

*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  $\alpha$ -олефиновые углеводороды, получаемые при крекинге нефтяных парафинов. Из фракций  $\alpha$ -олефинов наиболее широко используется фракция, выкипающая в пределах 180—240 °С, на основе которой получают алкилбензолсульфонаты для синтетических моющих средств. Отсутствие достаточного количества этой фракции ограничивает их выпуск. Менее дефицитна фракция  $\alpha$ -олефиновых углеводородов, выкипающая в пределах 140—180 °С. Известен синтез на основе фракции 140—180 °С сульфанола НП-2 — натриевой соли алкилбензолсульфонатов, предназначенной для мытья танкеров нефтеналивных судов. В литературе описано также применение широкой фракции  $\alpha$ -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 °С  $\alpha$ -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 °С крекинг-дистиллята парафиновых углеводородов. В большинстве случаев сырье практически выкипало в пределах 140—150 °С 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 SO<sub>3</sub>, 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 °С 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		60	
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 <sub>3</sub>	135	135	135	135
Вода для отделения кислоты	47	47	47	47
<b>Итого</b>	<b>282</b>	<b>282</b>	<b>282</b>	<b>282</b>
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. %	Алкилбензолсульфонат триэтанол-амина	Алкилтолуолсульфонат триэтанол-амина
Влага	38	34,7
Активное вещество	50	52,3
Сульфат триэтанол-амина	10,8	12,1
Несульфированные	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 <sub>2</sub>	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 триэтанол-амина составляет около 180% на исходные алкилароматические углеводороды. Более высокий выход активного вещества в случае получения триэтанол-аминовых 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 <sup>2</sup> /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, чугуне 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., Масложировая 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., Майсурадзе 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 TRIETANOOLAMIINSOOLAD

##### 1. Saamine ja sanitaarhügieenilised omadused

Artiklis on esitatud alküülbenseen- ja alküültoluueensulfohapete trietanolamiinsoolade sünteesi alkeenifraktsioonist, mille sulamistemperatuur on 140–180 °C, ning määratud sünteesitud 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.