

تولید کاتالیزوری امولسیون کننده گلیسرین منو اولئات مورد استفاده در منفجره امولسیونی

حسن گودرزی^{۱*}، محمدعلی حسن زاده^۲ و حسین مومنی زاده^۳

سازمان صنایع دفاع

*E-mail: Goodarz_84@yahoo.com

(تاریخ وصول: ۸۸/۶/۲۴، تاریخ پذیرش: ۸۸/۹/۹)

چکیده

امولسیون کننده ها به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی اختصاصی در فرمولاسیون ترکیبات امولسیونی فراوان مورد استفاده قرار می گیرند. بنابراین پیوسته مصرف آنها در حال افزایش است. گلیسرین منو اولئات با روشهای گوناگونی تولید می شود. در این تحقیق تولید گلیسرین منو اولئات بعنوان یک امولسیفایر غیر یونی با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی اختصاصی از جمله مقاوم در برابر فرایندهای اکسایش و کاهش الکتروشیمیایی، پایداری حرارتی بالا، سازگاری با محیط زیست، غیر سمی بودن و ... مورد بررسی قرار گرفت. تولید آن از گلیسرین و اولئیک اسید در حضور رزین تبادلگر آنیونی مطالعه شد. همچنین تأثیر عوامل مختلف مانند دما، در صد مواد اولیه و رزین آنیونی و زمان واکنش در سنتز ماده مذکور مورد بررسی قرار گرفت و بهترین شرایط در نسبت مولی ۱/۴۵ از گلیسرین به اولئیک اسید در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد، در ۲۲ ساعت و با نسبت وزنی ۵٪ از کاتالیزور به مواد اولیه حاصل شد.

واژه های کلیدی: گلیسرین منو اولئات، گلیسرین، اولئیک اسید، سنتز، کاتالیزور، امولسیون کننده.

۱- مقدمه

زیست، غیر سمی بودن و ... سبب شده که در فرمولاسیون ترکیبات مختلف شیمیایی از جمله مواد دارویی، شوینده ها، امولسیونهای غذایی، گل حفاری و آرایشی - بهداشتی مورد استفاده قرار گیرد [۱-۴].

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی گلیسرین^۴ منو اولئات از جمله مقاومت در برابر فرایندهای اکسایش - کاهش، سازگاری با محیط

4- Glycerine Monooleate

۱- کارشناس ارشد

۲- کارشناس ارشد

۳- کارشناس ارشد

- کاربرد در روکش کاری انفجاری فلزات
- کاربرد در سوخت‌های پیشران
- کاربرد در مواد منفجره ریخته‌گری شونده
- کاربرد در مواد منفجره گرانولی و پودری
- کاربرد در مواد منفجره با قدرت حجمی بالا
- کاربرد در مواد منفجره با سرعت انفجار پایین
- کاربرد بعنوان بوستر و پرایمر
- کاربرد بصورت مخلوط با آنفو (بصورت آنفو سنگین)

اصولا پارامترهای موثر در کاربری امولسیون کننده ها تعادل عوامل آب دوست- چربی دوست (HLB)^۲ یا درجه حرارت تغییر فاز (PIT)^۳ می‌باشند به گونه‌ای که ترکیبات مختلف امولسیون کننده دارای HLB مشخصی هستند و از طریق میزان عددی PIT و HLB می‌توان ترکیب مذکور را در موارد مشخصی استفاده کرد. امولسیون کننده‌ها در نقش عامل فعال سطحی موجب کاهش کشش بین سطحی وسطی شده و نوعی گستردگی و وسعت به محلول می دهند [۵۶].

در این پژوهش از بین گروه های مختلف امولسیون کننده؛ سنتز گلیسرین منو اولئات بعنوان یک امولسیون کننده غیر یونی مورد بررسی قرار گرفته است. گلیسرین منو اولئات نوعی امولسیون کننده غیر یونی پایه روغنی با $HLB = 4/3$ است که جهت امولسیون کردن محلول های قطبی در محلولهای غیر قطبی استفاده می شود.

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ترکیب مذکور مانند درجه بالای مقاومت جذب آب در دمای بالا، سازگاری با محیط زیست، غیر سمی بودن، مقاوم بودن در برابر فرایند های اکسایش و کاهش سبب شده که در صنایع مختلفی مورد استفاده قرار گیرد. استفاده از گلیسرین منو اولئات در نرم کننده ها، عامل اسپری کننده در فرایند پخش رنگدانه ها، استفاده در کرمها و لوسیونهای مرطوب کننده، استفاده در ترکیبات روانساز، به عنوان عامل روانساز در سنتز فیبرهای ریسندگی، استفاده در ترکیبات رهاسازی که در سموم دفع آفات بکار می رود و به عنوان عامل امولسیون کننده در فراورده های نظامی امولسیونی (امولایت) و واکسهای انفجاری بکار می‌رود [۷۸].

برای سنتز گلیسرین منو اولئات روش های زیر گزارش شده اند:

این ترکیبات در ساختار شیمیایی خود دارای عوامل آبدوست (قطبی) و چربی دوست (غیر قطبی) می باشند به طوری که گروه های عاملی مذکور این امکان را برای امولسیون کننده فراهم می‌کنند که قابلیت انحلال فازهای آبی و آلی را داشته باشند.

۲- مواد منفجره امولسیونی

مواد منفجره امولسیونی به دسته‌ای از مواد منفجره اطلاق می‌شوند که در یکی از مراحل تولید، تمام یا بخشی از آن بصورت امولسیون در آمده باشد. با توجه به کوچک و ریز بودن ذرات امولسیون (در حد میکرون)، همجواری و سطح تماس بین سوخت و اکسیدکننده بسیار زیاد می‌باشد و این امر باعث می‌شود که کارآئی آن نسبت به سایر مواد منفجره کامپوزیت نظیر دوغابی (اسلاری) به مراتب بیشتر باشد.

۲-۱- مزایای مواد منفجره امولسیونی

مواد منفجره امولسیونی دارای یکسری مزایا نظیر دارا بودن مقاومت بالا در مقابل آب، ایمنی برتر، بهداشت فردی برتر، سهولت تولید، تنوع محصولات، پاسخگوئی به کاربردهای مختلف و داشتن قیمت پایین می‌باشد. به طوری که مواد امولسیونی دارای طیف متنوعی از ترکیبات انفجاری با قدرت حجمی کمتر از آنفو^۱ تا قدرتی در حد دینامیت با حفظ ایمنی فوق‌العاده و سایر مزایا براحتی قابل تولید می‌باشند.

بنابراین با مواد منفجره امولسیونی می‌توان اکثریت نیازمندی‌های معدن کاران به مواد منفجره برای معادن مختلف و نیز برای تونل‌سازی، راه‌سازی، سدسازی و غیره را پاسخگو بود.

مواد منفجره امولسیونی همچنین در عرصه‌های دیگر مواد پرانرژی نظیر تولید سوخت‌های پیشران، روکش کاری انفجاری فلزات، منفجره‌های ریخته‌گری شده، منفجره‌های پودری، منفجره‌های مجاز، منفجره‌های گرانولی و نیز بعنوان بوستر و پرایمر قابلیت کاربرد دارد.

۲-۲- کاربردهای مواد منفجره امولسیونی

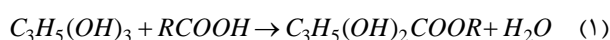
منفجره‌های امولسیونی در موارد مختلفی کاربرد دارند که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد.

2- Hidrophil Lipophil Balance
3- Pase Inverse Temperature

1- Anfo

۷- بی اثر بودن کاتالیزور از لحاظ شیمیایی، به گونه ای که کاتالیزور مذکور همانند یک سطح فعال عمل کرده و واکنش منو استر در سطح آن به صورت گزینشی انجام می شود بدون اینکه خود کاتالیزور در واکنش شرکت کند.

۸- در این تحقیق جهت سنتز گلیسیرین منو اولئات از واکنش مستقیم گلیسیرین با اولئیک اسید در حضور رزین تبادلگر آنیونی^۱ استفاده شده است. کاتالیزور مذکور همانند یک سطح فعال عمل کرده و واکنشهای استری فوق در سطح آن بصورت گزینشی انجام می شود (رابطه ۱).



همان گونه که در بخش ۲-۲ بیان شد روش های مختلفی جهت سنتز آن ارائه شده است لذا جهت دستیابی به روش مناسبی جهت تولید صنعتی آن با توجه به امکانات موجود و دسترسی آسان به مواد اولیه روش فوق مورد مطالعه قرار گرفت.

۳- بخش تجربی

۳-۱- مواد و وسایل مورد نیاز آزمایش

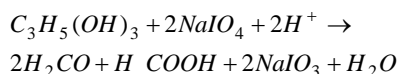
راکتور مورد نیاز واکنش از جنس شیشه پیرکس به حجم ۱/۵ لیتر، سه دهانه و مجهز به همزن، سیستم رفلکس و جداکننده بود. مواد اولیه مورد استفاده شامل گلیسیرین با خلوص ۹۹ در صد از شرکت مرک و اولئیک اسید صنعتی و رزین تبادلگر آنیونی صنعتی (دی وینیل بنزن تری متیل آمونیوم)^۲ بود.

۳-۲- آنالیز محلولهای حاوی گلیسیرین و گلیسیرین منو

اولئات

ترکیبات پلی آل که دارای عامل های الکی مجاور هم و حداقل ۳ گروه OH مجاور هم باشند در حضور پریدات به عامل های اسیدی و آلدئیدی اکسید می شوند (رابطه ۲).

(۲)



۱- آلکالیزاسیون مستقیم روغن زیتون در حضور کاتالیزورهای اکسید فازی در دمای بالا

۲- واکنش مستقیم گلیسیرین و اولئیک اسید در حضور اسید سولفوریک به عنوان کاتالیزور در دما و فشار بالا [۹].

۳- واکنش مستقیم گلیسیرین و اولئیک اسید در حضور زئولیت به عنوان کاتالیزور [۱۰].

۴- سنتز گلیسیرین منو اولئات با استفاده از کاتالیزور رزین تبادلگر کاتیونی [۱۱].

در روش تولید گلیسیرین منو اولئات با استفاده از کاتالیزور اسیدی، مشکل جداسازی کاتالیزور و استفاده از فشار و دمای بالا از معایب این روش محسوب می شود. از طرفی بالا بودن قیمت کاتالیزور NaY-Zeolit استفاده شده در این سنتز از جمله محدودیت روش تولید با استفاده این کاتالیست است. در سال ۱۹۹۷ جهت تولید گلیسیرین منو اولئات از رزین تبادلگر کاتیونی استفاده شده است. بنابر این ایده استفاده از رزین تبادلگر آنیونی به عنوان افزاینده سطح واکنش مورد توجه قرار گرفت. از جمله امتیازات استفاده از کاتالیزور رزین آنیونی عبارتند از:

۱- جداسازی ساده و کم هزینه کاتالیزور از محصول واکنش با انجام فیلتراسیون ساده.

۲- احیاء مجدد کاتالیزور استفاده شده، به گونه ای که پس از شستشوی رزین فوق با آب مقطر و در ادامه با سود یا پتاس مجدداً قابل استفاده می باشد.

۳- ارزان و در دسترس بودن آن

۴- انجام سنتز در دمای پایین. با توجه به این که انجام این گونه واکنش ها عموماً در دماهای بالاتر از ۲۰۰ درجه انجام می شود (مگر اینکه از تجهیزات پیشرفته جهت کاهش شدید فشار استفاده شود). در صورتی که هنگام استفاده از رزین فوق، سنتز مذکور در فشار اتمسفری و محدوده دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد انجام پذیر است.

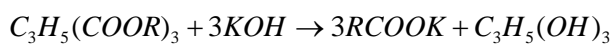
۵- عدم استفاده از هر گونه حلال در طی سنتز

۶- تسهیل انحلال فاز گلیسیرین و اولئیک اسید در حضور کاتالیزور مذکور (از آنجا که یکی از مهم ترین چالش ها در سنتز این ترکیبات عدم انحلال پذیری دو فاز الکی و اسیدی است که این مشکل در حضور رزینهای یونی حل می شود).

1- Anion-exchange resin

2- Divinyl benzene Trimethyl Ammonium

(۵)



(گلیسرین) (نمک اسید) (استر)

۳-۴- روش اندازه گیری عدد اسیدی

مقدار میلی گرم KOH لازم جهت خنثی نمودن یک گرم از محلول گلیسرین منو اولئات را با عدد اسیدی بیان می نمایند که در حقیقت بر مقدار عامل کربوکسیلیک اسید آزادی که در واکنش شرکت نموده است دلالت دارد و با تیتراسیون اسید- باز در حضور معرفهای اسیدی مشخص می شود [۱۴].

عدد اسیدی بر حسب میلی گرم پتاس برای یک گرم نمونه از رابطه زیر بدست می آید.

$$\text{عدد اسیدی} = \frac{(A - B) \cdot N \cdot 56.1}{W}$$

A = حجم محلول پتاس لازم برای تیتراسیون نمونه بر حسب میلی لیتر

B = حجم محلول پتاس لازم برای تیتراسیون محلول شاهد بر حسب میلی لیتر

N = نرمالیه محلول پتاس

W = وزن نمونه بکار رفته در تیتراسیون بر حسب گرم

۳-۵- شرح آزمایش

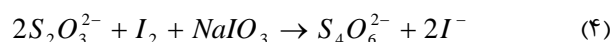
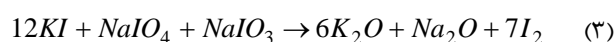
۲ مول اولئیک اسید (۵۶۴ گرم) به همراه ۲ مول گلیسرین (۱۸۴ گرم) به ظرف واکنش اضافه کرده مقدار ۴ درصد وزنی (۳۱/۱۷ گرم) از رزین تبادلگر آنیونی به آن اضافه نموده واکنش به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد همراه با همزن ۱۰۰ دور در دقیقه انجام شد. در پایان محصول واکنش از لحاظ درصد اجزای تشکیل شده مورد آنالیز قرار گرفت و داده های حاصل از آنالیز نمونه بیانگر ۲۷/۵ درصد گلیسرین منو اولئات و ۳/۴ درصد گلیسرین آزاد بود.

۴- بحث و بررسی نتایج

با توجه به این که داده های حاصل از آنالیز نمونه با مقادیر استاندارد پذیرفته شده برای محصول اختلاف داشت (طبق استاندارد گلیسرین منو اولئات باید حداقل ۳۰ درصد محصول

حال به دو روش می توان آنالیز کمی پلی آل ها را انجام داد [۱۲]. روش اول: با تیتراسیون اسید حاصل از واکنش اکسایش رابطه ۲ و با استفاده از نسبت غلظت مولاری اسید به مولکول پلی آل می توان غلظت مولاری پلی آل را محاسبه کرد.

روش دوم: با افزایش یدید پتاسیم اضافی به محصول رابطه ۲ و اسیدی نمودن محلول؛ ترکیبات حاوی یدات و پریدات به ید (I_2) تبدیل می شوند که با تیتراسیون ید حاصله توسط تیوسولفات می توان از روی میزان مصرف تیوسولفات استاندارد شده به غلظت پلی آل اولیه دست یافت (رابطه ۳ و ۴).



در این آنالیز برای اندازه گیری گلیسرین آزاد محصول از روش دوم استفاده شده است بگونه ای که در ابتدا مقدار مشخصی از پریدات را پس از انحلال در حضور KI و محیط اسیدی با تیوسولفات سدیم استاندارد ۰/۱ نرمال تیتراسیون شد سپس همین مقدار پریدات به همراه KI اضافی و محیط اسیدی به محلول حاوی گلیسرین آزاد اضافه می شود و با تیوسولفات استاندارد شده تیتراسیون می شود.

از طرفی برای اندازه گیری میزان گلیسرین منو اولئات در نمونه از کروماتوگرافی ستونی که با سیلیکاژل ۲۰۰-۱۰۰ میکرون پر شده و حلال شوینده دی اتیل اتر استفاده شده است [۱۳].

۳-۳- اندازه گیری عدد صابونی

صابونی شدن نشان دهنده هیدرولیز یک استر به الکل و نمک اسید چرب آن است. عدد صابونی عبارت از مقدار میلی گرم هیدروکسید پتاسیم است که برای صابونی کردن یک گرم نمونه لازم است و روش کار به گونه ای است که مقدار مشخصی از هیدروکسید پتاسیم را به دو بالن ته گرد اضافه نموده و به یکی از بالن ها مقدار معینی نمونه اضافه کرده به مدت یک ساعت در شرایط یکسان دو بالن در دمای جوش تحت رفلکس قرار می گیرند در پایان با تیتراسیون محتوی دو بالن با اسید و محاسبه اختلاف اسید مصرفی می توان عدد صابونی را محاسبه نمود. اندازه گیری عدد صابونی از مقدار قلیایی که طبق رابطه ۵ با نمونه واکنش می دهد محاسبه می شود [۱۳].

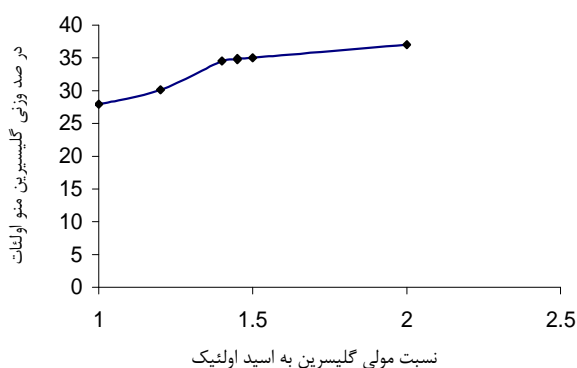
همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده عوامل مختلفی بر روی سنتز گلیسرین منو اولئات موثر هستند که در شکل های زیر تاثیر عوامل دما، نسبت مولی مواد اولیه، در صد کاتالیزور و زمان واکنش بر روی این سنتز مورد بررسی قرار گرفته است.

نهایی را تشکیل دهد و حد مجاز گلیسرین آزاد حداکثر ۷ در صد است [۱۵]. بنابراین جهت اصلاح فرآیند، سنتز مذکور با تغییر شرایط واکنش تکرار شد که نتایج آنالیز هر مرحله از واکنش در جدول ۱ درج شده است.

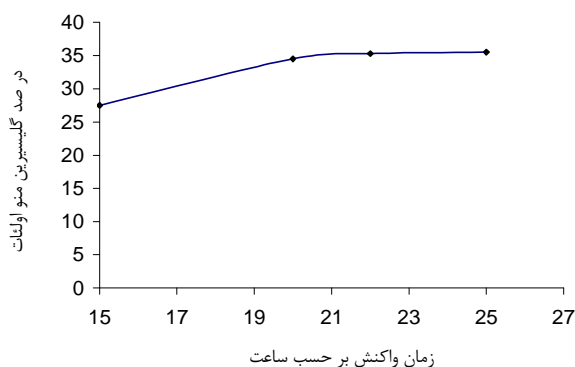
جدول ۱- سنتز گلیسرین منو اولئات در حضور کاتالیزور رزین آنیونیک با تغییر شرایط تولید و نتایج آنالیز هر سنتز.

ردیف	مول گلیسرین	مول اولئیک اسید	درصد وزنی کاتالیزور	رنگ محصول	دمای واکنش (°C)	زمان واکنش (hr)	مقدار خلاء	عدد اسیدی در پایان واکنش	گلیسرین منو اولئات (%)	گلیسرین آزاد محصول (%)	انديس صابوني
۱	۱	۱	۵	زرد مایل به قرمز تیره	۲۰۰	۱۵	فشار جو	۲۳	۲۷.۵	۳.۶	۱۹۰
۲	۱	۱	۵	زرد مایل به قرمز تیره	۲۰۰	۲۵	فشار جو	۱۹	۲۹.۲	۳.۴۵	۱۸۴
۳	۱	۱	۵	زرد مایل به قرمز	۱۸۰	۲۰	فشار جو	۲۱	۲۸.۵	۳.۹	۱۸۹
۴	۱.۱	۱	۵	زرد مایل به قرمز	۱۸۰	۲۰	فشار جو	۱۹	۲۹.۲	۴	۱۸۷/۵
۵	۱.۰۲	۱	۵	زرد مایل به قرمز	۱۸۰	۲۲	فشار جو	۱۸	۳۰.۱	۴.۲	۱۸۰
۶	۱.۰۲	۱	۵	زرد مایل به قرمز روشن	۱۸۰	۲۰	خلا جزئی	۱۶	۳۲.۵	۳/۸	۱۷۹
۷	۲	۱	۵	زرد مایل به قرمز روشن	۱۸۰	۲۰	خلا جزئی	۴	۳۷	۱۰.۵	۱۶۰
۸	۱.۰۵	۱	۵	زرد مایل به قرمز روشن	۱۸۰	۲۰	خلا جزئی	۷	۳۵	۵.۲۷	۱۷۵
۹	۱.۰۴۵	۱	۵	زرد مایل به قرمز روشن	۱۸۰	۲۰	خلا جزئی	۹	۳۴.۵	۵.۱	۱۶۸
۱۰	۱.۰۴۵	۱	۵	زرد مایل به قرمز روشن	۱۸۰	۲۵	خلا جزئی	۱۰.۵	۳۵.۵	۵.۲۵	۱۶۹/۵
۱۱	۱.۰۴۵	۱	۳	زرد مایل به قرمز روشن	۱۸۰	۲۲	خلا جزئی	۱۴	۳۴/۵	۵/۱	۱۶۸
۱۲	۱.۰۴۵	۱	۴	زرد مایل به قرمز روشن	۱۸۰	۲۲	خلا جزئی	۱۲.۸	۳۱.۴	۶	۱۶۷
۱۳	۱.۰۴۵	۱	۶	زرد مایل به قرمز روشن	۱۸۰	۲۲	خلا جزئی	۱۰.۱	۳۵.۸	۵	۱۶۶.۷
۱۴	۱.۰۴۵	۱	۵	زرد مایل به قرمز روشن	۱۸۰	۲۲	خلا جزئی	۱۰.۷	۳۵.۳	۵.۱۵	۱۶۷/۵
۱۵	۱.۰۴۵	۱	۵	زرد مایل به قرمز تیره	۲۰۰	۲۲	خلا جزئی	۷	۳۶.۱	۵.۰۵	۱۶۵
۱۶	۱.۰۴۵	۱	۵	زرد مایل به قرمز روشن	۱۶۰	۲۲	خلا جزئی	۱۱	۳۱	۷/۲	۱۶۹
استاندارد قابل قبول	-	-	-	زرد مایل به قرمز روشن	-	-	-	>۵	<۳۰	>۷	۱۵۰-۱۷۵

برای بررسی اثر زمان بر روی انجام واکنش فوق، واکنش چند بار در زمان های مختلف تکرار شد و در پایان هر مرحله محصول واکنش آنالیز شد. همانگونه که در منحنی شکل ۳ نشان داده شده با افزایش زمان واکنش به بیش از ۲۲ ساعت پیشرفتی در افزایش محصول مشاهده نمی شود چرا که واکنش فوق از نوع تعادلی و دو طرفه بوده که بعد از ۲۲ ساعت به نقطه تعادل خود نزدیک شده و سرعت واکنش رفت و برگشت با هم برابر می شود بنابراین ادامه واکنش بعد از ۲۲ ساعت تاثیری در پیشرفت واکنش ندارد.



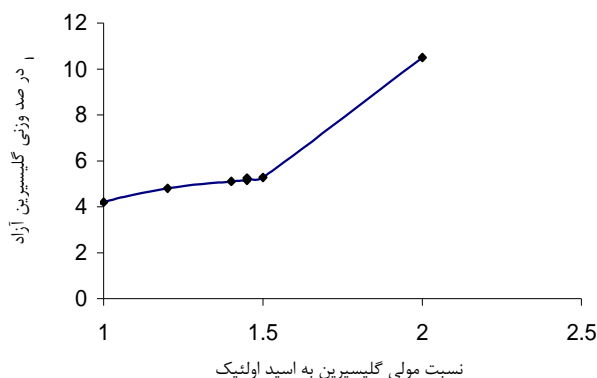
شکل ۲- منحنی در صد افزایش گلیسرین منو اولئات در محصول نهائی در مقابل افزایش نسبت مولاری گلیسرین به اولئیک اسید (دمای واکنش ۱۸۰ درجه سانتیگراد زمان واکنش ۲۲ ساعت و مقدار کاتالیزور ۵٪ وزنی است).



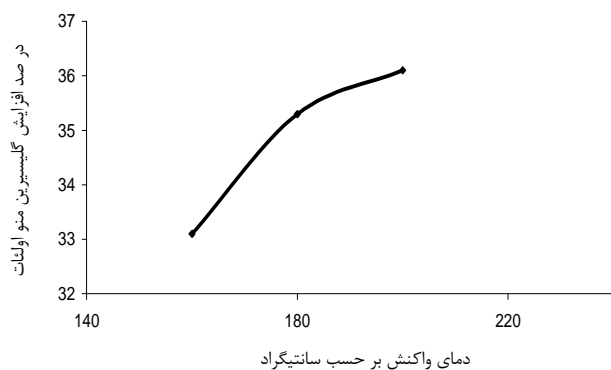
شکل ۳- منحنی در صد افزایش گلیسرین منو اولئات در محصول نهائی در مقابل افزایش زمان واکنش (دمای واکنش ۱۸۰ درجه سانتیگراد، نسبت مولی گلیسرین به اولئیک اسید ۴۵٪ و مقدار کاتالیزور ۵٪ وزنی است).

در شکل ۱ با توجه به اینکه واکنش فوق فرآیند استری شدن بوده و اینگونه واکنشها عمدتاً تعادلی می باشند لذا با پیشرفت واکنش از غلظت مواد اولیه کاسته و افزایش محصول را در پی دارد. در این واکنشها هر افزودنی که باعث پیشرفت واکنش شود می تواند نقش کاتالیزور داشته باشد چرا که اینگونه افزودنی ها از طرق مختلف مانند ایجاد پیوند شیمیایی موقت با پیش ماده ها یا ایجاد بستر مناسب جهت فراهم نمودن پیوند شیمیایی بین مواد اولیه یا افزایش سطح ایفای نقش می نمایند که در این واکنش رزین تبادل گر آنیونی نقش افزایشده سطح واکنش را داشته و باعث پیشرفت واکنش می شود. همانگونه که در شکل ۱ مشخص است با افزایش نسبت مولی گلیسرین به اولئیک اسید پیشرفتی در واکنش استری شدن حاصل می شود اما با توجه به میزان مجاز گلیسرین آزاد محصول نهایی طبق استاندارد باید کمتر از ۷ در صد باشد در صورتی که این نسبت بیش از ۷۵٪ باشد درصد گلیسرین آزاد در محصول بیش از حد استاندارد قابل قبول می شود.

برای بدست آوردن نسبت مولی بهینه از پیش ماده های گلیسرین و اولئیک اسید، چند بار واکنش با تغییر نسبت مولی گلیسرین به اولئیک اسید انجام شد. همانگونه که در شکل ۲ پیداست افزایش نسبت مولی گلیسرین به اولئیک اسید باعث پیشرفت واکنش استری شدن می شود در حالی که هنگامی این نسبت به بیش از ۱/۵ برابر می رسد این افزایش نسبت تاثیر زیادی بر روی پیشرفت واکنش ندارد.



شکل ۱- منحنی درصد افزایش گلیسرین آزاد در مقابل افزایش نسبت مولی گلیسرین به اولئیک اسید (دمای واکنش ۱۸۰ درجه سانتیگراد، زمان واکنش ۲۲ ساعت و مقدار کاتالیزور ۵٪ وزنی کل مواد اولیه است).



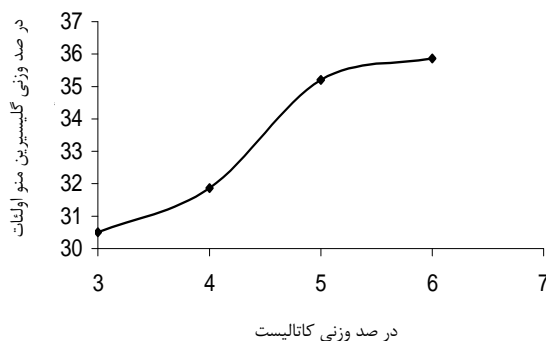
شکل ۵- منحنی در صد افزایش گلیسرین منو اولئات درمحصول نهائی در مقابل افزایش دما در طی چند سنتز متوالی (نسبت مولی گلیسرین به اولئیک اسید ۱/۴۵، زمان واکنش ۲۲ ساعت و مقدار کاتالیزور ۵٪ وزنی است).

مقایسه نتایج حاصل از آنالیز سنتزهای مذکور با مقادیر استاندارد پذیرفته شده برای دسترسی به مقادیر استاندارد گلیسرین منو اولئات نشانگر آن است که می بایست نسبت مولاری گلیسرین به اولئیک اسید ۲/۱ تا ۷/۱ باشد تا بتوان به مقادیر استاندارد برای گلیسرین منو اولئات دست یافت از طرفی بهترین نتیجه در نسبت مولاری بین ۵/۱ - ۴/۱ گلیسرین به اولئیک اسید حاصل شده است. بنابراین داده های حاصل از تکرار سنتز گلیسرین منو اولئات نشان می دهد که برای رسیدن به مقادیر استاندارد بهترین شرایط ممکن برای سنتز گلیسرین منو اولئات اعمال شرایط ذیل است:

- ۱- انجام سنتز در جو نیتروژن یا افت فشار به کمتر از فشار جو که نتیجه آن رسیدن به محصول با شفافیت بالاست. توجه به این که اولئیک اسید دارای پیوندهای غیر اشباع بوده و در دمای بالا و حضور اکسیژن احتمال اکسیداسیون پیوندهای غیر اشباع آن وجود داشته و سبب تیره شدن محصول می گردد لذا استفاده از جو نیتروژن یا کاهش فشار محیط واکنش احتمال اکسیداسیون را کاهش می دهد.
- ۲- کنترل دمای واکنش در محدوده ۱۸۰ درجه سانتی گراد به منظور دستیابی به محصول با کیفیت رنگ شفاف تر. همان گونه که در بالا اشاره شد هر چه دمای واکنش کمتر باشد احتمال اکسایش پیوندهای غیر اشباع کمتر می شود. لذا محصولی با شفافیت مناسب بدست می آید ناگفته نماند اگر دمای واکنش کمتر از ۱۷۰ سانتی گراد باشد زمان رسیدن به نقطه پایان واکنش به بیش از ۲۲ ساعت می رسد که زمان طولانی است.

برای اینکه مقدار بهینه کاتالیست واکنش تعیین شود واکنش در حضور مقادیر مختلفی از رزین آنیونیک با ثابت نگه داشتن سایر فاکتورهای موثر بر واکنش تکرار شد همان گونه که در منحنی شکل ۴ نشان داده شده با افزایش درصد وزنی کاتالیزور، درصد گلیسرین منو اولئات در محصول نهائی افزایش می یابد زمانیکه کاتالیزور به بیش از ۵ در صد وزنی مواد اولیه افزایش می یابد تاثیر زیادی روی پیشرفت واکنش ندارد، بنابر این همانگونه که قبلا توضیح داده شد نقش رزین فوق افزایش دهنده سطح واکنش بین پیش ماده ها بوده و مقدار بیش از ۵ در صد از آن تاثیر زیادی در سرعت رسیدن به حالت تعادل واکنش فوق ندارد.

در بررسی تاثیر دما بر روی واکنش فوق مشخص شد که با افزایش دمای واکنش درصد گلیسرین منو اولئات در محصول نهائی افزایش می یابد بنابراین بین دما و پیشرفت واکنش رابطه مستقیم وجود دارد. زمانی که دمای واکنش به بیش از ۲۰۰ درجه سانتی گراد می رسد محصول تیره می شود، چرا که اولئیک اسید دارای پیوند غیر اشباع بوده و احتمال اکسایش آن در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد به بالا وجود دارد لذا محصول واکنش در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد تیره شد ولی در دمای کمتر از ۱۹۰ درجه محصول از شفافیت لازم برخوردار بود بنابر این نتیجه گیری می شود که مناسبترین دمای اعمال شده در طی واکنش محدوده دمائی بین ۱۹۰ - ۱۷۰ درجه سانتی گراد می باشد.



شکل ۴- منحنی در صد افزایش گلیسرین منو اولئات درمحصول نهائی در مقابل افزایش نسبی کاتالیزور واکنش (دمای واکنش ۱۸۰ درجه سانتیگراد، نسبت مولی گلیسرین به اولئیک اسید ۱/۴۵ و زمان واکنش ۲۲ ساعت است).

نقش می نماید لذا در بررسی مقادیر مشخصی از افزودنی فوق در میزان ۵ در صد وزن کل مواد اولیه بهترین جواب حاصل شد.

۵- نتیجه گیری

گلیسرین منو اولئات از روشهای مختلفی تولید می شود که پس از مرور روشهای ذکر شده استفاده از رزین تبادلگر آنیونی به عنوان کاتالیزور در سنتز آن مورد توجه قرار گرفت و عوامل مختلف بر روی راندمان سنتز بررسی شد. نتایج بدست آمده بیانگر آن است که شرایط بهینه در نسبت مولاری ۱/۴۵ از گلیسرین به اولئیک اسید در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد، زمان ۲۲ ساعت و نسبت وزنی ۵٪ از کاتالیزور به مواد اولیه حاصل شد.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از زحمات بی دریغ مهندس شریفی پارسا که از راهنمایی های ارزنده ایشان استفاده نمودم تشکر و قدردانی می شود.

۳- حداقل زمان ممکن برای تکمیل واکنش ۲۲ ساعت می باشد. با توجه به اینکه این گونه واکنشها از طریق سطح فعال انجام می شوند و پیش ماده ها کاملا در هم نامحلول هستند لذا پیشرفت واکنش و رسیدن به نقطه تعادل در طی حداقل ۲۲ ساعت انجام می پذیرد و بعد از نقطه تعادل سرعت رفت و برگشت واکنش با هم برابر بوده تاثیر روی پیشرفت بیشتر واکنش ندارد.

۴- بهترین نسبت مولاری گلیسرین به اولئیک اسید ۱/۵-۱/۴۵ است. افزایش نسبت مولی گلیسرین به اولئیک اسید با پیشرفت واکنش نسبت مستقیم دارد چرا که در واکنشهای تعادلی افزایش غلظت مواد اولیه یا خروج محصول از سیستم منجر به پیشرفت واکنش می شود اگر چه در این واکنش با توجه به محدوده مجاز غلظت گلیسرین آزاد محصول که کمتر از ۷ در صد است حد مجاز جهت رعایت این محدوده نسبت مولاری گلیسرین به اولئیک اسید ۱/۵-۱/۴۵ می باشد.

۵- میزان مصرف کاتالیزور واکنش در شرایط بهینه ۵٪ وزنی مواد اولیه می باشد. با توجه به اینکه رزین آنیونی در این واکنش نقش افزاینده سطح فعال را داشته و در کاهش زمان واکنش تعادلی ایفای

مراجع

- [1] عمرانی، سید اسد...، "فرمولاسیون تکنولوژی تولید فرآورده های آرایشی و بهداشتی"، (۱۳۷۸).
- [2]. John, Norn, "Propellant Composition and Process of Making Same", USSR No 2557465, 1951.
- [3]. Lauridsen, I. B. ; Krog, N., Food Emulsifiers: Manufacture, Composition and Application, J. Am. Oil Chem. Soc., 53, 400-407, 1976.
- [4]. Mefert, A, "Technical uses of Fatty Acid Esters", J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 255-258, 1984.
- [5]. Mayhew, R.L.; N. F. Ottley, "Defoamer Composition and Methods for Using the Same", US Patent 3000835, 1961.
- [6]. Martin, Anthony; Palmer, "Emulsion Explosive" US Patent. 6942744 B2, 2005
- [7]. Howard A. Bampfield; Otterburn Park, "Emulsion Explosive Compositions and Method of Preparation.", US Patent 4420349, 1983.
- [8]. <http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?wo=1992000019>
- [9]. Masuyama, shinroku; Horikawa, Kazuo, Tech. Res. Inst. Osaka japan, 42 (5), 234-41, 1968.
- [10]. Sanchez, N.; M. Martinez and J. Aracil, "Selective Esterification of Glycerine to 1-Glycerol Monooleate. 2. Optimization Studies", Ind. Eng. Chem. Res. 36, 1529-1534, 1997.
- [11]. Abro. S; Pouilloux. Y, Barrault. J, "Selective Synthesis of Monoglycerides from Glycerol and Oleic Acid in the Presence of Solid Catalysts", J. of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 149, Issues 1-2, P. 243-254, 1999.
- [12]. موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، شماره استاندارد ۶۱۲۸، ۱۳۸۰.
- [13]. هاشمی تنکابنی، سید ابراهیم، "آزمایش روغنها و چربیها"، ۱۳۶۵.
- [14]. مازندرانی، محمدعلی، "تکنولوژی رنگ و رزین"، ۱۳۷۳.
- [15]. Standard, "glycerolmonooleate", <http://www.omri.org/glycerolmonooleate.pdf>, 2001.