

УДК 661.185:66.02

Дзевочко О.М., к.техн.н., доцент, Подустов М.О., д.техн.н., професор

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"*

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СУЛЬФАТУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ГАЗОПОДІБНИМ ТРИОКСИДОМ СІРКИ**

**Ключові слова:** органічна речовина, триоксид сірки, процес сульфатування, лабораторна установка, об'ємний реактор, поверхнево-активна речовина.

**Вступ.** Поверхнево-активні речовини (ПАР) отримали широке розповсюдження як у побуті, так і в промисловості [1, 2]. У щорічних довідкових виданнях перелічуються тисячі варіантів використання ПАР в самих різних областях народного господарства. ПАР мають асиметрично побудовану молекулу, яка містить гідрофільну і гідрофобну групи. Цією дифільною структурою і пояснюється поверхнева активність молекул ПАР, тобто їх здатність накопичуватися на поверхні.

Однією з основних стадій виробництва ПАР є стадія сульфатування органічної сировини різними сульфоагентами. Аналіз історії розвитку технології сульфатування показав [3, 4], що практично всі основні типи промислових ПАР були одержані в різний час шляхом сульфатування органічної сировини сірчаною кислотою, олеумом, хлорсульфоновою кислотою сульфаміновою кислотою і газоподібним триоксидом сірки.

Найбільшого поширення в практиці зарубіжних фірм в якості сульфатуючого агенту отримав газоподібний триоксид сірки [5]. Сульфатування газоподібним триоксидом сірки має ряд переваг [6], зокрема виключається відпрацьована сірчана кислота, досягається високий ступінь перетворення вихідної сировини.

Необхідно зупинитися на сировинній базі для одержання ПАР. Слід зазначити, що сульфатуванню підлягають як поодинокі продукти, так і їх суміші. Сульфатуванню сумішей органічної сировини приділяється менше уваги, ніж одиначній сировини, хоча використовується в промисловості і побуті як правило суміші ПАР.

**Ціль та задачі дослідження.** Метою досліджень є розробка процесу сульфатування органічної сировини газоподібним триоксидом сірки з одержанням поверхнево-активних речовин високої якості.

**Матеріали та методи дослідження процесу сульфатування.** В якості органічної сировини був обраний вищий спирт фракції  $C_{12} - C_{14}$  з середньою молекулярною масою 188 г/моль при сульфатуванні одиначної сировини та його суміш з моноетаноламідом жирних кислот кокосової олії з середньою молекулярною масою 280 г/моль при сульфатуванні сумішей органічних продуктів.

Дослідження проводилися на лабораторній установці представленої на рис. 1.

Робота на установці проводилася таким чином. В реактор 11 завантажувалася необхідна кількість органічної сировини. Очищене у фільтрі 1 повітря надходило в компресор 2. Стисле повітря далі накопичувалось в ресивері 3. З ресивера повітря через осушувач 5 і ротаметр 6 подавалося у випарник 9, сюди ж подавався і рідкий  $SO_3$  з дозатора 8. Газова суміш з випарника прямувала через холодильник 10 в реактор 11, де і проходила взаємодія  $SO_3$  з органічною сировиною. Температура в реакторі підтримувалася за допомогою термостату 12.

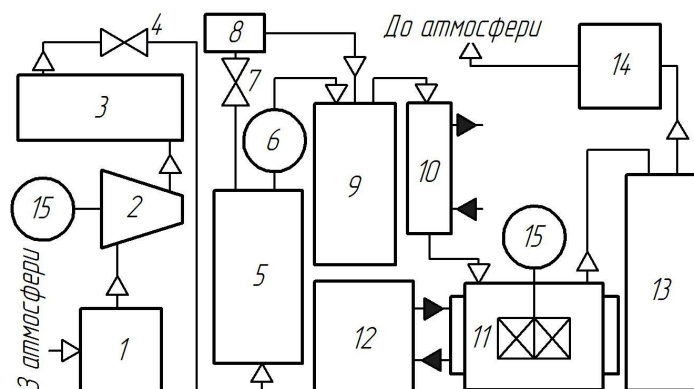


Рисунок 1 – Лабораторна установка з об'ємним реактором сульфатування  
 1 – фільтр; 2 – компресор; 3 – ресивер; 4 – вентиль; 5 – осушувач; 6 – ротаметр; 7 – редуктор;  
 8 – дозатор; 9 – випарник; 10 – холодильник; 11 – реактор; 12 – термостат; 13 – абсорбер;  
 14 – фільтр; 15 – електродвигун

Ступінь сульфатування органічної сировини визначали хімічним аналізом зразків нейтралізованих продуктів сульфатування. Поверхневий натяг водних розчинів ПАР вимірювали тензіометром Дю-Нуї.

**Основна частина.** В ході експериментальних досліджень було встановлено, що сульфатуванням вищих спиртів фракції  $C_{12} - C_{14}$  та їх сумішей, які включають 5–20 % моноетаноламідів жирних кислот (МЕА ЖК) кокосового масла досягається одержання продуктів на сумішах, які мають більш низький поверхневий натяг, особливо при низьких концентраціях ПАР (рис. 2).

Температуру процесу сульфатування підтримували 318К, мольне співвідношення сульфатуючого агента до органічного сировини 1,1: 1,0, концентрація триоксида сірки 5% об. Реакційну суміш нейтралізували 12% водним розчином гідроксиду натрію.

Експериментальні дослідження показали також, що при сульфатуванні суміші вищого спирту і МЕА ЖК кокосового масла збільшення вмісту МЕА ЖК веде до падіння ступеня сульфатування і підвищенню кольоровості одержуваних паст (табл. 1).

Таблиця 1 – Залежність ступеня сульфатування і кольоровості паст від змісту МЕА ЖК в вихідній суміші (% мас.)

Показники	Концентрація МЕА ЖК в суміші		
	5	10	15
Ступінь сульфатування, $\eta$ , %	93,2	92,9	91,4
Кольоровість паст, j, одиниць за йодною шкалою (5% розчин)	1	2	5

Погіршення якості одержуваних ПАР обумовлено збільшенням в'язкості реакційної маси в ході процесу сульфатування. Експериментальні дослідження показали, що вміст МЕА ЖК в вищих спиртах доцільно підтримувати на рівні 10% мас.

Аналіз літературних даних [7] показав, що основними технологічними параметрами при проведенні процесу сульфатування є: мольне співвідношення реагентів, концентрація триоксида сірки в газоповітряному потоці, температура в реакторі. Тому в подальшому уточнювали кількісні дані цих параметрів.

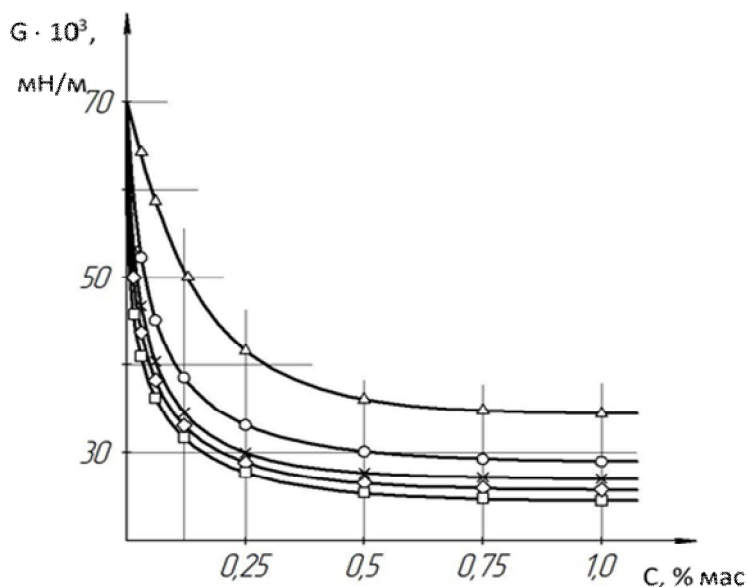


Рисунок 2 – Залежність поверхневого натягу водних розчинів ПАР від їх концентрації  
 T=293K; вміст МЕА ЖК: 1–0%; 2–5%; 3–10%; 4–15%

Таблиця 2 – Залежність ступеня сульфатування і кольоровості паст від мольного співвідношення реагентів

Мольне співвідношення реагентів	Ступінь сульфатування, η, %		Кольоровість паст, j, одиниць за йодною шкалою (5% розчин)	
	Вищий спирт	Суміш вищого спирту та МЕА ЖК	Вищий спирт	Суміш вищого спирту та МЕА ЖК
0,5	47,4	47,1	1	1
0,7	67,6	67,2	1	1
0,9	85,3	84,3	1	1
1,0	92,2	91,0	1	1
1,04	93,4	91,9	1	2
1,06	94,1	92,5	1	2
1,08	93,5	92,9	2	2
1,1	93,0	92,0	4	6
1,15	91,2	90,5	6	10

Як видно з табл. 2 при температурі в реакторі 318 К, концентрації триоксида сірки в газоповітряному потоці 5% об. максимальне значення ступеня сульфатування вищих спиртів досягається при мольному співвідношенні реагентів 1,06:1,0, а при сульфатуванні суміші вищих спиртів і МЕА ЖК при 1,08:1,0.

Концентрація триоксида сірки в газоповітряному потоці надає більший вплив на суміш органічної сировини, ніж на вищий спирт (табл. 3). Дослідження проводилися при оптимальному мольному співвідношенні і температурі в реакторі 318 К.

Таким чином концентрацію триоксида сірки в газоповітряному потоці необхідно підтримувати на рівні 5,0% для вищих спиртів і 4% для сумішей вищих спиртів і МЕА ЖК.

Таблиця 3 – Залежність ступеня сульфатування і кольоровості паст від концентрації триоксида сірки в газоповітряному потоці

Концентрація триоксида сірки в газоповітряному потоці, % об.	Ступінь сульфатування, η %		Кольоровість паст, j, одиниць за йодною шкалою (5% розчин)	
	Вищий спирт	Суміш вищого спирту та МЕА ЖК	Вищий спирт	Суміш вищого спирту та МЕА ЖК
2,5	94,2	93,3	1	2
3,0	94,2	93,3	1	2
3,5	94,2	93,3	1	2
4,0	94,1	93,3	1	2
4,5	94,1	93,0	1	2
5,0	94,1	92,9	1	2
5,5	94,0	92,2	1	4
6,0	93,5	91,0	2	6

Результати досліджень щодо впливу температури на якість одержуваних продуктів наведені в табл. 4. При цьому підтримувалися оптимальні значення мольного співвідношення реагентів та концентрації триоксида сірки в газоповітряному потоці.

Таблиця 4 – Залежність ступеня сульфатування і кольоровості паст від температури в реакторі

Температура в реакторі, T <sub>p</sub> , К	Ступінь сульфатування, η, %		Кольоровість паст, j, одиниць за йодною шкалою (5% розчин)	
	Вищий спирт	Суміш вищого спирту та МЕА ЖК	Вищий спирт	Суміш вищого спирту та МЕА ЖК
308	94,0	92,0	1	6
313	94,4	93,1	1	2
318	94,1	93,3	1	2
323	93,2	92,9	2	4
328	91,5	90,8	4	8

Як видно з табл. 4 ця залежність має екстремальний характер. Зниження температури тягне за собою зниження якості паст, що пов'язано зі збільшенням в'язкості реакційної маси. Підвищення температури створює передумови збільшення швидкості побічних реакцій. Експериментальні дані дозволяють вважати, що оптимальною температурою в реакторі можливо вважати: для вищих спиртів - 313К, для суміші спиртів і МЕА ЖК - 318 К.

Були проведені дослідження з визначення температури застигання реакційної маси в ході реакції сульфатирования (табл. 5).

Як видно з табл. 5 температура застигання реакційної маси на основі вищого спирту практично не змінюється, на відміну від реакційної маси на суміші вищих спиртів і МЕА ЖК, яка знижується до 285 К. У зв'язку з цим для суміші спиртів і МЕА ЖК були проведені дослідження з поступовим зниженням температури в реакторі після мо-

льної співвідношення 0,5: 1,0. Змінний температурний режим (табл. 6) покращує якість одержуваних паст.

Таблиця 5 – Залежність температури застигання реакційної маси від мольного співвідношення реагентів

Мольне співвідношення реагентів	Температура застигання, К	
	Вищий спирт фр. C <sub>12</sub> –C <sub>14</sub>	Суміш вищого спирту і МЕА ЖК
0	295	295
0,2	294	294
0,5	294	285
0,7	294	285
0,9	293	286
1,0	294	287
1,08	295	288

Таблиця 6 – Залежність ступеня сульфатування і кольоровості паст при змінному температурному режимі

Температура в реакторі		Ступінь сульфатування, η %	Кольоровість паст, j одиниць за йодною шкалою (5% розчин)
Початкова	Кінцева		
318	313	93,5	2
318	309	93,7	2
318	305	93,9	2
318	301	92,5	4

**Висновки.** Результати дослідження показали, що сульфатуванням вищих спиртів і суміші вищих спиртів і МЕА ЖК газоподібним триоксидом сірки можна одержати продукти з високими якісними показниками.

Такі продукти можуть знайти широке використання в миючих, піноуючих і піноутворюючих складах.

#### Література

1. Плетнёв М.Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции / М.Ю. Плетнёв. – М.: ООО "Фирма Клавель", 2002. – 768 с.
2. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К.Р. Ланге, Л.П. Зайченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 240 с.
3. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение / А.А. Абрамзон. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
4. Серебряков З.Т. Поверхностно-активные вещества / З.Т. Серебряков. – М.: Химия, 1986. – 192 с.
5. Правдин В.Г. Сульфирования и сульфатирование нефтехимических продуктов газообразным серным ангидридом в производстве ПАВ / В.Г. Правдин, М.А. Подустов, Д.И. Земенков. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1981. – 44 с.
6. Norman C. Foster (2009). Sulfonation and Sulfation Processes. Ph. D., P.E. – 27 с.

7. Ortega I.A. (2012). Sulfonation / Sulfation Processing Technology for Anionic Surfactant Manufacture / Advances in Chemical Engineering. – № 11. – p. 269–294.

Bibliography (transliterated)

1. Pletnëv M.Yu. Poverkhnostno-aktyvni veshchestva y kompozytsyy / M.Yu. Pletnëv. – M.: ООО "Fyrma Klavel", 2002. – 768 p.
2. Lanhe K.R. Poverkhnostno-aktyvni veshchestva: syntezy, svoystva, analiz, prymerenyie / K.R. Lanhe, L.P. Zaichenko. – SPb.: Professyia, 2004. – 240 p.
3. Abramzon A.A. Poverkhnostno-aktyvni veshchestva: svoystva y prymerenyie / A.A. Abramzon. – L.: Khymyia, 1981. – 304 p.
4. Serebriakov Z.T. Poverkhnostno-aktyvni veshchestva / Z.T. Serebriakov. – M.: Khymyia, 1986. – 192 p.
5. Pravdyn V.H. Sulfyrovanyia y sulfatyrovanye neftekhymycheskykh produktov hazoobraznim semim anhydrydom v proyzvodstve PAV / V.H. Pravdyn, M.A. Podustov, D.Y. Zemenkov. – M.: TsNYYTЭNeftekhym, 1981. – 44 p.
6. Norman C. Foster (2009). Sulfonation and Sulfation Processes. Ph. D., P.E. – 27 p.
7. Ortega I.A. (2012). Sulfonation / Sulfation Processing Technology for Anionic Surfactant Manufacture / Advances in Chemical Engineering. – № 11. – p. 269–294.

УДК 661.185:66.02

Дзевочко А.М., к.техн.н., доцент, Подустов М.А., д.техн.н., профессор

*Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"*

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА СУЛЬФАТИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ГАЗООБРАЗНЫМ ТРИОКСИДОМ СЕРЫ**

Проведены экспериментальные исследования процесса сульфатирования высших спиртов и их смесей с моноэтаноламидами жирных кислот кокосового масла газообразным триоксидом серы. Определены оптимальные технологические параметры процесса сульфатирования для получения поверхностно-активных веществ с высокими качественными показателями.

Dzevochko O.M. Podustov M.O.

**RESEARCH OF THE PROCESS OF SULFATHING ORGANIC SUBSTANCES BY GASEOUS SULFUR TRAYOXIDE**

Experimental studies of the process of sulphation of higher alcohols and their mixtures with monoethanolamides of fatty acids of coconut oil with gaseous sulfur trioxide were carried out. Optimum technological parameters of the sulfation process for obtaining surface-active substances with high quality parameters are determined.