

اپوکسیداسیون روغن سویا توسط کاتالیست ناهمگن سیلیکا سولفوریک اسید

احمد نعلبندی*⁺، علی اصغر خلیلی

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمی، صندوق پستی ۱۳۷-۱۴۶۶۵

چکیده: واکنش اپوکسیداسیون درجای روغن سویا برای اولین بار توسط کاتالیست ناهمگن سیلیکا سولفوریک اسید، از مواد اولیه استیک اسید، هیدروژن پراکسید و در بازه دمایی $30-75^{\circ}\text{C}$ صورت گرفت. با تغییر نسبت مولی روغن سویا، استیک اسید و هیدروژن پراکسید، و نیز دمای واکنش و درصد کاتالیست شرایط بهینه برای دستیابی به بیشترین درصد گروه اپوکسی در فراورده روغن سویای اپوکسید شده به دست آمد. بیشترین مقدار درصد اپوکسی در فراورده حدود ۶٪ بود که در شرایط بهینه واکنش شامل نسبت مولی روغن سویا، استیک اسید و هیدروژن پراکسید، ۱:۰.۵:۱ در دمای 60°C در حضور ۵٪ کاتالیست به دست آمد. همچنین کاتالیست ناهمگن به کار رفته برای اپوکسیداسیون روغن سویا در مقایسه با سایر کاتالیست‌های ناهمگن مایع از سادگی کاربرد برخوردار بوده و دارای برتری‌های گوناگونی شامل ارزانی، فعالیت شیمیایی زیاد، بی خطر بودن، سادگی در کاربرد، و سازگاری با محیط زیست می باشد. افزون بر آن به سادگی از مخلوط واکنش جدا شده و قابل بازیابی و کاربرد دوباره است.

واژه‌های کلیدی: روغن سویا، هیدروژن پراکسید، اپوکسیداسیون، کاتالیست ناهمگن، سیلیکا سولفوریک اسید.

KEY WORDS: Soybean oil, Hydrogen peroxide, Epoxidation, Heterogeneous catalyst, Silica sulfuric acid.

مقدمه

همچنین چربی‌های به دست آمده از جانوران دریایی از استر اسیدهای چرب با زنجیرهای بلند تا ۲۴ اتم کربن تشکیل شده است. از آنجایی که کسر جرمی اسیدهای چرب در چربی‌ها بیشتر از مقدار گلیسرین موجود در آنها می باشد (۹۰ درصد اسید چرب در برابر ۱۰ درصد گلیسرین)، بنابراین بیشتر خواص فیزیکی و شیمیایی چربی‌ها از اسیدهای چرب موجود در آنها ناشی شده است [۱]. چربی‌ها به طور معمول به دو دسته خوراکی و غیرخوراکی تقسیم بندی می‌شوند. برای نمونه روغن‌هایی مانند سویا، آفتابگردان و کلزا خوراکی هستند درحالی که روغن پنبه دانه، کرچک و نخل مصارف صنعتی داشته و برای خوردن مصرف نمی‌شوند [۲]. اسیدهای چرب به دست آمده از روغن‌های گیاهی غیرخوراکی و مشتق‌های به دست آمده از آنها به طور عمده در فرمولاسیون پوشش‌های سطح،

روغن‌های گیاهی بخشی از یک خانواده بزرگ از ترکیب‌های شیمیایی هستند که چربی یا لیپید نامیده می‌شوند. قسمت عمده چربی از تری گلیسیریدها تشکیل یافته است که استرهای گلیسرین اسیدهای چرب می باشند. لیپیدها به صورت گسترده در طبیعت حضور دارند و آنها را می‌توان از منابع گیاهی، حیوانی و جانوران دریایی تهیه کرد. چربی‌های به دست آمده از منابع گوناگون در طی سالیانه گذشته به عنوان ماده غذایی، سوخت و روان کننده و نیز به عنوان ماده اولیه برای تهیه برخی مواد شیمیایی دیگر مصرف می‌شدند. ساختار شیمیایی لیپیدها پیچیده می باشد، گرچه ساختار یک نوع تری گلیسرید را می‌توان طبق شکل ۱ نشان داد [۱].

بسیاری از چربی‌های گیاهی و حیوانی از استر اسیدهای چرب با زنجیرهای بلندتر از ۱۲ اتم کربن تشکیل یافته‌اند.

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: babanalbandi@ripi.ir

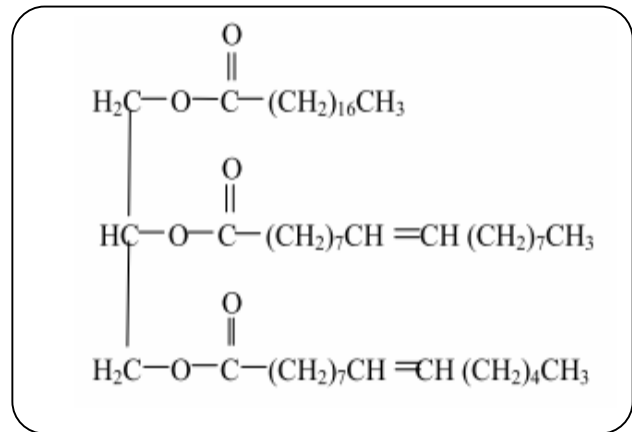
همچنین، روغن های گیاهی اپوکسید شده را می توان برای تهیه پلی ال ها که ماده اولیه در تولید پلی یورتان می باشند به کار برد. این نوع پلی ال ها با دی ایزوسیانات های مانند دی فنیل متان دی ایزوسیانات و یا تولوئن دی ایزوسیانات پلی یورتان های منعطف تولید می کنند که می توان از آن ها در صنایع فوم سازی و ساخت قطعه های لاستیکی استفاده نمود. پلی یورتان های یاد شده پلیمر زیستی محسوب می شوند، زیرا یکی از مواد اولیه آنها از روغن های گیاهی تهیه شده اند. کاربرد دیگر روغن های گیاهی اپوکسید شده، مصرف آنها به عنوان ماده روان کننده با مقاومت گرمایی بالا می باشد [۵].

چندین روش برای تولید اپوکسیدها (فراورده اپوکسیداسیون) از روغن های گیاهی، اسیدهای چرب و استرهای متیل اسیدهای چرب وجود دارد. روش اپوکسیداسیون یک مرحله ای با پراکسی اسیدهای درجا تولید شده^(۲) از مواد اولیه اسیدهای کربوکسیلیک مانند فرمیک و استیک و نیز هیدروژن پراکسید در حضور یک کاتالیست اسیدی مایع از نظر سادگی فرایند، ایمنی کارکنان و بازده فراورده بهتر از روش های دیگر بوده و به همین دلیل به طور گسترده در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار می گیرد [۱۰-۴].

واکنش های اصلی در اپوکسیداسیون درجا روغن های گیاهی با استفاده از مواد اولیه استیک اسید و هیدروژن پراکسید در حضور یک کاتالیست اسیدی به این صورت هستند که، نخست پراستیک اسید طی یک واکنش تحریک پذیر در pH اسیدی تولید شده، سپس این ماده واسط با پیوندهای دوگانه روغن واکنش نموده و گروه اکسیران در ملکول روغن تولید می کنند (واکنش های a و b، شکل ۲). همزمان استیک اسید نیز در این مرحله به عنوان فراورده ی جانبی تولید می شود. به این ترتیب واکنش های a و b بارها تکرار می شوند تا مقدار مورد نیاز فراورده ی روغن اپوکسید شده به دست آید [۱۱].

به موازات واکنش های دلخواه a و b واکنش های جانبی ناخواسته ای نیز در pH اسیدی صورت می گیرند که باعث باز شدن حلقه اکسیران روغن می شوند (واکنش های c تا g، شکل ۳). برای دستیابی به بازده تولید بالا از فراورده روغن اپوکسید شده، لازم است این واکنش های جانبی کمینه شوند. واکنش های ناخواسته در فرایند اپوکسیداسیون روغن های گیاهی عبارتند از:

کلیه واکنش های جانبی در شکل ۳ در pH اسیدی تسریع می شوند و به این منظور پس از خاتمه واکنش اپوکسیداسیون و



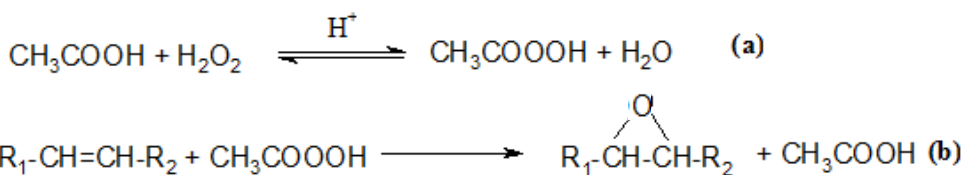
شکل ۱- ساختار ملکولی تری گلیسیرید

پلاستیکها، مواد پاک کننده ها (دی ترجت ها) و روان کننده ها مصرف می شوند [۱].

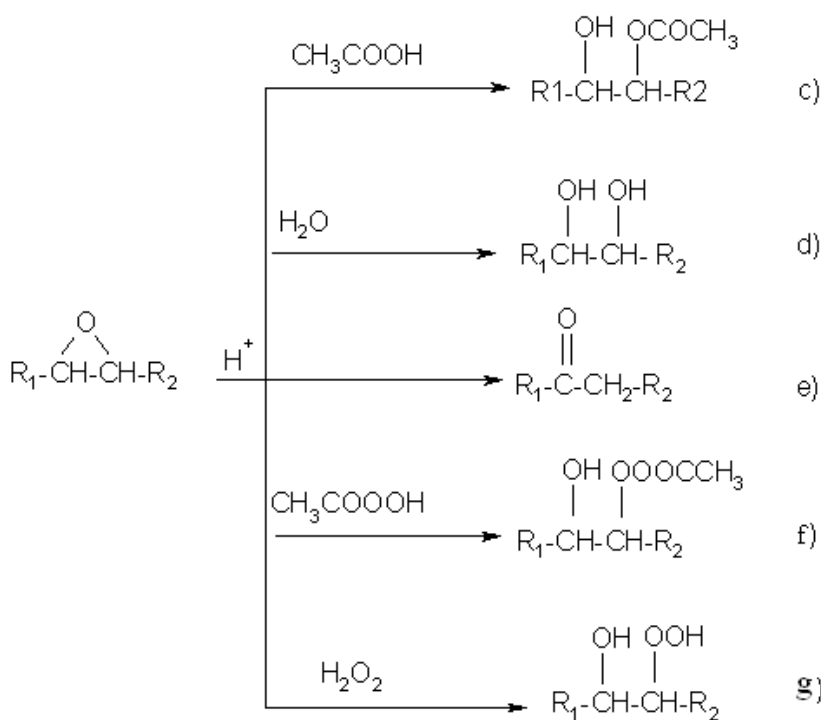
منظور از اپوکسیداسیون روغن های گیاهی مانند سویا، باز کردن پیوندهای دوگانه (غیر اشباع) موجود در تری گلیسیریدهای آن و افزودن یک اتم اکسیژن در محل هر یک از پیوندهای دوگانه باز شده در ملکول می باشد. در این واکنش شیمیایی حلقه های اکسیران که به گروه اپوکسید نیز معروف هستند در محل پیوندهای دوگانه در ملکول روغن تشکیل می شوند. فراورده های اپوکسید شده روغن های گیاهی به دلیل کاربردهای متنوع از آنها (به عنوان ماده حد واسط) از توجه خاصی، به ویژه در کشورهای بدون سوخت های فسیلی برخوردار می باشند. برای نمونه میزان تولید جهانی روغن اپوکسی در سال ۱۹۹۳ میلادی بالغ بر ۲۰۰,۰۰۰ تن بوده است [۳]. اپوکسیداسیون، قطبیت و پایداری ملکول روغن را بالا برده و همچنین سازگاری آن را با پلیمرهای قطبی مانند PVC و اپوکسی افزایش می دهد. برای مثال روغن سویا اپوکسید شده را به دلیل داشتن تأثیرهای پایدارکنندگی گرمایی^(۱) در فرمولاسیون برخی پلاستیک ها مانند PVC مصرف می نمایند [۴، ۱]. همچنین از آن به عنوان نرم کننده (پلاستی سایزر) و انعطاف دهنده در برخی مواد پلیمری دیگر مانند رزین های اپوکسی که کاربردهای در تولید پوشش های سطح و چسب های دوجزی می باشد، استفاده می شود. افزون بر آن، از این ماده به عنوان بازدارنده خوردگی ناشی از کلر در فرمولاسیون ترکیباتی مانند آلکلر و بوتاکلر که اتم کلر در ساختار شیمیایی آنها حضور دارد، استفاده می شود.

(۱) Heat stabilizer

(۲) in situ



شکل ۲- واکنش های اصلی در اپوکسیداسیون درجا روغن های گیاهی.



شکل ۳- واکنش های جانبی، ناخواسته در فرآیند اپوکسیداسیون روغن های گیاهی.

گود^(۳) و همکاران در سال ۲۰۰۶ میلادی مورد بررسی قرار گرفت [۱۲]. در این پژوهش روغن ماحوا در یک واکنش یک مرحله‌ای که به واکنش درجا نیز معروف است توسط هیدروژن پراکسید به‌عنوان دهنده اکسیژن و استیک اسید گلاسیال به‌عنوان انتقال دهنده اکسیژن، در حضور یک کاتالیست اسید معدنی، اپوکسید شد. مقدارهای یکسانی از دو نوع اسید، سولفوریک و نیتریک به‌عنوان کاتالیست، در واکنش‌های جداگانه مصرف شد و

سرد کردن مخلوط واکنش لازم است بی‌درنگ آن را با محلول قلیایی سدیم بی‌کربنات و سپس با آب در دمای محیط شستشو داد. در ادامه فراورده روغن توسط دستگاه تبخیر کننده چرخشی خلاء^(۱) خشک می‌شود.

کاتالیست‌های اسیدی مایع

اپوکسیداسیون روغن ماحوا^(۲)، با هیدروژن پراکسید توسط

(۱) Rotary vacuum evaporator

(۲) Mahua oil, Madhumica indica

(۳) Goud

هیدروژن پراکسید به پیوندهای دوگانه ۲-۱٫۵، نسبت مولی استیک اسید به پیوندهای دوگانه ۰٫۵ و مقدار سولفوریک اسید معادل ۲ درصد وزنی نسبت به فاز مایع.

اثر پارامترهای مؤثر بر واکنش اپوکسیداسیون روغن سویا با پرفرمیک اسید درجا تولید شده با استفاده از هیدروژن پراکسید غلیظ (۶۰ درصد وزنی) و فرمیک اسید که فراورده‌ای با بازده بالا تولید می‌کند توسط کامپانلا^(۳) و همکاران در سال ۲۰۰۸ میلادی مورد بررسی قرار گرفت [۱۴]. سرعت همزن، دمای واکنش، غلظت و نسبت مولی مواد اولیه و نیز مصرف رقیق کننده در واکنش بررسی شد. افزایش دما برای دستیابی به عدد اکسیران بالا در فراورده به شدت مضر شناخته شد، زیرا گرینش‌پذیری واکنش باز شدن حلقه را زیاد می‌کرد.

کاتالیست‌های ناهمگن

از آنجایی که استفاده از اسیدهای معدنی مایع به‌عنوان کاتالیست در واکنش اپوکسیداسیون مشکل‌هایی به‌دنبال داشت که می‌توان به باز شدن ناخواسته حلقه اکسیران فراورده در pH های اسیدی و نیز مصرف زیاد آب برای حذف اسید از فراورده اشاره کرد، یافتن کاتالیست‌های ناهمگن با کارایی مناسب برای این واکنش برتری‌ها و برای صنایع وابسته دستاورد محسوب می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن از خانواده زرین‌های تبادل کننده یونی اسیدی^(۴)، توانسته است تا اندازه‌ای مشکل‌های مربوط به کاتالیست اسیدهای معدنی را برطرف نماید و این واکنش را بیش از پیش در مقایسه با سایر روش‌های اپوکسیداسیون مقرون به صرفه سازد.

مانگرو^(۵) و همکاران در سال ۲۰۰۸ میلادی پژوهش‌هایی در زمینه اپوکسیداسیون روغن کلزا (کانولا) با استفاده از پراکسی اسیدهای درجا تولید شده از پراکسید هیدروژن و اسیدهای کربوکسیلیک (استیک و فرمیک) در حضور یک زرین تبادل کننده یونی اسیدی^(۶) انجام دادند. در این پژوهش مشخص شد استیک اسید انتقال دهنده اکسیژن بهتری تا فرمیک اسید است، زیرا ۱۰ درصد بیشتر از پیوندهای دوگانه روغن توسط استیک اسید نسبت به فرمیک اسید به اکسیران تبدیل می‌شود. همچنین پارامترهای بهینه واکنش اپوکسیداسیون روغن کلزا توسط استیک اسید

مشخص شد سولفوریک اسید در تولید گروه‌های اکسیران بهتر از نیتریک اسید عمل می‌نماید. در این پژوهش دمای واکنش ۵۵ درجه سلسیوس انتخاب شد. دماهای بالاتر و استفاده از اسید بیشتر، زمان واکنش برای دستیابی به بیشترین گروه‌های اکسیران را کوتاه می‌نماید، گرچه امکان وقوع واکنش ناخواسته ناشی از باز شدن حلقه اکسیران نیز افزایش می‌یابد. همچنین مشخص شد، واکنش اپوکسیداسیون روغن ماحوا در سرعت همزن ۱۵۰۰ دور در دقیقه به رژیم "کنترل سینتیک" در می‌آید. به عبارت دیگر افزایش سرعت همزن بیش از ۱۵۰۰ دور در دقیقه، کمکی به بالا رفتن سرعت واکنش از طریق تسریع در انتقال جرم نمی‌کند.

سینتیک واکنش اپوکسیداسیون روغن پنبه دانه^(۱) توسط پراکسی استیک اسید درجا تولید شده از مواد اولیه هیدروژن پراکسید و استیک اسید گلاسیال در حضور کاتالیست‌های اسید معدنی مایع توسط دیندا^(۲) و همکاران در سال ۲۰۰۸ میلادی مورد پژوهش قرار گرفت [۱۳]. در این پژوهش که با روش تولید درجا از پراکسی استیک اسید انجام شد، پژوهشگران موفق به تولید گروه‌های اکسیران به میزان ۷۸ درصد تبدیل شدند، و مقدار واکنش باز شدن ناخواسته حلقه اکسیران نیز بسیار کم بود. همچنین، ترتیب فعالیت کاتالیست‌ها در این واکنش به‌صورت زیر مشخص شد: هیدروکلریک اسید > نیتریک اسید > فسفریک اسید > سولفوریک اسید.

همچنین مشخص شد برای اپوکسیداسیون درجا (یک مرحله‌ای) روغن پنبه دانه، استیک اسید انتقال دهنده اکسیژن بهتری نسبت به فرمیک اسید می‌باشد. همچنین، توصیه شد برای اپوکسیداسیون روغن پنبه دانه با استفاده از پراکسی اسیدهای درجا تولید شده، از دمای واکنش ۶۰ درجه سلسیوس استفاده شود. استفاده از دماهای بالاتر و غلظت اسید بیشتر اگرچه باعث کاهش زمان لازم واکنش برای رسیدن به بیشترین تبدیل اکسیران می‌شود، لیکن میزان باز شدن ناخواسته حلقه اکسیران و تولید گلیکول را افزایش می‌دهد. این واکنش در سرعت‌های همزن بیش از ۱۸۰۰ دور در دقیقه به رژیم "کنترل سینتیک" وارد شد. پژوهشگران نتیجه‌گیری نمودند که بیشترین تولید اکسیران که با کمترین باز شدن ناخواسته این حلقه همراه است در شرایط بهینه زیر به دست آمد:

بازه‌ی دمای واکنش ۵۰-۶۰ درجه سلسیوس، نسبت مولی

(۱) Cotton seed oil

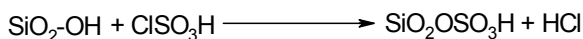
(۲) Dinda

(۳) Campanella

(۴) Acidic ion exchange resin

(۵) Mungro

(۶) Amberlite IR 120H



شکل ۴- واکنش تهیه کاتالیست ناهمگن سیلیکا سولفوریک اسید.

محلول هیدروژن پراکسید در آب (با غلظت ۳۰ درصد) و حلال بنزن^(۳) از شرکت‌های شیمیایی معتبر خریداری شده و به همان صورت مصرف شد. سیلیکا سولفوریک اسید طبق روش زیر ساخته شد و به‌عنوان کاتالیست واکنش مصرف شد.

روش تهیه کاتالیست ناهمگن سیلیکا سولفوریک اسید

در داخل یک بالن ته گرد به حجم ۵۰۰ میلی لیتر که دارای دو ورودی، یکی برای ریزش مواد مایع در فشار ثابت از طریق قیف و دیگری خروج گاز از ظرف بود، مقدار ۶۰ گرم سیلیکاژل ریخته شد. همچنین مقدار ۲۳/۳ گرم معادل ۰/۲ مول کلروسولفونیک اسید از طریق قیف ریزش به‌صورت قطره ای در مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط بر روی سیلیکاژل چکانده شد. به‌محض ریزش اسید، گاز HCl متصاعد شد. پس از اینکه ریزش اسید به پایان رسید، مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. در پایان ۷۶ گرم پودر سفید کاتالیست به‌دست آمد (شکل ۴). مقدار ناحیه‌های H⁺ بر روی کاتالیست توسط تیتراسیون اسید - باز تعیین شد، و مشخص شد ۰/۲۵ میلی اکی والان از آن در هر گرم کاتالیست وجود دارد. این مقدار با ۹۵ درصد محتویات گوگرد مطابقت دارد که نشان می‌دهد بیشتر گوگرد در نمونه به صورت گروه‌های سولفونیک اسید می‌باشند.

واکنش اپوکسیداسیون

واکنش اپوکسیداسیون روغن سویا توسط اسید پراستیک، درجا تولید شده از مواد اولیه استیک اسید و هیدروژن پراکسید به اجرا درآمد. شرایط واکنش و ویژگی‌های فراورده در جدول ۱ درج شده‌اند. ابتدا ۱۰۰ گرم روغن سویا (معادل ۰/۵۱۲۲ مول پیوندهای دوگانه غیر اشباع)، حل شده در استیک اسید گلاسیال و بنزن (با غلظت ۲۰ درصد وزنی) به درون ظرف واکنش (فلاسک ۵۰۰ میلی لیتری سه دهانه)، مجهز به کندانسور رفلاکس، دماسنج و قیف چکاننده مواد ریخته شد. سپس کاتالیست سیلیکا سولفوریک اسید

در حضور این کاتالیست ناهمگن به‌این صورت به‌دست آمد که دما، ۶۵ درجه سلسیوس، نسبت مولی اسید استیک به پیوندهای دوگانه ۰/۵، نسبت مولی هیدروژن پراکسید به پیوندهای غیر اشباع ۱/۵ و مقدار کاتالیست ۲۲ درصد وزنی نسبت به وزن روغن مصرف شده بود [۱۵].

در سال‌های اخیر به‌طور گسترده از رزین‌های تبادلی کننده کاتیونی به‌عنوان کاتالیست ناهمگن اسیدی در سنتز مواد آلی استفاده شده است. این نوع کاتالیست‌ها دارای برتری‌هایی همچون کاربرد آسان در عملیات، سازگاری با محیط زیست، غیر سمی بودن، قابلیت استفاده دوباره، هزینه کم و سادگی جداسازی می‌باشند [۱۶].

علاقمندی به استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن اسیدی در فرایندهای گوناگون شیمیایی باعث شد تا نوع جدیدی از این کاتالیست‌ها به نام سیلیکا سولفوریک اسید توسط پژوهشگران ساخته شده و مورد استفاده قرار گیرد. این نوع کاتالیست دارای برتری‌های گوناگونی شامل ارزانی، فعالیت شیمیایی زیاد، بی‌خطر بودن، سادگی در کاربرد، و سازگاری با محیط زیست می‌باشد [۱۷، ۱۸]. بنابراین استفاده از این نوع کاتالیست برای اپوکسیداسیون روغن سویا در زمره هدف‌های این پژوهش قرار گرفت [۲۱ - ۱۹].

واکنش تهیه کاتالیست سیلیکا سولفوریک اسید که با واکنش سیلیکاژل و کلروسولفونیک اسید در دمای محیط صورت می‌گیرد، فرایند بسیار ساده‌ای داشته که نه تنها آلودگی محیطی ندارد بلکه فراورده کاتالیست آن نیز نیازی به خالص‌سازی نخواهد داشت. از دیگر برتری‌های این کاتالیست امکان استفاده دوباره آن می‌باشد که این کار با صاف کردن مخلوط واکنش، جدا کردن کاتالیست، شستشو با کلروفرم و خشک کردن در دما ۶۰ درجه سلسیوس صورت می‌گیرد. در این پژوهش واکنش اپوکسیداسیون درجای روغن سویا با استفاده از کاتالیست ناهمگن سیلیکا سولفوریک اسید برای نخستین بار مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد کاتالیست مورد استفاده بازده تولید گروه‌های اکسیران بالایی داشته و پس از پایان واکنش به آسانی از فراورده جدا می‌شود.

بخش تجربی

مواد

روغن سویا با عدد یدی^(۱) ۱۳۰ تهیه شد. استیک اسید^(۲)،

(۱) Hanus method

(۲) Glacial acetic acid 99.5%

(۳) Analytical grade

جدول شماره ۱- شرایط واکنش و ویژگی‌های فراورده به دست آمده از اپوکسیداسیون روغن سویا

| شماره آزمون | واکنشگرها | | | کاتالیست (% وزنی نسبت به روغن) | دما (°C) | بازن (% وزنی نسبت به روغن) | زمان واکنش (ساعت) | عدد اپوکسی فراورده (EO) % |
|-------------|---|----------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------|----------------------------|-------------------|---------------------------|
| | روغن سویا گرم (مول پیوند غیراشباع دوگانه) | استیک اسید گرم (مول) | هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد گرم (مول) | | | | | |
| ۱ | ۱۰۰ (۰/۵) | ۱۵/۳۶ (۰/۲۵) | ۶۳/۸۵ (۰/۵۵) | ۵ | ۲۰ | ۲۰ | ۸ | ۱/۳۸ |
| ۲ | ۱۰۰ (۰/۵) | ۱۵/۳۶ (۰/۲۵) | ۶۳/۸۵ (۰/۵۵) | ۵ | ۵۰ | ۲۰ | ۸ | ۵/۲۶ |
| ۳ | ۱۰۰ (۰/۵) | ۱۵/۳۶ (۰/۲۵) | ۶۳/۸۵ (۰/۵۵) | ۲ | ۶۰ | ۲۰ | ۸ | ۴/۵ |
| ۴ | ۱۰۰ (۰/۵) | ۱۵/۳۶ (۰/۲۵) | ۶۳/۸۵ (۰/۵۵) | ۳ | ۶۰ | ۲۰ | ۸ | ۵/۶۲ |
| ۵ | ۱۰۰ (۰/۵) | ۱۵/۳۶ (۰/۲۵) | ۶۳/۸۵ (۰/۵۵) | ۴ | ۶۰ | ۲۰ | ۸ | ۵/۸۸ |
| ۶ | ۱۰۰ (۰/۵) | ۱۵/۳۶ (۰/۲۵) | ۶۳/۸۵ (۰/۵۵) | ۵ | ۶۰ | ۲۰ | ۸ | ۶/۰۴ |
| ۷ | ۱۰۰ (۰/۵) | ۱۵/۳۶ (۰/۲۵) | ۶۳/۸۵ (۰/۵۵) | ۵ | ۷۵ | ۲۰ | ۸ | ۴/۶۵ |
| ۸ | ۱۰۰ (۰/۵) | ۱۵/۳۶ (۰/۲۵) | ۶۳/۸۵ (۰/۵۵) | ۱۰ | ۶۰ | ۲۰ | ۸ | ۶/۱ |
| ۹ | ۱۰۰ (۰/۵) | ۱۵/۳۶ (۰/۲۵) | ۶۳/۸۵ (۰/۵۵) | ۱۵ | ۶۰ | ۲۰ | ۸ | ۶/۲۴ |
| ۱۰ | ۱۰۰ (۰/۵) | ۱۵/۳۶ (۰/۲۵) | ۶۳/۸۵ (۰/۵۵) | ۵ | ۶۰ | ۲۰ | ۶ | ۵/۰۱ |
| ۱۱ | ۱۰۰ (۰/۵) | ۱۵/۳۶ (۰/۲۵) | ۶۳/۸۵ (۰/۵۵) | ۵ | ۶۰ | ۲۰ | ۹ | ۵/۸۹ |
| ۱۲ | ۱۰۰ (۰/۵) | ۱۵/۳۶ (۰/۲۵) | ۶۳/۸۵ (۰/۵۵) | ۵ | ۶۰ | - | ۸ | ۵/۶۸ |
| ۱۳ | ۱۰۰ (۰/۵) | ۳۰/۷۲ (۰/۵) | ۶۳/۸۵ (۰/۵۵) | ۵ | ۶۰ | ۲۰ | ۸ | ۵/۸ |
| ۱۴ | ۱۰۰ (۰/۵) | ۱۵/۳۵ (۲/۵) | ۶۳/۸۵ (۰/۵۵) | ۵ | ۶۰ | ۲۰ | ۸ | ۲/۸ |

به پیوندهای دو گانه غیر اشباع در روغن سویا (از ۱:۱ به ۱:۵) در آزمایش ۱۳ و ۱۴ نسبت به آزمایش ۶ (جدول ۱)، دیده شد که عدد اپوکسیداسیون نرخ کاهشی داشته است که این امر ناشی از تشدید واکنش‌های جانبی ترکیب استیک اسید با روغن اپوکسی بوده است (واکنش c، شکل ۳). به عبارت دیگر، بالا رفتن نسبت مولی استیک اسید به پیوندهای دو گانه غیر اشباع ابتدا سرعت واکنش دلخواه را افزایش داده و سپس این امر باعث فراهم آمدن بستر مناسبی برای وقوع واکنش‌های جانبی شده است و سرانجام عدد اپوکسیداسیون روغن سویا کاهش یافته است.

آزمایش‌های داده شده در جدول ۱ تأثیر درصد به کارگیری کاتالیست در بازه‌ی ۱۵٪-۲ (آزمایش‌های ۹-۳ جدول ۱) بر واکنش را نشان می‌دهد. بر این اساس، با افزایش غلظت کاتالیست سرعت واکنش اپوکسیداسیون پیوندهای دوگانه غیر اشباع در روغن سویا افزایش یافته و از سوی دیگر به‌طور همزمان بازده تشکیل درصد اپوکسیداسیون در پیوندهای دوگانه نیز افزایش نشان داده است و در مقابل سرعت واکنش‌های جانبی که به باز شدن حلقه اپوکسی منجر می‌شوند (با کاهش گزینش پذیری واکنش از ۸۸٪ به ۸۵٪ در آزمایش‌های ۸، ۹) افزوده شده است. نتیجه‌های به دست آمده از به کارگیری مقادیرهای گوناگون کاتالیست نشان می‌دهد که گزینش پذیری بهینه در آزمایش شماره ۶ با استفاده از ۵٪ کاتالیست به دست آمده است. با وجود افزایش درصد اپوکسیداسیون در آزمایش ۹ به میزان ۳۳٪ نسبت به آزمایش ۶ میزان غلظت بهینه کاتالیست برای این فرایند ۵٪ انتخاب شد که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می باشد.

تأثیر دما در اپوکسیداسیون پیوندهای دو گانه غیر اشباع نیز مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در جدول ۱ دیده می‌شود بازه‌ی دمایی مورد بررسی، $30-75^{\circ}\text{C}$ بوده که مشخص شد بیشترین بازده تبدیل به فراورده دلخواه (درصد اپوکسیداسیون پیوندهای دو گانه)، مربوط به دمای واکنش 60°C بود. (آزمایش شماره ۶ در جدول ۱ دیده شود). بالا رفتن دما اگرچه سرعت تبدیل مواد اولیه به فراورده دلخواه را افزایش می‌دهد، ولی همزمان باعث تسریع در انجام واکنش‌های جانبی نیز می‌شود به طوری که تأثیر کلی آن کاهش درصد اپوکسیداسیون فراورده می باشد. به این ترتیب دمای بهینه واکنش، 60 درجه سلسیوس تعیین شد.

(به میزان درصدی از روغن سویا) به ظرف واکنش افزوده شد. چون واکنش گرما زا بود، سرد کردن مخلوط واکنش با یک حمام آب صورت گرفت. همچنین اختلاط مواد در طی واکنش توسط یک همزن مغناطیسی انجام شد. دمای واکنش با دقت $\pm 1^{\circ}\text{C}$ و سرعت همزن در 1000 rpm کنترل شد تا تعلیق یکنواختی از ذره‌های بسیار ریز روغن در آب به دست آید.

ابتدا مخلوط واکنش تا دمای 5°C کمتر از دمای واکنش گرما داده شد، سپس محلول هیدروژن پراکسید در طی نیم ساعت به صورت قطره‌ای و با سرعت یکنواخت به ظرف واکنش ریخته شد. در طی این مدت و در سرتاسر مدت زمان واکنش تلاش شد تا با کمک حمام آب، دمای واکنش ثابت نگه داشته شود. پس از سپری شدن مدت زمان واکنش، عملیات هم‌زدن متوقف شد و مخلوط واکنش توسط حمام آب سرد شد و فراورده‌ی روغن با صاف کردن، از کاتالیست جامد جدا شد. کاتالیست را با اتر شستشو داده و در آن خشک شد و برای مصرف در واکنش‌های بعدی در دسیکاتور قرار داده شد. فاز سیال مخلوط واکنش پس از سرد شدن به دو فاز آلی و آبی تفکیک شد. لایه دارای روغن چندین بار با آب نیمه گرم ($30-35^{\circ}\text{C}$) شستشو داده شد تا بدون اسید شود. مقادیرهای اندکی آب و بنزن در روغن باقی ماند که توسط عملیات تبخیر در خلاء در دمای ($60-70^{\circ}\text{C}$) از آن حذف شد. فراورده واکنش برای اندازه گیری میزان عدد ید و اکسیژن گروه اکسیران^(۱) مورد آزمایش قرار گرفت [۲۳]. برای تعیین عدد یدی (مقدار ید جذب شده توسط یک گرم روغن، برحسب صدم گرم) از روش استاندارد ویچز^(۲) استفاده شد [۲۴].

نتیجه‌ها و بحث

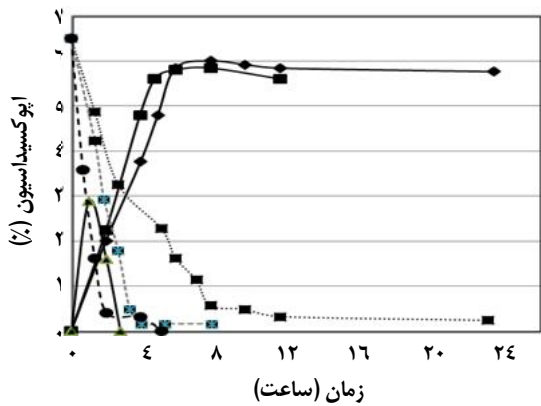
تأثیر متغیرها بر روند واکنش

در این قسمت نتیجه‌های به دست آمده تأثیر متغیرهای گوناگون شامل نسبت مولی مواد اولیه (روغن/ استیک اسید / هیدروژن پراکسید)، درصد کاتالیست، دمای واکنش و حضور یک حلال بی اثر بر روند واکنش مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. در کلیه آزمایش‌ها، نسبت مولی پراکسید هیدروژن مصرف شده به مول پیوندهای دوگانه غیر اشباع روغن سویا ۱:۱/۱ اختیار شد. شایان گفتن است که هر ۱۰۰ گرم از روغن سویا حاوی ۰/۵۱۲۲ مول پیوندهای دوگانه غیر اشباع می باشد. با افزایش نسبت مولی استیک اسید

(۱) EO: Epoxy oxygen in 100 g of oil(oxirane oxygene) ,
IO: Iodine number

(۲) Wijs

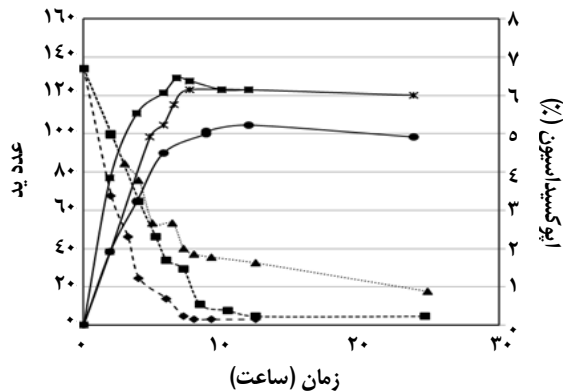
درصد اپوکسیداسیون روغن سویا با تغییر درصد کاتالیست



- درصد اپوکسیداسیون با نسبت مولی ۱:۰٫۵ مربوط به آزمایش ۶
- درصد اپوکسیداسیون با نسبت مولی ۱:۱ مربوط به آزمایش ۱۳
- ▲— درصد اپوکسیداسیون با نسبت مولی ۱:۵ مربوط به آزمایش ۱۴
- عدد ید با نسبت مولی ۱:۰٫۵ مربوط به آزمایش ۶
- ◇— عدد ید با نسبت مولی ۱:۱ مربوط به آزمایش ۱۳
- عدد ید با نسبت مولی ۱:۵ مربوط به آزمایش ۱۴

شکل ۵ - تأثیر نسبت های مولی اسید استیک به پیوند غیر اشباع روغن در دمای ۶۰ درجه سلسیوس.

تأثیر نسبت مولی استیک اسید به مول پیوندهای غیراشباع روغن سویا در درصد اپوکسیداسیون فرآورده



- ▲— عدد ید با ۲٪ کاتالیزور، آزمایش ۳
- عدد ید با ۵٪ کاتالیزور، آزمایش ۶
- ◇— عدد ید با ۱۵٪ کاتالیزور، آزمایش ۹
- درصد اپوکسیداسیون با ۲٪ کاتالیزور، آزمایش ۳
- ▲— درصد اپوکسیداسیون با ۵٪ کاتالیزور، آزمایش ۶
- درصد اپوکسیداسیون با ۱۵٪ کاتالیزور، آزمایش ۹

شکل ۶ - تأثیر مقدارهای گوناگون کاتالیست در اپوکسیداسیون روغن سویا در دمای ۶۰ درجه سلسیوس با نسبت مولی پیوند های غیر اشباع / اسید استیک / هیدروژن پراکسید به ترتیب ۱:۰٫۵:۰٫۱.

با تغییر زمان واکنش در بازه‌ی ۹-۶ ساعت، مشخص شد که مدت زمان بهینه برای انجام واکنش اپوکسیداسیون روغن سویا ۸ ساعت می باشد (جدول شماره ۱). نقش حلال بی اثر بنزن در واکنش، کاهش ویسکوزیته مخلوط واکنش بوده که باعث آسان شدن برخورد ملکول‌های مواد اولیه شده و در نتیجه به افزایش بازده تبدیل منجر می‌شود. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌های انجام شده (جدول ۱)، شرایط بهینه واکنش مربوط به آزمایش شماره ۶ در این جدول می‌باشد.

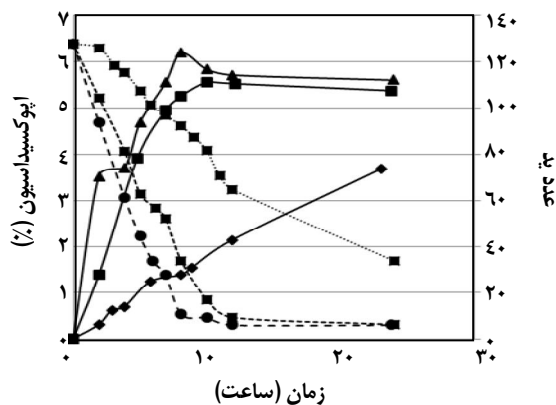
در شکل ۵ تغییر درصد اپوکسیداسیون روغن سویا (منحنی خط پر) و مقدار عدد ید (منحنی خط چین) در برابر زمان واکنش با تغییر نسبت مولی استیک اسید به پیوندهای دوگانه غیر اشباع (آزمایش‌های ۶، ۱۳ و ۱۴) رسم شده است که با بالا رفتن نسبت مولی استیک اسید به پیوندهای دوگانه غیر اشباع، سرعت واکنش افزایش یافته و به‌طور همزمان تولید واکنش‌های جانبی نیز افزوده شده است و به این ترتیب درصد اپوکسیداسیون (بازده تشکیل گروه اپوکسی) کاهش نشان می دهد. مقدار بهینه زمانی است که از ۰٫۵ مول اسید استیک در برابر ۱ مول پیوندهای دوگانه غیر اشباع استفاده شده باشد. با طولانی شدن زمان واکنش تا ۲۳ ساعت درصد اپوکسیداسیون حدود ۱٫۴٪ کاهش یافته است. بنابراین مدت زمان بهینه واکنش برای دستیابی به بیشترین درصد اپوکسیداسیون ۸ ساعت مشخص شد که همراه با کاهش شدید عدد ید در روغن سویا بوده است. در شکل ۶ تغییر درصد کاتالیست در واکنش اپوکسیداسیون روغن سویا (منحنی خط پر) و مقدار عدد ید (منحنی خط چین) در مقابل زمان واکنش (آزمایش‌های ۳، ۶ و ۹) رسم شده است. زمانی که مقدار کاتالیست از ۰٫۵٪ به ۱۵٪ افزایش یافت، درصد اپوکسیداسیون در حدود ۳٫۳٪ افزایش نشان داده است، بنابراین با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌ها مقدار بهینه کاتالیست ۵٪ تعیین شد.

در شکل ۷ تغییر درصد اپوکسیداسیون (منحنی خط پر) و عدد ید (منحنی خط چین) در دماهای ۳۰°C، ۵۰°C و ۶۰°C در آزمایش‌های ۱، ۲ و ۶ جدول ۱ نسبت به زمان نشان داده شده است. سرعت تبدیل پیوندهای دوگانه و درصد اپوکسیداسیون با افزایش دمای واکنش بالا رفته و به بیشینه ۶۰٫۴٪ رسیده است. با افزایش دما از ۶۰°C میزان گزینش پذیری واکنش پیوندهای دوگانه کاهش یافته و در نتیجه درصد اپوکسیداسیون سیر کاهشی نشان داده است که ناشی از باز شدن حلقه اپوکسی و انجام واکنش‌های جانبی می باشد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، اپوکسیداسیون یک مرحله ای روغن سویا توسط پراکسی استیک اسید درجا تولید شده از مواد اولیه استیک اسید و هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیست ناهمگن سیلیکا سولفوریک اسید در بازه‌ی دمایی °C ۳۰-۷۵ صورت گرفت. شرایط بهینه واکنش برای دستیابی به بیشترین عدد اپوکسی در فرآورده، با تغییر نسبت مولی مواد اولیه و دمای واکنش به دست آمد. بیشترین عدد اپوکسی، ۶٪ در شرایط بهینه واکنش که عبارتند از نسبت مولی روغن سویا، استیک اسید و هیدروژن پراکسید، ۱ : ۰٫۵ : ۱٫۱ در دمای °C ۶۰ در حضور ۵٪ کاتالیست به دست آمد. همچنین مشخص شد کاتالیست ناهمگن به کار رفته بازده تبدیل خوبی داشته و در مقایسه با سایر کاتالیست‌های سنتی مایع از سادگی کاربرد مناسبی در واکنش برخوردار می باشد.

درصد اپوکسیداسیون روغن سویا با تغییر دمای واکنش



| | |
|-------|---|
| —●— | درصد اپوکسیداسیون در ۳۰ درجه سلسیوس، آزمایش ۱ |
| -■- | درصد اپوکسیداسیون در ۵۰ درجه سلسیوس، آزمایش ۲ |
| -▲- | درصد اپوکسیداسیون در ۶۰ درجه سلسیوس، آزمایش ۶ |
| | عدد ید در ۳۰ درجه سلسیوس، آزمایش ۱ |
| -■- | عدد ید در ۵۰ درجه سلسیوس، آزمایش ۲ |
| -●- | عدد ید در ۶۰ درجه سلسیوس، آزمایش ۳ |

شکل ۷ - تأثیر دما در اپوکسیداسیون روغن سویا در حضور ۱٫۱ مول هیدروژن پراکسید، ۰٫۵ مول استیک اسید و ۵٪ کاتالیست.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۲/۲۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۸/۵

مراجع

- [1] Bueno-Ferrer C., Garrigós M.C., Jiménez A., Characterization and Thermal Stability of Poly(Vinyl Chloride) Plasticized with Epoxidized Soybean Oil for Food Packaging , *Polymer Degradation and Stability*, **95**(11): 2207-2212 (2010).
- [۲] معتمد، س.؛ عالم‌زاده، ا.؛ تخلیص پراکسید از سویا و بررسی ویژگی‌های آن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۲۸: ۳۳ تا ۴۰ (۱۳۸۸).
- [3] Ernesto Salzano, Anita Garcia Agreda, Vincenzo Russob, Martino Di Serio, Elio Santacesaria, Safety Criteria for the Epoxydation of Soybean Oil in Fed-Batch Reactor, *Chemical Engineering Transactions*, **26**: 39-44 (2012).
- [4] Goud V.V., Pradhan N.C., Patwardhan A.V, Epoxidation of Karanja (Pongamia Glabra) Oil by H₂O₂, *Journal of American Oil Chem Soc.*, **83**: 635-640 (2006).
- [5] Sylvain Caillol1, Myriam Desroches1, Gilles Boutevin, Cédric Loubat, Rémi Auvergne, Bernard Boutevin, Synthesis of New Polyester Polyols from Epoxidized Vegetable Oils and Biobased Acids, *Journal of European Lipid Science and Technology*, **114**(12): 1447-1459 (2012).

- [6] Okieimen F.E, Pavithran C., Bakare I.O., Epoxidation and Hydroxylation of Rubber Seed Oil: One-Pot Multi Step Reactions, *Euro. J. Lipid Sci. &Tech.*, **107**: 864-870 (2005).
- [7] Carlson K.D., Kleiman R., Bagby M.O, Epoxidation of Lesquerella and Limnanthes (Meadowfoam) Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**: 175-182 (1995).
- [8] Marcel S.F., Lei K. J. and Mohammad K.P., Epoxidation Reactions of Unsaturated Fatty Esters with Peroxomonosulphate, *Lipids*, **33**: 633-637 (1998).
- [9] Sonnet P.E., Foglia T., Epoxidation of Natural Triglycerides with Ethyldioxyrane, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **83**: 835-840 (1996).
- [10] Aerts A.J., Jacob P.A., Epoxide Yield Determination of Oils and Fatty Acid Methyl Esters Using ¹H NMR, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **81**: 841-846 (2004).
- [11] Snezana Sinadinovic-Fiser, Milovan Jankovic, Zoran S. Petrovic, Kinetic of in Situ Epoxidation of Soybean Oil in Bulk Catalyzed by Ion Exchange Resin, *JAACS*, **78**(7): 725-731 (2001).
- [12] Goud, V.V., Patwardhan A.V., Pradhan N.C., Studies on the Epoxidation of Mahua Oil (Madhumica Indica) by Hydrogen Peroxide, *Bioresour. Technol.*, **97**: 1365-1371 (2006).
- [13] Dinda S., Patwardhan A.V., Goud V.V, Pradhan N.C, Epoxidation of Cottonseed Oil by Aqueous Hydrogen Peroxide Catalysed by Liquid Inorganic Acids, *Bioresour Technol*, **99**: 3737-3744 (2008).
- [14] Campanella, A., Fontanini C., Baltanas, M.A., High Yield Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters with Performic Acid Generated in Situ, *Chem. Eng. J.*, **144**: 466-475 (2008).
- [15] Mungroo R., Paradhan N.C., Goud V.V., Dalai A.K., Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalysed by Acidic Ion Exchange Resin, *J Am. Oil Chem Soc*, **85**: 887-896 (2008).
- [16] Varma R.S., "Fundamental of Aqueous Microwave Chemistry", Springer, **43**, Chapter. 1, (1999).
- [17] Salehi P., Zolfigol M.A., Shirini F., Baghbanzadeh M., Silica Sulfuric Acid and Silica Chloride as Efficient Reagents for Organic Reactions, *Curr. Org. Chem.*, **10**: 2171-2189 (2006).
- [18] Zolfigol M.A., Silica Sulfuric Acid/NaNO₂ as a Novel Heterogeneous System for Production of Thionitrites and Disulfides under Mild Conditions, *Tetrahedron*, **57**: 9509-9511 (2001).
- [19] Salehi P., Dabiri M., Zolfigol M.A., Bodaghi Fard M.A., Silica Sulfuric Acid as an Efficient and Reusable Reagent for Crossed-Aldol Condensation of Ketones with Aromatic Aldehydes under Solvent-Free Conditions, *Heterocycles*, **60**: 2435- (2003).
- [20] Salehi P., Dabiri M., Zolfigol M.A., Baghbanzadeh M., A New Approach to the Facile Synthesis of Mono- and Disubstituted Quinazolin-4(3H)-Ones under Solvent-Free Conditions, *Tetrahedron Lett*, **46**: 7051-7053 (2005).
- [21] Salehi P., Dabiri M., Zolfigol M.A., Otokesh S., Baghbanzadeh M., Selective Synthesis of 2-Aryl-1-Arylmethyl-1H-1,3-Benzimidazoles in Water at Ambient Temperature, *Tetrahedron Lett.*, **47**: 2557-2560 (2006).

- [22] Minoos Dabiri, Peyman Salehi, Mostafa Baghbanzadeh, Mohammad Ali Zolfigol, Silica Sulfuric Acid: An Efficient Reusable Heterogeneous Catalyst, *Catalysis Communications*, **9**: 785-788 (2008).
- [23] Foster D.S., Leslie S.E., Determination of Oxirane Content in Epoxy Compounds, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Interscience Publishers, A Division of John Wiley & Sonc, Inc, **12**: 206-207 (1971).
- [24] Wijs Method, Iodine Value of Fats and Oils, pp. 1-25, AOCS Method Cd (1994).