

ИСПИТУВАЊЕ НА ВЛИЈАНИЕТО НА ОДДЕЛНИ РЕАКЦИОНИ ПАРАМЕТРИ ВРЗ ЕСТЕРИФИКАЦИЈАТА НА СТЕАРИНСКАТА КИСЕЛИНА СО D-СОРБИТОЛ

Лилјана Анастасова, Фиданка Арсова, Маја Попова, Фроска Анастасова*

Сектор за научноистражувачки работи, ОХИС, 91000 Скопје, Македонија,

*Природно-математички факултет, Институт за хемија, Универзитет "Св. Кирил и Методиј",
91000 Скопје, Македонија

Во трудот се прикажани резултатите од испитувањата на влијанието на одделни реакциони параметри врз естерификацијата на стеаринската киселина со D-сорбитол, како што се: видот и уделот на катализаторот, молскиот однос на реактантите, температурата и времетраењето на реакцијата, а со цел да се определат оптималните услови. Степенот на естерификација е следен преку определување на киселинскиот и сапонификациониот број, додека составот на реакционата смеса е одредуван со гас-хроматографска анализа.

Клучни зборови: сорбитанмоностеарат, D-сорбитол, стеаринска киселина, синтеза

ВОВЕД

Естрите на вишите масни киселини и поли-хидроксилните алкохоли претставуваат површинско-активни супстанции кои се применуваат како емулгатори од типот вода/масло, а нивните етоксидеривати како емулгатори од типот масло/вода. Нивната широка примена во многу области на индустријата (козметичката, кондиторската, фармацевтската, текстилната, металопреработувачката и други индустрии) побудува перманентен интерес за подобрување на постапката за нивно добивање. Од бројните соединенија од овој вид, нашиот интерес се задржа на сорбитанмоностеаратот, поточно на постапката за негово добивање. Според литературните податоци кои ни беа достапни може да се каже дека во светот доста автори имаат работено на синтеза на сорбитанмоностеаратот. Постапките на добивањето што се наведуваат се следниве: директна естерификација на стеаринската киселина со D-сорбитол [1, 2, 3, 4] или индиректна со претходно анхидриран D-сорбитол [4]. За перманентно отстранување на водата која се создава во текот на реакцијата, најчесто применувана е постапката на извлекување под намален притисок [3, 4] и

онаа со постојано струење на инертен гас низ реакционата смеса [1, 2, 4].

Во нашите испитувања се определивме за постапката на индиректна естерификација на стеаринската киселина со D-сорбитол и работа во услови на инертна атмосфера, со постојано струење на азот низ реакционата смеса, од причини што се постигнува двоен ефект. Имено, притоа истовремено се отстранува ослободената вода и се намалува или спречува создавањето на смолест производ, кој понатаму дополнително би требало да се пречистува или да се избелува. Иако е можно отстранување на водата со азеотропна дестилација, оваа постапка ја одбегнавме поради можноста во крајниот производ да заостане определено количество од присутниот растворувач. Тоа би ја ограничило примената на производот, а отстранувањето на растворувачот би ја поскапело постапката за негово добивање. Испитувањата на влијанието на определени реакциони параметри врз естерификацијата на стеаринската киселина со D-сорбитол ги вршевме со цел да ги определеме оптималните параметри на реакцијата.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Синтезата на сорбитанмоностеаратот е вршена во лабораториски стаклен реактор со двој-

ни сидови, снабден со шлифуван капак, во чии отвори се поставени мешалка, термометар и ла-

дало. Загревањето на реакционата смеса се врши со термостатирано силиконско масло кое струи меѓу двојните сидови од реакторот. Низ системот е пропуштано перманентно да струи азот.

Реактантите користени при оваа синтеза ги имаат следниве карактеристики:

1. стеаринска киселина

– киселински број 189 – 206 mg KOH/g

– сапонификационен број 212 – 218 mg KOH/g

– јоден број 0,6 – 1%

2. D-сорбитол

– активна материја 69 – 71%

– вода 29 – 31%

Како катализатор е користен NaOH (100%) во лушпи.

Текот на реакцијата е следен со определување на киселинскиот и сапонификациониот број на реакционата смеса, на проби земани во определен временски интервал.

Составот на реакционата смеса е одредуван со хроматографска анализа [5, 6] на гас-хроматограф "Perkin-Elmer" тип F-17, со колона SP 2100 од фирмата "Supelco". Растворувањето на пробите е вршено во смеса од хлороформ и пиридин во волуменски однос 20 : 1.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Со цел да се најдат оптималните услови за синтеза на сорбитанмоностеаратот извршивме голем број испитувања на влијанието на видот и количеството на катализаторот, молскиот однос на реактантите, температурата и времетраењето на реакцијата.

Влијание на видот и уделот на катализаторот

Влијанието на видот на катализаторот на директната естерификација на стеаринската киселина е испитувано со неколку различни по својата природа катализатори кои се посочени во литературата [1, 4], при исти услови на реакцијата: температура од 220 °C, еквимоларен однос на реактантите и ист масен удел на катализаторот изразен во проценти. Резултатите од овие испитувања се прикажани во табелата I. Од определените вредности за киселинскиот број може да се заклучи дека највисок степен на естерификација се постигнува при употреба на NaOH како катализатор и затоа сите понатамошни испитувања се вршени со негова примена. Нашите испитувања потврдија дека овој катализатор е најпогоден за оваа синтеза, што е во согласност со литературните податоци [1, 2, 3, 4].

Tabela I.

Вредности на киселинскиот број (mgKOH/g) при употреба на разни видови катализатори

Вид катализатор*	Време на реакција (h)			
	1	2	3	4
H ₃ PO ₄	102,26	44,19	29,01	24,49
HCl	115,28	54,15	37,35	33,53
NaOH	44,36	9,46	5,49	5,16
SnCl ₂	147,98	69,39	49,62	41,20
SnO ₂	119,37	54,63	35,85	29,85

* Масениот удел w е ист за сите катализатори

Со цел да се испита влијанието на концентрацијата на катализаторот на текот на реакцијата извршени се испитувања при еквимоларен однос на реактантите, температура од 220 °C и времетраење на реакцијата од 3 часа. NaOH е додаден со следниве масени удели: 0,1%, 0,25%, 0,4%, 0,6%, 0,8% и 1%. Податоците од овие испитувања се прикажани во табелата II. Од добиените вредности за киселинскиот и сапонификациониот број на реакционата смеса произлегува дека тие брзо опаѓаат при масен удел на катализаторот од 0,4%. Зголемувањето на уделот на катализаторот битно не влијае на реакцијата. Се покажа дека уделот на сорбитанмоностеаратот во реакционата смеса, исто така, брзо расте до ист удел на катализаторот од 0,4% и останува скоро на иста вредност при натамошно зголемување на уделот на катализаторот. Оттука, може да се заклучи дека оптималниот удел на катализаторот NaOH изнесува 0,4%.

Влијание на температурата

Испитувањата се вршени во температурен интервал од 180 до 240 °C. Работено е при масен удел на катализаторот (натриумхидроксид) од 0,4 и 0,6%, а со цел уште еднаш да се провери претходно донесениот заклучок за оптималниот удел на катализаторот. Резултатите од испитувањата се прикажани во табелата III. Од добиените вредности за киселинскиот и сапонификациониот број може да се заклучи дека најниски вредности за нив се добиваат на температура од 220 °C, и тоа за двата употребени масени удела на катализаторот. При оваа температура се добива и највисок процент на моностеарат. Испитувањата се направени и на температури повисоки од 220 °C и е најдено дека при таа температура не доаѓа до битни промени на киселинскиот број, а се

Табела II.

Испитување на уделот* на катализаторот

1. ПАРАМЕТРИ НА РЕАКЦИЈАТА							
NaOH (w / %)	0	0,1	0,25	0,4	0,6	0,8	1
Температура (°C)	220	220	220	220	220	220	220
Време на реакцијата (h)	3	3	3	3	3	3	3
Стеаринска киселина : сорбитол (mol)	1,3 : 1	1,3 : 1	1,3 : 1	1,3 : 1	1,3 : 1	1,3 : 1	1,3 : 1
2. ХЕМИСКА АНАЛИЗА							
Киселински број (mg KOH/g)	76,3	65,5	26,4	8,2	8,4	8,7	6,6
Сапонификационен број (mg KOH/g)	196,0	185,5	171,7	163,6	147,0	169,0	145,8
3. ХРОМАТОГРАФСКА АНАЛИЗА (податоците се дадени во масени удели × 100)							
Изосорбид	0,02	—	0,40	0,29	0,29	0,38	0,61
1,4-сорбитан	0,29	0,01	1,14	2,58	2,32	1,60	4,93
Сорбитол	2,12	0,55	7,18	8,69	11,33	11,85	12,50
Стеаринска киселина	52,04	57,23	37,98	14,75	12,34	12,13	12,26
Палмитинска киселина	28,48	30,61	10,00	8,67	7,76	9,54	6,21
Недефинирано	3,17	3,68	5,97	0,80	2,88	0,79	1,99
Изосорбидмоностеарат	4,66	1,04	5,19	5,85	7,06	4,69	5,14
Изосорбидмонопалмитат	0,40	0,68	0,34	0,50	0,34	0,29	0,47
1,4-сорбитанмоностеарат	3,26	3,35	15,54	29,94	31,68	37,82	30,60
Сорбитолмоностеарат	1,06	2,04	6,34	14,20	13,13	12,63	10,93

Табела III.

Испитување на влијанието на температурата

1. ПАРАМЕТРИ НА РЕАКЦИЈАТА			
NaOH (w / %)	0,4	0,4	0,4
Температура (°C)	180	200	220
Време на реакцијата (h)	3	3	3
Стеаринска киселина : сорбитол (mol)	1,3 : 1	1,3 : 1	1,3 : 1
2. ХЕМИСКА АНАЛИЗА			
Киселински број (mg KOH/g)	99,30	42,90	7,40
Сапонификационен број (mg KOH/g)	163,60	152,10	153,10
3. ХРОМАТОГРАФСКА АНАЛИЗА (податоците се дадени во масени удели × 100)			
Изосорбид	—	0,39	0,25
1,4-сорбитан	0,13	2,34	1,89
Сорбитол	1,22	8,03	11,46
Стеаринска киселина	93,50	63,99	16,16
Палмитинска киселина	0,50	1,40	—
Недефинирано	0,14	1,48	2,42
Изосорбидмоностеарат	0,52	1,01	2,11
Изосорбидмонопалмитат	0,05	0,47	1,00
1,4-сорбитанмоностеарат	1,09	5,67	25,90
Сорбитолмоностеарат	1,64	14,46	29,21

Tabela IV.

Испитување на влијанието на времетраењето на реакцијата

1. ПАРАМЕТРИ НА РЕАКЦИЈАТА					
NaOH (w / %)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Температура (°C)	220	220	220	220	220
Време на реакцијата (h)	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
Стеаринска киселина : сорбитол (mol)	1,3 : 1	1,3 : 1	1,3 : 1	1,3 : 1	1,3 : 1
2. ХЕМИСКА АНАЛИЗА					
Киселински број (mg KOH/g)	16,42	7,37	2,92	2,85	1,20
Сапонификационен број (mg KOH/g)	129,45	153,06	142,80	136,00	143,07
3. ХРОМАТОГРАФСКА АНАЛИЗА (податоците се дадени во масени удели × 100)					
Изосорбид	1,00	0,25	0,42	0,35	0,65
1,4-сорбитан	1,30	1,89	3,38	2,90	4,04
Сорбитол	13,67	11,46	10,07	7,09	2,76
Стеаринска киселина	27,94	16,16	9,24	9,36	13,79
Палмитинска киселина	–	–	–	–	–
Недефинирано	1,45	2,42	3,20	3,02	2,88
Изосорбидмоностеарат	1,90	2,11	4,81	4,02	3,79
Изосорбидмонопалмитат	–	1,00	0,65	1,13	1,78
1,4-сорбитанмоностеарат	22,14	25,90	24,58	40,82	47,03
Сорбитолмоностеарат	24,32	29,21	31,42	23,15	15,00

Tabela V

Испитување на влијанието на молските односи на реактантите

1. ПАРАМЕТРИ НА РЕАКЦИЈАТА			
NaOH (w / %)	0,4	0,4	0,4
Температура (°C)	220	220	220
Време на реакцијата (h)	4,5	4,5	4,5
Стеаринска киселина : сорбитол (mol)	1,3 : 1	1 : 1	1 : 1
2. ХЕМИСКА АНАЛИЗА			
Киселински број (mg KOH/g)	1,20	2,17	1,73
Сапонификационен број (mg KOH/g)	143,07	129,96	126,80
3. ХРОМАТОГРАФСКА АНАЛИЗА (податоците се дадени во масени удели × 100)			
Изосорбид	0,65	0,57	0,18
1,4-сорбитан	4,04	3,74	2,24
Сорбитол	2,76	16,24	18,76
Стеаринска киселина	13,79	15,11	21,37
Палмитинска киселина	–	3,02	–
Недефинирано	2,88	3,54	2,08
Изосорбидмоностеарат	3,79	–	1,96
Изосорбидмонопалмитат	1,78	0,8	1,24
1,4-сорбитанмоностеарат	47,03	28,95	20,46
Сорбитолмоностеарат	15,00	20,45	24,56

добива темен и смолест продукт, поради што се смалува и приносот на естерот.

дуктот, а степенот на естерификација и составот остануваат исти.

Влијанието на времетраењето на реакцијата

Резултатите од испитувањата на влијанието на времетраењето на реакцијата се прикажани во табелата IV. Од добиените вредности за киселинскиот број може да се заклучи дека највисок степен на естерификација се постигнува при 4,5 часа времетраењето на реакцијата. Истиот заклучок може да се донесе и врз основа на постигнатата највисока вредност на процентот на моностеаратот. Продолжувањето на времетраењето на реакцијата доведува до потемнување на про-

Влијанието на молските односи на реактантите

Испитувањата се вршени при три соодносни на реактантите, и тоа: еквимоларен и вишок на еден од реактантите. Резултатите од испитувањата се прикажани во табелата V. Од добиените вредности за процентот на моностеарати може да се заклучи дека највисок процент се постигнува при вишок на стеаринската киселина, и тоа при моларен однос стеаринска киселина : D- сорбитол 1,3 : 1.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] S. Ropuszynski, J. Perka, *Wiad. Chem.*, **23** (5), 297 (1969).
- [2] U. S. Pat. 4,297,290
- [3] M. X. Gluzman, B. N. Daševska, G. M. Fridman. *Ж. прикл. химии*, **38**(10), 2319 (1965).
- [4] Ž. Vrbaški, *Dobijanje monoglicerida*, doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Beograd (1977).
- [5] M. Sahasrabudhe and R.R. Chadha, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **46**, 8 (1969).
- [6] R. Suffis, T. Sullivan and W. S. Henderson, *J. Soc. Cosm. Chem.*, **16**, 783, (1965)

Summary

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF SOME REACTION PARAMETERS ON THE ESTERIFICATION OF STEARIC ACID WITH D-SORBITOL

Liljana Anastasova, Fidanka Arsova, Maja Popova, Froska Anastasova*

Research Department, OHIS, 91000 Skopje, Macedonia;

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, The "Sv. Kiril i Metodij" University, 91000 Skopje, Macedonia.

Key words: sorbitanmonostearat, D-sorbitol, stearic acid, sintesis

The results of the influence of certain reaction parameters (e.g. catalyser, concentration, molar ratio, temperature) on the esterification of stearic acid with D-sorbitol are shown. The optimal reaction parameters are determined.

The esterification degree was monitored through determination of the acid and saponification numbers while the reaction product content was determined by gas-chromatographic analysis.