

Κεφάλαιο 5 – Λίπη και Έλαια

Σύνοψη

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται όλες οι σημαντικές πηγές λιπών – λαδιών για τα οποία υπάρχει σχετικό ενδιαφέρον στην παραγωγή πρώτων υλών στη βιομηχανία. Η κυριότερη χρήση των λιπαρών αλκοολών είναι η παραγωγή των τασενεργών μέσων, τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαποικοδομήσιμων απορρυπαντικών. Λιπαρά οξέα με 8-18 άτομα άνθρακα με κατεργασία με αμμωνία μετατρέπονται σε αμίδια. Τα ίδια τα αμίδια χρησιμοποιούνται, επίσης, κατά την παραγωγή των πλαστικών. Τα διβασικά οξέα χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πολυαμιδίων με μοναδικές συγκολλητικές και επικαλυπτικές ιδιότητες. Τα λιπαρά οξέα χρησιμοποιούνται είτε ως ελεύθερα είτε ως άλατα στη βιομηχανία των καλλυντικών και των πρόσθετων στα λιπαντικά. Η γλυκερόλη χρησιμοποιείται, κυρίως, σε φάρμακα, καλλυντικά και τρόφιμα. Η παρασκευή σάπωνα γίνεται με σαπωνοποίηση του λίπους με καυστικό νάτριο και διαχωρισμό του με εξάλατωση από την υδατική φάση, η οποία περιέχει τη γλυκερίνη που ανακτάται με εξάτμιση και απόσταξη υπό κενό.

Προαπαιτούμενη γνώση

Για να γίνει κατανοητό το κεφάλαιο αυτό χρειάζονται γνώσεις από την οργανική χημεία σχετικές με τα λίπη και λάδια (ονοματολογία, αντιδράσεις), καθώς και στοιχεία χημικών διεργασιών.

Τα φυσικά λίπη και έλαια είναι μονο-, δι- ή τριγλυκερίδια, δηλαδή εστέρες της γλυκερόλης με κορεσμένα ή ακόρεστα λιπαρά οξέα. Μπορεί να είναι ζωικής ή φυτικής προέλευσης και έχουν το γενικό τύπο:



Συνήθως, είναι μικτά τριγλυκερίδια, δηλαδή εστέρες της γλυκερόλης με περισσότερα του ενός λιπαρά οξέα. Στον **Πίνακα 5.1** δίνονται τα σπουδαιότερα και συνηθέστερα απαντώμενα λιπαρά οξέα [1].

Οι σημαντικότερες αντιδράσεις των λιπών και ελαίων, που οδηγούν σε χρήσιμες πρώτες ύλες ή προϊόντα, φαίνονται στο σχήμα **5.1** όπου δίνεται ο τρόπος ανάκτησης των σημαντικότερων προϊόντων που προκύπτουν από αυτές.

Σάπωνες. Η παρασκευή σάπωνα γίνεται, ως γνωστό, με σαπωνοποίηση του λίπους με καυστικό νάτριο (20%) σε θερμοκρασία βρασμού για μερικές ώρες και διαχωρισμό του με εξάλατωση (NaCl) από την υδατική φάση, η οποία περιέχει τη γλυκερίνη που ανακτάται με εξάτμιση και απόσταξη υπό κενό. Σάπωνες παράγονται, επίσης, από εξουδετέρωση ελεύθερων λιπαρών οξέων, όπως αναφέρεται αμέσως παρακάτω.

Λιπαρά οξέα ευθείας αλυσίδας (C₁₆-C₁₈)-Γλυκερόλη. Σήμερα, για την ανάκτηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων, αντί της σαπωνοποίησης προτιμάται η υδρόλυση του λίπους. Αυτή γίνεται με υπέρθερμο ατμό (1 μ.β./1,5 μ.β. λίπους) στους 230°C (30 Atm) για 2-4 h, οπότε λαμβάνεται μίγμα λιπαρών οξέων, τα οποία επιπλέον, και υδατικό διάλυμα γλυκερόλης (12-15%).

Μοριακός τύπος	Όνομα	Σημείο °C τήξεως	Θέση διπλή διπλού δεσμού και στερεοχημεία
n-C ₁₁ H ₂₃ COOH	Λαυρικό	44.2	—
n-C ₁₃ H ₂₇ COOH	Μυριστικό	53.9	—
n-C ₁₅ H ₃₁ COOH	Παλμιτικό	63.1	—
n-C ₁₇ H ₃₅ COOH	Στεατικό	69.6	—
n-C ₁₇ H ₃₃ COOH	Ελαϊκό ^α	16.0	cis-9
n-C ₁₇ H ₃₁ COOH	Λινελαϊκό ^α	-9.5	cis-9, cis-12
n-C ₁₇ H ₂₉ COOH	Λινολενικό ^α	-11.3	cis-9, cis-12, cis-15
n-C ₁₇ H ₂₉ COOH	α-Ελαιοστεατικό	48.5	cis-9, trans-11, trans-13
n-C ₁₇ H ₅ (OH)COOH	Ρικινολεικό ^α	5.0	cis-9

α: Ελαϊκό οξύ: CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH

Λινελαϊκό οξύ: CH₃(CH₂)₄CH=CH-CH₂-CH=CH(CH₂)₇COOH

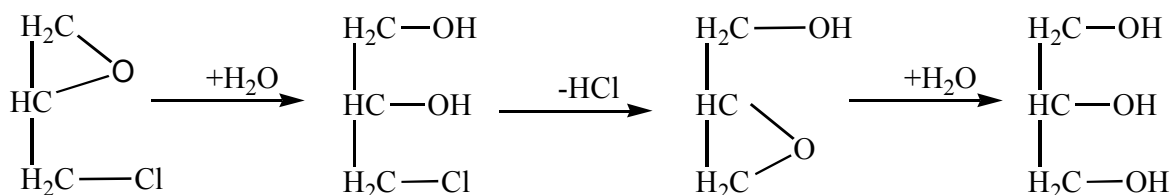
Λινολενικό οξύ: CH₃CH₂CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH(CH₂)₇COOH

Ρικινολεικό οξύ: (12-υδροξυελαϊκό): CH₃(CH₂)₄CH₂CH(OH)CH₂CH=CH(CH₂)₇COOH

Πίνακας 5.1 Συνήθη λιπαρά οξέα

Με συμπύκνωση του υδατικού διαλύματος και απόσταξη υπό κενό του συμπυκνώματος λαμβάνεται γλυκερόλη καθαριότητας ≤ 99% (φαρμακευτική 99%).

Η γλυκερόλη στο παρελθόν λαμβανόταν, κυρίως, ως παραπροϊόν της σαπωνοποίησης του λίπους. Εντούτοις, όταν από το 1940 άρχισαν τα συνθετικά απορρυπαντικά να εισβάλλουν στην αγορά, η παραγωγή σαπουνιού από τα λιπαρά οξέα ελαττώθηκε και η παραγόμενη με αυτό τον τρόπο γλυκερόλη δεν μπορούσε πλέον να καλύψει την αυξανόμενη ζήτηση. Έτσι, αναπτύχθηκαν μέθοδοι συνθετικής παραγωγής της από αλλυλοχλωρίδιο ή επιχλωρυδρίνη με υδρόλυση με 10% καυστικό νάτριο υπό πίεση και θερμοκρασία 100-200°C.



(5.2)

Το υδατικό διάλυμα της γλυκερόλης συμπυκνώνεται και αποστάζεται, οπότε λαμβάνεται γλυκερόλη καθαρότητας 98-99%.

Η γλυκερόλη χρησιμοποιείται, κυρίως, σε φάρμακα, καλλυντικά, τρόφιμα, για την παραγωγή αλκυδικών ρητινών, αφρωδών πολυουρεθανών, σελλοφάνης (ως πλαστικοποιητής), εκρηκτικών (νιτρογλυκερίνη) κ.λ.π.

Τα λιπαρά οξέα, τα οποία διαχωρίζονται από τον υδρολυτή, ανακτώνται καθαρά με απόσταξη υπό κενό (175-225°C, 4 Torr) είτε ως μίγμα είτε ως επιθυμητό κλάσμα, π.χ. στεατικού οξέος (C₁₈) με προσμίξεις από τα εκατέρωθεν ομόλογά του. Η παραγωγή αυτή των λιπαρών οξέων είναι φθηνότερη απ' ό,τι με συνθετικές μεθόδους.

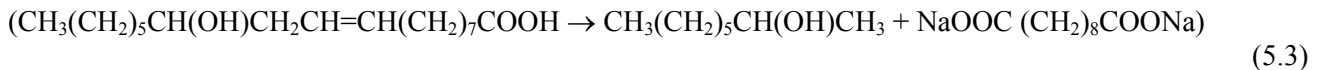
Το μίγμα των καθαρών λιπαρών οξέων χρησιμοποιείται για την παραγωγή σαπώνων με εξουδετέρωσή του με πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου (50%).

Λιπαρά οξέα ανακτώνται, επίσης, ως μεθυλεστέρες με μετεστεροποίηση λιπαρής ύλης-τριγλυκερίδια με θέρμανση (1h) με απόλυτη μεθανόλη, παρουσία καταλύτη μεθυλικού νατρίου, με σύγχρονη ελευθέρωση

της γλυκερόλης (1h). Η λιπαρή ύλη προηγουμένως ξηραίνεται (150°C, 120 Torr) για αποφυγή καταστροφής του ακριβού καταλύτη. Το μίγμα της μετεστεροποίησης διαχωρίζεται στην επάνω στιβάδα, η οποία περιέχει τους εστέρες και μέρος της μεθανόλης, που απομακρύνεται με πλύση με νερό, όπως και ο καταλύτης (σχήμα 5.1).

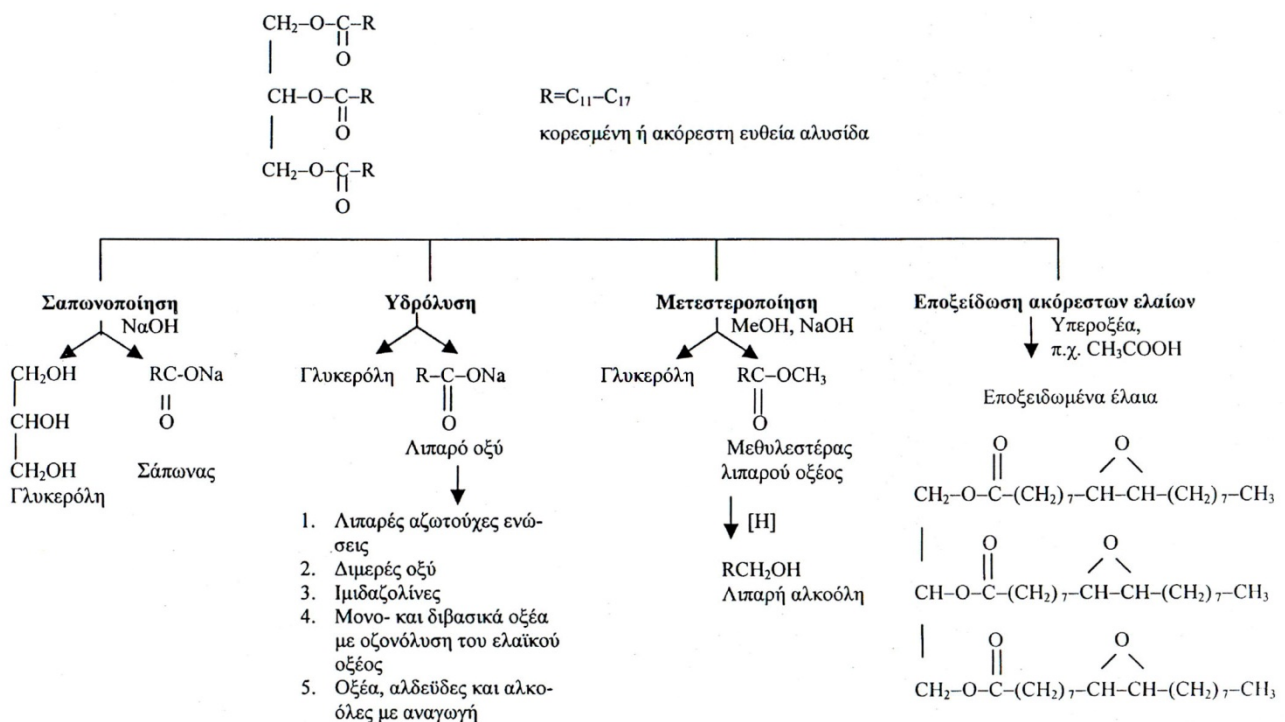
Τα λιπαρά οξέα χρησιμοποιούνται είτε ως ελεύθερα, π.χ. στεατικό οξύ σε κεριά παραφίνης είτε ως άλατα, π.χ. στεατικό Ca, Ba, Zn ή διβασικός στεατικός Pb [(C₁₇H₃₅COO)₂Pb.2PbO] ως σταθεροποιητές του PVC, στεατικό Mg σε πούδρες προσώπου, στεατικό Li αυξάνει το ιξώδες λιπαντικών, κ.ά.

Ρικινολεϊκό οξύ. Αυτό ανακτάται, όπως παραπάνω, από το ρετινόλαδο (φυτικό έλαιο, Castor oil) και χρησιμοποιείται για την παραγωγή της 2-οκτανόλης και του σεβακικού οξέος με σύντηξη με καυστικό νάτριο



Το σεβακικό οξύ με πολυσυμπύκνωσή του με εξαμεθυλενοδιαμίνη δίνει το νάυλον -6,10. Ακόμα δεν έχει εφαρμοσθεί μέθοδος συνθετικής παραγωγής του σεβακικού οξέος, και το υψηλό κόστος αυτού οδήγησε σε ελάττωση της παραγωγής του νάυλον -6,10 προς όφελος του νάυλον -6.

Ο μεθυλεστέρας του ρικινολεϊκού οξέος χρησιμοποιείται, επίσης, για τη μετατροπή του με ξηρή απόσταξη (450°C) σε κ-επτανοαλδεΐδη και ενδεκανοϊκό οξύ CH₂=CH(CH₂)₈COOH, το οποίο δίνει το ω-αμινοενδεκανοϊκό οξύ (H₂N(CH₂)₁₀COOH). Από αυτό με πολυσυμπύκνωση παράγεται το νάυλον-11. Το ρικινολεϊκό οξύ, ως άλας ψευδαργύρου, χρησιμοποιείται ως μυκητοκτόνο για τα πόδια.



Σχήμα 5.1 Χημικές αντιδράσεις των λιπών και ελαίων.

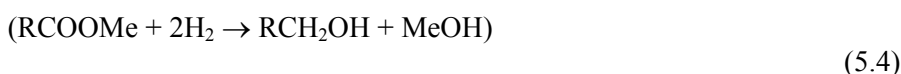
Αζελαϊκό (HOOC(CH₂)₇COOH) και **πελαργονικό οξύ** (CH₃(CH₂)₇COOH). Παράγονται από οξονόλυση του ελαϊκού οξέος, όπως αναπτύσσεται στο κεφάλαιο της οξειδωσης. Το πρώτο χρησιμοποιείται στην παρασκευή πολυμερών και εστέρων ως συνθετικών λιπαντικών, π.χ. διϊσοδεκυλο-αζελαϊκός εστέρας, με ιδιότητες ανώτερες αυτών που παράγονται από το πετρέλαιο. Τα καρβονικά οξέα με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα

δεν υπάρχουν στη φύση και είναι σπάνια στη βιομηχανική χημεία. Αυτά είναι περισσότερα τασενεργά των αντίστοιχων ατόμων με άρτιο αριθμό άνθρακα.

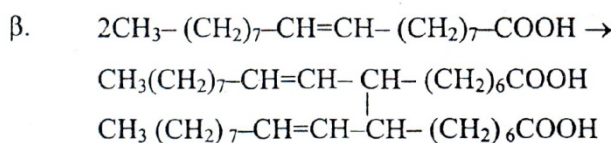
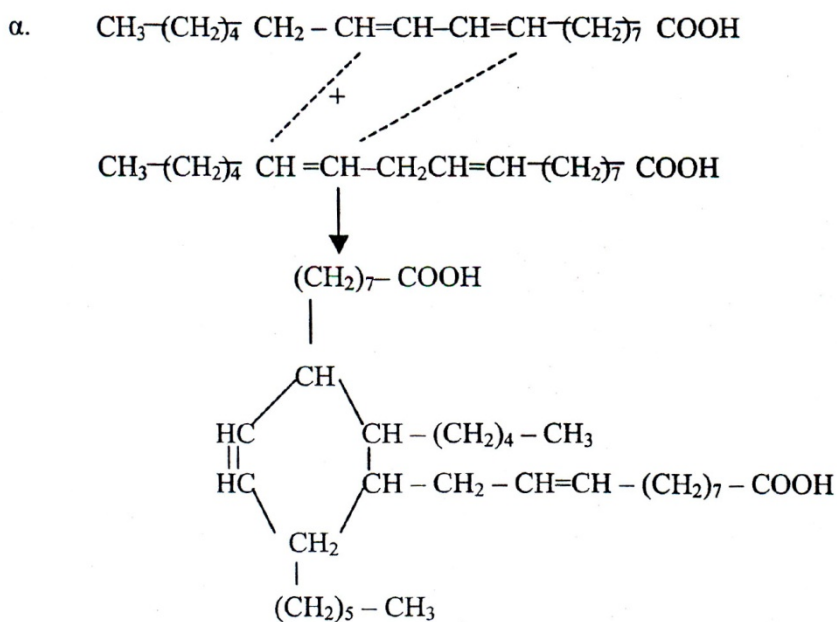
«Διμερές» οξύ: Ο Ο διμερισμός του λινελαϊκού οξέος δίνεται στο σχήμα 5.2 α. Δύο μόρια λινελαϊκού οξέος με δύο διπλούς δεσμούς δίνουν αντίδραση Diels-Alder κυκλοεξένιο με 4 πλευρικές αλυσίδες. Εντούτοις, το λινελαϊκό οξύ είναι ακριβό και υπάρχει σε σχετικά μικρές ποσότητες. Έτσι, αναπτύχθηκε μέθοδος διμερισμού του φτηνότερου ελαϊκού οξέος με ένα διπλό δεσμό (σχήμα 5.2 β). Αυτό με θέρμανση και παρουσία καταλύτη αφυδρογόνωσης - πηλός διμερίζεται με δεσμό μεταξύ των δύο μορίων σε α-θέση ως προς το διπλό δεσμό για ευκολότερη απόσπαση ρίζας Η.

Τα διβασικά αυτά οξέα χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πολυαμιδίων με μοναδικές συγκολλητικές και επικαλυπτικές ιδιότητες, π.χ. πρακτικώς είναι τα μοναδικά υλικά που προσκολλώνται στο πολυαιθυλένιο και χρησιμοποιούνται ως φορείς τυπογραφικών μελανών για πολυαιθυλενικά φιλμ. Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή για την προστασία των λιμνών στην Ελβετία από τα λιπαντικά έλαια των εξωλέμβιων δίχρονων μηχανών είναι η αντικατάστασή τους με λιπαντικά εστέρων διμερών οξέων.

Λιπαρές αλκοόλες ευθείας αλυσίδας. Οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων, που διαχωρίζονται μετά την μετεστεροποίηση λιπαρής ύλης, μετατρέπονται στις αντίστοιχες αλκοόλες



Κατά την υδρογονόλυση αυτή κορέννεται και οι διπλοί δεσμοί των λιπαρών οξέων. Το μίγμα των αλκοολών κλασμάτωναται με απόσταξη για τη λήψη του επιθυμητού κλάσματος, π.χ. λαυρικής αλκοόλης (C₁₂) με προσμίξεις των παραπλήσιων ομολόγων της (C₁₀-C₁₄). Λιπαρές αλκοόλες παράγονται, επίσης, και συνθετικώς από ολιγομερισμό του αιθυλενίου καθώς και με τις μεθόδους OXO και Alfol, όπως αναπτύσσεται στα οικεία κεφάλαια.

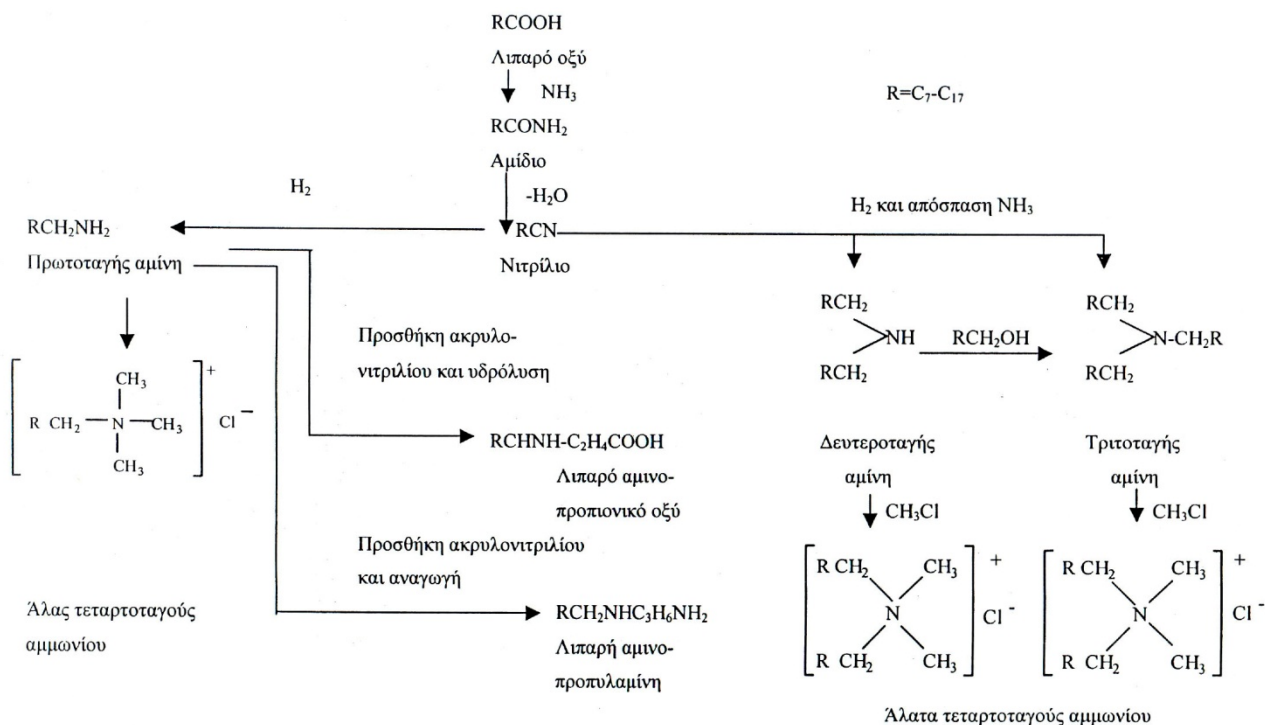


“Διμερές” οξύ από λινελαϊκό οξύ.

Σχήμα 5.2 α, β «Διμερές» οξύ.

Η κυριότερη χρησιμοποίηση των λιπαρών αλκοολών είναι για την παραγωγή τασενεργών (επιφανειοδραστικών) μέσων, τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαποικοδομήσιμων απορρυπαντικών, π.χ. το νάτριο άλας του θειικού εστέρα της λαυρικής αλκοόλης (C₁₂H₂₅OSO₃Na), χρησιμοποιείται πολύ σε οδοντόπαστες, σαμπουάν, κ.ά.

Λιπαρές αζωτούχες ενώσεις. Τα λιπαρά οξέα μπορούν να μετατραπούν σε πληθώρα λιπαρών αζωτούχων ενώσεων, σπουδαιότερες των οποίων είναι οι λιπαρές αμίνες (σχήμα 5.3).



Σχήμα 5.3 Χημεία λιπαρών αζωτούχων ενώσεων.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3, λιπαρά οξέα με 8-18 άτομα άνθρακα με κατεργασία με αμμωνία μετατρέπονται σε αμίδια και αυτά με αφυδάτωση σε νιτρίλια. Τα ίδια τα αμίδια χρησιμοποιούνται, επίσης, κατά την επεξεργασία των πλαστικών. Το νιτρίλιο ανάγεται σε πρωτοταγή, δευτεροταγή ή τριτοταγή αμίνη. Στη συνέχεια, αυτές μπορούν να δώσουν άλατα τεταρτοταγούς αμμωνίου, λιπαρές αμινοπροπυλαμίνες ή λιπαρά αμινοπροπιονικά οξέα. Ο βαθμός επιφανειοδραστικότητας των ενώσεων αυτών ποικίλλει και, έτσι, γίνονται κατάλληλες για πολλές ειδικές χρήσεις.

Εποξειδωμένα έλαια: Λαμβάνονται με οξειδωση ακόρεστων ελαίων (σόγιας, βαμβακελαίου, κ.ά.) με αέρα ή σε μικρή κλίμακα με υπεροξικό οξύ, οπότε οι διπλοί δεσμοί μετατρέπονται σε αιθυλενοξειδικούς (σχήμα 5.1). Τα εποξειδωμένα έλαια χρησιμοποιούνται ως σταθεροποιητές του PVC [2-4].

Βιβλιογραφία/Αναφορές

1. Αλεξάνδρου, Ν. (1984). *Γενική Οργανική Χημεία: Δομή, φάσματα μηχανισμοί*. Θεσσαλονίκη: Ζήτη
2. Wittcoff, H.A. & Reuben, B.G. (1980). *Industrial Organic Chemicals in Perspective*. New York: Wiley & Sons.
3. Κεχαγιόγλου, Α.Χ. (1984). *Βιομηχανική Οργανική Χημεία: I Αρωματικές Ενώσεις*. Θεσσαλονίκη: ΑΠΘ.
4. Κεχαγιόγλου, Α.Χ. (1995). *Βιομηχανική Οργανική Χημεία*. Θεσσαλονίκη: ΑΠΘ.