



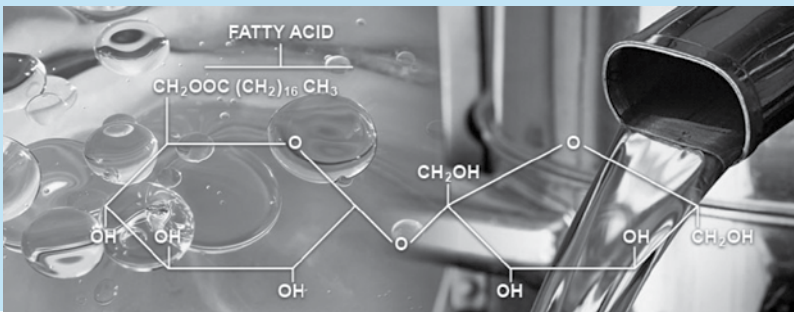
الکل‌های چرب

فاطمه شفاهی، کارشناس ارشد شیمی معدنی
و معلم شیمی سمنان

اشاره

الکل‌های چرب، ترکیب‌هایی با زنجیر کربنی بلند و جرم مولی زیاد هستند. این ترکیب‌ها به‌عنوان سوخت، پاک‌کننده و مواد مؤثر سطحی در صنایع غذایی، پزشکی، بهداشتی و آرایشی، داروسازی، نساجی و چرم‌سازی کاربرد دارند. این الکل‌ها از آبکافت تری‌گلیسریدهای موجود در چربی‌ها و روغن‌های طبیعی مانند روغن نارگیل، روغن هسته نخل (روغن پالم) و چربی نهنگ تولید می‌شوند.

کلیدواژه‌ها: الکل چرب، الکل بلند زنجیر، مواد مؤثر سطحی



مقدمه

کرچک^۱ و چربی نهنگ به دست می‌آیند. در نتیجه آبکافت تری‌گلیسریدهای موجود در این روغن‌ها در حضور سدیم هیدروکسید، یا از راه کاهش تری‌گلیسریدها در حضور سدیم و یک الکل به‌عنوان دهنده هیدروژن، الکل‌های چرب تولید می‌شوند. همچنین با استفاده از مواد اولیه پتروشیمیایی و فرایندهای مختلف شیمیایی مانند فرایند زیگلر^۲، هیدروفرمیل‌دار کردن^۳ (OXO) و هیدروژن‌دار کردن اسیدهای چرب - که از واکنش اکسایش هیدروکربن‌های پارافینی تهیه شده‌اند- نیز تولید می‌شوند [۲].

مواد مؤثر سطحی

مواد مؤثر سطحی برای انسان در حوزه‌های بهداشت، مراقبت شخصی و شست‌وشوی لباس‌ها اهمیت زیادی دارند. این مواد معمولاً ترکیب‌هایی آلی هستند که هم گروه‌های آبگریز دارند و هم از گروه‌های آبدوست برخوردارند. بنابراین به‌طور ناچیز در آب و حلال‌های آلی حل می‌شوند. این مواد، کشش سطحی آب را به وسیله جذب سطحی، در فصل مشترک هوا-آب یا روغن-آب

الکل‌های چرب یا الکل‌های بلند زنجیر، وزن مولکولی زیاد دارند. این الکل‌ها ممکن است ۶ تا بیش از ۲۵ کربن داشته باشند. از مهم‌ترین الکل‌های چرب اقتصادی می‌توان لوریل الکل^۴، میریستیل الکل^۵، اولئیل الکل^۶ و استاریل الکل^۷ را نام برد. الکل‌های چرب مایع‌هایی روغنی‌شکل هستند که در حالت خالص، بی‌رنگ‌اند و در حالت ناخالص، رنگ زرد دارند یا به‌صورت جامدهای مومی‌شکل دیده می‌شوند. برخی از الکل‌های چرب، سیر نشده و برخی شاخه‌دار هستند. این ترکیب‌ها به‌عنوان سوخت، پاک‌کننده و به‌طور گسترده در صنایع غذایی، پزشکی، مواد بهداشتی و آرایشی، داروسازی، نساجی، چرم‌سازی و... به‌عنوان مواد مؤثر سطحی در امولسیون‌ها و ریزامولسیون‌ها، برای ایجاد پوشش یا یک مخلوط یکنواخت، کاربرد دارند [۱ و ۲]. مولکول‌های مواد مؤثر سطحی^۸ در ساختار خود دو بخش آبگریز و آبدوست دارند که باعث کاهش کشش سطحی در مرز مشترک روغن-آب یا هوا-آب می‌شوند.

الکل‌های چرب از چربی‌ها و روغن‌های طبیعی مانند روغن نارگیل، روغن هسته نخل^۹ (روغن پالم)، روغن کلزا^{۱۰}، روغن

مولکول‌های مواد مؤثر تمایل زیادی به تجمع در مرز مشترک دو فاز دارند. این رفتار از ساختار دو بخشی آن‌ها نتیجه می‌شود

هستند اما هومولوگ‌های سنگین‌تر بعدی موادی نرم تشکیل می‌دهند. تترادکانول (مریستیل الکل) و الکل‌های سنگین‌تر ظاهری مومی شکل دارند. الکل‌های چرب سیرشده، در شبکه اورتورومبیک بلوری می‌شوند و هومولوگ‌های همه آن‌ها، چگالی کمتر از آب دارند. الکل‌های چرب سنگین معمولاً بدون بو هستند. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی الکل‌های چرب خطی در جدول ۱ خلاصه شده است. دمای ذوب و جوش آن‌ها با افزایش طول زنجیره کربنی افزایش، و انحلال‌پذیری آن‌ها در آب کاهش می‌یابد اما به دلیل وجود گروه عاملی هیدروکسیل، انحلال‌پذیری آن‌ها از هیدروکربن‌های هم‌کربن خود بیشتر است [۲].

جدول ۱ خواص فیزیکی و شیمیایی برخی الکل‌های چرب

نام آیوپاک	فرمول مولکولی	M	نقطه ذوب	نقطه جوش
۱. هگزانول	$C_6H_{14}O$	۱۰۲/۲	-۵۲	۱۵۷
۲. هپتانول	$C_7H_{16}O$	۱۱۶/۲	-۳۰	۱۷۶
۱. اکتانول	$C_8H_{18}O$	۱۳۰/۲	-۱۶	۱۹۵
۱. نونانول	$C_9H_{20}O$	۱۴۴/۳	-۴	۲۱۳
۱. دکانول	$C_{10}H_{22}O$	۱۵۸/۳	۷	۲۳۰
۱. اون دکانول	$C_{11}H_{24}O$	۱۷۲/۳	۱۶	۲۴۵
۱. دو دکانول	$C_{12}H_{26}O$	۱۸۶/۳	۲۳	۲۶۰
۱. تری دکانول	$C_{13}H_{28}O$	۲۰۰/۴	۳۰	۲۷۶
۱. تترادکانول	$C_{14}H_{30}O$	۲۱۴/۴	۳۸	۲۹۲

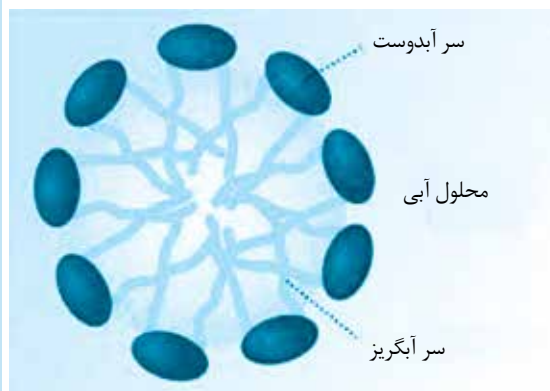
با افزایش طول زنجیره کربنی، اثر قطبیت گروه هیدروکسیل کاهش می‌یابد، چنان‌که اکتانول به مقدار کم در آب حل می‌شود اما دکانول و الکل‌های چرب سنگین‌تر، در آب حل نمی‌شوند. با وجود این، اکتادکانول و الکل‌های چرب سنگین‌تر هنگام ذخیره شدن می‌توانند بخار آب موجود در هوا را جذب کنند. حلال‌های آلی معمولی مانند الکل‌های سبک‌تر و دی‌اتیل اتر حلال‌های مناسبی برای الکل‌های چرب هستند.

خواص شیمیایی الکل‌های چرب

اهمیت صنعتی الکل‌های چرب براساس واکنش‌های زیادی است که گروه هیدروکسیل می‌تواند انجام دهد. در این واکنش‌ها کربوکسیلیک اسید، استر، آلدئید، اتر، آمین و ... تولید می‌شود [۲].

الکل‌های چرب بر اثر اتوکسیل‌دار شدن با اتیلن اکسید، اترسولفات و اتوکسیلات تولید می‌کنند که در صنعت تولید مواد شوینده بسیار کاربرد دارند. الکل‌های چرب در شرایط معمولی در برابر اکسایش مقاوم هستند، اما در حضور اکسیدکننده‌های

کاهش می‌دهند. مولکول‌های مواد مؤثر سطحی می‌توانند در محلول به هم پیوندند و توده‌ای به نام میسل^{۱۱} تشکیل دهند، شکل ۱. دُم میسل‌ها به تشکیل یک هسته، شبیه یک قطره روغن می‌پردازد در حالی که سر یونی آن‌ها یک پوسته بیرونی را می‌سازد که تماس با آب را بهبود می‌بخشد. این ترکیب‌ها کاربردهای گوناگونی در صنایع غذایی، نفت و گاز، پتروشیمی، پزشکی، لوازم بهداشتی، داروسازی و نساجی دارند.



▲ شکل ۱ تشکیل میسل

مولکول‌های مواد مؤثر تمایل زیادی به تجمع در مرز مشترک دو فاز دارند. این رفتار از ساختار دو بخشی آن‌ها نتیجه می‌شود چنان‌که یک بخش آن‌ها در حلال، حل می‌شود ولی بخش دیگر آن در حلال، نامحلول است. مواد مؤثر سطحی به انواع آنیونی، کاتیونی و غیر یونی طبقه‌بندی می‌شوند. الکل‌های چرب از جمله مواد مؤثر غیر یونی هستند که یونیده نمی‌شوند و معمولاً با حلال‌های آلی بر هم کنش مؤثر دارند، شکل ۲.



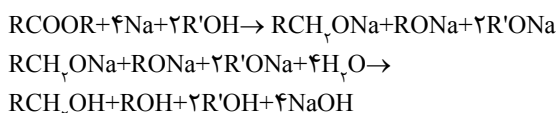
▲ شکل ۲ انواع مواد فعال سطحی

اتمی که در گروه عاملی آبدوست قرار دارد دارای جفت الکترون ناپیوندی است و می‌تواند نقش یک باز لوییس را در برابر اتمی مانند آلومینیم، به‌عنوان یک اسید لوییس، بازی کند و پیوند تشکیل دهد. پایدارسازی معمولاً به کمک ایجاد ممانعت فضایی میان دنباله‌های آلی یا میسل‌ها، که درون حلال آلی قرار دارند، ایجاد می‌شود.

خواص فیزیکی الکل‌های چرب

الکل‌های چرب سیرشده تا دو دکانول، مایع‌هایی بی‌رنگ و شفاف

هم زدن جدا می شوند و سرانجام الکل ها شسته و تقطیر می شوند.



ROH در واکنش نخست به عنوان دهنده هیدروژن عمل می کند. این واکنش تا دهه ۱۹۵۰ برای تهیه الکل های چرب سیرنشده به ویژه اولئیل الکل استفاده می شد اما امروزه این الکل ها از فرایندهای هیدروژن دار شدن کاتالیزی انتخابی، با مواد اولیه ارزان قیمت تولید می شوند و از واکنش کاهش با سدیم فقط در موارد خاص استفاده می شود [۲].

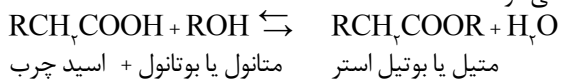
* هیدروژن دار کردن مواد خام یا طبیعی

برای تولید الکل های دوازده تا چهارده کربنی، از روغن نارگیل و روغن هسته نخل استفاده می شود. روغن سویا، روغن هسته نخل و روغن نهنگ منبع اصلی برای تهیه الکل شانزده تا هجده کربنی هستند. روغن کلزا که غنی از اروسیک اسید است در تولید الکل های چرب بیست تا بیست و دو کربنی استفاده می شود. پیش از هیدروژن دار کردن، آلاینده هایی مانند فسفاتیدها، استرول ها و فراورده های اکسایش، ذرات دانه، خاک و آب از روغن جدا می شوند. سپس تری گلیسرید پالایش و آبکافت می شود. هیدروژن دار شدن مستقیم تری گلیسرید ممکن است در شرایط واکنش منجر به کاهش آن و تبدیل گلیسرین به پروپیلن گلیکول و پروپانول شود که ارزش تجارتي ندارند زیرا در این فرایند هیدروژن و کاتالیزگر بیشتر مصرف می شود. بنابراین هیدروژن دار شدن تری گلیسرید از نظر صنعتی مورد استفاده قرار نمی گیرد.

استرهای اسید چرب به دو روش تولید می شوند که به این قرارند:

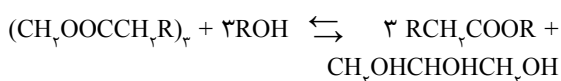
* استری شدن اسیدهای چرب آزاد

استری شدن اسیدهای چرب توسط واکنش تعادلی زیر انجام می شود:



* ترانس استری شدن تری گلیسریدها

واکنش ترانس استری شدن تری گلیسریدها در حضور کاتالیزگر قلیایی انجام می شود. شبیه استری شدن، این واکنش یک واکنش تعادلی است که با افزایش متانول یا حذف گلیسرین به سمت تولید استر پیش می رود [۲].



+ اسید چرب متیل استر ← چربی، روغن یا تری گلیسرید متانول

سنتز الکل به روش زیگلر، شامل اولیگومر کردن اتیلن با تری اتیل آلومینیم و سپس اکسایش آن است

قوی، با اکسیژن هوا ترکیب می شوند و آلدئید و کربوکسیلیک اسید تولید می کنند.

تهیه الکل های چرب

* تهیه از منابع طبیعی

دو گروه از مواد طبیعی که برای تهیه الکل های چرب استفاده می شوند عبارتند از:

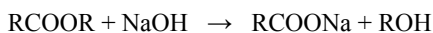
چربی ها و روغن ها با منشأ گیاهی یا حیوانی که همان اسیدهای چرب به شکل تری گلیسرید هستند که پس از هیدروژن دار شدن به الکل چرب تبدیل می شوند.

استرهای مومی به دست آمده از روغن نهنگ که با یک آبکافت ساده یا کاهش با سدیم، به الکل چرب تبدیل می شوند. امروزه برای حفاظت از جمعیت نهنگ ها و وال ها از روغن گیاه جوجوبا که حاوی استرهای مومی است، استفاده می شود.

بیشتر ترکیب های شیمیایی چرب که از منابع طبیعی به دست می آیند دوازده تا هجده اتم کربن دارند. از آنجا که بیشتر ترکیب های فعال کننده سطحی، دوازده تا چهارده اتم کربن دارند و به دلیل گسترش مصرف این ترکیب ها، فرایندهای پتروشیمیایی و کشت و پرورش فراورده های جدید گیاهی به منظور تولید الکل های چرب توسعه پیدا کرده است.

الکل های سنگین تر با تعداد بیست تا بیست و دو کربن، از تخم شلغم روغنی یا روغن ماهی به دست می آیند. الکل های چرب سیرنشده در حضور برخی کاتالیزرها تولید می شوند. کربوکسیلیک اسیدهای موجود در روغن کرچک به منظور تولید دی اول ها استفاده می شوند.

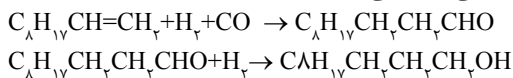
- آبکافت استرهای مومی امروزه استفاده از این روش به تهیه الکل های چرب محدود شده است. از گرم کردن روغن نهنگ با سدیم هیدروکسید غلیظ در دمای حدود ۳۰۰°C، الکل چرب و صابون تولید می شود. با تقطیر می توان الکل های چرب سیرنشده شانزده تا بیست کربنی را از صابون جدا کرد. از آنجا که ۷۰ درصد روغن نهنگ را استرهای مومی تشکیل می دهد، بازده تولید الکل در این روش به ۳۵ درصد می رسد.



- کاهش استرهای مومی با سدیم این روش در سال ۱۹۰۲ توسط بواله و بلانک^{۱۲} معرفی شد و در سال ۱۹۲۸ در مقیاس صنعتی و برای تولید انبوه به موفقیت رسید. در این روش سدیم مذاب در یک حلال بی اثر ریخته می شود. سپس به آرامی استر و الکل را به آن می افزایند. با کامل شدن واکنش، آلکوکسیدها با

اگر گروه هیدروکسیل در الکل‌های چرب با گروه‌های آلدوست بزرگ‌تر جایگزین شود قطبیت آن نیز زیاد می‌شود و مواد مؤثر سطحی به دست می‌آیند

یازده کربنی تولید می‌شود.



* هیدروژن دار شدن اسیدهای چرب

این روش روی اسیدهای چرب تولید شده از واکنش اکسایش هیدروکربن‌های پارافینی انجام می‌شود. این فرایند که پیش از سال ۱۹۴۰ در آلمان توسعه یافت، در کشورهای اروپای شرقی برای تهیه صنعتی اسیدهای چرب استفاده می‌شود. حدود ۵ تا ۱۰ درصد این اسیدهای چرب مصنوعی به الکل‌های چرب خطی و نوع اول تبدیل می‌شوند.

مخلوطی از هیدروکربن‌های پارافینی در دمای بالاتر از ۱۰۰ در حضور کاتالیزگر منگنز، اکسید می‌شوند و مخلوط پیچیده‌ای شامل آلدئید، کتون، استر، کربوکسیلیک اسیدها و ... تولید می‌کنند. از آنجا که فراورده‌های جانبی را نمی‌توان از راه تقطیر یا روش‌های دیگر، از کربوکسیلیک اسیدها جدا کرد، این روش در تهیه الکل‌های چرب کاربردی محدود دارد [۲].

کاربردها

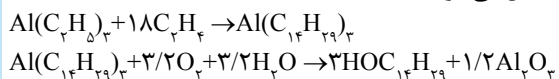
در اروپای غربی تنها ۵ درصد الکل‌های چرب به صورت مستقیم کاربرد دارند و ۹۵ درصد آن به شکل مشتقات الکل استفاده می‌شوند. ویژگی آمفیپاتیک الکل‌های چرب که نتیجه ترکیبی از بخش چربی دوست غیرقطبی زنجیر کربنی و بخش آلدوست قطبی گروه هیدروکسیل است به این ترکیبها ویژگی فعالیت سطحی می‌بخشد.

در ۷۰ تا ۷۵ درصد مواد مؤثر سطحی در پاک کننده‌ها، از الکل‌های چرب استفاده می‌شوند. با توجه به ویژگی‌های الکل‌های چرب، این ترکیبها در امولسیون‌ها و ریزامولسیون‌ها نیز کاربرد دارند، شکل ۳.

الکل‌های چرب در شرایط معمولی در برابر اکسایش مقاوم هستند، اما در حضور اکسیدکننده‌های قوی، با اکسیژن هوا ترکیب می‌شوند و آلدئید و کربوکسیلیک اسید تولید می‌کنند

* استفاده از مواد اولیه پتروشیمیایی

تهیه الکل با استفاده از فرایند زیگلر در این فرایند از ترکیب‌های آلی آلومینیم استفاده می‌شود. کارل زیگلر در سال ۱۹۵۵ این روش را برای تهیه الکل‌های چرب استفاده کرد. سنتز الکل به روش زیگلر، شامل اولیگومر کردن اتیلن با تری‌اتیل آلومینیم و سپس اکسایش آن است. تری‌اتیل آلومینیم از واکنش آلومینیم، اتیلن و گاز هیدروژن به دست می‌آید. در این فرایند ۶۶ درصد تری‌اتیل آلومینیم بازیافت می‌شود و فقط ۳۳ درصد آن برای تهیه الکل چرب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳]. تری‌اتیل آلومینیم با اتیلن واکنش می‌دهد و تری‌آکیل آلومینیم با وزن مولکولی بالا تولید می‌کند. تری‌آکیل آلومینیم پس از اکسایش در هوا، در جریان آبکافت به آلومینیم اکسید و الکل تبدیل می‌شود.



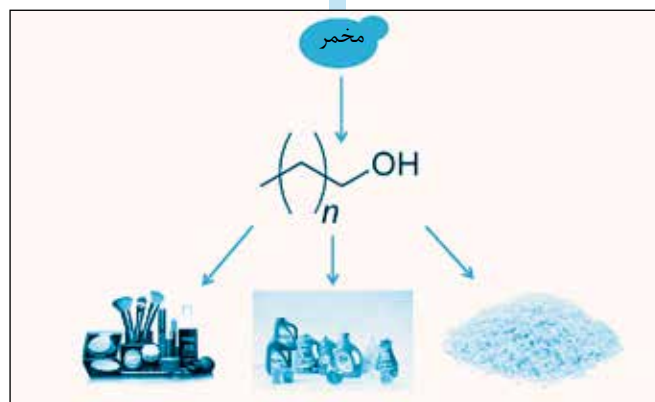
در فرایند زیگلر دمای واکنش بر وزن مولکولی الکل اثر می‌گذارد. اگر دما در محدوده ۶۰ تا ۱۲۰ درجه سلسیوس باشد جرم مولی تری‌آکیل آلومینیم بیشتر می‌شود. در حالی که دمای بالاتر تا ۱۵۰°C، شرایط را برای تشکیل زنجیره آلفا-ولفین فراهم می‌کند. در دماهای بالاتر از ۱۵۰°C دیمرشدن آلفا-ولفین رخ می‌دهد.

ب- فرایند OXO یا هیدروفرمیل دار شدن

این روش، فرایندی صنعتی برای تولید آلدئید از آلکن است. برای نمونه، بر اثر واکنش هیدروفرمیل دار شدن ۱-دکن، الکل



شکل ۳ انواع امولسیون و امولسیون کننده



جدول ۲ کاربردهای لوریل الکل

کاربرد	صنعت
انواع مختلف لوریل الکل اتوکسیل دار به عنوان ماده خام پایه برای تولید شامپوها و پاک کننده‌های پوست	شوینده‌ها
به عنوان ماده خام پایه برای تولید شامپوها و پاک کننده‌های پوست	مواد آرایشی - بهداشتی
به عنوان پاک کننده اولیه پشم، روان کننده و خشک کننده	نساجی
به عنوان عامل مرطوب کننده و جاذب	کاغذ
به عنوان عامل پایدار کننده	لاستیک
به عنوان امولسیون کننده	کشاورزی
به عنوان چربی زدا در دباغی چرم	چرم سازی
به عنوان عامل مرطوب کننده و امولسیون کننده	رنگ

*** بی‌نوشت‌ها**

1. lauryl Alcohol
2. myristyl Alcohol
3. oleyl Alcohol
4. stearyl Alcohol
5. surface active agent
6. palm Oil
7. rapeseed Oil
8. castor Oil
9. Ziegler-Alcohol-Processes
10. hydroformylation
11. micelle
12. Bouveault & Blanc
13. amphiphilic

*** منابع**

1. Borodina, I.; Holkenbrink, C.; Dam, M. I.; Löfstedt, C. Methods for producing fatty alcohols and derivatives thereof in yeast. 2018, IPC No. C12N9/02; C12P7/04.
2. Presents , Z. All about fatty alcohols Saturated Fatty Alcohols Copyright © 2000 by CONDEA.
3. en.wikipedia.org/wiki/Ziegler- process
4. www.iran-Polymer.ir
5. Veenstra, G.; Webb, C.; Sanderson, H.; Belanger, S.E.; Fisk, P.; Nielsen, A.; Kasai, Y.; Willing, A.; Dyer, S.; Penney, D.; Certa, H.; Stanton, K.; Sedlak, R. 2009 May;72(4):1016-30. Doi: 10.1016/j.ecoenv.2008.07.012. Epub 2009 Feb 23.

در امولسیون‌های آرایشی مانند کرم‌ها و شوینده‌ها، الکل‌های چرب به عنوان پوشش‌دهنده، در ایجاد یک مخلوط یکنواخت به کار می‌روند. اگر گروه هیدروکسیل در الکل‌های چرب با گروه‌های آبدوست بزرگ‌تر جایگزین شود قطبیت آن نیز زیاد می‌شود و مواد مؤثر سطحی به دست می‌آیند.

کاربرد لوریل الکل در جدول ۲ خلاصه شده است [۴].

الکل‌های چرب و سلامتی

خطر الکل‌های چرب برای سلامتی انسان با ایجاد التهاب این ترکیب‌ها در ارتباط است. التهاب ایجاد شده توسط الکل‌های چرب، به طول زنجیر کربنی آن‌ها بستگی دارد. الکل‌های شش تا یازده کربنی در بدن انسان ایجاد التهاب می‌کنند. اگر طول زنجیر کربنی الکل متوسط و در حد دوازده تا شانزده کربن باشد، تحریک خفیف است و اگر تعداد کربن‌ها بیش از هجده باشد، آن ترکیب چندان تحریک کننده نیست [۵].