

## Bitki yağlarının transefirləşməsi nəticəsində alınan qliserinin aldehid və ketonlarla bəzi çevrilmə reaksiyaları

L.R. Mahmudova

Aşqarlar Kimyası İnstitutu

e-mail: lalamahmudova81@mail.ru

Некоторые реакции превращения глицерина, полученного в результате трансэтерификации растительных масел, с альдегидами и кетонами

L.P. Махмудова

Институт химии присадок

**Ключевые слова:** биодизель, растительные масла, спирты, трансэтерификация, глицерин, ацетон, метилэтилкетон, циклогексанон, бензальдегид, 4-гидроксиметил-2,2-диметил-1,3-диоксалан, 4-гидроксиметил-2,2-пентаметил-1,3-диоксалан.

Разработан новый метод выделения глицерина в чистом виде из реакционной смеси, полученного наряду с биодизелем в результате реакции трансэтерификации растительных масел низкомолекулярными спиртами. Реакциями конденсации полученного глицерина с альдегидами и кетонами синтезированы производные диоксала. Изучены физико-химические свойства полученных соединений.

Some reactions of glycerin transformation obtained in the result of transesterification of vegetable oils with aldehydes and ketones

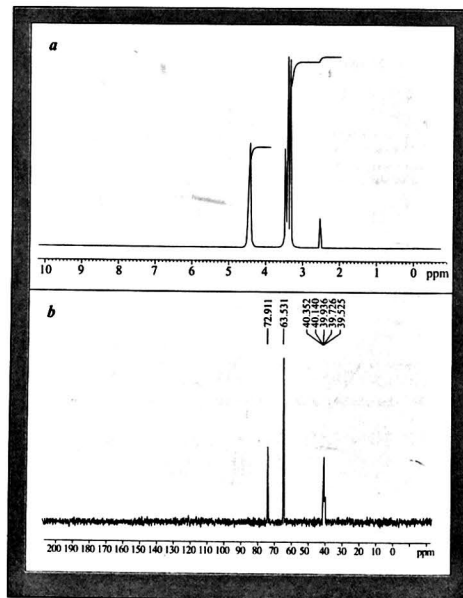
L.R. Mahmudova  
Institute of Chemistry of Additives

**Keywords:** biodiesel, vegetable oils, alcohol, transesterification, glycerin, acetone, methyl-ethyl ketone, hexanon, benzoic aldehyde, 4-hydroxymethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane, 4-hydroxymethyl-2,2-pentamethylene-1,3-dioxolane.

A new method of glycerin separation in clean form out of reaction mixture, obtained alongside with the biodiesel as a result of transesterification reaction of vegetable oils with low-molecular alcohols has been developed. Dioxolan derivatives were synthesized via the condensation reactions of obtained glycerin with the aldehydes and ketones. Physical-chemical properties of obtained compounds have been studied.

**Açar sözlər:** biodizel, bitki yağları, spirt, transefirləşmə, qliserin, aseton, metiletilketon, tsikloheksanon, benzaldehyd, 4-hidroksimetil-2,2-dimetil-1,3-dioksolan, 4-hidroksimetil-2,2-pentametil-1,3-dioksolan.

Məlumatlara görə bitki və heyvani yağların qələvi, qələvi metal oksidləri və onların duzlarının iştirakı ilə bitki yağlarının kiçik molekullu ( $C_1-C_2$ ) spirtlərlə transefirləşmə reaksiyası zamanı biodizel ilə yanaşı onun ayrılmaz hissəsi olan qliserin alınır [1]. Hesablamalara görə hər 100 kq biodizellə bərabər 10 kq qliserin alınır. Son zamanlar biodizelə olan tələbat sürətlə artdığından və biodizelin alınma texnologiyası təkmilləşdiyinə görə, bu prosesdə onunla paralel alınan qliserinin də reaksiya qarışığından təmiz və itkisiz ayrılması, yeni tətbiq sahələrinin axtarışı aktuallaşmışdır [2].



Şəkil 1. Qliserinin  $H^1$  - NMR (a),  $C^{13}$  - NMR (b) spektrləri

Transefirləşmə reaksiyası başa çatdıqdan sonra alınan məhsul yuxarı (biodizel) və aşağı (qliserin) fazalarından, eləcə də müəyyən miqdar reaksiyaya girməyən bitki yağı, mono-, di- və triqliserid qarışığından ibarət olur. Sonuncu qarışığın tərkibində hidrofil qruplar olduğu üçün qliserində yaxşı həll olur. Bu hal isə qliserinin qarışıqdan ayrılmasını çətinləşdirir.

Digər tərəfdən, bitki yağlarının spirtlərlə transefirləşmə reaksiyası qələvi, qələvi metal oksidləri və onların duzları ilə aparıldıqda qismən gedən sabunlaşma reaksiyası nəticəsində əmələ gələn yağ turşularının qələvi və qələvi metal duzları [ $C_{15}H_{31}COONa$ ,  $C_{17}H_{35}COOK$ ,  $(C_{15}H_{31}COO)_2Ca$ ] səthi aktiv birləşmələr olduğu üçün alınan əlavə qarışıqlar qliserində həll olur.

Bitki yağlarının transefirləşmə reaksiyası nano CaO-in iştirakı ilə aparıldığı üçün ayrılan qliserin fazasının tərkibindəki yağ turşularının kalsium duzları qliserinin təmiz şəkildə ayrılmasına mane olur.

Bildiyimiz kimi, təmiz təbii qliserinin tibb, parfumeriya, kosmetika, yeyinti və neft-kimya sənayesində, eləcə də başqa sahələrdə geniş istifadə edilən qiymətli kimyəvi xammal olduğu nəzərə alınarsa, onun səmərəli, iqtisadi cəhətdən əlverişli üsulla qarışıqdan təmiz əldə olunmasının böyük elmi və praktik əhəmiyyət kəsb etdiyi aydın olur. Təbii ki, bitki yağlarının spirtlərlə transefirləşmə reaksiyası vasitəsilə sintez olunan qliserin fazasından qliserini təmiz halda ayırmaq əsas problemlərdən biridir.

Bu məsələnin həlli üçün qliserin fraksiyasını HCl və  $HNO_3$  turşusu ilə neytrallaşdırmaq təklif olunur [3]. Belə məlum olmuşdur ki, qliserin fraksiyasını 5–6 %-li  $H_3PO_4$  turşusu ilə neytrallaşdırıldıqda ( $pH = 7-8$ ) yağ turşularının səthi aktiv kalsium duzları  $Ca_3(PO_4)_2$  şəklində çökdüyü üçün, qliserin fraksiyası da müəyyən müddət keçdikdən sonra iki fazaya ayrılır: yuxarı faza reaksiyaya girməyən yağ, mono-, di- və triqliserid qarışığı, aşağı faza isə qliserindən ibarət olur [4, 5]. Aşağı fazanı distillə etdikdən sonra təmizliyi 99 % olan təbii qliserin əldə edilir [1].

Alınan qliserinin fiziki-kimyəvi xassələri təyin edilir (sıxlıq piknometr vasitəsilə şüasındırma əmsalı isə refraktometr vasitəsilə):  $T_g = 168-169^\circ C$  (10 mm);  $n_D^{20} = 1.4740$ ,  $d_4^{20} = 1.2635$ .

Qliserinin quruluşu və təmizlik dərəcəsi Nüvə Maqnit Rezonans ( $H^1$  NMR,  $C^{13}$ ) spektroskopik analiz vasitəsilə öyrənilmiş və şəkil 1-də verilmişdir.

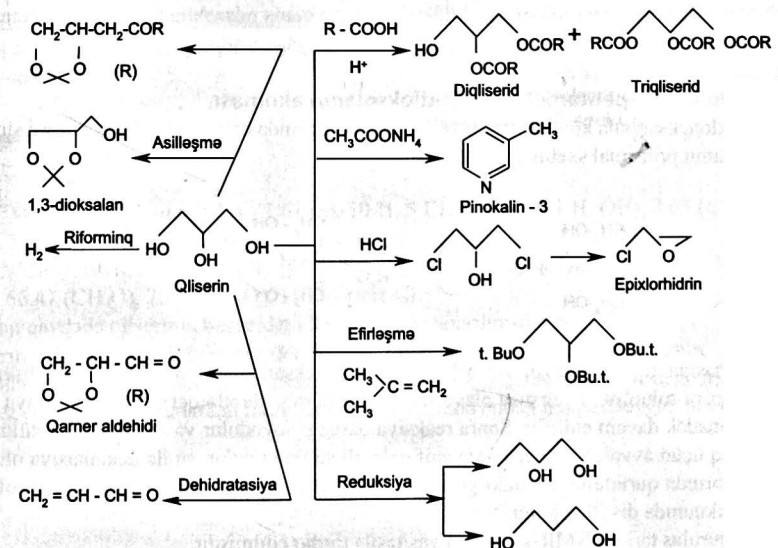
$H^1$  - PMR - spektrində  $-CH_2-CH-CH_2-$  fraqmentinin protonları 3.40–3.65 m.h. sahədə multiplet şəklində, 3- OH- qrupunun protonları isə 4.50 m.h. sahədə geniş pik şəklində rezonans edir.

$H^1$  - NMR( $CDCl_3$ ): 4.40 m.s. (b.p. 3H, 3OH), 3.40 m.s. (m, 4H, 2 $CH_2$ ), 3.30 m.s. (t, 1H, CH)

$C^{13}$  - NMR- spektrində qliserin molekulunun  $-CH_2-$  qruplarının karbon atomları ekvivalent olduqları üçün 60.40 ppm-də, metil qrupunun (CH) karbon atomları isə 70.45 ppm-də rezonans olur.

$C^{13}$  - ( $CDCl_3$ ): 63.5 (2 $CH_2$ ), 72.91 (CH)

Son zamanlar qliserinin yeni tətbiq sahələri araşdırılır. Aşağıdakı sxemdə təbii qliserin əsasında yeni sintez üsulları göstərilmişdir



Bildiyimiz kimi, biodizelin sintezində istifadə olunan əsas komponent metanoldur. Metanola olan tələbatın bir qismini ödəmək üçün Cardiff Universitetinin əməkdaşları transesterləşmə reaksiyasından alınan qliserini MgO/CeO<sub>2</sub> katalizatorunun iştirakında riforminq edərək, metanolun sintezinin yeni texnologiyasını hazırlamışlar [6].

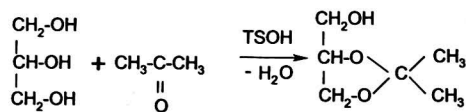
Məlumdur ki, qliserin əsasında sintez olunan 1,3-dioksolanların geniş tətbiq sahələri var. Onlar müxtəlif növ polimer materialların hazırlanmasında, boya, ətirli və kosmetik maddələrin sintezində geniş istifadə olunur. Bu dioksolanların bəzi törəmələrini yanacaqlara əlavə etdikdə, yanacağın oktan ədədi artmaqla bərabər, tullantı qazlarının toksik xassələri azalır [7].

Yanacaqların istismar xassələrini yaxşılaşdırmaq məqsədilə qliserinin 1,3-dioksolanları əsasında yeni əlavələr sintez edilmişdir (C.A. Ferretti və b., 2012).

Beləliklə, qliserin kimyasına aid bu kiçik icmaldan bir daha aydın olur ki, ekoloji cəhətdən zərərsiz olan biodizelin sintezinə nə qədər maraq varsa, bu prosədə paralel sintez olunan qliserinin də yeni sahələrdə istifadəsinə bir o qədər ehtiyac var. Buna görə də, "qliserin kimyası"nın aktuallığını nəzərə alaraq, Aşqarlar Kimyası İnstitutunda onun əsasında yeni tədqiqat istiqaməti davam etdirilir [8].

#### 4-hidroksimetil-2,2-dimetil-1,3-dioksolanın alınması

Qliserinin asetonla kondensləşmə reaksiyası nəticəsində onun dioksolan törəməsi sintez olunmuşdur.



Reaksiya aşağıdakı qayda üzrə aparılmışdır: qızdırıcı, qarışdırıcı, termometr və Din-Stark aparatı ilə təchiz olunmuş reaksiya kolbasına 147.2 q (1.6 mol) qliserin, 417 q (7.2 mol) aseton, 8 q Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> və 8 q katalizator kimi para-toluolsulfat turşusu, 100 ml benzol və 50 ml petrolein efiri əlavə edib, 55–56 °C-də yeddi saat qarışdırılır. Reaksiyanın sonu qarışıqdan suyun ayrılıb qurtarması ilə müəyyən edilir. Sonda reaksiya qarışığı filtrdən keçirilir və natrium asetatla (CH<sub>3</sub>COONa) neytrallaşdırılır. Əvvəlcə reaksiya qarışığından həlledicilər qovulur, sonra isə qalıq vakuumda distillə edilir.

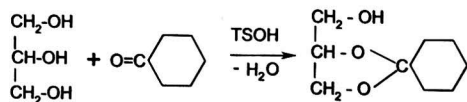
Sintez olunan dioksolan törəməsinin (4-hidroksimetil-2,2-dimetil-1,3-dioksolan) quruluşu (H<sup>1</sup> NMR, C<sup>13</sup>) spektroskopik analiz vasitəsilə öyrənilmişdir (şəkil 2).

4-hidroksimetil-2,2-dimetil-1,3-dioksolanın NMR-spektrində hemmetil qrupları 1.2 və 1.3 m.h. sahədə iki sinqlet pik şəklində müşahidə olunub. CH<sub>2</sub>OH qrupunun iki protonu (CH<sub>2</sub>) 3.3 m.h. sahədə multiplet, CH qrupunun protonu isə (1H) 3.60 m.h. sahədə triplet şəklində, CH<sub>2</sub> qrupunun protonları 3.90 m.h sahədə multiplet, OH qrupunun protonu isə 4.60 m.h. sahədə geniş pik şəklində müşahidə olunur.

Analoji qayda ilə qliserinin metiletilketonla da reaksiyası aparılmışdır.

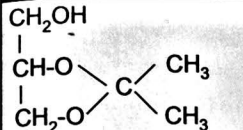
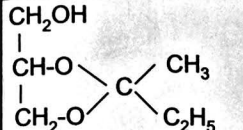
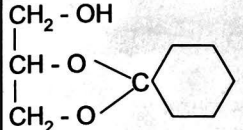
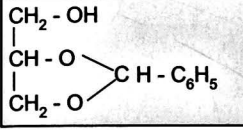
#### 4-Hidroksimetil-2,2-pentametilen-1,3-dioksolanın alınması

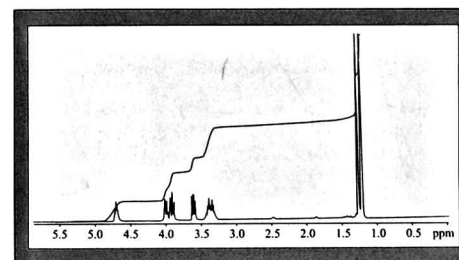
Qliserinin tsikloheksanonla kondensləşmə reaksiyası nəticəsində onun dioksolan törəməsi sintez olunmuşdur. Reaksiyanın prinsipial sxemi aşağıda verilir:



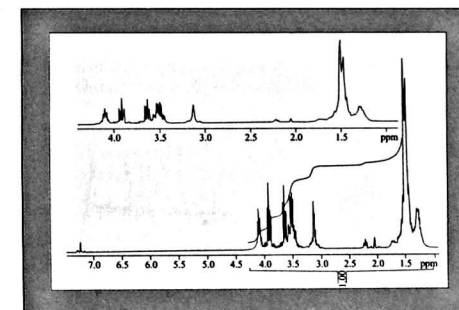
Reaksiya kolbasına 150 ml benzol, 98 q (1 mol) tsikloheksanon, 110.4 q (1.2 mol) qliserin, 0.7 q katalizator kimi para-toluolsulfat turşusu əlavə edib qızdırılaraq, sürətlə qarışdırılır. Reaksiya 85 °C-də su ayrılıb qurtaranadək davam etdirilir. Sonra reaksiya qarışığı soyudulur və ayırıcı qıfı tökülür. Qarışıq neytrallaşdırılmaq üçün əvvəlcə bir neçə dəfə zəif qələvili su ilə yuyulur, su ilə dekantasiya olunduqdan sonra MgSO<sub>4</sub> üzərində qurudulur. Sonrakı gün qarışıqdan əvvəlcə atmosfer təzyiqində benzol qovulur, sonra isə qalıq vakuumda distillə olunur.

Birləşmənin quruluş tərkibi NMR-spektrləri vasitəsilə təsdiq edilmişdir.

Birləşmələrin formulu	Çıxım, %	Qaynama temperaturu, °C/mm	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>b</sub>	
					nəzəri	tapılıb
	80	68 - 70 (2mm)	1.4316	1.0684	32.30	32.49
	86	82 - 83 (2mm)	1.4373	1.0503	36.58	37.02
	68	108 - 109 (2mm)	1.4748	1.1149	43.85	43.93
	83	148 - 150 (2mm)	1.5327	1.1838	48.0	48.52



Şəkil 2. 4-hidroksimetil-2,2-dimetil-1,3-dioksolanın PMR-spektri



Təkil 3. 4-hidroksimetil-2,2-pentametilen-1,3-dioksolanın PMR-spektri

H<sup>1</sup> - PMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, m.h.): 1.4 - 1.61 (m, 10 H, 5 CH<sub>2</sub>), 3.14 (t, 1 H, OH), 3.63 (t, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 3.92 (t, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 4.11 (m, 1 H, CH).

C<sup>13</sup> - NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, m.h.): 23.94 (CH<sub>2</sub>), 23.96 (CH<sub>2</sub>), 25.06 (CH<sub>2</sub>), 35.20 (CH<sub>2</sub>), 36.75 (CH<sub>2</sub>), 64.05 (CH<sub>2</sub>O), 66.47 (CH<sub>2</sub>O), 76.17 (CHO), 110.01 (tert-C).

Analoji qaydada qliserinin benzaldehidlə reaksiyası aparılmışdır.

Qliserinin 1,3-dioksolan törəmələrinin fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəldə verilir.

Aparılan tədqiqatların nəticələrinə əsaslanaraq, qliserinin yeni tətbiq sahələrini genişləndirmək məqsədilə sintez olunan dioksolanlardan ilkin maddə kimi istifadə etmək məqsəduyğun hesab edilir.

## Ədəbiyyat siyahısı

1. *Kratkaya khimicheskaya entsiklopediya*. – M.: Izd-vo "Sovetskaya entsiklopediya", 1961, 972 s.
2. *Lyadov A.S., Khadjiev S.N.* Bioglitserin – alternativnoe сырье для основного органического синтеза // *Журнал прикладной химии*, 2017, т. 90, вып. 11, с. 1417-1427.
3. *Sayidakhmedov A.H., Karpov S.A.* Исследование сложных эфиров хлопкового масла для производства биодизельного топлива // *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2012, № 2, с. 34-37.
4. *Pat. AZ / 2016 0022.* Bitki yağlarının transefirləşmə reaksiyasından alınan qliserinin reaksiya qarışığından təmiz ayrılması üsulu / M.M. Mövsümzadə, İ.M. Əhmədov, L.R. Mahmudova, N.A. Əliyev, İ.M. Eyvazova.
5. *Mövsümzadə M.M., Əhmədov İ.M., Mahmudova L.R., Əliyev N.A., Quliyeva Z.B.* Bitki yağlarının transefirləşməsindən alınan qliserinin reaksiya qarışığından təmiz ayrılması üsulu. Akad. B.Q.Zeynalovun 100 illik yubileyinə həsr olunmuş "Neft-kimyə sintezi və mürəkkəb kondensləşmiş sistemlərdə kataliz" mövzusunda beynəlxalq elmi-texniki konfrans, 2017, 45 s.
6. *Hoider M.H.* Methanol synthesis by MgO and CeO, mixed oxid catalyzed of glycerol. *Nature Chemistry* 12, doi : 10. 1038 / nchem. 2345. Cardiff University, 2015.
7. *Vol'eva V.B., Belostotskaya I.S., Malkova A.V., Komissarova N.L., Kurkovskaya L.N., Usachev C.V., Makarov G.G.* Новые подходы к синтезу 1,3-диоксаланов // *Журнал органической химии*, 2012, т. 48, вып. 5, с. 643-646.
8. *Mövsümzadə M.M., Mahmudova L.P., Akhmedov İ.M., Sultanova N.P., Abdullaev B., Aliyev N.A., Eyvazova İ.M.* Разработка присадок к дизельным и биодизельным топливам на основе глицерина. Альтернативные источники сырья и топлива // Тезисы докладов VI Международной научно-технической конференции, г. Минск, 26-28 мая 2017, 29 с.

## References

1. *Kratkaya khimicheskaya entsiklopediya*. – M.: Izd-vo "Sovetskaya entsiklopediya", 1961, 972 p.
2. *Lyadov A.S., Khadjiev S.N.* Bioglitserin - al'ternativnoe syr'yo dlya osnovnogo organicheskogo sinteza // *Jhurnal prikladnoi khimii*, 2017, vol. 90, iss. 11, pp. 1417-1427.
3. *Sayidakhmedov A.H., Karpov S.A.* Issledovanie slojnyhkh efirov khlopkovogo masla dlya proizvodstva biodizel'nogo topliva // *Neftepереработка i neftekhimija*, 2012, No 2, pp. 34-37.
4. *Pat. AZ / 2016 0022.* Bitki yağlarının transefirleşmə reaksiyasından alınan qliserinin reaksiya qarışığından təmiz ayrılması üsulu // *Mövsümzadə M.M., Ahmədov İ.M., Mahmudova L.R., Aliyev N.A., Eyvazova İ.M.*
5. *Mövsümzadə M.M., Ahmədov İ.M., Mahmudova L.R., Aliyev N.A., Guliyeva Z.B.* Bitki yağlarının transefirleşməsindən alınan qliserinin reaksiya qarışığından təmiz ayrılması üsulu. Akad. B.G. Zeynalovun 100-illik yubileyinə həsr olunmuş "Neftkimya sintezi və mürəkkəb kondensləşmiş sistemlərdə kataliz" mövzusunda beynəlxalq elmi-texniki konfrans", 2017, 45 p.
6. *Hoider M.H.* Methanol synthesis by MgO and CeO, mixed oxid catalyzed of glycerol. *Nat. Chem.* 12, Doi: 10. 1038 / nchem. 2345. Cardiff University, 2015.
7. *Vol'eva V.B., Belostotskaya I.S., Malkova A.V., Komissarova N.L., Kurkovskaya L.N., Usachov S.V., Makarov G.G.* Novye podkhody k sintezu 1,3-dioksalanov // *Jhurnal organicheskoi khimii*, 2012, vol. 48, iss.5, pp. 643-646.
8. *Mövsümzadə M.M., Mahmudova L.R., Akhmedov İ.M., Sultanova N.R., Abdullaev B., Aliyev N.A., Eyvazova İ.M.* Razrabotka prisadok k dizel'nyim i biodizel'nyim toplivam na osnove glitserina. Al'ternativnye istochniki syr'ya i topliva // *Tezisy dokladov VI Mejdunarodnoi nauchno-tekhniche-skoj konferentsii*, Minsk, 26-28 Maya, 2017, 29 p.