



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **110638** (13) **U**
(51) МПК
B03D 101/04 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2015 12812</p> <p>(22) Дата подання заявки: 24.12.2015</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.10.2016</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.10.2016, Бюл.№ 20</p>	<p>(72) Винахідник(и): Дзевочко Альона Ігорівна (UA), Подустов Михайло Олексійович (UA), Лисаченко Ігор Григорович (UA), Хомяков Юрій Юрійович (UA), Солдатова Марія Іванівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
--	--

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНОЇ РЕЧОВИНИ

(57) Реферат:

Спосіб одержання поверхнево-активної речовини сульфатуванням суміші моноетаноламиду жирних кислот і вищих спиртів з 10÷18 атомами вуглецю газоподібним триоксидом сірки, розведеним інертним газом до 4÷8 % об. або хлорсульфоновою кислотою при мольному співвідношенні вихідних реагентів, рівному 1:1,05÷1,15, при підвищеній температурі і її зниженні до кінця реакції з наступною нейтралізацією реакційної маси водним розчином триетаноламіну або водним розчином гідроксиду натрію до рН 7,5÷9 при температурі 20÷50 °С. Суміш вищих спиртів фр. C₁₂-C₁₄, вищих спиртів C₈-C₁₀ і моноетаноламиду жирних кислот кокосової олії при співвідношенні компонентів суміші відповідно 1:2÷4:0,24÷0,6 підігрівають до температури 60÷80 °С, охолоджують до температури 55÷40 °С і сульфатують з пониженням температури до 36÷32 °С.

UA 110638 U

Корисна модель належить до способу одержання нової поверхнево-активної речовини (ПАР), яка може знайти застосування в якості активної основи піноутворювачів.

Відомий спосіб одержання ПАР, згідно з яким готують суміш з 20 мас. % алканоламіду жирних кислот, що має 8-20 атомів вуглецю в молекулі і 80 мас. % вищого аліфатичного спирту, що має в молекулі 8-26 атомів вуглецю. Далі рідку суміш сульфатують хлорсульфоновою кислотою, взятої з 5 мол. % надлишком відносно стехіометрично необхідної кількості. Процес сульфатування проводять в реакторі періодичної дії при інтенсивному перемішуванні і охолодженні реакційної маси таким чином, щоб її температура залишалася постійною протягом всього процесу і знаходилася в межах 30-34 °С. По закінченні подачі в реактор сульфатуючого агента реакційну масу нейтралізують водним розчином гідроксиду натрію. Вихід цільового продукту (суміші ПАР) становить 88 мол. %. Піноутворююча здатність одержаного продукту, що визначається як висота стовпа піни, що утворюється в мірному циліндрі при перемішуванні його 0,06 %-ного водного розчину і вимірюється безпосередньо після припинення перемішування не перевищує 155 мм. (Патент ФРН № 1088048, кл. 120 23/02, опубл. 1962 р.) [1].

Відомий спосіб не дозволяє одержати активну основу з високою піноутворюючою здатністю. Причина полягає в тому, що сульфатування суміші алканоламіду жирних кислот з вищим спиртом взятими у відношенні 20:80 не усуває різкого підвищення в'язкості реакційної маси в ході процесу сульфатування. При використанні в якості сульфатуючого агента хлорсульфонової кислоти, це веде до повного припинення барботування газоподібних продуктів реакції і викликає утворення в реакторі товстого шару спіненої маси. Зазначена обставина не дозволяє доводити до кінця процес сульфатування суміші, що погіршує піноутворюючу здатність одержаної ПАР.

Спосіб - прототип здійснюють наступним чином (а.с. СРСР № 1051068 кл. С 07 С 143/155, опубл. 1983.) [2]. Суміш вищих спиртів і алканоламідів синтетичних жирних кислот (СЖК) з вмістом останніх 2-12 мас. % нагрівають до 46÷70 °С і сульфатують газоподібним триоксидом сірки, розведеним інертним газом до концентрації 4÷8 % об. або хлорсульфоновою кислотою при мольному співвідношенні вихідних реагентів, що дорівнює відповідно 1:1,0÷1,2, з пониженням температури реакційної маси до кінця сульфатування до 42°÷36 °С. Реакційну масу потім нейтралізують водним розчином гідроксиду натрію при 20÷60 °С до рН 7,5÷9.

Піноутворююча здатність одержаної ПАР 160÷180 мм (Метод Росе-Майлс; 50 °С; 0,5 % розчин, дистильована вода). ПАР, одержана за способом -прототипом має недостатню піноутворюючу здатність. Причина цього полягає в необхідності підтримання на початку процесу сульфатування високої температури для покращення розчинності алканоламіду СЖК у вищих спиртах і зменшення комплексоутворення між зазначеними речовинами, що ускладнює процес. Висока температура сульфатування сприяє інтенсивному протіканню побічних реакцій окислення органічних речовин, а низька початкова температура не дає необхідної розчинності алканоламідів СЖК в вищих спиртах, що веде до зниження поверхнево-активних властивостей одержуваного продукту.

Задачею корисної моделі є підвищення піноутворюючої здатності одержаної ПАР.

Поставлена задача вирішується тим, що, на відміну від відомого способу одержання ПАР, що включає змішування алканоламідів СЖК фракції С₇-С₁₆ і вищих спиртів, які мають у молекулі 10-18 атомів вуглецю, нагрівання суміші вихідних речовин з вмістом алканоламіду 2÷12 мас. %, сульфатування її газоподібним триоксидом сірки, розведеним інертним газом до концентрації 4÷8 % об. або хлорсульфоновою кислотою при мольному співвідношенні вихідних реагентів рівному 1:1,05÷1,15 і зниження температури реакційної маси до кінця сульфатування з наступною нейтралізацією реакційної маси водним розчином гідроксиду натрію або водним розчином триетаноламіну до рН 7,5÷9 при 20÷50 °С, згідно з корисною моделлю, спочатку нагрівають суміш вищих спиртів фр. С₁₂-С₁₄, вищих спиртів фр. С₈-С₁₀ і моноетаноламіду жирних кислот кокосової олії при співвідношенні відповідно 1:2÷4:0,24÷0,6 до температури 60÷80 °С, потім суміш охолоджують до 55÷40 °С і сульфатують, з пониженням температури до 36÷32 °С.

Це дозволяє збільшити піноутворюючу здатність одержаної ПАР.

Підвищення піноутворюючої здатності ПАР, одержаної за запропонованим способом авторами виявлено вперше і встановлено в процесі експериментальних досліджень;

суміш ПАР, одержаної за запропонованим способом при певних співвідношеннях проявляє синергетичні властивості (окремі компоненти мають меншу піноутворюючу здатність, ніж суміш в цілому - оптимум при співвідношенні вищій спирт фр. С₁₂-С₁₄: вищій спирт фр. С₈-С₁₀: моноетаноламід жирних кислот кокосової олії відповідно дорівнює 1:3:0,32).

Крім того, поліпшення поверхнево-активних властивостей одержаної ПАР порівняно з прототипом досягнуто запропонованим способом за рахунок того, що попереднє нагрівання суміші вихідних органічних речовин до високої температури і подальше охолодження суміші

перед сульфатуванням повністю усуває комплексоутворення між молекулами моноетаноламідів жирних кислот кокосової олії і вищих спиртів фр. C₁₂-C₁₄ і фр. C₈-C₁₀ і дозволяє знизити початкову температуру сульфатування, що веде до зменшення побічних реакцій.

5 Вихідні органічні речовини нагрівають до 60÷80 °С у зв'язку з тим, що при меншій температурі моноетаноламід жирних кислот кокосової олії знаходиться в твердому стані і його неможливо рівномірно змішати, при більш високій температурі відбувається випаровування вищих спиртів. Вміст моноетаноламідів жирних кислот кокосової олії в суміші в межах 0,24÷0,6 також пов'язане зі зниженням поверхнево-активних властивостей одержаної ПАР, як при меншому вмісту (через недостатню їх кількість), так і при більшому їх вмісту (відбувається

10 спінення реакційної маси). Суміш вихідних речовин охолоджують до температури 55÷45 °С, так як при більш високій температурі спостерігається інтенсифікація побічних реакцій, що знижують якість продукту, а при більш низькій температурі вихідний продукт має високу в'язкість. Сульфатування ведуть з пониженням температури до 36÷32 °С у зв'язку з тим, що при меншій температурі можливо застигання реакційної маси, а при більш високій температурі збільшується кольоровість одержаної ПАР.

Пропонований спосіб одержання ПАР може бути здійснений в реакторах як періодичної, так і безперервної дії.

20 Прояв істотних відмінностей запропонованого способу і переваги, до яких вони призводять, ілюструють приклади.

Піноутворююча здатність одержаної ПАР визначалася за методом Росе-Майлса (аналогічно прототипу).

Приклад 1

25 В циліндричний реактор з внутрішнім діаметром 30 мм і висотою 210 мм, оснащений лопатевою мішалкою, охолоджувальною сорочкою, термометром і штуцерами для подачі реагентів і відведення рідких і газоподібних продуктів, поміщають 43,2 г суміші, що складається з 10 г вищих спиртів фр. C₁₂-C₁₄ з середньою молекулярною масою 198 г, 30 г вищих спиртів фр. C₈-C₁₀ з середньою молекулярною масою 142 г і 3,2 г моноетаноламідів жирних кислот кокосової олії з середньою молекулярною масою 270 г (співвідношення компонентів у суміші відповідно

30 1:3:0,32) нагрівають до 70 °С при перемішуванні, потім охолоджують до 50 °С і сульфатують газоподібним триоксидом сірки, розведеним осушеним повітрям до концентрації 4 % об. триоксиду сірки. Витрата триоксиду сірки 1,22 г/хв. Час сульфатування 20 хв. Молярне співвідношення триоксиду сірки до суміші яка піддається сульфатуванню 1,12:1,0. Одночасно з

35 початком подачі в реактор триоксиду сірки починають подавати охолоджуючу воду в сорочку реактора з тим, щоб здійснювалося плавне зниження температури реакційної суміші до 34 °С до кінця реакції сульфатування. Після припинення подачі в реактор триоксиду сірки протягом 15 хв. продовжують перемішування до повного виділення газоподібних продуктів реакції, після чого реакційну суміш нейтралізують до рН=7,5-9 з додаванням 64,2 г 25 мас. % водного розчину триетаноламіну при 20-50 °С. Одержано 129,2 г нейтралізованої реакційної маси.

40 Піноутворююча здатність дорівнює 217 мм.

Приклад 2

Суміш органічних речовин у кількості 32,4 г, що складається з 10 г вищих спиртів фр. C₁₂-C₁₄ з середньою молекулярною масою 198 г, 20 г вищих спиртів фр. C₈-C₁₀ з середньою молекулярною масою 142 г, 2,4 г моноетаноламідів жирних кислот кокосової олії з середньою

45 молекулярною масою 270 г (співвідношення відповідно 1:2: 0,24) нагрівають, охолоджують, сульфатують і нейтралізують в умовах прикладу 1 з додаванням 47 г 25 мас. % водного розчину триетаноламіну. Одержано 95,4 г нейтралізованої реакційної маси.

Піноутворююча здатність дорівнює 210 мм.

Приклад 3

50 Суміш органічних речовин у кількості 56,0 г, що складається з 10 г вищих спиртів фр. C₁₂-C₁₄ із середньою молекулярною масою 198 г, 40 г вищих спиртів фр. C₈-C₁₀ з середньою молекулярною масою 142 г і 6,0 г моноетаноламідів жирних кислот кокосової олії з середньою молекулярною масою 270 г (співвідношення компонентів у суміші відповідно 1:4:0,6) нагрівають, охолоджують, сульфатують і нейтралізують в умовах прикладу 1 з додаванням 83 г 25 мас. % водного розчину триетаноламіну. Одержано 167,2 г нейтралізованої реакційної маси.

55 Піноутворююча здатність дорівнює 208 мм.

Приклад 4

Суміш органічних речовин у кількості 43,2 г, що складається з 10 г вищих спиртів фр. C₁₂-C₁₄ із середньою молекулярною масою 198 г, 30 г вищих спиртів фр. C₈-C₁₀ з середньою молекулярною масою 142 г і 3,2 г моноетаноламідів жирних кислот кокосової олії з середньою

60 молекулярною масою 270 г (співвідношення компонентів у суміші відповідно 1:3:0,32) нагрівають, охолоджують, сульфатують і нейтралізують в умовах прикладу 1 з додаванням 64,2 г 25 мас. % водного розчину триетаноламіну при 20-50 °С. Одержано 129,2 г нейтралізованої реакційної маси.

молекулярною масою 270 г (співвідношення компонентів відповідно 1:3:0,32) нагрівають до 60 °С при перемішуванні, потім охолоджують, сульфатують і нейтралізують в умовах прикладу 1. Одержано 129,2 г нейтралізованої реакційної маси.

Піноутворююча здатність дорівнює 207 мм.

5 Приклад 5

Суміш органічних речовин у кількості 43,2 г, що складається з 10 г вищих спиртів фр. C₁₂-C₁₄ із середньою молекулярною масою 198 г, 30 г вищих спиртів фр. C₈-C₁₀ з середньою молекулярною масою 142 г і 3,2 г моноетаноламиду жирних кислот кокосової олії з середньою молекулярною масою 270 г (співвідношення компонентів відповідно 1:3:0,32) нагрівають до 80 °С при перемішуванні, потім охолоджують, сульфатують і нейтралізують в умовах прикладу 1. Одержано 129,2 г нейтралізованої реакційної маси.

Піноутворююча здатність дорівнює 213 мм.

10 Приклад 6

Суміш органічних речовин у кількості 43,2 г, що складається з 10 г вищих спиртів фр. C₁₂-C₁₄ із середньою молекулярною масою 198 г, 30 г вищих спиртів фр. C₈-C₁₀ з середньою молекулярною масою 142 г і 3,2 г моноетаноламиду жирних кислот кокосової олії з середньою молекулярною масою 270 г (співвідношення компонентів відповідно 1:3: 0,32) нагрівають до 70 °С при перемішуванні, охолоджують до 40 °С, сульфатують в умовах прикладу 1, але з пониженням температури реакційної суміші до 32 °С і нейтралізують в умовах прикладу 1. Одержано 129,2 г нейтралізованої реакційної маси.

Піноутворююча здатність дорівнює 209 мм.

20 Приклад 7

Суміш органічних речовин у кількості 43,2 г, що складається з 10 г вищих спиртів фр. C₁₂-C₁₄ із середньою молекулярною масою 198 г, 30 г вищих спиртів фр. Ся-Сю з середньою молекулярною масою 142 г і 3,2 г моноетаноламиду жирних кислот кокосової олії з середньою молекулярною масою 270 г (співвідношення компонентів відповідно 1:3:0,32) нагрівають до 55 °С при перемішуванні, охолоджують до 40 °С, сульфатують в умовах прикладу 1, але з пониженням температури реакційної суміші до 36 °С і нейтралізують в умовах прикладу 1. Одержано 129,2 г нейтралізованої реакційної маси.

Піноутворююча здатність дорівнює 209 мм.

30 Приклад 8

Суміш органічних речовин у кількості 43,2 г, що складається з 10 г вищих спиртів фр. C₁₂-C₁₄ із середньою молекулярною масою 198 г, 30 г вищих спиртів фр. C₈-C₁₀ з середньою молекулярною масою 142 г і 3,2 г моноетаноламиду жирних кислот кокосової олії з середньою молекулярною масою 270 г (співвідношення компонентів відповідно 1:3: 0,32) нагрівають, охолоджують, сульфатують і нейтралізують в умовах прикладу 1, однак сульфатують газоподібним триоксидом сірки, розведеним осушеним повітрям до концентрації 8 % об. триоксиду сірки. Витрата триоксиду сірки 1,26 г/хв. Молярне співвідношення триоксиду сірки до суміші яка піддається сульфатуванню 1,15:1,0. Одержують 129,2 г нейтралізованої реакційної маси.

Піноутворююча здатність дорівнює 200 мм.

40 Приклад 9

Суміш органічних речовин у кількості 43,2 г, що складається з 10 г вищих спиртів фр. C₁₂-C₁₄ із середньою молекулярною масою 198 г, 30 г вищих спиртів фр. C₈-C₁₀ з середньою молекулярною масою 142 г і 3,2 г моноетаноламиду жирних кислот кокосової олії з середньою молекулярною масою 270 г (співвідношення компонентів відповідно 1:3:0,32) нагрівають до 70 °С при перемішуванні, охолоджують до 45 °С, сульфатують з пониженням температури реакційної суміші до 34 °С хлорсульфоновою кислотою. Витрата хлорсульфонової кислоти 1,38 г/хв. Молярне співвідношення сульфатуючого агенту до суміші органічних речовин 1,05:1,0. Час сульфатування 24 хв. Далі нейтралізують в умовах прикладу 1 з додаванням 61,4 г 25 мас. % водного розчину триетаноламіну. Одержано 136,5 г нейтралізованої реакційної маси.

Піноутворююча здатність дорівнює 215 мм.

50 Приклад 10

Суміш органічних речовин, що складається з вищого спирту фр. C₁₂-C₁₄ із середньою молекулярною масою 198 г, вищого спирту фр. C₈-C₁₀ із середньою молекулярною масою 142 г і моноетаноламиду жирних кислот кокосової олії з середньою молекулярною масою 270 г (співвідношення компонентів відповідно 1:3:0,32) нагрівають до 70 °С, потім охолоджують до 45 °С і безперервно подають у вертикальний реактор плівкового типу з внутрішнім діаметром 5 мм і завдовжки 800 мм, оснащений охолоджуючою сорочкою, підводячими штуцерами у верхній частині реактора і відвідним патрубком в нижній частині. Витрата суміші зазначених органічних

речовин 6,2 г/хв. Сульфатуючий агент - газоподібний триоксид сірки, розбавлений осушеним повітрям до концентрації 6 % об. триоксиду сірки також безперервно подають у верхню частину реактора в кількості 2,48 г/хв. Молярне співвідношення триоксиду сірки до суміші органічних речовин 1,1:1,0. Для створення змінного температурного режиму процесу сульфатування в сорочку реактора подають протитечією до напрямку руху реакційної маси охолоджуючу воду. При цьому температури реакційної маси на виході реактора 34 °С. Реакційну масу що виходить з реактора дегазують в циклоні і нейтралізують до рН 7,5-9 з додаванням 12,2 г/хв. 25 мас. % водного розчину триетаноламіну при 20÷50 °С. Вихід нейтралізованої реакційної маси 20,5 г/хв.

Піноутворююча здатність дорівнює 220 мм.

10 Приклад 11

Суміш органічних речовин що складається з вищих спиртів фр. C₁₂-C₁₄ із середньою молекулярною масою 198 г, вищих спиртів фр. C₈-C₁₀ з середньою молекулярною масою 142 г і моноетаноламідом жирних кислот кокосової олії з середньою молекулярною масою 270 г зі співвідношенням компонентів у суміші відповідно 1:3:0,32 нагрівають, охолоджують, сульфатують в умовах прикладу 10, але нейтралізують до рН 7,5-9 з додаванням 9,2 г 15 мас. % водного розчину гідроксиду натрію при 20÷50 °С. Вихід нейтралізованої реакційної маси 17,5 г/хв.

Піноутворююча здатність дорівнює 220 мм.

20 Приклад 12

20 Був випробуваний варіант аналога - прототипу (приклад № 2 з прототипу).

В циліндричний реактор з внутрішнім діаметром 30 мм і висотою 210 мм, оснащений лопастковою мішалкою, охолоджувальною рубашкою, термометром і штуцерами для подачі реагентів і відведення рідких і газоподібних продуктів поміщають 82 г суміші органічних речовин, що складається з 5 мас. % (4,1 г) моноетаноламідом синтетичних жирних кислот фр. C₁₀-C₁₆ з середньою молекулярною масою 264 г і 95 мас. % (77,9 г) з вищого спирту фр. C₁₀-C₁₈ з середньою молекулярною масою 216 г. Встановивши початкову температуру суміші 70 °С починають подавати в реактор газоподібний триоксид сірки, розбавлений осушеним повітрям до концентрації 4 % об. Витрата триоксиду сірки 1,65 г/хв. Час сульфатування 21 хв. Молярне співвідношення триоксиду сірки до суміші, що піддається сульфатуванню 1,15:1,0. Одночасно з початком подачі в реактор триоксиду сірки здійснюють плавне зниження температури реакційної маси до 42 °С до закінченні реакції сульфатування. Після припинення подачі в реактор триоксиду сірки протягом 15 хв. продовжують перемішування реакційної маси до повного припинення виділення газоподібних продуктів реакції, після чого її нейтралізують до рН 7,5-8,0 з додаванням 113 г 15 мас. % водного розчину гідроксиду натрію при 20-60 °С. Одержують 227 г нейтралізованої реакційної маси.

35 Піноутворююча здатність дорівнює 180 мм.

Порівняльні показники пропонованого та відомого способів наведені у наступній таблиці.

Порівняльні показники пропонованого та відомого способів

Приклад	Співвідношення компонентів в суміші: вищий спирт фр. C ₁₂ -C ₁₄ : вищий спирт фр. C ₈ -C ₁₀ : моноетаноламід жирних кислот кокосової олії	Температура нагрівання суміші, °С	Температура реакції сульфатування, °С		Піноутворююча здатність, мм
			Початок	Закінчення	
Пропонований					
1	1:3:0,32	70	50	34	217
2	1:2:0,24	70	50	34	210
3	1:4:0,6	70	50	34	208
4	1:3:0,32	60	50	34	207
5	1:3:0,32	80	50	34	213
6	1:3:0,32	70	40	32	209
7	1:3:0,32	70	55	36	209
8	1:3:0,32	70	55	34	200
9	1:3:0,32	70	45	34	215
10	1:3:0,32	70	45	34	220
11	1:3:0,32	70	45	34	220
Відомий					
12 (аналог прикладу 2 прототипу)	95 % вищого спирту + 5 % моноетаноламіду СЖК	-	70	42	180

5 Як видно з таблиці, запропонований спосіб у порівнянні з прототипом за рахунок сульфатування суміші органічних речовин: вищий спирт фр. C₁₂-C₁₄, вищий спирт фр. C₈-C₁₀ і моноетаноламід жирних кислот кокосової олії при співвідношенні компонентів у суміші відповідно 1:2÷4:0,24÷0,6 дозволяє одержати ПАР з високими поверхнево-активними властивостями: піноутворююча здатність збільшилася на 27-40 % абс.

Джерела інформації:

- 10 1. Патент ФРН № 1088048. 120 23/02, 1962.
2. А.с. СРСР № 1051068 кл. С 07 С 143/155, опубл. 1983.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

15 Спосіб одержання поверхнево-активної речовини сульфатуванням суміші моноетаноламіду жирних кислот і вищих спиртів з 10÷18 атомами вуглецю газоподібним триоксидом сірки, розведеним інертним газом до 4÷8 % об. або хлорсульфоновою кислотою при мольному співвідношенні вихідних реагентів, рівному 1:1,05÷1,15, при підвищеній температурі і її зниженні до кінця реакції з наступною нейтралізацією реакційної маси водним розчином триетаноламіну або водним розчином гідроксиду натрію до рН 7,5÷9 при температурі 20÷50 °С, який
20 **відрізняється** тим, що суміш вищих спиртів фр. C₁₂-C₁₄, вищих спиртів C₈-C₁₀ і моноетаноламіду жирних кислот кокосової олії при співвідношенні компонентів суміші відповідно 1:2÷4:0,24÷0,6 підігривають до температури 60÷80 °С, охолоджують до температури 55÷40 °С і сульфатують з пониженням температури до 36÷32 °С.

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601