

۹۵۹۷۸

دانشگاه تهران  
پردیس علوم  
دانشکده شیمی

تکوین فرآیند مناسب تولید گلیسرین کربنات  
و گلیسرین مونو کربوکسیلات های  
غیر اشباع

نگارش: مینا برزگر بافقی

استاد راهنمای اول: دکتر عبد الجلیل مستشاری  
استاد راهنمای دوم: دکتر مهدی قندی

وزارت اطلاعات مرکز علمی پژوهش  
تهران

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی کاربردی  
شاخه مواد فعال سطحی

۱۳۸۷ / ۱۱ / ۲۷

شهریور ۸۵

۹۰۹۳۱



بناام خدا

دانشگاه تهران

پرديس : علوم

دانشكده : شيمي

گواهي دفاع از پايان نامه كارشناسي ارشد

هيأت داوران پايان نامه كارشناسي ارشد خانم مينابرزگريافقي در رشته شيمي کاربردي گرايش مواد فعال سطحی با عنوان: **تكوین فرايند مناسب توليد گليسرين كربنات و گليسرين مونوكربوكسيلاتهای غيراشباع** را در تاريخ ۸۵/۶/۲۸

به عدد به حروف

۱۸/۵ هیجده و نیم تمام

با نمره نهایی:

ارزيابي نمود.

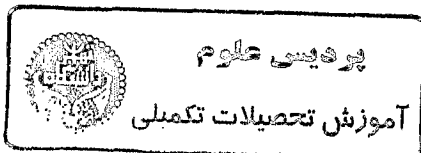
عالي

و درجه:

ردیف	مشخصات هیات داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه دانشگاهی	دانشگاه یا موسسه	امضاء
۱	استاد راهنما استاد راهنمای دوم (حسب مورد):	دکتر مهدی قندی دکتر عبدالجلیل مستشاری	استاد استاد	تهران گروه تحقیقات صنایع شیمیایی	
۲	استاد مشاور	دکتر ناصر قائمی	استادیار	تهران	
۳	استاد مدعو (یا استاد مشاور دوم)				
۴	استاد مدعو	دکتر حسین مهدوی	استادیار	تهران	
۵	نماینده کمیته تحصیلات تکمیلی پردیس یا دانشکده شیمی:	دکتر حسین مهدوی	استادیار	تهران	

تذکر: این برگه پس از تکمیل توسط هیات داوران در نخستین صفحه پايان نامه درج می گردد.

۱۳۸۷ / ۱ / ۲۸



تقديم

با احترام به مادر و پدر مهربانم

و

با عشق به همسر عزیزم

که با حمایتها و محبتهايشان همواره در کنارم بوده اند.

## چکیده

در سال های اخیر، توجهات زیست محیطی، به همراه دورنمای مزایای قابل رقابت، صنعت شیمی را به سمت توسعه روش های هر چه سبزتر، پیش برده است. شیمی سبز، با طراحی واکنش های دوستدار محیط زیست، روشی را برای رفع نگرانی نسبت به آلودگی و ماندگاری منابع، فراهم آورده است.

گلیسرین مونوکرپوکسیلات ها (مونوگلیسیریدها) مانند گلیسرین مونولورات (GML)، گلیسرین مونوپالمیتات (GMP)، گلیسرین مونواستارات (GMS) و گلیسرین مونواولئات (GMO)، از اعضای مهم سورفکتانت های سبز هستند. این سورفکتانت های با منشأ طبیعی، غیر سمی هستند و در صنایع مختلف، خصوصاً صنایع غذایی، دارویی و بهداشتی آرایشی، کاربرد های وسیع دارند.

روش های مختلفی که تاکنون برای تولید این ترکیبات به کار رفته اند، دارای نقایصی مانند نیاز زیاد به انرژی، خلوص پایین محصول تولید شده و یا استفاده از مواد اولیه خطرناک می باشند.

در این پژوهش، یک فرآیند سبز برای سنتز مونوگلیسیرید های غیر اشباع به کار رفته است که علاوه بر کاهش نیاز به انرژی و عدم استفاده از مواد اولیه خطرناک، خلوص محصول را نیز بالایی برد.

این فرآیند شامل سنتز گلیسرین کربنات، به عنوان ماده اولیه و واکنش آن با اسیدهای چرب غیر اشباعی مانند اولئیک و لینولئیک اسید در حضور کاتالیزور قلیایی تری اتیل آمین است. مونوگلیسیریدهای تولید شده از این روش دارای خلوص قابل توجهی هستند.

## تشکر و قدردانی:

سپاس می گویم خداوند بزرگ را که انسان را به زیور عقل آراست و از او اندیشیدن خواست. بی شک دانستن و تدبیر کردن مهمترین رسالت آدمی است. چرا که در این راه درمی یابد رازهای وجود را و می کوشد در راه سپاس گزاردن نعمات بی شمار آن یکتای بی همتا.

اما از همان ابتدای راه آموختن، خداوند انسان را تنها نگذاشت و خود به او آموخت اسامی را. سپس رهنمایان و پیغامبران خود را در زمین مامور ساخت تا بیاموزند و بیاموزانند. تا انسانها برای یاد گرفتن و دانستن بی آموزگار نمانند. اینک این معلمان هستند که میراث داران انبیانند و سپاس از ایشان در واقع تشکر از لطف آفریدگار است.

من بر خود واجب می دانم که پس از خدای بزرگ که دستان مهربانش را در تمام طول زندگی ام بر پشت خود احساس کرده ام، از حمایتها و زحمات اساتید گرانمایه خود، جناب آقای دکتر عبدالجلیل مستشاری و جناب آقای دکتر مهدی قندی که بر من منت گذاشتند و با بزرگواری و سعه صدر، هدایت این تحقیق را به عهده گرفتند، تشکر نمایم. همچنین سپاسگزاری می کنم از جناب آقای دکتر ناصر قائمی و دوستان مهربانم در آزمایشگاه های تحقیقاتی شیمی آلی: آقایان دکتر مجید فراهانی، دکتر ابوالفضل علیایی، دکتر فرشید سلیمی، دکتر غلامرضا مشایخی، یوسف احمدی، علیرضا رحیمی، علی سلیمی و خانمها مژگان کارگر، فرشته قوامی، سحر پورقدسی و سایر دوستان در گروه شیمی خصوصا خانمها فرزانه ومدلل و آقایان فرجی و یوسفی.

## فصل اول

### بخش اول

۳	مقدمه.....
۳	۱-۱- کریناتهای خطی.....
۷	۱-۱-۱- روش های سنتز دی متیل کرینات.....
۷	۱-۱-۱-۱- واکنش فسژن و متانول.....
۷	۱-۱-۱-۲- واکنش اکسی کربونیلآسیون متانول.....
۸	۱-۱-۱-۳- واکنش ترانس استری شدن کریناتهای حلقوی با متانول.....
۱۰	۱-۱-۱-۴- واکنش اوره و متانول.....
۱۲	۱-۱-۲- واکنش های دی متیل کرینات.....
۱۲	۱-۲-۱- ترانس استری شدن.....
۱۵	۱-۲-۲- متوکسی کربونیلآسیون.....
۱۶	۱-۲-۳- متیل دار کردن.....
۱۹	۱-۳-۱- دی متیل کرینات به عنوان اکسید کننده.....

### بخش دوم

۲۳	۲-۱- کرینات های حلقوی.....
۲۴	۱-۲-۱- سنتز کرینات های حلقوی.....
۲۴	۱-۱-۲-۱- واکنش آلکیلن اکسید ها با دی اکسید کربن.....
۲۷	۱-۲-۱-۲- واکنش اوره و گلیکول.....

- ۱-۲-۱-۳-واکنش آلکیلن کلروهیدرین با کربنات فلز قلیایی ..... ۲۹
- ۱-۲-۱-۴-ترانس استری شدن دی اول ها با کربنات های آلی غیر حلقوی ..... ۲۹
- ۱-۲-۱-۵-واکنش مونو اولفین ها با دی اکسید کربن و اکسیژن مولکولی ..... ۳۰
- ۱-۲-۲-۲-گلیسرین کربنات به عنوان یک مثال خاص از کربنات های حلقوی آلی ..... ۳۱
- ۱-۲-۲-۱- سنتز گلیسرین کربنات ..... ۳۳
- ۱-۲-۲-۱-۱-فرآیند واکنش گلیسرین با فسژن ..... ۳۳
- ۱-۲-۲-۱-۲-فرآیند اکسی کربونیل دار کردن گلیسرین ..... ۳۴
- ۱-۲-۲-۱-۳-کربوکسیل دار کردن گلیسرین هالو هیدرین ..... ۳۵
- ۱-۲-۲-۱-۴-ترانس استری کردن گلیسرین با کربنات های آلی ..... ۳۶
- ۱-۲-۲-۱-۵-کربوکسیل دار کردن گلیسرین توسط اوره ..... ۴۱
- ۱-۲-۲-۲-آنالیز گلیسرین کربنات ..... ۴۵
- ۱-۲-۳-واکنش های کربنات های حلقوی ..... ۴۸
- ۱-۲-۳-۱-هیدروکسی آلکیل دار کردن (آلکوکسی دار کردن) ..... ۴۸
- ۱-۲-۳-۱-۱-واکنش آلکیلن کربنات ها با الکل ها، تیول ها و آمین های حلقوی ..... ۵۰
- ۱-۲-۳-۲-۱-واکنش با اسید های کربوکسیلیک ..... ۵۳
- ۱-۲-۳-۳-۱-واکنش آلکیلن کربنات ها با الکل های آلیفاتیک و سنتز پلی کربنات ها... ۵۵
- ۱-۲-۳-۴-۱-واکنش با آمین های آلیفاتیک ..... ۵۸
- ۱-۲-۳-۲-۱-پلیمری شدن ..... ۶۱
- ۱-۲-۳-۳-۱-گرما شکافت کربنات های حلقوی ..... ۶۵

## بخش سوم

- ۱-۳-۱-کاربردهای مستقیم کربنات ها ..... ۶۸



## فصل دوم

### بخش اول

مقدمه..... ۷۳

۱-۲- مونو گلیسیریدهای غیر اشباع..... ۷۵

### بخش دوم

۲-۲- فرآیندهای تولید مونو گلیسیریدها..... ۸۱

۱-۲-۲- فرآیند گلیسرین کافت روغن ها و چربی های طبیعی (تری گلیسیریدها)..... ۸۱

۲-۲-۲- فرآیند واکنش مستقیم استری شدن اسید چرب با گلیسرین..... ۸۹

۳-۲-۲- فرآیند استری شدن اسید کربوکسیلیک با گلیسیدول..... ۹۳

### بخش سوم

۳-۲- کاربردهای گلیسریدها (مونو و دی گلیسیریدها)..... ۱۰۲

۱-۳-۲- کاربرد در صنایع غذایی..... ۱۰۲

۲-۳-۲- کاربرد در صنایع دارویی..... ۱۰۴

۳-۳-۲- کاربرد در صنایع بهداشتی و آرایشی..... ۱۰۸

۴-۳-۲- کاربرد گلیسیریدها در سایر صنایع..... ۱۱۱

## فصل سوم

مقدمه..... ۱۱۴

۱-۳- مواد و تجهیزات مورد استفاده..... ۱۱۷

- ۱۲۰-۲-۳- سنتز گلیسرین کربنات..... ۱۲۰
- ۱۲۰-۱-۲-۳- سنتز گلیسرین کربنات از واکنش گلیسرین و اوره ..... ۱۲۰
- ۱۲۰-۱-۱-۲-۳- تجربیات ..... ۱۲۰
- ۱۲۲-۲-۱-۲-۳- نتایج و بحث ..... ۱۲۲
- ۱۲۳-۳-۱-۲-۳- خالص سازی گلیسرین کربنات..... ۱۲۳
- ۱۲۴-۴-۱-۲-۳- شناسایی کمی گلیسرین کربنات..... ۱۲۴
- ۱۲۵-۵-۱-۲-۳- شناسایی کیفی  $GC_1$  ..... ۱۲۵
- ۱۲۵-۱-۵-۱-۲-۳- طیف زیر قرمز..... ۱۲۵
- ۱۲۵-۲-۵-۱-۲-۳- طیف  $H NMR$  ..... ۱۲۵
- ۱۲۷-۲-۲-۳- سنتز گلیسرین کربنات از واکنش گلیسرین و دی متیل کربنات ..... ۱۲۷
- ۱۲۷-۱-۲-۲-۳- تجربیات ..... ۱۲۷
- ۱۲۹-۲-۲-۲-۳- نتایج و بحث..... ۱۲۹
- ۱۳۰-۳-۲-۲-۳- شناسایی کیفی  $GC_3$ ..... ۱۳۰
- ۱۳۰-۱-۳-۲-۲-۳- طیف زیر قرمز ..... ۱۳۰
- ۱۳۱-۲-۳-۲-۲-۳- طیف  $H NMR$  ..... ۱۳۱
- ۱۳۲-۳-۳- سنتز مونو گلیسرید های غیر اشباع..... ۱۳۲
- ۱۳۲-۱-۳-۳- سنتز گلیسرین مونو اولئات ..... ۱۳۲
- ۱۳۲-۱-۱-۳-۳- تجربیات..... ۱۳۲
- ۱۳۴-۲-۱-۳-۳- اندازه گیری عدد یدی (IV)..... ۱۳۴
- ۱۳۶-۳-۱-۳-۳- نتایج و بحث ..... ۱۳۶
- ۱۳۷-۴-۱-۳-۳- شناسایی  $GMO$  ..... ۱۳۷
- ۱۳۷-۱-۴-۱-۳-۳- طیف  $IR$  ..... ۱۳۷
- ۱۳۸-۲-۴-۱-۳-۳- طیف  $H NMR$  ..... ۱۳۸
- ۱۳۹-۳-۴-۱-۳-۳- طیفهای جرمی و  $C NMR$  ..... ۱۳۹
- ۱۴۰-۵-۱-۳-۳- راندمان کلی سنتز گلیسرین مونو اولئات..... ۱۴۰

۱۴۱	.....(GMLO) سنتز گلیسرین مونو لینولئات
۱۴۱	.....تجربیات ۱-۲-۳-۳
۱۴۲	.....GMLO شناسایی ۲-۲-۳-۳
۱۴۴	.....راندمان کلی سنتز گلیسرین مونولینولئات ۳-۲-۳-۳
۱۴۴	.....سنتز استر اولئات گلیسرین کربنات ۴-۳
۱۴۴	.....تجربیات ۱-۴-۳
۱۴۵	.....نتایج و بحث ۲-۴-۳
۱۴۵	.....شناسایی استر اولئات گلیسرین کربنات ۳-۴-۳
۱۴۹	.....طیف های ضمیمه
۱۷۱	.....مراجع

فصل اول

# کربنات های آلی

سنتز، واکنش ها و کاربردها

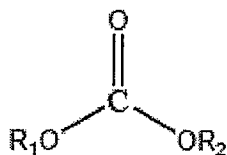
بخش اول

# کرینات های خطی

کربناتهای آلی که در واقع استرهای اسید کربونیک اند، مواد شیمیایی مهمی هستند که هم به طور مستقیم در فرمولاسیون های شیمیایی به کار می روند وهم به طور غیر مستقیم در ساخت ترکیبات شیمیایی مختلف مورد استفاده قرار می گیرند. این گروه از ترکیبات ، به دو دسته خطی یا غیر حلقوی (acyclic) و حلقوی (cyclic) تقسیم بندی می شوند. در این فصل به طور مبسوط ، راجع به بعضی از اعضای این دو گروه و روشهای تولید، کاربرد و واکنش های آنها بحث خواهد شد.

## ۱-۱- کربناتهای خطی

دی آلکیل کربناتها، دی آریل کربناتها و آلکیل آریل کربناتها اعضای قابل ذکر کربناتهای غیر حلقوی با ساختار کلی زیر هستند:



شکل ۱-۱- ساختار کلی کربنات های خطی یا غیر حلقوی

گروه های R در ترکیبات بالا آلکیل و یا آریل بوده و می توانند متفاوت یا یکسان باشند. به علت کاربرد بسیار زیاد دی آلکیل کربناتها و نیز اهمیت بسیار دی متیل کربنات در این پژوهش، تمامی توجه در این بخش به این ماده معطوف شده است، هرچند دی آریل کربنات ها نیز در نوع خود دارای اهمیت بوده و در سنتز بعضی از ترکیبات مهم به کار برده می شوند.

توجهات زیست محیطی، به همراه دورنمای مزایای قابل رقابت، صنعت شیمی را به سمت توسعه روش های پاک تر کشانده است. شیمی سبز، باطراحی واکنش های سازگار با محیط زیست، روشی را برای رفع نگرانی نسبت به آلودگی و ماندگاری منابع، فراهم آورده است. برای این که شیمی سبز، با محیط زیست سازگار باشد، باید اگر نه همه، لاقلاً بخشی از مسایل زیردر آن رعایت شود:

- از مواد زائد به دور باشد.

- از لحاظ اتمی اقتصادی باشد.

- از استفاده و تولید مواد سمی اجتناب کند.

- میزان نیاز به انرژی را کاهش دهد.

- مواد تجدید شونده را مورد استفاده قرار دهد.

- محصولات را تولید کند که همانند یا بهتر از محصولات موجود عمل کنند، زیست تخریب پذیر باشند و به مواد کمکی (حلالها) نیازمند نباشند.

یک هدف در حال گسترش فن آوری شیمی، جایگزینی مواد خطرناک و سمی است که از طریق روش های غیر دوستدار طبیعت تولید می شوند. دی متیل کربنات یکی از موادی است که جایگزین بعضی از مواد خطرناک شده است. به طوری که این ماده به عنوان عامل متیل دار کننده به جای متیل هالیدها ( $CH_3X$ ) و دی متیل سولفات ( $DMS$ ) و به عنوان عامل کربونیل دار کننده به جای فسژن ( $COCl_2$ ) کاربردهای رو به گسترشی یافته است. به طور مثال، دی متیل کربنات در فرآیندهای تولید غیر فسژنی دی فنیل کربنات به کار می رود. دی فنیل کربنات خود ماده میانی تولید پلی کربناتهای بیس فنول A است. این واکنش از طریق ترانس استری شدن دی فنیل کربنات و بیس فنول A در حضور کاتالیزورهایی مثل اسیدهای لوئیس اتفاق می افتد [۲۱].

پلی کربنات ها ، خواص مکانیکی و نوری مطلوبی دارند و در ساخت وسایل گوناگون از جمله بطری های آب، سی دی ها و صفحات ضد گلوله به کار می روند.

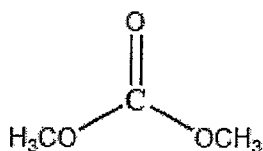
همچنین دی متیل کربنات می تواند به عنوان حلال، برای جایگزینی حلالهای هالوژن دار مورد استفاده

قرار گیرد [۳].

جدول ۱-۱: مقایسه ی بین واکنش های بر پایه دی متیل کربنات و واکنش های بر پایه فسژن یا دی متیل سولفات

Phosgene or DMS	DMC
Dangerous reagent	Harmless reagent
Use of solvent	No solvent
Waste water treatment	No waste water
NaOH consumption	The base is catalytic
By-products: NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	By-products: MeOH, CO <sub>2</sub>
Exothermic	Slightly or not exothermic

ساختار دی متیل کربنات (DMC) در شکل ۱-۲ نشان داده شده است:



شکل ۱-۲- ساختار DMC

همان طور که در شکل دیده می شود، دو موقعیت کربونیک اسید با متانول استری شده و دی متیل

کربنات متقارن را به وجود آورده اند.



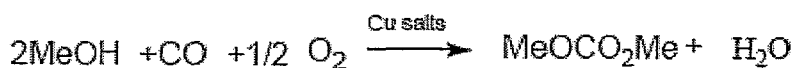
اطلاعات عمومی درباره DMC در جدول (۲-۱) آورده شده اند.

جدول ۲-۱- داده های مربوط به دی متیل کربنات

نام های معمول	دی متیل کربنات کربونیک اسید، دی متیل استر
فرمول شیمیایی	$C_3H_6O_3 / H_3COCOOCH_3$
جرم مولکولی	۹۰/۱ گرم بر مول
حالت فیزیکی و ظاهر	مایع بی رنگ و نامحلول در آب با بوی مخصوص
خواص فیزیکی	نقطه ی ذوب = $3^{\circ}C$ نقطه ی جوش = $90^{\circ}C$ دانسیته ی نسبی = ۱/۰۷ فشار بخار در $25^{\circ}C = 7/4 \text{ kPa}$ نقطه اشتعال = $18^{\circ}C$ دمای اشتعال خود به خود = $458^{\circ}C$



این فرآیند، مستلزم واکنش متانول و مونو اکسید کربن در حضور اکسیژن مولکولی و نمک های مس به عنوان کاتالیزور می باشد (شکل ۱-۴):



شکل ۱-۴- واکنش متانول و مونو اکسید کربن در حضور اکسیژن مولکولی در سنتز DMC

در مقایسه با روش صنعتی قدیمی تر (واکنش متانول و فسژن)، تولید DMC از این روش، دو مزیت عملی و زیست محیطی مهم دارد:

۱- چون مواد خورنده و سمی مورد استفاده قرار نمی گیرد، مطمئن تر بوده و آب تنها محصول جانبی است.

۲- می توان دی متیل کربنات را با خلوص بالا به دست آورد.

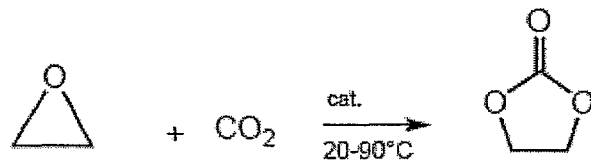
اما این فرآیند نیز به نوبه ی خود دشواری هایی دارد. به طور مثال نیازمند کار با مونو اکسید کربن با فشار بالا است که نیاز به تجهیزات خاص خود داشته و قیمت فرآیند را بالا می برد.

### ۱-۱-۱-۳- واکنش ترانس استری شدن کربناتهای حلقوی با متانول

این واکنش در واقع دارای دو مرحله است. در مرحله اول، کربناتهای حلقوی از واکنش اپوکسیدهایی مثل

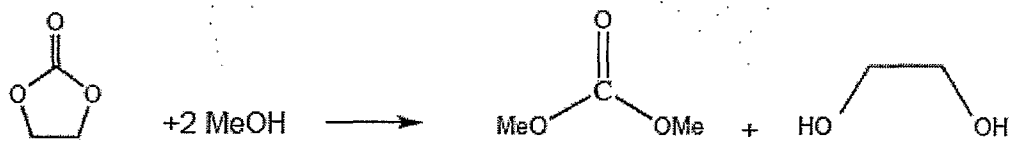
اتیلن اکسید با دی اکسید کربن به دست می آیند (شکل ۱-۵). کاتالیزورهای این مرحله می توانند

نمکهای هالید آمونیوم کواترنری باشند [۷].



شکل ۱-۵- واکنش اتیلن اکساید با دی اکسید کربن برای سنتز کربنات حلقوی

در مرحله دوم، از واکنش تبادل یا ترانس استری شدن کربنات حلقوی با متانول، دی متیل کربنات همراه با گلیکول مربوطه به دست می آید [۸].



شکل ۱-۶- ترانس استری شدن کربنات حلقوی با متانول

اگرچه این فرآیند مزیت هایی دارد، سرعت واکنش اپوکسید ها با دی اکسید کربن پایین بوده و نیازمند فشار بالا است. به علاوه، واکنش تبادل کربناتهای حلقوی با متانول تعادلی بوده و نیز متانول و دی متیل کربنات یک آزنوتروپ را تشکیل می دهند که جداسازی محصول را دشوار می سازد. برای تولید اتیلن کربنات می توان از ترانس استری شدن اوره و اتیلن گلیکول نیز استفاده کرد [۹]. این واکنش در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد، فشار کاهش یافته ۳ کیلو پاسکال و با استفاده از کاتالیزور ZnO در مدت زمان ۴ ساعت انجام می پذیرد. رابطه ی مربوط به این فرآیند در شکل ۱-۷ آورده شده است: