

О СУЛЬФАТИРОВАНИИ ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

А. Т. КЫЛЛЬ,

кандидат химических наук

И. Б. КУДРЯВЦЕВ

В. А. РИККЕН,

кандидат технических наук

Высокий уровень и быстрое развитие современной техники и непрерывно повышающиеся требования к качеству и эффективности технологических процессов во всех отраслях промышленности в значительной степени связаны с широким применением различных видов поверхностноактивных веществ.

Проблема замены обычного мыла синтетическими моющими и смачивающими веществами, полученными на базе продуктов переработки различных видов сырья, имеет большое значение для современной химической технологии и народного хозяйства в целом.

В соответствии с Директивами XX съезда партии по шестому пятилетнему плану из мыловаренной промышленности за счет внедрения производства синтетических моющих средств к 1960 г. намечено высвободить до 400 тысяч тонн естественных жиров и масел. Отсюда становится понятным, какое значение придается в настоящее время изысканию источников получения гидрофобной составляющей синтетических моющих средств.

С другой стороны, средние фракции смолы прибалтийских горючих сланцев, до сих пор используемые в основном как энергетическое топливо, являются по сути дела смесью весьма ценных химических соединений, которые при соответствующей обработке могли бы служить сырьем для органического синтеза.

В частности, значительное содержание олефиновых углеводородов в сланцевой смоле является предпосылкой для получения гидрофобной составляющей поверхностно-активных веществ.

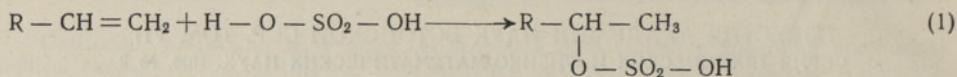
В связи с этим Институт химии АН ЭССР уже в течение ряда лет занимается изучением возможностей получения синтетических моющих веществ на базе средних фракций сланцевой смолы.

А. Т. Кыль с сотрудниками [1] показали возможность получения анионных поверхностноактивных веществ (Na-солей моноалкилсульфатов — сульфопродукта) путем сульфозтерификации концентрированной серной кислотой олефиновых углеводородов обесфеноленных средних фракций сланцевой смолы и выявили возможность применения этих веществ в народном хозяйстве в качестве моющего и эмульгирующего средства (эмульсол, карболинеум, креолин, флотореагент и др.).

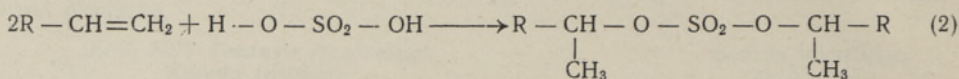
Однако требовалось еще провести ряд исследований, позволивших определить оптимальные условия технологического процесса получения Na-солей вторичных моноалкилсульфозфиром.

В течение двух последних десятилетий реакция синтеза моноалкилсульфатов на базе индивидуальных непредельных углеводородов является объектом изучения для целого ряда авторов. Несмотря на это, до настоящего времени опубликовано очень мало литературных материалов, касающихся исследования аналогичных реакций для более сложного углеводородного состава, например нефтяного крекинг-сырья или, более того, для фракции сланцевой смолы. В последнем случае приходится иметь дело в основном с зарубежной литературой, весьма бедной конкретными цифровыми данными [2—4].

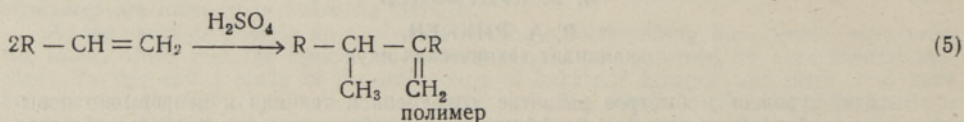
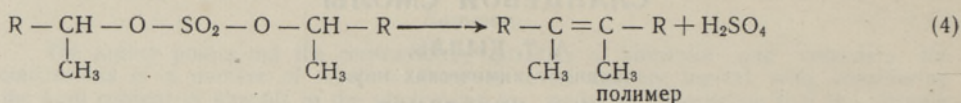
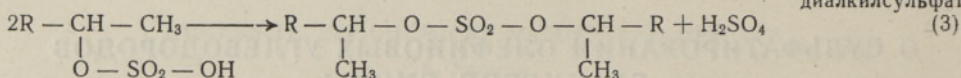
Процесс синтеза моноалкилсульфатов заключается в присоединении серной кислоты к олефиновым углеводородам по месту двойной связи:



При этом возможно протекание ряда побочных реакций, ведущих к снижению сырьевого потенциала и одновременно выхода и даже качества продукта:



диалкилсульфат



Следует отметить, что удельный вес таких паразитических реакций колеблется в широких пределах в зависимости от условий ведения процесса, а также, конечно, и от характера исходного сырья.

Распределение олефиновых углеводородов в средних фракциях сланцевой смолы [5, 6] и их поведение при сульфоэтерификации [7] свидетельствуют о целесообразности использования в качестве исходного сырья фракции 200—300°.

Определение оптимальных условий процесса сульфоэтерификации

В настоящей работе в качестве исходного сырья для изучения оптимальных условий процесса получения сульфопродукта служила обесфеноленная и предварительно рафинированная 95% серной кислотой (в количестве 3%, считая на сырье) фракция 200—300° легкой смолы туннельных печей комбината «Кивийли». Характеристика указанной фракции приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика рафинированной фракции 200—300° легкой смолы туннельных печей комбината «Кивийли»

Показатели		Показатели	
Удельный вес d_4^{20}	0,8660	Бромное число, г Вг/100 г .	65,0
Показатель преломления n_D^{20}	1,4698	Элементарный состав, %:	
Стандартная разгонка:		углерод	84,56
начало кипения, °С	176	водород	12,68
10% выкипает до °С	194	сера	0,94
20% " " "	201	кислород	1,82
50% " " "	230	Групповой состав, вес. %:	
80% " " "	255	парафиновые и нафтено-	
95% " " "	290	вые углеводороды	26,8
конец кипения, °С	297	олефиновые углеводороды	25,2
Вязкость при 20°, сст.	2,60	ароматические углеводороды	
		роды	37,9
		нейтральные кислородные	
		соединения	10,1

Основными условиями процесса сульфоэтерификации олефиновых углеводородов, определяющими качество и количество конечного продукта, являются:

- 1) температура процесса сульфоэтерификации,
- 2) количественное соотношение кислота — олефин,
- 3) время процесса сульфоэтерификации,
- 4) концентрация серной кислоты.

В связи с тем, что элементы конструкции сульфуратора также играют существенную роль в процессе сульфоэтерификации, все выполненные в настоящей работе эксперименты были проведены в одинаковых условиях.

Сульфоэтерификация олефиновых углеводородов осуществлялась в круглодонной трехгорлой стеклянной колбе емкостью 500 мл.

Смесительное устройство состояло из электромотора с числом оборотов 3000 об/мин и стеклянной пропеллерной мешалки.

Температура процесса сульфоэтерификации. Как показывают имеющиеся литературные данные [2—4, 7], температура реакции между концентрированной серной кислотой и олефиновыми углеводородами при одинаковом молекулярном весе последних зависит в основном от строения олефиновых углеводородов и для случая сульфоэтерификации соединений с числом углеродных атомов в молекуле $C_{12}—C_{20}$ колеблется в пределах $10—15^\circ$ и не должна превышать 20° .

Все эксперименты сульфоэтерификации, приведенные в настоящей работе, велись при температуре 15° .

Количественное соотношение серная кислота — олефиновые углеводороды. Как и большинство реакций органического синтеза, сульфоэтерификация олефиновых углеводородов является равновесной реакцией.

С целью установления оптимального избытка серной кислоты, необходимого для наиболее полного использования имеющихся во фракции $200—300^\circ$ олефиновых углеводородов, была проведена сульфоэтерификация при избытке 1,2, 1,5 и 2,0 моля серной кислоты на моль олефиновых углеводородов.

Критерием эффективности процесса служили выход сульфопродукта из масляного и кислотного слоя, а также количество непрореагировавших олефиновых углеводородов в остаточном масле, определяемых амперометрическим титрованием бромид-броматным раствором [8]. Результаты определений представлены в табл. 2.

Таблица 2

Эффективность процесса сульфоэтерификации в зависимости от количества концентрированной серной кислоты

Количество H_2SO_4 , моль/моль олефинов	Выход сульфопродукта, вес. %			Бромное число остаточного масла, г Br/100г
	из масляного слоя	из кислот- ного слоя	суммарный	
1,2	6,5	10,3	16,8	35,7
1,5	9,1	13,6	22,7	29,0
2,0	7,3	14,2	21,5	24,3

На основании сопоставления данных выхода сульфопродукта и величины бромных чисел остаточного масла можно прийти к следующим выводам:

1. Сульфоэтерификация олефиновых углеводородов серной кислотой, взятой в количестве, соответствующем молярному соотношению 1,2 : 1, является недостаточной.

2. Сульфоэтерификация, проведенная при молярном соотношении серная кислота — олефиновые углеводороды 1,5 : 1, обеспечивает максимальный выход сульфопродукта из масляного слоя.

3. Дальнейшее увеличение количества концентрированной серной кислоты до молярного соотношения 2 : 1 создает, по-видимому, слишком жесткие условия реакции. Последнее ведет к увеличению удельного веса побочных реакций, в частности реакции полимеризации, уменьшая тем самым полезное использование (выход сульфопродукта) олефиновых углеводородов.

Таким образом, соотношение 1,5 : 1, обеспечивающее максимальный выход сульфопродукта из масляного слоя, является оптимальным молярным соотношением концентрированной серной кислоты и олефиновых углеводородов в процессе их сульфоэтерификации.

Продолжительность процесса сульфоэтерификации. При периодическом процессе сульфоэтерификации продолжительность сульфатирования имеет весьма большое значение. Согласно имеющимся литературным данным [2], эффективность протекания паразитических реакций зависит в основном от времени контакта олефиновых углеводородов с концентрированной серной кислотой.

Для определения оптимального времени сульфоэтерификации была проведена серия опытов с различной продолжительностью протекания процесса, начиная от 5 минут и кончая шестью часами.

Критерием эффективности процесса, как и для случая определения оптимального избытка кислоты, служил выход сульфопродукта, а так-

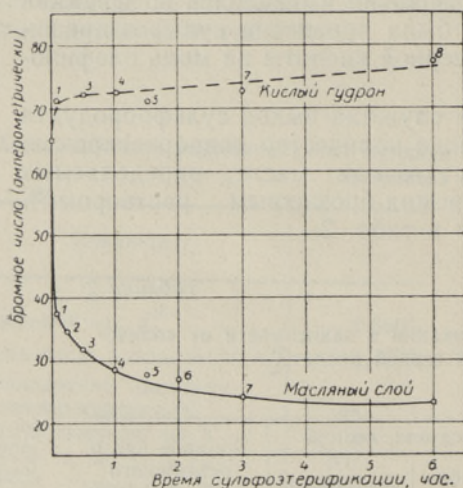


Рис. 1. Изменение глубины сульфоэтерификации олефиновых углеводородов фракции 200—300° сланцевой смолы в зависимости от продолжительности сульфоэтерификации.

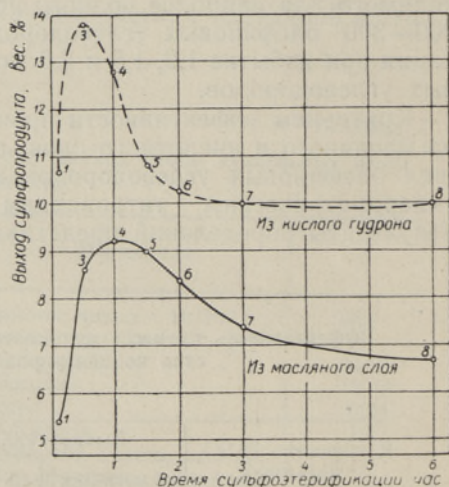


Рис. 2. Выход сульфопродукта в зависимости от времени сульфоэтерификации.

же величина бромного числа остаточного масляного слоя и нейтрализованного кислого гудрона.

Результаты определений приведены на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1, глубина сульфозетерификации в течение первого часа растет особенно интенсивно. Так, в течение первых пяти минут сульфозетерификации величина бромного числа масляного слоя снижается до 37—38 единиц и в течение одного часа до 28 единиц.

При дальнейшей сульфозетерификации снижение величины бромного числа масляного слоя является незначительным и после шестичасового сульфатирования приближается к 24—23 единицам.

Величина бромного числа кислого гудрона (рис. 1) вначале (в течение пятиминутной сульфозетерификации) возрастает на 6—7 единиц, в дальнейшем увеличивается равномерно и после шестичасового сульфатирования достигает 77 единиц. Последнее, по-видимому, связано с концентрацией непредельных углеводородов в кислом гудроне.

С другой стороны, несомненный интерес представляет полезная глубина сульфозетерификации олефиновых углеводородов — выход сульфопродукта — в зависимости от продолжительности процесса сульфозетерификации.

На рис. 2 представлены кривые выхода сульфопродукта, которые имеют ярко выраженный максимум в пределах длительности сульфирования, равной 1 часу для масляного слоя и 0,5 часа для кислого слоя (гудрона). Дальнейшее увеличение продолжительности сульфозетерификации (до трех часов) ведет к значительному уменьшению выхода Na-солей моноалкилсульфоэфиров (7,5% из масляного слоя и 10,0% из кислого гудрона), после чего увеличение продолжительности сульфозетерификации мало влияет на выход продукта.

Таким образом, следует считать, что при периодическом процессе сульфозетерификации слишком продолжительный контакт олефиновых углеводородов и концентрированной серной кислоты создает благоприятные условия для протекания реакции полимеризации и концентрации непредельных углеводородов в кислом гудроне, что, естественно, ведет к снижению полезной глубины сульфозетерификации исходного сырья.

Из вышеупомянутого следует, что в случае периодического процесса сульфозетерификации фракции 200—300° сланцевой смолы оптимальное время сульфозетерификации не превышает одного часа.

Концентрация серной кислоты. Как показывают имеющиеся литературные данные [3], концентрация серной кислоты и продолжительность процесса сульфозетерификации олефиновых углеводородов оказывают большое влияние на синтез нежелательных диалкилсульфатов, образующихся параллельно с моноалкилсульфатами или на основе последних.

Известно, что выход диалкилсульфатов падает с увеличением концентрации кислоты в пределах 92—100%. Естественно, что величина концентрации имеет определенное оптимальное значение, так как слишком высокая концентрация серной кислоты вызовет интенсивную полимеризацию олефиновых углеводородов, которая снижает выход ценного сульфопродукта, получаемого из масляного слоя.

В связи с этим была проведена сульфозетерификация фракции 200—300° серной кислотой различной концентрации, начиная от 92% и кончая моногидратом.

Критерием эффективности процесса, как и в случае предшествующих определений, служили выход сульфопродукта и величина бромных чисел остаточного масла и нейтрализованного кислого гудрона.

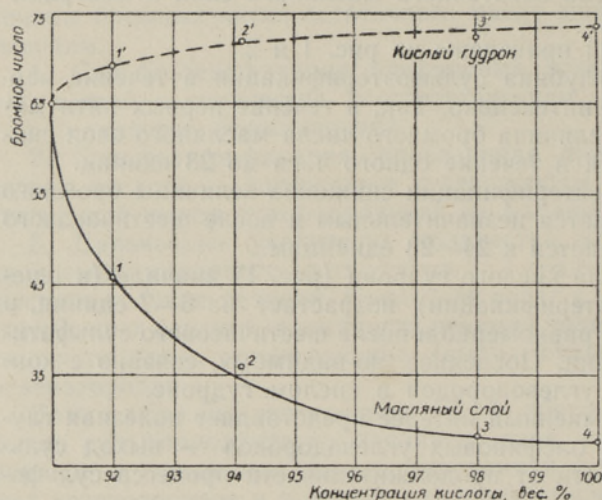


Рис. 3. Изменение глубины сульфозетирификации олефиновых углеводородов фракции 200—300° сланцевой смолы в зависимости от концентрации применяемой серной кислоты.

Результаты определений приведены на рис. 3 и 4. Как явствует из рис. 3 (нижняя кривая), глубина сульфозетирификации пропорциональна концентрации серной кислоты. Содержание олефиновых углеводородов в масляном остатке фракции 200—300° с возрастанием концентрации серной кислоты быстро уменьшается и в случае моногидрата достигает минимума. Однако разница в содержании непредельных углеводородов масляных остатков, полученных в результате обработки серной кислотой в концентрациях 97 и 100%, является весьма незначительной (величина бромных чисел в этом случае составляет соответственно 27 и 29 единиц).

Величина бромного числа кислого гудрона (верхняя кривая) возрастает пропорционально увеличению концентрации серной кислоты и в случае применения моногидрата достигает 73 единиц. Это связано, по-видимому, как и в случае определения продолжительности процесса сульфозетирификации, с концентрацией непредельных углеводородов в кислом гудроне.

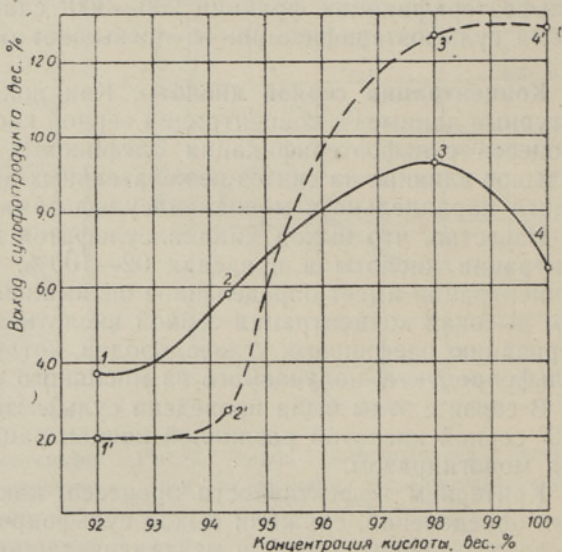


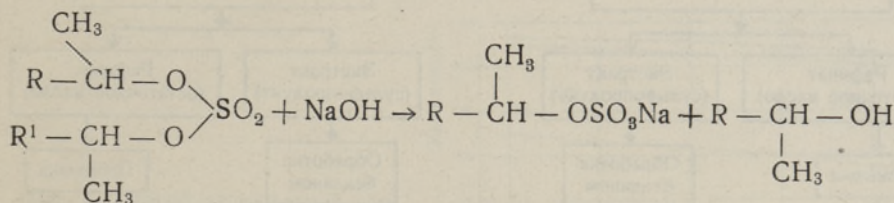
Рис. 4. Выход сульфопродукта в зависимости от концентрации применяемой серной кислоты.

На рис. 4 представлены кривые выхода сульфопродукта в зависимости от концентрации применяемой в процессе серной кислоты. Из рисунка видно, что максимальная величина полезной глубины сульфозетирификации соответствует серной кислоте, имеющей концентрацию 98%. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты ведет к увеличению растворимости моноалкилсульфоэфиров в кислом гудроне, что снижает выход ценного сульфопродукта из масляного слоя.

Из сказанного следует, что все разобранные выше условия процесса синтеза вторичных моноалкилсульфоэфиров являются решающими и каждое из них в отдельности определяет выход и качество конечного продукта.

Следует, однако, отметить, что даже при благоприятных условиях ведения процесса синтеза параллельно с целевыми вторичными моноалкилсульфоэфирами образуются и поверхностноинактивные диалкилсульфаты. Было установлено, что в процессе синтеза вторичных моноалкилсульфоэфиров образуется 20% диалкилсульфатов, считая на выход сульфопродукта.

С целью увеличения выхода сульфопродукта после нейтрализации реакционной смеси водным раствором едкой щелочи, в технологической схеме процесса предусматривается щелочной гидролиз диалкилсульфатов по реакции:



Таким образом получают Na-соли вторичных моноалкилсульфатов и вторичные спирты.

Согласно имеющимся литературным данным [7], алкильные группы диалкилсульфатов в отношении гидролиза являются неравноценными. В соответствии с этим проведена серия опытов, позволивших установить кинетику процесса гидролиза диалкилсульфатов.

Результаты проведенных определений представлены на рис. 5.

Из рисунка следует, что основная часть диалкилсульфатов (степень разложения 92—94%) гидролизуются в щелочном растворе при температуре 60—70° в течение 1,5 часов. Вследствие этого общий выход Na-солей вторичных моноалкилсульфатов увеличивается на 12%.

Следовательно, щелочной гидролиз диалкилсульфатов при температуре 60—70° в течение 1,5 часов является оптимальным.

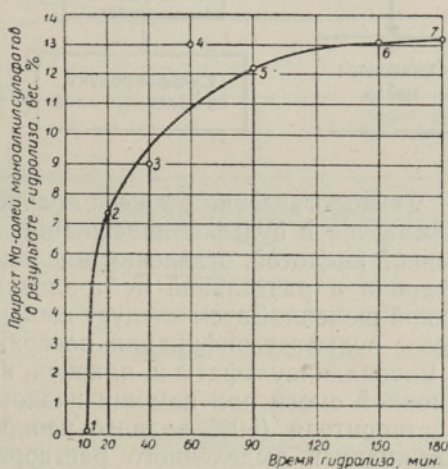
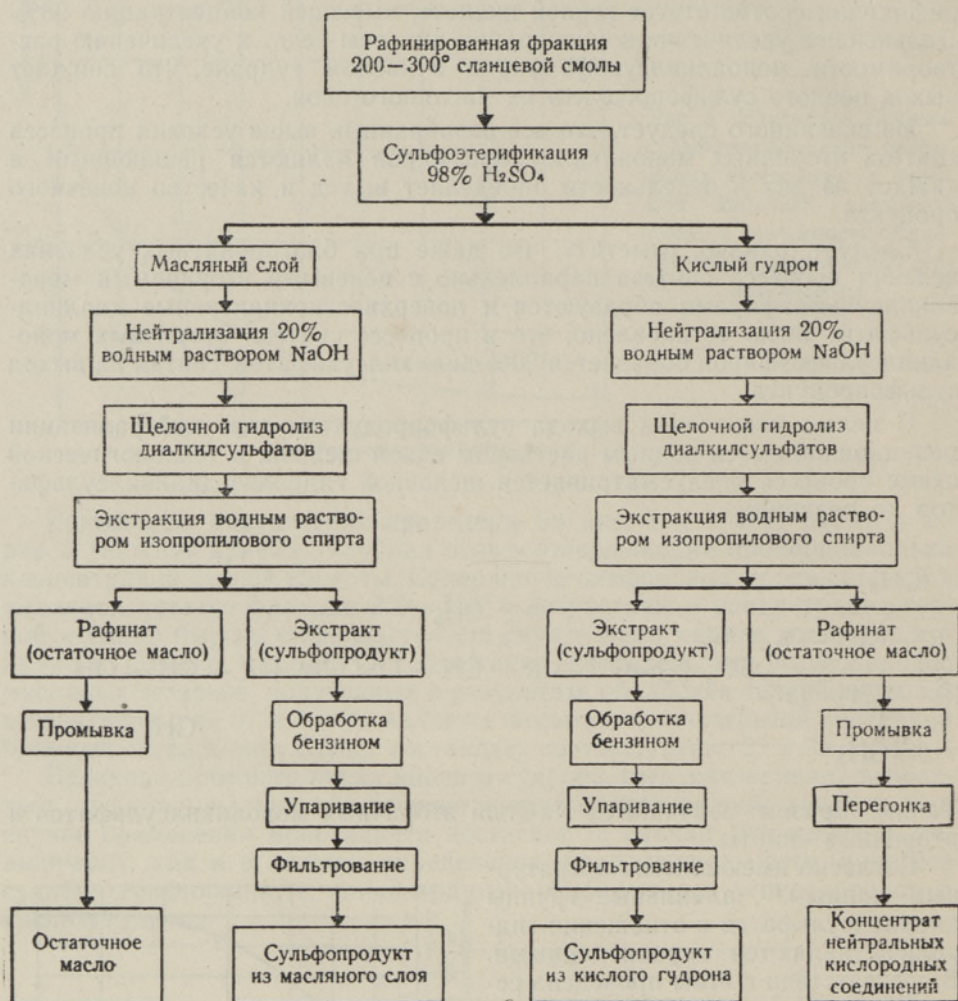


Рис. 5. Прирост выхода сульфопродукта в зависимости от продолжительности процесса гидролиза.

Принципиальная схема синтеза Na-солей вторичных моноалкилсульфатов



Технологический процесс получения сульфопродукта (см. схему) заключается в сульфозертификации исходного сырья концентрированной серной кислотой, отделении масляного слоя от образовавшегося кислого гудрона и отдельной нейтрализации обоих слоев водным раствором едкой щелочи. Затем следует щелочной гидролиз образовавшихся в процессе сульфозертификации поверхностно-инактивных диалкилсульфатов в моноалкилсульфаты и, наконец, выделение целевого продукта из реакционной смеси при помощи низкомолекулярного кислородсодержащего растворителя (50% водного изопропилового спирта) с последующей рафинацией выделенного раствора Na-солей моноалкилсульфатов и упариванием готового продукта до требуемой консистенции.

Указанные операции проводятся параллельно при обработке обоих слоев.

Таким образом получают сульфопродукт из масляного слоя и сульфопродукт, выделенный из гудрона. Первый, по сравнению с сульфопро-

дуктом, полученным из гудрона, обладает более высокими качествами по цвету, запаху, а также поверхностноактивным свойствам.

Основным процессом в данном случае является процесс синтеза моноалкилсульфатов, определяющий такие основные показатели, как выход и качество продукта.

В результате процесса синтеза, согласно прилагаемой схеме, выход сульфопродукта из масляного слоя и кислого гудрона составляет соответственно 10—12 и 14—15%, считая на исходную фракцию, кипящую в пределах 200—300°.

Технологические свойства сланцевого «Типола»

Получаемые по методу Института химии АН ЭССР Na-соли моноалкилсульфатов на базе олефиновых углеводородов предварительно обогороженной фракции 200—300° сланцевой смолы исследовались с целью выявления их пригодности в качестве заменителей мыла.

Была определена пенообразовательная способность^[10] растворов сульфопродуктов, получаемых из масляного и кислотного слоя в жесткой воде (15° н.) при 20° С.

Результаты определений приведены на рис. 6 и 7.

Кривые 1, 2, 3, 4 и 5 обозначают пенообразовательную способность

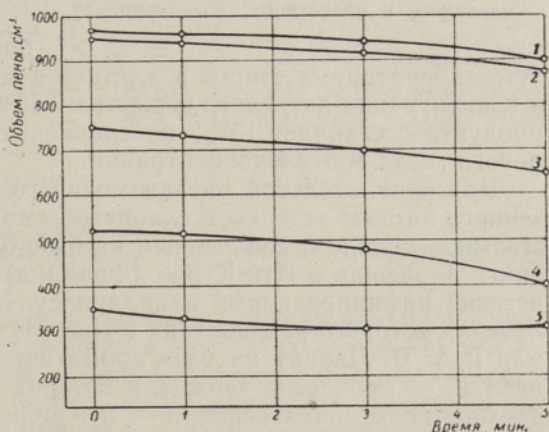


Рис. 6. Пенообразовательная способность сульфопродукта, полученного из масляного слоя.

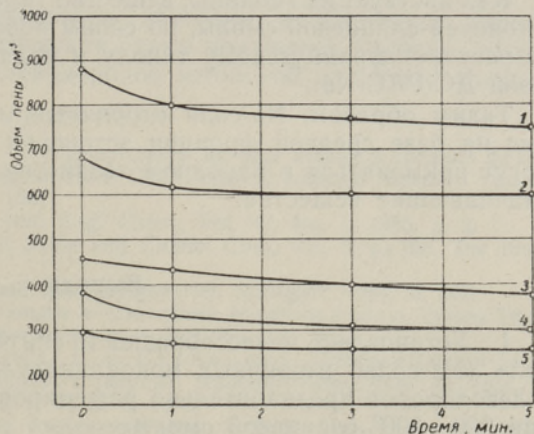


Рис. 7. Пенообразовательная способность сульфопродукта, полученного из кислотного слоя (гудрона).

водных растворов сульфопродукта, концентрация активного вещества в которых составляет соответственно 1,0, 0,5, 0,25, 0,125 и 0,063%.

На рис. 8 сравнивается поверхностное натяжение растворов сульфопродукта, полученного из масляного и кислотного слоя, определенное по методу А. Н. Ребиндера.

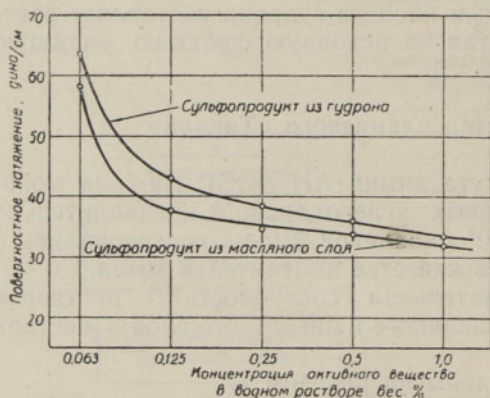


Рис. 8. Поверхностное натяжение водных растворов сульфопродукта, полученного из масляного и кислотного слоя (гудрона).

туте лабораторных стирок в жесткой воде (15° н.) при температуре 40° и концентрации активного вещества 0,25% моющая способность сульфопродукта составляет 137% по сравнению с моющей способностью жирового мыла той же концентрации.

Для сравнительной оценки моющего вещества типа «Типол», полученного на базе эстонской сланцевой смолы, с другими моющими веществами — типолом, полученным на базе олефиновых углеводов крекинга парафина в Пти-Курон (Франция), и ДС-РАС-Na (Детергент советский рафинированный алкиларилсульфонат натрия), технология получения которого разработана в Институте нефти АН СССР (М. А. Гейман и А. Я. Ларин) на базе ароматических углеводородов природных нефтей, — приведена табл. 3, в которой даны основные показатели поверхностноактивных веществ — пенообразовательная способность и поверхностное натяжение.

Как явствует из таблицы, вещество типа «Типол», полученное на базе эстонской сланцевой смолы, по своим поверхностноактивным свойствам не уступает французскому типулу и является более эффективным, нежели ДС-РАС-Na.

Таким образом, Na-соли вторичных моноалкилсульфатов, полученные на базе средней фракции эстонской сланцевой смолы, с успехом могут применяться в народном хозяйстве как синтетические моющие и смачивающие вещества.

Выводы

1. Установлена целесообразность синтеза моющих веществ типа «Типол» (Na-солей вторичных моноалкилсульфатов) на базе олефиновых углеводородов предварительно рафинированной серной кислотой фракции 200—300° сланцевой смолы.

2. В результате приведенных выше исследований установлены оптимальные параметры синтеза на базе олефиновых углеводородов сланцевой смолы моющих веществ типа «Типол» в условиях периодического процесса.

Таблица 3

Сравнительная характеристика некоторых видов поверхностноактивных веществ

А. Пенообразовательная способность, см³

Поверхностноактивное вещество	1,0 % раствор			0,1 % раствор		
	через			через		
	0 сек.	30 сек.	3 мин.	0 сек.	30 сек.	3 мин.
Типол (Na-соль вторичного моноалкилсульфата, Франция)*	640	640	640	590	590	590
ДС-РАС-Na (опытная партия 89)*	590	590	565	110	40	0
Типол (сланцевый, эстонский)**	980	980	940	540	540	490
	880	840	780	390	350	300

Б. Поверхностное натяжение, дина/см

Поверхностноактивное вещество	0,1% раствор	0,5% раствор	1,0% раствор	2,0% раствор
Типол (Франция)	44,69	31,55	33,1	32,5
ДС-РАС-Na	71,4	35,4	35,4	35,4
Типол (сланцевый, эстонский)	39,5	34,0	32,5	—
	46,5	35,5	34,0	

* Данные получены из Института нефти АН СССР.

** В числителе приведены соответствующие данные для типа, полученного из масляного слоя, в знаменателе — из гудрона.

3. Из сопоставления поверхностноактивных свойств моющего вещества типа «Типол», получаемого по методу Института химии АН ЭССР, с моющими препаратами, получаемыми из нефтяного сырья, следует, что данный продукт является более эффективным поверхностноактивным веществом, чем ДС-РАС-Na и не уступает в этом отношении французскому типу.

4. В соответствии с полученными данными в Институте химии АН ЭССР составлена технологическая схема получения моющего вещества типа «Типол» на базе углеводородов эстонской сланцевой смолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Кыль и Э. И. Кеель, Сульфопродукты на базе легких и средних фракций сланцевой смолы и их применение, Сб. «Горючие сланцы. Химия и технология», вып. 2, Эстгосиздат, 1956.
2. G. S. Inskeep, A. Mussard, Ind. Eng. Chem., Vol. 47, No. 1, 1955, p. 2.
3. D. Stewart and Mc Neill, Oil Shale and Cannel Coal, Vol. 2, p. 758, The Inst. of Petr., 1951.
4. H. Stüpel, Syntetische Wasch- und Reinigungsmittel, Stuttgart, 1954, S. 347.
5. О. Г. Эйзен, Сборник статей по химии и технологии горючего сланца, Труды Таллинского политехнического института, вып. II, 1955, стр. 88.
6. А. Т. Кыль, С. И. Файнгольд, Г. Г. Степанова, Стабилизация и очистка сланцевого бензина установок с твердым теплоносителем, Изв. АН ЭССР, Серия техн. и физ.-мат. наук, т. V, № 3, 1956.
7. Ч. Сьютер, Химия органических соединений серы, ч. I, Изд. иностр. лит., 1950, стр. 17 и 77.

8. H. D. Dubois, D. A. Skoog, Anal. Chem., 20, 1948, p. 624.
 9. Melliand Textilberichte, B. XVIII, 10, 1937, S. 812—813.

Институт химии
 Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
 21 I 1958

PÕLEVKIVIOLI OLEFIINSETE SÜSIVESINIKE SULFATEERIMINE

A. Kõll,
 keemiateaduste kandidaat

I. Kudrjavtsev

• V. Rikken,
 tehniliste teaduste kandidaat

Resümee

Artiklis käsitletakse põlevkiviõli olefiinide sulfateerimise (sulfoesteriifitseerimise) tingimusi, sulfateerimisel saadud Na-monoalküülsulfaate ning nende pindaktiivsete omaduste määramist ja võrreldakse neid nafta baasil toodetud sünteetiliste detergentidega «Teepol» ja ДС-РАС.

Selgus, et sekundaarsete Na-monoalküülsulfaate tüüpi pesemisainete («Teepol») sobivaks lähteaineks on defenoleeritud ja väävelhappega rafineeritud põlevkiviõli fraktsioon 200—300°. Sulfateerimisprotsessi optimaalseteks parameetriteks osutus väävelhappe kontsentratsioon 98%, väävelhapat ühe mooli olefiinide kohta 1,5 mooli, reaktsiooni temperatuur 10—20° ja fraktsiooni väävelhappega kontakteerimise aeg mitte üle 1 tunni. Pärast sulfateerimist eraldatakse happekiht õlikihist ja neutraliseeritakse mõlemad kihid NaOH vesilahusega. Seejärel töödeldakse mõlemad kihid, kasutades järgmist skeemi: leelistatud lahuseid (õli- ja happekihti) soojendatakse dialküülsulfaatide hüdrolüüsamise eesmärgil 60—70° juures 1,5 tundi, Na-monoalküülsulfaadid ekstraheeritakse isopropüülalkoholi vesilahusega, sulfateerimata komponentide kõrvaldamiseks töödeldakse alkohoolseid lahused bensiiniga ja aurutatakse soovitud kontsentratsioonini. Kui sulfateerida põlevkiviõli ülalnimetatud parameetrite piires, siis toimub kõrvalreaktsioone minimaalselt ja Na-monoalküülsulfaate saagis on maksimaalne, moodustades 21—24% lähtefraktsioonist.

Võrreldes happekihist eraldatutega on õlikihist saadud Na-monoalküülsulfaadid kvaliteetsemad — nad on värvuselt heledamad, parema lõhnaga, suurema pindaktiivsusega, parema vahutamis- ja pesemistoimega. Põlevkivi olefiinidest valmistatud pesemisainete (Na-monoalküülsulfaatide) võrdluskatsed sünteetiliste detergentidega näitavad, et need ained oma pindaktiivsetelt omadustelt ületavad «Teepoli» (prantsuse toode), on tunduvalt kvaliteetsemad ДС-РАС-ist ja võivad edukalt asendada seepe.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
 Keemia Instituut

Saabus toimetusse
 21. I 1958

THE SULFATION OF OIL-SHALE OLEFINIC HYDROCARBONS

A. Kõll, I. Kudryavzev, V. Rikken

Summary

The article deals with the study of the conditions of the sulfation (sulfoesterification) of oil-shale olefins and the determination of the surface-active properties of the obtained products (Na-monoalkyl sulfates) as well as with their comparison with the synthetic detergents «Teepol» and ДС-РАС, manufactured on a naphtha base.

An adequate starting matter for obtaining detergents of the secondary Na-monoalkylsulfate type («Teepol») is the dephenolized and sulfuric acid — refined oil shale fraction 200—300°.

The optimal parameters of the sulfation process are as follows: sulfur concentration — 98%, quantity of sulfur — 1.5 gram-molecules per olefins, temperature of reaction — 10—20° and the contact duration of the fraction with sulfur — not over 1 hour. After the sulfation the acid-layer is separated from the oil-layer and both layers are neutralized by means of a NaOH aqueous solution. Both layers are then treated according to the following scheme: in order to hydrolyze the dialkyl-sulfates, the alkalized solutions, — the oil- and the acid-layer —, are warmed up to 60—70° in the course of 1.5 hours, the Na-monoalkylsulfates are extracted by means of an aqueous solution of isopropyl-alcohol, the alcoholic solutions are treated with benzine in order to remove the unsulfated components and evaporated up to a desired degree of concentration. In sulfating the shale-oil within the limits of the above-mentioned parameters, the course of by-reactions proves to be minimal and the yield of Na-monoalkylsulfates in the given conditions is a maximal one, amounting to 21—24% per starting fraction. The Na-monoalkylsulfates separated from the oil-layer are, in comparison with those separated from the acid-layer, of a better quality, having a lighter hue, a better smell, a higher surface activity and a better foaming and cleansing capacity. Comparative tests carried out between the detergents manufactured from oil-shale olefins and other synthetic detergents have proved that the surface activity of the former surpasses even that of the «Teepol» (French product) and that their quality is markedly superior to that of the ДС-РАС. Synthetic detergents of the «Teepol» type manufactured from oil-shale olefins can substitute soaps.

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

Received
Jan. 21, 1958