

Технология производства поверхностно-активных веществ

Нилуфар Саидяхеевна Махмудова

Бехруз Нодирович Рузиев

Бухарский инженерно-технологический институт

Аннотация: Представлены результаты использования поверхностно-активных веществ (ПАВ) в процессе окислительной демеркаптанации углеводородного сырья. Показано, что использование поверхностно-активных веществ повышает эффективность процесса демеркаптанации и позволяет извлекать из переработанных углеводородов не только простейшие, но и меркаптаны с более высокой молекулярной массой, а также сероорганические соединения других классов.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества (ПАВ), синтетические детергенты (СМС), мицеллы, ионные поверхностно-активные вещества, неионные поверхностно-активные вещества, гидрофильность, гидрофобность, моющая способность, биоразлагаемость, одним из перспективных направлений нефтехимической промышленности является производство поверхностно-активных веществ (ПАВ)

Technology for the production of surfactants

Nilufar Saidyakheevna Makhmudova

Bekhruz Nodirovich Ruziev

Bukhara Engineering and Technology Institute

Abstract: The results of the use of surface-active substances (surfactants) in the process of oxidative demercaptanization of hydrocarbon raw materials are presented. It has been shown that the use of surfactants increases the efficiency of the demercaptanization process and makes it possible to extract from processed hydrocarbons not only the simplest, but also mercaptans with a higher molecular weight, as well as organosulfur compounds of other classes.

Keywords: surfactants (surfactants), synthetic detergents (SMC), micelles, ionic surfactants, non-ionic surfactants, hydrophilicity, hydrophobicity, detergency, biodegradability, one of the promising areas of the petrochemical industry is the production of surface-active substances (surfactants).

Первым исторически известным моющим средством, основным компонентом которого является поверхностно-активное вещество, было мыло, полученное путем обработки жиров водным экстрактом золы, содержащим карбонат калия. Это мыло было очень плохим из-за высокого содержания в нем нейтральных жиров. Гораздо позже его качество было улучшено путем обработки жиров гидроксидом калия, а затем заливки мыла хлоридом натрия и превращения мягкого калиевого мыла в твердое натриевое. Истощение ресурсов привело к необходимости в веществах, которые выполняли бы функции мыла более эффективно и в самых разных условиях. Развитие органического синтеза позволило к этому времени найти способы получения таких синтетических моющих средств. Сырьем для производства поверхностно-активных веществ и синтетических моющих средств в настоящее время являются продукты переработки нефти, газа и угля. Позже было установлено, что Неорганические электролиты, растворяясь в воде, лишь очень незначительно увеличивают ее поверхностное натяжение. Согласно уравнению Гиббса, это означает, что адсорбция электролитов отрицательна - поверхностный слой раствора обеднен растворенным веществом по сравнению с объемом ($c(s) < c$). Такое истощение поверхностного слоя при растворении электролита в воде вполне объяснимо: ионы гидратированы, и им невыгодно приближаться к поверхности ближе, чем толщина гидратной оболочки (вывод ионов непосредственно в поверхностный слой термодинамически невыгоден из-за энергетических затрат на обезвоживание ионов).

Работа по адсорбции

Наряду с поверхностной активностью ($-\frac{d\sigma}{dc}$ при $c \rightarrow 0$) для характеристики поверхностно-активных веществ используется другой термодинамический параметр - работа адсорбции (W_{ads}), которая равна работе, выполняемой системой при переносе 1 моля поверхностно-активного вещества из внутреннего объема раствора на его поверхность, граничащую с соседней фазой при постоянной температуре. Чтобы рассчитать работу адсорбции, мы снова рассмотрим простейший случай разбавленный водный раствор поверхностно-активного вещества на границе раздела газов. Тогда химический потенциал поверхностно-активных веществ в объеме раствора с концентрацией c равен: $0 + RT \ln c \cdot \mu = \mu$

Для разбавленных растворов удельная адсорбция (G) значительно меньше максимальной адсорбции (G_{max}), соответствующей насыщенному монослою ПАВ на поверхности раствора. При условии $G \ll G_{max}$ поверхностный слой толщиной δ представляет собой разбавленный поверхностный раствор. Тогда химический потенциал ПАВ в поверхностном слое вещества можно определить по обычному соотношению: $\mu_s = \mu_{s0} + RT \ln c_s$ где c_s – поверхностная

концентрация; μ_s^0 – стандартный химический потенциал ПАВ в поверхностном слое раствора. Условием термодинамического равновесия между раствором ПАВ и поверхностным слоем является равенство их химических потенциалов: $\mu = \mu_s$. Подчеркнем, что стандартные потенциалы ПАВ в объеме раствора (μ^0) и поверхностном слое (μ_s^0) различаются ($\mu^0 \neq \mu_s^0$).

После подстановки выражений для заданных химических потенциалов μ и μ_s получаем:

$$\frac{c_s}{c} = \exp\left[\frac{(\mu^0 - \mu_s^0)}{RT}\right]$$

Разность стандартных химических потенциалов этого ПАВ ($\mu^0 - \mu_s^0$) по определению равна работе совершенной системы при переносе 1 моля ПАВ из объема на поверхность раствора при стандартных условиях. Именно эта разница и определяет работу адсорбции:

$$W_{\text{адс}} = \mu^0 - \mu_s^0$$

Из уравнения (1) получаем

$$W_{\text{адс}} = RT \ln \frac{c_s}{c}$$

Для разбавленных растворов ПАВ избыточная адсорбция G для поверхностного слоя толщиной δ равна $G = (ss - c) \delta$. Для разбавленных растворов справедливо $ss \gg c$, поэтому выражение для G можно упростить: $G = cs \cdot \delta$, где δ – толщина поверхностного слоя.

Это уравнение используется для расчета работы адсорбции различных ПАВ по экспериментальным данным. В гомологическом ряду ПАВ при переходе к следующему гомологу работа адсорбции увеличивается примерно на 3 кДж/моль. Этот результат позволяет объяснить причину увеличения поверхностной активности примерно в 3-3,5 раза при удлинении углеводородной цепи в молекуле ПАВ на одну группу - CH_2 .

Гидрофильно-липофильный баланс поверхностно-активных веществ. Способность ПАВ адсорбироваться на различных поверхностях определяется прежде всего особенностями строения их молекул, а именно их дифильностью. Молекула ПАВ состоит из полярной и неполярной частей. Поверхностная активность и другие свойства ПАВ зависят от соотношения свойств этих частей. Показателен следующий пример. В гомологическом ряду низкомолекулярных ПАВ (смачивающих и пенообразователей) поверхностная активность гомологов (спиртов, жирных кислот) на границе раствор-газ возрастает с увеличением длины углеводородного радикала по правилу Дюкло-Траубе. В то же время низшие гомологи (CH_3H , $\text{C}_2\text{H}_5\text{H}$) не проявляют поверхностной активности. Из-за преобладающего влияния гидроксильной группы они очень хорошо растворяются в воде и поэтому у них нет термодинамического стимула

концентрироваться на поверхности (адсорбция). В то же время спирты и карбоновые кислоты с очень долго.

Таким образом, оптимальное действие ПАВ соответствует определенному балансу полярной и неполярной частей молекулы ПАВ. Количественной мерой коллоидно-химических свойств ПАВ является гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), определяемый действием полярной (гидрофильной) и неполярной (липофильной) частей молекулы ПАВ. Существует несколько эмпирических методов определения ГЛБ. Самый распространенный метод групповых номеров. Каждой группе, входящей в состав молекулы ПАВ, присваивается определенный номер группы (q_i). Гидрофильно-липофильный баланс определяется как сумма номеров групп: $GLB = 7 + \sum q_i$

Для гидрофильных групп $q_i > 0$; для гидрофобных $q_i < 0$. Соответственно, при $GLB > 7$ преобладает действие полярных групп, и такие ПАВ растворяются в основном в воде. Наоборот, при $GLB < 7$ преобладает растворимость ПАВ в неполярной жидкости («масле»), в связи с этим значения ГЛБ используются при подборе ПАВ для стабилизации прямых эмульсий (капли «масла» в вода) и обратные эмульсии (капли воды в «масле»). Именно поверхностно-активные вещества с высокими значениями ГЛБ используются для получения прямых эмульсий. Напротив, поверхностно-активные вещества с низкими значениями ГЛБ эффективны для получения обратных эмульсий. Физический смысл чисел ГЛБ состоит в том, что они определяют работу адсорбции при переносе полярных групп молекул ПАВ в неполярную фазу и неполярных групп в полярную фазу. В зависимости от количества ГЛБ ПАВ используются для тех или иных целей. Так, если ПАВ имеют номера ГЛБ от 7 до 9, то их используют в качестве смачивающих агентов, от 13.

Использованная литература

1. Handbook of Surface and Colloid Chemistry / Ed. K. S. Birdi. - 2nd ed. - N. Y.: CRC Press, 2003. - 765 p.
2. Holmberg K. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution / K. Holmberg, B. Jonsson, B. Kronberg, B. Lindman. - West Sussex : John Wiley and Sons, 2004. 17. К. Холмберг, Б. Йёнссон Б. Кронберг, Б. Линдман. Поверхностноактивные вещества и полимеры в водных растворах 2-е издание (электронное). М. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. -532 с.
3. Nilufar Saidyaxyoyevna Maxmudova, Ma'Murjon Yangiboyevich Xo'Jjiyev (2020). Sintetik yoqilg'ilar ishlab chiqarishning bugungi kundagi dolzarbligi. Science and Education, 1 (7), 93-100.
4. Жумаев, К. К., Махмудова, Н. С., Шомуродов, А. Ю., & Яхьяев, Н. Ш. (2020). Mathematical model of the process of phase separation of oil sludge under the

influence of centrifugal force. Mathematical model of the process of phase separation of oil sludge under the influence of centrifugal force, 10(11), 539-544.

5. Makhmudova, N. S, Mavlanova, F. M. . (2022). Surfactants Properties and their Applications. Vital Annex : International Journal of Novel Research in Advanced Sciences, 1(4), 26–31. Retrieved from <https://innosci.org/IJNRAS/article/view/289>.

6. Нилуфар Саидяхёевна Махмудова, Мафтуна Ильхомовна Раджабова
Химические методы очистки масел. Science and Education. 2022

7. Nilufar Sayduaxuayevna Makhmudova, Saidjon Abdusalimovich G' Aybullayev
TABIIY GAZLARNI VODOROD SUL'FIDIDAN TOZALASH USULLARINING
TASNIFI // Scientific progress. 2021. №5.

8. Makhmudova, N. S. (2023). Technology of Production of Surfactants. Pioneer:
Journal of Advanced Research and Scientific Progress, 2(4), 72–75. Retrieved from