

ПОЛУЧЕНИЕ МОЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ТИПА АЛКИЛАРИЛСУЛЬФОНАТОВ ИЗ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Г. Г. СТЕПАНОВА,

кандидат технических наук

Разработанный в Институте химии АН ЭССР метод получения моющих веществ (сульфонола) на базе легких фракций сланцевой смолы предполагает использование олефиновых углеводородов, как содержащихся в исходных фракциях, так и образующихся при хлорцинковой обработке бензиновых фракций [1]. Поскольку олефиновые углеводороды в сланцевой смоле всегда находятся в смеси с парафиновыми, интересно было исследовать поведение последних в процессе синтеза сланцевого сульфонола, а также изучить вопрос о возможности использования парафиновых углеводородов для синтеза моющих веществ.

Получение моющих средств из парафиновых углеводородов сланцевой смолы применялось в 30-х годах в США для синтеза накконола и сантомирза на базе керосиновых фракций пенсильванских и мичиганских нефтей, а в Германии для синтеза игепала из когазина [2,3].

Из советских нефтей наиболее пригодными для синтеза моющих веществ подобного типа оказались прямогонные фракции с температурой кипения 180—310° из грозненской и туймазинской нефтей [4].

Описаны также способы получения алкилбензолсульфонатов из парафиновых углеводородов синтина, предварительно прогидрированного до бромного числа 0,3—1,8 [5], и керосиновых фракций подвергнутого гидрогенизации испанского сланцевого масла [6].

В настоящее время в промышленности США доля алкилбензолсульфонатов, производимых из парафиновых углеводородов, невелика. Однако, при создании промышленности моющих веществ в Советском Союзе алкилбензолсульфонатам, получаемым на базе парафиновых углеводородов нефтей, уделяется большое внимание.

Основными процессами, из которых состоит синтез алкилбензолсульфонатов из парафиновых углеводородов, являются: 1) хлорирование исходных углеводородов, 2) алкилирование бензола хлористыми алкилами, 3) сульфирование полученных алкилбензолов. Для керосиновых фракций нефтей применяется предварительная деароматизация.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании возможности переработки парафиновых углеводородов, выделяющихся из сульфомассы, полученной при сульфировании алкилароматических углеводородов из олефинов сланцевой смолы. При этом для получения алкилароматических углеводородов использовались два несколько отличных друг от друга режима алкилирования. При первом режиме, называемом условно режимом «алкилирования», фракция сланцевой смолы (160—310°), очищенная $ZnCl_2$, прибавлялась постепенно к тройному

количеству бензола, смешанного с 10% AlCl_3 , считая на фракцию. Продолжительность процесса составляла 5 часов, температура — от 30 до 60°. При втором режиме, называемом в дальнейшем «полимеризацией», очищенная ZnCl_2 фракция сланцевой смолы перерабатывалась без бензола в присутствии 9% AlCl_3 при 100° в течение 5 часов. При таком режиме переработки большее значение приобретают реакции полимеризации олефиновых углеводородов.

Выходы продуктов при этих режимах различны: при алкилировании получается больше моющих веществ (40% от исходной фракции) и меньше смазочных масел (21%), при полимеризации — больше смазочных масел (32%) и меньше моющих веществ (24,8%). Количество выделенных непревращенных углеводородов также различно: при алкилировании оно составляет около 20—25%, при полимеризации — 35%, считая на исходную фракцию.

Сырьем для получения моющих веществ типа алкилбензолсульфонатов в наших опытах служили: 1) парафино-нафтеновые углеводороды, выделенные при переработке исходной фракции при режимах алкилирования и полимеризации; 2) парафино-нафтеновые углеводороды, выделенные обработкой смесью Каттвинкеля из фракции сырой смолы; 3) парафиновые углеводороды, выделенные смесью Каттвинкеля из полимеризата, полученного при переработке легких бензиновых фракций AlCl_3 . Свойства исходных углеводородов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства исходных фракций

№ опыта	Способ получения фракции	Удельный вес d_4^{20}	Коэффициент преломления n_D^{20}	Бромное число	Вязкость при 20°, сст
1	Сульфирование «алкилата»	0,8081	1,4440	6,2	2,38
2	То же	0,8098	1,4490	6,5	3,16
3	Сульфирование «полимеризата»	0,8061	—	1,7	3,07
4, 5	Выделены смесью Каттвинкеля из фракции 170—300°				
	полимеризата	0,8115	1,4470	0	3,89
6, 7, 8	То же сланцевой смолы	0,7949	1,4381	0	2,24

Методика опытов

Хлорирование исходного сырья проводилось при температуре 50—65° и освещении до содержания хлора 16—21%. Катализаторы не использовались. Время, необходимое для хлорирования, составляло 6—10 часов.

Алкилирование бензола хлорпарафинами производилось в присутствии 5—10 вес. % AlCl_3 . Последний прибавлялся к трехкратному по отношению к используемому сырью количеству бензола. Хлорпарафины добавлялись из капельной воронки постепенно, в течение 1,5—2 часов, при 20—25°, затем перемешивание продолжалось

4 часа при 50—60°. От реакционной смеси отгонялся бензол, алкилат отделялся от комплекса и разгонялся в вакууме на фракцию до 360° и остаток.

В опытах 3, 5, 6 и 7 (табл. 2) сульфированию подвергали весь алкилат, в остальных опытах фракцию до 360°. Сульфирование производилось 10%-ным олеумом, взятым в количестве 150% от фракции, при 4—5° в течение 3 часов. Выделенные сульфокислоты подвергались нейтрализации 20%-ным раствором NaOH.

В полученных моющих веществах определялось содержание влаги и активного вещества. Для водных растворов моющих веществ производилось определение поверхностного натяжения на приборе Ребиндера и пенообразующей способности [7]. Анализ смазочных масел производился в соответствии с требованиями ГОСТ.

Результаты опытов

Выход алкилата при переработке хлорированных парафиновых углеводов составляет от 80 до 100% на исходные хлорпарафины, количество комплекса с $AlCl_3$ 20—30%, а при использовании 5% оно уменьшается до 8—13%. Количество регенерированного бензола составляет 80—90% от исходного. Потери в опытах алкилирования очень велики и достигают 20—30% от взятых на реакцию хлорпарафинов и бензола. Количество непревращенных парафинов изменяется в отдельных опытах очень значительно и, по-видимому, зависит от полноты отделения их от полученных сульфокислот. Выход активного вещества моющих в пересчете на прореагировавшие парафины достигает 80—85%, выход смазочных масел 20—25%.

Таблица 2

Моющее вещество	Поверхностное натяжение водных растворов моющих веществ (эрг/см ²)			
	Концентрация раствора, %			
	0,5	0,25	0,125	0,0625
Алкиларилсульфонат из сланцевых парафинов:				
Опыт 1	34,2	33,5	36,2	40,8
2	32,2	33,1	34,4	38,0
3	30,2	30,2	30,5	32,5
4	30,8	30,5	34,5	35,8
5	32,5	33,2	33,2	34,8
6	32,1	36,9	38,8	40,5
7	34,6	36,1	41,7	41,4
8	31,7	32,1	35,9	37,1
9	32,6	34,6	34,6	41,7
10	33,6	33,6	33,6	35,6
11	32,9	33,6	35,4	39,9
12	41,7	45,6	52,4	53,8
Сланцевый сульфенол из олефиновых углеводов [1]	36,1	38,6	40,6	—
Синтетический алкиларилсульфонат [1]	28,8	29,5	34,8	—
ДС-РАС-Na [1]	40,74	48,50	58,94	—

В табл. 2, 3 и 4 приведены данные о поверхностном натяжении, пенообразующей способности и моющих свойствах полученных моющих веществ в сравнении с аналогичными свойствами синтетического алкиларилсульфоната, ДС-РАС-Na и сланцевого сульфенола (из олефинов сланцевой смолы).

Из данных табл. 2 и 3 видно, что все образцы моющих веществ, полученных из парафиновых углеводов сланцевой смолы, независимо от условий проведения процесса алкилирования, по поверхностному натяжению и пенообразующей способности сходны между собой.

Лучшие из этих образцов имеют поверхностное натяжение, близкое к поверхностному натяжению синтетического алкиларилсульфоната, большинство значительно превосходит по поверхностному натяжению ДС-РАС-Na, а также сланцевый сульфенол, полученный из

Таблица 3

Пенообразующая способность водных растворов моющих веществ (мм)

Моющее вещество	Концентрация раствора, %								
	0,5			0,25			0,125		
	Время измерения высоты столба пены, сек								
	0	30	360	0	30	360	0	30	360
Алкиларилсульфонат из сланцевых парафинов:									
Опыт 1	311	185	162	270	160	146	244	136	126
2	260	194	175	260	164	156	270	168	155
3	290	194	175	245	152	140	240	150	137
4	240	145	127	260	170	160	240	150	140
5	283	181	171	258	140	130	263	168	152
6	270	220	184	190	105	75	220	170	148
7	255	180	150	215	160	140	225	150	128
8	310	200	184	278	186	174	263	166	152
9	309	205	187	285	168	159	282	163	152
10	335	200	201	317	199	183	317	197	183
11	363	290	274	360	282	262	361	289	274
12	240	140	110	270	170	40	220	120	85
Сланцевый сульфенол из олефиновых углеводородов [1]	345	280	255	335	272	255	320	260	235
Синтетический алкиларилсульфонат [1]	260	235	210	260	235	210	250	215	200
ДС-РАС-Na[1]	275	235	225	235	196	185	140	95	90

олефиновых углеводородов сланцевой смолы. Наиболее низкие показатели получены для образцов, сырьем для которых служили парафины, синтезированные из легких фракций (опыты 6, 7 и 12). Эти же образцы моющих продуктов показали и самое плохое пенообразование.

По пенообразующей способности и пеноустойчивости большинство полученных моющих веществ, кроме отдельных образцов (например, опыт 11), значительно уступают синтетическому алкиларилсульфонату и сланцевому сульфенолу. Несколько лучшую пенообразующую способность имеют моющие вещества, приготовленные из парафино-нафтенной фракции сланцевой смолы, выделенные из нее обработкой серной кислотой и смесью Каттвинкеля (опыты 8, 9 и 10).

Для определения моющей способности алкилбензолсульфонатов, полученных из парафиновых углеводородов сланцевой смолы, была составлена суммарная проба из активного вещества нескольких образцов моющих (опыты 1, 2, 4, 11). Указанная проба была отправлена во Всесоюзный научно-исследовательский институт жиров. Испытание моющей способности проводилось в жесткой воде (15° нем.)

Таблица 4

Моющая способность алкиларилсульфонатов из сланцевой смолы

Моющее вещество	Концентрация раствора, %			
	0,5	0,375	0,25	0,125
Алкиларилсульфонат из парафиновых углеводородов	77	110	135	65
Алкиларилсульфонат из олефиновых углеводородов				
Образец № 1	40	100	115	33
Образец № 2	54	108	123	42

Примечание. За эталон принят алкилсульфат из жирных спиртов кокосового масла.

при температуре 50°. За эталон был принят алкилсульфат, полученный на основе жирных спиртов кокосового масла.

Приведенные в табл. 4 данные показывают, что исследованный образец моющего вещества, приготовленный из парафиновых углеводородов сланцевой смолы, по моющей способности несколько превосходит сланцевый сульфол, приготовленный из олефиновых углеводородов сланцевой смолы, и так же, как и последний, обладает хорошим моющим эффектом при концентрации поверхностно-активного вещества от 0,25 до 0,37%. При снижении концентрации до 0,125% моющая способность испытываемого образца алкилбензолсульфоната снижается. Такая закономерность наблюдается для всех образцов алкиларилсульфонатов.

Таким образом, парафиновые углеводороды, выделяющиеся при переработке олефинов сланцевой смолы в моющие вещества, необходимо подвергнуть дальнейшей переработке с целью получения из них моющих, которые при добавлении их к основному продукту не ухудшат, а, возможно, даже улучшат его качество.

Кроме моющих веществ, при переработке парафиновых углеводородов получают и смазочные масла. Свойства некоторых из них приведены в табл. 5.

Таблица 5
Свойства смазочных масел, полученных из парафиновых углеводородов сланцевой смолы

Показатели	№ опыта				
	1	2	3	9	10
Удельный вес d_4^{20}	0,9536	0,9452	0,9301	0,9618	0,9732
Коэффициент преломления n_D^{20}	1,5389	1,5300	1,5145	1,5331	1,5490
Вязкость, сст, при 50°	49,33	40,29	36,7	94,2	32,9
„ „ 100°	8,06	7,1	6,47	11,3	5,8
Отношение вязкости при 50° к вязкости при 100°	6,12	5,7	5,7	8,3	5,7
Индекс вязкости	40	40	30	0	10
Коксуемость, %	0,16	0,24	0,07	0,28	0,16
Моторные свойства, %					
испаряемость	92,2	93,0	92,3	89,4	96,5
рабочая фракция	0	0	0	4,4	0,0
лак	7,8	7,0	7,7	6,2	3,5

Смазочные масла, получаемые в виде остатка вакуумной дистилляции алкилата, представляют собой светлые продукты со слабой коксуемостью и низкими индексами вязкости. Такие низкие индексы вязкости характерны для смазочных масел, получаемых в условиях большого избытка ароматических компонентов.

На примере опытов 3 и 5 (табл. 2 и 3) показано, что вакуумную дистилляцию алкилата с выделением смазочных масел можно и не производить, так как при сульфировании суммарного алкилата получают моющие вещества, обладающие такими же поверхностно-активными свойствами, как и продукты сульфирования фракций, выкипающих до 360° (опыты 2, 3, 4, 5 в табл. 2 и 3).

Следовательно, вовлечение в переработку парафиновых углеводородов легких фракций сланцевой смолы дает дополнительное количество моющих средств и смазочных масел. Суммарный материальный

баланс переработки очищенной хлористым цинком фракции сланцевой смолы, выкипающей в пределах 160—300°, при использовании режимов алкилирования и полимеризации приведен в табл. 6.

Таблица 6

Выходы продуктов при полной переработке очищенной фракции сланцевой смолы, выкипающей в пределах 160—300°

Получаемые продукты, вес. % от исходной фракции	Алкилирование	Полимеризация
Активное вещество моющих, полученное при переработке исходной фракции	40,0	24,8
Активное вещество моющих, полученное при переработке парафинов	20,1	28,1
Всего активного вещества моющих	60,1	52,9
Смазочное масло при переработке исходной фракции	21,0	32,0
Смазочное масло из парафинов	6,3	8,3
Всего смазочных масел	27,3	40,3
Общий выход продуктов	87,4	93,2

На основании данных приведенного баланса можно сказать, что при полной переработке очищенных $ZnCl_2$ легких фракций смолы можно

Таблица 7

Свойства поверхностно-активных веществ из исходной фракции и парафино-нафтеновых углеводородов

Поверхностное натяжение растворов моющего вещества, эрг/см ²				Пенообразующая способность водных растворов моющих веществ, мм										
Концентрация раствора, %														
				0,5			0,25			0,125				
		0,5	0,25	0,125	0,0625	Время измерения			высоты столба пены, сек					
						0	30	360	0	30	360	0	30	360

Алкилирование

Исходная фракция														
Опыт III	31,7	32,7	35,4	37,0	290	193	170	241	180	158	200	120	105	
Опыт IV	33,4	33,7	35,1	40,4	246	194	138	377	295	277	360	283	269	
Парафиновые углеводороды														
Опыт I	34,2	33,5	36,2	40,8	311	185	162	270	160	146	244	136	126	
11	32,9	33,6	35,4	39,9	363	290	274	360	282	262	361	289	274	

Полимеризация

Исходная фракция													
Опыт К-16	32,0	35,3	41,1	47,0	316	204	180	245	150	130	220	150	125
Парафиновые углеводороды													
Опыт 4	30,8	30,5	34,5	35,8	240	145	127	260	170	160	240	150	140

Примечания. 1. Данные о парафиновых углеводородах и выходе продуктов при алкилировании (опыты III и IV) взяты из специальных опытов.

2. Данные о парафиновых углеводородах и выходе продуктов при полимеризации (опыт К-16) взяты из опыта, проведенного канд. техн. наук М. Корвом.

получить около 90% продуктов, причем около 30% из них дает вовлечение в переработку парафиновых углеводородов.

Качество продуктов, получаемых при использовании различных режимов переработки смолы, различно. В табл. 7 приведены свойства поверхностно-активных веществ, полученных при переработке исходной фракции и ее парафино-нафтеновой части, а в табл. 8 — свойства получаемых смазочных масел.

Таблица 8

Свойства смазочных масел из исходной фракции и парафиновых углеводородов*

Показатели	Алкилирование				Полимеризация		Смешанное масло	
	Исходная фракция		Парафиновые углеводороды		Исходная фракция	Парафиновые углеводороды	Смесь масел из опытов К-16 и 2	Смесь масел из опытов К-16 и 4
	Опыт III	Опыт IV	Опыт I	Опыт II				
Удельный вес d_4^{20}	0,9170	0,9174	0,9536	0,9618	0,9138	0,9301	0,9144	—
Коэффициент преломления n_D^{20}	1,5127	1,5140	1,5389	1,5300	—	1,5145	1,5105	1,5072
Вязкость, сст, при 50°	38,14	34,2	49,33	94,2	89,8	36,7	66,52	74
„ „ 100°	7,89	6,5	8,06	11,3	13,2	6,47	11,84	12,34
Отношение вязкости при 50° к вязкости при 100°	4,8	5,3	6,12	8,3	6,8	5,7	5,6	6,0
Индекс вязкости	90	50	40	0	70	30	100	90
Коксуемость, %	0,19	0,16	0,16	0,28	0,32	0,07	0,23	0,30
Моторные свойства, %								
испаряемость рабочая фракция	93,7	95,6	92,9	89,4	71,3	92,3	81,0	78,3
лак	0	0	0	4,4	26,6	0	13,5	17,6
Бромное число	6,3	4,4	7,8	6,2	2,1	7,7	5,5	4,1
	11,5	8,7	—	—	5,5	—	—	—

* См. примечания к табл. 7.

Поверхностно-активные вещества, полученные из исходной смолы, имеют более темный цвет и легкий неприятный запах, в то время как продукты, полученные из парафино-нафтеновой части, имеют светло-желтую окраску и почти лишены запаха.

Поверхностное натяжение и пенообразующая способность водных растворов моющих веществ, полученных из исходной фракции и парафино-нафтеновой ее части, почти одинаковы. Несколько худшим поверхностным натяжением обладает темный продукт, полученный при полимеризации исходной легкой фракции. Необходимо отметить, что при извлечении из темных сульфопродуктов несulfулируемых соединений (например, петролейным эфиром) их цвет и запах значительно улучшаются. Поэтому вопрос о более полном отделении несulfулируемых углеводородов от получаемых алкиларилсульфонатов для производства на их основе дополнительного количества продуктов тесно связан с вопросом улучшения качества основных продуктов.

Рассматривая свойства смазочных масел, необходимо отметить хорошие вязкостно-температурные свойства масла, полученного при полимеризации исходной легкой фракции (опыт К-16). Смешение его с маслом, полученным при переработке парафиновых углеводородов, в отношении 4:1 (табл. 6), дает смешанные масла, обладающие высоким индексом вязкости и хорошими моторными свойствами. Поэтому полимеризацию легких фракций смолы с последующей переработкой парафиновых углеводородов можно считать удачным методом одновременного получения смазочных масел и моющих веществ.

Выводы

1. Парафиновые углеводороды, выделяемые при переработке олефиновых и ароматических углеводородов легких фракций сланцевой смолы, целесообразно использовать для получения из них моющих веществ типа алкиларилсульфонатов. Это дает дополнительно около 30% моющих веществ и смазочных масел.

2. Метод переработки состоит в хлорировании парафиновых углеводородов, алкилировании бензола хлорпарафинами и последующем сульфировании алкилата или выделенной из него фракции, выкипающей до 360°. В последнем случае остаток вакуумной дистилляции используется в качестве смазочного масла.

3. Моющие свойства получаемых продуктов несколько лучше, чем моющие свойства алкиларилсульфонатов из олефиновых углеводородов сланцевой смолы с теми же пределами кипения.

Автор приносит свою благодарность кандидату технических наук С. И. Файнгольду, под руководством которого выполнена эта работа.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Файнгольд, Сланцевые смазочные масла, Химия и технология топлива и масел, № 10, 1959.
2. А. И. Гершенович, Синтетические анионные моющие вещества, Химическая наука и промышленность, т. I, № 3, 1956.
3. Ф. Азингер, Химия и технология парафиновых углеводородов, Гостоптехиздат, 1959.
4. А. И. Гершинович, О производстве алкилбензолсульфонатов (сульфола), Химия и технология топлива и масел, № 8, 1957.
5. К. В. Пузицкий, А. И. Рабинович, Я. Т. Эйдус, Синтез моющих веществ из углеводородов синтина, Ж. прикл. химии, т. 32, вып. 2, 1959.
6. Gewinnung von Dodecylbenzol als Handelsware aus der hydriertem spanischen Schieferöl abgetrennten Kerosinfraktion. Chem. Technik, 50, Nr. 1, 1959.
7. Единые методы анализа и оценки моющих средств, ВНИИЖ, Ленинград, 1958.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19. II 1960

ALKÜLARÜÜLSULFONAATIDE TÜÜPI PESEMISVAHENDITE SAAMINE PÕLEVKIVIÖLI PARAFIINSETEST SÜSIVESINIKEST

G. Stepanova,
tehnikakandidaat

Resümee

Artiklis käsitletakse alkülarüülsulfonaatide tüüpi pesemisvahendite sünteesimise probleemi. Lähteaineks kasutatakse põlevkiviöli kergete fraktsioonide töötlemisel kõrvalproduktidena eraldatud parafiinseid süsivesinikke. Meetod koosneb parafiinsete süsivesinike kloreerimisest kuni 20% kloori sisalduseni, bensooli alküleerimisest kloorparafiinidega ja sellele järgnevast alkülaadi sulfureerimisest ning sulfohapete neutraliseerimisest. Sünteesitud alküülbensoolsulfonaadid on pesemisomadustelt mõningal määral paremad põlevkiviöli olefiinsete süsivesinike vastavatest derivaatidest. Parafiinse ja naftense osa eraldamine ja ümbertöötamine annab lähteõile arvestatuna täiendavalt veel 30% pesemisvahendeid ja määrdõlisid.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut*

Saabus toimetusse
19. II 1960

OBTAINING OF DETERGENTS OF THE ALKYLARYLSULFONATE TYPE FROM PARAFFIN HYDROCARBONS OF SHALE OIL

G. Stepanova

Summary

The article deals with the possibility of utilizing paraffin hydrocarbons separated by the treatment of light fractions of shale oil for the obtaining of detergents of the alkylarylsulfonate type. The utilization of the paraffin-naphthene part of these fractions gives, in addition, about 30 per cent of detergents and lubricating oils on the initial fraction.

The method of processing consists in the chlorating of paraffin hydrocarbons until they contain about 20 per cent of chlorine, of alkylating the benzol with chloroparaffins and a subsequent sulfonating of the alkylate. The washing properties of the alkylbenzol-sulfonates obtained in this way are somewhat more effective than those processed from olefinic hydrocarbons of shale oil.

*Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Chemistry*

Received
Febr. 19th, 1960