

УНИВЕРЗИТЕТ У ПРИШТИНИ
СА ПРИВРЕМЕНИМ СЕДИШТЕМ У
КОСОВСКОЈ МИТРОВИЦИ

ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА

Горан Б. Милентијевић

**ПРОУЧАВАЊЕ РЕАКЦИЈЕ СИНТЕЗЕ
И ЕФИКАСНОСТИ ПРИМЕНЕ
ФЛОТАЦИОНИХ РЕАГЕНАСА НА
БАЗИ АЛКИЛ-КСАНТОГЕНАТА**

Докторска дисертација

Косовска Митровица, 2024

UNIVERSITY OF PRISTINA
TEMPORARY SETTLED IN
KOSOVSKA MITROVICA

FACULTY OF TECHNICAL SCIENCES

Goran B. Milentijević

**STUDY OF THE SYNTHESIS REACTION
AND THE EFFICIENCY OF
APPLICATION OF ALKYL-
XANTOGENATE-BASED FLOTATION
REAGENTS**

Doctoral Dissertation

Kosovska Mitrovica, 2024

Ментор:

Проф. др Милутин Милосављевић, редовни професор

Универзитет у Приштини са привременим седиштем у Косовској
Митровици, Факултет техничких наука

Чланови комисије:

Доц. др Марко Стаменић, доцент

Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Проф. др Светомир Милојевић, редовни професор

Универзитет у Приштини са привременим седиштем у Косовској
Митровици, Факултет техничких наука

Датум одбране: _____

ПРОУЧАВАЊЕ РЕАКЦИЈЕ СИНТЕЗЕ И ЕФИКАСНОСТИ ПРИМЕНЕ ФЛОТАЦИОНИХ РЕАГЕНАСА НА БАЗИ АЛКИЛ-КСАНТОГЕНАТА

Сажетак

У овој докторској дисертацији представљени су нови технолошки поступци синтезе алкалних алкил-ксантогената и алкил-тионкарбамата (флотациони реагенси) и ефикасност њихове примене у процесу флотације. Главни циљеви истраживања докторске дисертације су оптимизација синтезе иновативним поступцима алкалних алкил-ксантогената и О-алкил-тионкарбамата. Лабораторијски поступци синтезе су оптимизовани у циљу дефинисања параметара (време реакције, температура, моларни однос реактаната и селекција растварача) и испитани у полуиндустријским размерама. Структура синтетизованих једињења је потврђена FTIR, ^1H NMR и ^{13}C NMR спектроскопијом и MS спектрометријом, а чистоћа је одређена GC анализом. Узимајући у обзир значај синтетизованих једињења као селективних флотационих реагенса, применом новог оптимизованог процеса синтезе, постигнута су значајна побољшања у односу на раније познате поступке добијања ових једињења. Ова побољшања се огледају у повећању конверзије реакције синтезе, чистоће добијених једињења, једноставности процеса, благих реакционих услова, краћег времена реакције, малог утицаја на животну средину и смањене количине нуспроизвода. У овој докторској дисертацији дефинисан је начин примене синтетисаних једињења у процесу флотације на реалном узорку минерала. Резултатима испитивања ефеката концентрације бакра у флотацији руде употребом добијених производа по дефинисаним оптималним технолошким поступцима производње, потврђена је већа ефикасност у флотацији у компарацији са комерцијалним производима присутних на тржишту. Дефинисани су услови лагеревања финалних производа на основу добијених резултата деградације алкалних алкил-ксантата у зависности од хемијских параметара (концентрације, рН-вредности и стабилизатора) и температуре. Због изражених предности оптимизованих поступака синтезе производа, развијена оптимална процедура је изразито применљива у индустријским размерама. Такође, у овој докторској дисертацији дефинисана је реакција синтезе тиурам дисулфида и моносулфида, с обзиром на њихово подручје примене и значајну сличност у структуралној грађи са диксантогенатима и анхидридима ксантогене киселине, што указује на даље правце истраживања ових једињења.

Кључне речи: алкил-ксантогенат, алкил-тионкарбамат, флотација, конверзија, синтеза.

Научна област: Техничко-технолошке науке

Ужа научна област: Технолошко инжењерство

УДК број:

STUDY OF THE SYNTHESIS REACTION AND THE EFFICIENCY OF APPLICATION OF ALKYL-XANTOGENATE-BASED FLOTATION REAGENTS

Abstract

In this doctoral dissertation, new technological procedures for the synthesis of alkaline alkyl xanthogenates and alkyl thiocarbamates (flotation reagents) and the effectiveness of their application in the flotation process are presented. The main research objectives of the doctoral dissertation are the optimization of the synthesis of alkaline alkyl xanthogenates and O-alkyl thiocarbamates using innovative procedures. The laboratory synthesis procedures were optimized in order to define the parameters (reaction time, temperature, molar ratio of reactants and solvent selection) and tested on a semi-industrial scale. The structure of the synthesized compounds was confirmed by FTIR, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectroscopy and MS spectrometry, and the purity was determined by GC analysis. Taking into account the importance of the synthesized compounds as selective flotation reagents, by applying a new optimized synthesis process, significant improvements were achieved with respect to the previously known methods of obtaining these compounds. These improvements are reflected in the increased conversion of the synthesis reaction, the purity of the obtained compounds, the simplicity of the process, mild reaction conditions, shorter reaction time, low environmental impact and reduced amount of by-products. In this doctoral dissertation, the method of applying synthesized compounds in the flotation process on a real mineral sample is defined. The results of the examination of the effects of copper concentration in ore flotation using the products obtained according to the defined optimal technological production procedures, confirmed a higher efficiency in flotation in comparison with commercial products present on the market. The storage conditions of the final products were defined based on the obtained results of the degradation of alkaline alkyl xanthates depending on the chemical parameters (concentration, pH-value and stabilizer) and temperature. Due to the pronounced advantages of optimized product synthesis procedures, the developed optimal procedure is extremely applicable on an industrial scale. Also, in this doctoral dissertation, the synthesis reaction of thiuram disulfide and monosulfide is defined, considering their field of application and significant structural similarity with dioxanthogenates and anhydrides of xanthogenic acid, which indicates further research directions for these compounds.

Keywords: alkyl xanthogenate, alkyl thiocarbamate, flotation, conversion, synthesis.

Scientific field: Technical-technological sciences

Scientific subfield: Technological engineering

UDC number:

САДРЖАЈ

1. УВОД	4
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	8
2.1. Синтеза и особине алкилксантогената	10
2.2. Синтеза и особине алкилтионкарбамата	18
3. ЦИЉЕВИ ИСТРАЖИВАЊА	32
4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	34
4.1. Оптимизација реакције синтезе алкалних алкилксантогената	37
4.1.1. Материјали и методе	37
4.1.2. Синтеза натријум/калијум алкилксантата	38
4.1.2.1. Синтеза 20%-тне суспензије натријум-етилксантата (Na-EtX) при оптималним условима	38
4.1.2.2. Синтеза 20%-тне суспензије натријум-изопропилксантата (Na-iPrX) при оптималним условима	39
4.1.2.3. Синтеза 20%-тне суспензије натријум-изобутилксантата (Na-iBuX) при оптималним условима	40
4.1.2.4. Синтеза 20%-тне суспензије калијум-изобутилксантата (K-iBuX) при оптималним условима	40
4.1.2.5. Општи поступак синтезе 5%-тне суспензије калијум-етилксантата (K-EtX)	41
4.2. Аналитичке методе анализе ксантата	41
4.2.1. Одређивање садржаја активне супстанце или чистоће ксантата	41
4.2.2. Одређивање укупних алкалија у ксантату	42
4.2.3. Одређивање сулфида у ксантату	43
4.2.4. Одређивање тритиокарбоната у ксантату	43
4.3. Испитивање стабилности ксантата, LA, HMFA и HMF-LA	44
4.4. Процедуре синтезе реагенса LA, HMFA и HMF-LA за примену у испитивању ефекта синергизма ксантата	45
4.4.1. Синтеза 5-(хидроксиметил)-2-фурфурала (HMF)	45
4.4.2. Синтеза левулинске киселине (4-оксовалерична киселина, LA)	45
4.4.3. Реакција кондензације HMF и LA (HMF-LA)	45
4.4.4. Синтеза 5-хидроксиметил-2-фуранакрилне киселине (HMFA)	46
4.4.5. DFT прорачуни	46
4.5. Испитивање ефикасности флотације применом добијених флотационих реагенса	47
4.5.1. Карактеризација узорка руде	47
4.5.2. Испитивање ефикасности флотације Bench-scale	47
4.5.3. Механичка припрема минералних сировина	48
4.5.4. Експерименти флотације	48
4.5.5. Прорачун ефекта флотације	49

4.5.6. Одређивање садржаја метала у руди	50
4.6. Оптимизација реакције синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-O-изобутилтионкарбамата	51
4.6.1. Материјали	51
4.6.2. Оптималан лабораторијски поступак синтезе N-етил-O- изобутилтионкарбамата (iBuOC(=S)NEt) (Метода А)	52
4.6.2.1. Оптималан лабораторијски поступак синтезе N-етил-O- етилтионкарбамата (EtOC(=S)NEt) (Метода А)	53
4.6.3. Оптималан лабораторијски поступак синтезе N-етил-O- изобутилтионкарбамата (iBuOC(=S)NEt) (Метода В)	53
4.6.3.1. Оптималан лабораторијски поступак синтезе N-етил-O- етилтионкарбамата (EtOC(=S)NEt) (Метода В)	54
4.6.4. Оптималан лабораторијски поступак синтезе N-етил-O- изобутилтионкарбамата (iBuOC(=S)NEt) (Метода С)	54
4.6.4.1. Оптималан лабораторијски поступак синтезе N-етил-O- етилтионкарбамата (EtOC(=S)NEt) (Метода С)	55
4.6.5. Оптималан лабораторијски поступак синтезе N-етил-O- изобутилтионкарбамата (iBuOC(=S)NEt) употребом рециклираног ксилена	55
4.6.6. Лабораторијска метода за дефинисање реакционог механизма описане методе за синтезу O-изобутилтионкарбамата	56
4.6.7. Структурна инструментална анализа	57
4.7. Испитивање реакције синтезе тетраметилтиурамдисулфида (TMTD) и тетраметилтиураммоносулфида (TMTS)	59
4.7.1. Лабораторијски поступак синтезе TMTS реакцијом у једном ступњу	59
4.7.2. Лабораторијски поступак изоловања интермедијара (диметилдитиокарбаматног јона) употребом Zn^{2+} јона у реакцији синтезе TMTS из TMTD са цијанидним јоном	60
5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	61
5.1. Резултати оптимизације синтезе алкалних алкилксантогената и ефикасност њихове примене у процесу флотације	61
5.1.1. Резултати оптимизације параметара синтезе натријум-етилксантата (Na-EtX)	61
5.1.1.1. Дизајн експеримента за оптимизацију синтезе Na-EtX	64
5.1.1.2. Статистичка анализа	65
5.1.2. Резултати оптимизације параметара синтезе калијум-етилксантата (K-EtX)	69
5.1.3. Резултати оптимизације параметара синтезе натријум-изопропилксантата (Na-iPrX)	71
5.1.4. Резултати оптимизације параметара синтезе натријум-изобутилксантата (Na-iBuX)	74

5.1.5. Резултати оптимизације параметара синтезе калијум-изобутилксантата (K-iBuX)	76
5.1.6. Резултати оптимизације параметара синтезе натријум/калијум алкилксантата	78
5.1.7. Резултати синтезе реагенса за примену у испитивању ефеката синергизма ксантата	79
5.1.7.1. Резултати синтезе 5-(хидроксиметил)-2-фурфурала (HMF) ...	79
5.1.7.2. Резултати синтезе левулинске киселине (LA)	79
5.1.7.3. Резултати синтезе 5-хидроксиметил-2-фуранакрилне киселине (HMFA)	80
5.1.7.4. Производ кондензације HMF и LA - (E)-6-(5-(хидроксиметил) фуран-2-ил)-4-оксохекс-5-енске киселине (HMF-LA)	80
5.1.8. Резултати ефикасности флотације синтетизованих Na-iPrX и формулисаних производа Na-iPrX/HMFA	81
5.1.8.1. DFT предвиђања реактивности Na-iPrX и HMFA	83
5.1.9. Резултати испитивања стабилности синтетизованих натријум/калијум алкилксантата	85
5.1.10. Синтеза алкилксантата на индустријском нивоу	93
5.1.11. Резултати примене иновираних производа на лабораторијском и индустријском нивоу флотације узорака минерала	95
5.2. Резултати оптимизације синтезе N-алкил-, N,N-диаликл- и N-циклоалкил- O-изобутилтионкарбамата и ефикасност њихове примене у процесу флотације	96
5.2.1. Полуиндустријска синтеза O-изобутилтионкарбамата	109
5.2.2. Потврда механизма реакције и формирање интермедијара	113
5.2.3. Примена добијеног N-етил-O-изобутилтионкарбамата на лабораторијском нивоу флотације узорака руде	114
5.3. Резултати испитивања реакције синтезе тетраметилтиурамдисулфида (TMTD) и тетраметилтиураммоносулфида (TMTS)	116
5.3.1. Резултати синтезе TMTS из TMTD употребом цијанидног јона .	117
5.3.2. Карактеризација синтетизованих производа	121
6. ЗАКЉУЧАК	123
7. ЛИТЕРАТУРА	131
ПРИЛОГ	

1. УВОД

Флотација је процес који се примењује у сепарацији руда с циљем добијања вредних минерала. У процесима флотације, зависно од састава руде, употребљавају се различити флотациони реагенси – ксантати (ксантогенати), а повећање селективности у издвајању се постиже флотационим реагенсима на бази тионкарбамата. Ксантати који се користе у флотацији су углавном алкалне соли (Na, K) ксантогене киселине, односно алкил (метил, етил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, амил, изоамил) ксантогене киселине. Такође, велику примену имају и алкилксантогенати аликл ксантогене киселине. Тионкарбамати се, због своје изражене селективности, најчешће примењују у флотацији руда које поред главног минерала садрже значајне количине инкорпорираних племенитих метала.

Ксантати поседују изражену селективност раздвајања сулфида при њиховој флотацијској концентрацији, у присуству минерала јаловине, који најчешће представљају карбонате или силикате. Ксантати се у свету примењују у седамдесет до деведесет посто флотацијских постројења која прерађују Pb-Zn, Cu-Zn и Au-Ag руде. Ксантати спадају у анјонски активне колекторе у чију солидофилну групу улази двовалентни сумпор. За ксантате се може рећи да су сулфхидрилни колектори, пошто у њиховој поларној групи учествује сулфхидрил SH или SM, где је M натријум или калијум. Утрошак ксантата у флотирању сулфидних минерала по правилу не прелази 100 g/t руде и смањује се применом ксантата са алкил-групом која садржи више C атома, као и при смањењу степена оксидације минералне површине. У зависности од састава руде, ксантати се обично користе као петопостотни или десетопостотни раствори.

У овој докторској дисертацији истраживања су била усмерена, пре свега, на нове поступке синтезе алкалних алкилксантогената и алкилтионкарбамата (применом различитих реакционих параметара, реакционих медијума и оксидационих средстава) и испитивање ефикасности њихове примене у процесу флотације. Данас, веома важан критеријум за избор производног процеса, јесте управо еколошки, односно онај који се тиче заштите животне средине. Једна од таквих идеја је усмерена на могућност коришћења отпадних диксантогената који

настају приликом дугог лагеревања када долази до оксидације ксантата кисеоником из ваздуха, за синтезу N-алкил- и N,N-диалкил-О-алкилтионкарбамата.

Оптимизација нових поступака синтезе алкалних алкилксантата у овом раду вршена је употребом реактаната: алкалних метала (натријум-хидроксида и калијум-хидроксида), затим, одговарајућих алкохола и угљен-дисулфида. Производи су добијени у облику водених раствора и у прашкастој конзистенцији што погодује процесу флотације. Разлог за ово истраживање је испитивање могућности производње ових флотоагенса на лицу места примене у рудницима. Из тог разлога неопходно је дефинисати, поред оптимизације синтезе и услове финализације производа за њихову примену. Као растварач користи се ксилол у коме се добијени алкоксид и угљен-дисулфид растварају, док се синтетисани производ натријум/калијум-алкилксантат, не раствара, већ гради суспензију. Тако, у иновативним поступцима синтезе, реакциона смеша на крају реакције, представља суспензију у којој су честице добијеног производа суспендоване у ксилену. Додавањем воде у реакциону смешу долази до растварања синтетисаног ксантата, док се ксилол издваја као горњи органски слој. Издвојени ксилол се поново враћа у нови процес синтезе као реакциони медијум. Водени раствор ксантата се, даље, анализира на садржај активне материје (чистоћу) и стабилност. У садашњим индустријским условима производње, у којима се ксантогенати добијају као супстанце чврсте конзистенције, практично је немогуће избећи паралелне непожељне реакције. Услед познатих изведби реактора за синтезу ксантата у индустријским условима, у којима се не користи растварач, долази до појаве неравномерних концентрација реактаната и прегревања реакционе смеше, а као последица јављају се споредне реакције, што доводи до: већег утrophка сировина, добијања производа са нижим садржајем активне материје, настајања споредних производа и нижег степена конверзије. Дефинисаним оптималним лабораторијским поступком синтезе алкилксантата течне конзистенције избегнути су поменути недостаци, а добија се производ веће чистоће са далеко мањим садржајем онечишћења и већим степеном конверзије. Проблем који се намеће у процесу производње ксантата течне конзистенције тј. воденог раствора је обезбеђивање што већег процента концентрације финалног производа због

производности реактора и транспортних трошкова. Ту је неопходно наћи границу између концентрације производа и могућности складиштења и транспорта. Треба имати у виду да ксантати при вишим концентрацијама од 35% кристалишу, зато је важно са аспекта складиштења производити их тако да концентрације финалних производа не прелазе 35%, нарочито у хладнијим месецима. Такође, обзиром да су ксантати, који су предмет истраживања у овоме раду, соли алкалних метала и слабих ксантогених киселина, подлежу процесу хидролизе, због тога је неопходно дефинисати услове лагеревања у зависности од хемијских параметара (концентрације, рН-вредности и стабилизатора) и температуре.

Такође, предмет рада ове докторске дисертације односи се на испитивање ефикасности и селективности колектора ксантата (флотациони агенс) побољшањем дизајна колекторске структуре, састава, лакоће употребе, стабилности и могућности рециклирања/биообновљивости. Да би се смањила токсичност процеса флотације и побољшала одрживост смањењем утицаја на животну средину, проучаваће се ефикасност колектора и селективност у процесу флотације у односу на могући синергизам ксантата у комбинацији са левулинском киселином (LA), 5-хидроксиметил-2-фуранакрилном киселином (HMFA) и производом кондензације HMFA и LA (HMF-LA) (биоразградиви зелени реагенси). Оптималан садржај HMF-LA у колектору треба да покаже могућност замене комерцијалних колектора ксантата без смањења њихове ефикасности/селективности. Предности испитиваних метода треба да покажу једноставност производње, благе реакционе услове, високу чистоћу и принос производа, одсуство споредних производа и технолошку применљивост у индустријским размерама. Зеленији флотацијски реагенси могу побољшати укупни финансијски аспект заједно са постулатом циркуларне економије.

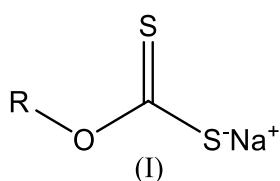
Предмет рада докторске дисертације односи се, такође, на испитивање услова синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата иновативним поступком у једној фази уз употребу оксидационог средства преко интермедијара алкил-хлортионформијата, а затим реакциом амонолизе различитим алкил, циклоалкил и диалкиламинима. Оптимизација нових поступака синтезе у овом раду вршена је употребом

реактаната: изобутанола, натријум-хидроксида и угљен-дисулфида, при чему прво настаје натријум-изобутилксантогенат у облику суспензије у ксилену. Затим се у реакциону смешу додаје вода у количини да се добије око 50%-тни раствор ксантогената у води. Даље, у реакциону смешу се уводи хлор, који врши оксидацију ксантогената до изобутилдиксантогената суспендованог у води. Даљим увођењем хлора настаје хлорид изобутилксантогене киселине, који је растворен у ксилену, при чему се издваја сумпор. Након тога, додаје се амин који је растворен у ксилену, при чему настаје производ изобутилтионкарбамат. Производ је такође растворен у ксилену а ослобођена хлороводонична киселина се неутралише помоћу вишка алкалије која је у воденом делу реакционе смеше. Након завршене реакције синтезе, издваја се производ тионкарбамат фракционом вакуум дестилацијом. Оптимизованим иновативним поступком ће се добити низ изобутилтионкарбамата под благим реакционим условима одигравањем реакције синтезе у једној фази без издвајања споредних производа, што је врло битно за извођење ове реакције у индустријским условима.

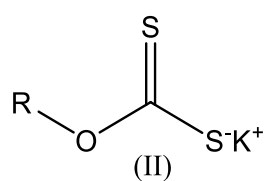
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Ксантате је први открио Заис (Zeise) 1822. године, а примену у флотацији тиофилних минерала прелазних метала као што су бакар, цинк, кобалт, никл и злато, је увео Келер (Keller) 1925. године [1]. Велики број колектора представља по хемијском саставу алкалне соли слабих органских киселина. Колектори минерала су органске супстанце које се користе за добијање металних сулфида из рудних талоба. Натријум-етилксантат се такође користио као дефолиант, хербицид и као адитив у гуми за заштиту од атмосферских гасова, посебно кисеоника и озона. У Аустралији, натријум-етилксантат се широко користи у рударској индустрији више од 30 година. То је један од бројних ксантата који се користе као средство за флотацију за сакупљање минерала. Поред ових често се користе и натријум-изобутилксантат и калијум-амилксантат. Ксантогенати су хетерополарни и могу се сматрати да имају два функционална краја, један крај јоне који се могу апсорбовати на површини минерала, а други крај, органски ланац који даје хидрофобност и помаже ефикасност флотације. Флотациони реагенси (сакупљачи) се генерално деле на две главне групе, јонизујуће колекторе и нејонизујуће колекторе. Јонизациони колектори су даље подељени у две класе, анјони и катјони. Упоређујући оба, коришћење анјонског типа колектора је веће од катјонског типа колектора. Тиол и дитиофосфати су најчешће коришћени анјонски колектори у процесу прераде минерала. Ефикасност ксантата као сакупљача минерала расте са дужином ланца угљеника, али резултира смањењем селективне флотације минерала. Широко су коришћени као реагенси за издвајање и квантитативно одређивање великог броја катјона. Ксантати неких прелазних метала припремљени су последњих година у циљу испитивања ефикасности у процесу флотације минерала.

Ксантати су деривати ксантогене киселине опште формуле ROCS_2M , где је R – алкил група, а M – метал.



R: Et
i-Pr
i-Bu



R: Et
i-Bu

Ограничени ресурси данашње рударске индустрије повећавају потребу за развојем ефикасних флотационих реагенса (скупљача), уз истовремено смањење еколошких ризика [2-8]. Од почетка 20. века, ксантати (О-алкил дитиокарбонати) се широко користе као реагенси за флотациону концентрацију различитих сулфидних и оксидних минерала, због њихове способности да се вежу за хидрофобне агенсе [9-11]. Дакле, ксантати (ксантогенати) имају примену као флотациони реагенси [9,12-16], затим као регулатори раста биљака [17], инхибитори тиросиназе [18], акцелератори вулканизације [19], у синтези наночестица [20-22], а имају и фармаколошко дејство [23-25], итд.

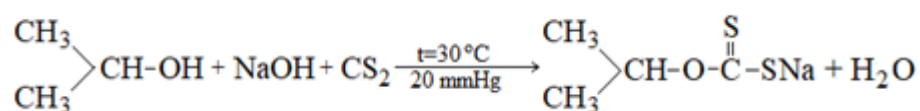
Алкиловањем алкилксантогената добијају се S-алкил естри ксантогене киселине [26,27], а пиролизом алкил естра ксантогене киселине (Чугаљева елиминација) настају алкени [28,29]. Полазећи од целулозе у реакцији са алкалијама и угљен-дисулфидом, добијају се целулозни ксантогенати, који налазе примену у отклањању тешких метала из воде у ефлеуенту [30]. Полазећи од етил-ксантата као реагенса могу се синтетисати несиметричне тиоуреје [31], а од аминских соли ксантогене киселине оксидацијом настају S-алкилтиолкарбамати [32]. Ксантати се најчешће добијају реакцијом алкохола, хидроксида и угљен-дисулфида [33,34], или пак реакцијом алкоксида, који се добија у реакцији алкохола и хидроксида, алкохола и алкалног метала, етра и хидроксида са угљен-дисулфидом [35-40].

Када се говори о селективности раздвајања сулфида при њиховој флотацијској концентрацији, у присуству минерала јаловине, поред ксантата, изузетно изражену селективност имају тионкарбамати, и то О-алкилтионкарбамати. Тиокарбамати су једињења која у основи представљају деривате тиокарбаминске киселине [41] и то тиол и тион естре. Због њихових структурних карактеристика, као што је директна веза тиоацил групе и азота, које доприносе њиховој израженој биолошкој активности [42] ова једињења поседују веома широки спектар деловања, па се индустријски производе и користе као фунгициди [43-45], бактерициди [44,46], хербициди [47,48], гермициди [49], пестициди [50-52], инсектициди [53,54], итд. Такође, О-алкилтионкарбамати налазе примену као убрзивачи полимеризације и селективни флотореагенси [55].

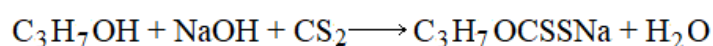
Тионкарбамати су веома ефикасни флотациони реагенси. Користе се као колектори у индустрији минералних сировина, као селективни колектори за минералне сулфидне руде. Обично се користе у комбинацији са ксантатима или дитиофосфатима. Стабилни су у киселој средини и користе се у широком опсегу рН вредности.

2.1. Синтеза и особине алкилксантогената

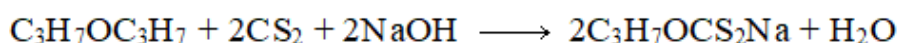
Ксантати се најчешће добијају реакцијом алкохола, хидроксида и угљен-дисулфида [33,34]. У еквимоларном масеном односу реагују алкални хидроксид и одговарајући алкил-алкохол у току два часа, након тога се додаје лагано угљен-дисулфид при температури од 30 °C. Када је реакција синтезе завршена, реакциона смеша се загрева на температури од 50 °C уз мешање при вакууму од 20 mmHg да би се осушио добијени производ.



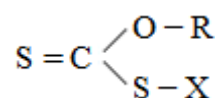
Уобичајено се користи вишак од 10% алкил-алкохола у односу на натријум-хидроксид и угљен-дисулфид, мада су описани поступци синтезе са великим вишком алкохола, који представља реакциону средину.



Поступак синтезе изопропилксантогената у вишку реакционог медијума, који је уједно и реактант, описан је у синтези натријум-изопропилксантата полазећи од диизопропил етра, натријум-хидроксида и угљен-дисулфида [35-40].

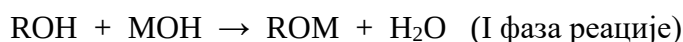


Алкални алкилксантогенати се могу представити општом формулом:



где R представља алкил радикал, X представља алкални метал као што је натријум, калијум, литијум итд. Алкил група је изведена из одговарајућег диалкил етра, а алкална група из одговарајућег алкалног хидроксида. Пошто се алкил етри који се користе као реактанти обично добијају као споредни производи од производње као што су алкохоли, они представљају јефтиније почетне материјале од оних који се користе често у овим синтезама. Принос у овој синтези се постиже од 83,5%.

Синтеза алкалног алкилксантогената се одиграва реакцијом алкалије и алкил-алкохола у вишку, уз рефлукс и након хлађења реакционе смеше, додавањем угљен-дисулфида.

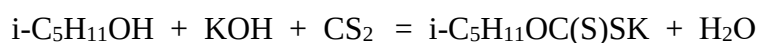


где је R: Етил, Пропил, Изопропил, Бутил, Изобутил, Амил; M: Na, K.

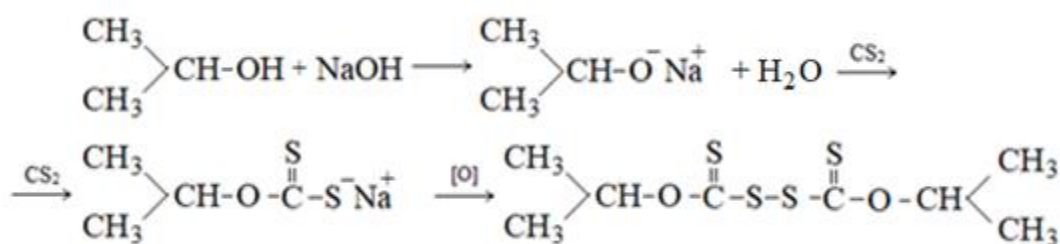
Описана је синтеза и карактеризација комплекса злата(I) бутилксантата $[\text{Au}_2(\text{nBu-xanthate})_2]$, и етилксантата $[\text{Au}_2(\text{Et-xanthate})_2]$ [56]. Ови комплекси се лако припремају у реакцији између $\text{Au}(\text{THT})\text{Cl}$ (THT = тетрахидротиофен) и одговарајућих ксантатних лиганада као калијумових соли. Два комплекса ксантата карактеришу ^1H NMR, IR, масена спектрометрија, елементарна анализа и UV-Vis технике. Термичка гравиметријска анализа (TGA) и диференцијална термичка анализа (DTA) показују да се комплекси ксантата злата разлажу да би дали углавном златни метал на 200 °C, што је потврђено дифракцијом рендгенских зрака. Екситација комплекса на 450 nm у чврстом стању на 77 K производи јаку црвену емисију на 690 nm са широким асиметричним профилем до 850 nm.

Прегледом доступне литературе установљено је да постоји низ технолошких поступака синтезе алкалних алкилксантогената, од којих су многи примењени на индустријском нивоу и заштићени патентним пријавама. Описан је метод добијања калијум-изоамилксантата у реакцији алкохола, угљен-дисулфида на температури нижој од температуре кључања угљен-дисулфида [57].

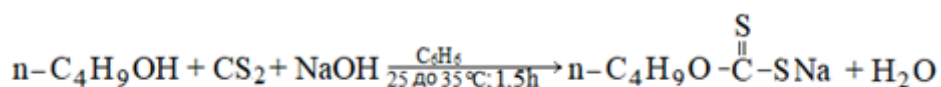
Проналазак се односи на хемијску технологију за производњу реагенса-сакупљача за обогаћивање руда обојених метала. Предложена је метода за производњу калијум-изоамилксантата. Метода се заснива на реакцији интеракције алкохола, угљен-дисулфида и алкалија у присуству воде на температури испод тачке кључања угљен-дисулфида, након чега следи сушење у моларном односу угљен-дисулфид : калијум-хидроксид : изоамил-алкохол : вода 1:1:2:1,8, без уношења алкохола са тачком кључања испод 85 °С.



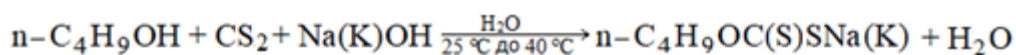
Синтеза дисулфид-диизопропилксантата се састоји од пет корака [58]. На добијени алкоксид из алкохола и натријум-хидроксида реагује се угљен-дисулфидом, при чему настаје ксантогенат као интермедијар. Оксидацијом насталог ксантогената настаје дисулфид-диизопропилксантогенат у течной смеси, који се изолује и пречишћава. Описаним поступком синтезе остварују се високи приноси производа.



Синтеза натријум-бутилксантата методом кристализације се састоји у реакцији n-бутил-алкохола и угљен-дисулфида у присуству натријум-хидроксида и органског растварача бензена. Реакција се одвија на температури између 25 и 35 °С у трајању од 0,5 до 1,5 часова [59].



Такође, синтеза калијум- и натријум-бутилксантата се одвија у реакцији угљен-дисулфида, натријум- или калијум-хидроксида и n-бутил-алкохола у присуству воде, при њиховом молском односу 1:1:1 и на температури од 25 до 40 °С. Издвајање ксантата врши се уклањањем течне фазе у вакууму [60].

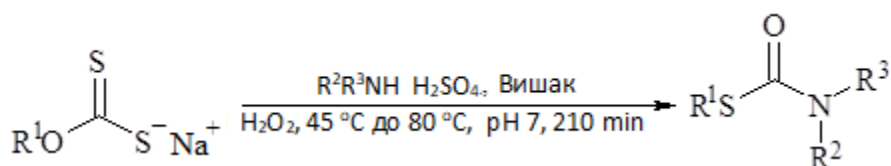


Даље, дефинисан је поступак синтезе ксантогената са високим приносом и добрим квалитетом [61]. Ксантат према овом проналаску се припрема усвајањем техничког решења да сировине садрже алкохол, угљен-дисулфид и каустичну алкалију са моларним односом од 1:3 до 9:1 до 1,1, при чему је каустична алкалија натријум-хидроксид или калијум-хидроксид, а ксантат који је познат као Хуангиао (Huangyao) се добија реакцијом сировина током 0,5 до 8 h на температури у распону од 10 до 70 °C. Проналазак даље открива методе за рециклажу растварача угљен-дисулфида. Први метод обухвата филтрирање материјала из реактора у заштитној атмосфери азота и дестилацију под сниженим притиском да би се добио ксантатни производ високе чистоће и уклонио растварач угљен-дисулфид, који је и реактант. Филтрат и рециклирани угљен-дисулфид могу се поново користити за нову реакцију синтезе. Други метод обухвата прво извођење атмосферске дестилације на материјалима из реактора на температури у распону од 50 до 90 °C да би се повратио већи део угљен-дисулфида, а затим извођење дестилације под смањеним притиском да би се повратио остатак угљен-дисулфида и истовремено добио производ високе чистоће.

У описаним поступцима синтезе алкалних алкилксантогената реакције се одигравају у више фаза, производ се изолује након сушења или уклањањем растварача дестилацијом, а што је веома важно, настају нуспроизводи што узрокује нижи степен конверзије и мање чист производ. Добијени производи алкални алкилксантогенати садрже знатне количине нуспроизвода алкалних тритиокарбоната и алкалних сулфида, што утиче на декомпоновање производа приликом дужег времена лагровања.

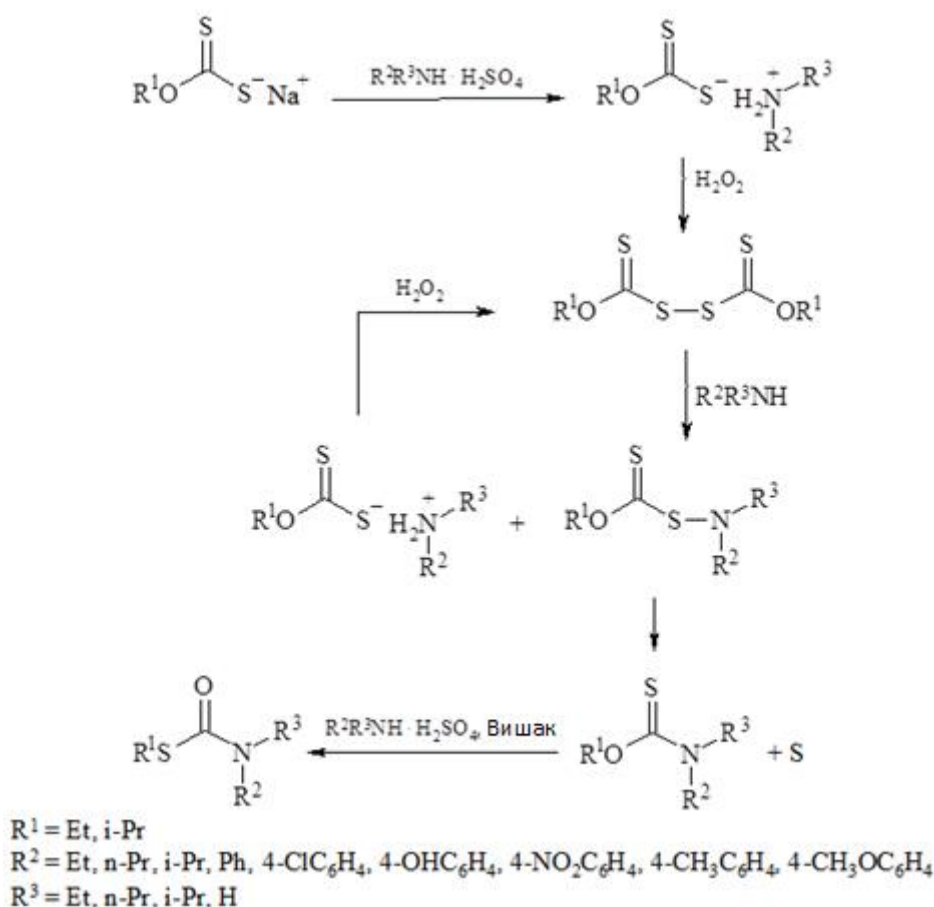
Ксантогенати алкалних метала се могу употребити као прекурсори у синтезама тион- и тиолкарбамата. Тиолкарбамати налазе примрну у заштити биља као пестициди, нарочито у заштити кукуруза од корова. Описан је нови синтетички поступак за добијање N-алкил (N-арил) и N,N-диалкил супституисаних S-алкилтиолкарбамата, полазећи од базног ксантогената, алкил

(арил) амонијум-сулфата (у вишку) и водоник-пероксида у реакцији без присуства катализатора и органског растварача [32]. У првом кораку, када се раствор алкиламонијум-сулфата (ариламонијум-сулфат) дода у водени раствор натријум-алкилксантогената (еквимоларне количине), формира се суспензија одговарајућег амонијум-ксантогената. У другом кораку се одвија оксидација помоћу водоник-пероксида. После оксидације, рН реакционе смеше се подешава на 7 коришћењем 10% раствора сумпорне киселине. Коришћењем раствора алкиламонијум-сулфата преко 10% и продуженим загревањем уочено је стварање тиолкарбамата (GC-анализа). Ово јасно имплицира трансформацију алкилксантогената у одговарајући тиолкарбамат (Слика 1).



Слика 1. Синтеза S-алкилтиолкарбамата

Употребом р-супституисаних арил-амина добијају се тиолкарбамати у чврстом агрегатном стању, који се једноставном филтрацијом могу лако одвојити од реакционе смеше. Сирови производи се могу пречистити испирањем са инертним растварачем или рекристализацијом из неполарног растварача као што је бензен, или смеше сличних растварача. Реакциона шема ове реакције синтезе полазећи од ксантогената, преко тионкарбамата до тиолкарбамата је приказана на Слици 2.



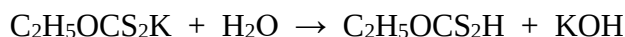
Слика 2. Реакциона шема синтезе тиолкарбамата из ксантогената

Синтетизовани S-алкилтиолкарбамат се изолује из реакционе смеше, претходно неутрализоване, једноставним филтрирањем и одвајањем органске фазе од водене. Чист производ се добија фракционом вакуум дестилацијом органске фазе. Филтрациона погача садржи сумпор, док се водена фаза може поново користити у следећој синтези. Чињеница да се отпадне воде из једне синтезе могу поново користити у другој чини овај поступак еколошки прихватљивим. На тај начин отпадна вода се може рециклирати и након неколико синтеза вода може бити уклоњена испаравањем да би се добио натријум-сулфат. Ово може бити важно за индустријску примену поступка.

У доступној литератури постоји велики број научноистраживачких радова у којима су проучавани комплекси металног ксантата и њихови продукти реакције са различитим Луисовим базама [62]. Водени раствори алкалних алкилксантата, такође, налазе примену у екстракцији и одвајању сребра, живе, злата и тешких метала из вода у ефлуенту. Оксидациони производи алкалних

алкилксантата, диксантати, се чешће користе за издвајање тешких метала у отпадним водама у ефлуенту [63].

Објављена је обимна литература о употреби ксантата за концентрисање сулфидних минерала, док је мали број истраживања о стабилности алкалних алкилксантата објављен у достојној литератури. Вршена су истраживања стабилности калијум-етилксантогената у зависности од рН-вредности, температуре и времена лагровања [64]. Стабилност калијум-етилксантата је испитивана у функцији температуре од 283 до 300 К и рН-вредности од 5,7 до 9. Утврђено је да се брзина његовог распадања смањује са 2,009% на 0,451% са порастом рН од 5 на 9 на 283 К, док се повећава са 0,902% на 4,103% на рН 7 када се температура повећа од 283 К до 300 К. Максимална деградација калијум-етилксантата од 6,484% је остварена на температури од 300 К када је рН-вредност била 5. Такође, утврђено је да се при истим условима температуре и рН вредности декомпозиција одиграва са продужавањем времена лагровања. Ова испитивања су вршена коришћењем калијум-етилксантата у облику 10^{-4} М воденог раствора а закишељавање је вршено азотном киселином. Утврђено је да се деградација ксантата у киселој средини одвија према следећој реакцији:



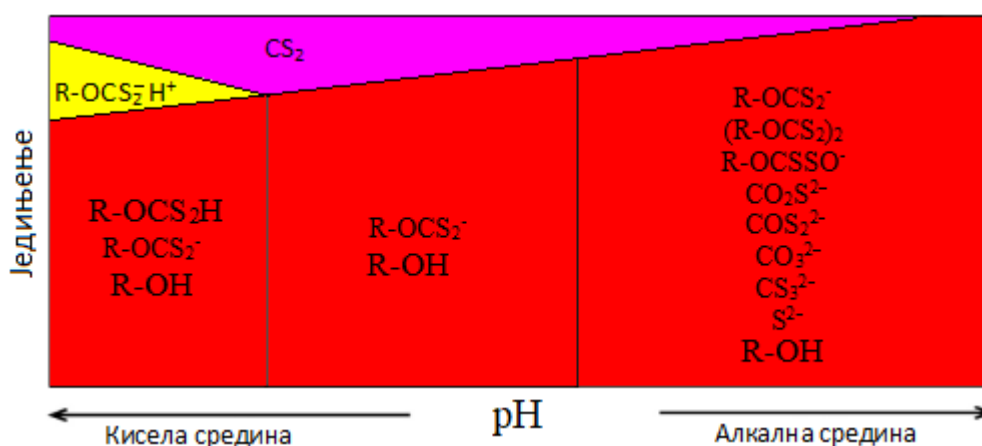
У киселој средини долази до разлагања етил-ксантогене киселине на угљен-дисулфид и етанол, па се претходна реакција може представити:



Испитивана је деградација ксантогената под различитим условима (нпр. у раствору у одсуству минерала или рудне пулпе под условима флотације) [65] у реактору у коме се одвија разградња помоћу симулације жељених услова и акумулирањем производа разлагања. Утицај фактора је испитиван модификовањем услова у реактору. Производи разлагања у различитим фазама су директно прослеђени инструменту на мерење, или прикупљени и потом послати на мерење. Инструменти за мерење производа распадања у разним фазама укључују GC-MS, FTIR, UV-vis, и Raman. Метода заснована на GC-MS је развијена да директно измери продукте распадања у гасној фази. Затим је

установљена кинетика распадања заснована на генерисању CS_2 . Разлагање је пратило кинетику првог реда и константу брзине за натријум-изобутилксантат (Na-iBuX) на неутралном рН нивоу и утврђено је да износи $9,3 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ на 25°C , $1,7 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ на 50°C и $1,3 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$ на 70°C . Ефекат рН на понашање разлагања је испитан у рН опсегу од 1,5 до 12,5. Механизам укључује више реакција које су се одвијале паралелно или узастопно уз разлагање да би се објаснила уочена промена распадања ксантата у целом рН опсегу. Ови резултати нуде вредне закључке и могу послужити као основа за ублажавање штетних ефеката ксантата разлагања у погонима постројења.

Аутори представљају три области рН вредности и продукте разлагања у појединим регионима (Слика 3).

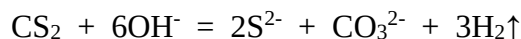


Слика 3. Разлагање ксантата у различитим рН областима

Као што се са Сlike 3 види, продукти разлагања у појединим регионима могу бити: угљен-дисулфид CS_2 , ксантогенатни анјон R-OCS_2^- , ксантогена киселина $\text{R-OCS}_2\text{H}$, једињење слично ксантогеној киселини $\text{R-OCS}_2^- \text{H}^+$, алкохол R-OH , диксантогенат $(\text{R-OCS}_2)_2$, перксантогенат $\text{R-OCS}_2\text{O}^-$, монотиокарбонат CO_2S^{2-} , дитиокарбонат COS_2^{2-} , тритиокарбонат CS_3^{2-} . У киселој средини долази до деградације Na-iBuX на полазне компоненте алкохол и угљен-дисулфид, док са повећањем алкалитета угљен-дисулфид реагује са хидроксидним јоном уз издвајање продуката разградње ксантата на карбонат и тритиокарбонат по следећој реакцији:



Ако рН настави да расте, онда могу реаговати хидроксилни јони са издвојеним угљен-дисулфидом по следећој реакционој шеми:

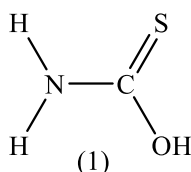


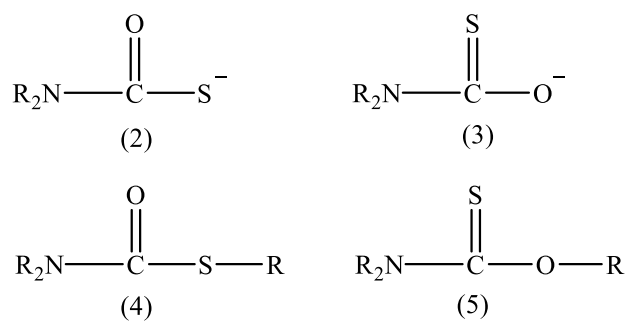
У овом докторском раду основна хипотеза је проналажење иновативног лабораторијског поступка синтезе алкалних алкилксантогената у циљу веће производности реактора, минимизирања издвајања нуспроизвода, оптимизације реакционих параметара и поједностављење технолошког поступка којим ће се добити квалитетан производ. Оптимизовани лабораторијски поступак синтезе у овом раду се односи на добијање алкилксантогената алкалних метала, односно на побољшани поступак за добијање алкалнометалних ксантогената, при чему се ксантогенат може произвести у облику воденог раствора или у чврстом агрегатном стању, са високим приносима.

Оптимизација нових поступака синтезе у овом раду ће се вршити употребом реактаната алкалних метала: натријум-хидроксида и калијум-хидроксида, затим одговарајућих алкохола и угљен-дисулфида. Производе је потребно добити у облику водених раствора и прашкастој конзистенцији. Ово из разлога примене ксантогената у процесу флотације, а то је што се ова једињења примењују у облику водених раствора. Разлог за ово истраживање је испитивање могућности производње ових флотоагенса на лицу места примене у рудницима. Из тог разлога неопходно је дефинисати, поред оптимизације синтезе и услове финализације производа за њихову примену. Дефинисаће се и услови синтезе наведених ксантата у облику прашкастих производа.

2.2. Синтеза и особине алкилтионкарбамата

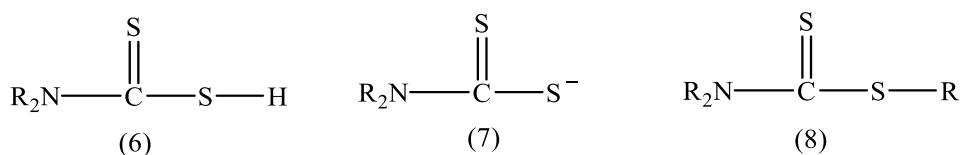
Тиокарбамати су једињења (Слика 4) која представљају деривате тиокарбаминске киселине (1) [41], течније соли (2 и 3) и естри тиокарбаминских киселина (тиол- и тионкарбамата, 4 и 5 респективно) [66,67].





Слика 4. Деривати тиокарбаминске киселине

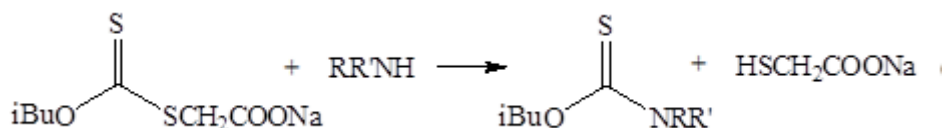
Такође, постоји и дитиокарбаминска киселина (6) као и њени одговарајући деривати (7 и 8) [66,67] (Слика 5).



Слика 5. Деривати дитиокарбаминске киселине

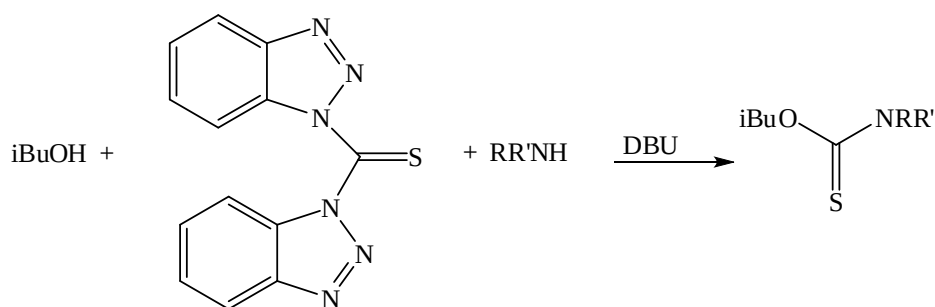
Када се говори о селективности раздвајања сулфида при њиховој флотацијској концентрацији у присуству минерала јаловине, поред ксантогената, изразито изражену селективност имају тионкарбамати, и то О-алкил-тионкарбамати. Тиокарбамати се могу добити реакцијом О,S-диестра дитиокарбонске киселине у воденом или алкохолном раствору са примарним или секундарним аминима, као и реакцијом хлорида О-естра монотиокарбонске киселине са аминима [68]. Тиокарбамати се, такође добијају реакцијом, у једном ступњу, алкалних ксантата, амина и оксидационог средства [69]. Синтеза тиокарбамата из тиола и изоцијаната се може изводити у присуству катализатора са и без присуства растварача [70]. Осим познатих поступака синтезе [71-75], тиокарбамати се могу добити и реакцијом натријум- или калијум-ксантата у воденом раствору са примарним или секундарним аминима и у присуству елементарног сумпора [76]. Тиокарбамати се могу добити и реакцијом ксантата и амина у присуству никл(II)-сулфата хептахидрата као катализатора [77], а реакцијом оксидације аминских соли ксантогене киселине помоћу водоник-пероксида или натријум-хипохлорита остварује се висок принос изопропилтионкарбамата [78].

Синтеза N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата се одиграва реакцијом натријумове соли изобутилксантоген сирћетне киселине (Na_iBuXAc) и одговарајућих амина (Слика 6). Описана су и два катализована лабораторијска поступка синтезе поменутих једињења: 1) реакцијом изобутанола, амина и бис-(бензотриазолил)метантиона у присуству катализатора 1,5-диазабицикло[5.4.0]ундек-5-ена (DBU) (Слика 7), и 2) реакцијом KiBuX и амина у присуству Pd на активном угљу. Такође су представљена и три компаративна поступка синтезе полазећи од калијум-изобутилксантата и амина у присуству различитих оксидационих средстава: калијум-пероксодисулфата (Слика 8), водоник-пероксида и натријум-хипохлорита [78].

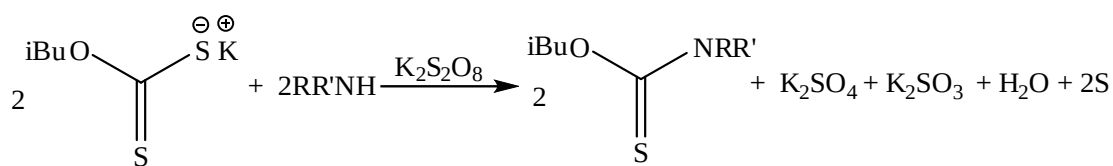


где су R и R': R = алкил, изоалкил или циклоалкил и R' = H у реакцији са моноалкил аминима, R = алкил и R' = алкил у реакцији са диалкил аминима.

Слика 6. Синтеза N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата амонолизом натријум-изобутилксантогенацетата

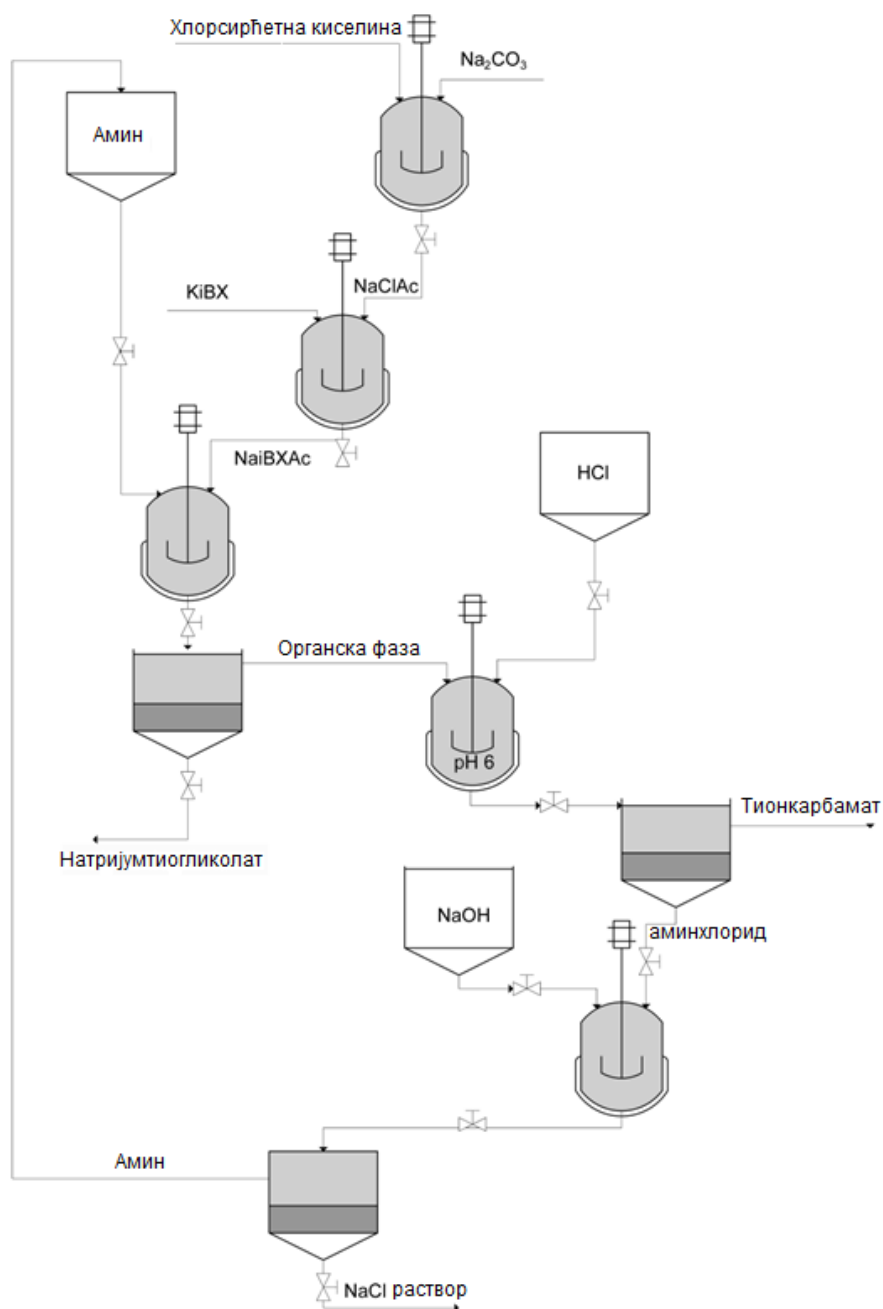


Слика 7. Синтеза N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата из изобутанола, амина и бис(бензотриазолил)метантиона у присуству катализатора DBU



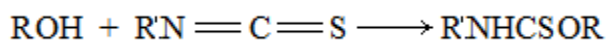
Слика 8. Синтеза N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата из калијум-изобутилксантата и амина у присуству калијум-пероксодисулфата

На основу репродуктивних резултата који се карактеришу високим степеном конверзије представљено је могуће полуиндустријско решење дефинисаног лабораторијског поступка синтезе тиокарбамата аминализом NaIBuXAc. Узимајући у обзир значај синтетисаних једињења као селективних флотореагенса применом новог оптималног поступка њихове синтезе остварују се значајна побољшања у погледу: приноса и чистоће добијених једињења, једноставности поступка, малог утицаја на животну средину и кратког времена извођења синтезе у односу на познате поступке синтезе. На основу резултата лабораторијских испитивања синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата добијених у овом раду, извршене су полуиндустријске синтезе N-етил-О-изобутилтионкарбамата, N,N-ди-п-пропил-О-изобутилтионкарбамата и N,N-ди-п-бутил-О-изобутилтионкарбамата реакцијом амонолизе NaIBuXAc према приложеној технолошкој шеми (Слика 9).



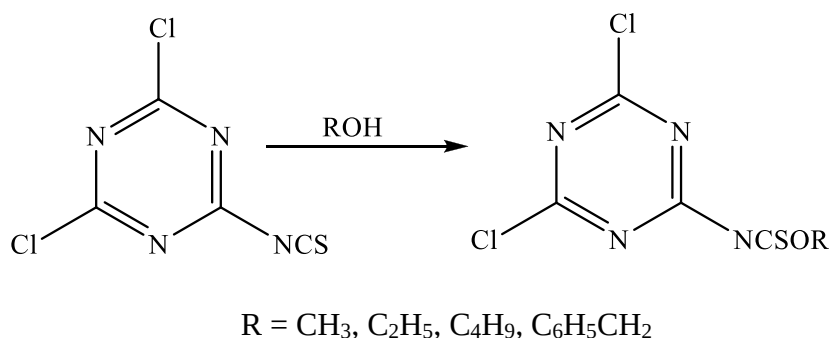
Слика 9. Технолошка шема полуиндустријског поступка синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-O-изобутилтионкарбамата амонолизом NaIBuXAc

Алифатични алкохоли се адирају на изотиоцијанате (Слика 10), при чему настају секундарни тионкарбамати [41,79-84].



Слика 10. Адиција алифатичних алкохола на изотиоцијанате

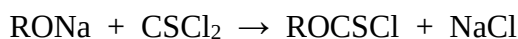
Реакција се одвија тако што се изотиоцијанат у присуству вишка алкохола загрева 10 до 20 h уз рефлукс. У присуству алкохолата реакција се завршава у периоду од 10 min. Уколико алифатични алкохоли реагују са ароматичним изотиоцијанатима, онда је принос добијених тионкарбамата између 40 и 80%. Најбољи резултати се добијају деловањем алифатичних алкохола на ароматичне изотиоцијанате у диметилсулфоксиду или диметилформамиду. За реакцију се могу користити осим засићених незасићени алкохоли с једне стране, односно изотиоцијанати, са друге стране. На пример, адицијом алкохола на дихлор триазинил-изотиоцијанат (Слика 11) добијају се тионкарбамати са триазинским прстеном [85,86].



Слика 11. Добијање тионкарбамата са триазинским прстеном

Адиција алкохола на изотиоцијанате прати кинетику реакције другог реда [79]. Због слабе нуклеофилности алкохола, много чешће се као нуклеофили користе алкохолати [80-82], док се повећање брзине реакције може постићи додатком триетиламина, диетиламина или пиридина као катализатора [87-89].

Алкалне соли алкохола и фенола реагују са тиофозгеном под благим условима (Слика 12), дајући естре хлортионмравље киселине [75,76,83,90].

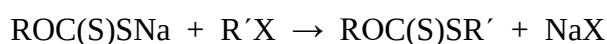


Слика 12. Добијање естара хлортионмравље киселине из тиофозгена

Принос реакције са енолатима је мањи јер се, вероватно, поред реакције О-тиоациловања, одиграва и реакција С-тиоациловања. Настали естар хлортионмравље киселине, који се добија у приносу од преко 90%, веома је погодан реактант за тиоациловање амонијака, примарних и секундарних

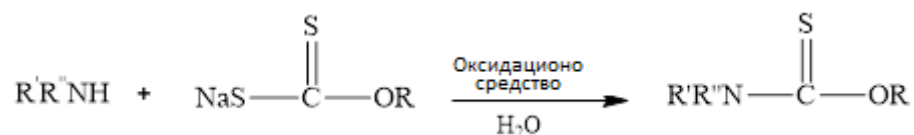
алифатичних и ароматичних амина, као и хидроксиламина [75,76,88-94]. Овом методом обично настају тионкарбамати у високом приносу, нарочито у случају тиациловања секундарних и терцијарних тиокарбамата.

Алкохоли са угљен-дисулфидом и базама дају ксантогенате (Слика 13), који се могу S-алкиловати до естара ксантогене киселине [41].



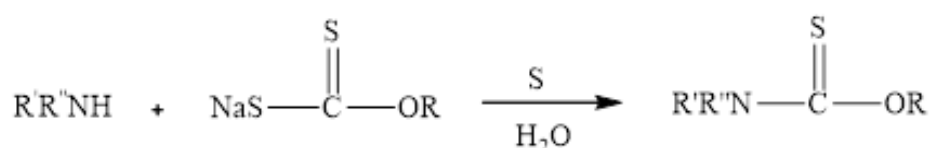
Слика 13. Добијање ксантогената и естара ксантогене киселине

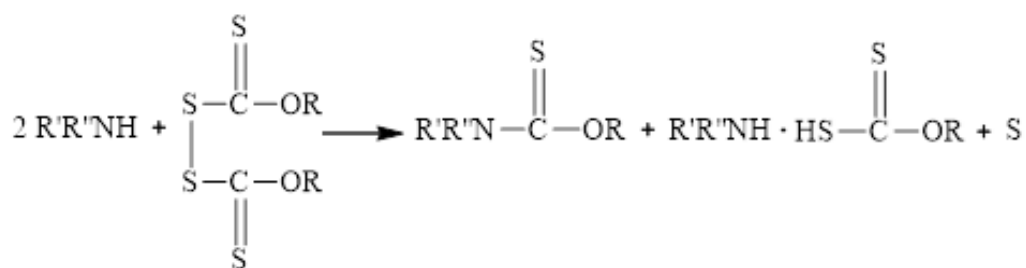
Ова једињења реагују са амонијаком дајући тионкарбамате [91-101], чији се принос може повећати коришћењем алифатичних амина [102,103]. Реакција добијања тионкарбамата из ксантогената, амина и оксидационог средства (хлор, јод, бакар(II)-сулфат, кисеоник, кисеоник из ваздуха у присуству катализатора, водоник-пероксид и натријум-хипохлорит) се одвија у једном ступњу [108] (Слика 14). Реакциона температура је обично између 10 и 30 °C, pH реакционе смеше је изнад 12, а реакција се одвија у воденој или алкохолној средини [104].



Слика 14. Добијање тионкарбамата из ксантогената помоћу оксидационог средства

Тионкарбамати се могу добити реакцијом натријум или калијум-ксантогената (Слика 15) са примарним или секундарним алифатичним аминима и елементарним сумпором у воденом раствору на температури од 20 до 120 °C у времену од 5 до 25 h [105]. Уместо ксантогената, може се користити и диксантогенат у реакцији са примарним или секундарним амином [108] (Слика 15).

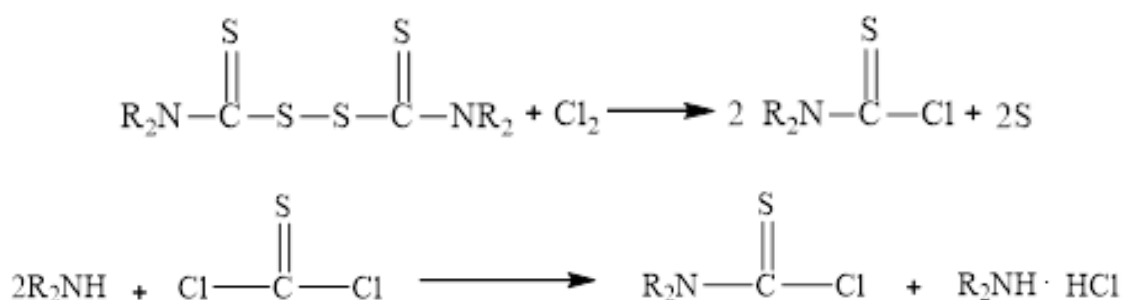




Слика 15. Добијање тионкарбамата из ксантогената и диксантогената

Тионкарбамати се могу добити из алкиламина реакцијом са бис(алкилксантоген) сулфидом у присуству сирћетне киселине у воденој средини [106]. (Алкокситиокарбонилтио)сирћетна киселина, која настаје реакцијом алкоксиксантогената и натријум-хлорацетата, реагује са примарним и секундарним аминима, дајући тионкарбамате у добром приносу, уз издвајање тиогликолне киселине [107,92-94,108]. Ове методе су се показале посебно погодне за добијање примарних алифатичних тионкарбамата, који се на други начин нису могли добити.

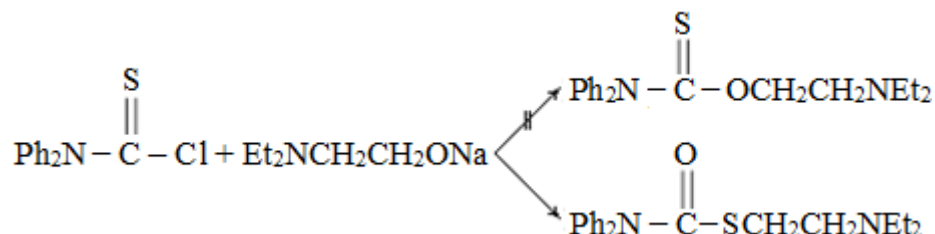
Хлоровањем тиурамдисулфида или реакцијом амина са тиофозгеном (Слика 16) добијају се хлориди тиокарбамидне киселине (хлортиоформамиди) [109,110]. Алкохоли и феноли се на тај начин преводе у тионкарбамате, уз издвајање алкалних соли.



Слика 16. Добијање хлорида тиокарбамидне киселине

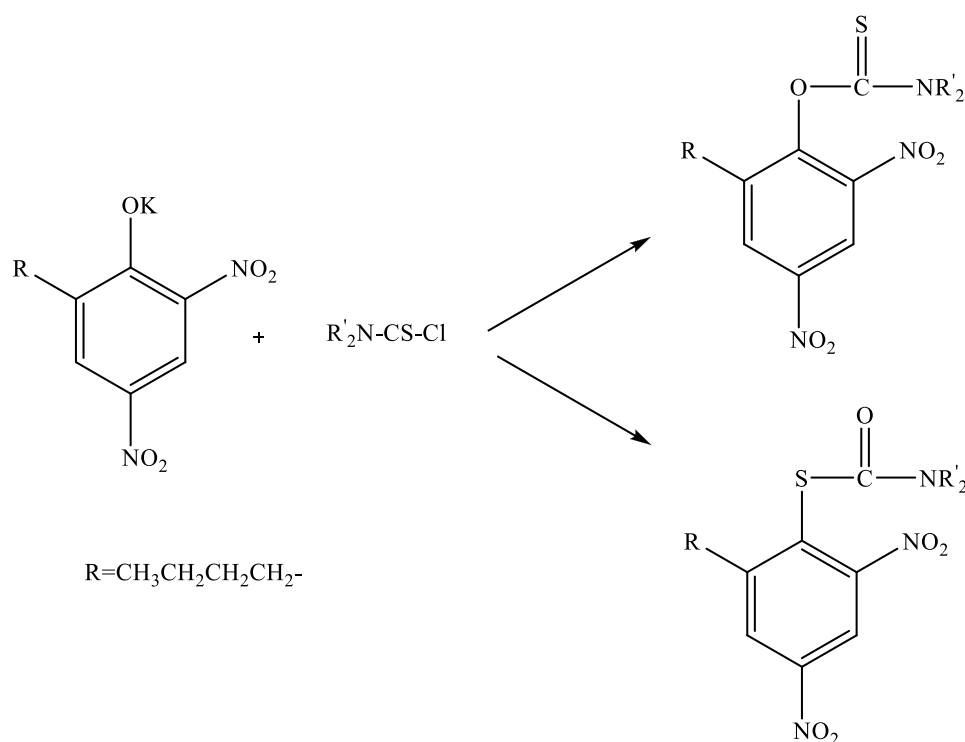
Због слабе постојаности посебно примарних, али и секундарних хлорида тиокарбамидне киселине, ова реакција је погодна само за синтезу терцијарних тионкарбамата [111-113,114], иако су на овај начин добијени и примарни тионкарбамати [115,116]. Важно је напоменути да се код ових синтеза у неким

случајевима граде тиолкарбамати. Тако, на пример, дифенилтиокарбамидхлорид у реакцији са натријумовом соли N,N-диетиламиноетанола не даје очекивани тионкарбамат већ тиолкарбамат (Слика 17). Који ће производ настати зависи од структуре тиокарбамидхлорида као и од нуклеофилности аминоетанола [41].



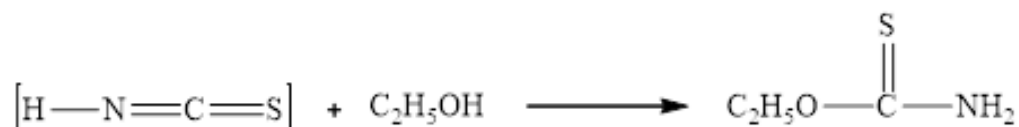
Слика 17. Добијање тиолкарбамата из дифенилтиокарбамидхлорида

Сличну зависност у настајању тион-, односно тиолкарбамата од структуре реактаната запазили су и други аутори. У зависности од алкил групе, (диалкил)тиокарбамоилхлорид и калијум-2-бутил-4,6-динитрофеноксид дају тионкарбамат или тиолкарбамат загревањем у ацетону (Слика 18) [117]. При реакцији алифатичних алкохола са хлоридима тиокарбамидне киселине халогеновањем, а не тиоациловањем, настаје тиокарбамиданхидрид [118].



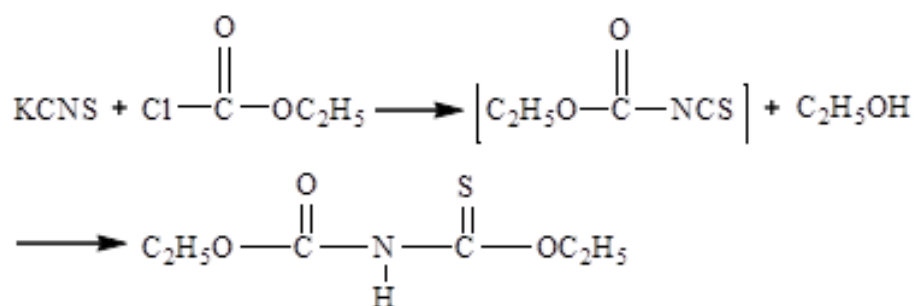
Слика 18. Дибијање тионкарбамата и тиолкарбамата из калијум-2-бутил-4,6-динитрофеноксида

Реакције тиоцијанатне киселине су интересантне јер су реагенси за реакцију лако доступни тако да се мали приноси могу занемарити. У реакцији премештања амонијумтиоцијаната (Слика 19) са концентрованом HCl у етанолу настаје О-етилтионкарбамат. Претпостављено је да се алкохол адирала на слободну тиоцијанову киселину [119].



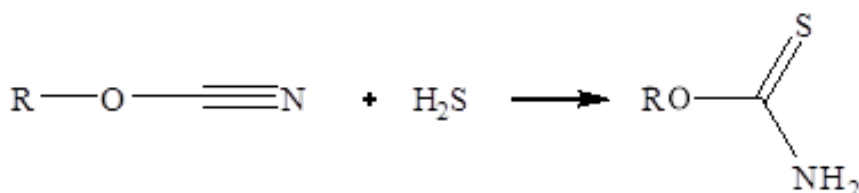
Слика 19. Настајање О-етилтионкарбамата из амонијумтиоцијаната

Аналогна реакција са етилестром хлормравље киселине одвија се уз добар принос, при чему се добијају одговарајући тионкарбамати. Ова врста реакције (Слика 20) се одиграва преко етилестра изотиоцијанмравље киселине [120]. С друге стране, N-бензоил-О-етилтионкарбамат се добија у ниском приносу у реакцији између бензоилхлорида, калијум-тиоцијаната и етанола [121].



Слика 20. Настајање тионкарбамата из етилестра хлормравље киселине

Примарни тионкарбамати се могу добити из естра цијанске киселине и водонок-сулфида. Уколико се у систему налази триетиламин, принос тиокарбамата се знатно повећава [122-125], Слика 21.



Слика 21. Настајање тионкарбамата из естра цијанске киселине и водоник-сулфида

Естри цијанске киселине у реакцији са тиокарбонским киселинама и њиховим дериватима, такође као производе дају тионкарбамате [122-125].

Извршена је нова синтеза дванаест N-(3- и 4-супституисаних фенил) О-изобутил тионкарбамата из О-изобутил ксанта и 3- и 4-супституисаних анилина у присуству наноплатинастих вишезидних угљеничних наноцеви (Pt/MWCNT) катализатора. Нано Pt катализатор је припремљен на MWCNT носачу модификованом диазотизацијом, редукцијом нитро групе и накнадним таложењем нано Pt уз помоћ микроталасне пећнице. Катализатор је карактерисан коришћењем различитих техника као што су FTIR, елементарна анализа, TGA и TEM. Проучавано је поређење нано Pt/MWCNT катализатора са комерцијалним катализатором Pt/активни угљеник, у погледу чистоће и приноса производа. Резултати добијени употребом катализатора додатно су упоређени са резултатима добијеним реакцијом натријум-изобутилксантогенацетата и 3- и 4-супституисаних анилина [126].

Као што је претходно речено, у оквиру експерименталног рада у овој докторској дисертацији испитаће се услови синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата иновативним поступком у једној фази уз употребу оксидационог средства преко интермедијара алкил-хлортионформијата, а затим реакциом амонолизе различитим алкил-, циклоалкил- и диалкиламинима. Оптимизација нових поступака синтезе у овом раду ће се вршити употребом реактаната изобутанола, натријум-хидроксида и угљен-дисулфида, при чему прво настаје натријум-изобутилксантогенат у облику суспензије у ксилену. Затим се у реакциону смешу додаје вода у количини да се добије око 50%-тни раствор ксантогената у води, а након тога врши хлоровање у циљу оксидације ксантогената до изобутил-диксантогената суспендованог у води. Даљим увођењем хлора настаје хлорид изобутил-ксантогене киселине, који је растворен у ксилену, при чему се издваја сумпор. Након тога, додаје се амин који је растворен у ксилену, при чему настаје производ изобутилтионкарбамат. Производ је, такође растворен у ксилену, а ослобођена хлороводонична киселина се неутралише помоћу вишка алкалије, која је у воденом делу реакционе смеше. Након завршене реакције синтезе, издваја се производ тионкарбамат фракционом вакуум дестилацијом. Оптимизованим иновативним поступком ће се добити низ изобутилтионкарбамата под благим реакционим условима одигравањем реакције синтезе у једној фази без издвајања нуспроизвода, што је врло битно за извођење ове реакције у индустријским условима.

Такође, у овој докторској дисертацији испитаће се реакција синтезе тиурам дисулфида и моносулфида, с обзиром на њихово подручје примене и значајну сличност у структуралној грађи са диксантогенатима и анхидридима ксантогене киселине, што указује на даље правце истраживања ових једињења. Ксантати налазе примену као адитиви који се користе у вулканизацији гуме. Са развојем одрживости, још један типичан проблем за област акцелератора вулканизације је токсичност јер у току процеса вулканизације настају једињења нитрозамини, који негативно утичу на здравље људи. Према томе припрема нетоксичних, еколошки прихватљивих акцелератора вулканизације високих перформанси је веома важна у индустрији гуме. Убрзивач вулканизације је супстанца која може повећати брзину вулканизације и смањити температуру

вулканизације након додавања гумене мешавине. Ксантат, еколошки прихватљив и ефикасан акцелератор вулканизације, привукао је много пажње у индустрији латекса јер у примени не ствара канцерогена једињења. Нови и нетоксични акцелератор вулканизације заснован на титанијум-диоксиду (нанотитанијум диоксид модификован ксантатом) са одличним антибактеријским перформансама, по први пут је синтетизован употребом катализатора церијум-амонијум нитрата [127]. Доказано је да је термичка стабилност ксантата знатно побољшана након модификовања на наночестице титанијум-диоксида (TiO_2) омогућавајући вишеструке функције добијеног производа, које се углавном састоје од врло ефикасне вулканизације - промотивне ефекте, ефекте појачавања, антибактеријска својства и ефекте против ултраљубичастог старења природне гуме.

Нове методе за производњу еколошки прихватљивог и мултифункционалног акцелератора вулканизације могу отворити нове хоризонте за развој индустрије гуме. Будући да ксантогенати, а нарочито диксантогенати, који настају оксидацијом ксантата, имају веома велику сличност са тиурам-дисулфидима у структуралној грађи, а који налазе примену у процесу вулканизације, настављена су истраживања у циљу синтезе и примене ових једињења. У том смислу је дефинисан лабораторијски поступак синтезе тетраметилтиураммоносулфида (TMTS), који је практично анхидрид диметилдитиокарбаминске киселине, сличан анхидриду ксантогене киселине. Наиме, О,О-диалкил-тиодикарбонат (анхидрид ксантогене киселине) могао би се добити елиминацијом сумпора из дисулфидне S-S везе алкил-диксантогената, а накнадним хлоровањем превести у алкил-тионформијат, који се може употребити за тиоациловање амина у циљу добијања тионкарбамата.

Представљен је нови лабораторијски поступак синтезе TMTS у једном кораку из диметиламина, угљен-дисулфида, водоник-пероксида и најефикаснијег нуклеофилног (тиофилног) агенса калијум-цијанида у азеотропу изопропанол/вода (87,7-12,3%) као растварачу [128]. Смеша растварача је рециклирана након синтезе. Дефинисан је реакциони механизам синтезе TMTM елиминацијом сумпора из дисулфидне везе TMTD-а. Добијени TMTD и TMTS су

коришћени у компаративној студији вулканизације NBR и SBR гуме коришћењем пластификатора, синтетизованих из отпадног PET гликолизата и левулинске киселине на биобазу (LA), како би се извршила детаљна анализа њиховог утицаја на својства материјала.

3. ЦИЉЕВИ ИСТРАЖИВАЊА

Главни циљеви истраживања докторске дисертације су:

1. Оптимизација реакције синтезе натријум/калијум алкилксантогената у облику водених раствора:
 - натријум-етилксантогената (Na-EtX),
 - натријум-изопропилксантогената (Na-iPrX),
 - натријум-изобутилксантогената (Na-iBuX),
 - калијум-етилксантогената (K-EtX),
 - калијум-изобутилксантогената (K-iBuX),
 - калијум-амилксантогената (K-AmX);
2. Испитивање стабилности ксантогената;
3. Оптимизација садржаја производа коришћењем зелених флотационих адитива;
4. Оптимизација реакције синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-O-изобутилтионкарбамата, као и N-алкил- и N,N-диалкил-O-етилтионкарбамата:
 - N-етил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NH_{Et}),
 - N-пропил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NH_{Pr}),
 - N-бутил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NH_{n-Bu}),
 - N-изопропил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NH_{iPr}),
 - N-изобутил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NH_{iBu}),
 - N-изопентил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NH_{iPent}),
 - N-sec-бутил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NH_{sBu}),
 - N-циклопропил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NH_{cPr}),
 - N-циклопентил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NH_{cPent}),
 - N-циклохексил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)NH_{cHeks}),
 - N,N-диетил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)N(Et)₂),
 - N,N-дипропил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)N(Pr)₂),
 - N,N-дибутил-O-изобутилтионкарбамата (iBuOC(S)N(Bu)₂),
 - N-етил-O-етилтионкарбамата (EtOC(S)NH_{Et}),
 - N-пропил-O-етилтионкарбамата (EtOC(S)NH_{Pr}),
 - N-дипропил-O-етилтионкарбамата (EtOC(S)N(Pr)₂);

5. Индустијска и полуиндустијска производња одабраних алкилксантата и О-изобутилтионкарбамата;
6. Процена ефикасности синтетисаних једињења у процесу флотације коришћењем правих узорака руде.

4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

У експерименталном делу докторске дисертације, у оквиру лабораторијских истраживања, испитивани су услови синтезе различитих алкалних алкилксантогената и N-алкил-О-алкил- и изоалкилтионкарбамата уз употребу различитих реакционих параметара, реакционих медијума и оксидационих средстава.

Извршена је реакција синтезе и оптимизовани параметри реакције следећих алкалних алкилксантогената:

- натријум-етилксантогената полазећи од реактаната етил-алкохола, натријум-хидроксида, угљен-дисулфида у изабраном растварачу,
- натријум-изопропилксантогената полазећи од реактаната изопропил-алкохола, натријум-хидроксида, угљен-дисулфида у изабраном растварачу,
- натријум-изобутилксантогената полазећи од реактаната изобутил-алкохола, натријум-хидроксида, угљен-дисулфида у изабраном растварачу,
- калијум-етилксантогената полазећи од реактаната етил-алкохола, калијум-хидроксида, угљен-дисулфида у изабраном растварачу,
- калијум-изобутилксантогената полазећи од реактаната изобутил-алкохола, калијум-хидроксида, угљен-дисулфида у изабраном растварачу,
- калијум-амилксантогената полазећи од реактаната амил-алкохола, калијум-хидроксида, угљен-дисулфида у изабраном растварачу.

Оптимизација нових поступака синтезе у овом раду је вршена употребом реактаната алкалних метала: натријум-хидроксида и калијум-хидроксида, одговарајућих алкохола и угљен-дисулфида. Производи су добијени у облику водених раствора и прашкастој конзистенцији. Као растварач (реакциони медијум) користи се ксилол у коме се добијени алкоксид и угљен-дисулфид растварају, док се синтетисани производ натријум/калијум алкилксантат, не раствара, већ гради суспензију. Такође, с обзиром да су ксантати соли алкалних

метала и слабих ксантогених киселина и подлежу процесу хидролизе, неопходно је дефинисати услове лагеревања у зависности од хемијских параметара (концентрације, рН-вредности и стабилизатора) и температуре. Такође, у оквиру експерименталног дела ове докторске дисертације испитана је ефикасност и селективност колектора ксантата (флотациони агенс) побољшањем правилним дизајном колекторске структуре, састава, лакоће употребе, стабилности и рециклирања/биообновљивости.

Развијена је оптимална лабораторијска процедура у два корака за производњу натријум/калијум алкилксантата у облику водених раствора. Да би се смањила токсичност процеса флотације и побољшала одрживост смањењем утицаја на животну средину, проучавана је ефикасност колектора и селективност у процесу флотације у односу на могући синергизам ксантата у комбинацији са левулинском киселином (LA), 5-хидроксиметил-2-фуранакрилном киселином (HMFА) и производом кондензације HMF и LA (HMF-LA) (биоразградиви зелени реагенси). Оптималан садржај од 30% HMF-LA у колектору треба да покаже могућност замене комерцијалних колектора ксантата без смањења њихове ефикасности/селективности. Предности испитиваних метода треба да покажу једноставност производње, благе реакционе услове, високу чистоћу и принос производа, одсуство споредних производа и технолошку применљивост у индустријским размерама. Зеленији флотацијски реагенси могу побољшати укупни финансијски аспект заједно са постулатом циркуларне економије.

У експерименталном делу ове докторске дисертације оптимизовани су услови синтезе и извршена синтеза N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата иновативним поступком у једној фази уз употребу оксидационог средства преко интермедијара алкил-хлортионформијата, а затим реакциом амонолизе различитим алкил-, циклоалкил- и диалкиламинима. Оптимизација нових поступака синтезе у овом раду вршена је употребом реактаната изобутанола, калијум-хидроксида и угљен-дисулфида, при чему прво настаје натријум-изобутилксантогенат у облику суспензије у ксилену. Оптимизованим иновативним поступком добијен је низ изобутилтионкарбамата под благим реакционим условима одигравањем реакције синтезе у једној фази без

издвајања нуспроизвода, што је врло битно за извођење ове реакције у индустријским условима.

Извршена је оптимизација синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-O-изобутилтионкарбамата иновативним поступком у једној фази уз употребу оксидационог средства преко интермедијара алкил-хлортионформијата, а затим реакцијом амонолизе различитим алкил-, циклоалкил- и диалкиламинима, и то:

- N-етил-O-изобутилтионкарбамата амонолизом добијеног O-изобутилхлортионформијата помоћу етиламина,
- N-пропил-O-изобутилтионкарбамата амонолизом добијеног O-изобутилхлортионформијата помоћу пропиламина,
- N-бутил-O-изобутилтионкарбамата амонолизом добијеног O-изобутилхлортионформијата помоћу бутиламина,
- N-изопропил-O-изобутилтионкарбамата амонолизом добијеног O-изобутилхлортионформијата помоћу изопропиламина,
- N-изобутил-O-изобутилтионкарбамата амонолизом добијеног O-изобутилхлортионформијата помоћу изобутиламина,
- N-изопентил-O-изобутилтионкарбамата амонолизом добијеног O-изобутилхлортионформијата помоћу изопентиламина,
- N-sec-бутил-O-изобутилтионкарбамата амонолизом добијеног O-изобутилхлортионформијата помоћу секундарног бутиламина,
- N-циклопропил-O-изобутилтионкарбамата амонолизом добијеног O-изобутилхлортионформијата помоћу циклопропиламина,
- N-циклопентил-O-изобутилтионкарбамата амонолизом добијеног O-изобутилхлортионформијата помоћу циклопентиламина,
- N-циклохексил-O-изобутилтионкарбамата амонолизом добијеног O-изобутилхлортионформијата помоћу циклохексиламина,
- N,N-диетил-O-изобутилтионкарбамата амонолизом добијеног O-изобутилхлортионформијата помоћу диетиламина,
- N,N-дипропил-O-изобутилтионкарбамата амонолизом добијеног O-изобутилхлортионформијата помоћу дипропиламина,

- N,N-дибутил-О-изобутилтионкарбамата амонолизом добијеног О-изобутилхлортионформијата помоћу дибутиламина.

Поред оптимизације синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата извршена је пробна индустријска производња N-етил-О-изобутилтионкарбамата и процена ефикасности флотације N-етил-О-изобутилтионкарбамата коришћењем правог узорка руде.

Такође, описани су експерименти у циљу утврђивања механизма реакције синтезе алкалних алкилксантогената и изобутилтионкарбамата иновативним поступцима помоћу одређивања структуре интермедијара, реактаната и производа реакције и реакцијама са агенсима за хватање производа у појединим фазама процеса синтезе.

Анализа структуре реактаната, производа реакције и интермедијара одређена је стандардним инструменталним методама: UV, FTIR, NMR, MS и GC-MS.

У експерименталном делу описан је поступак синтезе TMTS у једном кораку оксидацијом аминске соли диметилдитиокарбаминске киселине и накнадном реакцијом цијанида у присуству катализатора амонијум-хлорида. Такође, описан је поступак синтезе TMTS реакцијом цијанида у присуству амонијум-хлорида са TMTD, добијеним оксидацијом аминске соли диметилдитиокарбаминске киселине водоник-пероксидом [129].

4.1. Оптимизација реакције синтезе алкалних алкилксантогената

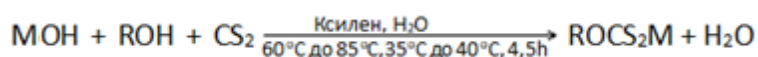
4.1.1. Материјали и методе

Сви реагенси и хемикалије за синтезу су набављени из комерцијалних извора (Sigma, Merck) и употребљени су из оригиналних паковања. Све комерцијално доступне хемикалије: хлороформ, ксилен, натријум-хидроксид, калијум-хидроксид, угљен-дисулфид, етанол, изопропанол, изобутанол, пентанол, цинк-хлорид, јод, хлороводонична киселина, D-фруктоза, етил-ацетат, натријум-сулфат, дихлорметан, пиролидин, калцијум-хлорид, малонска киселина,

пиперидин и водоник-сулфид, купљене су од Sigma-Aldrich. Сви растварачи су били чистоће реагенса и коришћени су без даљег пречишћавања.

Микроталасне реакције су спроведене у микроталасној пећници Anton Paar Monowave 300 (2,45 GHz). ^1H и ^{13}C NMR спектрална мерења су урађена на апарату Varian Gemini 2000. Спектри су снимљени на собној температури у деутерисаном хлороформу (CDCl_3) на температури околине. Хемијски помаци су изражени у ppm вредностима које се односе на TMS ($\delta_{\text{H}} = 0$ ppm) у ^1H NMR спектрима, и сигнал заосталог растварача ($\delta_{\text{C}} = 39,5$ ppm) у ^{13}C NMR спектрима. Хемијски помаци су додељени комплементарном употребом DEPT-а, дводимензионалне ^1H - ^{13}C корелације HETCOR и селективним INEPT експериментима на великом дometу. Инфрацрвени спектри Фуријеове трансформације су снимљени у режиму трансмисије коришћењем Bomem (Hartmann & Braun) спектрометра.

Оптимизација синтезе натријум/калијум алкилксантата је спроведена у односу на: време реакције, температуру, моларни однос реактаната и количину растварача (количина ксилена који се користи као растварач заправо одређује добијени проценат суспензија производа у реакционој смеси). Синтеза натријум/калијум алкилксантата изведена је према реакционој шеми приказаној на Слици 22.



M = Na, K; R = Et, iPr, iBu, Amyl

Слика 22. Реакција синтезе алкалног алкилксантата

4.1.2. Синтеза натријум/калијум алкилксантата

4.1.2.1. Синтеза 20%-тне суспензије натријум-етилксантата (Na-EtX) при оптималним условима

У балон са три грла запремине 4 dm^3 , опремљен мешалицом, левком за укапавање, повратним кондензатором и термометром, дода се 96,0 g ($2,30 \text{ mol}$) 96,7%-тног натријум-хидроксида и 25 cm^3 воде. Укључи се грејање при чему долази до растапања натријум-хидроксида. Затим се, помоћу левка за укапавање,

додаје смеша од 110,0 g (2,30 mol) 96,0%-тног етанола и 1400 cm³ ксилена, уз мешање и загревање реакционе смеше на температури од 65 °C у току 1,5 h. Реакциона смеша постаје сребрнастобеле боје и прилично је вискозна, тако да је неопходно интензивно мешање. Реакциона смеша се након 1,5 h хлади до температуре 35 °C, када почиње додавање 128,0 cm³ (2,10 mol) 98,0%-тног угљен-дисулфида. Угљен-дисулфид се додаје у капима помоћу левка за укапавање у току 1,5 h уз одржавање температуре реакционе смеше од 35 до 40 °C. Добија се натријум-етилксантат у облику суспендованих честица у реакционој смеси. Након тога, додаје се 237,5 cm³ воде и реакциона смеша меша пет минута, пренесе у левак за одвајање, одваја горњи слој ксилена од доњег воденог дела, који представља раствор синтетисаног натријум-етилксантата. Горњи органски слој ксилена је даље коришћен као реакциони медијум за следећу синтезу ксантата. Добијени водени раствор натријум-етилксантата (526,30 g) је анализиран да би се добио садржај чистог производа (1,82 mol, 50% водени раствор), дајући принос од 87,71%.

4.1.2.2. Синтеза 20%-тне суспензије натријум-изопропилксантата (Na-iPrX) при оптималним условима

У балон са три грла запремине 4 dm³, опремљен мешалицом, левком за укапавање, повратним кондензатором и термометром, дода се 78,0 g (1,91 mol) 98,0%-тног натријум-хидроксида и 20 cm³ воде. Укључи се грејање при чему долази до растапања натријум-хидроксида. Затим се, помоћу левка за укапавање, додаје смеша од 125,0 g (1,97 mol) 95,0%-тног изопропанола и 1400 cm³ ксилена, уз мешање и загревање реакционе смеше на температури од 75 °C у току 1,5 h. Реакциона смеша постаје сребрнастобеле боје и прилично је вискозна, тако да је неопходно интензивно мешање. Реакциона смеша се након 1,5 h хлади до температуре 35 °C, када почиње додавање 120,0 cm³ (2,00 mol) 98,0%-тног угљен-дисулфида. Угљен-дисулфид се додаје у капима помоћу левка за укапавање у току 1,5 h уз одржавање температуре реакционе смеше од 35 до 40 °C. Након тога, додаје се 236 cm³ воде и реакциона смеша меша пет минута, пренесе у левак за одвајање, одваја горњи слој ксилена од доњег воденог дела, који представља раствор синтетисаног натријум-изопропилксантата. Горњи органски слој ксилена се даље употребљава као реакциони медијум за наредну синтезу ксантата.

Добијени водени раствор натријум-изопропилксантата се анализира, а остварени принос износи 73,25%, а чистоћа активне материје 38,00%.

4.1.2.3. Синтеза 20%-тне суспензије натријум-изобутилксантата (Na-iBuX) при оптималним условима

У балон са три грла запремине 4 dm³, опремљен мешалицом, левком за укапавање, повратним кондензатором и термометром, дода се 96,2 g (2,32 mol) 96,7%-тног натријум-хидроксида и 24 cm³ воде. Укључи се грејање при чему долази до растапања натријум-хидроксида. Затим се, помоћу левка за укапавање, додаје смеша од 184,0 g (2,40 mol) 98,0%-тног изобутанола и 2000 cm³ ксилена, уз мешање и загревање реакционе смеше на температури од 75 до 80 °C у току 1,5 h. Реакциона смеша се након 1,5 h хлади до температуре 35 °C, када почиње додавање 144,0 cm³ (2,32 mol) 98,0%-тног угљен-дисулфида. Угљен-дисулфид се додаје у капима помоћу левка за укапавање у току 1,5 h уз одржавање температуре реакционе смеше од 35 до 45 °C. Након тога, додаје се 330 cm³ воде и реакциона смеша меша пет минута, пренесе у левак за одвајање, одваја горњи слој ксилена од доњег воденог дела, који представља раствор синтетисаног натријум-изобутилксантата. Горњи органски слој ксилена се даље употребљава као реакциони медијум за синтезу ксантата. Добијени водени раствор натријум-изобутилксантата се анализира, а остварени принос износи 83,30% и чистоће активне материје 51,00%.

4.1.2.4. Синтеза 20%-тне суспензије калијум-изобутилксантата (K-iBuX) при оптималним условима

У балон са три грла запремине 4 dm³, опремљен мешалицом, левком за укапавање, повратним кондензатором и термометром, дода се 100,4 g (1,60 mol) 89,0%-тног калијум-хидроксида, 20 cm³ воде и смеша од 127,0 g (1,68 mol) 98,0% изобутанола и 700 cm³ ксилена. Укључи се мешање и реакциона маса греје уз одржавање температуре од 80 до 85 °C у току 2,0 h. Затим се дода још 700 cm³ ксилена и настави мешање и загревање 30 min на истој температури од 80 до 85 °C. Након тога, реакциона смеша се хлади до температуре 35 °C, када почиње додавање 124,0 cm³ (1,60 mol) 98,0%-тног угљен-дисулфида. Угљен-дисулфид се додаје у капима помоћу левка за укапавање у току 1,5 h уз одржавање температуре реакционе смеше од 35 до 45 °C. Затим се дода 250 cm³ воде и

реакциона смеша меша пет минута, пренесе у левак за одвајање, одваја горњи слој ксилола од доњег воденог дела, који представља раствор синтетисаног калијум-изобутилксантата. Горњи органски слој ксилола се даље употребљава као реакциони медијум за наредну синтезу ксантата. Добијени водени раствор калијум-изобутилксантата се анализира, а остварени принос износи 83,50%.

4.1.2.5. Опишти поступак синтезе 5%-тне суспензије калијум-етилксантата (K-EtX)

У балон са три грла запремине 4 dm³, опремљен мешалицом, левком за укапавање, повратним кондензатором и термометром, дода се калијум-хидроксид (89,0%), 5 cm³ воде, етанол (96,0%) и 1400 cm³ ксилена. Укључи се мешање и реакциона маса греје на дефинисану температуру уз константно одржавање у току 1,5 h. Након тога, реакциона смеша се хлади до температуре 35 °C, када почиње додавање 98,0%-тног угљен-дисулфида. Угљен-дисулфид се додаје у капима помоћу левка за укапавање у току одређеног времена уз одржавање температуре реакционе смеше од 35 до 40 °C. Затим се дода 67 cm³ воде и реакциона смеша меша пет минута, пренесе у левак за одвајање, одваја горњи слој ксилена од доњег воденог дела, који представља раствор синтетисаног калијум-етилксантата. Горњи органски слој ксилола се даље употребљава као реакциони медијум за наредану синтезу ксантата. Добијени водени раствор калијум-етилксантата се анализира и одређује се садржај активне материје.

4.2. Аналитичке методе анализе ксантата

4.2.1. Одређивање садржаја активне супстанце или чистоте ксантата

Тачно се одмери на аналитичкој ваги око 0,5 g узорка ксантата и пребаци у чашу од 150 cm³, дода око 50 cm³ дестиловане воде, затим 20 cm³ 10% раствора BaCl₂, добро промућка и остави да се талог слегне. Након тога се профилира кроз филтер папир, филтрат хвата у ерленмајеру од 300 cm³ дода 35 cm³ 1 M раствора HCl, промућка и остави да стоји 40 min. Након стајања, вишак киселине се ретитрише 0,1 M раствором NaOH до завршне тачке уз метил-рот индикатор до жутог обојења.

Прорачун:

$$\% \text{MeSCSOR} = \frac{(V \text{cm}^3_{0,1\text{M HCl}} \cdot F_{0,1\text{M HCl}} - V \text{cm}^3_{0,1\text{M NaOH}} \cdot F_{0,1\text{M NaOH}}) \cdot E \cdot 100}{m_u} \quad (1)$$

$E = 0,1442$ за натријум-етилксантат,

$E = 0,01582$ за натријум-изопропилксантат,

$E = 0,01722$ за натријум-изобутилксантат,

$E = 0,01603$ за калијум-етилксантат,

$E = 0,01883$ за калијум-изобутилксантат,

$E = 0,02023$ за калијум-амилксантат [130].

4.2.2. Одређивање укупних алкалија у ксантату

Одмери се 2 до 3 g узорка ксантата и раствори у 20 до 30 cm^3 ацетона који не садржи воду. Након тога се смеша профилира кроз најређи филтер папир, а погача добро опере ацетоном. Филтрат се одбаци (раствор ксантата у ацетону), а филтрациона погача раствори у 20 до 30 cm^3 дестиловане воде и ако је присутан нерастворни део (диксантогенат) поново профилира и талог одбаци након испирања са дестилованом водом. Филтрат се пребаци у ерленмајер и титрише са 0,1 М раствором HCl у присуству метил-оранжа до преласка раствора из оранж у наранџасту боју.

Прорачун:

$$\frac{V \cdot F \cdot 0,1 \cdot E \cdot 100}{1000 \cdot m_u} \quad (2)$$

V – запремина утрошене 0,1M HCl (cm^3),

F – фактор нормалитета киселине,

m_u – маса узорка (g),

E – еквивалент за NaOH – 40
за KOH – 56.

4.2.3. Одређивање сулфида у ксантату

Измери се 2 до 3 g узорка ксантата и квантитативно пренесе у нормални суд од 250 cm³, дода 50 cm³ воде и промеша, а затим дода 10 cm³ 10%-тног раствора BaCl₂, промућка и допуни до црте дестилованом водом. На овај начин су сталожени сулфати, сулфити и карбонати. Након стајања од тридесет минута смеша се профилира кроз филтер папир, у 50 cm³ филтрата дода 50 cm³ 1 M раствора HCl и остави да стоји један сат. Повратно се титрише вишак киселине са 0,1 M раствором NaOH до завршне тачке уз метил-оранж (утрошак A), а затим настави титрација уз фенолфталеин (утрошак B). Разлика (B – A) односи се на садржај сулфида S²⁻ у ксантату, а F на концентрацију HCl.

Прорачун:

$$\%Na_2S = \frac{2 \cdot (B - A) \cdot F \cdot 3,9 \cdot 5}{m_u \cdot 10} \quad (3)$$

$$\%K_2S = \frac{2 \cdot (B - A) \cdot F \cdot 5,5 \cdot 5}{m_u \cdot 10} \quad (4)$$

4.2.4. Одређивање тритиокарбоната у ксантату

Измери се 2 до 3 g узорка ксантата и раствори у чашу од 250 cm³ са још 20 cm³ дестиловане воде. Затим се дода 100 cm³ етанола и 5 cm³ 10% раствора цинк(II)-хлорида. Након 10 минута смеша се профилира кроз гуч G4, погача испере добро са етанолом, а након тога дестилованом водом. Сабрани филтрат се третира са 15 cm³ 1 M раствора хлороводоничне киселине и остави да стоји 30 минута. Након тога се дода вишак јода који се, након 15 минута, повратно титрише стандардним раствором 0,1 M Na₂S₂O₃. Под овим условима реагују и сулфид и тиокарбонат, па је потребно кориговати вредности умањењем за одређени сулфид.

Прорачун:

$$\% \text{Na}_2\text{CS}_3 = \frac{(V_{\text{cm}^3_{0,1\text{M I}_2}} \cdot F - V_{\text{cm}^3_{0,1\text{M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \cdot F) \cdot 7,7}{10 \cdot m_u} \quad (5)$$

$$\% \text{K}_2\text{CS}_3 = \frac{(V_{\text{cm}^3_{0,1\text{M I}_2}} \cdot F - V_{\text{cm}^3_{0,1\text{M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \cdot F) \cdot 9,3}{10 \cdot m_u} \quad (6)$$

4.3. Испитивање стабилности ксантата, LA, HMFA и HMF-LA

Ксантати су осетљивији у киселој средини, а у току флотације ксантат се разлаже и ствара токсична једињења као што је угљен-дисулфид (CS_2) што је проблем заштите животне средине. Одређени су различити облици ксантатних једињења као резултат разградње у алкалним условима примене: CS_2 – угљен-дисулфид; R-OCS_2^- – ксантатни јон; R-OH – алкохол; $(\text{R-OCS}_2)_2$ – диксантогенат; $\text{R-OCS}_2\text{O}^-$ – перксантат; CO_2S_2^- – монотиокарбонат; COS_2^{2-} – дитиокарбонат; CS_3^{2-} – тритиокарбонат; S^{2-} – сулфид [65].

Студија стабилности је спроведена у 30% етанолу, v/v, са концентрацијама од $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ на pH 8 и температури од 25 °C. Узорци раствора су убачени у ћелију UV-vis спектрофотометра и скенирани у различитим временским интервалима. Концентрације растворених материја су одређене спектрофотометријски на UV/видљивом спектрофотометру (UV-1700, Shimadzu Co., Ltd.) на таласној дужини од 300 nm за ксантате, 266 nm за LA и 296 nm за HMF и HMF-LA.

4.4. Процедуре синтезе реагенса LA, HMFA и HMF-LA за примену у испитивању ефеката синергизма ксантата

4.4.1. Синтеза 5-(хидроксиметил)-2-фурфурала (HMF)

Процес дехидратације D-фруктозе у HMF изведен је на следећи начин: У G10 бочицу за микроталасни реактор опремљен магнетним зрном и поклопцем, дода се 10 cm³ 30%-тног раствора D-фруктозе у води (D-фруктоза, C₆H₁₂O₆) и 1,1 cm³ 0,1 M раствора хлороводоничне киселине (HCl). Затворене бочице су стављене у реакторски простор (Monowave 300, Anton Paar) и реакциона температура је подешена на 160 °C и тако одржавана константном током 5 min уз интензивно мешање (800 min⁻¹). После хлађења, производ је екстрахован етил-ацетатом (2 × 10 cm³) и сакупљени органски екстракти су осушени са натријум-сулфатом. Растварач је уклоњен дестилацијом, а преостали производ је тамноцрвене боје. Производ је даље пречишћен растварањем у етру и додатком активног угља [131].

4.4.2. Синтеза леулинске киселине (4-оксовалерична киселина, LA)

Процес дехидратације D-фруктозе до леулинске киселине (LA) изведен је на следећи начин: У балон од 250 cm³ додато је 50 cm³ 30%-тног воденог раствора D-фруктозе и pH је подешен на 0,46 са 0,1 M хлороводоничном киселином (HCl). Након тога, раствор у чаши је интензивно мешан неколико минута, а затим пребачен у бочицу G10 за микроталасни реактор (Monowave 300, Anton Paar) опремљен магнетним зрном и поклопцем. Реакциона температура је подешена на 160 °C и одржавана 5 min уз мешање (1000 min⁻¹). После хлађења, додат је активни угаљ и раствор је мешан 30 min и филтриран [132].

4.4.3. Реакција кондензације HMF и LA (HMF-LA)

У тиквицу са округлим дном од 5 cm³ додато је 0,0526 g 5-(хидроксиметил)-2-фурфурала (HMF, 0,4178 mmol) и 0,0485 g леулинске киселине (LA, 0,4178 mmol), након чега је додато 2 cm³ дихлорметана (DCM) и једна кап пиридина [133]. Реакциона смеша је мешана на собној температури 12 h, а ток реакције је праћен употребом танкослојне хроматографије (TLC). Након завршетка реакције, реакциона смеша је разблажена водом и екстрахована три пута са 2 cm³ етил-

ацетата. Органски део је одвојен и осушен додавањем анхидрованог калцијум-хлорида, након чега је растварач упарен.

4.4.4. Синтеза 5-хидроксиметил-2-фуранакрилне киселине (НМФА)

Синтеза 5-хидроксиметил-2-фуранакрилне киселине изведена је из НМФ према Доебнер (Doebner) модификацији Кноевенагел (Knoevenagel) кондензације [133]. НМФ (1,2634 g, 10 mmol), малонска киселина (2,081 g, 20 mmol) и пиперидин (69,1 cm³, 0,7 mmol) растворени су у пиридину (4,0 cm³, 49,7 mmol) и реакциона смеша је рефлуксована на 90 °C. Реакција је праћена танкослојном хроматографијом до завршетка после 5 h. Реакциона смеша је третирана у циљу закишељавања раствором 1 M HCl док се не достигне рН 1. Добијени производ је екстрахован етром а растварач је упарен под сниженим притиском да би се добило 1,612 g жућкастонаранцастог кристалног праха.

4.4.5. DFT прорачуни

Иницијалне 3D структуре НМФА и Na-iPrX генерисане су коришћењем CORINA online софтвера (Molecular Networks GmbH, Nürnberg, Germany). Структуре су даље оптимизоване коришћењем полумпиријске квантно хемијске PM6 методе [134]. Коначне геометрије и електронске густине су добијене из DFT прорачуна коришћењем B3LYP функционалног и 6-311g++(d,p) основног скупа. Прорачуни фреквенције су потврдили одсуство имагинарних вибрационих фреквенција, тако да структуре представљају праве минимуме. Све оптимизације геометрије су урађене коришћењем Gaussian 09 [135]. Највиша заузета молекулска орбитала (HOMO), најнижа незаузета молекулска орбитала (LUMO) и површине молекулског електростатичког потенцијала (MEP) су уцртане у Gaussview 5.0 [136]. Екстреми MEP су израчунати коришћењем Multiwfn 3.7 [137].

4.5. Испитивање ефикасности флотације применом добијених флотационих реагенса

4.5.1. Карактеризација узорка руде

Праве узорке руде је испоручио Рудник Еласите (Elacite Mine), Софијска област, Бугарска са 1,8515% Cu. Налазиште бакра порфира Еласите је једно од два оперативна бугарска налазишта бакра и злата [138]. У литератури је дата репрезентативна геохемијска анализа јединица насипа на подручју лежишта Еласите [139]. У складу са тим, резултати XRF испитивања узорка који је коришћен за флотацију приказани су у Табели 1.

Табела 1. Резултати XRF теста узорка за флотацију bench-scale

Елемент	Cu	Fe	S	O	Si	Ca	Al	Mg	K	Na	Mn
Садржј (%)	1,85	3,98	2,86	41,13	27,44	4,95	8,26	1,54	1,56	2,26	0,32

Остали елементи: Pb 0,5%, а у остатку од 3,03% су мањи од 0,2% појединачно.

Индустријски метилизобутил-карбинол (MIBC) и 2-етилхексанол (2-ЕН) добијени су од Дов-а (Dow) и коришћени су као средство за пену у појединачним тестовима флотације. HLB вредност MIBC и 2-ЕН: 6,05 и 5,1. Након прелиминарног резултата флотације уочен је сличан ефекат јачања као површински напон оба пениоца и MIBC је одабран за експерименте флотације (0,25 g kg⁻¹ руде). Натријум-силикат (NaSiO₂) 99%-тне чистоће испоручује RA-Rangas (депресив).

4.5.2. Испитивање ефикасности флотације Bench-scale

Фабрика флотационих средстава у оквиру ХИ „Жупа“ Крушевац поседује лабораторијску опрему за припрему инертних сировина и испитивање флотационе моћи формулисаних флотационих реагенса.

Процес развоја нових флотационих реагенса састоји се од следећих фаза:

- Припрема нових флотационих реагенса и оптимизованих технологија на индустријском нивоу производње,
- Припрема минералних сировина за процес флотације,
- Поређење флотабилности између проучаваних флотационих реагенса.

4.5.3. Механичка припрема минералних сировина

За припрему минералних сировина, лабораторија располаже опремом за механичку припрему:

- Опрема за дробљење: BICO тип VD дробилица, BICO тип VA пулсатор, QUINN тип Q дробилице Q 10 × 6 инча,
- Опрема за млевење: погонски ваљци за SEPOR млинове, куглични млин, ваљкасти млин и вибрациони BICO тип VD 1989.

4.5.4. Експерименти флотације

Опрема за флотацију:

- Денвер (Denver D-12) флотациона машина и дволитарска ћелија,
- Уређај за просејавање типа "HL" COMBS, филтрациона секција.

У свим експериментима, око 1 kg руде је млевено да се добије 65% честица величине до 74 μm . Материјал је подвргнут фракционисању просејавањем помоћу Retsch Vibratory Sieve Shaker AS 200 (Retsch, Germany). Просејани материјал је подвргнут у ултразвучном купатилу, испирању деминерализованом водом, филтрацији и сушењу на ваздуху, а затим је складиштен у ексикатору на силика гелу пре теста флотације. Испитивања флотације су изведена у самоаерираној Денвер (Denver D-12) флотационој машини. Унапред одређена запремина пулпе (густина пулпе ~30%) или дебљина пене током флотације је контролисана додавањем воде за допуну у ћелију. Брзина аерације је контролисана ротаметром. Опсег радних параметара и хемијски услови серијских испитивања флотације су: pH 8, депресор натријум-силикат 0,5 g kg⁻¹, колектор 0,25 g kg⁻¹, пенушавац MIBC 0,1 g kg⁻¹, брзина аерације 8 dm³ min⁻¹, брзина мешања 1500 min⁻¹, дебљина пене 5 cm.

Дијаграм тока експерименталне процедуре приказан је на Слици 23. Груби концентрати и јаловина су одвојени филтрацијом, сушени, измерени, узорковани и анализирани на бакар.



Слика 23. Дијаграм тока и услови испитивања флотације Bench-scale

У сваком тесту флотације, запремине производа (концентрата и јаловине) су одређене коришћењем градуисаног стакла, а производи су осушени и измерени да би се израчунала количина воде и чврстих материја.

4.5.5. Прорачун ефекта флотације

Искоришћење C_u је израчунато на основу масеног опоравка и тестова главног производа. Чиста минерална флотација и тестови флотације Bench-scale изведени су у три примерка; приказане су средње вредности. Максимално релативно одступање било је мање од 5%. Садржај вредних минерала у свакој фракцији величине сваког производа одређен је хемијском анализом, а садржај шљака у сваком производу израчунат је као проценат у односу на укупни проценат вредних минерала (100%).

За процену добијених резултата експеримената флотације коришћена су два индекса (опоравак и SI). Процена перформанси колектора, опоравак бакра је израчунат применом методе биланса масе коју је описао Вилс (Wills) [140] према следећој једначини:

$$R = \frac{C_c}{(C + T) \cdot f} \cdot 100 \quad (7)$$

где је R искоришћење, C је сува тежина концентрата, C_c је %-тни квалитет концентрата, T је сува тежина јаловине и f је квалитет припремљеног узорка

минерала. Такође, према истраживањима Сју (Ху) [141], модификоване константе брзине су коришћене за дефинисање нове величине, SI, или релативне константе брзине једног минерала (M_1) у односу на други минерал (M_2). То је однос модификоване константе брзине минерала M_1 и модификоване константе брзине минерала M_2 . Сходно томе, SI је уведен помоћу следеће једначине:

$$SI_{(M_1/M_2)} = \frac{K_{M_1}}{K_{M_2}} \quad (8)$$

У ствари, SI је квантификација селективности колектора за одређени минерал у односу на други под датим скупом процесних варијабли. Фактори који имају позитиван ефекат на SI морају бити идентификовани да би се максимизирало раздвајање између два минерала. У овој студији, SI између Cu и Fe израчунат је на следећи начин:

$$SI_{(Cu/Fe)} = \frac{K_{MCu}}{K_{MFe}} \quad (9)$$

где су K_{MCu} и K_{MFe} модификоване константе брзине бакра и гвожђа, респективно [142].

4.5.6. Одређивање садржаја метала у руди

Коришћене су две методе: масена спектрометрија индуктивно спрегнуте плазме (ICP-MS) и атомска апсорпциона спектроскопија (AAS) PinAAcle 900 PerkinElmer. Узорак је растворен у концентрованој азотној киселини и употребљен у даљем аналитичком поступку. ICP-MS анализа је изведена коришћењем Agilent 7500ce ICP-MS система (Waldbronn, Germany) опремљеног октополном колизионом/реакционом хелијом, Agilent 7500 ICP-MS ChemStation софтвером, MicroMist небулизатором и Peltier хлађеним (2,0 °C) кварцним Scott-типе двопроточне коморе за прскање. Калибрација на нивоима 1,00 до 20,00 $\mu\text{g dm}^{-3}$ је извршена са екстерним стандардним раствором (1000 mg Cu, (CuCl_2 у H_2O) Titrisol®, Merck) одговарајућим разблажењем. Нагиб калибрационе криве био је 0,9999. Слепи калибрациони узорак и стандарди су припремљени у 2,0% азотној киселини за сва мерења. Инструмент је свакодневно оптимизован у смислу осетљивости, концентрације оксидних и двовалентних јона коришћењем

раствора за подешавање који садржи $1,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ Li, Y, Tl, Ce, Co и Mg у 2,0% HNO_3 . Праћене су стандардне процедуре оптимизације и критеријуми наведени у приручнику произвођача. Раствори узорка су филтрирани кроз Millipore $0,2 \mu\text{m}$ мембрански филтер (Bedford, MA, USA) пре инјекције.

Аналитичка тачност и прецизност мерења утврђена је анализом сертифицираних референтних материјала NIST SRM 3114-Copper (Cu) Standard Solution. Експериментална граница детекције (LOD) била је $0,20 \mu\text{g dm}^{-3}$ (концентрација која даје сигнал једнак три пута стандардне девијације слепог узорка, $\text{LOD} = 3\sigma_{\text{blank}}$, пресек је био нула). Граница квантификације (LOQ) била је $0,10 \mu\text{g dm}^{-3}$ (концентрација која даје сигнал једнак десет пута стандардне девијације слепог узорка $\text{LOQ} = 10 \sigma_{\text{blank}}$).

4.6. Оптимизација реакције синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата

У експерименталном делу извршена је синтеза N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата полазећи од изобутанола, калијум-хидроксида и угљен-дисулфида. Први корак је формирање калијум-изобутилксантата у облику суспензије у ксилену. Добијени ксантат је затим конвертован хлоровањем у изобутил/етил хлортионформијат, који амонолизом са аминима даје одговарајући О-изобутилтионкарбамат. Оптимални услови за синтезу N-етил-О-изобутилтионкарбамата и N-етил-О-етилтионкарбамата добијени су варирањем времена реакције, моларног односа реактаната и реакционе температуре (Методе А, В и С). Затим су синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата и N-алкил-О-етилтионкарбамата извршене према утврђеном оптимизованом лабораторијском поступку. Добијени производи су окарактерисани FTIR, ^1H и ^{13}C NMR подацима. Чистоћа је одређена методом гасне хроматографије и потврђена одређивањем елементарном анализом једињења.

4.6.1. Материјали

Сви реагенси и хемикалије за синтезу су набављени из комерцијалних извора (Sigma, St. Louis, MO, USA). Сви растварачи су били чистоће реагенса и

коришћени су без даљег пречишћавања. Изобутанол – $i\text{BuOH}$ (98,0%), калијум-хидроксид – KOH (85%), угљен-дисулфид – CS_2 (98,0%), ксилен (99%), калцијум-хлорид ($\geq 95,0\%$) су набављени од Merck. Амонијум-хидроксид (30 до 32%), деутеровани хлороформ (99,8 atom %D), тетраметилсилан (99%), азот (99,999%), водоник (99,999%), испоручени су из Sigma Aldrich. Сви амини: етиламин – EtNH_2 (70,0%), пропиламин – PrNH_2 (99,0%), бутиламин – BuNH_2 (99,0%), изопропиламин – $i\text{PrNH}_2$ (99,5%), изобутиламин – $i\text{BuNH}_2$ (98,0%), изопентиламин – $i\text{PeNH}_2$ (98,0%), сек-бутиламин – $s\text{BuNH}_2$ (98,5%), циклопропиламин – cycPrNH_2 (98,0%), циклопентиламин – cycPeNH_2 (98,0%), циклохексиламин – cycHeNH_2 (98,5%), диетиламин – diEtNH_2 (99,5%), дирпоиламин – diPrNH_2 (96,6%), дибутиламин – diBuNH_2 (97,5%) обезбеђени су од Флуке (Fluka). Хлороводонична киселина (37%), дихлорметан, натријум-сулфат су купљени од Мерк-а (Merck).

4.6.2. Оптималан лабораторијски поступак синтезе N-етил-O-изобутилтионкарбамата ($i\text{BuOC}(=\text{S})\text{NHEt}$) (Метода А)

У балон са три грла од 500 cm^3 , опремљен повратним кондензатором, левком за капање, термометраом, магнетном мешалицом, изводним цревом, пуњењем са анхидрованим калцијум-хлоридом ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и барботер боцом са амонијум-хидроксидом и воденом вакуум пумпом за обезбеђивање слабог вакуума, убаца се $11,4\text{ g}$ ($0,20\text{ mol}$) 98,0%-тног калијум-хидроксида и дода $3,0\text{ cm}^3$ воде. Укључи се грејање при чему долази до растапања калијум-хидроксида. Затим се помоћу левка за капање, додаје смеша од $18,8\text{ g}$ ($0,21\text{ mol}$) 98,0%-тног изобутанола и 250 cm^3 ксилена, уз мешање и загревање реакционе смеше на температури од 75 до $80\text{ }^\circ\text{C}$ у току $1,5\text{ h}$. Реакциона смеша постаје сребрнастобеле боје и прилично је вискозна, тако да је неопходно интензивно мешање. Реакциона смеша се након $1,5\text{ h}$ хлади до температуре $30\text{ }^\circ\text{C}$, када почиње додавање $12,3\text{ cm}^3$ ($0,21\text{ mol}$) 98,0%-тног угљен-дисулфида уз одржавање температуре реакционе смеше од 35 до $40\text{ }^\circ\text{C}$. Добијени О-изобутилксантат је суспендован у ксилену. Након тога се уводи гасни хлор из боце за хлор, помоћу црева спојеног преко стаклене цевчице са реакционом смешом, у количини од 15 g ($0,21\text{ mol}$) током периода од $3,0$ до $4,0\text{ h}$ на температури од 40 до $45\text{ }^\circ\text{C}$, при чему настаје суспензија због издвајања слободног сумпора. Након завршетка хлоровања

(престаје издвајање честица сумпора), добијен је О-изобутилхлортионформијат растворен у ксилену, а честице сумпора су суспендоване у реакционој смеши. У реакциону смешу се, затим, додаје у капима помоћу левка за капање 32,02 cm³ (0,40 mol) 70,0%-тног етиламина уз одржавање температуре између 30 до 35 °C током 1,5 h. Након хлађења, реакциона смеша се филтрира, при чему се издваја сумпор као филтрациона погача, а филтрат пребаца у левак за одвајање. Одваја се органска фаза од воденог дела, испира два пута хлороводоничном киселином (1:1) до неутралне реакције. Ксилен је уклоњен дестилацијом и поново употребљен за нову реакцију синтезе. Производ, N-етил-О-изобутилтионкарбамат, се предестилише вакуум дестилацијом у температурном интервалу од 119 до 124 °C (20 mmHg). Принос производа је 81,2%, а чистоћа, одређена GC хроматографијом износи 98,5%.

4.6.2.1. Оптималан лабораторијски поступак синтезе N-етил-О-етилтионкарбамата (EtOC(=S)NHEt) (Метода А)

Аналогни експеримент је изведен у синтези N-етил-О-етилтионкарбамата. Принос производа је 82,5%, а чистоћа, одређена GC хроматографском методом износи 98,7%.

4.6.3. Оптималан лабораторијски поступак синтезе N-етил-О-изобутилтионкарбамата (iBuOC(=S)NHEt) (Метода В)

У балон са три грла од 500 cm³ опремљен повратним кондензатором, левком за капање, термометраом, магнетном мешалицом, изводним цревом, пуњењем са анхидрованим калцијум-хлоридом (CaCl₂·2H₂O) и барботер боцом са амонијум-хидроксидом и воденом вакуум пумпом за обезбеђивање слабог вакуума, дода се 11,4 g (0,20 mol) 98,0%-тног калијум-хидроксида и дода 3,0 cm³ воде. Укључи се грејање при чему долази до растапања калијум-хидроксида. Затим се помоћу левка за капање, додаје смеша од 18,8 g (0,21 mol) 98,0%-тног изобутанола и 250 cm³ ксилена, уз мешање и загревање реакционе смеше на температури од 75 до 80 °C у току 1,5 h. Реакциона смеша постаје сребрнастобеле боје и прилично је вискозна, тако да је неопходно интензивно мешање. Реакциона смеша се након 1,5 h хлади до температуре 30 °C, када почиње додавање 12,3 cm³ (0,21 mol) 98,0%-тног уљен-дисулфида у капима уз одржавање температуре реакционе смеше од 35 до 40 °C. Добијени О-изобутилксантат је суспендован у

ксилену. Након тога се уводи гасни хлор из боце за хлор, помоћу црева спојеног преко стаклене цевчице са реакционом смешом, у количини од 15 g (0,21 mol) током периода од 3,0 до 4,0 h на температури од 40 до 45 °C, при чему настаје суспензуја због издвајања слободног сумпора. Након завршетка хлоровања добијен је О-изобутилхлортионформијат растворен у ксилену, а честице сумпора су суспендоване у реакционој смеши. Затим се у реакциону смешу додаје 22,8 g (0,20 mol) 49,0%-тног раствора калијум-хидроксида и 16,01 cm³ (0,20 mol) 70,0%-тног етиламина у капима током 2,0 h уз одржавање температуре реакционе смеше између 30 и 35 °C. После хлађења, реакциона смеша је филтрирана. Сумпор је одвојен као филтрациона погача, а филтрат је пребачен у левак за одвајање. Органска фаза је одвојена од воденог дела, испрана хлороводоничном киселином (1:1) до pH 7. Ксилол је дестилован под вакуумом, коришћењем водене вакуум пумпе, и употребљен за нову синтезу. Производ је предестилисан под вакуумом на температурном интервалу 120 до 123 °C (20 mmHg). Принос производа износи 80,0%, а чистоћа, одређена GC хроматографијом, је 99,2%.

4.6.3.1. Оптималан лабораторијски поступак синтезе N-етил-О-етилтионкарбамата (EtOC(=S)NH_{Et}) (Метода В)

Аналогни експеримент је изведен у синтези N-етил-О-етилтионкарбамата. Принос производа износи 81,0%, а чистоћа, одређена GC хроматографијом је 99,4%.

4.6.4. Оптималан лабораторијски поступак синтезе N-етил-О-изобутилтионкарбамата (iBuOC(=S)NH_{Et}) (Метода С)

У балон са три грла од 500 cm³, опремљен повратним кондензатором, левком за капање, термометраом, магнетном мешалицом, изводним цревом, пуњењем са анхидрованим калцијум-хлоридом (CaCl₂·2H₂O) и барботер боцом са амонијум-хидроксидом и воденом вакуум пумпом за обезбеђивање слабог вакуума, убаца се 11,4 g (0,20 mol) 98,0%-тног калијум-хидроксида и дода 3,0 cm³ воде. Укључи се грејање при чему долази до растапања калијум-хидроксида. Затим се помоћу левка за капање, додаје смеша од 18,8 g (0,21 mol) 98,0%-тног изобутанола и 250 cm³ ксилена, уз мешање и загревање реакционе смеше на температури од 75 до 80 °C у току 1,5 h. Реакциона смеша постаје сребрнастобеле боје и прилично је вискозна, тако да је неопходно интензивно мешање. Реакциона

смеша се након 1,5 h хлади до температуре 30 °C, када почиње додавање 12,3 cm³ (0,20 mol) 98,0%-тног угљен-дисулфида у капима уз одржавање температуре реакционе смеше од 35 до 40 °C. Добијени О-изобутилксантат је суспендован у ксилену. Затим се, у реакциону смешу додаје 40,0 cm³ воде при чему се настали ксантогенат раствара. Реакциона смеша је пребачена у левак за одвајање. Доњи водени део, који представља раствор добијеног ксантогената, се одваја од горњег слоја ксилена. Ксилен се поново употребљава за следећу реакцију синтезе. Доњи део из левка за одвајање, који представља водени раствор ксантогената, пребацује се у реакциони балон и уводи гасни хлор 15 g (0,21 mol) током периода од 3,0 до 4,0 h на температури од 40 до 45 °C, при чему настаје суспензија због издвајања слободног сумпора. Након завршеног хлоровања, добијен је О-изобутилхлортионформијат као суспензија са честицама сумпора. Затим се у реакциону смешу додаје 250 cm³ дихлорметана, након чега је у капима додато 32,02 cm³ (0,40 mol) 70,0%-тног етиламина у току 1,5 h уз одржавање температуре реакционе смеше између 20 и 25 °C. Након завршетка реакције, реакциона смеша је филтрирана и дихлорметански слој је испран хлороводоничном киселином (1:1) до неутралне реакције, а затим са 3,0 dm³ воде и осушен изнад натријум-сулфата. Дихлорметан се уклања вакуум дестилацијом и производ N-етил-О-изобутилтионкарбамат је дестилован под вакуумом и сакупљен на температурном интервалу 119 до 123 °C (20 mmHg). Принос производа је 82,5%, а чистоћа, одређена GC хроматографијом је 98,9%.

4.6.4.1. Оптималан лабораторијски поступак синтезе N-етил-О-етилтионкарбамата (EtOC(=S)NHEt) (Метода C)

Аналогни експеримент је изведен у синтези N-етил-О-етилтионкарбамата. Принос производа износи 84,5%, а чистоћа, одређена GC хроматографијом је 98,8%.

4.6.5. Оптималан лабораторијски поступак синтезе N-етил-О-изобутилтионкарбамата (iBuOC(=S)NHEt) употребом рециклираног ксилена

Аналогно синтези описаној у експерименталном одељку 4.6.2, N-етил-О-изобутилтионкарбамати су припремљени коришћењем рециклираног ксилена. Наиме, у експерименту 4.6.2. издвајање производа се врши дестилацијом ксилена,

што пружа могућност његове употребе као медијума за нову синтезу тионкарбамата. Дефинисани су аналогни реакциони услови синтезе N-етил-O-изобутилтионкарбамата, осим моларног односа реактаната у почетној фази формирања ксанта. Наиме, употребљава се 5% већа количина KOH (0,21 mol) у односу на експеримент 4.6.2, док су количине изобутанола и угљен-дисулфида остале исте (0,21 mol). Такође, оно што треба истаћи је мали губитак ксилена у рециклажи (~2%). После изоловања производа и пречишћавања добијени принос је 83,0%, а чистоћа (GC), 99,0%. Добијен је нешто већи принос у поређењу са оним добијеним у експерименту 4.6.2, вероватно због присутне мале количине раствореног изобутанола (~1,5%) и угљен-дисулфида (~3%) у рециклираном ксилену, одређен коришћењем (GC), који је реаговао са додатком вишка KOH.

Може се закључити на основу овога да, употребом рециклованог растварача ксилена долази до искоришћења реактаната који су присутни у растварачу након претходне реакције синтезе, што овај поступак чини рентабилним.

4.6.6. Лабораторијска метода за дефинисање реакционог механизма описане методе за синтезу O-изобутилтионкарбамата

У балон са три грла од 500 cm³, опремљен повратним кондензатором, левком за капање, термометраом, магнетном мешалицом, изводним цревом, пуњењем са анхидрованим калцијум-хлоридом (CaCl₂·2H₂O) и барботер боцом са амонијум-хидроксидом и воденом вакуум пумпом за обезбеђивање слабог вакуума, убаци се 11,4 g (0,20 mol) 98,0%-тног калијум-хидроксида и дода 3,0 cm³ воде. Укључи се грејање при чему долази до растапања калијум-хидроксида. Затим се помоћу левка за капање, додаје смеша од 18,8 g (0,21 mol) 98,0%-тног изобутанола и 250 cm³ ксилена, уз мешање и загревање реакционе смеше на температури од 75 до 80 °C у току 1,5 h. Реакциона смеша постаје сребрнастобеле боје и прилично је вискозна, тако да је неопходно интензивно мешање. Реакциона смеша се након 1,5 h хлади до температуре 30 °C, када почиње додавање 12,3 cm³ (0,20 mol) 98,0%-тног угљен-дисулфида у капима уз одржавање температуре реакционе смеше од 35 до 40 °C. Добијени O-изобутилксантат је суспендован у ксилену. Помоћу пропипете се узме узорак реакционе смеше и профилира, филтрациона погача осуши на температури од 50 до 60 °C и анализира (IR, NMR,

MS). На основу резултата анализе закључује се да је добијен калијум-изобутилксантогенат. Затим се, у реакциону смешу додаје 40,0 cm³ воде при чему се настали ксантогенат раствара. Реакциона смеша је пребачена у левак за одвајање. Доњи водени део, који представља раствор добијеног ксантогената, се одваја од горњег слоја ксилена. Доњи део из левка за одвајање, који представља водени раствор ксантогената, пребацује се у реакциони балон и уводи гасни хлор 15 g (0,21 mol) током периода од 3,0 до 4,0 h на температури од 40 до 45 °C, при чему настаје суспензија због издвајања слободног сумпора. Након једног часа увођења гасовитог хлора узима се узорак настале суспензије реакционе смеше, филтрира, филтрациона погача испира водом и суши на температури од 50 до 60 °C и анализира (IR, NMR, MS). На основу резултата анализе закључује се да је добијен изобутилдиксантогенат. Након завршетка хлоровања, реакциона смеша је суспензија у којој се одвајањем честица сумпора добија О-изобутилхлортионформијат. Након завршетка хлоровања, реакциона маса је постала густа суспензија због формирања О-изобутилхлортионформијата. Сирови производ је дестилован под сниженим притиском (20 mmHg), и добијен је О-изобутилхлортионформијат, принос (24,4 g, 79,8%), температура топљења 67 до 71 °C, ¹H NMR, CHO, ¹³C, CHOC=S 4,31 (d), 83,9, 186,7. Затим се у реакциону смешу додаје 250 cm³ дихлорметана, након чега је у капима додато 32,02 cm³ (0,40 mol) 70,0%-тног етиламина у току 1,5 h уз одржавање температуре реакционе смеше између 20 и 25 °C. Након завршетка реакције, реакциона смеша је филтрирана и дихлорметански слој је испран хлороводоничном киселином (1:1) до неутралне реакције, а затим са 3,0 dm³ воде и осушен изнад натријум-сулфата. Дихлорметан се уклања вакуум дестилацијом и производ N-етил-О-изобутилтионкарбамат предестилише у температурном интервалу 119 до 123 °C (20 mmHg) и урађена је инструментална анализа у циљу идентификације структуре производа тионкарбамата.

4.6.7. Структурна инструментална анализа

Спектри ¹H NMR снимани су на апарату Bruker AC 250, на 250 MHz и 62,89 MHz, при снимању ¹³C NMR спектра. Спектри су снимани на собној температури у деутерисаном хлороформу (CDCl₃) у киветама пречника 5 mm.

Хемијска померања су изражена у ppm (δ) вредностима у односу на тетраметилсилан (TMS) у ^1H NMR спектрима и резидуални сигнал растварача, у ^{13}C NMR спектрима.

EI (electron impact) масени спектри су снимани на апарату Thermo Finnigan Polaris Q масеним спектрометром са јонским трапом, који укључује Trace GC 2000 (Thermo Finnigan, Austin, TX, USA), интегрисани GC-MS/MS систем. DIP (direct insertion probe) мод је коришћен за ношење узорака у колону. Јонизациони услови: температуре јонског извора 200 °C, максимална енергија побуђивања електрона 70 eV, јачина струје 150 μA .

FTIR спектри су снимани у трансмисионом моду на апарату BOMEM (Hartmann & Braun).

Елементарна анализа је урађена на апарату VARIO EL III Elemental analyzer, и добијени резултати анализе су у доброј сагласности са израчунатим вредностима ($\pm 0,3\%$).

Гаснохроматографска анализа је рађена на апарату Perkin-Elmer 8700, који је опремљен пламено-јонизујућим детектором и пуњеном колоном са 5% OV-210 на Gas-Chrom Q: дужина 2 m, пречник 0,3175 cm (1/8"). Услови извођења гасно хроматографске анализе:

- Температура инјектора: 250 °C,
- Температура детектора: 270 °C,
- Температура колоне: 50 °C (5 min) $\rightarrow$ 10 °C/min $\rightarrow$ 130 °C (15 min),
- Носећи гас: азот (чистоћа 99,99%) – проток 1 cm³/min,
- Проток ваздуха: 250 cm³/min (чистоћа 99,99%),
- Проток водоника: 25 cm³/min (чистоћа 99,99%).

4.7. Испитивање реакције синтезе тетраметилтиурамдисулфида (TMTD) и тетраметилтиураммоносулфида (TMTS)

4.7.1. Лабораторијски поступак синтезе TMTS реакцијом у једном ступњу

У балон са округлим дном запремине $5,0 \text{ dm}^3$, опремљен левкам за додавање, термометром и механичким мешачем, додато је 1540 cm^3 азеотропне смеше изопропил алкохол-вода (87,7-12,3%) и $437,4 \text{ cm}^3$ (4,16 mol) 50,0%-тног раствора диметиламина, што доводи до повећања pH на 9,5. Након укључивања мешалице, додаје се $256,4 \text{ cm}^3$ (4,16 mol) 98,0%-тног угљен-дисулфида помоћу левка за капање током 0,5 h уз одржавање температуре у опсегу од 28 до 35 °C, обезбеђено циркулишућом расхладном водом. На крају реакције, pH реакционе смеше је 6,5. Затим се додаје, помоћу левка за капање, $536,2 \text{ cm}^3$ 13,2%-тног раствора водоник-пероксида, припремљеног разблаживањем $178,6 \text{ cm}^3$ (2,08 mol) 35,0%-тног водоник-пероксида са $406,5 \text{ cm}^3$ азеотропне смеше изопропил алкохол-вода (87,7-12,3%) у току 0,5 h на температури 35 до 40 °C. Након одигравања реакције, реакциона смеша добија жућкасту боју због настајања суспендованих честица TMTD. Крај реакције је тестиран узорковањем реакционе смеше, филтрирањем и додавањем неколико капи раствора бакар(II)-сулфата у филтрат. У случају појаве црног талога, који указује да је још увек присутан неизреаговани дитиокарбамат и да реакција још није завршена, наставља се са додавањем водоник-пероксида све док се у реакцији профилираног узорка не добије бистар раствор реакцијом бакар(II)-сулфата са филтратом. Затим се, на крају прве фазе реакције, при чему је настао TMTD у облику суспензије у реакционој смеси, уз интензивно мешање, додају се 231,11 g (4,16 mol) амонијум-хлорида и 20%-тни водени раствор калијум-цијанида (4,16 mol). Реакција се изводи додавањем целокупне количине калијум-цијанида у току два сата, а затим наставља са мешањем још један сат уз одржавање реакционе температуре на 50 °C. По завршетку реакције, реакциона смеша се филтрира на Бихнеровом леваку (филтрат се користи за следећу реакцију синтезе TMTS), филтерациона погача испере водом (да би се постигла негативна реакција на SCN- јон), кристали суше у вакуум сушници на 60 °C (2 kPa) све док садржај влаге не буде испод 0,5%. Добијени сирови производ је прекристалисан из

одговарајућег растварача (бензен, дихлоретан, хлороформ или апсолутни алкохол). Принос чистог производа је 96,57%, температура топљења 105 до 108 °C, чистоћа 99,2%. Чистоћа је одређивана према литературној методи заснованој на одређивању резидуалних дитио једињења вршењем њихове деструкције у сумпорној киселини и апсорпцијом произведеног угљен-дисулфида у алкохолном раствору калијум-хидроксида [143].

4.7.2. Лабораторијски поступак изоловања интермедијара (диметилдитиокарбаматног јона) употребом Zn^{2+} јона у реакцији синтезе TMTS из TMTD са цијанидним јоном

У реакциони балон од 1,0 dm³ спојен са Сокслетовим (Soxhlet) екстрактором, додато је 600 cm³ метанола и 12,0 g (0,10 mol) цинк-цијанида, а затим убаци у екстракциону чауру 24,5 g (0,10 mol) TMTD. Реакциони балон се загрева, растварач (метанол) испарава и кондензује растварајући TMTD и враћајући га у облику раствора у балон. Уочена је делимична концентрација раствора у балону, односно издвајање белих кристала. Реакциона смеша је филтрирана, кристали цинк бис-диметилдитиокарбамата (Цирам) су испрани водом и осушени, одређена је њихова тачка топљења и извршена IR и MS анализа.

5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

5.1. Резултати оптимизације синтезе алкалних алкилксантогената и ефикасност њихове примене у процесу флотације

Представљени су резултати добијени у експериментима оптимизације услова реакције синтезе алкалних алкилксантогената. Дефинисани су параметри: молски однос реактаната, температура реакције, време реакције, концентрација суспензије реакционе смеше. Представљени су резултати добијени у процесу флотације на реалном узорку минерала применом добијених производа у експерименталном делу докторске дисертације [144].

5.1.1. Резултати оптимизације параметара синтезе натријум-етилксантата (Na-EtX)

У експерименталном делу овог рада одређивани су оптимални параметри синтезе натријум/калијум алкилксантата реакцијом алкохола, натријум/калијум-хидроксида и угљен-дисулфида у ксилену као реакционом медијуму. Оптимизација процеса синтезе је извршена одређивањем приноса добијених производа и садржаја активне супстанце (концентрација добијеног производа у воденом раствору) у зависности од параметара реакције: времена реакције, температуре прве и друге фазе реакције, моларног односа реактаната, процента суспензије реакционе смеше (количина коришћеног растварача – ксилен). Резултати оптимизације синтезе Na-EtX су детаљно приказани у Табелама 2 до 5, а синтезе осталих ксантата у Табелама 9 до 24. Резултати свих синтетизованих ксантата сумирани су у Табели 25.

У експерименталном раду на оптимизацији лабораторијске процедуре за синтезу Na-EtX одређивани су реакциони параметри: време реакције (Табела 2), реакциона температура (Табела 3), моларни однос реактаната (Табела 4) и концентрације суспензија у реакционом медијуму (Табела 5).

Табела 2. Зависност приноса Na-EtX у облику воденог раствора од времена реакције

Бр. експ.	Време (h)	Принос натријум-етилксантата			Чистоћа а.м. (%)
		(g)	(mol)	(%)	
1	3,00	510,00	1,70	81,60	48,00
2	4,00	511,00	1,71	81,62	48,00
3	4,50	526,30	1,82	87,71	50,00
4	5,00	526,31	1,82	87,70	50,00

Температура: I фаза реакције 65 °C, II фаза реакције 35 до 40 °C; Однос реактаната EtOH:NaOH:CS₂ = 1,1:1,1:1,0 mol.

На основу резултата представљених у Табели 2, уочава се да је оптимално време реакције синтезе Na-EtX 4,5 h, када се постиже принос од 87,71%. Продуžавање времена реаговања на пет часова не даје већи степен конверзије реактаната у производ.

Резултати испитивања зависности приноса синтезе Na-EtX од температуре реакције су представљени у Табели 3.

Табела 3. Зависност приноса Na-EtX у облику воденог раствора од температуре реакције

Бр. експ.	Темп. (°C)		Принос натријум-етилксантата			Чистоћа а.м. (%)
	I	II	(g)	(mol)	(%)	
1	65	35	526,30	1,83	87,72	50,00
2	75	35	527,00	1,82	86,71	50,00
3	65	30	512,66	1,78	85,33	48,88
4	60	25	491,25	1,70	80,82	46,93

T(°C) - Прва и друга фаза реакције; Време реакције 4,5 h; Однос реактаната EtOH:NaOH:CS₂ = 1,1:1,1:1,0 mol.

Из Табеле 3 уочава се да је оптимална температура за прву фазу реакције синтезе алкохолата 65 °C док је за другу фазу синтезе суспензије ксантогената у ксилену 35 °C, при којој принос износи 87,72%. При нижим температурама принос је нижи а и производ је мање чистоће. Ово вероватно због настајања споредних производа тритиокарбоната, јер је реакција угљен-дисулфида са натријум-хидроксидом фаворизованија на нижој температури. Повећање температуре преко 35 °C нема смисла јер се ради са лако испарљивим и запаљивим реактивима а и не постиже се значајно повећање приноса.

На основу испитивања зависности приноса Na-EtX од моларног односа реактаната (Табела 4), највећа конверзија (87,70%) је постигнута коришћењем

моларног односа реактаната $\text{EtOH/NaOH/CS}_2 = 1,1/1,1/1,0$ mol. Повећање концентрације реактаната не даје бољи принос због формирања нуспроизвода и остатка неизреагованог угљен-дисулфида.

Табела 4. Зависност приноса Na-EtX у облику воденог раствора од молског односа реактаната

Бр. експ.	Етанол 96,0%		CS ₂ 98,0%		NaOH 96,7%		Принос (%)	Чистоћа а.м. (%)
	(g)	(mol)	(cm ³)	(mol)	(g)	(mol)		
1	100,4	2,10	128,0	2,10	87,6	2,10	83,70	47,81
2	110,0	2,30	128,0	2,10	96,0	2,30	87,70	50,10
3	115,0	2,40	128,0	2,10	100,1	2,40	86,50	49,65

Време реакције 4,5 h; Температура: I фаза реакције 65 °C, II фаза реакције 35 °C.

Резултати испитивања зависности приноса синтезе Na-EtX од концентрације суспензије су представљени у Табели 5.

Табела 5. Зависност приноса Na-EtX у облику воденог раствора од концентрације суспензије производа

Бр. експ.	Суспензија (%)	Време реакције (h)	Реакциони услови		Молски однос реактаната EtOH:NaOH:CS ₂	Принос (%)
			Температура (°C) I-фаза	II-фаза		
1	10	6,0	60-65	35-40	1,1:1,1:1,0	75,02
2	15	5,0	60-70	35-45	1,1:1,1:1,0	80,01
3	20	4,5	60-65	35-40	1,1:1,1:1,0	87,70
4	25	4,5	65-70	35-40	1,1:1,1:1,0	85,21

Зависност приноса Na-EtX од концентрације суспензије производа приказан у Табели 5, показује да је оптимална концентрација суспензије 20%. Принос од 87,70% је постигнут када су реактанти реаговали у медијуму ксилену у количини која је дала 20%-тну суспензију коначног производа. Повећање концентрације реактаната у циљу повећања продуктивности реактора није пожељно због формирања концентроване суспензије производа, што изазива потешкоће у вези са мешањем реакционе смеше и формирањем нуспроизвода. Такође, смањење концентрације реактаната не даје задовољавајуће приносе и чистоћу производа због мање вероватноће правилно оријентисаних судара честица које реагују, чак и ако је време реакције продужено (Експ. 1 и 2).

5.1.1.1. Дизајн експеримента за оптимизацију синтезе Na-EtX

Експериментални дизајн и оптимизацију извршио је комерцијални софтвер Design-Expert, Software Version 9 (Stat-Ease, Inc., Minneapolis, USA) а RSM методологија је примењена као емпиријска статистичка техника за анализу истовремених односа између скупа експерименталних фактора (садржај суспензије, време реакције и температура) и мерење ефеката таквих фактора на одговоре (принос Na-EtX) кроз минимални број циклуса.

У овој студији, методологија површинског одговора BOX-BEHNKEN дизајна (BBD) је коришћена да се испитају ефекти почетне концентрације суспензије, времена реакције и температуре реакције на принос Na-EtX. Остали параметри који утичу на процес су фиксни (моларни однос реактанта EtOH/NaOH/CS₂). Предложени BBD дизајн захтева 17 покрета за моделовање површине одзива (Табела 6). Развијен је регресиони модел и верификована је његова адекватност за предвиђање излазних вредности у скоро свим условима. Даље, модел је потврђен извођењем експеримената, узимајући три сета насумичних улазних вредности. Рандомизација осигурава да услови у једној акцији не зависе од услова претходних серија нити предвиђају услове у наредним серијама. Рандомизација је неопходна за извлачење закључака из експеримента, на исправан, недвосмислен и одбрањив начин. Што је најважније, параметри који одговарају централној тачки (0,0,0) се понављају пет пута да би се утврдило да су експериментални подаци унутар нормалне дисперзије и да је поновљивост осигурана. Излазни параметри мерени кроз експерименте (стварни) били су у доброј сагласности са предвиђеним вредностима употребљеног модела. Анализа варијансе (ANOVA) је коришћена за проверу адекватности модела за одговоре у експерименту [145,146]. Резултати ANOVA су добијени коришћењем комерцијалног софтвера Design-Expert, Software Version 9 (Stat-Ease, Inc.).

Табела 6. Вох-Бехнкен дизајн за експеримент за зависност приноса Na-EtX од концентрације суспензије производа

Низ	Фактор 1 А:Суспензија (%)	Фактор 2 В:Време (h)	Фактор 3 С:Температ. (°C)	Одговор Х:Принос (%)
1	25	6	65	78,2
2	10	5	70	76,32
3	17,5	4	70	80,76
4	10	4	65	76
5	17,5	5	65	87,7
6	17,5	6	70	78
7	17,5	4	60	80,21
8	10	5	60	75,8
9	10	6	65	75
10	17,5	6	60	77,87
11	17,5	5	65	87,7
12	17,5	5	65	87,7
13	25	4	65	83
14	17,5	5	65	87,7
15	25	5	60	85,1
16	25	5	70	85,21
17	17,5	5	65	87,7

5.1.1.2. Статистичка анализа

Табела 6 показује трофакторски BBD са експерименталним и предвиђеним резултатима Na-EtX приноса дизајнираним помоћу развијеног квадратног статистичког модела. Нивои сваког фактора су одређени факторском студијом. Пошто је процес синтезе веома сложен, узет је фиксни моларни однос почетних реактаната EtOH/NaOH/CS₂ и коришћене су друге варијабле које утичу на процес синтезе у статистичком дизајну експеримента. Дакле, развијени квадратни модел зависности приноса Na-EtX од реакционих услова синтезе у смислу кодираних фактора добија се:

$$X=87,7+3,55A-1,36B+0,16C-0,95AB-0,10AC-0,11BC-4,13A^2-5,52B^2-2,97C^2$$

У овом моделу негативни коефицијенти су одговарали неповољним ефектима на принос Na-EtX за В, АВ, АС, ВС, А², В² и С², док су позитивни коефицијенти одговарали повољним ефектима на принос Na-EtX за А и С. Параметри са коефицијентима близу нуле указивали су на мањи ефекат на принос Na-EtX него код већих коефицијената под истом величином промене тог

одређеног фактора. Дакле, С, АС и ВС нису значајно утицали на принос Na-EtX када су ови фактори промењени у складу са тим.

За проверу адекватности развијених модела на нивоу поузданости од 95% коришћена је ANOVA техника [145,147]. Резултати ANOVA за квадратне моделе површине одзива дати су у Табели 7. Критеријум који се прати у овој техници је да ако је израчунат однос F-вредности регресионог модела већа од стандардне вредности наведене (F-табела) за 95% нивоа поверења, и тада се модел сматра адекватним унутар границе поверења [147]. Из Табеле 7 се примећује да сви модели задовољавају услове адекватности у нелинеарном облику. Модел F-вредност од 36,98 имплицира да је модел значајан. Постоји само 0,01% шанси да се оволика „F-вредност модела“ појави због буке. Вредности "Prob > F" мање од 0,0500 указују да су термини модела значајни. У овом случају А, В, А2, В2 и С2 су значајни термини модела. Вредности веће од 0,1000 указују да термини модела нису значајни. Ако постоји много безначајних термина модела (не рачунајући оне који су потребни за подршку хијерархији), редукција модела може побољшати модел. Поред верификације кроз ANOVA технику, коришћењем Design-Expert, Software Version 9, модели верзије софтвера 9 су валидирани спровођењем експеримената са новим скупом параметара и мерене су вредности вишеструког одговора и упоређене са предвиђеним вредностима Models Box-Behnken.

Табела 7. Анализа технике (ANOVA) за површински квадратни модел одговора на принос Na-EtX

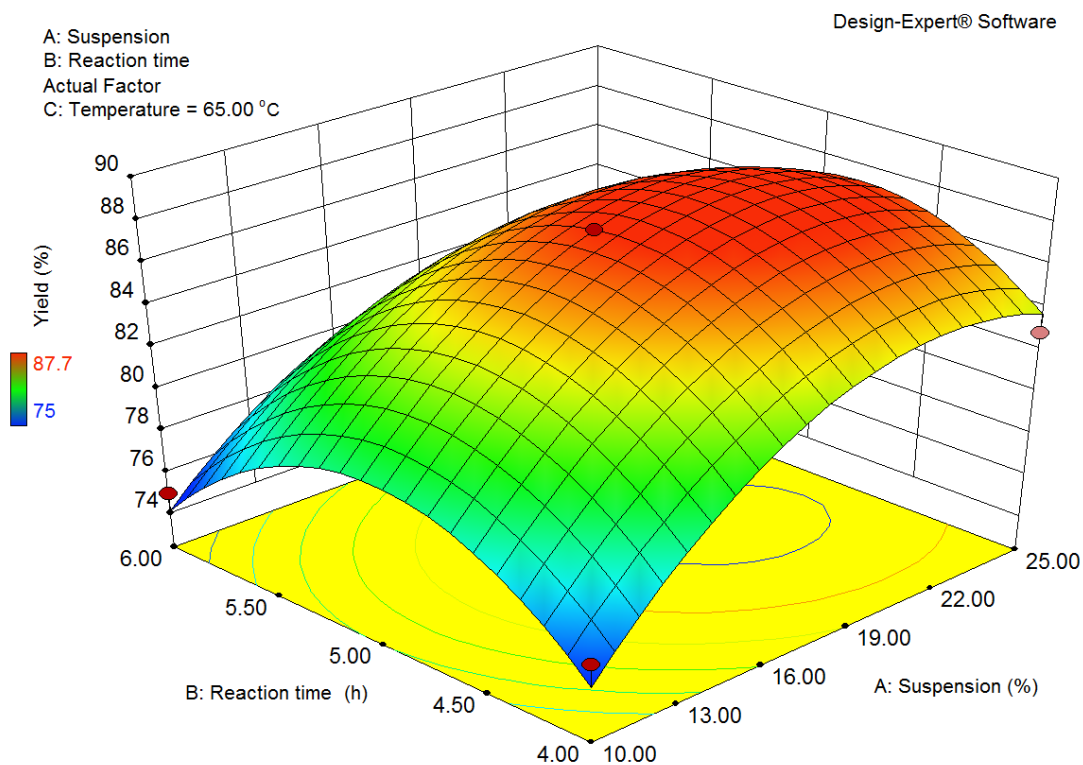
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	382.31	9	42.48	36.98	<0.0001
A-Suspension	100.75	1	100.75	87.70	<0.0001
B-Reaction time	14.85	1	14.85	12.93	0.0088
C-Temperature	0.21	1	0.21	0.19	0.6787
AB	3.61	1	3.61	3.14	0.1196
AC	0.042	1	0.042	0.037	0.8537
BC	0.044	1	0.044	0.038	0.8502
A ²	71.69	1	71.69	62.40	<0.0001
B ²	128.47	1	128.47	111.83	<0.0001
C ²	37.05	1	37.05	32.25	0.0008
Residual	8.04	7	1.15		

Lack of Fit	8.04	3	2.68
Pure Error	0.000	4	0.000
Cor Total	390.35	16	

Табела 8. Процена модела

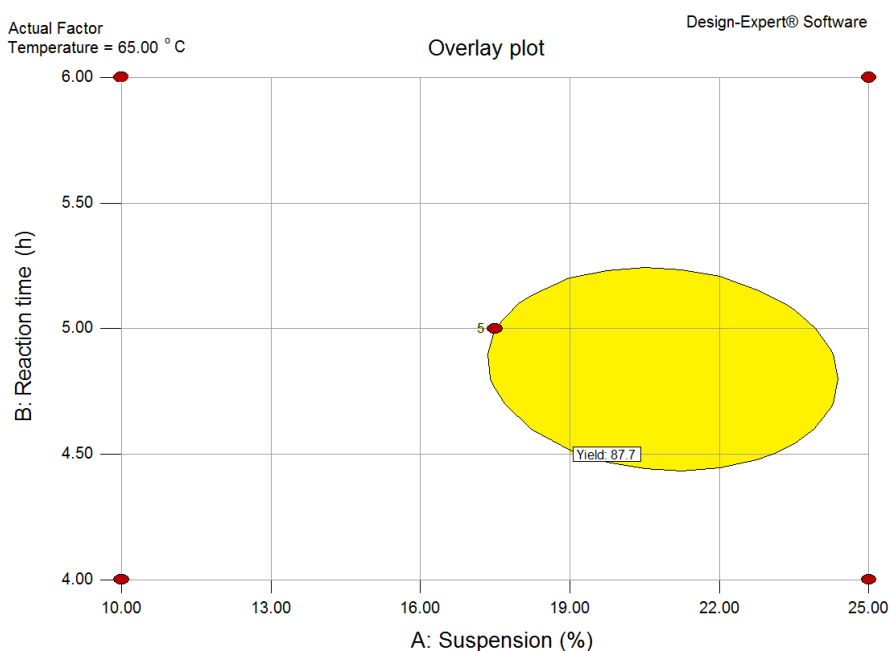
Std. Dev.	1.07
Mean	81.76
C.V.%	1.31
PRESS	128.67
R ²	0.997845

Графички приказ резултата детаљне оптимизације Na-EtX синтезе са излазном варијаблом, односно приносом Na-EtX, у односу на почетну концентрацију суспензије, време реакције и температуру реакције дат је на Слици 24. Графичка област са интензивном црвеном бојом означава регион који испуњава критична својства, док су региони без критеријума оптимизације одвојени. Прецизнији услови оптимизације се добијају предвиђањем тачака преко софтвера на основу фактора или компоненти укључених у модел. Очекивани одговори и повезани интервали поверења се израчунавају на основу једначине предвиђања приказане на излазу ANOVA (Слика 24).



Слика 24. Зависност приноса Na-EtX од концентрације суспензије производа и реакционих услова

Предвиђање максималног приноса производа Na-EtX у односу на концентрацију суспензије и реакционе услове је графички приказано на Слици 25.



Слика 25. Оптимални услови реакције за максимални принос Na-EtX (графикон преклапања)

5.1.2. Резултати оптимизације параметара синтезе калијум-етилксантата (K-EtX)

У оквиру испитивања синтезе K-EtX и у циљу оптимизације услова реакције испитиван је утицај времена реакције, температуре обе фазе реакције, молског односа реактаната и концентрације суспензије производа. Вредности испитиваних параметара као и добијени резултати су представљени у Табелама 9, 10, 11 и 12.

Резултати испитивања зависности приноса синтезе K-EtX од времена реаговања су представљени у Табели 9.

Табела 9. Зависност приноса K-EtX у облику воденог раствора од времена реакције

Бр. експ.	Време (h)	Принос калијум-етилксантата			Чистоћа а.м. (%)
		(g)	(mol)	(%)	
1	3,00	121,52	0,37	79,72	49,20
2	4,00	132,65	0,39	84,90	48,00
3	4,50	126,66	0,41	87,50	51,80
4	5,00	140,24	0,41	87,51	46,80

Температура: I фаза реакције 55 до 60 °C, II фаза реакције 35 до 40 °C; Однос реактаната EtOH:KOH:CS₂ = 1,0:1,0:1,0 mol.

На основу резултата представљених у Табели 9, уочава се да је оптимално време реакције синтезе К-ЕтХ 4,5 h, када се постиже принос од 87,50%. Продужавање времена реаговања преко ове вредности не даје већу конверзију реактаната у производ.

Резултати испитивања зависности приноса синтезе К-ЕтХ од температуре су представљени у Табели 10.

Табела 10. Зависност приноса К-ЕтХ у облику воденог раствора од температуре

Бр. експ.	Темп. (°C)		Принос калијум-етилксантата			Чистоћа а.м. (%)
	I	II	(g)	(mol)	(%)	
1	60	45	138,30	0,40	86,30	46,80
2	60	35	126,68	0,41	87,50	51,80
3	70	40	133,97	0,40	86,10	48,20
4	70	35	131,21	0,40	85,90	49,01

T(°C) - Прва и друга фаза реакције; Време реакције 4,5 h; Однос реактаната EtOH:KOH:CS₂ = 1,0:1,0:1,0 mol.

Из Табеле 10 уочава се да је оптимална температура за прву фазу реакције синтезе алкохолата 60 °C док је за другу фазу синтезе суспензије ксантогената у ксилену 35 °C, при којој принос износи 87,50%.

Резултати испитивања зависности приноса синтезе К-ЕтХ од молског односа реактаната су представљени у Табели 11.

Табела 11. Зависност приноса К-ЕтХ у облику воденог раствора од односа реактаната

Бр. експ.	Етанол 96,0%		CS ₂ 98,0%		KOH 89,0%		Принос (%)	Чистоћа а.м. (%)
	(g)	(mol)	(cm ³)	(mol)	(g)	(mol)		
1	24,0	0,52	28,80	0,52	30,00	0,52	87,50	51,80
2	26,4	0,57	28,80	0,52	30,00	0,52	87,00	48,20
3	26,4	0,57	31,56	0,57	30,00	0,52	86,90	49,20

Време реакције 4,5 h; Температура: I фаза реакције 55 до 60 °C, II фаза реакције 35 до 40 °C.

На основу резултата испитивања зависности приноса К-ЕтХ од концентрације реактаната приказаних у Табели 11, може се уочити да је највећа конверзија остварена од 87,50% при молском односу EtOH:KOH:CS₂ = 1,0:1,0:1,0 mol. Вишак од 10% етил-алкохола и угљен-дисулфида не даје већи степен конверзије реактаната у производ. Већи вишак реактаната не даје боље приносе због стварања споредних производа и остатка непрореаговалог угљен-дисулфида.

Резултати испитивања зависности приноса синтезе K-EtX од концентрације суспензије су представљени у Табели 12.

Табела 12. Зависност приноса K-EtX у облику воденог раствора од концентрације суспензије производа

Бр. експ.	Суспензија (%)	Време реакције (h)	Реакциони услови		Молски однос реактаната EtOH:KOH:CS ₂	Принос (%)
			Температура (°C) I-фаза	II-фаза		
1	15	6,0	60	35	1,0:1,0:1,0	65,30
2	10	5,0	60	35	1,0:1,0:1,0	82,30
3	5	4,5	60	35	1,0:1,0:1,0	87,50

На основу резултата испитивања зависности приноса K-EtX од концентрације суспензије производа у ксилолу приказаних у Табели 12, може се закључити да је оптимална концентрација суспензије 5%. Принос од 87,50% је остварен када реактанти реагују у присутном медијуму ксилолу у количини која представља 5%-тну суспензију финалног производа. Повећање концентрације реактаната, тј. процента суспензије финалног производа у циљу веће производности реактора није пожељно због отежаног мешања реакционе масе и стварања нуспроизвода. Такође, ниже концентрације реактаната дају мање приносе и потребно веће време реаговања до завршетка реакције синтезе.

5.1.3. Резултати оптимизације параметара синтезе натријум-изопропилксантата (Na-iPrX)

Резултати испитивања зависности приноса синтезе Na-iPrX од времена реаговања су представљени у Табели 13.

Табела 13. Зависност приноса Na-iPrX у облику воденог раствора од времена реакције

Бр. експ.	Време (h)	Принос натријум-изопропилксантата			Чистоћа а.м. (%)
		(g)	(mol)	(%)	
1	3,00	578,30	1,39	73,25	38,00
2	4,00	531,00	1,61	84,96	48,00
3	4,50	522,20	1,65	85,91	50,00
4	5,00	466,60	1,62	85,54	55,00

Температура: I фаза реакције 75 °C, II фаза реакције 35 до 40 °C; Однос реактаната iPrOH:NaOH:CS₂ = 1,03:1,0:1,04 mol.

На основу резултата представљених у Табели 13, уочава се да је оптимално време реакције синтезе натријум-изопропилксантата 4,5 h, када се постиже принос од 85,91%. Продуžавање времена реаговања на пет часова не даје већи степен конверзије реактаната у производ.

Резултати испитивања зависности приноса синтезе Na-iPrX од температуре су представљени у Табели 14.

Табела 14. Зависност приноса Na-iPrX у облику воденог раствора од температуре

Бр. експ.	Темп. (°C)		Принос натријум-изопропилксантата			Чистоћа а.м. (%)
	I	II	(g)	(mol)	(%)	
1	65	35	438,00	1,24	65,70	45,00
2	70	35	492,00	1,55	82,00	50,00
3	80	40	435,92	1,58	83,22	55,00
4	75	35	522,20	1,65	85,91	50,00

T(°C) - Прва и друга фаза реакције; Време реакције 4,5 h; Однос реактаната iPrOH:NaOH:CS₂ = 1,03:1,0:1,04 mol.

Из Табеле 14 уочава се да је оптимална температура за прву фазу реакције синтезе алкохолата 75 °C док за другу фазу синтезе суспензије ксантогената у ксилену 35 °C, при којој принос износи 85,91%. Ако у другој фази синтезе повећамо температуру реакционе смеше од 35 до 40 °C, долази до фаворизовања споредних реакција и смањења конверзије реактаната у производ. При нижим температурама принос је нижи а и производ је мање чистоће.

Резултати испитивања зависности приноса синтезе Na-iPrX од молског односа реактаната су представљени у Табели 15.

Табела 15. Зависност приноса Na-iPrX у облику воденог раствора од односа реактаната

Бр. експ.	Изопропанол 95,0%		CS ₂ 98,0%		NaOH 98,0%		Принос (%)	Чистоћа а.м. (%)
	(g)	(mol)	(cm ³)	(mol)	(g)	(mol)		
1	121,2	1,91	114,6	1,91	78,0	1,91	80,80	54,00
2	125,0	1,97	120,0	2,00	78,0	1,91	85,80	55,00
3	133,2	2,10	126,00	2,10	78,0	1,91	85,50	48,20

Време реакције 4,5 h; Температура: I фаза реакције 75 °C, II фаза реакције 35 °C.

На основу резултата испитивања зависности приноса натријум-изопропилксантата од концентрације реактаната приказаних у Табели 15, може се уочити да је највећа конверзија остварена од 85,80% при молском односу

i-PrOH:NaOH:CS₂ = 1,03:1,00:1,04 mol. Значи, мали вишак од 3% до 4% угљен-дисулфида и изопропил-алкохола даје највећи степен конверзије реактаната у производ. Већи вишак реактаната не даје боље приносе због стварања нуспроизвода и остатка непрореаговалог угљен-дисулфида, док се вишак изопропанола налази у воденом раствору производа.

Резултати испитивања зависности приноса синтезе Na-iPrX од концентрације суспензије су представљени у Табели 16.

Табела 16. Зависност приноса Na-iPrX у облику воденог раствора од концентрације суспензије производа

Бр. експ.	Суспензија (%)	Реакциони услови				Принос (%)
		Време реакције (h)	Температура (°C)		Молски однос реактаната iPrOH:NaOH:CS ₂	
1	10	6,0	75	40	1,03:1,1:1,04	70,20
2	15	5,0	75	35	1,1:1,1:1,0	82,00
3	20	4,5	75	35	1,03:1,0:1,04	85,90
4	25	4,5	75	35	1,03:1,0:1,04	82,50

На основу резултата испитивања зависности приноса натријум-изопропилксантата од концентрације суспензије производа у ксилолу приказаних у Табели 16, може се закључити да је оптимална концентрација суспензије 20%. Принос од 85,90% је остварен када реактанти реагују у присутном медијуму ксилолу у количини која представља 20%-тну суспензију финалног производа. Повећање концентрације реактаната, тј. процента суспензије финалног производа у циљу веће производности реактора није пожељно због отежаног мешања реакционе масе и стварања нуспроизвода.

5.1.4. Резултати оптимизације параметара синтезе натријум-изобутилксантата (Na-iBuX)

Резултати испитивања зависности приноса Na-iBuX од времена реаговања су представљени у Табели 17.

Табела 17. Зависност приноса Na-iBuX у облику воденог раствора од времена реакције

Бр. експ.	Време (h)	Принос натријум-изобутилксантата			Чистоћа а.м. (%)
		(g)	(mol)	(%)	
1	3,00	768,70	1,83	78,79	41,00
2	4,00	789,92	1,87	80,90	41,00
3	4,50	653,30	1,93	83,30	51,00
4	5,00	672,08	1,95	84,01	50,00

Температура: I фаза реакције 75 до 80 °C, II фаза реакције 35 до 45 °C; Однос реактаната iBuOH:NaOH:CS₂ = 1,03:1,0:1,0 mol.

На основу резултата представљених у Табели 17, уочава се да је оптимално време реакције синтезе натријум-изобутилксантата 4,5 до 5,0 h, када се постиже принос од 83,30 до 84,01%.

Резултати испитивања зависности приноса синтезе Na-iBuX од температуре су представљени у Табели 18.

Табела 18. Зависност приноса Na-iBuX у облику воденог раствора од температуре

Бр. експ.	Темп. (°C)		Принос натријум-изобутилксантата			Чистоћа а.м. (%)
	I	II	(g)	(mol)	(%)	
1	80	45	666,40	1,93	83,30	50,00
2	70	35	661,20	1,88	81,00	49,00
3	80	40	668,19	1,93	83,10	48,30
4	80	35	678,47	1,93	83,30	49,11

T(°C) - Прва и друга фаза реакције; Време реакције 4,5 h; Однос реактаната iBuOH:NaOH:CS₂ = 1,03:1,0:1,0 mol.

Из Табеле 18 уочава се да је оптимална температура за прву фазу реакције синтезе алкохолата 80 °C док за другу фазу синтезе суспензије ксантогената у ксилену 35 °C, при којој принос износи 83,30%. Ако у другој фази синтезе повећамо температуру реакционе смеше од 35 до 45 °C, долази до фаворизовања споредних реакција и смањења конверзије реактаната у производ. При нижим температурама принос је нижи а и производ је мање чистоће.

Резултати испитивања зависности приноса синтезе Na-iBuX од молског односа реактаната су представљени у Табели 19.

Табела 19. Зависност приноса Na-iBuX у облику воденог раствора од односа реактаната

Бр. експ.	Изобутанол 98,0%		CS ₂ 98,0%		NaOH 96,7%		Принос (%)	Чистоћа а.м. (%)
	(g)	(mol)	(cm ³)	(mol)	(g)	(mol)		
1	184,0	2,40	144,0	2,30	96,2	2,32	83,30	41,00
2	184,0	2,40	150,26	2,40	99,51	2,40	81,80	48,30
3	184,0	2,40	144,0	2,30	82,95	2,00	83,20	48,20

Време реакције 4,5 h; Температура: I фаза реакције 75 до 80 °C, II фаза реакције 35 до 45 °C.

На основу резултата испитивања зависности приноса Na-iBuX од концентрације реактаната приказаних у Табели 19, може се уочити да је највећа конверзија остварена од 83,30% при молском односу i-BuOH:NaOH:CS₂ = 1,03:1,0:1,0 mol. Значи, мали вишак од 3% изобутил-алкохола даје највећи степен конверзије реактаната у производ. Већи вишак реактаната не даје боље приносе због стварања споредних производа и остатка непрореаговалог угљен-дисулфида.

Резултати испитивања зависности приноса синтезе Na-iBuX од концентрације суспензије су представљени у Табели 20.

Табела 20. Зависност приноса Na-iBuX у облику воденог раствора од концентрације суспензије производа

Бр. експ.	Суспензија (%)	Реакциони услови				Принос (%)
		Време реакције (h)	Температура (°C)		Молски однос реактаната iBuOH:NaOH:CS ₂	
			I-фаза	II-фаза		
1	10	6,0	80	40	1,03:1,0:1,0	80,32
2	15	5,0	80	35	1,03:1,0:1,0	82,10
3	20	4,5	80	35	1,03:1,0:1,0	83,50
4	25	4,5	80	35	1,03:1,0:1,0	79,50

На основу резултата испитивања зависности приноса Na-iBuX од концентрације суспензије производа у ксилолу приказаних у Табели 20, може се закључити да је оптимална концентрација суспензије 20%. Принос од 83,50% је остварен када реактанти реагују у присутном медијуму ксилолу у количини која представља 20%-тну суспензију финалног производа. Повећање концентрације

реактаната, тј. процента суспензије финалног производа у циљу веће производности реактора није пожељно због отежаног мешања реакционе масе и стварања нуспроизвода. Такође, ниже концентрације реактаната дају мање приносе и потребно веће време реаговања до завршетка реакције синтезе.

5.1.5. Резултати оптимизације параметара синтезе калијум-изобутилксантата (K-iBuX)

Резултати испитивања зависности приноса синтезе K-iBuX од времена реаговања су представљени у Табели 21.

Табела 21. Зависност приноса K-iBuX у облику воденог раствора од времена реакције

Бр. експ.	Време (h)	Принос калијум-изобутилксантата			Чистоћа а.м. (%)
		(g)	(mol)	(%)	
1	3,00	617,16	1,31	82,70	40,20
2	4,00	535,25	1,33	83,50	46,80
3	4,50	498,80	1,32	83,30	50,10
4	5,00	439,92	1,34	84,00	51,02

Температура: I фаза реакције 80 до 85 °C, II фаза реакције 35 до 45 °C; Однос реактаната iBuOH:KOH:CS₂ = 1,05:1,0:1,0 mol.

На основу резултата представљених у Табели 21, уочава се да је оптимално време реакције синтезе K-iBuX 4,0 до 5,0 h, када се постиже принос од 83,50 до 84,00%.

Резултати испитивања зависности приноса синтезе K-iBuX од температуре представљени су у Табели 22.

Табела 22. Зависност приноса K-iBuX у облику воденог раствора од температуре

Бр. експ.	Темп. (°C)		Принос калијум-изобутилксантата			Чистоћа а.м. (%)
	I	II	(g)	(mol)	(%)	
1	80	45	499,80	1,32	83,30	50,00
2	85	40	506,06	1,33	83,50	49,50
3	80	40	505,07	1,32	83,00	49,30
4	80	35	492,81	1,33	82,30	50,10

T(°C) - Прва и друга фаза реакције; Време реакције 5,0 h; Однос реактаната iBuOH:KOH:CS₂ = 1,05:1,0:1,0 mol.

Из Табеле 22 уочава се да је оптимална температура за прву фазу реакције синтезе алкохолата 85 °C, док за другу фазу синтезе суспензије ксантогената у ксилену 40 °C, при којој принос износи 83,50%. У другој фази синтезе

температуру реакционе смеше треба одржавати од 30 до 40 °C, да не дође до фаворизовања споредних реакција и смањења конверзије реактаната у производ.

Резултати испитивања зависности приноса синтезе K-iBuX од молског односа реактаната су представљени у Табели 23.

Табела 23. Зависност приноса K-iBuX у облику воденог раствора од односа реактаната

Бр. експ.	Изобутанол 98,0%		CS ₂ 98,0%		KOH 89,0%		Принос (%)	Чистоћа а.м. (%)
	(g)	(mol)	(cm ³)	(mol)	(g)	(mol)		
1	127,0	1,68	124,00	1,60	100,40	1,60	83,50	49,50
2	120,9	1,60	124,00	1,60	100,40	1,60	81,20	48,30
3	127,0	1,68	124,00	1,60	105,42	1,68	83,60	48,20

Време реакције 5,0 h; Температура: I фаза реакције 80 до 85 °C, II фаза реакције 35 до 45 °C.

На основу резултата испитивања зависности приноса K-iBuX од концентрације реактаната приказаних у Табели 23, може се уочити да је највећа конверзија остварена од 83,50% при молском односу i-BuOH:KOH:CS₂ = 1,05:1,0:1,0 mol. Значи, вишак од 5% изобутил-алкохола даје највећи степен конверзије реактаната у производ. Повећање концентрације угљен-дисулфида и изобутил-алкохола за 5% не повећава принос значајно. Већи вишак реактаната не даје боље приносе због стварања нуспроизвода и остатка непрореаговалог угљен-дисулфида.

Резултати испитивања зависности приноса синтезе K-iBuX од концентрације суспензије су представљени у Табели 24.

Табела 24. Зависност приноса K-iBuX у облику воденог раствора од концентрације суспензије производа

Бр. експ.	Суспензија (%)	Реакциони услови				Принос (%)
		Време реакције (h)	Температура (°C)		Молски однос реактаната iBuOH:KOH:CS ₂	
			I-фаза	II-фаза		
1	10	6,0	85	40	1,05:1,0:1,0	79,20
2	15	5,0	85	40	1,05:1,0:1,0	82,20
3	20	4,0	85	40	1,05:1,0:1,0	83,50
4	25	4,5	85	40	1,05:1,0:1,0	79,10

На основу резултата испитивања зависности приноса K-iBuX од концентрације суспензије производа у ксилолу приказаних у Табели 24, може се закључити да је оптимална концентрација суспензије 20%. Принос од 83,50% је остварен када реактанти реагују у присутном медијуму ксилолу у количини која представља 20%-тну суспензију финалног производа. Када се употребе концентрације реактаната које дају нижи проценат суспензије производа у ксилолу, чак и са продужењем времена реаговања не постижу се већи приноси. Повећање концентрације реактаната, тј. процента суспензије финалног производа у циљу веће производности реактора није пожељно због отежаног мешања реакционе масе и стварања нуспроизвода.

5.1.6. Резултати оптимизације параметара синтезе натријум/калијум алкилксантата

Према оптимизованим синтезама синтетисан је низ алкилксантата: Na-EtX, K-EtX, Na-iPrX, Na-iBuX, K-iBuX и K-AmX а добијени резултати оптимизације поступка синтезе у лабораторијским условима приказани су у Табели 25.

Табела 25. Резултати оптимизације синтезе Na/K алкилксантогената

Синтетисано једињење	Услови реакције			Моларни однос реактаната ROH ² /MOH ³ /CS ₂	Принос (%)
	Време (h)	Температура ¹ (°C)	Суспензија (%)		
Na-EtX	4,5	60 до 65/35 до 40	20	1,10/1,10/1,00	87,71
Na-iPrX	4,5	70 до 75/35 до 40	20	1,03/1,00/1,04	85,91
Na-iBuX	4,5	75 до 80/35 до 45	20	1,03/1,00/1,05	83,30
K-EtX	4,5	55 до 60/35 до 40	5	1,10/1,00/1,00	87,50
K-iBuX	5,0	80 до 85/35 до 45	20	1,05/1,00/1,07	83,50
K-AmX	5,0	80 до 85/35 до 45	20	1,05/1,00/1,06	84,40

¹Температура првог корака реакције/Температура другог корака реакције; ²R - Et, iPr, iBu, Am; ³M - Na, K.

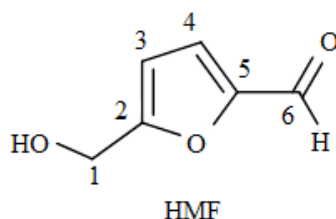
На основу експерименталних резултата оптимизације услова синтезе натријум/калијум алкилксантата, основни закључак је да је параметар времена реакције за све приказане експерименте 4,5 до 5,0 h. Време реакције од 5,0 h је оптимално у синтези K-iBuX и K-AmX. Молски однос реактаната треба да буде такав да се алкохоли користе од 3 до 10% а угљен-дисулфид од 4 до 7% у вишку. Даље додавање реактаната не доводи до повећања приноса, али проширује могућност нежељених ефеката (формирање тритиокарбоната и сулфида). Оптимална температура за први реакциони корак је 60 до 85 °C, а за други 35 до

45 °C, са нижим реакционим температурама за синтезу Na-EtX, Na-iPrX и K-EtX. У свим експериментима концентрација суспензије продукта ксантата је оптимална, осим у синтези K-EtX где је концентрација суспензије била 5%. Повећање концентрације реактаната у циљу повећања продуктивности реактора не даје квалитетан производ због немогућности ефикасног мешања реакционе смеше и извођења реакције. Највећи принос остварен је за синтезу Na-EtX, а најмањи за Na-iBuX, што се може објаснити стерним фактором нуклеофила у реакцији алкоксидних јона на угљен-дисулфид. Дакле, нуклеофилни напад етоксид јона на угљен-дисулфид је ефикаснији од изопропоксида и изобутоксида, због израженијих стерних поремећаја.

5.1.7. Резултати синтезе реагенса за примену у испитивању ефекта синергизма ксантата

5.1.7.1. Резултати синтезе 5-(хидроксиметил)-2-фурфурала (HMF)

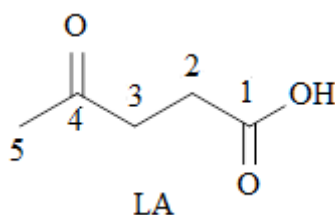
Синтетизовани производ HMF је тамноцрвене боје. Производ је пречишћен растварањем у етру и додатком активног угља, а након примењене филтрације и дестилације растварача добија се HMF високе чистоће (>98%).



Mw: 126,11 g/mol; т.к.: 115 °C; т.т.: 31,5 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ /ppm): 4,09 (s, H, OH), 4,50 (s, 2H, C₁H), 5,73 (d, H, C₃H), 7,31 (d, H, C₄H), 8,51 (s, H, CHO); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, DMSO- d_6 , δ /ppm): 60,0 (C₁), 112,1 (C₃), 120,8 (C₄), 154,1 (C₅), 159,7 (C₂), 179,0 (C₆).

5.1.7.2. Резултати синтезе леулинске киселине (LA)

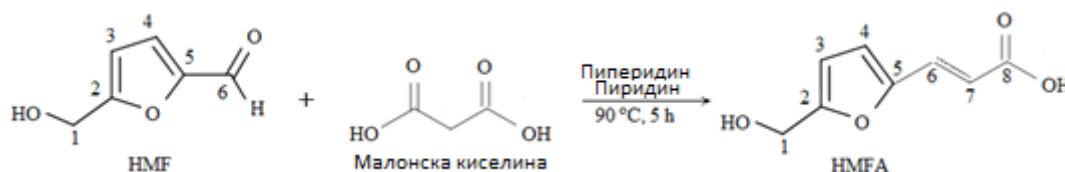
Добијена LA је светлозелене боје. Након испаравања растварача дестилацијом, добијена је LA као бела кристална супстанца.



Mw: 116,12 g/mol; т.т.: 33 °C; т.к.: 245,5 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ /ppm): 2,03 (s, 3H, C₅H), 2,55 (t, 2H, C₂H), 2,65 (t, 2H, C₃H), 11,15 (s, H, COOH); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, DMSO- d_6 , δ /ppm): 30,1 (C₅), 32,2 (C₂), 37,9 (C₃), 178,1 (C₁), 205,2 (C₄).

5.1.7.3. Резултати синтезе 5-хидроксиметил-2-фуранакрилне киселине (HMFA)

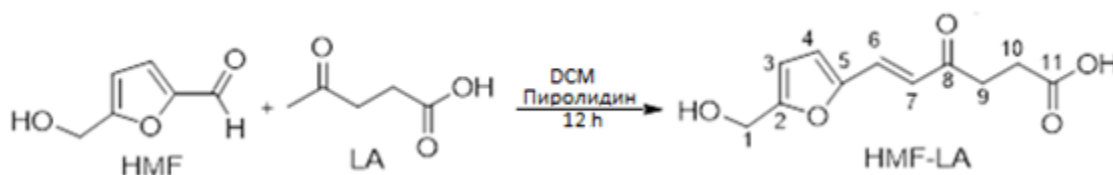
HMFA се добија у реакцији HMF и малонске киселине према следећој реакцији:



Mw: 168,15 g/mol; т.т.: 138–141 °C; $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO- d_6): 2,44 (s, 2H, C₁H), 5,08 (s, 1H, OH), 6,04 (d, 1H, C₃H), 6,37 (d, 1H, C₄H), 6,79 (d, 1H, C₇H), 7,29 (d, 1H, C₆H), 13,24 (s, 1H, OH); $^{13}\text{C-NMR}$: (50 MHz, DMSO- d_6): 56,4 (C₁), 110,3 (C₃), 115,9 (C₄), 117,1 (C₆), 131,5 (C₇), 150,2 (C₅), 159,0 (C₂), 168,1 (C₈).

5.1.7.4. Производ кондензације HMF и LA - (E)-6-(5-(хидроксиметил)фуран-2-ил)-4-оксохекс-5-енске киселине (HMF-LA)

Производ кондензације HMF и LA се добија у реакцији HMF и LA према следећој реакционој шеми:



M_w: 228,24 g/mol; т.т.: 225–230 °C; ¹H-NMR: (400 MHz, DMSO-*d*₆): 2,34 (t, 2H, C₁₀H), 3,21 (t, 2H, C₉H), 4,39 (s, 2H, C₁H), 5,12 (s, H, OH), 6,77 (d, H, C₃H), 6,91 (d, H, C₇H), 7,35 (s, H, C₄H), 7,54 (d, H, C₆H), 12,18 (s, H, OH);
¹³C-NMR: (50 MHz, DMSO-*d*₆): 27,5 (C₁₀), 34,5 (C₉), 57,4 (C₁), 111,7 (C₃), 115,0 (C₄), 129,1 (C₆), 132,2 (C₇), 154,0 (C₅), 158,2 (C₂), 177,3 (C₁₁), 198,0 (C₈).

5.1.8. Резултати ефикасности флотације синтетизованих Na-iPrX и формулисаних производа Na-iPrX/HMFA

Ефикасност флотације је тестирана употребом синтетизованих флотореагенса на реалним узорцима руде бакра са циљем да се утврди њихова ефикасност. Резултати испитивања ефикасности флотације синтетизованих алкилксантата примењених на реалном узорку минерала бакра из рудника Elacite – Бугарска у лабораторијским условима приказани су у Табели 26.

Табела 26. Резултати флотације добијени коришћењем синтетизованог алкилксантата

Ксантат	ОКСu [%Cu]	ККСu [%Cu]	УКСu [%Cu]	Јаловина [%Cu]
Na-EtX	67,80	23,44	91,24	8,76
Na-iPrX	68,90	23,88	92,78	7,22
Na-iBuX	67,01	24,47	91,48	8,52
K-EtX	66,80	23,64	90,44	9,56
K-iBuX	66,85	24,07	90,92	9,08
K-AmX	66,02	23,96	89,98	10,02

Садржај бакра у руди - 1,8515%; ОКСu - основна флотација (први корак флотације); ККСu - проширена флотација (други корак флотације); УКСu - укупни флотирани бакар, Јаловина - остатак бакра.

Највећу ефикасност флотације показао је Na-iPrX (Табела 26) због уравнотеженог доприноса хидрофилног дела и координационе моћи ањонског дела. Да би се испитала способност флотације синтетизованог потенцијалног флотационог агенса на био-базираној основи, извршена је анализа флотације формулисаног производа на бази ксантата у комбинацији са LA, HMF-LA и HMFA коришћеним у различитим масеним процентима: 10%, 15%, 20%, 25%, 30% и 35%. Најбоље перформансе флотације су добијене са HMFA, па је овај материјал коришћен за одређивање оптималног односа Na-iPrX и HMFA. Експерименти флотације су изведени са реалним узорцима достављеним из региона Elacite – Бугарска. Резултати ефикасности флотације формулисаног реагенса Na-iPrX/HMFA у зависности од масеног односа Na-iPrX и HMFA,

приказани су у Табели 27. Флотациони експерименти са узорцима минерала бакра и формулисаним производима у лабораторијским условима изведени су у флотационим машинама "Denver" запремине $V = 2,8 \text{ dm}^3$, на узорцима масе 1 kg, под идентичним условима испитивања (финоћа млевеног материјала, време флотације, рН вредност). Иако је флотореагенс Na-iPrX/HMFA новина у примени, поред литерарно познатих карактеристика Na-iPrX и HMFA, процењено је да се примењена студија може извести у серији од три експеримента на исти начин. Резултати ових испитивања су представљени у Табели 27 као средња вредност ефикасности одређених формулисаних производа.

Табела 27. Резултати флотације добијени употребом Na-iPrX/HMFA флотореагенса

Ред. бр.	Na-iPrX/HMFA [%Cu]	ОКСu [%Cu]	ККСu [%Cu]	УКСu [%Cu]	Јаловина [%Cu]
1	90/10	69,01	23,41	92,42	7,58
2	80/20	68,25	23,76	92,01	7,99
3	75/25	67,41	24,48	91,89	8,11
4	70/30	66,52	25,20	91,72	8,28
5	65/35	60,11	29,07	89,18	10,82

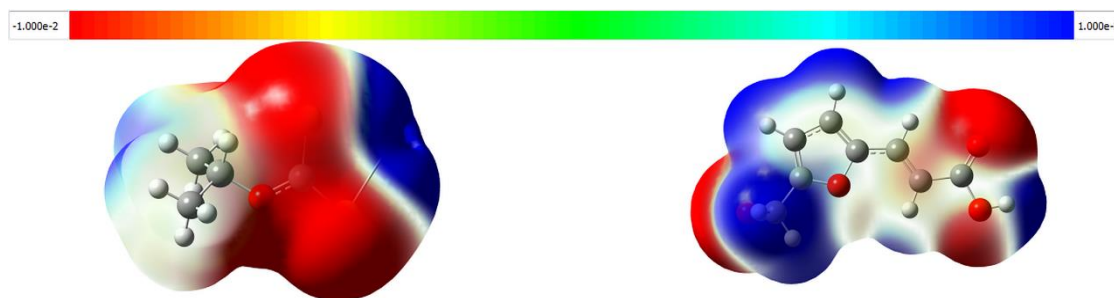
Садржај бакра у руди - 1,8515%; ОКСu - основна флотација (први корак флотације); ККСu - проширена флотација (други корак флотације); УКСu - укупни флотирани бакар; Јаловина - остатак бакра.

Према добијеним резултатима приказаним у Табели 26, применом Na-iPrX флотационог реагенса синтетизованог описаном лабораторијском процедуром у овом истраживању процењена је значајна ефикасност флотације бакра. Наиме, укупан флотирани бакар коришћењем Na-iPrX представља 92,78%, док је применом Na-iPrX/HMFA максимална постигнута вредност 91,72%, (Табела 27). Ова вредност укупног флотираног бакра од 91,72% се постиже односом масе: Na-iPrX/HMFA = 70/30. На основу добијених резултата испитивања флотације бакра применом Na-iPrX/HMFA реагенса приказаних у Табели 27, види се да је у продуженом процесу флотације постигнут значајан ефекат флотације, практично добијен је повећан садржај бакра у односу на резултат у Табели 26. У експериментима са повећаним тежинским учешћем HMFA од 30 мас.%, моћ флотације значајно опада, што указује на технолошку неефикасност и немогућност његове примене у реалним условима. На ефикасност примене флотационог реагенса Na-iPrX/HMFA може утицати дистрибуција пулпе из секције млина, клизањем ка отвореном каналу, услед неодговарајуће расподеле

масе флотирајућег агенса (70:30 мас.%), као и различите карактеристике пулпе у погледу финоће и густине чврсте фазе. Ове параметре треба узети у обзир, јер сваки од ових параметара може утицати на ефикасност процеса флотације.

5.1.8.1. DFT предвиђања реактивности Na-iPrX и HMFA

DFT методологија је користан алат за предвиђање јачине и механизма интеракција везивања између флотационих реагенса и бакра [148]. Екстремни молекулског електростатичког потенцијала (MEP) показују најреактивнија места молекула, где максимуми представљају повољна места за нуклеофилни напад, а минимуми представљају места где ће електрофил ступити у интеракцију са молекулом. MEP мапе Na-iPrX и HMFA приказане су на Слици 26.

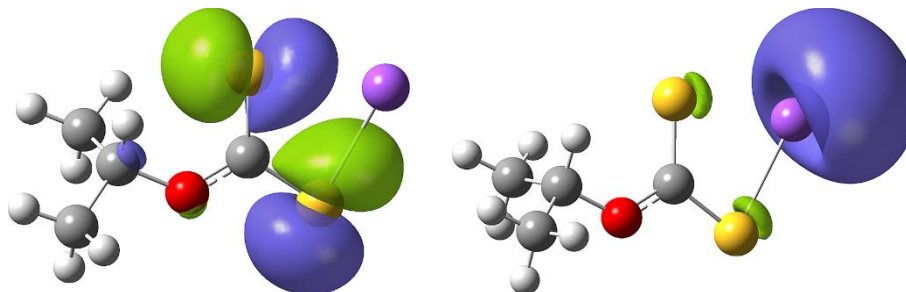


Слика 26. MEP мапе Na-iPrX (лево) и HMFA (десно) са енергетском траком

Повољна Луисова (Lewis) базна места на Na-iPrX налазе се на два S атома, док се очекује да ће HMFA донирати електроне *d*-орбиталама на површини бакра преко карбоксилних и хидроксилних O атома. Места за прихватање електрона Na-iPrX су локализована на атому Na а HMFA може прихватити електроне око 5-очланог HMF прстена и на –COOH и –OH атомима.

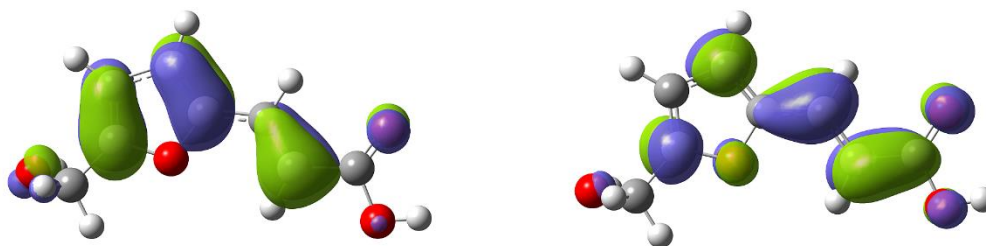
Локална реактивност молекула се такође може предвидети из HOMO и LUMO дистрибуције. HOMO орбитале су укључене у реакције донирања електрона, док су LUMO повезане са способношћу молекула да прихвате електроне. Као што се може видети на Слици 27, два атома сумпора у Na-iPrX су места која донирају електроне. Флотациони агенс се вероватно координише са Cu јонима преко донирања електрона празним *d*-орбиталама метала. Повратна веза између *d*-електрона металне површине и LUMO орбитале средства за флотацију

је мање вероватно, пошто је LUMO густина локализована на атому натријума, који није добар акцептор електрона.



Слика 27. НОМО (лево) и LUMO (десно) Na-iPrX мапирани на изовалу од 0,04 а.у.

Молекулске орбитале НОМО и LUMO код НМФА су више делокализоване у поређењу са Na-iPrX (Слика 28).



Слика 28. НОМО (лево) и LUMO (десно) НМФА мапирани на изовалу од 0,04 а.у.

НОМО и LUMO енергије, диполни моменти и поларизабилност Na-iPrX и НМФА наведени су у Табели 28.

Табела 28. Преглед НОМО и LUMO енергија, МЕР екстрема, диполних момената и поларизабилности за два агенса за флотацију

Флотациони реагенс	$E_{\text{НОМО}}$, eV	МЕР Мах, eV	E_{LUMO} , eV	МЕР Мин, eV	Диполни момент, Debye	Поларизабилност, а.у.
Na-iPrX	-5,586	5,312	-1,548	-1,784	5,004	133,885
НМФА	-6,411	1,970	-2,350	-1,537	1,519	127,244

Већа НОМО енергија и негативнији МЕР минимум указују на већу Луисову базичност Na-iPrX у поређењу са НМФА и јаче интеракције са празним d -орбиталама површине бакра. С друге стране, повезивање са Си површином је изводљивије за НМФА јер је LUMO енергија нижа. Слична студија је урађена

употребом S-арилксантогената [148], показујући да су атоми сумпора S-бензоил O-изобутилксантата јасно главна места за давање електрона за адсорпцију колектора на површини минерала. Генерално, значај НОМО орбитале од атома сумпора је од највећег значаја за ефективну координацију атома метала, односно повећану ефикасност флотације. Друга студија која се односи на упоредну студију тиохексанамида (ТНА), O-изопропил-N-етилтионокарбамата и натријум-изобутилксантата коришћењем сулфидних руда показала је супериорну селективност ТНА према халкопириту [149]. МЕР мапе су показале локацију већине негативних региона на C=S и најпозитивнијег региона на атомима водоника N амида. Густина НОМО која се налази на атомима сумпора показала је да су C=S и –SH групе најреактивнија места колектора према електрофилном нападу. Поред тога, показало се да –NH₂ такође учествује у стварању Cu–N везе. Вредност енергетског јаза ($\Delta E_{\text{НОМО-LUMO}}$), као још један параметар хемијске реактивности, била је најнижа за ТНА, што указује на његову највећу реактивност.

Према Табели 28 може се очекивати слична хемијска реактивност Na-iPrX и NMFA јер је $\Delta E_{\text{НОМО-LUMO}}$ прилично сличан, (–4,038 и –4,061 eV, респективно). У поређењу са експерименталним резултатима, може се закључити да ефикасност флотације не зависи од једног фактора као што је $\Delta E_{\text{НОМО-LUMO}}$, већ је неопходно узети у обзир утицај кристалне структуре, морфологије и површинских својстава руде и услова прераде заједно са особинама колектора. Свакако се може закључити да, добијени резултати дају идеју за будући дизајн средстава за флотацију и избор најактивнијих једињења за повећање ефикасности флотације.

5.1.9. Резултати испитивања стабилности синтетизованих натријум/калијум алкилксантата

У литератури [64] је испитивана стабилност ксантата у функцији времена складиштења, рН и температуре праћењем промене апсорпције раствора на одређеној таласној дужини. Утврђено је да са смањењем рН вредности са 10 на 5, продужење времена складиштења и повећање температуре доводи до деградације ксантата. У експерименталном делу ове докторске дисертације проучавана је

стабилност синтетизованих ксантата анализом садржаја активне супстанце, сулфида и тритиокарбоната у одређеним временским интервалима при константном рН од 12, а на температури од 20 °С. Синтетизовани алкални алкилксантати у облику водених раствора одређених концентрација представљају практично финалне производе, који се могу користити у процесу флотације руде. Добијени резултати дају реалне услове складиштења готових производа у магацинима готове робе или у рудничким складиштима где се користе. Два формулисана флото-реагенса оптималног састава Na-iPrX/HMFA (70/30 теж.%) и K-iBuX/HMFA (70/30 теж.%) су, такође, подвргнута тесту стабилности а добијени резултати дати су у Табели 29 [144].

Табела 29. Резултати испитивања стабилизације синтетисаних натријум/калијум алкилксантата

Време (дани)	0			30			60			90		
Ксантат ¹	% а.с. ²	% Сул. ³	% Тр. ⁴	% а.с.	% Сул.	% Тр.	% а.с.	% Сул.	% Тр.	% а.с.	% Сул.	% Тр.
Na-EtX-1	41,0	1,4	0,30	41,0	1,4	0,30	40,9	1,4	0,30	40,9	1,4	0,30
Na-EtX-2	51,2	1,5	0,31	51,1	1,5	0,30	51,1	1,5	0,31	51,0	1,5	0,31
Na-iPrX-1	55,0	1,8	0,36	55,0	1,7	0,36	55,0	1,8	0,35	54,8	1,7	0,36
Na-iPrX-2	38,0	1,7	0,34	38,0	1,7	0,35	37,9	1,7	0,34	37,9	1,6	0,35
Na-iBuX	41,0	1,7	0,35	41,0	1,7	0,35	40,5	1,7	0,35	38,6	1,6	0,40
K-EtX-1	51,8	1,7	0,40	49,8	1,7	0,42	49,7	1,7	0,40	45,5	1,8	0,43
K-EtX-2	45,1	1,6	0,35	44,8	1,6	0,36	44,0	1,5	0,38	42,9	1,6	0,39
K-iBuX	46,8	1,5	0,32	46,5	1,5	0,31	46,3	1,4	0,32	46,1	1,5	0,32
K-AmX	49,0	1,5	0,34	49,0	1,5	0,33	48,8	1,5	0,34	48,8	1,6	0,35
Na-iPrX/HMFA (70/30 мас.%)	38,1/ 16,2	1,2	0,24	38,0/ 15,9	1,2	0,24	37,9/ 15,9	1,2	0,23	37,8/ 15,8	1,2	0,23

¹рН вредност добијеног раствора ксантата била је у распону од 11,7 до 12,2; ²Проценат активне супстанце у раствору;

³Проценат сулфида; ⁴Проценат тритиокарбоната.

Може се приметити да су Na-EtX и Na-iPrX стабилни и да су њихове концентрације остале готово непромењене током шездесет дана. Дакле, испитивани Na-EtX и Na-iPrX се практично нису деградирали у условима испитивања током шездесет дана или више. Ова информација је важна у вези са складиштењем производа у облику водених раствора на местима примене у рудницима. Концентрација Na-iBuX показала је највеће смањење у односу на остале натријум ксантате, у распону од 41,0% до 38,6% у временском интервалу од 90 дана. Резултати теста стабилности ксантата су показали да су натријум ксантати стабилнији од калијумових у истом временском интервалу испитивања и под истим условима (температура од 20 °С и рН у опсегу од 11,7 до 12,2). Концентрација K-EtX је смањена са 5% на 12%, уз веће смањење концентрације у

концентрираном производу. Тако се концентрација производа K-EtX-1 смањује са 51,8% на 45,5%, а K-EtX-2 са 45,1% на 42,9%. Смањење концентрације калијумових ксантата K-iBuX и K-AmX износи 1,5% и 0,5% током периода од 90 дана. Дакле, испитивани калијум ксантати, K-iBuX и K-AmX, стабилнији су од K-EtX у истом временском интервалу складиштења и под истим условима.

Концентрације присутних сулфида и тритиокарбоната у финалном производу су у опсегу од 1,4% до 1,8% за сулфид и од 0,30% до 0,43% за тритиокарбонат. Ови нуспроизводи настају реакцијом угљен-дисулфида и алкалија присутних у вишку. Развијена метода, односно одговарајућа контрола стања/процедуре реакције, минимизира споредну реакцију која ствара тритиокарбонат. Наиме, уколико је алкохол у већој мери прореаговао до алкоксида, онда ће се угљен-дисулфид углавном трошити у реакцији настајања ксантогената. У супротном, ако је присутна већа количина слободних алкалија, доћи ће до реакције стварања тритиокарбоната. Они настају реакцијом присутне алкалије у ослобођеној реакционој води у току синтезе ксантата по следећој реакционој шеми:

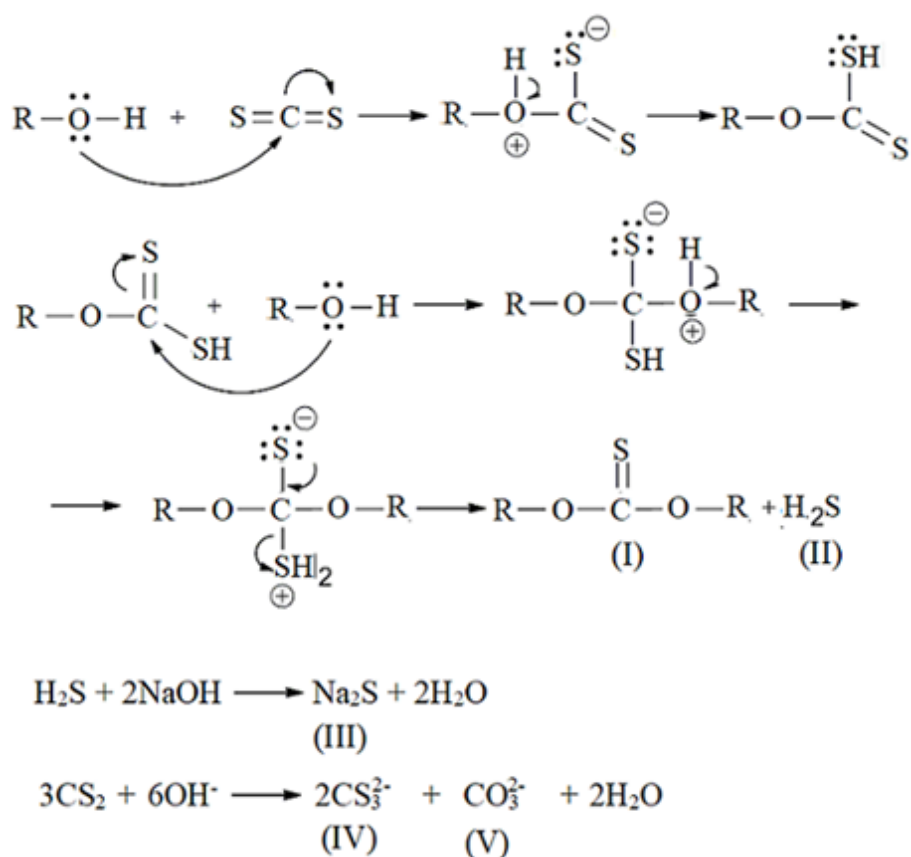


У почетној фази додавања CS_2 у реакциону смешу настаје ксантогенат, који се раствара у присутној води. Присутна вода у реакционој смеши потиче од додате воде на почетку синтезе у фази растапања натријум-хидроксида и воде која настаје у фази добијања алкохолата. Добијени алкохолат се раствара у ксилену, који је присутан у реакционој смеши, а настали ксантогенат, који је нерастворан у ксилену, се раствара у присутној води. Добијени алкоксид реагује са угљен-дисулфидом при чему настаје ксантогенат, који се раствара у издвојеној води, тако се реакција, даље, сукцесивно одвија са максималном конверзијом. На тај начин се равнотежна реакција између алкохола и натријум-хидроксида помера удесно у правцу настајања алкоксида. Како се реакција CS_2 и добијеног алкоксида у првој фази синтезе, даље одиграва, друга фаза реакције настајања ксантогената, практично помера равнотежу прве фазе реакције удесно. Остварује се максимална конверзија реактаната у производ – ксантогенат, који се добија у облику суспензије у реакционом медијуму – ксилену. Додавањем

одређене количине воде у реакциону смешу у циљу добијања воденог раствора ксантогената, добијени ксантогенат се раствара, а растварач ксилол издваја и користи за нову синтезу. Уколико се не жели добијање ксантогената у облику воденог раствора дефинисане концентрације, онда се након синтезе, реакциона смеша охлади и филтрира. Синтетисани ксантогенат се издваја као филтрациона погача, а филтрат (ксилол) поново користи за нову реакцију синтезе.

Споредни производи, који настају у овој синтези су карбонати, тритиокарбонати и сулфиди. Реакција синтезе алкалних алкилксантогената, по дефинисаном поступку у овој докторској дисертацији, је приказана на Слици 22.

На Слици 29 су представљене реакције настајања нуспроизвода у реакционој смеси. Ако се реакција одиграва у вишку алкохола или је алкохол реагент и уједно и реакциони медијум, реаговаће са угљен-дисулфидом дајући диалкил-тиокарбонат (I) уз издвајање водоник-сулфида (II). Ова реакција је фаворизована у малој мери, што је потврђено посебно реакцијом алкил-ксантогене киселине са алкохолом. Неупоредиво је бржа реакција неутрализације ксантогене киселине са натријум-хидроксидом. Водоник-сулфид реагује са присутном алкалијом у реакционој смеси уз издвајање алкалног сулфида (III). Угљен-дисулфид реагује паралелно и са алкалијом, која се налази у реакционој смеси, при чему настаје тритиокарбонат (IV) и карбонат (V).



Слика 29. Споредне реакције у синтези алкалних алкилксантогената

По описаном оптимизованом лабораторијском поступку синтезе алкалних алкилксантогената у облику водених раствора, могућност стварања нежељених производа је сведена на минималну меру. Наиме, изведба реактора је таква да омогућава интензивно мешање, које је неопходно за максималан број судара правилно оријентисаних молекула који реагују. Познати реактори у којима се одигравају ове реакције синтезе на индустријском нивоу зову се „Малаксери“ (Слика 30).



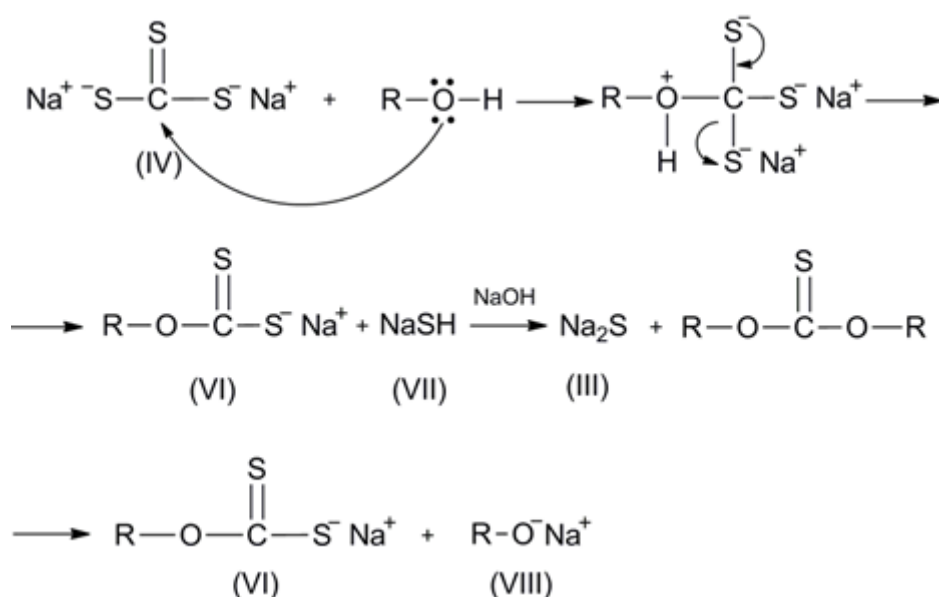
Слика 30. Изглед реактора за синтезу алкалних алкилксантата „Малаксер“

Они су хоризонтални цилиндри са омотачем за пролаз грејног или расхладног флуида, са аксијално постављеном осовином на којој се налазе гвоздене штангле. Окретањем вратила помоћу мотора са редуктором, штангле мешају реакциони материјал, а на крају реакције, у току сушења, мељу материјал. Оваква изведба реактора није довољно ефикасна у погледу извођења реакције синтезе због стварања мртвих углова где нема реакције, као и због лошег мешања. У овим реакционим условима остварује се мањи принос, а добијени производ ниже чистоће (82 до 85%). Ови ксантати су мање ефикасни у процесу флотације и користе се у већим количинама због присутних нечистоћа. Насупрот овоме, поступком описаним у овом докторату, након филтрирања реакционе смеше и сушења, добијају се ксантати у чврстом стању са значајно већим садржајем активне супстанце и чистоће од 92 до 95%, или у облику воденог раствора одговарајуће концентрације. Примењен реактор са идеалним мешањем у овој синтези, омогућује далеко бољи контакт фаза и ефикасније мешање, а тиме и бољи принос и квалитет производа (Слика 31).



Слика 31. Изглед реактора за експерименте оптимизације синтезе алкалних алкилксантата по иновативном поступку

Реактор који се користи у овој синтези са идеалним мешањем омогућава много бољи контакт фаза и ефикасније мешање, а самим тим и бољи принос и квалитет производа. Даље, у овом раду је доказано да се са продужавањем времена реакције обезбеђује већи принос производа. Наиме, тритиокарбонат (IV), који настаје као споредни производ, реагује са присутним алкохолом у реакционој смеси при чему се издваја ксантогенат (VI) и ослобађа натријум-хидросулфид (VII), који реагује са присутним хидроксидом уз настајање сулфида (III). Настали сулфид реагује са минимално присутном количином диалкил-тиокарбоната (I), који такође настаје у реакцији ове синтезе, при чему настају пожељни ксантогенат (VI) и алкохолат (VIII). Ове реакције су представљене на Слици 32.



Слика 32. Реакције разградње нуспроизвода тритиокарбоната и дисулфида у синтези ксантогената

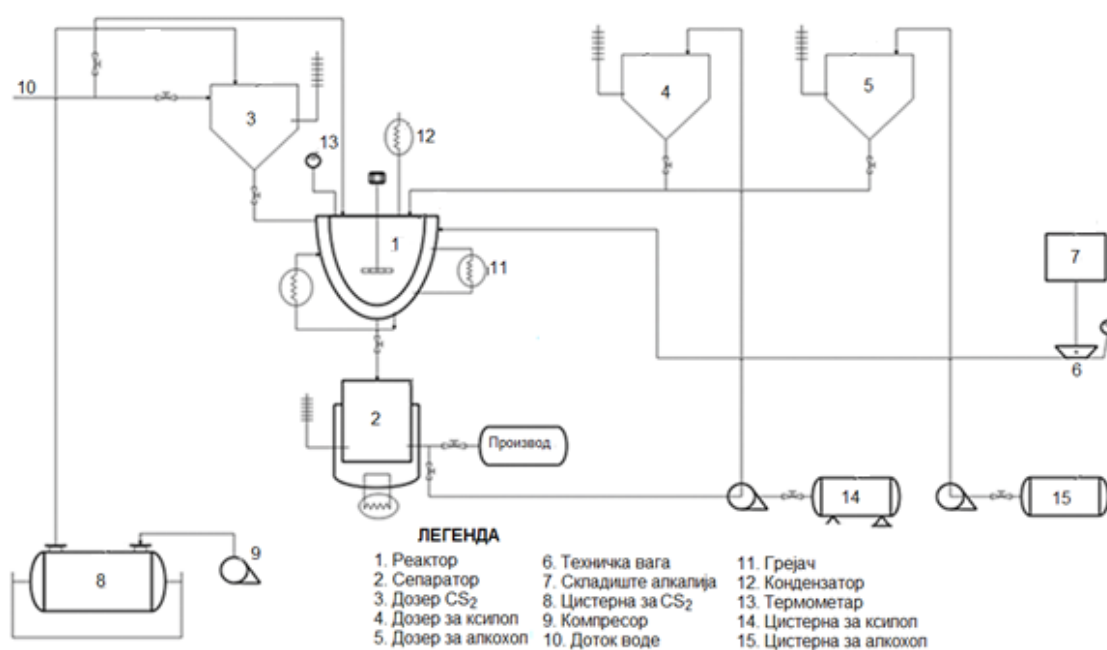
Предложени механизам синтезе алкалних алкилксантата помогао је у дефинисању експерименталних услова да се постигне оптималан однос реактаната и услова који обезбеђује највећи принос и чистоћу жељеног производа. Наиме, резултати лабораторијских анализа садржаја сулфида и тритиокарбоната у добијеном производу, показују веће количине присутних сулфида од тритиокарбоната. Реакције приказане на Слици 29 и Слици 32 су показале да се добијени тритиокарбонати троше у реакцији са вишком присутног алкохола у реакционој смеси, што је разлог њиховог присуства у крајњем производу у мањој мери.

Селективност зависи од структуре угљоводоничког ланца ксантата који утиче на концентрисање флотацијом. Оптимизована лабораторијска процедура за синтезу натријум/калијум алкилксантата у облику водених раствора, реакција алкоксида добијеног у реакцији алкохола и натријум/калијум-хидроксида (I корак реакције) и угљен-дисулфида, изведена је да се добије одговарајући натријум/калијум алкилксантат (II корак реакције). Ксилен се користи као растварач јер раствара алкоксид, док продукт ксантат гради суспензију. Додавањем воде у реакциону смешу на крају реакције, настали ксантати се растварају и долази до раздвајања слојева: воденог раствора ксантата и

реакционог медијума ксилена. Ксантат се раствара у води, па суспензија нестаје, а ксилен се може издвојити из воденог раствора ксантата као горњи органски слој и вратити у процес синтезе.

5.1.10. Синтеза алкилксантата на индустријском нивоу

На основу дефинисаних параметара процеса оптимизације лабораторијске процедуре за синтезу алкалних алкилксантата у облику водених раствора одређених концентрација, извршена је пробна производња у индустријским условима. Технолошка шема пробне индустријске производње приказана је на Слици 33.



Слика 33. Шема технолошког поступка производње течних алкилксантата

У реактор (1) запремине 5 m³ убади се 60,0 kg (1,1 kmol) 98% калијум-хидроксида и 15 dm³ воде, укључи грејање, тако да се температура масе у реактору одржава на 65 °C. Затим се из дозера (5) дода етил-алкохол 60,8 dm³ (1,1 kmol), укључи мешање и додаје ксилол из дозера (4) у количини од 3,25 m³. Реакциона смеша се меша уз одржавање температуре од 60 °C у току 1,5 h. Након тога, реакциона смеша се охлади на око 35 °C и из дозера (3) додаје 61,5 dm³ (1,0 kmol) угљен-дисулфида. Додавање угљен-дисулфида се врши у току 2,5 h уз

одржавање константне температуре од 35 °C. Затим се дода 134 dm³ воде и реакциона смеша меша 5 min. Након тога, реакциона смеша се пребаца у сепаратор (2) у коме се горњи слој ксилола одваја од доњег воденог дела, који представља водени раствор синтетисаног калијум-етилксантата. Добијени производ је анализиран на садржај активне материје тј. концентрацију воденог раствора ксантата (50,1%), садржај тритиокарбоната (1,3%) и сулфида (0,3%).

У погону XII „Жупа“ Крушевац урађена је пробна производња три шарже воденог раствора ксантата по горе описаном поступку. Добијени производи су анализирани на садржај активне материје тј. концентрацију воденог раствора ксантата, садржај тритиокарбоната и сулфида. Резултати анализе синтетисаних алкалних алкилксантата у индустријским условима, дати су у Табели 30.

Табела 30. Резултати анализе синтетисаних алкалних алкилксантата у индустријским условима [144]

Шаржа	Алкохол ^а (kg/dm ³)	NaOH/KOH ^б (kg)	Угљен- дисулфид ^с (kg/dm ³)	Вода (dm ³)	Ксилол ^д (kg/m ³)	Време (h)	Температура (°C)	Ксантат (kg/% a.m.)	Принос (%)
Калијум- етилксантат	48,0/60,8	60,0	77,55/61,5	134,0	2800/3,25	4,0	55-60/35-40	268,2/50,1	88,0
Натријум- изопропилкс- антат	250,0/318,1	156,0	300,0/238,0	450,0	2400/2,8	4,5	70-75/35-40	519,3/55,0	86,0
Натријум- етилксантат	220,0/278,8	192,0	322,0/255,4	720,0	2800/3,25	4,50	60-65/35-40	1310,0/45,0	87,0

^аГустина (етанол) = 0,789 g/cm³, 96%, густина (изопропанол) = 0,786 g/cm³, 95%; ^бУ процесу производње користио се 98% натријум-хидроксид/калијум-хидроксид; ^сГустина (угљен-дисулфид) = 1,261 g/cm³, 98%; ^дГустина (ксилол) = 0,86 g/cm³.

На основу добијених резултата пробне производње алкалних ксантата у индустријским условима приказаним у Табели 30, види се да су постигнути задовољавајући приноси, а добијени производи у виду водених раствора показују висок степен чистоће.

5.1.11. Резултати примене иновираних производа на лабораторијском и индустријском нивоу флотације узорака минерала

У Табели 31 и Табели 32 приказани су резултати упоредне анализе ефикасности флотације прашкастог Na-iPrX произведеног у Хемијској индустрији „Жупа“ Крушевац конвенционалним индустријским поступком и оних добијених описаним иновативним поступком коришћењем течног Na-iPrX [144].

Табела 31. Ефикасност флотације бакра употребом Na-iPrX праха (произведен конвенционалним процесом)

	M [g]	m [%]	Cu [%]	Cu [g]	ICu [%]
Улаз	994,9	100	1,1767	11,7070	100
ОКСu	98,8	9,9306	7,49	7,4001	63,21
ККСu	106,2	10,674	2,94	3,1223	26,67
УКСu	205,0	20,605	5,1329	10,522	89,88
Јаловина	789,9	79,395	0,15	1,1849	10,12

М - маса руде; m - маса узорка руде; ICu - садржај бакра.

Табела 32. Ефикасност флотације бакра употребом Na-iPrX (произведен иновативним процесом)

	M [g]	m [%]	Cu [%]	Cu [g]	ICu [%]
Улаз	993,5	100	1,1767	17,5551	100
ОКСu	105,8	10,65	11,45	12,1147	69,01
ККСu	126,9	12,68	3,40	4,3150	24,58
УКСu	232,7	23,42	7,06	16,4298	93,59
Јаловина	760,8	76,57	0,14	1,1252	6,41

М - маса руде; m - маса узорка руде; ICu - садржај бакра.

Резултати из табела показују да се бољи ефекти концентрације бакра у флотацији руде постижу коришћењем Na-iPrX у облику воденог раствора произведеног иновативним индустријским процесом (93,59%, Табела 32) у поређењу са Na-iPrX из конвенционалног индустријског процеса (89,88%, Табела 31) примењено под истим технолошким параметрима. Оптимизовани технолошки поступак за синтезу ксантата, представљен у овом раду, је економски оправдан у поређењу са класичним методама због нижих трошкова енергије (без фазе сушења), већег степена конверзије, добијања чистијег производа и мање потрошње добијених производа у процесу флотације.

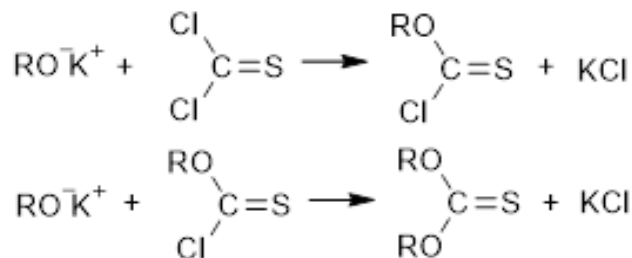
5.2. Резултати оптимизације синтезе N-алкил-, N,N-диалкил и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата и ефикасност њихове примене у процесу флотације

Оптимизација нових поступака синтезе се односила на испитивање услова синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата иновативним поступком у једној фази уз употребу оксидационог средства преко интермедијара алкил-хлортионформијата, а затим реакциом амонолизе различитим алкил-, циклоалкил- и диалкиламинима. У експерименталном делу извршена је синтеза N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата полазећи од изобутанола, калијум-хидроксида и угљен-дисулфида. Оптимални услови за синтезу N-етил-О-изобутилтионкарбамата и N-етил-О-етилтионкарбамата добијени су варирањем времена реакције, моларног односа реактаната и реакционе температуре (Методе А, В и С).

Циљ је био да се развије нова метода применљива на индустријском нивоу, узимајући у обзир да се поштују принципи зелене технологије. Наиме, у овом раду је описан оригинални процес синтезе тионкарбамата полазећи од ксантата, добијеног у првој фази реакције. Тиме је изостављена фаза издвајања ксантата, што је повољно за примену у индустријским размерама и чини значајне уштеде енергије (сушење финалног производа и амбалаже). Поред тога, у описаном процесу синтезе тионкарбамата добијени ксантат/диксантат такође није издвојен из реакционе смеше, већ је хлорован и преведен у хлортионформијат, који тиацилује амин у завршном кораку реакције синтезе тионкарбамата. Сходно томе, реакција синтезе се одвија у једној фази са рецикловањем реакционог медијума.

Описан је познати процес за синтезу алкил-хлортионформијата полазећи од калијум алкоксида и тиофозгена (CSCl_2) у одговарајућем алкохолу као реакционом медијуму или тетрахидрофурану, на температури од $-65\text{ }^\circ\text{C}$ у трајању од једног сата [150]. Ако се ова реакција изводи у тетрахидрофурану (THF) или алкохолу (ROH) као растварачу, добија се 81 до 91% алкил-хлортионформијата (ROC(=S)Cl), где је R етил (Et), пропил (Pr), изопропил (iPr), бутил (Bu), изобутил (iBu). У овој реакцији синтезе, значајна количина нуспроизвода О,О-диалкил

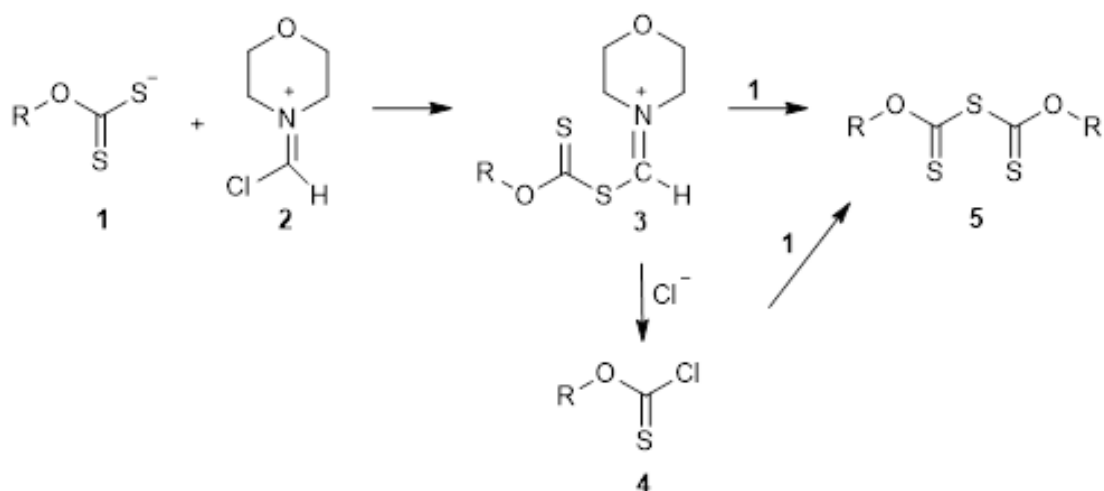
карбонотиоата може да се формира реакцијом добијеног алкил-хлортионформијата са неизреагованим алкоксидом (Слика 34).



Слика 34. Реакција тиофозгена са калијум алкоксидом

Даље, ако се синтеза алкилтионкарбамата врши полазећи од амина и алкил-хлортионформијата, добијеног из тиофозгена и алкохола, добијају се веома мали приноси. Наиме, ако се синтеза метил или етил хлортионформијата одвија из тиофозгена и одговарајућег алкохола, добијају се веома мали приноси услед разлагања насталог производа на карбонил-сулфид (угљен-тиоксид) и алкил хлорид [151]. Термичка декомпозиција алкил-тионформијата је посебно изражена код *n*-бутил-тионформијата на повишеној температури од 150 °C [152].

Такође, процес за синтезу алкил-хлортионформијата је праћен одвајањем и пречишћавањем производа [153], а затим употребом као алкокси тиокарбонилационих агенаса у синтези тионкарбамата. Поступак се одвија реакцијом ксантата (**1**, Слика 35) и Вилсмеиеровог (Vilsmeier) реагенса (**2**, Слика 35), а укупан механизам је прилично сложен процес са могућим стварањем нуспроизвода.



Слика 35. Синтеза алкил-хлортионформијата реакцијом алкилксантата и Vilsmeier-овог реагенса

Као што се може видети из реакционе шеме приказане на Слика 35, настали производ, алкил-хлортионформијат **4**, може да реагује са неизреагованим ксантатом **1** дајући О,О'-диалкил-тиодикарбонат **5**. Учешће споредне реакције резултира значајно мањим приносом жељеног производа. Осим наведеног, алкил-хлортионформијати су нестабилна једињења и лако се разлажу, посебно на повишеним температурама [151]. Ова чињеница је важна за разматрање услова који се морају применити за његову употребу као реактанта у реакцијама алкокси тиокарбонилације.

Дакле, синтеза алкилтионкарбамата аминолизом О-алкил-хлортионформијата, добијених описаним поступцима, представља прилично сложен процес и није применљив у индустријском обиму. Принос алкилтионкарбамата је мали, због нижег приноса алкил-хлортионформијата, као и значајног учешћа споредне реакције. Поред тога, формирану нуспроизводи ометају издвајање жељеног производа, тј. алкил-хлортионформијата.

Други пример синтезе алкилтионкарбамата тиоформилацијом различитих амина коришћењем О-етилхлортионформијата је описан у литератури. О-етилтионформијат је синтетисан из триетил ортоформијата и гасовитог водоник-сулфида коришћењем сумпорне киселине као катализатора Бронстедове (Bronsted) киселине [154]. Осим употребе скувих хемикалија, овај процес захтева

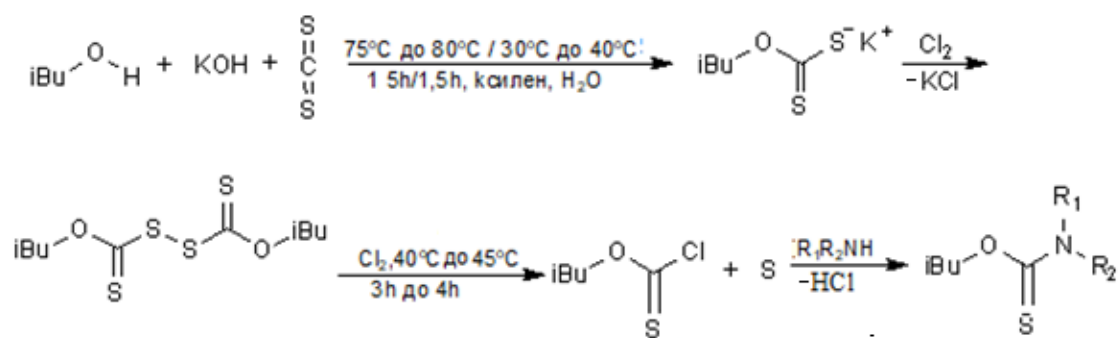
употребу опреме са добрим заптивањем, генерисањем и манипулацијом водоник-сулфидом као и третманом отпадних гасова.

Према литературним подацима и уоченим недостацима приказане методе, створена је основна идеја за развој процеса без изоловања добијеног алкил-хлортионформијата, где се накнадна аминолиза одвија у реакционој смеши, при чему настаје производ тионкарбамат. Идеја да се реакција одвија непрекидно, у једном кораку, произишла је из чињенице да су алкил-хлортионформијати нестабилни и склони разградњи, посебно на повишеним температурама [152]. Ова чињеница је нарочито важна када се хлортионкарбамати употребљавају као полазни реагенти у процесу синтезе тионкарбамата. Алкилксантат, настао у реакцији изобутанола, калијум-хидроксида и угљен-дисулфида у ксилену, подвргава се хлоровању помоћу гасовитог хлора дајући алкил-хлортионформијате. Додавањем амина у реакциону смешу настаје алкилтионкарбамат растворен у ксилену. Производ је изолован вакуум дестилацијом, а ксилен је рециклиран за следећу реакцију синтезе.

Испитана је реакција синтезе тионкарбамата на тај начин што се након прве фазе реакције настајања ксантогената у реакциону смешу додаје вода при чему долази до растварања ксантата, а ксилол се уклања из реакционе смеше и користи за нову синтезу. Затим, испитане су и реакције синтезе без уклањања ксилена до коначног завршног корака реакције аминолизе насталог тионформијата, при чему се финални производ изолује од ксилена дестилацијом, а ксилен поново користи за даље реакције синтезе.

Дакле, ова студија описује развијену методу за синтезу N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата полазећи од изобутил-алкохола, калијум-хидроксида и угљен-дисулфида. У првом кораку добијен је калијум-изобутилксантат, у облику суспензије у ксилену (Слика 36). Затим је у реакциону смешу додата вода да би се растворио настали ксантат и добио 50%-тни раствор. Након тога, у реакциону смешу је увођен хлор, који оксидише ксантат у О-изобутилдиксантат, при чему се формира суспензија обзиром да је нерастворљив у води. Даље, увођење хлора производи хлорид изобутил ксантогене киселине (изобутилхлортионформијат), уз ослобађање колоидног

сумпора. Издвојени сумпор је суспендован у реакционој смеси, а добијени изобутилхлортионформијат је растворен у ксилену. Након тога, додаје се амин и добијен је производ О-изобутилтионкарбамат, такође растворен у ксилену. Након што је синтеза завршена, реакциона смеша је филтрирана. Сумпор је одвојен као филтрациона погача, а филтрат је пребачен у левак да се одвоји горњи раствор ксилена који садржи производ О-алкилтионкарбамат. Раствор ксилена је осушен помоћу анхидрованог натријум-сулфата и дестилован, при чему се издваја ксилол од финалног производа О-изобутилтионкарбамата. Шема реакције је приказана на Слици 36 [155].

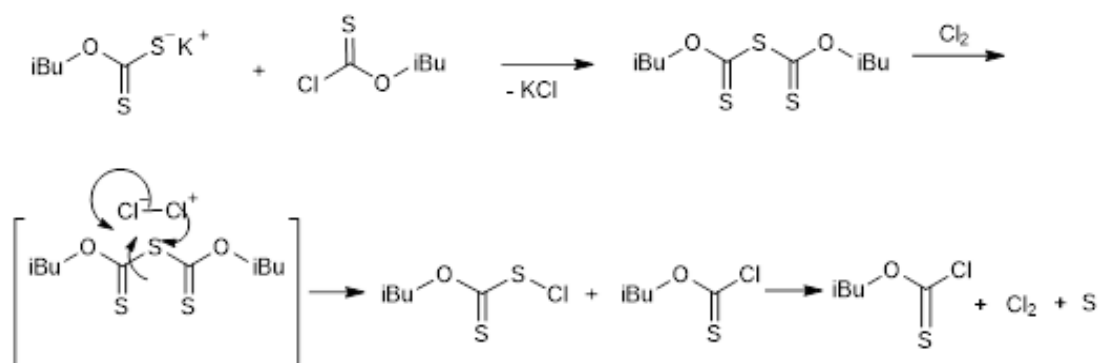


Слика 36. Реакција синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата

Синтеза тионкарбамата, представљена у овом раду, се одвија у једној фази у четири следећа корака (Слика 36). Први корак реакције укључује синтезу калијум-алкилксантата полазећи од алкохола, угљен-дисулфида и калијум-хидроксида. Увођењем гасовитог хлора, као оксидационог средства, долази до формирања диксантата оксидацијом ксантата, односно формирања персулфидне везе. У литератури је описана слична процедура реакције синтезе диксантата, изведена оксидацијом ксантата са јодом [156]. У трећој фази, континуираним увођењем хлора врши се хетеролиза персулфидне везе диксантогената формирањем О-изобутилхлортионформијата. У четвртном кораку, амин реагује са О-изобутилхлортионформијатом при чему настаје производ тионкарбамат.

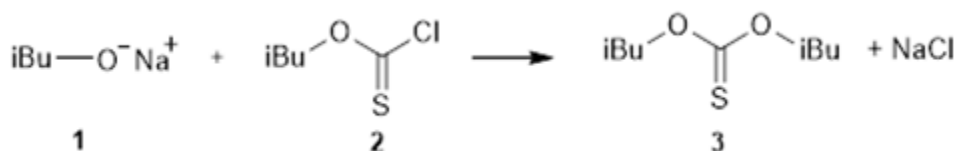
Уколико би у току реакције синтезе алкилтионкарбамата дошло до одигравања споредне реакције насталог хлортионформијата са непрореаговалим ксантогенатом, настао би О,О-диалкил-тиодикарбонат (анхидрид алкил

ксантогене киселине), (Слика 37). Међутим, даљим увођењем хлора настали О,О-диалкил тиодикарбонат се преводи у хлортионформијат и сулфенхлорид. Сулфенхлорид услед даљег хлоровања даје хлортионформијат уз издвајање сумпора (Слика 37) [157]. На тај начин се реакција скоро квантитативно одиграва у циљу добијања алкил-хлортионформијата. У првом кораку губитак реактивности алкил-хлортионформијата је надокнађен континуираним увођењем хлора који изазива секвенцијалну трансформацију анхидрида изобутил ксантогене киселине у реактивно средство за тиацилирање. На овај начин се компензује негативан ефекат споредних реакција и последица је готово квантитативна трансформација у алкил-хлортионформијат.



Слика 37. Механизам споредне реакције у синтези алкилтионкарбамата

Друга реакција која се може одиграти, али у врло незнатној мери, је настајање О,О-диалкил-тиокарбоната **3** (Слика 38). Наиме, уколико остане нека количина алкоксида **1** непрореаговалог са угљен-дисулфидом у првој фази синтезе ксантогената, може реаговати са насталим алкил-хлортионформијатом **2**, при чему настаје О,О-диалкил-тиокарбонат **3**.



Слика 38. Реакција алкоксида и алкил-хлортионформијата

Експерименти оптимизације за реакцију синтезе N-етил-О-изобутилтионкарбамата су описани као Метода А, В и С. Исти експерименти

оптимизације су такође примењени у синтези N-етил-О-етилтионкарбамата. Добијени резултати оптимизованих поступака синтезе приказани су у Табели 33.

Табела 33. Оптимизација реакције синтезе N-етил-О-изобутил- и N-етил-О-етилтионкарбамата [155]

	Метода	Реакциони услови				
		Време ^c (h)	Температура ^d (°C)	Молски однос/mol ^b iBuOH/KOH/CS ₂ /Cl ₂ /EtNH ₂ :KOH	GC (%)	Принос (%)
iBuOC(S)NH Et	A ^a	1,5/1,5/3,0- 4,0/1,5	75-80/35-40/40- 45/30-35	0,2/0,2/0,2/0,21/0,4:0,0	98,5	81,2
	B ^e	1,5/1,5/3,0- 4,0/2,0	75-80/35-40/40- 45/30-35	0,2/0,2/0,2/0,21/0,2:0,2	99,2	80,0
	C ^f	1,5/1,5/3,0- 4,0/1,5	75-80/35-40/40- 45/20-25	0,2/0,2/0,2/0,21/0,4:0,0	98,9	82,5
EtOC(S)NH Et	A ^a	1,5/1,5/3,0- 4,0/1,5	75-80/35-40/40- 45/30-35	0,2/0,2/0,2/0,21/0,4:0,0	98,7	82,5
	B ^e	1,5/1,5/3,0- 4,0/2,0	75-80/35-40/40- 45/30-35	0,2/0,2/0,2/0,21/0,2:0,2	99,4	81,0
	C ^f	1,5/1,5/3,0- 4,0/1,5	75-80/35-40/40- 45/20-25	0,2/0,2/0,2/0,21/0,4:0,0	98,8	84,5

^aРеакција синтезе се одиграва у ксилену; ^bМолски однос EtNH₂:KOH односи се на аминолузу у последњој фази реакције синтезе; ^cПрва фаза реакционог времена/друга фаза реакционог времена/трећа фаза реакционог времена/четврта фаза реакционог времена; ^dПрва фаза реакционе температуре/друга фаза реакционе температуре/трећа фаза реакционе температуре/четврта фаза реакционе температуре; ^eРеакција синтезе се одиграва у ксилен/вода; ^fРеакција синтезе (аминолуза) се одиграва у смеши метилен хлорида и воде.

На основу резултата приказаних у Табели 33, може се закључити да су највећи приноси постигнути применом методе C. Принос N-етил-О-изобутилтионкарбамата био је 82,5%, чистоће 98,9%, а принос N-етил-О-етилтионкарбамата 84,5% са чистоћом од 98,8%. Према овој методи, реакција аминолузе се одвија у метилен хлориду након одвајања ксилена и сумпора из воденог раствора ксантата. У синтези описаној методом A, количина амина је удвостручена. Задовољавајући принос и чистоћа добијеног N-етил-О-изобутилтионкарбамата су такође постигнуте у експериментима по методи A (81,2%; 98,5%). У оба описана процеса била је неопходна регенерација етиламина, док је у методи B употребљен KOH за неутрализацију издвојене HCl. У овој реакцији постигнут је нешто мањи принос (80,0%/81,0%), али је производ највишег степена чистоће (99,2%). Пошто није било регенерације амина и употребе метилен хлорида, метода B је знатно поједностављена и најпожељнија за употребу у индустријским условима производње.

Експериментални део описује оптимизовану лабораторијску процедуру за синтезу N-етил-О-изобутилтионкарбамата, а аналогно је извршена и синтеза одређених N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата. Приноси и чистоћа синтетизованих тионкарбамата применом оптимизованих поступака према дефинисаним условима реакције синтезе Метода А, В и С, приказани су у Табели 34 [155].

Табела 34. Резултати синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата

R ₁	R ₂	Температура кључања ^b , (°C)				GC анализа			Принос ^c , (%)		
		A	B	C	Лит. [158]	A	B	C	A	B	C
Et	H	114-124	120-123	119-123	120-122	98,5	99,2	98,9	81,2	80,0	82,5
Pr	H	129-131	128-131	128-129	130-132	98,4	98,6	98,9	81,8	80,8	83,0
Bu	H	139-140	138-140	139-142	140-142	99,0	98,9	99,1	81,5	80,5	82,6
iPr	H	127-129	127-130	127-130	128-130	98,7	98,7	98,8	80,9	71,8	81,5
iBu	H	147-149	147-149	147-149	148-150	98,7	98,6	98,8	82,0	81,8	82,7
iPe	H	190-192	190-192	191-193	192-193	98,7	98,7	98,8	82,8	81,9	83,4
sBu	H	136-138	136-138	137-139	137-139	98,6	98,4	98,8	81,4	80,4	82,3
cycPr	H	133-136	133-136	134-137	134-136	98,6	98,6	98,8	78,9	77,0	79,3
cycPe	H	178-180	178-181	179-181	180-182	98,7	98,7	98,8	80,6	80,0	82,1
cycHe	H	177-179	177-180	178-180	179-180	99,0	98,9	99,2	81,4	81,0	82,8
Et	Et	142-145	143-145	144-147	144-146	98,7	98,9	99,1	82,4	81,9	83,0
Pr	Pr	176-178	176-179	178-180	178-179	99,1	99,0	99,2	83,3	82,5	83,9
Bu	Bu	190-192	190-192	191-193	192-194	99,2	99,0	99,3	83,6	83,0	83,8

^aРеакциони услови: молски однос, време реакције, температура реакције (приказани у табели су једнаки за све реакције);

^bТемпература кључања у вакууму од 20 mmHg; ^cОстварени принос.

На основу резултата приказаних у Табели 34, може се закључити да су применом ових метода остварени задовољавајући приноси и чистоћа производа. Упоредивањем описаних метода, закључено је да су највећи приноси, од свих производа, постигнути извођењем реакције синтезе употребом методе С. Нижи степен конверзије у методама А и В вероватно је последица споредних реакција и формираних нуспродуката.

Такође, уочен је повећан принос N-изоалкил-О-изобутилтионкарбамата у реакцијама са изоалкиламинима код којих је удаљенији С-атом на коме је гранање од С-атома везаног за атом азота у амину. Тако, приноси добијени

методом С у синтези N-изопропил-, N-изобутил-, N-изопентил-О-изобутилтионкарбамата били су 81,5%, 82,7%, 83,4%, респективно. Евидентно је да се стерична интерференција алкил-група према нуклеофилном центру амина смањује са повећањем дужине алифатичног ланца између amino и угљеничног центра гранања. Такође, на основу резултата приказаних у Табели 34, у аминолизи се види опадање приноса добијених производа употребом цикличних амина од циклохексиламина ка циклопропиламину. Принос производа добијеног употребом циклохексиламина (82,8%) је већи од приноса производа добијеног употребом циклопентил (82,1%) и циклопропил (79,3%) амина. Овакви резултати су показали да је стерни ефекат, различитих конформационих облика цикличних амина, најмањи у циклохексиламину због екваторијалног положаја amino групе. Поред тога, примећено је да су већи приноси постигнути у реакцијама аминолизе са секундарним аминима. Највећи принос од 83,9% остварен је у синтези N,N-дипропил-О-изобутилтионкарбамата.

Као што се може видети у Табели 34, метода В је резултирала нешто нижим приносима тионкарбамата довољне чистоће, али због регенерације амина методе А и С нису биле погодне за примену у полуиндустријској скали. Прва фаза, синтеза ксантата, ограничила је коначну стопу конверзије. У овом раду приноси ксантата су били око 87 до 88% [144]. Резултати анализа MS, FTIR, ^1H и ^{13}C NMR спектра синтетизованих алкилтионкарбамата приказани су у Табелама 35 и 36. На основу изнетих података јасно је потврђена структура синтетизованих једињења.

Табела 35. ^1H NMR и ^{13}C NMR подаци, и резултати елементарне анализе синтетисаних N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата

Једињење	^1H NMR (δ/ppm)	^{13}C NMR (δ/ppm)	Елем. анализа Израчунато/нађено
iBuOC(S)NH<i>Et</i>	6,30 (1H, d, $J=6,5$, N-H), 4,12-4,28 (2H, q, OCH ₂), 3,21-3,59 (2H, dq, NCH ₂),	188,8 (C=S), 78,69 (OCH ₂), 43,70 (NCH ₂),	%C 52,13; %H 9,38; %N 8,69; %O 9,92; %S 19,88.
	1,54-1,73 (1H, sex, CH(CH ₃) ₂ , 0,82-1,07(9H, m, CH(CH ₃) ₂ ,CH ₂ CH ₃).	28,35 (CH(CH ₃) ₂), 19,24 (CH(CH ₃) ₂), 12,1 (CH ₂ CH ₃).	%C 52,18; %H 9,42; %N 8,66; %O 9,84; %S 19,90.
iBuOC(S)NH<i>Pr</i>	6,40 (1H, d, $J=6,6$, N-H), 4,13-4,27 (2H, q, OCH ₂), 3,20-3,57 (2H, dq, NCH ₂),	189,8 (C=S), 77,69 (OCH ₂), 44,70 (NCH ₂),	%C 60,78; %H 10,66; %N 6,44; %O 7,36; %S 14,75.

	1,94-2,15 (1H, sex, CH (CH ₃) ₂), 1,52-1,70 (2H, sex, CH ₂ CH ₃), 0,90-1,05 (9H, m, CH (CH ₃) ₂ ,CH ₂ CH ₃).	27,70 (CH (CH ₃) ₂), 22,25 (CH ₂ CH ₃), 18,96 (CH (CH ₃) ₂), 12,0 (CH ₂ CH ₃).	%C 60,81; %H 10,70; %N 6,39; %O 7,34; %S 14,76.
iBuOC(S)NHn-Bu	6,42 (1H, d, J=6,6, N-H), 4,15-4,29 (2H, q, OCH ₂), 3,22-3,58 (2H, dq, NCH ₂), 1,92-2,13 (1H, sex, CH (CH ₃) ₂), 1,52-1,70 (2H, sex, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 0,89-1,05 (9H, m, CH (CH ₃) ₂ ,CH ₂ CH ₃).	189,7 (C=S), 77,85 (OCH ₂), 42,70 (NCH ₂), 32,17 (NCH ₂ CH ₂), 28,22 (CH (CH ₃) ₂), 21,25 (CH ₂ CH ₃), 19,21 (CH (CH ₃) ₂), 13,20 (CH ₂ CH ₃).	%C 57,10; %H 10,12; %N 7,40; %O 8,45; %S 16,94. %C 57,15; %H 10,15; %N 7,39; %O 8,35; %S 16,96.
iBuOC(S)NHsBu	6,20 (1H, d, J=6,5, N-H), 4,12-4,26 (2H, dd, J=6,4, OCH ₂), 3,76-3,90 (1H, qv, NCH), 1,92-2,19 (2H, m, CH ₂ CH ₃), 1,42-1,69 (4H, m, NCHCH ₃ i CH (CH ₃) ₂), 0,87-1,21 (9H, m, CH (CH ₃) ₂ i CH ₂ CH ₃).	189,16 (C=S), 77,64 (OCH ₂), 50,75 (NCH), 29,22 (CH ₂ CH ₃), 28,84 (CH (CH ₃) ₂), 19,87 (NCHCH ₃), 19,23 CH (CH ₃)CH ₃ , 18,96 (CH (CH ₃) CH ₃), 10,20 (CH ₂ CH ₃).	%C 63,62; %H 11,09; %N 5,71; %O 6,52; %S 13,07. %C 63,58; %H 11,16; %N 5,76; %O 6,46; %S 13,04.
iBuOC(S)NHIPr	6,22 (1H, d, J=6,8, N-H), 4,33-4,47 (1H, m, OCH ₂), 4,15-4,28 (1H dd, J=6,7, NCH), 1,90-2,15 (1H, m, CH ₂ CH (CH ₃) ₂), 1,12-1,26 (6H, q, NCH (CH ₃) ₂), 0,94-1,01 (6H, t, CH ₂ CH (CH ₃) ₂).	189,12 (C=S), 77,66 (OCH ₂), 45,23 (NCH), 27,66 (CH ₂ CH (CH ₃) ₂), 22,18 (NCH (CH ₃)CH ₃), 21,76(NCH (CH ₃) CH ₃), 18,94 (CH ₂ CH (CH ₃) ₂).	%C 54,81; %H 9,78; %N 7,99; %O 9,13; %S 18,29. %C 54,69; %H 9,82; %N 8,06; %O 9,15; %S 18,28.
iBuOC(S)NHiBu	6,40 (1H, d, J=6,4, N-H), 4,19-4,28 (2H, q, OCH ₂), 3,09-3,44 (2H, sex, NCH ₂), 1,90-2,19 (1H, m, NCH ₂ CH), 1,74-1,89 (1H, qv, OCH ₂ CH), 0,93-1,01 (12H, m, NCH ₂ CH (CH ₃) ₂ i OCH ₂ CH (CH ₃) ₂).	189,94(C=S), 77,75(OCH ₂), 50,40 (NCH ₂), 28,28 (NCH ₂ CH), 27,73 (OCH ₂ CH), 20,05 (NCH ₂ CH (CH ₃) ₂), 19,96 (OCH ₂ CH (CH ₃)CH ₃), 18,97 (OCH ₂ CH (CH ₃) CH ₃).	%C 54,81; %H 9,78; %N 7,99; %O 9,13; %S 18,29. %C 54,75; %H 9,85; %N 8,11; %O 9,18; %S 18,11.
	6,33 (1H, d, J=6,6, N-H), 4,17-4,27 (2H, q, OCH ₂), 3,16-3,61 (2H, dq, NCH ₂), 1,89-2,15 (1H, m, NCH ₂ CH ₂ CH), 1,63-1,76 (1H, m, OCH ₂ CH), 1,38-1,56 (2H, m, NCH ₂ CH ₂), 1,62 (1H, m, N-CH ₂ CH ₂ CH), 0,87-1,01 (12H, m, OCH ₂ CH (CH ₃) ₂ i (NCH ₂ CH ₂ CH (CH ₃) ₂).	189,63 (C=S), 77,67 (OCH ₂), 37,71 (NCH ₂), 37,29 (NCH ₂ CH ₂), 27,66 (OCH ₂ CH), 25,46 (NCH ₂ CH ₂ CH), 22,29 (NCH ₂ CH ₂ CH (CH ₃)CH ₃), 22,16 (NCH ₂ CH ₂ CH (CH ₃)CH ₃),	%C 59,07; %H 10,41; %N 6,89; %O 7,87; %S 15,77. %C 59,11; %H 10,38; %N 6,93; %O 7,82; %S 15,76.

		18,94 (OCH ₂ CH(CH ₃) ₂).	
iBuOC(S)NHcPr	6,42 (1H, d, J=6,8, N-H), 4,20-4,36 (2H, dd, J=6,7, OCH ₂), 1,42-1,54 (2H, m, CH(CH ₃) ₂ i 1-Cpr), 0,82-0,97 (10H, m, CH(CH ₃) ₂ i 2-Cpr).	189,8 (C=S), 77,88 (OCH ₂), 28,21 (CH(CH ₃) ₂), 25,21 (1-Cpr) 20,56 (CH(CH ₃) ₂), 7,32 (2-Cpr).	%C 55,45; %H 8,73; %N 8,08; %O 9,23; %S 18,51. %C 55,34; %H 8,56; %N 8,21; %O 9,14; %S 18,65.
iBuOC(S)NHcPe	6,32 (1H, d, J=6,6, N-H), 4,16-4,27 (2H, dd, J=6,7, OCH ₂), 1,46 (1H, m, CH(CH ₃) ₂) 1,81-2,15 (5H, m, 1- i 2- Cpent), 1,43-1,67 (7H, m, 3-Cpent i CH(CH ₃) ₂).	189,28(C=S), 77,78 (OCH ₂), 56,43 (C1-Cpent), 37,78 (C2-Cpent), 32,31 (C2-Cpent), 27,75 (CH(CH ₃) ₂), 23,56 (C3-Cpent), 23,03 (C3-Cpent), 18,99 (CH(CH ₃)CH ₃), 18,74 (CH(CH ₃)CH ₃).	%C 57,10; %H 10,12; %N 7,40; %O 8,45; %S 16,94. %C 57,14; %H 10,04; %N 7,45; %O 8,42; %S 16,95.
iBuOC(S)NHcHe	6,23 (1H, d, J=6,4 N-H), 3,31 (2H, dd, J=6,9, OCH ₂), 3,66-3,74 (1H, m, 1-Cheks), 1,87-2,12 (2H, m, 2-Cheks), 1,50-1,78 (3H, m, 4- i 2- Cheks), 1,05-1,44 (6H, m, 3-Cheks, 4- Cheks i CH(CH ₃) ₂), 0,89-1,00 (6H, m, CH(CH ₃) ₂).	189,41(C=S), 77,62 (OCH ₂), 52,29 (C1-Cheks), 32,39 (C2-Cheks), 32,05 (C2-Cheks), 27,64 (CH(CH ₃) ₂), 25,27 (C4-Cheks), 24,60 (C3-Cheks), 24,47 (C3-Cheks), 18,97 (CH(CH ₃) ₂).	%C 59,66; %H 9,51; %N 6,96; %O 7,95; %S 15,93. %C 59,64; %H 9,58; %N 6,90; %O 7,97; %S 15,91.
iBuOC(S)N(Et)₂	4,18-4,20 (2H, d, J=6,5, OCH ₂), 3,24-3,62 NCH ₂ (2H, sex, NCH ₂), 1,8-2,09 (1H, sex, CH(CH ₃) ₂), 0,87-1,16 (12H, qv, N(CH ₂ CH ₃) ₂ i CH(CH ₃) ₂).	187,76 (C=S), 77,64 (OCH ₂), 42,79 (N(CH ₂ CH ₃) ₂), 28,20 (CH(CH ₃) ₂), 19,18 (CH(CH ₃) ₂), 12,18 (CH ₂ CH ₃).	%C 57,10; %H 10,12; %N 7,40; %O 8,45; %S 16,94. %C 57,12; %H 10,18; %N 7,48; %O 8,50; %S 16,91.
iBuOC(S)N(Pr)₂	4,19-4,22 (2H, d, J=6,5, OCH ₂), 3,74 (4H, sex, NCH ₂), 1,97-2,11 (1H, qv, CH), 1,52-1,82 (4H, m, 2(CH ₂ CH ₃)), 0,87-1,00 (12H, qv, N(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂) i CH(CH ₃) ₂).	187,76 (C=S), 77,64 (OCH ₂), 27,79 (CH(CH ₃) ₂), 21,20 (N(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂), 20,90 (NCH ₂ CH ₂) 19,83 (CH(CH ₃)CH ₃), 19,08(CH(CH ₃)CH ₃), 11,18 (CH ₂ CH ₃), 11,07 (CH ₂ CH ₃).	%C 61,35; %H 9,83; %N 6,50; %O 7,43; %S 14,89. %C 61,39; %H 9,78; %N 6,48; %O 7,50; %S 14,85.
iBuOC(S)N(Bu)₂	4,19-4,22 (2H, d, J=6,8, OCH ₂), 3,70-3,77 (4H, t, N(CH ₂), 3,38-3,45 (4H, t, N(CH ₂) CH ₂) ₂), 1,23-1,40 (5H, qv, 2(CH ₂ CH ₃) i CH(CH ₃) ₂), 0,90-1,00 (12H, m, CH(CH ₃) ₂ i 2(CH ₂ CH ₃)).	187,59 (C=S), 77,64 (OCH ₂), 48,65 (N(CH ₂) ₂), 29,99 (N(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₂), 28,70 (CH(CH ₃) ₂), 20,05 ((CH ₂) ₂ (CH ₃) ₂), 19,97(CH(CH ₃)CH ₃),	%C 57,10; %H 10,12; %N 7,40; %O 8,45; %S 16,94. %C 57,14; %H 10,16; %N 7,35; %O 8,43; %S 16,92.

19,10
 (CH(CH₃)CH₃),
 13,71 (CH₂CH₂CH₃),
 13,66 (CH₂CH₂CH₃).

s синглет; *d* дублет; *dd* дупли дублет; *t* триплет; *q* квартет; *dq* дупли квартет; *qv* квинтет; *se*х секстет; *he*пт хептет; *m* мултиплет; *Cpr* циклопропански прстен; *Cpent* циклопентански прстен; *Chex* циклохексански прстен (нумерација почиње са атомом азота и кисеоника).

Табела 36. FTIR и MS подаци N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата

Једињење	IR, $\nu_{\max}$ cm ⁻¹	MS m/z
iBuOC(S)NHEt	3255 (ν NH), 3045, 2951 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$), 2935 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2897 ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ and $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), 2799 ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ and $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), 1701, 1514 ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$), 1434 ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$), 1397, 1329, 1260, 1203, 1119 ($\nu\text{C}=\text{S}$), 1032 ($\nu\text{C}-\text{N}$), 988 ($\gamma\text{C}-\text{H}$), 884, 777.	170,15
iBuOC(S)NHPr	3259 (ν NH), 3051, 2963 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$), 2935 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2875 ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ and $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), 2727, 1705, 1524 ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$), 1464 ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$), 1406, 1332, 1262, 1199, 1124 ($\nu\text{C}=\text{S}$), 1037 ($\nu\text{C}-\text{N}$), 989 ($\gamma\text{C}-\text{H}$), 891, 780.	175,29
iBuOC(S)NHn-Bu	3239 (ν NH), 3045, 2945 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ and $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$), 2854 ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ and $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), 2721, 1699, 1512 ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$), 1450 ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$), 1396, 1321, 1270, 1206, 1119 ($\nu\text{C}=\text{S}$), 1037 ($\nu\text{C}-\text{N}$), 983 ($\gamma\text{C}-\text{H}$), 776, 725.	185,45
iBuOC(S)NHsBu	3246 (ν NH), 2966 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$), 2934 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2876 ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ and $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), 2727, 1701, 1519 ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$), 1456 ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$), 1403, 1330, 1272, 1202, 1123 ($\nu\text{C}=\text{S}$), 1049 ($\nu\text{C}-\text{N}$), 1022, 998 ($\gamma\text{C}-\text{H}$), 782, 723.	189,32
iBuOC(S)NHPr	3248 (ν NH), 2969 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$), 2935 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2874 ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ and $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), 1700, 1519 ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$), 1475 ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$), 1403, 1368, 1314, 1205, 1120 ($\nu\text{C}=\text{S}$), 1039 ($\nu\text{C}-\text{N}$), 996 ($\gamma\text{C}-\text{H}$), 728.	175,29
iBuOC(S)NHiBu	3252 (ν NH), 2961 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$), 2934 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2873 ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ and $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), 1522 ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$), 1468 ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$), 1406, 1385, 1332, 1201, 1126 ($\nu\text{C}=\text{S}$), 1030 ($\nu\text{C}-\text{N}$), 1090, 997 ($\gamma\text{C}-\text{H}$).	189,32

iBuOC(S)NHiPent	3259 (ν NH), 2959 (ν_{as} CH ₃), 2935 (ν_{as} CH ₂), 2873 (ν_s CH ₃ and ν_s CH ₂), 1522 (δ_{as} CH ₃), 1469 (δ_s CH ₃), 1405, 1367, 1326, 1243, 1194, 1125 (ν C=S), 1046 (ν C-N), 989 (γ C-H).	203,34
iBuOC(S)NHcPr	3244 (ν NH), 2967 (ν_{as} CH ₃), 2938 (ν_{as} CH ₂), 2876 (ν_s CH ₃ and ν_s CH ₂), 1526 (δ_{as} CH ₃), 1474 (δ_s CH ₃), 1412, 1392, 1338, 1212, 1134 (ν C=S), 1060 (ν C-N), 987 (γ C-H).	173,28
iBuOC(S)NHcPent	3251 (ν NH), 2960 (ν_{as} CH ₃), 2872 (ν_s CH ₃ and ν_s CH ₂), 2111, 1698, 1653, 1519 (δ_{as} CH ₃), 1470 (δ_s CH ₃), 1404, 1347, 1293, 1203, 1168, 1088 (ν C=S), 1050 (ν C-N), 991 (γ C-H), 964, 738, 653.	201,33
iBuOC(S)NHcHeks	3399, 3244 (ν NH), 2933 (ν_{as} CH ₃ and ν_{as} CH ₂), 2855 (ν_s CH ₃ and ν_s CH ₂), 2662, 2103, 1700, 1515 (δ_{as} CH ₃), 1450 (δ_s CH ₃), 1403, 1347, 1251, 1172 (ν C=S), 1015, 970 (γ C-H), 892, 744.	215,36
iBuOC(S)N(Et)₂	2957 (ν_{as} CH ₃), 2928 (ν_{as} CH ₂), 2736, 1698, 1490 (δ_{as} CH ₃), 1459 (δ_s CH ₃), 1413, 1349, 1313, 1276, 1393, 1217, 1160 (ν C=S), 1033 (ν C-N), 956 (γ C-H), 891, 750.	216,93
iBuOC(S)N(Pr)₂	2964 (ν_{as} CH ₃), 2934 (ν_{as} CH ₂), 2875 (ν_s CH ₃ and ν_s CH ₂), 2730, 1700, 1499 (δ_{as} CH ₃), 1465 (δ_s CH ₃), 1422, 1370, 1318, 1285, 1247, 1226, 1172 (ν C=S), 1044 (ν C-N), 965 (γ C-H), 938, 894, 751.	217,37
iBuOC(S)N(Bu)₂	2960 (ν_{as} CH ₃), 2933 (ν_{as} CH ₂), 2873 (ν_s CH ₃ and ν_s CH ₂), 2732, 1735, 1690, 1652, 1501 (δ_{as} CH ₃), 1466 (δ_s CH ₃), 1423, 1274, 1210, 1170 (ν C=S), 1042 (ν C-N), 965 (γ C-H), 916.	245,42

У Табели 37 представљени су резултати анализа MS, FTIR, ¹H и ¹³C NMR спектра синтетизованог N-етил-, N-пропил- и N,N-дипропил-О-етилтионкарбамата дефинисаним лабораторијским поступком представљеним у експерименталном делу рада.

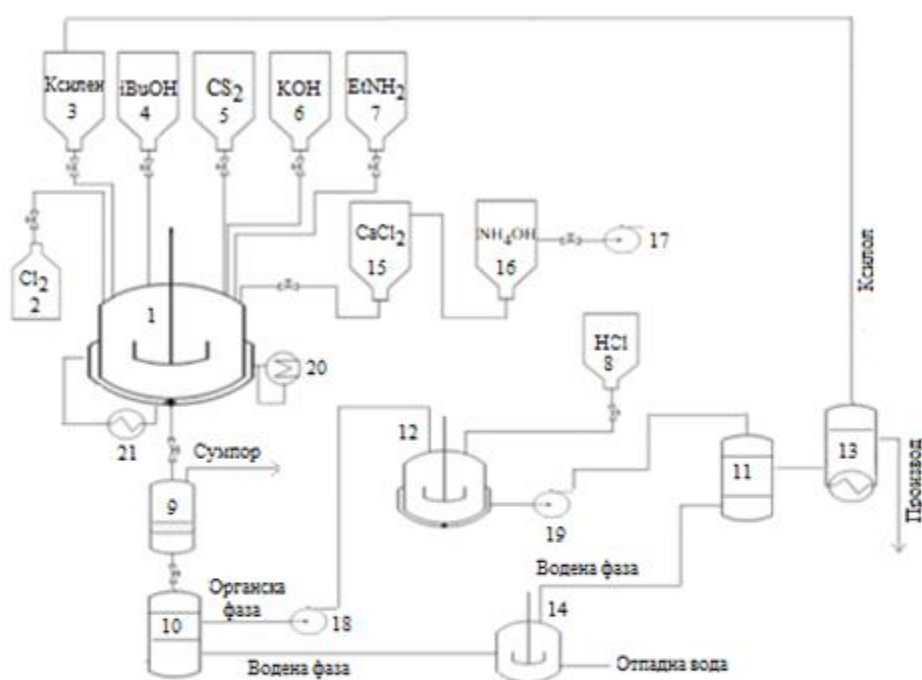
Табела 37. FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR и MS спектрални подаци синтетисаних N-алкил-О-етилтионкарбамата

Једињење	IR, ν_{max} cm^{-1}	^1H NMR (δ/ppm)	^{13}C NMR (δ/ppm)	MS m/z
EtOC(S)NHEt	3264, 2978, 2935, 1524, 1450, 1405, 1331, 1298, 1205, 1102, 1055, 1028, 944, 868, 800, 772.	0,95-1,40 (6H, m, NCH_2CH_3 and OCH_2CH_3), 3,10-3,75 (2H, dq, NCH_2), 4,32-4,48 (2H, m, OCH_2), 6,20-6,65 (1H, bs, NH).	14,2; 14,9; 41,8; 67,2; 189,1.	133,08
EtOC(S)NHPr	3260, 2965, 2934, 2876, 1542, 1458, 1405, 1380, 1353, 1332, 1297, 1260, 1198, 1142, 1117, 1075, 1041, 1015, 888, 773.	0,90-1,16 (3H, t, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1,25-1,50 (5H, m, OCH_2CH_3 and $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3,10-3,55 (2H, m, NCH_2), 4,36-4,52 (2H, m, OCH_2), 6,64-7,10 (1H, bs, NH).	11,4; 13,9; 23,8; 51,2; 66,3; 189,7.	147,06
EtOC(S)N(Pr)₂	2966, 2934, 2874, 1496, 1466, 1417, 1371, 1312, 1240, 1228, 1168, 1037, 898.	0,90-1,18 (6H, t, $2 \times (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1,28-1,56 (7H, m, OCH_2CH_3 and $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3,08-3,52 (4H, m, $2 \times \text{NCH}_2$), 4,28-4,48 (2H, q, OCH_2), 6,72-7,06 (1H, bs, NH).	11,4; 13,9; 22,8; 57,2; 69,8; 187,8.	189,12

Генерално, развијен је оптимизовани лабораторијски поступак реакције синтезе алкилтионкарбамата у једној шаржи у реактору без издвајања међупроизвода ксантогената, диксантогената и О-алкил-хлортионформијата. Једноставност развијеног процеса нуди високо апликативну технологију која је даље примењена на индустријском нивоу производње.

5.2.1. Полуиндустријска синтеза О-изобутилтионкарбамата

На основу репродуктивних резултата лабораторијских испитивања реакције синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата, извршена је полуиндустријска синтеза N-етил-О-изобутилтионкарбамата према технолошкој шеми приказаној на Слици 39.



ЛЕГЕНДА

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| 1. Реактор | 10. и 11. Сепаратор |
| 2. Дозер за хлор | 12. и 14. Неутрализер |
| 3. Дозер за ксилол | 13. Дестилатор |
| 4. Дозер за $i\text{BuOH}$ | 15. Суд са CaCl_2 |
| 5. Дозер за CS_2 | 16. Суд са NH_4OH |
| 6. Дозер за KOH | 17, 18 и 19. Пумпа |
| 7. Дозер за EtNH_2 | 20. Грејач |
| 8. Дозер за HCl | 21. Хладњак |
| 9. Филтер уређај | |

Слика 39. Технолошка шема за производњу N-етил-О-изобутилтионкарбамата

У реактор (1) запремине 5 m^3 убади се $60,0 \text{ kg}$ ($1,1 \text{ kmol}$) 98% калијум-хидроксида и 15 dm^3 воде, укључи грејање, тако да се температура масе у реактору одржава на $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Затим се укључи мешање и истовремено додаје из дозера (4) изобутил-алкохол $101,6 \text{ dm}^3$ ($1,1 \text{ kmol}$), и ксилол из дозера (3) у количини од $3,25 \text{ m}^3$. Реакциона смеша се меша на температури од $60 \text{ }^\circ\text{C}$ у току $1,5 \text{ h}$. Након тога, реакциона смеша се охлади на око $35 \text{ }^\circ\text{C}$ и из дозера (5) додаје $61,5 \text{ dm}^3$ ($1,0 \text{ kmol}$) угљен-дисулфида. Додавање угљен-дисулфида се врши у току $2,5 \text{ h}$ уз одржавање константне температуре од $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Затим се дода 134 dm^3 воде и реакциона смеша меша 5 min , при чему долази до растварања добијеног калијум-изобутилксантата. Добијени производ је анализиран на садржај активне материје тј. концентрацију воденог раствора ксантата $50,1\%$, садржај

третиокарбоната 1,3% и сулфида 0,3%, принос 88%. Након тога, уводи се 78,5 kg (1,1 kmol) гасног хлора из боце за хлор (2) у току 4 сата уз одржавање температуре 40 до 45 °C, што резултира стварањем суспензије услед издвајања сумпора у реакционој смеши. Након завршетка хлоровања, добија се О-изобутилхлортионформијат растворен у ксилену, а честице сумпора су суспендоване у реакционој смеши. У реакциону смешу додаје се 114,3 kg (1,0 kmol) 49,0% раствора калијум-хидроксида из дозера (6) и 83,0 dm³ (1,0 kmol) 70,0% етиламина из дозера (7) (вакуум је искључен) уз одржавање температуре реакционе смеше од 30 до 35 °C у току 2,0 h. Након хлађења, реакциона смеша се филтрира помоћу филтер уређаја (9), при чему се издваја сумпор као филтрациона погача, а филтрат пребаца у сепаратор (10). Одваја се органска фаза од воденог дела, пребаца помоћу пумпе (18) у суд за неутрализацију (12) и неутралише хлороводоничном киселином (1:1) до неутралне реакције. Водена фаза се пребаца у суд за неутрализацију (14) и након неутрализације испушта у отпадне воде. Смеша се након неутрализације пребаца у сепаратор (11), водени део пребаца у неутрализер (14), а органски део у дестилациону колону (13) при чему се ксилол уклања вакуум дестилацијом и користи за нову реакцију синтезе, а производ предестилише на вакууму од 20 mmHg и температури 120 до 122 °C, GC-чистоћа 99,1%, принос 80,3%.

У погону ХИ „Жупа“ Крушевац је урађена пробна производња три шарже по горе описаном поступку. Добијени производи су анализирани на садржај активне материје тј. концентрацију воденог раствора ксанта, садржај третиокарбоната и сулфида. Резултати полуиндустријске пробне производње N-етил-О-изобутилтионкарбамата у индустријским условима дати су у Табели 38.

Табела 38. Резултати полуиндустријске пробне производње N-етил-О-изобутилтионкарбамата

Шаржа	Сировине ^a								Реакциони услови		Споредни производ	Производ		
	KOH		iBuOH		CS ₂		EtNH ₂		Време ^b	Тем. ^c		S	Принос	GC
	kg	kmol	kg	kmol	kg	kmol	m ³	kmol						
1	60,0	1,1	81,2	1,1	77,5	1,0	0,83	1,0	1,5/1,5	75/35	28,5	128,9	80,1	99,2
2	60,0	1,1	81,2	1,1	85,2	1,1	0,83	1,0	1,5/1,5	80/35	29,0	132,3	82,2	98,9
3	54,5	1,0	73,8	1,0	85,2	1,1	1,66	2,0	1,5/2,0	80/35	29,1	132,8	82,5	99,1

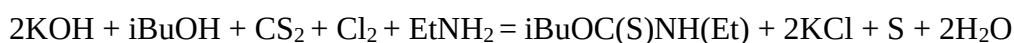
^aУ свим индустријским пробама је употребљена иста количина гасног хлора 78,5 kg (1,1 kmol);

^bВреме увођења хлора и дозирања амина је константно за све три индустријске пробе и износи 4,0 h и 1,5 h, док је време за прве две фазе реакције варирано;

^cТемпература реакције дозирања хлора и амина је константна за све три индустријске пробе и износи 40 до 45 °C и 30 до 35 °C, док је за прве две фазе реакције варирана.

На основу резултата приказаних у Табели 38 може се видети да су остварени приноси у синтези од 80,1 до 82,5%, а добијени производи имају висок степен чистоће. У шаржи 2 употребљене су сировине са вишком од 10% осим амина, а реакција амонолизе је фаворизована у присуству еквивалентне количине алкалије KOH са количином амина. Калијум-хидроксид који се додаје у реакциону смешу у току амонолизе има улогу неутрализатора издвојене хлороводоничне киселине у реакцији. У шаржи 3 се употребљава вишак угљен-дисулфида од 10%, а реакција амонолизе се одиграва у присуству два пута веће количине амина, при чему један део амина неутралише издвојену хлороводоничну киселину. Овакав поступак је сложенији од синтезе у шаржи 2 јер захтева накнадну регенерацију амина, а приноси који се остварују су веома мало већи од приноса остварених у шаржи 2.

Описани поступак синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата се може представити збирном реакционом шемом:



На основу описаног оптимизованог поступка синтезе може се закључити да не долази до издвајања других споредних производа осим сумпора, који се одваја из реакционе смеше филтрацијом и може имати одређену комерцијалну вредност. Отпадне воде настале у процесу синтезе не садрже потенцијалне загађујуће материје са великим еколошким утицајем, а постојећа технологија пречишћавања у Хемијској индустрији „Жупа“ Крушевац, производи ефлуентну воду која задовољава критеријуме прописане законима Србије. У том смислу аспект зелених технологија је у потпуности испуњен и развијени технолошки процеси синтезе N-алкил-, N,N-диалки- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата прихватљиви су за индустријски ниво производње.

5.2.2. Потврда механизма реакције и формирање интермедијара

Претпостављени механизам проучаване реакције (Слика 36) потврђен је изолацијом и одређивањем структуре интермедијара и производа из синтезе N-етил-О-изобутил/етил тионкарбамата (Табеле 35, 36 и 37). Наиме, интермедијарна једињења су изолована на представљен начин у експерименталном делу и њихова структура је одређена спектрометријским техникама (FTIR, NMR, MS). Резултати карактеризације изолованих интермедијера дати су у Табелма 39 и 40. У првом кораку реакције настаје калијум-етил/изобутилксантат, а затим у другом кораку се добија диалкил диксантогенат као интермедијар током реакције према предложеном механизму (Слика 36). Оксидација алкилксантата помоћу хлора производи диалкил диксантогенат, који је након изолације и структурне карактеризације дао кључни доказ механизма реакције. Присуство сумпора као продукта разградње сулфенамида у реакционој смеши након филтрације било је скоро једнако стехиометријски израчунатом приносу према представљеном механизму реакције. На основу идентификације изолованих једињења, доказан је претпостављени механизам реакције.

Табела 39. FTIR и MS подаци О,О-диалкил диксантогената – интермедијара

Једињење	FTIR, $\nu_{\max}$ cm^{-1}	MS m/z
(iBuOCS) ₂ S ₂	3045, 2951 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$), 2897 ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ and $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), 2799 ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ and $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), 1514 ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$), 1434 ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$), 1397, 1329, 1260, 1203, 1119, 1015 ($\nu\text{C}=\text{S}$), 988 ($\gamma\text{C-H}$), 884, 777 ($\nu\text{C-S}$), 700 ($\delta\text{C-S-S-C}$).	298,019
(EtOCS) ₂ S ₂	2976 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$), 2932 ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ and $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), 2870 ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ and $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), 1450 ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$), 1448, 1370, 1350 ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$), 1276, 1145, 1119, 1015 ($\nu\text{C}=\text{S}$), 890 ($\gamma\text{C-H}$), 884, 786 ($\nu\text{C-S}$), 710 ($\delta\text{C-S-S-C}$).	241,956

Табела 40. ¹H NMR и ¹³C NMR подаци и резултати елементарне анализе О,О-диалкил диксантогената – интермедијара

Једњење	¹ H NMR (δ/ppm)	¹³ C NMR (δ/ppm)	Елементарна анализа Израчунато/нађено
(iBuOCS) ₂ S ₂	3,31 (4H, dd, $J=6,9$, OCH ₂), 1,45 (2H, m, CH(CH ₃) ₂), 0,89-1,00 (6H, m, CH(CH ₃) ₂).	172,8 (C=S), 75,69 (OCH ₂), 27,35 (CH), 19,24 (CH(CH ₃) ₂).	%C 40,54; %H 6,25; %O 10,52; %S 42,69. %C 40,24; %H 6,08; %O 10,72; %S 42,97.
(EtOCS) ₂ S ₂	3,64 (2H, q, OCH ₂), 1,32 (6H, m, CH ₃).	172,0 (C=S), 69,7 (OCH ₂), 14,0 (CH ₃).	%C 29,55; %H 5,98; %O 10,82; %S 43,65. %C 29,73; %H 4,16; %O 13,20; %S 52,91.

5.2.3 Примена добијеног N-етил-О-изобутилтионкарбамата на лабораторијском нивоу флотације узорака руде

Резултати испитивања ефикасности флотације синтетизованог N-етил-О-изобутилтионкарбамата, произведеног у Хемијској индустрији „Жупа“ Крушевац оптимизованом лабораторијском процедуром приказаном у овој докторској дисертацији, на реалном узорку минерала бакар-сулфида приказани су у Табели 41. Флотациони експерименти са рудама бакра у лабораторијским

условима изведени су у флотационим машинама "Denver" запремине $V = 2,8 \text{ dm}^3$, на узорцима масе 1 kg, под идентичним условима испитивања (финоћа млевеног материјала, време флотације, рН вредност). Урађена је серија од три експеримента на исти начин; резултати су представљени као средња вредност.

Узорак руде (Elacite – Бугарска) на лабораторијском нивоу (садржај бакра у руди – 1,8515%, OKCu – основна флотација (први корак флотације), KKCu – продужена флотација (други корак флотације), UKCu – укупни флотирани бакар, Јаловина – остатак бакра), млевен је до испод 65 mesh-а са око 60% чврстих материја. Додавањем креча рН је подешен на 8,8. Након додавања 8,0 g/t метилизобутил-карбинола, 2,6 g/t колектора диалкил дитиофосфата растворљивог у води и 5,2 g/t једног од сакупљача масти, рудна пулпа је кондиционирана на 20% чврсте материје током 1 min у флотацијској ћелији. Резултати су добијени након флотације у трајању од 5 min и могу се извршити поређења N-етил-О-изобутилтионкарбамата са N-етил-О-етилтионкарбаматом, N-етил-О-изопропилтионкарбаматом (стандардни промотер ове руде) и алкилксантатима (K-AmX , K-iBuX).

Процес флотације се заснивао на површинским својствима минерала тако да минерал добија хидрофобну површину. Када су уведени ваздушни мехурићи, хидрофобни минерали су причвршћени за мехуриће, изнети на површину и обрађени. Понашање минерала током пенасте флотације контролисано је површинским својствима, која су у функцији његове хемије, структуре и типова површине насталих као резултат реакција током обраде. Састав површинских производа који настају хемисорпцијом тионокарбамата је сложене природе. У Табели 41 су представљени резултати испитивања ефикасности флотације добијени употребом синтетизованог једињења N-алкил-О-изобутилтионкарбамата [155].

Табела 41. Резултати ефикасности флотације добијени употребом синтетизованог једињења N-алкил-О-изобутилтионкарбамата (Метода А, В и С) на узорку руде (Elacite – Бугарска)

Флотациони агенси	ОКСu [%Cu]	ККСu [%Cu]	УКСu [%Cu]	Јаловина [%Cu]
iBuOC(S)NHEt Метода А	68,12	23,55	91,67	8,33
iBuOC(S)NHEt Метода В	68,11	23,96	92,07	7,93
iBuOC(S)NHEt Метода С	68,25	24,89	93,14	6,86
EtOC(S)NHEt Метода С	67,10	23,00	90,10	9,90
iPrOC(S)NHEt	68,00	23,54	91,54	8,46
KiBuX	66,85	24,07	90,92	9,08
KAmX	66,02	23,96	89,98	10,02

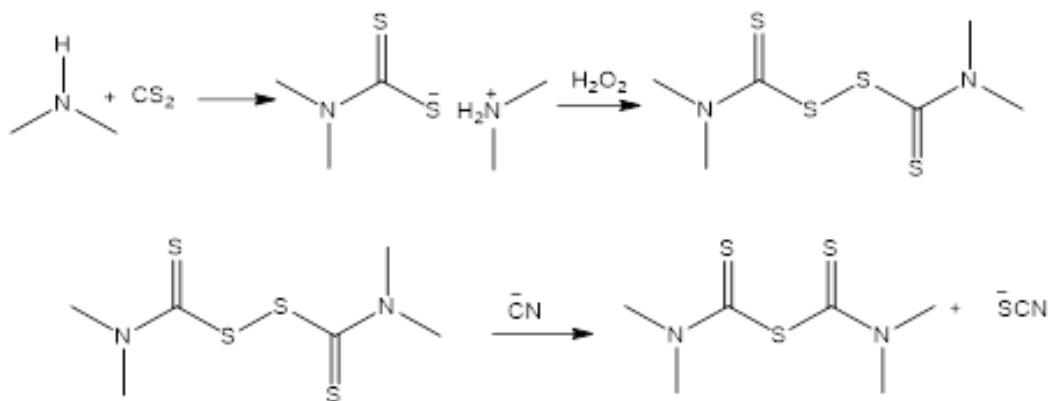
Садржај бакра у руди - 1,8515%; ОКСu - основна флотација (први корак флотације); ККСu - продужена флотација (други корак флотације); УКСu - укупни флотирани бакар; Јаловина - остатак бакра.

На основу резултата приказаних у Табели 41, може се видети да је највећу ефикасност флотације бакра показао N-етил-О-изобутилтионкарбамат добијен методом С. У поређењу са ефикасношћу флотације N-етил-О-изопропилтионкарбаматом, који је коришћен као стандардни промотор ове руде, N-етил-О-изобутилтионкарбамат показао је бољи ефекат концентрисања бакра у флотацији руде за 1,6%. Ова разлика је била значајно већа у експериментима са добијеним N-етил-О-етилтионкарбаматом у овој студији, као и са калијум-амилксантатом (K-AmX) и калијум-изобутилксантатом (K-iBuX) [144].

5.3. Резултати испитивања реакције синтезе тетраметилтиурамдисулфида (TMTD) и тетраметилтиураммоносулфида (TMTS)

У првој серији експеримената представљена је оптимизација лабораторијске процедуре за синтезу TMTS у једном ступњу из диметиламина, угљен-дисулфида, калијум-цијанида и катализатора амонијум-хлорида, коришћењем азеотропа изопропанол/вода као растварача, односно реакционог медијума. Друга серија експеримената односила се на синтезу TMTS из TMTD користећи цијанид јон као нуклеофила (тиофил). Наиме, амонијум-хлорид као со јаке киселине генерише довољно H^+ јона да се реакција одвија уз већи принос TMTS и под благим реакционим условима него када се користи сумпорна киселина [159]. Коришћењем амонијум-хлорида као катализатора избегава се присуство сумпорне киселине која разлаже TMTD и практично избегава могућност могућих незгода при раду са гасовитим цијановодоником.

У првој фази реакције настаје аминска со диметилдитиокарбаминске киселине, чија оксидација водоник-пероксидом даје тетраметилтиурамдисулфид (TMTD) у облику суспензије у реакционој смеси. Након додавања раствора амонијум-хлорида и калијум-цијанида у реакциону смешу, сумпор је елиминисан из персулфидне везе (S-S) TMTD-а, чиме је добијен TMTS у облику суспензије. У другој фази реакције врши се нуклеофилна (тиофилна) хетеролиза дисулфидне везе у TMTD-у цијанид јоном, а сумпор се елиминише из дисулфида TMTD-а при чему настаје TMTS уз издвајање нуспроизвода калијум-тиоцијаната. Добијена суспензија је филтрирана, филтрациона погача испрана водом и осушена да би се добио TMTS производ, а филтрат је поново коришћен за следећу реакцију синтезе. Присуство амонијум-хлорида у реакционој смеси генерише H_3O^+ јоне, па се рад са гасовитим HCN практично избегава, као што је описано у литератури [159]. Описани поступак реакције синтезе може се представити реакционом шемом, Слика 40:



Слика 40. Синтеза TMTS хетеролизом персулфидне везе помоћу цијанида

5.3.1. Резултати синтезе TMTS из TMTD употребом цијанидног јона

Синтеза TMTS је оптимизована на основу три серије експеримената варирањем реакционих услова: време реакције, температура реакције и концентрација реактаната. Зависност приноса реакције у функцији температуре, док су остали параметри константни: концентрација реактаната, начин мешања и време реакције, приказана је у Табели 42.

Табела 42. Зависност приноса TMTS у функцији реакционе температуре^a

Бр. експ.	Температ. (°C)	Принос		Т. топљења ^b (°C)	Чистоћа (%)
		(mol)	(%)		
1	20	0,0482	83,49	103 до 106	99,1
2	30	0,0484	83,91	103 до 106	99,3
3	40	0,0490	84,83	104 до 106	99,3
4	50	0,0496	85,99	106 до 108	99,3
5	60	0,0480	83,25	104 до 106	99,2
6	70	0,0462	80,16	103 до 106	99,2
7	85	0,0463	80,25	103 до 106	99,1

^aВреме реакције 2 h; Количина реактаната: TMTD 0,057 mol, NaCN 0,057 mol, NH₄Cl 0,057 mol, H₂O 114 cm³;

^bТ. топљења, литературни податак 106 до 110 °C [160].

Утицај температуре реакције је испитиван у опсегу од 20 до 85 °C, а највећи принос од 85,99% постигнут је извођењем експеримента 4 на температури од 50 °C.

Зависност приноса реакционог производа у функцији времена реакције, док су остали параметри остали константни: концентрација реактаната, начин мешања и температура реакције, дата је у Табели 43.

Табела 43. Зависност приноса TMTS од времена реакције^a

Бр. експ.	Време реакције ^b (h)			Принос		Т. топљења (°C)	Чистоћа (%)
	A	B	C	(mol)	(%)		
1	0,5	0,5	1,0	0,0392	67,93	99 до 103	90,0
2	1,0	0,5	1,5	0,0501	86,82	103 до 107	98,9
3	1,5	0,5	2,0	0,0551	95,57	106 до 110	99,4
4	1,0	1,0	2,0	0,0514	89,16	104 до 108	99,0
5	2,0	1,0	3,0	0,0557	96,57	104 до 109	99,2

^aРеакциона температура 50 °C; Количина реактаната: TMTD 0,057 mol, NaCN 0,057 mol, NH₄Cl 0,057 mol, H₂O 114 cm³;

^bРеакционо време: A – NaCN додавање цијанида, B – додатно мешање, C – укупно време реакције.

На основу резултата приказаних у Табели 43, може се видети да је највећи принос производа од 96,57%, постигнут у времену реакције од 3 h, додавањем NaCN у току два сата и накнадним мешањем реакционе смеше још један сат.

Зависност приноса реакционог производа у функцији концентрација реактаната, док су остали параметри константни: време реакције, режим мешања и температура реакције, дата је у Табели 44.

Табела 44. Принос TMTS у функцији концентрације реактаната^a

Бр. експ.	Количине реактива (mol)			Принос		Т. топљ. (°C)	Чистоћа (%)
	TMTD	NaCN	NH ₄ Cl	(mol)	(%)		
1	0,057	0,067	0,057	0,0552	96,84	105 до 109	99,2
2	0,057	0,070	0,057	0,0553	97,01	106 до 109	99,1
3	0,067	0,057	0,057	0,0519	91,05	103 до 105	90,1
4	0,070	0,057	0,057	0,0490	85,96	101 до 104	90,0
5	0,057	0,057	0,067	0,0551	96,66	105 до 109	99,2
6	0,057	0,057	0,070	0,0552	96,84	105 до 109	99,2

^aРеакциона температура 50 °C; Време реакције 3 h.

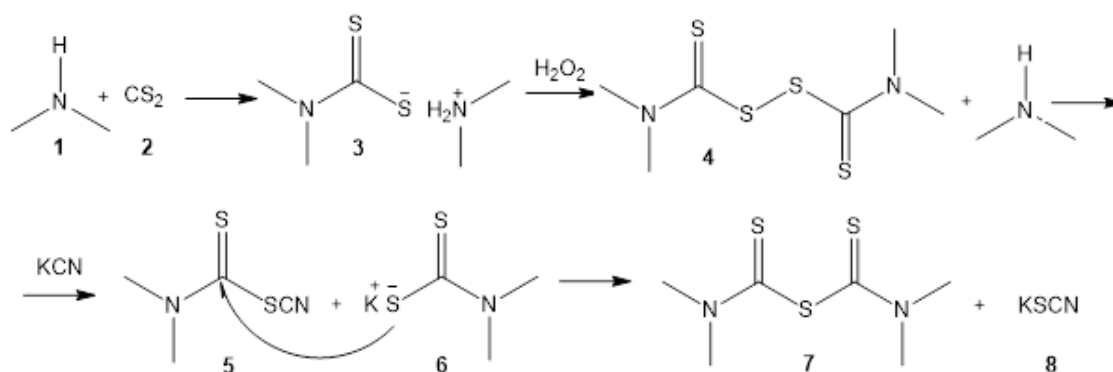
На основу резултата приказаних у Табели 44, може се видети да је највећи принос производа од 97,01%, остварен у експерименту 2, где је коришћен мали вишак натријум-цијанида. Коришћење вишка TMTD (експеримент 4) резултирало је мањим приносом производа. Највероватније је присуство неизреагованог TMTD у реакционој смеси утицало на ефикасно одвајање TMTS прекристализацијом из метанола.

У свим наведеним експериментима коришћена је вода у количини од 114 cm³, чиме су постигнути оптимални приноси реакционих продуката. Смањењем количине воде као растварача у овим реакцијама, у циљу повећања производности реактора, нису постигнути задовољавајући приноси због неефикасног мешања, што је смањило вероватноћу правилно оријентисаних судара реагујућих честица, што је на крају дало нижи степен конверзије. Такође, на основу резултата приказаних у Табелама 42, 43 и 44, може се видети да су температуре топљења добијених TMTS производа биле одговарајуће у поређењу са литературним подацима [160], при оптималним условима реакције синтезе.

Цијанидни јон је најреактивнији нуклеофил у реакцији супституције на S-атому S-S везе TMTD, а његова реактивност је такође висока у S_N2 реакцијама на C-атому метил-јодида [161]. Цијанидни јон је базичан, што је од великог значаја за његову изражену нуклеофилност, што се одразило у првом кораку реакције синтезе где је заменио диметилдитиокарбаматни анјон, који је такође веома јак нуклеофил. У другој фази реакције дошло је до нуклеофилне супституције нуклеофилним нападом на атом угљеника диметилтиокарбамил интермедијера, који је настао у првој фази реакције, са диметилдитиокарбаматним анјоном. С обзиром да је диметилдитиокарбамат анјон јак нуклеофил, производ настаје ако

је у првом кораку реакције дошло до тиофилне хетеролизе S-S везе у TMTD и формирања ових интермедијера.

Испитана реакција синтезе TMTS одвија се на следећи начин (Слика 41): Реакција диметиламина **1** и угљен-дисулфида **2** даје аминску со диметилдитиокарбаминске киселине **3**, из које је добијен TMTD **4** оксидацијом са водоник-пероксидом. Ова реакција се одвија сукцесивно на такав начин да резултујућа со амина подлеже оксидацији у TMTD уз одвајање амина **1** који је реаговао са присутним угљен-дисулфидом **2** у реакционој смеси. Наиме, на почетку реакције у фази додавања угљен-дисулфида, једна половина додате количине реаговала је са амином, а друга је остала у реакционом балону. Ово је због потрошње амина за добијање аминске соли диметилдитиокарбамата. Када се започне додавање водоник-пероксида, аминска со се оксидише у TMTD уз ослобађање амина који одмах реагује са присутним угљен-дисулфидом да би се добила поново аминска со диметилдитиокарбаминске киселине. Додавање водоник-пероксида је затим настављено до потпуне оксидације соли амина у TMTD. У другој фази реакције, сумпор је елиминисан из дисулфидне везе TMTD уз помоћ цијанид јона, при чему је TMTS настао издвајањем калијум-тиоцијаната. Реакција се одвија када нуклеофил изврши хетеролизу дисулфидне везе у TMTD са ослобађањем диметилтиокарбамоил тиоцијаната **5** и диметилдитиокарбаматног анјона **6**. Диметилдитиокарбамат анјон **6** као нуклеофил, реаговао је са диметилтиокарбамоил тиоцијанатом **5**, при чему је TMTS **7** настао издвајањем тиоцијаната **8**.



Слика 41. Реакциони механизам синтезе TMTS

5.3.2. Карактеризација синтетизованих производа

У свим приказаним експериментима идентификација синтетизованих продуката је вршена на основу добијених UV, IR, ^1H NMR и MS спектра.

Тетраметилтиурамдисулфид (TMTD)

Бели до жути прах, принос 99,2%, т.т. 149 до 156 °C; Елементарна анализа: Бруто формула $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$ ($M_w = 240,42 \text{ g mol}^{-1}$): C, 29,98; H, 5,03; N, 11,65%; Одређено: C, 30,01; H, 4,98; N, 11,41%; UV/Vis (nm): 250 and 230 nm; IR, cm^{-1} : 2932 cm^{-1} $\nu(\text{C-H stretching of } -\text{CH}_3 \text{ group})$, 1506 cm^{-1} , $\nu(\text{amide II})$, 1402 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} , $\delta(\text{C-H bending of } -\text{CH}_3 \text{ group})$, 1237 cm^{-1} $\nu(\text{amide III})$, 1152 cm^{-1} $\nu(\text{C=S stretching})$, 1040 cm^{-1} $\nu(\text{C-N stretching})$, 978 cm^{-1} , 971 cm^{-1} $\nu(\text{C-S stretching})$, 563 cm^{-1} , 442 cm^{-1} $\nu(\text{S-S})$; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm) = 3,58 (s, 12H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm) δ = 44,7 (4 CH_3), 195,1 (2C=S). Резултати NMR су у складу са литературним подацима [162,163]; MS: израчунато за $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$, (m/z): 239,99, примећено: 240.

Тетраметилтиураммоносулфид (TMTS)

Жућкасти прах, принос 96,57%, т.т. 105 до 109 °C; Елементарна анализа: Бруто формула $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_3$ ($M_w = 208,02 \text{ g mol}^{-1}$): C, 34,59; H, 5,81; N, 13,45%; Одређено: C, 35,02; H, 5,77; N, 13,20%; UV/Vis (nm): 275 and 240 nm; IR, cm^{-1} : 2930 cm^{-1} $\nu(\text{C-H stretching of } -\text{CH}_3 \text{ group})$, 1502, 1520 cm^{-1} , $\nu(\text{amide II})$, 1402 cm^{-1} , 1412, 1420, 1380 cm^{-1} , $\delta(\text{C-H bending of } -\text{CH}_3 \text{ group})$, 1234 cm^{-1} , 1250 $\nu(\text{amide III})$, 1151 cm^{-1} $\nu(\text{C=S stretching})$, 1053 cm^{-1} $\nu(\text{C-N stretching})$, 998 cm^{-1} and 963 cm^{-1} $\nu(\text{C-S stretching})$, 871-863 cm^{-1} , 551 cm^{-1} -440 cm^{-1} $\nu(\text{S-C-S})$; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm) = 3,59 (s, 12H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm) δ = 44,9 (4 CH_3), 186,2 (2C=S). Резултати NMR су у складу са литературним подацима [162,163]; MS: израчунато за $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_3$, (m/z): 208,02, примећено: 208.

Цинк бис диметилдитиокарбамат (Цирам)

Бели чврсти прах, т.т. 249 до 256 °C (подаци из литературе: 242 до 255 °C [164], 248 до 257 °C [165]); Елементарна анализа: Бруто формула $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_8\text{Zn}_2$ ($M_w = 611,60 \text{ g mol}^{-1}$): C, 23,57; H, 3,96; N, 41,94; Zn, 21,38%; Одређено: C, 23,98;

H, 4,12; N, 42,05; Zn, 21,29%; IR, cm^{-1} : 2930 cm^{-1} $\nu(\text{C-H stretching of } -\text{CH}_3 \text{ group})$, 1512 cm^{-1} , $\nu(\text{amide II})$, 1436 cm^{-1} , 1389 cm^{-1} , $\delta(\text{C-H bending of } -\text{CH}_3 \text{ group})$, 1241 cm^{-1} $\nu(\text{amide I})$, 1143 cm^{-1} $\nu(\text{C=S stretching})$, 1049 cm^{-1} , 971 cm^{-1} $\nu(\text{C-S stretching})$, 564 cm^{-1} $\nu(\text{S-S})$; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm) = 3,38 (s, 12H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ ppm) δ = 44,8 (4 CH_3), 199,8 (2C=S). Резултати NMR анализе су у складу са литературним подацима [166].

Резултати карактеризације TMTD и TMTS (индустријски ниво) дати су у Табели 45 [128].

Табела 45. Физичко-механичке карактеристике акцелератора TMTS и TMTD

Акцелератор	TMTS	TMTD
Т. топљења ($^{\circ}\text{C}$)	105 до 109	154 до 156
Изглед	Жућкасти прах	Бели прах
Насипла тежина (g/cm^3)	0,220	0,260
Влажност на 105 $^{\circ}\text{C}$ (%)	0,029	0,03
Садржај пепела 600 $^{\circ}\text{C}$ (%)	0,022	0,020
Садржај пепела нераств. у HCl	0,014	0,012
Губитак масе на 85 $^{\circ}\text{C}$ (%)	0,024	0,021
pH вредност 5% суспензије	6,8	6,9
Гранулометријска анализа (без остатка материје)	150 μm	150 μm
Садржај метала (ppm)		
Садржај тешких метала (%):		
Cu	-	-
Mn	-	-
Fe	3,44	3,52

6. ЗАКЉУЧАК

На основу резултата добијених у овој дисертацији могу се извести следећи закључци:

1. У овој докторској дисертацији оптимизовани су услови синтезе различитих алкалних алкилксантогената варирањем реакционих параметара и употребом различитих реакционих медијума и оксидационих средстава. Дефинисана је оптимална лабораторијска процедура у два корака за производњу натријум/калијум О-алкил карбонодитиоата (натријум/калијум алкилксантати) у облику водених раствора.

Оптимизовани су лабораторијски поступци синтезе и извршена синтеза следећих алкалних алкилксантогената:

- натријум-етилксантогената,
- натријум-изопропилксантогената,
- натријум-изобутилксантогената,
- калијум-етилксантогената,
- калијум-изобутилксантогената,
- калијум-амилксантогената.

Оптимизација нових иновативних поступака синтезе алкалних алкилксантогената у овој докторској дисертацији је извршена употребом реактаната алкалних метала: натријум-хидроксида и калијум-хидроксида, затим одговарајућих алкохола и угљен-дисулфида. Производи су добијени у облику водених раствора и прашкастој конзистенцији. Ово из разлога примене ксантогената у процесу флотације у облику водених раствора. Разлог за ово истраживање је испитивање могућности производње ових флотоагенса на лицу места примене у рудницима. Из тог разлога су дефинисани, поред оптимизације синтезе, и услове финализације производа за њихову примену. Као растварач користи се ксилол у коме се добијени алкоксид и угљен-дисулфид растварају, док се синтетисани производ натријум/калијум-алкилксантат, не раствара, већ гради суспензију. Тако, у иновативним поступцима синтезе, реакциона смеша, на крају реакције, представља суспензију у којој су честице добијеног производа суспендоване у ксилену. Додавањем воде у реакциону смешу долази до растварања синтетисаног

ксантата, док се ксилол издваја као горњи органски слој. Издвојени ксилол се поново враћа у нови процес синтезе као реакциони медијум. Водени раствор ксантата се, даље, анализира на садржај активне материје (чистоћу и стабилност). У садашњим индустријским условима производње, у којима се ксантогенати добијају као супстанце чврсте конзистенције, практично је немогуће избећи паралелне непожељне реакције. Услед познатих изведби реактора за синтезу ксантата у индустријским условима, у којима се не користи растварач, долази до појаве неравномерних концентрација реактаната и прегревања реакционе смеше, а као последица јављају се споредне реакције, што доводи до: већег утрошка сировина, добијања производа са нижим садржајем активне материје, настајања споредних производа и нижим степеном конверзије. Дефинисаним оптималним лабораторијским поступцима синтезе алкилксантата течне конзистенције избегнути су поменути недостаци, а добијени производи су високог степена чистоће. Такође, реакције синтезе су фаворизоване са далеко већом конверзијом са минимумом издвајања споредних производа.

Дефинисани су услови складиштења финалних производа на основу добијених резултата деградације алкалних алкилксантата у зависности од хемијских параметара (концентрације, рН-вредности и стабилизатора) и температуре. Оптимизовани технолошки поступак за синтезу ксантата, представљен у овој дисертацији, је економски оправдан у поређењу са класичним методама због нижих трошкова енергије (без фазе сушења), већег степена конверзије, добијања чистијег производа и мање потрошње у примени у процесу флотације.

Дефинисане методе синтезе карактерише једноставност процеса, благи реакциони услови, висока чистоћа и принос производа, одсуство споредних производа, рециклирање реакционог медијума и технолошка применљивост у индустријским размерама. Зеленији флотацијски реагенси могу побољшати укупни финансијски аспект заједно са постулатом циркуларне економије.

2. Резултати испитивања ефеката концентрације бакра у флотацији руде употребом Na-iPrX у облику воденог раствора произведеног иновативним индустријским процесом, указују на већу ефикасност од резултата добијених

употребом комерцијалног производа Na-iPrX. Ефикасност флотације бакра употребом Na-iPrX произведеног иновативним процесом износи 93,59% у поређењу са Na-iPrX из конвенционалног индустријског процеса 89,88%, примењени под истим технолошким параметрима.

Испитивана је ефикасност и селективност ксантата (флотациони агенс) побољшањем правилним дизајном колекторске структуре, састава, лакоће употребе, стабилности и рециклирања/биообновљивости. Да би се смањила токсичност процеса флотације и побољшала одрживост смањењем утицаја на животну средину, проучена је ефикасност колектора и селективност у процесу флотације у односу на могући синергизам ксантата у комбинацији са левулинском киселином (LA), 5-хидроксиметил-2-фуранакрилном киселином (HMFA) и производом кондензације хидроксиметил-фурфурала (HMF) и LA (HMF-LA) као биоразградивог зеленог реагенса. На основу добијених резултата у примени флотације на реалном узорку минерала закључено је да оптималан садржај од 30% HMF-LA у колектору показује могућност замене комерцијалних колектора ксантата без смањења њихове ефикасности/селективности. Наиме, укупан флотирани бакар коришћењем Na-iPrX представља 92,78%, док је применом Na-iPrX/HMFA максимална постигнута вредност 91,72%. Ова вредност укупног флотираниог бакра од 91,72% се постиже односом масе: Na-iPrX/HMFA = 70/30. На основу добијених резултата испитивања флотације бакра применом Na-iPrX/HMFA, доказано је да је у продуженом процесу флотације постигнут значајан ефекат флотације.

3. Оптимизовани су параметри реакције синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата иновативним лабораторијским поступком у једној фази уз употребу оксидационог средства преко интермедијара алкил-хлортионформијата, а затим реакцијом амонолизе различитим алкил, циклоалкил и диалкиламинима. Извршена је синтеза оптимизованим лабораторијским поступком следећих тионкарбамата:

- N-етил-О-изобутилтионкарбамата,
- N-пропил-О-изобутилтионкарбамата,
- N-бутил-О-изобутилтионкарбамата,

- N-изопропил-О-изобутилтионкарбамата,
- N-изобутил-О-изобутилтионкарбамата,
- N-изопентил-О-изобутилтионкарбамата,
- N-секундарног бутил-О-изобутилтионкарбамата,
- N-циклопропил-О-изобутилтионкарбамата,
- N-циклопентил-О-изобутилтионкарбамата,
- N-циклохексил-О-изобутилтионкарбамата,
- N,N-диетил-О-изобутилтионкарбамата,
- N,N-дипропил-О-изобутилтионкарбамата,
- N,N-дибутил-О-изобутилтионкарбамата,
- N-етил-О-етилтионкарбамата,
- N-пропил-О-етилтионкарбамата,
- N,N-дипропил-О-етилтионкарбамата.

Лабораторијски поступак за синтезу N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата је оптимизован у смислу параметара синтезе (време реакције, температура, моларни однос реактаната и количина растварача) и испитан у полуиндустријским размерама. Оптимизовани реакциони услови за овај поступак дефинисани у овој дисертацији свели су производњу нуспроизвода на минимум. Структура синтетизованих једињења је потврђена FTIR, ^1H NMR и ^{13}C NMR спектроскопијом и MS спектрометријом, а чистоћа је одређена GC анализом. Узимајући у обзир значај синтетизованих једињења као селективних флотационих реагенса, применом новог оптимизованог процеса синтезе, постигнута су значајна побољшања у погледу до сада познатих поступака добијања ових једињења. Ова побољшања се огледају у повећању конверзије реакције синтезе, чистоће добијених једињења, једноставности процеса, благих реакционих услова, краћег времена реакције, малог утицаја на животну средину и смањене количине нуспроизвода, у поређењу са познатим методама синтезе. Због изражених предности оптимизованих поступака синтезе производа, развијена оптимална технологија је изразито применљива у индустријским размерама. Оптимизација нових поступака синтезе извршена је употребом реактаната изобутанола, натријум-хидроксида и угљен-дисулфида, при чему прво настаје

натријум-изобутилксантогенат у облику суспензије у ксилену. Затим се у реакциону смешу додаје вода у количини да се добије око 50%-тни раствор ксантогената у води. Даље, у реакциону смешу се уводи хлор, који врши оксидацију ксантогената до изобутил-диксантогената суспендованог у води. Даљим увођењем хлора настаје хлорид изобутил-ксантогене киселине, који је растворен у ксилену, при чему се издваја сумпор. Након тога, додаје се амин који је растворен у ксилену, при чему настаје производ изобутил-тионкарбамат. Производ је, такође растворен у ксилену, а ослобођена хлороводонична киселина се неутралише помоћу вишка алкалије, која је у воденом делу реакционе смеше. Након завршене реакције синтезе, издваја се производ тионкарбамат фракционом вакуум дестилацијом. Оптимизованим иновативним поступком добијени су изобутил-тионкарбамати, а применом дефинисане методе синтезе синтетисани су и етил-тионкарбамати.

4. Доказан је механизам реакције синтезе тионкарбамата новим иновативним поступком. Претпостављени механизам проучавање реакције потврђен је изолацијом и одређивањем структуре интермедијара и производа из синтезе N-етил-О-изобутил/етил тионкарбамата. Наиме, интермедијарна једињења су изолована на представљен начин у експерименталном делу и њихова структура је одређена спектрометријским техникама (FTIR, NMR, MS). У првом кораку реакције настаје калијум етил/изобутил ксантат, а затим у другом кораку се добија диалкил диксантат као интермедијар током реакције. Оксидација алкил ксантата помоћу хлора производи диалкил диксантат, који је након изолације и структурне карактеризације дао кључни доказ механизма реакције. Присуство сумпора као продукта разградње сулфенамида у реакционој смеси након филтрације било је скоро једнако стехиометријски израчунатом приносу према представљеном механизму реакције. На основу идентификације изолованих једињења, доказан је претпостављени механизам реакције.
5. На основу репродуктивних резултата лабораторијских испитивања три компаративне методе (А, В, С) реакције синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-О-изобутилтионкарбамата, представљеним у овој докторској дисертацији, извршена је полуиндустријска синтеза N-етил-О-

изобутилтионкарбамата. У погону ХИ „Жупа“ Крушевац је урађена пробна производња три шарже по дефинисаном поступку, добијени производи су анализирани на садржај активне материје тј. концентрацију воденог раствора ксантата, садржај тритиокарбоната и сулфида. На основу резултата пробне индустријске производње закључује се да су остварени приноси од 80,1 до 82,5%, а добијени производи имају висок степен чистоће. Такође, може се закључити да не долази до издвајања других споредних производа осим сумпора, који се одваја из реакционе смеше филтрацијом и може имати одређену комерцијалну вредност. Отпадне воде настале у процесу синтезе не садрже потенцијалне загађујуће материје са великим еколошким утицајем, а постојећа технологија пречишћавања у Хемијској индустрији „Жупа“ Крушевац, производи ефлуентну воду која задовољава критеријуме прописане законима Србије. У том смислу аспект зелених технологија је у потпуности испуњен и развијени технолошки процеси синтезе N-алкил-, N,N-диалкил- и N-циклоалкил-O-изобутилтионкарбамата прихватљиви су за индустријски ниво производње.

6. Урађена су испитивања ефикасности флотације синтетизованог N-етил-O-изобутилтионкарбамата, произведеног у Хемијској индустрији „Жупа“ Крушевац оптимизованом лабораторијском процедуром приказаном у овој докторској дисертацији, на реалном узорку минерала бакар-сулфида. Испитивања су вршена применом добијеног производа и упоређивањем са одабраним флотационим средствима, која се уобичајено примењују у процесу флотације руде бакра. На основу резултата добијених након флотације закључује се да произведени N-етил-O-изобутилтионкарбамат по иновативном технолошком поступку, показује највећу ефикасност флотације бакра. У поређењу са ефикасношћу флотације N-етил-O-изопропилтионкарбаматом, који је коришћен као стандардни промотор ове руде, N-етил-O-изобутилтионкарбамат показао је бољи ефекат концентрисања бакра у флотацији руде за 1,6%. Ова разлика је била значајно већа у експериментима са добијеним N-етил-O-етилтионкарбаматом у овој студији, као и са калијум-амилксантом (KAmX) и калијум-изобутилксантатом (KiBuX).

7. У овој докторској дисертацији дефинисана је нова процедура реакције синтезе TMTS и TMTD, с обзиром на њихово подручје примене и значајну сличност у структуралној грађи са диксантогенатима и анхидридима ксантогене киселине, што указује на значај даљих праваца истраживања ових једињења која се примењују као акцелератори вулканизације у гумарској индустрији.

Реакција синтезе TMTS-а се дешава у једном ступњу из диметиламина, угљен-дисулфида, калијум-цијанида и катализатора амонијум-хлорида, коришћењем азеотропа изопропанол/вода као растварача, односно реакционог медијума. Поред тога, дефинисани су и параметри синтезе, односно оптимизован поступак синтезе TMTS из TMTD користећи цијанид јон као нуклеофила (тиофил). У првој фази реакције настаје аминска со диметилдитиокарбаминске киселине, чија оксидација водоник-пероксидом даје TMTD у облику суспензије у реакционој смеси. Након додавања раствора амонијум-хлорида и калијум-цијанида у реакциону смешу, сумпор је елиминисан из персулфидне везе (S-S) TMTD-а, чиме је добијен TMTS у облику суспензије. У другој фази реакције врши се нуклеофилна (тиофилна) хетеролиза дисулфидне везе у TMTD-у цијанид јоном, а сумпор се елиминише из дисулфида TMTD-а при чему настаје TMTS уз издвајање споредних производа калијум-тиоцијаната. Добијена суспензија је филтрирана, филтрациона погача испрана водом и осушена да би се добио TMTS производ, а филтрат је поново коришћен за следећу реакцију синтезе.

С обзиром да се ксантати у процесу флотације користе у облику разблажених водених раствора, истражује се могућност производње комерцијалне амбалаже ксантата у течном облику одређене концентрације с обзиром на избегавање фазе сушења што овај процес чини прихватљивим за индустријску производњу. На основу добијених резултата (висок проценат конверзије реактаната у продукте) и једноставност дефинисаних поступака у благим реакционим условима са рециклажом реакционог медијума, приказани технолошки поступци су примењиви на индустријском нивоу производње.

Пошто се рударска индустрија тренутно суочава са значајним изазовима да идентификује и усвоји хемикалије сакупљача које могу ефикасно да концентришу вредне минерале уз смањење утицаја на животну средину, будућа студија би трбала бити усмерена на синтезу нових зеленијих и биоразградивих једињења добијених из биомасе прикладних за замену токсичног ксантата у процесу флотације без утицаја на њихову ефикасност и селективност.

7. ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Keller, *US Patent* 1554216 (1925).
2. J. Kemppinen, A. Aaltonen, T. Sihvonen, J. Leppinen, H. Sirén, *Miner. Eng.*, 80 (2015) 1–7.
3. S. Ozun, G. Ergen, *ACSO mega*, 4 (2019) 1516–1524.
4. L. Bai, J. Liu, Y. Han, K. Jiang, W. Zhao, *Minerals*, 8(9) (2018) 369.
5. A. A. Abramov, *Min. Proc. Ext. Met. Rev.*, 19 (1998) 409–459.
6. A. A. Abramov, K. S. E. Forssberg, *Min. Proc. Ext. Met. Rev.*, 26 (2005) 77–143.
7. Z. Li, F. Rao, S. Song, A. Uribe-Salas, A. López-Valdivieso, *Min. Proc. Ext. Met. Rev.*, 41(3) (2020) 178–186.
8. A. Bakalarz, G. Gloy, A. Luszczkiewicz, *Min. Proc. Ext. Met. Rev.*, 36 (2015) 103–111.
9. S. R. Rao, J. A. Finch, *Int. J. Miner. Process.*, 69 (2003) 251–258.
10. S. Lin, R. Liu, Y. Bu, C. Wang, L. Wang, W. Sun, Y. Hu, *Minerals*, 80(10) (2018) 463.
11. Y. Zhang, Y. Shao, R. Zhang, D. Li, Z. Liu, H. Chen, *Minerals*, 8 (2018) 31.
12. L. J. Christmann, *US patent* 1837852A (1931).
13. N. T. N. Langa, A. A. Adeleke, P. Mendonidis, C. K. Thubakgale, *Int. J. Ind. Chem*, 5 (2014) 107–110.
14. A. E. Anderson, *US patent* 2636604 (1953).
15. G. A. Stalidis, K. A. Matis, N. K. Lazaridis, *Separation science and Technology*, 24(1-2) (1989) 97–109.
16. D. E. Barnesand, C. Pohlandt-Watson, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 345 (1993) 36–42.
17. M. J. Danzig, A. M. Kinnersley, *US patent* 4806149.
18. A. A. Saboury, M. Alijanianzadeh, H. Mansoori-Torshizi, *Actabiochimica polonica*, 54(1) (2007) 183–192.
19. S. Palaty, P. V. Devi, R. Joseph, *Journal of Applied Polymer Science*, 122 (2011) 1325–1332.
20. Y. Mikhlin, S. Vorobyev, S. Saikova, Y. Tomashevich, O. Fetisova, S. Kozlova, S. Zharkov, *New J. Chem.*, 40 (2016) 3056.

21. S. Efrima, N. Pradhan, *Comptes Rendus Chimie*, 6 (2003) 1035–1045.
22. N. Pradhan, B. Katz, S. Efrima, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 13843–13854.
23. W. Friebolin, G. Schilling, M. Zöller, E. Amtmann, *J. Med. Chem.*, 47 (2004) 2256–2263.
24. A. Scherm, K. Hummel, *US patent* 4602037 (1986).
25. G. Sauer, E. Amtmann, K. W. Hummel, *US patent* 4851435 (1989).
26. A. W. M. Lee, W. H. Chan, H. C. Wong, M. S. Wong, *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry*, 19(3-4) (1989) 547–552.
27. R. Chênevert, R. Paquin, A. Rodrigue, *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry*, 11(10) (1981) 817–821.
28. H. R. Nace, *Brown University* (2011) 57–100.
29. F. C. Whitmore, C. T. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.*, 55(9) (1933) 3809–3812.
30. T. C. Wong, W. H. Chan, V. K. W. Cheng, *J. Chem. Educ.*, 71(9) (1994) 803.
31. V. K. Akkilagunta, R. R. Kakulapati, *J. Org. Chem.*, 76(16) (2011) 6819–6824.
32. M. M. Milosavljević, D. Ž. Mijin, S. S. Milisavljević, N. M. Elezović, J. K. Milanović, *Monatsh Chem*, 144(12) (2013) 1833–1837.
33. G. D. W. Graves, *US patent* 2037118 (1936).
34. C. Chia, J. E. Currah, G. R. Lusby, *US patent* 3864374 (1975).
35. J. C. McCool, *US patent* 2678939 (1954).
36. T. W. Bartram, W. C. Weltman, *US patent* 1724549 (1929).
37. W. Hirschkind, *US patent* 1701264 (1929).
38. W. Hirschkind, *US patent* 1872452 (1932).
39. W. Hirschkind, *US patent* 2024925 (1935).
40. B. M. Vanderbilt, J. P. Thorn, *US patent* 2534085 (1950).
41. W. Walter, K. D. Bode, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 281–293.
42. A. B. Glazsrin, A. N. Denisov, V. P. Talzi, B. P. Savin, *Nauchno-isledovalteskii institut Tehniko-ekonomicheskii isledovanii*, Moskva, 1988, pp. 1–32.
43. D. Minić, *Hemija pesticida*, Beograd, 1994, str. 282.
44. M. H. Chisholm, M. W. Extine, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 782–792.
45. V. P. Savin, V. P. Tolzi, N. O. Bek, *Org. Hbv.*, 20 (1984) 1842.

46. S. P. Ewing, D. Lochson, W. P. Kencks, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3072–3084.
47. M. M. Milosavljević, S. Ražić, *Vaprosy himiii himicheskoi tehnologii*, 3 (2005) 50.
48. A. B. Glazsrin, E. N. Denisov, V. P. Talzi, U. B. Imaiev, *Ghbrk. Hbv*, 58(10) (1985) 2300.
49. F. Kunihiro, S. Kuniak, *US patent* 4101670 (1978).
50. J. K. Rinehart, *US patent* 4059609 (1977).
51. J. K. Rinehart, *US patent* 4055656 (1977).
52. P. G. Ruminski, *US patent* 5457134 (1955).
53. K. Fumio, *JP patent* 58105985 (1983).
54. H. Kisida, M. Hatakoshi, *US patent* 4486449 (1984).
55. M. Milosavljević, *Doktorska disertacija*, „Kinetika i optimizacija reakcija sinteze tion i tiolkarbamata”, Leskovac, 2006.
56. A. A. Mohamed, I. Kani, A. O. Ramirez, J. P. Fackler, *Inorganic. Chem.*, 43 (2004) 3833–3839.
57. G. A. Pestova, T. V. Rudakova, V. S. Kozhevnikov, S. I. Rjazanov, M. K. Starovojtov, *RU patent* 94028947 (A) (1994).
58. P. Weien, S. Tao, L. Weiping, CN104774166 (A) (2015).
59. H. Jun, CN102050769 (A) (2011).
60. B. Driker, G. Maltsev, L. Kashin, Y. Tumashov, V. Kalinin, Y. Achaev, G. Obizyuk, SU1351925 (A1) (1987).
61. M. K. Starovojtov, JU D. Batrin, L. I. Gajdin, N. A. Kozyrev, V. N. Afanas, G. A. Pestova, T. V. Rudakova, L. V. Djakonova, *RU patent* 2152928 (C1) (2000).
62. X. H. Jiang, W. G. Zhang, Y. Zhong, S. L. Wang, *Molecules*, 7 (2002) 549–553.
63. R. W. Gable, B. F. Hoskins, G. Winter, *Inorg. Chim. Acta*, 96 (1985) 151.
64. S. Mustafa, A. Hamid, A. Naeem, Q. Sultana, *Jour. Chem. Soc. Pak.*, 26(4) (2004) 363–366.
65. Y. Shen, D. R. Nagaraj, R. Farinato, P. Somasundaran, *Min. Eng.*, 93 (2016) 10–15.
66. М. Соврлић, *Докторска дисертација*, „Оптимизација услова синтезе алкилтионкарбамата оксидативном хетеролизом персулфидне везе алкилдиксантогената”, Лесковац, 2012.
67. T. Yagihara, K. Miyazaki, S. Hashimoto, A. Wakai, *US patent* 3950534 (1974).
68. H. Millauer, G. Edelmann, *US Patent* 3963768 (1976).

69. G. Calcagno, *US Patent* 4298524 (1981).
70. B. Movassagh, M. Soleiman-Beigi, *Monatsh. Chem.*, 139 (2008) 137–140.
71. V. J. Hall, G. Siasios, E. R. T. Tiekink, *Aust. J. Chem.*, 46 (1993) 561–570.
72. M. Milosavljević, A. D. Marinković, S. Đorđević, *Hem. Ind.*, 60 (2006) 27–32.
73. B. Movassagh, Y. Zakinezhad, *Chem. Lett.*, 34 (2005) 1330–1331.
74. F. Karrer, *US Patent* 4060629 (1977).
75. P. Reich, D. Martin, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2063–2069.
76. W. Walter, K. D. Bode, *Liebigs Ann Chem.*, 698 (1966) 122–130.
77. G. Jonhson, M. F. Rafferty, *US Patent* 4980366 (1990).
78. S. S. Milisavljević, A. D. Marinković, M. M. Milosavljević, *Hem. ind.*, 64(5) (2010) 401–409.
79. A. Hofman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 2 (1869) 116.
80. A. Hofman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 2 (1869) 452.
81. A. Hofman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 3 (1870) 761.
82. R. W. Bost, E. R. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 900.
83. F. Karrer, *US patent* 4060629 (1976).
84. E. E. Kilbourn, E. D. Weiler, W. D. Weir, *US patent* 4156780 (1975).
85. A. F. Aiščenko, S. D. Vododkovič, N. N. Melnikov, T. K. Šuraeva, *Z. Obsc. Chim.*, 36 (1966) 64.
86. E. Cherbuliez, J. Marszalek, J. Rabinovitz, *Helv. Chim. Acta.*, 48 (1965) 643.
87. C. N. R. Rao, R. Venkataraghavan, *Tetrahedron*, 18 (1962) 531–537.
88. J. F. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 155.
89. R. G. Bacon, J. Koechling, *J. Chem. Soc.*, (1965) 5366.
90. W. Walter, K. D. Bode, *Liebigs Ann. Chem.*, 681 (1965) 64–84.
91. N. K. Aleksandrovich, *Ž. Opšt. Hem.*, 3 (1933) 48.
92. E. Biilmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 339 (1905) 351–372.
93. E. Biilmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 348 (1906) 120–132.
94. W. Davines, J. A. McLaren, *J. Chem. Soc.* (1951) 1434.
95. H. Debus, *Liebigs Ann. Chem.*, 75 (1850) 121–150.
96. P. Frasseti, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 38 (1905) 488.
97. B. Holmberg, *J. Prakt. Chem.*, 79 (1909) 253.
98. E. Mylius, *Chem. Ber.*, 6 (1873) 312–317.

99. F. Solomon, *J. Prakt. Chem.*, 6 (1873) 433.
100. R. Schmitt, L. Glutz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1 (1868) 166.
101. L. A. Tschugoeff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 35 (1902) 2473.
102. O. Billeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 26 (1893) 1681.
103. B. Holmberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 59 (1926) 1558.
104. J. S. Mehring, R. J. Sayen, R. E. Schara, C. T. Stocker, J. G. Rodriguez, *US patent* 4298624 (1977).
105. H. Millauer, G. Edelmann, *US patent* 3963768 (1974).
106. G. Petr, P. Galina, SU781202 (1980).
107. T. F. Wood, J. H. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2741.
108. B. Holmberg, *J. Prakt. Chem.*, 71 (1905) 264.
109. E. J. Ritter, *Chem. Zbl.*, 1 (1951) 521.
110. E. Lieber, C. N. Rao, C. B. Lawyer, J. P. Triredi, *Canadian Journal of Chemistry*, 41(6) (1963) 1643–1644.
111. O. Billeter, A. Strohl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 21 (1888) 102.
112. T. Tetsuo, K. Masato, JP60061563 (1985).
113. T. Tetsuo, K. Makoto, DE3348506 (1998).
114. T. Tetsuo, K. Masao, JP60013753 (1985).
115. E. A. Menstein, P. Quis, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3162.
116. T. Tetsuo, K. Masato, JP60155153 (1985).
117. J. D. Edwards, M. Pianka, *J. Chem. Soc.*, (1965) 7339.
118. O. Billter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 20 (1887) 1629.
119. B. Rathke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 18 (1885) 3102.
120. P. G. Guha, G. Rao, A. Saletore, *J. Ind. Chem. Soc.*, 6 (1929) 565.
121. G. S. Skinner, H. C. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5440.
122. E. Grigat, R. Pueter, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1168.
123. E. Grigat, R. Pueter, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1359.
124. E. Grigat, R. Pueter, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3022.
125. D. Martin, W. Mucke, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2059.
126. M. M. Milosavljević, G. D. Vuković, A. D. Marinković, R. R. Aleksić, P. S. Uskoković, *Monatsh. Chem.*, 142 (2011) 1045–1053.

127. Y. Liu, H. Wang, X. Guo, M. Yi, L. Wan, S. Liao, Z. Wang, L. Fang, *Nanotechnology Reviews*, 10 (2021) 478–487.
128. G. Milentijević, M. Milošević, S. Milojević, S. Marković, M. Rančić, A. Marinković, M. Milosavljević, *Processes*, 11 (2023) 1033.
129. M. M. Milosavljević, A. D. Marinković, J. M. Marković, D. V. Brković M. M. Milosavljević, *Chem. Ind. Chem. Eng. Quarterly*, 18 (2012) 73–81.
130. LIT. National Standard of Chinese Standard YS/T271.1 (1994) 1–7.
131. T. S. Hansen, J. M. Woodley, A. Riisager, *Carbohydr. Res.*, 344 (2009) 2568–2572.
132. A. Morone, M. Apte, R. A. Pandey, *Ren. Sust. Energ. Rev.*, 51 (2015) 548–565.
133. R. Skowronski, G. Grabowski, J. Lewkowski, G. Descotes, L. Cottier, C. Neyret, *Org. Prep. Proced. Int.*, 25(3) (1993) 353–355.
134. J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.*, 13 (2007) 1173–1213.
135. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson et al., *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
136. R. D. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *Gauss View 5.0*, Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2008.
137. T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.*, 33 (2012) 580–592.
138. G. Georgiev, *Geochemistry, mineralogy and petrology*, 46 (2008) 143–160.
139. A. Quadt, I. Peytcheva, B. Kamenov, L. Fanger, C. A. Heinrich, M. Frank, *Geological Society London Special Publications*, 204(1) (2002) 119–135.
140. B. A. Wills, *Mineral Processing Technology*, Butterworth Heinemann: Oxford, UK, 2006.
141. M. Xu, *Miner. Eng.*, 11 (1998) 271–278.
142. A. Hassanzadeh, M. Hasanzadeh, *Sep. Sci. and Technol.*, 51(13) (2016) 2214–2224.
143. D. Clarke, H. Baum, E. Stanley, W. Hester, *Anal. Chem.*, 23 (2002) 1842–1846.
144. M. M. Milosavljević, A. D. Marinković, M. Rančić, G. Milentijević, A. Bogdanović, I. N. Cvijetić, D. Gurešić, *Minerals*, 10(4) (2020) 350–368.
145. M. Iqbal, N. Iqbal, A. I. Bhatti, N. Ahmad, M. Zahid, *Ecol. Eng.*, 88 (2016) 265–275.

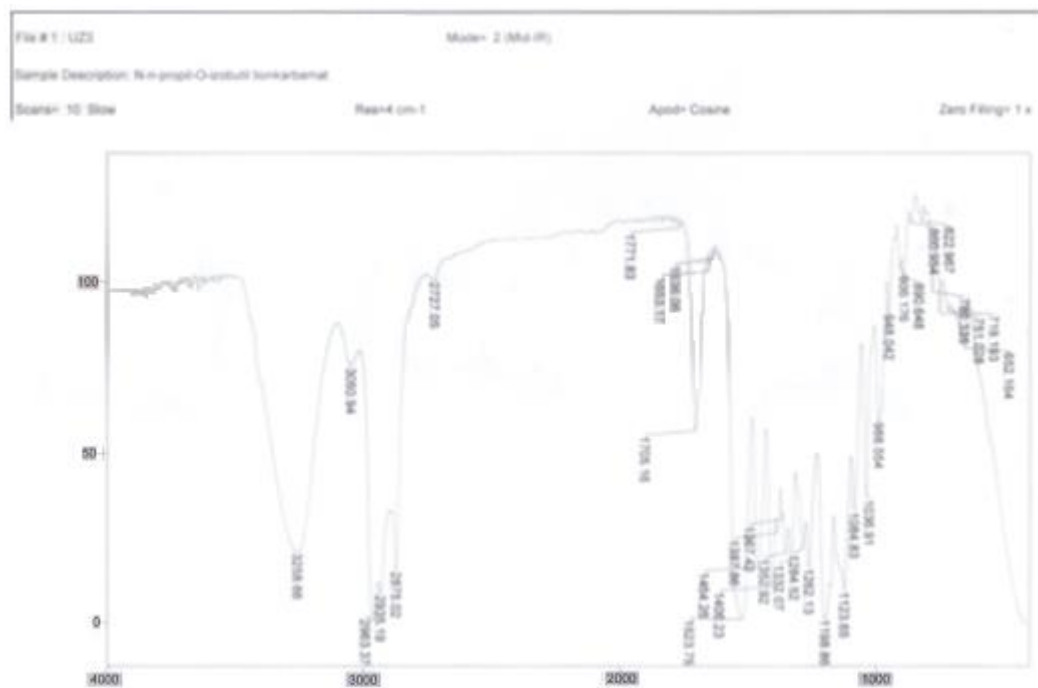
146. M. Karanac, M. Đolić, Z. Veličković, A. Kapiđžić, V. Ivanovski, M. Mitrić, A. Marinković, *J. Environ. Manage.*, 224 (2018) 263–276.
147. H. Xiyili, S. Cetintas, D. Bingol, *Process Saf. Environ.*, 109 (2017) 288–300.
148. X. Ma, L. Xia, S. Wang, H. Zhong, H. Jia, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56 (2017) 6307.
149. Y. Jia, K. Huang, S. Wang, Z. Cao, H. Zhong, *Min. Eng.*, 13 (2019) 187–199.
150. M. A. Martinez, J. C. Vega, *From Synthesis*, 9 (1986) 760–761.
151. Л. В. Коваленко, Н. И. Бувашина, *Химия и химическая технология*, 30(5) (1987) 116–117.
152. H. R. Hudson, A. J. Koplick, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 186(8) (2011) 1635–1649.
153. A. Megan, F. William, E. Bylund, N. E. Holubowitch, C. J. Abelt, *Synthesis*, 24 (2006) 4118–4120.
154. C. J. Borths, J. Chan, B. J. Burke, R. D. Larsen, *Synlett* (2009) 3139–3142.
155. G. Milentijević, A. D. Marinković, M. Rančić, A. Bogdanović, N. Prlainović, S. Marković, M. Milosavljević, *Minerals*, 11(12) (2021) 1346.
156. Y. Ramesh, K. P. Bhisma, *Journal of Sulfur Chemistry*, 30(2) (2009) 128–134.
157. W. Mueller, P. E. Butler, *J. Org. Chem.*, 33(4) (1968) 1533 – 1537.
158. M. Ž. Sovrlić, M. M. Milosavljević, A. D. Marinković, J. S. Đukanović, D. V. Brković, S. S. Konstantinović, *Hem. Ind.*, 65 (2011) 541–549.
159. JP patent 54/61123, 17 May, 1979.
160. W. Zhen-xiang, L. Hong-liang, J. Tai-xuan, Z. Nan, J. Xin, *Spectroscopy and spectral analysis*, 35(7) (2015) 1875–1878.
161. A. Streivester, *Introduction to Organic Chemistry*, University of California, New York, 1981, p. 164.
162. H. X. Xu, S. G. Fu, Y. H. Tao, P. H. Luo, Z. Q. Song, Y. Zhang, Z. L. Zhang, X. Wang, *Synlett AAM*, 34(01) (2023) 557–562.
163. R. Virdi, B. Grover, K. Ghuman, *Rubber Chem. Technol.*, 92 (2019) 90–109.
164. A. Marinković, M. M. Milosavljević, D. Milenković, G. Ivanović, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, 14 (2008) 251–255.
165. D. C. Onwudiwe, P. A. Ajibade, *Int. J. Mol. Sci.*, 12 (2011) 1964–1978.
166. Pub Chem. Available online: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/>.

ПРИЛОГ

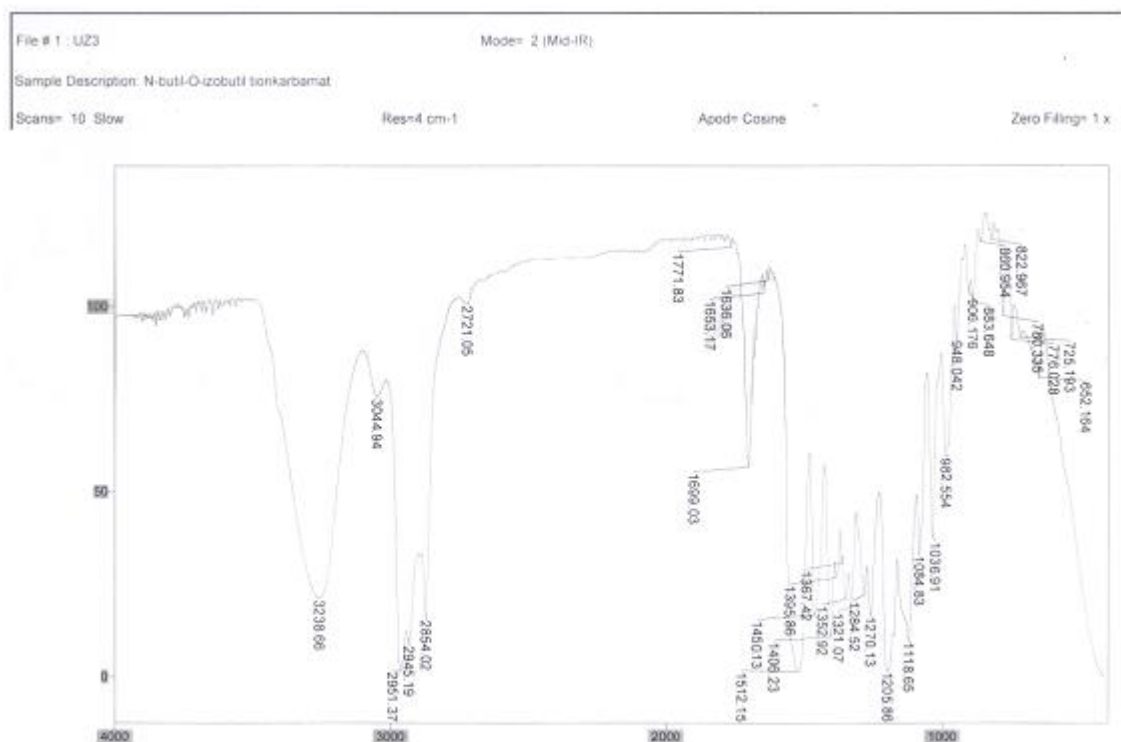
1. FTIR спектри синтезираних тионкарбамата



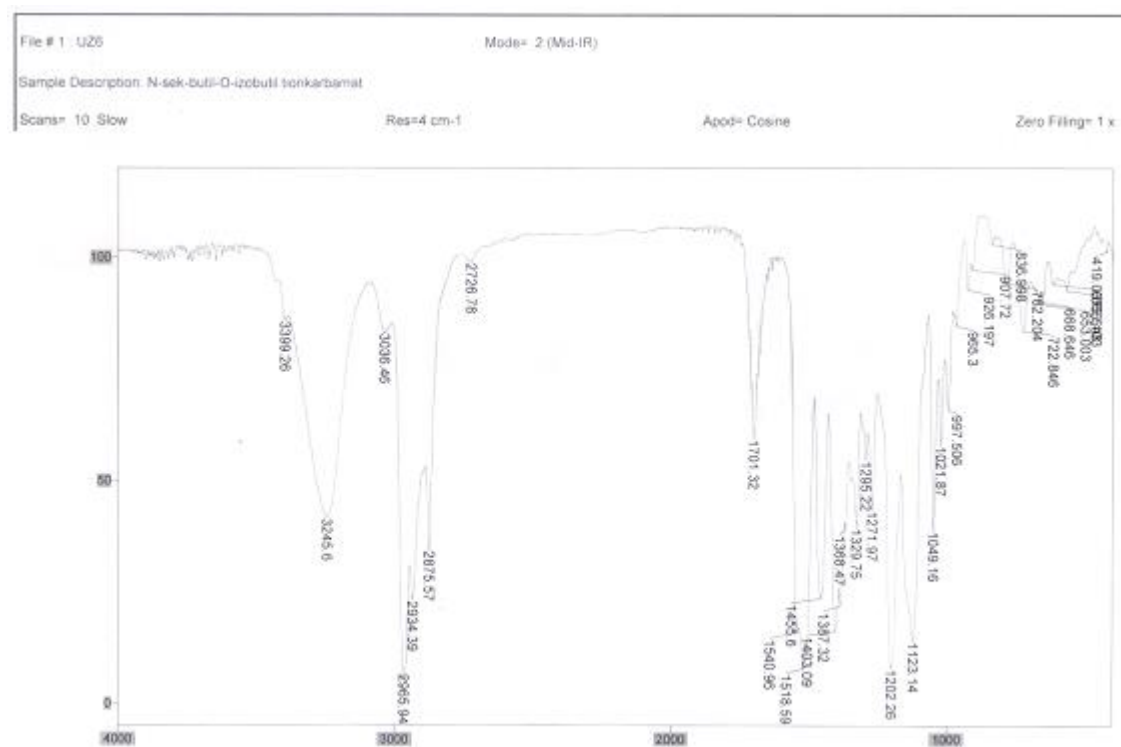
Слика П1. FTIR спектар N-етил-О-изобутилтионкарбамата



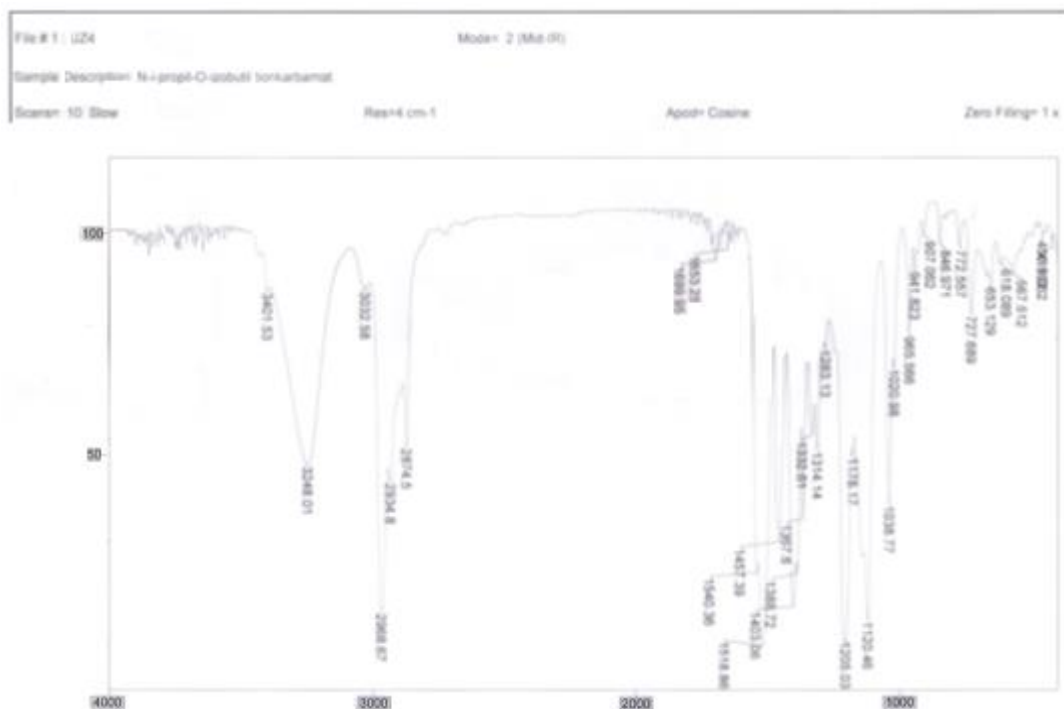
Слика П2. FTIR спектар N-пропил-О-изобутилтионкарбамата



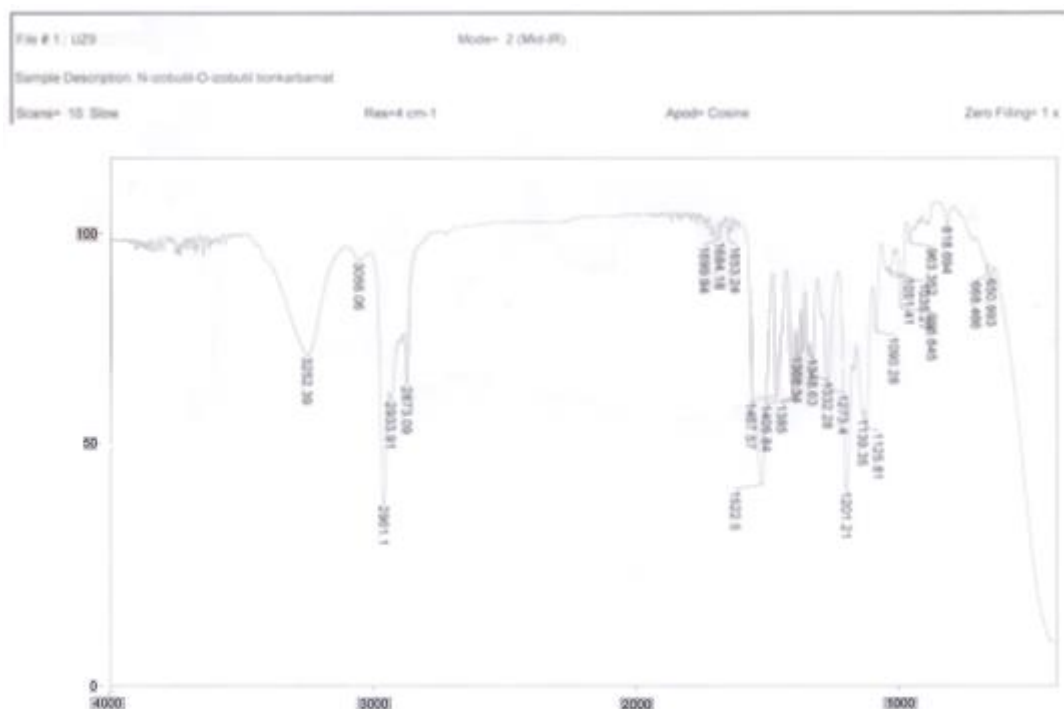
Слика П3. FTIR спектар N-бутил-О-изобутилтионкарбамата



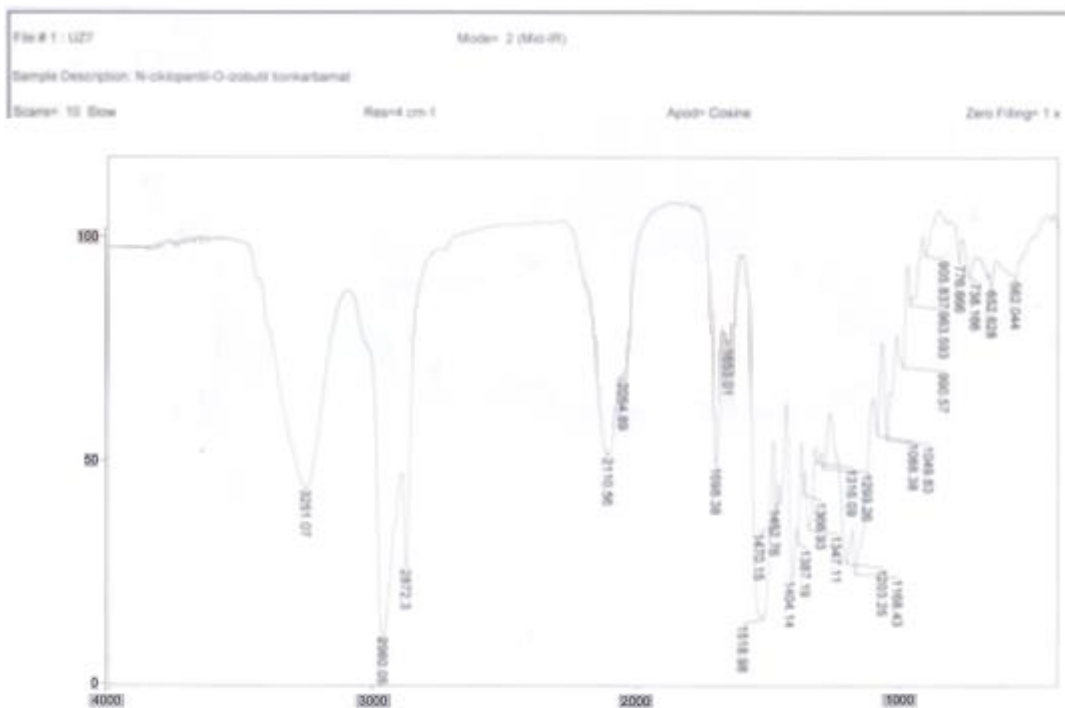
Слика П4. FTIR спектар N-секундарни бутил-О-изобутилтионкарбамата



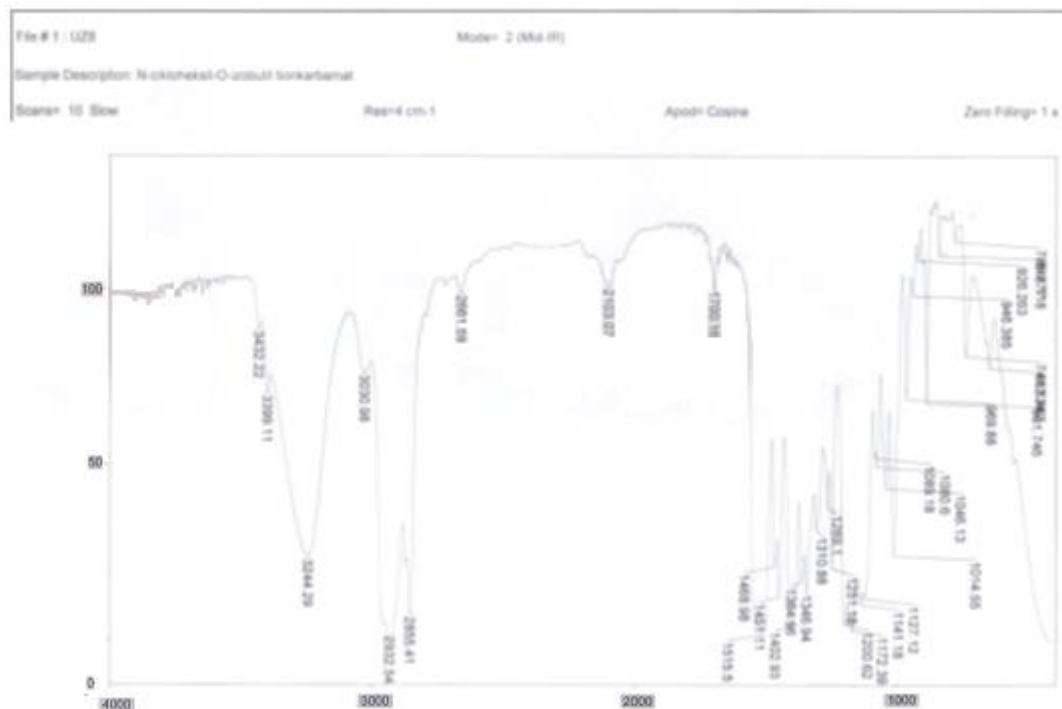
Слика П5. FTIR спектар N-изопропил-О-изобутилтионкарбамата



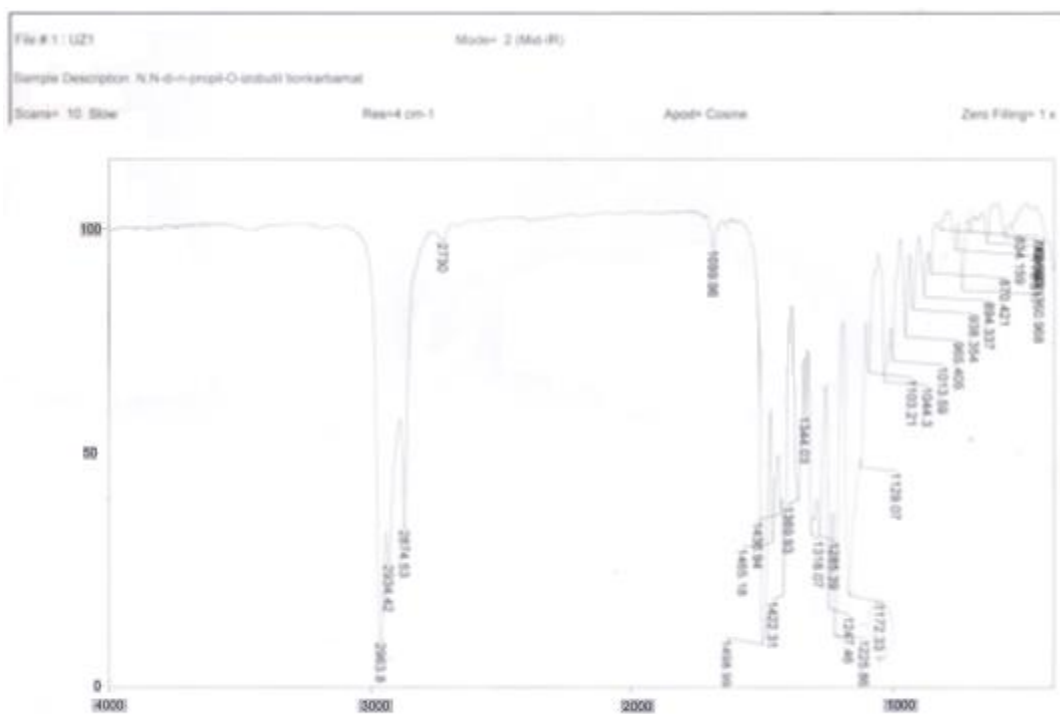
Слика П6. FTIR спектар N-изобутил-О-изобутилтионкарбамата



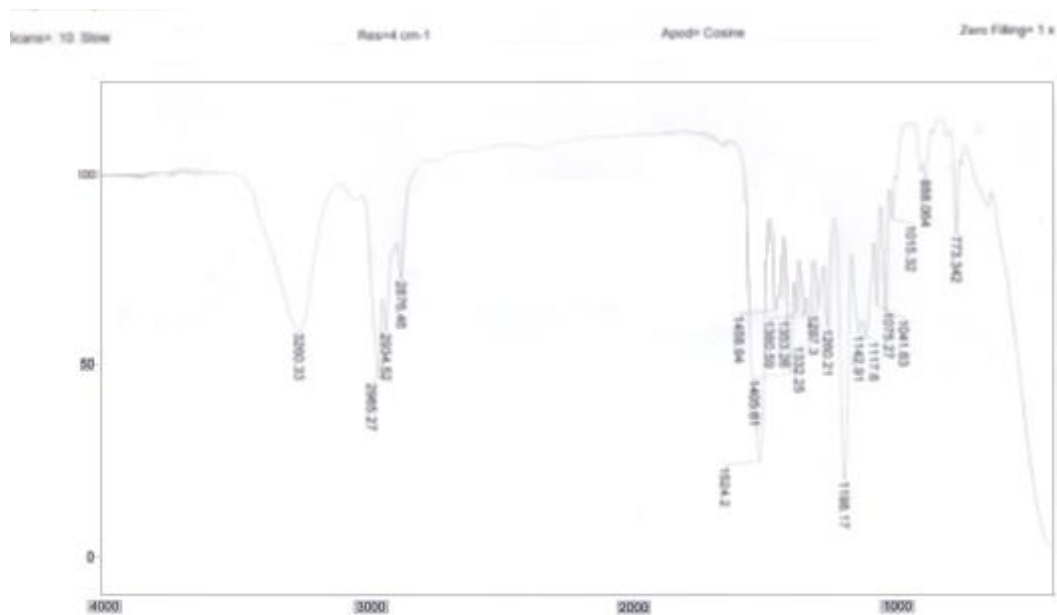
Слика П7. FTIR спектар N-циклопентил-О-изобутилтионкарбамата



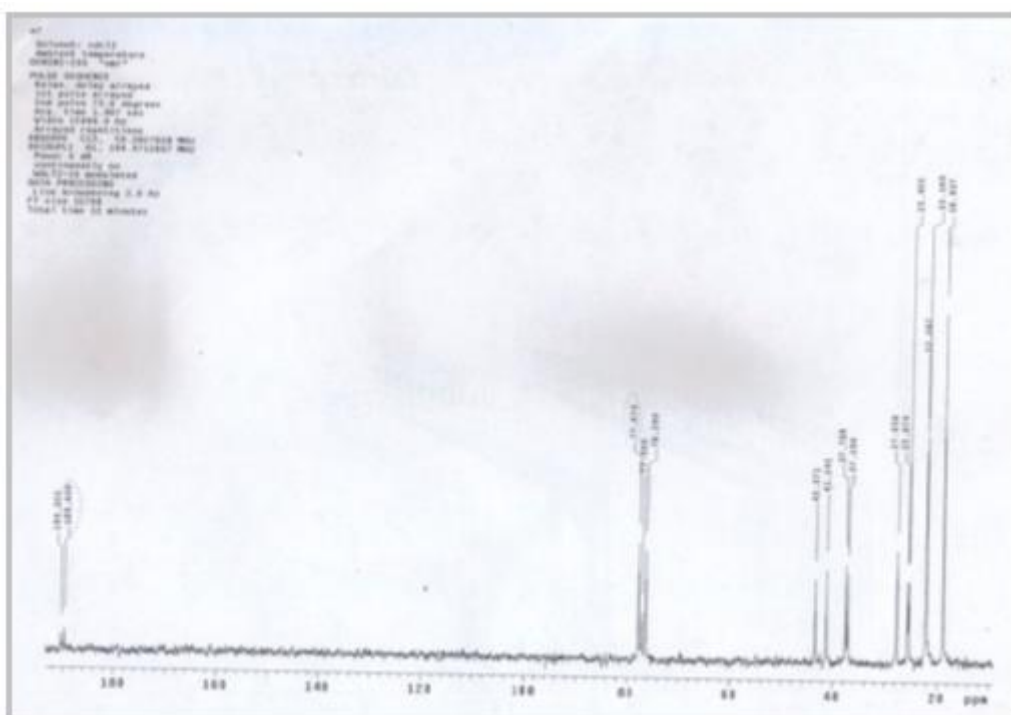
Слика П8. FTIR спектар N-циклохексил-О-изобутилтионкарбамата



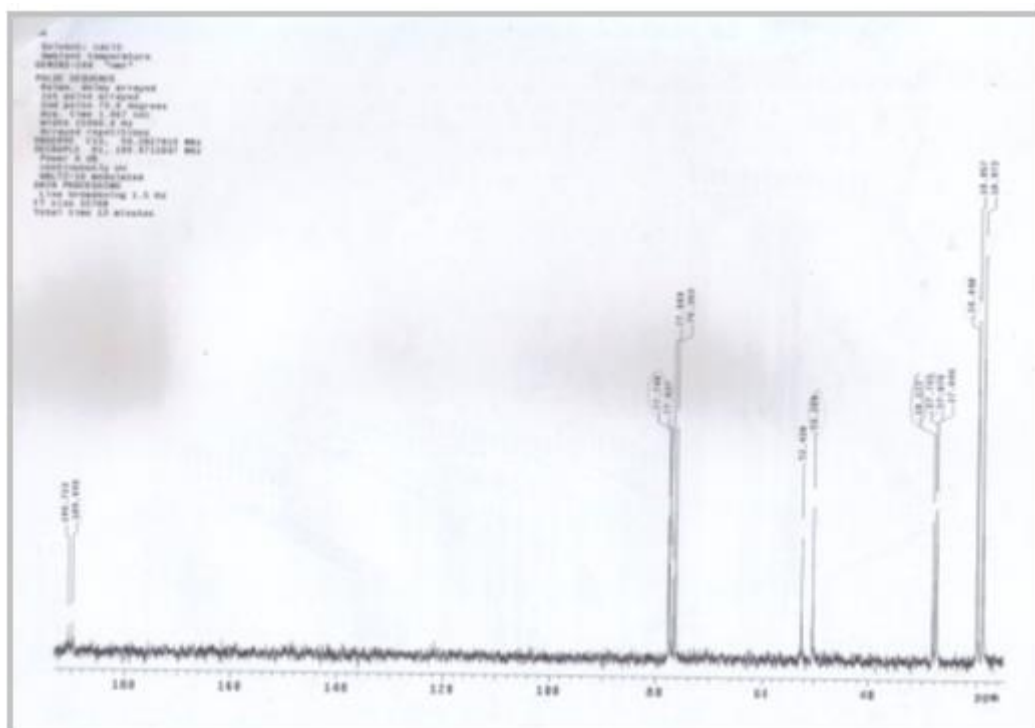
Слика П9. FTIR спектар N,N-дипропил-О-изобутилтионкарбамата



Слика П10. FTIR спектар N-пропил-О-етилтионкарбамата

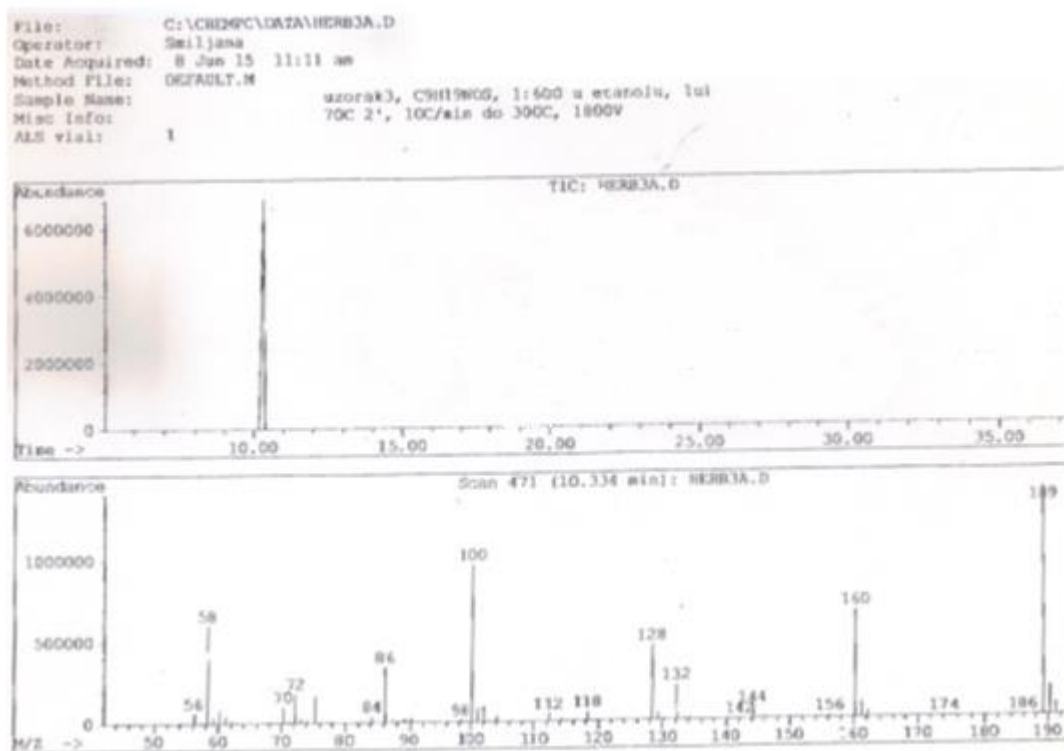


Слика П13. ^{13}C NMR спектар N-изопропил-О-изобутилтионкарбамата

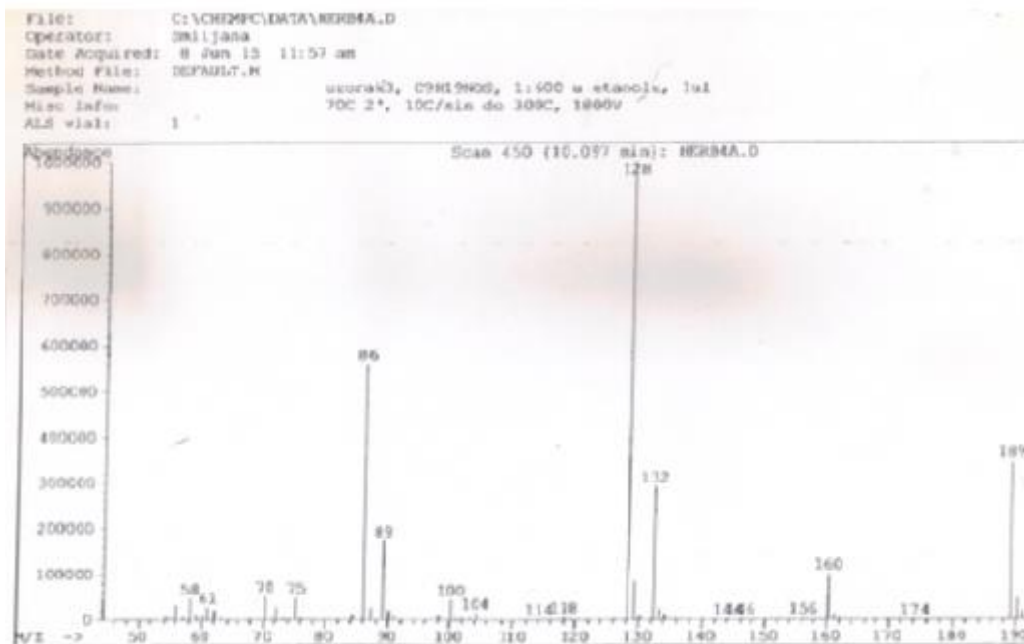


Слика П14. ^{13}C NMR спектар N-изобутил-О-изобутилтионкарбамата

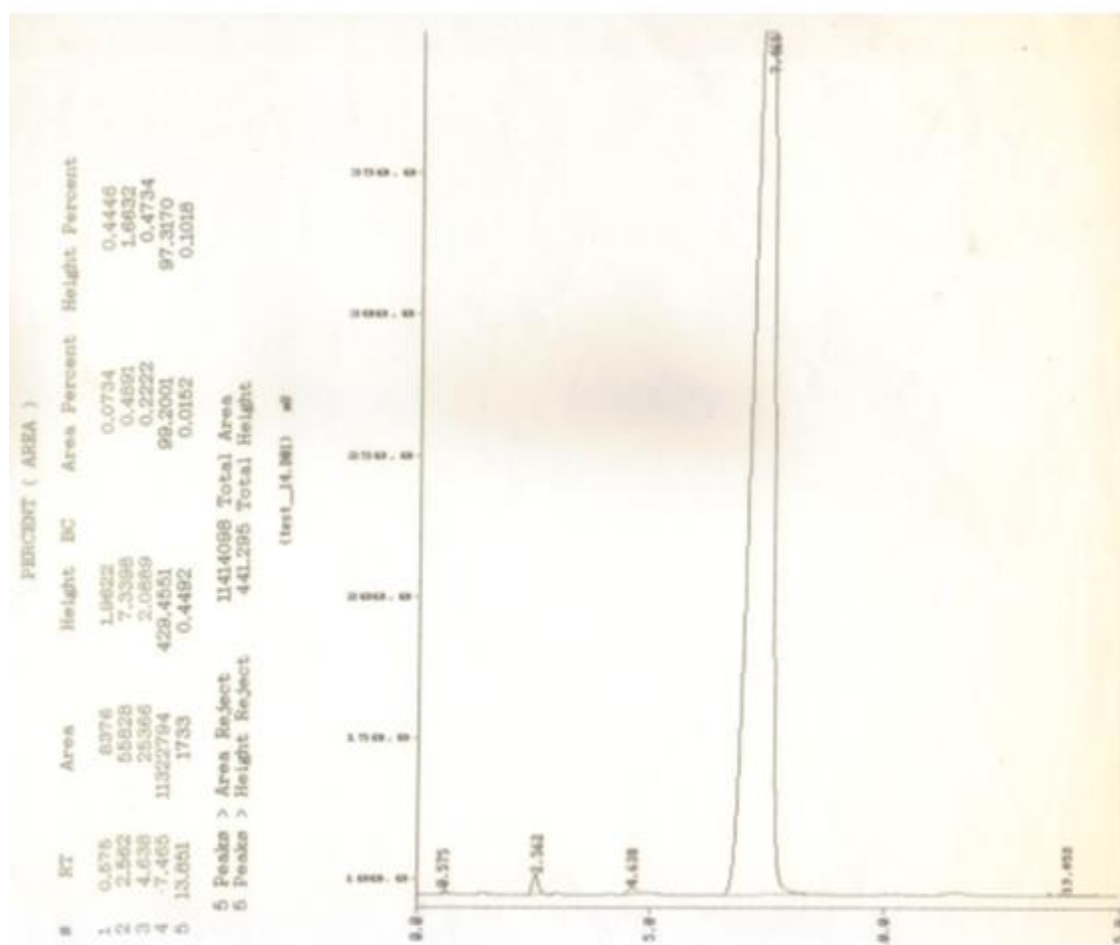
3. GC-MS спектри синтетизованих тионкарбамата



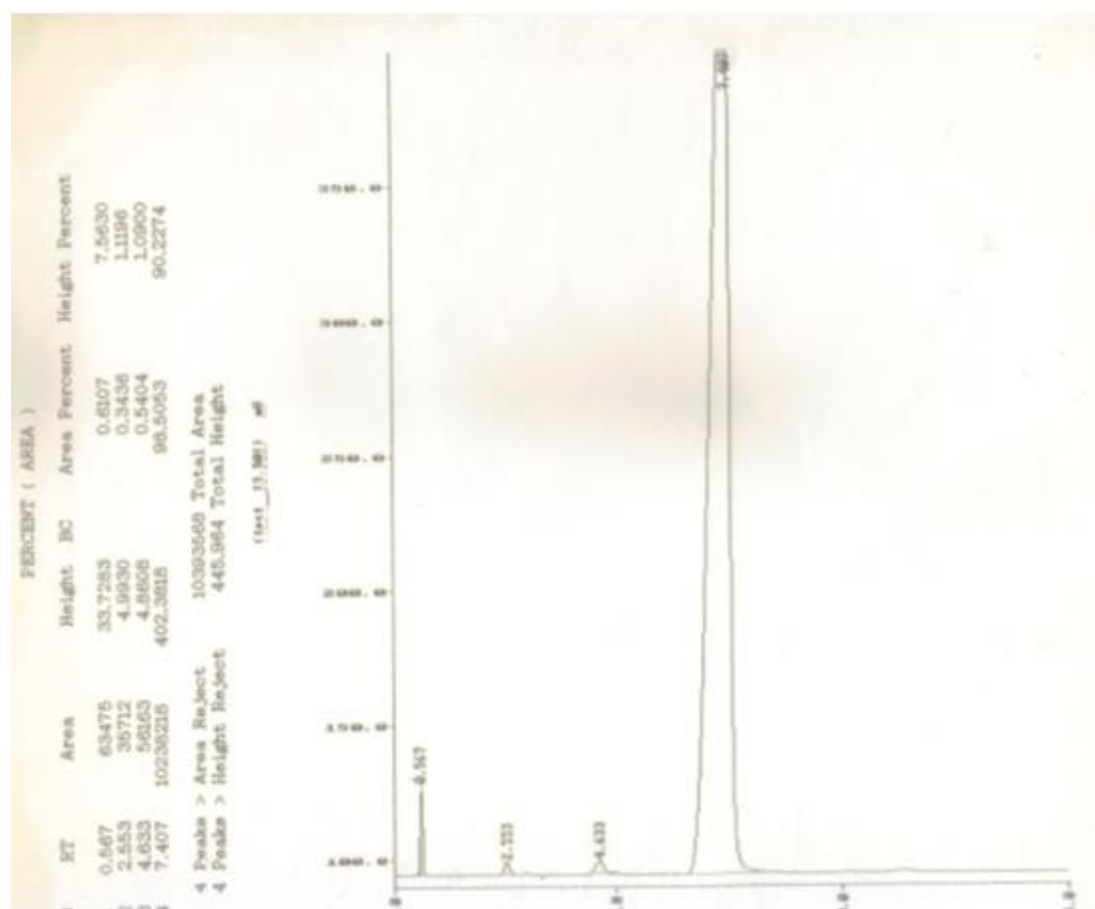
Слика П19. GC-MS спектограм N-изобутил-О-изобутилтионкарбамата



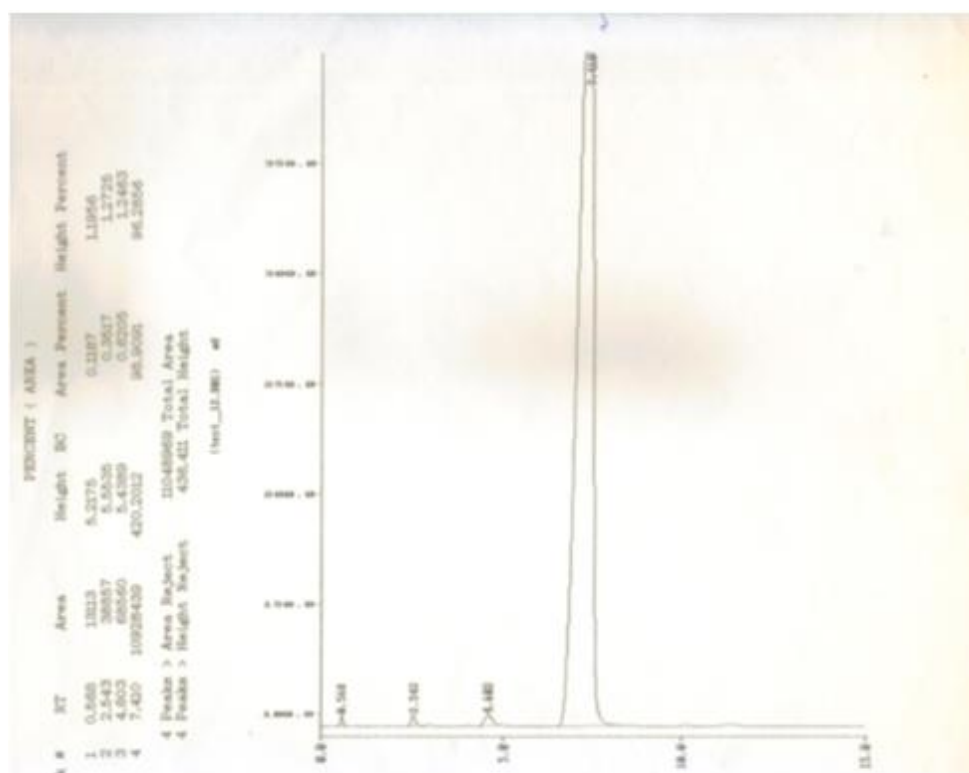
Слика П20. GC-MS спектограм N-бутил-О-изобутилтионкарбамата



Слика П21. GC хроматограм N-етил-О-изобутилтионкарбамата (Метода В)



Слика П22. GC хроматограм N-етил-О-изобутилтионкарбамата (Метода А)



Слика П23. GC хроматограм N-етил-О-изобутилтионкарбамата (Метода С)

Биографија аутора

Горан (Богдан) Милентијевић, рођен је 05.01.1979. године у Косовској Митровици. Основну и средњу школу је завршио у Косовској Митровици 1997. године. Исте године уписује Факултет техничких наука у Косовској Митровици на одсеку Технологија, смер Општи. Дипломирао је 2014. године са просечном



оценом 8,41 у току студија и стекао звање дипломирани инжењер технологије.

Докторске студије је уписао на Факулету техничких наука у Косовској Митровици 2017. године на студијском програму Технолошко инжењерство, модул Општи. Још током студија је активно учествовао у научно-истраживачком раду. Данас има 3 (три) публикована рада у међународним часописима М22 категорије, 1 (једно) предавање по позиву са међународног скупа штампано у целини (М31) и 6 (шест) саопштења са међународних скупова штампаних у целини (М33).

Научна област интересовања му је технолошко инжењерство, индустријска синтеза и могућности третмана индустријског отпада у циљу добијања комерцијалних производа.

Тренутно живи и ради у Звечану. Служи се енглеским језиком.

Изјава о ауторству

Потписани:

Горан Милентијевић

Број индекса: 1/2017

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

„Проучавање реакције синтезе и ефикасности примене флотационих реагенса на бази алкил-ксантогената“

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда _____

У Косовској Митровици, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Горан Милентијевић

Број индекса: 1/2017

Студијски програм: Технолошко инжењерство

Наслов рада: „Проучавање реакције синтезе и ефикасности примене
флотационих реагенса на бази алкил-ксантогената“

Ментор: др Милутин Милосављевић, ред. проф.

Потписани: Горан Милентијевић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици.

Потпис докторанда _____

У Косовској Митровици, _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Проучавање реакције синтезе и ефикасности примене флотационих реагенса на бази алкил-ксантогената“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство – некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда _____

У Косовској Митровици, _____

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.