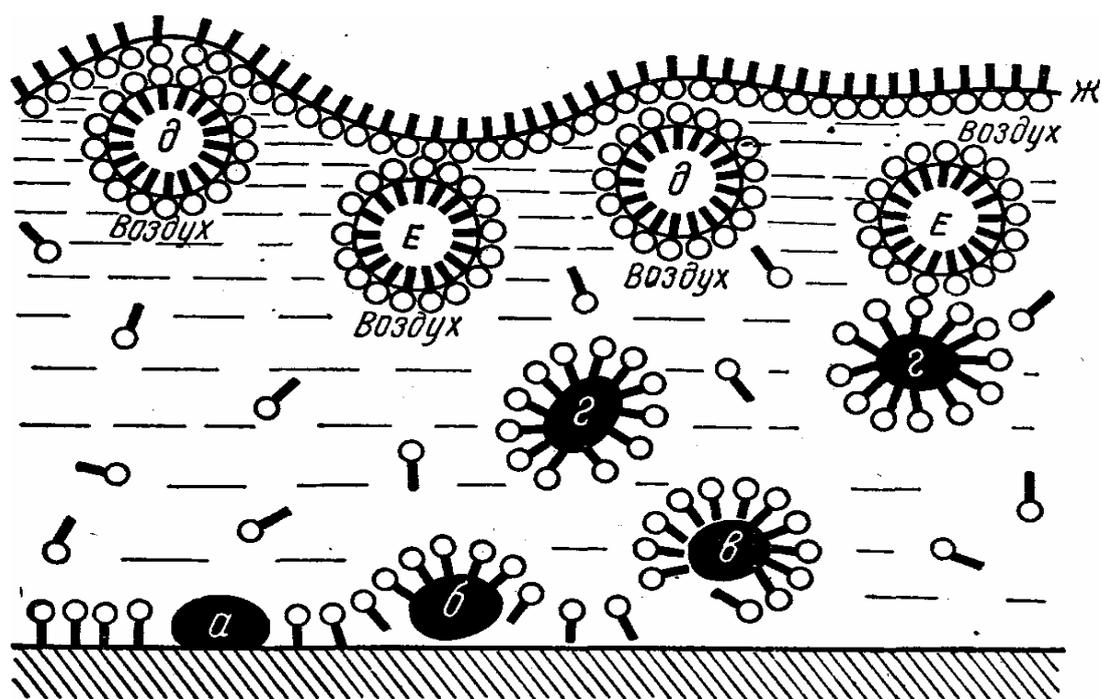


П. В. Николаев, Н. А. Козлов, С. Н. Петрова

ОСНОВЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ

Учебное пособие



ИВАНОВО
2007

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального
образования «Ивановский государственный химико-технологический
университет»

П. В. Николаев, Н. А. Козлов, С. Н. Петрова

**ОСНОВЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ
МОЮЩИХ СРЕДСТВ**

Учебное пособие

Иваново 2007

УДК 661.185 (07)

Николаев, П. В. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств: учеб. пособие / П. В. Николаев, Н. А. Козлов, С. Н. Петрова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2007. – 116 с.

ISBN

В учебном пособии изложены химические основы получения основных классов поверхностно-активных веществ и синтетических моющих средств на их основе. Приведены механизмы наиболее значимых процессов в синтезе поверхностно-активных веществ, теория моющего действия, роль компонентов моющих средств, лабораторные работы.

Пособие может быть рекомендовано для студентов специальности 260401 «Технология жиров, эфирных масел и парфюмерно – косметических продуктов».

Табл. 6. Ил. 17. Библиогр: 21 назв.

Печатается по решению редакционно - издательского совета Ивановского государственного химико – технологического университета

Рецензенты: Инженерно – технический центр (ОАО «Ивхимпром») г. Иваново;
доктор технических наук В. Б. Кузнецов (ОАО «Ивановский научно-исследовательский институт текстильной промышленности»)

ISBN

©Ивановский государственный
химико–технологический
университет, 2007

Содержание

	Стр.
Введение	6
Глава 1. Поверхностно-активные вещества	6
1.1. Сырьевая база для производства поверхностно-активных веществ	6
1.1.1. Жирные кислоты	7
1.1.2. Продукты гидрирования жирных кислот	7
1.1.3. Непищевые растительные масла	9
1.1.4. Алканы	9
1.1.5. Алкены	10
1.2. Классификация ПАВ и основы их действия в составе СМС	11
1.3. Анионные ПАВ	15
1.3.1. Соли алкилкарбоновых кислот (мыла)	16
1.3.2. Первичные алкилсульфаты и алкилэтоксисульфаты	17
1.3.3. Вторичные алкилсульфаты и их соли	34
1.3.4. Алкиларенсульфонаты	35
1.3.5. Алкилсульфонаты	39
1.3.6. Эпоксидированные алкилкарбоновые кислоты, растительные масла и поверхностно-активные вещества на их основе	42
1.3.7. Эфиры ортофосфорной кислоты (эфирофосфаты)	43
1.4. Неионогенные ПАВ	44
1.4.1. Оксипропилированные спирты и алкилфенолы	47
1.4.2. Оксипропилированные алкилкарбоновые кислоты	48
1.4.3. Оксипропилированные алкиламины	49
1.4.4. Оксипропилированные амиды алкилкарбоновых кислот	49
1.4.5. Блок-сополимеры	51
1.5. Катионные поверхностно – активные вещества	52
1.5.1. Четвертичные аммонийные соли	52
1.5.2. Оксиды третичных аминов	56
1.6. Амфолитные поверхностно – активные вещества	56
1.6.1. Алкиламинокарбоновые кислоты	57
1.6.2. Амфолиты карбоксибетаинового ряда	57
1.7. Полимерные поверхностно-активные вещества	58
Глава 2. Синтетические моющие средства	63
2.1. Развитие производства синтетических моющих средств	63
2.2. Классификация синтетических моющих средств	66
2.3. Типовые рецептуры синтетических моющих средств	67
2.4. Компоненты синтетических моющих средств	68
2.4.1. Комплексообразователи	68
2.4.2. Цеолиты	71
2.4.3. Средства, придающие белизну	72
2.4.4. Активаторы отбеливания	76

2.4.5. Антиресорбенты	77
2.4.6. Ферменты	78
2.4.7. Регуляторы рН среды	79
2.4.8. Ароматизаторы	81
2.4.9. Гидротропные вещества	82
2.5. Технология получения синтетических моющих средств	83
2.5.1. Приём и хранение сырья	83
2.5.2. Технология получения моющих паст и жидких моющих средств	84
2.5.3. Производство кусковых моющих средств	87
2.5.4. Производство порошков	96
2.6. Техника безопасности и защита окружающей среды	98
2.7. Рынок синтетических моющих средств в России	100
2.8. Заключение	103
Глава 3. Лабораторные работы	105
3.1. Анионные ПАВ	105
3.2. Неионогенные ПАВ	108
3.3. Получение пероксидсодержащих химических отбеливателей	109
3.4. Исследование реакции окисления модельного загрязнения пероксидсодержащими отбеливателями в присутствии активаторов отбеливания	110
3.5. Получение моющих композиций	110
3.6. Катионные ПАВ	111
3.7. Методы анализа полученных продуктов	111
Список литературы	114

ВВЕДЕНИЕ

Первым исторически известным моющим средством стало мыло, которое получали обработкой жиров водным экстрактом золы, содержащим карбонат калия. Это мыло было очень плохим из-за высокого содержания в нём нейтральных жиров. Значительно позднее его качество удалось повысить за счёт обработки жиров гидроксидом калия, а затем высаливанием мыла хлоридом натрия и превращением мягких калиевых мыл в твёрдые натриевые мыла.

Истощение ресурсов привело к тому, что потребовались вещества, которые выполняли бы функции мыла более эффективно и в самых различных условиях. Развитие органического синтеза позволило к этому времени найти способы получения таких синтетических моющих веществ.

Сырьём для производства синтетических моющих веществ в настоящее время являются продукты переработки нефти, газа и каменного угля. Из них получают основной компонент моющих средств – композиции поверхностно-активных веществ (ПАВ). Позднее было установлено, что полезные свойства последних могут быть усилены за счёт добавления к ним ряда других органических и неорганических соединений: комплексообразователей, регуляторов рН и т. д. Оптимальный выбор этих и поверхностно-активных веществ обусловил создание современных синтетических моющих средств (СМС), в которых, как правило, наиболее рациональным является сочетание двух или трёх ПАВ с различными целевыми добавками.

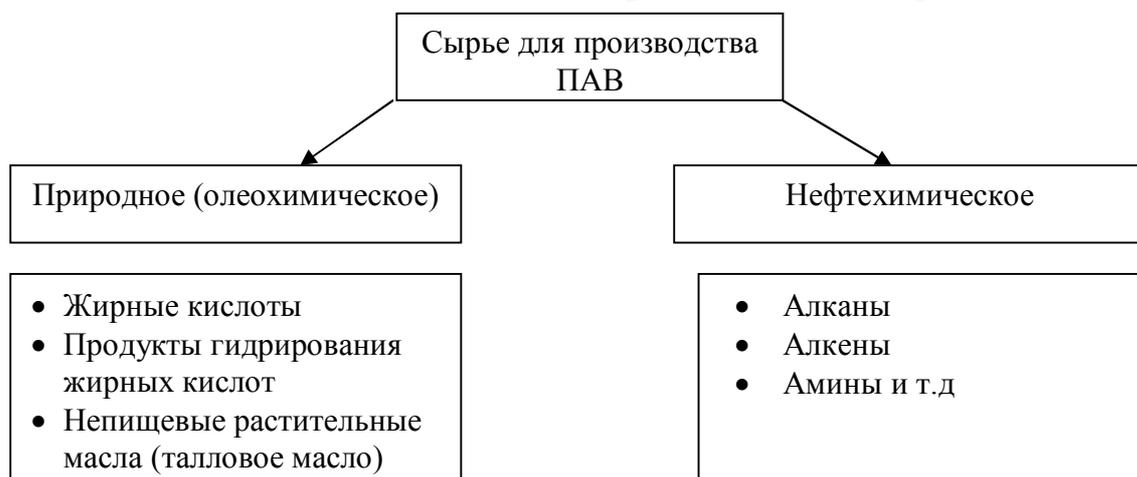
Глава 1. Поверхностно-активные вещества

1.1. Сырьевая база для производства поверхностно-активных веществ

Сырье для производства ПАВ делится на два основных типа:

- природное (олеохимическое);
- нефтехимическое

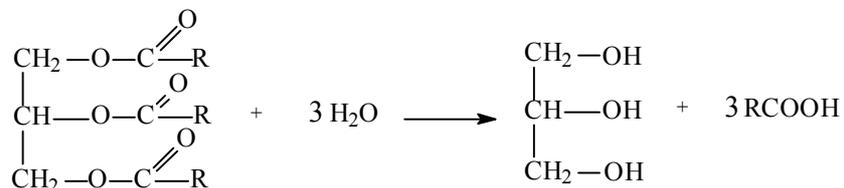
Преимущества природного сырья заключаются прежде всего в том, что оно является возобновляемым ресурсом и гораздо более экологически безопасным. В западно-европейских странах, а также США, доля природного сырья в производстве ПАВ достигает до 70 %. В России основу средств косметико-гигиенического назначения составляет нефтехимическое сырье.



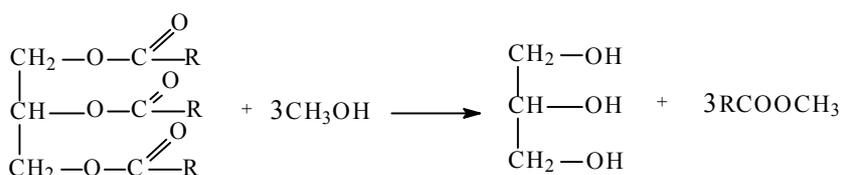
1.1.1. Жирные кислоты

Производство жирных алкилкарбоновых кислот (АКК) основано на химической деструкции животных жиров или растительных масел, осуществляемой двумя основными способами:

1. Безреактивный гидролиз



2. Алкоголиз



Метилловые эфиры жирных кислот далее подвергаются гидролизу. Жирные кислоты, метилловые эфиры жирных кислот и глицерин являются важнейшими видами сырья для производства ПАВ. Жирно-кислотный состав масел и жиров во многом определяет, например, качество получаемого мыла.

В настоящее время широко распространенное туалетное мыло получают из смеси пальмового и пальмоядрового масел (в качестве примера приведен жирно-кислотный состав пальмового масла).

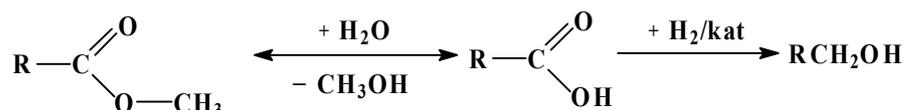
Жирно-кислотный состав пальмового масла, %

Лауриновая кислота	C _{12:0} – 0...0,5
Миристиновая кислота	C _{14:0} – 1...6
Пальмитиновая кислота	C _{16:0} – 32...50,9
Стеариновая кислота	C _{18:0} – 1...8
Олеиновая кислота	C _{18:1} – 27...50,2

1.1.2. Продукты гидрирования жирных кислот

А. Жирные спирты. Высшие жирные спирты в промышленности получают несколькими способами.

1 способ: Гидролиз метилловых эфиров алкилкарбоновых кислот и последующее их восстановление.



Однако таким образом можно получить только насыщенные спирты.

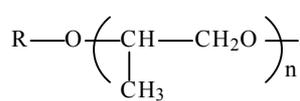
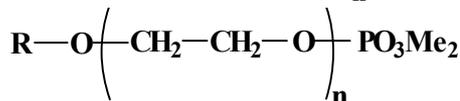
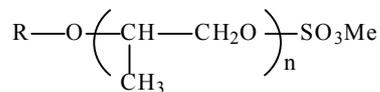
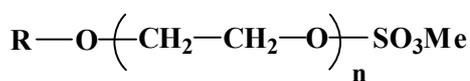
2 способ: Оксосинтез.

Заключается в том, что синтез-газ (используется окись углерода и водород CO-H₂) взаимодействует с алкенами. Этот процесс катализируется соедине-

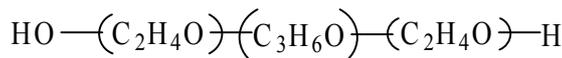
ниями кобальта. В результате получают альдегиды, восстанавливаемые до спиртов.

На основе спиртов могут быть получены различные ПАВ:

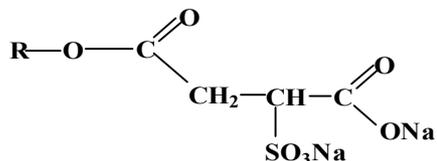
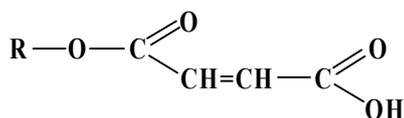
- оксиэтилированные или оксипропилированные спирты, их сульфаты, фосфаты



- блок-сополимеры оксидов этилена и пропилена

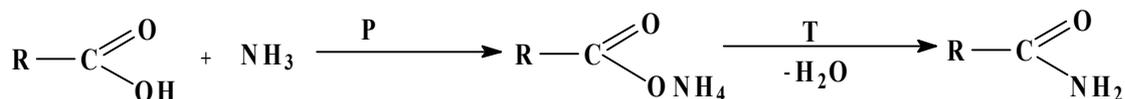


- сульфаты и фосфаты жирных спиртов,
- алкилмалеинаты и алкилсульфосукцинаты

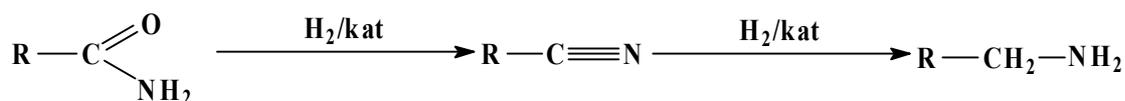


Б. Жирные амины и алкилоламы АКК. Они, также как и спирты, являются производными алкилкарбоновых кислот. Их можно получить следующим образом:

1. Амидированием алкилкарбоновых кислот синтезируют алкилоламы:



2. Последовательным восстановлением амидов получают амины:



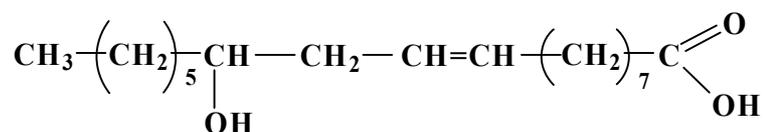
На основе алкиламина, а также алкилоламы алкилкарбоновых кислот можно получить оксиэтилированные или оксипропилированные кислоты, моно- и диэтаноламы АКК, моно- и диэтаноламины.

Из этих оксиэтилированных (оксипропилированных) производных можно также получить самые разнообразные ПАВ, например:

- сульфаты;
- фосфаты;
- малеинаты;
- ПАВ на основе амидов

1.1.3. Непищевые растительные масла

Наибольшее распространение получило для производства ПАВ касторовое масло, основным компонентом которого является рицинолевая кислота (ее содержание более 80%):



Также в его состав входят олеиновая (1-9 %) и линоленовая кислоты (3-10%).

Наличие гидроксильной группы в рицинолевой кислоте придает ей свойства спиртов. Благодаря этому касторовое масло можно сульфатировать, получая ализариновое масло, а также превращать, например, в малеинаты, сульфосукцинаты, другие ПАВ.

Еще один важный класс природного сырья для получения ПАВ представлен жирными кислотами таллового масла, являющимся отходом бумажной промышленности.

Жирно-кислотный состав таллового масла, %

C_{16:0} (пальмитиновая кислота) - 0,2

C_{18:0} (стеариновая кислота) - 2,2

C_{18:1} (олеиновая кислота) - 58,6

C_{18:2} (линолевая кислота) - 36,0

> C₁₈ - 3,0

Жирные кислоты таллового масла должны соответствовать ГОСТ – 14875-79 и иметь следующие показатели:

- | | |
|----------------------------------------------------------------|-------------|
| • Вода | отсутствует |
| • Неомыляемые вещества | не более 4% |
| • Массовая доля смоляных кислот | не более 2% |
| • Степень чистоты в пересчете на олеиновую и линолевою кислоты | 98% |
| • Цветность по йодометрической шкале | не более 20 |

Кроме рассмотренных типов природного сырья сюда еще можно отнести углеводы (например, целлюлоза), гидролизаты белков и т.д.

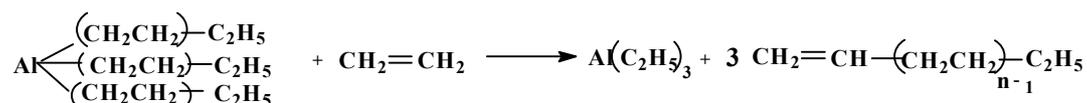
1.1.4. Алканы

Алканы являются одним из важных классов нефтехимического сырья для синтеза ПАВ. Схема переработки алканов приведена ниже.



1.1.5. Алкены

Алкены (олефины) фракции $C_{12}-C_{18}$ также интенсивно используются в качестве сырья. Технология их получения состоит в проведении реакции Циглера:



Данный метод используется компаниями «Shell», «Amoco».

Другой промышленный способ получения алкенов состоит в дегидрировании парафинов (алканов). Процесс ведут под давлением, с применением катализаторов – благородных металлов – при температуре $300-350^\circ\text{C}$.

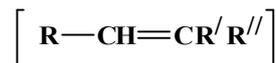
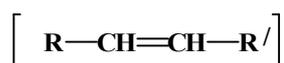
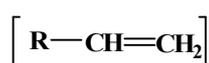
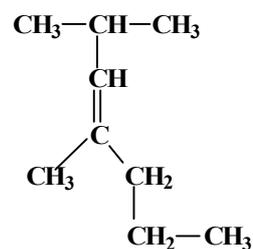
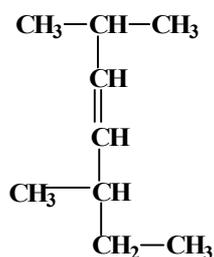
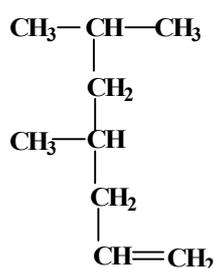
Схема переработки алкенов приведена ниже.



Наибольшее распространение среди алкенов в настоящее время получили низкомолекулярные: этилен и пропилен. На их основе по реакции Прилежаева получают соответствующие оксиды. Реакцию проводят при давлении в несколько атмосфер, при температуре 130-140 °С. Часто в качестве катализаторов используют надуксусную кислоту.

В настоящее время промышленное значение для производства ПАВ приобретают разветвленные алкены. Они поставляются в виде фракций с определенной температурой кипения. Технологический процесс их получения заключается в пропускании пропиленового сырья через многосекционный реактор, содержащий модифицированный кизельгур.

Потребителям поступают такие материалы, как тримеры или тетрамеры пропилена – нонены.



Состав фракции ноненов.

Структура	мас. %
$\text{RCH} = \text{CH}_2$	~ 1
$\text{R}_2\text{C} = \text{CH}_2$	~ 8
$\text{RCH} = \text{CHR}$	~ 14
$\text{R}_2\text{C} = \text{CR}_2$	~ 42
$\text{RCH} = \text{CR}_2$	~ 35

1.2. Классификация ПАВ и основы их действия в составе СМС

В 1917 г. американец И. Лэнгмюр обнаружил, что некоторые вещества очень активно накапливаются на различных пограничных поверхностях (на границах воздух – вода, вода – масло). Накопление происходит потому, что поверхность любого тела обладает нескомпенсированным запасом свободной энергии, возникающим потому, что молекулы твердого тела или жидкости притягиваются друг к другу с силой во много десятков раз большей чем молекулы воздуха. В результате на границе твердое тело – воздух оказывается слой молекул, силы притяжения которых не скомпенсированы. Это и есть причина избытка свободной энергии и поверхностного натяжения на границе твердое тело – воздух.

Добавление различных по химической природе веществ приводит к увеличению или уменьшению поверхностного натяжения водных растворов. Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называются *поверхностно-инактивными (ПИАВ)*; понижающие – *поверхностно-активными (ПАВ)*. К ПИАВ относят, например, любые электролиты (щёлочи, кислоты). ПАВ представляют собой чаще всего биполярные органические соединения, неполярная (гидрофобная) часть которых представлена длинноцепочечным углеводородным радикалом с $C > 8$, полярная (гидрофильная) – различными функциональными группами.

При контакте ПАВ с поверхностью жидкости или твердого тела происходит процесс *адсорбции*, заключающийся в накоплении молекул поверхностно-активного вещества на границе раздела фаз. Особенностью адсорбции является то, что она протекает с выделением тепла, причем не на всей поверхности твердого тела, а только на его активных центрах. Адсорбционный слой может состоять из одного или нескольких слоев адсорбированных молекул. Особенностью поверхности жидкости является то, что все точки ее одинаково активны к адсорбции. Гидрофильная группа ПАВ направляется к воде, а гидрофобная – к воздуху. Такую ориентацию молекул Лэнгмюр назвал «частоколом». В результате свойства тел, покрытых адсорбционными слоями, резко изменяются: гидрофобные поверхности становятся более гидрофильными, они лучше смачиваются водой.

При адсорбции происходит также растворение ПАВ в одной из фаз. При этом вначале образуются истинные растворы, в которых ПАВ находятся в виде молекул. По мере добавления ПАВ наблюдается резкое изменение свойств растворов. Происходит формирование коллоидных растворов, в которых ПАВ находятся в виде более крупных агрегатов, называемых мицеллами. Предел истинной растворимости ПАВ называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

Наиболее универсальными методами определения ККМ являются:

- 1) расчет из изотерм поверхностного натяжения растворов ПАВ;
- 2) потенциометрическое титрование растворов ПАВ;
- 3) температурный метод (по точке Крафта растворов ПАВ).

Способность ПАВ при адсорбции на поверхности раздела фаз радикально изменять её свойства и тем самым влиять на многие важные показатели дисперсных систем широко используется в самых различных областях техники и многочисленных технологических процессах. При этом влияние ПАВ может быть различным в зависимости от химической природы и строения граничащих фаз и молекул ПАВ, а также от условий их применения. Согласно Ребиндеру, можно выделить четыре группы ПАВ:

а) по физико – химическому механизму их воздействия на поверхность раздела фаз и дисперсную систему в целом:

- *вещества, поверхностно-активные только (или преимущественно) на границе раздела вода – воздух.* ПАВ, относящиеся к этой группе, представляют собой умеренно действующие смачиватели и пенообразователи. Некото-

рые представители (октанол, изоамиловый спирт) могут действовать как пеногасители;

- *разнообразные по природе вещества, поверхностно-активные на различных границах раздела конденсированных фаз.* ПАВ этой группы чаще всего выступают в качестве диспергаторов; кроме того, они позволяют управлять избирательным смачиванием;

- *ПАВ, обладающие способностью к образованию гелеподобных структур в адсорбционных слоях и в объёмах фаз.* Как правило, это высокомолекулярные ПАВ (белки, гликозиды, производные целлюлозы и др.). Такие вещества используют в качестве высокоэффективных стабилизаторов умеренно концентрированных дисперсных систем различной природы: пен, эмульсий, суспензий. ПАВ этой группы могут выступать как пластификаторы высококонцентрированных дисперсий;

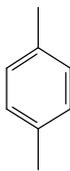
- *ПАВ, обладающие моющим действием.* Они объединяют функции ПАВ остальных трёх групп и, кроме того, способны к образованию в объёме жидкой фазы термодинамически стабильных коллоидных частиц – *мицелл* и включению отмываемых загрязнений в ядро мицелл – *солюбилизации*.

Важной количественной характеристикой ПАВ является *гидрофильно - липофильный баланс (ГЛБ)* Гриффина - Дэвиса. Числа ГЛБ характеризуют соотношение между гидрофильными и гидрофобными свойствами: чем выше число ГЛБ, тем больше баланс сдвинут в сторону полярных (гидрофильных) свойств ПАВ. Числа ГЛБ определяются экспериментально.

Работами Дэвиса установлена количественная зависимость ГЛБ от состава и структуры ПАВ. Каждая структурная единица вносит свой вклад в число ГЛБ. Числа ГЛБ по Гриффину составляют:

- для гидрофильных групп: -COOK – 21.1, -COONa – 19.1, -COOH – 2.4, -OH – 1.9, =O – 1.3, -SO₃K – 38.7, -SO₃H – 3.8;

- гидрофобных: =CH-, -CH₂-, -CH₃, =C=C- -0.475;



- = -1,25

На основании этих данных числа ГЛБ можно рассчитать по формуле:

$$\text{ГЛБ}_{\text{ПАВ}} = 7 + \Sigma(\text{ГЛБ}_{\text{Г.Фил.}}) + \Sigma(\text{ГЛБ}_{\text{Г.Фоб.}}),$$

где $\Sigma(\text{ГЛБ}_{\text{Г.Фил.}})$ и $\Sigma(\text{ГЛБ}_{\text{Г.Фоб.}})$ – сумма чисел ГЛБ всех гидрофильных и гидрофобных групп соответственно.

Физический смысл чисел ГЛБ состоит в том, что они определяют работу адсорбции при переносе полярных групп молекул ПАВ в неполярную фазу и неполярных групп – в полярную. В зависимости от числа ГЛБ ПАВ используются для той или иной цели. Так, если ПАВ имеют числа ГЛБ от 7 до 9, их применяют в качестве смачивателей, от 13 до 15 – в качестве моющих средств, от 15 до 18 – в качестве солюбилизаторов в водных растворах;

б) *по химическому строению* ПАВ делят на два больших класса. Это, с одной стороны, органические ПАВ с дифильными молекулами, универсально поверхностно-активные на большинстве межфазных границ, но обеспечивающие лишь небольшое (на 30 – 40 мДж/м²) понижение поверхностного натяжения. С другой стороны это самые разнообразные, прежде всего неорганические вещества, проявляющие избирательную, но часто очень высокую поверхностную активность по отношению к данной конкретной границе раздела, способные вызвать весьма резкое понижение поверхностного натяжения (например, фосфаты натрия в водных системах);

в) *по типу сырья, применяемого для синтеза*, ПАВ делят на природные и синтетические;

г) *по химической природе* и знаку заряда, приобретаемому поверхностью при адсорбции, ПАВ классифицируют на анионные, катионные, неионогенные, амфотерные.

Основы теории моющего действия

Принципы моющего действия впервые были сформулированы П. А. Ребиндером. Согласно его теории моющая способность определяется поверхностной активностью коллоидных ПАВ, способных давать на отмываемой поверхности и частицах загрязнения насыщенные или близкие к насыщению адсорбционные слои. Процесс отмывания зависит от следующих факторов:

- природы и концентрации загрязнений (загрязнения общего характера, пищевые, продукты жизнедеятельности человека);
- химического состава и морфологии отмываемой поверхности;
- природы и концентрации коллоидного ПАВ или смеси ПАВ;
- присутствия вспомогательных компонентов;
- температуры;
- условий избирательного смачивания;
- интенсивности и продолжительности прилагаемой механической работы;
- стабильности образующейся дисперсии загрязнения.

С физико-химической точки зрения механизм удаления загрязнения рассматривают, в основном, как адсорбционное вытеснение, сопровождающееся смачиванием, эмульгированием и солюбилизацией. **Смачивание** – поверхностное явление, возникающее при контакте фаз жидкость – твёрдое тело и проявляющееся в растекании жидкости по поверхности твёрдого тела. **Солюбилизация** (коллоидное растворение) – самопроизвольное проникание низкомолекулярного вещества внутрь мицелл ПАВ. **Эмульгирование** – измельчение частиц загрязнения с последующим переводом его в раствор.

Частицы загрязнений удерживаются на поверхности за счёт дисперсионных, диполь - дипольных взаимодействий, водородных, химических и ковалентных связей. Ковалентная связь может быть разрушена только за счёт химической реакции.

В механизме моющего действия различают несколько стадий. Вначале происходит смачивание подложки (поверхности) загрязнителя раствором ПАВ.

В результате образуется адсорбционный слой ПАВ на поверхности загрязнителя. При этом загрязнитель переходит в активированное состояние. Адсорбционный слой ПАВ растекается по микротрещинам, ПАВ проникают по местам адгезионного контакта загрязнителя и поверхности, происходит вытягивание загрязнителя вместе с углеводородным радикалом ПАВ в дисперсионную среду, измельчение частиц, гидрофилизация загрязнения, отделение от субстрата и стабилизация в моющем растворе. В итоге загрязнение удерживается в объеме моющего раствора и предотвращается его повторное осаждение на отмываемой поверхности.

Все процессы мойки связаны с интенсивным механическим воздействием на субстрат. Концентрация моющего компонента составляет обычно 10 – 15 г/л. Лимитирующими процессами в моющем действии являются десорбция загрязнений и их накопление в мицеллах.

Элементарные акты моющего действия подразделяют на два класса: *обеспечивающие моющее действие и вспомогательные*. К первому классу относят смачивание поверхности и вытеснение загрязнений, диспергирование, солюбилизацию загрязнения, стабилизацию раствора, защиту субстрата от повторного загрязнения, химическое разложение загрязнений. Второй класс составляют пенообразование, связывание солей жёсткости, гидротропия, высаливание ПАВ, ингибирование коррозии, регулирование pH среды.

Мытьё кожи и волос человека имеет ряд принципиальных особенностей в отношении характера загрязнений, условий их отмывания, критериев чистоты и, наконец, требований, предъявляемых к набору основных и вспомогательных компонентов моющего средства. Если при стирке удаление загрязнений должно быть как можно более полным, то при мытье это вредно. Выделения сальных желез, такие как триглицериды и жирные кислоты, являясь слабыми бактериостатами, способствуют осуществлению естественной санитарно-гигиенической функции кожи как защитного органа человеческого организма.

1.3. Анионные ПАВ

Анионные ПАВ (АПАВ) – это дифильные органические соединения, которые, диссоциируя в воде, образуют анион с длинным углеводородным радикалом – носителем поверхностной активности; катион при этом не является поверхностно-активным. К числу основных АПАВ относятся:

- мыла RCOONa , RCOOK ;
- алкилсульфаты и алкилфосфаты ROSO_3Me , ROPO_3Me_2 ;
- алкиларилсульфонаты (чаще всего алкилбензолсульфонаты $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Me}$);
- алкилсульфонаты и алкилфосфонаты RSO_3Me , RPO_3Me_2 ;
- алкилсульфосукцинаты

жиры (бараний, говяжий, конский, свиной), продукты гидрирования растительных масел – саломасы (подсолнечный, хлопковый, соевый), соапстоки, синтетические жирные и нафтеновые кислоты, кислоты таллового масла и кислоты канифоли. Вспомогательными веществами являются пигменты (оксид цинка и диоксид титана), красители, антиоксиданты, пластификаторы. Применяют комплексные добавки, в состав которых входит до 16 компонентов.

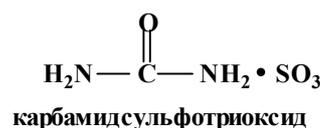
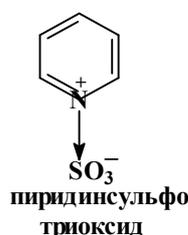
Омыляющими веществами, применяемыми при синтезах, служат карбонат и гидроксид натрия. Выделяемые из жиров алкилкарбоновые кислоты и их соли являются поверхностно-активными веществами, поскольку алифатическая цепь их содержит 12 - 20 атомов углерода. В состав кускового мыла входят 60-80 % смеси алкилкарбоксилатов натрия с водой и вспомогательными веществами. Туалетное мыло содержит 80 % алкилкарбоксилатов, а хозяйственное – 60-70 % (в пересчете на жирные кислоты). Подробнее производство мыла будет рассмотрено в главе 2.

1.3.2. Первичные алкилсульфаты и алкилэтоксисульфаты

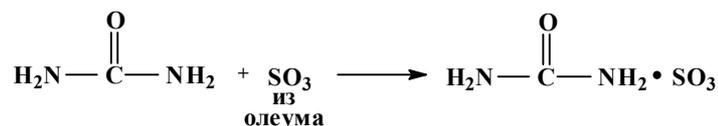
Первым синтетическим моющим веществом, полученным без применения жирового сырья, была смесь сульфонафтяных кислот – так называемый контакт Петрова (синтезирован профессором Г.С.Петровым в 1912 г.). Однако наибольшее распространение получили сульфэфиры высших спиртов и их оксиэтилированных производных.

Первичные алкилсульфаты и алкилэтоксисульфаты были и остаются преобладающим типом среди синтезируемых анионоактивных ПАВ. Их получают сульфатированием высших алифатических спиртов или их оксиэтилированных производных (этоксилатов). В качестве сульфатирующих агентов применяют:

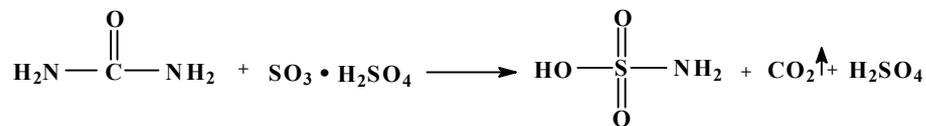
- концентрированную серную кислоту (80 - 100 %);
- хлорсульфоновую кислоту HOSO_2Cl ;
- газообразный серный ангидрид (триоксид серы);
- олеум;
- хлористый сульфурил SO_2Cl_2 ;
- сульфаминовую кислоту $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$;
- комплексы триоксида серы: пиридинсульфотриоксид, диоксансульфотриоксид, карбамидсульфотриоксид.



В пиридинсульфотриоксиде и в диоксансульфотриоксиде атом серы, имеющий дефицит электронной плотности, связан со свободной парой электронов атомов азота или кислорода. Карбамидсульфотриоксид получают при взаимодействии карбамида и олеума (в реакцию вступает триоксид серы, содержащийся в олеуме):



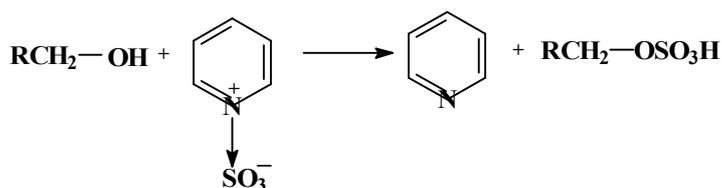
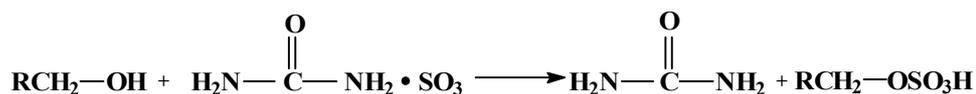
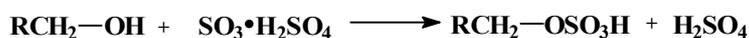
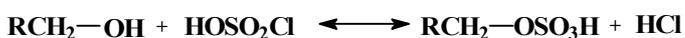
При температуре выше 30⁰С протекает побочная реакция образования сульфаминовой кислоты по уравнению:



Основной способ получения первичных алкилсульфатов заключается в сульфатировании первичных алканолов с последующей нейтрализацией реакционной массы растворами гидроксидов металлов (натрия, магния), аммиака или аминов. Алкилэтоксисульфаты для желеобразных шампуней часто получают в виде 20-25 % растворов магниевых солей.

Наиболее перспективной считается технология сульфатирования газообразным серным ангидридом, которая позволяет получать продукты с небольшим содержанием примесей и приемлемой цветностью. Следует отметить, что требования к цветности алкилсульфатов и алкилэтоксисульфатов самые разнообразные. Например, алкилсульфаты для косметических препаратов требуют отбеливания. Ее проводят газообразным хлором, пероксидом водорода, гипохлоритом или борогидридом натрия. Успешно решена проблема снижения вязкости солей алкилэтоксисульфатов, и на мировой рынок поступают концентраты с содержанием основного вещества до 70 %, что, безусловно, связано с применением эффективных гидротропов.

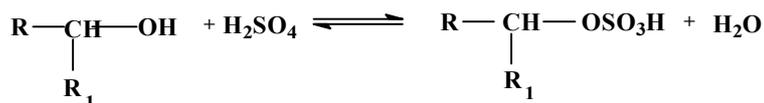
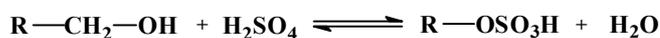
Брутто-процессы с участием различных сульфатирующих агентов можно представить в виде следующих реакций:



Для производства алкилсульфатов применяют алифатические спирты с молекулярной массой 190-280 с числом углеродных атомов от C₁₀ до C₁₈. Из

шести известных способов получения алифатических алканолов практическое применение в России нашли три: а) гидрогенолиз метиловых эфиров СЖК, б) при производстве СЖК), в) синтез из этилена через алюмоорганические соединения.

Сульфатирование первичных и вторичных алканолов серной кислотой является обратимым процессом и может быть представлено следующими реакциями:



Поскольку реакции сульфатирования обратимы, их константы равновесия могут быть найдены из уравнения:

$$K = [C] [D] / [A] [B], \text{ где}$$

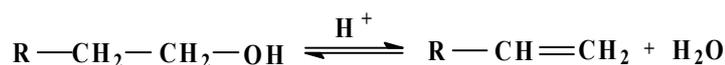
[C], [D] - концентрации продуктов реакции,

[A], [B] - концентрации исходных реагирующих веществ

Увеличение концентрации реагирующих веществ и удаление продуктов реакции, в основном воды, сдвигает равновесие в сторону образования сульфатэфиров. При сульфатировании хлорсульфоновой кислотой эффект смещения равновесия достигается за счет удаления из зоны реакции хлорида водорода. В этом случае не требуется большой избыток кислоты, как при использовании серной кислоты.

При сульфатировании высших алканолов реакция сопровождается рядом побочных процессов, к которым относятся:

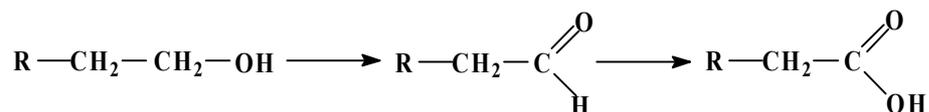
а) внутримолекулярная дегидратация спиртов с образованием алкенов (обратимая реакция):



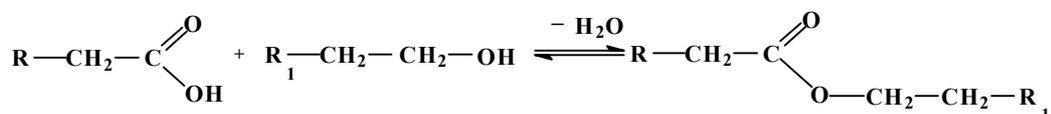
б) межмолекулярная дегидратация с образованием простых эфиров (необратимая реакция):



в) последовательное окисление алканолов до альдегидов и кислот:



г) этерификация образующихся кислот спиртами с образованием сложных эфиров:

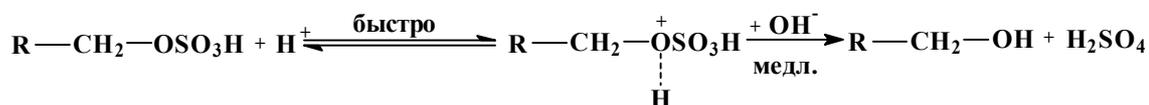


д) образование диалкилсульфатов:

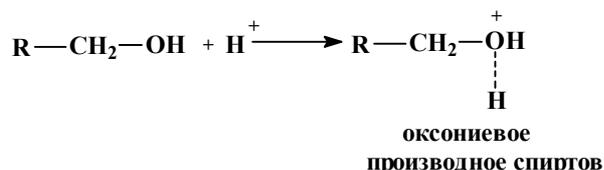
та, снижается величина положительного заряда промежуточного оксониевого иона и карбкатиона и его сродство к аниону.

Реакции по механизму S_N2 протекают с возникновением переходного состояния, в котором анион кислоты приближается к молекуле протонированного алканола или карбкатиону. Если подход реагента к молекуле протонированного субстрата стерически не затруднен, реакция протекает быстро. По этой причине скорость этерификации вторичных спиртов ниже скорости этерификации первичных.

К основной побочной реакции, сопровождающей сульфатирование, относится кислотный гидролиз сульфэфигов. Кислотный гидролиз сульфэфигов первичных и вторичных алканолов также подчиняется закономерностям второго порядка и протекает по механизму нуклеофильного замещения. Первая (быстрая) стадия заключается в протонировании атома кислорода, связанного с углеродным атомом, на второй (медленной) стадии гидроксильная группа-нуклеофил атакует протонированную молекулу субстрата:



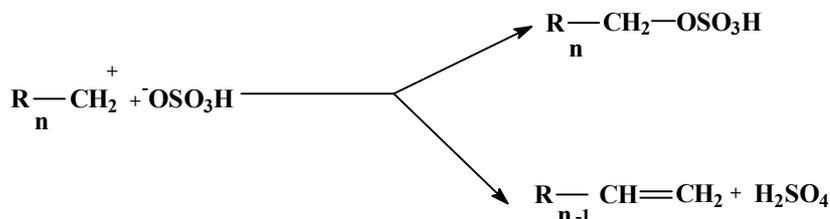
При дегидратации первичных и вторичных алканолов протекают следующие процессы: на первой (быстрой) стадии происходит быстрое обратимое протонирование спирта с образованием оксониевого иона:



на второй (медленной) стадии образуется карбкатион по схеме:

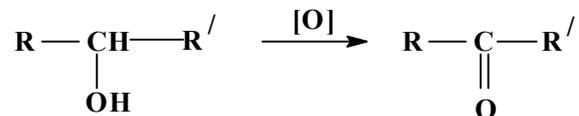


Образовавшийся карбкатион может либо присоединять анион кислоты, образуя сульфэфир, либо анион кислоты отрывает атом водорода у атома углерода соседнего с положительно заряженным углеродом карбкатиона другой молекулы, образуя алкен и серную кислоту:



Лимитирующей стадией является образование карбкатиона. Выход алкенов увеличивается с повышением температуры (увеличением концентрации сульфурилий-катиона) и при переходе от первичных к вторичным и третичным алканололам.

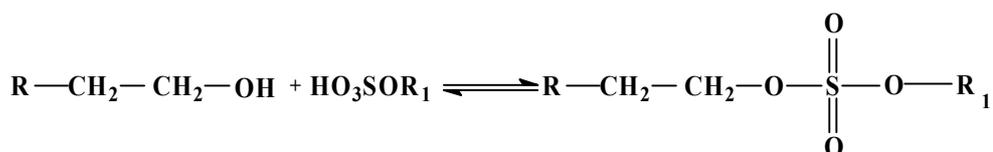
Почти все сульфатирующие агенты являются сильными окислителями. Окисление алканолов является одной из побочных реакций процесса сульфатирования. Это типичная окислительно-восстановительная реакция, в которой алканолы окисляются, а шестивалентная сера восстанавливается до четырехвалентной. Первичные алканолы вначале окисляются до альдегидов, а затем до кислот (вторичные спирты окисляются до кетонов):



При повышении температуры скорость реакции окисления увеличивается. Вторичные алканолы окисляются быстрее первичных, что объясняется +I - эффектом алкильных групп. По силе окисляющего действия сульфатирующие агенты можно расположить в следующий ряд:

триоксид серы > олеум > хлорсульфоновая кислота > серная кислота.

В результате этерификации целевых продуктов реакции – сульфокислот исходными алканолами образуются сложные эфиры. Катализаторами этих процессов также служит серная кислота. Нуклеофильным реагентом является анион алкоксисульфоновой (алкилсерной) кислоты:



Избыток алканола способствует протеканию данной реакции, поэтому диалкилсульфаты образуются в начале процесса сульфатирования. На все перечисленные процессы большое влияние оказывает структура алканола, температура, продолжительность реакции, вид и количество сульфатирующего реагента. Константа скорости сульфатирования первичных алканолов выше чем вторичных. Скорость же побочных процессов (дегидратация, окисление) выше у вторичных алканолов.

Для смещения равновесия сульфатирования вправо, для предотвращения гидролиза сульфозэфиров и предотвращения образования диалкилсульфатов необходимо применение большого избытка (обычно 80-150 %) высококонцентрированной (не менее 98%) серной кислоты. При сульфатировании хлорсульфоновой кислотой необходимый избыток составляет всего 5-10 %, поскольку выделяющийся хлорид водорода удаляется из сферы реакции.

Для сведения к минимуму побочных процессов температура сульфатирования должна быть как можно более низкой. Поддержание низкой температуры осложнено экзотермичностью реакции. При чрезмерном снижении температуры замедляется и собственно процесс сульфатирования. Для первичных алканолов оптимальная температура сульфатирования составляет 35-40 °С, а для вторичных – не выше 20 °С. Глубина сульфатирования определяется природой сульфатирующего агента и сульфатируемого спирта. Максимальная глубина сульфатирования достигается в реакционных системах первичный алканол – триоксид серы.

Технология и аппаратное оформление сульфатирования

Сульфатирование алканолов осуществляют периодическим и непрерывным способами, выбор которых определяется требуемой глубиной сульфатирования спирта и составом конечного продукта. Если алкилсульфаты предполагают применять для получения жидких СМС, то в качестве сульфатирующего агента применяют хлорсульфоновую кислоту либо газообразный триоксид серы, поскольку содержание минеральных солей (хлорида и сульфата натрия) при этом в конечном продукте после нейтрализации невысоко. Олеум и серную кислоту для сульфатирования алканолов применяют в том случае, если получаемые алкилсульфаты предназначены для производства порошковых моющих средств, в которых содержание минеральных солей может быть высоким. Сульфатирование газообразным триоксидом серы проводят непрерывным методом, другими сульфатирующими агентами - и периодическим, и непрерывным способом.

Основную реакцию – сульфатирование алканолов - проводят в аппаратах, называемых сульфураторами. Они представляют собой цилиндрические аппараты с соотношением диаметра и высоты от 1:1 до 1:1,2. Реактор снабжён съёмной крышкой, в которой имеется отверстие для мешалки, отверстия-штуцера для загрузки сырья и отбора проб, люк для осмотра и ремонта аппарата изнутри, смотровое окно со световым фонарем. Внизу аппарата имеется выпускной патрубок. Сульфуратор изготовлен из обычной или кислотоупорной стали. Для защиты углеродистую сталь футеруют изнутри свинцом или покрывают силикатной эмалью. Сульфуратор снабжают мешалками из освинцованной или кислотоупорной стали. Поскольку вязкость реакционной массы высока, применяют достаточно мощные тихоходные перемешивающие устройства (якорные мешалки и их разновидности). В последнее время появились конструкции эффективных быстроходных мешалок турбинного типа для вязких сред.

Для поддержания заданного температурного режима процесса сульфатирования сульфураторы снабжаются змеевиками или рубашками для охлаждения реакционной массы. В эмалированных сульфураторах применение рубашек нецелесообразно ввиду низкой теплопроводности слоя эмали. Для интенсификации теплообмена в настоящее время изготавливают сульфураторы в комплекте с выносными теплообменниками-холодильниками, через которые непрерывно прокачивается реакционная масса (при сульфатировании хлорсульфоновой кислотой выносные теплообменники неэффективны, поскольку реакционная масса вспенивается выделяющимся хлористым водородом). Температура охлаждающей воды зависит от температуры сульфатирования и должна быть на 20 - 25 °С ниже температуры сульфомассы.

Обычно сульфуратор вначале заполняют алканолом, а затем небольшими порциями подают сульфатирующий агент. Скорость подачи зависит от интенсивности перемешивания и эффективности охлаждения при сульфатировании (чем интенсивнее теплообмен, тем выше может быть скорость подачи сульфогента). Для увеличения поверхности контакта реагирующих веществ устанавливают специальное разбрызгивающее устройство. Возможен и обратный порядок загрузки, при котором можно снизить температуру сульфатирования твердых

алканолов, поскольку они растворимы в серной кислоте. Средняя продолжительность сульфатирования серной кислотой или олеумом составляет 2-3 часа и лимитируется скоростью отвода тепла реакции.

Аппаратурно-технологическая схема сульфатирования жирных спиртов периодическим способом

Отметим еще раз некоторые особенности процесса: в процессе сульфатирования выделяется реакционная вода, серная кислота разбавляется и ее сульфатирующая способность при этом снижается.

Аппаратурно-технологическая схема сульфатирования высших жирных спиртов хлорсульфоновой кислотой приведена на рис.1.

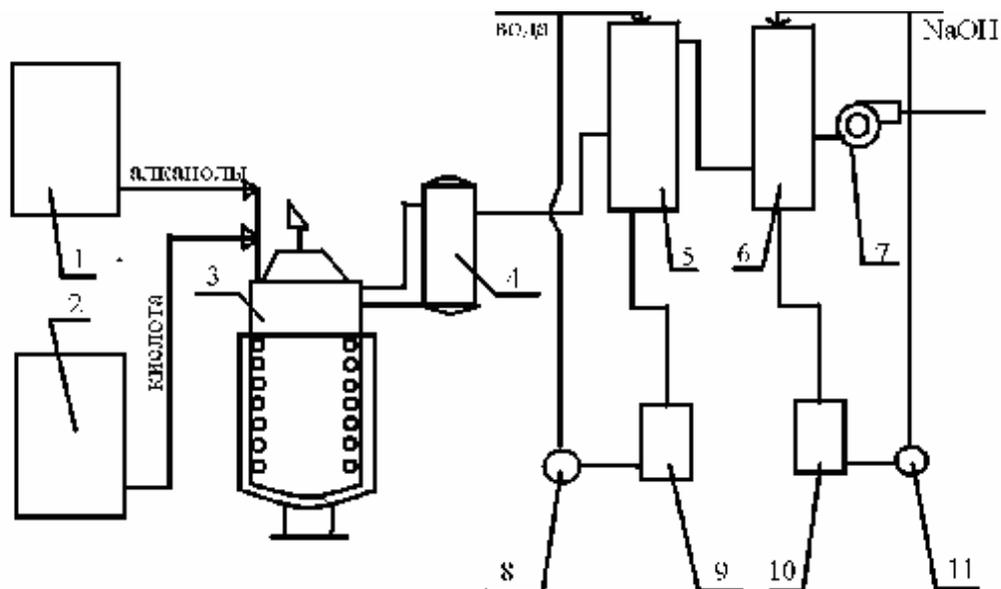
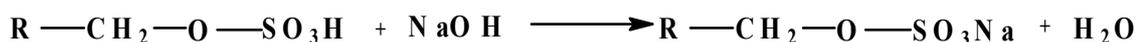


Рис.1. Аппаратурно-технологическая схема сульфатирования спиртов хлорсульфоновой кислотой: 1 – ёмкость спиртов; 2 – ёмкость хлорсульфоновой кислоты; 3 – сульфуратор; 4 – каплеотбойник; 5,6 – скрубберы; 7 – вентилятор; 8,11 – насосы; 9 – ёмкость раствора гидроксида натрия; 10 – ёмкость раствора соляной кислоты.

В сульфуратор 3, снабженный мешалкой, из ёмкости с обогревом 1 загружают высшие жирные спирты и из мерника 2 постепенно приливают хлорсульфоновую кислоту. Скорость поступления кислоты регулируют так, чтобы температура реакционной массы не превышала 35 °С. Для отвода и нейтрализации хлороводорода предусмотрены каплеотбойник и скрубберы.

Нейтрализация алкилсерных кислот

По окончании процесса сульфатирования реакционная масса подвергается нейтрализации. Для нейтрализации применяют водные растворы гидроксидов щелочных металлов (натрия, калия) или магния и органические третичные амины. При этом протекают две основные реакции: нейтрализация сульфозэфиров и нейтрализация избытка сульфоагента:





В качестве побочной реакции может протекать гидролиз сульфэфиров, который приводит к возрастанию доли несulfатированных веществ (спиртов) в товарном продукте.

Во избежание гидролиза сульфэфиров нейтрализацию проводят в щелочной среде. Однако избыток щелочи должен быть минимальным. Водородный показатель (рН) раствора алкилсульфатов должен составлять 7,5 - 8. Степень гидролиза сульфэфиров увеличивается также при повышении температуры, поэтому процесс нейтрализации ведут при температуре не выше 40-50 °С.

Концентрация раствора щелочи определяется типом применяемого сульфогента. При сульфатировании серной кислотой или олеумом нейтрализацию проводят 20 % раствором щелочи, если же для сульфатирования были использованы хлорсульфоновая кислота или триоксид серы, для получения маловязкого продукта применяют 8-10 % водный раствор гидроксида натрия. Тепловой эффект реакции нейтрализации сопоставим с тепловым эффектом реакции сульфатирования. Образующийся сульфат натрия значительно повышает вязкость массы к концу нейтрализации, что затрудняет проведение нейтрализации при относительно низкой температуре.

После нейтрализации реакционная масса приобретает консистенцию пасты. Важным показателем, характеризующим состав пасты, является содержание в ней несulfатированных веществ, которое определяется глубиной проведения предыдущей стадии сульфатирования. Этот показатель является минимальным при использовании в качестве сульфатирующего агента триоксида серы.

Технология и аппаратное оформление нейтрализации сульфомассы периодическим способом

Нейтрализацию, так же как и сульфатирование, проводят периодическим или непрерывным методом. Нейтрализация сильных кислот – алкилсульфатов – производных серной кислоты сильными основаниями протекает с энергией активации, близкой к нулю. Процесс является экзотермическим. Поэтому продолжительность нейтрализации определяется скоростью (эффективностью) отвода тепла реакции. Температуру нейтрализации поддерживают не выше 45 - 50 °С.

Процесс ведут в реакторах – нейтрализаторах емкостью 3-5 м³. По конструкции нейтрализаторы аналогичны сульфураторам. Это цилиндрические аппараты с соотношением диаметра к высоте 1:1,1. Вместимость нейтрализаторов в 1,5 раза больше вместимости сульфураторов. Материал нейтрализатора определяется порядком загрузки компонентов. Если сульфомассу добавляют к раствору щелочи, загруженной в аппарат, нейтрализатор может быть изготовлен из обычной углеродистой стали. Если же к сульфомассе добавляют щелочь, что не рекомендуется, применяют аппарат из кислотоупорного материала. Нейтрализаторы оснащают мощными мешалками, охлаждающими змеевиками и рубашками. В установках «Сульфурекс» нейтрализатор оборудован сложной мешалкой, имеющей коническую турбину и винтовой шнек с частотой вращения 6 с⁻¹.

С целью наиболее эффективного охлаждения в реакционную массу иногда вводят лед.

По окончании сульфатирования сульфомасса из сульфуратора подается на нейтрализацию в нейтрализатор, представляющий собой аппарат с мешалкой, рубашкой и выносным теплообменником. В нейтрализатор предварительно из мерника загружают расчетное количество 20 % раствора гидроксида натрия с температурой 20 - 25 °С, а затем приступают к подаче сульфомассы. Сульфомассу из сульфуратора в нейтрализатор подают тонкой струей. Начало нейтрализации сопровождается повышением температуры и увеличением вязкости реакционной массы. Поэтому сульфомассу в нейтрализатор подают с такой скоростью, чтобы температура в аппарате не превышала 45 - 50 °С. Поскольку разложение алкилсульфата (гидролиз) протекает в кислой среде и его скорость возрастает с увеличением температуры, необходимо поддерживать температуру оптимальной и сохранять щелочную среду. Процесс нейтрализации заканчивают при $\text{pH} = 8 - 8,5$.

Как и при сульфатировании, реакционное тепло отводится холодной водой, циркулирующей в рубашке нейтрализатора и в межтрубном пространстве теплообменника. Нейтрализуемая реакционная масса непрерывно перемешивается мешалкой и насосом прокачивается через теплообменник. Готовая паста алкилсульфатов собирается в сборник, откуда насосом б подается на приготовление СМС.

Проводится контроль и регулирование технологического процесса: в мерниках и сборниках измеряется уровень и осуществляется сигнализация предельных уровней, измеряется температура в аппаратах. Регулируется температура в сульфураторе и нейтрализаторе путем изменения подачи массы в аппарат. По достижении $\text{pH} 8 - 8,5$, означающем окончание процесса нейтрализации, pH - метр подает импульс, и прекращается подача сульфомассы в нейтрализатор.

Выбор способа сульфатирования и нейтрализации определяется ассортиментом выпускаемой продукции и тоннажностью производств. Малоассортиментные и крупнотоннажные производства осуществляют непрерывными методами. При проведении процесса непрерывным методом обеспечивается большая глубина сульфатирования и более высокое качество конечного продукта, поскольку к минимуму сводится ряд побочных процессов. Это достигается сокращением продолжительности контакта реагирующих веществ и продуктов реакций, легче устраняются местные перегревы за счет равномерного отвода тепла реакции. Непрерывное сульфатирование проводят в обычных аппаратах смешения или в пленочных реакторах.

Технология и аппаратное оформление сульфатирования и нейтрализации непрерывным методом

Аппарат для непрерывного сульфатирования жидкими сульфатирующими агентами (серной кислотой, олеумом, хлорсульфоновой кислотой) представляет собой цилиндрический сосуд с конусным днищем (рис.2). Внутри аппарата со скоростью 30 - 110 с⁻¹ вращается диск с двумя концентрическими кольцами,

каждое из которых имеет отверстия для выхода жидкости. Отверстия внешнего кольца расположены напротив отверстий внутреннего кольца. Смешение компонентов происходит во встречных струях. На диске имеются желобки, по которым циркулирует жидкость. На этот диск и попадает реакционная масса, которая центробежной силой отбрасывается на стенки реакционного сосуда, где охлаждается циркулирующим в рубашке рассолом. Охлажденная сульфомасса со стенок аппарата стекает на дно и непрерывно отводится в нейтрализатор. Основной процесс сульфатирования протекает на диске, где температура составляет 70°C . Благодаря высокой температуре процесс этерификации протекает быстро и доля вторичных процессов невелика. На стенках аппарата температура массы быстро снижается до $35-45^{\circ}\text{C}$, а на выходе аппарата – до $30-40^{\circ}\text{C}$. Время пребывания реакционной массы в сульфураторе составляет 30 мин.

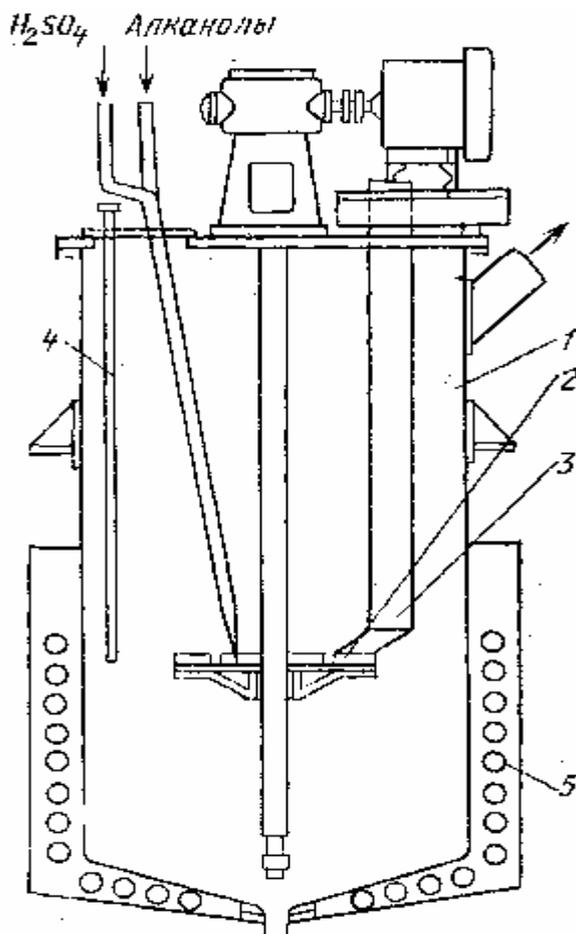


Рис. 2. Аппарат для непрерывного сульфатирования: 1 – корпус; 2 – вращающийся диск; 3 – труба для подачи воздуха; 4 – термометр; 5 – охлаждающие змеевики

Принципиальная технологическая схема непрерывного сульфатирования с применением жидкого сульфатирующего агента приведена на рис.3. Особенностью схемы является то, что сульфуратор включен в непрерывный поток сульфомассы с отбором части сульфатированного продукта. Осуществлена подача рециркулирующей сульфомассы и сырья в насос смешения.

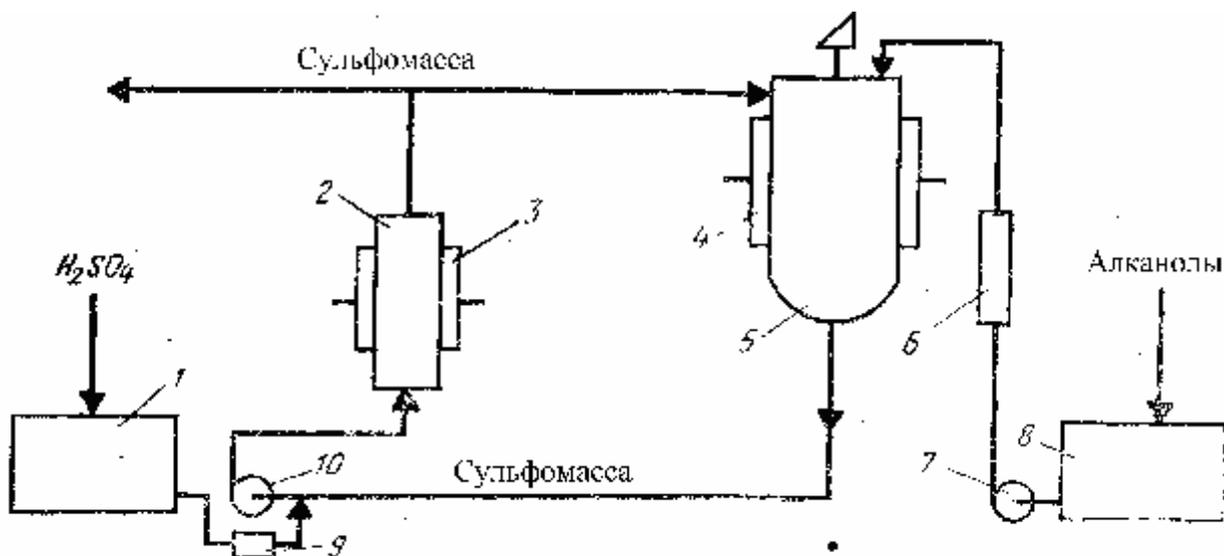


Рис. 3. Технологическая схема непрерывного сульфатирования: 1- ёмкость серной кислоты; 2 – холодильник; 3,4 – охлаждающие рубашки; 5 – сульфуратор; 6,9 – дозаторы; 7 – насос; 8 – ёмкость спиртов; 10 – насос смешения

Алканолы из расходной емкости 8 насосом-дозатором 7 непрерывного действия подают в сульфуратор 5, где контактируют с сульфомассой, а затем вместе с ней поступают в насос смешения 10. В этот же насос дозатором 9 из емкости 1 подают сульфатирующий агент. Реакционная масса поступает в кожухотрубный теплообменник 2, где охлаждается водой, подаваемой в рубашку 3. Часть смеси (около 0,1) поступает на нейтрализацию, а остальная часть возвращается на циркуляцию через сульфуратор 1.

Непрерывная нейтрализация эфиров серной кислоты (сульфомассы) осуществляется по схеме, приведенной на рис. 4.

Из дозревателя исходных сульфокислот 4 алкилсерные кислоты поступают в нейтрализатор 3, а затем - в насос смешения 5. В этот же насос дозатором 6 из емкости 7 подается раствор гидроксида натрия. Для отвода тепла реакции смесь непрерывно прокачивают через кожухотрубный теплообменник 2. Часть нейтрализованной пасты (около 0,1) откачивают в дозреватель, а остальную - возвращают на циркуляцию через нейтрализатор. Паста из дозревателя насосом перекачивается в цех по производству СМС.

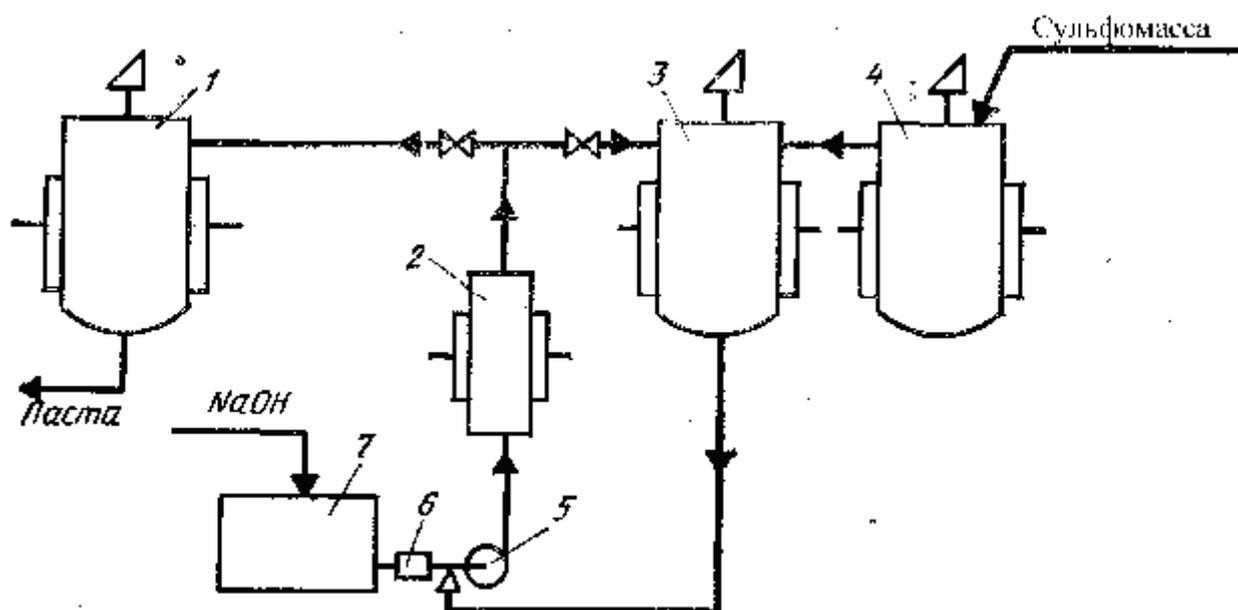
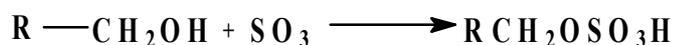


Рис. 4. Технологическая схема непрерывной нейтрализации алкилсульфатов: 1 – дозреватель пасты; 2 – холодильник; 3 – нейтрализатор; 4 – дозреватель алкоксисульфокислот; 5 – насос смешения; 6 – дозатор; 7 – ёмкость раствора гидроксида натрия

Сульфатирование насыщенных алканолов триоксидом серы

Триоксид серы (серный ангидрид) является сильным электрофильным реагентом (кислотой Льюиса), поскольку атом серы в ангидриде имеет недостаток электронной плотности. В то же время атомы кислорода богаты электронами. Поэтому молекула серного ангидрида является, с одной стороны, кислотой Льюиса (по атому серы), а с другой – основанием Льюиса (по атому кислорода), т.е. серный ангидрид амфотерен. Взаимодействие его с алканолами (основаниями Льюиса) протекает по механизму бимолекулярного электрофильного замещения:



Благодаря возможности достижения высокой глубины сульфатирования, триоксид серы является наиболее распространенным и перспективным сульфатирующим агентом при получении алкилсульфатов из различных алканолов. Однако при этом следует учитывать, что триоксид серы является более сильным окислителем и дегидратирующим агентом по сравнению с олеумом и хлорсульфоновой кислотой.

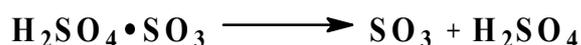
Сульфатирование газообразным триоксидом серы проводят только непрерывным способом. Еще раз необходимо отметить, что особенностью процесса с применением сульфатирующего агента – триоксида серы является то, что реакция протекает в гетерогенных условиях с высокой скоростью и сопровождается выделением большого количества тепла.

Первыми установками для сульфатирования триоксидом серы у нас в стране были установки «Сульфурекс» итальянской фирмы «Марио Баллестра». На установке «Сульфурекс» можно проводить сульфатирование алканолов и сульфирование алкилбензолов. Установка включает оборудование:

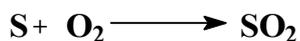
- а) для получения сульфоагента - смеси триоксида серы с воздухом;
- б) для сульфатирования или сульфирования;
- в) для нейтрализации сульфомассы;
- г) для очистки газообразного отработанного сульфоагента.

Триоксид серы может быть получен тремя основными способами:

- отгонкой SO_3 из олеума с концентрацией 20-30 мас.% :



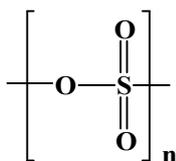
- сжиганием серы до диоксида с последующим конвертированием его до триоксида серы на катализаторе – оксиде ванадия:



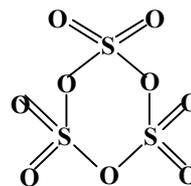
- при обжиге сернистого колчедана (пирита):



В парах, а также в разбавленных растворах (в SO_2 , CCl_4) триоксид серы является мономерным. В более концентрированных растворах наблюдается увеличение количества тримерных форм линейной и циклической структуры



линейная структура SO_3



циклический тример SO_3

За рубежом применяют стабилизированный жидкий триоксид серы, т.н. «сульфан», благодаря чему он не подвергается полимеризации в течение многих месяцев и может транспортироваться на большие расстояния. Жидкий серный ангидрид стабилизируют введением небольших количеств ($< 1\%$) соединений бора, фосфора или серы. Перед применением для сульфатирования его испаряют и смешивают в определенном соотношении с воздухом или азотом.

Наиболее экономичным оказалось получение сульфоагента непосредственно на установке сульфирования сжиганием серы до диоксида и последующего конвертирования до триоксида. Процесс сжигания серы должен идти в атмосфере сухого воздуха. Такой процесс осуществляется в производстве серной

кислоты контактным способом. Подробно он рассматривается в технологии неорганических веществ.

В гетерогенной системе лимитирующей стадией сульфатирования жидких алканолов газообразным триоксидом серы является массоперенос из газовой фазы в жидкую. Уравнение скорости такого процесса имеет вид:

$$V = K C F,$$

где K – коэффициент массопереноса;

C – движущая сила процесса;

F – площадь поверхности контакта фаз.

Концентрационный порядок по реагенту при сульфатировании нулевой.

К побочным реакциям относятся все те же перечисленные выше процессы за исключением реакций гидролиза. При повышенных температурах в результате протекания побочных реакций образуются алкены, которые придают сульфомассе темный цвет.

Активность триоксида серы в реакции сульфатирования значительно выше, чем других сульфатирующих агентов. Для снижения скорости сульфатирования (подавления высокой активности триоксида серы) сульфатирование проводят его смесью с воздухом или азотом, концентрация SO_3 составляет 4 - 8 об.%. Тепловой эффект реакции сульфатирования триоксидом серы наибольший по сравнению с эффектами, наблюдаемыми при использовании других сульфатирующих агентов. По значениям тепловых эффектов в реакции сульфатирования сульфатирующие агенты располагаются в следующий ряд: триоксид серы > олеум > серная кислота > хлорсульфоновая кислота. При проведении процесса в оптимальных условиях глубина сульфатирования составляет 94-98 %, т.е. по завершении процесса нейтрализации конечный продукт содержит незначительное количество нессульфатированных спиртов, а также сульфата натрия.

Основным аппаратом для проведения химической реакции в гетерогенных условиях является сульфуратор (рис.5). Он представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат из нержавеющей стали со сферическим дном и крышкой, снабженный внутренними охлаждающими устройствами (змеевиками и рубашкой для отвода тепла). Отношение высоты аппарата к его диаметру составляет (1,4...1,5):1. В сульфураторе смонтирована турбинная мешалка с двумя-тремя рабочими элементами на одном валу. Скорость вращения мешалки 10-15 с⁻¹.

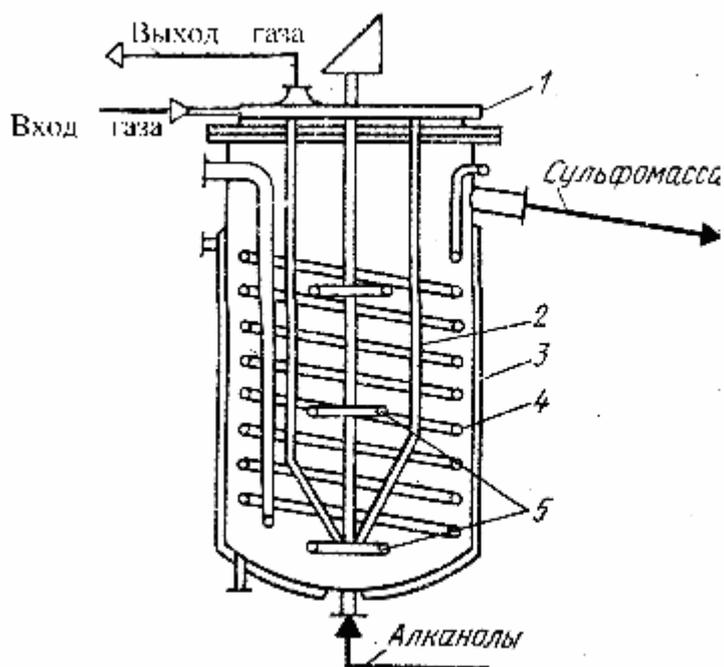


Рис. 5. Сульфуратор «Марио Баллестра»: 1- коллектор сульфогента; 2 – труба для подачи сульфогента; 3 – охлаждающая рубашка; 4 – охлаждающие змеевики; 5 – турбинная мешалка

Газ (SO_3 + азот, SO_3 + воздух) из кольцевого коллектора по трубе диаметром 20-30 мм поступает по барботеру к нижней турбинке, которая захватывает газ и жидкость и выбрасывает газовую эмульсию сульфатирующего агента. Остальные турбинки и специально вмонтированные в аппарат перегородки обеспечивают интенсивное перемешивание газожидкостной эмульсии. Сульфатирование осуществляется в нескольких расположенных каскадно сульфураторах. Для проведения процесса сульфатирования или сульфирования непрерывным методом применяют также пленочные аппараты различных конструкций, в том числе со стекающей или восходящей пленкой.

Принципиальная технологическая схема сульфатирования алканолов и сульфирования алкилбензолов, включающая три сульфуратора, представлена на рис.6.

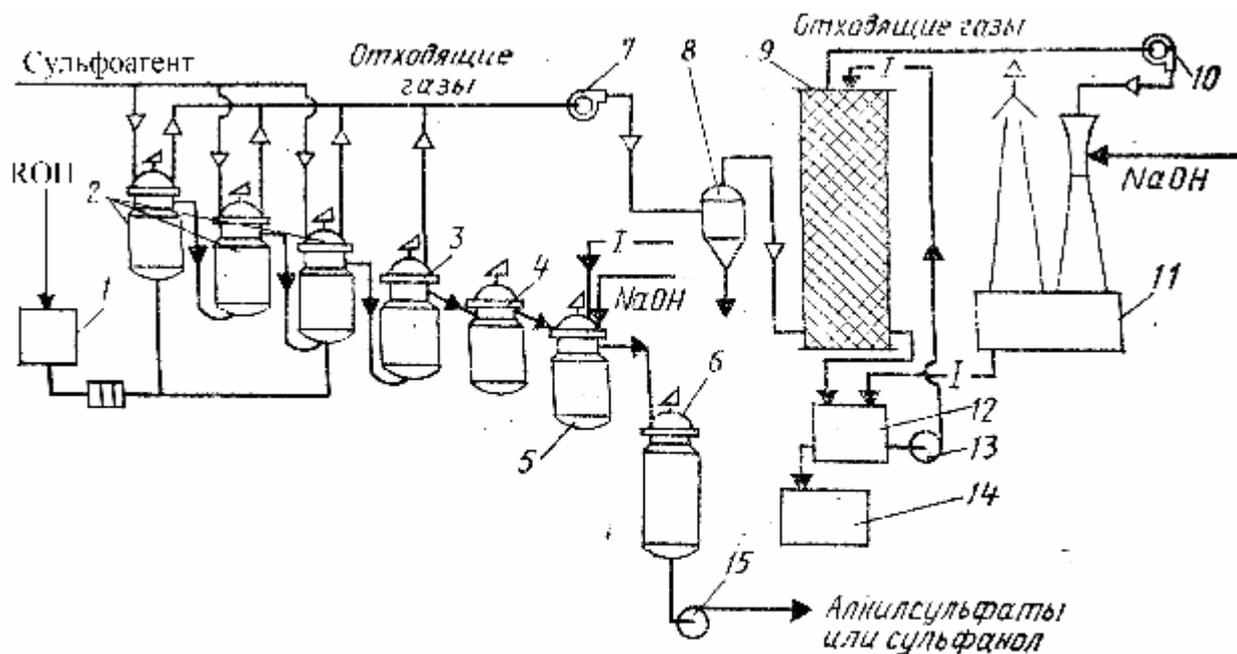
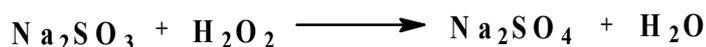


Рис. 6. Технологическая схема сульфатирования спиртов триоксидом серы: 1 – ёмкость спиртов; 2 – сульфураторы; 3 – постреактор; 4 – гидролизёр; 5 – нейтрализатор; 6 – дозреватель; 7,10 – вентиляторы; 8 – циклон; 9 – абсорбер; 11 – скруббер; 12, 14 – ёмкости; 13,15 – насосы.

Сульфогент (газовоздушная смесь триоксида серы, азота или воздуха) через сепараторы и регулирующие клапаны вводят в каждый сульфуратор. Сепараторы улавливают олеум и твердые микропримеси. Из расходной емкости 1 дозаторами подаются предварительно обезвоженные алканолаы или алкилбензолаы. В первые два сульфуратора вводят до 90 % от общей массы алканолаы. Реакционная масса перетекает из верхней части первого сульфуратора в нижнюю часть второго сульфуратора, а из верхней части второго – в третий. Температуру сульфатирования регулируют подачей либо горячей оборотной воды в рубашки сульфураторов, либо холодной воды, подаваемой во внутренние змеевики. Для обеспечения деаэрации сульфогентов температуру сульфатирования в последнем сульфураторе повышают до 50-55 °С.

Необходимая глубина сульфатирования достигается ступенчато: в первом сульфураторе она составляет 50, во втором – 80, а в третьем – 94%. Глубина сульфатирования регулируется автоматически (по плотности сульфомассы) путем изменения скорости подачи алканолаы в последний сульфуратор. Отходящие газы узла сульфатирования, содержащие непрореагировавшие диоксид и триоксид серы, а также захваченную при барботаже сульфомассу, вентилятором подают на узел очистки. В циклоне улавливается сульфомасса, которая возвращается в процесс, а газы поступают в нижнюю часть абсорбера, орошаемого водой, подача которой регулируется автоматически ротаметрами. Отходящие из абсорбера газы вентилятором направляют в скруббер Вентури, орошаемый раствором гидроксида натрия, а затем выбрасываются в атмосферу через выхлопную трубу. В скруббере Вентури образуется сульфит - сульфатный раствор, ко-

торый в специальных реакторах продувают воздухом для окисления сульфита натрия до сульфата или окисляют пероксидом водорода.



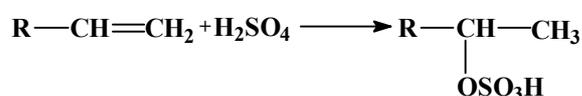
Последний продукт применяют в производстве СМС.

По достижении заданной глубины сульфатирования сульфомасса через постреактор и гидролизер поступает в нейтрализатор, куда подается водный раствор гидроксида натрия. При сульфировании алканолов сульфомасса минует постреактор и гидролизер.

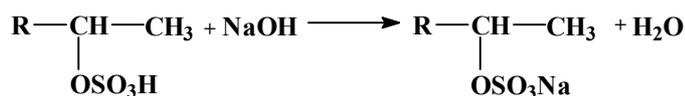
1.3.3. Вторичные алкилсульфаты и их соли

В основе получения вторичных алкилсульфатов и их солей лежат две реакции:

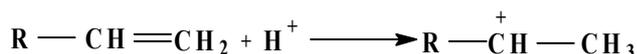
а) присоединения серной кислоты к высшим алкенам



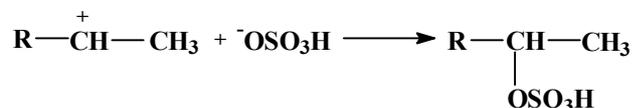
б) нейтрализация сульфозэфиров растворами гидроксида натрия.



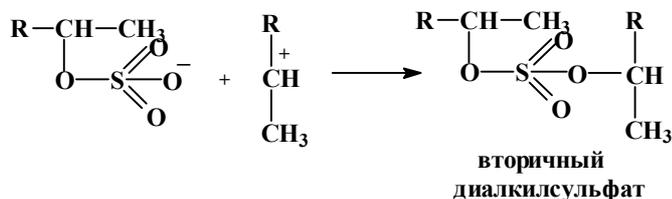
Присоединение серной кислоты к алкенам протекает легко по правилу Марковникова и механизму электрофильного присоединения. Механизм реакции обычно трактуется как ионный. Вначале протон кислоты присоединяется к алкену, в результате чего образуется вторичный карбокатион, поскольку он стабильнее первичного карбокатиона:



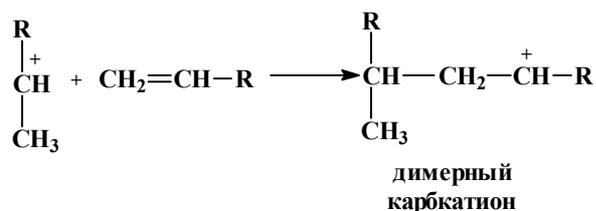
На второй стадии анион кислоты присоединяется к карбокатиону, в результате чего образуется вторичный алкилсульфат:



Процесс получения вторичных алкилсульфатов сопровождается рядом побочных реакций: образование диалкилсульфатов, олигомеризация алкенов и др. Диалкилсульфаты образуются в том случае, когда анион алкилсерной кислоты выступает в роли нуклеофильного агента по отношению к карбокатиону.



По карбокатионному механизму происходит образование олигомеров:



При отщеплении протона образуется ненасыщенный димер, затем тример и т.д. Обрыв цепи может происходить и на соответствующих анионах.

Вторичные алкилсульфаты могут быть также получены из вторичных спиртов по обратимой реакции сульфатирования вторичных алканолов. Данный процесс был рассмотрен ранее.

1.3.4. Алкиларенсульфонаты

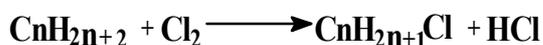
Алкиларенсульфонаты представляют собой соли сульфокислот алкилароматических соединений. В составах СМС применяют алкилбензолсульфонаты натрия – сульфонолы. Доля сульфонолов в общем производстве СМС до недавнего времени составляла около 80 %. В настоящее время их применение в составе СМС запрещено. Промышленность бывшего СССР выпускала несколько видов сульфонолов: НП-1, НП-2, НП-3. Технологические процессы получения сульфонолов различаются стадией получения алкилбензолов. Если для алкилирования бензола применяют алкилхлориды, то получают так называемый «хлорный сульфонол» – сульфонол НП-2. Алкилбензолсульфонаты для сульфонола НП-2 получают на основе n-алканов фракции C₁₀-C₁₄ или керосина. Если для алкилирования бензола применяют алкены-1, то получают сульфонол НП-3.

Алкилбензолсульфонаты на основе алкилхлоридов

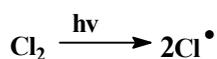
Процесс включает следующие стадии: хлорирование деароматизированного керосина или n-алканов, получение алкилбензолов, сульфирование алкилбензолов, нейтрализацию и получение товарного продукта.

Хлорирование углеводородов

Хлорирование насыщенных алифатических (предельных) углеводородов протекает по схеме:

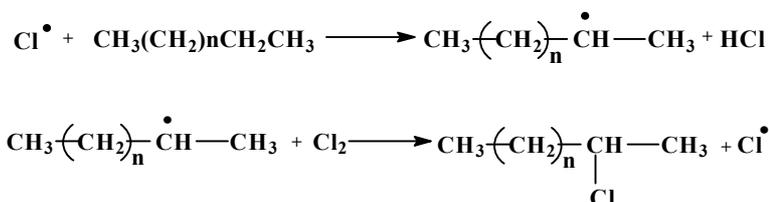


Реакция протекает по свободнорадикальному механизму, включающему стадии инициирования, роста и обрыва цепи. Инициирование (зарождение цепи) протекает в результате гомолитического распада хлора под действием ультрафиолетового облучения:



Радикалы хлора обладают большим сродством к электрону и благодаря этому способны отрывать атом водорода от алкана с образованием свободного алкильного радикала. Процесс протекает в том случае, если устойчивость вновь возникшего радикала больше или соизмерима с устойчивостью первичного ра-

дикала. Алкильный радикал, в свою очередь, реагирует с молекулой хлора, отрывает атом хлора и образует хлорированный углеводород – хлоралкан. В реакционной системе снова образуется свободный радикал – хлор.

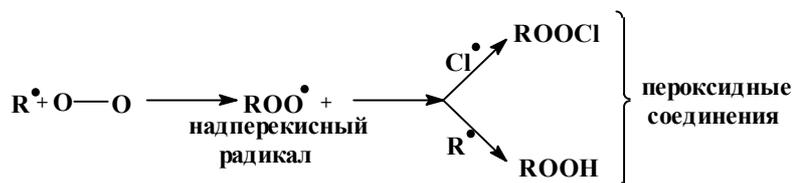


Так происходит цепной процесс, который прекращается только после исчезновения всех свободных радикалов. В реакциях с n – алканами обычно образуются смеси изомерных хлоралканов. Активность алканов в реакциях галогенирования растет с увеличением числа углеродных атомов в цепи алкана, что связано с увеличением электронодонорных свойств алканов.

Обрыв цепи происходит в результате рекомбинации (димеризации) свободных радикалов:



Обрыв цепи может происходить и на кислороде – (бирадикале), содержащемся в хлоре:



Благодаря тому, что энергия связи C - H в метильной группе (CH₃) составляет 390 кДж/моль, а энергия связи в метиленовой (CH₂) группе – 368 кДж/моль, хлор статистически распределяется по всем углеродным атомам метиленовых групп в углеводородной цепи n-алкана. Например, при хлорировании n-гексадекана получается только 6,2 % первичного алкилхлорида, а остальные (93,8 %) составляют вторичные алкилхлориды.

Реакции монохлорирования сопровождаются образованием ди-, три- и полихлоридов из n-алканов. Для повышения селективности процесса и достижения максимального выхода алкилмонохлоридов процесс ведут в избытке n-алканов при мольном соотношении алкан/хлор, равном 1/0,3. Непрореагировавшие углеводороды регенерируют и возвращают в процесс. Хлорирование проводят жидкофазным, фотохимическим и термическим способом. При фотохимическом хлорировании внутри реактра располагают ртутные кварцевые лампы. Материал реактора защищают двумя слоями диабазовой плитки на подслое из свинца.

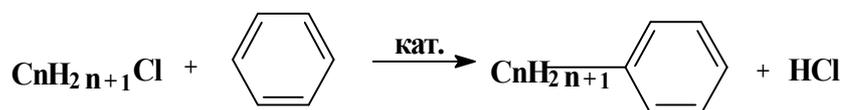
Галогенпроизводные n-алканов являются весьма реакционноспособными соединениями. Это объясняется тем, что ковалентные связи между атомами уг-

лерода и галогенов поляризованы. В галоидных алкилах между собой соединены атомы углерода и галогена, обладающие различной электроотрицательностью – способностью притягивать обобщенные электроны, образующие ковалентную связь. Например, в молекуле хлористого метила общая пара электронов, осуществляющая связь между хлором и углеродом, смещена в сторону более электроотрицательного хлора. У хлора возникает частичный отрицательный заряд, у углерода – «положительный».

Чем более поляризована связь, т.е. чем больше смещена электронная пара к одному из атомов, тем больше эта связь по своему характеру приближается к ионной и тем выше реакционная способность данного галоидного алкила. Прочность связи галоген-алкил возрастает в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$.

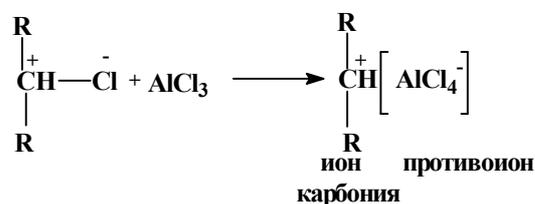
Алкилирование бензола алкилхлоридами

Следующей стадией процесса получения сульфонола является алкилирование бензола алкилхлоридами. Процесс протекает по реакции Фриделя-Крафтса, которую в общем виде можно представить следующим образом:

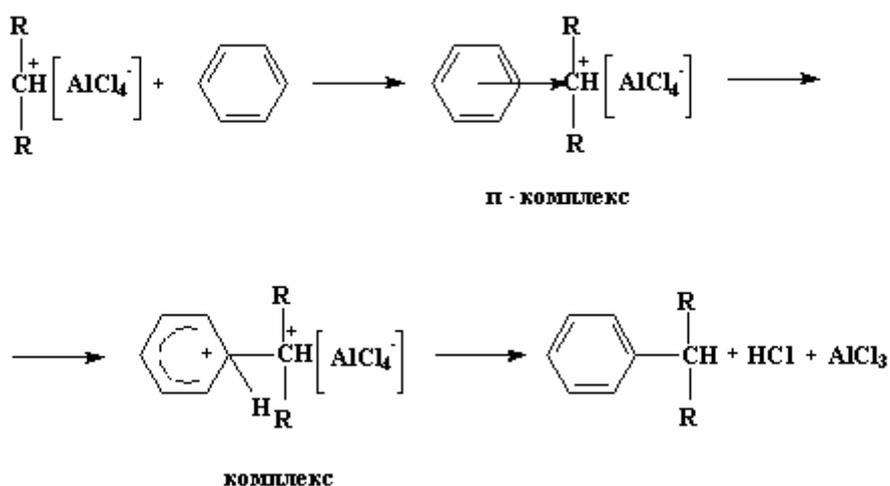


Поскольку при хлорировании предельных углеводородов (н-алканов) образуются в основном вторичные алкилхлориды, при алкилировании получается также смесь алкилбензолов, в которых ароматическое кольцо занимает различные положения. Несмотря на обратимость реакции алкилирования, в реальных условиях процесс протекает практически необратимо.

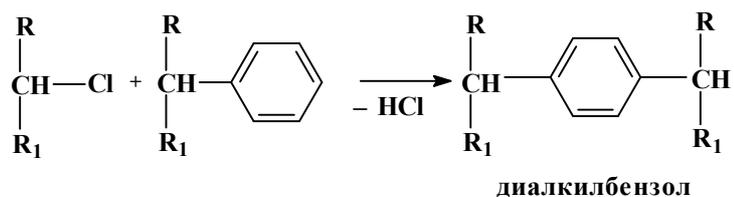
Реакция алкилирования бензола алкилхлоридами подчиняется механизму электрофильного замещения. Катализаторами процесса служат протонные кислоты или кислоты Льюиса (трихлорид алюминия). Электрофильным агентом в этой реакции является карбоний-ион, образующийся из алкилхлорида. Галогенид алюминия, взаимодействуя с галогеналканом, поляризует связь углерод-галоген, увеличивая электрофильность галогеналкана:



Образовавшийся электрофильный агент вызывает поляризацию π -электронной системы ароматического кольца. Образуется промежуточный π -комплекс, который перегруппировывается в карбоний-ион т.н. σ -комплекс. Последний, теряя протон, превращается в алкилбензол с выделением хлорида водорода и регенерацией катализатора – хлорида алюминия:



Алкилбензол, вследствие +I-эффекта заместителя, является более сильным нуклеофильным реагентом, чем бензол. Это и служит причиной образования ди-, три- и полиалкилбензолов:



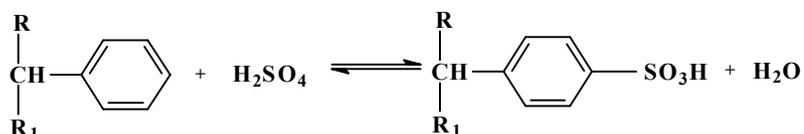
Для того чтобы остановить реакцию на стадии моноалкилирования, ее проводят в большом, обычно 5-6 кратном, избытке бензола.

В присутствии дихлоралканов протекает реакция внутримолекулярного алкилирования, в результате которой образуются производные тетралина и индана. Последние продукты являются источником образования красящих веществ, придающих сульфону темный цвет.

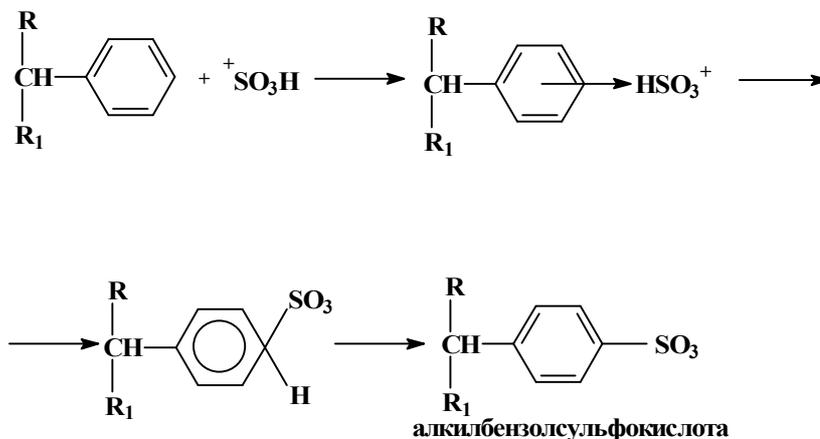
Сульфирование алкилбензолов

Следующими стадиями являются сульфирование алкилбензолов, нейтрализация сульфокислот и получение товарного алкилбензолсульфоната. В качестве сульфорирующих агентов применяют серную кислоту, олеум и триоксид серы.

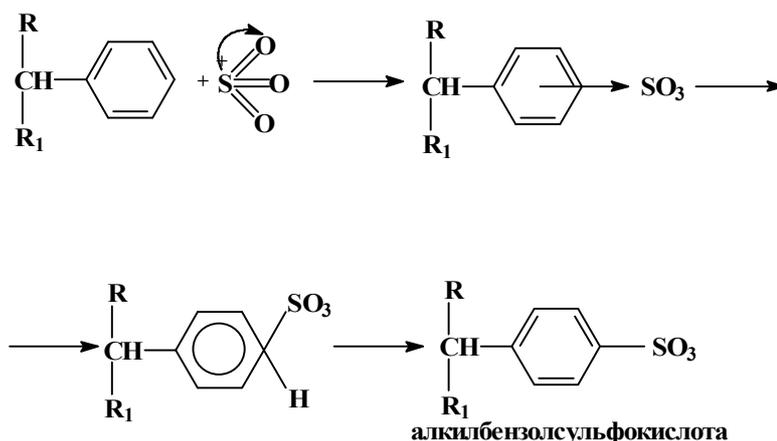
Сульфирование алкилбензолов приводит к замене атома водорода в ароматическом кольце на сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$. Продуктами реакции являются сульфоновые кислоты, которые можно рассматривать как производные серной кислоты, в молекуле которой одна или обе гидроксильные группы замещены углеводородными остатками.



Реакция подчиняется механизму электрофильного замещения S_E . Молекулы серной кислоты, реагируя друг с другом, образуют электрофильные частицы HSO_3^+ . Реакция протекает с образованием π - и σ -комплексов:



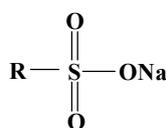
Так же как и в сульфатировании, перспективным сульфатирующим агентом является триоксид серы. Его реакция с алкилбензолами подчиняется закономерностям бимолекулярного электрофильного замещения S_E :



Лимитирующей стадией процесса является стадия образования σ -комплекса. π -комплекс образуется быстро. На заключительной стадии проводят нейтрализацию алкилсульфоновых кислот. В качестве нейтрализатора применяют 8 - 10 % раствор гидроксида натрия. Температура нейтрализации 45-50 $^{\circ}C$, pH среды после нейтрализации должен составлять 7,5 - 8,5.

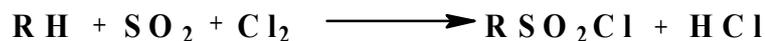
1.3.5. Алкилсульфонаты

В связи с ужесточением требований к биоразлагаемости ПАВ в рецептуры современных СМС вводят преимущественно не алкилбензолсульфонаты, а алкилсульфонаты – производные серной кислоты, в молекуле которой одна или обе гидроксильные группы замещены углеводородными остатками.

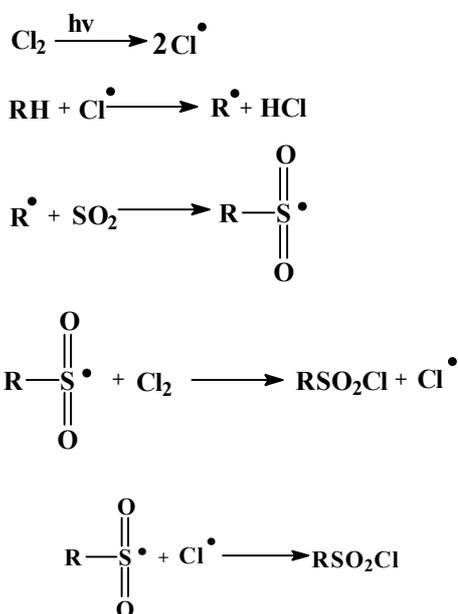


натриевая соль алкилсульфоната

Их получают сульфохлорированием или сульфоокислением предельных углеводородов. Сульфохлорирование (брутто-процесс) может быть представлено в виде нижеприведенной реакции:



Продуктом реакции является хлорангидрид алкансульфоновой кислоты. Сульфохлорирование алканов протекает при использовании диоксида серы и хлора по свободнорадикальному механизму. Инициаторами процесса служат ультрафиолетовое облучение, органические пероксиды и радиоактивные вещества. Под действием УФ-лучей из молекул хлора образуются свободные радикалы, которые взаимодействуют с алканами, образуя свободные алкильные радикалы. Последние взаимодействуют с сернистым ангидридом и хлором, образуя хлорангидрид алкансульфоновой кислоты:

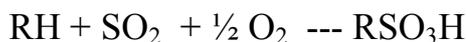


При нейтрализации хлорангидридов образуются ПАВ – натриевые соли алкансульфоновых кислот:

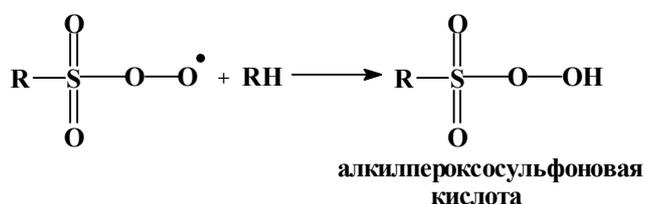
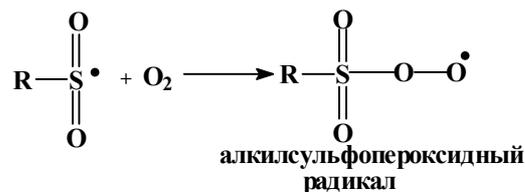
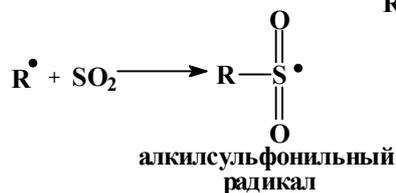
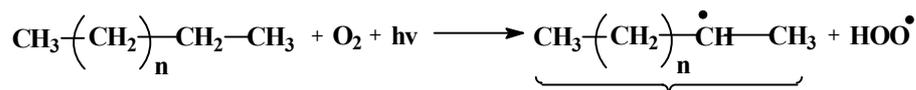


Сульфоокисление алканов

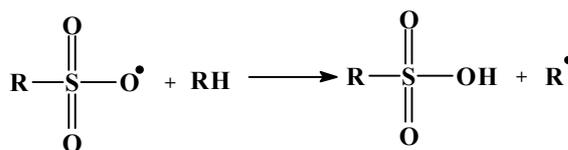
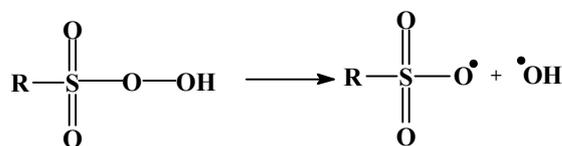
Алканы реагируют с сернистым ангидридом в присутствии кислорода при УФ-облучении. В качестве сырья применяют тщательно очищенные предельные углеводороды, продуктами реакции являются алкансульфоновые кислоты:



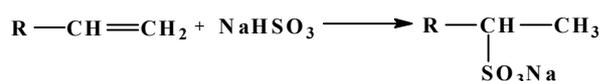
Сульфоокисление протекает также по свободнорадикальному механизму. Инициаторами процесса служат ультрафиолет, пероксиды, γ -излучение. По реакциям, приведенным ниже, генерируются свободные радикалы и свободные алкильные радикалы:



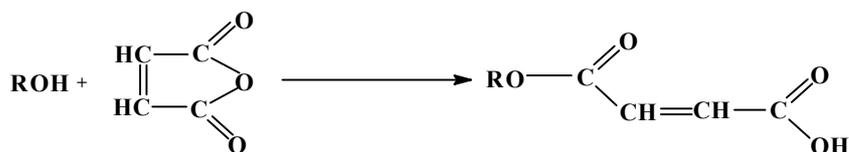
В результате последней реакции образуется алкилпероксосульфоновая кислота, которая легко распадается с образованием целевого продукта – алкилсульфоновой кислоты и новых свободных радикалов:



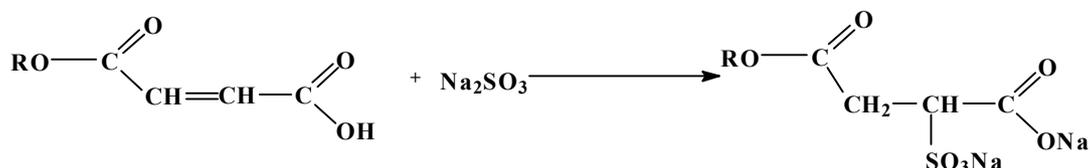
Вторичные алкилсульфонаты получают по реакциям алкенов с бисульфитом натрия в присутствии окислителей или кислорода



С применением данной реакции получают соли моноэфиров (полуэфиров) сульфоянтарной кислоты. Процесс ведут в две стадии. На первой стадии из гидроксилсодержащих соединений и малеинового ангидрида синтезируют моноэфиры малеиновой кислоты:



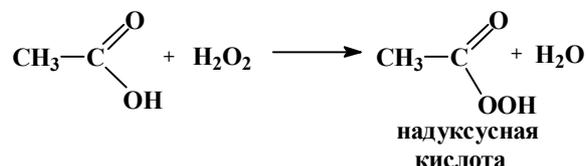
На второй стадии полученный моноэфир малеиновой кислоты сульфатируют сернистым натрием или бисульфитом натрия, получая соответствующую натриевую соль сульфосукцината



Сульфосукцината являются активной основой туалетного мыла, кусковых и пастообразных СМС, а также шампуней, пенных препаратов для ванн.

1.3.6. Эпоксицированные алкилкарбоновые кислоты, растительные масла и поверхностно-активные вещества на их основе

Благодаря наличию двойных связей в жирнокислотных остатках триглицеридов растительных масел, они способны эпоксицироваться. Эпоксицированию подвергаются соевое, льняное и дегидратированное касторовое масло. В качестве эпоксицирующих агентов применяют органические надкислоты (надмуравьиную, надуксусную, моноадфталевую). Надкислоты получают из пероксида водорода и органической кислоты, например:



Эпоксицирование протекает с участием двойных связей жирнокислотных остатков и надкислот (реакция Прилежаева):

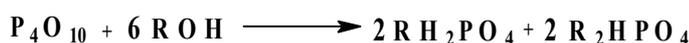


При взаимодействии эпоксицированных кислот с неорганическими кислотами (серной, ортофосфорной) получают гидроксиэфиры кислот:

тирующих с пищевыми продуктами. Диалкилполиоксиэтиленгликолевый эфир ортофосфорной кислоты (оксифос, КД-6) является эффективным диспергатором при получении пигментированных лакокрасочных материалов, а также модификатором полимерных материалов.

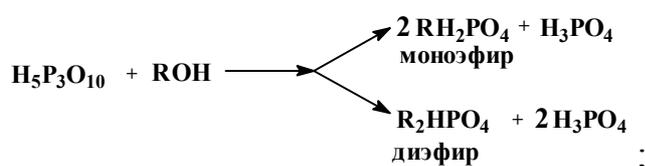
Способы получения эфирофосфатов

Наиболее распространенными способами получения эфиров ортофосфорной кислоты являются: 1) взаимодействие пятиоксида фосфора (в виде симметричной димерной оксидной структуры) со спиртами



Это самый старый и дешевый метод получения эфирофосфатов;

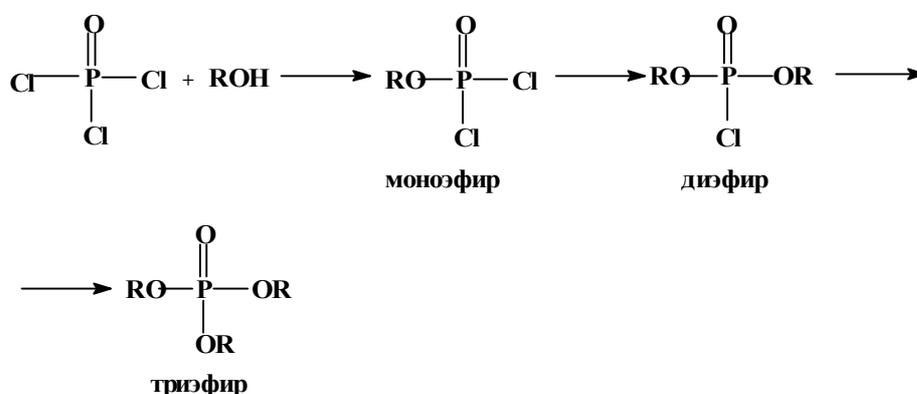
2) взаимодействие полифосфорных кислот со спиртами (на примере трифосфорной кислоты)



3) прямая этерификация ортофосфорной кислоты спиртами. Без катализатора такой процесс практически не протекает. Для интенсификации этерификации применяют конденсирующие реагенты типа карбодиимидов



4) взаимодействие спиртов и фенолов с хлороксидом фосфора. В результате реакции образуются моно-, ди- и триэфиры ортофосфорной кислоты



Смеси моно- и диэфиров разделяют на основе различной растворимости солей щелочноземельных металлов. Неорганические фосфаты и ортофосфорную кислоту как примеси удаляют реакцией с гидроксидом бария. Бариевые соли ортофосфорной кислоты нерастворимы в воде, а бариевые соли органических фосфатов растворяются в воде.

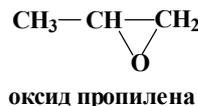
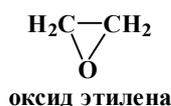
1.4. Неионогенные ПАВ

Неионогенные ПАВ – растворимые как в кислой, так и в щелочной среде соединения, не диссоциирующие в воде. К ним относятся:

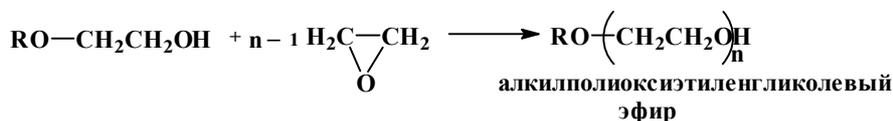
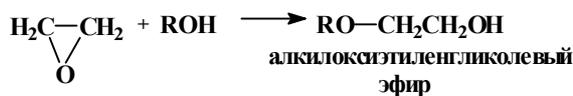
- оксиалкилированные первичные и вторичные жирные спирты;

Формула ПАВ	Название класса
$R-(O-CH_2CH_2O)_nH$	Оксиэтилированные (оксиалкилированные) спирты
$R-C(=O)O-(CH_2CH_2O)_nH$	Оксиэтилированные (оксиалкилированные) алкилкарбоновые кислоты
$R-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_nH$	Оксиэтилированные (оксиалкилированные) алкилфенолы
$R-NH-(CH_2CH_2O)_nH$	Оксиэтилированные (оксиалкилированные) алкиламины
$R-C(=O)NH-(CH_2CH_2O)_nH$	Оксиэтилированные (оксиалкилированные) алкилоламиды алкилкарбоновых кислот

Исходные протондонорные соединения содержат функциональную группу, реакционноспособную по отношению к α -оксидным соединениям в сочетании с длинной углеводородной цепью. Оксиэтилирующим (оксипропилирующим) агентом служит оксид этилена или оксид пропилена. По агрегатному состоянию это газы.



Оксиды этилена и пропилена легко реагируют как с нуклеофильными, так и с электрофильными реагентами. Это связано с большой напряженностью трехчленного цикла и неравномерным распределением электронной плотности на атомах в цикле. Реакции оксиэтилирования (оксипропилирования) представляют собой последовательное присоединение молекул оксида этилена или пропилена к протондонорным соединениям с образованием смеси олигомер- или полимергомологов, например:

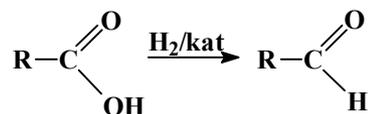


Реакции последовательного присоединения (полиприсоединения) оксидов этилена и пропилена к протондонорным соединениям в водных растворах относят к протекающим по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2) при атоме углерода цикла, замещаемой группой является атом кислорода цикла. Реакции катализируются основаниями или кислотами. Основные катализаторы – гидроксиды или алкоголяты щелочных металлов. В качестве кислотных катализаторов применяют кислоты Льюиса или минеральные кислоты. Однако большинство минеральных кислот присоединяется к α -оксидным соединениям, вследствие чего теряется их каталитическая активность. Наи-

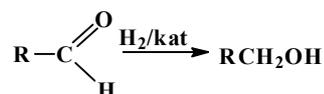
большее распространение среди неионогенных ПАВ получили оксиэтилированные производные спиртов и алкилфенолов, которые составляют около 30 % всех ПАВ, выпускаемых промышленностью.

1.4.1. Оксиэтилированные спирты и алкилфенолы

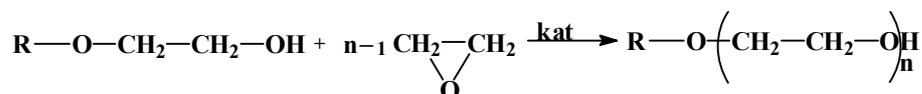
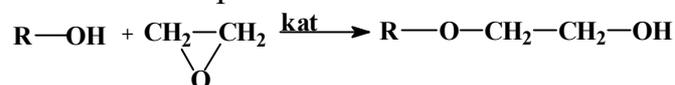
В качестве сырья для оксиэтилирования применяют алканола с числом углеродных атомов более восьми. Такие алканола получают гидрированием алкилкарбоновых кислот. На первой стадии образуются альдегиды:



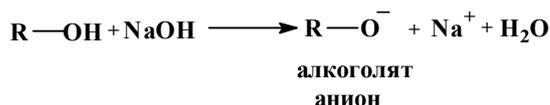
На второй стадии альдегиды восстанавливаются до первичных спиртов:



В присутствии катализаторов (щелочей и алкоголятов) оксид этилена присоединяется к спиртам:



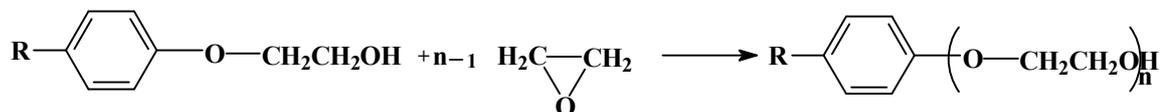
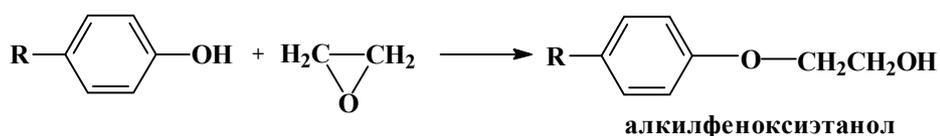
Нуклеофильными агентами являются образующийся спирт или алкогольат – продукт взаимодействия спирта со щелочью:



Реакция имеет первые концентрационные порядки по спиртам, оксиду этилена и катализатору.

Аналогично протекает процесс оксиэтилирования алкилфенолов, катализаторы оксиэтилирования те же самые, что и в реакции оксиэтилирования спиртов (гидроксиды или алкогольаты натрия и калия) за исключением кислотного катализа.

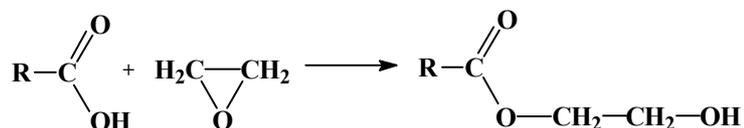
В реакции фенолов с оксидом этилена фенольная гидроксильная группа алкилфенола более реакционноспособна по сравнению с гидроксильной группой алкилфеноксиэтанола (продукта первичного присоединения оксида этилена к фенолу), поэтому весь алкилфенол сначала превращается в алкилфеноксиэтанол, и только после этого начинается рост полиоксиэтиленовой цепи:



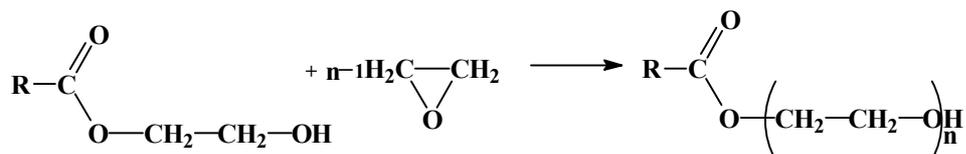
Благодаря этому токсичность и дерматозные свойства продуктов реакции сведены к минимуму.

1.4.2. Оксиэтилированные алкилкарбоновые кислоты

Реакция оксида этилена с алкилкарбоновыми кислотами протекает также последовательно-параллельно. На первой стадии образуется сложный эфир этиленгликоля и алкилкарбоновой кислоты:



На второй стадии происходит оксиэтилирование образующегося на первой стадии эфироспирта:



Частный концентрационный порядок по кислоте на первой стадии может быть вторым, поскольку молекула кислоты выполняет роль катализатора и реагента в этой реакции. Катализ обусловлен образованием комплекса с водородной связью оксид этилена - кислота

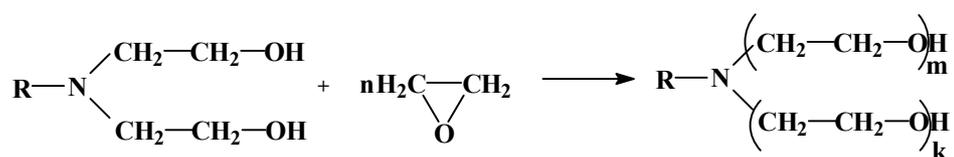
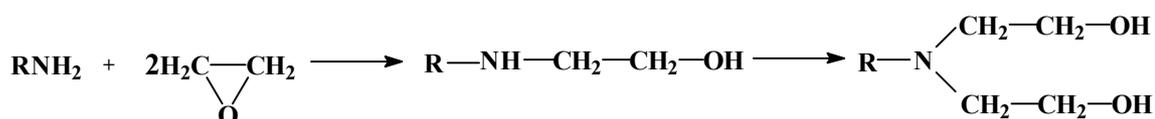


Реакции α -оксидных соединений с карбоновыми кислотами катализируются алифатическими третичными аминами. В этом случае катализ реакции обусловлен образованием двойных или тройных комплексов кислота – амин или кислота – амин – α -оксид. Частный концентрационный порядок по эпоксидному соединению в случае образования устойчивого комплекса кислота-амин является нулевым, т.е. скорость реакции не зависит от концентрации оксиэтилирующего агента.

Промышленностью выпускаются оксиэтилированные алкилкарбоновые кислоты с различной степенью оксиэтилирования, например, ОЖК-20 (степень оксиэтилирования составляет 20).

1.4.3. Оксиэтилированные алкиламины

Оксиэтилированные или оксипропилированные алкиламины получают по реакциям первичных, вторичных, третичных алкиламинов и их производных с оксидами этилена или пропилена. При присоединении оксида этилена к первичным аминам замещаются оба атома водорода у атома азота. Реакция является последовательно-параллельной. В результате ее протекания первичный амин последовательно превращается во вторичный и третичный, а затем получается оксиэтилированный третичный амин.



$$k + m = n + 2$$

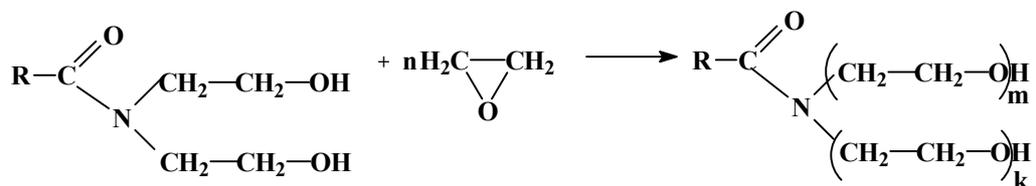
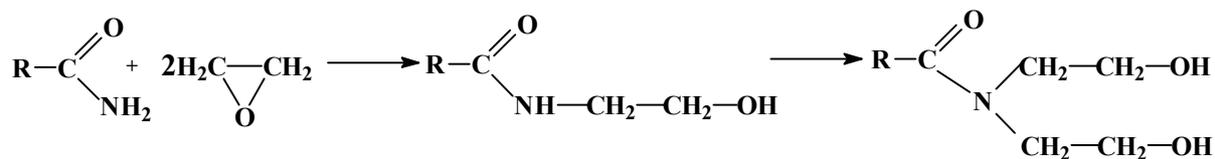
Реакции оксидов этилена и пропилена с аминами протекают легко без катализатора и нагрева. Присутствие протонодонорных соединений ускоряет реакцию и, поскольку промежуточным продуктом реакции является аминспирт-протонодонор, реакции оксидов этилена и пропилена с аминами являются автокаталитическими. Для получения неионогенных ПАВ к первичному алкиламину присоединяют не менее шести молекул оксида этилена, т.е. $k+m > 6$ в схеме, приведенной выше.

Так же как и в реакции α -оксидных соединений с фенолами, исходный алкиламин более реакционноспособен, чем его оксиэтилированные производные, поэтому вначале весь алкиламин превращается в аминспирты, а затем идет рост полиоксиэтиленгликолевых цепей.

1.4.4. Оксисалкилированные амиды алкилкарбоновых кислот

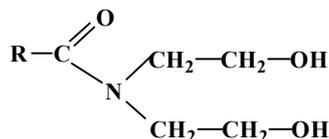
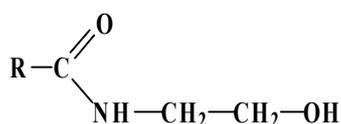
Амиды карбоновых кислот гораздо менее реакционноспособны по сравнению с аминами, поэтому процесс катализируют. В качестве катализаторов применяют апротонные кислоты Льюиса (FeCl_3 , SnCl_4 , BF_3). Это обусловлено тем, что α -оксидные соединения обычно присоединяются к протонным кислотам, а нуклеофильной считается только хлорная кислота.

На первой стадии образуются моноэтаноламиды, а при последующем присоединении оксида этилена – оксиэтилированные продукты:



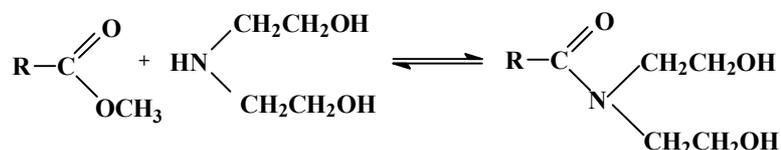
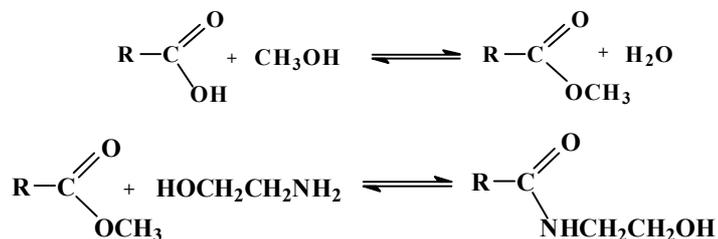
$$k + m = n + 2$$

В производстве СМС применяют моноалкилоламыды и диалкилоламыды:



Моноалкилоламыды выпускают в виде светло-желтых чешуек. Диалкилоламыды представляют собой светло-коричневые жидкости. Алкилоламыды алкилкарбоновых кислот могут быть получены двумя основными методами: оксиптированием амидов карбоновых кислот (диалкилоламыды получают по этому способу с трудом) и по реакции переэтерификации метиловых эфиров кислот с этаноламинами.

Наиболее простым способом получения алкилоламыдов являются реакции метиловых или этиловых эфиров алкилкарбоновых кислот с моно- или диэтанолламинами. На первой стадии процесса проводят реакцию этерификации алкилкарбоновых кислот спиртами (метиловым или этиловым), а на второй – переэтерификацию полученных эфиров этаноламинами:



Первую стадию (реакцию этерификации) проводят в присутствии катализаторов азеотропным методом. На второй стадии этаноламины (моно- или ди-) загружают с избытком 8%. Температуру процесса поддерживают в пределах 100 – 120 °С. Синтез заканчивают после прекращения выделения низкомолекулярного продукта реакции – спирта. Катализаторами реакции переэтерификации служат кальцинированная сода или метилат натрия.

В промышленности неионогенные ПАВ на основе оксида этилена и различных протонодонорных соединений получают при температурах 150-250 °С в присутствии катализатора, вводимого в количестве 0,1-0,5 мас.%. Например, эффективными катализаторами оксиэтилирования спиртов и фенолов является гидроксид натрия.

Процесс присоединения оксида этилена или пропилена к протонодонорам является экзотермическим. Для получения оксиэтилированного продукта пропускают газообразный α -оксид через слой жидкости в реакторе, которую перемешивают мешалкой и охлаждают с помощью змеевиков или рубашки. Протонодонорное соединение загружают в реактор и при 130-150 °С сушат в течение нескольких часов, пропуская азот. После сушки в реактор вводят оксид этилена до достижения давления в реакторе 0,2 МПа. Начало реакции сопровождается повышением температуры и снижением давления. Устанавливают нужную температуру и давление, меньшее чем в емкости с этиленоксидом, и продолжают процесс.

Применяют циркуляционный способ синтеза, при использовании которого жидкая реакционная масса постоянно циркулирует через выносной теплообменник, что позволяет интенсифицировать процесс. Сушку ведут для снижения содержания полиэтиленгликолей, которые образуются при наличии воды в системе. Полиэтиленгликоли, вследствие низкой растворимости, вызывают помутнение продукта оксиэтилирования.

Оксид этилена, применяемый в качестве реагента, также должен быть сухим (требуемое содержание воды – 0,02 мас.%).

1.4.5. Блок-сополимеры

Если в качестве исходных реагентов применяют смесь оксидов этилена и пропилена, то получают блок-сополимеры – производные высших алканолов, амидов карбоновых кислот, глицерина и его производных. Наличие оксиэтиленовых и оксипропиленовых звеньев в молекулах блок-сополимеров позволяет регулировать в широком диапазоне их свойства. Например, оксиэтиленовая группа придает гидрофильные, а оксипропиленовая – гидрофобные свойства блок-сополимерам.

Примером блок-сополимеров служат проксанолы – оксиэтилированные и оксипропилированные высшие алканолы. В СМС бытового технического назначения вводят оксиэтилированные производные алкилфенолов (ОП-4, ОП-7, ОП-10), высших алканолов, высших алкилкарбоновых кислот (ОЖК-20) и амидов кислот (синтаמיד-5). Цифра означает среднее число молекул оксида этилена, присоединенное к молекуле протонодонора.

1.5. Катионные поверхностно-активные вещества

Катионные ПАВ (КПАВ) – это дифильные органические соединения, которые, диссоциируя в воде, образуют развитый поверхностно-активный катион; анион при этом не является поверхностно-активным. К ним относятся:

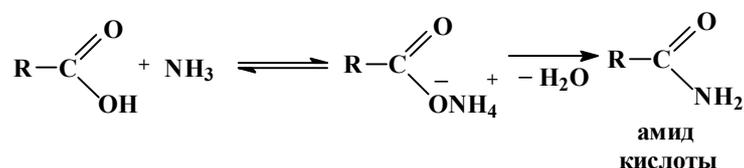
- алифатические и ароматические первичные, вторичные, третичные амины и их соли;
- четвертичные аммонийные соли (ЧАС), в том числе соли пиридиновых оснований;
- оксиды третичных аминов

ЧАС и соли пиридиновых оснований растворимы как в кислой, так и в щелочной средах.

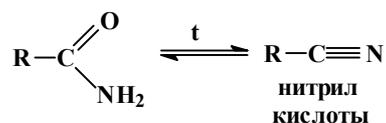
КПАВ используют в качестве ингибиторов коррозии, флотореагентов, бактерицидных, дезинфицирующих и фунгицидных средств. Их применение пока ограничено из-за высокой стоимости.

1.5.1. Четвертичные аммонийные соли

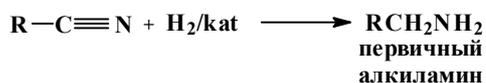
Исходным сырьем для синтеза КПАВ служат первичные, вторичные и третичные амины, имеющие значительную по величине гидрофобную часть молекулы. В промышленности наибольшее распространение получил синтез четвертичных аммониевых солей (ЧАС) из алкилкарбоновых кислот – продуктов переработки растительных масел или из синтетических жирных кислот. ЧАС синтезируют в несколько стадий. На первой стадии за счет аммонолиза алкилкарбоновых кислот получают амид кислоты:



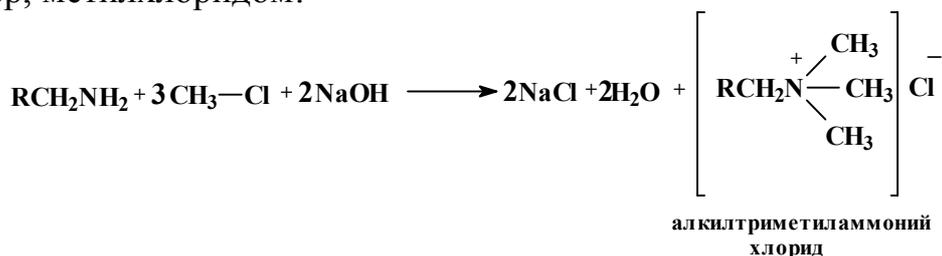
на второй стадии за счет гидролиза амидов или их деструктивной дистилляции получают нитрилы соответствующих кислот:



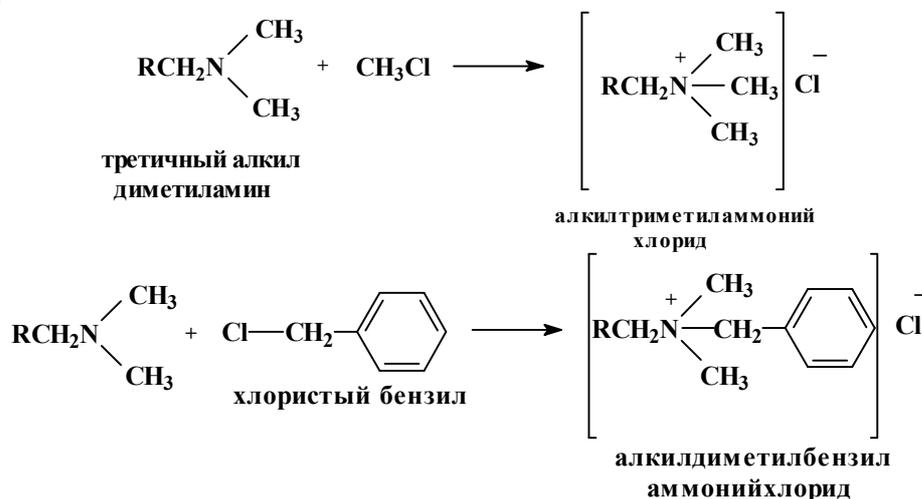
на третьей стадии гидрируют нитрилы, превращая их в первичные амины:



На заключительной стадии получают ЧАС аминов в одну стадию – алкилированием первичных аминов соответствующим алкилирующим агентом, например, метилхлоридом:

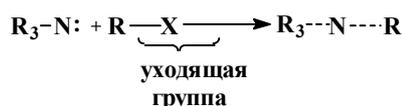


Продуктом реакции является хлорид натрия, он может вызвать осложнения в процессе применения ПАВ, поэтому чаще применяют способ получения ЧАС алкилированием третичных аминов. По последнему способу вначале получают третичные алкилдиметиламины, а затем их алкилируют галогеналкилами (например, хлористым метилом или хлористым бензилом), получая в результате процесса алкилтриметиламмонийхлорид или алкилбензилдиметиламмонийхлорид.



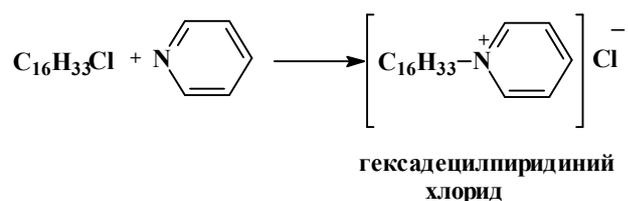
Первичные, вторичные и третичные алкиламины могут быть получены из галогеналкилов по реакции Гофмана. Метод заключается в действии на галогеналкилы аммиака, в результате образуется смесь, состоящая из первичного, вторичного, третичного аминов и соли четырехзамещенного аммония. Избытком аммиака разлагаются промежуточные соединения – соли с последовательным образованием первичного, вторичного и третичного аминов.

Алкилирование третичных аминов галогеналкилами – реакция Меншуткина – протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения и подчиняется закономерностям второго порядка:



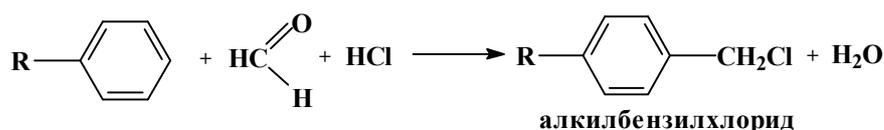
В процессе образования солей тетраалкиламмония (по природе аналогичному присоединению галогеноводородов к аммиаку) неподеленная пара электронов азота атакует атом углерода с отщеплением иона галогенида. Атом галогена соединяется с образующимся комплексным катионом алкиламмония ионной связью.

ЧАС могут быть получены при взаимодействии алифатических галогеналкилов с гетероциклическими аминами, например, с пиридином:



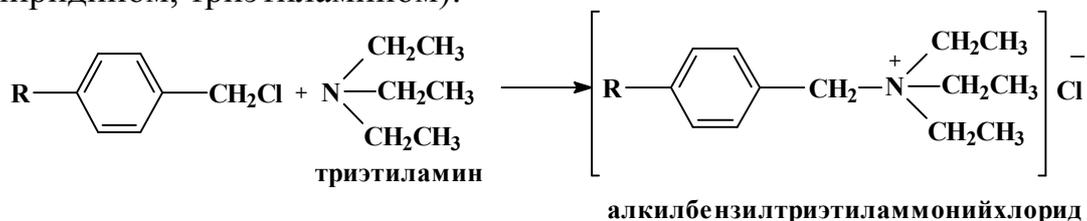
Доступным и дешевым сырьем для производства ЧАС являются алкилбензолы – полупродукты производства сульфанола. На первой стадии ал-

килбензолы фракции C₁₀ – C₁₆ хлорметируют формальдегидом и хлоридом водорода:



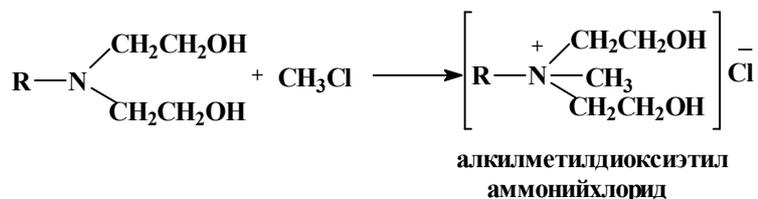
где R включает 10 - 16 атомов углерода.

На второй стадии конденсируют алкилбензилхлорид с третичным амином (пиридином, триэтиламином):



Так получают, например, алкилбензилпиридинийхлориды (катапины), алкилбензилтриэтиламмонийхлориды (катамины).

ЧАС могут быть получены и на основе оксиэтилированных аминов следующим образом:



В промышленных условиях синтез осуществляют в реакторе из нержавеющей стали, снабженном мешалкой и рубашкой, предназначенной для нагрева или охлаждения содержимого аппарата (рис.7). В качестве среды для проведения реакции применяют изопропанол, процесс ведут при температуре 70-80 °С. Если в качестве алкилирующего агента применяют метилхлорид – газ, процесс ведут под давлением в автоклаве, при использовании бензилхлорида – жидкости – давление в аппарате атмосферное. В нашей стране алкилтриметиламмонийхлорид и алкилтриметилбензиламмонийхлорид получают на основе СЖК фракций C₁₀ - C₂₀.

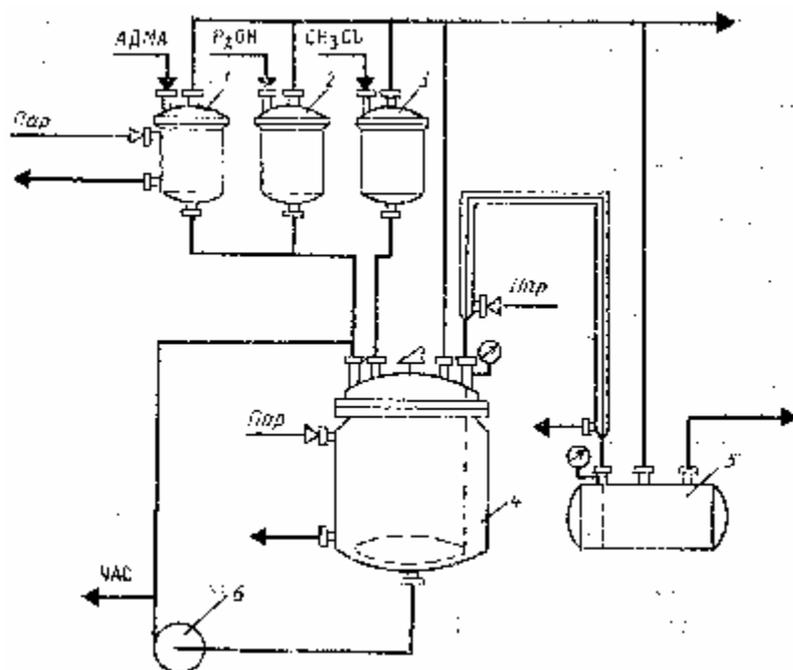


Рис. 7. Технологическая схема получения четвертичных аммонийных солей:
1, 2, 3 – мерники; 4 – реактор; 5 – ёмкость метилхлорида; 6 – насос.

Интересными представителями катионоактивных ПАВ являются выравниватели, например, выравниватель А – четвертичная соль диэтиламинометилгликолевого эфира оксиэтилированных алкилфенолов.

Свойства четвертичных аммонийных солей

Четвертичные соли, содержащие хотя бы один длинноцепной углеводородный радикал ($R > 10$), в растворах проявляют поверхностно-активные свойства: снижают поверхностное натяжение растворителя, ускоряют смачивание, способствуют пенообразованию, эмульгированию и диспергированию. Однако моющее действие катионных ПАВ является относительно слабым. Благодаря наличию положительного заряда в молекуле ЧАС, они адсорбируются на отрицательно заряженных поверхностях, например, на белковых и целлюлозных волокнах.

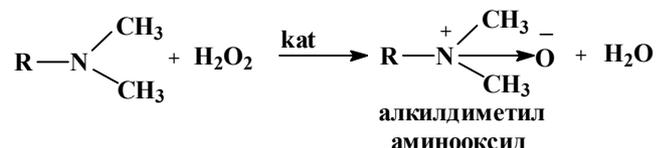
Адсорбционные слои катионных ПАВ выполняют антистатическую, кондиционирующую функции и оказывают защитный эффект на пораженные волосы человека. Защитная адсорбционная пленка придает волосам гладкость и натуральный блеск, облегчает их расчесывание, укладку и снимает электрический заряд.

В сочетании с неионогенными ПАВ ЧАС применяют в МС бактерицидного действия. Бактерицидная (фунгицидная) активность ЧАС обусловлена их адсорбцией на отрицательно заряженных участках клеток бактерий. Как следствие происходит нарушение обмена веществ бактерий и их гибель. МС с бактерицидным действием применяют в пищевой промышленности, в больницах, в гостиницах, ресторанах и других местах общего пользования, когда очищаемая поверхность должна быть не просто чистой, но и безупречной в гигиеническом отношении. Бактерицидными свойствами обладает, например, N-алкилдиметилбензиламмонийхлорид. Следует отметить, что в больших ко-

личествах ЧАС действуют на живой организм подобно растительному яду кураре, вызывая паралич нервно-мышечных центров. Смертельная доза 0,05-0,5 г на 1 кг живого веса.

1.5.2. Оксиды третичных аминов

Оксиды третичных аминов, т.н. N-оксиды получают по реакции алкилдиметиламинов с пероксидом водорода или другими пероксидными соединениями. Процесс протекает по схеме:



Реакцию проводят в присутствии катализатора – монохлоруксусной кислоты, в присутствии которой в 2-4 раза уменьшается скорость разложения пероксида водорода. Сырьем для получения алкилдиметиламинов служат синтетические жирные кислоты фракции C₁₀ - C₁₆.

Особенностью N-оксидов является двойственность их поведения в водных растворах. В щелочных, нейтральных и слабокислых растворах они ведут себя как неионогенные ПАВ, а при значениях pH < 4,5 – как катионоактивные.

Оксиды алкилдиметиламинов обладают высокой моющей способностью, они совместимы с любыми видами ПАВ. В сочетании с анионоактивными ПАВ оксидамины проявляют синергизм. Атом азота в молекулах N-оксидов обуславливает их сродство к белкам. Поэтому такие соединения действуют смягчающе на волосы и кожу человека, их применяют в моющих, пенообразующих, очищающих, косметических и других составах.

1.6. Амфолитные поверхностно-активные вещества

Амфотерные ПАВ – соединения, содержащие в составе молекул оба типа групп: кислотную (чаще всего карбоксильную) и основную (обычно аминогруппу разных степеней замещения). В зависимости от pH среды могут проявлять свойства катионных (pH < 4), неионогенных (4 – 9), анионных (pH > 9) ПАВ.

Наибольшее распространение получили а) алкиламинокарбоновые кислоты, б) бетаины: алкилбетаины, сульфобетаины, фосфатбетаины, амидобетаины, оксиэтилированные бетаины. Промышленное значение имеют производные аминокислот, амфолиты карбоксибетаинового и имидазолинового ряда.

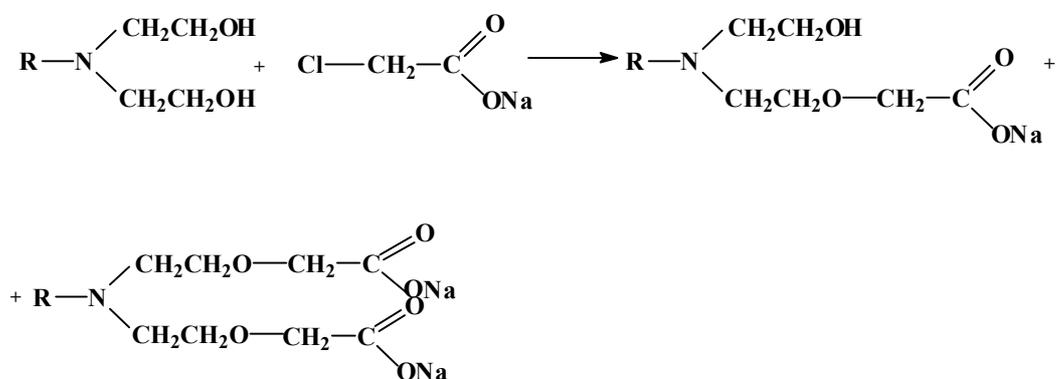
Благодаря наличию в молекулах амфолитных ПАВ кислотных и основных групп, их свойства равноценны свойствам смесей катионоактивных и неионогенных, анионоактивных и неионогенных ПАВ. Это сочетание поверхностно-активных свойств молекул разных классов ПАВ в одной молекуле амфолитного ПАВ позволяет повысить эффективность действия моющих средств. Например, моющая способность бетаинов и сульфобетаинов равноценна моющей способности композиции оксиэтилированных алканолов с неорганическими фосфатами.

Амфолитные ПАВ умягчают ткани, волосы, обладают антистатическим действием, эффективны при применении в жесткой и холодной воде. Амфолитные ПАВ хорошо совмещаются с ПАВ всех видов, обладают хорошими пенообразующими свойствами, бактерицидной активностью и дерматологическими свойствами.

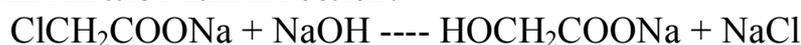
К природным амфолитам относят некоторые фосфолипиды, например, лецитины – сложные эфиры глицеридов высших жирных кислот, ортофосфорной кислоты и холина.

1.6.1. Алкиламинокарбоновые кислоты

Алкиламинокарбоновые кислоты получают взаимодействием N,N-алкилдиэтанолamina (дигидроксиэтилалкиламинов) с галогенсодержащими карбоновыми кислотами в щелочной среде, либо в нейтральной среде при pH 7...7,5 с их солями



В щелочной среде протекает побочная реакция гидролиза галогенкарбоновых кислот или их солей:

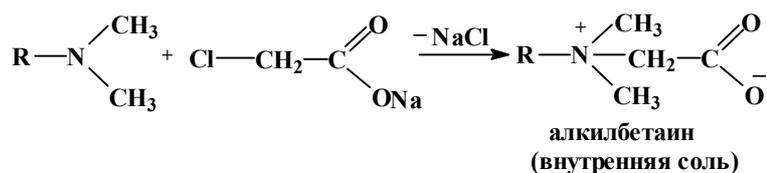


поэтому применяют как минимум двухкратный молярный избыток монохлорацетата натрия.

Наряду с производными алкилкарбоновых аминокислот промышленное значение имеют амфолиты карбоксибетаинового ряда.

1.6.2. Амфолиты карбоксибетаинового ряда

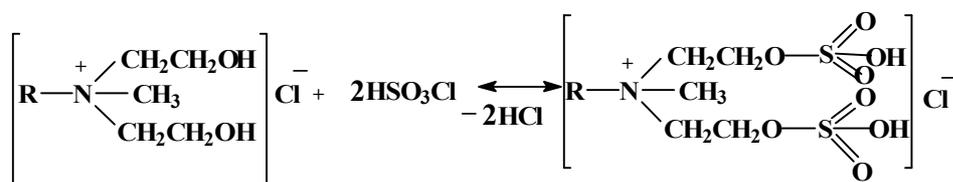
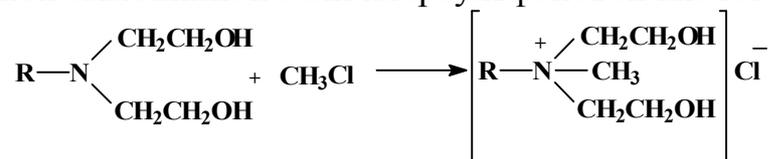
ПАВ бетаинового ряда получают кватернизацией третичных алкиламинов монохлорацетатом натрия. Процесс протекает при 60-80 °С. Продуктом реакции является бетаин – внутренняя соль.



Возможность образования внутренних солей – бетаинов обусловлена наличием в молекуле аминокислоты двух функциональных групп: карбоксильной и аминогруппы. Причем имеется определенное значение pH, при котором содержание бетаина в растворе максимальное. Это значение pH называется изоэлектрической точкой. В ней электропроводность раствора наименьшая. При-

мером аминокислоты, широко применяемой в рецептурах моющих средств, является комплексон – аминокислота – этилендиаминотетрауксусная кислота, ее строение мы рассмотрим в другом разделе.

Если в качестве исходного третичного амина применить алкилэтаноламины, то через стадию получения четвертичной аммонийной соли можно синтезировать сульфо- или фосфатбетаины. Сульфобетаины получают кватернизацией алкилдиэтаноламина алкилирующим агентом с последующим сульфатированием четвертичной аммонийной соли хлорсульфоновой кислотой:



Фосфатбетаины получают фосфорилированием четвертичных аммонийных солей пиродифосфорной кислотой или пятиоксидом фосфора. Реакции протекают с участием гидроксильных групп ЧАС и фосфорилирующих агентов по схемам, приведенным ранее.

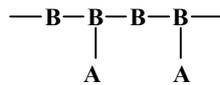
В отличие от карбоксибетаинов сульфобетаины, независимо от pH среды, проявляют свойства катионоактивных и анионоактивных ПАВ. В связи с этим их иногда выделяют в самостоятельную группу цвиттер-ионных ПАВ.

Применение амфолитных ПАВ в косметико-гигиенических моющих средствах обусловлено их отличными дерматологическими свойствами, хорошей совместимостью с ПАВ всех видов, бактерицидной активностью, устойчивостью в жесткой воде, хорошими пенообразующими свойствами.

1.7. Полимерные поверхностно-активные вещества

По происхождению различают три группы полимерных ПАВ: природные, искусственные и синтетические. К первой группе относят белки и их гидролизаты, крахмал, пектины; вторая и третья группы объединяют продукты переработки природного сырья, силиконовые ПАВ, ПАВ на основе поливинилового спирта и т.п. Отличительной особенностью полимерных ПАВ является их высокая молекулярная масса, а так как они не являются индивидуальными соединениями, то они характеризуются средним значением молекулярной массы и молекулярно-массовым распределением. Кроме того, при адсорбции они, в отличие от обычных ПАВ, не образуют «частокол Ленгмюра», а ложатся на поверхность раздела фаз.

Как и во всех ПАВ, в структуре их молекул в различных комбинациях содержатся гидрофильные и гидрофобные группы, например:

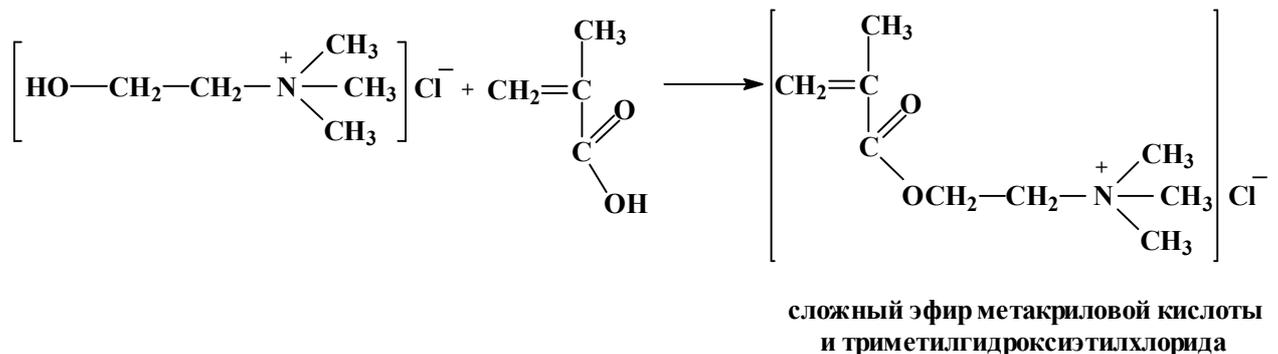
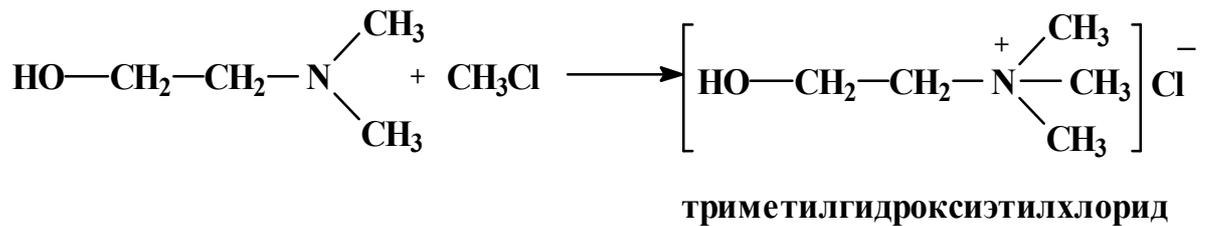


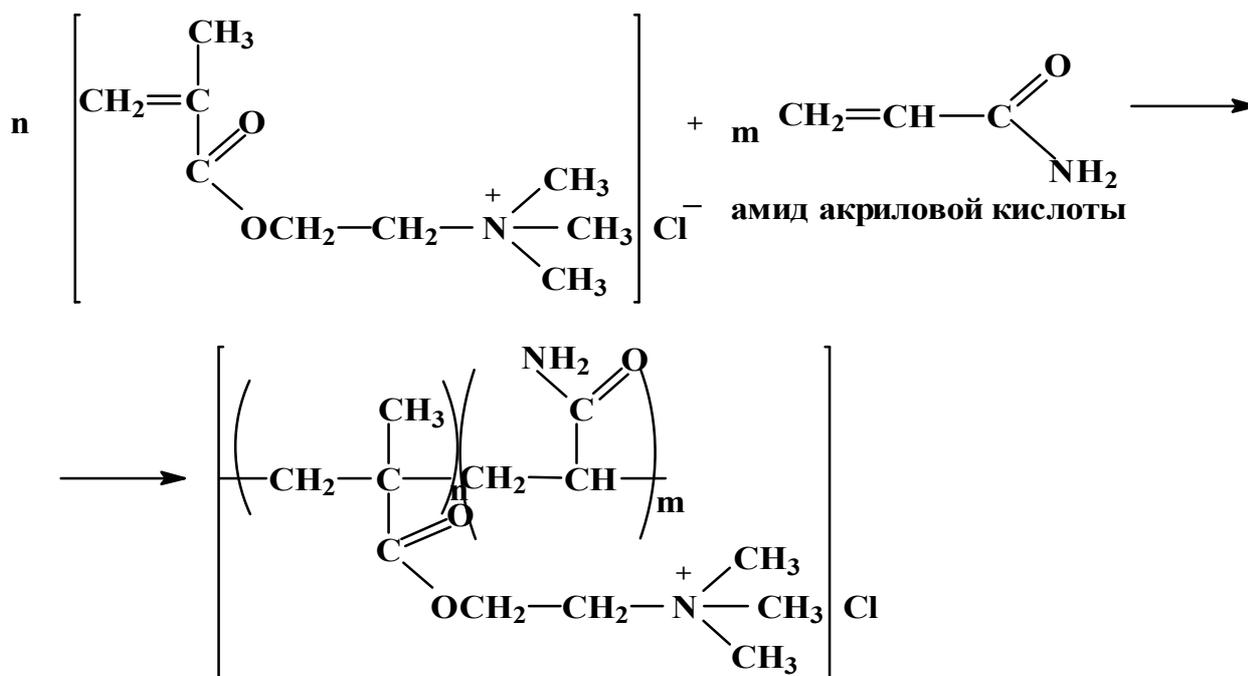
где А и В – гидрофильная и гидрофобная группы соответственно.

Синтетические полимеры получают из мономерного сырья посредством свободнорадикальной полимеризации, поликонденсации, полиприсоединения, полимераналогичных превращений. Одними из представителей синтетических полимеров, применяемыми при эмульсионной полимеризации, являются поливинилацетат и поливиниловый спирт, получаемые из винилацетата и винилового спирта соответственно.

Также среди полимерных ПАВ получили распространение рассмотренные выше блок-сополимеры оксидов этилена и пропилена, на основе которых могут быть синтезированы различные анионные полимерные ПАВ: сульфаты, сульфосукцинаты и т.п.

В составах современных средств по уходу за волосами можно встретить поликватерниумы, представляющие по химической природе катионные полимеры и получаемые на основе акриловой кислоты, амида акриловой кислоты и аминок спирта холина:



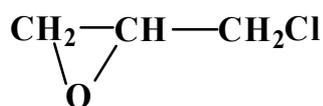


Достаточно большое распространение получил Polyquaternium – 10, синтезируемый на основе гидроксипропилцеллюлозы и оксида этилена, замещённого триметиламмонием.

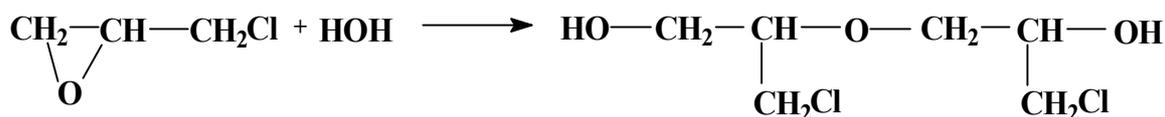
Все поликватерниумы хорошо растворимы в воде и субстантивны к отрицательно заряженным поверхностям. Одним из важных их свойств является исправление повреждений протеиновых субстратов волос. Кроме этого, поликватерниумы способствуют снижению раздражения кожи и, благодаря образованию полимерной плёнки, удерживают на поверхности активные компоненты шампуней, увлажняющих волосы и придающих им блеск.

Polyquaternium-10 улучшает расчёсываемость мокрых волос, внешний вид и восприятие на ощупь сухих волос.

Полимерные ПАВ могут быть также получены на основе одного из самых доступных мономеров – эпихлоргидрина:



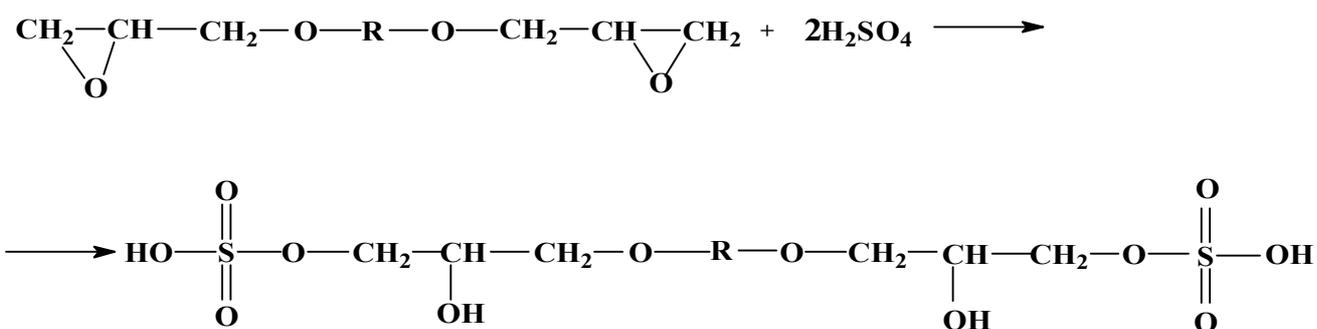
Он способен полимеризоваться по механизму полиприсоединения и в присутствии протонодонора, например, воды:



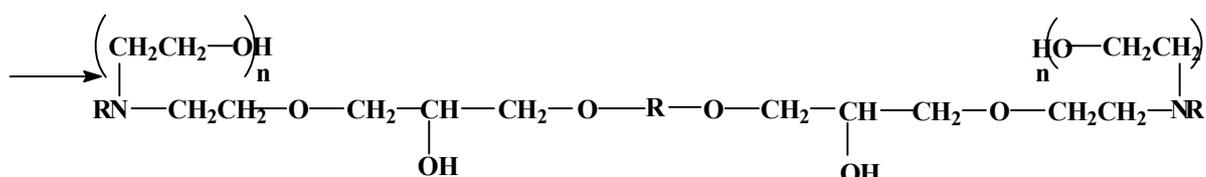
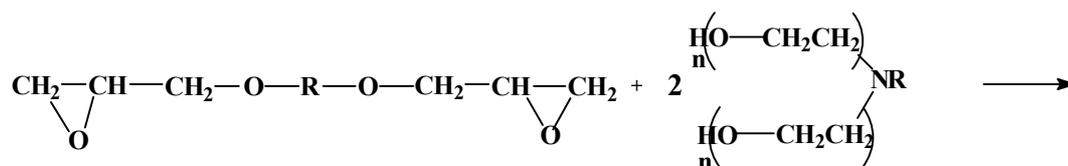
димер эпихлоргидрина

Подобно аддуктам оксида этилена это неионогенные ПАВ.

Следующим доступным классом сырья для получения полимерных ПАВ являются диановые эпоксидные олигомеры (ДЭО), из которых посредством полимераналогичных превращений можно синтезировать любой класс ПАВ:



анионное ПАВ моноэпоксидисульфат

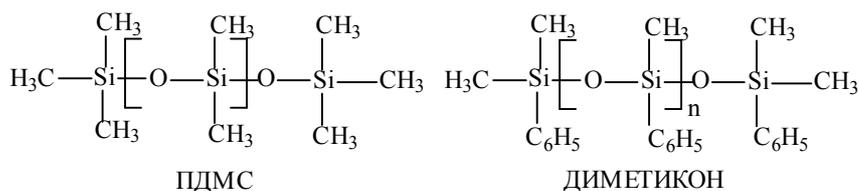


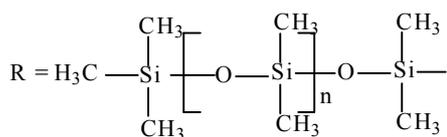
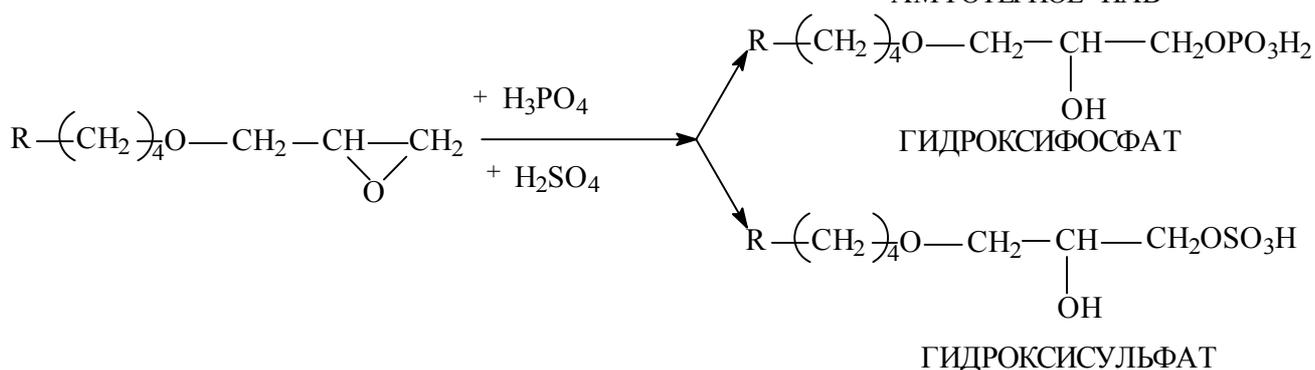
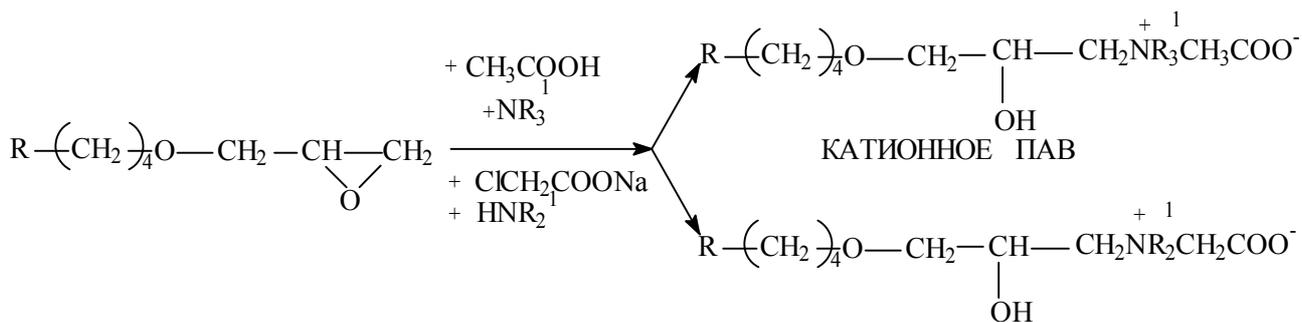
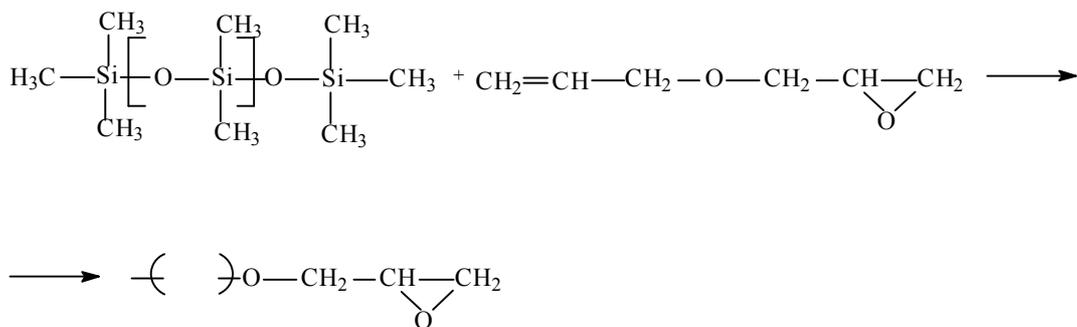
неионогенное ПАВ эфир дианового эпоксидного олигомера и оксиэтилированного алкиламина

и т.д.

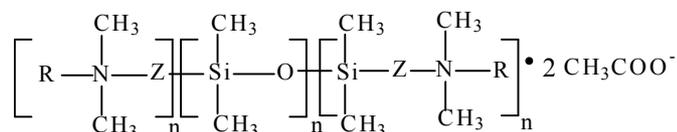
Широкое распространение получили силиконовые полимеры. Физико-химические свойства силиконовых полимеров и возможность изменять их структуру и характеристики могут обеспечить значительные преимущества для потребителей. Российские производители отмечают сегодня такие преимущества силиконов, как способность делать ткани более мягкими, лучше поддающимися глажению, способность поглощать воду и снижать вероятность образования складок. Одной из наиболее известных компаний, производящей силиконы, является «Dow Corning» (США). Специалисты этой компании выделяют ещё одно важное свойство силиконов – высокую проницаемость для газов, что обеспечивает возможность их применения в качестве средств для доставки отдушек.

Полидиметилсилоксан (ПДМС) и полидиметилфенилсилоксан (диметикон) являются основой для получения ионных силоксанов, например:



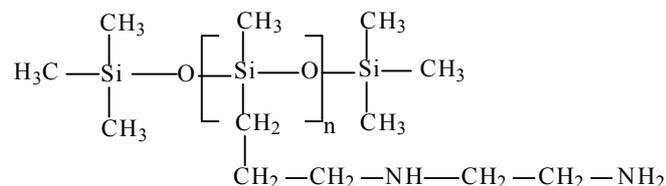


Самое широкое применение в композициях косметико-гигиенического назначения, например в ополаскивателях для волос, находят кватернизированные силиконы:



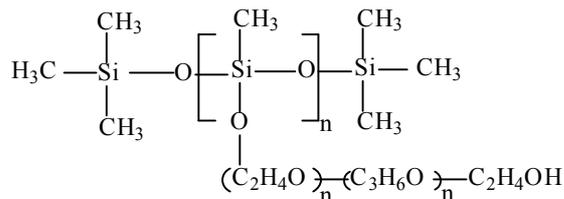
Основной особенностью поведения кватернизированных силиконов является их способность адсорбироваться из водных систем и давать модифицированную плёнку с антистатическими свойствами. Они не образуют катионных комплексов при взаимодействии с анионными ПАВ и сохраняют активность в их присутствии.

ПДМС также может быть основой для синтеза аminosилоксанов:



Их получают взаимодействием диэтилентриамина $\text{H}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ и ПДМС.

Важный класс силиконовых ПАВ – полиэфирсилоксаны, являющиеся продуктами реакции полигидроксисилоксанов и аддуктов оксидов этилена и/или пропилена:



Изменяя соотношение оксидов этилена и пропилена, можно получить ПАВ с заданными свойствами. Так, силоксаны, содержащие 75 мас.% этиленоксидных групп, имеют ГЛБ, равный 18, и применяются в качестве эффективных эмульгаторов тройных эмульсий.

Следует отметить, что в процессе стирки одним из нежелательных факторов является интенсивное пенообразование. Так как многие поверхностно-активные вещества по своей природе обладают ярко выраженными пенообразующими свойствами, в моющие средства приходится добавлять так называемые пенонормирующие агенты или пеногасители. Активная основа пеногасителя практически нерастворима в воде и поэтому подавляет вспенивание. Пеногаситель распространяется на поверхности межпузырьковой плёнки, являющейся жидкой фазой пены. Благодаря этому предотвращается образование прочного молекулярного слоя ПАВ, стабилизирующего пену. Межпузырьковая плёнка теряет свою эластичность и разрывается.

Существует несколько типов пеногасителей, наиболее эффективными из которых по своим показателям являются пеногасители на силиконовой основе. В настоящее время они уже практически вытеснили пеногасители других типов.

В России набирает обороты тенденция использования силиконов как смягчителей для ткани. Так, катионная макроэмульсия полидиметилсилоксана обладает несколькими преимуществами при применении в средствах по уходу за тканями. Поскольку продукт поставляется в качестве эмульсии, этот материал легко включается в ополаскиватели для смягчения тканей; кроме того, такая эмульсия активна при низких количествах добавки (около 0,8%).

Глава 2. СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОЮЩИЕ СРЕДСТВА

2.1. Развитие производства синтетических моющих средств

Синтетические моющие средства (СМС) – это высокоэффективные моющие препараты, содержащие в своей основе от 10 до 40% поверхностно-активных веществ, а также различные добавки, повышающие моющую способность средства. Моющие средства являются продуктами повседневного исполь-

зования человеком. В условиях рыночной экономики требования к ним постоянно возрастают.

Моющие средства должны быть многофункциональны. Они должны обеспечивать не только чистоту, но и обладать отбеливающими, дезинфицирующими свойствами, оказывать мягкое воздействие на кожу человека, придавать красоту, аромат, оказывать лечебное действие и т.д. При этом они не должны нарушать экологических требований, важнейшим из которых является биоразлагаемость ПАВ, входящих в состав моющих средств.

Первым исторически известным моющим средством является мыло – это натриевые соли высших алкилкарбоновых кислот. Впервые оно было получено в Риме, вблизи холма Саро, где совершались жертвоприношения. С развитием теории органического синтеза, с получением новых классов веществ, сырье для синтеза ПАВ также становилось все более разнообразным. Совершенствовались технологии получаемых синтетических моющих средств, а сами моющие средства находили все большее распространение.

На протяжении последних нескольких лет в России наблюдается стабильный рост объемов производства синтетических моющих средств. Ежегодный прирост объемов производства СМС в России составляет 7,5-9% на протяжении последних пяти лет. Увеличение выработки обусловлено в первую очередь тем, что показатель потребления СМС на душу населения страны значительно ниже, чем мировой. В настоящий момент он не превышает 10 кг в год, в то время как в европейских странах колеблется в пределах от 18 до 22 кг на человека.

На территории России синтетические моющие средства производят более чем пятьдесят компаний. В основном, это предприятия, располагающие мало-мощным производственным оборудованием, которое позволяет производить только простейшие СМС. Их продукция распространяется на региональных рынках. Однако в последние годы число таких предприятий сокращается. Это вызвано изменением потребительского спроса на синтетические моющие средства в сторону более качественных.

В настоящий момент в российском производстве можно выделить двенадцать крупных предприятий, специализирующихся на выпуске СМС, продукция которых присутствует на большинстве региональных рынков. В табл. 1 приведены объемы производства СМС в России в 2005-2007 годах.

Таблица 1.

Основные производители СМС в России, тыс. тонн

Производитель / год	2005 год	2006 год	2007 год
Синтетические моющие средства, всего	530	560	600
"Procter&Gamble"	147	194	260
"Henkel"	118	123	120
ОАО "Нефис Косметикс"	52	49	48
ОАО "Сода" (Стерлитамак)	33	32	31
ООО "Московский завод СМС"	22	25	28
ОАО "Концерн Калина"	Не указано	Не указано	26
ЗАО "Аист"	27	25	23
ОАО "Байкальская косметика"	21	22	23
ОАО "КФ "Весна"	17	16	15
ЗАО "Завод СМС" (Хабаровск)	Не указано	Не указано	10

Наиболее значительные объемы производства синтетических моющих средств приходятся на предприятия, основанные при участии иностранного капитала. В настоящий момент в РФ разместили производство синтетических моющих средств две иностранные компании. Это "Procter&Gamble" и "Henkel". Ведущим производителем СМС в России является ОАО "АК Новомосковскбытхим", принадлежащее компании "Procter&Gamble". На предприятии выпускаются стиральные порошки "Ariel", "Tide" и "Миф", отбеливатель "Ace", чистящий порошок "Comet", жидкость для мытья посуды "Fairy" и кондиционер для белья "Lenor". Концерну "Henkel" принадлежат три российских завода по производству синтетических моющих средств – ОАО "Хенкель-Пемос" (Пермь), ОАО "Хенкель-Эра" (Тосно, Ленинградская область), ООО "Хенкель-Юг" (Энгельс, Саратовская область). Концерн "Henkel" стал первой иностранной компанией, которая создала совместное предприятие с российским производителем бытовой химии. В 1990 году было официально зарегистрировано СП "Совхенк" фирмы "Henkel KgaA" и энгельского объединения "Химволокно", которое в 1998 году было переименовано в ООО "Хенкель - Юг". В 1993 году "Henkel KgaA" приобрела пакет акций предприятия "Эра" и впоследствии перерегистривала его в ОАО "Хенкель-ЭРА". В 2000 году "Henkel" приобрел контрольный пакет акций предприятия "Пемос".

Производство чистящих и моющих средств в России является одним из приоритетных направлений развития "Henkel" в Европе. В 2004 году была изменена структура взаимодействия трех заводов, а именно централизованы системы производства, логистики и сбыта; удвоены инвестиции в рекламу. Предприятиями компании выпускается широкий ассортимент моющих средств, основными из которых являются стиральные порошки: "Persil", "Losk", "Дени", "Пемос". Из российских производителей СМС, чье производство основано без

участия иностранного капитала, можно выделить ОАО "Нефис косметикс", доля продукции которого в 2004 году составила 8% от общероссийского производства. Продукция предприятия выпускается под торговыми марками "Vimax" и "Sorti". Оборот компании в 2004 году превысил 3,4 миллиарда рублей. Крупными российскими компаниями являются также: ЗАО "Аист", ОАО "Сода", ОАО "Косметическая фирма "Весна" (Санкт-Петербург), ОАО "Концерн Калина", ОАО "Байкальская косметика", ООО "Московский завод СМС". Доля остальных предприятий, специализирующихся на производстве СМС в России, не превышает 2%.

Синтетические моющие средства выпускаются в двадцати четырех регионах России. Самыми крупными регионами-производителями СМС являются Тульская и Пермская области, а также Республика Татарстан, Санкт-Петербург, Самарская и Ленинградская области, Республика Башкортостан, Саратовская область. Продукция, выпускающаяся в других областях, как правило, не выходит за пределы региональных рынков.

2.2. Классификация синтетических моющих средств

СМС классифицируют по назначению и консистенции. По назначению синтетические моющие средства подразделяют на восемь подгрупп. Подгруппы различаются между собой процентным содержанием ПАВ и различных добавок, а также уровнем щелочности среды, которую они образуют.

Выделяют следующие подгруппы:

- средства для повседневной уборки общественных помещений;
- моющие средства для пищевой промышленности и промышленные чистящие средства;
- моющие средства для текстиля;
- моющие средства для посуды;
- чистящие и моющие средства для транспорта;
- чистящие средства для металла;
- СМС для тканей;
- косметико-гигиенические МС.

По консистенции СМС классифицируют на порошковые, жидкие и пастообразные. В настоящий момент основная доля синтетических моющих средств, выпускаемых в России, приходится на порошковые моющие средства. Однако в последние годы наметилась тенденция увеличения доли жидких и гелеобразных моющих средств. Данная тенденция полностью соответствует мировой. В настоящий момент на долю жидких и гелеобразных синтетических моющих средств приходится в США около 70% от общих объемов продаж, в Западной Европе от 30 до 50%, в то время как в России на этот сегмент рынка приходится менее 4%.

Жидкие МС имеют ряд существенных достоинств по сравнению с порошками: не пылят, легко выполаскиваются, быстро и полностью растворяются в воде, мягко воздействуют на ткань. В связи с этим основные производители СМС практически одновременно приступили к освоению этой продукции. В апреле 2003 года жидкие моющие средства стало производить и ОАО "Хенкель-

Эра", практически в это же время ОАО "Нэфис Косметикс" запустило новую линию по производству жидких моющих средств (ТМ BiMAX Gel). Одним из первых на рынок гелей для стирки вышла компания "Procter&Gamble", запустившая их производство осенью 2002 года.

Среди косметико-гигиенических МС выделяют шампуни, пенные препараты для принятия ванн, МС для душа, туалетные мыла. Большинство из них должно использоваться в слабокислой среде (рН = 5,5). В данной подгруппе интерес представляют «салонные» шампуни, предназначенные для быстрого высыхания волос. В их состав входят силиконовые ПАВ, которые при адсорбции вытесняют с поверхности волос воду.

2.3. Типовые рецептуры синтетических моющих средств

В составе СМС используют различные виды ПАВ, чаще всего (50%) жирные масла, а также линейные алкилбензолсульфонаты (35%), этоксилаты жирных спиртов (14 %), разветвленные АБС (7 %), четвертичные аммонийные соли (7 %), этоксилаты алкилфенолов (7 %), сложные эфиры жирных кислот (7 %), сульфаты жирных спиртов (5 %), другие ПАВ (19 %). Создатели рецептур моющих средств стремятся к получению синергических (усиливающих действие) смесей ПАВ.

Кроме основного компонента, т.е. ПАВ, в состав моющих средств входят также: комплексообразователи, отбеливатели, активаторы отбеливания, структурообразователи, регуляторы рН, антиресорбенты, наполнители (сульфат натрия). Пример рецептуры приведен в табл. 2.

Таблица 2

Рецептура стирального порошка "европейского типа" с низким пенообразованием для автоматических стиральных машин от фирмы Henkel (рецептура 01-11.997)

Компонент	Весовых частей	Назначение
1	2	3
MARANIL® паста А 55 (линейный додецилбензолсульфонат натрия)	6,0	ПАВ
SULFOPON® 1218G (сульфат лаурилстеарилового спирта, натриевая соль)	1,5	ПАВ
DEHYDOL® LT 7 (Этоксилат жирного спирта)	2,0	ПАВ
Карбонат натрия (кальцинированная сода)	12	Щелочной агент
Силикат натрия (жидкое стекло)	3,0	Антикоррозионный агент
Гидрокарбонат натрия	2,0	рН – буфер
Цеолит NaA	20,0	Умягчитель воды/основа
Сульфат натрия	15,0	Основа
Dequest® 2066	0,5	Комплексообразующий агент
Sokalan® CP 5	3,5	Умягчитель воды
Оптический отбеливатель	0,2	

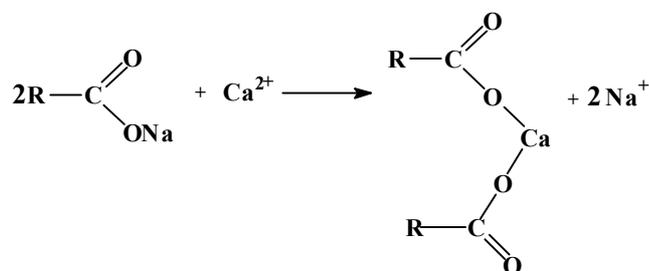
Окончание табл. 2		
1	2	3
Relatin® DM 4050	0,5	Антиредиспергирующий агент
Перборат натрия 4-х водный	22	Отбеливающий агент
DEHYDOL® LS 4 N (этоксилат жирного спирта)	3,0	ПАВ
ТАЕД (тетраацетилэтилендиамин)	1,7	Активатор отбеливания
Протеаза	0,2	Энзим
Целлюлаза	0,3	Энзим
Липаза	0,2	Энзим
Амилаза	0,4	Энзим
Ароматизатор		
DEHYDRAN® 760	2,0	Пенегаситель

Следует отметить, что состав вспомогательных компонентов зависит от назначения СМС. Так, например, в МС, предназначенных для стирки шерсти и шелка отсутствуют компоненты, изменяющие за счёт гидролиза рН моющего раствора (пентанатрийфосфат, карбонат и силикат натрия).

2.4. Компоненты синтетических моющих средств

2.4.1. Комплексообразователи

Эффективность ПАВ, особенно мыл, снижается в минерализованной воде, которая содержит ионы кальция, магния, железа. Это снижение происходит в результате протекания обменной реакции следующего типа:



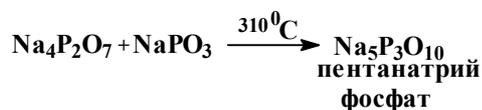
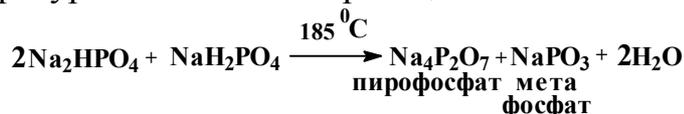
Катионы солей, обуславливающих жесткость воды, при обменной реакции с мылами – натриевыми солями алкилкарбоновых кислот образуют хлопья нерастворимых в воде солей кальция, магния, железа. Эти соли не проявляют моющего действия.

Для связывания ионов жесткости в рецептуры СМС вводят комплексообразующие вещества. Вещества неорганического или органического происхождения, которые образуют в водных растворах комплексы с ионами щелочноземельных и других металлов, снижают жесткость воды, улучшают моющее действие СМС и предотвращают инкрустацию тканей, называют комплексообразователями или умягчителями воды.

Основными комплексообразователями неорганического происхождения, применяемыми в настоящее время в составе СМС, являются: пентанатрийфосфат, полифосфат натрия, гексаметафосфат натрия или калия. Потребность стра-

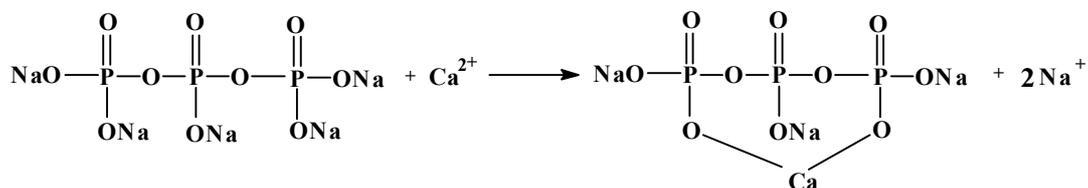
ны в пентанатрийфосфате в 90-е годы составила около 500 тыс. тонн. В качестве умягчителей в составах СМС могут применяться также соли угольной кислоты (карбонаты), кремниевой кислоты (силикаты) и других кислот.

Сырьем для получения пентанатрийфосфата служат ортофосфорная кислота и карбонат натрия. Сначала проводится реакция нейтрализации (взаимодействие кислоты и карбоната), в результате чего получают раствор неполных ортофосфатов натрия (Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4) с соотношением оксида натрия к пентаоксиду фосфора 5:3. Дегидратация кислых ортофосфатов приводит к образованию пиро- и метафосфатов, которые и превращаются в пентанатрийфосфат натрия при температуре 290-310 °С по реакции:

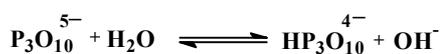


Смягчением воды роль пентанатрийфосфата в составе СМС не ограничивается. Пентанатрийфосфат способствует удалению многовалентных катионов из загрязненного материала. Моющее действие пентанатрийфосфата связывают также с синергизмом в действии его совместно с ПАВ. Пентанатрийфосфат нейтрален по отношению к текстильным волокнам и другим материалам. Наличие полифосфата натрия в водном моющем растворе способствует созданию буферного раствора с рН=10 оптимального для проведения стирки. Кроме того, на пентанатрийфосфат можно наносить жидкие ПАВ, которые не поддаются сушке, и таким образом совершенствовать технологию приготовления СМС.

Комплексообразующая способность пентанатрийфосфата зависит от температуры, рН, природы и концентрации катионов. Максимальная комплексообразующая способность пентанатрийфосфата наблюдается при его концентрации 0,01 М. Образование комплексного соединения пентанатрийфосфата натрия с ионом кальция можно представить в следующем виде:

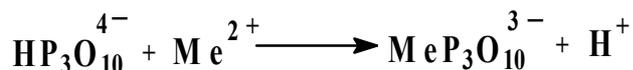


Водные растворы пентанатрийфосфата имеют рН > 7, что является результатом протекания реакций гидролиза по аниону триполифосфорной кислоты:



Если за основу взять первую стадию гидролиза, то значения рН растворов являются мерой концентрации ионов $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$. Если к раствору пентанатрий-

фосфата добавить соль двухвалентного катиона, то равновесие первой реакции сместится вправо за счет комплексообразования по реакции:

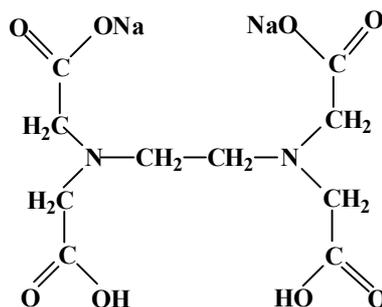


Комплексообразование приводит к снижению рН раствора, а рН служит в этом случае мерой устойчивости образующегося комплекса. Чем меньше изменение рН, тем меньше устойчивость комплекса. Как правило, стабильность комплексов увеличивается с увеличением заряда и уменьшением радиуса катиона, входящего в комплекс.

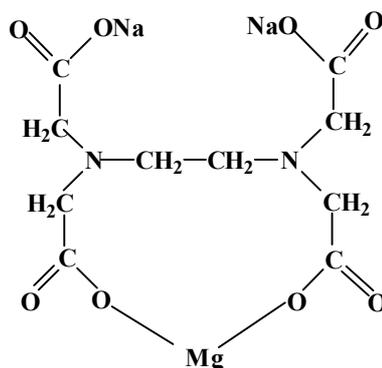
Органические комплексообразователи

Фосфаты натрия в составе СМС проявляют множество полезных свойств. Однако практика показала, что их применение не очень желательно. Они загрязняют водоемы, создают в них избыток питательных веществ, что приводит к чрезмерному росту водорослей и плохо отражается на обитателях рек и озер. Эти экологические проблемы обусловили интенсивные поиски полноценных заменителей пентанатрийфосфата.

Наибольшее распространение среди заменителей фосфатов нашла динатриевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты (ЭДТА, трилон-Б):

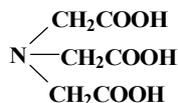


Внутрикомплексное соединение трилона Б с ионом магния можно представить следующим образом:

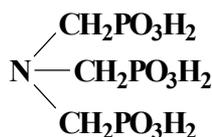


Органические комплексообразователи (в рецептурах косметико-гигиенических моющих средств – секвестранты) с ионами многовалентных металлов образуют в водном растворе хелатные комплексы. Введение секвестрантов в состав МС решает сразу несколько проблем: улучшает пенообразование и моющее действие в жесткой воде, стабилизирует компоненты МС против окисления и гидролитического расщепления.

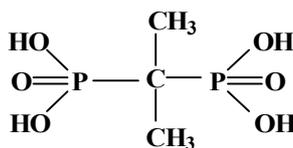
Другими распространенными комплексообразователями являются лимонная, уксусная, винная, молочная, аскорбиновая, сорбиновая, глюконовая и глутаминовая кислоты. Хорошими комплексообразователями являются: аминотриуксусная (нитрилотриуксусная) кислота,



производные фосфоновой кислоты, например, аминотриметиленфосфоновая кислота или оксиэтилендифосфоновая кислота,

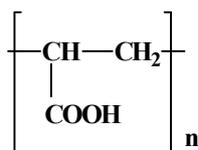


аминотриметиленфосфоновая
кислота



оксиэтилендифосфоновая
кислота

водорастворимые полимеры, например, полиакрилаты – продукты свободнорадикальной полимеризации и сополимеризации акриловой кислоты и ее производных:

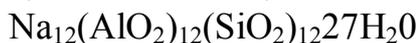


2.4.2. Цеолиты

Как отмечалось ранее, фосфаты натрия, содержание которых в порошковых СМС в среднем составляет 35 %, оказывают отрицательное воздействие на окружающую флору и фауну. Причины этого хорошо известны. За рубежом около половины фосфатов в составе твердых СМС заменяют на цеолиты.

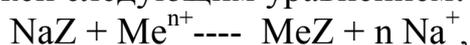
Цеолиты – это кристаллические водные алюмосиликаты каркасной структуры, из которых нагреванием может быть обратимо удалена вода без разрушения каркаса. При удалении воды в каркасе образуется система регулярных каналов и полостей, доступных для адсорбции молекул. Поэтому цеолиты называют пористыми кристаллами или молекулярными ситами).

Наиболее известным синтетическим и природным цеолитом с восьмичленными кислородными кольцами является цеолит натрия:



Благодаря подобранным при синтезе условиям кристаллизации, анионная основа цеолита обладает системой пор, напоминающей пространственное сито. В пределах этого сита и происходит ионообмен ионов натрия на катионы кальция и магния. Следует отметить, что на ионы натрия обмениваются только такие ионы, диаметр которых в гидратированном состоянии меньше пор анионной основы. В цеолите натрия он составляет 0,22 и 0,42 нм.

Обмен многовалентных катионов с ионами натрия в цеолитах может быть выражен следующим уравнением:



где NaZ - ионы натрия, связанные цеолитом, MeZ - поливалентные катионы, связанные с цеолитом, Na^+ - ионы натрия, обмененные на Me^{n+} , Me^{n+} - поливалентные катионы в растворе.

Состояние ионного обмена зависит от времени, температуры и концентрации, а также от характера поливалентного катиона и соотношения между радиусами пор цеолита и радиусами ионов. Учитывают эффективный радиус катионов в гидратированном состоянии. Радиус гидратированных катионов зависит от температуры процесса. Например, повышение температуры приводит к повышению степени связывания ионов магния по сравнению со связыванием ионов кальция. Это явление обусловлено разрушением гидратной оболочки ионов магния, хотя при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ эффективный радиус иона магния на 30 % больше чем радиус иона кальция.

Цеолиты только снижают жесткость воды. Другими функциями, которые свойственны фосфатам натрия, они не обладают. При полной замене пентанатрийфосфата цеолитами возникает опасность инкрустации тканей за счет отложения на них кристаллов неорганических веществ. Поэтому в составах СМС применяют комбинации цеолитов с фосфатами натрия или другими комплексообразователями при соотношениях компонентов, близких к 1:1.

При совместном действии обоих компонентов может наблюдаться эффект переноса. Сущность его заключается в следующем: комплексообразующие вещества, адсорбируясь на поверхности, способствуют удалению ионов кальция и магния из загрязнителей в раствор, где они переходят в цеолит за счет ионного обмена.

2.4.3. Средства, придающие белизну

Одной из динамично развивающихся, с постоянно увеличивающимися объемами производства за последние годы среди товаров бытовой химии является группа отбеливающих средств. Современные отбеливающие средства следует рассматривать и как самостоятельные средства для отбеливания белья, и как вспомогательные – для обработки белья в процессе стирки. Данные цели достигаются путём использования оптических и химических отбеливателей.

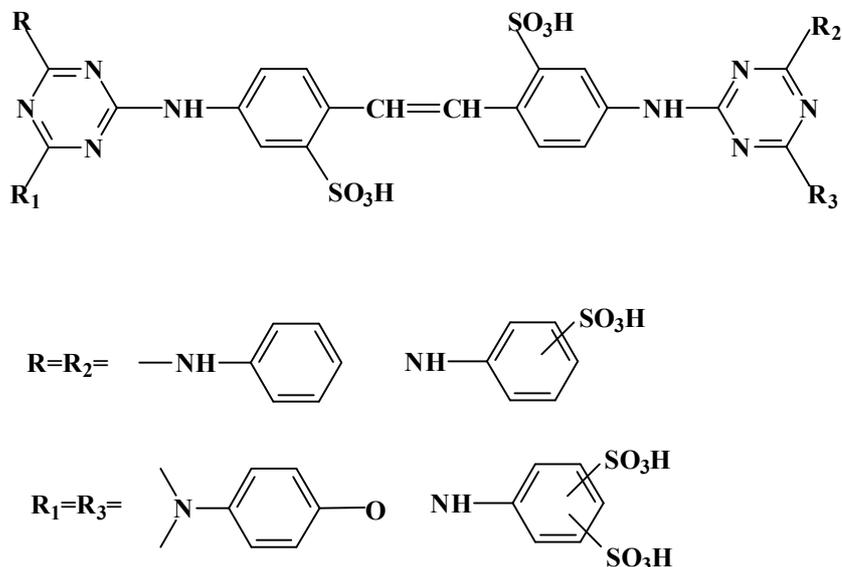
Оптические отбеливатели

В основу разработок оптических отбеливателей положен давно установленный факт: человеческий глаз воспринимает цвет любого белого предмета еще более ярко-белым в том случае, если он имеет голубой оттенок (по этой причине белье после стирки слегка подсинивают). В качестве оптических отбеливателей применяют такие органические соединения, в состав молекул которых входят сопряженные двойные связи и которые способны абсорбировать ультрафиолетовое излучение (290-400 нм), а излучать люминесцентный свет в голубой видимой части спектра. Благодаря смещению цветов, излучаемый голубой свет не только компенсирует до нейтрального белого желтый оттенок предмета (например, ткани), но и придает ткани ослепительно белый цвет. Получаемая при этом яркость превышает показатель идеального, белого цвета.

По назначению оптические отбеливатели разделяют в зависимости от вида тканей (для хлопка, хлоррезистентные отбеливатели и отбеливатели для син-

тетических тканей). Получают отбеливатели на основе стильбена, кумарина, хинолина, пиразолина или бензимидазола с заместителями, содержащими двойные связи.

Крупнейшим производителем оптических отбеливателей в России является ОАО «Пигмент» (г.Тамбов), выпускающий отбеливатели под торговым названием «Белофоры» на основе стильбена:



В производстве СМС, а также в текстильной промышленности наиболее широко используется «Белофор КД-2С» (ТУ 6-38-5800142-174-95). Он хорошо смешивается с компонентами, входящими в состав СМС — энзимами, химическими отбеливателями (кроме хлора). Имея высокую степень дисперсности, равномерно распределяется на волокне при стирке, эффективно воздействуя на различные виды волокон при низких и высоких температурах (40 — 80 °С), что видно из табл. 3 и 4.

Таблица 3

Оценка отбеливающей способности белофоров по отношению к различным тканям

Наименование	Вид волокна					
	целлю- лозное	ка- прон	вискоза	шерсть	шёлк	Полиамид
Белофор КД-2 конц.	++++	+++	++++	++++	++++	+++
Белофор КД-2С	++++	+++	++++	++++	++++	+++
Белофор КД-2СМ	++++	+++	++++	++++	++++	+++
Белофор ОБ – жидкий	++++	+++	++++	++++	++++	+++
Белофор ОЦД	++++	+++	++++	++++	++++	+++

обозначения: ++++ отличный отбеливающий эффект +++ хороший отбеливающий эффект.

Сравнительная оценка оптической белизны различных тканей
с использованием белофора КД-2С

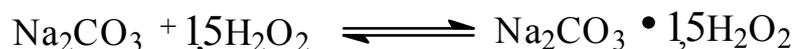
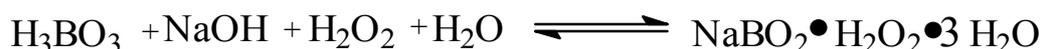
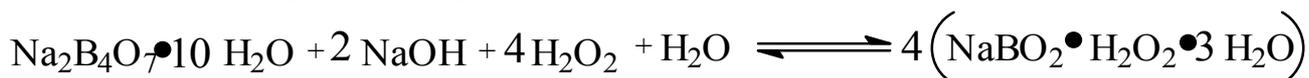
Материал	Содержание отбеливателя, %	Температура, °С	Прирост белизны при однократной стирке
Хлопок	0,02	40-50	32
Хлопок/ПЭ 67:33	0,02	40-50	40
Хлопок/ПЭ 52:48	0,02	40-50	20
Шерсть	0,02 – 0,20	40-50	25
Шелк	0,02 – 0,20	40-50	25
Полиамид	0,40	70-80	32

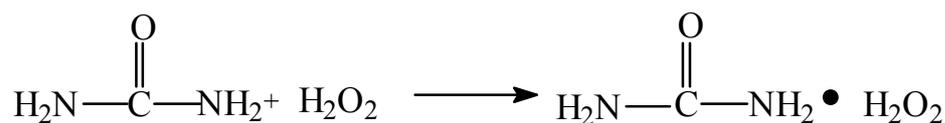
При стирке порошками, в состав которых входят белофор КД-2С, КД-2СМ, наблюдается увеличение прироста оптической белизны после нескольких стирок из-за накопления отбеливателя на ткани. Белофоры нетоксичны. В настоящее время наблюдается тенденция к обеспечению промышленной и экологической безопасности. В соответствии с требованиями производителей СМС осваивается производство белофора КД-2С в микрогранулах, который не пылит, не слёживается, не «зависает» при пневмозагрузке и который можно вводить в рецептуры при сухом смешивании.

Химические отбеливатели

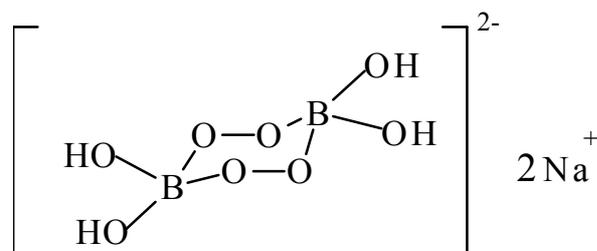
Отбеливающий эффект достигают также химическим путем. Практическое значение приобрело окислительное отбеливание. В настоящее время его проводят с помощью пероксидов и гипохлоритов. Сущность отбеливания заключается в том, что активные радикалы кислорода взаимодействуют с хромофорными участками молекул загрязнителей, превращая их в неокрашенные соединения или соединения белого цвета.

Источником пероксида водорода служит его водный раствор 30 мас.%. Пероксид водорода является в настоящее время одним из важнейших окислителей, широко применяющимся в химии и химической технологии. Основным его преимуществом является экологичность, главным недостатком – неудобство при транспортировке из-за большого (60-70%) содержания воды. В связи с этим, наряду с раствором пероксида водорода, также применяются твердые пероксиды – перборат натрия, перкарбонат натрия, пероксид мочевины и другие. Их получают следующим образом:





Перборат натрия существует в нескольких формах: безводный (NaBO_3), моногидрат ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), три- и тетрагидрат ($\text{NaBO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) соответственно. Показано, что перборат натрия представляет собой циклический дизамещенный пероксид следующей структуры:



Моногидрат пербората натрия по сравнению с тетрагидратом является более стабильным, содержит 7,5 % активного кислорода, тетрагидрат ПБ содержит 10,38% активного кислорода. Окисляющая способность моногидрата улучшает процессы очистки, отбеливания, удаления пятен и дезодорирования. С целью снижения рабочей температуры этих процессов может быть добавлен ЭДТА (этилендиаминтетраацетат). И моно- и тетрагидрат пербората натрия используются как окисляющие и отбеливающие агенты в синтетических моющих средствах (СМС «Persil»), косметических и фармацевтических препаратах, для окисления различных органических соединений. Содержание пероксида водорода в тетрагидрате пербората натрия составляет 22 %.

В середине 90-х годов 20 века производство пербората было практически прекращено вследствие его низкой биоразлагаемости. В этих условиях некоторые предприятия стали использовать аналогичный ему сухой отбеливатель — перкарбонат натрия с содержанием пероксида водорода 26 %. Крупнейшим производителем перкарбоната в России является торговый дом «Перкарбонат XXI век» г. Новочебоксарск. В Европе есть свои производители: «Kemira», «Degussa», «Solvay». Следует отметить, что температура активации перкарбоната натрия ниже, чем у пербората, поэтому его применение не требует добавок дорогостоящих активаторов.

Среди потребителей перкарбоната натрия такие крупные компании, занимающиеся производством СМС, как ООО «Проктер энд Гембел — Новомосковск», ЗАО «Аист» (г. Санкт-Петербург), Московский завод СМС, заводы фирмы «Henkel» в России, ОАО «Нэфис-Косметикс» (г. Казань).

Наибольшее содержание пероксида водорода среди органических аддуктов имеет пероксид мочевины (ПМ, до 36%). Однако он в настоящее время находит применение, в основном, в косметико-гигиенических средствах, таких как зубные пасты.

Эффективность пероксидсодержащих отбеливателей в реакциях окисления определяется концентрацией активных продуктов разложения пероксида (ионных, радикальных). На механизм разложения H_2O_2 среди других факторов

наибольшее влияние оказывают рН реакционной среды и присутствие ионов металлов переменной валентности. Первой стадией превращения H_2O_2 в щелочной среде (условия отбеливания) является образование нуклеофильного реагента – гидропероксид-аниона



Далее гидропероксид-анион разлагается до атомарного и молекулярного кислорода:



Последняя реакция – образование молекулярного кислорода – снижает отбеливающее действие, ее ингибируют введением стабилизаторов, например, ЭДТА. В присутствии ЭДТА при 60°C наблюдается оптимальный отбеливающий эффект пербората натрия. При температуре стирки до 60°C перборат применяют совместно с активатором беления. Кроме того перборат натрия способствует образованию пены, а при концентрации более 0,4 % дает щелочную среду с $\text{pH} = 9$.

При гипохлоритном отбеливании в нейтральной или щелочной средах образуется анион гипохлорита, из которого затем также выделяется активный кислород:

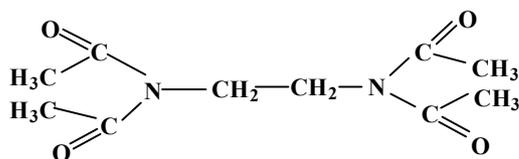


Гипохлоритное отбеливание ведут гипохлоритом натрия или лития (что делают гораздо реже) при температуре 60°C . Иногда применяют органические отбеливатели, например, хлор-п-толуолсульфонамид (хлорамин), которые в щелочной среде при щелочном гидролизе образуют гипохлорит.

2.4.4. Активаторы отбеливания

В течение последних 20 лет стало актуальным повышение эффективности отбеливания при более низких температурах. Внедрение в быт синтетических тканей, повышенный спрос на окрашенный текстиль, а также необходимость понизить затраты энергии (включая и температуру, и время стирки) – все эти факторы делают необходимым понижение температуры стирки. Анализ потребительского рынка Европы показывает, что в 75% случаев стираются окрашенные изделия и что большинство стирок проводится при температуре от 30 до 60°C .

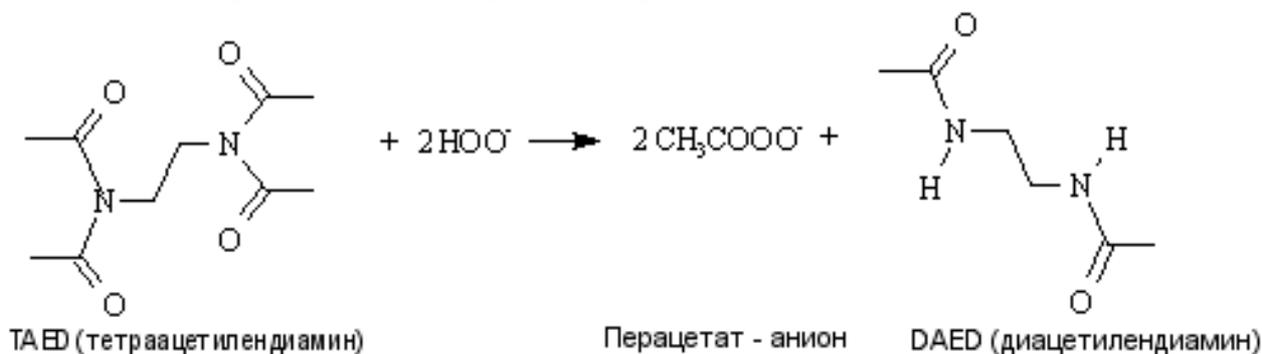
Однако при температуре стирки $20-40^\circ\text{C}$ пероксидсодержащие отбеливатели неэффективны. Гораздо более эффективны составы, которые реагируют с пероксионами в растворе с образованием промежуточных соединений, более активных при низкотемпературном отбеливании. Эти компоненты называются активаторами отбеливания и наиболее часто используемым является тетраацетилэтилендиамин (ТАЭД):



Кроме того, применяются различные катионные соединения, например, диацетилдиоксогексагидротриазин.

Растворение пербората или перкарбоната натрия в воде, в щелочной среде, как при ручной стирке, так и при стирке в автоматической стиральной машине, приводит к образованию аниона пергидроксила. Этот анион является эффективным отбеливателем, но образуется он в достаточных количествах только при температуре выше 60 °С. Однако он может вступать в реакцию с некоторыми соединениями, образуя анионы, которые отбеливают при низких температурах гораздо более эффективно. ТАЭД – это именно такое соединение.

Упрощенно химизм реакции кислородного отбеливания с использованием ТАЭД можно представить следующим уравнением:



Один моль ТАЭД, который реагирует с двумя молями аниона пергидроксила (нуклеофильная атака), образует два моля эффективного аниона перацетата и один моль биоразлагаемого побочного продукта – диацетилэтилендиамина (DAED). Две оставшиеся ацетатные группы в молекуле DAED в условиях стирки не замещаются. Реакция пергидролиза в щелочных условиях протекает быстро даже при температуре ниже 20°С.

Таким образом, введение ТАЭД в рецептуру стирального порошка наряду с пероксидсодержащими отбеливателями приводит с химической точки зрения к изменению природы отбеливающего агента, а поскольку перацетат-анион отщепляет активный кислород при более низкой температуре, становится возможным использование СМС с тем же отбеливающим эффектом при гораздо более низких температурах (20-40°С).

2.4.5. Антиресорбенты

Вещества, препятствующие повторному осаждению загрязнителей на очищаемую поверхность, называются антиресорбентами. Наиболее распространенными являются водорастворимые эфиры целлюлозы, например, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (НКМЦ).

Натрийкарбоксиметилцеллюлозу получают обработкой щелочной целлюлозы монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью. Чаще получают НКМЦ со степенью полимеризации 250-350 и степенью замещения 65-75, кото-

рая определяется числом гидроксильных групп в 100 элементарных глюкозидных остатках, замещенных карбоксиметильными группами – остатками натриевой соли хлоруксусной кислоты. Степень замещения и определяет потребительские свойства НКМЦ. Таким образом, НКМЦ представляет собой дифильное ионогенное (анионоактивное) полимерное ПАВ. Молекулы НКМЦ состоят из водорастворимой (гидрофильной) и нерастворимой (гидрофобной) в воде частей.

Действие НКМЦ сводится к ее необратимой сорбции как на ткани, так и на загрязнителях. Сорбция НКМЦ придает волокнам свойство отталкивать частицы загрязнителей: на предварительно обработанную антиресорбентом ткань загрязнители оседают меньше. За счет гидрофобной части происходит взаимодействие НКМЦ с загрязнителями и удержание их в растворе.

Кроме того, дифильные молекулы НКМЦ накапливаются на межфазных поверхностях. Сорбированные на волокне молекулы НКМЦ вследствие ионизации натриевых солей карбоксильных групп, направленных в сторону моющего раствора, сообщают поверхности ткани отрицательный заряд. Процессы адсорбции ионогенных ПАВ повышают стабильность частиц загрязнителей, диспергированных в воде. Оптимальный эффект действия НКМЦ проявляется при значениях $pH = 7-9$. Это значение pH обеспечивает максимальную вязкость 1% растворов НКМЦ. Повышенная вязкость растворов обеспечивает устойчивость эмульсий, дисперсий, пен, мицелл и в итоге усиливает моющее действие.

Антиресорбционный эффект может быть также обусловлен солубилизацией. Макромолекулы НКМЦ в растворе могут сворачиваться в глобулы таким образом, что их гидрофобные части будут расположены внутри, а гидрофильные снаружи, где и возникают ассоциаты с водой. Гидратированные глобулы могут захватывать загрязнитель или солубилизовать гидрофобные загрязнители-углеводороды подобно мицеллярным растворам ПАВ (загрязнитель располагается внутри глобулы). Поэтому НКМЦ улучшает суспендирование твердых загрязнителей, в том числе кальциевых мыл. Кроме того, за счет ионного обмена ионов натрия на ионы кальция и магния уменьшается жесткость воды.

При стирке тканей из гидрофобных волокон (шерсти, капрона), на которых молекулы НКМЦ адсорбируются плохо или вообще не адсорбируются, в качестве антиресорбента применяют поливинилпирроилдон или поливиниловый спирт. Для полиэфирных тканей в качестве антиресорбента применяют оксиэтилированную терефталевую кислоту или оксиэтилированные амиды высших кислот. В смеси с сульфонолами они могут применяться для любых тканей.

2.4.6. Ферменты

Для удаления пятен белкового происхождения в состав СМС вводят протеолитические и амилалитические ферменты. Известно более 1000 ферментов. Ферментами называют белки, обладающие каталитическим действием при разложении загрязнителей белкового или жирового происхождения за счет их гидролиза. Продуктами гидролиза белков являются водорастворимые аминокислоты и другие соединения.

Обычно содержание ферментов в рецептурах СМС невелико и составляет 0,5 - 2 %. Наиболее распространенными ферментами являются микробные сериновые протеазы, относящиеся к типу бациллопептиаз, в частности, замещенные лизины. Они усиливают моющее действие за счет ферментативного гидролиза и эффективно уничтожают пятна от молока, крови, какао и других продуктов. Активность протеаз сильно зависит от рН и температуры. При температурах выше 70 °С она практически исчезает, поскольку сами ферменты разрушаются в этих условиях.

Ферменты получают в несколько стадий: пробирка – колба - предварительный и основной ферментеры. Они представляют собой пылящие порошки, мелкие гранулы или таблетки. Для введения в состав СМС вначале готовят суспензию фермента в оксиэтилированном алканоле при массовом соотношении 1:1, которую наносят на пентанатрийфосфат. После перемешивания и высушивания гомогенную смесь вводят в порошок СМС. Применяют следующие виды ферментов (отечественных и зарубежных): перлаза, фермент П-300, протомезентерин, протосубтилин, Г-10Х и другие. Для удаления загрязнителей жирового характера применяют липазы. Эти ферменты достаточно стабильны и устойчивы. Активность же других ферментов, например протеаз, определяется температурой, рН раствора и другими факторами.

Применение ферментов позволяет создавать рецептуры СМС для стирки изделий из тканей, не выдерживающих нагревания и щелочной среды. Однако при этом следует учитывать, что остальные компоненты СМС не должны снижать активность ферментов при хранении готового продукта и в процессе стирки. Как правило, термическая устойчивость ферментов низкая, поэтому оптимальная температура их применения составляет 40-50 °С.

Следует отметить, что молекула фермента при оптимальной температуре выполняет до нескольких миллионов операций в минуту.

2.4.7. Регуляторы рН среды

Действие компонентов СМС (адсорбция ПАВ, комплексообразующая способность фосфатов натрия, антиресорбционное действие НКМЦ и биологическая активность ферментов в процессе удаления загрязнителей) максимально проявляется в щелочной среде. Для создания щелочной среды в состав СМС обычно вводят неорганические соединения: карбонат, бикарбонат, силикаты натрия и др. Наряду с созданием щелочной среды некоторые из регуляторов рН предотвращают коррозию металлического оборудования.

Карбонат и бикарбонат натрия

Карбонат натрия (кальцинированная сода) является одним из основных компонентов СМС. Его производство составляет миллионы тонн в год. По природе это соль угольной кислоты. Применение солей угольной кислоты в составах СМС обусловлено тем, что в водных растворах они гидролизуются (гидролиз по аниону).

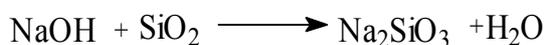


Концентрация ионов гидроксила в системе возрастает, а ионов водорода снижается (рН среды повышается). При определенной концентрации значение рН достигает 11, причем степень гидролиза возрастает с повышением температуры и уменьшением концентрации. Однако следует учитывать, что в случае применения СМС для стирки шерстяных тканей при значениях рН около 10 карбонат натрия будет разрушать пептидные и дисульфидные связи белковых волокон, что может привести к порче и даже частичному растворению волокон и образованию войлока.

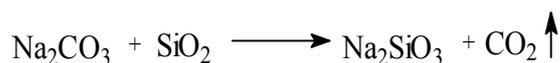
В щелочной среде, создаваемой карбонатами, происходит омыление жировых загрязнителей (разрушение триглицеридов масел и жиров) и переход их в растворимое состояние (продукты реакции глицерин и натриевые соли кислот омыляемых триглицеридов).

Силикаты натрия

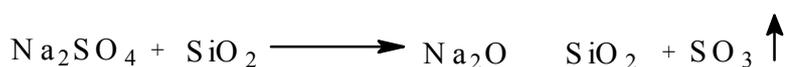
В промышленности силикаты натрия для СМС получают щелочным плавлением диоксида кремния.



Карбонатный метод заключается в сплавлении карбоната натрия и диоксида кремния.



Сырьем для получения метасиликата натрия служит (при сульфатном способе варки) кварцевый песок, кальцинированная сода, сульфат натрия и уголь. Получают так называемое натриевое растворимое стекло. Водные растворы силикат-глыбы называют жидким стеклом.



Соотношение диоксидов кремния и натрия в продукте называют модулем стекла. Для растворимого стекла он находится в интервале от 1:1 до 4,2:1. В СМС, применяемые для стирки тканей, вводят силикаты с модулем от 1,7 до 2,5, а в средства для очистки твердых поверхностей – с модулем от 0,5 до 1. Растворение силикат-глыбы сопровождается гидратацией и гидролизом. Гидролиз протекает вслед за гидратацией и в результате его образуется аморфный диоксид кремния и гидроксид натрия. Чем выше модуль растворимого стекла, тем меньше протекает гидролитический процесс. Выделяющийся диоксид кремния тут же суспендируется раствором гидроксида натрия. Такие процессы происходят при растворении силикат-глыбы и получении растворов силикатов. В результате гидролиза рН водных растворов силикатов достигает значений 12-13:



В результате гидролиза в простейшем случае образуется метакремниевая кислота, а также высокомолекулярные коллоидные силикаты, которые хемосорбируются на поверхности металлов (кроме алюминия и цинка) и выполняют тем самым роль ингибиторов коррозии.

В присутствии ПНФ силикаты натрия способствуют суспендированию полярных загрязнителей и препятствуют их оседанию на очищаемую поверхность, т.е. выполняют роль антиресорбентов. Силикаты натрия препятствуют разложению пентанатрийфосфата при сушке и способствуют получению сыпучих порошкообразных продуктов в производстве порошковых СМС.

На жировые загрязнения и соли жесткости, а также на сами ткани силикаты оказывают действие, аналогичное кальцинированной соде (омыляют масла и жиры, связывают соли кальция и магния и др.). Однако на тканях силикаты оседают в 10 раз больше чем карбонаты.

2.4.8. Ароматизаторы

Душистые вещества, т.н. эфирные масла, различные экстракты или их смеси, а также синтетические вещества, вводимые в композиции СМС для придания им соответствующего аромата, называют ароматизаторами или парфюмерными отдушками. Всем хорошо известно, что душистые вещества содержатся во многих растениях (в цветах, листьях, кожуре плодов, иногда в древесине). Обычно их называют эфирными маслами. Однако лишь некоторые из душистых веществ по химической природе являются сложными эфирами как и растительные масла, т.е. ничего общего с растительными маслами эфирные масла практически не имеют.

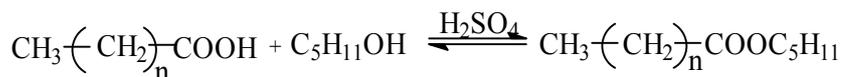
По химической природе эфирные масла могут быть высшими альдегидами, спиртами, терпенами. Среди терпенов следует отметить лимонен – важный компонент эфирного масла, получаемого из лимонной корки. Исходным сырьем для получения множества синтетических душистых веществ является пинен – главная составная часть живичного скипидара.

Эфирные масла из растений получают тремя основными способами: экстракцией из растений органическими растворителями, перегонкой с водяным паром, экстракцией эфирных масел твердым жиром. Масло перечной мяты содержит ментол, который сейчас получают и синтетическим путем. Известны анисовое, гвоздичное, лавандовое, еловое масла. Тминное масло применяется для отдушивания мыл, еловое масло является одним из компонентов препаратов для ванн. Как правило, применяют смеси ароматизаторов. В частности, запах хвои придает пинен, который входит в состав скипидаров.

Многие известные душистые вещества относятся к классу сложных эфиров. Они широко распространены в природе и дают самые разнообразные оттенки запахов, от запаха фруктов до запаха тропических орхидей. Так, например, сильный фруктовый запах имеют изобутилацетат, изоамилвалерианат; изоамилацетат имеет запах груш. Пентилбензоат и изопентилбензоат имеют запах клевера и амбры.

Сложные эфиры легко синтезировать по реакции этерификации из спиртов и карбоновых кислот. Катализаторами процесса служат: серная кислота (моногидрат), концентрированная соляная кислота, безводный хлористый цинк. Наиболее распространена серная кислота, применяемая как катализатор и водоотнимающее средство. Соляную кислоту и хлористый цинк применяют тогда, когда исходные реагенты или продукт реакции разлагаются серной кислотой,

что легко определяется по потемнению реакционной массы и неприятному запаху. Например, изоамилвалерианат синтезируют в присутствии концентрированной серной кислоты.



В первую очередь следует отметить, что реакция этерификации обратима. Механизм кислотного катализа ее хорошо известен. При синтезе принимают все меры для увеличения выхода продукта реакции: применяют избыток спирта, удаляют из реакционной массы побочный продукт реакции – воду. Наиболее целесообразно вести синтез сложных эфиров азеотропным методом. Изоамилвалерианат, придающий фруктовый запах, получают по реакции этерификации, из смеси карбоновых кислот фракции $\text{C}_5 - \text{C}_6$ и изопентанола в присутствии серной кислоты при температуре 100°C . Образующаяся в ходе реакции вода отгоняется в виде азеотропа с изопентанолом, который отделяется от воды и снова возвращается в процесс. Как правило, ароматизатор вводят в состав СМС на заключительных стадиях технологического процесса.

2.4.9. Гидротропные вещества

Понятие гидротропии ввел Ц.Нейберг в 1916 г. Под гидротропией обычно понимают свойство водорастворимых органических и неорганических веществ – гидротропных средств – повышать растворимость малорастворимых веществ (например, ПАВ) в воде или водных растворах неорганических солей, а также делать растворимыми почти нерастворимые вещества.

Наиболее распространенным гидротропом в технологии СМС является толуолсульфонат натрия ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$), который получают сульфированием толуола серной кислотой или триоксидом серы с последующей нейтрализацией продукта реакции водным раствором гидроксида натрия. Чаще сульфируют, а затем нейтрализуют смесь алкилбензолов, например, в производстве сульфонолов (процесс изучен нами ранее), получая в результате смесь ПАВ и гидротропов, которая и является эффективным сырьем для производства порошкообразных СМС. Гидротропное действие проявляют также карбамид (мочевина) H_2NCONH_2 , N-метилацетамид и другие амиды кислот, а также оксиэтилированные алкилфенолы, алканолы и амиды кислот (для ионогенных ПАВ), фосфаты оксиэтилированных алканолов (для неионогенных ПАВ).

Снижение вязкости моющей композиции за счет введения гидротропов дает возможность довести содержание нелетучих веществ в ней до 70 %. Это очень важно в производстве всех товарных видов СМС: порошков, паст и жидкостей. В производствах порошковых СМС гидротропы улучшают также сыпучесть готового продукта, снижают комкуемость и слеживаемость.

Существует несколько представлений о механизмах действия гидротропных веществ. Во-первых, считают, что молекула гидротропного вещества, обладающая дипольным моментом, образует водородные связи с молекулами растворяемого вещества. Благодаря этому межмолекулярные когезионные силы

частиц, подлежащих растворению, ослабляются, и в результате улучшается растворимость плохо растворимого вещества.

В основу механизма гидротропного действия (снижения вязкости систем и повышения растворимости плохорастворимых веществ) также положены следующие представления. Концентрированные растворы ПАВ и СМС – дисперсные системы с высокой степенью агрегирования дисперсной фазы – имеют пространственную структуру. Полагают, что под влиянием гидротропов происходит разрушение гидрофобных связей радикалов ПАВ друг с другом, а также связей между ними и молекулами воды. В результате структурирование воды вокруг радикалов нарушается, и появляются неструктурированные элементы в объеме раствора. Это подтверждается тем, что в присутствии гидротропов увеличивается критическая концентрация мицеллообразования и гидратация этиленоксидных (диметиленоксидных) групп неионогенных ПАВ.

Предполагают также, что гидротропы способствуют образованию адсорбционных слоев на частицах дисперсной фазы. Адсорбционные слои снижают прочность и, как следствие, вязкость структур. Со времени открытия мицеллообразования поверхностно-активными веществами общепринятое понимание гидротропии претерпело некоторые изменения. Известно, что благодаря мицеллообразованию, ПАВ способны даже в очень разбавленных растворах переводить в водный раствор сравнительно большие количества водонерастворимых веществ, т.е. ПАВ выполняют роль гидротропов. В механизме действия ПАВ как гидротропов различают эмульгирование и солюбилизацию. Солюбилизация основана на мицеллообразовании ПАВ, а эмульгирование или диспергирование обусловлено сорбцией ПАВ на поверхности нерастворимых частиц, т.е. поверхностными явлениями. Таким образом, точное разграничение солюбилизации и гидротропии в водных растворах невозможно.

2.5. Технология получения синтетических моющих средств

2.5.1. Приём и хранение сырья

Сыпучее сырьё поставляют на заводы СМС в основном железнодорожным транспортом в резинокордных контейнерах, цистернах-содовозах, мешках, бочках и насыпью в крытых вагонах. Для обеспечения стабильной работы предприятий СМС при них предусматривается устройство складских помещений. Крупнотоннажное сырьё, такое как сода, сульфат натрия, пентанатрий-фосфат, загружают в железобетонные силосы объёмом 175 – 500 м³. Сыпучее сырьё, поступающее в мешках и бочках, хранят в закрытых складских помещениях, площади которых определяют, исходя из кажущейся плотности, которая составляет (кг/м³): перборат натрия – 600, НКМЦ – 300, ароматизаторы – 1000, оптические отбеливатели – 800, трилон Б – 700, силикат-глыба – 700, порошок СМС – 400. Для выгрузки и транспортировки сырья из контейнеров применяют следующее оборудование: кран-балку, приёмный бункер с устройством для просева комков, пневмотранспорт, скребковые транспортёры, ковшовые элеваторы.

Жидкое сырьё может поступать на предприятия в железнодорожных цистернах, в холодное время года – застывшим. В этом случае цистерну с сырьём

устанавливают в помещении сливной станции, которая оборудована системой разогрева и выгрузки. При выгрузке с помощью крана через верхний люк в цистерну опускают змеевиковую паровую грелку для местного разогрева сырья. Как только змеевик достигает дна цистерны, подачу пара прекращают, грелку извлекают и в люк опускают две трубы, соединённые гибкими шлангами с вакуумным приёмником и линией возврата сырья из теплообменника. Вакуумный приёмник заполняют сырьём, которое откачивают центробежным насосом и подают в теплообменник, обогреваемый паром. Циркуляцию цистерна – вакуумный приёмник – насос – теплообменник – цистерна проводят после полного расплавления сырья, которое после разогрева и усреднения насосом закачивают в ёмкость для хранения. На производство жидкое сырьё подают насосами.

2.5.2. Технология получения моющих паст и жидких моющих средств

Получение моющих паст включает подготовку сыпучего и жидкого сырья, дозирование его в реактор в определённой последовательности, растворение компонентов, гомогенизацию и расфасовку. Производство обычно ведут периодическим способом. В качестве примера рассмотрим процесс получения моющей пасты «Талка».

Моющая паста "Талка" представляет собой композицию на основе алкилсульфатов с органическими и неорганическими добавками, повышающими эффект моющей пасты, и имеет следующий состав, в процентах:

- | | |
|---------------------------------------------------------------------|---------|
| 1. Алкилсульфаты (в пересчете на 100%) | 14,4 |
| 2. Натрия триполифосфат или натрия полифосфат (в пересчете на 100%) | 8,2 |
| 3. Сода кальцинированная (в пересчете на 100%) | 6,1 |
| 4. Силикат натрия (безводный) | 1,9 |
| 5. Оптический отбеливатель | 0,13 |
| 6. Натрия карбоксиметилцеллюлоза (100%) | 0,58 |
| 7. Моноэтаноламиды (из кокосового масла) | 4,0 |
| 8. Вода и примеси | до 100% |

Моющая паста "Талка" выпускается для промышленности согласно ТУ 6-36-5744684-71-89 с изменением N 1, для бытовых нужд согласно ТУ 6-00-5744684-73-88 и по физико-химическим показателям должна соответствовать требованиям и нормам, указанным в табл. 5.

Таблица 5

Физико – химические показатели моющей пасты «Талка»

№ п/п	Показатель	ТУ 6-36-5744684-71-89 с изм.N1	ТУ 6-00-5744684-73-88
1	2	3	4
1	Внешний вид продукта при 20-25 ⁰ С	Паста кремового цвета. При хранении допускается образование кристаллов	
2	Запах	Специфический	
3	Водородный показатель (рН) водного раствора с массовой долей 10%, не более	11,0	11,5

1	2	3	4
4	Массовая доля алкилсульфатов, %, не менее	13	12
5	Содержание карбоксиметилцеллюлозы	Присутствие	
6	Содержание оптического отбеливателя	Присутствие	
7	Массовая доля фосфатов в пересчете на P_2O_5 , %	4	4,5

Моющая паста "Талка" легко диспергируется в воде, обладает устойчивостью в жесткой воде, высокой моющей способностью, является биологически мягким продуктом, применяется в качестве моющего средства для обработки хлопчато-бумажных, льняных и штапельных тканей на текстильных предприятиях, а также для бытовых нужд: стирки белых и цветных хлопчато-бумажных и льняных тканей и изделий из них.

Производство жидких моющих средств

Технологическая схема производства жидких моющих средств приведена на рис.8.

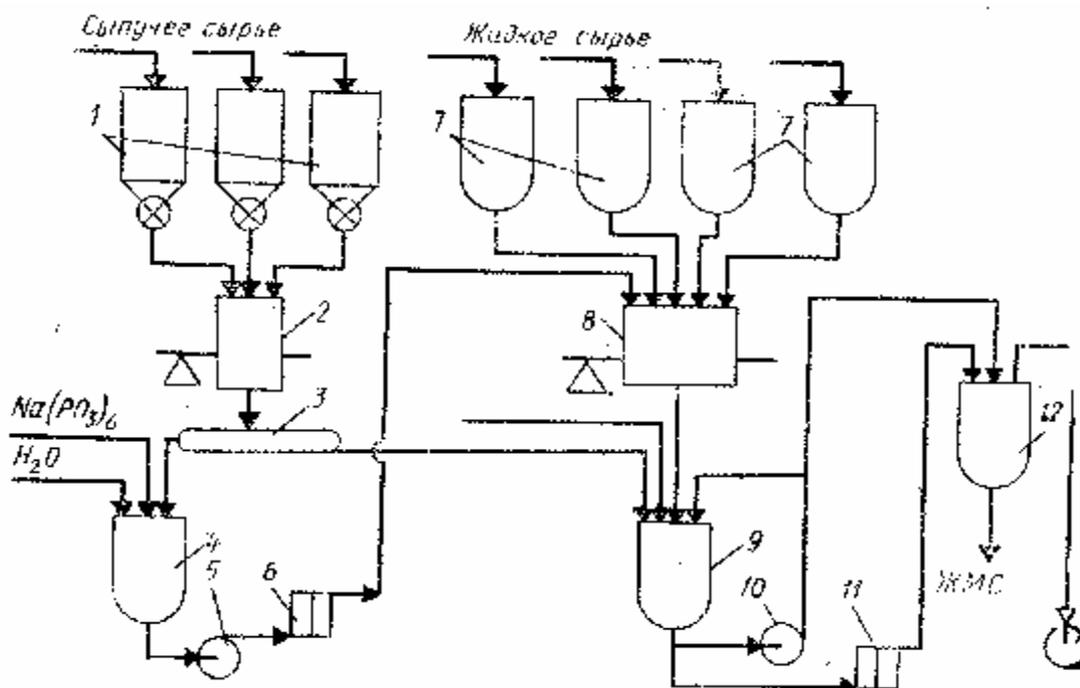


Рис. 8. Схема получения жидких моющих средств: 1- бункеры сыпучего сырья; 2, 8 – весовые дозаторы; 3 – транспортер; 4 – реактор; 5, 10 – насосы; 6, 11 – фильтры; 7 – расходные ёмкости жидкого сырья; 9 – реактор-смеситель; 12 – сборник жидкого моющего средства

Для получения ЖМС вначале готовят водный раствор пентанатрийфосфата, пентакалийфосфата, гексаметафосфата натрия. Фосфаты растворяют при 70

– 80 °С и перемешивании в аппарате с мешалкой и рубашкой. Растворы фосфатов фильтруют и охлаждают до 20 – 25 °С. Сыпучее сырьё из сырьевых бункеров 1 через шлюзовой затвор последовательно подают на весовой дозатор 2. Транспортёром 3 сыпучие компоненты направляют в реактор 4 для приготовления растворов фосфатов или в реактор-смеситель 9. Жидкие компоненты в реактор-смеситель поступают из расходных емкостей 7 через весовые дозаторы 8. После загрузки жидких компонентов добавляют необходимое количество воды, не содержащей солей жёсткости, нагревают раствор до 60 – 70 °С, перемешивают, а затем через дозатор 8 подают растворы фосфатов или транспортёром 3 сыпучие фосфаты, гидротропные вещества, оптический отбеливатель. Получив в результате перемешивания однородный прозрачный раствор, прекращают подогрев и при температуре 40 – 50 °С вводят при перемешивании ароматизатор. Получаемый гомогенный раствор из смесителя 9 через фильтр 11 или насосом 10 направляют в сборник 12, откуда ЖМС подают на расфасовку. Их качество контролируют по температуре помутнения.

В настоящее время среди ЖМС наиболее распространены шампуни. Типовая схема производства шампуней показана на рис.9.

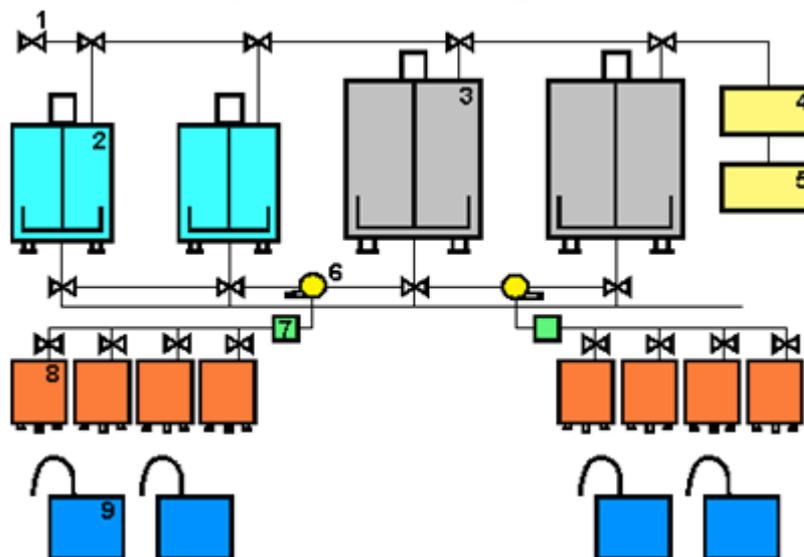


Рис. 9. Схема производства шампуней: 1 – кран; 2 – смеситель емкостью 4 т; 3 - смеситель ёмкостью 10т; 4 - нагреватель воды; 5 - система очистки воды; 6 – насос; 7 – фильтр; 8. ёмкость 2т; 9. дозатор

Технологический процесс приготовления шампуней основан на механическом смешении компонентов в определенных соотношениях. Процесс приготовления периодический. Сырьё, поступившее на склад, перед использованием в производстве обязательно подвергается внешнему осмотру и лабораторному анализу на соответствие требованиям, предусмотренным данной технологией, после чего подается на разгрузку в реактор. Шампуни готовят путем механического смешения компонентов шампуня с водой в реакторе с мешалкой. Смешение компонентов производится при температуре производственного помещения и атмосферном давлении. В реактор при включенной мешалке последовательно загружаются водно-спиртовой экстракт и поверхностно активные вещества, которые затем перемешивают. Питательная вода проходит очистку на водоочисти-

тельном комплексе и подается в реактор при выключенной мешалке. Предварительно берутся пробы этой воды на соответствие требованиям, предъявленным к качеству воды для приготовления шампуней. Подача воды контролируется дозатором. Далее производится перемешивание компонентов шампуня с водой. Добавляются формалин и отдушка. Затем при выключенной мешалке с помощью насоса заливают предварительно приготовленный раствор хлористого натрия и перемешивают. Готовый продукт с помощью насоса подается в промежуточную емкость на отстой. Продукт отстаивается, после чего отбирается проба и делается анализ на соответствие ТУ, и при получении положительных результатов средство отправляется на расфасовку.

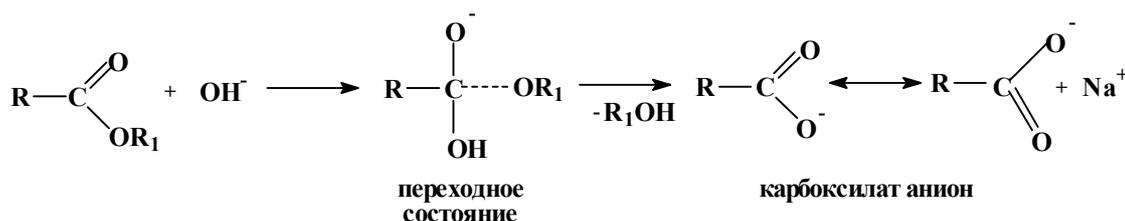
2.5.3. Производство кусковых моющих средств

К кусковым моющим средствам относят мыло, а также СМС в форме брусков. В состав последних входят синтетические поверхностно-активные вещества, а мыла, как известно, являются солями алкилкарбоновых (жирных) кислот натурального или синтетического происхождения.

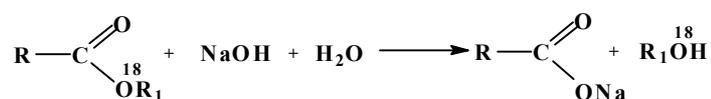
Получение мыла

Сырьём для производства мыла служат различные жиры, масла и жироподобные вещества. К ним относят: технические и пищевые жиры, саломас, кокосовое, пальмоядровое, пальмовое и таловое масла, соапстоки, алкилкарбоновые и нефтяные кислоты и другие добавки. Вспомогательными материалами в производстве мыла являются оксиды цинка и титана, придающие мылу однородную белую окраску и устраняющие его прозрачность, а также различные красители и ароматизаторы. Кроме того, для предотвращения окисления в его состав вводят антиоксиданты. Пластичность мылу придают пластификаторы. Типовая рецептура туалетного мыла следующая, мас. %: кокосовое масло – 3-17, техническое сало – 13-23, пищевое сало – 13-70, саломас – 0-52, СЖК фракции C₁₀-C₁₆ – 0-16. В туалетные мыла высшего качества саломас и СЖК не вводят.

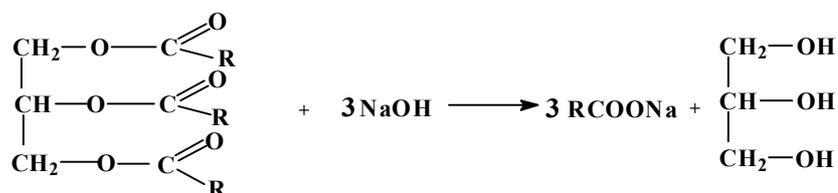
В основе получения жирового мыла лежит реакция омыления нейтральных жиров. Она относится к реакциям нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. Нуклеофильным реагентом является ион гидроксид-иона. Он атакует в молекуле субстрата – сложного эфира – положительно заряженный центр (вернее центр с дефицитом электронной плотности) – карбонильный углерод сложного эфира. Конечный продукт реакции – карбоксилат-анион – не проявляет свойств карбонильного соединения вследствие полной делокализации отрицательного заряда между атомами кислорода. По этой причине щелочной гидролиз сложных эфиров необратимый.



При щелочном гидролизе в сложном эфире расщепляется σ -связь между ацильной группой и кислородом. Это подтвердили опыты с мечеными атомами кислорода. Продукт гидролиза – спирт содержал в молекуле атом кислорода O^{18} :



Суммарная реакция омыления нейтральных жиров щелочными агентами ($NaOH$, KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3) выглядит следующим образом:

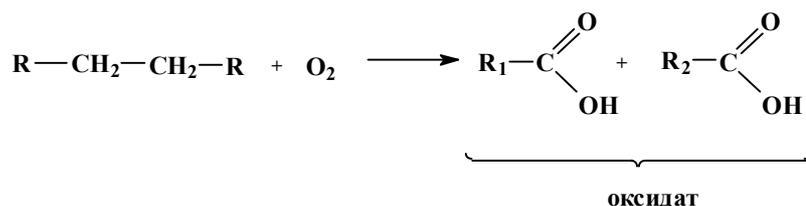


Температуру процесса обычно поддерживают в интервале 60-100 °С. Вначале омыление протекает медленно, поскольку жиры не растворяются в щелочи. При содержании в реакционной массе 20 % мыла скорость реакции значительно возрастает. Это происходит вследствие гомогенизации системы, которая обусловлена образованием эмульсии. В концентрированных растворах алкилкарбоксилаты существуют в виде пластинчатых мицелл. Жир, растворяясь в этих мицеллах, диспергируется до молекулярного состояния в результате чего быстрее вступает в реакцию с гидроксидом натрия. Поэтому для ускорения процесса в систему заранее вводят небольшое количество готового мыла. К моменту окончания процесса скорость реакции снова снижается вследствие уменьшения концентрации субстрата-жира.

При варке хозяйственного мыла жиры предварительно расщепляют обработкой их горячим водяным паром или карбонатом натрия. Вторая стадия заключается в нейтрализации гидроксидом натрия остатков жирных кислот и омылении жиров.

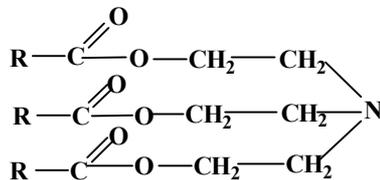
Кусковое твердое жировое мыло по существу представляет водный раствор солей алкилкарбоновых кислот с концентрацией от 40 до 70 %. При таких концентрациях этот раствор является твердым. Цифры на кусках хозяйственного мыла обозначает процентное содержание жирных кислот в его составе.

Другой способ получения мыл – нейтрализация свободных кислот (высших синтетических жирных, кислот таллового масла, кислот канифоли, нафтеновых кислот). СЖК получают деструктивным окислением парафинов. Алканы фракции $C_{41} - C_{44}$ окисляют кислородом воздуха в присутствии солей марганца и калия. Процесс протекает по радикально-цепному механизму.



Полученный оксидат содержит ряд побочных продуктов (спиртов, кетон, альдегидов, сложных эфиров и др.). Поэтому неомыляемые вещества отде-

ляют обработкой оксидата щелочными реагентами. Полученные соли – алкилкарбоксилаты разлагают серной кислотой, а далее дистилляцией или ректификацией выделяют соответствующие фракции СЖК, которые и подвергают нейтрализации. В рецептуры жидких мыл вводят калиевые соли, смесь калиевых и натриевых солей, три- и моноэтаноламиновые соли алифатических алкилкарбоновых кислот.



триэтаноламинная соль АКК

Получение мыла можно вести периодическим или непрерывным способом. При периодическом способе в мыловаренные котлы загружают органическое сырьё, которое облагораживают многократным высаливанием, а затем отбеливанием гидропероксидом водорода. Осветлённое сырьё направляют в чистый котел, в котором проводят омыление и нейтрализацию кислот. Для нейтрализации используют 28 – 30% раствор кальцинированной соды. Кислоты подают со скоростью около 2 т/ч. Смесь перемешивают паром и воздухом в течение 1 ч. Карбонатное омыление считают законченным при содержании в реакционной массе не более 0,5 мас. % карбоната натрия. Для доомыления нейтральных жиров при кипячении в котёл вводят 42% гидроксид натрия в таком количестве, чтобы его избыток не превышал 0,3 мас. %. После отстаивания, которое длится более 8 ч, получают мыло, содержащее более 60% активной основы. Готовую массу фильтруют и подают на вакуум-сушильную установку.

Технологическая схема приготовления активной основы мыла непрерывным способом приведена на рис. 10.

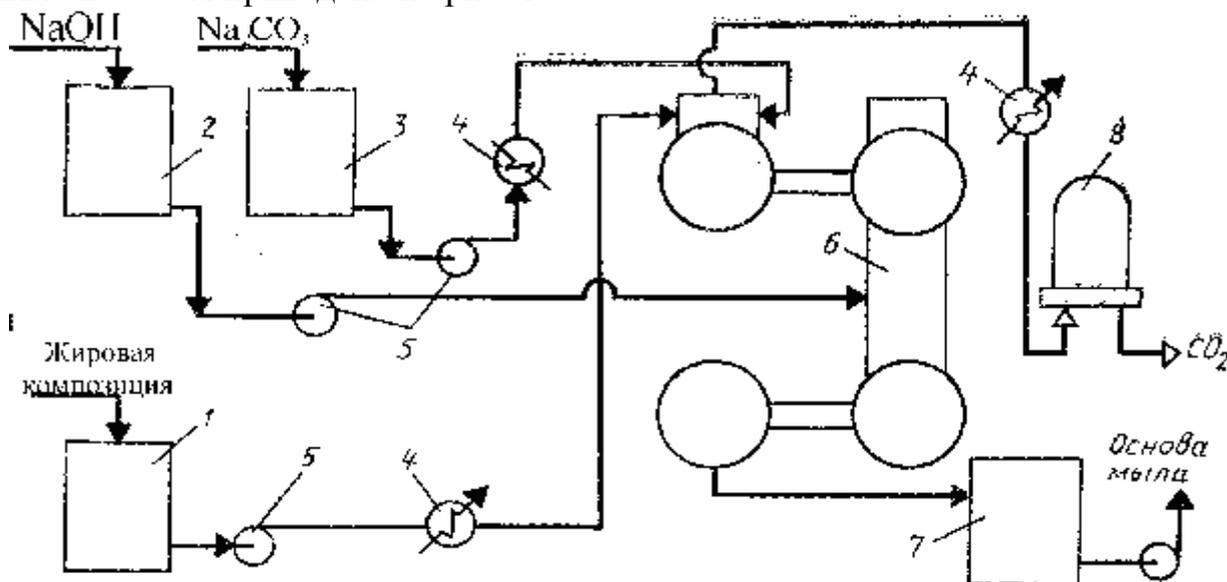


Рис. 10. Технологическая схема приготовления активной основы мыла непрерывным способом: 1- композиционный бак; 2 – ёмкость гидроксида натрия; 3 – ёмкость бикарбоната натрия; 4 – теплообменники; 5 – насосы; 6 – аппарат для омыления; 7 – приёмная ёмкость; 8 - газгольдер

Жировую композицию из бака 1 насосом 5 через теплообменник 4 при температуре 105 – 115 °С подают в аппарат для омыления 6. В этот же аппарат из емкости 3 поступает раствор гидрокарбоната натрия. Смесь в первой цилиндрической части аппарата перемешивают и продувают паром. Выделившийся диоксид углерода освобождается от воды и поступает в газгольдер 8, откуда направляется на очистку и сжатие. Реакционная масса из первого цилиндра аппарата 6 по горизонтальному патрубку перетекает во второй цилиндр, где также перемешивается. Выделяющийся газ поступает в газгольдер, а реакционная масса через вертикальный патрубок, определяющий уровень заполнения двух секций аппарата 6, перетекает, предварительно смешиваясь с гидроксидом натрия, в третий цилиндр. В третьей секции происходит омыление нейтральных жиров и нейтрализация остатка жирных кислот. В четвёртой секции, в которую смесь поступает по переточной трубе, реакция завершается. Готовый продукт собирают в приёмной ёмкости 7 и направляют на приготовление кускового мыла.

В производстве мыла получили распространение методы непрерывной обработки с использованием вакуум-сушильной камеры и шнек-прессов по технологической схеме, приведённой на рис. 11.

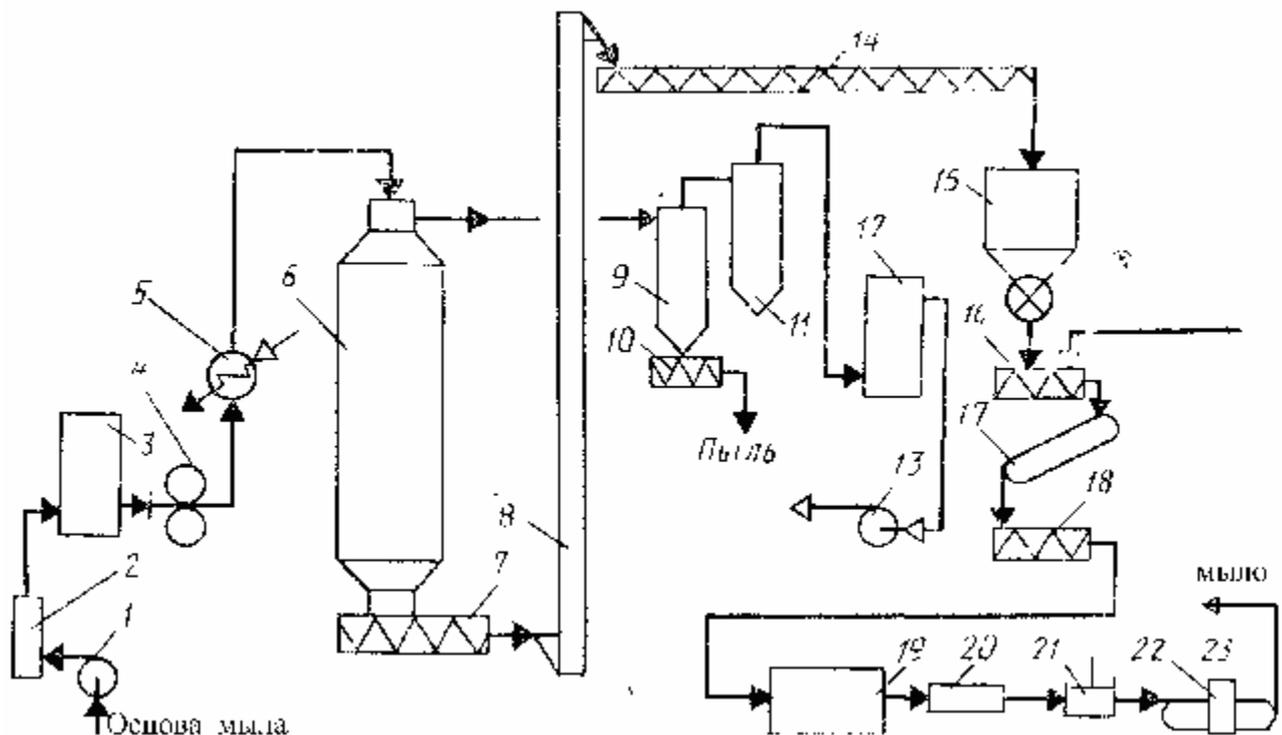


Рис. 11. Технологическая схема получения туалетного мыла: 1-насос; 2 – фильтр; 3 – питающая ёмкость; 4 – дозировочный насос; 5 – подогреватель; 6 – вакуум-сушильная камера; 7, 10 – шнек-прессы; 8 – нория; 9, 11 – циклоны; 12 – барометрический конденсатор с каплеотделителем; 13 – вакуум-насос; 14 – шнек мыльной стружки; 15 – бункер; 16 – смесительный шнек-пресс; 17, 23 – транспортеры; 18 – вакуумный шнек-пресс; 19 - автоматическая резательная машина; 20 – обдувочный тоннель; 21 – штамп-пресс; 22 – оберточная машина

Активная основа туалетного мыла из мылосборника насосом 1 через фильтр 2 (при температуре воды в рубашках 85 °С) поступает в ёмкость 3, а из

неё дозировочным насосом 4 под давлением 0,5 МПа подаётся в подогреватель 5, в котором нагревается до 120 – 160 °С. Далее мыло поступает внутрь вала вакуум-сушильной камеры 6 и распыляется через форсунку в пространство, где вакуум составляет 2 – 6 кПа. Частицы осушенного мыла оседают тонким слоем на внутренней поверхности камеры, откуда снимаются ножами в виде стружки толщиной 1 мм. Подвижные ножи прикреплены к валу сушильной камеры. Полученная стружка попадает в двухкамерный шнек-пресс 7, расположенный в нижней части камеры. В первой камере пресса мыльная стружка уплотняется, пластифицируется, продавливается через решётку и разрезается на мелкие гранулы. Гранулы поступают в промежуточную вакуум-камеру, где дополнительно высушиваются, а затем подаются во вторую камеру шнек-пресса, которая работает аналогично первой. Из второй секции пресса мыло в виде чешуек поступает в норию 8 и далее шнеком 14 направляется в бункер 15.

Пары влаги и мыльная пыль поступают в циклоны 9 и 11. Осевшие частицы пыли прессуют и удаляют в виде вермишели шнек-прессом 10. Мыльная стружка из бункера 15 поступает в смесительный шнек-пресс 16, куда дозировочным насосом подают смесь необходимых добавок. Выходящая из шнек-пресса мыльная масса разрезается и в виде вермишели или таблеток поступает на транспортёр 17, который подаёт смесь в шнек-пресс 18. В этом прессе мыльную смесь подсушивают в вакууме, охлаждают и формируют из неё бруски при температуре 40 – 60 °С. Бруски поступают на транспортер автоматической резательной машины 19; выходящие из неё куски по транспортёру поступают в тоннель 20, где обдуваются холодным воздухом. Затвердевшее мыло подают на штамп-пресс 21 и обёрточные автоматы 22.

Получение кусковых моющих средств

Активную основу кусковых СМС составляют анионактивные ПАВ, содержание которых колеблется от 10 до 90 мас.%, также в их рецептуры входят все рассмотренные ранее вспомогательные компоненты моющих средств. Кусковые СМС обладают достаточной прочностью, умеренно набухают и расходятся при применении. Раздражающее действие некоторых компонентов снижают введением так называемых пережиривающих веществ, в качестве которых используют ланолин, лецитин, глицерин, растительные масла и некоторые амиды алкилкарбоновых кислот. Существует два основных метода производства кусковых СМС: метод формования композиции и метод прессования порошков.

Получение кусковых СМС методом формования

Производство кусковых СМС формованием композиции включает следующие стадии: смешение сыпучего и жидкого сырья, вальцевание композиции, формование полученной массы в брусок, резание бруска на куски, созревание, штамповку, фасовку и упаковку кусков. Технологическая схема получения кусковых СМС методом формования приведена на рис. 12.

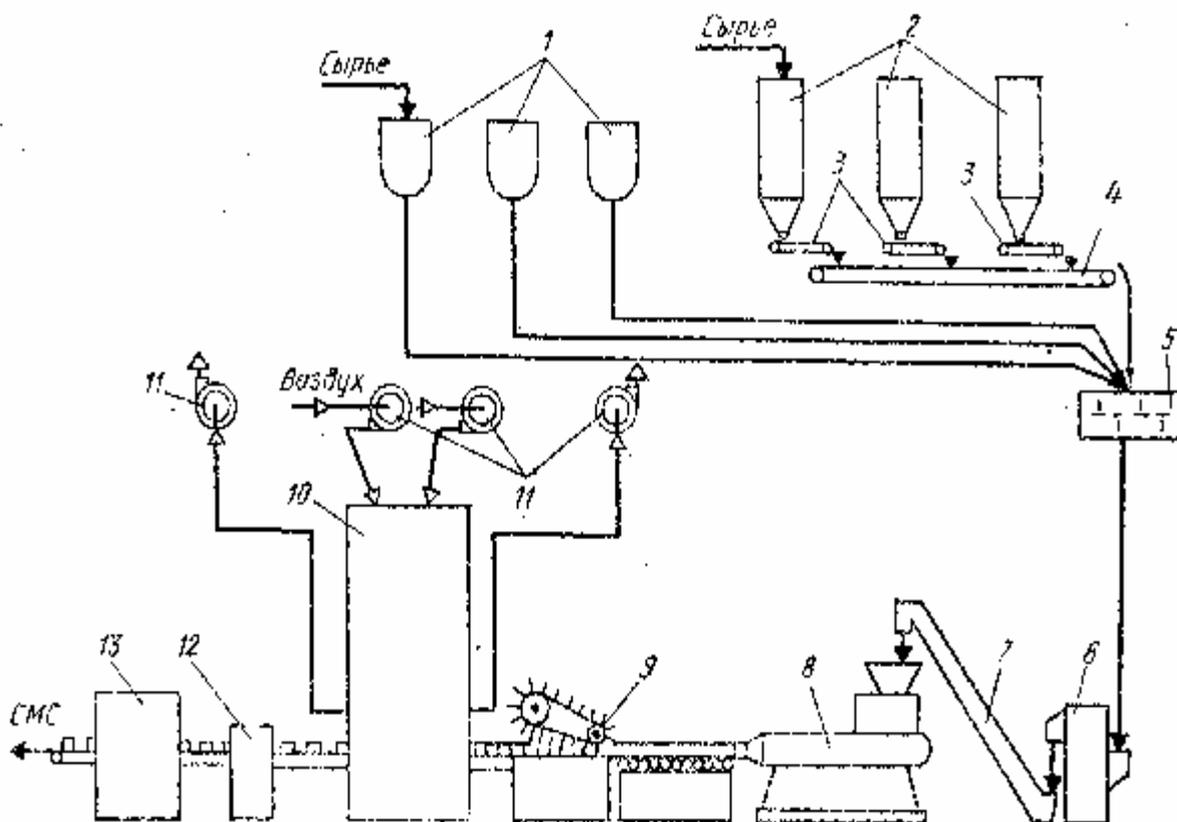


Рис. 12. Технологическая схема получения кусковых СМС методом формования: 1 – расходные ёмкости жидкого сырья; 2 – расходные бункеры сыпучего сырья; 3 – ленточные весовые дозаторы; 4 – ленточный транспортер; 5 – смеситель; 6 – пятивалковый каландр; 7 – элеватор; 8 – экструдер; 9 – машина для резки кусков; 10 – камера дозревания; 11 – вентиляторы; 12 – пресс для формования кусков; 13 – упаковочный автомат

Сыпучее сырьё подают из расходных бункеров 2 на ленточные дозаторы 3 и ленточным транспортёром 4 загружают в смеситель периодического действия 5. Сюда же форсунками распыляют жидкое сырьё, подаваемое из расходных емкостей 1. Гомогенная смесь компонентов из смесителя непрерывно поступает в пятивалковый каландр 6, где прокатывается в тонкие листы с образованием стружки. Тонкую стружку из каландра с помощью элеватора 7 подают в загрузочную воронку экструдера 8. Обработываемая масса сначала поступает в предварительный экструдер, откуда шнеком выдавливается через фильтр в вакуум-камеру, из которой непрерывно попадает на шнек основного экструдера. Экструдер оснащён обогреваемой головкой и насадкой для придания массе формы бруска необходимого сечения. Системой транспортёров 9 куски подают для созревания в камеру 10, работающую по непрерывному режиму. На стадии созревания завершаются процессы гидратации солей, и кусок приобретает необходимые прочность и твёрдость. Для ускорения затвердевания кусков в камеру нагнетают холодный воздух вентиляторами 11. Затвердевшие куски непрерывно подают на пресс 12, где им придают требуемую товарную форму. Конечной стадией процесса является фасование и упаковка, осуществляемые в автоматической машине 13.

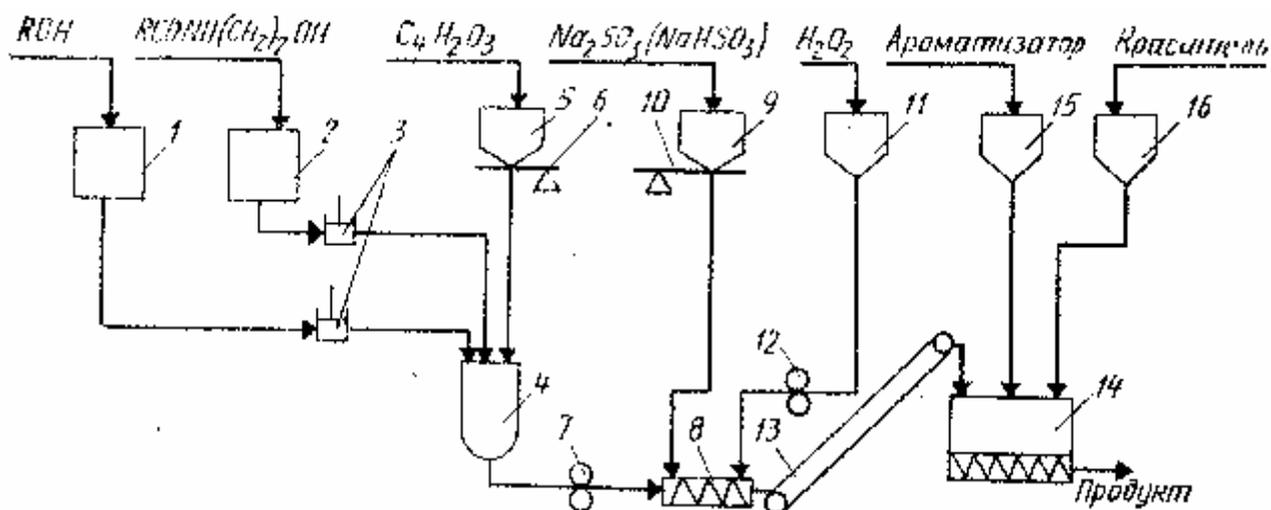


Рис. 13. Технологическая схема получения кусковых СМС в процессе синтеза: 1 – ёмкость алканолов; 2 – ёмкость этаноламидов карбоновых кислот; 3 – насосы-дозаторы; 4 – этерификатор; 5, 9 – расходные бункеры; 6, 10 – весовые дозаторы; 7, 12 – шестеренчатые насосы; 8 – сульфуратор; 11, 15, 16 – расходные ёмкости; 13 – транспортёр; 14 – шнек-пресс

Сухие спирты из ёмкости 1 и расплавленные этаноламиды карбоновых кислот из ёмкости 2 насосами-дозаторами 3 подают в этерификатор 4, куда через весовой дозатор 6 из бункера 5 пневмотранспортом поступает малеиновый ангидрид. Из этерификатора полученные эфиры насосом 7 подают в сульфуратор 8, в который из бункера 9 через дозатор 10 поступает безводный кристаллический сульфит натрия. После перемешивания для разложения остатка сульфита натрия в этот же реактор из ёмкости 11 насосом 12 добавляют раствор пероксида водорода. Полученную пластичную массу транспортёром 13 подают в шнек-пресс 14, где происходит её уплотнение и смешивание с ароматизатором и красителем, которые поступают из ёмкостей 15 и 16. Выходящую массу транспортёром направляют в следующий шнек-пресс, где дополнительно перемешивают и отправляют в мылорезательный аппарат. Дальнейшая обработка аналогична технологии получения кускового мыла.

Получение кусковых СМС методом прессования

Технология получения кусковых СМС методом прессования включает следующие стадии: размол порошков, смешение размолотых порошков, прессование сухой смеси и расфасовку кусковых СМС. Технологическая схема их получения приведена на рис. 14.

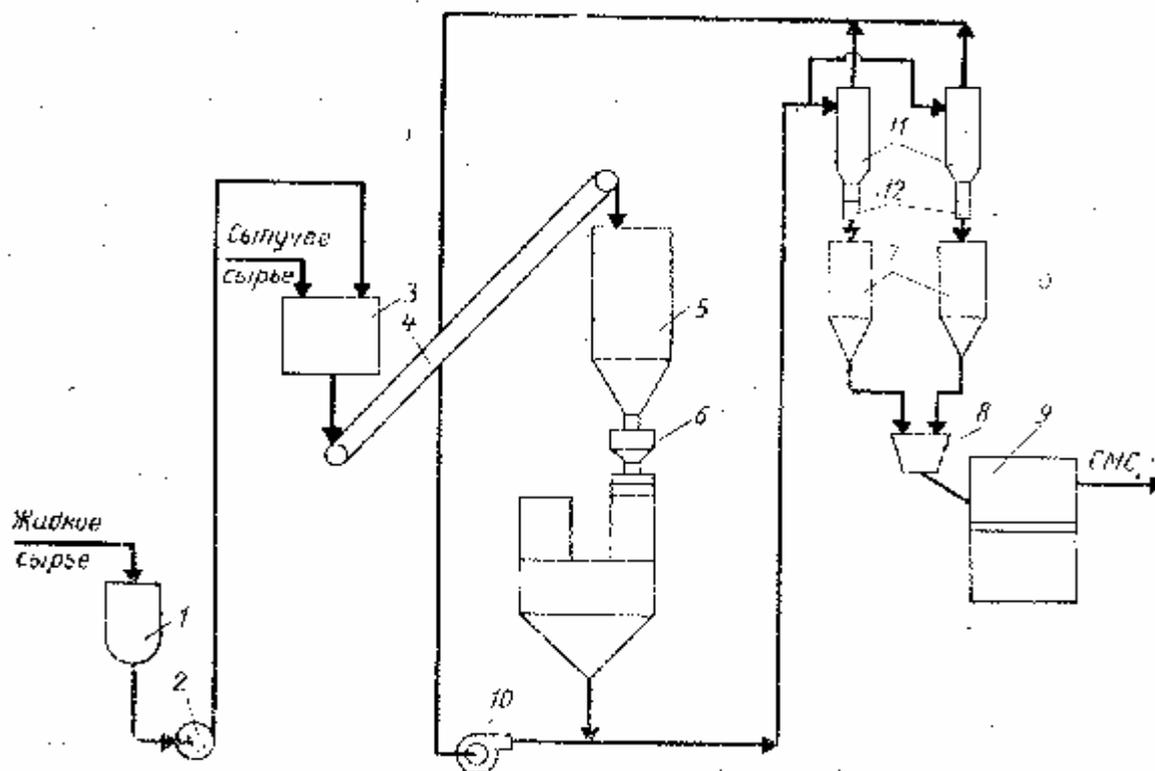


Рис. 14. Схема получения кусковых СМС методом прессования: 1- ёмкость жидкого сырья; 2 – насос-дозатор; 3 – смеситель сыпучего и жидкого сырья; 4 – ленточный транспортёр; 5 – промежуточный бункер; 6 - молотковая дробилка; 7 – расходные бункеры; 8 – загрузочная воронка; 9 – пресс-машина; 10 – воздуходувка; 11 – циклоны; 12 – шлюзовые затворы

Сыпучее сырьё предварительно измельчают, просеивают и в необходимых соотношениях загружают в смеситель периодического действия 3. После окончания загрузки сыпучего сырья в смеситель насосом-дозатором 2 из ёмкости 1 загружают жидкое сырьё (как правило, алкилбензолсульфонаты или их смесь с жидким стеклом). Очень важно, чтобы содержание влаги в рецептуре было минимальным, чтобы она не снижала сыпучесть порошкообразных продуктов в смесителе. Из смесителя сыпучую смесь ленточным транспортёром 4 загружают в промежуточный бункер 5, откуда смесь поступает на молотковую дробилку 6 и сито, обеспечивающее отсев частиц со степенью измельчения 0,10 – 0,15 мм. Просеянный порошок воздуходувкой 10 транспортируют по трубопроводам в циклон 11 и через шлюзовые затворы 12 подают в расходные бункеры 7. Из расходного бункера смесь поступает на пресс-машину 9 через загрузочную воронку 8. Для обеспечения равномерной подачи и постоянства кажущейся плотности порошка в бункерах и воронке установлены вибраторы.

Прессование проводят в машине, оборудованной пресс-формой с ячейками слегка конической формы (для облегчения удаления спрессованного куска). В эти ячейки с помощью загрузочного устройства, отрегулированного на подачу от 250 до 400 г, загружают порошок и подвергают его предварительному сжатию, а затем – с помощью двух пуансонов – окончательному прессованию. Прессование проводят при давлении не ниже 3 МПа. Стадия предварительного сжатия порошка необходима для удаления воздуха: большое количество возду-

ха в порошке снижает производительность прессы, а оставшийся воздух уменьшает прочность куска, придаёт ему хрупкость и рыхлость.

2.5.4. Производство порошков

Рассмотрим основные технологические схемы получения порошков периодическим и непрерывным способами.

Технологическая схема производства порошков включает следующие стадии: приём, хранение и подготовку сырья, приготовление и сушку композиции, введение нетермостабильных компонентов, расфасовку и упаковку, а также очистку отработанных газов. На рис. 15 приведена схема получения порошков периодическим методом фирмы «Кестнер».

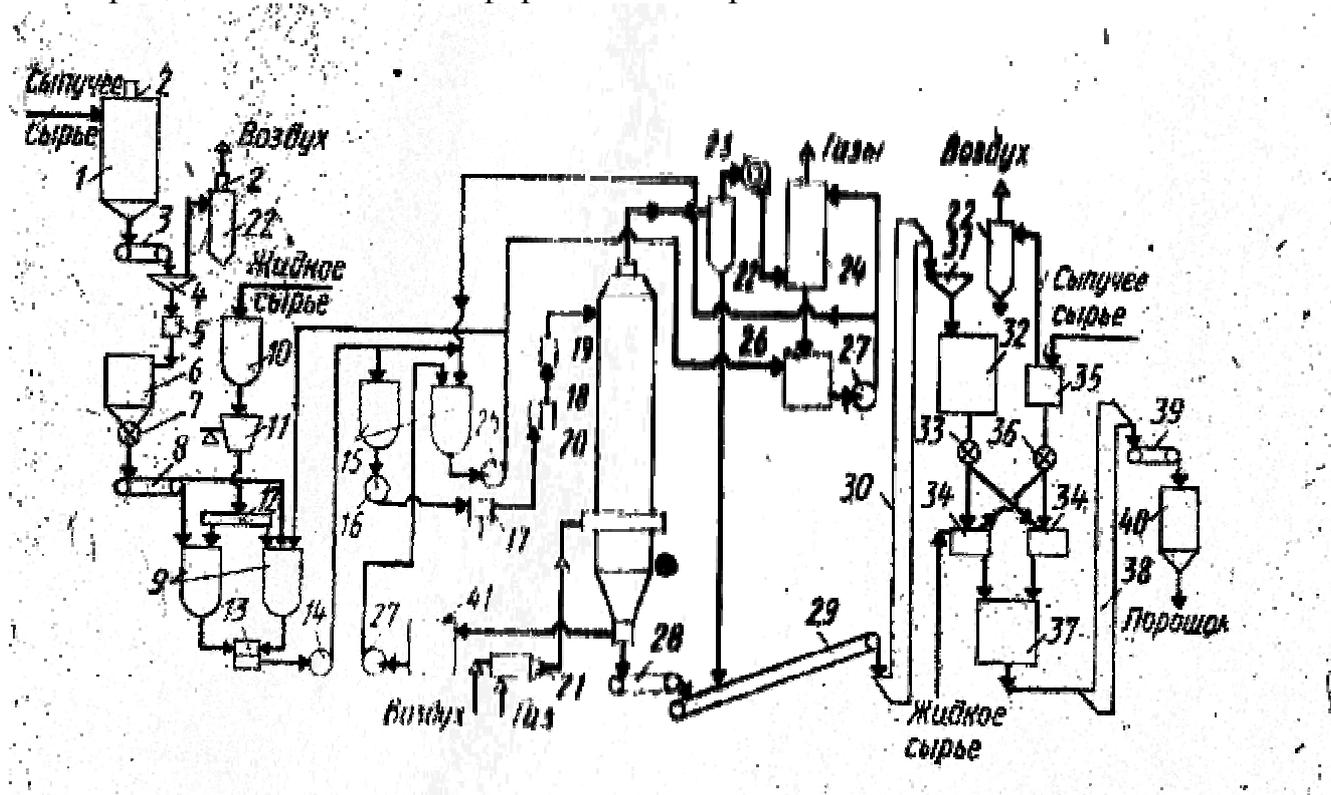


Рис. 15. Технологическая схема приготовления порошков периодическим методом фирмы «Кестнер»

Приготовление исходной композиции проводят периодическим способом в двух реакторах 9 объёмом 8 м³ каждый. Готовую композицию насосом высокого давления 19 подают в форсунки сушильной башни 20, имеющей диаметр 6 м. Сушку композиции в этой башне ведут противотоком при температуре теплоагента 300 – 350 °С, который вентилятором горячих газов из газогенератора 21 нагнетают в коллектор башни. Отработанный теплоагент температурой 105 – 120 °С, представляющий собой смесь воздуха с парами воды и пылевидными фракциями СМС, выходит из верхней части башни 20 и поступает на сухую очистку в группу из четырёх циклонов 22, подключённых параллельно. В циклонах отделяются крупные частицы порошка, которые через шлюзовые затворы подают на транспортёр готового продукта 29. Запылённый воздух из циклонов вентилятором 23 подают на мокрую ступень очистки в скрубберы 24, где

происходит дополнительное удаление частиц пыли. После скрубберов отработанный воздух направляют в атмосферу, а жидкую фазу – в реакторы 15.

Порошок температурой 70°C из нижней части башни транспортёрами 28, 29 и ковшовым элеватором 30 через вибросито 31 подают в приёмный бункер. Из бункера дозатором 33 его подают в барабанный смеситель 34, в котором добавляют нетермостабильные компоненты.

Дозатором 36 вводят пероксидсодержащий отбеливатель и ферменты, из бункера 35 – ароматизаторы и неионогенные ПАВ в смеситель 34. Порошок из смесителя поступает в приёмный бункер 37, а затем ковшовым элеватором 38 и транспортёром 39 распределяется по бункерам готового продукта, откуда его подают на фасовку в тару.

Технология получения порошков непрерывным способом включает те же стадии, что и периодический способ, однако имеет преимущества: повышенная производительность, применение пневмотранспорта для перемещения сыпучих материалов, непрерывное приготовление исходной композиции, автоматическое дозирование сырья и управление всем процессом. Технологическая схема получения порошков непрерывным способом приведена на рис. 16.

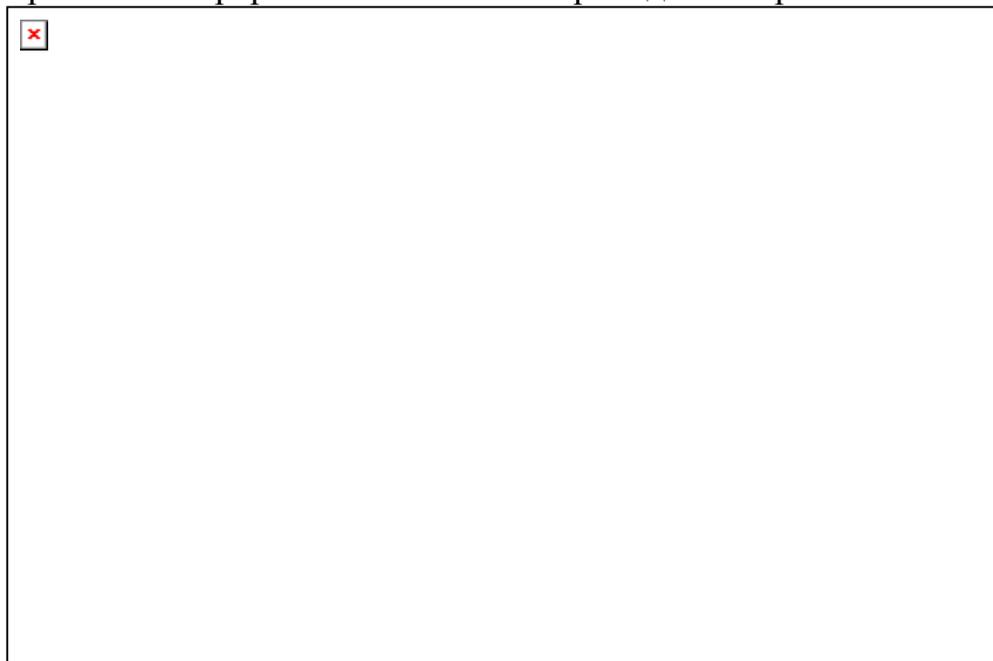


Рис.16. Технологическая схема получения порошков непрерывным методом

Исходную композицию плунжерным насосом высокого давления 14 подают в коллектор высокого давления, находящийся в верхней части сушильной башни 16, откуда суспензия поступает на форсунки. На линии высокого давления для уменьшения пульсаций устанавливают компенсатор 15. Горячий теплоагент из газогенератора 18 подают со скоростью $0,3 - 0,6$ м/с в нижнюю часть башни. Образующийся порошок оседает вниз и через коническое днище башни поступает при $60 - 70^{\circ}\text{C}$ на транспортер 19. Этим транспортёром порошок направляют в нижнюю часть аэролифта 20, откуда за счёт разрежения, создаваемого вентилятором 23, порошок потоком воздуха подаётся в сепаратор 21. При движении по аэролифту порошок охлаждается до $30 - 40^{\circ}\text{C}$, при этом повышается и его сыпучесть. В сепараторе транспортирующий воздух отделяют от по-

рошка и вентилятором направляют в батарею циклонов 22, где происходит основная очистка воздуха от мелкодисперсной пыли. Очищенный в циклонах воздух направляют в скруббер 24 для окончательной очистки, после чего вентилятором 25 направляют в атмосферу.

Тяжёлые агломераты порошка, не увлекаемые потоком воздуха в аэролифт, падают вниз, где их собирают в бункер или в мешки и отправляют на повторную переработку. Порошок, отделённый от транспортирующего воздуха в сепараторе аэролифта, по трубопроводу через разгрузители 26 направляют на вибросито 27, где происходит отделение частиц порошка размером более 2,5 мм. Агломераты поступают на растворение, а порошок проходит через аппарат для ввода ароматизатора 28 и транспортером 30 подаётся в промежуточные бункеры 31. Из этих бункеров шнековыми питателями порошок выгружают и системой транспортёров 32 подают к узлу введения нетермостабильных компонентов. Узел состоит из автоматических ленточных весов, ленточного транспортёра, барабанного смесителя 33, бункеров 35, 36 для пербората натрия, ферментов, гидрокарбоната натрия и дозаторов этих продуктов.

Основным аппаратом узла введения нетермостабильных компонентов является барабанный смеситель 33, представляющий собой наклонный вращающийся цилиндр. Внутри аппарата неподвижно закреплены форсунки, из которых напыляют на порошок неионогенные ПАВ и при необходимости ароматизатор. После смесителя порошок направляют по трубопроводу на транспортёр 34, откуда сбрасывателями подают в сборник готового продукта.

Отработанный воздух после башни проходит циклоны 37, обогреваемые снаружи паровыми змеевиками, в которых осаждаётся основная масса (25%) уносимого из сушилки порошка. Осаждаемый порошок пневмотранспортом возвращают в башню. После очистки в циклонах пылегазовую смесь направляют на мокрую очистку в скруббер 39. Скруббер орошают суспензией готовой композиции или водным раствором силиката натрия и КМЦ, которые подают насосами 41 и 43 из емкостей 40. Отработанный воздух направляют в скруббер тангенциально противотоком жидкой фазе. Очищенная газовая смесь поступает в атмосферу через вентилятор 25.

Существуют и другие варианты аппаратурно-технологического оформления линий по производству порошков такие, например, как технология с использованием кипящего слоя, но в рамках данного пособия на них останавливаться не будем.

2.6. Техника безопасности и защита окружающей среды

Все поверхностно-активные вещества, применяемые в производстве СМС, а также сами СМС относятся к малотоксичным веществам, однако соблюдение правил техники безопасности на предприятиях по производству СМС необходимо и обязательно. Кроме того, согласно директиве 67/548 ЕЕС с 1 января 2005 г. страны-участники ЕС должны организовать на своей территории производство ПАВ и СМС, для которых степень полного биораспада составляет не менее 70 %.

Большую часть СМС в нашей стране производят на основе анионактивных ПАВ, для производства которых используют ди- и триоксиды серы, серную кислоту, алкилбензолы, спирты и их оксиэтилированные производные, гидроксиды щелочных металлов.

Диоксид серы вызывает раздражение кожи, слизистых оболочек носа, глаз и верхних дыхательных путей. При содержании в воздухе более 60 мг/м^3 возможны острые отравления, сопровождающиеся отёком лёгких. Для защиты служат фильтрующие противогазы, пострадавшему дают пить слабый раствор соды.

Триоксид серы, соединяясь с парами воды, образует туман серной кислоты, которая быстро обезвоживает и разрушает кожу. Предельно допустимая концентрация триоксида серы и серной кислоты в воздухе рабочей зоны составляет 1 мг/м^3 . При отравлении необходимо полоскать горло раствором соды и под наблюдением врача вдыхать пары спирта, эфира, хлороформа. При попадании на кожу поражённое место обрабатывают 5 % раствором соды. Работать с ди- и триоксидами серы, а также серной кислотой можно только в перчатках, суконных куртке и брюках, резиновых сапогах.

Алкилбензолы, спирты, оксиэтилированные спирты относятся к малотоксичным веществам, однако при попадании внутрь в больших количествах вызывают нарушения в работе печени. Слабым раздражающим и токсическим действием обладают водные растворы всех анионактивных и неионогенных ПАВ. В подпороговых концентрациях они не вызывают раздражений при попадании на кожу. Высококонцентрированные растворы при длительном контакте могут оказывать вредное воздействие.

Пыль СМС может вызывать поражение верхних дыхательных путей и заболевания лёгких. Поэтому запылённые помещения оборудуют приточно-вытяжной вентиляцией, а рабочие должны пользоваться респираторами.

ПАВ и СМС после использования попадают в окружающую среду (как правило, через сточные воды) и влияют на условия существования живых организмов. Поэтому сточные воды подвергают биохимической очистке. Чаще всего биохимическую очистку оценивают количеством биологически потребляемого кислорода за определённое время.

По биологической разлагаемости все ПАВ делятся на три группы. К первой относят «биологически мягкие» ПАВ: первичные и вторичные алкилсульфаты с n-алкильной цепью, оксиэтилированные производные спиртов (если длина оксиэтиленовой цепи не превышает 12 моль), сульфаты оксиэтилированных производных. Для них характерно увеличение потребления кислорода пропорционально их концентрации в воде.

Ко второй группе относятся ПАВ, которые разлагаются значительно медленнее и для которых характерно нарушение пропорциональности в потреблении кислорода при повышении концентрации ПАВ в воде. Это алкилбензолсульфонаты, сульфонолы НП -1, НП – 2, НП – 3, разветвлённые алкилсульфаты.

Третью группу составляют «биологически жёсткие» ПАВ. Для них также характерно уменьшение скорости разложения при увеличении концентрации. Прежде всего, это различные катионные ПАВ, токсичность которых более чем в

10 раз выше, чем анионных. Они вызывают различные окислительные процессы в водоёмах.

2.7. Рынок синтетических моющих средств в России

В последние годы в России наблюдается подъем производства товаров бытовой химии. Ассортимент товаров бытовой химии постоянно расширяется, на рынке появляются продукты с новыми функциональными свойствами. Динамично развиваются группы отбеливающих и чистящих средств. В последние годы увеличилась доля жидких моющих средств, что соответствует общемировым тенденциям. Товарные рынки продуктов бытовой химии характеризуются высокой конкуренцией, это приводит к тому, что изменяются требования к эффективности и экономичности производства синтетических моющих средств. Российский рынок синтетических моющих средств характеризуется высокой степенью активности всех игроков, которая привела к изменениям не только качественного, но и количественного характера.

На протяжении нескольких лет емкость рынка синтетических моющих средств в России увеличивается. В 2004 году, по оценке "Хим-Курьера", видимое потребление увеличилось на 19,7% по сравнению с 2003 годом и составило 631,9 тысяч тонн синтетических моющих средств. На рис. 17 представлена емкость российского рынка СМС в 2002-2004 годах.

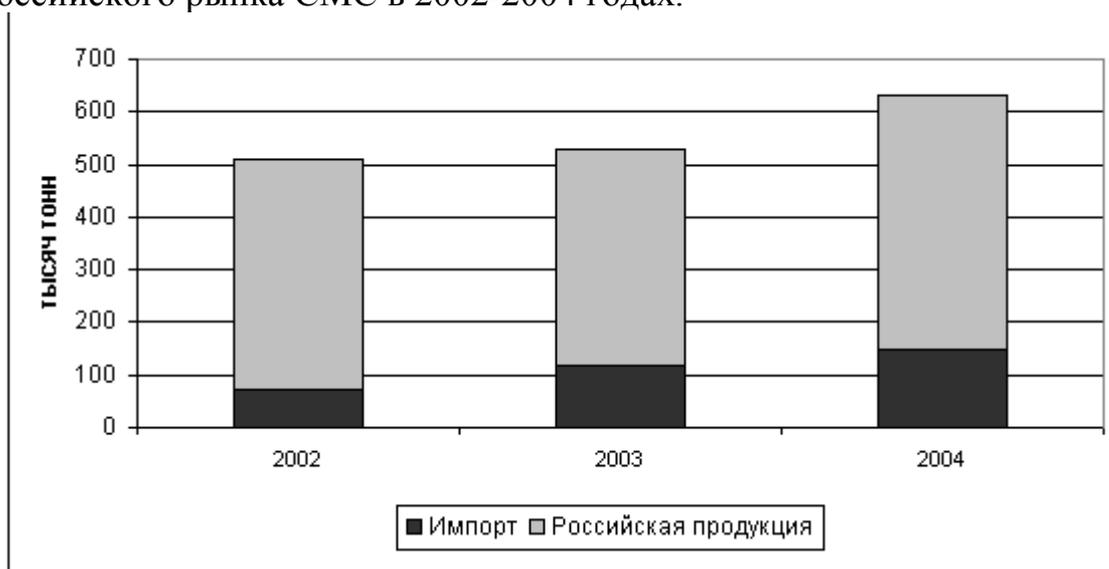


Рис. 17. Емкость российского рынка СМС в 2002 – 2004 г.г.

Производство синтетических моющих средств ориентировано, в основном, на индивидуального потребителя. Около 85% всех синтетических моющих средств реализуется через розничную торговлю, в связи с этим спрос на синтетические моющие средства в первую очередь определяется приоритетами потребителей. Для успешного продвижения своей продукции на рынок производители вынуждены проводить активную маркетинговую и рекламную политику. Российский рынок СМС в настоящий момент является рынком, характеризующимся агрессивной конкуренцией между производителями.

Одним из немаловажных условий успешного продвижения своей продукции к конечному потребителю производители СМС считают узнаваемость бренда. Крупные российские производители вкладывают значительные средст-

ва в продвижение брендовой продукции. Для этих целей разрабатываются специальные маркетинговые и рекламные программы. Значимость бренда понимают не только ведущие производители, но и производители СМС, выпускающие продукцию на небольших предприятиях. Однако средств на продвижение своей продукции у таких производителей недостаточно.

Несмотря на сокращение количества мелких производителей, на российском рынке присутствует фальсифицированная продукция. Ее выпускают на кустарных установках, а распространяется она, в основном, через мелких реализаторов. Основной причиной производства фальсифицированной продукции является ее высокая рентабельность. Однако, благодаря маркетинговым программам ведущих производителей, в последние годы доля фальсифицированной продукции значительно сократилась.

В настоящий момент российский рынок характеризуется высокой степенью насыщения синтетическими моющими средствами различных производителей и ценовых групп. Вся продукцию, реализуемую на российском рынке, условно можно подразделить на три ценовые группы – "эконом", "элит" и "премиум".

Например, для порошков к "эконом" классу относится продукция, реализуемая по цене до 15 рублей за пачку весом 400-450 грамм, группа "элит" включает в себя порошки стоимостью от 15 до 30 рублей за пачку, а "премиум" объединяет продукцию стоимостью свыше 30 рублей. Между поставщиками стиральных порошков "премиум" класса конкуренция наименее остра. В России эту продукцию производят четыре компании: "Procter&Gamble" (ТМ "Ariel"), "Henkel" (ТМ "Persil"), "Нефис косметик" (ТМ "Bi Max") и "Невская косметика" (ТМ "Index").

Небольшие российские предприятия в основном ориентированы на выпуск продукции "эконом" класса. Причем разнообразие ассортимента в "эконом" классе зачастую не соответствует разнообразию рецептур выпускаемых порошков. В основном, все они производятся по одной рецептуре и практически не отличаются друг от друга качественными характеристиками.

Продукцию класса "элит" производят как крупные российские производители, так и мелкие. Именно в этом ценовом сегменте наиболее жесткая конкуренция между производителями. Цена на СМС зависит сразу же от нескольких факторов: состава, ценовой политики производителей, степени известности марки, массы и материала упаковки.

В табл.6 приведен текущий диапазон цен на СМС разных ценовых категорий основных российских производителей и основных импортеров.

Таблица 6

Текущие цены на стиральные порошки в России*.

Производитель	ручная стирка			Автомат		
	Эконом	элит	премиум	эконом	элит	Премиум
1	2	3	4	5	6	7
"Hayat"		37,67- 42,79			48,1- 50,18	
"Reckitt Benckiser S. A."		35,17- 37,78			41,10- 43,05	
"Procter&Gamble"	27,30- 29,49	41,96- 52,50	68,70- 69,89		43,10- 44,91	67,46-80,51
"Henkel"	22,88- 29,69	30,10- 45,09	64,80- 66,53		35,21- 55,62	74,60-76,61
"Нефис косметик"	27,64- 28,52	46,30- 47,50	61,00- 63,00		40,36- 42,58	67,68-69,50
"Невская косметика"	23,76- 30,00	32,46- 44,77	61,00- 63,26		35,13- 51,23	73,30-74,26
"МЗ СМС"	22,67- 25,19	32,75- 35,50		28,17- 29,66	30,77- 34,64	
"КФ "Весна"	23,01- 28,30	34,90- 36,98		27,30- 29,28	45,80- 47,64	
"Аист"	23,60- 28,94	36,42- 40,85			32,6- 35,22	
"Сода"	21,10- 25,58	34,60- 37,1		23,66- 25,70		

* -цена рассчитана для 1 кг порошка, фасованного по 400-450 г, при закупке партии до 5000 рублей, с учетом НДС.

Несмотря на разницу в стоимости продукции "эконом" и "элит" класса, потребительский спрос продолжает сдвигаться в сторону более дорогой продукции. Немаловажным фактором, повлиявшим на переориентацию потребителей, стала проводимая несколько лет назад политика искусственного сдерживания роста цен, которую осуществляли международные корпорации с целью привлечения максимального количества потребителей. В настоящий момент данная политика приостановлена, и с начала года цена на синтетические моющие средства поднялась в среднем на 5-7%. Повышение стоимости вызвано в первую очередь ростом цены на триполифосфат натрия и кальцинированную соду.

В течение нескольких лет одним из важных критериев, определяющих потребительский спрос, было соотношение качества и цены. Однако в последние два-три года значительное количество потребителей стало ориентироваться только на качество товара, независимо от его стоимости. Особенно явно эта тенденция просматривается в крупных мегаполисах, где уровень платежеспособности

способности населения выше. Ассортиментный ряд представленных на российском рынке СМС превышает 250 наименований. Максимальный ассортимент представлен в первой ценовой группе, однако качественные характеристики продукции в этой группе не имеют принципиальных отличий. Относительной стабильностью ассортимента обладают вторая и третья ценовые группы. В первую очередь это вызвано тем, что в этих ценовых категориях производители учитывают известность бренда и не изменяют его, даже изменяя рецептуру средства. Для снижения фактической стоимости СМС производители используют различную фасовку своей продукции. За последние два года наметилась тенденция увеличения объемов продаж стиральных порошков в упаковке большого размера, однако расфасовка по 400-450 грамм остается наиболее популярной.

Представители международных корпораций считают, что один из основных принципов, лежащих в основе развития рынка СМС, – это принцип постоянных инноваций. Представители крупных западных компаний считают, что для успешного продвижения товара нужно совершенствовать его формулу как минимум один раз в год. Однако практически все российские производители СМС считают, что многие разработки западных компаний являются частью маркетинговых программ и не вносят в продукцию принципиальных отличий.

2.8. Заключение

Производство синтетических моющих средств является весьма перспективной отраслью бытовой химии. Однако для успешного продвижения продукции на российском рынке производители вынуждены проводить активную маркетинговую и рекламную политику. Из-за жесткой конкуренции количество мелких производителей будет постепенно снижаться, но при этом объем производства СМС внутри страны будет расти. Причем, из-за смещения потребительского спроса в более дорогой сегмент, натуральный эквивалент рынка будет расти медленнее, чем денежный. Если учесть, что российский рынок практически разделен между основными производителями, то перераспределения долей в российском производстве не предвидится.

Благодаря широкому ассортименту производимых в России СМС, а также производству новых, прогрессивных видов, доля импорта на внутреннем рынке в ближайшее время не увеличится. Поскольку сырьевая база России практически полностью удовлетворяет спрос производителей СМС, а рынок практически насыщен, то в течение следующих нескольких лет можно ожидать снижение доли импорта на российском рынке.

Цена на синтетические моющие средства зависит от целого ряда факторов. Однако из-за жесткой конкуренции доминирующим из них является стоимость сырья. Цены на СМС будут изменяться в зависимости от конъюнктуры сырьевых рынков. В сложившейся ситуации наиболее успешно будут развиваться компании, ориентированные на изготовление широкого спектра синтетических моющих средств и входящие в состав крупных холдингов. Постепенно число производителей СМС будет сокращаться, и на российском рынке останется не более 5-6 компаний, контролирующих рынок. Эти компании будут ориентированы на выпуск продукции "элит" и "премиум" класса. Безусловно, на рынке

останутся производители, выпускающие продукцию класса "эконом", однако из-за низкой рентабельности производства объемы выпуска продукции на этих предприятиях будут незначительны, а их продукция будет реализовываться на локальных рынках. Таким образом, в ближайшие годы стоит ожидать значительного снижения выпуска продукции "эконом" класса, однако сказать, что эта группа будет полностью вытеснена с рынка, нельзя, в первую очередь, из-за того, что Россия является страной с различным уровнем доходов отдельных социальных групп.

Глава 3. Лабораторные работы

Требования к оформлению отчёта по лабораторным работам

Отчёт по каждой работе должен быть оформлен в следующей последовательности: название и цель работы, теоретическое введение (1.5 – 2 листа), свойства исходного сырья и материалов, расчёт рецептуры для синтеза, выполнение работы (со схемой установки), анализ свойств готового продукта, выводы по работе, список использованной литературы.

Теоретическое введение должно отражать сущность данной работы. В нем необходимо изложить классификацию и основы действия ПАВ, закономерности основного и побочных процессов, протекающих при заданном синтезе; применение того или иного класса ПАВ.

Раздел «Свойства исходного сырья и материалов» должен быть представлен в виде табл.7.

Таблица 7

Физико-химические свойства исходного сырья и материалов

название вещества	Химическая формула и молекулярный вес	внешний вид	Температура, °С		Растворимость, г/100 мл			Примечания
			плавления	кипения	воды	этанола	эфира	

Перед выполнением синтеза студент получает от преподавателя задание с указанием количества готового продукта и рассчитывает рецептуру на основании примеров, приведённых перед каждой работой. Выполненные расчёты должны сопровождаться пояснениями и быть представленными в табл.8.

Таблица 8

Рецептура для выполнения работы

Компонент	Загрузка	
	грамм	моль

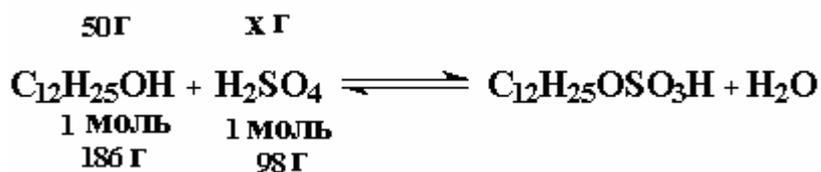
После окончания синтеза определяется количество полученного вещества, проводятся его анализ и испытания, по результатам которых делается вывод по работе.

3.1. АНИОННЫЕ ПАВ

Синтез алкилсульфатов и их солей

Пример расчёта рецептуры:

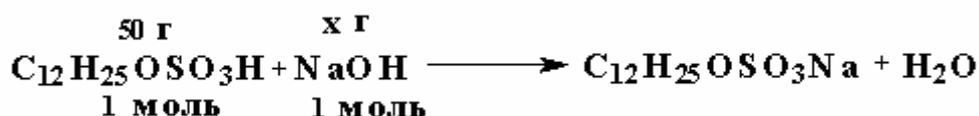
Расчёт рецептуры проводим исходя из уравнения химической реакции сульфатирования спиртов. В качестве сульфатирующего агента для примера возьмём серную кислоту, исходный спирт – додециловый. Количество спирта – 50 г.



$$\text{Отсюда } X = \frac{50 \times 98}{186} = 26,34 \text{ Г}$$

Однако при сульфатировании серной кислотой используют 50 – 70% избыток сульфатирующего агента, поэтому рецептурное количество серной кислоты составит: $26,34 + (26,34 \times 0,7) = 44,78 \text{ г.}$ или 24,33 мл. H_2SO_4 конц.

Рассчитаем количество гидроксида натрия, необходимое для нейтрализации 50 г. лаурилсерной кислоты:



$$X = \frac{50 \times 40}{266} = 7,52 \text{ Г}$$

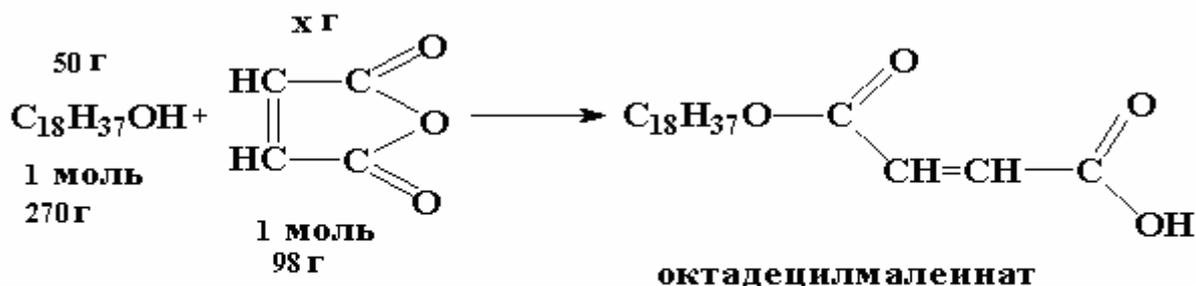
Выполнение работы: в трёхгорлую колбу вместимостью 250 мл помещают заданное количество предварительно расплавленного спирта и затем из капельной воронки порционно добавляют сульфатирующий агент. Скорость прибавления сульфатирующего агента должна быть такой, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше $40 - 50 \text{ }^\circ\text{C}$ во избежание протекания побочных процессов; время добавления 1,5 – 2 часа. Затем воронку тщательно промывают и заполняют необходимым количеством 20% раствора NaOH. Нейтрализацию также ведут постепенно при температуре $30 - 40 \text{ }^\circ\text{C}$. После завершения массу высушивают в фарфоровой чашке и проводят экстракцию эфиром или спиртами (этанолом, пропанолом) с целью очистки от сульфата натрия и окончательную сушку первичного алкилсульфата натрия. Количество экстрагента 20 – 30 % от массы реакционной системы.

Для получения триэтаноламиновой соли к нейтрализованным и очищенным сульфозэфирам добавляют 50% раствор триэтаноламина до $\text{pH} = 8 - 8,5$ и отгоняют (или упаривают) растворитель до половины объёма. В зависимости от степени отгонки получают продукты с содержанием основного вещества 40 – 60%.

Получение моно- и диэфиров сульфоянтарной кислоты – сульфосукцинатов

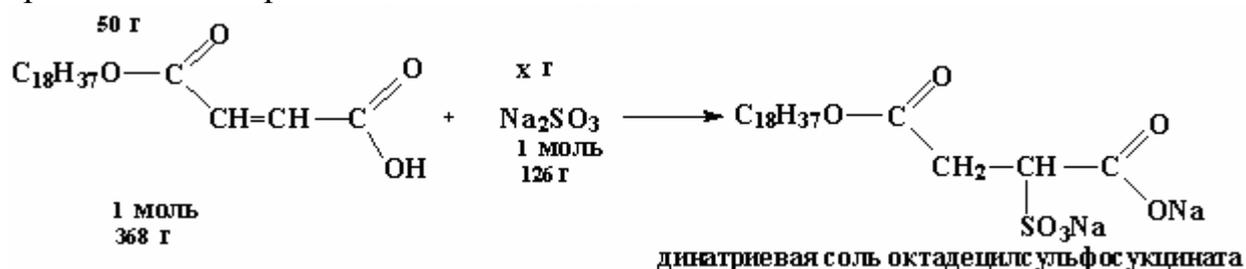
Пример расчёта рецептуры:

Синтез сульфосукцинатов проводят в две стадии: ацилирование спиртов или любых других гидроксилсодержащих соединений малеиновым ангидридом и сульфирование (сульфитирование – нейтрализация) полученных алкилмалеинатов. Рассчитаем количество малеинового ангидрида, требуемое для ацилирования 50 г октадецилового спирта:



$$X = \frac{50 \times 98}{270} = 18,15 \text{ г}$$

Далее определим количество сульфита натрия, необходимое для сульфитирования – нейтрализации 50 г октадецилмалеината:

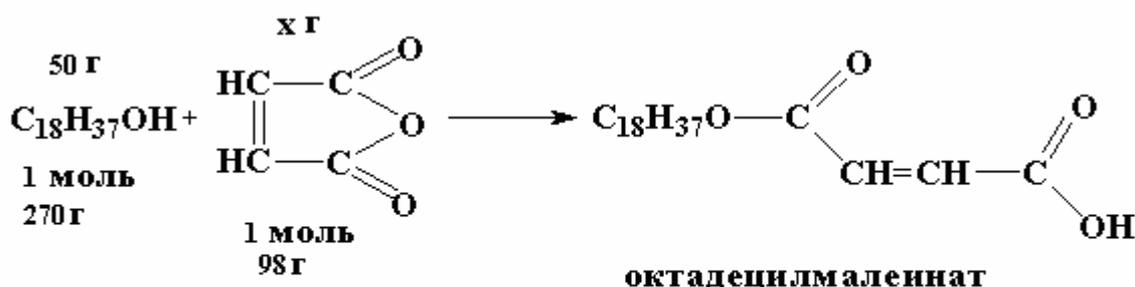


$$X = \frac{50 \cdot 126}{368} = 17,12 \text{ г}$$

Выполнение работы: к заданному количеству высшего спирта, предварительно помещённому в колбу на 250 мл и нагретому до 60 °С, прибавляют расчётную массу малеинового ангидрида и продолжают нагрев до 110 – 115 °С. Реакцию ведут до полного исчезновения свободного ангидрида. Затем массу охлаждают до 60 – 80 °С и прибавляют 25 % водный раствор Na₂SO₃, нагретый до этой же температуры. Далее проводят выдержку в течение 1 – 1,5 ч, определяя содержание сульфита натрия.

Синтез натриевых и триэтаноламиновых солей алкилмалеинатов

Пример расчёта рецептуры: рассчитаем количество малеинового ангидрида, требуемое для ацилирования 50 г октадецилового спирта:

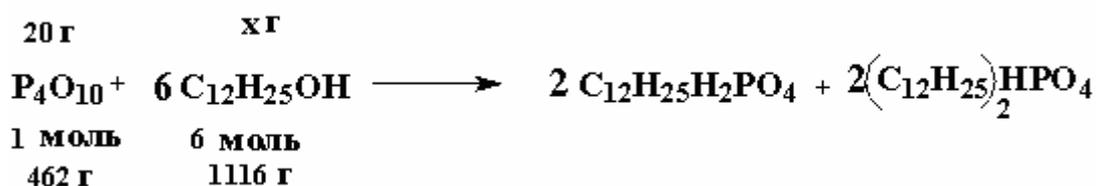


$$X = \frac{50 \times 98}{270} = 18,15 \text{ г}$$

Выполнение работы: к заданному количеству высшего спирта, предварительно помещённому в колбу на 250 мл и нагретому до 60 °С, прибавляют расчётную массу малеинового ангидрида и продолжают нагрев до 110 – 115 °С. Реакцию ведут до полного исчезновения свободного ангидрида. Затем массу охлаждают до 60 – 80 °С и прибавляют 20 % водный раствор NaOH, нагретый до этой же температуры. Нейтрализацию проводят в течение 1 – 1,5 ч, определяя кислотное число продукта.

Синтез алкилфосфатов

Пример расчёта рецептуры: определим количество лаурилового спирта, необходимое для этерификации 20 г пентаоксида фосфора:



$$X = \frac{20 \times 1116}{462} = 48,31 \text{ г}$$

Выполнение работы: в трёхгорлую колбу вместимостью 250 мл помещают заданное количество предварительно расплавленного спирта и затем из капельной воронки порционно добавляют ортофосфорную кислоту (ОФК). Скорость прибавления ОФК должна быть такой, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 40 – 50 °С во избежание протекания побочных процессов; время добавления 1,5 – 2 часа. Затем воронку тщательно промывают и заполняют необходимым количеством 20% раствора NaOH. Нейтрализацию также ведут постепенно при температуре 30 – 40 °С. После завершения массу высушивают в фарфоровой чашке и проводят экстракцию эфиром или спиртами (этанолом, пропанолом) с целью очистки от фосфата натрия и окончательную сушку смеси нейтральных алкилфосфатов. Количество экстрагента 20 – 30 % от массы реакционной системы.

3.2. НЕИОНОГЕННЫЕ ПАВ

Синтез моноэфиров глицерина и высших жирных кислот

Выполнение работы: в трехгорлую колбу, снабжённую мешалкой, обратным холодильником и ловушкой Дина – Старка, помещают расчётное количество кислоты, нагревают её до полного расплавления, вводят глицерин (50% избыток) и смесь органического растворителя с серной кислотой. Реакционную массу нагревают до температуры 170 °С, процесс ведут до прекращения отгонки в ловушке.

Синтез аминоксидов

Выполнение работы: в круглодонную колбу, снабжённую мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружают алкилдиметиламин и воду. Колбу с реагентами нагревают в термостате до 50 – 70 °С. Затем в нагретую колбу при

непрерывном перемешивании быстро приливают рассчитанное количество 35 % раствора пероксида водорода. Пероксид подают в избытке: 1,1 – 1,2 моль на 1 моль алкилдиметиламина. Продолжительность реакции 1 ч. В период окисления возможно повышение температуры до 90 °С. Уменьшение расхода пероксида и увеличение степени конверсии алкилдиметиламинов может быть достигнуто применением катализатора – монохлоруксусной кислоты в количестве 0.1 – 1 % от массы аминов.

Синтез алкилоламидов

Выполнение работы: в круглодонную колбу, снабжённую мешалкой, термометром и холодильником Либиха с приёмниками, помещают этиловый эфир жирной кислоты и этаноламин. Последний загружают с избытком в 2 – 8 % от стехиометрического. Температура реакции 100 – 120 °С, продолжительность 2 – 3 часа. Реакция заканчивается после прекращения выделения низкомолекулярного спирта. Для ускорения процесса можно применять этилат натрия.

3.3. ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОКСИДСОДЕРЖАЩИХ ХИМИЧЕСКИХ ОТБЕЛИВАТЕЛЕЙ

Синтез пербората натрия

Выполнение работы: в химический стакан с магнитной мешалкой приливают 20 мл дистиллированной воды и при нагревании растворяют необходимые количества буры и гидроксида натрия. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и из капельной бюретки при перемешивании добавляют раствор пероксида водорода. Затем реакционную массу охлаждают на ледяной бане. Полученный перборат натрия отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре дистиллированной водой и спиртом, после чего сушат при температуре не выше 50 °С.

Синтез перкарбоната натрия

Выполнение работы: навеску бикарбоната натрия при комнатной температуре смешивают с избыточным по сравнению со стехиометрическим количеством перекиси водорода концентрации 40 – 60%. Смешивание сопровождается поглощением тепла. Для достижения состояния равновесия смесь оставляют на сутки при 0 °С. За это время обеспечивается полнота превращения бикарбоната. Затем твёрдую фазу отделяют от маточного раствора фильтрованием. Осадок промывают этиловым спиртом и подсушивают продуванием сухого воздуха или в эксикаторе над осушителем.

Синтез пероксида мочевины

Выполнение работы: в химический стакан объёмом 200 мл, помещённый на водяную баню с температурой 35 – 40 °С, загружают раствор перекиси водорода и порционно по мере растворения каждой предыдущей порции добавляют мочевины. Раствор выдерживают при 35 °С в течение 20 – 30 мин и охлаждают в ледяной бане до кристаллизации продукта. Полученный продукт отфильтровы-

вают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат при температуре не выше 35 – 45 °С.

3.4. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОДЕЛЬНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПЕРОКСИДСОДЕРЖАЩИМИ ОТБЕЛИВАТЕЛЯМИ В ПРИСУТСТВИИ АКТИВАТОРОВ ОТБЕЛИВАНИЯ

Для выполнения данной работы по заданию преподавателя могут быть выданы в качестве субстрата как различные азокрасители, так и пищевые загрязнения (чай, кофе и т.п.).

В мерной колбе готовят раствор субстрата для последующего снятия спектра на спектрофотометре в области длин волн 315 – 900 нм и определения его коэффициента светопоглощения ϵ из закона Бугера – Ламберта – Бера:

$$D = \epsilon l c ,$$

где D – оптическая плотность раствора, измеренная на длине волны, соответствующей максимуму спектра; l – толщина кюветы, см; c – концентрация раствора, моль.

Далее готовят реакционную систему, состоящую из растворов субстрата и пероксидсодержащего отбеливателя и измеряют зависимость оптической плотности от времени реакции при различных условиях. Начальная оптическая плотность реакционной системы должна быть в пределах 0.8 – 1.1. Варьируемыми параметрами являются: рН среды, концентрации одного из реагентов, температура реакции, концентрации активатора или катализатора. По полученным данным определяют порядок реакции, наблюдаемую и истинную константы скорости процесса, параметры активации.

3.5. ПОЛУЧЕНИЕ МОЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

Получение чистящей пасты «Талка»

Выполнение работы: в химическом стакане объёмом 200 мл нагревают рецептурное количество дистиллированной воды до 65 – 70 °С. Затем при перемешивании растворяют карбоксиметилцеллюлозу и вводят оптический отбеливатель. Далее последовательно, по мере полного растворения каждого предыдущего компонента, вводят в следующей последовательности триполифосфат натрия, моноэтаноламиды СЖК, карбонат натрия, жидкое стекло и алкилсульфаты в виде натриевых или триэтаноламиновых солей. Общее время приготовления пасты в лабораторных условиях должно составлять 3 – 4 часа. Полученную смесь перемешивают до однородного состояния, охлаждают и используют для чистки твёрдых поверхностей.

Получение порошков методами смешения и агломерации

Выполнение работы: в химический стакан загружают расчётные количества триполифосфата натрия, карбоната натрия, жидкого стекла, сульфата натрия, ПАВ, химического отбеливателя и перемешивают до получения однородной порошкообразной массы. Для испытания полученной композиции готовят её раствор концентрацией 15 – 25 г/л и проверяют моющую способность на об-

разцах загрязнённой ткани. Как показатель моющей способности сравнивают белизну ткани после стирки и белизну эталонного образца.

Получение жидких чистящих средств

Пример рецептуры средства для мытья окон, масс. %:

Алкилсульфат натрия (30 %)	2,0
Н – бутиловый эфир этиленгликоля	3,0
Изопропиловый спирт	7,0
Гидроксид аммония (25 %)	0,2
Вода	87,8

Выполнение работы: готовят согласно рецептуре водный раствор алкилсульфата натрия, добавляют н-бутиловый эфир этиленгликоля и изопропиловый спирт. Способ применения – распыление.

3.6. КАТИОННЫЕ ПАВ

Получение додецилтриметиламмонийодида

Выполнение работы: в круглодонную колбу, снабжённую мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещают высший спирт и хлорид цинка. При медленном нагреве в течение 1 ч прибавляют соляную кислоту, после чего при энергичном перемешивании реакцию ведут при 130 °С в течение 4 часов. Додецилхлорид очищают экстракцией эфиром, затем смешивают со спиртовым раствором щелочи и прибавляют при перемешивании и нагреве диметиламин. Об окончании реакции образования третичного додециламина судят по превращению всего радикального хлора в ионный.

Кватернизацию третичного додецилдиметиламина осуществляют действием спиртового раствора метилйодида, выдерживая реакционную массу на водяной бане в течение 1 – 1,5 ч. Выпавшую в осадок четвертичную соль додецилтриметиламмония перекристаллизовывают из смеси сухого этилацетата с этиловым спиртом (1:1).

3.7. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Определение класса ПАВ: метод основан на перераспределении красителя метиленового голубого в водно-хлороформенном слое при добавлении испытуемого вещества. В пробирку вместимостью 25 мл, закрывающуюся резиновой пробкой, наливают 8 мл раствора индикатора (метиленового голубого) и 5 мл хлороформа. Затем добавляют по каплям 0.05% раствор известного анионактивного ПАВ. После каждой порции раствора пробирку энергично встряхивают и оставляют стоять до разделения раствора на два слоя до тех пор, пока окраска в обоих слоях не выровняется.

Затем добавляют 2 мл 0.1% раствора испытуемого вещества, пробирку энергично встряхивают и оставляют до разделения её содержимого на два слоя. Если синяя окраска хлороформенного слоя становится интенсивнее, а водный слой – почти бесцветным, то испытуемое вещество – анионактивное, если испытуемое вещество катионактивное, то наблюдается обратное явление. В случае неизменности окраски исследуемое ПАВ неионогенное.

Определение пенообразующей способности ПАВ: в мерный цилиндр вместимостью 50 мл помещают 20 мл 0.5% раствора исследуемого ПАВ, интенсивно встряхивают в течение 30 с, а затем замеряют положение верхней и нижней границы столба пены через определённые промежутки времени. По полученным данным строят график зависимости высоты столба пены от времени.

Определение поверхностного натяжения растворов ПАВ методом максимального давления пузырька воздуха (методом Ребиндера): метод заключается в измерении давления, при котором происходит отрыв пузырьков воздуха, продуваемого через капилляр, опущенный в раствор исследуемого ПАВ. Отрыв пузырька происходит в момент, когда давление в нём больше суммы гидростатического давления и давления, обусловленного наличием искривлённой поверхности раздела фаз.

Для измерения поверхностного натяжения готовят серию водных растворов ПАВ с концентрацией основного вещества от 10^{-4} до 10^{-2} моль/л. Исследуемый раствор помещают в ячейку, вставляют капилляр, открывают кран делительной воронки так, чтобы за секунду вытекала одна капля воды, и в момент проскока пузырька замеряют показания манометра. Предварительно те же операции выполняют на дистиллированной воде.

Определение свободного малеинового ангидрида: навеску 1 г, взятую с точностью 0.01 г, помещают в стакан ёмкостью 500 мл и растворяют в 20 мл четырёххлористого углерода при слабом нагревании. Затем осторожно приливают 150 – 200 мл нагретой до 70 – 80 °С воды, накрывают стакан стеклом и дают отстояться. После отстаивания водный слой декантируют через воронку с ватным тампоном в коническую колбу объёмом 750 мл. Экстракцию повторяют порциями воды 50 – 100 мл. Общий объём воды, необходимой для экстракции, должен составить 500 мл; все промывные воды собирают в ту же колбу. Водный раствор титруют 0.1 н. раствором КОН в присутствии фенолфталеина. Содержание свободного ангидрида рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{V \times k \times 0,0049}{m}, \text{ где}$$

V – объём щёлочи, пошедший на титрование, мл; k – поправочный коэффициент к точно 0,1 н. раствору щёлочи; m – навеска, г.

Определение кислотного числа: в коническую колбу вместимостью 250 мл помещают навеску исследуемого ПАВ 0.2 – 0.3 г, взятую с точностью 0.0002 г, растворяют её в 20 - 25 мл дистиллированной воды или спирто-толуольной смеси и титруют 0.1 н. спиртовым раствором КОН по фенолфталеину до изменения окраски индикатора. Кислотное число определяют по формуле:

$$KЧ = \frac{0,056 \times N \times V \times 1000}{m}, \text{ где}$$

V – объём щёлочи, нормальностью N, пошедший на титрование, мл; m – навеска, г.

Определение числа омыления: в две конические колбы вместимостью 250 мл помещают навеску исследуемого ПАВ 0.8 – 1.0 г, взятую с точностью 0.0002 г, приливают 25 мл. 0.5 н. спиртового раствора КОН и греют на кипящей водяной бане в течение часа. Параллельно ставят холостой опыт без навески опре-

деляемого продукта. Затем содержимое колб охлаждают и титруют 0,5 н. раствором HCl по фенолфталеину до бесцветной окраски индикатора. Число омыления определяют по формуле:

$$ЧО = \frac{(V_x - V_o) \times k \times 28,055}{m}, \text{ где}$$

V_x и V_o – объёмы HCl, пошедшие на титрование холостой и основной проб, мл; k – поправочный коэффициент к точно 0,5 н. раствору HCl, m – масса навески, г.

Эфирное число исследуемого продукта рассчитывают как разность числа омыления и кислотного числа.

Колориметрическое определение катионного ПАВ с применением индикатора метилового оранжевого: основной раствор цетилдиметилбензиламмонийхлорида (ЦДБАХ), 1 мг/мл. Растворяют 1, 000 г стандартного вещества ЦДБАХ в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л.

Стандартный раствор ЦДБАХ, 0,05 мг/мл. Разбавляют 50 мл основного раствора дистиллированной водой до 1 л.

Раствор метилового оранжевого. Растворяют 0,10 г. сухого индикатора в небольшом количестве дистиллированной воды и разбавляют раствор до 100 мл.

Буферный раствор. Смешивают 250 мл 0,5 М раствора лимонной кислоты и 250 мл 0,2 М раствора динатрийфосфата.

В делительные воронки помещают 0; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50; 3,00; 3,50 и 4,00 мл стандартного раствора ЦДБАХ. Дистиллированной водой доводят объем в каждой воронке до 50 мл. Затем каждый раствор обрабатывают так же, как при определении содержания катионного ПАВ. Строят градуировочный график в координатах: содержание ПАВ в растворе (мг или мг/л) – оптическая плотность. Определение содержания катионного ПАВ проводят следующим образом: аликвотное количество исследуемого раствора помещают в делительную воронку и разбавляют дистиллированной водой до 50 мл. Добавляют 1 мл метилового оранжевого, 5 мл буферного раствора и 25 мл хлороформа. Закрывают делительную воронку пробкой и сильно встряхивают в течение 30 с. Дают пробе отстояться в течение 20 мин. Хлороформный слой отделяется от водного и находится внизу. Закрепляют клином небольшую пробку из стекловолнока в стволе фильтровальной воронки. Помещают фильтровальную воронку над чистой кюветой (толщина поглощённого слоя 5 см) и фильтруют хлороформный слой через стекловолнока для удаления из него воды. Собирают хлороформный экстракт в кювете и определяют оптическую плотность при длине волны $\lambda = 415$ нм относительно чистого хлороформа. По градуировочному графику находят содержание ПАВ.

Определение неионогенного ПАВ весовым методом с фосфорномолибденовой кислотой: к 250 мл пробы, содержащей не более 100 мг определяемого неионогенного ПАВ, добавляют 5 мл соляной кислоты (1:4), 5 мл 10 % раствора хлорида бария, 5 мл 10 % раствора фосфорномолибденовой кислоты и 150 мл воды. Смесь кипятят до образования желтого осадка и оставляют стоять на ночь. Отфильтрованный на стеклянном фильтре осадок промывают водой и сушат при 100 °С до постоянной массы.

Список литературы

1. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества / К. Р. Ланге. – М.: Химия, 2004. – 252 с. ISBN 5-93913 – 068 – 2.
2. Плетнёв, М. Ю. Косметико-гигиенические моющие средства / М. Ю. Плетнёв. – М.: Химия, 1990. – 272 с. ISBN 5-7245-0275-5.
3. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии
4. Бухштаб, З. И. Технология синтетических моющих средств / З. И. Бухштаб, А. П. Мельник, В. М. Ковалев. – М.: Легпромбытиздат, 1988. – 320 с. ISBN 5-7088-0365-7.
5. Абрамзон, А. А. Поверхностно - активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд. – Л.: Химия, 1988. – 200 с. ISBN 5-7245-0001-9.
6. Компания «Аква Сан»: что могут СМС – синтетические моющие средства. – <http://www.open.by>.
7. Вольнов, И. И. Пероксидные производные и аддукты карбонатов / И. И. Вольнов, В.Л. Антоновский. – М.: Наука, 1985. – 180 с. ISBN 5-7102-0964-5.
8. Вольнов, И. И. Пероксобораты. /И. И. Вольнов. – М.: Наука, 1984. – 95с. ISBN 5-7102-0835-5.
9. Anders, E. K. Глобальный и Российский рынок СМС. Состояние, развитие, перспективы / Espe Kristen Anders //Бытовая химия. – 2007. - №26. - С.5.
10. Ветошкин, Ю.С. Прогнозирование производства и потребления СМС и товаров бытовой химии в России до 2010 года / Ю. С. Ветошкин //Бытовая химия. – 2007. - №25. - С. 23.
11. Moehle, H.L. Динамические межфазные свойства низкопенных ПАВ/ H.L. Moehle //Бытовая химия.- 2007. - №25. - С. 16.
12. Новак, Я. Вторичные алкансульфонаты в товарах бытовой химии / Ян Новак // Бытовая химия. – 2006. - №24. - С.5
13. Выглазов, О. Г. Новые подходы к рецептурированию отдушек для агрессивных основных и кислотных средств бытовой химии / О. Г. Выглазов // Бытовая химия. – 2006. - №24. - С. 11.
14. Бударрагин, А. Н. Современные тенденции рынка бытовой химии в России. Решения «Dow Corning» / А. Н. Бударрагин // Бытовая химия. – 2006. - №23. - С.8.
15. Дивакова, Н. А. Эффективное использование энзимов, ч.2 / Н. А. Дивакова // Бытовая химия. – 2006. - №23. - С. 30.
16. Дивакова, Н. А. Эффективное использование энзимов, ч.1 / Н. А. Дивакова // Бытовая химия. – 2006. - №22. - С. 18.
17. Бочаров, В. В. О биоразлагаемости этоксилатов высших жирных спиртов различного происхождения / В. В. Бочаров // Бытовая химия. – 2006. - №23. - С.22.
18. Шарова, А. Силиконовые ПАВ SILWET / А. Шарова // Бытовая химия. – 2006. - №22. - С.17.

19. Котомин, А. А. Исследование моющего действия композиций СМС / А. А. Котомин, О. Д. Якимчук // Бытовая химия. – 2005. - №20. - С.23.
20. Ефремов, А. И. Оксиэтилендифосфоновая кислота и её производные / А. И. Ефремов, С. Г. Тарасов, Т. А. Матковская // Бытовая химия, 2003. - №13. - С. 10.
21. Касилович В. В. Жидкие моющие средства / В. В. Касилович //Бытовая и профессиональная химия. – 2005. - №2. - С. 31.

Николаев Павел Вячеславович
Козлов Николай Александрович
Петрова Светлана Николаевна

ОСНОВЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ
МОЮЩИХ СРЕДСТВ

Учебное пособие

Редактор О. А. Соловьёва

Подписано в печать 22.11.07. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая. Усл. печ. л. 6,51. Уч.-изд. л. 7,22. Тираж 100 экз. Заказ ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет.

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов

ГОУВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7