

С. ФАЙНГОЛЬД, Г. СТЕПАНОВА, Л. ДАТОВА,
Реег ПРИЙМАН, Керсти СИММ, В. КАЛЛАСТ

ТРИЭТАНОЛАМИНОВЫЕ СОЛИ АЛКИЛАРИЛСУЛЬФОКИСЛОТ

1. Получение и санитарно-гигиенические свойства

В связи с расширением области применения поверхностно-активных веществ (ПАВ) ощущается недостаток исходного сырья для их синтеза, который усугубляется повышением требований к санитарно-гигиеническим свойствам конечных продуктов.

Одним из основных видов сырья для синтеза биоразлагаемых ПАВ служат α -олефиновые углеводороды, получаемые при крекинге нефтяных парафинов. Из фракций α -олефинов наиболее широко используется фракция, выкипающая в пределах 180—240°C, на основе которой получают алкилбензолсульфонаты для синтетических моющих средств. Отсутствие достаточного количества этой фракции ограничивает их выпуск. Менее дефицитна фракция α -олефиновых углеводородов, выкипающая в пределах 140—180°. Известен синтез на основе фракции 140—180° сульфонола НП-2 — натриевой соли алкилбензолсульфонатов, предназначенной для мытья танкеров нефтеналивных судов. В литературе описано также применение широкой фракции α -олефиновых углеводородов для синтеза биоразлагаемого алкиларилсульфоната натрия с использованием в качестве ароматического компонента как бензола, так и толуола [1—5].

В данной работе для синтеза триэтаноламиновых солей алкиларилсульфокислот применена фракция 140—180° α -олефиновых углеводородов. В задачу авторов входило изучение санитарно-гигиенических и поверхностно-активных свойств и возможностей использования продуктов синтеза в качестве ПАВ бытового и технического назначения.

Принципиальная возможность получения триэтаноламиновых солей алкилбензолсульфонатов известна давно и не сложна в научном и технологическом отношении. Тем не менее для практической реализации процесса отсутствуют данные как по материальным балансам комплекса процессов, так и по технологическим и санитарно-гигиеническим свойствам продуктов.

Экспериментальная часть

В качестве алкилирующего агента использованы олефиновые фракции 140—180° крекинг-дистиллята парафиновых углеводородов. В большинстве случаев сырье практически выкипало в пределах 140—150° и по данным газохроматографического анализа содержало около 75%

n-нонена-1, 7% *n*-децена-1, 5% *n*-нонана, 4,5% *n*-октена-1, а также в меньших количествах *n*-гептен-1, *n*-октан, *n*-декан.

Алкилируемыми компонентами служили технические бензол и толуол. При сульфировании синтезированных алкилароматических углеводородов применялся олеум, содержащий 20% свободного SO₃, а при нейтрализации полученных сульфокислот — технический триэтаноламин в виде 50%-ного водного раствора.

Триэтаноламиновые соли алкилбензолсульфокислот (эстонол-1) и алкилтолуолсульфокислот (эстонол-3) получали по обычной методике. Алкилирование бензола или толуола олефиновой фракцией в присутствии безводного хлористого алюминия проводилось при мольном соотношении компонентов 8:1:0,05 и температуре 35—40°. Для сульфирования дистиллятную фракцию отбирали в пределах кипения 220—260° при алкилбензолах и 240—270° при алкилтолуолах (в пересчете на атмосферное давление). Сульфирование алкилароматических углеводородов проводилось олеумом (135% от фракции), нейтрализация — водным раствором триэтанолamina до pH продукта, равного 8.

Материальный баланс алкилирования приведен в табл. 1, а сульфирования — в табл. 2. Выход алкилароматических углеводородов, по пределам кипения соответствующих монозамещенным производным, в расчете на исходную фракцию, составил 104% при алкилировании бензола и 116% при алкилировании толуола, что соответствует выходу,

Таблица 1

Материальные балансы опытов алкилирования бензола и толуола фракцией 140—180 °C олефиновых углеводородов

Реагенты и продукты	Алкилируемый реагент			
	бензол		толуол	
	г	вес. %	г	вес. %
Взято				
Исходная фракция	300	100	300	100
Ароматический компонент	1500	(500)	1800	(600)
Хлористый алюминий	15	5	12	4
Итого	1815		2112	
Отделение комплекса				
Хлоралюминиевый комплекс	27	9	28	9,3
Алкилат + бензол (до промывки)	1788		2047	
Потери при разделении			37	
Алкилат + бензол (после промывки)	1730		2010	
Потери при промывке	58		37	
Разгонка				
Бензол или толуол	1229		1500	
Фракция до 140°	96		12	
140—180°	7		75	
>180°	388	129	423	
Потери	10			
Вакуумная дистилляция алкилата				
60—110°/5	9		8	
110—121°/4	205	104,5	360	116,5
121—143°/4	109		60	
>143°/4	64			
Потери	1		5	
Итого	388		423	

Таблица 2

Материальный баланс сульфирования алкилароматических углеводов и нейтрализации сульфокислот

Реагенты и продукты	Алкилбензолы		Алкилтолуолы	
	г	вес. %	г	вес. %
Ароматические углеводороды	100	100	100	100
Олеум с 20% SO ₃	135	135	135	135
Вода для отделения кислоты	47	47	47	47
Итого	282	282	282	282
Остаточная кислота	112		121	
Сульфокислоты	165	165	156	156
Потери	5		5	
Триэтаноламин (50%)	190	190	200	200
Нейтрализованный продукт	355		356	356
Содержание активного вещества		50		52,3
Выход активного вещества		177		186,0

Таблица 3

Состав триэтаноламиновых солей алкиларилсульфокислот, полученных из фракции 140—180 °С α-олефиновых углеводов

Состав пасты, вес. %	Алкил-бензол-сульфо-нат три-этанол-амина	Алкил-толуол-сульфо-нат три-этанол-амина
Влага	38	34,7
Активное вещество	50	52,3
Сульфат три-этанолamina	10,8	12,1
Несульфиро-ванные	1,2	0,9
pH 1%-ного раствора	7,8	7,0

Таблица 4

Химическое и биологическое потребление кислорода алкиларилсульфонатами, синтезированными из фракции 140—180 °С α-олефинов

Продукт	ХПК, г/л O ₂	ХПК, г/л вещества	БПК, % от ХПК
Алкилбензолсульфонат триэтанол-амина	1,97	2,33	31
Алкилтолуолсульфонат триэтанол-амина	2,31	2,48	27
Алкилбензолсульфонат натрия	1,77	2,15	35
Алкилтолуолсульфонат натрия	2,16	2,39	29

равному примерно 85% от теоретического. Выход активного вещества алкиларилсульфонатов триэтанолamina составляет около 180% на исходные алкилароматические углеводороды. Более высокий выход активного вещества в случае получения триэтаноламиновых солей по сравнению с натриевыми (125—130%) значительно снижает расход реагентов на 1 т активного вещества.

Полученные продукты отличает от натриевых солей ряд преимуществ. Состав паст (табл. 3) имеет высокое содержание активного вещества, которое может быть увеличено, и невысокий pH, что важно при получении жидких и пастообразных моющих средств, особенно паст, содержащих энзимы.

Биохимическая окисляемость, как и следовало ожидать, удовлетворительна, что обусловлено применением для синтеза углеводов нормального строения. Оценка степени биохимического распада синте-

зированных продуктов производилась по методике, разработанной в Академии коммунального хозяйства им. К. Д. Памфилова [6].

Химическое потребление кислорода (ХПК) анализируемыми пробами алкиларилсульфонатов определялось бихроматным методом, биологическое потребление кислорода (БПК) исследуемыми ПАВ — стандартным методом разведения (табл. 4). В качестве «затравочного» материала использовался активный ил, адаптированный к нонилбензолсульфонату.

По данным отечественных и зарубежных исследований потребление кислорода, составляющее 30—45% от теоретической потребности или от ХПК данного соединения, свидетельствует о полном окислении последнего. Таким образом, синтезированные ПАВ можно отнести к классу «биологически мягких». Определение биологической разлагаемости их в моделях аэротенков показало, что в течение 5 суток как натриевые, так и триэтаноламиновые соли алкиларилсульфокислот, синтезированные на основе фракции 140—180°, разлагаются практически на 90%.

Дерматологические и токсические свойства определялись для триэтаноламиновой соли алкилбензолсульфоната, так как указанный продукт получил промышленное применение. По заключению Института экспериментальной и клинической медицины Министерства здравоохранения ЭССР, препарат эстонол-1, содержащий 53,0% алкилбензолсульфоната триэтаноламина, 15,6% сульфата триэтаноламина, 0,4% несulfированных соединений и 31% воды, не обладал раздражающим кожу действием. опыты проводились на белых крысах при однократном четырехчасовом контакте кожи хвоста животных с препаратом, а также при пятикратном четырехчасовом контакте кожи животных с препаратом.

В Институте экспериментальной и клинической медицины были определены также токсикологические свойства эстонола-1 при пероральном введении препарата в организм животных. С этой целью подопытным животным (белые крысы) с помощью металлического зонда вводили в желудок разные дозы препарата. Для эстонола-1 максимально переносимая доза, при которой все животные остались живы (LD_0), оказалась равной 1,25 мл/кг, доза, при которой все животные погибли (LD_{100}), —

Таблица 5

Результаты испытания коррозионной агрессивности автошампуней

Металл	Шампунь	Скорость коррозии	
		г/м ² /сут	мм/год
Сталь-3	Польский автошампунь	0,80	0,036
	Автошампунь на основе эстонола-1	0,60	0,027
	Он же + 5 г уротропина	0,54	0,024
	Он же + 5 г ТЭА	0,55	0,025
	Он же + 50 г ТЭА	0,54	0,024
	Вода	0,89	0,040
Чугун	Польский автошампунь	—	—
	Автошампунь на основе эстонола-1	1,01	0,046
	Он же + 5 г уротропина	—	—
	Он же + 5 г ТЭА	—	—
	Он же + 10 г ТЭА	0,59	0,027
	Вода	1,01	0,046
Алюминий	Практически не корродирует		

5,0 мл/кг, а среднесмертельная доза, когда погибли 50% животных (LD_{50}), — 2,7 мл/кг. Последняя вычислена по методу Кербера.

По данным литературы, LD_{100} для лаурилсульфата составляет 2,7 г/кг, для додецилбензолсульфоната — 2 г/кг и для вторичного алкилсульфата — 4 г/кг [7], т. е. эстонол-1 менее токсичен, чем перечисленные в справочнике анионоактивные ПАВ.

Изучалось также действие готового моющего средства (автошампунь), главной составной частью которого является эстонол-1, на металлы. Коррозионная агрессивность автошампуней по сравнению с агрессивностью водопроводной воды была проверена в Таллинском политехническом институте на углеродистой стали-3, чугуна и алюминии. Опыты продолжались 20 суток. Представленные в табл. 5 данные показывают, что все испытанные автошампуни при воздействии на сталь обладают ингибирующими свойствами, при этом автошампунь на основе эстонола-1 имеет значительные преимущества перед польским автошампунем «Ева». Добавления уротропина не требуется, так как это не усиливает антикоррозионный эффект. Хорошо защищают сталь автошампуни с добавкой триэтаноламина. В отношении чугуна автошампуни фактически не обладают ингибирующими свойствами, за исключением автошампуня с добавкой 10 г триэтаноламина (скорость коррозии уменьшается). По отношению к алюминию все испытанные автошампуни не агрессивны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мурсалова М. А., Ашимов М. А., Масложирова промышленность, № 9 (1973).
2. Ашимов М. А., Мурсалова М. А., Канзавели С. Е., Азерб. хим. ж., № 2, 25 (1965).
3. Ашимов М. А., Мурсалова М. А., Канзавели С. Е., Азерб. хим. ж., № 5, 6, 99 (1970).
4. Ашимов М. А., Мурсалова М. А., Алиев С. М., Мамедова Ш. Г., Азерб. хим. ж., № 5, 6, 62 (1973).
5. Мурсалова М. А., Ашимов М. А., Денисова А. И., Майсурадзев Р. Т., Промышленность товаров бытовой химии, № 3, 10 (1974).
6. Методика определения степени биохимического распада синтетических поверхностно-активных веществ (анионного и неионогенного типа). Акад. коммун. хоз. им. К. Д. Памфилова. М., 1970.
7. Вредные вещества в промышленности. Ч. I. Органические вещества. М., 1963.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
2/VIII 1976

S. FAINGOLD, G. STEPANOVA, L. DATOVA,
Reet PRIIMAN, Kersti SIMM, V. KALLAST

ALKÜÜLARÜÜLSULFOHAPETE TRIETANOLAMIINSOOLAD

1. Saamine ja sanitaarhügieenilised omadused

Artiklis on esitatud alküülbenseen- ja alküültoluueensulfohapete trietanoolamiinsoolade sünteetis alkeenifraktsioonist, mille sulamistemperatuur on 140—180 °C, ning määratud sünteetisid produktide sanitaarhügieenilised omadused ja bioloogiline lagundatavus.

S. FAINGOLD, G. STEPANOVA, L. DATOVA,
Reet PRIIMAN, Kersti SIMM, V. KALLAST

TRIETHANOLAMINE SALTS OF ALKYL ARYL SULPHONIC ACIDS

1. The synthesis and sanitary-toxicological properties and biodegradability

In the present paper the synthesis of triethanolamine salts of alkyl benzene and alkyl toluene sulphonic acids is described.

The sanitary-toxicological properties and the biodegradability of the synthesized products are presented.