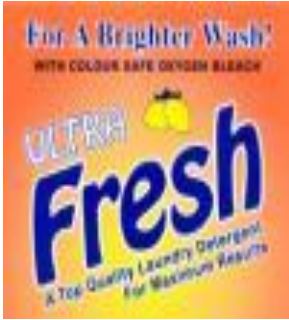




BÖLÜM 2

SABUN VE DETERJAN ENDÜSTRİLERİ



SABUN VE DEJERJANLAR

2.1. TARİHÇE

Sabun endüstrisi olarak bilinen yıkama endüstrisinin kökleri 2000 yıl öncesine kadar dayanmaktadır. Sabun, sabun olarak doğrudan keşfedilmemiş, alkali ve yağ karışımlarından yavaş yavaş gelişmiştir. 1. yy'da pliny ve Elder sert ve yumuşak sabun üretimini açıklamıştır. Ancak 13 yy'a kadar bir endüstri olacak kadar çok üretilmemiştir. 1800'li yılların öncesine kadar sabunun, alkali ve yağın mekanik karışımı olduğuna inanılıyordu. Daha sonra bir Fransız kimyacı olan chevreul, sabun oluşumunun gerçek bir kimyasal reaksiyon olduğunu göstermiştir. Domeier, chevreul'un çalışmasını, sabunlaşma karışımından gliserini kazanarak tamamlamıştır.

I. Dünya Savaşı sırasında hammadde sağlama da karışılan zorluklar sebebiyle Almanlar ilk sentetik sabun veya deterjanları üretmiştir. Bunlar, kısa zincirli alkil naftalin sülfonatları içerme tedir. İslatma etlir-si iyi olmasına rağmen, temizleme etlir-si zayıf olmuştur. 1920 ve 1930'lerde uzun zincirli alkil sülfatlar; 1940'lerde alkil-aril uzun zincirli sülfonatlar; 1950 ve 1960'lerde dallanmış zincirli bileşikler deterjan hammaddesi

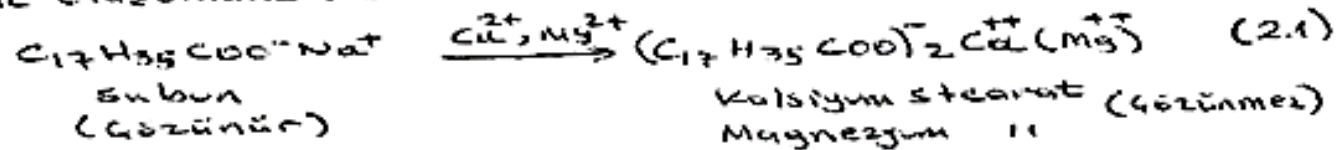
olarak kullanılmıştır. 1960'lerden sonra biyolojik olarak parçılanma özelliği olan türlerin kullanılması gerekir olduğundan, tekrar bu özelliğe sahip olan uzun zincirli bileşiklere dönülmüştür. (Öz zincirli alkil sülfonatlar).

2.2. Kullanım ve Ekonomi

1.2.2. Kullanım ve Etkileri: Çamaşırcılarda, tuvalet sabunları, bulaşık deterjanları ve yıkama ürünleri şeklinde başlıca günlük işlerde; endüstride ise; temizleme bilezikleri, kozmetiklerde emülsifiyan, hastanelerde mikrop öldürücülerde surfaktan, tarım kimyasallarında ıslatma ve lastik endüstrisinde kullanılmaktadır. Günümüzde en çok kullanılanı olan petrol kuyularıdır.

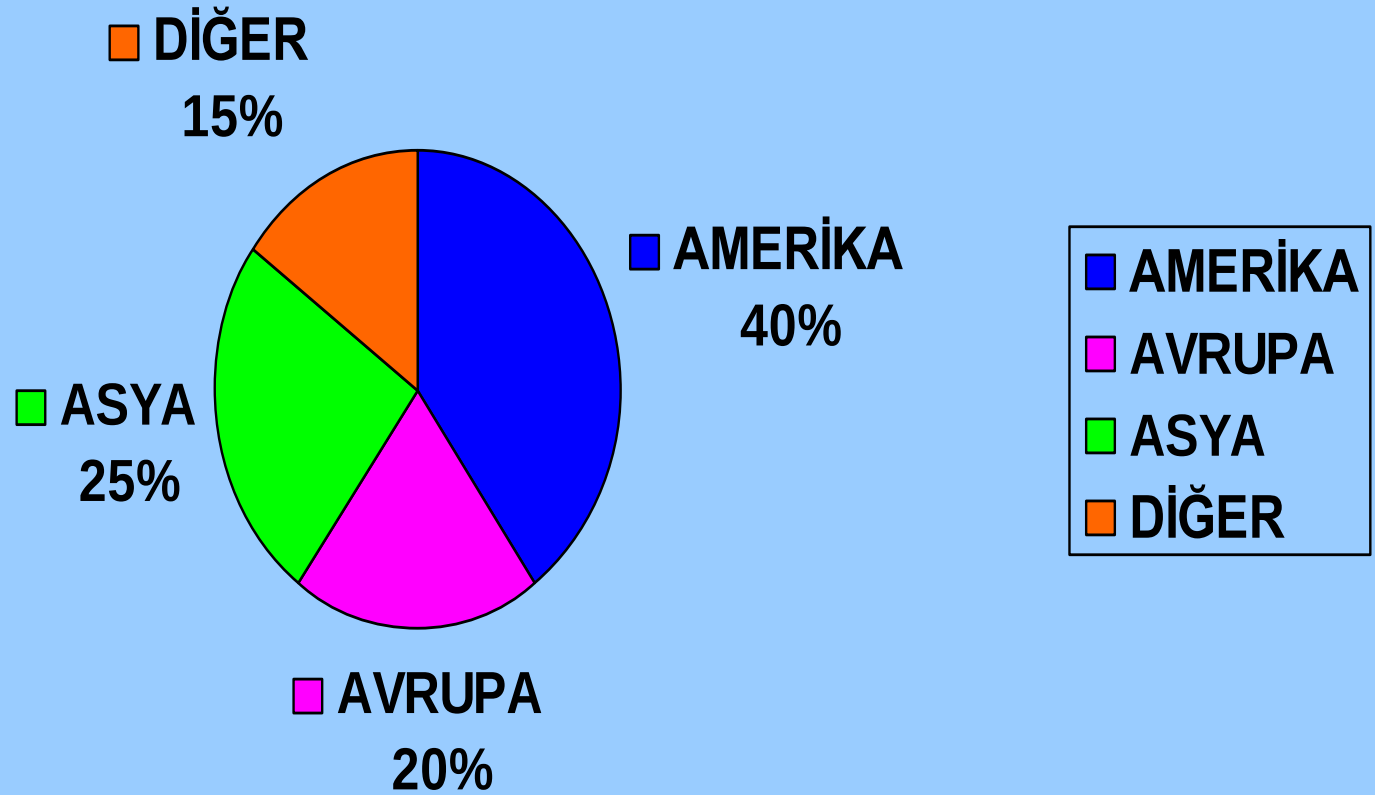
2.3. DETERJANLAR

Deterjanların sert sulardaki davranışı sabun dan farklıdır. Sabun, sert sularda kalsiyum ve magnezyum tuzlarına dönüşür. Bu tuzlar, gözünmediği için فکر bu da köpük oluşumuna ve temizleme etkisini azaltır.

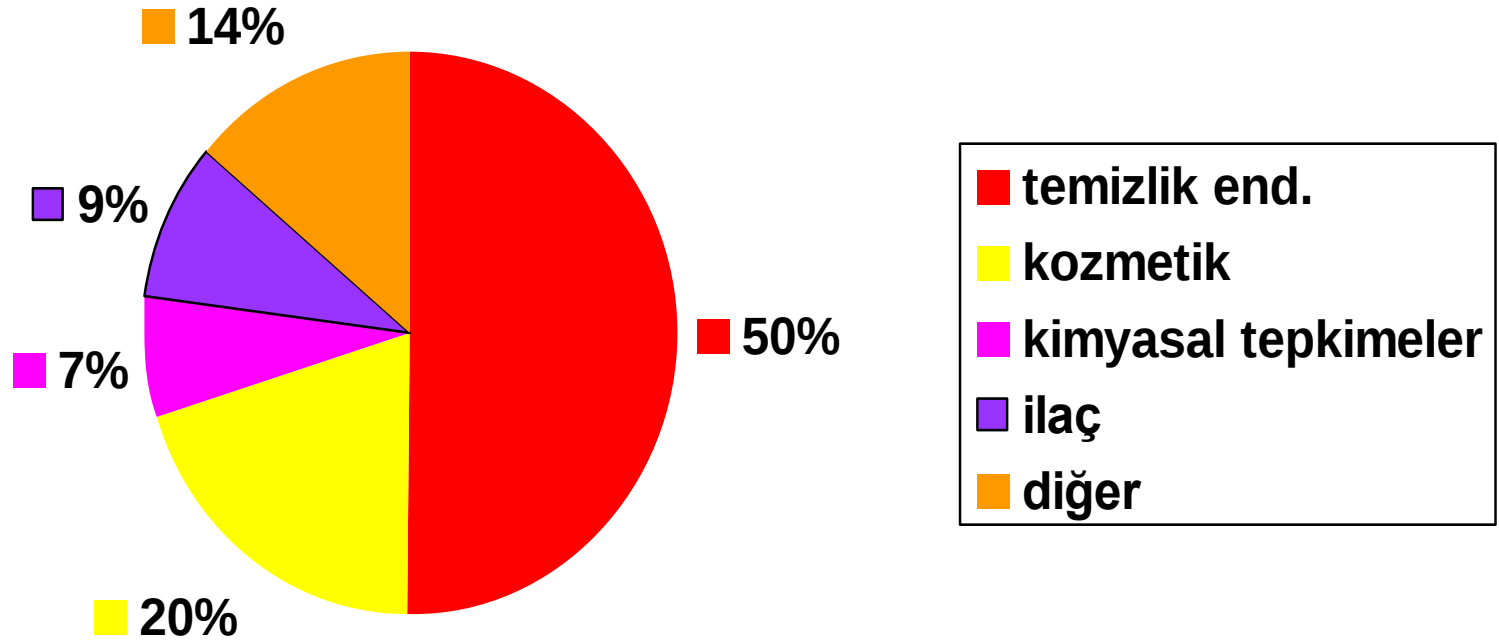


Deterjanlar sert suyla reaksiyona girebilir, oluşan ürün suya çözünür veya kolloidal olarak dağılır.

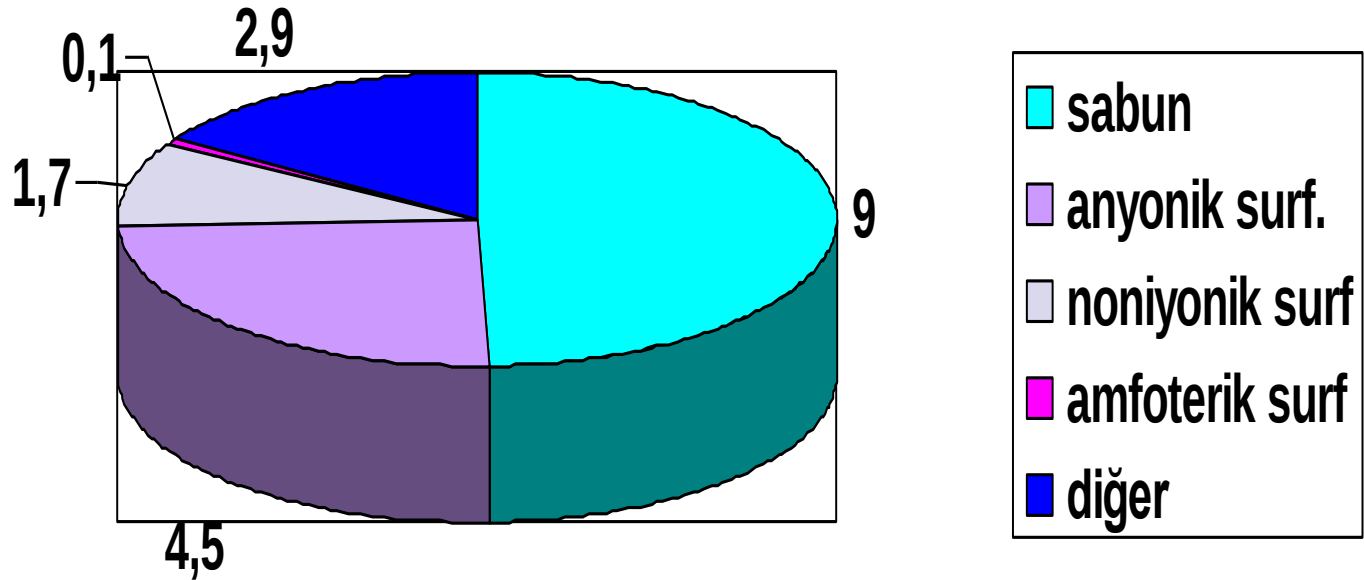
Dünyadaki Surfaktan Üretimi

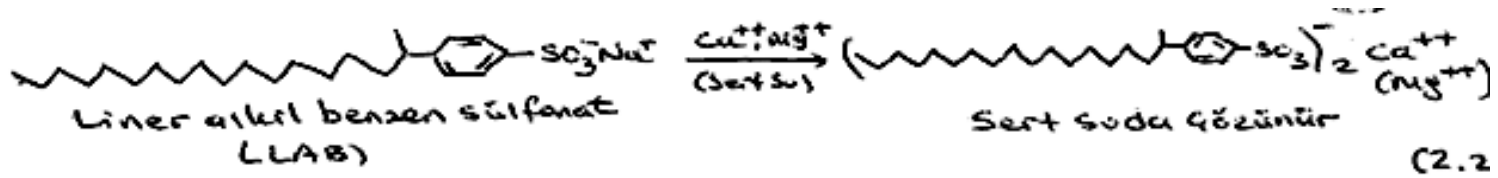


Surfaktanların Kullanım Alanlarına Göre Dağılımı



Surfaktan Çeşitlerinin Dünyadaki Tüketimi





• Sabun ve deterjanların bileşimi ve üretimi

Sentetik deterjan üretimi

Alkilbenzen + oleum $\rightarrow$ alkilbenzen sülfonat

Don yağı alkolü + oleum $\rightarrow$ yağ alkolü sülfatı

Sülfonat + Sülfat + NaOH $\rightarrow$ Sodyum tuzları

Sodyum tuzları + dolgular $\rightarrow$ deterjanlar

Sabun üretimi

Don yağı + hidroliz $\rightarrow$ Don yağı asidi

Don yağı asidi + NaOH $\rightarrow$ Yağ asidi sodyum tuzu

Yağ asidi sodyum tuzu + dolgu maddeleri vb. $\rightarrow$ Sabun

• Deterjan Gazitleri

Deterjanlar bazilca dört ana gruba ayrılır:

Anyonik, katyonik, noniyonik ve amfoterik

Bunların içinde en büyük gruba, genellikle organik sülfat veya sülfonatin sodyum tuzunu içeren anyonik olanlar oluşturur.

Deterjan formülasyonları; maksimum temizleme gücü, fiyatı (malyet), maksimum biyolojik parçalanma bilme özelliği gibi arzu edilen özelliklere göre düzenlenebilmektedir.

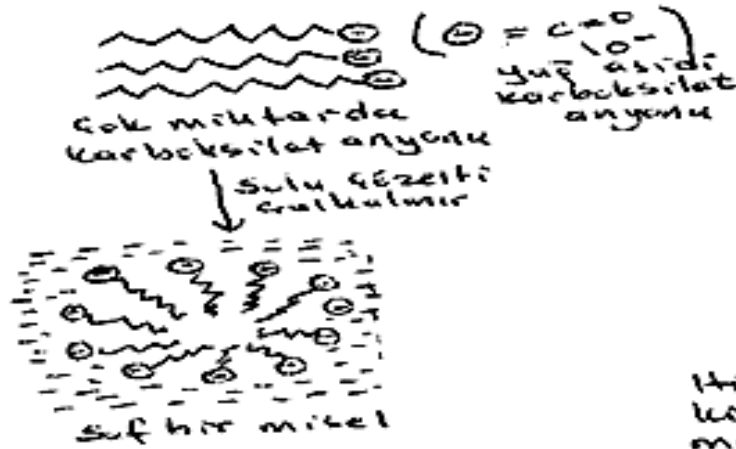
• Kirlerin uzaklaştırılması işlemleri :

- i. Islatma
- ii. Emülsifiye edilmesi
- iii. Dispersiyon
- iv. Kirin Güzülmesi

Sabun ve deterjen molekülleri suda küresel kümeler halinde toplanır. Bu kümelere "misel" denir. Moleküllerin hidro karbon kısımları miselin iç kısmında toplanır, polar kısımları ise miselin dışına doğru yönelmiştir.

Hidrofor kirler, miselin iç kısmında Van der Waals kuvvetleriyle tutunur (hapselir). Örneğin suda çözünmeyen yağlar veya boyalar miselin iç kısmında, hidrokarbon grupları tarafından çekilerek çözündürülür. Bu proses, "çözünme" olarak adlandırılır.

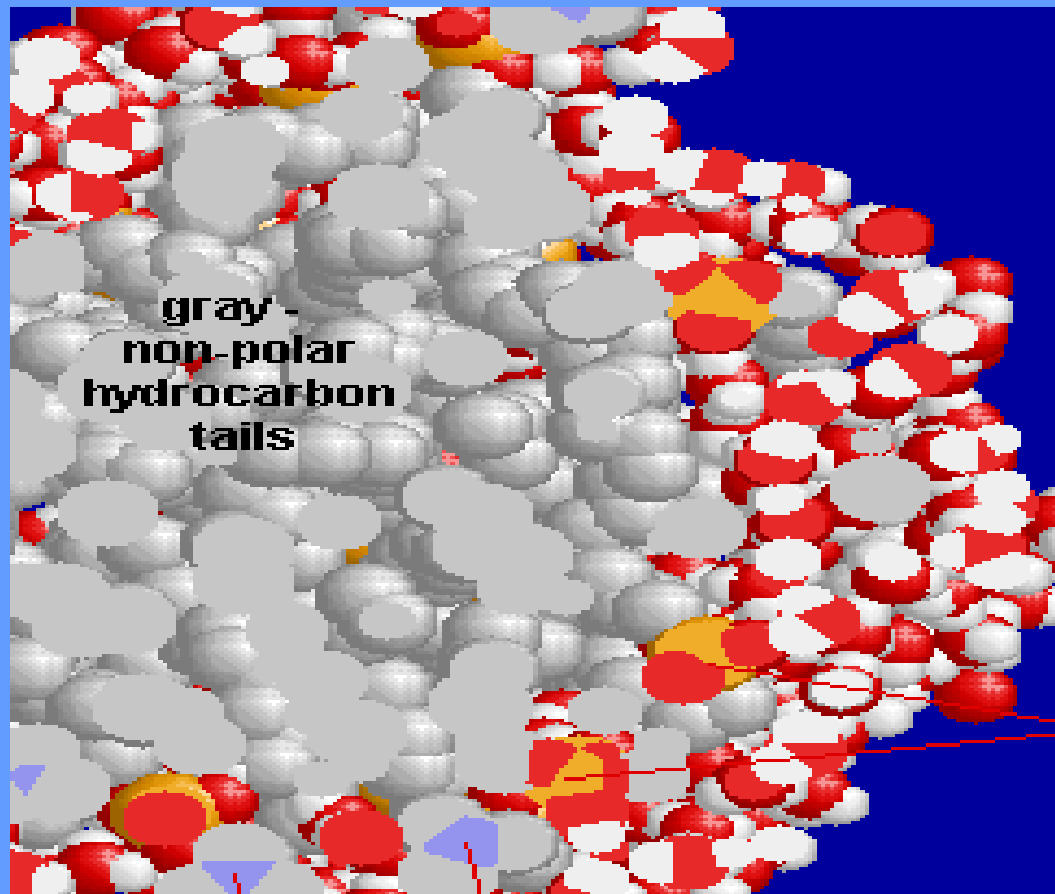
Misel içeren sulu kısım yıkama ortamından (ekya vs) ayrıldığında, kirler de onunla birlikte gider.



← misel oluşumu →



Micelle Cross Section



red/white -
water

gray -
non-polar
hydrocarbon
tails

orange/red -
phosphate
(-)

blue/gray -
amine (+)

C. Ophardt, c. 2003

2.3.4. Hammaddeler

Sabun ve deterjan üreten şirketler, büyük miktarlarda aktif organik bileşikler veya surfaktanlar kullanır. Örneğin; Lineer alkil benzen sülfonat ve yağ alkollü süfatları milyonlarca kilo üretilmektedir. Aynı durum, sabunun temel hammaddesi olan yağ asitleri için de geçerlidir. Bunların dışında; oleum, kostik soda, kesitli sodyum fosfatlar ve çok sayıda katkı maddeleri (%3) gibi anorganik maddeler de bu amaçla satın alınır.

A. Sürfaktanlar (yüzey aktif maddeler)

Bu maddeler; suda veya sulu çözeltide çözündüğünde yüzey gerilimini etkileyen (genellikle düşüren) maddelerdir. Aynı etkiyi, iki sıvı arasındaki yüzeyler arası gerilim için de gösterir. Sabun böyle bir maddedir, ancak bu terim daha çok; büyük molekül kütleli alkil sülfatlar veya sülfonatların sodyum tuzları gibi organik bileşikler için kullanılır.

Sabun ve sentetik deterjanların sürfaktanları, temizleme ve köpük oluşturma gibi etkilerini, yüzey gerilimini düşürerek yerine getirir.

• Sınıflandırma

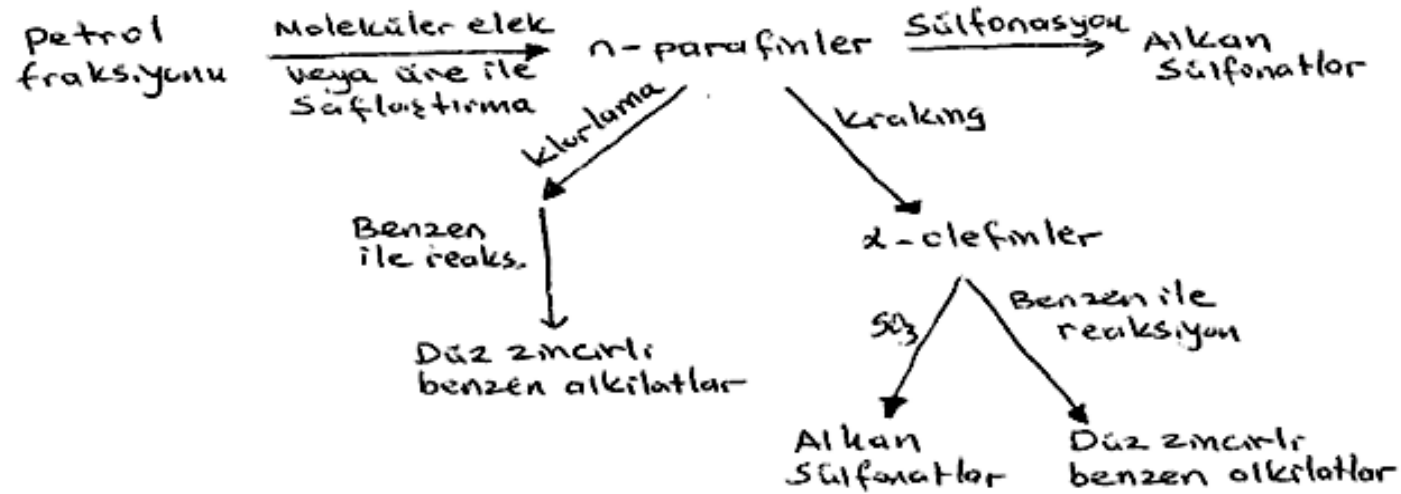
Çoğu durumda hidrofobik kısım; 8 ile 18 karbon atomu içeren düz veya hafif dallanmış hidrokarbon zinciri içerir.

Bazı durumlarda, zincirdeki karbon atomlarının yerini benzen alabilir.

Hidrofilik fonksiyonlu gruplar çok değişik olabilir:

- OSO_3^- ; SO_3^{2-} gibi anyonik; $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ veya $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$ gibi katyonik; $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ gibi noniyonik örneklerde olduğu gibi.

- anyonik deterjanlarda kullanılan maddeler petrolden elde edilen lineer alkil benzen sülfonotları ile hayvan ve bitki yağlarından elde edilen alkil sülfatların oluşturduğu anyonik sınıf en çok kullanılan bileşiklerdir. Sabunlarda anyonik özelliktedir.



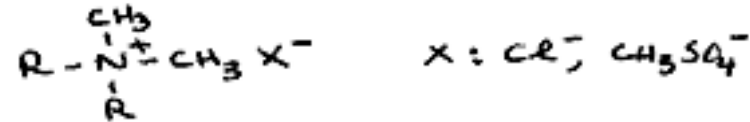
Şekil 2.1. Düz zincirli alkanlar ve olefinlerin petrolden elde edilmesi basamakları



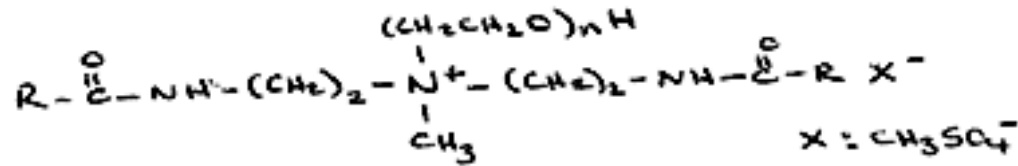
• Katyonik sınıf

Kuaterner amonyum bileşiklerini kapsar. üç tipi vardır. Bunlar genellikle dokuma ve kumaş yumuşatıcıları için kullanılır.

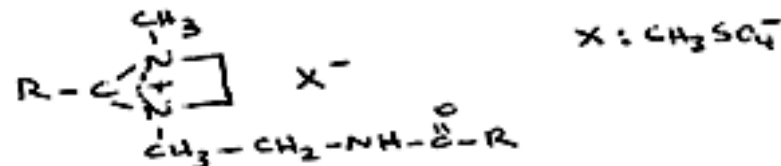
Tip A : Diolkil dimetil kuaterner amonyum bileşikleri



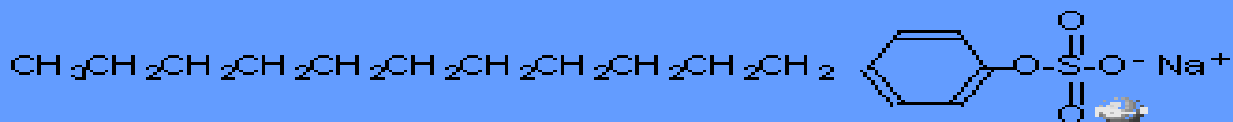
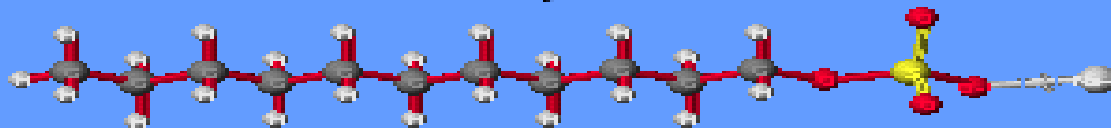
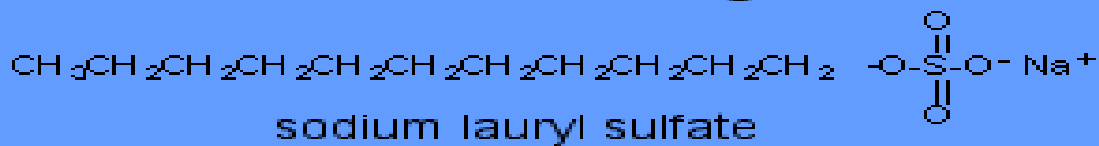
Tip B : Diamido alkoksillenmiş kuarter amonyum bileşikleri



Tip C : Amido imidazolyum bileşigidir.



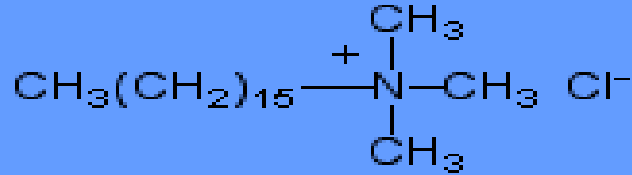
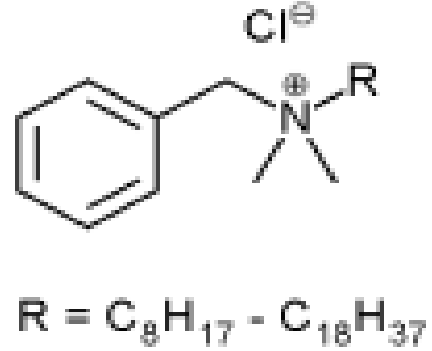
Anionic Detergents



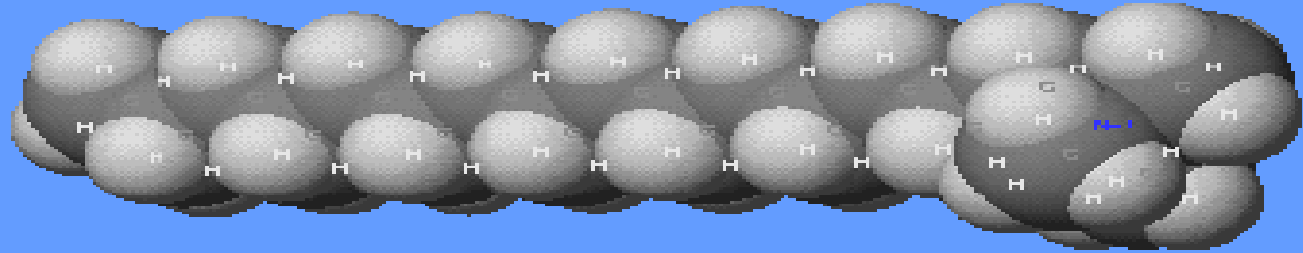
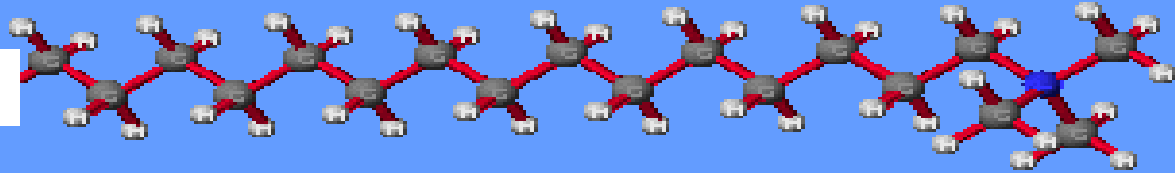
C. Ophardt, c. 2003

Deterjan molekülü, suda çözünmeyen (hidrofob) uzun zincirli bir hidrokarbon grubu ile suda çözünen (hidrofil) iyonik bir grup içerir. Deterjanların çoğu iyonik grup içerir. Bunlar “anyonik deterjanlar” olarak adlandırılır. Bunların çoğunluğu alkil sülfatlardan ve sürfaktan (yüzey aktif maddeleri) olarak bilinen alkil benzen sülfonatlardan oluşur.

Cationic Detergent



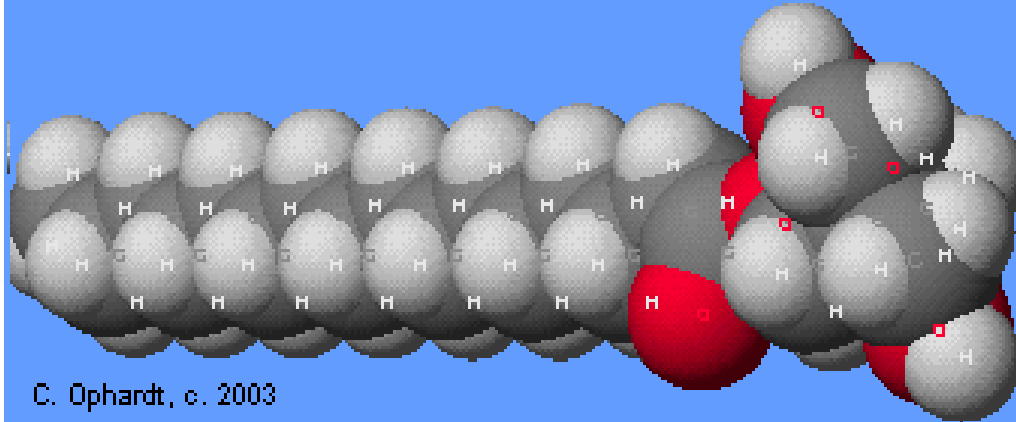
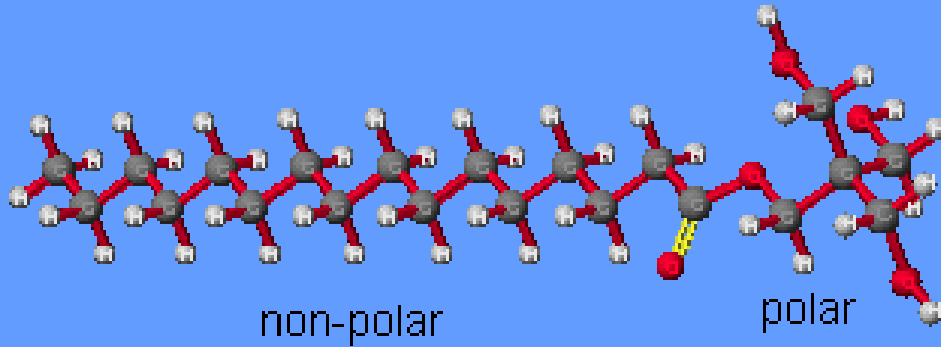
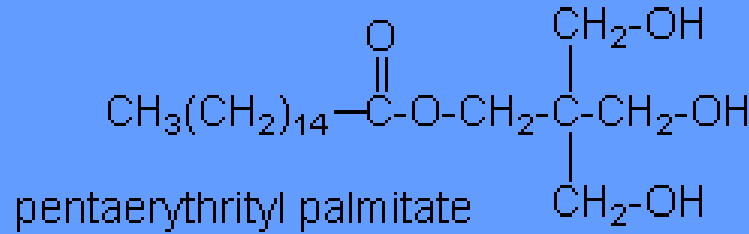
trimethylhexadecylammonium chloride



C. Ophardt, c. 2003

Pozitif yüke sahip olan deterjan türüdür. Temizleme etkilerine ilave olarak, mikrop öldürücü özelliği ile hastanelerde kullanılır. Bunların çoğunluğu amonyak türevlerinden oluşur. Genellikle şampuanlarda ve giysilerin durulanması sırasında kullanılır. Buradaki amaç, deterjan moleküllerinden arta kalan iyonik türlerin oluşturacağı statik elektriklenmeyi, bu iyonları nötralize ederek önlemektir (antistatik özellik).

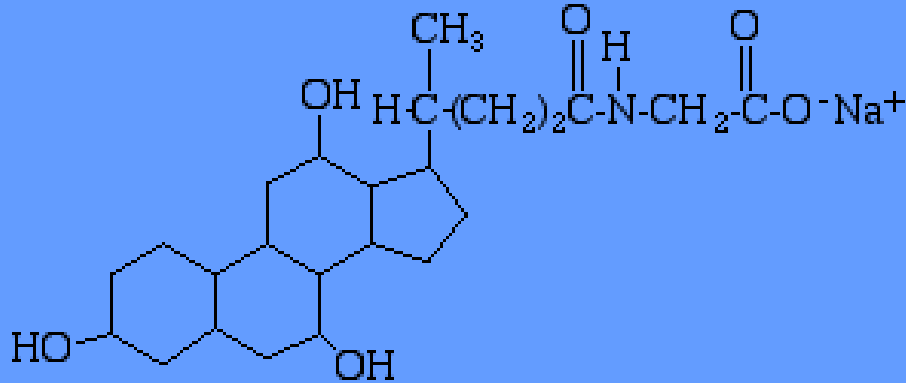
Nonionic Detergents



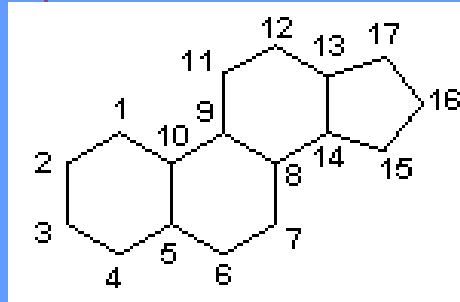
Bu deterjanlar bulaşık yıkama sıvılarında kullanılır. Herhangi bir iyonik grup içermedikleri için, sert sudaki iyonlarla reaksiyon vermezler. İyonik deterjanlara göre daha az köpük oluşturur. Şekilde görüldüğü gibi, molekülde polar gruplar; üç adet alkol ve ester grubudur. Polar olmayan kısım ise uzun zincirli hidrokarbon kısmıdır.

Bile Tuzları – bağırsaklardaki doğal deterjanlar:

Bile Salt



sodium glycocholate



C. Ophardt, c. 2003

Bile asitleri karaciğerde üretilir. Kolesterolün yükseltgenme ürünleridir. Bunların tuzları “sodyumglikonat” olarak adlandırılır. Bile tuzları, sindirim sisteminde sabun veya deterjan gibi davranarak, doymuş veya doymamış yağları küçük kümeler halinde çözelti içinde tutar (emülsifiye eder). Daha sonra enzimler bunları parçalar.

Bunların deterjan gücü zayıftır ancak kaydırıcı antistatik (elektriklenmeme) ve mikrop öldürme özellikleri çok iyidir. Bunlar, genellikle evlerde kullanılan deterjan formülasyonlarında yer almazlar.

- Non iyonik deterjanlar

Yağ alkollerinin etilen oksit kondensatları bu sınıfa girer. Kir uzaklaştırma özellikleri mükemmeldir ancak köpük oluşturma özellikleri düşüktür. Bundan dolayı, otomatik çamaşır ve bulaşık makineleri için kullanışlıdır.

Düşük sıcaklıklarda anyonik deterjanlara göre daha iyi kir sökme gücünden dolayı sentetik kumestleri yıkanmasında tercih edilir. Ayrıca, vücut kirlerini çıkarmada da daha etkindir.

- Amfoterik deterjanlar

Bunlar, anyonik ve katyonik deterjanların özelliklerine sahiptir. Nötral pH'larında en iyi sonucu verir. Şampuanlarda, hali şampuanlarında ve vücut temizleyici losyonlarda kullanılır. Kuvvetli asidik ortamlarda çok dayanıklıdır.

B - Düz zincirli Alkil Benzenler

- Biyolojik parçalanabilirlik özelliği

Son yıllarda çevre koruma biliminin gelişmesi, özellikle su kirlenmesi kontrolü ve azaltılma çalışmalarının önem

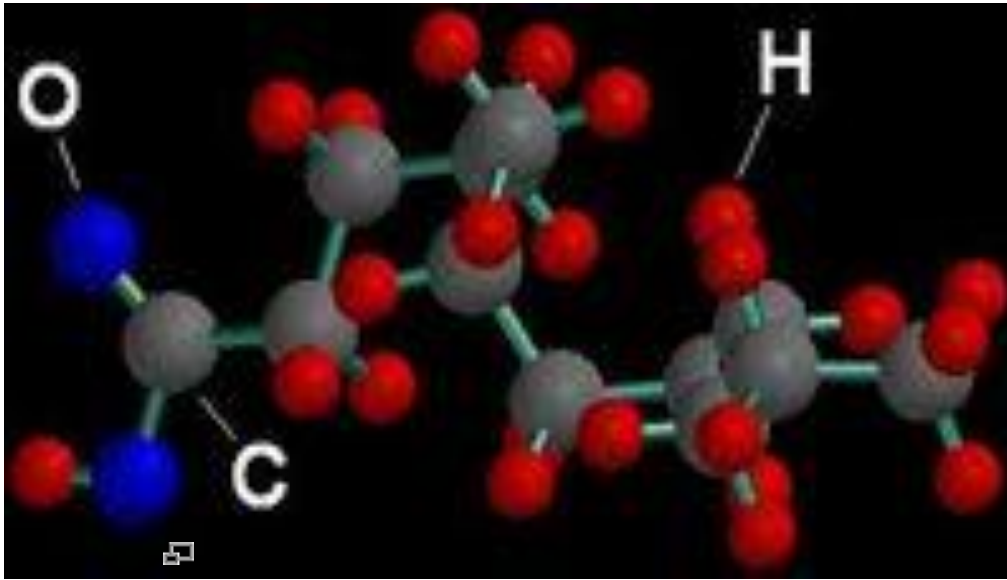
Kullanılması sebebiyle kimyacılar ve kimya mühendisleri, kanalizasyona ve nehirlere akıtılan atık sularda mikrobiyolojik olarak parçalanabilen, evlerde ve endüstride kullanılan deterjan türleri üzerinde çalışmalarını yoğunlaştırmıştır. Alkilbenzen Sülfonatların tetrapropilen türevleri gibi bazı sürfaktanlar, yavaş bozunurlar ve geride kalıcı bir atık bırakır. Diğerleri mikroorganizmalar tarafından kolayca bozundurulur ve geride atık bırakmaz. Mikrobiyolojik etkilerle çok kolay bozundurulabilen sürfaktanlara "biyolojik olarak parçalanabilen", bu olaya da "biyolojik parçalanabilme = biodegradability =" denir.

Biyolojik parçalanabilen deterjanlar, başlıca 11 ile 14 karbon atomlarından oluşan fenil süstitüe n-alkanlardan yapılmaktadır (Şekil 2.1).

C - Yağ Asitleri ve Yağ Alkolleri

Başlıca deterjan ve sabunların üretilmesinde kullanılır. Stearik asit gibi doymuş, oleik asit gibi doymamış yağ asitleri, çoğu endüstri dalında hem asit hem de tuzları şeklinde sıklıkla kullanılmaktadır. Örneğin;

- Magnezyum stearatlar → pudra imalinde
- Kalsiyum veya Alüminyum sabunları (gözünmez) → dokuma ve duvarların su geçirilmeyen malzeme ile kaplanmasında, su itici (geçirmeyen) madde olarak kullanılır.



Dodecanoic Acid, a fatty acid.

Doymuş yağ asitleri:

Butyric (butanoic acid): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ or C4:0

Caproic (hexanoic acid): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ or C6:0

Caprylic (octanoic acid): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ or C8:0

Capric (decanoic acid): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ or C10:0

Lauric (dodecanoic acid): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ or C12:0

Myristic (tetradecanoic acid): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ or C14:0

Palmitic (hexadecanoic acid): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ or C16:0

Stearic (octadecanoic acid): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ or C18:0

Arachidic (icosanoic acid): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$ or C20:0

Behenic (docosanoic acid): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ or C22:0

Doymamış yağ asitlerine örnek:

Oleic acid: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ or *cis*- Δ^9 C18:1

Linoleic acid: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ or C18:2

Alpha-linolenic acid:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ or C18:3

Arachidonic acid

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ or NIST or C20:4

Eicosapentaenoic acid or C20:5

Docosahexaenoic acid or C22:6

Erucic acid: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ or C22:1

• Trietanolamin oleat → kuru temizleme ve kozmetiklerde

• Litium stearat → Yağlama maddesi olarak

• Reçine sabunları → Kağıda hacim vermede

üretim : Temel hammaddeler olarak uzun süreden beri kullanılan sıvı ve katı yağların yerine 1955'den sonra sentetik kimyasallar kullanılmaya başlanmış ve prosese ilaveler yapılarak geliştirilmiştir. Şekil 2.2'de sabun endüstrisinde kullanılan ZnO katalizli, yüksek basınç hidrolyali üretim prosesi görülmektedir.

• Yağ alkollerinin üretimi

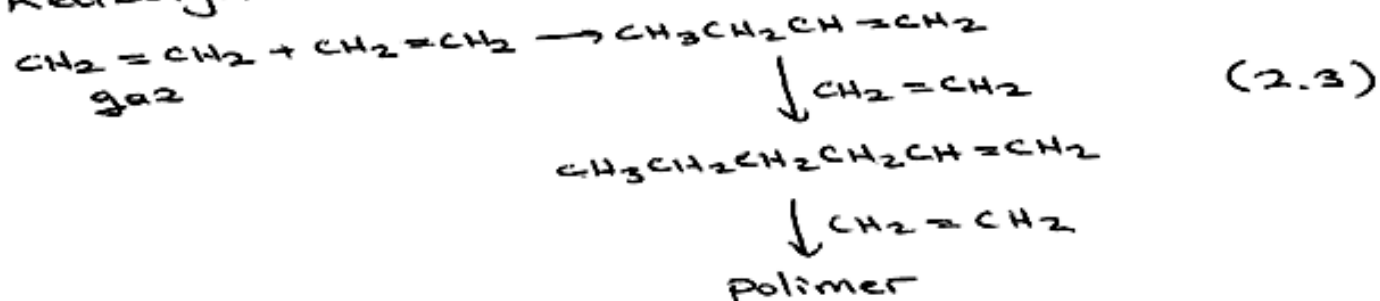
iki yöntem ile üretim gerçekleştirilir:

i. α -olefinden, zregler katalitik prosesi ile

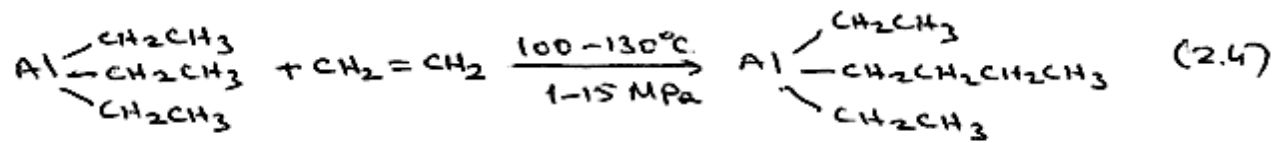
ii. Metil esterlerden, katalitik hidrojenleme prosesi ile

zregler prosesi; C_{12} - C_{18} arasındaki α -olefinlerin ve deterjanlar için çift bağlı düz zincirli yağ alkollerinin üretimi için en önemli yöntemlerden biridir.

• Reaksiyonlar

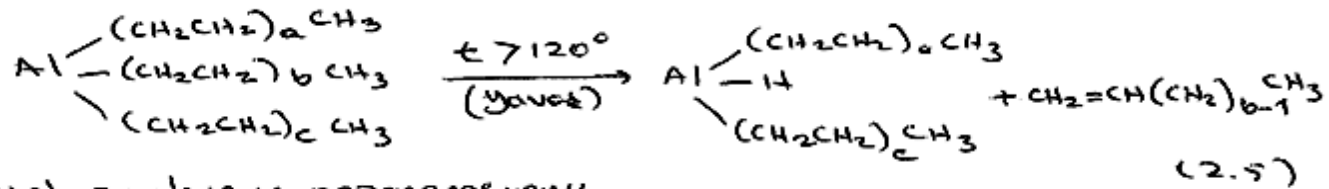


• zincir büyüme reaksiyonu

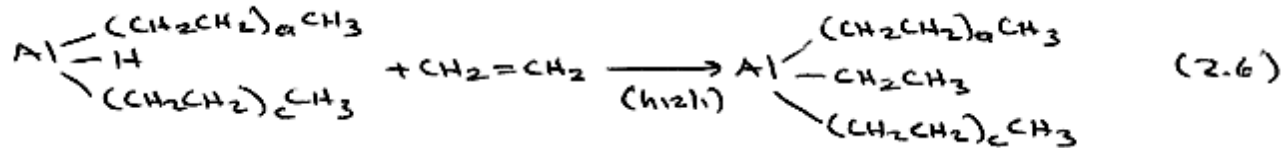


• Yerdeğiştirme reaksiyonları

ısıtılma

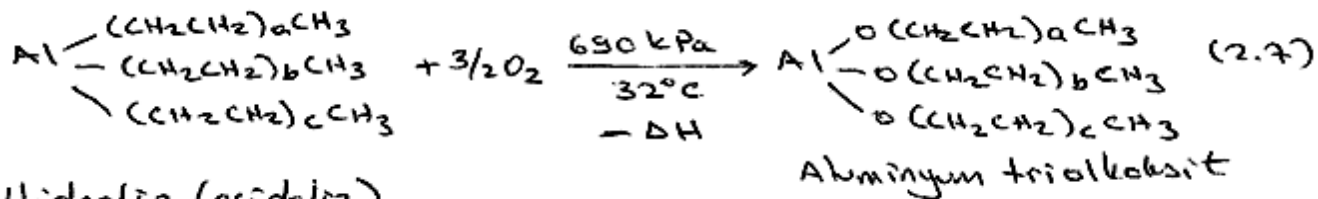


etil grubunun regenerasyonu

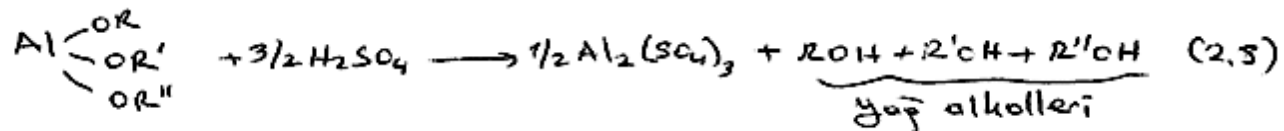


Bu reaksiyonlar, benzen ve heptan gibi inert hidrokarbon çözücü ortamında gerçekleştirilir.

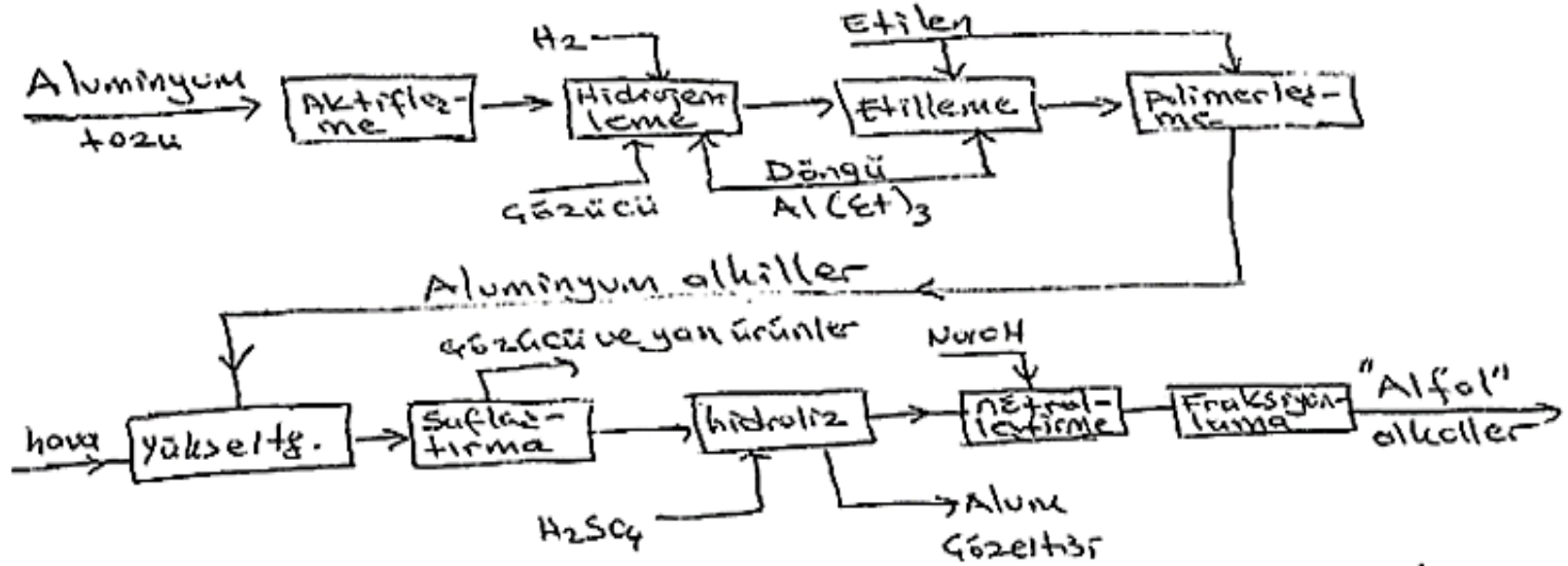
• Yükseltgenme reaksiyonu



• Hidroliz (asidoliz)



Bu reaksiyonların kullanıldığı yağ alkollerinin üretim süreci Şekil 2.3'de görülmektedir (Alfol süreci).



Şekil 2.3. Alfol süreci ile organometalik yöntemlerle yağ alkollerini üretim süreci akım-diagramı (DuPont - Conoco).

İİ. Metil esterlerden yağ alkolleri

Yağlar uzun süreden beri sabun ve deterjanlar için temel hammadde olarak kullanılmaktadır. Yağ asitlerinin gliserin esterleri; hidrolizlenerek sabun hammaddesi, indirgenerek (katalitik hidrojenleme ile alkolle) deterjan hammaddesine dönüştürülmektedir. Yağ asitlerinin metil esterleri de, katalitik hidrojenleme ile yağ alkollerine dönüştürülmektedir. Bu esterler, hindistan cevizi yağı veya donyağının metanolle, sodyum metoksit katalizörlüğündeki reaksiyonla elde edilir.

Rafine edilmiş yağ, vakum altında (16,6 kPa) kurutulur. Esterleşme reaksiyonu 60 dakikada olur. Reaksiyon karışımında, üstteki esterce zengin faz ayrılır, alta gliserin ve metanol karışımı kalır. Ester fazı yıklanarak metanol ayrılır. Daha sonra gliserin ve katalizör ortamdan alınır.

Netil esterlerin hidrogenlenmesinde: Cu (II) ve Cu (III) kromit ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{CrO}_3 + \text{NH}_3$ 'dan elde edilir) kompleks katalizörü kullanılır, reaktifler 260 ile 315°C de ve 21 MPa basınç altında gerçekleştirilir. Elde edilen ham alkoller istenilen zincir uzunluğuna göre fraksiyonlanır. Ürün verimi %90-95'tir.

D- Köpük düzenleyiciler (regulators)

Bulaçık ve Gamaşır makinelerinde kullanılan surfaktanların etkili bir temizleme işlemi yapabilmesi için köpük düzenleyicilere ihtiyaç vardır. Bunun için birkaç farklı tür birleştirilir örneğin, anyonikler ile noniyonikler veya anyoniklerle sabun. Sabun kombinasyonunda, köpük inhibisyonu maksimum olur, aşırı doygunluktan dolayı yağ asidi kalıntıları kökelir. C20-24 yağ asidi ile doyurulmuş sabunlarla en iyi köpük düzeni sağlanır.