

## بررسی تولید استر استتاریک اسید سوربیتن

علیرضا امین محلاتی، ایران عالمزاده\*<sup>+</sup>

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

**چکیده:** استر استتاریک اسید سوربیتن به عنوان امولسیفایر در صنایع خوراکی، دارویی، بهداشتی و آرایشی کاربرد دارد. سوربیتن استرها از واکنش یک قند با یک اسید چرب تولید می‌شوند. سوربیتول مولکول قند تشکیل دهنده این فرآورده و اسید چرب آن استتاریک اسید است. تولید سوربیتن استر به دو روش تک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای امکان پذیر است. در این پژوهش، روش دو مرحله‌ای به دلیل برتری‌های آن نسبت به روش تک مرحله‌ای انتخاب شد. برای مرحله اول و دوم واکنش، چند کاتالیست مشخص شد و توانایی آنها در انجام واکنش بررسی و مقایسه شد. فسفریک‌اسید به عنوان کاتالیست مناسب انتخاب شد و برای این کاتالیست تأثیر دما، فشار و غلظت کاتالیست در سرعت واکنش بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که سرعت واکنش آب‌گیری مولکولی در حضور فسفریک اسید به عنوان کاتالیست، با دما و غلظت کاتالیست نسبت مستقیم دارد ولی با فشار نسبت عکس دارد. در مرحله دوم واکنش، کاتالیست بازی به عنوان کاتالیست بهینه انتخاب و واکنش استری شدن در حضور کاتالیست بازی انجام شد. تغییر کشش سطحی برای امولسیفایر تولید شده با افزودن مقادیرهای متفاوت سوربیتن استر تولیدی به آب اندازه‌گیری شد. سوربیتن استر تولیدی کشش سطحی آب را کم می‌کرد. غلظت بحرانی میسل ها (CMC) آن در حلال آب برابر ۱۵ mg/L و عدد صابونی فرآورده‌ی پایانی برابر ۱۷۴ بود.

**واژه‌های کلیدی:** استتاریک اسید، امولسیفایر، سوربیتن استر، کاتالیست اسیدی.

**KEY WORDS:** Stearic acid, Emulsifier, Sorbitin ester acid catalyst.

### مقدمه

مولکول قند، قطب آب دوست امولسیفایر و مولکول یا مولکولهای اسید چرب قطب آب گریز آن را تشکیل می‌دهند. استر اسید استتاریک سوربیتن از ترکیب یک مولکول قند سوربیتول با یک تا چهار مولکول اسید استتاریک ساخته می‌شود [۱۱]. سوربیتن استرها را از دو روش تک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای به دست می‌آورند. در روش تک مرحله‌ای سوربیتول و اسید چرب به‌طور مستقیم در حضور کاتالیست واکنش می‌دهند [۸، ۷، ۲]. در روش دو مرحله‌ای ابتدا سوربیتول در حضور کاتالیست اول آب‌گیری مولکولی شده و به سوربیتین تبدیل می‌شود، سپس در مرحله دوم سوربیتین و اسید چرب در حضور کاتالیست دوم

استر اسید چرب سوربیتن را به صورت مختصر سوربیتن استر می‌نامند. استر استتاریک اسید سوربیتن یک امولسیفایر از این گروه و فعال کننده سطحی است که نسبت به سایر امولسیفایرها با بدن انسان سازگارتر است. از دیگر کاربردهای این فعال کننده سطحی می‌توان به فرآورده‌های آرایشی، بهداشتی، دارویی و سایر صنایع شیمیایی اشاره کرد [۱۰ - ۱]. با توجه برتری‌های بسیار استر اسید چرب سوربیتن، تولید آن در جهان رو به افزایش است و مشکل اصلی استفاده از این فعال کننده سطحی قیمت گران آن است. مطالعه‌های انجام شده درباره تولید این فرآورده‌ها اغلب جنبه تجاری دارد و نتیجه‌های آنها به صورت کامل منتشر نمی‌شود.

<sup>+</sup>E-mail: alemzadeh@sharif.edu

\*عهدہ دار مکاتبات

### واکنش مرحله دوم

ظرف واکنش مثل مرحله اول یک بالن دو دهانه است که یک دهانه به کپسول نیتروژن و دهانه دیگر به چگالنده متصل است و مانند مرحله اول بالن روی یک گرم کن همراه با همزن مغناطیسی قرار دارد.

کاتالیست این مرحله فسفریک اسید (۱٪ مولی) یا محلول سدیم هیدروکسید (۳٪ مولی) است. قند آب گیری شده مرحله اول با استتاریک اسید (نسبت مولی اسید چرب به قند برابر ۲) و در دمای  $220^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ ساعت انجام می‌شود. مقدار کشش سطحی، غلظت بحرانی میسل‌ها (CMC) و عدد صابونی فرآورده‌ی نهایی مشخص می‌شود.

### جداسازی سوربیتین مونو استئارات از سوربیتین تری استئارات

برای جداسازی مونو استر از تری استر از ایزو پروپانول به‌عنوان حلال استفاده می‌شود. با توجه به اینکه قبل از جداسازی منواستر و تری استر باید قند و اسید چرب واکنش نداده جدا شود. ایزو پروپانول مونو استئارات را به خوبی حل کرده لیکن سوربیتین تری استئارات را حل نمی‌کند. مخلوط مونو و تری استئارات با ایزوپروپانول در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  درجه سلسیوس مخلوط و سپس دما به  $20^{\circ}\text{C}$  درجه رسیده و پس از  $30$  دقیقه به مدت  $20$  دقیقه با دور  $3000$  سانتی رپوز شده و توسط صافی واتمن جدا می‌شود [۱۱].

### روش تجزیه

تجزیه این پژوهش سه قسمت دارد در قسمت اول مقدار آب‌گیری را با استفاده از اختلاف جرم قندهای موجود اندازه‌گیری شد. مولکول قند بعد از آب‌گیری به اندازه جرم مولی آب با مولکول قند قبل از آب‌گیری تفاوت دارد، بر همین اساس با استفاده از روش وزن کردن می‌توان مقدار متوسط پیشرفت واکنش آب‌گیری را محاسبه کرد. در قسمت دوم مقدار کشش سطحی اندازه‌گیری شده با استفاده از روش کلقه تعیین شد و عدد صابونی و عدد اسیدی با استفاده از روش‌های مرجع تجزیه مواد غذایی اندازه‌گیری شد [۱۲].

### نتیجه‌ها و بحث

#### مرحله اول (واکنش آب‌گیری)

نتیجه‌های آزمایش در حضور کاتالیست‌های فسفریک اسید، سولفوریک اسید و محلول سدیم هیدروکسید نشان می‌دهد که

واکنش استری شدن را انجام می‌دهند. فرآورده‌ی واکنش دو مرحله‌ای نسبت به فرآورده‌ی واکنش تک مرحله‌ای دلخواه‌تر است به همین دلیل در سال‌های اخیر استفاده از روش دو مرحله‌ای خیلی زیاد مورد توجه واقع شده است [۵ - ۲]. در مرحله اول دما باید بین  $110^{\circ}\text{C}$  تا  $190^{\circ}\text{C}$  باشد و در مرحله دوم دما بین  $210^{\circ}\text{C}$  تا  $250^{\circ}\text{C}$  با مقدار بهینه  $220^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. در دمای  $220^{\circ}\text{C}$  مخلوط واکنش مرحله دوم در واکنش سوختن به عنوان واکنش جانبی شرکت می‌کند و در نتیجه فرآورده سیاه شده و کیفیت آن به شدت کاهش می‌یابد، برای جلوگیری از این واکنش جانبی، باید از رسیدن اکسیژن به مخلوط واکنش جلوگیری کرد که با استفاده از گازهای خنثی مانند نیتروژن، آرگون و... انجام می‌شود [۶ - ۵]. هدف از این مطالعه بومی‌سازی و بهبود فرایند تولید استر استتاریک اسید سوربیتین است. بررسی کاتالیست‌ها و شرایط این واکنش‌ها برای تولید فرآورده‌ای با کیفیت بالاتر است.

### بخش تجربی

#### مواد

مواد شیمیایی مورد نیاز از نوع آزمایشگاهی و از شرکت مواد شیمیایی مرک تهیه شده است که نام هر کدام همراه درصد خلوص آنها به شرح زیر است: فسفریک اسید ۸۵٪، سولفوریک اسید ۹۸٪، سدیم هیدروکسید ۹۸٪، سوربیتول ۹۸٪، استتاریک اسید ۹۷٪.

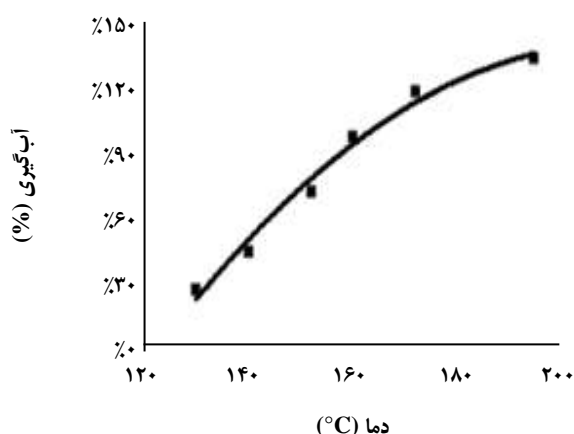
#### واکنش مرحله اول

ظرف واکنش مرحله اول (آب‌گیری) یک بالن دو دهانه ته تخت است که از یک دهانه آن دما سنجی در داخل ظرف قرار گرفته و دهانه دیگر آن به سامانه تأمین خلاء متصل است. گرمای مورد نیاز برای رسیدن به دمای واکنش و نیاز به اختلاط مواد مخلوط واکنش از طریق یک گرم‌کن همراه با همزن مغناطیسی تأمین می‌شود.

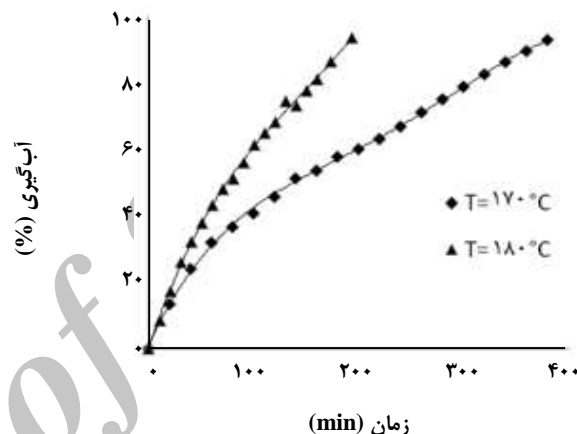
میزان پودر سوربیتول  $1/9$  گرم (حدود  $0/05$  مول) می‌باشد. کاتالیست این مرحله فسفریک اسید ۸۵٪ (۱٪ مولی سوربیتول) و سولفوریک اسید ۹۸٪ (۱٪ مولی سوربیتول) یا محلول سدیم هیدروکسید ۱۳ نرمال (۳٪ مولی سوربیتول) است. در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  و در دو فشار اتمسفری و خلاء، قدرت کاتالیست بررسی شده و برای کاتالیست دلخواه تأثیر دما، فشار و غلظت واکنش در سرعت پیشرفت واکنش بررسی می‌شود.

جدول ۱- بررسی توانایی سدیم هیدروکسید، سولفوریک اسید و فسفریک اسید به عنوان کاتالیست‌های مرحله اول واکنش در دما ۱۸۰°C.

توضیحات	زمان انجام واکنش (دقیقه)	فشار (اتمسفر)	کاتالیست	شماره
واکنش انجام نمی‌شود	-	۰/۰۸	NaOH	۱
واکنش انجام نمی‌شود	-	۱	NaOH	۲
محصول نامناسب	۱۲	۰/۰۸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۳
محصول مناسب	۱۵۰	۰/۰۸	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	۴
محصول مناسب	۱۹۵	۱	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	۵



شکل ۲- تاثیر دما در مقدار پیشرفت واکنش آب‌گیری برای کاتالیست فسفریک اسید در فشار جو، غلظت ۱٪ کاتالیست و مدت زمان ۲۰۰ دقیقه.

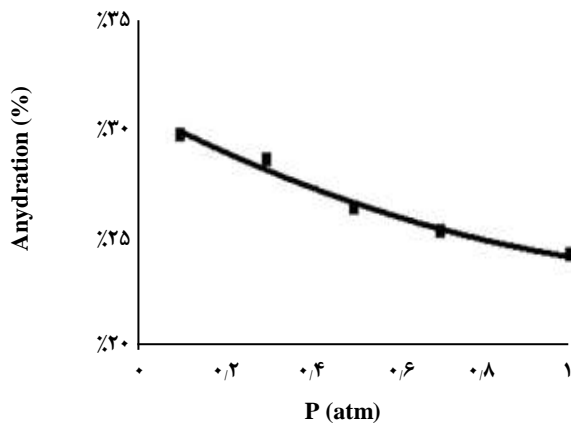


شکل ۱- روند پیشرفت واکنش آب‌گیری از سوربیتول در فشار جو در دمای ۱۷۰ و ۱۸۰ درجه سلسیوس با استفاده از فسفریک اسید با غلظت ۱٪ به عنوان کاتالیست.

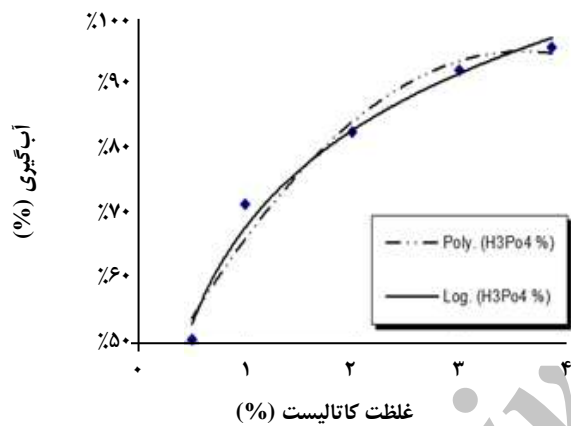
همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود. آزمایش‌های شکل ۲ در فشار جو، غلظت ۱٪ فسفریک اسید مدت زمان ۳۰۰ دقیقه انجام شده است. نتیجه‌ها در شکل بیانگر از آن است که با افزایش دما، پیشرفت واکنش (سرعت واکنش) افزایش می‌یابد. از هر مولکول قند سوربیتول را می‌توان تا دو مولکول آب گرفت ولی فرآورده‌ای مناسب است که در مرحله اول واکنش ۹۵٪ مول آب از یک مول قند گرفته شده باشد (۴). با توجه به شکل ۲ وقتی درصد آب‌گیری بیشتر از ۹۵٪ باشد هرچند فرآورده‌ی مناسبی نیست ولی در مقایسه سرعت واکنش بیانگر سرعت بیشتر واکنش است و می‌توان به این نتیجه رسید که برای این واکنش در این سرعت، در زمان کمتری می‌توان به مقدار ۹۵٪ آب‌گیری رسید.

شکل ۳ تأثیر فشار (در بازه ۰/۰۸ تا ۱ اتمسفر) را در سرعت واکنش را نشان می‌دهد. این آزمایش‌ها در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس، غلظت ۱٪ اسید فسفریک و مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شده است.

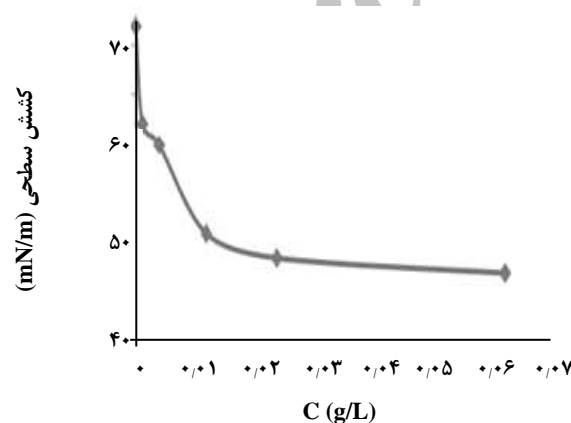
سولفوریک اسید و محلول سدیم به هیدروکسید برای واکنش آب‌گیری مناسب نیستند به دلیل ایجاد فرآورده‌ی چسبنده با رنگ نامناسب (تیره) می‌باشد. در مقابل کاتالیست مناسب در ایجاد فرآورده‌ی نرم مطرح می‌شود. بنابراین فسفریک اسید به عنوان کاتالیست مناسب این مرحله انتخاب شد. شرایط این واکنش‌ها و همچنین نتیجه هر واکنش در جدول ۱ نشان داده شده است. شکل ۱ میزان پیشرفت واکنش آب‌گیری مولکولی با گذشت زمان را در حضور فسفریک اسید به عنوان کاتالیست؛ فشار جو و در دماهای ۱۷۰ و ۱۸۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. همچنین این شکل سرعت واکنش در دماهای ۱۷۰ و ۱۸۰ درجه سلسیوس را مقایسه کرده و نشان می‌دهد که افزایش دما، باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود، برای بررسی بهتر و دقیق‌تر تأثیر دما در سرعت واکنش، می‌توان شکل ۲ را دید. این شکل تغییر مقدار پیشرفت واکنش (در بازه دمایی بین ۱۳۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس) را نشان می‌دهد.



شکل ۳- تأثیر فشار در مقدار پیشرفت واکنش آب گیری، در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس، غلظت ۱٪ فسفریک اسید و مدت زمان ۳۰ دقیقه.



شکل ۴- تأثیر غلظت فسفریک اسید به عنوان کاتالیست، در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس، فشار خلاء (AKPa) و مدت زمان ۹۰ دقیقه بر آبگیری.



شکل ۵ - نمودار کشش سطحی آب همراه با استر استتاریک اسید سوربیتن، نسبت به غلظت استر استتاریک اسید سوربیتن.

همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود با افزایش فشار، سرعت واکنش آب گیری کاهش می‌یابد، بنابراین برای انجام واکنش در حضور فسفریک اسید به عنوان کاتالیست استفاده از خلاء توصیه می‌شود. شکل ۴ تأثیر غلظت فسفریک اسید را به عنوان کاتالیست، در سرعت واکنش نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۴ دیده می‌شود منحنی لگاریتمی مناسب تر از حالت چند جمله‌ای است. این آزمایش‌ها در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس، فشار خلاء (AKPa) و مدت زمان ۹۰ دقیقه انجام شده است. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود با افزایش غلظت کاتالیست، سرعت واکنش افزایش می‌یابد. در نتیجه می‌توان در خلاء و زمان ۹۰ دقیقه تا میزان ۹۵٪ آب گیری با ۴٪ کاتالیست رسید و یا اینکه ۲۰۰ دقیقه زمان و ۱۸۰ درجه سلسیوس تا ۹۵٪ آب‌گیری رسید. آزمایش‌ها در خلاء که منجر به کاهش زمان آب‌گیری شد از جمله نوآوری این مطالعه است.

### مرحله دوم واکنش استری شدن

واکنش این مرحله در حضور دو کاتالیست اسیدی (فسفریک اسید) و بازی (سدیم هیدروکسید) انجام شد. نتیجه‌های این آزمایش نشان می‌دهد باوجود انجام واکنش در حضور هر دو کاتالیست، کاتالیست بازی مناسب است، زیرا حضور اسید در این مرحله موجب کاهش شدید کیفیت فرآورده می‌شود. به بیان دیگر بر عکس مرحله اول، فسفریک اسید کاتالیست نامناسب و سدیم هیدروکسید کاتالیست مناسب واکنش مرحله دوم شناخته شد. همان‌گونه که بیان شد واکنش مرحله اول در حضور کاتالیست اسیدی فسفریک اسید انجام می‌شد و در حضور کاتالیست بازی انجام نمی‌شد. بنابر این حضور کاتالیست اسیدی در مرحله استری شدن (مرحله دوم) باعث انجام واکنش آب‌گیری به صورت واکنش جانبی نامناسب در این مرحله می‌شود.

سوربیتین استر تولیدی (با کاتالیست قلیائی) کشش سطحی آب را مطابق شکل ۵ کم می‌کند. غلظت بحرانی میسل‌ها (CMC) آن در حلال آب برابر ۱۵mg/lit و عدد صابونی فرآورده‌ی نهایی برابر ۱۷۴ است، که مشابه با فرآورده‌ی مرک ۱۷۱/۵ است.

### بررسی جدا سازی و خالص‌سازی فرآورده

نتیجه‌های تجزیه پس از فرایند خالص‌سازی سوربیتین با مقایسه با فرآورده‌ی شرکت مرک در جدول ۲ دیده می‌شود.

جدول ۲- مقایسه کیفیت فراورده‌ی تولیدی (این مطالعه) و فراورده‌ی شرکت مرک.

مشخصات نمونه	عدد اسدی
سوربیتین مونو استتارات خالص شرکت مرک	۲۹٫۷
سوربیتین تری استتارات خالص شرکت مرک	۴۰٫۶
سوربیتین مونو استتارات تولیدی (این مطالعه) پس از تخلیص	۳۰
سوربیتین تری استتارات تولیدی (این مطالعه) پس از خالص سازی	۴۰٫۸

• سرعت واکنش آب گیری مولکولی در حضور فسفریک اسید به عنوان کاتالیست، با دما و غلظت کاتالیست و نسبت مستقیم دارد ولی با فشار نسبت عکس دارد. در شرایط خلاء زمان آب گیری کوتاهتر می باشد.

• فراورده‌ی سوربیتین مونو و تری استتارات این فرایند تولید شده پس از تخلیص با فراورده‌ی شرکت مرک قابل مقایسه است

• کاتالیست بازی برای واکنش استری شدن مناسب تر از کاتالیست اسیدی یعنی فسفریک اسید است.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۱۰/۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۷/۷

معیار مقایسه عدد اسیدی می باشد. فراورده‌ی تولیدی سوربیتین مونواستتارات و سوربیتین تری استتارات باشد که پس از خالص سازی نمونه‌ها به روش وزنی جدا و عدد اسیدی تعیین شد.

### نتیجه گیری

• مرحله آب گیری از سوربیتول در حضور کاتالیست انجام شد. کاتالیست‌های بررسی شده شامل: سدیم هیدروکسید، سولفوریک اسید و فسفریک اسید. فسفریک اسید مناسب شناخته شده و سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید نامناسب شناخته شدند.

### مراجع

- [1] Aminmahalati A., Alemzadeh I., Vossoghi M., Preparation of Sorbitan Stearate, "Multi-Conference on Engineering and Technological Innovation", Proceeding Vol.1 of The 2nd Int, Orlando, Florida, USA; pp. 81-85 (2009).
- [2] Whitehurst R.J., "Emulsifiers in Food Technology", UK: Blackwell; pp. 162-166 (2004).
- [3] Hasenhuettl GL, Hartel RW, "Food Emulsifiers and Their Applications", 2nd ed. New York: Springer; pp. 18-19 (2008).
- [4] Smidrkal J., Cervenkova R., Filip V., Two-Stage Synthesis of Sorbitan Esters, and Physical Properties of the Products, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **106**(12): 851-855 (2004).
- [5] Nagahiro S., Kamiryoun E., Process for Producing Sorbitan Fatty Acid Ester, *EP Patent 1,770,082 A1*(2006).
- [6] Stochburger G.J., Process for Preparing Sorbitan Esters, *U.S. Patent, 4,297,290*(1981).
- [7] Soltzberg S., Sorbitan and Process for Making the Same, *U.S. Patent, 2390395*(1945).
- [8] Brown K.R., Monoesters of Inner Ethers of Hexahydric Alcohols, *U.S. Patent, 2322820*(1943).
- [9] Hu J., Holladay J.E., Wang Y., Werypy T.A., Two-Stage Dehydration of Sugars, *U.S. Patent, 2007/0173651 A1*(2007).
- [10] Stuhler H., Process for Preparing Carboxylic Acid Esters of Hexitols, *U.S. Patent, 4562007*(1985).

[11] Beshouri S.M., Admaski R.P., Sorbitan Ester Purification Process, *U.S. Patent* 5,306,831(1994).

[12] Nielsen S.S., "Food Analysis", 4th ed. New York: Springer; pp.247-248 (2009).

[۱۳] محقق، الهه؛ وثوقی، منوچهر؛ عالمزاده، ایران؛ بررسی و بهینه سازی استخراج اسید آمینه ی فنیل آلانین به وسیله ی غشای مایع امولسیون آبی - روغن - آب، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، ۴۸: ۸۳ تا ۹۲ (۱۳۸۷).

[۱۴] رضایی، حبیب‌الله؛ کریمی، علی؛ سنتز، بررسی ساختار شیمیایی و ویژگی های کوامولسیفایر - نفتالین سولفونیک اسید - فرمالدئید، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، ۵۲: ۱۲۳ تا ۱۲۸ (۱۳۸۸).

[۱۵] قندی، مهدی؛ طباطبایی قمی، سید علی؛ نوآوری در تهیه سیکلو هگزیل تیو فتالیمید به وسیله ی تراکم فتالیمیدو سیکلو هگزیل سولفنیل کلرید در محیط آبی با استفاده از امولسیفایرنونیل فنیل - پلی اتیلن گلیکول، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، ۵۲: ۹۱ تا ۹۵ (۱۳۸۸).

Archive of SID