

**Facultatea Chimie Industrială București**  
**Disciplina Tehnologie Chimică Organică**

**Colectiv:**

**Radu Avram**  
**Ioan Călinescu**  
**Lambrache Papahagi**  
**Angela Lupu**  
**Ion Iliuță**  
**Petre Chipurici**

# **SURFACTANȚI**

**Sinteze**

București – 2004

## CUPRINS

1. Introducere
2. Surfactantii și mediul înconjurător
3. Biodegradabilitatea surfactanților
4. Materii prime pentru surfactanți
  - 4.1. Produse naturale
    - 4.1.1. Grăsimi și uleiuri
      - a) Prelucrarea materiilor prime naturale
        - Hidroliza grăsimilor
        - Hidroliza cerurilor
        - Esterificarea acizilor grași
        - Transesterificarea grăsimilor și uleiurilor
    - 4.1.2. Hidrați de carbon
      - a) Monozaharide
      - b) Dizaharide
      - c) Polizaharide
  - 4.2 Produse petrochimice
    - 4.2.1. n-Alcani
      - a) Separarea n-alkanilor prin cristalizare
      - b) Separarea n-alkanilor prin aductare cu uree
      - c) Separarea n-alkanilor cu ajutorul sitelor moleculare
    - 4.2.2. Alchene liniare
      - a) Cracarea parafinei
      - b) Dehidrogenarea catalitică a n-alkanilor
      - c) Oligomerizarea etenei
      - d) Disproporționarea alchenelor
    - 4.2.3. Alcoolii grași
      - a) Alcoolii primari prin hidrogenarea esterilor metilici ai acizilor grași
      - b) Oxoalcoolii
      - c) Alcoolii prin sinteza Ziegler
      - d) Alcoolii secundari prin oxidarea n-alkanilor
    - 4.2.4. Liniar alchilbenzeni
      - a) Alchilarea benzenului cu cloruri de alchil
      - b) Alchilarea benzenului cu alchene
    - 4.2.5. Alchil amine
      - a) Metil și etilamine
      - b) Alchilamine grase
    - 4.2.6. Etilen oxid
5. Sinteza surfactanților
  - 5.1. Surfactanți anionici
    - 5.1.1. Săpunuri
      - a) Saponificarea
      - b) Săpunul de toaleta
    - 5.1.2. Alchilsulfatii
      - a) Sulfatarea alcoolilor
      - b) Sulfatarea eterilor

- c) Sulfatarea alchenelor
- 5.1.3. Alchilsulfonati
  - a) Sulfonarea alchilbenzenilor
  - b) Sulfoclorurarea n-alcanilor
  - c) Sulfooxidarea n-alcanilor
  - d) Sulfonarea alchenelor
  - e) Sulfonarea esterilor metilici ai acizilor grași
  - f) Alchilsulfosuccinați
- 5.2. Surfactanți cationici
- 5.3 Surfactanți neionici
  - 5.3.1 Produsi polietoxilati
    - a) Etoxilarea alcoolilor grași
    - b) Etoxilarea acizilor grași
    - c) Etoxilarea aminelor grase
  - 5.3.2 Mono și digliceridele acizilor grași
  - 5.3.3 Surfactanți pe baza de hidrați de carbon

## 6. Exemple de subiecte

## I. INTRODUCERE

Agentii activi de suprafata, pe scurt surfactanții, sunt substante chimice care, în solutii se concentreaza la suprafata și solubilizeaza materiale care au o mica afinitate unele fata de altele. Acumulandu-se pe suprafetele de separare, surfactanții sunt capabili sa modifice puternic, chiar în concentratii foarte mici, proprietățile superficiale ale lichidelor în care se dizolva.

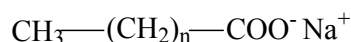
Surfactantii prezinta o structura moleculara asimetrica, compusa din doua parti, cu proprietăți fundamentale diferite: una nepolara sau slab polara (hidrocarbonata) și alta puternic polara (ionizabila sau neionizabila). Partea nepolara este insolubila în apa (hidrofoba) și în lichide puternic polare dar este usor solubila în uleiuri (lipofila) și în general în lichide nepolare. Partea polara, din contra, este hidrofila. Datorita diverselor afinitati pe care le prezinta pentru diferitele faze, astfel de molecule se numesc amfifile.

Acumularea surfactanților la interfete se datoreaza structurii asimetrice a moleculelor lor, care prezinta afinitati diferite fata de diferitele faze care formeaza sistemul. Stratul de adsorbție care se formeaza serveste ca legatura între fazele insolubile (de exemplu apa-ulei).

Industrial surfactanții se impart în patru categorii bazate pe sarcina electrica prezenta în moleculele lor în solutii: surfactanții anionici au un ion negativ în gruparea polara iar surfactanții cationici un ion pozitiv. Surfactantii neionici nu au sarcina electrica. Surfactantii amfolitici au fie o sarcina negativa, fie una pozitiva în functie de pH-ul solutiei. Fiecare din acestea are partea nepolara constituita dintr-o grupa hidrocarbonata ce difera ca dimensiune moleculara și complexitate.

Schematic, cele patru tipuri de surfactanți pot fi prezentate astfel:

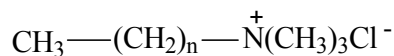
a) Surfactanti anionici



grupa hidrofoba

grupa hidrofila cu sarcina negativa

b) Surfactanti cationici



grupa hidrofoba

grupa hidrofila cu sarcina pozitiva

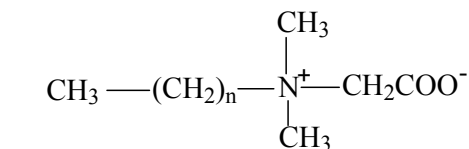
c) Surfactanti neionici



grupa hidrofoba

grupa hidrofila formata din mai multe grupe de hidratare fara sarcini

d) Surfactanti amfolitici



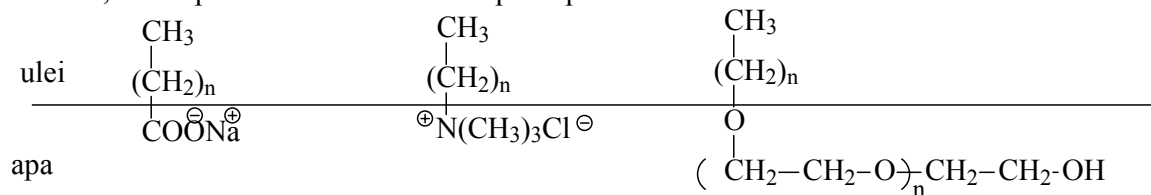
grupa hidrofoba

Grupa hidrofila cu sarcina pozitiva sau negativa, functie de pH-ul solutiei

Surfactantii avand în aceeași molecula elemente de structura nepolare (sau foarte slab polare, ca de exemplu catenele alchilice) și elemente de structura puternic polare (grupele functionale ionizate sau nu) se adsorb la interfete în straturi monomoleculare orientate.

Intre grupele hidrofile polare și moleculele apei, de asemenea polare, au loc puternice interactiuni care determina hidratarea acestor grupe catre interiorul fazei apoase. Grupele hidrofile tind sa aduca molecula de surfactant în solutie, iar cele hidrofobe sa o scoata din solutie. Aceasta situatie determina fenomenele de adsorbție orientata.

În cazul unui sistem ulei-apa, orientarea moleculelor unora din surfactanții enumerati mai sus, este reprezentata de schema de principiu urmatoare:



Modificarile interactiunilor la suprafetele de separare între faze au drept consecinta modificari ale proprietăților fizico-chimice ale sistemelor eterogene ca: modificarea tensiunii superficiale, modificarea energiei de adeziune între faze, a formei și marimii volumului ocupat de o anumita faza, etc.

Aceste modificari stau la baza unui mare numar de fenomene cu aplicatii industriale importante: umectare, emulsionare, spumare, detergenta (spălare), etc.

## 2. SURFACTANTII ȘI MEDIUL INCONJURATOR

La fel ca în multe industrii și în industria surfactanților se pune un mare accent pe dezvoltarea produselor care au un impact minim asupra mediului inconjurator și siguranta maxima în utilizare. Surfactantii, asemanator cu alte produse nu sunt consumati în timpul folosirii lor și constituie o problema potentiala de rezolvare a reziduurilor care se formeaza. Fiind solubili, ei se scurg și se dilueaza nedefinit cu alte ape uzate. Dacă procesele naturale din apele curgatoare sau procesele accelerate artificial în instalatiile de tratare a apelor reziduale îi transforma în produși finali inofensivi, nu exista probleme de rezolvare a reziduurilor. Asa stau lucrurile cu sapunul pe care bacteriile îl degradeaza biochimic.

În mod asemanator, bacteriile degradeaza biochimic multi surfactanți sintetici, în special pe aceia care au grupe nepolare formate din hidrocarburi liniare.

Din nefericire, unii surfactanți sintetici care se fabrica în cantitati mari, cum este alchibenzen sulfonatul de sodiu, la început, nu au fost de acest tip. Rezistenti la biodegradare ei persista și spumeaza în instalatiile de tratare și chiar în râuri, oriunde se gasesc în cantitati suficiente.

O consecinta nedorita a folosirii surfactanților nebiodegradabili este ca ei nu pot fi usor indepartati din apele de suprafata (lacuri, rauri). Produc spuma la concentratii foarte mici, care este inestetica și nu permite aerarea apelor. Apele fara oxigen sunt moarte din punct de vedere biologic.

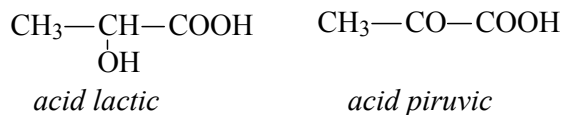
În evaluarea ecologica a surfactanților trebuie sa se tina seama de doi parametrii:

- biodegradabilitatea
- toxicitatea față de fiintele acvatice

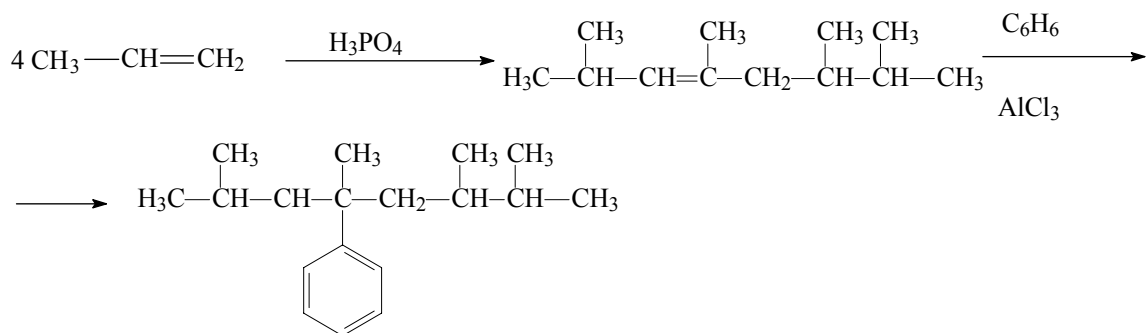
Biodegradabilitatea surfactanților constituie o problema deosebita ce este legata direct de cresterea consumului de surfactant care atrage dupa sine și cresterea concentratiei lor în apele reziduale. Una din posibilitatile de evitare a acumularii surfactanților în apele reziduale este folosirea unor produse usor biodegradabile sub actiunea microorganismelor.



Acizii nenaturali, cu numar impar de atomi de carbon, obtinuti prin oxidarea n-alcanilor, se degradeaza până la acid propionic. Acesta este transformat în acizii lactic și piruvic.



Alchilbenzensulfonatii de sodiu cu structura ramificata sunt nebiodegradabili. Acesti produși au la baza alchilbenzeni obtinuti pe calea tetramerizarii propenei și aditia amestecului obtinut puternic ramificat de dodecene, la benzen:

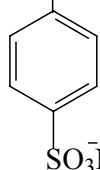
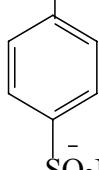
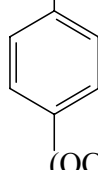


Tetramerizarea propenei ca și alchilarea benzenului prin reacția Friedel-Crafts, are loc prin intermediul ionilor de carboniu în care are loc regruparea scheletului de carbon. In reacția prezentata mai sus, structura tetramerului propenei și a dodecilbenzenului este prezentata doar în una din numeroasele formule posibile.

Surfactantii obtinuti pe baza de dodecilbenzen cu structura ramificata au un mare dezavantaj- ei se supun suficient de incet descompunerii biochimice. Aceasta inseamna ca o parte insemnata a dodecilbenzensulfonatului de sodiu, care ajunge în sistemul de canalizare edilitara trece fara transformari prin instalatia de purificare a apei și ajunge în lacuri și rauri ducând la aparitia spumei nedorite la suprafata apelor naturale și purificate. O astfel de spuma este nedorita nu numai din punct de vedere estetic, dar și pentru faptul ca ea îngreunează puternic procesul de purificare a apei întrucât împiedica transferul normal al oxigenului atmosferic în apele naturale. De aici rezulta ca utilizarea surfactanților, care nu se descompun biochimic, în zonele cu densitate mare de populatie, este complet inadmisibilă.

Alchilbenzensulfonatii de sodiu cu catena alchilica dreapta se supun mult mai repede descompunerii biochimice. Se incadreaza în grupa de surfactanți biodegradabili.

Tabelul 1 Relatia dintre structura și biodegradabilitate pentru unii surfactanți.

| Surfactant   | Formula chimica   | Biodegradabilitate % |
|--|---|----------------------|
| Sapun  | $\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{16}\text{---COO}^-\text{Na}^+$   | 100                  |
| Alchilbenzensulfonat de sodiu                      | $\text{CH}_3\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{---}\text{CH}_3$  | 50-60                |
| Liniar alchilbenzensulfonat de sodiu               | $\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_9\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{---}\text{CH}_3$    | 90                   |
| Nonilfenoletoxilat                                 | $\text{CH}_3\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{---}\text{CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_3$     | 30                   |
| Laurilsulfat de sodiu                              | $\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{11}\text{---O---SO}_3^-\text{Na}^+$  | 100                  |
| Alcool lauric etoxilat                             | $\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{11}\text{---(OCH}_2\text{---CH}_2)_9\text{OH}$   | 100                  |
| Eter sulfat de sodiu al alcoolilor grași secundari | $\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---}\underset{\text{(OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{O---SO}_3^-\text{Na}^+}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_6\text{---}\text{CH}_3$   | ~ 100                |

Rezultatele favorabile din punct de vedere ecologic pentru sulfatii alcoolilor grași sunt datorate excelentei lor biodegradabilitati, adica ei isi pierd proprietățile lor de surfactanți aproape complet intr-un timp foarte scurt (biodegradare primara); viteza și marimea degradarii prezinta toate caracteristicile produselor naturale. Rezultate contrare se obtin în cazul surfactanților bazati pe alcooli cu catene ramificate (ex. alcool izotrideclic).



# 1. MATERII PRIME PENTRU SURFACTANTI

## 1.1. Produse naturale

Produsele naturale sunt excelente materii prime pentru fabricarea surfactanților utilizați în cele mai diverse domenii. În plus prezintă avantajul de a fi regenerabile, netoxice iar surfactanții obținuți din ele, au o foarte bună degradabilitate.

Doa sunt sursele principale din care provin aceste produse: animala și vegetala și sunt formate, în special din grăsimi, uleiuri și hidrați de carbon. Totodată aceste produse sunt folosite ca hrană pentru populație, și, în acest scop, necesarul este în continuă creștere. Rămâne ca în scopuri industriale să se folosească doar produsele improprii consumului uman.

### 1.1.1. Grăsimi și uleiuri

Grăsimile și uleiurile care se obțin atât din surse vegetale cât și animale, sunt formate din esterii rezultați dintr-o moleculă de glicerina și trei molecule, în general diferite, de acizi grași, adică din trigliceride. Unele grăsimi solide cum este uleiul de cocos, conține mari cantități de acizi grași saturați de la C<sub>6</sub> (capronic) până la C<sub>14</sub> (miristic) în timp ce altele conțin predominant acizi saturați C<sub>16</sub> (palmitic) și C<sub>18</sub> (stearic) și acizi nesaturați C<sub>18</sub>(oleic). În compoziția uleiurilor vegetale, de exemplu uleiul de bumbac și uleiul de soia, intră în principal acizi nesaturați (oleic și linoleic). În grăsimile animale se găsesc în principal acizi saturați C<sub>16</sub> (palmitic) și C<sub>18</sub> (stearic) cu impurități mici de acizi nesaturați C<sub>18</sub>. Grăsimile de pește conțin acizi puternic nesaturați.

Toate grăsimile naturale conțin acizi primari sau în marea lor majoritate primari, cu număr par de atomi de carbon, în catene liniare. În tabelul 2 sunt prezentate caracteristicile tehnice și compoziția unor uleiuri și grăsimi.

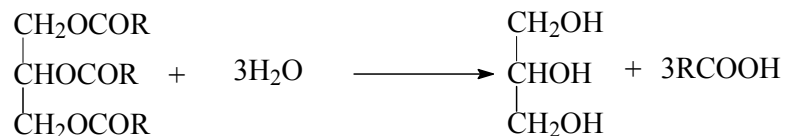
### Prelucrarea materiilor prime naturale

Grăsimile naturale comerciale conțin în cantități mici numeroase substanțe ca fosfatide, carbohidrați, hidrocarburi, steroizi, materii colorate, etc. Pentru a se obține acizi și esteri de calitate superioară trebuie să se folosească materii prime pure. Pentru a obține acizi și esteri de calitate superioară trebuie să se folosească materii prime pure. Prima operație de prelucrare a grăsimilor și uleiurilor este o pretratare care are în vedere îndepărtarea impurităților, care, de regulă, se realizează prin adsorbție pe diferiți adsorbanti.

#### Hidroliza grăsimilor

Acizii carboxilici superiori, cunoscuți în general sub denumirea de acizi grași, se obțin în cea mai mare parte prin scindarea grăsimilor și uleiurilor.

Scindarea grăsimilor este o reacție de hidroliză în mediul apos, catalizată de acizi și baze.



În acest proces, catalizatorii au și rolul de a forma emulgatori cu ajutorul cărora, prin emulsionarea apei cu grăsimile, se asigură contactul cât mai intim dintre apă și grăsime. În cazul utilizării catalizatorilor alcalini, rolul de emulgator îl are săpunul care se formează, iar

în cazul catalizatorilor acizi ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sulfatul rezultat în condiții mai energice (30-35 bari și  $240^\circ\text{C}$ ). Hidroliza poate avea loc și fără catalizator.

În tabelul 3 sunt prezentate principalele caracteristici ale acizilor obținuți. După cum se vede, acizii monocarboxilici superiori cu număr par de atomi de carbon arată o creștere regulată a punctelor de topire și de fierbere odată cu creșterea catenei. Termenii superiori nu pot fi distilați decât în vid; la presiunea normală se descompun la temperatura inferioară punctului de fierbere.

Acizii grași se folosesc pentru sinteza a diverse produse printre care săpun și surfactanți.

### Hidroliza cerurilor

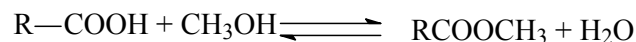
Cerurile sunt esteri ai acizilor monocarboxilici superiori cu alcooli monohidroxic primari superiori. Atât acidul cât și alcoolul au catenă normală.

Cerurile naturale (de exemplu ceara de albine) sunt întotdeauna amestecuri de mai mulți esteri, cu cantități variabile de acizi liberi, alcooli liberi și alcani.

Din grăsimea unor animale marine cum este casalotul, se izolează o ceară solidă (spermaceti) și o ceară lichidă. Uleiul de spermaceti este scindat prin încălzire, cu o soluție concentrată de  $\text{NaOH}$  la aprox.  $300^\circ\text{C}$ . Alcoolii rezultați sunt separați de săpun prin distilare în vid. Cantitatea de alcooli obținută este de aproximativ 35% față de ulei. Acizii grași din uleiul de spermaceti, prin hidrogenare sub presiune, pot fi transformați în alcooli grași.

### Esterificarea acizilor grași

Esterii metilici ai acizilor grași se obțin pe scară mare fie prin esterificarea acizilor grași fie prin transesterificarea grăsimilor cu metanol. Esterificarea acizilor grași are loc conform reacției:



Esterificarea este o reacție de echilibru. Prin utilizarea unui exces de alcool esterificarea este favorizată.

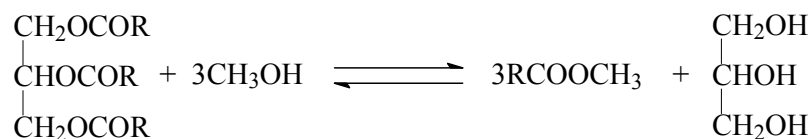
Reacția de echilibru este influențată de concentrația apei în amestecul de reacție. Pentru a realiza o esterificare completă, apa este îndepărtată în mod continuu. Viteza de reacție poate fi marită prin creșterea temperaturii sau prin folosirea de catalizatori alcalini sau acizi.

Tehnic esterificarea este condusă la presiuni și temperaturi de  $200-250^\circ\text{C}$ .

Indicele de aciditate este folosit atât pentru urmărirea calității produsului cât și pentru controlul procesului.

### Transesterificarea (alcooliza) grăsimilor și uleiurilor

Prin termenul de transesterificare (alcooliza) se înțelege înlocuirea unui alcool component al unui ester, cu altul. Reacția următoare arată transesterificarea gliceridelor cu metanol.



Transesterificarea este ca și esterificarea o reacție la echilibru. Aici, de asemenea, echilibrul poate fi deplasat în favoarea esterului metilic cu un exces de metanol sau prin îndepărtarea glicerinei.

Înlocuirea glicerinei din grăsimi cu un alcool monovalent ca metanolul se realizează fără dificultăți la temperaturi scăzute și la presiune normală. Procesul necesită uleiuri și grăsimi preneutralizate. Materia primă (ex. ulei de nucă de cocos) este amestecată la aprox.

50-70<sup>0</sup>C cu un exces de metanol pur în prezența de catalizator alcalin. Glicerina se separă practic fără apă la fundul reactorului după un timp de reacție adecvat.

Reacția de transesterificare este completă când esterul metilic nu mai conține glicerina. Reacția poate fi accelerată prin creșterea temperaturii sau prin adăugare de catalizatori acizi sau bazici. Obținerea tehnică a esterului metilic folosește instalația în flux continuu. Se poate opera la presiune normală la 70 <sup>0</sup>C la fel ca și la 90 bari și 240 <sup>0</sup>C. Grasimea sau uleiul, respectiv metanolul care este adăugat în exces (câteva moli) se introduc continuu cu o pompă dozatoare. Cantitățile necesare de catalizator se adaugă simultan în amestecul de reacție. Glicerina obținută are o puritate de peste 90% . Esterul metilic este distilat în vid.

### 4.1.3 Hidrați de carbon

Pentru obținerea surfactanților cei mai importanți hidrați de carbon sunt: monozaharidele, dizaharidele și polizaharidele.

#### a) Monozaharide

Sunt structuri organice de tip polihidroxialdehide sau polihidroxiketone, cu grupa carbonil parțial modificată prin formare de semiacetali interni.

D(+)-glucoza constituie monozaharida (hexoza) cea mai importantă pentru sinteza derivatilor tensioactivi cu schelet zaharidic (derivati esterici sau alchilglucozidici) și totodată, reprezintă probabil cea mai răspândită unitate structurală a lumii vii.

Structura este reprezentată de fapt de un echilibru între forma deschisă, poliolică și forma ciclică, semiacetalică, derivată formal de la scheletul piranului și denumită în consecință glucopiranoza (Fig.1b). În practică se utilizează două tipuri de formule de structură, scrise, una pentru structura plană poliolică, cealaltă, mai reală, descriind forma spațială a moleculei de glucopiranoza (forma “scaun” tipică ciclurilor saturate de 6 atomi, cu atomii de H în poziția ecuatorială, din motive de minim energetic și maxim de stabilitate).

D-(+)-glucoza sau D-glucoza (glucopiranoza) este cea mai importantă dintre zahăruri și este practic prezentă peste tot în lumea vegetală. Industrial se obține din amidon (din cereale sau din cartofi) prin hidroliză cu HCl diluat sub presiune.

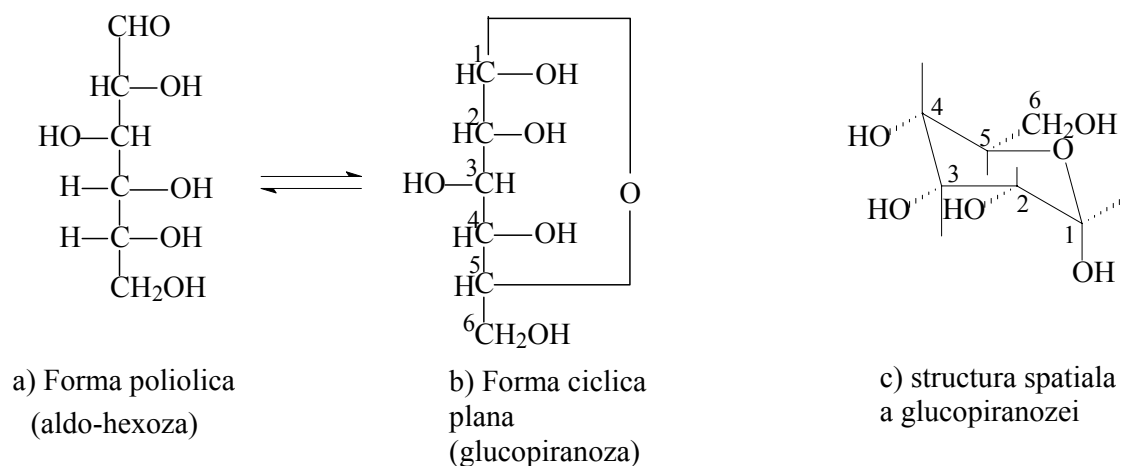


Fig.1 Tipuri de formule pentru D-(+)-glucoza

Produsele comercializate sunt siropul de glucoză (32-40% glucoză), glucoza solidă (65-70% glucoză), glucoza cristalizată monohidrat și glucoza anhidră.

### b) Dizaharide

Zaharoza (sucroza) este un dizaharid a carui molecula (fig.2) contine un rest de D-fructoza, legata printr-o punte de oxigen între 1,4'.

Zaharoza este continuta în cantitate mare în trestia de zahar și în sfecla de zahar.

Caracteristici:

- substanta alba, cristale monomoleculare
- p.t. 184-185<sup>0</sup>C
- mutarotatie  $[\alpha] = +66,4^0$

Nu da reacții specifice de reducere ale grupei carbonil (blocata). Grupele hidroxil dau reacții de esterificare, eterificare.

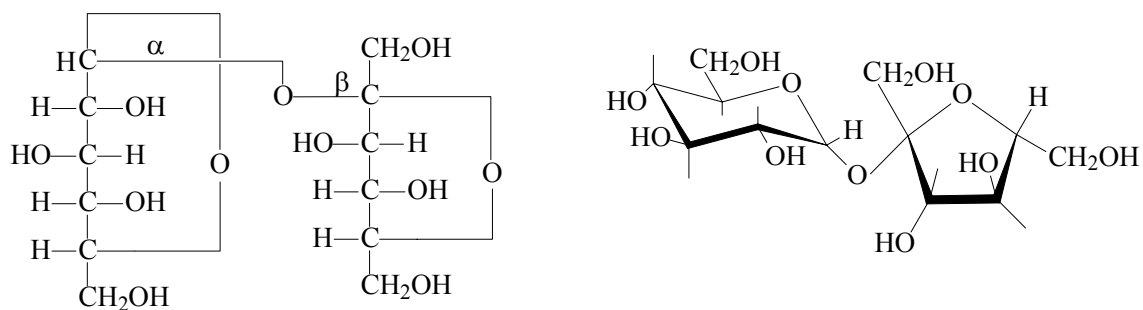


Fig.2 Tipuri de formule pentru zaharoza (sucroza)

Maltoza –este un dizaharid cu o legatura prin punte eterica între doua resturi de D-glucoza și apare în natura ca produs de degradare a amidonului(fig.3)

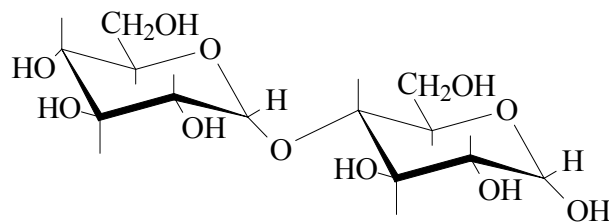


Fig.3 Structura maltozei

Caracteristici:

- substanta alba, cristalizata monohidrat
- p.t. 160-165<sup>0</sup>C (anhidru)
- mutarotatie  $[\alpha] = 128,6^0$

Spre deosebire de zaharoza, maltoza este un dizaharid cu actiune reductoare.

### c) Polizaharide

Amidonul – respectiv componenta acestuia cu lant liniar – amiloza – reprezinta hidratul de carbon cu cea mai mare importanta practica pentru sinteza surfactanților, în special pentru obtinerea glucozei și pentru unele procese de sinteza a glucozidelor.

Structura amilozei se caracterizeaza printr-o inlantuire de resturi de D-glucoza (Fig.4), legate prin legaturi de tip eteric ( $\alpha$ -glucozidice) între pozitiile 1,4 ale ciclurilor de glucoza vecine (figurate cu structuri piranozice)

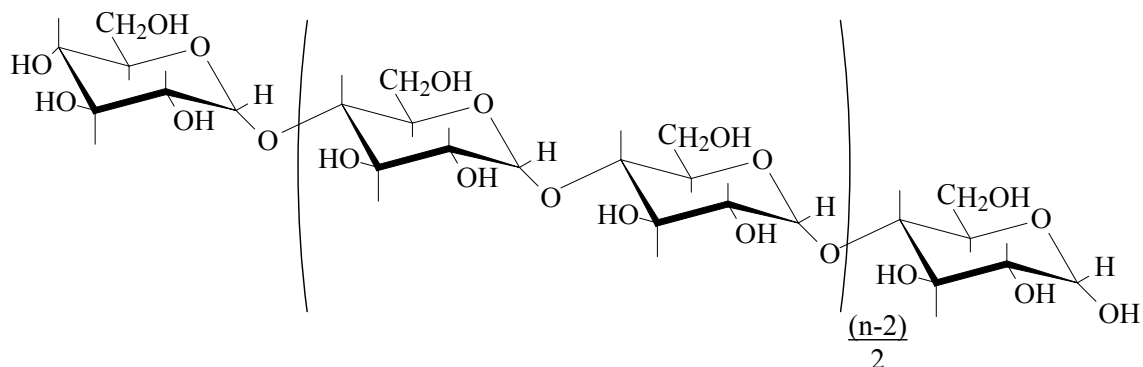


Fig.4 Structura amilozei (legaturi 1,4- $\alpha$  glucozidice)

Amiloza (denumire asimilată în continuare ca amidon) servește atât la obținerea D-glucozei prin hidroliză acida sub presiune cât și ca materie primă directă, în unele variante tehnologice de obținere a alchilglucozidelor.

## 4.2 PRODUSE PETROCHIMICE

Produsele petrochimice joacă un rol important în sinteza surfactanților constituind principalele materii prime pentru aceste sinteze. Cel mai important surfactant anionic, alchilbenzensulfonatul de sodiu, se obține numai din materii prime petroliere. O situație asemănătoare se întâlnește și în cazul substanțelor anionice și cationice.

### 4.2.1 n-Alcanii

Interesante pentru sinteza surfactanților sunt parafinele cu catene liniare (n-alcanii), componente nedorite în uleiurile lubrifiante. Frațiunile de petrol lampant și motorinele de la distilarea titeiului constituie surse valoroase pentru n-alcanii cu 10 până la 18 atomi de carbon.

#### a) Separarea n-alcanilor prin cristalizare

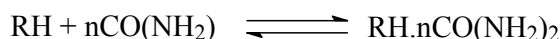
Pentru separarea parafinelor solide fracțiunile de uleiuri lubrifiante se dizolvă într-un solvent, de exemplu într-un amestec de metil-etil-cetona și benzen sau toluen. Fiecare component al solventului are un anumit rol. Cetona face ca parafina să cristalizeze într-o formă ușor filtrabilă iar hidrocarbura aromatică mărește solubilitatea uleiului.

Soluția obținută se răcește și cristalele de parafina astfel obținute sunt separate prin filtrare. Din filtrat, prin distilare se recuperează solventul (care se recirculă) și un ulei lubrifiant cu o calitate îmbunătățită.

#### b) Separarea n-alcanilor prin aductare cu uree

Ureea formează cu n-alcanii combinații cristaline, pe când izoalcanii, naftenele (cicloalcanii) sau hidrocarburele aromatice nu formează astfel de combinații. Pe această proprietate se pot separa n-alcanii de celelalte hidrocarburi.

Motorina se amestecă cu soluția apoasă de uree, saturată la 10-40 °C. n-alcanii formează cu ureea un complex solid (aduct) care se separă prin filtrare de celelalte hidrocarburi (care rămân în faza lichidă). În continuare aductul se descompune cu apa fierbinte, la 70-90 °C, pentru a separa o soluție apoasă de uree și n-alcanii. Procesul reversibil de formare a aductului poate fi reprezentat de ecuația:



La tratarea fractiunilor bogate în n-alcani se adauga și  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pentru ca amestecul sa nu devina vâcos. Deparafinarea cu uree este folosita pentru orice fractiune petroliera și nu necesita temperaturi scazute. Neajunsul metodei consta în selectivitatea relativ scazuta.

c) Separarea n-alkanilor cu ajutorul sitelor moleculare

Alcanii cu catena liniara, foarte puri, cu diferite lungimi de catena, folositi în chimia surfactanților (sulfoclorurare, sulfooxidare, etc) se separa din fractiunile petroliere cu ajutorul sitelor moleculare. În principiu, procesul consta în patrunderea n-alkanilor în golurile cu dimensiuni uniforme ale rețelei cristaline a sitelor moleculare, din care apoi sunt desorbiti. Hidrocarburile ramificate, combinatiile cu structura ciclica, avand dimensiuni mai mari decât porii rețelei cristaline nu pot patrunde în acestia.

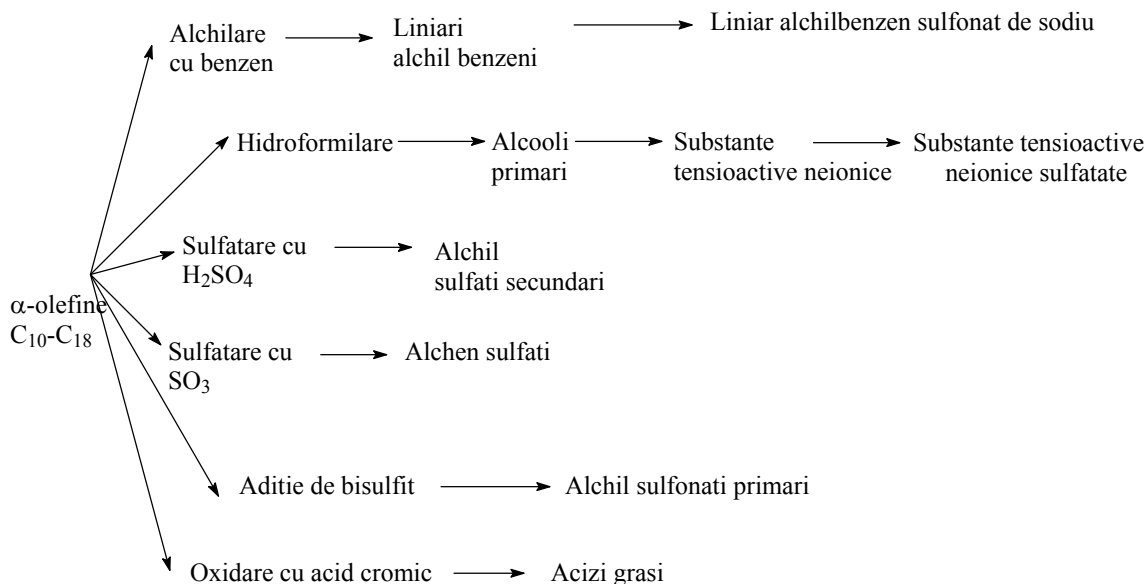
În tehnica se disting procedee de adsorbție, în faza gazoasa și în faza lichida. Separarea se realizeaza în doua stadii: adsorbție și desorbție. În primul stadiu, fractiunea petroliera, împreuna cu cantitati mici de gaz purtator este condusa în sistemul de adsorbție, care conține site moleculare tip X sau Y, în diferite forme cationice. Se lucreaza la  $300\text{-}350^\circ\text{C}$  și diferite presiuni. Desorbția n-alkanilor se poate realiza prin scaderea presiunii și ridicarea temperaturii. Dislocuirea se face cu ajutorul hidrocarburilor alifatice cu masa moleculara mica (pentan, hexan, etc).

Procedeul se caracterizeaza printr-o selectivitate ridicata și puritati ale n-alkanilor de 98-99,2%.

#### 4.2.2 Alchene liniare

În baza de materii prime pentru industria substantelor tensioactive,  $\alpha$ -olefinele superioare ocupa o pondere însemnata. Dintre acestea, cele mai utilizate sunt cele cu structura liniara și un numar al atomilor de carbon cuprins între 10 și 18.

Principalele directii de transformare a acestora în substante active pot fi redade schematic astfel:



Pentru obtinerea alchenelor cu structura liniara și masa moleculara ridicata, se cunosc o serie de procedee. Acestea sunt:

- cracarea parafinelor
- dehidrogenarea catalitica a n-alkanilor
- oligomerizarea etenei
- dispropotionarea alchenelor

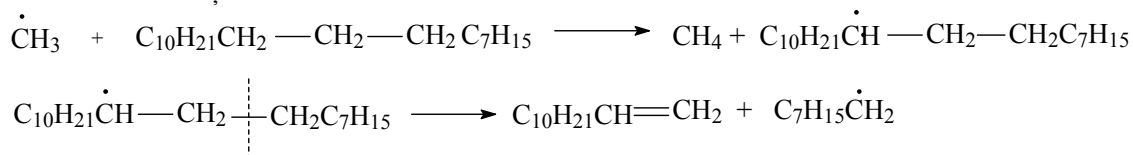
a) Cracarea parafinei

Cracarea termica a parafinelor se foloseste la scara industrială pentru obtinerea olefinelor lichide cu catena liniară formată din 5-20 atomi de carbon.

Pentru obtinerea  $\alpha$ -olefinelor superioare prin cracare termică, cea mai indicată materie primă pentru utilizare o constituie un amestec al parafinelor  $C_{14}$ -  $C_{34}$ .

În condiții blande de cracare, temperatura de aprox.  $550^{\circ}\text{C}$  și timp de sedere aproximativ 3 sec se obțin  $\alpha$ -olefine  $C_6$ - $C_{20}$  care sunt suficient de stabile în aceste condiții.

Formarea lor se desfășoară prin scindarea în poziție  $\beta$  a unor radicali secundari conform următoarelor reacții:



În acest fel se obține un amestec de  $\alpha$ -olefine cu o distribuție statistică în care conținutul fiecărei olefine este cu atât mai mic cu cât greutatea sa moleculară este mai mare.

Ca tehnologie, această fabricație în multe privințe se aseamăna cu piroliza produselor petroliere.

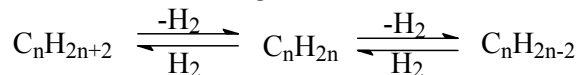
Scindarea se realizează într-un cuptor tubular la temperatura de aprox.  $550^{\circ}\text{C}$ . Pentru mărirea randamentului de olefine se recomandă utilizarea aburului. Pentru evitarea reacțiilor secundare de cracare, se efectuează o conversie mică a parafinei (20-25 %) și după separarea olefinelor, parafina se recirculă în proces. Cel mai mare interes îl reprezintă produsele lichide care se separă de gaze și se distilă cu separarea pe fracțiuni

$C_5$ - $C_8$   
 $C_9$ - $C_{10}$   
 $C_{11}$ - $C_{13}$   
 $C_{14}$ - $C_{18}$

Conținutul olefinelor în aceste fracțiuni reprezintă 70-80%. Din ele 90-95% sunt constituite din olefine cu dubla legătură la capătul catenei ( $\alpha$ -olefine), care reprezintă un interes special pentru sinteza surfactanților.

b) Dehidrogenarea catalitică a n-alcanilor

Reacțiile de dehidrogenare a alcanilor sunt niște reacții reversibile și consecutive:



Concomitent cu reacția principală de formare a olefinelor au loc și reacții secundare de cracare a alcanilor inițiali și a olefinelor formate, reacții de izomerizare, dehidrogenări avansate și ciclizări.

Din punct de vedere al efectului termic, majoritatea reacțiilor de dehidrogenare sunt endoterme.

Catalizatorii folosiți industrial sunt pe baza de metale (Cr, Ni, Pt, etc) depuse pe suporturi (în general  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) și diverși promotori (Li, As, etc).

Pentru obtinerea de olefine superioare ca materie primă se folosesc n-alcanii  $C_{10}$ - $C_{15}$  separați prin adsorbție pe site moleculare.

Este necesară diluarea hidrocarburii cu hidrogen care împiedică cocsificarea rapidă a catalizatorului și dezvoltarea reacțiilor succesive de dehidrogenare. Raportul molar  $\text{H}_2$  / n-alcani este de aprox. 7/1 și presiunea totală de 2-4 bari, ce nu este favorabilă conversiei la echilibru. Din acest motiv conversia atinge doar 11-14 %, la o selectivitate de aprox. 90% (secundar se formează diolefine, hidrocarburi aromatice, produși de cracare și izomerizare).

În olefine dubla legatură este distribuită statistic de-a lungul catenei. Dehidrogenarea are loc într-un reactor cu strat staționar de catalizator, în condiții adiabatice, la 460-500°C. După separarea hidrogenului și a produsilor de cracare, produsul de reacție se prelucrează în două moduri:

- Se folosește ca atare la alchilarea benzenului
- Se separă în n-alcani și n-alchene cu ajutorul sitelor moleculare, folosind n-alchenele pentru diverse sinteze.

Obținerea prin dehidrogenare a n-alchenelor superioare cu diferite poziții a dublei legături, s-a dovedit mai economică decât cracarea termică a parafinelor, ceea ce a permis aplicarea sa la scară industrială.

### c) Oligomerizarea etenei

Prin oligomerizarea etenei se obțin olefine cu catena liniară. Etena reacționează cu trietilaluminiu la 100 până la 120°C și presiune 100 bari prin inserția mai multor molecule de etena între aluminii și grupele etil și rezultă alchilaluminii cu masa moleculară mare.

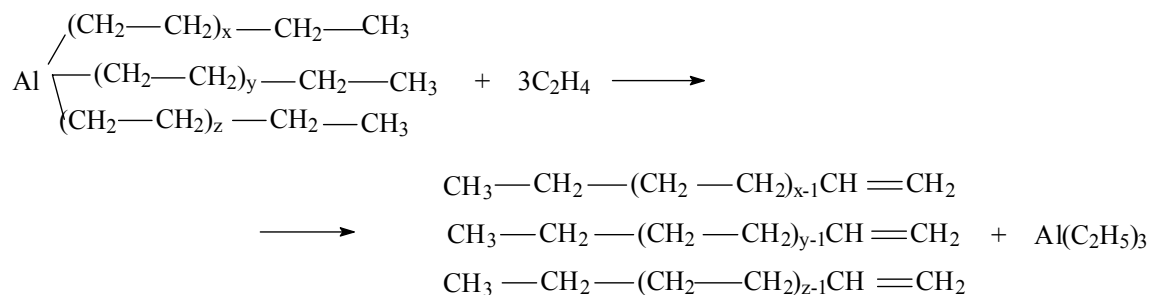
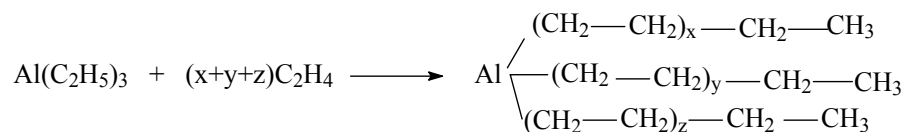
Procesul se realizează în două stadii:

- în primul stadiu etena reacționează cu trietilaluminii la temperatura moderată și presiune ridicată (100°C și 100 bari). În aceste condiții are loc creșterea catenei alchil:
- în stadiul al doilea are loc eliminarea alchenelor prin schimbarea condițiilor de reacție, în special ridicând temperatura la 200-300°C sau prin adăos de reactanți (nichel coloidal).

Prin aceasta se formează alchene superioare și se regenerează trietilaluminii, care se recirculă la primul stadiu. În acest mod, reacția totală constă în transformarea etenei în amestec de alchene superioare.

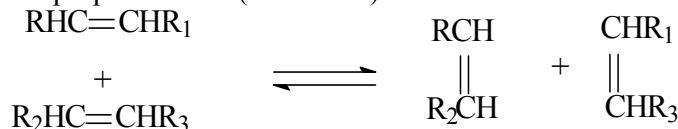
Metoda în două stadii de sinteză a  $\alpha$ -olefinelor se bazează pe realizarea separată a reacției de creștere și eliminare a grupelor alchilice. În primul reactor se introduce trietilaluminii și etilena, menținând temperatura la 100-130°C și presiunea de 90 bari. Produsul obținut este dirijat la al doilea reactor, unde în atmosfera de etilena are loc regenerarea trietilaluminii și formarea de  $\alpha$ -olefine. Acest proces are loc termic la 280-300°C sau catalitic în prezența nichelului. Randamentul în fracțiuni de  $\alpha$ -olefine pentru surfactanți (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>) atinge 75-80%.





#### d) Disproporționarea alchenelor

Disproporționarea ( metateza ) alchenelor se desfășoară după ecuația generală:



Procedul neobisnuit de rupere și formare a dublei legături probabil este condiționat de apariția intermediară a carbenilor  $\text{R}_2\text{C}\cdot$  și transformarea lor ulterioară.

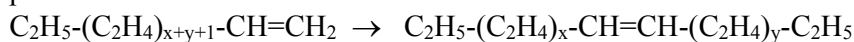
Aceste reacții sunt reversibile și aproape ca nu au efect termic. Drept urmare a acestui fapt conversia la echilibru depinde puțin de temperatură.

Reacția de disproporționare se desfășoară în prezența a numeroși catalizatori omogeni și eterogeni, din care cei mai buni sunt oxizii de molibden și wolfram, depuși pe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sau  $\text{SiO}_2$ . Activitatea ridicată a catalizatorilor se obține la  $150-400^\circ\text{C}$  și pentru mărirea productivității reacția se desfășoară la presiuni de 10-40 bari.

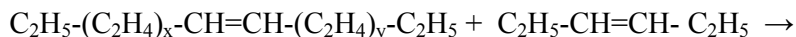
La oligomerizarea etenei, produsul cu grad mediu de oligomerizare aprox. 7, optim pentru sinteza  $\alpha$ -olefinelor destinate pentru obținerea surfactanților conțin un număr important de olefine  $\text{C}_4-\text{C}_{10}$  și  $\geq \text{C}_{20}$ . Prin izomerizarea și disproporționarea acestor olefine se mărește randamentul de olefine  $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$ .

Principalele reacții care au loc sunt:

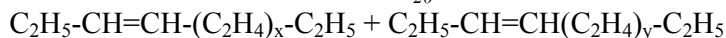
pentru izomerizare



pentru disproporționare



*Alchene cu catena  $> \text{C}_{20}$*



*Alchene cu catena  $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$*

Prin această randamentul total al olefinelor  $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$  crește până la 90%, însă jumătate din ele se obțin cu dubla legătură interioară. Acestea sunt valoroase pentru fabricarea surfactanților la a căror sinteză se produc izomerizări ale poziției dublei legături, cum sunt de exemplu alchilbenzensulfonatii de sodiu.

### 4.2.3 Alcoolii grași

Alcoolii grași ocupa un loc important în fabricarea surfactanților biodegradabili. Ei se obțin din două surse de materii prime: produse naturale (ceruri, uleiuri, grăsimi) și produse petrochimice (alcani, alchene).

Procesele de transformare ale acestor materii prime în alcoolii grași sunt :

- hidroliza cerurilor naturale
- hidrogenarea acizilor grași sau a esterilor acestora
- hidroformilarea alchenelor
- sinteza Ziegler
- oxidarea n-alkanilor

Nu toate metodele cunoscute de obținere a alcoolilor grași au importanța tehnică și economică. La scară industrială, în prezent se folosesc în special hidrogenarea sub presiune a esterilor acizilor grași (sau numai a acizilor), procesul Ziegler și hidroformilarea (sinteza oxo). Restul procedurilor au o importanță tehnică mai mică.

Aplicațiile practice ale alcoolilor grași se bazează pe proprietățile fizico-chimice ale acestora, care sunt o consecință a caracterului lor amfifilic. Aceasta rezultă din prezența în moleculă a unei grupe hidrofobe (o catenă hidrocarbonată) și o grupă hidrofilă care este constituită din grupa OH. Ei sunt insolubili în apă și se deosebesc de alcani prin polaritatea lor, datorată grupei hidroxil. Alcoolii inferiori sunt lichizi la temperatura mediului ambiant, iar cei superiori sunt solizi. În tabelul 4 sunt prezentate cele mai importante proprietăți fizico-chimice ale alcoolilor grași liniari saturați și nesaturați.

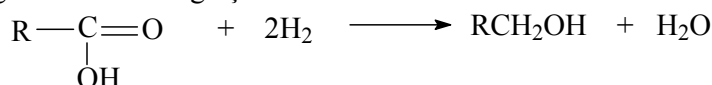
Tabel nr. 4. Proprietățile fizico-chimice ale principalilor alcoolii grași

| Denumire                 | Formula                            | Greutate moleculară | P.t.<br>°C | P.f. / pres.<br>°C / mm Hg | Indice OH<br>mg KOH<br>/g subst |
|--------------------------|------------------------------------|---------------------|------------|----------------------------|---------------------------------|
| n-decanol                | C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OH | 158                 | 7          | 231                        | 355                             |
| n-undecanol              | C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> OH | 172                 | 14         | 131/15                     | 326                             |
| n-dodecanol              | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OH | 186                 | 24         | 135/10                     | 301                             |
| n-tridecanol             | C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> OH | 200                 | 30         | 155/ 13                    | 280                             |
| n-tetradecanol           | C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> OH | 214                 | 38         | 160/10                     | 262                             |
| n-pentadecanol           | C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> OH | 228                 | 44         | -                          | 246                             |
| alcool cetilic, palmitic | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH | 242                 | 49         | 180/12                     | 232                             |
| n-heptadecanol           | C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> OH | 256                 | 54         | -                          | 219                             |
| n-octadecanol(stearic)   | C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> OH | 270                 | 58         | 202/10                     | 208                             |
| n-nonadecanol            | C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> OH | 284                 | 63         | 166/ 0,3                   | 197                             |
| n-eicosanol              | C <sub>20</sub> H <sub>41</sub> OH | 298                 | 66         | 248/ 8                     | 188                             |
| n-hexadecanol            | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH | 240                 | -          | -                          | 233                             |
| n-octadecenol            | C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> OH | 268                 | 15-16      | 180/ 3                     | 209                             |

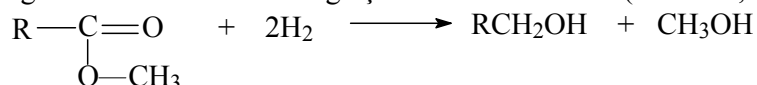
#### a) Alcoolii primari prin hidrogenarea esterilor metilici ai acizilor grași

Grasimile și uleiurile din plante și animale terestre și marine constituie o materie primă importantă pentru fabricarea alcoolilor grași. Grasimile și uleiurile conțin trigliceridele acizilor grași din care alcoolii grași pot fi obținuți printr-o treaptă reductivă. De regulă, are loc o hidrogenare catalitică care folosește ca materie primă acizii grași sau esterii acestora.

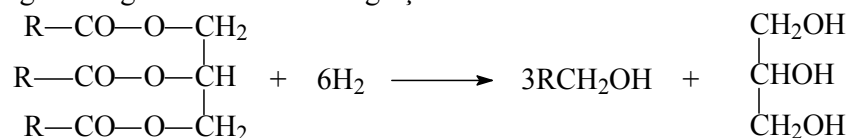
- hidrogenarea acizilor grași liberi



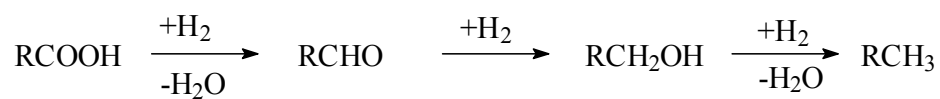
- hidrogenarea esterilor acizilor grași cu alcoolii inferiori ( metanol, butanol)



- hidrogenarea gliceridelor acizilor grași



Reducerea grupelor carboxilice are loc succesiv prin stadiile de formare a aldehydelor, alcoolilor și hidrocarburilor



Procesul se opreste numai la stadiul de formare a alcoolilor, hidrogenarea carora în continuare nu este dorita. Aldehidele se reduc mult mai repede decât acizii, de aceea în produsele finale de reacție aldehidele lipsesc.

Produsii de reducere a acizilor carboxilici sunt alcoolii primari. Intrucât acizii reacționeaza mai greu decât esterii lor, pentru obtinerea alcoolilor adesea se hidrogeneaza esterii. Drept rezultat se formeaza alcoolii cu acelasi numar de atomi de carbon ca și acidul initial, iar alcoolul, care serveste pentru sinteza esterului se regenereaza.



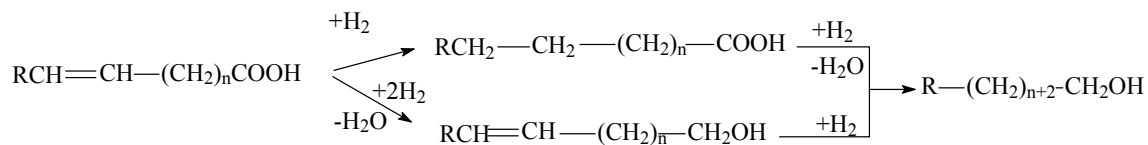
Catalizatorii metalici de hidrogenare au activitate slaba la reducerea grupei carboxilice și succesul procesului s-a rezolvat în mare masura prin elaborarea catalizatorilor activi de tip oxidic care poseda o capacitate de adsorbție selectiva față de combinațiile care contin oxigen.

Printre aceștia, cea mai mare importanta practica au capatat-o oxizii de cupru, zinc și crom ( $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  și  $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) precum și catalizatorii oxizi de cupru-zinc și crom ( $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Reactia are loc la 250-350°C și presiuni ridicate (250-350 bari) necesare vitezei și conversiei la echilibru.

În cazul hidrogenării esterilor acizilor monocarboxilici se obtin alcoolii corespunzatori cu randament de 90-95%. Pe aceasta cale se obtin în industrie alcoolii superiori primari cu catena hidrocarbonata dreapta, de exemplu alcoolul lauric, din esterul acidului lauric sau alcoolul octadecilic din esterul acidului stearic.

Acizii carboxilici nesaturati și esterii lor se pot hidrogena în trei direcții:

- la dubla legatura C=C cu pastrarea grupei carboxilice (obtinerea acizilor saturati)
- la grupa carboxilica cu pastrarea dublei legaturi (obtinerea alcoolilor nesaturati)
- la ambele grupe functionale cu formare de alcoolii saturati



Reducerea grupei carboxilice cu pastrarea dublei legaturi se realizeaza astfel ca și pentru acizii saturati –se hidrogeneaza acizii sau esterii în prezenta de catalizatori selectivi. Cei mai buni catalizatori sunt oxizii de zinc și de crom ( $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Reactia totală de hidrogenare se realizeaza în unul sau cateva reactoare succesive cu strat fix de catalizator, la temperaturi de 200-250<sup>0</sup>C și presiune de hidrogen 200-300 bari. Esterul metilic al acizilor grași este pompat în instalatii unde este amestecat cu hidrogenul comprimat.

Acest amestec este incalzit la temperatura de reacție și introdus în reactor pe sus. Atat grupa esterica cat și dubla legatura carbon-carbon sunt hidrogenate de catalizatorul ce contine cupru, obtinandu-se alcoolii grași saturati.

Dupa ce amestecul de reacție paraseste reactorul este racit și separat în faza lichida și gazoasa într-un separator. Faza lichida este dirijata la separatorul de metanol iar faza gazoasa, care consta în principal din hidrogen este recirculata prin compresor. Gazele iesite pot fi indepartate într-o instalatie de purificare a hidrogenului. Daca din motive tehnice este cerut un alcool gras foarte pur, acesta poate fi obtinut într-o coloana de fractionare.

Acest procedeu de hidrogenare da alcool de inalta puritate. Continutul de hidrocarburi, de esteri nehidrogenati și duble legaturi în alcoolii saturati este, în general sub 1%.

Daca este folosit un catalizator ce contine zinc și daca hidrogenarea este condusa la temperaturi mai ridicate, legatura C=C a esterului metilic a acizilor nesaturati ramane neschimbata; se obtin alcoolii nesaturati.

Procesele pentru productia de alcoolii sintetici din materii prime petrochimice nu dau alcoolii nesaturati. Deoarece aceasta clasa de compusi ofera un domeniu larg de utilizari potentiale, hidrogenarea la presiuni ridicate a materialelor naturale prezinta un avantaj special.

Procesul descris poate fi de asemenea, folosit pentru obtinerea de alcoolii prin reducerea acizilor grași liberi. Partile instalatiilor care vin în contact direct cu acizii trebuiesc confectionate din otel inoxidabil; mai mult, catalizatorul va fi rezistent la acid; de exemplu cromitul de cupru.

#### b) Oxoolcoolii

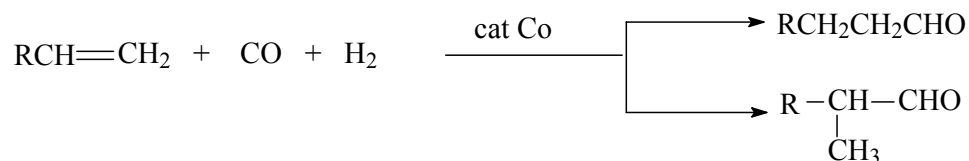
Până în 1960 productia de alcoolii C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> practic se baza complet pe prelucrarea grăsimilor vegetale și animale. De la aceasta data au inceput sa se dezvolte pe larg noi procese tehnologice de obtinere a alcoolilor alifatici cum este oxosinteza și procesul Ziegler.

În prezent, cea mai mare parte din productia totala de alcoolii grași are la baza alcoolii sintetici obtinuti din materii prime petrochimice. Pornind de la titei sau gaze naturale, petrochimia furnizeaza doua materii prime pentru productia de alcoolii grași: n-alkanii și etena. n-Alcanii sunt convertiti pe diferite cai în olefine cu dubla legatura terminala sau interna care constituie materia prima pentru oxoolcoolii. În plus, n-alkanii pot fi oxidati direct cu aer la alcoolii secundari. Etena, la randul sau poate sa dea alchene prin diferite reacții de oligomerizare, care pot de asemenea sa serveasca drept materii prime pentru productia de alcoolii. Etena, în plus, este convertita direct, fara izolarea intermediara a alchenelor, în alcoolii lineari prin procesul Ziegler.

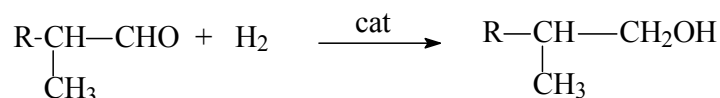
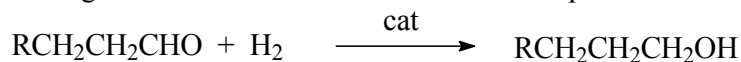
Prin actiunea monoxidului de carbon și a hidrogenului asupra olefinelor în prezenta catalizatorilor de cobalt și în conditii determinate de temperatura și presiune se formeaza aldehide, care prin hidrogenare catalitica, pe acelasi catalizator, se pot transforma în alcoolii primari. Dupa numele descoperitorului, reacția se numeste “Reactia Roelen” sau oxosinteza.

De asemenea, procesul poartă denumirea de hidroformilare. În prezent, acesta este unul din cele mai importante procese petrochimice cu largi aplicații tehnice.

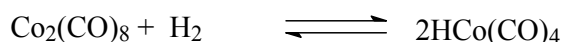
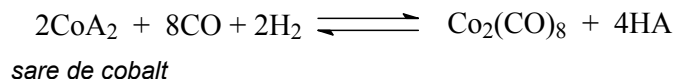
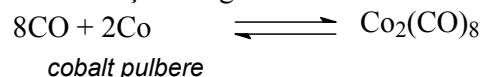
Transformările care au loc pot fi reprezentate prin reacțiile:



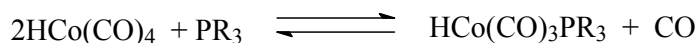
Hydrogenarea alchidelor oxo la alcoolii corespunzători decurge conform reacției:



La început oxosinteza se realiza utilizând drept catalizator cobaltul metalic dar, la scurt timp, s-a descoperit că adevăratul catalizator sunt carbonilii de cobalt. Din ei cel mai cunoscut este dicobaltoctacarbonilul, care se formează din cobalt metalic sau sărurile sale, la acțiunea oxidului de carbon sau a oxidului de carbon și hidrogenului sub presiune; din dicobaltoctacarbonil și hidrogen se obține hidrocarbonilul:



Reacțiile de formare a acestor carbonili sunt reversibile și prin scăderea presiunii carbonilii se descompun, ceea ce condiționează necesitatea folosirii presiunilor ridicate, care la cataliza cu carbonilii de cobalt sunt de 100–300 bari. Pentru a scădea presiunea și a îmbunătăți și alți indici ai procesului, se folosesc catalizatori de cobalt modificați, care conțin liganzi de trialkilfosfoniu:



Acest complex este relativ stabil la descompunere, ceea ce a permis scăderea presiunii de sinteză până la 50–100 bari. Dar acesta este mai puțin activ și, în același timp, hidrogenează alchena și alchida. Cu el procesul poate fi dirijat la obținerea alcoolului.

Mare atenție se acordă catalizatorilor mai activi și mai stabili, complecși hidrocarbonili de rhodiu. Dintre aceștia,  $\text{HRh}(\text{CO})_4$  posedă capacitate de izomerizare cam mare. Cel mai interesant complex este cel modificat cu liganzii de fosfină  $\text{HRhCO}(\text{PR}_3)_3$ , unde R este o grupă fenol, alchil sau  $\text{ArO}^-$ . Cu acești complecși reacția are loc la 1–50 bari.

Raportul alchidelor normale și cu structura izo care se formează este foarte important întrucât însemnătate practică au în special n-alchidele și alcoolii primari cu structura liniară care se obțin din ele. Acest raport crește cu scăderea temperaturii și a presiunii totale, ca și a

presiunii parțiale a hidrogenului însă prin aceasta ori scade intensitatea procesului, ori are loc reacția secundară de hidrogenare în mai mare măsură. Mult mai importantă s-a dovedit a fi natura catalizatorului. Cu carbonilii de cobalt raportul  $n / i$  este 4/1, cu hidrocarbonii de cobalt modificați cu trialkilfosfina el se mărește până la 8/1 iar cu hidrocarbonii de rhodiu modificați ajunge până la 15/1.

Mărirea randamentului de aldehide cu structura normală constituie un avantaj important al catalizatorilor modificați față de carbonilul de cobalt tradițional.

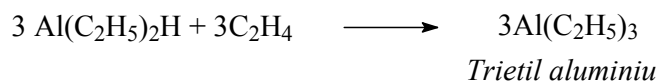
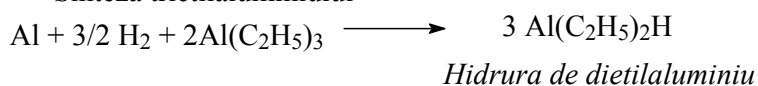
Alcoolii primari  $C_{10}-C_{18}$  cu structura liniară sunt materii prime pentru obținerea surfactanților biodegradabili. Ei se obțin în cantități crescând prin hidroformilare din  $\alpha$ -olefine rezultate la cracarea termică a n-alkanilor sau obținute prin oligomerizarea Ziegler. Din motive de biodegradare, acești alcooli trebuie să aibă catena de carbon liniară ceea ce se rezolvă ușor prin utilizarea de catalizatori de cobalt modificați. Cantitățile mici de izoalcooli (cu grupa metalică în poziția 2) au efect mic asupra biodegradabilității.

### c) Alcoolii prin sinteza Ziegler

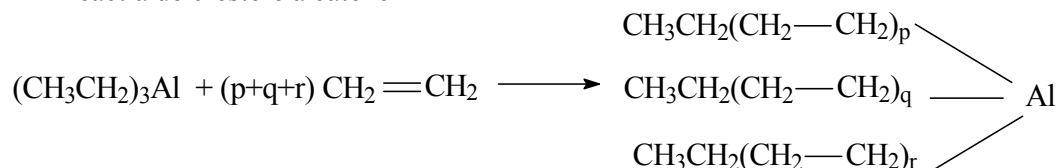
În 1954 K. Ziegler descoperă că alcoolii primari liniari pot fi sintetizați prin oxidarea trialkilaluminului la alcoolatul de aluminiu și hidroliza acestora.

Procesul are loc în patru etape:

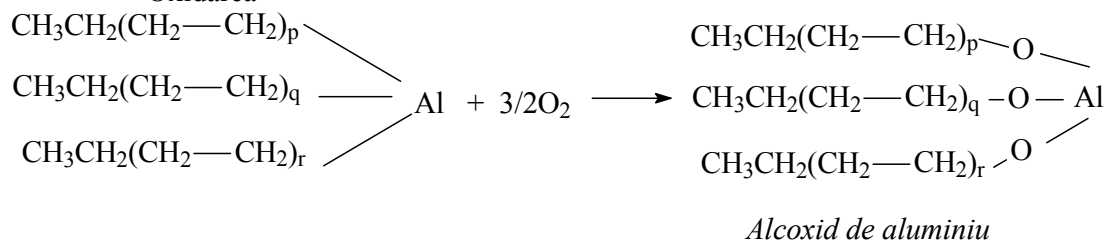
- Sinteza trietilaluminului



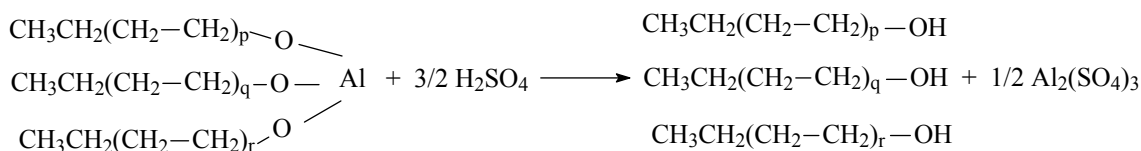
- Reacția de creștere a catenei



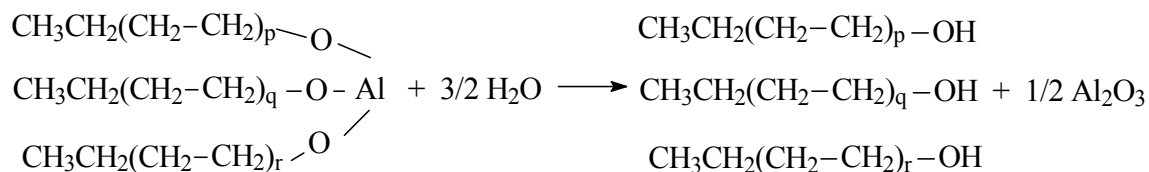
- Oxidarea



- Hidroliza



sau



Realizarea tehnica a acestor patru trepte de reacție, așa cum sunt ele în practica, constituie procesul Alfol de obtinere a alcoolilor grași.

Aluminiul este întrebuințat ca o pulbere foarte fină și este pastrat, din cauza sensibilității sale la oxidare, în mediu inert (fără oxigen). El este activat cu aditivi ca alcoxi înaintea de treapta de hidrogenare. Hidrogenarea, adică reacția aluminiului cu trietilaluminii și hidrogen se realizează la aprox. 170°C și 70 bari și este catalizată de mici cantități de titan sau iod. Drept solvent se folosește toluenul.

În continuare reacția cu etena la trietilaluminii se realizează într-un reactor tubular la 120°C și 25 bari. Caldura de reacție este îndepărtată prin răcire. În acest scop se folosește un agent termic organic deoarece apa reacționează exploziv cu trietilaluminii în caz de infiltrare.

După ce excesul de aluminiu și impuritățile sub formă solidă sunt îndepărtate prin centrifugare iar solventul prin distilare, două treimi din trietilaluminii se recircula la treapta de hidrogenare. O treime este folosită pentru reacția de creștere a catenei care, de asemenea este condusă sub răcire într-un reactor tubular.

Oxidarea se realizează cu aer perfect uscat la 50-60°C. Răcirea și în acest caz este esențială deoarece reacția este puternic exotermă. Oxidarea nu este pe deplin selectivă și se formează mici cantități de produși secundari (esteri, eteri, acizi, aldehide). Acestea sunt îndepărtate odată cu solventul prin distilare. Alcoxi purificați sunt hidrolizați cu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la 90-100°C.

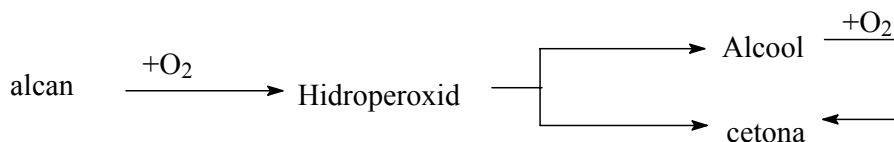
Faza organică este separată de faza anorganică, neutralizată cu alcalii diluate și spălată cu apă până se eliberează de săruri. Alcoolii sunt uscați și apoi distilați.

Alcoolii sintetizați prin acest proces posedă un număr par de atomi de carbon și compoziția (conform lungimii lor de catenă) urmează distribuția Poisson. Alcoolii cu catenă ramificată se formează în cantități mici (<5%) datorită reacțiilor secundare în reacțiile de creștere a catenei.

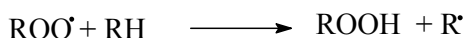
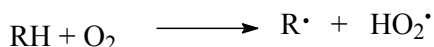
#### d) Alcoolii grași prin oxidarea n-alcanilor

Oxidarea cu aer a n-alcanilor în prezența acidului boric formează alcoolii secundari cu aceeași lungime de catenă ca n-alcanul inițial.

Procesul decurge după schema Langebeck-Pritzkow



Reacția are mecanism radicalic. Alături de produsul principal se formează un număr mare de produși secundari. Produsul intermediar esențial este hidroperoxidul.



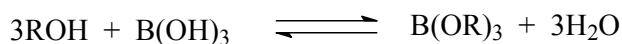
Hidroperoxizii prin descompunere sub acțiunea temperaturilor ridicate sau a catalizatorilor de oxidare dau alcooli și cetone.



Cetonele se formează din hidroperoxizii secundari prin stadiul de radical al hidroperoxizilor:



Formarea alcoolilor secundari este favorizată de prezența acidului boric. Oxidarea are loc fără catalizator dar în prezența a 4-5% acid boric, la 165-170°C într-un oxidator cu barbotare folosind aer cu conținut scăzut de oxigen (3-4,5% O<sub>2</sub>). Aceste condiții fac posibilă formarea preponderentă a alcoolilor, întrucât acidul îi fixează în esteri. Esterii acidului boric sunt relativ stabili în condițiile de oxidare:



Alcoolii sunt eliberați de acidul boric prin hidroliza esterilor; acidul boric se recirculă la oxidare. Acidul boric este folosit sub forma meta deoarece acesta nu se lipește de peretele reactorului.

Pentru a micșora reacțiile secundare (cu formare de glicoli, cetoalcooli, etc) oxidarea este oprită la o conversie de 20%. Alcanii se separă de esterii acidului boric prin distilare. Hidroliza are loc la 80-100°C cu o cantitate minimă de apă. Se atinge purități de peste 98% prin distilare.

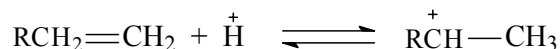
Grupele OH sunt distribuite statistic de-a lungul catenelor de carbon. Pentru obținerea de alcooli de calitate care prin etoxilare se transformă în surfactanți se vor folosi n-alcanii cu catena C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>.

#### 4.2.4 Liniar alchilbenzeni

Alchilbenzenii cu o catena alchilică suficient de lungă sunt intermediari în fabricarea surfactanților de tipul RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na.

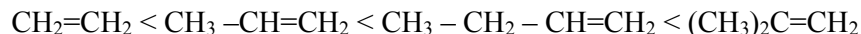
Pentru aceasta se folosesc ca agenți de alchilare monocloralcanii obținuți prin clorurarea n-alcanilor și olefine cu catena liniară.

Alchilarea cu olefine în majoritatea cazurilor se desfășoară prin mecanism ionic prin formarea intermediară a carbocationilor și este catalizată de acizi protonici și aprotonici. Reactivitatea olefinelor în reacțiile de acest tip se determină prin tendința lor de a forma carbocationi.



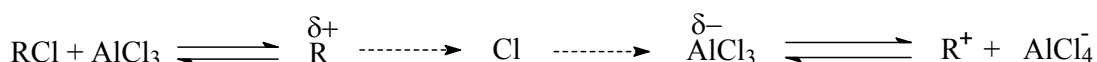


Aceasta inseamna ca lungirea și ramificarea lantului atomilor de carbon în olefina mărește în mod insemnat capacitatea sa de alchilare:

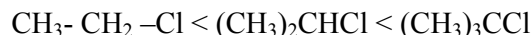


Derivatii clorurati sunt agenti de alchilare cu diapazonul cel mai larg de actiune. Folosirea derivatilor clorurati este rationala pentru acele procese în care ei sunt imposibil de substituit, prin olefine sau când derivatii clorurati sunt mai ieftini și mai accesibili.

Mecanismul substituirii electrophile este caracteristic în principal pentru alchilarea la atomul de carbon, inasa spre deosebire de olefine, reacția este catalizata numai de acizii aprotonici (cloruri de aluminiu, de fier). In cazul limita procesul decurge cu o formare intermediara a carbocationului:



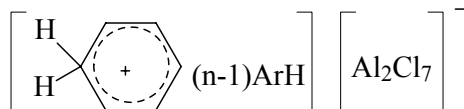
Reactivitatea clorurilor de alchil depinde de polaritatea legaturii C-Cl sau de stabilitatea carbocationilor și creste cu lungimea și ramificarea grupei alchilice:



### Catalizatori

La alchilarea hidrocarburilor aromatice (benzen, toluen, etc) cu derivati clorurati, la scara industrială se foloseste drept catalizator numai clorura de aluminiu, care se deosebeste prin cea mai mare activitate din toti acizii aprotonici accesibili. Ea se foloseste și la alchilarea hidrocarburilor cu olefine, inasa în acest caz sunt potriviti și alti catalizatori de tip acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF anhidru, acid fosforic pe suport, aluminosilicati, zeoliti).

Clorura de aluminiu în stare solida practic este insolubila în hidrocarburi și catalizeaza slab reacția. Totusi, pe masura degajarii de HCl clorura de aluminiu incepe sa se transforme într-o substanta lichida de culoare inchisa, de asemenea insolubila în excesul de hidrocarbura, Se formeaza astfel un complex ce poseda o inalta activitate catalitica și reacția treptat se accelereaza. Complexul se poate pregati, trecând HCl la cald prin suspensia de  $\text{AlCl}_3$  în hidrocarburi aromatice. El consta în combinarea  $\text{AlCl}_3$  și HCl cu 1-6 molecule de hidrocarbura aromatica, o parte se gaseste în starea structurala de baza a ionului de sarcina pozitiva, iar restul formeaza norul de solvatare.

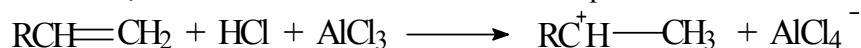


Pentru evitarea catalizei incete cu  $\text{AlCl}_3$  solida, acest complex catalitic activ este de dorit sa se prepare în prealabil și apoi sa se introduca în reacție. In afara de HCl, formarea sa este favorizata de adaosuri mici de apa sau derivati clorurati corespunzatori, a carui rol este generarea de HCl. Uzual, se foloseste HCl sau RCl, intrucat apa dezactiveaza parte din catalizator descompunandu-l. Din aceasta cauza, este necesar ca reactantii sa se usuce bine și sa se aiba grija ca în masa de reacție sa nu patrunda apa, care este capabila sa duca la descompunerea complexului. Alte otravuri pentru catalizator sunt combinatiile cu sulf și amoniac și în mai mica masura dienele și acetilena. Prin urmare, masa lichida de reacție la alchilarea cu  $\text{AlCl}_3$  consta din doua faze: complexul catalitic și stratul de hidrocarbura.

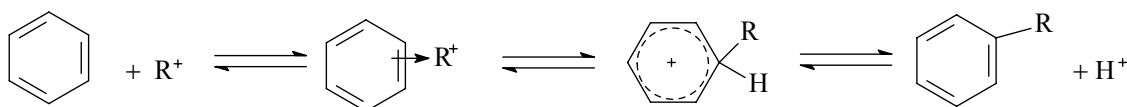
### Mecanismul de reacție

Drept agenți de alchilare în industrie se folosesc în principal derivați clorurați și olefine. Folosirea alcoolilor ca agenți de alchilare este mai puțin eficientă, pentru că la alchilarea cu alcoolii clorura de aluminiu se descompune iar acizii protonici se diluează cu apa care se formează. În ambele cazuri are loc dezactivarea catalizatorului ceea ce determină un mare consum de catalizator.

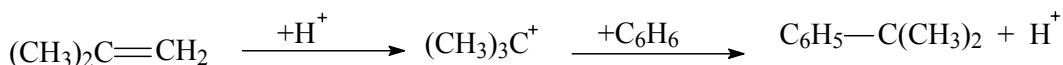
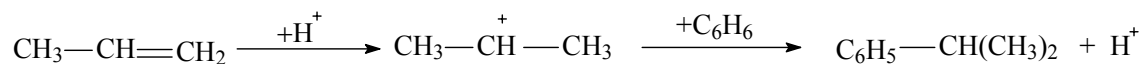
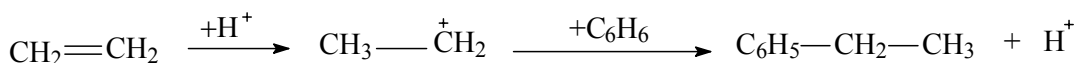
În reacțiile cu derivați clorurați sau olefine,  $\text{AlCl}_3$  se consumă numai în cantități catalitice. În primul caz el activează atomul de clor, formând un complex puternic polarizat sau carbocation, ceea ce cu olefinele are loc numai în prezența cocatalizatorului  $\text{HCl}$



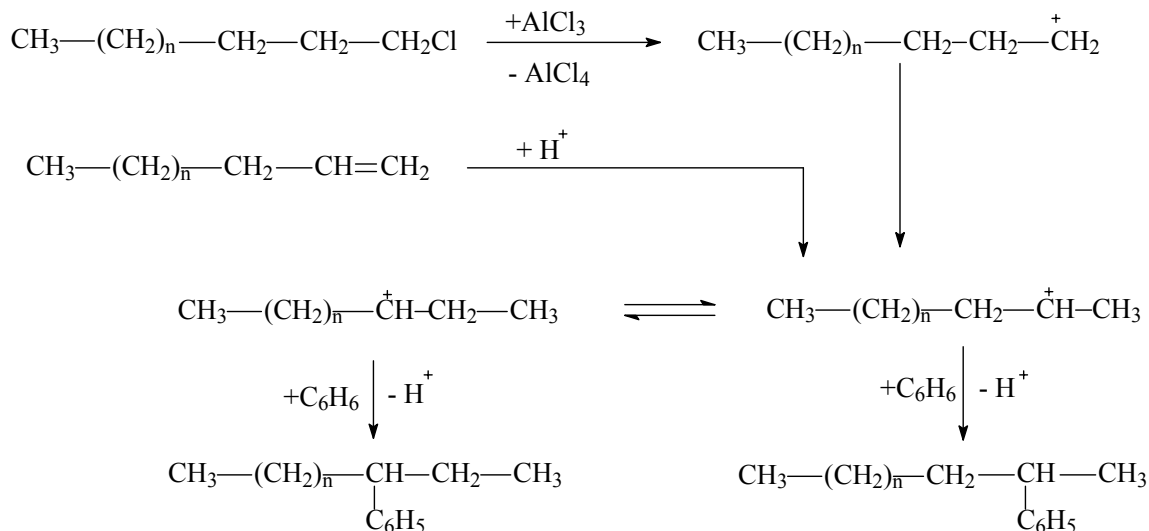
În realitate, în complexul format de clorura de aluminiu cu hidrocarbura, protonul necesar pentru aceasta există deja sub forma de complex  $\sigma$ . El este cedat moleculei de olefină și carbocationul care se formează atacă nucleul aromatic, întreaga reacție are loc în stratul complexului catalitic, care își schimbă continuu liganzii săi cu stratul de hidrocarbura. Carbocationul care se obține astfel (sau complexul puternic polarizat) atacă apoi nucleul aromatic, reacția desfășurându-se prin intermediul complex  $\pi$  și carbocation, urmata de un stadiu rapid de eliminare a protonului:



Structura grupei alchil în produsul obținut este determinată de regula formării intermediare a celui mai stabil carbocation ( $\text{tert} > \text{sec} > \text{primar}$ ). De aceea, în cazul olefinelor inferioare, numai din etena se formează alchilbenzen primar, din propena –secundar (izopropilbenzen) și din izobutena –terțiar.



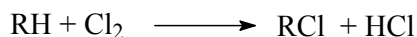
Astfel, la alchilarea cu olefine și derivați clorurați superiori se observă izomerizarea grupelor alchilice, care are loc înaintea alchilării. Aceasta izomerizare se desfășoară în direcția formării intermediarului, carbocationul cel mai stabil, însă fără distrugerea scheletului carbonic al grupei alchil, ci numai cu deplasarea centrului de reacție. Drept urmare a acestui fapt, din derivații clorurați și olefine cu catena liniară a atomilor de carbon se obține un amestec de alchilbenzeni secundari iar în combinații cu catena ramificată – în principal terț-alchilbenzeni.



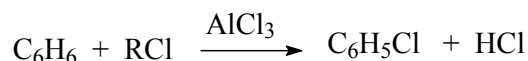
a) Alchilarea benzenului cu cloruri de alchil

Pentru obtinerea linear alchilbenzenilor procesul se compune din:

- clorurarea n-alcanilor

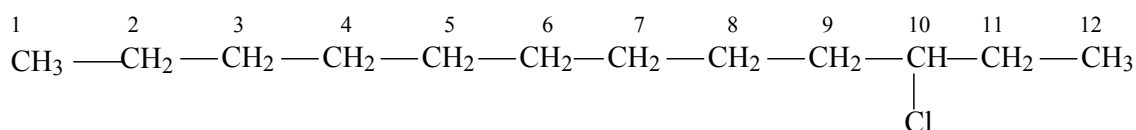


- alchilarea benzenului

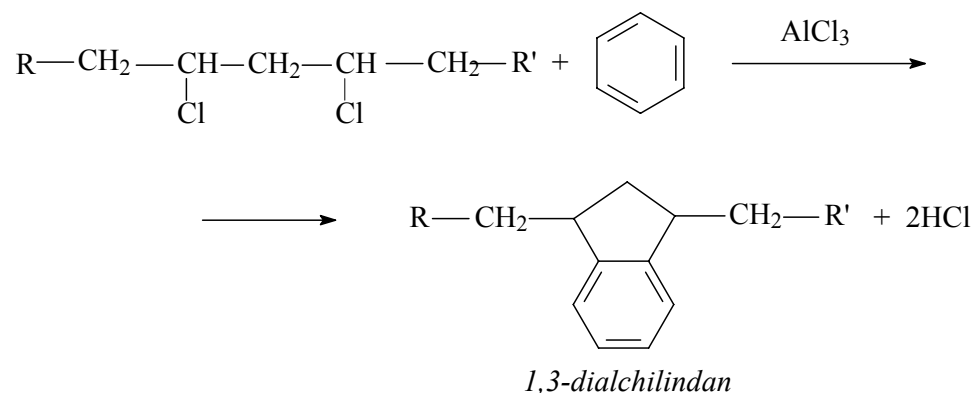
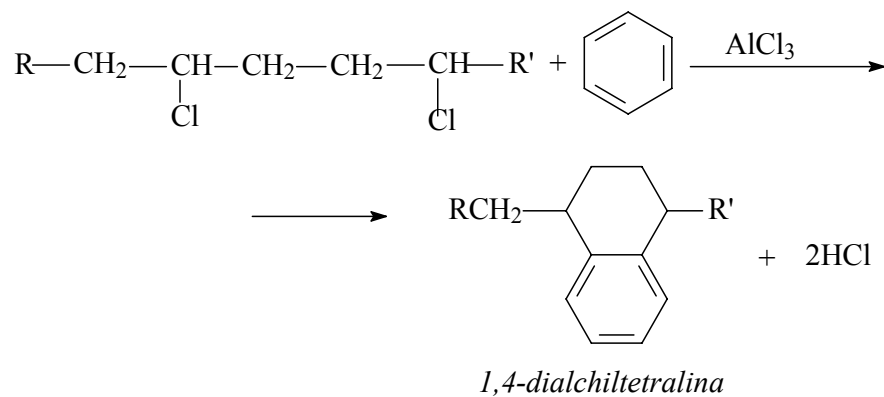


Alcanii care contin 12-14% clor se obtin prin clorurarea n-alcanilor  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{16}$  separati dintr-o fractie de motorina. Ei contin monocloruri de alchil secundare cu impuritati de izomeri primari și derivati di și policlorurati.

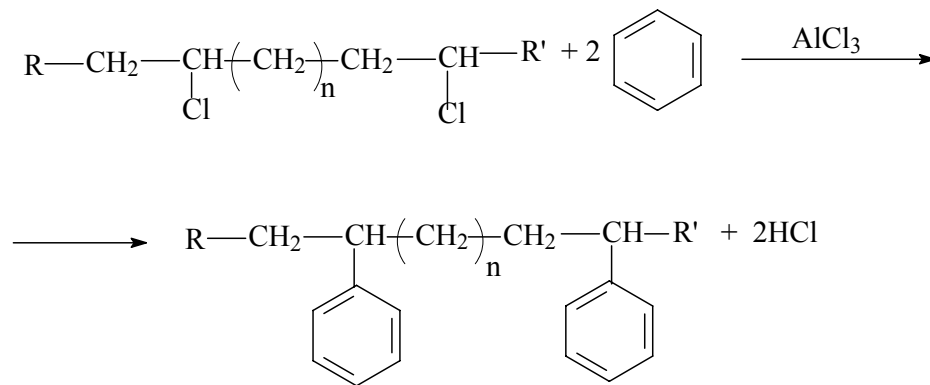
Clorurarea alcanilor este o reacție radicalica ce da un amestec de produși de substitutie. De exemplu, la clorurarea dodecanului se obtin în rapoarte egale monoclordecanii 2-; 3-; 4-; 5- și 6- alaturi de cantitati mici de izomer 1-.



Obtinerea numai a monoclorurilor prin clorurarea directa a n-alcanilor este foarte dificila. Rezulta și diferite cantitati de combinatii di-, tri- și policlorurate, care la alchilare dau produși secundari. Spre exemplu dicloralcanii cu benzenul dau dialchiltetraline și dialchilindani care, din cauza diferentelor foarte mici ale punctelor de fierbere nu se pot separa prin distilare de alchilbenzeni.



De asemenea se pot forma alchilen-dibenzeni:



Aceste impuritati micșoreaza brusc calitatea surfactanților. Amestecul de cloralcani și alcani după stadiul de clorurare este trimis direct la instalația de alchilare, unde este tratat cu un mare exces de benzen în prezența  $\text{AlCl}_3$  drept catalizator.

Benzenul tehnic folosit la alchilare trebuie în prealabil uscat. Acest lucru se realizează prin distilare azeotropica.

Alchilarea are loc într-o instalație de 2-4 reactoare dispuse în cascada. Reactoarele sunt prevazute cu agitatoare și manta de racire. În primul reactor se introduc materiile prime. Masa de reacție, prin preaplina laterală trece în reactorul următor prin intermediul unui separator preliminar, în care complexul catalitic se separă și recircula în reactor. Timpul de sedere a masei de reacție în instalație la temperatura de reacție de  $40-60^\circ\text{C}$  este de aproximativ 50 minute. Aceste condiții sunt determinate de condițiile de eliminare a căldurii și de cerința ca reacția să se apropie cât mai mult de echilibru, favorabile obținerii monoalchilbenzenului.

Excesul de benzen și de alcani se distila și se întorc la stadiul corespunzător al procesului, iar alchilbenzenul se purifică prin distilare.

b) Alchilarea benzenului cu alchene

Inițial, pentru s-a utilizat drept agent de alchilare tetramerul propenei. Datorită structurii catenei sale ramificate, alchilbenzenul obținut nu este biodegradabil.

În prezent, cea mai mare parte din liniaralchilbenzeni se fabrică din olefine cu structură liniară, în prezența catalizatorilor, pe baza de acid fluorhidric. Și în acest caz, au loc reacții secundare care conduc la produși nedoriti.

Reacțiile de polialchilare și oligomerizare pot fi minimizate prin creșterea raportului benzen / olefină în alimentare. Mai mult, prin controlul temperaturii se pot minimiza și reacțiile de izomerizare a scheletului olefinei. În tabelul nr. 5 se prezintă comparativ condițiile de reacție și performanțele de obținere a liniar alchilbenzenilor, la alchilarea cu clorparafine și olefine.

Tabelul nr. 5 Procese de obținere a liniar alchilbenzenilor

|                            | Alchilare cu clorparafine | Alchilare cu olefine |       |
|----------------------------|---------------------------|----------------------|-------|
| catalizator                | AlCl <sub>3</sub>         | AlCl <sub>3</sub>    | HF    |
| temperatura, °C            | 65-70                     | 65-70                | 40-60 |
| raport molar în alimentare | 8/1                       | 8/1                  | 8/1   |
| liniar alchilbenzeni, %    | < 90                      | 98                   | 92-94 |
| tetraline                  | 3-4                       | < 1,0                | < 0,3 |

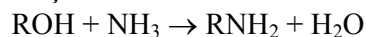
Așa cum se poate observa din datele prezentate în tabelul de mai sus, fiecare proces de obținere a liniar alchilbenzenilor prezintă mici diferențe. Alchilarea cu clorparafine în prezența clorurii de aluminiu conduce la un produs mai sărac în alchilbenzeni cu structură liniară (88%) și un conținut mai ridicat de tetraline (3-4%). Pe de altă parte, cele două procese bazate pe alchilarea cu olefine sunt comparabile în ceea ce privește conținutul de tetraline (sub 1 %), dar diferă prin conținutul în produs alchilat cu structură liniară. Principalele dezavantaje ale acestor procese sunt cele legate de utilizarea catalizatorilor acizi lichizi, puternic corozivi. Aceste dezavantaje au fost înlăturate în procesul dezvoltat de firma UOP ce folosește un catalizator solid de alchilare obținut prin fluorurarea alumino-silicei. În acest caz alchilarea se desfășoară tot în fază lichidă, dar la 130°C obținându-se o conversie totală a alchenelor cu o selectivitate în alchilbenzeni de 90% și o linearitate a acestora de 92%.

#### 4.2.5. Alchilamine

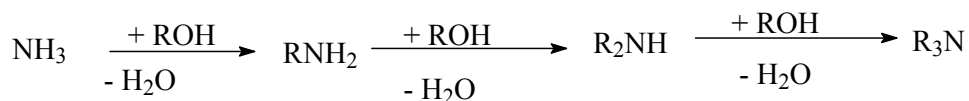
În sinteza surfactanților cationici, alchilaminele constituie materia primă esențială. În acest scop, în principal se folosesc alchilamine inferioare și alchilamine C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> (alchilamine grase).

a) Metil și etil amine

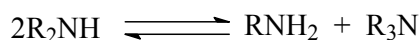
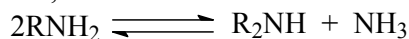
Alchilaminele inferioare (metilaminele, etilaminele) se obțin prin reacția dintre amoniac și alcool:



Aceasta reacție este un proces succesiv - paralel, însoțit de substituirea unul după altul a tuturor atomilor de hidrogen de la azot, cu formarea unui amestec de amine primare, secundare și terțiare:



În acest caz, raportul constantelor de viteză a reacțiilor succesive este nefavorabil pentru obținerea aminei primare, întrucât amoniacul este o bază și un reactant nucleofil mai slab. S-a dovedit că același catalizator acid favorizează migrația intermoleculară a grupelor alchil. Astfel, metilamina se disproporționează într-un amestec ce conține toate metilaminele. De asemenea, trimetilamina da cu amoniacul toți cei patru produși.



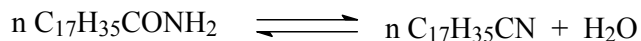
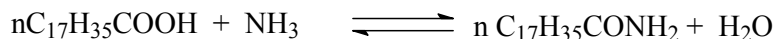
În felul acesta au loc reacții reversibile de transalchilare a aminelor care influențează puternic compoziția produsilor de alchilare.

Sinteza aminelor se realizează în fază gazoasă la 380-450°C și 20-50 bari. Presiunea este necesară pentru mărirea productivității instalației, micșorarea gabariturii aparaturii și evitarea reacției secundare de deshidratare a alcoolului. Drept catalizator se folosește oxid de aluminiu sau alumosilicat, uneori cu adaos de promotori. În această situație avem de-a face cu un proces tipic catalitic heterogen, iar efectul sau termic mic permite folosirea reactoarelor adiabactice cu strat (compact) de catalizator staționar. Raportul molar amoniac și alcool (metanol sau etanol) este de aproximativ 4: 1, deoarece aminele primare, secundare și terțiare se pot obține în orice raport, recirculând în reacție una sau alta din amine (adesea trimetilamina). Se realizează și recircularea excesului de amoniac, a alcoolului netransformat și a eterului.

#### b) Alchilamine grase

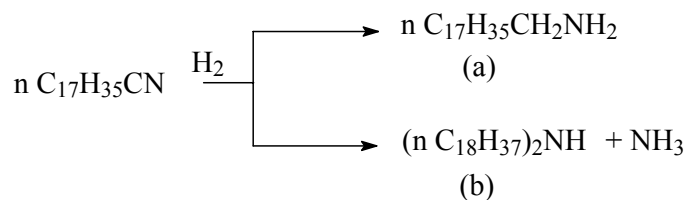
Amina grasă primară se obține din halogenura de alchil corespunzătoare, prin reacții cu amoniac. Totuși, în acest caz, de regulă se obține un amestec de amine primare, secundare și terțiare.

Un proces industrial este bazat pe folosirea ca materie primă a acizilor grași. Pe scurt, procesul constă în reacția acidului gras cu amoniacul, cu formare de amidă care apoi este deshidratată la nitril:



Deoarece ambele reacții sunt reversibile, la o simplă distilare a amidei rezulta în cantități egale acid gras și nitril. Apa și amoniacul în exces trebuie îndepărtat. Realizarea reacției în prezența catalizatorului de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  asigură o conversie completă în nitril. Procesul are loc la 200 – 300°C.

Nitrilii se hidrogenează fie la aminele primare corespunzătoare, fie la amine secundare, care conțin în moleculă două grupe alchil cu catene lungi :

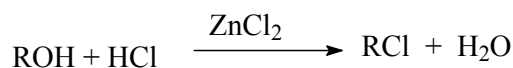


Aminele primare cum este n-octadecil amina (a) se obtin prin efectuarea hidrogenarii pe catalizator de nichel scheletic (Raney), la temperatura de 100-150<sup>0</sup>C și presiune de 15-70 bari, în prezenta de amoniac, adaugat pentru a evita formarea aminei secundare. Amina secundara, de exemplu di(n-octadecil)amina (b) se formeaza la temperaturi mai mari de 200<sup>0</sup>C și cu indepartarea din reactor a amoniacului care se formeaza.

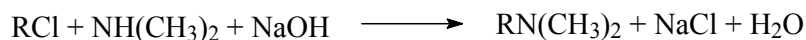
Amina grasa terciara nesimetrice, cum este RN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> este de prima importanta ca intermediar pentru sinteza compusilor cuaternari de amoniu. In general, pentru prepararea acestor amine se folosesc trei cai principale:

Metoda clasica are în vedere conversia alcoolului gras în halogenura de alchil corespunzatoare, care apoi reacționeaza cu o amina secundara, cum este dimetilamina.

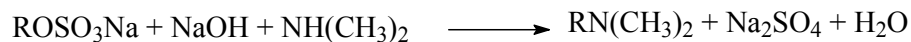
Conversia alcoolului în halogenura se realizeaza industrial cu HCl în prezenta de clorura de zinc drept catalizator :



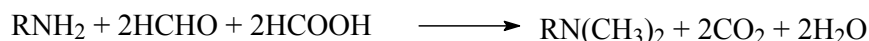
Halogenura de alchil și dimetilamina reacționeaza în prezenta de alcalii la 140<sup>0</sup>C, cu randamente ridicate de amina terciara. Incalzirea dureaza aproximativ 10 ore.



In locul halogenurii de alchil, pentru a obtine amina terciara se poate utiliza sulfatul de alchil (metoda nu este folosita la scara industriala):



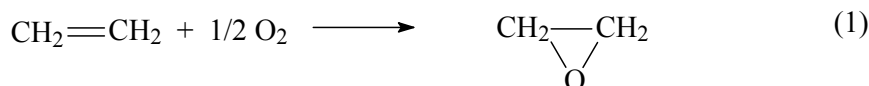
Alta metoda clasica foloseste reacția Leurckart. Procesul consta în alchilarea aminelor primare grase cu un amestec de formaldehida și acid formic:



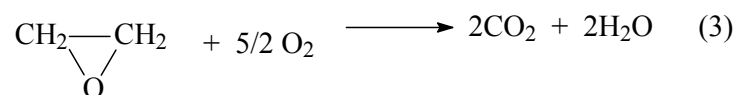
In cazul aminelor grase reacția în mod obisnuit are loc la 50-65<sup>0</sup>C prin adaugarea de acid la amina primara, în prezenta unui solvent ca de exemplu propanol urmata de adaugarea treptata a unei solutii de formol (37%) mentinand temperatura constanta. Dupa terminarea adaosului, amestecul de reacție se mai tine o ora la 80<sup>0</sup>C. Produsul de reacție este format din amina bruta cu un continut de 85% amina terciara.

### 4.2.6. Etilen oxidul

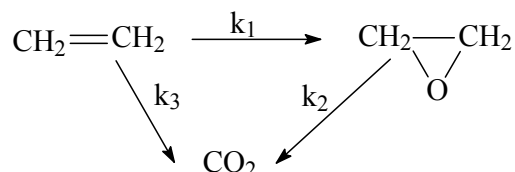
Principalul procedeu de obtinere a oxidului de etilena consta în oxidarea directa cu oxigen a etilenei în prezenta unui catalizator pe baza de argint. Reactia este urmatoarea



Acestei reacții îi sunt asociate doua reacții secundare, oxidarea totala a etilenei și a oxidului de etilena:



Se pune problema daca  $\text{CO}_2$  rezulta prin oxidarea directa a etilenei, sau el este produsul de oxidare al etilenoxidului:

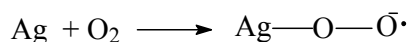


unde  $k_1$ ,  $k_2$  și  $k_3$  sunt viteze de reacție.

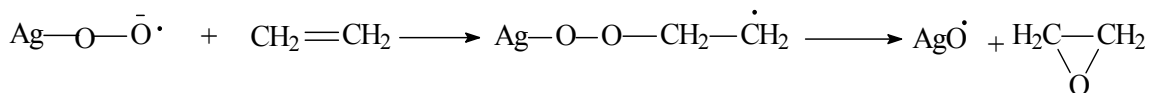
Cercetarile efectuate în acest scop au gasit ca  $k_2 / k_1 \approx 0,08$  și  $k_3 / k_1 \approx 0,4$ , adica în formarea  $\text{CO}_2$  predomina reacția de ardere a etenei.

Reactia de oxidare a etilenei la etilen oxid este catalizata de argintul metalic și este puternic exoterma.

În reacțiile eterogene de oxidare un rol important îl joaca adsorbția reactantilor pe suprafața catalizatorului. Pe metale oxigenul se adsoarbe foarte rapid cu patrunderea ulterioara in ceata în profunzime. Pentru argint procesul se delimiteaza la chemosorbție cu modificarea proprietăților superficiale ale stratului sau cu disocierea moleculei, metalul furnizeaza electronii necesari și transforma oxigenul adsorbit în stare de ion radical:

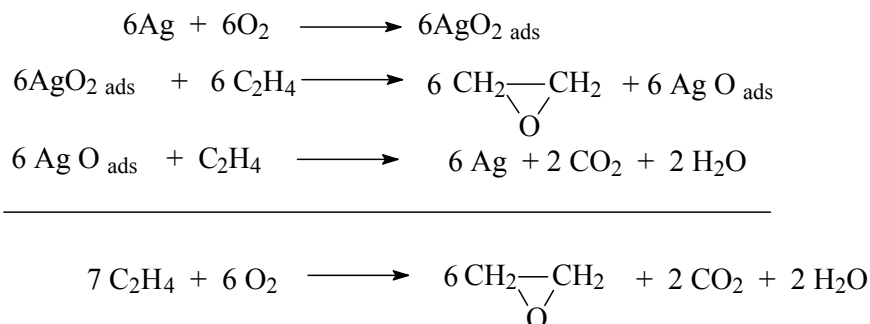


Hidrocarbura se adsoarbe pe suprafața oxidata a catalizatorului. La început se adsoarbe pe ion radicalul oxigenului, unde este oxidata la etilenoxid și se formeaza în același timp și oxigenul atomic adsorbit. Acesta din urma determina combustia etilenei la  $\text{CO}_2$  și apa.



Deoarece oxidarea completa a etilenei presupune adsorbția sa pe șase centre metalice ce au oxigen atomic adsorbit se obtine conform acestui mecanism o selectivitate teoretica a transformării în etilen oxid de  $6/7 \cdot 100 = 85,7\%$ , care este foarte apropiata de selectivitatea maxima obținută industrial:





Pentru a promova reacția (1) este necesar să se utilizeze un catalizator pe baza de argint având ca suport  $\alpha$ - alumina. Suportul trebuie să aibă o suprafață specifică mică (0,1-0,2 m<sup>2</sup>/g) și pori de dimensiuni mari deoarece în caz contrar devin predominante reacțiile de combustie. Alături de alumina ca suport se mai pot folosi silicagelul și carbura de siliciu. Dispersia argintului are o mare importanță; o dispersie insuficientă scade activitatea catalizatorului și favorizează sinterizarea metalului, iar o dispersie excesivă scade selectivitatea. Catalizatorului i se adaugă promotori cum ar fi compuşii ai bariului, calciului, stibiului, etc, care măresc selectivitatea și stabilitatea.

Pentru a scădea ponderea reacțiilor de oxidare totală (2) și (3) un efect important îl are adăugarea de inhibitori cum sunt diclor și dibrometanul, halogenuri de alchil; rolul acestor inhibitori este de a împiedica adsorbția pe argint a oxigenului atomic care dă dioxid de carbon și apă, oxigenul molecular dând oxid de etilenă.

Datele termodinamice, cinetice ca și alte caracteristici ale reacțiilor implicate, conduc la următoarele cerințe:

- Concentrația etilenei trebuie să fie în afara limitelor de explozie;
- Reacțiile fiind puternic exoterme, reactoarele de oxidare sunt de tip schimbător de căldură multitubular, eliminarea căldurii de reacție și recuperarea ulterioară a acesteia fiind foarte importantă în economia procesului;
- Produsele secundare majoritare, dioxidul de carbon și apa, permit separarea și purificarea ușoară a oxidului de etilenă.

Materiile prime pentru procedeul prezentat sunt etilena și oxigenul. Etilena trebuie să aibă un conținut de monoxid de carbon, sulf și acetilena suficient de scăzut pentru a putea fi compatibilă cu acest procedeu. Ea poate conține metan care nu deranjează procesul. Cu tot prețul sau de cost ridicat oxigenul este preferat aerului deoarece utilizarea lui evită pierderile de etilenă prin antrenare cu azot la nivelul gazelor de purjă. Drept catalizator se utilizează argintul depus pe suport cu adăosuri de promotori care sunt pe baza de oxizi ai metalelor alcaline și alcalino-pământoase.

Reactorul de oxidare, de tip tubular cu catalizatorul plasat în tevi este operat în următoarele condiții: temperatura 200-300<sup>0</sup>C, presiune între 10 și 30 bari, timp de contact cu catalizatorul între 1 și 4 secunde.

Selectivitatea oxidării etenei la etilen-oxid depinde de condițiile de lucru și în special de temperatura de reacție. Astfel, selectivitatea crește cu scăderea temperaturii, dar, există totuși un domeniu optim de temperatură determinat de considerații economice.

Datorită reacțiilor succesive de oxidare a produsului principal în produși de oxidare completă, selectivitatea scade cu creșterea conversiei hidrocarburii. De aceea, pentru obținerea unei conversii generale mai ridicate, procesul se realizează la conversii mici.

Separarea oxidului de etilena format de etena nereacționata se face prin absorbție în apa, într-o coloană cu umplutura. Pentru a ușura dizolvarea oxidului de etilena în apa coloana lucrează sub presiune. Etena nereacționata se recirculă.

Oxidul de etilena se separă din soluția apoasă cu ajutorul unei coloane de desorbție. Apa separată se recirculă la adsorbție. Purificarea oxidului de etilena se realizează prin distilare, utilizând o coloană cu talere.

## 2. SINTEZA SURFACTANȚILOR

În principiu surfactanții se împart în trei grupe: anionici, cationici și neionici. În prima grupă, de regulă intră săpunul ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}^-\text{Na}^+$ ) și un număr de surfactanți sintetici cum sunt sulfatii ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$ ) și sulfonatii  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ .

Surfactanții cationici se referă în majoritatea cazurilor la sarurile cuaternare de amoniu  $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}]_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$ . Substanțele superficiale active de acest tip au o largă aplicatie la rezolvarea diferitelor probleme legate de udare: hidrolizarea suprafețelor, formarea și distrugerea emulsiilor, dispersarea cernelurilor, etc.

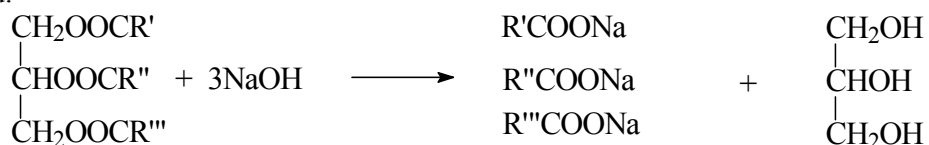
Surfactanții neionici, cum rezulta și din denumirea lor, nu sunt electroliti; în moleculele lor, ca și în moleculele altor surfactanți există grupe polare și nepolare. În această categorie există combinații ca: alcooli polietoxilati  $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_8\text{OH}]$ , acizi polietoxilati,  $[\text{RCO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}]$ , amine polietoxilate  $\text{RN}[(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_x\text{OH}]_2$ , etc. Ei concurează cu succes cu săpunul și cu surfactanții anionici sintetici și au o utilizare foarte largă.

### 2.1. Surfactanți anionici

#### 5.1.1 Săpunul

Săpunul obținut din prelucrarea grăsimilor și uleiurilor naturale este substanța superficial activă clasică. Săpunul de sodiu se utilizează din timpuri imemorabile. După 1950 folosirea acestui produs s-a redus apreciabil, totuși el continuă să păstreze o poziție predominantă în fabricarea săpunului de toaletă.

Grăsimile și uleiurile naturale sunt amestecuri de trigliceride, adică esteri ai glicerinei cu acizi grași (acizi carboxilici cu o catenă hidrocarbonată lungă). Săpunul este sarea acizilor grași obținuți prin saponificarea trigliceridelor cu soluții alcaline, de regulă cu hidroxid de sodiu.



#### a) Saponificarea

Condițiile procesului de saponificare trebuie să asigure nu numai saponificarea trigliceridelor, dar și obținerea săpunului cu conținut mic de apă, îndepărtarea impurităților colorate și separarea glicerinei formate ca produs secundar prin metode simple și comode.

Procesul clasic care se folosește de mult timp și joacă un rol important în fabricarea mondială a săpunului constă în încălzirea grăsimii cu hidroxid de sodiu. Instalația constă din cazane deschise, încălzite cu abur și prevăzute cu sistem de separare a fazelor.

Într-una din variantele acestui proces, materia primă grasă este supusă saponificării cu un control riguros al temperaturii, conținutului de apă și alcalii, astfel ca săpunul obținut să

contina doar cantitati foarte mici de alcalii în exces. Apoi se adauga sare uscata și drept rezultat amestecul se separa în doua faze- sapun și alcalii, ultima faza continand solutia diluata de sare, în care se gaseste aproximativ jumătate din glicerina care se formeaza în proces. Aceste faze se separa și în masa de sapun se adauga apa și sare, pentru a extrage o cantitate suplimentara de glicerina. Sapunul obtinut în care se afla aproximativ 30 % apa se supune în continuare prelucrării.

Exista multe variante ale procesului, toate inasa necesita timp lung din cauza numeroaselor operatii succesive și decantari lente. Sunt elaborate o serie de procese continue, rapide, care partial sunt mai economice decât procesul discontinuu. Unele dintre acestea sunt modificari ale procesului discontinuu și constau din aceleasi operatii de saponificare alcalina a materiilor prime grase și salifierea masei ce se formeaza cu separarea ulterioara a fazelor.

Alte variante se bazeaza pe cu totul alte scheme și constau în hidroliza grăsimii cu apa la temperaturi ridicate ( $\approx 250^{\circ}\text{C}$ ) și presiuni de 40-50 bari, în reactoare tip coloane. Urmeaza separarea acizilor grași care se formează, de glicerina apoasa, purificarea acizilor grași prin distilare și neutralizarea lor cu hidroxid de sodiu sau alte alcalii.

### Săpunul de toaletă

Sapunul obtinut prin saponificarea grăsimilor contine aprox. 30% apa. Mai intai continutul de apa se micsoreaza până la aprox. 12%, apoi se introduc în el cantitati mici de adaosuri (anticoagulante de tipul acidului etilen diamino tetraacetic, albitori de tipul  $\text{TiO}_2$  sau coloranti, parfumuri, iar în cateva cazuri și bactericide) și amestecul se omogenizeaza cu grija în mori cu valturi, în mai multe trepte, până se obtine o pasta omogena. Aceasta pasta se trece în masina de stampat bucata de sapun. De regula sapunul de toaleta contine 20-50% sapun de cocos (laurat de sodiu) și 50-80% sapun de grăsimi animale; uneori el contine până la 10 % acizi grași liberi. Sapunul de cocos pur, mai scump, se foloseste atunci când este ceruta o spumare foarte buna și o mare solubilitate în apa rece. Astfel de sapunuri spala bine în ape moi, iar în ape dure dau un precipitat nedorit de sapun de calciu insolubil. S-au realizat și sapunuri de toaleta pe baza de substante superficial active sintetice, ale căror săruri de calciu și magneziu sunt solubile în apa.

Desi în cateva tari astfel de sapun a obtinut o raspândire insemnata, el n-a reusit sa inlocuiasca sapunul din grăsimi, care-si mentine pozitia dominanta în sapunul de toaleta.

### 5.1.2 Alchilsulfati

Prin reacția dintre reactantii de sulfatare, în special acid sulfuric, trioxid de sulf, acid clorosulfonic și alcoolii cu masa moleculara mare sau monoolefine cu masa moleculara mare, rezulta esterii ai acidului sulfuric (monoalchilsulfati). Ei se deosebesc de alchilsulfonati prin legatura sulfurii. În timp ce în alchilsulfatii  $\text{ROSO}_3\text{H}$ , sulfurii este legat de carbon prin intermediul atomului de oxigen, în sulfonati sulfurii este legat direct de atomul de carbon.

Prin sulfatarea alcoolilor primari rezulta sulfati de alchil primari, iar prin sulfatarea alchenelor se obtin sulfati de alchil secundari, cu formulele:



Din punct de vedere al capacitatii de spălare, alchilsulfatii primari sunt mai valorosi decât alchilsulfatii secundari.

Capacitatea de spălare a alchilsulfatilor scade cu cat grupa sulfat se gaseste mai departe de capatul catenei, spre mijlocul ei. In ceea ce priveste lungimea catenei, capacitatea maxima de spălare pentru alchilsulfatii primari se atinge la 12-16 atomi de carbon în molecula, iar pentru alchilsulfatii secundari la 15-18 atomi.

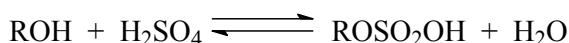
Surfactanții de tip alchilsulfati se pot împărți în trei grupe:

- Alchilsulfati primari, obtinuti din alcoolii primari cu catena liniara a atomului de carbon
- Alchilsulfati secundari, obtinuti din acid sulfuric și  $\alpha$ -olefine sau alcoolii secundari
- Alchileter sulfati rezultati prin sulfatarea alcoolilor etoxilati cu 2-3 moli de etilenoxid.

#### a) Sulfatarea alcoolilor

- Sulfatarea cu acid sulfuric

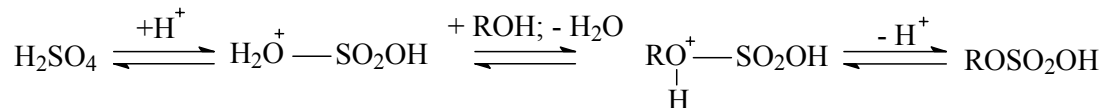
Reactia alcoolilor cu acid sulfuric este traditionala și consta într-o reacție de esterificare reversibila:



Prin caracteristicile termodinamice ea este asemanatoare esterificarii acizilor carboxilici. Astfel, la raportul echimolecular al reactantilor, conversia la echilibru a alcoolilor primari reprezinta aproximativ 65%, scazand până la 40-45% pentru alcoolii secundari și devenind cu totul neinsemnata pentru alcoolii tertiar. In acelasi sens se schimba și reactivitatea alcoolilor: pentru alcoolii primari este de 10 ori mai mare decât pentru cei secundari. Spre deosebire de esterificarea acizilor carboxilici, reacția de sulfatare este puternic exoterma; inasa, în principal din cauza caldurii care se degaja la diluarea acidului sulfuric cu alcoolul și apa care se formeaza. Drept urmare a acestui fapt, efectul termic depinde de concentratia acidului sulfuric și de raportul sau molar fata de alcool. Astfel, la reacția a 1 mol de alcool cu 1,9 mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100%, ea reprezinta 117 kJ/ mol.

Pentru marirea conversiei la echilibru a alcoolului se foloseste acid concentrat (98-100%) în exces fata de alcool (1,8-2,0):1, când randamentul alchilsulfatilor primari atinge 80-90%. In acelasi timp s-a propus distilarea apei care se formeaza cu ajutorul formarii de azeotropi ( $\text{CCl}_4$ ) sau sub vid.

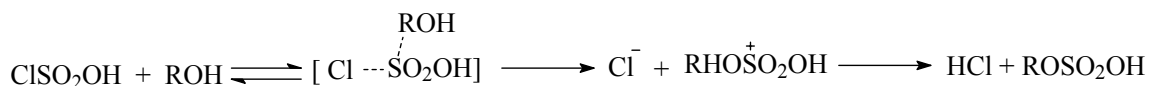
Mecanismul sulfatarii alcoolilor cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  în general este analog cu cel al proceselor de esterificare analizat mai sus. Acidul indeplineste în acelasi timp rolul de reactant și de catalizator, iar reacția se desfasoara cu ruperea legaturii S-O, ceea ce arata lipsa izomerizarii în grupa alchil:



La sulfatare se obtin o serie de produse secundari. Astfel, pe seama actiunii deshidratante a acidului sulfuric se formeaza olefine, iar randamentul creste pentru alcoolii secundari și în special pentru cei tertiar. Din cauza influentei oxidante a acidului sulfuric se formeaza aldehide și cetone, capabile sa condenseze și sa formeze gudroane (la obtinerea tensidelor aceasta duce la innegrirea produsului și scaderea calitatii sale). Intrucat formarea olefinelor și a combinatiilor carbonilice creste cu cresterea temperaturii, atunci limitarea ei la nivelul 20-40°C este calea principala de evitare a reacțiilor secundare nedorite. Din aceeasi cauza se exclude folosirea oleumului drept agent de sulfatare.

- Sulfatarea cu acid clorsulfonic

Pentru sulfatarea alcoolilor o utilizare insemnata a gasit acidul clorsulfonic. Ca și alti cloracizi, el are o mare reactivitate chiar la temperatura camerei, Cinetica reacției are ordinul intai fata de alcool și acid iar mecanismul de reacție consta în atacul atomului de sulf la molecula de alcool:



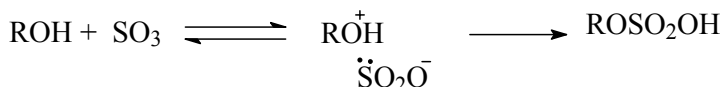
Cu toata activitatea sa inalta, acidul clorsulfonic poseda actiune “moale” și reacția se desfasoara aproape cu randament teoretic (fără produși secundari). La cresterea temperaturii si, în special la sulfatarea alcoolilor secundari creste randamentul în clorderivati care se formeaza prin reacția:



Aceasta reacție se poate evita scazand temperatura și eliminand rapid acidul clorhidric format.

- Sulfatarea cu trioxid de sulf

In ultimul timp, drept agent de sulfatare a capatat o mare insemnatate  $\text{SO}_3$ . Proprietățile sale electrofile sunt conditionate de orbitalii vacanti, pe seama lor el poate sa se aditioneze la atomul de oxigen al alcoolului, formand complex, care se transforma în acid alchilsulfuric:



Reactia chimica se desfasoara practic instantaneu; actiunea  $\text{SO}_3$  gazos este limitata de difuzie, ce are loc în pelicula fazei lichide de granita. Datorita inaltei exotermicitati a reacției, aceasta face posibila încălzirea locala și formarea de produși secundari (olefine, combinatii carbonilice, gudroane), care produce inchiderea culorii și inrautatarea calitatii tensidei. De aceea, mare insemnatate o are procedeul de efectuare a reacției care sa asigure eliminarea caldurii și eliminarea supraincalzirilor locale printr-o reglare sigura a regimului de temperatura (diluarea  $\text{SO}_3$  cu gaz inert, agitare intensa, efectuarea reacției în pelicula).

Proprietățile superficial active ale alchilsulfatilor depind de structura și lungimea grupei alchilice, precum și de pozitia grupei sulfoesterice. Aceste proprietăți scad puternic prin ramificarea catenei alchil; aceasta fiind una din cauzele care au condus la utilizarea ca materie prima numai a alcoolilor și olefinelor cu structura liniara (a doua cauza consta în aceea ca ramificarea catenei duce la o slaba biodegradabilitate a surfactantului).

Alchilsulfatii prezinta proprietăți deosebite de spălare. Capacitatea maxima de spălare se observa la alchilsulfatii cu grupa sulfoesterica legata de un carbon primar și se micsoreaza treptat pe masura ce aceasta se gaseste tot mai departe de capatul catenei. De exemplu, pentru pentadecilsulfat de sodiu ( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{OSO}_3\text{Na}$ ), dependenta capacitatii de spălare functie de pozitia grupei sulfat este prezentata în tabelul nr.6.

Tabel nr. 6. Influenta pozitiei gruparii sulfonice asupra capacitatii de spălare a pentadecilsulfatului de sodiu

| Surfactant  | Capacitate de spălare (relativa) |
|---|----------------------------------|
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$   | 120                              |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OSO}_3\text{Na} \end{array}$                         | 100                              |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OSO}_3\text{Na} \end{array}$ | 80                               |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OSO}_3\text{Na} \end{array}$            | 50                               |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OSO}_3\text{Na} \end{array}$            | 30                               |

Capacitatea maxima de spălare pentru alchilsulfatii lineari se atinge pentru o catenă cu 12 – 16 atomi de carbon; iar pentru alchilsulfatii secundari la 15 – 18 atomi de carbon (vezi tabelul 7 ).

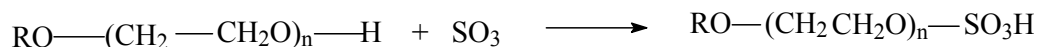
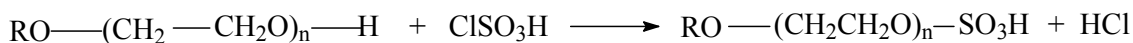
Tabel nr. 7. Influența lungimii catenei alchilsulfatilor lineari asupra capacitatii lor de spălare.

| Surfactant  | Capacitate de spălare (relativă) |
|---|----------------------------------|
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$    | 20                               |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ | 40                               |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ | 120                              |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ | 140                              |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ | 130                              |

Dupa proprietățile de spălare alchilsulfatii liniari primari se incadreaza printre cele mai bune substante superficial active. Detergentii pe baza de alchilsulfati se livreaza sub forma de solutie (20-40% substanta activa) sau sub forma de pulbere. Acestea se folosesc pentru spălarea imbracamintei, tesaturii, lanei și a diferitelor obiecte.

#### b) Sulfatarea eterilor

Acesti produsi se obtin prin sulfatarea eterilor alcoolilor grași liniari cu 2-4 moli de etilenoxid. In acest scop se foloseste trioxid de sulf sau acid clorsulfonic.



Produsii de reacție sunt neutralizati în principal cu hidroxid de sodiu, amoniac sau alcanolamine.

In comparatie cu alcoolii grași polietoxilati și alcoolii grași sulfatati poseda capacitate mai mare de spumare. Fata de alcoolii grași sulfatati au avantajul ca sarurile lor alcaline au o solubilitate în apa preactic nelimitata. Nu sunt afectate de duritatea apei și au o buna

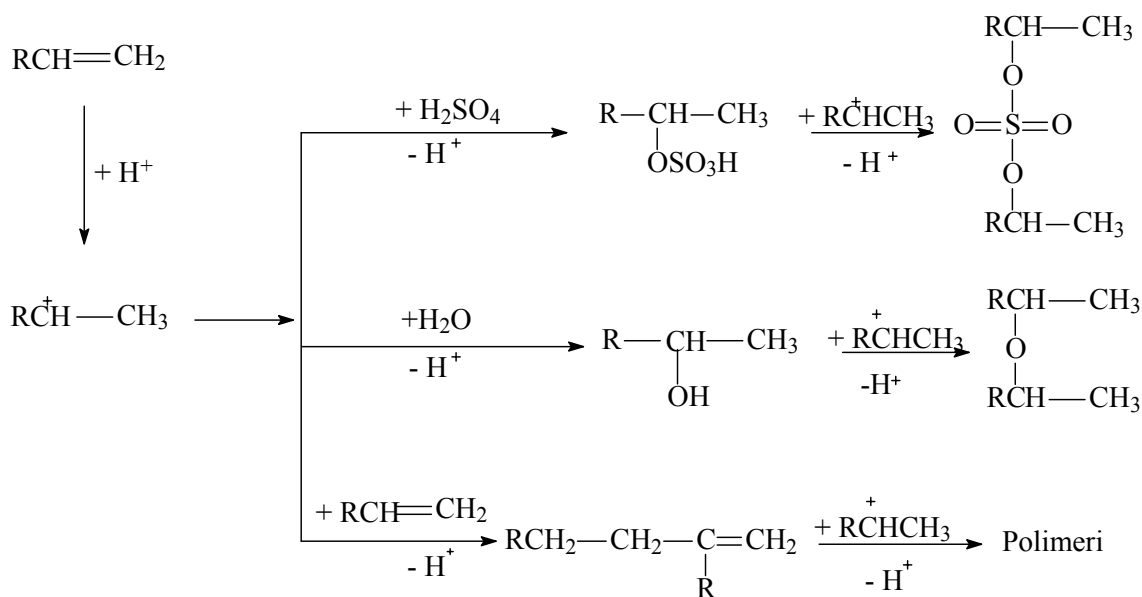
compatibilitate cu pielea. Se folosesc pentru fabricarea produselor cosmetice, șampoane și spumanti pentru baie.

De asemenea, sulfatii polioxiolen eterilor alcoolilor de tipul

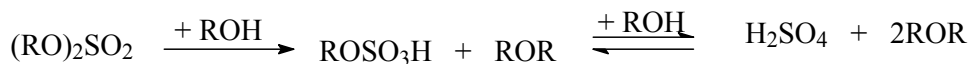
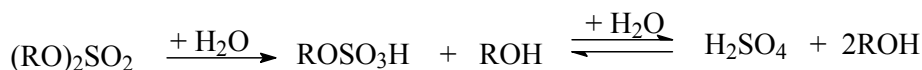
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3\text{Na}$  se folosesc pe larg în compoziția preparatelor lichide pentru spălarea veselei.

### c) Sulfatarea alchenelor

Reacția alchenelor cu acid sulfuric se desfășoară succesiv cu formarea de mono și dialchilsulfati polimeri iar dacă în acidul sulfuric există apă se formează și alcooli și eteri. Reacția decurge prin formarea intermediară a unui carbocation:

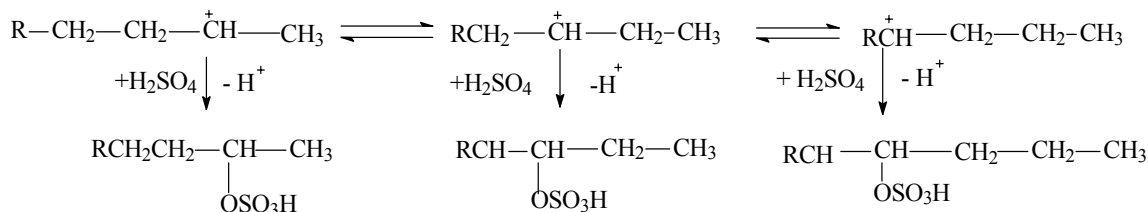


În afara de aceasta, formarea alcoolului și eterului este condiționată și de reacțiile reversibile de hidroliză și alcooliză a mono și în special a alchilsulfatilor, care posedă puternice proprietăți de alchilare:



Se obțin de asemenea produși de oxidare și (pe seama condensării) gudroane care înrautătesc calitatea surfactanților. Deoarece substanța valoroasă la obținerea substanțelor tensioactive este monoalchilsulfatul, în practică întotdeauna raportul molar alchena și  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s-a apropiat de 1:1. Pentru evitarea polimerizării peste măsura a olefinei (cu formare de rasini) și formarea de dialchilsulfat, se consideră optimă folosirea acidului sulfuric 92-93% și efectuarea reacției la temperaturi de 0-40°C.

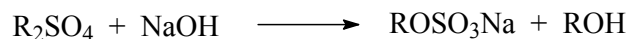
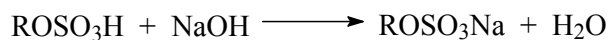
Aditia acidului sulfuric la alchena are loc cu formarea de ioni de carboniu; din alchene normale se formează alchilsulfati secundari. Este știut că ionii de carboniu sunt capabili de o izomerizare rapidă însă cu păstrarea (în condiții moderate de reacție) a scheletului carbonic al moleculei. Din acest motiv n-alchenele superioare dau un amestec de alchilsulfati secundari:



Reacția n-alchenelor cu acidul sulfuric în condiții moderate este practic ireversibilă și puternic exotermă ( $\Delta H = -368 \text{ kJ/mol}$ )

Alchenele fiind insolubile în acid, un mare rol în desfășurarea procesului îl joacă transferul acestora din faza de hidrocarbura în cea de acid. Transferul de masă și eliminarea căldurii de reacție limitează viteza totală a reacției. De aceea, pentru o bună desfășurare a procesului este nevoie de o intensă amestecare și un schimb bun de căldură.

La sulfatarea alchenelor în amestec, în afara de ester sunt prezente alchene netransformate și cantități mici de dialchilsulfati, eter și polimeri. Masa de reacție se neutralizează cu alcalii concentrate, neadmitând ridicarea temperaturii mai sus de  $60^\circ\text{C}$ . Prin această monoalchilesterul acidului sulfuric trece în sare, dialchilsulfatul da aceeași sare și o moleculă de alcool.



Acidul sulfuric se transformă în sulfat de sodiu. Separarea amestecului se realizează prin extracție cu etanol sau izopropanol, în care sunt solubile substanțele organice și monoalchilesterul acidului sulfuric dar nu și sulfatul de sodiu (el se separă ca reziduu de producție). Apoi soluția alcoolică a substanțelor se diluează cu apă și se extrag cu benzina reactanții organici netransformați și produsele secundare.

Din acest extract se distilă apoi benzina (reziduu poate fi recirculat la sulfatare). Soluția alcoolică apoasă de alchilsulfat este distilată pentru separarea alcoolului, iar soluția concentrată apoasă de alchilsulfat care rămâne, se amestecă cu alți componente ai agentului de spălare (detergent) ca fosfați, sodă, carboximetilceluloză, înălbitori, etc. Amestecul este apoi trimis la uscare și ambalare.

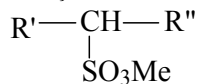
### 5.1.3. Alchilsulfonați

Spre deosebire de alchilsulfati,  $\text{ROSO}_3\text{Me}$ , alchilsulfonații au drept componentă hidrofilă grupa  $-\text{SO}_3\text{Me}$ , în care sulfurul este legat direct de atomul de carbon al catenei principale. Acest tip de legătură este cu mult mai stabilă decât în alchilsulfati. În timp ce alchilsulfati hidrolizează în mediu acid cu formare de alcooli grași, sulfonații sunt mult mai rezistenți la hidroliză.

Ca structură, alchilsulfonații pot fi primari și secundari.



*Alchilsulfonat primar*



*Alchilsulfonat secundar*



Legarea directa a grupei sulfonice de atomul de carbon da o explicatie a comportarii diferite a acizilor sulfonici fata de esterii acizi ai acidului sulfuric. Grupa sulfonica este mai acida decât grupa ester. Solubilitatea acizilor sulfonici și a sarurilor lor alcaline este mai buna decât a sulfatilor.

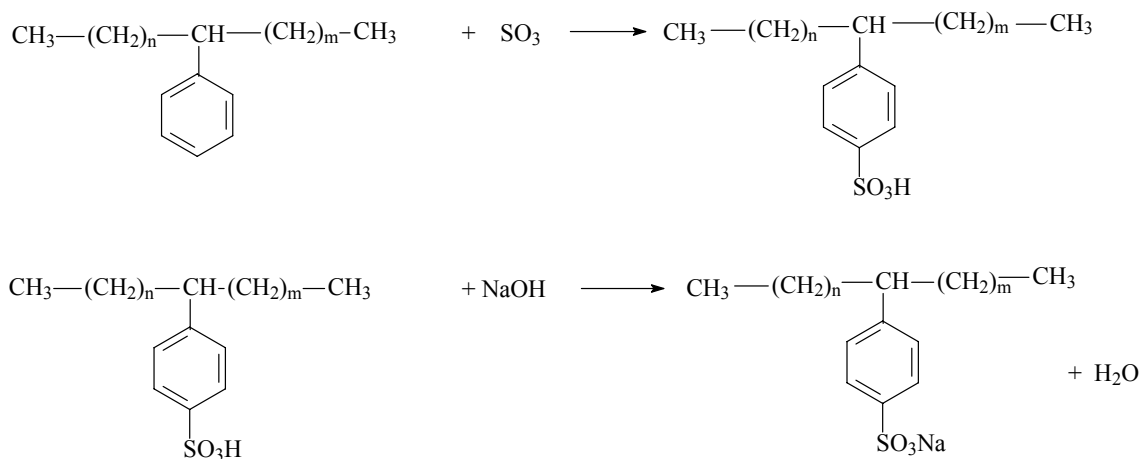
Sarurile de calciu și magneziu a acestor combinatii sunt mai solubile în apa.

Sarurile alcaline ale acizilor alchilsulfonici cu catene lungi ( $C_{12}$  – $C_{18}$ ) au o buna activitate de spălare. La cele mai bune combinatii de acest tip, grupa sulfonica este plasata spre interiorul catenei (alchilsulfonati secundari).

### a) Sulfonarea alchilbenzenilor

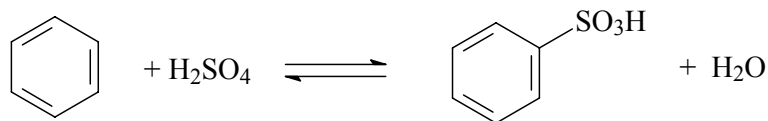
Primii surfactanți anionici de sinteza fabricati industrial în mari cantitati au fost pe baza de alchilbenzeni. Ei se obtineau prin alchilarea benzenului cu tetramerul propenei, puternic ramificat, urmata de sulfonarea alchilbenzenului și neutralizarea cu alcalii a acidului alchilbenzensulfonic obtinut. Dodecilbenzensulfonatii de sodiu rezultati au proprietăți tensioactive foarte bune, dar în acelasi timp au un mare dezavantaj, o degradare biochimica foarte lenta. Aceasta inseamna ca o buna parte din dodecilbenzensulfonatul de sodiu trece fara modificari prin instalatii de purificare biochimica a apelor și ajunge în rauri și lacuri unde formeaza spume pe suprafata apelor, împiedecând transferul oxigenului din atmosfera în apa, iar în apa fara oxigen nu se dezvoltă fauna și flora subacvatica.

Alchilbenzensulfonatii de sodiu cu catena alchil liniara au o buna biodegradabilitate. Liniar alchilbenzensulfonatii de sodiu se obtin cu randamente bune prin sulfonarea alchilbenzenilor și neutralizarea acizilor liniaralchilbenzensulfonici:



Sulfonarea hidrocarburilor aromatice și a derivatilor lor se poate realiza în conditii blande, cu acid sulfuric de diferite concentratii (65-100%) cu acid clorosulfonic, cu  $\text{SO}_3$  sau cu oleum.

Reactia de sulfonare a hidrocarburilor aromatice în acid sulfuric este o reacție reversibila care are loc cu degajarea unei cantitati insemnate de caldura:

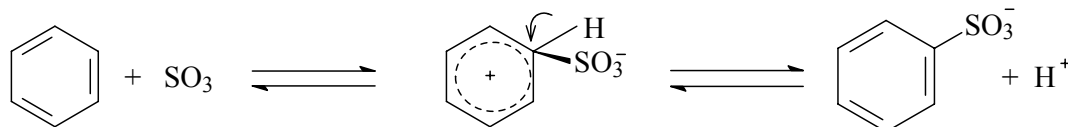


Efectul termic depinde de concentratia initiala a acidului și reprezinta aproximativ 114 kJ / mol. Reactantul electrophil al reacției de sulfonare este trioxidul de sulf sau trioxidul de

sulf protonat  $^+\text{SO}_3\text{H}$ . Pentru acid sulfuric, trioxidul de sulf se formează prin reacția de autoprotoliza:



Agentul electofil, molecula neutră de  $\text{SO}_3$  are un puternic deficit de electroni la atomul de sulf și prin reacția cu inelul benzenic formează, în prima etapă, un compus intermediar dipolar, neutru. Aceasta este deosebirea dintre reacția de sulfonare și celelalte reacții de substituție electofilă în care intermediarul este un cation organic și în care eliminarea protonului este rapidă:



Eliminarea protonului din intermediarul dipolar are o viteză comparabilă cu eliminarea grupei  $\text{SO}_3$ . Din acest motiv, reacția de sulfonare este reversibilă și se deosebește de reacțiile de nitrare sau halogenare, care sunt ireversibile.

Industrial, liniar alchilbenzenii se sulfonează cu oleum sau cu trioxid de sulf. Ambii acești reactanți dau randamente ridicate și formează cu precădere acizi p-monosulfonici.

### Sulfonarea cu oleum

Metoda sulfonării cu oleum nu necesită aparatură complicată; a fost prima metodă de obținere a liniaralchilbenzensulfonatilor și se folosește pe larg și în prezent.

Conform acestei metode alchilbenzenul se tratează cu exces de oleum (de regula 20%) transformându-l cu un randament de peste 95% în acid sulfuric. Apoi, în masa de reacție se adaugă apa astfel calculată încât concentrația  $\text{H}_2\text{SO}_4$  să scadă până la aproximativ 71%. În acest caz, masa sulfonică se stratifică în două straturi: stratul de acid sulfuric diluat și stratul de acid alchilbenzensulfonic, care mai conține aproximativ 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Acidul alchilbenzensulfonic se separă și se neutralizează cu o soluție de hidroxid de sodiu. Pasta obținută conține 40-50% alchilbenzensulfonat și 5-6% sulfat de sodiu, bună pentru a fi folosită în pregătirea majorității detergentilor.

### Sulfonarea cu $\text{SO}_3$

Metoda sulfonării cu trioxid de sulf permite evitarea folosirii excesului de acid sulfuric și este cea mai economică. Reacția trioxidului de sulf cu alchilbenzenii se desfășoară extrem de rapid și este însoțită de degajarea unei cantități mari de căldură. Excesul de trioxid de sulf este nedorit, întrucât duce la colorarea produsului. Procesul de sulfonare constă în trecerea  $\text{SO}_3$  gazos diluat cu aer până la concentrația de  $\text{SO}_3$  de 3-10% volumetric, peste o peliculă de alchilbenzeni care curge pe suprafața schimbătorului de căldură. Aceasta asigură absorbția efectivă a trioxidului de sulf din curentul de gaz și eliminarea rapidă a căldurii de reacție. O astfel de construcție a sulfonatorului permite reglarea exactă a temperaturii, a raportului  $\text{SO}_3$  și alchilbenzeni: se obține un produs de calitate superioară, ce practic nu conține acid sulfuric.

Schema de principiu a instalației de sulfonare cu  $\text{SO}_3$  este prezentată în figura 5:

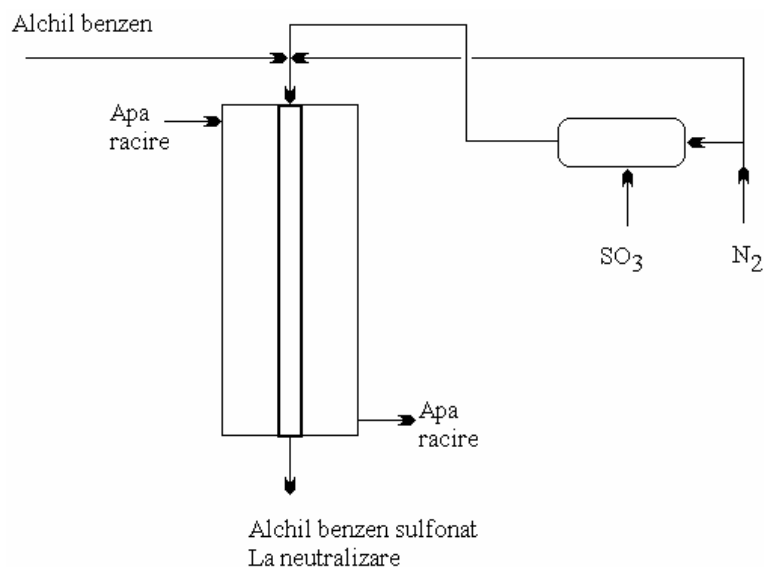


Fig. 5. Schema instalației de sulfonare în film

Acidul alchilsulfonic obținut, de regula se neutralizează cu o soluție de hidroxid de sodiu, obținându-se o pastă de 40-60%, care se folosește la obținerea detergenților comerciali.

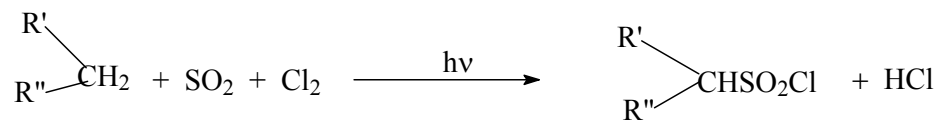
Proprietățile superficiale active ale alchilbenzensulfonatilor de sodiu depind esențial de structura catenei alchilice și poziția grupei fenil-sulfonice în catena alifatică. În poziția 1 a grupei fenilsulfonice și catena alchilică liniară, proprietăți maxime de spălare se observă la catenele alchilice cu 11-14 atomi de carbon.

Pentru dodecilbenzensulfonati cu catena liniară, cele mai bune proprietăți de spălare le au izomerii 2 și în special 3; iar prin deplasarea substituenților către mijlocul catenei, aceste proprietăți scad. Ramificarea catenei alchilice la aceeași lungime duce la micșorarea proprietăților tensioactive; aceeași influență o manifestă și prezența a două grupe alchilice în nucleu.

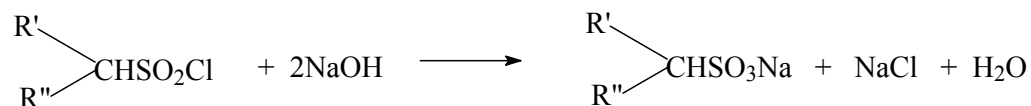
Din cauza problemelor de biodegradabilitate, grupa alchilică nu trebuie să fie ramificată. Alchilbenzensulfonati cu catena liniară se supun rapid descompunerii biochimice, sunt ieftini, posedă excelente proprietăți de spălare, motiv pentru care în prezent sunt considerați cei mai buni surfactanți.

#### b) Sulfoclorurarea n-alkanilor

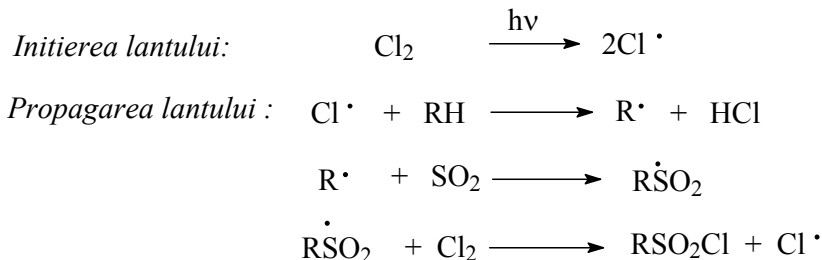
Sulfoclorurarea constă din reacția n-alkanilor cu  $\text{SO}_2$  și  $\text{Cl}_2$  la iradierea cu lumina ultravioletă.



Reacția de sulfoclorurare a fost descoperită de Reed în 1936. Prin tratarea alchilsulfoclorurilor cu alcalii se obțin sărurile acizilor alchilsulfonici care au proprietăți superficiale active:

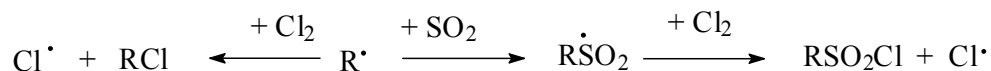


Sulfoclorurarea este o reacție puternic exoterma și reversibilă. Ea se realizează prin barbotarea dioxidului de sulf și a clorului gazos prin reactantul inițial (n-alcani lichizi) iradiat cu lumina ultravioletă. Analog cu clorurarea alcanilor, reacția are loc prin următorul mecanism:



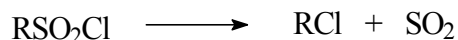
Din datele existente, randamentul cuantic atinge valoarea de 2000. Pentru a evita reacțiile de inhibare cu oxigenul, la sulfoclorurare este necesar să se folosească clor gazos, obținut prin evaporarea clorului lichid. În afară de aceasta apar cerințe suplimentare privind calitatea materiei organice: ea nu trebuie să conțină compuși cu sulf și alte impurități care să manifeste acțiune de inhibare a reacției.

Una din reacțiile secundare la sulfoclorurare este reacția de clorurare fotochimică a reactanților cu formare de derivați clorurați:



Evident că evitarea clorurării este favorizată de un exces de dioxid de sulf în raport cu clorul. În cazul hidrocarburilor cu catena liniară, chiar la un raport molar  $\text{SO}_2 : \text{Cl}_2 = 1,1:1$  reacția de clorurare reprezintă 3-5%, ceea ce este admis pentru practica industrială. Olefinele și hidrocarburile aromatice la sulfoclorurare în principal și clorurează. De aceea aceste impurități în materia primă nu sunt admise, materia primă trebuie supusă unei purificări corespunzătoare.

O oarecare cantitate de clorderivați se obține de asemenea pe seama desulfurării sulfoclorurilor cu degajare de dioxid de sulf:



Această descompunere este favorizată de mărirea temperaturii, din care motiv sulfoclorurarea se desfășoară la maxim 30-35°C.

Referitor la reactivitatea diferiților atomi de hidrogen, la sulfoclorurare se constată că ea este altă decât la clorurare, evident din cauza patrunderii mai dificile a moleculei de  $\text{SO}_2$  la radicalul alchilic terțiar. Vitezele de sulfoclorurare scad în ordinea  $C_{\text{sec}} > C_{\text{primar}} > C_{\text{terțiar}}$ . Ca urmare, la sulfoclorurarea izoalcanilor ponderea reacției secundare de clorurare crește în mod însemnat. În cazul n-alkanilor  $C_{12}-C_{18}$  se obțin preponderent sulfocloruri secundare în care grupele  $\text{SO}_2\text{Cl}$  se găsesc la oricare din atomii secundari a carbonului.

Derivații clorurați care se formează de asemenea pot să se sulfoclorureze. Ca urmare a acestui fapt, la sulfoclorurarea hidrocarburilor, în special la recircularea lor, când treptat se acumulează clorderivați, secundar apar clorosulfocloruri.



Sulfoclorurarea ca și clorurarea alcanilor, aparține tipului de procese paralel-sucesive. Monosulfoclorura care se formează inițial se supune substituției în continuare obținându-se disulfocloruri:

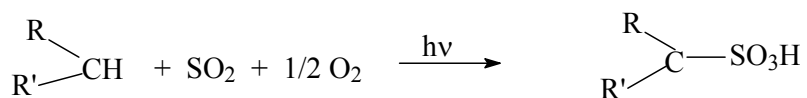


Al doilea stadiu se desfășoară mai încet decât primul, întrucât grupa sulfonice micșorează capacitatea de substituție în continuare. Drept urmare a acestui fapt, conținutul maxim de sulfoclorura în masa de reacție este suficient de ridicat și atinge 50 % mol. Prin această compoziția produselor depinde, ca și în alte cazuri analoge, de raportul reactanților, adică de raportul  $\text{SO}_2$  sau  $\text{Cl}_2$  față de hidrocarbura sau, cu alte cuvinte, de raportul numărului de grupe clorsulfonice și moleculele de hidrocarbura în masa de reacție. Prin urmare, pentru obținerea monosulfoclorurilor este necesar un exces de hidrocarbura, iar în masa de reacție se admite acumularea numai a cantităților organice de sulfocloruri, hidrocarbura separată se recirculă la sulfoclorurare. Necesitatea unei astfel de proceduri se datorește micșorii activității superficiale a disulfonatilor și economiei în consumul de materie primă. În practica industrială reacția este condusă până la acumularea a 30% (masă) de sulfoclorura și recircularea a 70% masă de hidrocarbura. Prin această sulfoclorurile conțin 90% derivate mono și 6% combinații disubstituite.

Sulfoclorurarea se realizează la atomii de carbon secundari. Cu cât grupa sulfonice se află mai aproape de capatul catenei de hidrocarbura, cu atât proprietățile produsului sunt mai bune. Activitate maximă posedă sulfonatiile cu catena liniară formată din 14-16 atomi de carbon.

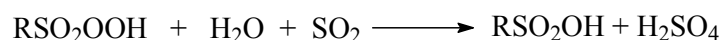
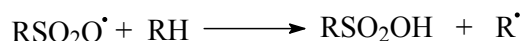
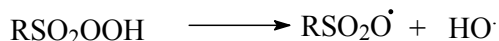
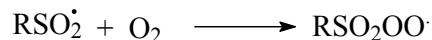
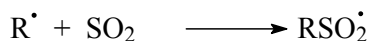
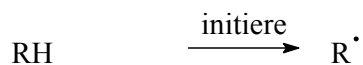
### c. Sulfooxidarea n-alcanilor

Reacția de sulfooxidare a fost descoperită în anul 1940 de Platz și are loc prin ecuația:



Este reversibilă și puternic exotermă. S-a demonstrat că reacția are un mecanism radicalic în lanț. Este inițiată prin iradiere cu lumina ultravioletă sau radiații gama. Sub acest raport există multe asemănări cu reacțiile de sulfoclorurare și oxidare.

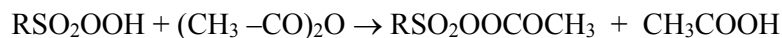
Radicalul liber care se formează din hidrocarbura inițiază reacția în lanț ce constă din următoarele stadii elementare:



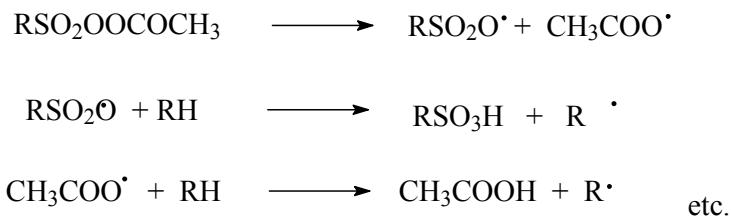
Una din caracteristicile deosebite ale sulfooxidării constă în faptul că, după absorbția unei cantități mici determinate de energie luminoasă, iradierea (în continuare) se poate întrerupe, întrucât procesul se autopropulsează. Acest fenomen este explicat prin formarea intermediară a acizilor persulfonici care joacă rolul de inițiatori chimici. Ca rezultat al sulfooxidării se obține un amestec de acizi alchilsulfonici secundari. Pentru evitarea formării acizilor alchildisulfonici, care sunt prea polari și din acest motiv posedă proprietăți superficiale active scăzute, procesul are loc cu folosirea unui mare exces de n-alcani; n-alcanii nereacționați se separă de acizii alchilsulfonici într-un separator și se recirculă la sulfooxidare.

Dacă în n-alcanii inițiali sunt prezente impurități de olefine sau izoalcani, aceștia inhibă reacția de sulfooxidare. Se presupune că aceste combinații captează radicali reacțivi formând radicali alilici sau terțiar alilici, inacceptabili pentru continuarea eficientă a procesului în lanț. Una din caile practice de rezolvare a acestei probleme constă în folosirea unei materii prime purificate.

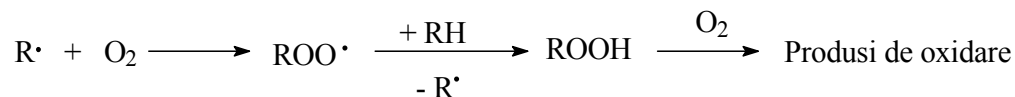
Alta metoda de sulfooxidare a fost elaborată în scopul scăderii consumului de  $\text{SO}_2$  și folosirii combinațiilor peroxidice pentru inițierea reacției. Întregul proces se împarte în două etape. În prima etapă sulfooxidarea are loc cu iradierea în mediu anhidru, dar în prezența anhidridei acetice care leagă alchilsulfohidroperoxidul în acetilsulfoperoxid suficient de stabil față de descompunere:



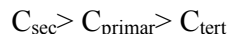
A doua etapă decurge fără iradiere, și la o temperatură mai ridicată, la care acetilsulfoperoxidul se descompune, inițind procesul radicalic în lanț de sulfooxidare.



În oricare din metodele menționate au loc reacții secundare de oxidare, întrucât radicalul liber poate reacționa nu numai cu dioxidul de sulf ci și cu oxigenul:



Pentru hidrocarburile cu catena liniară procesul secundar de oxidare este neînsemnat, însă la izoalcani și combinații aromatice cu catene laterale el crește. Aceasta se explică prin reactivitatea diferitelor atomi de hidrogen la sulfoxidare la fel ca și la sulfoclorurare. Ordinea scaderii reactivității este:



La oxidare, dimpotrivă, reacția are loc mai rapid la atomul terțiar de carbon. De aceea izoalcanii precum și olefinele și hidrocarburile aromatice, împiedică sulfoxidarea. În cazul n-alcanilor C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> ca și la sulfoclorurare, se formează un amestec cu probabilități egale de distribuție a grupelor sulfonice la toți atomii secundari de carbon.

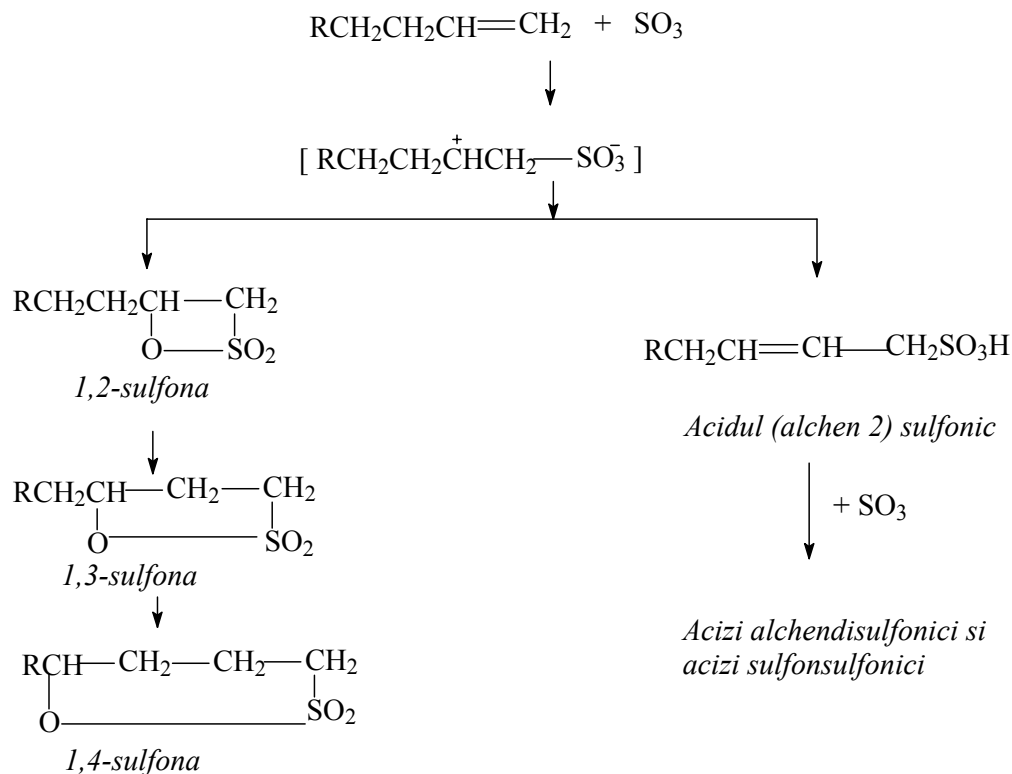
Prin metoda iradierii în prezența apei, procesul este condus într-un singur stadiu la 25-30°C iradiind continuu masa de reacție cu lumina ultravioletă și extragând acidul sulfuric și acidul sulfonic cu apă. Reactorul este tip coloană prevăzută cu instalație de iradiere (lumina și UV) și un sistem de răcire. În partea ei inferioară, printr-un barbotor se introduce SO<sub>2</sub> și oxigen, iar în partea superioară, continuu se introduce hidrocarbura și apă. Emulsia se separă în două straturi în separator, de unde hidrocarbura merge din nou la reacție, iar soluția apoasă de acid sulfuric și acizi sulfonici este trimisă la prelucrare în continuare. Acizii sulfonici C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> nu se dizolvă în soluția apoasă de acid sulfuric și ei se pot separa prin decantare. După aceasta acizii sulfonici lichizi se trimit la neutralizare și apoi soluția apoasă a sărurilor lor se evaporă până la obținerea unei paste ce conține 50% alchilsulfonati de sodiu și restul apă.

În procesul în două stadii cu participarea anhidridei acetice reacția este condusă în două reactoare diferite. În primul se folosește inițierea fotochimică, apoi se introduce în masa de reacție anhidrida acetică și se menține la temperatura de 40°C, la care se formează acetilsulfoperoxid. A doua etapă se realizează la 60°C, în alt reactor, unde intră masa de reacție din primul reactor și amestecul de dioxid de sulf și oxigen.

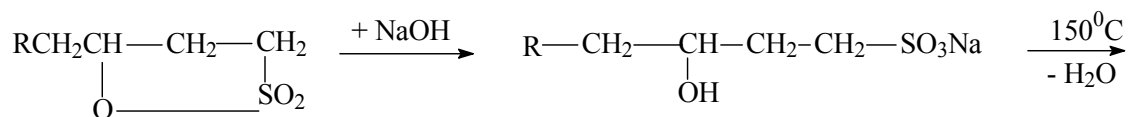
Alchilsulfonatii secundari sunt biodegradabili și sunt utilizați drept componente pentru detergenți cu diferite domenii de utilizare.

#### d) Sulfonarea alchenelor

Spre deosebire de sulfatarea alchenelor cu acid sulfuric, prin acțiunea SO<sub>3</sub> asupra alchenelor cu dubla legătură marginală (α-olefine) are loc sulfonarea cu formarea legăturii C-S. Proprietățile electrophile ale SO<sub>3</sub> conditionează apariția unui complex primar bipolar, capabil să izomerizeze cu migrarea ionului hidrură și cu formarea unui amestec de acizi alchensulfonici și sulfone (esteri ciclici ai acizilor hidroxisulfonici):



Acizii alchensulfonici la neutralizare cu alcalii se transforma în sarurile corespunzatoare, iar sulfona 1,2 în sarea acidului  $\alpha$ -hidroxisulfonic; 1,3 și 1,4-sulfonele sunt mai stabile la hidroliza, insa prin ridicarea temperaturii, de asemenea acizi hidroxisulfonici care la 130-150 °C elimina apa și formeaza alchensulfonati de sodiu.



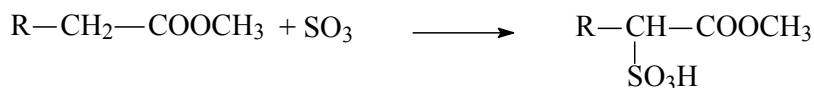
În industrie a găsit utilizare procedeul de sulfonare a olefinelor cu vapori de  $\text{SO}_3$  diluați cu aer. În aceste condiții se obține o exotermicitate și o viteză acceptabile. Prin aceste caracteristici și prin condițiile de reacție, procedeul este analog sulfatarii alcoolilor cu  $\text{SO}_3$ . Se folosesc aceleași tip de reactoare, iar schema tehnologică se deosebește numai prin aceea că, după neutralizarea masei de reacte, există o fază de deshidratare, ce constă dintr-un preincalzitor și un reactor de hidroliza ce lucrează la 150°C.

Cerințele față de lungimea și structura catenei sunt aceleași ca și pentru alchilsulfati. Insusirile pozitive ale  $\alpha$ -alchensulfonatelor constau în capacitatea lor de a da compozitii cu bune proprietăți de spălare chiar și cu mici adaosuri de fosfati, sau, în general fara ei. Acest lucru este foarte important pentru protecția naturii, intrucat fosfati conduc la accelerarea creșterii plantelor subacvatice și la blocarea bazinelor de apă (eutroficare).



### e) Sulfonarea esterilor metilici ai acizilor grași

La sulfonarea esterilor metilici ai acizilor grași grupa sulfonica intra în pozitia  $\alpha$ :

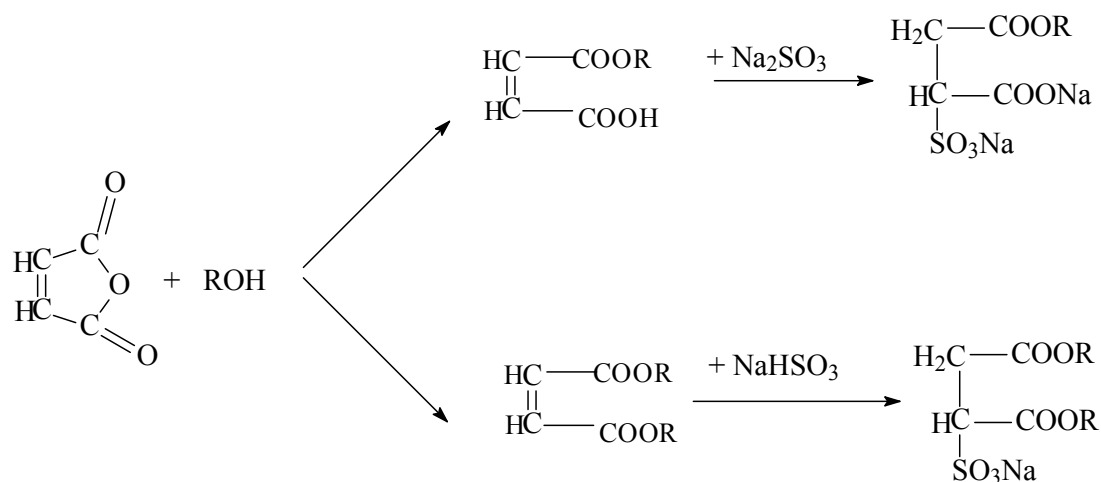


$\alpha$ - sulfonatii de sodiu obtinuti prin neutralizarea acizilor sulfonici au o rezistenta buna la hidroliza și posedă excelente proprietăți de spălare. De asemenea, au o mare putere de dispersare a sapunurilor de calciu. Prin adaos de astfel de combinatii se preconizeaza imbunatatirea calitatii de spălare a sapunurilor în ape dure.

Industrial, sulfonarea esterilor metilici ai acizilor grași saturati cu 16-18 atomi de carbon se realizeaza cu  $\text{SO}_3$  (5-6%) diluat cu azot, la temperaturi de 70-80°C. Acizii sulfonici obtinuti se neutralizeaza cu o solutie de NaOH 25% până la pH 0,5-7,5.

### f) Alchil-sulfosuccinatti

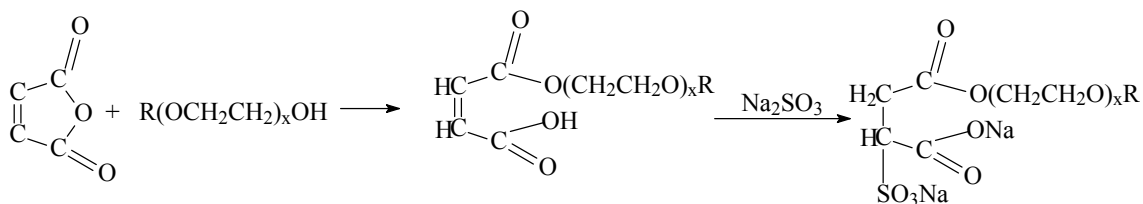
Prin esterificarea anhidridei maleice cu alcoolii grași se obtin mono- și diesteri. Acestia reacționeaza cu sulfid de sodiu sau bisulfid de sodiu pentru a forma esteri sulfosuccinici:



Esterificarea anhidridei maleice cu 2-etilhexanol, urmata de aditia bisulfidului de sodiu, conduce la obtinerea dioctilsulfosuccinatului – unul dintre cei mai vechi agenti de udare din industria textila.

Datorita excelentelor proprietăți de udare și dispersare, acestia au numeroase aplicatii în industria pielariei, a hartiei, industria textila, cosmetica, etc.

Daca se trateaza cu sulfid de sodiu esterul anhidridei maleice cu alcoolii grași polietaoxilati cu 2-4 moli de etilenoxid, se obtin substante cu proprietăți tensioactive. Acestia, spre deosebire de esterii dialchil și monoalchilsuccinatti, sunt usor solubili în apa și formeaza o spuma foarte stabila:



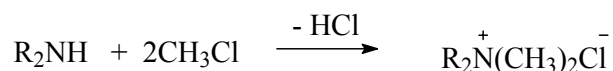
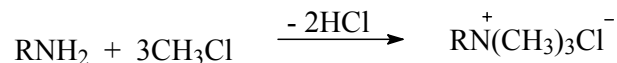
Aceste substanțe se folosesc în cosmetica în combinație cu alcoolii sulfatați (șampon, spume pentru baie, lotiuni de spălare, etc).

## 5.2. Surfactanți cationici

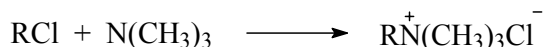
În surfactanții cationici proprietățile superficiale active sunt asigurate de cationi și, de regulă, sunt săruri cuaternare de amoniu cu formula  $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$  în care R este un radical alchil cu catena lungă ( $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{18}$ ).

Sărurile cuaternare de amoniu cu importanță practică pot fi cu una sau două catene lungi. Ele se obțin prin:

- alchilarea completă a aminelor primare și secundare cu catene lungi;

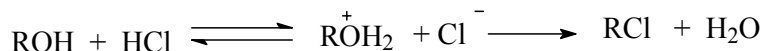


- alchilarea aminelor terțiare cu greutate moleculară mică, cum sunt trimetilaminele și trimetilaminele cu halogenuri de alchil cu catena lungă.

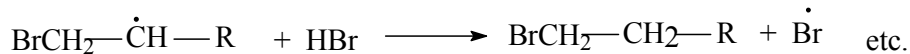
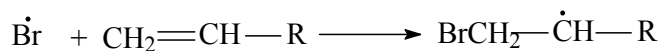
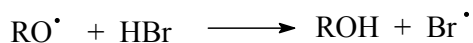


Grupa hidrofobă, formată dintr-un radical alchil, provine fie din acizi grași, fie din surse petrochimice. În surfactanții cationici comerciali radicalul R este constituit dintr-un amestec. Când grupa alchil este obținută din alcoolii grași rezultați din surse naturale (seu de via, ulei de cocos), R variază nu numai cu lungimea, ci și cu gradul de saturare. Când provine din surse petrochimice, poate varia ca lungime și grad de ramificare.

Mecanismul reacției pentru obținerea RCl din alcoolii, constă în protonarea alcoolului, urmată de substituția nucleofilă a grupei  $\text{OH}_2^+$



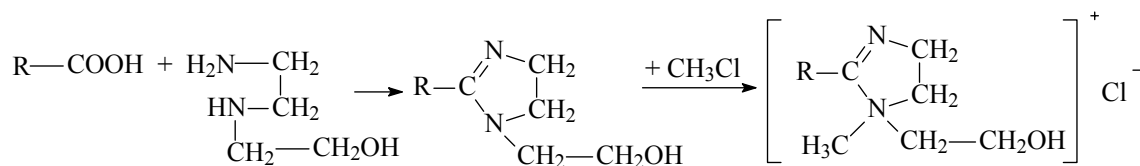
În cazul surselor petrochimice, ca materie primă se folosește o  $\alpha$ -olefină care este halogenată în prezența de peroxizi:



Reacția radicalică de aditie a HBr se desfășoară rapid și liniștit. Cea mai mare cantitate de săruri cuaternare de amoniu se obține prin procesul de metilare completă a unei amine primare sau secundare cu clorura de metil. Deoarece reacția dintre clorura de metil și amina nu decurge complet în mediul acid, este necesară captarea acidului clorhidric (HCl) format în timpul reacției. În procesele industriale, în acest scop se folosesc carbonații de sodiu sau potasiu. Reacția se desfășoară mai rapid în mediu polar, apă sau alcool, decât într-o hidrocarbura (solvent). Procesul este condus la o temperatură de 60-95<sup>0</sup>C și o ușoară presiune. Sarea cuaternară care posedă o singură catenă alchilică lungă,  $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$  este importantă ca agent antimicrobian și ca agent modificator al suprafeței țesăturilor textile.

Compusul obținut prin metilarea completă a diaminei cu catenă lungă,  $\text{R}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$  este foarte mult folosită ca agent de înmuiere textil.

O altă grupă de substanțe importante din această clasă o constituie sărurile cuaternare de amoniu de tip imidazolinic:



Dintre multiplele utilizări ale sărurilor cuaternare de amoniu:

- agenți antiseptici
- componente pentru produsele cosmetice
- inhibitori de coroziune
- depresanți de spumare
- agenți de flotatie
- aditivi pentru asfalt, etc.,

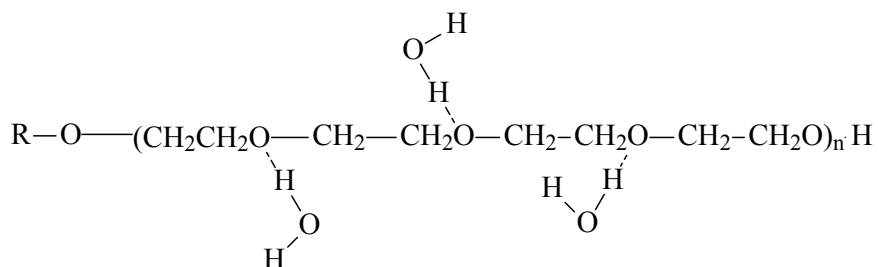
Se pot sublinia în mod deosebit două utilizări ca fiind mai importante: compuşii cuaternari care posedă o singură catenă alchilică lungă,  $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ , sunt importanți agenți antimicrobieni, iar cei cu două catene alchilice lungi,  $\text{R}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$  sunt foarte buni agenți de înmuiere a țesăturilor textile.

### 5.3 Surfactanți neionici

Surfactanții neionici, pe măsura ce trece timpul, capătă o importanță din ce în ce mai mare. Proprietățile hidrofile ale acestora sunt asigurate de grupele hidroxil (-OH), de legături eterice (-O-), de grupe amidice(-CONH-) etc. Astfel de grupe se găsesc în zahăr, polieteri și combinații asemănătoare. Prin reacții cu acizi grași, alcoolii grași, amine sau amide cu catena lungă, care să constituie grupa hidrofobă, se formează surfactanți cu cele mai diferite proprietăți.

Surfactanții neionici au o serie de caracteristici importante deosebite de ale surfactanților anionici și cationici. Astfel, ei realizează o scădere mai pronunțată a tensiunii superficiale la o concentrație echivalentă și au o concentrație critică micelară mai mică decât surfactanții ionici care conțin aceeași grupă hidrofobă. Acest fapt este datorat lipsei respingerii electrostatice, care se întâlnește la surfactanții ionici la limita de separare a fazelor, și în interiorul micelar, ceea ce ușurează adsorbția surfactanților neionici pe suprafețele interfazice și agregarea lor în miceli.

Surfactanții neionici se comportă neobișnuit la dizolvarea în apă. Dacă soluția apoasă de surfactanți neionici polietoxilati se încălzește, atunci la atingerea așa numitei temperaturi de tulburare ( $T_t$ ) ea devine tulbură. La temperaturi mai mari de  $T_t$  se formează al doilea strat, care conține în principal surfactant, iar la temperaturi mai scăzute, surfactantul aproape în întregime se amestecă cu apa în orice proporție. Însemnata  $T_t$  a substanței date depinde de structura grupei sale hidrofobe și de numărul de verigi oxietilenice în molecula sa. Cu cât este mai lungă catena hidrocarbonată, cu atât mai multe grupe oxietilenice sunt necesare pentru ca surfactantul să poată „patrunder” în soluția apoasă. De exemplu, derivații n-deciliți cu trei molecule oxietilenice, practic sunt insolubile în apă, dacă acestea conțin patru grupe oxietilenice, ei se dizolvă în apă la temperatura camerei. În cazul catenei hexadecilice, substanța devine solubilă în prezența a 5-6 molecule oxietilenice. Aceste fapte se explică prin aceea că solubilitatea surfactanților neionici în apă la temperaturi mai mici de  $T_t$  este condiționată de hidratarea grupelor polioxietilenice.



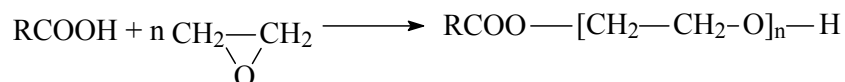
Acești hidrați sunt puțin stabili și se distrug la ridicarea temperaturii (la temperatura de tulburare apare substanța insolubilă).

Capacitatea de spumare, de regulă este mai mică decât la surfactanții ionici (ex. alchilsulfonați) și depinde de natura punții hidrofobe și lungimea catenei oxietilenice (partea hidrofilă). Capacitatea de spălare a surfactanților neionici este mai mare chiar fără adaos de fosfați, carboximetilceluloză, etc. Ei își păstrează proprietățile de spălare în ape dure și se deosebesc de surfactanții ionici prin capacitatea de a împiedica depunerea inversă pe țesătură și compatibilitatea cu majoritatea coloranților și a altor reactanți folosiți în industria țesuturilor. Din acest motiv, surfactanții neionici găsesc o folosire largă pentru spălările diferitelor țesături (adesea sub formă de amestecuri cu substanțe ionice), spălarea matasii, în calitate de componente ale preparatelor cosmetice, în industria pielăriei, etc.

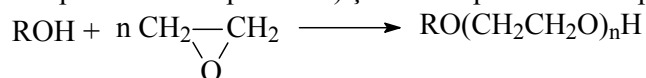
### 5.3.1. Produsi polietoxilati

Productia de surfactanți neionici a început în anii 30 și în prezent a atins dimensiuni însemnate. Drept substanța inițială, care reprezintă partea hidrofoabă a moleculei, se pot folosi diferite combinații capabile să reacționeze cu etilenglicolul și să conțină o catenă suficient de lungă, de atomi de carbon (alcooli superiori, acizi carboxilici). În funcție de această surfactanți neionici se clasifică în următoarele grupe principale:

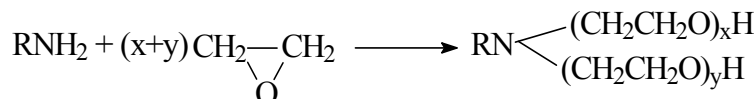
- produse polietoxilate ai acizilor carboxilici superiori (stearic, oleic sau amestecul acizilor grași superiori, obținuți prin oxidarea parafinei)



- produse polietoxilate ai alcoolilor superiori (oleic, stearic, alcooli de oxosinteză, alcooli obținuți prin oxidarea parafinei) și a mercaptanilor corespunzători:



- produse de polietoxilare ai amidelor și aminelor acizilor superiori



În toate aceste cazuri, R este un rest hidrocarbonat cu catenă lungă (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>), iar grupa hidrofilă este formată din lanțul polioxi-etilenic. Dacă notăm cu x veriga intermediară, formată din -O-, -COO-, etc, obținem o formulă generală RXH pentru substanțele care sunt supuse etoxilării.

Produsele obținute sunt un amestec de substanțe cu număr diferit de grupe oxietilenice (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) legate de grupa hidrofoabă R. Mărimea lui în formulele prezentate mai sus, reprezintă un număr mediu de grupe oxiacetilenice aditionate la grupa hidrofoabă.

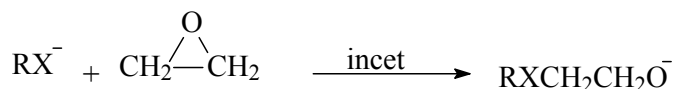
#### Legile etoxilării succesive

Oxidul de etilenă reacționează cu substanțele care conțin un atom de hidrogen labil, numai în prezența catalizatorilor alcalini sau acizi. Dacă reactantul posedă proprietăți bazice, reacția are loc în absența catalizatorilor spre exemplu alchilaminele grase.

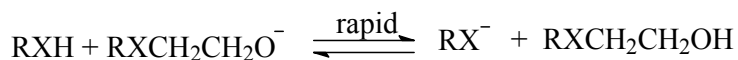
Reacția de polietoxilare poate fi împărțită în două etape:

- aditia etilenoxidului la substratul hidrofoab cu formarea unui nou aduct
- aditia succedivă a etilenoxidului la monoeductul format

Reacția de deschidere a inelului de etilenoxid în general, este o substituție nucleofilă (S<sub>N</sub>). În condiții bazice, viteza determinanta sau treapta cea mai înceată este atacul anionului (nucleofilului) la atomul de carbon al inelului:

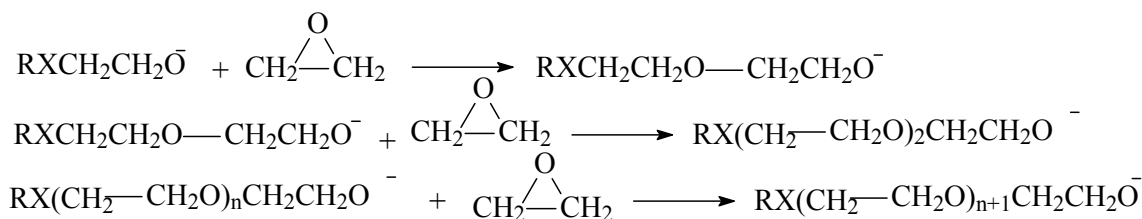


Deoarece viteza depinde de produsul concentrațiilor  $[\text{RX}^-][\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]$  și este o substituție de ordinul doi este notată cu  $\text{SN}_2$ . În starea de tranziție, legătura C-O suferă o scindare cu formarea legăturii C-X. Anionul oxietilenic format în continuare, poate reacționa rapid printr-o reacție de schimb de proton, cu molecula de RXH.

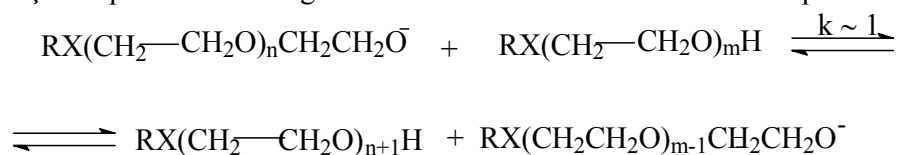


Procesul continuă prin reacția cu etilenoxid. Desfasurarea reacției totale este determinată de concentrațiile relative RXH și ale etilenoxidului, de reactivitățile relative ale  $\text{RX}^-$  și  $\text{RXCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$  și de aciditățile relative ale RXH și  $\text{RXCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

Portiunea hidrofoabă a surfactantului neionic polietoxilat este formată prin polimerizarea etilenoxidului. Polimerizarea cuprinde o serie de reacții succesive  $\text{SN}_2$  de deschidere de ciclu în care anionul polioxietilenic acționează ca nucleofil:



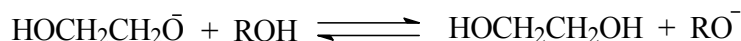
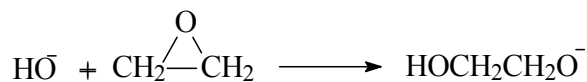
Cu puține excepții, fiecare aditie a etilenoxidului se realizează printr-o treaptă cinetică identică. Aceasta este determinată de structura similară a anionului polioxietilenic. Schimbul rapid de proton poate să aibă loc cu alcoolul polioxietilenic sau cu produsul inițial (RXH) dacă mai este prezent în mediul de reacție. Aciditatea alcoolului polioxietilenic este aproape identică și independentă de lungimea catenei. În consecință schimbul de proton de tipul



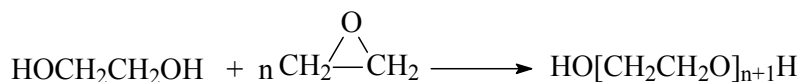
nu va avea efect asupra vitezei de polimerizare și concentrația relativă a anionului cu lungimea de catenă dată, va depinde de concentrația relativă a acidității în amestec.

Polimerizarea continuă până reacționează tot etilenoxidul sau până când baza este distrusă de alt reactant.

Reacția catalizatorului cu oxidul de etilena joacă uneori un rol foarte important. Adesea în industrie se folosesc catalizatori alcalini (de regula NaOH) în cantitate de aproximativ 0,5 % moli. La etoxilarea alcoolilor ionul hidroxil nu poate să îndeplinească direct funcția de catalizator, întrucât bazicitatea sa este insuficientă pentru extragerea protonului de la molecula de alcool. Din acest motiv, primul stadiu al procesului este interacțiunea  $\text{HO}^-$  cu etilenoxidul, cu formarea unui anion de etilenglicol, care este o bază mult mai puternică și este capabilă să catalizeze etoxilarea alcoolului.



Etilenglicolul care se formeaza poate sa reactioneze mai departe, în mod analog cu cele prezentate mai sus, transformandu-se în polietilenglicol, care este produs secundar:



Acelasi rezultat, natural, se obtine și în cazul când materia prima contine apa. Din acest motiv, pentru desfasurarea eficienta a etoxilarii, este necesar sa se foloseasca cantitati foarte mici de apa și alcalii.

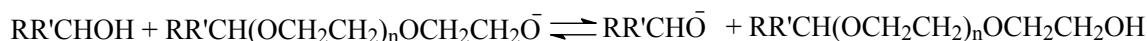
La realizarea etoxilarii în instalatii industriale, amestecul de component hidrofob RXH și catalizator se incalzesc până la 120-190<sup>0</sup> C, și apoi în conditii riguroase se regleaza temperatura și presiunea, introducând oxidul de etilena, cu viteza corespunzatoare vitezei sale de absorbtie. Reactia este insotita de degajarea unei cantitati mari de caldura, și concentratia oxidului de etilena în masa de reactie se mentine la nivelul minim care sa asigure o viteza suficienta de etoxilare.

Efectul termic este asa de mare ca problema eliminarii caldurii capata insemnatate de prim ordin, în special cu limitarea temperaturii admise, care duce la inrautatirea calitatii produsului. Mult timp astfel de procese s-au efectuat în instalatii cu functionare discontinua, barbotand oxidul de etilena în masa de reactie lichida.

### **Etoxilarea alcoolilor grași**

Materia prima pentru obtinerea surfactanților neionici de acest tip o constituie alcoolii primari cu catena lunga. Alcoolii primari aproape ca nu depasesc aciditatea derivatilor lor polietoxilati, iar ionul alcoolat care se formeaza atat din alcool cat și din derivatii acestora este apropiat ca nucleofilitate. De aceea compozitia polidispersa a produsului de etoxilare alcalina corespunde aproximativ functiei statistice de distribuire. Totodata curba acestor compozitii este mai lina decât curba de distribuire Poisson și produsul de oxietilare contine cantitati mai mari de alcool netransformat decât ne-am fi asteptat pornind din reprezentarile statistice. Astfel, alcoolii primari reactioneaza usor cu etilenoxidul în prezenta catalizatorilor alcalini dand produse cu o distributie ingusta a polimeromologilor avand maximum la gradul de etoxilare, apropiat de numarul de moli de etilenoxid, care se aditioneaza la alcoolul initial.

Alcoolii secundari se comporta intr-o oarecare masura altfel. Deoarece acesti alcoolii sunt mult mai putin acizi decât derivatii lor polietoxilati, echilibrul este puternic deplasat în partea stanga a ecuatiei:



Acest fapt ca și nucleofilitatea apropiata a ionilor formati, face ca etilenoxidul sa nu reactioneze cu alcoolul initial ci cu produsii urmatiori, dand o larga distributie a polimerilor omologi. Chiar la folosirea unui exces mare de etilenoxid, o parte insemnata din alcool

ramane nereacționata. Produsii cu o așa de mare polidispersitate posedă proprietăți nemulțumitoare, ceea ce presupune efectuarea oxietilării alcoolilor secundari prin alte metode.

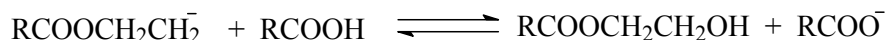
Una din aceste metode constă în transformarea întregii cantități de alcool în alcoolat. Aceasta permite evitarea influenței directe a reacțiilor la echilibru și realizarea distribuției statistice mult mai bune. Aceasta metoda este însă scumpă.

Alcoolii grași polietoxilați posedă o putere de spumare relativ scăzută, proprietate comună în general surfactanților neionici. Proprietățile lor de udare și de emulsionare sunt foarte eficiente. Folosirea lor ca detergenți prezintă următoarele avantaje în comparație cu surfactanții anionici: eficiența ridicată la temperaturi scăzute, eficiența ridicată la concentrații mici; sunt mai eficienți în îndepărtarea murdăriei și pentru fibrele sintetice.

Drept rezultat al creșterii folosirii fibrelor sintetice și a necesității de reducere a temperaturii de spălare, surfactanții neionici pe baza de alcoolii grași polietoxilați, au găsit aplicații în formulările de detergenți pentru spălări grele, în special la temperaturi de maxim 60°C.

### Etoxilarea acizilor grași

Reacția etilenoxidului cu substanțe cu proprietăți acide puternice, cum sunt acizii alchilcarboxilici, are loc în prezența catalizatorilor bazici. Aici primul stadiu de aditie se deosebeste esential de urmatorul; primul produs intermediar se obtine cu un randament de aproape 100 % și numai după consumarea totală a reactantului se formează următorii produși de aditie ai etilenoxidului:



Datorită faptului că acidul depășește cu mult aciditatea produsului primar de etoxilare, echilibrul ecuației aproape în totalitate este deplasat spre dreapta. Prin urmare ionul acil este unicul ion prezent în sistem, într-o concentrație oarecare. Este adevărat că nucleofilitatea ionului acil este mai mică decât a ionului inițial, încât să compenseze concentrațiile lor diferite; drept rezultat, prima moleculă de oxid de etilenă, se aditionează aproape exclusiv la ionul acil.

Totusi, deosebirea capacității de reacție a acestor ioni condiționează etoxilarea necesară în stadiul inițial al reacției (până la punctul A din figura). După ce tot acidul a intrat în reacție, cu formarea de derivat monoetoxilat, în locul sau în sistem apare ionul alcoolat cu capacitate de reacție mai mare și din acest moment etoxilarea se accelerează și se desfășoară normal, ducând la un produs polidispers, apropiat de funcția de distribuție a lui Poisson.

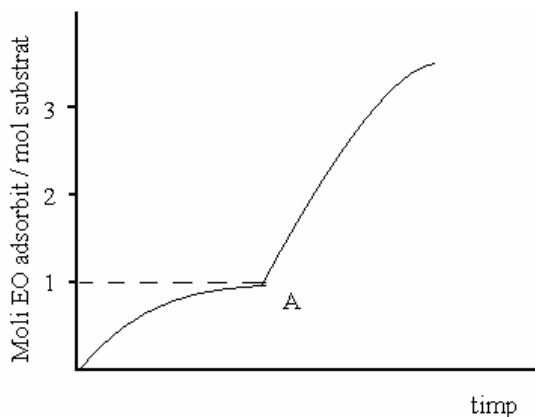
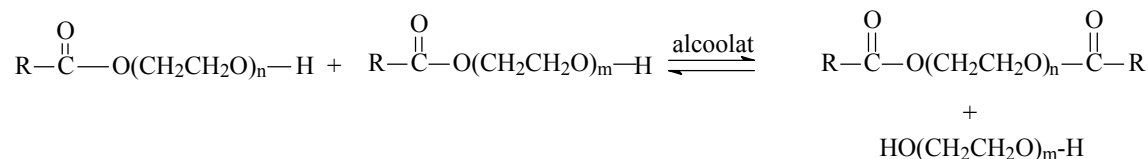


Fig.6. Evoluția în timp a vitezei de etoxilare a acizilor carboxilici



Mediul alcalin de etoxilare este favorabil pentru o transesterificare rapida. De aceea, produsii obtinuti alaturi de monoesterul polietilenglicolului, cu acidul gras, contine polietilenglicol liber și diesterul sau.

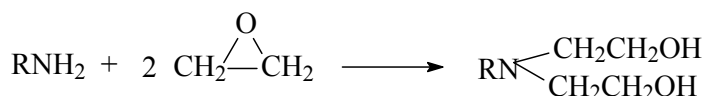
Esterii, dupa cum se stie, sunt inclinati catre reacții de transesterificare, în special în cataliza cu alcoolati, care se formeaza din alcalii. drept rezultat, acesti produsii de reacție dau un amestec la echilibru de glicoli, mono și diesteri:



În cazul fabricării altor surfactanți neionici, formarea glicolilor este neînsemnată.

### Etoxilarea aminelor grase

Prin reacția etilenoxidului cu substanțe care sunt nucleofili suficient de tari (de exemplu aminele), deschiderea de ciclu are loc fără ajutorul electrolitului. Produsii inițiali de condensare sunt dietanolaminele care se formează prin reacție  $SN_2$ :



Prin polietoxilări alcaline obișnuite ale dietanolaminelor se pot obține produse polietoxilate.

Etoxilarea aminelor grase decurge la temperaturi joase ( $110^\circ\text{C}$ ), fără catalizator. Aminele grase polietoxilate au proprietăți de spălare, umectare și dispersare.

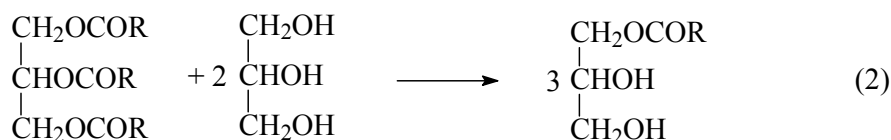
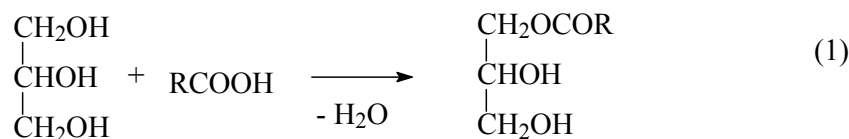
### 5.3.2 Mono și digliceridele acizilor grași

În viața noastră zilnică, monogliceridele ca și digliceridele, după cum se știe, joacă un mare rol. În fabricarea lor, de regulă se obține un amestec de mono-, di- și trigliceride. Acest produs a găsit aplicații în multe ramuri industriale, în special ca emulgatori în industria alimentară, în cosmetică, în prepararea produselor farmaceutice, etc.

Ca surfactanți, cei mai utilizați sunt esterii acizilor grași cu polialcoolii, de tipul glicerinei, și a poliglicerinelor.

Solubilitatea acestor esteri este asigurată de grupele  $-OH$  rămase neesterificate.

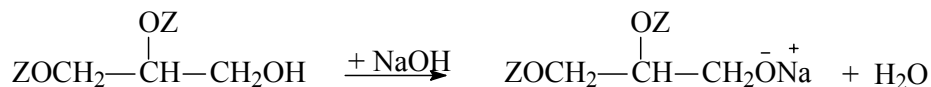
Monogliceridele acizilor grași pot fi obținute prin esterificarea directă sau prin gliceroliza parțială a grăsimilor naturale :



### Mecanismul de reacție

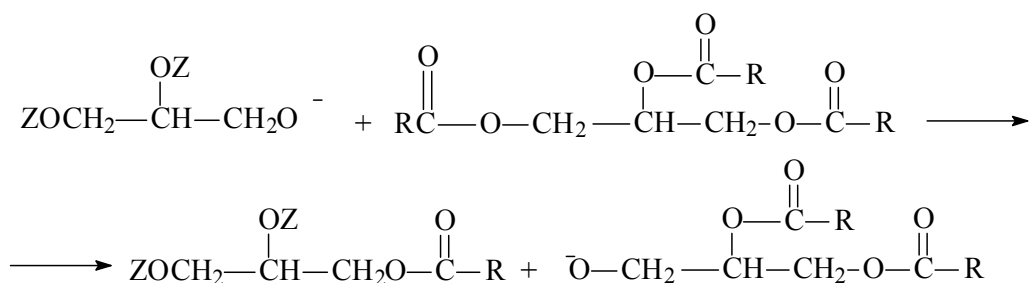
Reacția de gliceroliza constă în reacția unui triester al glicerinei cu glicerina prin care se formează mono și diesterul glicerinei. Reacția este catalizată de baze sau de ioni alcoxid. Mecanismul glicerolizei este similar cu cel al hidrolizei esterilor cu deosebirea că, în reacțiile decurgând cu cataliza acidă, rolul apei este preluat de alcoolul aflat în exces.

Ipotetic mecanismul se poate prezenta astfel:



Z= H sau acid

Se observă că NaOH (catalizatorul) nu se regăsește neschimbat după reacție. Este mai degrabă un reactant care formează în mediul de reacție anionul glicerat. Termenul de catalizator este folosit în sensul că el cauzează formarea anionului glicerat. Anionul de glicerat reacționează cu moleculele de glicerina prin atac la carbonul carboxilic.



Acest transfer de grupe acil continuă până când se atinge echilibrul distribuției între mono-, di- și trigliceride.

Această distribuție este funcție de raportul molar între glicerina și acizii grași.

Atât reacția de esterificare (1) cât și cea de gliceroliza (2) sunt favorizate de temperatura: reacția decurge foarte lent până la 140°C, devenind rapidă la circa 200°C; s-a arătat că ridicarea temperaturii numai cu 20°C mărește aproape la dublu viteza de reacție, deoarece solubilitatea glicerinei în faza grasă este proporțională cu temperatura.

Ridicarea temperaturii este însă limitată de apariția unor reacții secundare: polimerizarea glicerinei, deshidratarea termică a glicerinei, ducând la acroleina, precum și la disproporționarea monogliceridelor, la trigliceride și glicerina.

Reacția de formare a monogliceridelor este catalizată de alcalii; ionii de Zn și Sn sunt mai indicați decât cei de sodiu sau de potasiu, deoarece aceștia din urmă catalizează puternic reacția de polimerizare a glicerinei. În cazul catalizatorilor sub formă de oxizi, urmele de apă influențează favorabil reacția de esterificare.

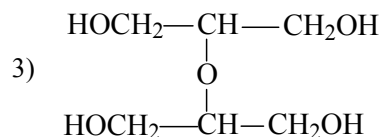
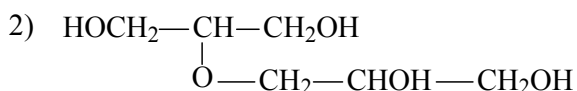
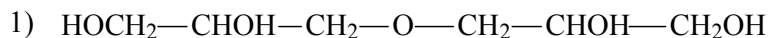
În practica fabricării monogliceridelor, gliceroliza este mai utilizată decât esterificarea, deoarece în natură, acizii grași se găsesc sub formă de trigliceride; esterificarea se folosește în special în cazul acizilor grași sintetici.

Amestecul de acizi (sau trigliceride), glicerina în exces și catalizator se încălzește timp de 3-4 ore la temperatura de 220-240°C, controlându-se desfasurarea reacției prin determinarea cifrelor de saponificare și de hidroxil. După terminarea reacției, excesul de glicerina se îndepărtează prin spălare cu apă. Monoglicerida tehnică obținută conține aproximativ 10 % trigliceride și se utilizează de obicei ca atare fără nici o purificare.

Continutul de monoglicerida al produsului brut poate fi ridicat dacă se lucrează în dizolvanti; în calitate de dizolvant poate fi utilizată și glicerina.

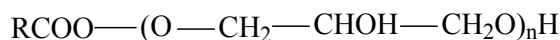
Esterii acizilor grași cu poliglicerinele sunt de asemenea surfactanți folosiți ca emulgatori.

Poliglicerinele cu diferite mase moleculare se obțin prin încălzirea glicerinei în prezența catalizatorilor alcalini, în vid, sau prin barbotare de gaz inert, la temperatura de 250-280°C. Produsul de reacție constă dintr-un amestec de eteri cu catena lineară și ramificată, care în cazul diglicerinelor se pot prezenta în modul următor:



Poliglicerinele obținute conțin di-, tri-, tetra- și pentaglicerine, a căror proporție variază în funcție de temperatura și durata de condensare.

Prin esterificarea poliglicerinelor cu acizi grași se obțin produse de forma:

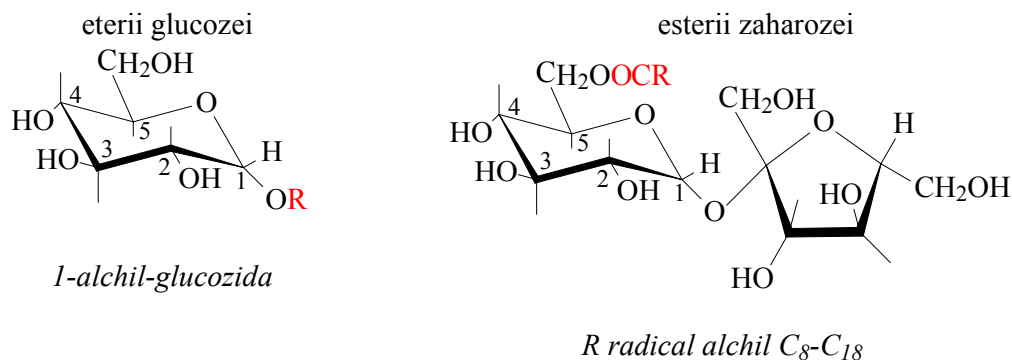


Esterificarea are loc la temperatura de 250-280°C, în prezența de catalizatori acizi de tipul acidului sulfuric sau p-toluensulfonic, apă degajată din reacție îndepărtându-se cu ajutorul vidului, prin antrenare cu un solvent sau prin antrenare cu gaz inert. În cataliza alcalină (NaOH), reacția are loc la temperatura de 220-240°C. Emulgatorii pe baza de poliglicerine esterificate cu acizi grași previn cristalizarea produselor alimentare.

### 5.3.3 Surfactanți pe baza de hidrați de carbon

Esterii și eterii zaharurilor cu proprietăți de surfactanți sunt cunoscuți de mult timp. Esterii și eterii modificați ai zaharurilor și ai compusilor inrudiți (glucoza, zaharoza, sorbitol, anhidrosorbitol, etc) au început a fi comercializate pe la sfârșitul anilor 50. Denumirile comerciale de SPAN și TWEEN sunt bine cunoscute.

Ei conțin o grupă alchilică hidrofobă lungă, unită cu o grupă neutră cu mare polaritate. Grupa polară trebuie să fie suficient de hidrofilă, pentru ca grupa hidrofobă să poată "pătrunde" în soluția apoasă. Această cerință este satisfăcută de glucoza, zaharoza, sorbitol, etc; ca exemple menționăm:



Cele mai importante caracteristici ale acestor surfactanți sunt: lipsa de toxicitate, înalta biodegradabilitate, potențial scăzut de udare și compatibilitatea cu alți surfactanți.

### Prepararea esterilor acizilor grași cu zaharoza

Ca și în cazul monogliceridelor acizilor grași, polaritatea moleculei esterilor zaharozei este asigurată de grupele OH neesterificate. Avantajul lor față de monogliceride, constă în posibilitatea obținerii unei game mai largi de produse datorită numărului mare de grupe –OH conținute în molecula zaharozei.

Zaharoza în exces se tratează cu esterul metilic al unui acid gras palmitic, stearic, în prezența unui dizolvant (dimetilformamidă sau dimetilsulfoxid) și a unui catalizator alcalin ( $K_2CO_3$ ), timp de 10-12 ore la temperatura de  $90-95^{\circ}C$  și presiune de 80-100 mmHg. Alcoolul metilic care se formează se îndepărtează în timpul reacției. Se obține un amestec de mono, di și poliesteri, în funcție de raportul molar zaharoza: acid gras.

Astfel, prin tratarea a 3 moli de zaharoza dizolvată în dimetilformamidă cu un mol de stearat de metil, și 0,1 moli  $K_2CO_3$  se obține un amestec cu următoarea compoziție:

45% monostearat de zaharoza;

1-2% carbonat de potasiu și aproximativ 54% zaharoza nereacționată.

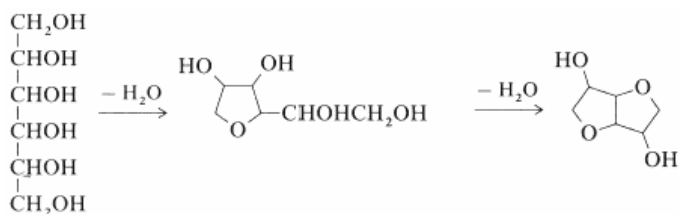
Diesterul zaharozei se obține în mod analog folosind un exces de ester metilic (zaharoza : ester metilic = 1 : 2 molar) și o cantitate mică de dimetilformamidă (12,5:1 față de zaharoza). Formarea diesterilor este favorizată de asemenea de prezența unor cantități mici de apă. Un exces de catalizator este de nedorit pentru că în prezența  $K_2CO_3$  are loc saponificarea esterului metilic.

Recuperarea zaharozei nereacționate se realizează astfel: produsul de reacție, după îndepărtarea dimetilformamidei, se dizolvă într-o soluție apoasă de NaCl (5%) în proporție de 3-4 părți soluție la o parte ester brut, se încălzește la  $80-90^{\circ}C$ , și se menține la această temperatură până la decantarea completă a esterului zaharozei. După răcire, esterul se separă prin filtrare sau centrifugare. Din soluția apoasă se recuperează zaharoza prin evaporarea apei.

### Esterii acizilor grași cu sorbitolul

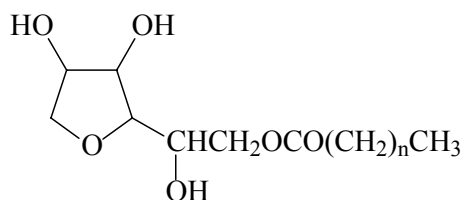
Sorbitolul poate fi convertit în monoesteri sau în poliesteri prin reacția cu cloruri ale acizilor grași în condiții blinde și în prezența de piridină. Industrial esterificarea se realizează cu acizi grași liberi sau cu esterii lor metilici, la temperatura ridicată.

Sorbitolul se deshidrateaza usor la sorbitan care mai poate pierde o molecula de apa dând isosorbitol (in special in prezenta de catalizatori acizi).



Esterificarea industrială a sorbitolului are loc la 200-250<sup>0</sup>C după adaugarea unei mici cantitati de baza (0,1% NaOH). In functie de raportul molar al materiilor prime se pot obtine monoestere, diestere sau triestere ai sorbitanului. Ei sunt cunoscuti sub numele comercial de SPAN, sunt insolubili in apa (au valori HLB mici) si au puncte de topire mai mici de 100<sup>0</sup>C.

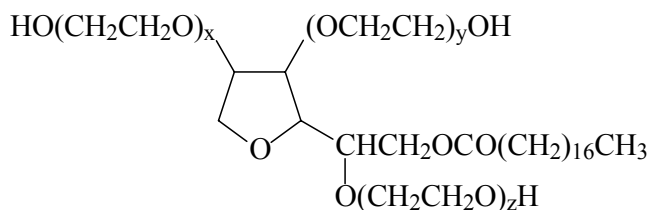
Prin etoxilarea produsilor de tip SPAN se obtin surfactanți cu solubilitate mai buna in apa (valori HLB mai mari). Acestia au numele comercial TWEEN.



*Span 20 (n=10)*

*Span 40 (n=14)*

*Span 60 (n=16)*



*Tween 60 (n+x+y+z=20)*

## 6. EXEMPLE DE SUBIECTE

### 6.1 Subiectul 1 (metode de obtinere a materiilor prime pentru fabricarea surfactantilor)

- n-Alcani cu catena lunga (separare prin cristalizare, cu ajutorul sitelor moleculare, prin aductare cu uree)
- Alchene lineare (obtinere prin cracare n-alcani, dehidrogenare n-alcani, oligomerizare etena, disproportionare alchene);
- Alcoolii grași (obtinere prin hidrogenare esterilor, oxosinteza, sinteza Ziegler, oxidare n-alcani);
- Linear alchil-benzeni (sinteza prin alchilarea benzenului cu cloruri de alchil sau cu alchene);
- Alchil amine (metil si etil amine, alchil amine grase)

### 6.2 Subiectul 2 (sinteza surfactantilor)

- Surfactanți anionici (săpunuri, alchil sulfați, alchil sulfonați);
- Surfactanti cationici;
- Surfactanti neionici (alcooli etoxilați, amine etoxilate, acizi etoxilați)

Tabel nr. 2 Caracteristici tehnice și compoziția principalelor uleiuri și grăsimi naturale

| Denumire                 | Caracteristici Tehnice |                     |                |                | Compoziția acizilor,% |        |          |          |         |        |       |          |           |        |             |
|--------------------------|------------------------|---------------------|----------------|----------------|-----------------------|--------|----------|----------|---------|--------|-------|----------|-----------|--------|-------------|
|                          | IS                     | II                  | p.t.           | nesapo-        | caprinic              | lauric | miristic | Palmitic | stearic | arahic | oleic | linoleic | linolenic | erucic | ricin oleic |
|                          | mg KOH/g subst         | g iod / 100 g subst | <sup>0</sup> C | nificabi -le % |                       |        |          |          |         |        |       |          |           |        |             |
| Ulei de masline          | 185-196                | 75-88               | 0              | 1,2            |                       |        | 10       | 3        |         |        | 80    | 7        |           |        |             |
| Ulei de cocos            | 250-264                | 7,5-10,5            | 23-26          | 0,6            |                       | 48     | 17       | 9        | 2       |        | 7     | 1        |           |        |             |
| Ulei de palmier          | 195-205                | 44-54               | 30-40          | 0,5            |                       |        | 2        | 42       | 5       |        | 41    | 10       |           |        |             |
| Ulei de miez de palmier  | 245-255                | 14-23               | 24-26          | 0,6            |                       | 50     | 15       | 7        | 2       |        | 15    | 1        |           |        |             |
| Ulei de arahide          | 188-195                | 84-100              | -2             | 1              |                       |        |          | 10       | 3       |        | 50    | 30       |           |        | 87          |
| Ulei de ricin            | 177-187                | 81-91               | -10-15         | 0,3            |                       |        |          | 2        | 1       |        | 7     | 3        |           |        |             |
| Ulei de bumbac           | 191-199                | 101-120             | 2-4            | 0,7-1,7        |                       | 0,5-3  |          | 20-23    | 1,3-2,7 |        | 23-53 | 40-53    |           |        |             |
| Ulei de floarea soarelui | 186-194                | 126-136             | -15            | 1              |                       |        |          | 6        | 4       |        | 28    | 61       |           |        |             |
| Ulei de soia             | 189-195                | 120-141             | -20-23         | 1              |                       |        |          | 8        | 4       |        | 28    | 53       | 6         |        |             |
| Ulei de in               | 188-196                | 155-205             | -20            | 1,5            |                       |        |          | 5        | 4       |        | 22    | 17       | 52        |        |             |
| Ulei de rapita           | 170-180                | 97-106              | -9             | 1              |                       |        |          | 2        | 1       | 1      | 15    | 15       | 7         | 50     |             |
| Seu de vită              | 190-200                | 40-48               | 40-48          | 0,6            |                       | 1      | 4        | 26       | 25      | 1      | 40    | 3        | 0,5       |        |             |
| Grasime de Porc          | 190-202                | 53-57               | 33-46          | 0,7            |                       |        |          | 25       | 14      |        | 48    | 7        |           |        |             |
| Grasime de casalot       | 178-202                | 100-144             |                | 4              |                       |        |          | 20-30    |         |        | 40    | 40       |           |        |             |

**Tabelul nr. 3 . Principalele caracteristici ale acizilor rezultati la hidroliza grăsimilor și uleiurilor**

| Denumire         | Formula  | Greutate<br>moleculara | p.t.<br>°C           | p.f. / pres.<br>°C / mm Hg | ρ / temp.<br>g/cm <sup>3</sup> / °C |
|------------------|--|------------------------|----------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Acid capronic    | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH   | 116                    | -3,9                 | 205,8                      | 0,9294/20                           |
| Acid caprilic    | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH   | 144                    | +16,3                | 239,7                      | 0,9100/20                           |
| Acid caprinic    | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH   | 172                    | 31,3                 | 270                        | 0,895/20                            |
| Acid lauric      | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH  | 200                    | 44                   | 299                        | 0,883/20                            |
| Acid miristic    | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH  | 228                    | 54                   | 122/ 1                     | 0,8528/ 70                          |
| Acid palmitic    | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH  | 256                    | 62,8                 | 139/ 1                     | 0,8487/ 70                          |
| Acid stearic     | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH  | 284                    | 69,6                 | 160/ 1                     | 0,8490/ 70                          |
| Acid arahic      | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH  | 312                    | 75,3                 | 205/ 1                     |                                     |
| Acid behenic     | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COOH  | 340.6                  | 80                   | 263 / 10                   |                                     |
| Acizi nesaturati |  |                        |                      |                            |                                     |
| Acid oleic       | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH                              | 282                    | 13.4 (α)<br>16.3 (β) | 223/ 10                    | 0.8905 / 20                         |
| Acid linoleic    | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH       | 280                    | - 5                  | 224 / 10                   | 0.9025 / 20                         |
| Acid linolenic   | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH | 278                    | - 11                 | 224.5 / 10                 | 0.9157 / 20                         |
| Acid erucic      | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH                             | 338                    | 34.7                 | 254.5 / 10                 | 0.8699 / 55                         |