

Хели ВООРЕ, С. ФАЙНГОЛЬД, Кай ИЙЕРС,
А. КУУСК, В. КАЛЛАСТ

СИНТЕЗ ВОДО-МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ДИАЛКИЛАРИЛСУЛЬФОНАТОВ

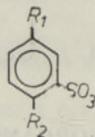
(Представлена О. Эйзенем)

В последние два десятилетия значительно возрос интерес к смазочно-охлаждающим жидкостям (СОЖ), применяющимся в обработке металлов резанием. Важными компонентами СОЖ являются эмульгаторы — водо-маслорастворимые поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые должны обладать эмульгирующими свойствами и не быть агрессивными к металлу. В связи с повышением требований к качеству ПАВ как компонентам СОЖ отечественные ПАВ из побочных продуктов нефтяного производства неудовлетворительны, поэтому большое внимание уделяется вопросам изучения новых путей синтеза высококачественных ПАВ.

Широкое применение в качестве эмульгаторов СОЖ нашли натриевые соли сульфокислот из ди- и моноалкилбензолов с молекулярной массой выше 400. Такие синтетические сульфонаты получают из т. н. полидодecilбензолов (ПДБ), которые представляют собой высококипящую фракцию ди- и моноалкилбензолов, являющуюся побочным продуктом при производстве моющих препаратов из додецилбензола [1–3].

Цель настоящей работы — изучение возможности расширения сырьевой базы производства эмульгаторов типа алкиларилсульфонатов на основе нефтяных алкенов, еще мало используемых в нефтехимическом синтезе. Такими алкенами являются фракции крекинга твердых и мягких парафинов с пределами кипения 100–140° и 140–180 °С.

Алкилбензолы синтезировались нами диалкилированием бензола вышеназванными алкенами при проведении двух последовательных алкилирований, — соответственно, бензола и получаемого алкилбензола [4]. Сульфированием диалкилбензолов и нейтрализацией сульфокислот были получены диалкиларилсульфонаты типа:



Экспериментальная часть

Получение алкилбензолов. Исходными веществами для синтеза диалкилбензолов служили х. ч. бензол и фракции нефтяных алкенов 100–140° и 140–180° со следующими физико-химическими показателями (табл. 1).

Алкилирование бензола проводилось алкенами 140—180° при температуре 45° в присутствии хлористого алюминия, взятом в количестве 10% на фракцию алкенов; молярное соотношение бензола и фракции алкенов 4:1; скорость прибавления фракции 0,1 моль/ч. Продукты реакции разделялись вакуумной дистилляцией.

Таблица 1

Характеристика исходных веществ

Исходное вещество	Темп. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная масса	Бромное число
Бензол	79,9—80,2	0,8770	1,5011	78,18	—
I фракция алкенов	100—140	0,7425	1,4219	117,60	110
II фракция алкенов	140—180	0,7363	1,4205	128,80	116

Таблица 2

Показатели диалкилбензолов

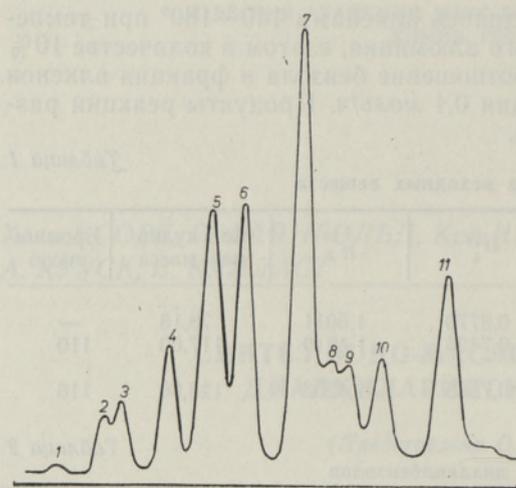
Пределы кипения фракции, °C	Исходная фракция алкенов, °C	Выход на алкен, мол. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная масса
208—270 (4 мм рт. ст.)	140—180	60,8	1,4863	0,8574	376
>135 (4 мм рт. ст.)	140—180	68,3	1,4842	0,8605	386
155—214 (3,5 мм рт. ст.)	140—180	40,2	1,4830	0,8545	326
>214 (3,5 мм рт. ст.)	140—180	22,9	1,4908	0,8690	433,5
>150 (3,5 мм рт. ст.)	140—180	73,1	1,4874	0,8625	385
>150 (4 мм рт. ст.)	100—140	71,4	1,4853	0,8600	368
130—160 (4 мм рт. ст.)	100—140	71,4	1,4825	0,8515	239

Таблица 3

Материальный баланс сульфирования

Взято на сульфирование:	№ фракции								
	1	2а*	2б*	2в*	3	4	5	6	7
Фракции, г	200	150	150	150	580	100	100	200	150
мол. %	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Воды, г	171	188	150	127	580	100	43	85	64
вес. % от сульфомассы	33,3	50,1	50	42,4	50	50	25,2	24,8	28,5
Итого взято, г	683	563	450	382	1740	300	213	425	319
Получено:									
Сульфомассы, г	401	218	227	228	847	128	130	250	240
мол. %	165	114	118	119	124	108	107	107	119
Остаточной кислоты, г	282	321	215	140	846	153	74	161	70
Концентрация остаточной кислоты, вес. %		51	45,4	41,7	46	44,5	55,3	53,2	54,7
Итого получено, г	683	539	442	368	1693	281	204	411	310
Потери	0	24	18	14	47	19	19	14	9

* Фракцию 2 сульфировали тремя порциями при разных соотношениях фракция: олеум.



Хроматограмма фракции моноалкилбензолов. 1 — 4-фенилоктан, 2 — 3-фенилоктан, 3 — 2-фенилоктан, 4 — 5-фенилнонан, 5 — 4-фенилнонан, 6 — 3-фенилнонан, 7 — 2-фенилнонан, 8 — 5-фенилдекан, 9 — 4-фенилдекан, 10 — 3-фенилдекан, 11 — 2-фенилдекан.

Полученная фракция моноалкилбензолов с темп. кип. 230—300° (d_4^{20} 0,8545, n_D^{20} 1,4843, молекулярная масса 224), по данным газо-хроматографического анализа (рисунок), содержала 91,9% моноалкилбензолов. В том числе: 12,83% изомерных фенилоктанов, 53,82%

изомерных фенилнонанов и 33,35% изомерных фенилдеканов.

Фракцию моноалкилбензолов повторно алкилировали алкенами 100—140° или 140—180°. Условия алкилирования были те же, что и при алкилировании бензола.

Отбирая разные фракции при дистилляции диалкилбензолов, мы получили ряд исходных фракций для сульфирования (табл. 2). Для сульфирования использовались фракции диалкилбензолов или остатки дистилляции, содержащие диалкилбензолы, в смеси с полимерами.

Сульфирование алкилбензолов. Сульфирование проводилось при 60—70° 20%-ным олеумом. После сульфирования добавлялась вода (25—50% от общей массы компонентов) для уменьшения вязкости остаточной кислоты, которая после отстаивания при 60° отделялась от сульфокислот. Материальные балансы сульфирования приведены в табл. 3. Нейтрализация сульфокислот. Сульфокислоты нейтрализовались 15%-ным раствором NaOH при температуре ниже 60°, в конце реакции — триэтанолмином (2% от сульфокислот), что способствовало

Таблица 4

Баланс нейтрализации сульфокислот

№ фракции	Сульфокислоты, г	Разбавитель		15%-ный NaOH, г	Сульфопродукт	
		Название	г		г	мол. %
1	401	Изопропиловый спирт	401	500	333	79,5
2а	218	„	230	187	217	94,0
2б	227	„	227	201	194	80,0
2в	228	„	228	187	242	99,5
3	847	„	847	692	504	57,2
4	128	„	152	90	110	82,0
5	130	„	130	109	114	84,0
6а*	254	углеводородный сольвент	254	183	240	90,0
6б	250	„	375	174	256	97,5
7	240	„	240	276	264	103,0

* Обработке углекислым натрием не подвергалась.

Таблица 5

Характеристика диалкиларилсульфонатов

№ фракции	Молекулярная масса	Показатели					
		Состав, вес. %				Выход	
		Активное вещество	Вода	Сульфат натрия	Несульфированные	От фракции, вес. %	От теорет., мол. %
1	457	72,17	9,15	сл.**	18,68	123,0	97,3
2	389	73,18	9,67	0,1	17,05	106,0	88,2
2б	446	62,14	2,86	сл.	35,0	80,7	59,5
2в	446	44,33	23,80	„	31,87	71,3	52,5
3*	410	95,2	1,62	0	3,18	86,8	56,7
4	535	67,0	0,7	сл.	32,3	75,0	60,2
5	485	65,4	0	„	34,6	74,5	59,1
6а	470	68,32	1,46	0,1	30,13	82,0	63,7
6б	470	73,2	0	сл.	26,58	94,0	73,3
7	347	62,54	7,46	„	30,0	110,0	76,7

* Алкиларилсульфонат, полученный из фракции 3, представляет собой активное вещество, экстрагированное из сульфопродукта гексаном.

** Сл. — присутствует в следовых количествах.

стабилизации pH продукта. В качестве разбавителя использовались 100%-ный изопропанол или другой углеводородный сольвент. Для полного обезвоживания продукта сульфомасса после нейтрализации обрабатывалась углекислым натрием при 65° (Na₂CO₃ прибавлялся до насыщения водного слоя). Баланс нейтрализации дан в табл. 4.

После отделения водного слоя отгонялся разбавитель, и в случае необходимости продукт сушили под лампой.

Полученные продукты анализировались (табл. 5) и для оценки различных условий синтеза определялись эмульгирующие и антикоррозионные свойства некоторых из них (табл. 6 и 7).

Таблица 6

Эмульгирующая способность продуктов

Концентрация раствора, вес. %	Эмульгирующая способность (%) диалкиларилсульфоната из фракции:		
	2б	6а	6б
0,05	6,2	19,9	24,7
0,10	12,5	23,7	27,7
0,15	17,5	26,3	30,0
0,20	21,8	28,5	31,6
0,25	24,9	30,5	32,9

Таблица 7

Скорость коррозии стали 3 в продуктах

Диалкиларилсульфонат, полученный из фракции:	Скорость коррозии, г/м ² сут					
	Время, сут					
	1	2	4	9	20	30
2б	0	—	0	0,1	0,2	0,25
6а	0	0	0,1—0,15	—	—	—
6б	0,2—0,3	—	0,31—0,32	—	—	—
3	0,35—0,5	0,50—0,65	0,56—0,75	—	—	—
4	0,35—0,5	0,12—0,15	0,08—0,1	—	—	—
5	0,15—0,2	0,10	0,14—0,15	—	—	—
Вода	1,5—2,0	1,4—1,8	1,1—1,3	—	—	—

Обсуждение результатов экспериментов и выводы

В ходе исследования выяснилось, что синтез диалкиларилсульфонатов на базе нефтяных алкенов с темп. кип. 100—140° или 140—180° легко осуществим по известной технологической схеме синтеза полиалкилбензолсульфонатов [1], усовершенствованной нами.

При выбранном соотношении фракции алкилбензолов и олеума на этапе сульфирования вязкость сульфомассы оставалась в таких границах, когда возможно было избежать больших местных перегревов, и содержание несulfированных соединений в продукте не превышало требуемого по техническим условиям. Благодаря этому нам удалось не проводить процессы прибавления и выпаривания несulfурируемого масла.

Для отделения остаточной кислоты от сульфокислот достаточным было прибавление 25% воды от общей сульфомассы.

Нами был разработан метод синтеза диалкиларилсульфонатов, где разбавителем является углеводородный сольвент. При этом оказалось возможным устранить обработку нейтрализованного продукта карбонатом натрия и дополнительную сушку сульфонов. Полученные продукты обладают вполне удовлетворительными показателями качества, эмульгирующей способностью и антикоррозионным действием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gilbert, E. E., Veldhuis, B. Sulfonation with sulfur trioxide. — *Ind. Eng. Chem.*, 1958, v. 50, p. 997—1000.
2. Continental Oil Co, Belg. pat. 549688 (July 19, 1956). — *Chem. Abstrs*, 1957, v. 51, p. 4068.
3. Инаэки С., Идсава И., Огата О. Синтез диалкилбензолсульфонатов с прямой цепью и их поверхностная активность. — *Когэ кадаку дзасси*, 1966, № 69, с. 2161—2164. [Пер. с яп. ВЦП НТЛид. Пер. № Ц 79599].
4. Файнгольд С. И., Вооре Х. Ю. Алкилирование ароматических углеводородов высшими алкенами. — *ЖПрХ*, 1963, т. 36, с. 2527—2533.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
28/VI 1978

Heli VOORE, S. FAINGOLD, Kai JOERS,
A. KUUSK, V. KALLAST

VEES JA ÖLIS LAHUSTUVATE DIALKÜLARÜLSULFONAATIDE SÜNTEES

Artiklis on esitatud dialküülarüülsulfonaatide tüüpi emulgaatorite sünteesi uurimise tulemused ja sünteesi optimaalsed tingimused. Saadud rahuldava kvaliteediga emulgaatorid on kasutatavad metallide töötlemise jahutusvedelike koostisosana.

Heli VOORE, S. FAINGOLD, Kai JOERS,
A. KUUSK, V. KALLAST

SYNTHESIS OF WATER—OIL SOLUBLE DIALKYLARYLSULPHONATES

The paper deals with the research into the synthesis of emulgators of the dialkylaryl-sulphonate type. The optimal conditions of the technology of synthesis are presented.

Dialkylbenzenes are prepared by alkylation of benzene with fractions of alkenes (b. p. 100—140° and 140—180° C). The products are sulphonated with 20 per cent oleum and neutralized in a solution of isopropanol hydrocarbon solvent. Prepared emulgators are used in the composition of cutting liquids for metal processing operations.