиганда L: $(CH_3)_2NC(=S)S^-$;

** – Принятое сокращение: ПС – периодическая система химических элементов.

Практическое применение полученных продуктов химического связывания сероуглерода

Было установлено, что диалкилдитиокарбаматы используют как присадки к индустриальным маслам, обладающие противоизносными, противозадирными, антиокислительными и антикоррозионными свойствами, благодаря одновременному наличию в их структурах таких элементов, как Сульфур и Азот. Совместное наличие этих элементов обеспечивает маслам лучшие антиокислительные и противокоррозионные свойства по сравнению с соединениями, содержащими отдельно Сульфур или Азот.

Диалкилдитиокарбаматы металлов общей формулы $[R^1R^2NC(=S)S]_nMe'$, где Alk: $R_1 = R_2$, $R_1 \neq R_2$, гетероциклический радикал; $Me' = Zn, Cd, Ni, Co, As, Bi, Sb, Se, Ba, Mg$; $x = 2, 3$, благодаря своим высоким противокоррозионным свойствам, используют в моторных маслах, работающих при повышенных температурах.

Практическое применение таких соединений нашла присадка Ванлюб-61 (Ванлюб-AZ), которая состоит из 50 % масс. диалкилдитиокарбаматов металлов (Cd, Zn) в моторном масле, а также присадка S-6852 – диалкилдитиокарбаматы бария [10].

Другие ученые предлагают использовать как антиокислительные присадки к маслам дитиокарбаматы общей формулы $R^1R^2NC(=S)SR^3$, где $R_1 = R_2 =$ алкил, циклоалкил, арил или гидроксилсодержащие углеводородные радикалы; насыщенные и ненасыщенные N, O-содержащие гетероциклические радикалы; R_3 – полибутеновый радикал со средней молекулярной массой менее 1500 [11].

Дитиокарбаматы обладают также ценными аналитическими свойствами, что позволяет применять их как реагенты различного целевого назначения, а высокая реакционная способность и относительная простота синтеза обуславливают их широкое использование в органическом синтезе, флотации при обогащении, вулканизации каучука, в медицине и биологии как протекторы радиационной защиты (дитиокарбаматы редкоземельных металлов), а также как исходные соединения при синтезе ХСЗР [12].

Выводы

1. Рассмотрены технологические особенности выделения головной фракции сырого бензола на современных коксохимических производствах, а также приведены состав и физико-химические характеристики головной фракции сырого бензола, содержащего высокотоксический сероуглерод.
2. Проведен обзор основных методов переработки головной фракции и утилизации сероуглерода, показаны их преимущества и недостатки.
3. Рассмотрены реагентный метод извлечения сероуглерода с образованием N, N-диалкилдитиокарбаматов.
4. Рассмотрена возможность практического использования металлических солей и производных дитиокарбаминовых кислот в различных отраслях промышленного производства.

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. Пеликс А. А. Химия и технология сероуглерода / А. А. Пеликс, Б. С. Аранович, Е. А. Петров, Р. В. Котомкина. – Л. : Химия, 1986. – 224 с.
4. Получение дитиокарбаматов металлов при обезвреживании сероуглерода, образующегося на коксохимических предприятиях Украины / О. В. Резниченко, М. В. Евсеева, А. П. Ранский [и др.] // Сотрудничество для решения проблемы отходов : 7-я Международная конф., 8 – 9 апреля 2010 г. : тезисы докл. – Харьков, 2010. – Режим доступа до матеріалів конференції: <http://waste.ua/cooperation/2010/theses/reznichenko.html>
5. Физико-химические основы извлечения сероуглерода из головной фракции сырого бензола химическим

методом / И. Г. Крутько, А. В. Кипря, В. А. Колбаса [и др.] // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2010. – Випуск 14. – Режим доступу до журн.: http://www.pbuv.gov.ua/portal/natural/Npdntu/Chim/2010_14/Krutko.pdf.

6. Пат. 43463 Україна, МПК⁹ С 01 В 21/00. Спосіб очищення бензольної фракції коксохімічного виробництва від сірковуглецю / Ранський А. П., Лук'яненко В. В., Лук'яненко А. В., Боднарчук В. М.; заявник та патентовласник Ранський А. П., Лук'яненко В. В., Лук'яненко А. В., Боднарчук В. М. – № u200811294 ; заявл. 18.09.2008 ; опубл. 25.08.2009, Бюл. № 16.

7. Пат. 43462 Україна, МПК⁹ С 01 В 21/00. Спосіб очищення бензольної фракції коксохімічного виробництва від сірковуглецю / Ранський А. П., Лук'яненко В. В., Лук'яненко А. В., Боднарчук В. М.; заявник та патентовласник Ранський А. П., Лук'яненко В. В., Лук'яненко А. В., Боднарчук В. М. – № u200811292 ; заявл. 18.09.2008 ; опубл. 25.08.2009, Бюл. № 16.

8. Химическая энциклопедия: в 6 т. / [под ред. Зефирова Н.С.] – М.: Большая Российская энциклопедия, 1988.– Т. 4. – 1995. – С. 654.

9. Крутько И. Г. Извлечение сероуглерода из головной фракции сырого бензола раствором аммиака. Состав и свойства органической и водной фаз / И. Г. Крутько, А. В. Кипря, А. С. Комаров // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2011. Випуск 17. – С. 167 – 171.

10. Присадки к смазочным маслам. Труды ИХП АН АзССР. – Баку : Изд. АН АзССР, 1967. – Вып. 1. – 298 с.

11. Pat. 3399041 Unites States Patent. IPO C07C 323/25. Stabilization of hydrocarbon lubricating oils, greases and fuels / Leo J. McCabe. Claimer and patent holder MOBIL OIL CORP. – № 522044 ; claimed 21.01.66; published 27.08.68.

12. Бырько В. М. Дитиокарбаматы (Аналитические реагенты): монография / В. М. Бырько – М. : Химия, 1984. – 342 с.

Ранский Анатолий Петрович – д. х. н., профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии, тел. (0432) 65-97-27, e-mail: ranskiy@mail.ru.

Титов Тарас Сергеевич – аспирант кафедры химии и химической технологии, тел. (0432) 50-48-09, e-mail: tarastitov@rambler.ru.

Винницкий национальный технический университет.