

С. ФАЙНГОЛЬД, Я. ЙЕРС

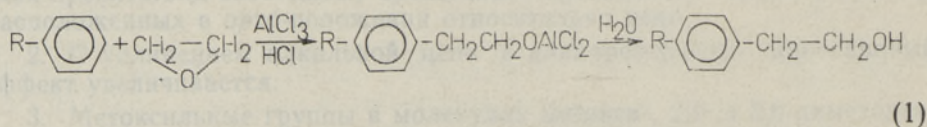
## АЛКИЛФЕНИЛЭТИЛОВЫЕ СПИРТЫ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА (ПАВ) НА ИХ ОСНОВЕ \*

В настоящее время в производстве ПАВ наибольшее распространение получили алкиларилсульфонаты с длиной боковой цепи  $C_{10}—C_{13}$ . Для их производства используются фракции олефинов или хлоралканов, выкипающие в пределах температур  $180—240^{\circ}C$ . Основная часть олефинов получается путем крекинга твердых или мягких парафинов. При этом выход основной фракции ( $180—240^{\circ}$ ) составляет  $10—15\%$ , а фракции, выкипающие выше  $240^{\circ}$  и ниже  $180^{\circ}$ , до настоящего времени не нашли применения для синтеза ПАВ массового назначения.

В Институте химии АН ЭССР разрабатываются способы синтеза сульфоацетатов, сульфоэтиламиноацетатов, сульфоакрилатов, сульфоэтиламиноакрилатов, алкилфенилэтанолов, алкилфенилэтансульфатов и алкилфенилэтанполиэтокситанолов, позволяющие использовать для синтеза ПАВ фракции олефинов, выкипающие от  $120$  до  $300^{\circ}$ .

Алкилфенилэтиловые спирты (АФЭС) в ряду первичных спиртов обладают наиболее выгодными экономическими показателями, так как производятся на основе дешевых фенилалканов.

Реакция получения АФЭС протекает по схеме



В зависимости от длины цепи и строения алкильного радикала получаются различные первичные спирты, которые известными способами превращаются в тензиды с широким диапазоном свойств. В литературе очень мало сведений об условиях протекания этой реакции [1-5].

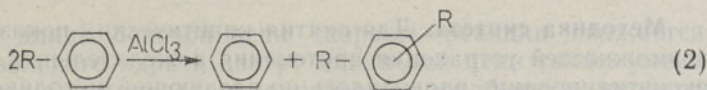
При синтезе АФЭС имеют место иные побочные реакции, чем при синтезе фенилэтилового спирта.

Замена водорода бензольного ядра углеводородным радикалом приводит к появлению в продуктах реакции, кроме АФЭС, бензола, диалкилбензола, фенилэтилового и диалкилфенилэтилового спиртов.

Основными побочными реакциями, определяющими показатели процесса и чистоту целевого продукта, являются диспропорционирование алкильных групп и последующее присоединение к продуктам реакции окиси этилена.

\* Текст доклада на 6-м Международном конгрессе в сентябре 1972 г. в Цюрихе по поверхностно-активным веществам.



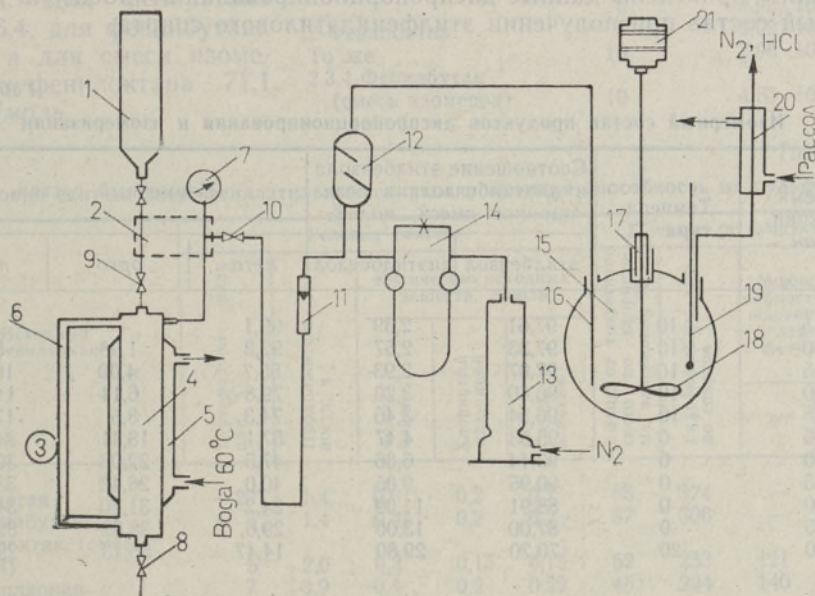


При синтезе этилфенилэтилового спирта относительная реакционная способность диалкилбензолов выше, чем моноалкилбензола. При удлинении алкильной цепи реакционная способность диалкилбензолов снижается и в реакционной смеси появляются углеводороды, выкипающие в тех же температурных интервалах, что и целевые спирты.

Для получения спиртов, не загрязненных углеводородами, оксиэтилирование необходимо вести в условиях, устраняющих или снижающих до минимума реакцию диспропорционирования фенилалканов.

Значительную роль играют побочные реакции конденсации окиси этилена в диоксан и присоединение к окиси этилена хлористого водорода с образованием этиленхлоргидрина.

**Описание установки.** Оксиэтилирование фенилалканов проводится по обычной методике, усовершенствованной специальным устройством — мерником для испарения и дозирования окиси этилена (рисунк). В верх-



ней части аппарата находится баллон (1) с окисью этилена, соединенный блоком вентиля (2) с верхней частью мерника-испарителя (3). Он автоматически открывается, соединяясь с блоком. Мерник-испаритель состоит из цилиндра (4), помещенного в нагревательную рубашку (5) и снабженного боковой стеклянной измерительной трубкой (6). Давление в мернике измеряется манометром (7), вмонтированным в блок вентиля. В нижней части мерника-испарителя находится вентиль (8) для пропуска газов при продувке и перекачивании окиси этилена. При помощи системы вентиля (9 и 10) совершается заполнение мерника и поддерживается определенная скорость выпуска паров окиси этилена. Точность измерения расхода окиси этилена составляет 0,1 г.



**Методика синтеза.** Для снятия кинетических показателей и изучения возможностей устранения протекания нежелательных побочных реакций оксизилирование проводилось по следующей методике.

При температуре  $-20^{\circ}$  и энергичном перемешивании фенилалкана в реактор медленно прибавляется хлористый алюминий и подключается ток азота. Затем температура поднимается до заданной и подается окись этилена. Для определения состава реакционной смеси в данный момент времени используется специальная методика торможения реакции в отобранной пробе. Специальный шприц объемом 10 мл заполняется на 6—7 мл этанолом, охлаждаемым до  $-70^{\circ}$ . При поступлении пробы в шприц реакционная смесь проникает в слой спирта, где моментально охлаждается с одновременным разложением катализирующего комплекса.

Состав смеси определяется газохроматографически с предварительным определением времени удерживания синтезированных эталонных веществ.

**Изомерный состав.** Выход этилфенилэтиловых спиртов составляет 67—85% от теоретически возможного по хлористому алюминию и зависит от температуры реакции. С повышением температуры выход спиртов снижается и изменяется изомерный состав диалкилбензолов. В табл. 1 приведены данные диспропорционирования этилбензола и изомерный состав при получении этилфенилэтилового спирта.

Таблица 1

Изомерный состав продуктов диспропорционирования и изомеризации

Время реакции, мин	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Соотношение этилбензола и диэтилбензола в реакционной смеси, моль%		Изомерный состав		
		этилбензол	диэтилбензол	мета-	орто-	пара-
15	$-10$	97,61	2,39	99,1	—	—
30	$-10$	97,33	2,67	92,3	1,98	5,76
45	$-10$	97,07	2,93	85,7	4,00	10,30
60	$-10$	96,80	3,20	79,8	6,14	14,06
75	$-10$	96,54	3,46	74,3	8,5	17,19
15	0	95,53	4,47	57,1	18,41	24,49
30	0	93,14	6,86	47,5	22,08	30,41
45	0	90,95	9,05	40,0	26,42	33,58
60	0	88,91	11,09	34,2	31,70	34,16
75	0	87,00	13,00	29,6	38,02	32,35
750	20	70,20	29,80	14,47	56,13	29,40

С увеличением длины цепи возникают пространственные затруднения: содержание пара-изомеров увеличивается, а скорость реакции диспропорционирования уменьшается. Тем не менее, диспропорционирование алкильных групп в условиях синтеза АФЭС определяет чистоту и выход целевого продукта, поэтому кинетика этой реакции изучалась более подробно на индивидуальных соединениях с длиной алкильной цепи от 2 до 8 атомов углерода.

**Кинетика реакции диспропорционирования фенилалканов.** Кинетические показатели этой реакции изучались на индивидуальных веществах в условиях протекания реакции присоединения окиси этилена к фенилалканам, т. е. при избытке катализатора и отсутствии бензола в начале реакции. Данные о скорости реакции приведены в табл. 2.



С увеличением длины боковой цепи скорость реакции снижается. Перемещение бензольного ядра к центру алкильной цепи также уменьшает скорость реакции. Диспропорционирование этилбензола является мономолекулярной реакцией первого порядка и ее полупериод не зависит от исходной концентрации. Первый порядок реакции сохраняется лишь в начале диспропорционирования, а затем изменение логарифмов концентрации во времени не имеет прямолинейного характера.

Температурный коэффициент реакции для этилбензола равен 13 и с увеличением длины цепи фенилалкана увеличивается. Для фенилбутана температурный коэффициент составляет 30. Большой температурный коэффициент объясняется увеличением растворимости избыточного хлористого алюминия при повышении температуры реакционной смеси. С увеличением температурного коэффициента растет и энергия активации. Для фенилэтана  $E=36,4$ , для фенилбутана 47,0, а для смеси изомеров *n*-фенилоктана 71,1 ккал/моль.

Таблица 2

Скорость реакции диспропорционирования фенилалканов

Исходный фенилалкан	Температура, °C	Скорость реакции, мин <sup>-1</sup>
Этилбензол	-10	$1,27 \cdot 10^{-3}$
То же	0	$1,64 \cdot 10^{-2}$
2-Фенилбутан	-15	$3,10 \cdot 10^{-4}$
То же	-5	$9,48 \cdot 10^{-3}$
" "	6	$4,90 \cdot 10^{-1}$
2-Фенилоктан	5	$2,09 \cdot 10^{-3}$
То же	10	$7,90 \cdot 10^{-3}$
2,3,4-Фенилбутан (смесь изомеров)	10	$4,55 \cdot 10^{-3}$

Таблица 3

Условия синтеза алкилфенилэтиловых спиртов и моющая способность их сульфатов

Исходный фенилалкан	Условия синтеза					Показатели продуктов			
	Температура реак-ции, °C	Продолжитель-ность, ч	Количество исходных веществ, г-моль			Выход от теоретиче-ского по хлористо-му алюминию, %	Гидроксильное чис-ло спиртов	Моющая спо-собность по отношению к На-додецилсуль-фату (0,25%)	
			Фенил-алкан	Хлористый алюминий	Окись этилена			20°	80°
Фенилэтан	-20	1,4	0,6	0,2	0,2	85	374	—	—
2-Фенилбутан	-5	1,4	0,45	0,2	0,2	57	306	—	—
Фенилоктан (смесь 2,3,4)	5	2,0	0,3	0,15	0,15	52	233	121	72
2-Фенилнонан	7	0,9	0,4	0,2	0,22	45	224	140	106
Фенилалканы на основе технических олефинов C <sub>8</sub> —C <sub>9</sub>	10	2,5	1,9	1,4	1,5	43	222	—	—

Изомеризация диалкилбензолов из *мета*- в *орто*- и *пара*-положения имеет первый порядок, константа скорости при  $-10^\circ$  составляет  $5,77 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ , при  $0^\circ$   $1,71 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ , температурный коэффициент равен примерно 3, а энергия активации составляет 16 ккал/моль.

**Свойства продуктов.** Алкилфенилэтиловые спирты и их поверхностно-активные производные обладают рядом ценных свойств, отличающих их от обычных жирных спиртов. Так алкилфенилэтанола, синтезированные из технического сырья, с молекулярным весом 246 обладают вязкостью при  $50^\circ$  23,5 и при  $20^\circ$  138,2 сантипуаз. При  $50^\circ$  первичный додеканол обладает вязкостью 8,33 сантипуаз, а при  $20^\circ$  — кристал-



лическое вещество. Температура плавления алкилфенилэтиловых спиртов (246) —  $57^{\circ}$ , а додеканола  $22,4^{\circ}$ . Условия синтеза некоторых продуктов и показатели их качества приведены в табл. 3. В связи с высокой растворимостью этих продуктов, они особенно привлекательны для применения при низких температурах. Это относится также и к неионогенным производным.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Канадский пат. 340555; С. А. 28, 4067 (1934).
2. Пат. США 2047396; С. А. 80, 6005 (1937).
3. Шорыгина Н. В., ЖОХ, 21, 1273 (1951).
4. Файнгольд С. И., Йерс Я. Х., Авт. свид. СССР № 181078 (1964).
5. Файнгольд С. И., Йерс Я. Х., Сборник статей по синтезу и терминологии ПАВ, Таллин, 1972.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
28/VIII 1972

S. FAINGOLD, J. JOERS

## ALKÜÜLFENÜÜLFENOOLID JA NENDE BAASIL SÜNTEESITUD PINDAKTIIVSED AINED

Alküülfenüületanoolid (AFE) saadakse etüleenoksiidi ja fenüülalkaanide katalüütilisel ( $\text{AlCl}_3$ ) kondensatsioonil saagisega 45—85% teoreetiliselt võimalikust. Kõrvalreaktsioonide tulemusena tekivad etüleenkloorhüdrin, benseen, dialküülbenseen, dialküülfenüületanoolid ja polümeerid. Määrati kõrvalreaktsioonina toimuva fenüülalkaanide disproportsioneerimisreaktsiooni kineetilised parameetrid. Esitatakse mõningate AFE-de sünteesi tingimused ja andmed vastavate pindaktiivsete ainete pesemisvõime kohta.

S. FAINGOLD, J. JOERS

## ALKYL PHENYL ETHANOLS AND SURFACTANTS ON THEIR BASIS

Alkyl phenyl ethanols (AFE) are obtained by catalytical condensation ( $\text{AlCl}_3$ ) of ethylene oxide and phenyl alkanes. The actual yield of AFE amounts to 45—85 per cent of the theoretical possibilities. The by-products are ethylene chlorohydrine, benzene, dialkyl benzene, dialkylphenyl ethanols and polymers.

Kinetic indices of the disproportionation of phenyl alkanes obtained as a result of a by-reaction have been determined.

The conditions for a synthesis of several AFE are proposed and data on the washing power of respective surfactants are presented.