

**БИОТЕХНОЛОГИЯ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ И БИОЛОГИЧЕСКИХ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ /
BIOTECHNOLOGY OF FOOD AND BIOLOGICAL ACTIVE SUBSTANCES**

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.139.164>

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФО-ПАВ ИЗ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА В СРЕДЕ ОЛЕУМА

Научная статья

Протопопов А.В.^{1,*}, Штепенко Д.Е.²

¹ORCID : 0000-0003-2752-6726;

^{1,2} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (a_protoporov[at]mail.ru)

Аннотация

Сульфо-ПАВ являются одним из основных компонентов моющих средств. Производство сульфо-ПАВ основывается на переработке жирных спиртов, получаемых из нефти и растительных масел, таких как кокосовое, пальмовое. В данной работе рассмотрен процесс сульфатирования подсолнечного масла, которое в мировой практике не используется в качестве сырья для производства ПАВ. На территории Алтайского края производится много подсолнечного масла, это один из крупнейших регионов-производителей, на территории которой насчитывается более ста предприятий производства подсолнечного масла. Большие объемы производства позволяют использовать масло во многих сферах жизнедеятельности, а также оно подходит для синтеза сульфоПАВ.

Сырьем для синтеза является растительное масло, которое состоит из смеси триглицеридов жирных кислот, свободных жирных кислот и веществ близких к жирам (например, витамины) – как раз из-за наличия этих веществ и снижается токсичность ПАВ при его использовании.

В рамках исследования произведено сульфатирование растительного масла в присутствии сульфата аммония путем постепенного добавления олеума и последующей выдержки после. Синтезы проводились при различных температурах. В дальнейшем полученный продукт переводили в солевую форму, путем добавления раствора гидроксида натрия до нейтральной среды.

В ходе работы исследовано сульфатирование подсолнечного масла, получены продукты с содержанием сульфогрупп 14,5% при условиях синтеза 40 °С, 60 минут. Образование сульфопроизводных растительного масла доказано методом ИК-спектроскопии. Для полученных продуктов исследованы свойства ПАВ: мицеллообразование, пенообразование и пеноустойчивость, которые составляют: ККМ=5*10⁻⁵моль/л, пенообразование = 263,25, пеноустойчивость = 90,7%

Ключевые слова: растительное масло, продукты модификации растительного масла, ПАВ из подсолнечного масла, сульфатирование подсолнечного масла.

PRODUCTION OF SULPHO-SAAS FROM SUNFLOWER OIL IN OLEUM MEDIUM

Research article

Protopopov A.V.^{1,*}, Валентинович П.А.²

¹ORCID : 0000-0003-2752-6726;

^{1,2} Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russian Federation

* Corresponding author (a_protoporov[at]mail.ru)

Abstract

Sulpho-SAAs are one of the main components of detergents. The production of sulpho-SAAs is based on the processing of fatty alcohols obtained from petroleum and plant oils, such as coconut oil and palm oil. This work examines the process of sulphating sunflower oil, which in the world practice is not used as a raw material for the production of SAAs. On the territory of Altai Krai a lot of sunflower oil is produced, it is one of the largest producing regions, on the territory of which there are more than one hundred sunflower oil production enterprises. Large production volumes allow the oil to be used in many spheres of life, and it is also suitable for the synthesis of sulpho-SAAs.

The raw material for the synthesis is plant oil, which consists of a mixture of triglycerides of fatty acids, free fatty acids and substances close to fats (e.g. vitamins) – it is precisely because of the presence of these surface active agents that the toxicity of the surfactant is reduced when it is used.

The study involved sulphation of plant oil in the presence of ammonium sulphate by gradual addition of oleum and subsequent soaking afterwards. The syntheses were carried out at different temperatures. The product obtained was further converted to salt form by adding sodium hydroxide solution to neutral medium.

Sulfation of sunflower oil was studied and products with 14.5% sulfogroup content were obtained under synthesis conditions of 40 °C, 60 min. The formation of sulfo derivatives of plant oil was proved by IR spectroscopy. The surfactant properties studied for the obtained products are: micelle formation, foaming and foam resistance, which are: KCM=5*10⁻⁵mol/l, foaming = 263.25, foamability = 90.7%

Keywords: plant oil, plant oil modification products, sunflower oil surfactants, sunflower oil sulphatization.

Введение

Основным моющим агентом является сульфоПАВ, сейчас очень важна разработка технологии их получения. СульфоПАВ синтезируют из кокосового, подсолнечного и многих других растительных масел – на их основе

получаются натуральные ПАВ, не вредящие здоровью и которые легко могут разлагаться в окружающей среде [1], [2], [3]. При этом в литературных источниках отсутствуют сведения о производстве сульфо-ПАВ из подсолнечного масла, основным производителем которого является Россия.

Мировое производство поверхностно-активных веществ составляет 13 миллионов метрических тонн, а оборот 24,33 миллиона долларов США в год [5], [6].

Заводы сульфирования разбросаны по всему миру, производственные установки мощностью от 3 000 до 50 000 тонн в год, в основном производят анионные поверхностно-активные вещества. По оценкам, в настоящее время в эксплуатации находится не менее 800 установок сульфирования в мире. Около 20% мирового производства (2 500 000 т/год сульфокислоты) анионных поверхностно-активных веществ сосредоточены в США, Западной Европе и Японии [7], [8].

В Турции ПАВ производят на 19 предприятиях, в Индии 15, наибольший объем лауретсульфата был поставлен из Китая – Jiaxing Zanyu Technology Development Co является ведущим производителем поверхностно-активных веществ в Китае [9].

Целью настоящей работы являлось получение сульфо-ПАВ из сырья доступного в регионе – подсолнечного масла, с характеристиками свойств получаемых продуктов удовлетворяющих потребителей. Соответственно поставленной цели необходимо решить задачи сульфатирования растительного масла без отдельной стадии выделения жирных кислот и превращения их в жирные спирты.

Обязательный компонент большинства моющих средств и пенообразующих составов это сульфо-ПАВ. Этот компонент претерпел много изменений в своей сырьевой базе под действием развития производства и потребления. Сырьем для синтеза является растительное масло, которое состоит из смеси триглицеридов жирных кислот, свободных жирных кислот и веществ близких к жирам (например, витамины) – как раз из-за наличия этих веществ и снижается токсичность ПАВ при его использовании.

На территории Алтайского края производится много подсолнечного масла, это один из крупнейших регионов-производителей, на территории которой насчитывается более ста предприятий производства подсолнечного масла. Большие объемы производства позволяют использовать масло во многих сферах жизнедеятельности, а также оно подходит для синтеза сульфоПАВ.

Для решения многих проблем с сырьем, в том числе и для импортозамещения, мы синтезировали продукт, который можно использовать в производстве моющих средств и в качестве эмульгаторов.

Методы и принципы исследования

В данной работе использовали рафинированное подсолнечное масло. Известно, что содержание масла и жирнокислотный состав плотно зависят от условий окружающей среды. Температура, особенно дневная и ночная разница обеспечивает процентное содержание масла в семенах и химический состав масла. На жирнокислотный состав масла также влияет солнечная радиация и водный режим-засуха. В масле присутствуют витамины А, D, E, витамины группы В, так же содержится большое количество растительных углеводов, белок, минеральные вещества.

При проведении синтеза использовали типовое оборудование, которое включает в себя:

- 1) трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой;
- 2) типовую установку, состоящую из термостата, поглотительных склянок и другого лабораторного оборудования.

В колбу помещалась навеска подсолнечного масла и сульфата аммония, затем при заданной температуре в течение некоторого времени добавляется олеум по каплям. В процессе перемешивания наблюдается изменение цвета полученной смеси на более темный за счет окисления. Впоследствии проводится нейтрализация полученных сульфопроизводных масла раствором щелочи.

Определение пеноустойчивости проводили по методике ГОСТ 23409.26-78.

Определение пенообразующей способности проводили по методике ГОСТ 790-89.

Определение критической концентрации мицеллообразования проводилось в соответствии с ГОСТ 29232-91.

Определение поверхностного натяжения методом наибольшего давления в пузырьке газа.

Для определения поверхностного натяжения необходимо приготовить 10 растворов с концентрациями от 0,002 до 0,5 г/л. Этот метод заключается в том, чтобы измерить определенное предельное давление, которое будет пропорционально поверхностному натяжению, и при этом будет происходить, отрыв пузырька воздуха, который выдувается через капилляр, помещенный в этот раствор.

Основные результаты

Было произведено сульфатирование растительного масла в присутствии сульфата аммония путем постепенного добавления олеума и последующей выдержки после. Синтезы проводились при различных температурах. В дальнейшем полученный продукт переводили в солевую форму, путем добавления раствора гидроксида натрия до нейтральной среды.

Для определения количества непрореагировавшей щелочи, а также количества образовавшихся солевых групп сульфокислот изучено содержание свободной и связанной щелочи титриметрическим методом.

При определении содержания свободной щелочи выяснилось, что ее содержание близко к 0, что свидетельствует о том, что в свободном виде она не находится.

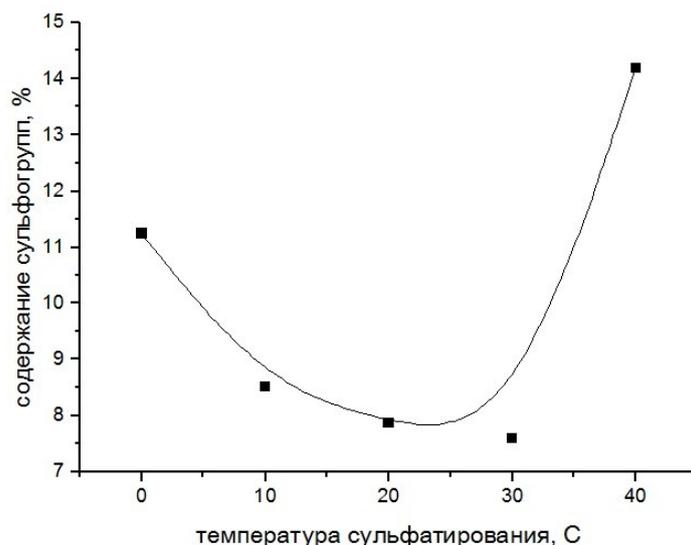


Рисунок 1 - Зависимость содержания сульфогрупп от температуры синтеза
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.139.164.1>

На графике (Рисунок 1) можно наблюдать убывание содержания сульфогрупп при синтезе от 0 °С до 30 °С, а при дальнейшем повышении температуры до 40 °С наблюдаем резкий рост содержания сульфогрупп. Сульфатирование проходит преимущественно при низких температурах, в данном случае при нулевой температуре, повышение содержания кислотных групп при 40 °С можно обосновать протекающими реакциями разложения масла и сульфатирование образовавшихся фрагментов.

Полученные продукты были проанализированы методом ИК-спектроскопии (Рисунок 2, 3).

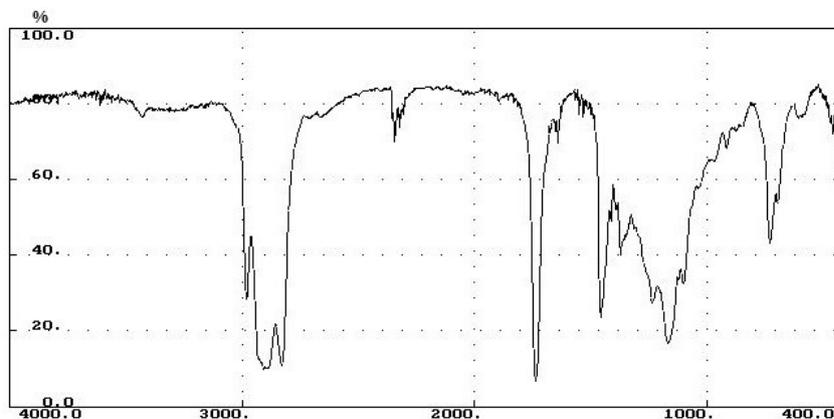


Рисунок 2 - ИК – спектр исходного растительного масла
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.139.164.2>

В отличие от ИК-спектра масла (рисунок 2), на спектре ПАВ (Рисунок 3) мы можем наблюдать полосы высокой интенсивности с частотой 1220 см^{-1} и 1720 см^{-1} они характеризуют о наличии сложноэфирных связей.

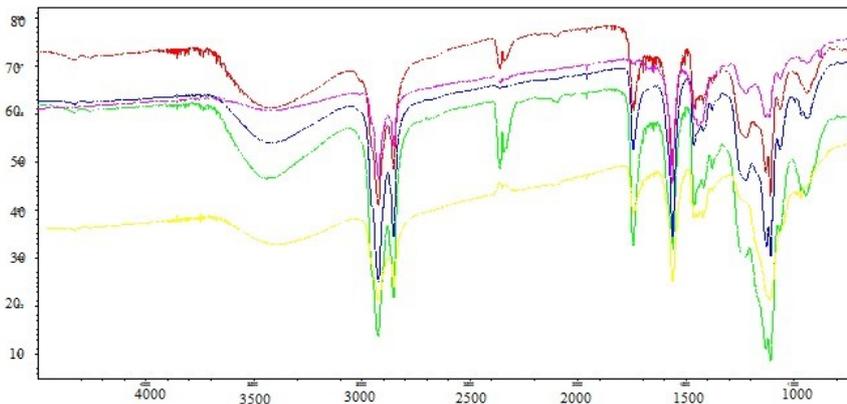


Рисунок 3 - ИК – спектры полученных ПАВ:
 красный спектр – ПАВ 0; зеленый - ПАВ 10; синий - ПАВ 20; розовый - ПАВ 30; желтый - ПАВ 40
 DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.139.164.3>

Анализ методом ИК-спектроскопии (Рисунок 3), показал появление полос гидроксигруппы в области 3600-3200 см^{-1} .

Полосы сильной интенсивности при $\nu_s=2900-2850 \text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о наличии групп CH_3 и CH_2 . Полоса с частотой 1563 см^{-1} – колебания углеродного скелета. Наблюдается полоса 1060 см^{-1} характерная для серосодержащих функциональных групп. Проявляется полоса 950 см^{-1} средней интенсивности, относящаяся к плоскостным колебаниям C-H.

Сравнив ИК-спектры полученных ПАВ и масла можем наблюдать интенсивные колебания в полосе $1130-1100 \text{ см}^{-1}$ характерные для полос колебаний группы SO_2 , это дает понять о появлении соли сульфокислоты $\text{O-SO}_2\text{-Na}$. Исследование методом ИК-спектроскопии подтвердило образование сульфопроизводных жирных кислот растительного масла.

Далее в ходе работы нами было изучено мицеллообразование сульфоПАВ.

Амфилифические молекулы или поверхностно-активные вещества обладают способностью агрегировать в растворах. Процесс агрегации зависит от состояния системы, в которой растворяются амфилифические молекулы. Происходит резкое изменение химических и физических свойств водного раствора амфилифических молекул при превышении определенной концентрации. Это привело к образованию ориентированных коллоидных агрегатов. Узкий диапазон концентраций, в котором происходят эти изменения, называется критической концентрацией мицеллы (ККМ). Однако те молекулы, которые агрегируются в виде кластеров выше диапазона ККМ, называются мицеллами.

Для определения ККМ использовали турбидиметрический метод. Исследовали растворы различной концентрации от 0,001 до 0,5 г/л светопропускание измеряли по зеленому светофильтру.

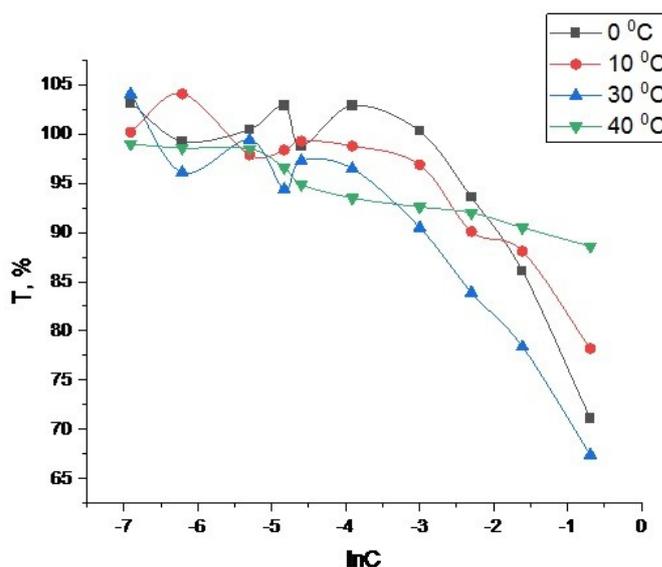


Рисунок 4 - Зависимость светопропускания от концентрации раствора ПАВ, полученного из растительного масла при различных температурах синтеза
 DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.139.164.4>

Изучив графики зависимости (Рисунок 4), можно сделать вывод, что с уменьшением концентрации раствора ПАВ, светопропускание выше. У сульфоПАВ, полученных при 10 °С, 30 °С и 40 °С ККМ от $5 \cdot 10^{-5}$ до $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л., при увеличении концентрации можем наблюдать возрастающую ККМ. При синтезе ПАВ при $T=0$ °С ККМ от $3 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. При концентрации, соответствующей ККМ, на графиках зависимостей наблюдается небольшой излом, обусловленный образованием сферических мицелл.

Проведенные исследования в тех же диапазонах по Судан III показали аналогичные значения.

Показатель поверхностной активности является важным, так как он определяет способность к снижению поверхностного натяжения.

ПАВ являются веществами, добавление которых уменьшает поверхностное натяжение. Уменьшение поверхностного натяжения происходит из-за адсорбции ПАВ, т.е. концентрация в поверхностном слое раствора больше, чем в растворе. Анализируя графики (рисунок 5) можно увидеть зависимость, с ростом концентрации поверхностная активность ПАВ уменьшается. Часто поверхностную активность определяют при бесконечно малой концентрации раствора. В данном случае величина поверхностной активности будет зависеть только от природы ПАВ и растворителя. При увеличении значения поверхностной активности снижается поверхностное натяжение с ростом его концентрации.

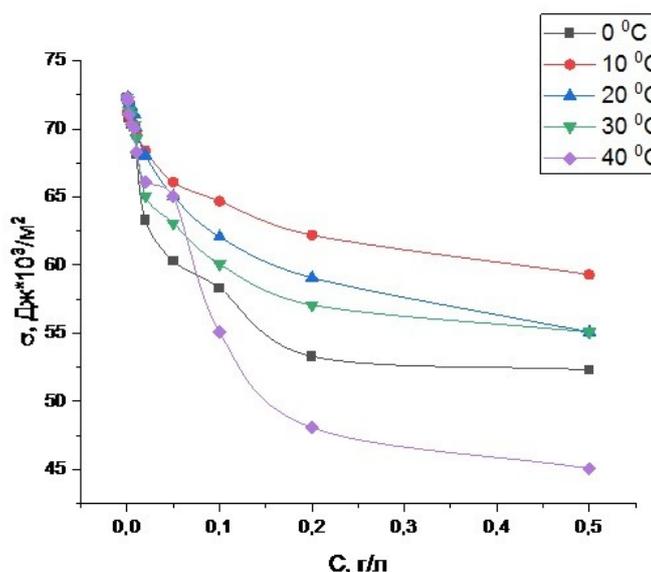


Рисунок 5 - Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора ПАВ, полученного из растительного масла при различных температурах синтеза

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.139.164.5>

Поверхностную активность определили путем касательной к изотерме поверхностного натяжения (рисунок 5).

Таблица 1 - Зависимость поверхностного натяжения от температуры синтеза.

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.139.164.6>

Температура синтеза	Поверхностная активность σ , Дж·м/моль
0 °С	$5,0 \cdot 10^{-3}$
10 °С	$3,3 \cdot 10^{-3}$
20 °С	$2,5 \cdot 10^{-3}$
30 °С	$4,0 \cdot 10^{-3}$
40 °С	$5,0 \cdot 10^{-3}$

Значение поверхностной активности для полученных продуктов уменьшается при увеличении температуры проведения синтеза сульфо-ПАВ в результате снижения скорости реакции сульфатирования по сравнению с конкурирующей реакцией разложения масла. При температуре 30 °С скорости процессов сопоставимы и реакция сульфатирования и образования ПАВ протекает с достаточной степенью превращения в ПАВ, при температурах выше 40 °С уже наблюдаются процессы деструкции.

Важную роль в характеристике ПАВ является ее склонность к пенообразованию. В процессах флотации и пенной очистки её создают специально, а, например, при транспортировке чрезмерное образование пены нежелательно.

Пеноустойчивость и пенообразование определяли на приборе ВНИИЖ. 100 см³ раствора залили в цилиндр прибора, закрыли пробкой и встряхивали в течение 1 минуты. Вынув пробку, измерили объем первоначальной пены, а затем спустя определенные промежутки времени, объем конечной пены.

Таблица 2 - Пенообразование

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.139.164.7>

Название вещества	Пенообразование			
	0 мин	5 мин,	10 мин	15 мин
ПАВ 0 °С	101,25	85,2	64,7	56,78
ПАВ 10 °С	52,65	16,14	-	-
ПАВ 20 °С	93,15	93,15	93,15	93,15
ПАВ 30 °С	60,75	52,7	40,5	36,45
ПАВ 40 °С	263,25	239	219	218
МаммСЗ	328,05	166,05	24,3	1
Мас 2	125,55	125,55	125,55	125,55
Лаурет сульфат	429,3	413,1	409,05	409,05

Таблица 3 - Пеноустойчивость

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.139.164.8>

Название вещества	Пеноустойчивость, %		
	5 мин	10 мин	15 мин
ПАВ 0 °С	84	63	56
ПАВ 10 °С	30,6	-	-
ПАВ 20 °С	100	100	100
ПАВ 30 °С	86,7	65,8	60
ПАВ 40 °С	90,7	83,2	82,8
МаммСЗ	50,6	7,4	0,3
Мас 2	100	100	100
Лаурет сульфат	96,3	95,3	95,3

Исходя из полученных данных, мы видим, что наилучшие показатели по пенообразованию у ПАВ 40 °С и ПАВ 0 °С и Мас 2, пеноустойчивость у данных образцов также на высоком уровне и сопоставимы с наиболее распространенным сульфо-ПАВ – ларилсульфатом натрия.

Заключение

В ходе работы исследовано сульфатирование подсолнечного масла, получены продукты с содержанием сульфогрупп 14,5% при условиях синтеза 40 °С, 60 минут. Образование сульфопроизводных растительного масла доказано методом ИК-спектроскопии. Для полученных продуктов исследованы свойства ПАВ: мицеллообразование, пенообразование и пеноустойчивость, которые составляют: ККМ=5*10⁻⁵моль/л, пенообразование = 263,25, пеноустойчивость = 90,7%. При этом полученный сульфо-ПАВ из растительного масла сопоставим по пенообразующей способности с наиболее распространенным в промышленности лаурилсульфатом натрия.

Полученный нами сульфоПАВ можно использовать в качестве аналогов сульфо-ПАВ, получаемых из нефтепродуктов, в производстве моющих средств.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Ortega J.A.T. Sulfonation/Sulfation Processing Technology for Anionic Surfactant Manufacture / J.A.T. Ortega. — Colombia: Universidad de La Salle, 2017.
2. Anthony J. Surfactants: Strategic Personal Care Ingredients / J. Anthony, Jr. O'Lenick. — Allured Publishing Corporation, 2014. — 311 p.
3. Spitz L. Manufacture of Methyl Ester Sulfonates and Other Derivates / L. Spitz. — AOCS Publishing, 2004. — 21 p.
4. Herman de Groot W. Sulphonation Technology in the Detergent Industry / W. Herman de Groot. — Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991. — P. 5.
5. Application of Pilot Studies to Minimizing 1,4-Dioxane Production During Sulfonation of Ethoxylated Alcohols / The Chemithon Corporation. — 1988
6. Proceedings World Conference on Oleochemicals (Kuala Lumpur, Malaysia 1990) "Into the 21st Century" / Ed. by T.H. Applewhite. — Champaign, 1991. — P. 10.
7. Vold R.D. Colloid and Interface Chemistry / R.D. Vold, M.J. Vold. — London: Addison-Wesley Publ. Co., 1983.
8. O'Lenick A.J. Silicones – Basic Chemistry and Selected Applications / A.J. O'Lenick // Journal of Surfactants and Detergents. — 2000. — 3(2). — P. 229–236. — DOI: 10.1007/s11743-000-0130-3
9. Díaz L. Hydrodynamics Analysis of a Falling Film Reactor for the Sulfonation of Methyl Esters Derived from Palm Oil / L. Díaz. — Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, 2009.
10. Ahmad S. Beyond Biodiesel, Methyl Esters as the Route for the Production of Surfactants Feedstock / S. Ahmad, P. Siwayanan, Z.A. Murad [et al.] // Inform. — 2007. — № 18. — P. 216-220.
11. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К.Р. Ланге; под ред. Л.П. Зайченко. — СПб.: Профессия, 2004. — 240 с.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Ortega J.A.T. Sulfonation/Sulfation Processing Technology for Anionic Surfactant Manufacture / J.A.T. Ortega. — Colombia: Universidad de La Salle, 2017.
2. Anthony J. Surfactants: Strategic Personal Care Ingredients / J. Anthony, Jr. O'Lenick. — Allured Publishing Corporation, 2014. — 311 p.
3. Spitz L. Manufacture of Methyl Ester Sulfonates and Other Derivates / L. Spitz. — AOCS Publishing, 2004. — 21 p.
4. Herman de Groot W. Sulphonation Technology in the Detergent Industry / W. Herman de Groot. — Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991. — P. 5.
5. Application of Pilot Studies to Minimizing 1,4-Dioxane Production During Sulfonation of Ethoxylated Alcohols / The Chemithon Corporation. — 1988
6. Proceedings World Conference on Oleochemicals (Kuala Lumpur, Malaysia 1990) "Into the 21st Century" / Ed. by T.H. Applewhite. — Champaign, 1991. — P. 10.
7. Vold R.D. Colloid and Interface Chemistry / R.D. Vold, M.J. Vold. — London: Addison-Wesley Publ. Co., 1983.
8. O'Lenick A.J. Silicones – Basic Chemistry and Selected Applications / A.J. O'Lenick // Journal of Surfactants and Detergents. — 2000. — 3(2). — P. 229–236. — DOI: 10.1007/s11743-000-0130-3
9. Díaz L. Hydrodynamics Analysis of a Falling Film Reactor for the Sulfonation of Methyl Esters Derived from Palm Oil / L. Díaz. — Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, 2009.
10. Ahmad S. Beyond Biodiesel, Methyl Esters as the Route for the Production of Surfactants Feedstock / S. Ahmad, P. Siwayanan, Z.A. Murad [et al.] // Inform. — 2007. — № 18. — P. 216-220.
11. Lange K.R. Poverhnostno-aktivnye veshhestva: sintez, svojstva, analiz, primenenie [Surfactants: Synthesis, Properties, Analysis, Applications] / K.R. Lange; ed. by L.P. Zajchenko. — SPb.: Professija, 2004. — 240 p. [in Russian]