

اتوکسیلاسیون اسیدهای چرب و کاربرد آنها در تهیه بسته های امولسیفایری

داریوش فرخانی و نادر غلامی
پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی

چکیده

اسیدهای چرب اتوکسیله یا استرهای مشتق از اسیدهای چرب و پلی اتیلن گلیکول، بسته به نوع گلیکول و ویژگیهای فعالیتهای سطحی در طیف گسترده ای قابل ساخت و تولید بوده و دارای کاربرد می باشند که تحت عناوین فرموله شده تجارتهای شناخته شده اند. اسیدهای چرب به کارگرفته شده در ساخت این ترکیبات فعال سطحی غیر یونی، اسیدهای چرب به دست آمده از هیدرولیز چربیها و روغنها بوده و فرآورده نهایی مخرب محیط زیست نمی باشد. در این پژوهش، به کارگیری اسیدهای چرب اتوکسیله (سنتز آزمایشگاهی- تولیدی) در تهیه بسته امولسیفایر پایه روغنی با کاربرد مختلف مد نظر است. با توجه به لزوم حل پذیری این پایه امولسیفایری در روغن به کار رفته (بسته به نوع روغن) استر سنتزی باید دارای توازن آبدوست - چربی دوست (HLB) مطلوب بوده و از طرفی با افزایش اجزای فعال سطحی مناسب ضرورت تشکیل امولسیون پایدار در آب سخت تامین شود.

Ethoxylation of Fatty Acids and Their Applications in Preparation of Emulsifier Package

D.Farkhani and N.Gholami

Research Institute of Petroleum Industry, P.O. Box: 18745-4163 Tehran-Iran

ABSTRACT

Ethoxylated fatty acids or polyoxyethylene esters of fatty acids possess surface active characteristic depending on ethoxylation degree (glycol type used). They have a wide range of applications and are known by formulated trade names.

Fatty acids used as starting materials are obtained by the hydrolysis of fats and oils and thus the final products are fully biodegradable.

The objective of this investigation is the use of these compounds (lab scale synthesis-mass production) in the preparation of oil-based emulsifier packages with various applications.

Considering the necessity of oil solubility of these compounds, the synthetic esters must have the appropriate HLB. On the other hand, by adding the appropriate ethoxylated surface active component, a stable emulsion in hard water needs to be formed in the preparation of emulsifier packages.

۱) Hydrophile-Lipophile Balance

مقدمه

در تشکیل امولسیون های مختلف روغن در آب (O/W)^۱ یا آب در روغن (W/O)^۲ از سیستم ها یا بسته های امولسیفایری با ویژگی مناسب استفاده می شود. استفاده از امولسیفایر غیر یونی با HLB کمتر از ۱۰ منجر به تشکیل امولسیون آب در روغن و با HLB بیشتر از ۱۰ منجر به تشکیل امولسیون روغن در آب می شود.

اسیدهای چرب اتوکسیله یا استرهای پلی اتیلن گلیکول طیف کاربرد گسترده ای دارند از جمله می توان به استفاده از این ترکیبات در صنایع شوینده [۱،۳] تمیز کننده سطوح فلزی [۳،۲] [نساجی [۴،۵] کشاورزی [۶،۳،۲] کاغذ سازی [۳،۶] و... اشاره کرد.

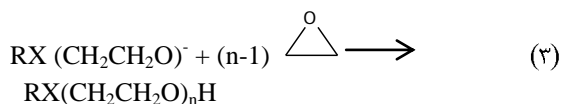
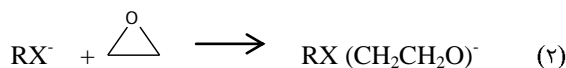
در ساخت استرهای پلی اتیلن گلیکول مشتق از اسیدهای چرب از دو راهبرد کلی به ترتیب اهمیت شامل اتوکسیلاسیون اسیدهای چرب و واکنش استری شدن اسیدهای چرب با پلی اتیلن گلیکول استفاده می شود.

در زمینه واکنشهای اتوکسیلاسیون اسیدهای چرب علاوه بر شرایط واکنش مناسب در ارتباط با به کارگیری قلیای مناسب، گزارشهای متعددی وجود دارد که از آن جمله می توان به استفاده از آلکانول آمین ها [۸] و هیدروکسی آلکیل آمین [۹] یا آمین های نوع سوم [۱۰] یا کاتالیزورهای قلیایی [۱۱] اشاره کرد. در سالهای اخیر به کارگیری عوامل آنزیمی در انجام واکنشهای استری شدن، تبادل استری شدن و تبادل استری شدن درونی نیز مطرح بوده است [۱۲-۱۴].

در این بررسی اتوکسیلاسیون اسیدهای چرب به منظور دستیابی به استرهای پلی اتیلن گلیکول با HLB مناسب در راستای دستیابی به یک بسته امولسیفایری با قابلیت انحلال در محیط هیدروکربنی و تشکیل امولسیون پایدار در آب سخت مورد نظر است.

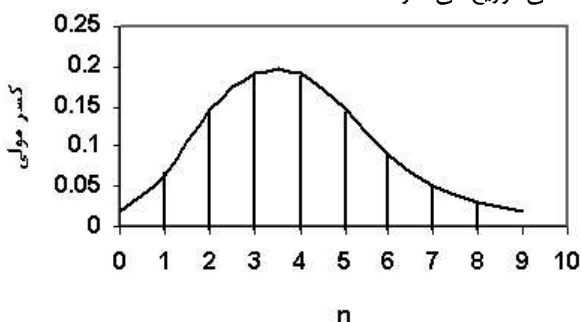
ساختارهای استری اتوکسیله (غیر یونی) فاقد آروماتیک غیر مخرب محیط زیست بوده و از اینرو با محیط زیست سازگاری داشته که از وجوه تمایز این ترکیبات می باشد.

مکانیسم شروع و توسعه یک فرایند اتوکسیلاسیون با استفاده از سوبسترای RXH را می توان به شرح زیر نمایش داد:



در سوبسترای RXH، هیدروژن اسیدی متصل به یک عنصر الکترونگاتیو (O,N,P,S,...) با یک عامل بازی، وارد واکنش شده و در نتیجه حمله هسته دوستی قلیا و بر حسب به نوع سوبسترا، محصول افزایش یک مول اتیلن اکسید به سوبسترا (محصول Monoadduct) به دست می آید.

مرحله بسط اتوکسیلاسیون مطابق رابطه شماره (۳) انجام می شود. در محصول به دست آمده از واکنش (۳) عدد n از یک توزیع آماری تبعیت می کند و نمی توان از یک ترکیب خالص اتوکسیله با عدد اتوکسیلاسیون مطلق n نام برد به طوری که در یک شرایط مطلوب انجام واکنش، منحنی توزیع محصولات اتوکسیلاسیون (نمودار ۱) برای درجه اتوکسیلاسیون مورد نظر میزان بیشتری را شامل می شود. در شکل گیری منحنی توزیع درجات اتوکسیلاسیون سوبسترای اتوکسیله پارامترهای مختلفی از جمله ماهیت کاتالیزور، نحوه ارسال اتیلن اکسید، فشار، دمای اعمال شده و... نقش دارند که منجر به باریک یا پهن شدن منحنی توزیع می شوند.



نمودار ۱- محصولات واکنش هگزیل الکل با ۴/۰۴ مول اتیلن اکساید با استفاده از کاتالیزور SbCl_5 (۱۴/۰ در صد مولی)

۱) Oil in Water

۲) Water in Oil

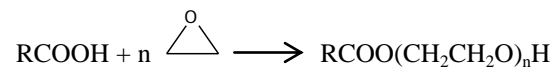
در نمودار ۱، خطوط عمودی مربوط به توزیع Poisson و n تعداد واحدهای اتیلن اکسید است [۱۵].

بخش تجربی

برای تهیه منواسترهای پلی اتیلن گلیکول، در مقیاس آزمایشگاهی به روش اتوکسیلاسیون از اسید چرب خالص یا مخلوط اسید چرب و اتیلن اکسید در حضور پودر قلیا KOH استفاده شد، شرایط عملیاتی واکنش در ادامه خواهد آمد.

کاتالیزور قلیایی،

دما و فشار



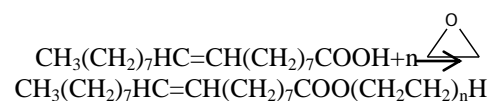
همانگونه که قبلاً نیز گفته شد در نتیجه انجام واکنش اتوکسیلاسیون برای هر درجه اتوکسیلاسیون n، محصول اتوکسیلاسیون با درجه مربوط در یک شرایط مطلوب محصول غالب می باشد. در اجرای واکنشها سعی شده است شرایط صنعتی و قابل اجرای اتوکسیلاسیون با استفاده از مواد اولیه قابل دسترس اجرا شود.

باتوجه به اینکه محصول اتوکسیلاسیون مورد نظر می تواند خصلت چربی دوست یا آب دوست داشته باشد عدد n مقادیر متفاوتی دارد.

در واکنشهای مشابه می توان به جای استفاده از یک اسید چرب خالص (اولئیک اسید)، اسیدچرب سویا یا مخلوط های مختلف اسید چرب نیز استفاده به عمل آورد.

اتوکسیلاسیون اولئیک اسید خالص

برای شناخت رفتار و تعریف ساختار محصولات اتوکسیله اسیدهای چرب با فراوانی طبیعی، در ابتدا اولئیک اسید مورد واکنشهای اتوکسیلاسیون با درجات مختلف (n) 12, 10, 8 مورد بررسی قرار گرفت.



ملاحظه شد که اولئیک اسید با درجات اتوکسیله کمتر از ۱۰، تمایل به حلالیت در روغن داشته و با افزایش عدد اتوکسیلاسیون و گسترش دنباله آبدوست آن (زنجیریلی اکسی اتیلنی) گرایش آبدوستی محصول افزایش می یابد (افزایش HLB).

اتوکسیلاسیون اسید چرب سویا

در ادامه، اسید چرب سویا که یک فرآورده صنعتی است مورد واکنش اتوکسیلاسیون واقع شد. اسید چرب سویا (با جرم مولکولی ۲۸۱-۲۷۵) دارای اجزای با ترکیب در صد زیر:

پالمیتیک اسید: ۸/۵٪، استئاریک اسید: ۴/۹٪، اولئیک اسید: ۲۵/۸٪، لینولئیک اسید: ۵۰/۸٪، لینولنیک اسید: ۶/۶٪، آراچیدیک اسید: ۱/۱٪، بهینه اسید: ۲/۳٪ به دلیل تعدد حضور موقعیتهای سیر نشده در ساختار اجزاء، مایع می باشد. محصولات اتوکسیلاسیون مربوطه نیز (تا عدد اتوکسیلاسیون کمتر از ۱۰) کاملاً مایع می باشند.

همچنین در نتیجه اتوکسیلاسیون مخلوط اسید تجارتي با اجزاء و با ترکیب درصد مشابه سویا:

پالمیتیک اسید: ۸/۰٪، استئاریک اسید: ۳/۶٪، اولئیک اسید: ۲۹/۰٪، لینولئیک اسید: ۵۴/۹٪، لینولنیک اسید: ۲/۵٪، آراچیدیک اسید: ۰/۸٪، بهینیک اسید: ۱/۰٪ با متوسط جرم مولکولی ۲۸۵ می توان محصولات اتوکسیله با رفتار مشابهی را به دست آورد.

واکنشهای اتوکسیلاسیون اسید چرب در راکتور تحت فشار و در دمای ۱۵۵°C و در فشار ۵۰ psi و ارسال میزان اتیلن اکسید مورد نیاز به صورت پالسی به کمک گاز نیتروژن در حضور پتاس انجام می گیرد. یکی از ساده ترین مسیرهای کنترل درجه اتوکسیلاسیون میزان حلالیت آن در آب است. در نتیجه پایین بودن عدد اتوکسیلاسیون (مثلاً اسید چرب اتوکسیله ۴مول، ۴ مول و ...) حلالیت در آب در حد ضعیف خواهد بود.

با افزایش عدد اتوکسیلاسیون میزان انحلال در آب بیشتری شود و این به دلیل طولانی تر شدن زنجیر آبدوست پلی اکسی اتیلنی و افزایش HLB مولکول خواهد بود. برای نمونه اسید چرب سویای اتوکسیله ۱۰ مول و بالاتر، دارای میزان انحلال بالادر آب باشند.

نظر به اینکه بسته امولسیفایری مورد نظر باید حلالیت مطلوب در روغن را داشته باشد، محصول اسیدچرب اتوکسیله مورد نظر باید بخشهای آبدوست و چربی دوست با توازن مناسبی را داشته باشد. از طرفی امولسیون حاصل باید در آب سخت پایدار باشد و بر این اساس بایستی جزء امولسیفایری با دنباله آبدوست مناسب شرایط مطلوب را فراهم کند.

فرمولاسیون بسته امولسیفایری محلول در روغن

با به کارگیری محصولات اتوکسیله اولئیک اسید، اسید چرب سویا و مخلوط اسید چرب تجارتي سنتزی آزمایشگاهی با درجات مختلف اتوکسیلاسیون، فرمولاسیون بسته امولسیفایری با هدف اصلی حلالیت در روغن و تشکیل امولسیون پایدار در آب انجام و حلالیت محصول در روغن و تشکیل امولسیون پایدار در آب سخت آزمایش شد. یاد آور می شود تشکیل ساختارهای پلی اتیلن گلیکولی در جریان واکنشهای اتوکسیلاسیون اجتناب ناپذیر بوده و بایستی تا حد امکان از فرآورده نهایی حذف شود (از جمله با شستشوی محصول با محلول آب نمک در دمای مناسب). نظر به اینکه از بسته امولسیفایری برای ساخت امولسیون آب در روغن در فرمولاسیون سموم استفاده می شود، باید امولسیون آبی تشکیل شده با استفاده از آب سخت دارای پایداری بالا بوده و بر این اساس باید ساختار مناسب بخش آبدوست با ترکیب در صد مطلوب در فرمولاسیون در نظر گرفته شود. فرمولاسیون مناسب پاسخگوی شرایط مطلوب به صورت ترکیب درصدی اجزاء زیر پیشنهاد می شود:

% Soya Fatty Acid 4 Mol. Eo	% A	% B	% C
۶۰	۲۰	۱۰	۱۰

این فرمولاسیون پس از تهیه، از پایداری و شفافیت خیلی خوبی در روغن برخوردار بود و آزمایش های کاربردی مربوطه بر روی آن انجام شد.

نتایج و بحث

روش استاندارد انجام آزمایش های کاربردی

به منظور بررسی میزان پایداری نمونه های فرموله شده و امولسیون ها از استانداردهای CIPAC^۱ و FAO^۲ استفاده می شود. این روش بررسی و ارزیابی در دو بخش انجام می گیرد:

الف- بررسی پایداری امولسیون

مقدار ۵ میلی لیتر از نمونه روغن فرموله شده به یک سیلندر ۱۰۰ میلی لیتری که محتوی ۹۵ میلی لیتر آب سخت ۳۴۲ppm است اضافه می شود (در واقع یک محلول ۵ در صد حجمی- حجمی) آنگاه مطابق روش استاندارد هر نمونه ۱۵ مرتبه در جهت ۱۸۰ درجه چرخانده می شود طوری که محلول شیری رنگ یکنواختی به دست آید آنگاه نمونه ها به مدت ۲ ساعت در دمای $1 \pm 30^{\circ}\text{C}$ قرار می گیرند در ادامه کیفیت ظاهری نمونه از لحاظ میزان خامه^۳ و روغن^۴ مشاهده می شوند و اعداد و ارقام مربوط به حجم و مقدار آنها یادداشت می شود. این نتایج بایستی مطابق استاندارد FAO باشد. لازم به ذکر است که میزان روغن ایجاد شده پس از طی این مدت باید ناچیز^۵ باشد.

ب- بررسی پایداری در سرما

به منظور ارزیابی و تعیین انبارداری حدود ۱۰۰ میلی لیتر روغن فرموله شده از نمونه مورد نظر به مدت ۷ روز در دمای 5°C - نگهداری می شود بعد از پایان این زمان و همدم شدن دمای نمونه با دمای آزمایشگاه دوباره آزمایش پایداری امولسیون تکرار می شود. این نتایج نیز بایستی مطابق استاندارد FAO باشد.

نتایج به دست آمده از فرمولاسیون و انجام آزمایش

های کاربردی

فرمولاسیون مذکور مطابق با آزمایش های استاندارد FAO^۴، پایداری گرمایی در دمای 54°C را تحمل کرد در ضمن

۱) Collaborative International Pesticides Analytical Council

۲) Food and Agriculture Organization

۳) Creaming

۴) Oil

۵) Trace

امولسیون این فرمولاسیون در آب سخت ppm ۳۴۲ نیز بسیار خوب و پایدار بود.

این فرمولاسیون بایستی در روغن و آب هر دو پایدار و محلول باشند بنابراین از آنها به صورت درصدهای ۶، ۸، ۱۰ و ۱۳ در روغن تهیه و حلالیت آنها مشاهده و بررسی می شود در ادامه امولسیون ۵٪ آنها در آب سخت ppm ۳۴۲ تهیه و پایداری آنها مشاهده و وضعیت امولسیون پس از ۵/۰، ۲/۰، ۲/۵، ۲۴/۰ و ۲۴/۵ ساعت ثبت می شود.

به هرحال بررسی این موارد بدین صورت است که امولسیون باید تا پایان ۲۴/۵ ساعت خوب باشد و حداقل در ظرف مدت ۲ ساعت اول نبایستی دچار ناپایداری شود یعنی روغن از آن جدا نشده و حداقل خامه ممکن در سطح بیرونی امولسیون تشکیل شود. در مورد فرمولاسیون های با درصدهای ۸ و ۱۰ و ۱۳ نیز نبایستی تفکیک فاز در آن اتفاق افتد. آنگاه با توجه به دستورالعمل آزمایش های FAO بایستی از نظر پایداری حرارتی، نمونه فرموله شده در روغن نیز بررسی شود. لذا درصدهای ۱۰، ۱۳ و ۱۰، ۱۳ و ۱۰ در آن 54°C به مدت ۲ هفته قرار داده می شود. بسته های امولسیفایری سنتزی و فرموله شده به استانداردهای فوق پاسخ مثبت داده اند.

به کارگیری اتوکسیلات های تولیدی در کشور در فرمولاسیون امولسیفایر محلول در روغن

با استفاده از فرآورده تولیدی اسید چرب سویای اتوکسیله با درجات اتوکسیلاسیون مختلف، فرمولاسیون های مربوط به بسته امولسیفایرهای محلول در روغن تهیه و مورد ارزیابی های مربوطه قرار گرفت. ملاحظه شد که عملکرد این فرآورده ها در رابطه با تستهای کاربردی مربوطه رضایت بخش است و می توان در افزایش مقیاس تولید این بسته امولسیفایری از این فرآورده ها استفاده کرد.

نتیجه گیری و جمع بندی

همانگونه که قبلاً نیز آمد استرهای پلی اتیلن گلیکول اسیدهای چرب که از اتوکسیلاسیون اسیدهای چرب با افزایش مقادیر متفاوت اتیلن اکسید حاصل می شوند با رفتار مواد فعال سطحی غیر یونی پاسخگوی طیف گسترده ای از نیازهای صنایع است.

در این کار به منظور دستیابی به استرهای پلی اتیلن گلیکول با قابلیت حلالیت در روغن، محدوده های مناسب طول زنجیر آبگریز و آبدوست با توجه به لزوم حلالیت محصول نهایی در محیط های هیدروکربن (روغنی) مشخص شدند. بر این اساس سر آبگریز بایستی از سر آبدوست طولانی تر باشد.

همانگونه که ملاحظه شد با به کارگیری روش اتوکسیلاسیون اسیدهای چرب (اسیدچرب خالص، اسید چرب سویا، مخلوط اسیدهای چرب با عنوان تجاری ...) امکان دستیابی بر این فرآورده ها در مقیاس بالا وجود دارد. اعمال شرایط بهینه در اجرای واکنش در راستای دستیابی به منحنی توزیع اتوکسیلاسیون مطلوب ضروری می باشد.

موازنه HLB فرمولاسیون نهایی بایستی به نحوی باشد که ضمن قابلیت حلالیت در فاز روغنی، امولسیون روغن در آب تشکیل شده به کمک این امولسیفایر دارای پایداری مطلوب باشد.

با استفاده از اتوکسیلات های تولیدی در کشور تلاش شده است تا موازنه مورد نظر تامین شود که پاسخ آزمایش های کاربردی، مثبت بوده است.

یاد آور می شود خوراک اسید چرب مورد استفاده (به کارگیری یک دانه روغنی در استحصال اسید چرب یا مخلوط اسید های چرب) بایستی در فرایندهای اتوکسیلاسیون یکسان باشد. در غیر این صورت فرمولاسیون مطلوب بایستی بر اساس محصول اتوکسیلاسیون ماده اولیه جدید و تعدیل ترکیب درصد اجزاء تعریف شود.

نکته مهم دیگر حلالیت نمونه های فرموله شده، براساس ماده اولیه در پایه هیدروکربنی (روغن) مناسب می باشد. به طوریکه کیفیت روغن مورد نظر تعریف و از نظر تولید دارای استمرار باشد. استفاده از روغن های با درصد آروماتیک بالا، روغن های مستعمل که دارای افزودنی می باشند، روغنهای با گراندروی های متغیر و به طور کلی، روغن های دارای هر گونه افزودنی به این فرمولاسیون پاسخ مطلوب نمی دهند. متأسفانه روغن های تولیدی شرکت های مختلف ارائه کننده، دارای کیفیت مشابه نبوده و حتی نمونه های تولیدی یک واحد نیز متغیر است.

با در نظر گرفتن تولید اتیلن اکسید در کشور و امکان اتوکسیلاسیون اسیدهای چرب، تولید این پایه امولسیفایری با توجه به پاسخ های آزمایش کاربردی دارای توجیه می باشد

۳- پاسخ آزمایش های کاربردی فرمولاسیون های انجام شده با استفاده از اتوکسیلات های تولیدی کشور از نظر استانداردهای بین المللی و فرمولاسیون سموم کشاورزی رضایت بخش بوده است.

بر این اساس امکان به کارگیری این فرآورده ها در انجام فرمولاسیون موضوع این پژوهش در مقیاس بالا فراهم می شود.

با توجه به رضایت بخش بودن نتایج آزمایش های کاربردی بر روی فرآورده های سنتزی و تولیدی در صنعت می توان نتیجه گرفت:

۱- شرایط انتخابی برای اجرای فرایند اتوکسیلاسیون در راستای دستیابی به یک منحنی توزیع مناسب که شامل درجه اتوکسیلاسیون مورد نظر به طور غالب باشد رضایت بخش است.

۲- انتخاب و ترکیب درصد اجزای شرکت کننده در فرمولاسیون دارای توازن لازم برای حلالیت در محیط های هیدروکربنی و ایجاد امولسیون آبی پایدار است.

- [1]W. B. Satkowski and W. B. Bennet, Soap Chem. Specialties, 33 (7), 37 (1957).
- [2]Montsanto Company, unpublished data, 1958-1962.
- [3]STEROX CD, Technical Bulletin I-129, Monsanto Co., St. Louis, Mo. (1958).
- [4]J. D. Malkemus, US Pat. 2,910,490, Process for preparing glycol monoesters of organic carboxylic acids (1959).
- [5]D. E. Anderson and W. F. Wegst, US Pat. 2,689,225, Detergent compositions (1954).
- [6]Etho-Chemicals, Technical Bulletin, Armour & Co., Armour Chemicals Division, 1955.
- [7] J. C. Wiedow, US Pat. 2,893,913, Wetting and dispersing agents containing a water-soluble lignosulfonic acid salt (1959).
- [8]H. C. Raths, A. Behler, N. Milstein, US Pat. 5,936,107, Process for the production of fatty acid polyethylene glycol esters (1999).
- [9]A. D. Godwin, US Pat. 4,722,811, Process for preparing glycol monoesters (1988).
- [10]H. Baumann, E. Sung, W. Umbach, US Pat. 3,884,946, Process for the production of alkylene glycol monoesters (1975).
- [11]without inventor, GB Pat. 1,504,373, PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF POLYGLYCOL FATTY ACID MONOESTERS AND DIESTERS (1978).
- [12]A. R. Macrae, US Pat. 4,956,286, Process for the preparation of esters (1990).
- [13]M. Mittelbach, H. Gossler, W. Hammer, M. Koncar, US Pat. 2003004363, Method for preparing fatty acid alkyl esters (2003).
- [14]W. Christopher, S. J. Dorrian, A. Devonshire, WO Pat. 03066873, ESTERASES WITH LIPASE ACTIVITY (2002).
- [15]G. Tischbirek, Proc. Intern. Congr. Surface Activity, 3rd Cologne, Germany, I, 126(1960).

