

اصطناع ايتوكسيل نونينول عالي التجانس

الدكتور رakan برهوم*

تاريخ الإيداع 26 / 7 / 2006. قُبِلَ للنشر في 28/9/2006

□ الملخص □

تمت عملية اصطناع الايتوكسييلات (متعددات أوكسي الايتيلين) من تفاعل تماثر اكسيد الايتيلين مع مركب بدء دفع للماء يملك هيدروجين زلوق باستخدام وسيط تقليدي من هيدروكسيد الصوديوم، تم إجراء التفاعل باستخدام كحول نونينول كمادة أولية وكان ناتج التفاعل غير متجانس بسبب احتوائه على خليط من الايتوكسييلات ذات درجات تماثر مختلفة والتي يحتوي كل منها على سلاسل ذات أعداد مختلفة من جزيئات اكسيد الايتيلين مما يؤثر على الفعالية السطحية للمنتج لذلك فقد عملنا على تطوير طريقة الاصطناع للحصول على منتج متجانس يحتوي على عدد أقل من الماكبات وقد تم ذلك باختيار وسيط جديد يتألف من كبريتات المغنيزيوم وهيدروكسيد الكالسيوم وقد أدت هذه الطريقة إلى الحصول على منتج يحوي عدداً أقل من الماكبات بسبب توزع مكوناته ضمن مجال ضيق، وقد تمت دراسة النواتج باستخدام تقنية الكروماتوغرافيا الغازية.

الكلمات المفتاحية: ايتوكسييلات، تماثر اكسيد الايتيلين، توزع ضيق .

* أستاذ مساعد في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة حلب - سورية.

Synthesis of High Homogeneity Nonyl Ethoxylates

Dr. Rakan Barhoum*

(Received 26 / 7 / 2006. Accepted 28/9/2006)

□ ABSTRACT □

The ethoxylates are obtained by addition of ethylene oxide to hydrophobic substrates having a labile hydrogen atom using a traditional catalyst, sodium hydroxide. The products are always mixtures of products with different oxyethylene chain lengths. As a result, these products often contain undesired hydrophobes and different numbers of hydrophilic homologues, which adversely affect the properties of the final products.

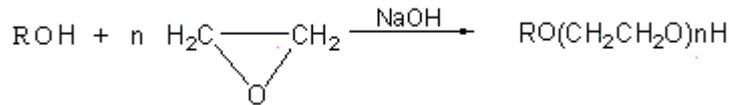
The homologue distribution of ethoxylates can be narrowed down using the non-standard catalyst, calcium hydroxide and magnesium sulfate which were obtained using gas chromatography methods.

Key Words: Ethoxylates, Ethoxylation, Narrow distribution

*Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Aleppo University, Aleppo, Syria

المقدمة:

تعتبر الايتوكسيولات (متعددات أوكسي الإيثيلين) من المواد الفعالة سطحياً الهامة التي تستخدم في مجالات صناعية عديدة منها صناعة المنظفات ومستحضرات التجميل والعناية الخاصة وموانع التجمد وغيرها وبما أن الاستهلاك العالمي منها كبير جداً ويتزايد باطراد [1] فقد استحوذت على اهتمام الباحثين من أجل تحسين خواصها الفيزيائية والكيميائية وخاصة الفعالية السطحية وذلك بتحسين درجة التجانس من خلال تضيق توزيع المماكبات [1]. يلعب الوسيط دوراً هاماً في تفاعل اصطناع الايتوكسيولات حيث يستخدم هيدروكسيد الصوديوم كوسيط في تفاعل تماثر اكسيد الايثيلين مع مركب بدء دفوع للماء وفق التفاعل التالي [2].



تم إجراء العديد من الأبحاث من أجل إيجاد وسطاء جدد تسمح بإجراء التفاعل بشكل أفضل وتؤدي إلى إعطاء نواتج للتفاعل تحوي عدداً أقل من المماكبات بالإضافة إلى زيادة النسبة المئوية للمتماثر الأساسي n في المنتج وقد تم تقديم العديد من الاقتراحات حول هذا الموضوع [3]، بالإضافة إلى ذلك فإن الباحث ميسنر [4] اقترح إجراء التفاعل في مفاعل خاص تحت ضغط (0.5-6)MPa لكن النتائج بينت أن تأثير الوسيط هو العامل الأهم في تحسين هذا التفاعل.

يجري عالمياً الاهتمام بتطوير صناعة المركبات الفعالة سطحياً غير الشارديّة من نوع الايتوكسيولات وذلك بسبب الفعالية السطحية الجيدة لها وخواصها الكيميائية والبيئية التي تساعد على التخلص منها بسهولة أثناء معالجة مياه الصرف الصحي وخاصة ايتوكسيولات الكحوليات الدسمة التي تتفكك بشكل أفضل من ايتوكسيولات ألكيلات الفينول لذلك فإن دول أوروبا تتجه إلى الاعتماد عليها بشكل أساسي في صناعة المنظفات بأنواعها المختلفة [5]. وذلك بسبب صعوبة تفكك ايتوكسيولات الكيالات الفينول في درجات الحرارة المنخفضة التي تسيطر بشكل عام على القارة الأوروبية. أن تحسين الفعالية السطحية لمنتجات الايتوكسيولات يرتبط بدرجة تجانس هذه المركبات حيث توضح بعض الأبحاث حول هذا الموضوع أنه عندما تكون درجة التجانس أفضل وتوزع المنتج ضيق فإن الفعالية السطحية تكون أفضل [6].

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف البحث إلى تحسين درجة تجانس ايتوكسيولات الكحوليات الدسمة من خلال تضيق توزيع المماكبات ورفع النسبة المئوية للمنتج الأساسي الذي درجة تماثره n بحيث يؤدي ذلك إلى تحسين الفعالية السطحية للايتوكسيل وتخفيض المنتجات الجانبية غير المرغوبة وإعطاء منتج عالي الجودة وذلك من خلال اصطناع ايتوكسيل نونانول باستخدام وسيط نوعي غير تقليدي.

طريقة البحث:

تعتبر ايتوكسيلاات الكحوليات من منتجات عملية تفاعل اكسيد الايتيلين مع الكحوليات الدسمة ولذلك فهي تحوي على عدد كبير من الماكبات ذات درجات تفاعل مختلفة تبدأ من (n=0) ويقصد بذلك المادة الخام غير الداخلة في التفاعل التي لا ترتبط مع اكسيد الايتيلين الموجودة في المنتج وتنتهي عند درجة تفاعل أعلى بمقدار كبير من الدرجة المطلوبة (n)، وذلك بسبب عدم امكانية التحكم بسير التفاعل أو إيقافه عند حد معين كذلك فإن النسبة المئوية للمتماثر الأساسي المطلوب في المنتج لا تتجاوز كميتها 30% في أحسن الحالات وذلك عند إجراء الاصطناع بوجود وسيط تقليدي من هيدروكسيد الصوديوم [1].

تعتمد طريقة البحث على تحسين منتجات ايتوكسيلاات الكحوليات الدسمة بحيث تصبح أكثر تجانساً أي تحوي على أقل عدد ممكن من الماكبات وذلك باستخدام وسيط غير تقليدي يتألف من كبريتات المغنيزيوم وهيدروكسيد الكالسيوم بدلاً من الوسيط التقليدي المستخدم منذ أمد بعيد هيدروكسيد الصوديوم، وذلك من أجل الحصول على ايتوكسيل النونانول أكثر تجانساً ذو توزيع ضيق للماكبات ويحتوي على نسبة مئوية أعلى من المكون الرئيسي للمتماثر المطلوب (n)، ثم مقارنة الناتج المستحصل بالطريقة الجديدة مع ايتوكسيل نونانول التي تم تحضيره بطريقة تقليدية ذات توزيع عريض للماكبات وتحوي على نسبة مئوية أقل من المتماثر الرئيسي ثم تحليل النتائج.

طريقة العمل:

1- الأجهزة والمواد:

تم استخدام المواد التالية: كحول نونانول 98% من شركة Merck، اكسيد الايتيلين 99% من شركة Fluka، هيدروكسيد الكالسيوم 98% من شركة Merck، كبريتات المغنيزيوم 98% من شركة Merck. تم إجراء التفاعل ضمن حوالة زجاجية مصفوفة ذات فتحة جانبية مزودة بخلاط ميكانيكي ومبرد عكوس يوضع كحول نونينول في الحوالة وتضاف الكمية المناسبة من الوسيط ثم تغلق الفتحة الجانبية بواسطة فوهة مصفوفة موصولة مع أنبوب شعري ينتهي عند قعر الحوالة من أجل قرقرة الغاز في أسفل الحوالة ويتم التسخين بواسطة حمام زيتي.

2- إجراء التفاعل باستخدام وسيط تقليدي:

تم إجراء تفاعل تماثر أكسيد الايتيلين مع كحول النونانول باستخدام هيدروكسيد الصوديوم كوسيط بنسبة 5% من وزن الكحول حيث يوضع الوسيط مع المادة الخام قبل بدء التفاعل ثم يضخ غاز الآزوت ضمن جهاز التفاعل لمدة 15 دقيقة من أجل طرد الهواء والرطوبة وذلك لمنع حدوث تفاعل بلمرة اكسيد الايتيلين الذي يتأثر بشكل كبير بوجود الماء حيث يتبلر إلى الايتيلين غليكول، بعد ذلك يتم إيقاف تدفق الآزوت ثم يضخ اكسيد الايتيلين مع المحافظة على درجة الحرارة بحدود 130 درجة مئوية حتى انتهاء التفاعل حيث يوقف التفاعل ويضخ غاز الآزوت لمدة 15 دقيقة وذلك لطرد ما تبقى من اكسيد الايتيلين.

3- إجراء التفاعل باستخدام وسيط غير تقليدي:

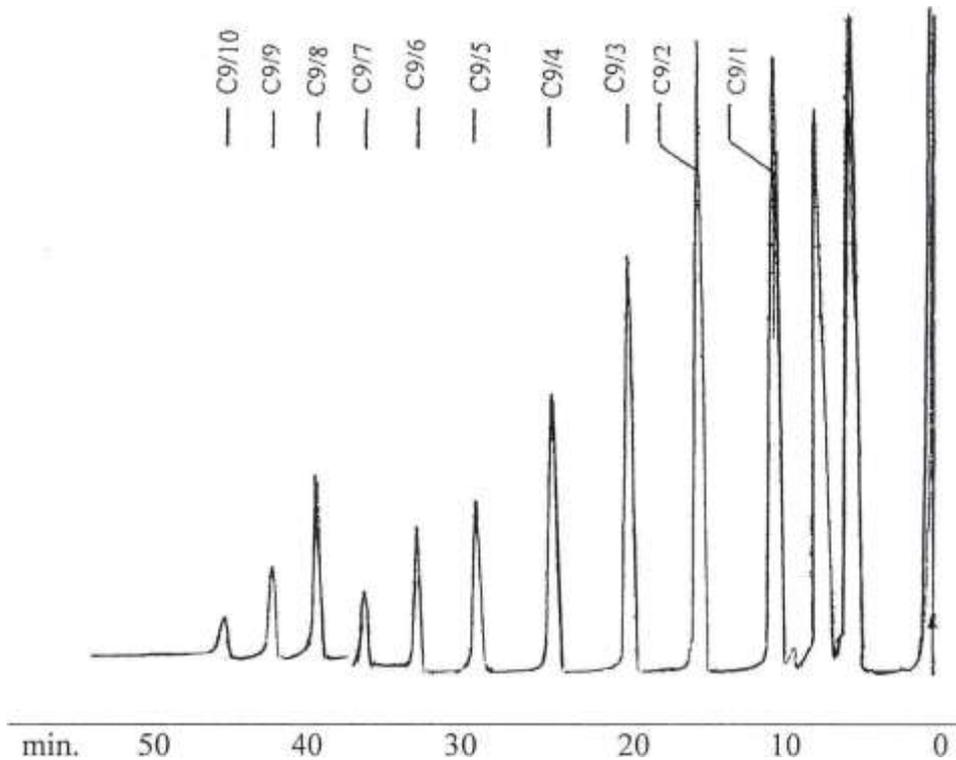
تم إجراء التفاعل مع وسيط غير تقليدي يتألف من كبريتات المغنيزيوم وهيدروكسيد الكالسيوم (1:1) يضاف بنسبة 1% في درجة حرارة 170 مئوية وبنفس الطريقة السابقة.

4- الطريقة التحليلية:

تم تحليل نواتج التفاعل باستخدام تقنية الكروماتوغرافيا الغازية بواسطة جهاز Perkin –Elmer 8700 باستخدام عمود كروماتوغرافي من الستانلس ستيل طوله 60cm وقطره 2.7mm يحوي بداخله الكروموسورب G- AWالمسيلن (DMCS) أبعاده Mesh (60-80) بنسبة تحميل 2% و الغاز الحامل هليوم بتدفق قدره 50cm³/min وقد استخدمت في عملية التسخين البرمجة الحرارية ضمن (130-300) درجة مئوية بتزايد قدره 4°C/min وقد تم حساب النسب المئوية لمكونات مزيج ناتج التفاعل على أساس أن مجموع نسب المكونات يساوي 100%.

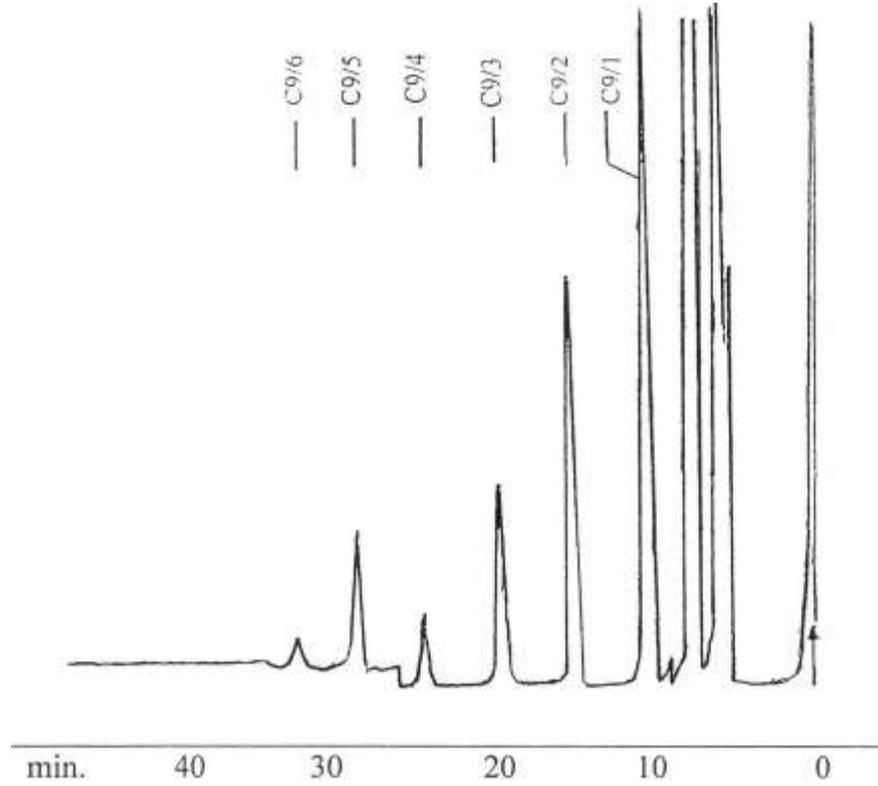
النتائج والمناقشة:

يبين الشكل (1) نواتج فصل مكونات ايتوكسيل نونانول المحضر بالطريقة التقليدية بوجود وسيط من هيدروكسيد الصوديوم ذو الصيغة: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ حيث ($n=1,2,3,\dots$) ويبدو في الشكل عشرة مماكبات تم فصلها بوضوح باستخدام تقنية الكروماتوغرافيا الغازية حيث يحوي المماكبات الأولى على جزيئة واحدة من أكسيد الاتيلين ويحوي المماكبات الثاني على جزيئين وهكذا حتى المماكبات العاشر الذي يحوي على عشرة جزيئات من اكسيد الاتيلين في حين أن المطلوب في التفاعل اصطناع ايتوكسيل نونانول درجة تماثره ($n=1$) أي يحوي جزيئة واحدة من اكسيد الاتيلين



الشكل (1):كروماتوغرام نواتج فصل مكونات ايتوكسل نونانول المحضر بوجود وسيط تقليدي من هيدروكسيد الصوديوم عند درجة تماثر ($n=1$) حيث تمثل القمة الأولى المحل وهو البنزن كما تمثل القمة الثانية نونانول نقي أما القمة الثالثة فهي دوديكانول (عياري داخلي).

يبين الشكل (2) نواتج فصل مكونات ايتوكسيل نونانول المحضر بطريقة غيرتقليدية بوجود وسيط من كبريتات المغنيزيوم وهيدروكسيد الكالسيوم ويبدو في الشكل ستة مماكبات تم فصلها بوضوح باستخدام تقنية الكروماتوغرافيا الغازية وبوضوح الشكل الانخفاض الواضح بعدد المماكبات الذي يعادل 40% وذلك بالمقارنة مع المنتج بالطريقة التقليدية مما يؤدي إلى الحصول على منتجات عالية التجانس ذات توزيع ضيق للمماكبات وهذا ينعكس بشكل كبير في تحسين الفعالية السطحية للمنتجات.



الشكل (2): كروماتوغرام نواتج فصل مكونات ايتوكسيل نونانول المحضر بوجود وسيط غير تقليدي من كبريتات المغنيزيوم وهيدروكسيد الكالسيوم عند درجة تماثر (n=1) حيث تمثل القمة الأولى المحل وهو البنزن كما تمثل القمة الثانية نونينول نقي أما القمة الثالثة فهي دوديكانول (عيارى داخلي).

الجدول (1): العلاقة بين درجة التماثر والنسبة المئوية لكل مماكبات في الايتوكسيل المنتج بوجود وسيط تقليدي هيدروكسيد الصوديوم.

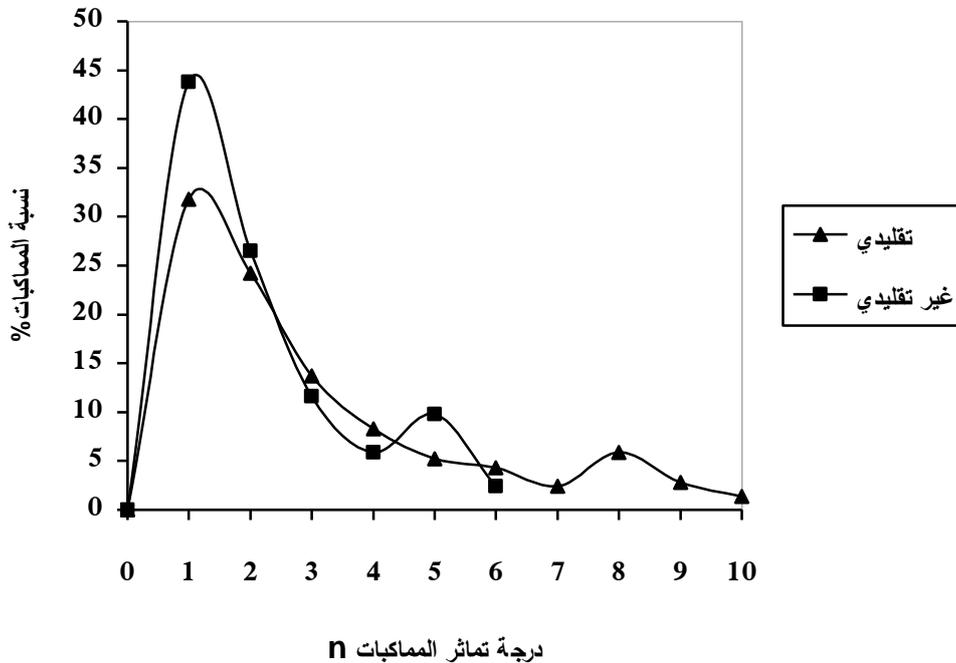
10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	درجة تماثر المماكبات n
1.4	2.8	5.9	2.4	4.3	5.2	8.3	13.7	24.2	31.8	النسبة المئوية لكل مماكبات %

يبين الجدول (1) مكونات الايتوكسيل المنتج بالطريقة التقليدية بعد عملية الفصل بالكروماتوغرافيا الغازية والنسبة المئوية لكل مكون في ناتج التفاعل ويبدو بشكل واضح انخفاض قيمة المكون الأساسي (n=1) حيث بلغت نسبته 31.8% فقط.

يبين الجدول (2) مكونات الايتوكسيل المنتج بالطريقة غير التقليدية بعد عملية الفصل بالكروماتوغرافيا الغازية والنسبة المئوية لكل مكون في ناتج التفاعل ويبدو بشكل واضح ارتفاع قيمة المكون الأساسي ($n=1$) حيث بلغت نسبته 43.8.8% أي بزيادة قدرها 12% عن المنتج التقليدي.

الجدول (2): العلاقة بين درجة التماثر والنسبة المئوية لكل مماكب في الايتوكسيل المنتج بوجود وسيط غير تقليدي هيدروكسيد الصوديوم.

درجة تماثر المماكبات n	1	2	3	4	5	6
النسبة المئوية لكل مماكب %	43.8	26.5	11.6	5.9	9.8	2.4



الشكل (3): العلاقة بين درجة التماثر (n) والنسبة المئوية للمماكبات في المنتج في كلا الحالتين بوجود وسيط تقليدي ثم بوجود وسيط غير تقليدي.

يبين الشكل (3) العلاقة بين درجة تماثر المماكبات والنسبة المئوية لكل منها في ناتج التفاعل ويبدو بشكل واضح التوزيع العريض للمماكبات في المنتج بالطريقة التقليدية حيث يمتد الخط البياني ليشمل عشر مماكبات في المنتج وهو عدد كبير نسبياً بالمقارنة مع الايتوكسيل المنتج بالطريقة غير التقليدية حيث يمتد الخط البياني ليشمل ستاً مماكبات فقط أي ينخفض عدد المماكبات بشكل واضح كما يبين الشكل (3) أيضاً ارتفاع النسبة المئوية للمنتج الأساسي من حوالي 32% إلى 45% تقريباً وذلك على حساب اختفاء كمية من المماكبات ذات الأطوال المختلفة وهذه النتيجة هامة جداً في تحسين المواصفات الفيزيائية والكيميائية للايتوكسلات.

الاستنتاجات:

تعتبر الايتوكسييلات من المنتجات الهامة التي استحوذت على اهتمام العلماء والباحثين، وقد تناولتها العديد من الأبحاث التي دارت حول تحسين درجة تجانس هذه المركبات، وبما أن الايتوكسييلات تنتج من تفاعل تماثر اكسيد الاتيلين فهي تحوي على مزيج من المماكبات المختلفة الأطوال والتي يدخل في تركيبها أعداد مختلفة من جزيئات اكسيد الاتيلين، وبما أن الايتوكسييلات تنتج عالمياً على سلم صناعي كبير وبسبب زيادة الاستهلاك العالمي منها فقد برزت الحاجة إلى ضرورة تطويرها وتحسين خواصها الفيزيائية والكيميائية.

لقد تم في هذا العمل استبدال الوسيط التقليدي المستخدم في اصطناع الايتوكسييلات بوسيط جديد وهو كبريتات المغنيزيوم وهيدروكسيد الكالسيوم مما أدى إلى تخفيض عدد المماكبات في المنتج بنسبة 40%، وزيادة المكون الأساسي في المنتج بنسبة 12%، وهذه الزيادة لها مردود كبير في تحسين خواص هذه المنتجات التي يزداد الطلب عليها في الأسواق العالمية.

المراجع:

- 1- HREZUCH, W., "Otrzymanie Polioksyetylenowanych Alkoholi, Poland", 1993.
- 2- GRABOWIECKI Z., "Srodki powierzchniowo czynne", Warsaw, Poland 1971. pp:345 – 360.
- 3- BARHOUM, R., *Synthesis and Properties Of Nonionic Surface Active Agents*, Technical University, Poznan Poland, 1994, 183.
- 4- MEISSNER, E., "Narrowing of Alkylphenol Ethoxylate Distribution" J.Che. Tech. and Biotech., 61, 1994. pp: 215-218
- 5- SZYMANOWSKI, J., "The Development of the Detergent Technology", Wiadomosci Chem. Poland, 45, 1991. pp: 617-630
- 6- BARHOUM, R., PROCHASKA, K., SZYMANOWSKI, J., *Effect of Alkyl Chain Length on 2-and 4-alkylphenol and 2-Hydroxy-5-alkylbenzaldehyde Oxime Adsorption at Hydrocarbon/Water interface*, Journal of Colloid and Interface Science, 204, 1998. pp.394-397
- 7- BARHOUM, R., SZYMANOWSKI, J., *Stripping Of Toxic Contaminants From Ethoxylated Nonylphenol*, 38 th Science Week, Homs Syria 1998. p.58