

بررسی تجربی عوامل موثر در تولید فورفورال به روش هیدرولیز اسیدی پس مانده‌های کشاورزی

علی اصغر حمیدی

استادیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

مجید عبادی

کارشناسی ارشد گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۷۷/۹/۷، تاریخ تصویب ۷۸/۸/۲۲)

چکیده

فورفورال یکی از مهمترین و پرمصرف ترین ترکیبات آلی است که امروزه به روش هیدرولیز اسیدی، از انواع پس مانده‌های کشاورزی تولید میشود. در این مقاله بررسی عمل هیدرولیز به دو روش ناپیوسته و مداوم، به ترتیب با استفاده از آب و بخار آب اشباع به انجام رسیده است. در هر دو روش، پارامترهای موثر در تولید فورفورال شناسایی شده و مورد بررسی تجربی قرار گرفته اند، به گونه ای که می توان برای هر یک از پارامترها، در شرایط عملیاتی دامنه مناسبی را ارائه کرد. مهمترین پارامترهای تاثیر گذار را در هر دو روش، می توان؛ نوع خوراک، زمان واکنش، دمای واکنش، میزان کاتالیزور و نوع کاتالیزور مصرفی دانست، ضمن اینکه میزان مایع و بخار مصرفی نیز در هر دو روش از اهمیت قابل توجهی برخوردارند. در روش اول با استفاده از باگاس و در مقادیر مشخصی از پارامترهای حاکم بر سیستم، بازده فورفورال تولیدی ۸/۶۱ گرم، به ازاء ۱۰۰ گرم باگاس خشک مصرفی، بدست آمده است. همچنین در روش دوم و با بهره گیری از سبوس برنج و در شرایط تعریف شده ای از پارامترهای حاکم بر سیستم، ۶/۸۴ گرم فورفورال به ازاء ۱۰۰ گرم سبوس برنج خشک، تولید شده است.

واژه های کلیدی: تولید فورفورال، هیدرولیز اسیدی، پس مانده های کشاورزی، مطالعه پارامتری، مطالعه آزمایشگاهی

مقدمه

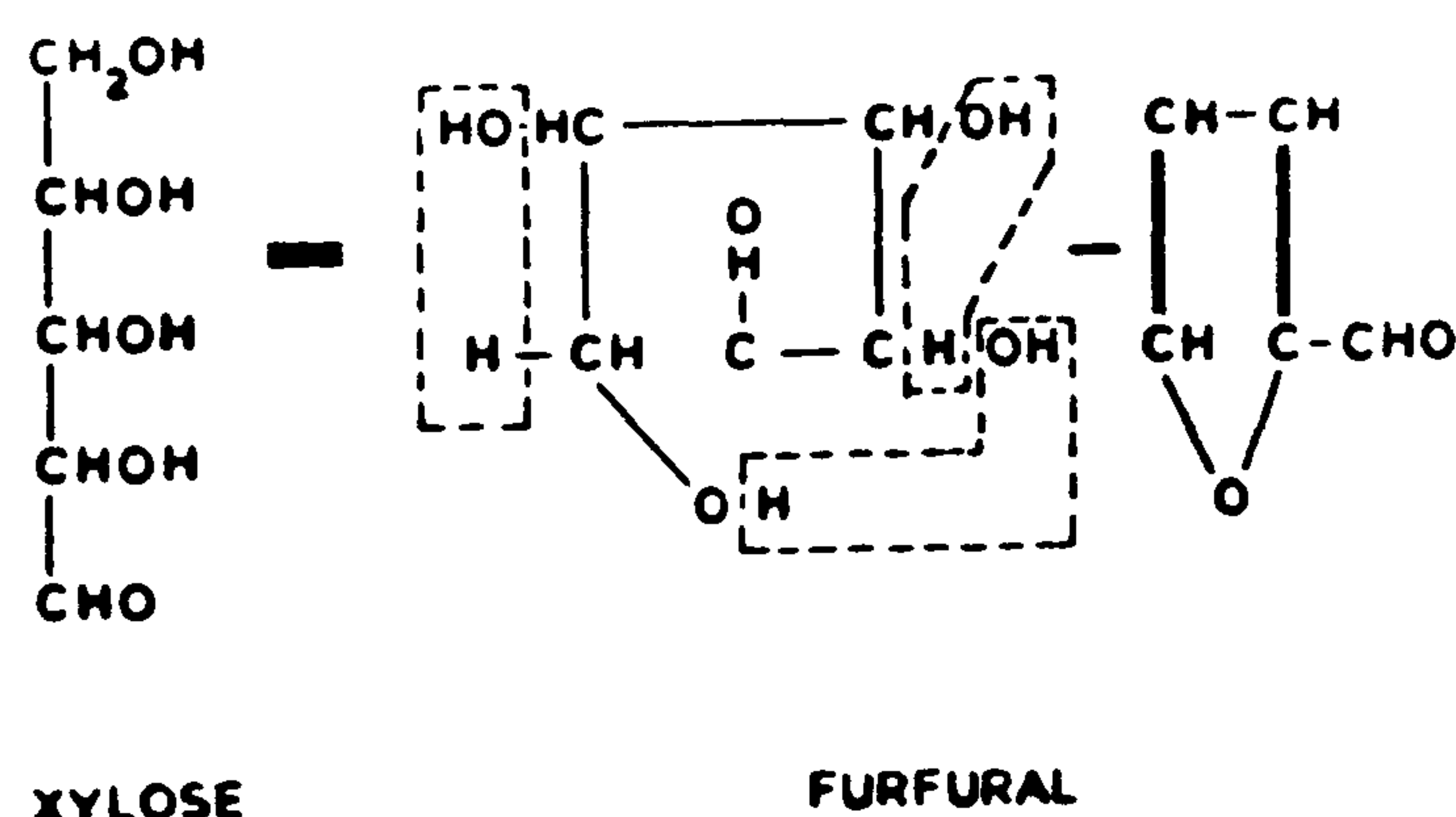
اولیه ای را که مورد استفاده قرار داد سبوس جودوسر و چوب ذرت بود [۷]. در سال ۱۸۱۰ Henri Branconnot اظهار کرد که می توان قندهای مونومری نظیر پنتوزها و هگزوزها را از هیدرولیز چوب و ضایعات کشاورزی بدست آورد [۳]. در روش تولید که شامل سه بخش آماده سازی مواد اولیه، هیدرولیز اسیدی و جداسازی فورفورال تولید شده است، پنتوزان های موجود در پس مانده های کشاورزی، در اثر هیدرولیز به زایلوز تبدیل می شوند و زایلوز با از دست دادن سه مولکول آب چنانکه در شکل (۱) نشان داده شده به فورفورال تبدیل می شود. فورفورال تولیدی را می توان به روش تقطیر همراه با آبگیری تحت خلاء، از مخلوط آب - فورفورال حاصل، تخلیص کرد [۸].

فورفورال برای اولین بار در سال ۱۸۲۱ توسط Dobereiner که سعی در تولید اسید فرمیک از قند و دی اکسید منگنز داشت به طور اتفاقی تولید شد. مدتی بعد شخصی به نام Stenhouse فورفورال را به مقدار نسبتاً زیادی تولید و ترکیب شیمیایی آن را نیز مشخص کرد. اولین نام فورفورال توسط Fownes و در سال ۱۸۴۵ با استفاده از واژه های Furfur به معنای پوسته و ol برگرفته از oleum به معنای روغن و در کل به معنای روغن پوسته انتخاب شده است. امروزه این ماده به نامهای Furfural، Furfurool، Furfuraldehyde و Furol خوانده میشود. اولین تولید فورفورال در مقیاس صنعتی توسط Quacker Oats و در سال ۱۹۲۲ انجام گرفت و ماده

پارامترهای تاثیرگذار را می توان؛ میزان پنتوزان موجود در خوراک، زمان واکنش، دمای واکنش، و میزان کاتالیزور مورد مصرف دانست، ضمن اینکه نوع کاتالیزور هم به سهم خود دارای تاثیر قابل ملاحظه ای است. همچنین انجام واکنش در دو فاز مایع و بخار دو دامنه مختلف را جهت بررسی های بیشتر ایجاد می کند که هریک، علاوه بر محیط واکنش، پارامتر جدیدی را به عنوان یک عامل تاثیر گذار خاص ارائه می دهند، به گونه ای که وقتی واکنش در فاز مایع و ناچار به صورت ناپیوسته انجام گیرد، زمان ماندگاری فورفورال تولید شده در راکتور (که دارای مفهوم تقریبی زمان واکنش نیز هست) همراه با میزان مایع مصرفی، علاوه بر پارامترهای قبلی باید مدنظر قرار گیرند. و نیز هنگامیکه واکنش در حضور بخار اشباع و عملاً بصورت پیوسته، صورت می گیرد، دبی بخار مصرفی (که به تعبیری مفهوم زمان ماندگاری فورفورال در محیط واکنش را در بر دارد)، به عنوان عامل خاص این محیط باید مورد توجه قرار گیرد. همچنین اندازه ذرات جامد خوراک به هنگام ورود به راکتور، و نحوه آماده سازی و آغستن آن به محلول کاتالیزور، همراه با نسبت جامد به مایع موجود در راکتور، از عواملی هستند که می توانند در کنار موارد فوق مورد بررسی قرار گیرند [۹].

بررسی تجربی و تحلیل ابعادی پارامترها

صرفه جویی در وقت و هزینه های لازم و تعیین چارچوب موردنظر، برای سری مشخصی از آزمایشات، عواملی هستند که ایجاب می کنند در شروع هر کار تجربی پارامترهای شناخته شده و موجود در سیستم، با استفاده از روش های تحلیل ابعادی تحت بررسی مقدماتی قرار گیرند. نتایج حاصل از تحلیل ابعادی به روش باکینگهام بر روی پارامترهای حاکم بر سیستم تولید فورفورال به گونه ای است که برای سیستم واکنش فاز مایع، سه ثابت بدون بعد به شرح روابط ۱ تا ۳ و برای سیستم واکنش فاز بخار، چهار ثابت بدون بعد به شرح روابط ۱ تا ۴، ایجاد شده است. ضمن اینکه پارامترهای نوع خوراک، نوع کاتالیزور و نحوه آماده سازی خوراک به لحاظ عدم سنخیت با سایر پارامترها، در تحلیل ابعادی لحاظ نشده و در موقعیت مناسب به عنوان عواملی مستقل مورد بررسی واقع خواهند شد [۹].



شکل ۱: تشکیل فورفورال.

هدف از این مقاله بررسی و مقایسه اثر نسبی هریک از پارامترهای موثر در سیستم تولید فورفورال است. در همین راستا با مطالعه روش ها و فرآیندهای مختلفی که در زمینه تولید فورفورال وجود دارد، دو روش به منظور انجام آزمایشات لازم مدنظر قرار گرفته است؛ یکی انجام هیدرولیز در فاز مایع، که به صورت ناپیوسته و با استفاده از آب اشباع انجام می شود، و دیگری انجام هیدرولیز در فاز بخار که با وارد کردن مداوم بخار اشباع به داخل راکتور، به انجام می رسد. شرح فرآیند صنعتی تولید فورفورال، همراه با مراحل مختلف تولید، اعم از؛ آماده سازی مواد اولیه، سینتیک واکنش و جداسازی نهایی، در مرجع [۸] به تفصیل آورده شده است. هر دو روش استفاده از مایع و بخار اشباع، به سهم خود دارای محاسن و معایبی هستند، که ارجحیت هریک را در مقیاس آزمایشگاهی یا صنعتی آشکار می کند. روش اول ضمن اینکه در مقایسه با روش دوم، از مشکلات کمتر آزمایشگاهی برخوردار است، انرژی کمتری نیز مصرف می کند، ولی به لحاظ ناپیوسته بودن فرآیند، ممکن است در حین انجام واکنش مقداری از فورفورال تولیدی در واکنش های جانبی شرکت کرده و از بین برود [۵۶] در حالی که روش دوم با بهره گیری از ورود پیوسته بخار به داخل راکتور و خارج ساختن مداوم فورفورال تولیدی از محیط واکنش، مانع از بین رفتن فورفورال شده و در حال حاضر نیز معمول ترین روش در تولید صنعتی فورفورال به شمار می رود [۷۱]. باتوجه به شرایط سینتیکی و عملیاتی موجود در فرآیند تولید فورفورال، مهمترین

مقداری ثابت قرار گیرند که همین امر مبنای انجام آزمایشات به منظور تعیین اثر تک تک پارامترهای فوق بر راندمان تولید فورفورال خواهد بود.

خوراک های مورد مصرف در انجام آزمایشات، عبارتند از؛ سبوس برنج، سبوس گندم، باگاس، چوب ذرت، مغز باگاس و خاک اره، و کاتالیزورهای مصرفی نیز شامل؛ اسید سولفوریک، اسید کلریدریک، اسید فسفریک و اسید استیک می باشند. سبوس برنج بصورت های طبیعی و آسیاب شده به میزان حدود ۲۰Kg از شالیزارهای شمال کشور تهیه گردید. سبوس گندم حدود ۱۵Kg از شرکت گلوکز و نشاسته ایران خریداری شد. باگاس و مغز باگاس جمعا در حد ۲۵Kg به ترتیب از شرکت کشت و صنعت کارون و شرکت نئوپان کارون تامین گردید و چوب ذرت نیز به میزان تقریبا ۳Kg با خریداری مقدار بلال و جدا کردن دانه های ذرت از آن جمع آوری شد. خاک اره هم در حد ۳Kg در آزمایشگاه عملیات واحد دانشکده فنی موجود بود. اسید سولفوریک و اسید کلریدریک مورد استفاده دارای گرید صنعتی بودند که درصد خلوص آنها به روش تیتراسیون مشخص گردید. از آب شهر به عنوان مایع هیدرولیز در داخل راکتور و به منظور سیال خنک کننده، استفاده شد. برای بخار نیز، از بخار تولیدی دیگ بخار استفاده شد.

فورفورال تولید شده در هر آزمایش، به دو روش کیفی و کمی شناسایی شده است. در تشخیص کیفی، به محلول آبی - اسیدی فورفورال چند قطره آنیلین، اضافه میشود، که رنگ قرمز آجری ایجاد شده، معرف حضور فورفورال خواهد بود [۴]. به منظور تشخیص کمی فورفورال نیز، روش طیف سنجی فرابنفش مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش میزان جذب محلول حاوی فورفورال در طول موج خاصی که جذب فورفورال در آن حداکثر است، اندازه گیری می شود و جذب تعیین شده با استفاده از منحنی مرجع، معرف غلظت فورفورال در محلول موردنظر خواهد بود [۲]. به منظور رسم منحنی مرجع که معرف غلظت فورفورال برحسب جذب حداکثر میباشد، محلولهای استاندارد از فورفورال در آب مقطر ساخته شده و جذب حداکثر هر یک اندازه گیری گردید. منحنی های ارائه شده حاکی از آن بود که جذب حداکثر برای کلیه محلولهای استاندارد در طول موج ۲۷۷/۶nm

$$\Pi_1 = \frac{F}{S} \quad (1)$$

$$\Pi_2 = \frac{C}{S} \quad (2)$$

$$\Pi_3 = \frac{L}{S} \quad (3)$$

$$\Pi_4 = \frac{m \cdot t}{S} \quad (4)$$

Π_1 معرف نسبت فورفورال تولیدی به خوراک خشک مصرفی و Π_2 معرف غلظت کاتالیزور مصرفی است که در بیشتر موارد بصورت $\frac{C}{S+L+C}$ مطرح می گردد. Π_3 معرف نسبت مایع به جامد مصرفی و Π_4 نیز معرف میزان کل بخار مصرفی در طول واکنش است. بنابراین با احتساب پارامترهای؛ اندازه ذرات جامد خوراک (ps)، دمای واکنش (T) و زمان واکنش (t) که در هیچ یک از ثابت های بدون بعد نمایان نشدند، نتیجه تحلیل ابعادی را می توان برای دو سیستم واکنش در فاز مایع و فاز بخار، به طور خلاصه در روابط ۵ و ۶ ارائه کرد [۲]:

$$\eta = \eta(t, T, Con, \frac{L}{S}, ps) \quad (5)$$

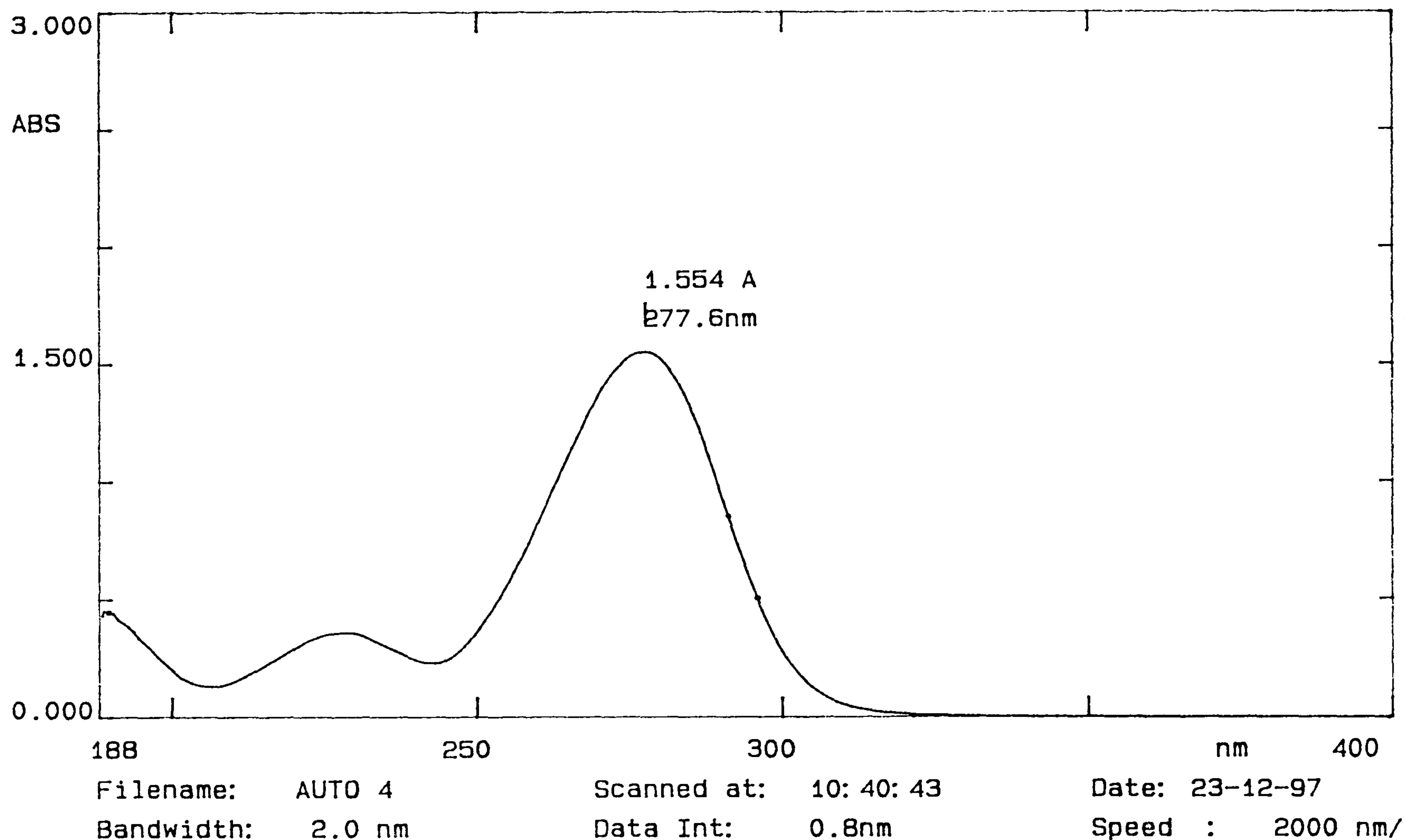
$$\eta = \eta(t, T, Con, \frac{m \cdot t}{S}, \frac{L}{S}, ps) \quad (6)$$

که در آن؛

$$\eta = (100) \times \frac{F}{S} \quad (7)$$

$$Con = (100) \times \frac{C}{S+L+C} \quad (8)$$

روابط (۵) و (۶) حاکی از آنند که هر یک از پارامترهای $Ps, \frac{L}{S}, \frac{m \cdot t}{S}, Con, T, t$ ، متغیرهایی هستند که بطور مستقل بر میزان بازده تولید فورفورال مؤثر بوده و برای بررسی اثر هر یک به تنهایی، سایر پارامترها باید در



Memo:

Operator: Z

PHILIPS ANALYTICAL PU 8710 UV/VIS SPECTROPHOTOMETER

شکل ۲: منحنی تغییرات جذب بر حسب طول موج برای محلول استاندارد ۹/۸ppm.

حرارت آن معادل $0.37m^2$ است و سیال خنک کننده آن آب شهر بوده که به صورت مختلف الجهدت با بخار ورودی به کندانسور تبادل حرارت می کند. سوپرهیتر نیز مجهز به یک المنت برقی و یک تله بخار است تا مایع همراه، حتی المقدور از بخار ورودی به راکتور جدا شود. داخل سوپرهیتر شامل دو استوانه تو در توست که بخار به محض ورود به آن از فضای بین دو استوانه (به ضخامت $2/6cm$ و حجم $1500cc$) عبور می کند و بخشی از جریان در اثر تماس با سطح داغ خارجی گرم می شود و مایع اضافی از طریق تله بخار که در انتهای آن نصب شده است خارج می شود. در آزمایشاتی که با استفاده از مایع اشباع و به صورت ناپیوسته به انجام می رسند تنها راکتور است که مورد استفاده قرار می گیرد، و در آزمایشات مربوط به بخار اشباع کل تجهیزات نشان داده شده در شکل (۴) بکار گرفته می شوند. شرح تجهیزات و ابعاد راکتور در شکل

رخ می دهد. شکل (۲) منحنی تغییرات جذب در طول موج های مختلف را برای محلول استاندارد ۹/۸ppm نشان می دهد. از فرم گسترده منحنی ارائه در شکل (۲) می توان انتظار داشت که نمودار تغییرات غلظت بر حسب جذب برای محلولهای استاندارد به کار رفته، روندی خطی داشته باشد، این مطلب در شکل (۳) نشان داده است، لذا برای تعیین غلظت به ازای یک جذب مشخص می توان از منحنی شکل (۳) و یا رابطه مذکور در ذیل آن استفاده نمود.

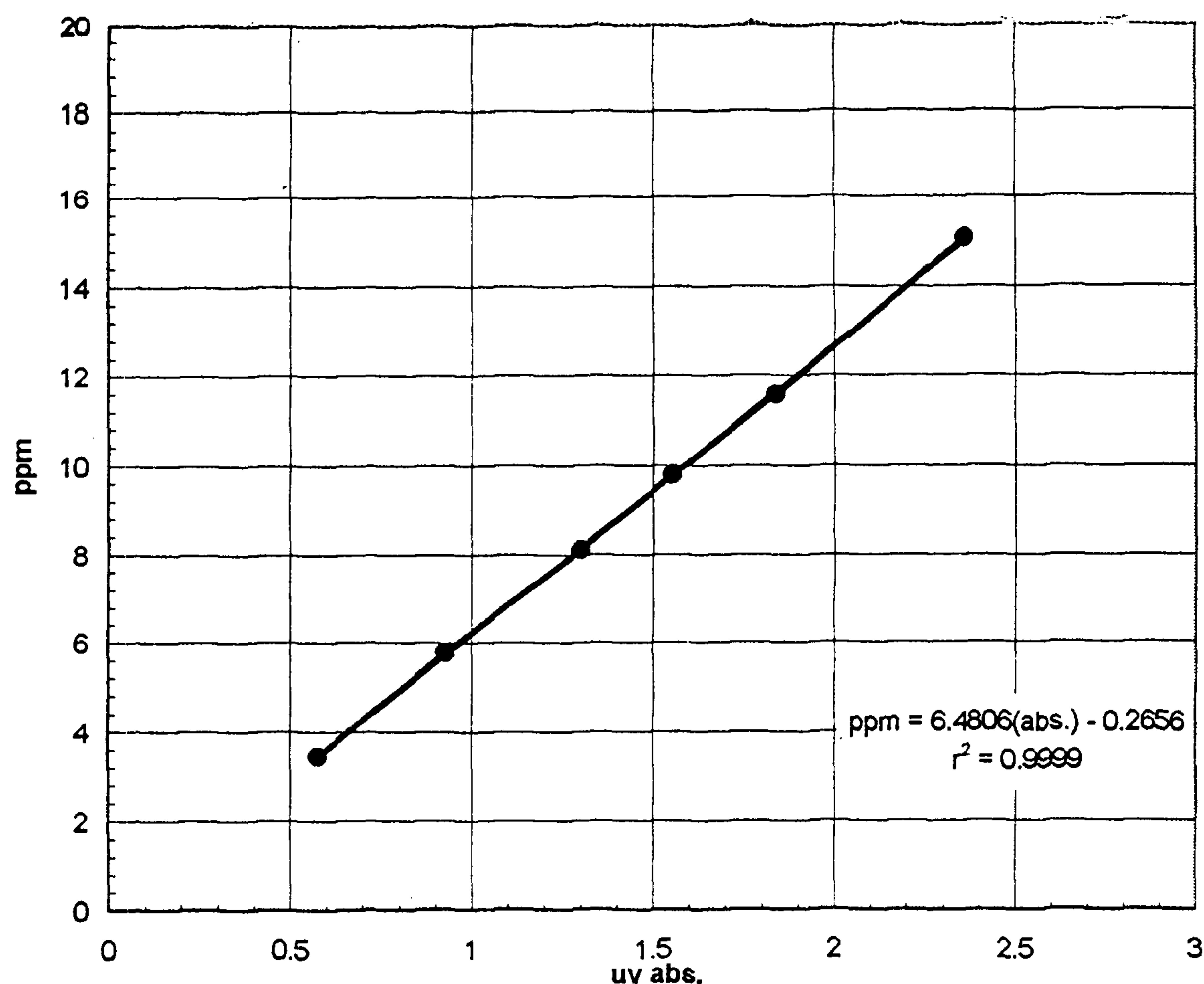
مهمترین تجهیزات بکار گرفته شده در کل آزمایشات همانطور که در شکل (۴) مشخص است عبارتند از؛ راکتور، سوپر هیتر، و کندانسور، که راکتور دارای حجم تقریبی $2500cc$ و ژاکتی به سطح $650cm^2$ است و یک المنت حرارتی به شکل استوانه ای دور تا دور ژاکت قرار گرفته است. کندانسور از نوع دو لوله ای و سطح تبادل

(۵) ارائه شده است.

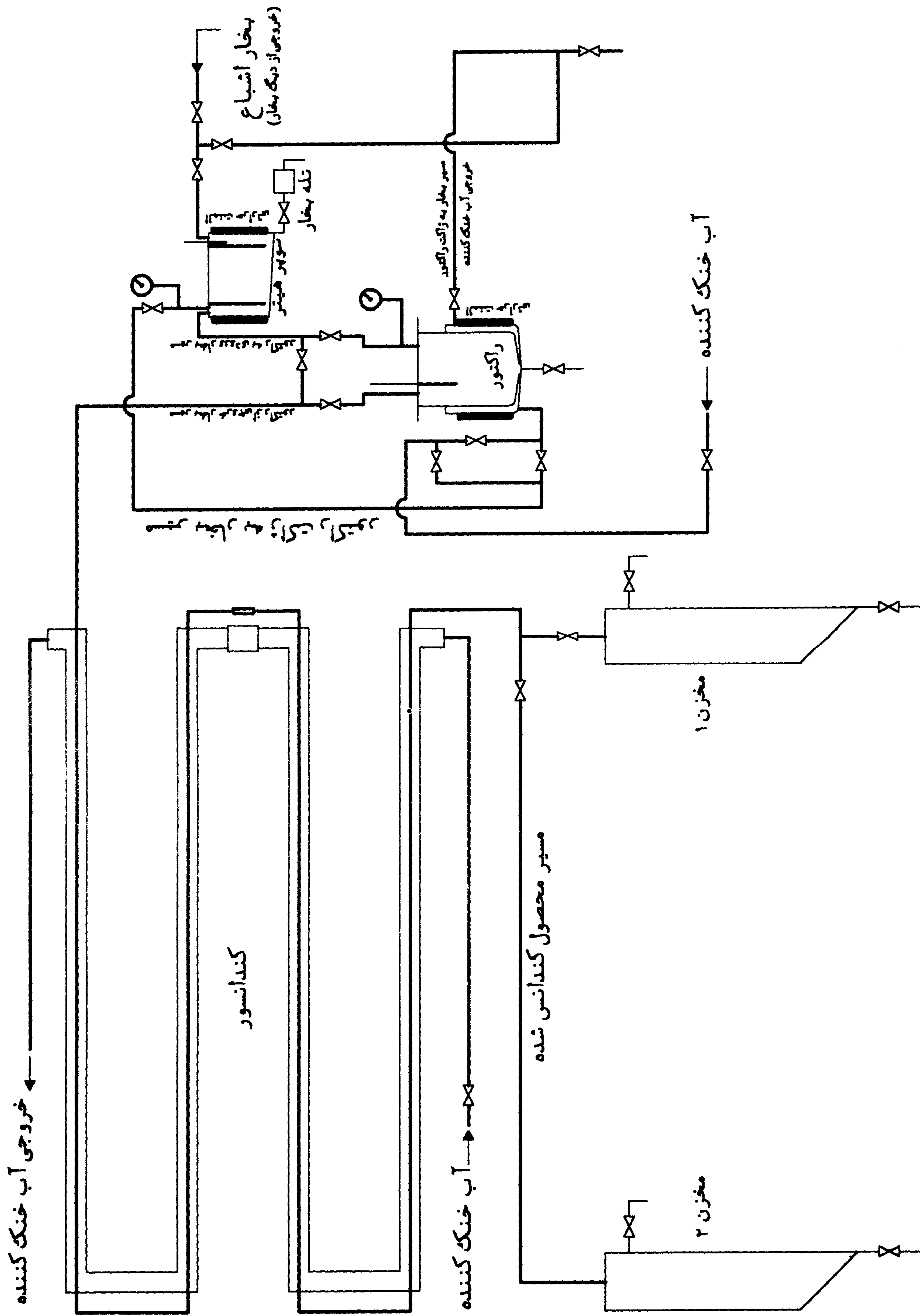
در بخش آزمایشات مربوط به هیدرولیز پس مانده‌های کشاورزی در آب اشباع که پارامترهایی نظیر؛ دمای واکنش (T)، میزان کاتالیزور (Con)، اندازه ذرات خوراک (ps)، نوع خوراک و نوع کاتالیزور که فاز انجام واکنش و پیوستگی یا عدم پیوستگی فرآیند در بررسی آنها، چندان موثر نیست، همراه با پارامترهای خاص روش مایع اشباع، تحت بررسی قرار می‌گیرند. روش انجام آزمایش به گونه‌ای است که در شروع، مقادیر مشخصی از خوراک، آب و کاتالیزور، در راکتور ریخته شده و درپوش فلنجی بسته می‌شود. در کل آزمایشات انجام شده مجموع جرم داخل راکتور ۲۰۸۰g است. با روشن شدن المنت، مواد داخل راکتور گرم شده و پس از طی زمان مشخص، دمای راکتور به دمای مورد نظر واکنش می‌رسد. با نزدیک شدن به دمای واکنش حرارت ورودی به گونه‌ای کنترل می‌شود که دمای واکنش با نوسانی حدود $2^{\circ}C$ در مقدار مورد نظر ثابت بماند. پس از اینکه، زمان مورد نظر (پارامتر زمان واکنش) به پایان رسید، المنت حرارتی خاموش شده و آب خنک کننده سریعاً وارد ژاکت راکتور می‌شود و پس از سرد شدن نسبی تجهیزات مواد داخل آن تخلیه و فیلتر می‌شوند. پس ماند جامد باقی مانده در فیلتر با مقداری آب (حدود $50^{\circ}C$) شسته

می‌شود و این آب که حاوی فورفورال است به مایع فیلتر شده اضافه می‌شود. نتایج حاصل از برخی آزمایشات جانبی حاکی از آن است که آب حاصل شست و شو می‌تواند حاوی ۱۰ تا ۱۲ درصد از کل فورفورال تولید شده باشد، ضمن اینکه اضافه کردن این آب به مایع فیلتر شده تنها به منظور تعیین هرچه دقیقتر فورفورال تولید شده در این آزمایشات است و این عمل در صنعت، به جهت بالا بردن هزینه‌های جداسازی چندان موسوم نیست. با طی این مراحل پس ماند جامد، وزن شده و سپس خشک گردیده و وزن خشک آن اندازه‌گیری می‌شود. همچنین حجم و وزن مایع فیلتر شده تعیین گردیده و نمونه‌ای از آن نیز به منظور آنالیز کیفی و کمی، جمع‌آوری می‌شود. این نمونه به نسبت مشخصی رقیق شده و به روش طیف سنجی فرابنفش، فورفورال موجود در آن تعیین می‌گردد. به این ترتیب جرم کل فورفورال تولیدی به دست می‌آید که نسبت آن به جرم خوراک خشک مصرفی معرف بازده واکنش خواهد بود.

در بخش آزمایشات مربوط به هیدرولیز پس مانده‌های کشاورزی با استفاده از بخار اشباع روش آزمایش بگونه‌ایست که بطور مشابه در شروع هر آزمایش مقادیر مشخصی از خوراک، آب و کاتالیزور در راکتور ریخته شده و سپس درپوش راکتور بسته می‌شود

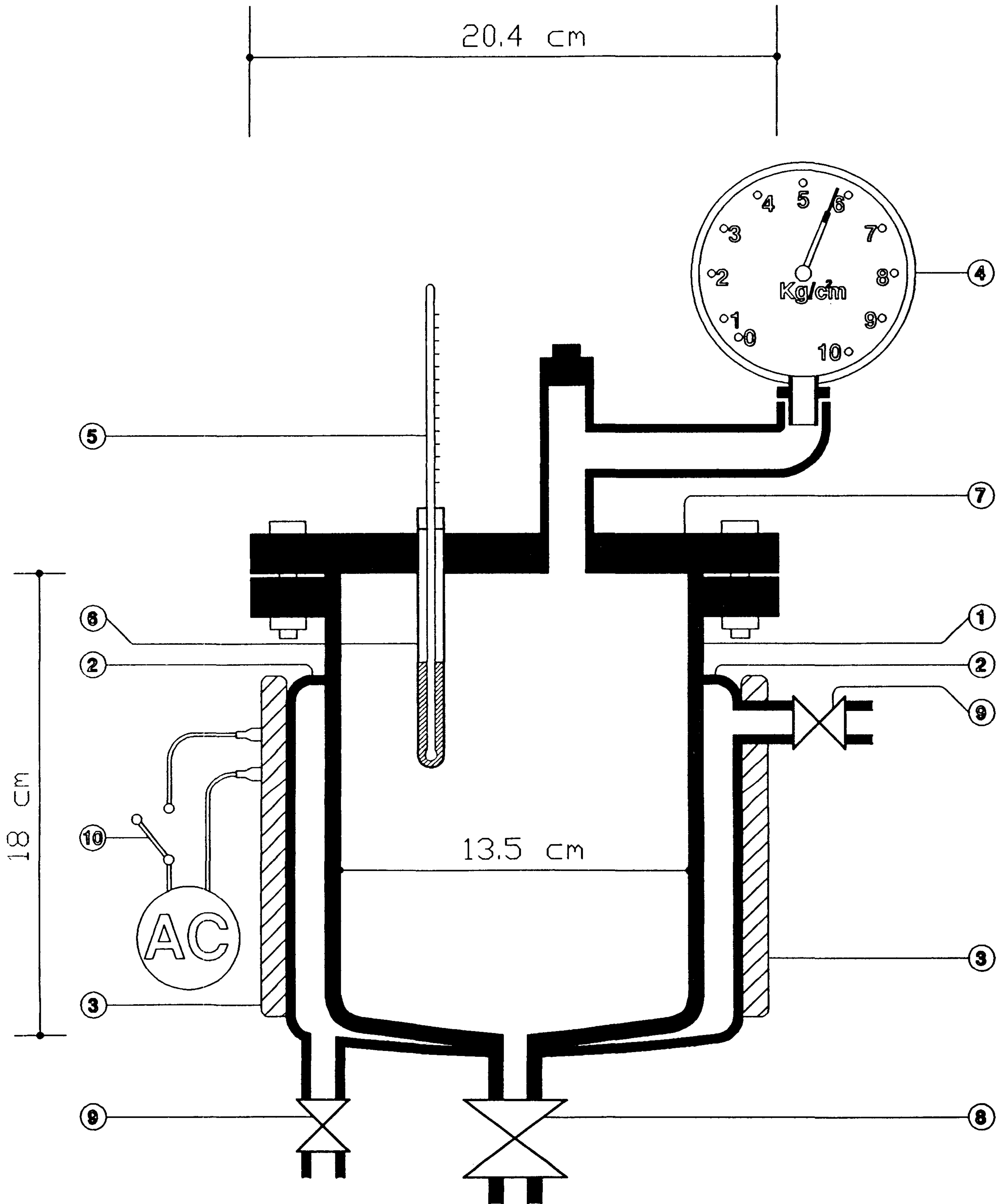


شکل ۳: نمودار تغییرات غلظت برحسب جذب.



شکل ۴: نمایی از تجهیزات بکار گرفته شده در فرآیند تولید فورفورال.

(۱) بدنه راکتور؛ (۲) ژاکت؛ (۳) المنت حرارتی؛ (۴) فشارسنج؛ (۵) دماسنج؛ (۶) ترموول؛ (۷) درپوش راکتور؛ (۸) شیر تخلیه راکتور؛ (۹) شیرهای ورودی و خروجی ژاکت؛ (۱۰) کلید کنترل جریان برق ورودی به المنت



شکل ۵: راکتور مجهز به وسایل جانبی، مورد استفاده در هیدرولیز ضایعات کشاورزی با استفاده از مایع اشباع.

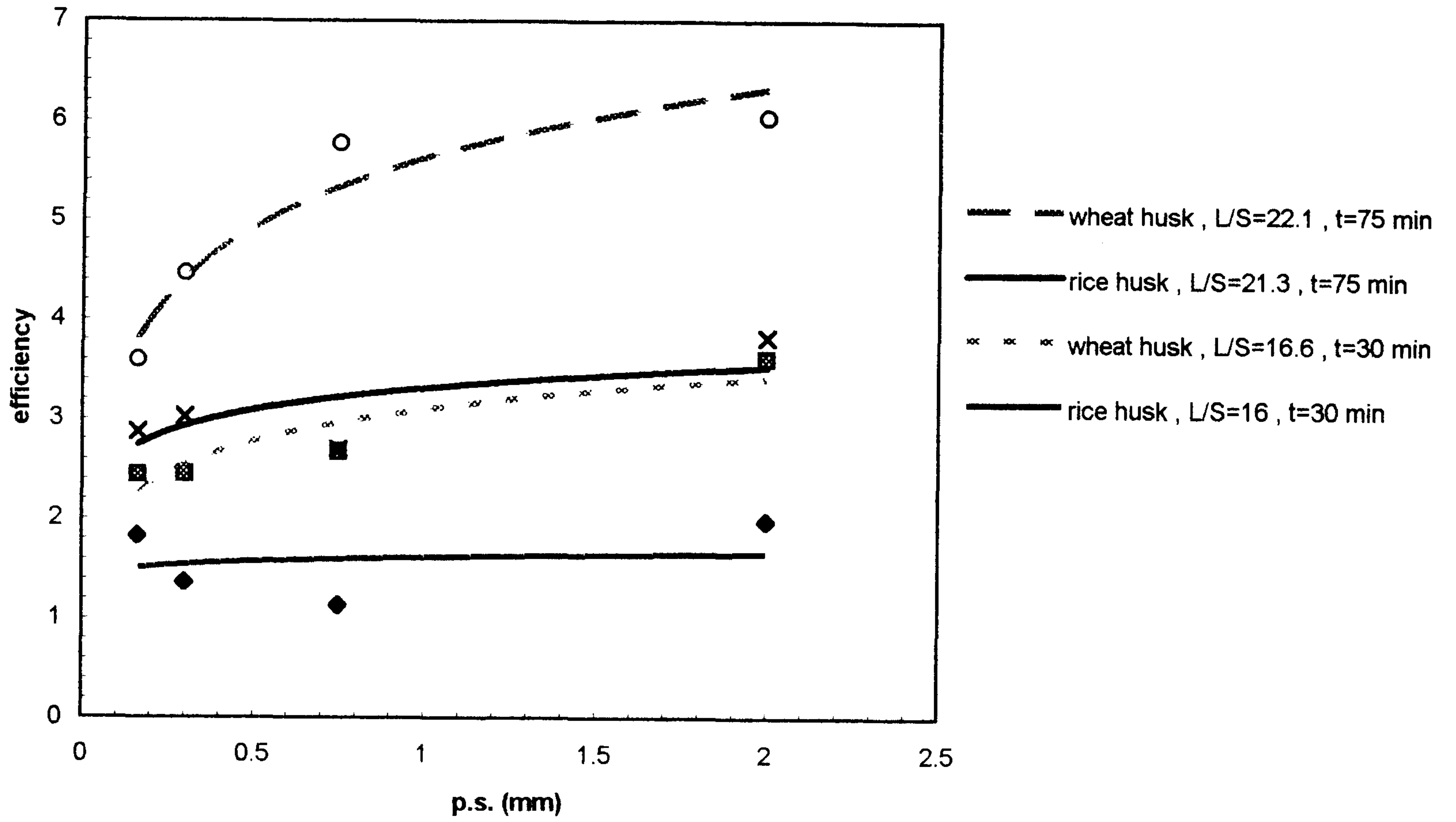
می رسد، منطقی تر آن است که ابتدا مقادیر بهینه راندمان در هر ps مشخص شود و سپس روند تغییرات مذکور با لحاظ کردن مقادیر بهینه مورد مقایسه قرار گیرد، کاری که به لحاظ حجم بالای آزمایشات و تجهیزات ویژه ای که بتوان در زمان های کوتاه راندمان واکنش را مشخص نمود، خود می تواند به عنوان یک پژوهش جانبی مدنظر قرار گیرد. با این وجود اگر در منحنی فوقانی شکل (۶) $(t = 75_{min}$ و $\frac{L}{S} = 21/1$) مشاهده می شود که با کاهش اندازه ذرات راندمان تولید کاهش یافته است، این وضعیت می تواند از آنجا ناشی باشد که زمان بهینه در مقادیر پایین ps به مراتب کمتر بوده و انجام واکنش در زمان هایی طولانی تر منجر به تبدیل فورفورال تولیدی به ترکیبات نامطلوب و نهایتاً کاهش راندمان در پایان زمان لحاظ شده واکنش گردد. از این رو به نظر می رسد خوراکیهایی نظیر سبوس برنج، سبوس گندم و حتی باگاس، اگر در اندازه طبیعی مورد استفاده قرار گیرند از هر لحاظ مناسبتر خواهد بود.

در تشخیص اثر پارامتر نسبت آب مصرفی به خوراک، از سبوس برنج و سبوس گندم با اندازه ذرات $1/0 - 0/5 mm$ همراه با اسید سولفوریک به میزان $0/5\%$ وزنی استفاده شده است. آزمایشات در دمای $165^\circ C$ و زمانی معادل ۳۰ دقیقه، در مقادیر مختلفی از نسبت مایع به جامد، انجام شده، که نتایج حاصل در شکل (۷) ارائه شده است. در بررسی این پارامتر، انتظار می رود با افزایش نسبت مایع به جامد، به لحاظ رقیق بودن نسبی محیط واکنش از این محصول (در مقایسه با حالتی که مایع کمتری مورد استفاده قرار می گیرد)، سرعت واکنش تولید فورفورال، افزایش یابد. رقت موجود، باعث می شود فورفورال تولیدی به سرعت از لایه انجام واکنش (که می توان آن را دارای غلظت بالایی از فورفورال تولیدی دانست) خارج و وارد فاز آبی رقیق شود، این عمل به معنای خروج حتی المقدور، سریع فورفورال از فاز واکنش دهنده داخل راکتور است، و همانگونه که قبلاً اشاره شده این عمل کمک بسیار شایانی به تولید هرچه بیشتر فورفورال است. نتایج ارائه شده در شکل (۷) نیز این مطلب را تأیید می کند، با این وجود ذکر دو نکته در این خصوص ضروری است؛ اول اینکه ایجاد رقت در

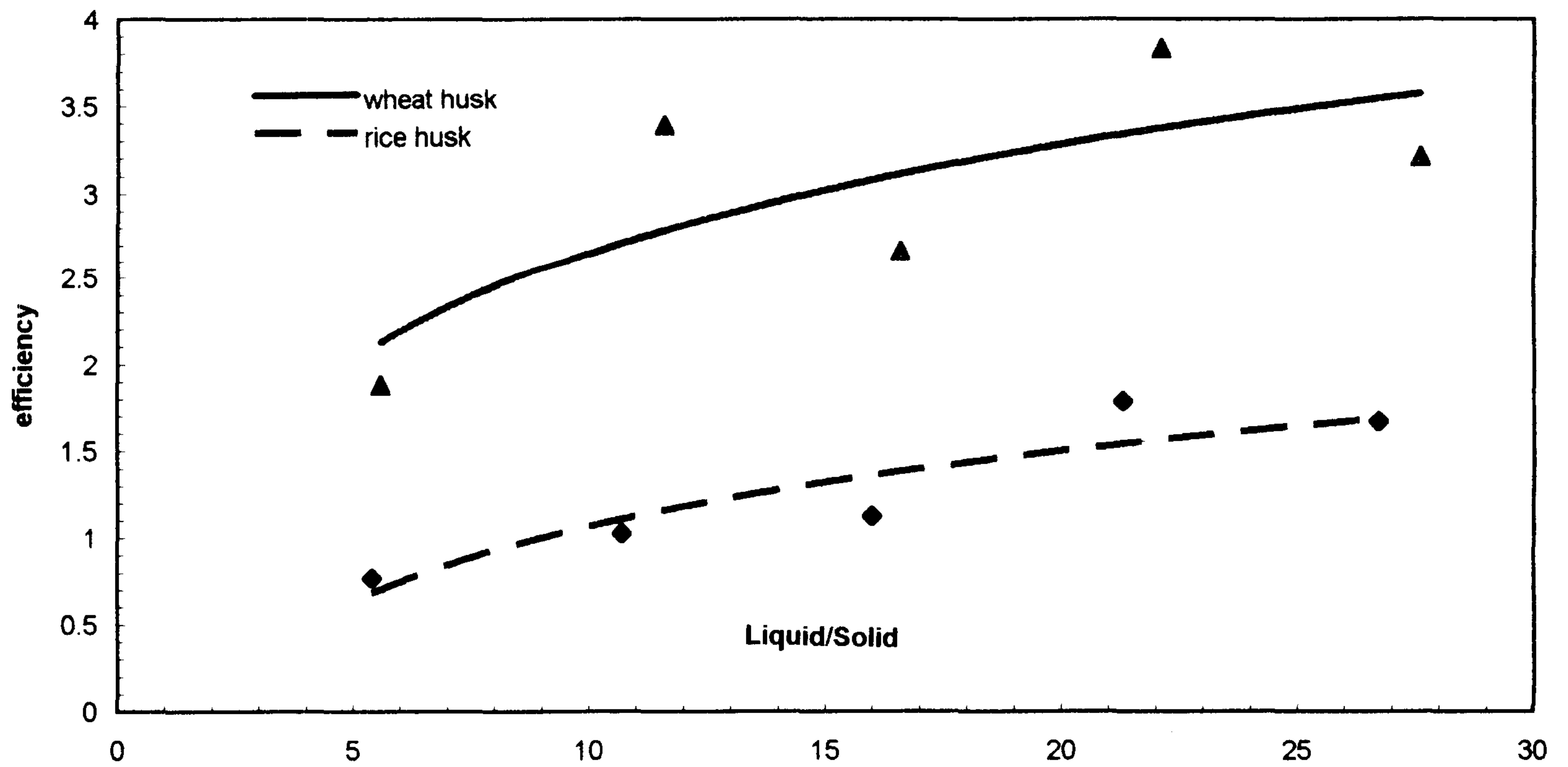
در این حالت راکتور با استفاده از دو اتصال موجود در بالای درپوش در سیستم پیوسته ای قرار می گیرد که از یک مسیر، بخار آب اشباع با عبور از یک سوپر هیتز میانی وارد آن می شود و از مسیر دیگر، بخار همراه با فورفورال تولیدی، با عبور از کندانسور وارد مخازن ذخیره محصول می گردد، به این ترتیب می توان مخلوط آب - فورفورال را در زمانهای مختلفی جمع آوری نموده و بازده تولید فورفورال را در طول واکنش مورد بررسی قرار داد. با پایان یافتن زمان واکنش، راکتور از سیستم جدا شده و درپوش آن باز می شود. پس ماند هیدرولیز همراه با مقدار مایعی که در راکتور باقیمانده خارج می شود و با در نظر گرفتن رطوبت 140% برای پس ماند جامد، مقادیر وزن پس ماند و حجم مایع باقیمانده اندازه گیری می شوند. از این مایع و از کل مخلوطهای آب - فورفورال، که در طول زمانهای مختلف واکنش، جمع آوری شده اند نمونه هایی به منظور آنالیز فورفورال موجود در آن تهیه می گردد.

نتایج و بحث

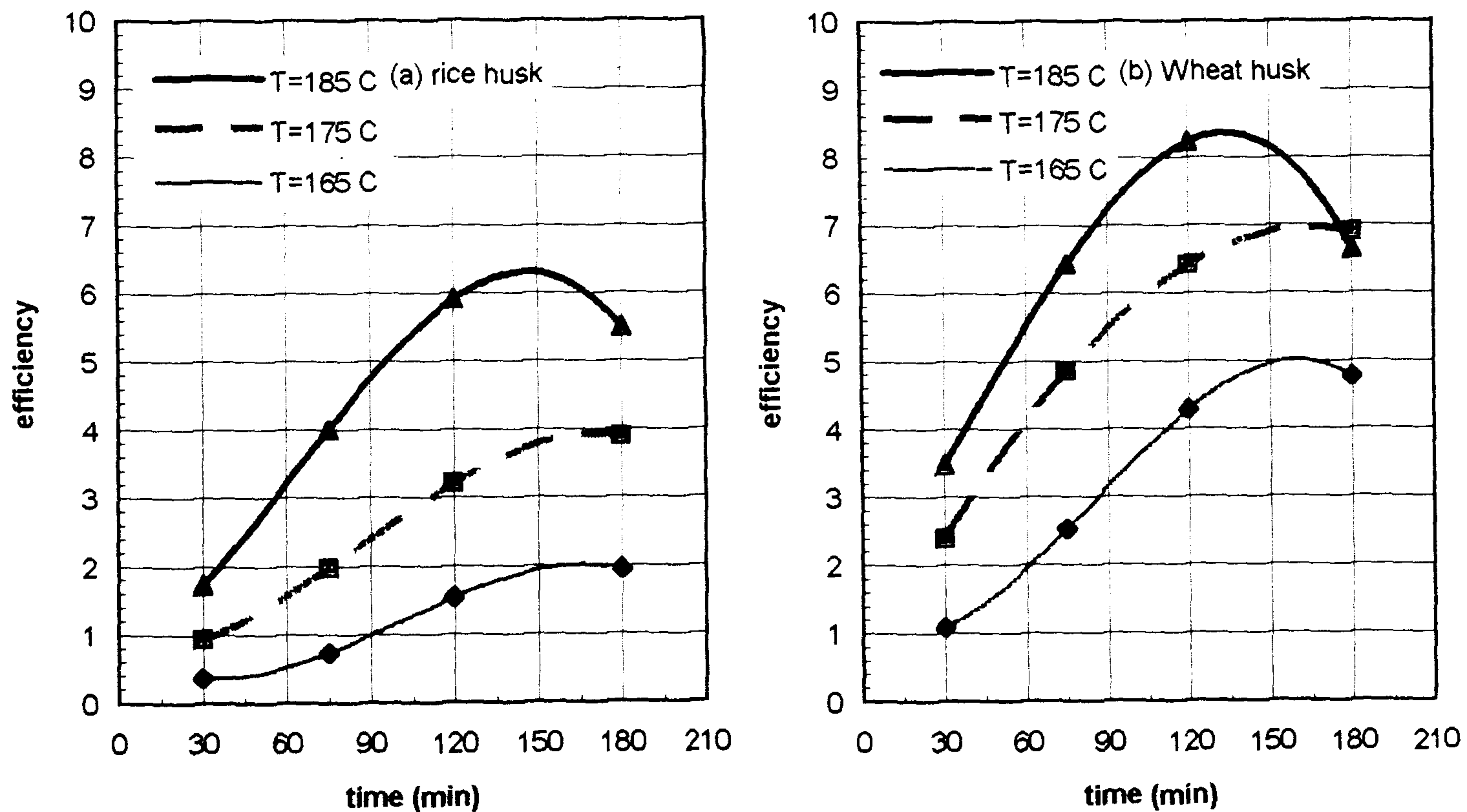
در بررسی اثر اندازه ذرات خوراک، ضمن استفاده از سبوس برنج و سبوس گندم به شکل اولیه، هریک بصورت جداگانه آسیاب شده و در الکلهایی به اندازه های مختلف غربال شده اند. برای هر خوراک دو دسته آزمایش با مقادیر ثابتی از زمان واکنش و نسبت مایع به جامد، انجام شده و نتایج حاصله به صورت تغییرات بازده تولید برحسب اندازه ذرات در شکل (۶) ارائه شده است. این شکل حاکی از آن است که خرد کردن خوراک در اندازه هایی کمتر از ۲ تا ۳ میلیمتر جدا از صرف هزینه و احتمالاً ایجاد برخی مشکلات عملیاتی، علی الظاهر نتیجه مثبتی بر راندمان تولید فورفورال نخواهد داشت. در صنعت نیز ترجیح می دهند، چوبهای ذرت را به ذراتی در اندازه تقریبی ۳ میلیمتر و نه کمتر خرد کنند [۷]. در این بررسی اگر راندمان برای مقدار مشخصی از اندازه ذرات (ps) در زمانهای مختلف تعیین گردد (همانگونه که در بخش های بعدی این مقاله به منظور بررسی پارامتر زمان واکنش در $ps = 1/0 - 0/5 mm$ به انجام رسیده است) به ازاء هر ps زمان بهینه ای وجود نخواهد داشت که راندمان تولید در آن، دارای بالاترین مقدار باشد، از این رو به نظر



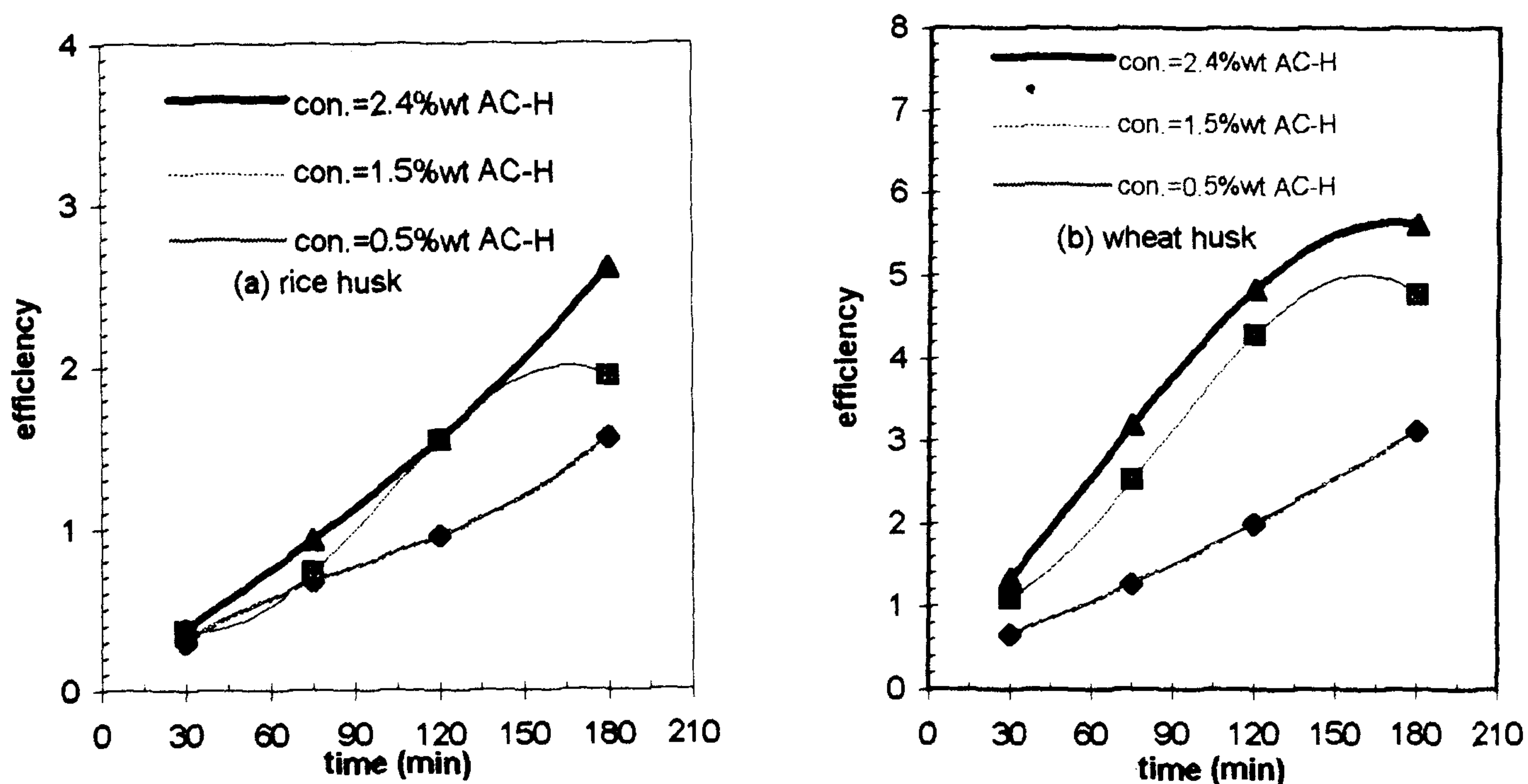
شکل ۶: تغییرات بازده فورفورال برحسب اندازه ذرات خوراک؛ $T = 165^{\circ}C$ و $Con. = 15\% wt$ از H_2SO_4 .



شکل ۷: تغییرات بازده فورفورال برحسب نسبت مایع به جامد؛ $t = 30\ min$ ، $T = 165^{\circ}C$ ، $ps = 0.5 - 1.0\ mm$ و $Con. = 15\% wt$ از H_2SO_4 .



شکل ۸: بازده تولید فورفورال در دماهای ۱۶۵، ۱۷۵ و ۱۸۵ °C، از سبوس گندم، به ازاء مقادیر مختلفی از زمان واکنش و مقادیر ثابتی از سایر پارامترها به شرح: $\frac{L}{S} = 16$ (سبوس برنج) و $\frac{L}{S} = 16/6$ (سبوس گندم) و $ps = 0.5-1.0$ mm و $Con = 1/5$ wt از اسید استیک.

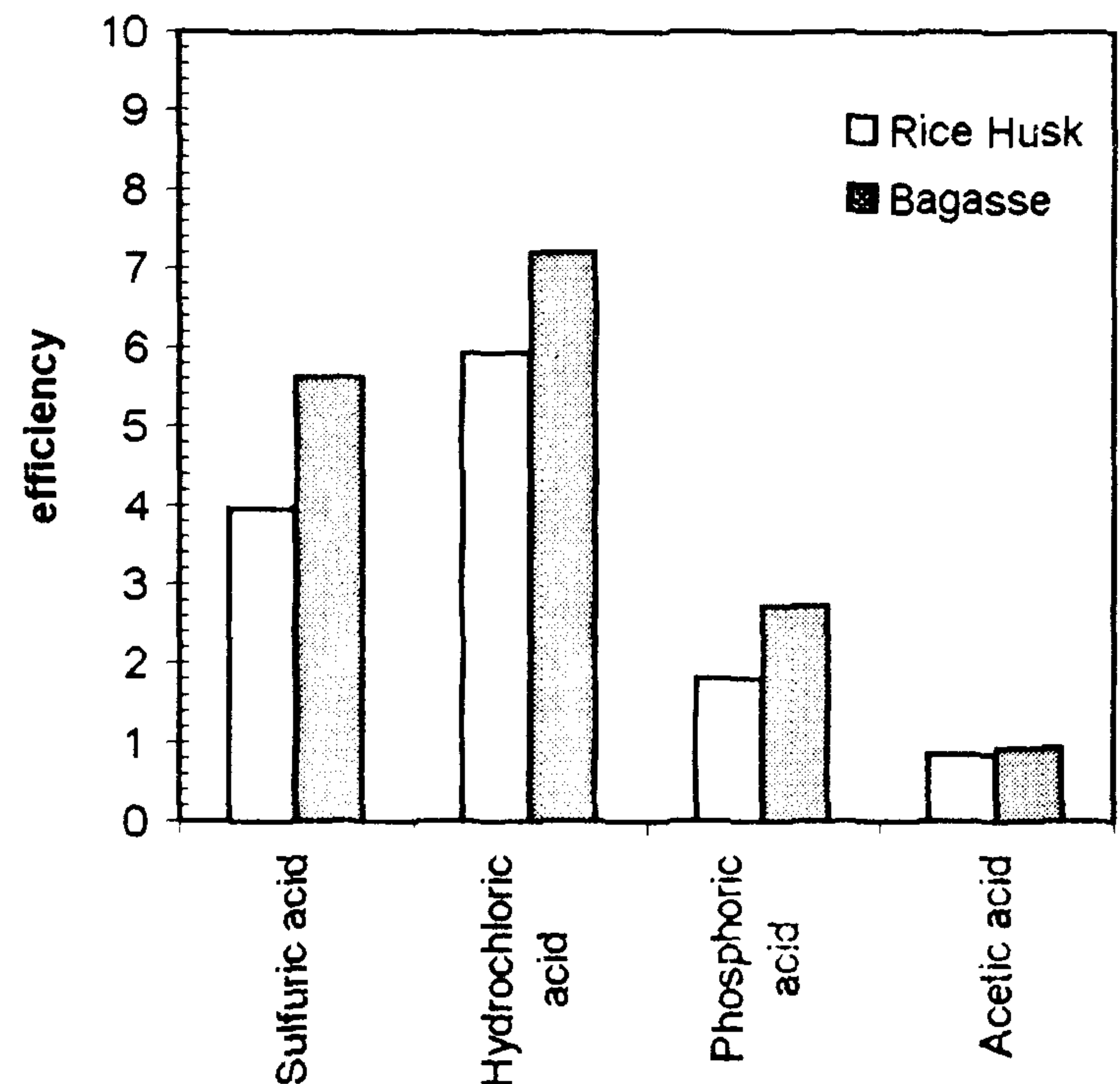


شکل ۹: بازده تولید فورفورال از سبوس برنج و سبوس گندم، با استفاده از مقادیر ۰/۵، ۱/۵ و ۲/۴ درصد وزنی اسید استیک، در مقادیر مختلفی از زمان واکنش و مقادیر ثابتی از سایر پارامترها به شرح: $\frac{L}{S} = 16/0$ (سبوس برنج) و $\frac{L}{S} = 16/6$ (سبوس گندم) و $ps = 0.5-1.0$ mm و $T = 165$ °C.

می شود که به لحاظ ناپیوسته بودن فرآیند، فورفورال تولید شده، پس از گذشت زمان مشخصی از شروع واکنش، در اثر برخی واکنشهای جانبی از بین می رود. با این وجود می توان استنباط کرد که دمای واکنش، پارامتر بسیار مهمی است که با انتخاب مناسبی از آن، می توان کاهش قابل توجهی در زمان واکنش و در عین حال افزایش قابل ملاحظه ای در بازده تولید فورفورال ایجاد کرد. انتخاب دمای واکنش یکی از مهمترین مواردی است که می تواند سایر عوامل موثر در طراحی واحد تولید فورفورال را تحت الشعاع خود قرار دهد.

میزان و نوع کاتالیزور مصرفی، از دیگر عواملی هستند که نقش مهمی را در بهینه سازی فرآیند تولید فورفورال ایفا می کنند. در بررسی تأثیر کاتالیزور، اسید استیک به عنوان کاتالیزور و با مقادیری معادل ۰/۵، ۱/۵ و ۲/۴ درصد وزنی مورد استفاده قرار گرفته است. خوراکیهای مصرفی سبوس برنج و سبوس گندم با اندازه ذرات $0.5-1.0\text{ mm}$ بوده و آزمایشات در دمای 165°C و در مقادیر مختلفی از زمان واکنش به انجام رسیده است. نتایج حاصل در شکل (۹) ارائه شده است. از دیدگاه سینتیکی، تولید فورفورال را می توان شامل دو مرحله دانست؛ مرحله اول، هیدرولیز پنتوزان (زایلان)، به زایلوز (پنتوز)، و مرحله دوم، تبدیل زایلوز به فورفورال، که در مرحله اول با توجه به تعداد و نوع مونوساکاریدهای موجود در پنتوزان، مقدار معینی آب به منظور شکست پنتوزان (پلی ساکارید) و تبدیل آن به مونوساکاریدهایی نظیر زایلوز و آرابینوز به مصرف می رسد و در مرحله دوم هر مولکول زایلوز با دست دادن سه مولکول آب به فورفورال تبدیل می شود [۷]. با این توضیح به نظر می رسد، اسیدی که به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار می گیرد می تواند در هر دو مرحله فوق نقش کاتالیزور را ایفا کند، از این رو انتظار می رود با افزایش میزان کاتالیزور مصرفی، سرعت واکنش در هر دو مرحله و نهایتاً شدت تولید فورفورال، افزایش چشمگیری از خود نشان دهد. با این وجود حضور بیش از حد کاتالیزور در محیط واکنش، جدای از مسائل اقتصادی (نظیر هزینه مصرف و ایجاد خوردگی) می تواند باعث تبدیل فورفورال به ترکیبات نامطلوب شود [۵۶].

تقریباً منفی منحنی های ارائه شده در شکل (۹) نیز مؤید همین مطلب است و می توان تخمین زد در صورت



شکل ۱۰: تغییرات بازده فورفورال تولیدی از سبوس برنج و باگاس در حضور کاتالیزورهای مختلف،
 $\frac{L}{S} = 21/3$ ، $t = 75\text{ min}$ ، $T = 165^\circ\text{C}$ و
 وزنی $Con = 0.5\%$.

محیط واکنش با استفاده از مقادیر بالای نسبت مایع به جامد، تا حد معینی در افزایش راندمان تولید مؤثر است و پس از آن موجب تأثیر قابل ملاحظه ای در بازده ایجاد نخواهد شد، و دوم آنکه در فرآیند صنعتی تولید، افزایش بازده تولید در اثر افزایش نسبت مایع به جامد، باید توجه اقتصادی داشته باشد، چرا که رقیق بودن نسبی هزینه جداسازی بیشتری را طلب خواهد کرد.

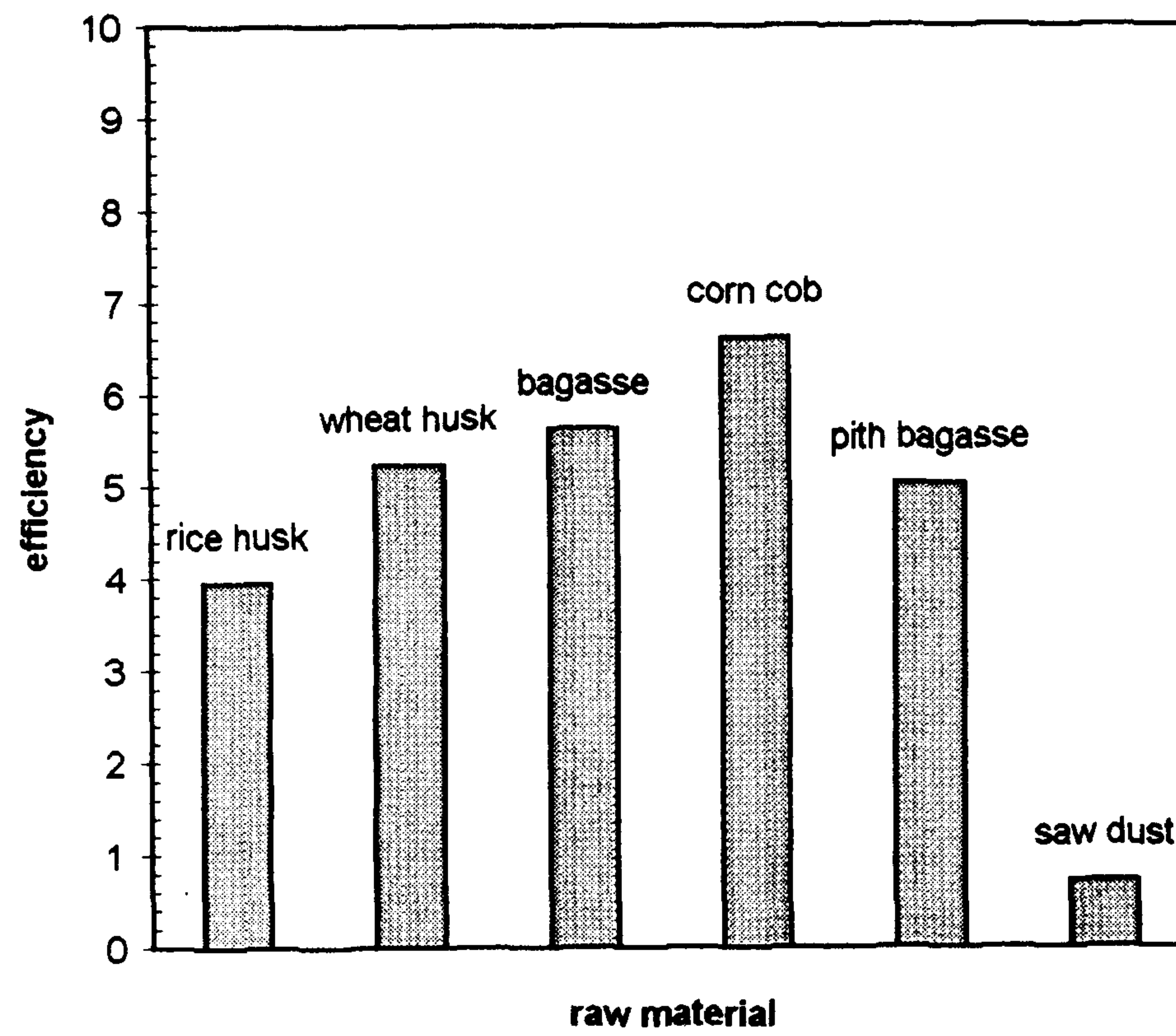
به منظور بررسی اثر دمای واکنش، سه دسته آزمایش در سه دما و برای دو خوراک به انجام رسیده است. دماهای مورد نظر 165 ، 175 و 185°C بوده و خوراکیهای مصرفی سبوس برنج و سبوس گندم با اندازه ذرات $0.5-1.0\text{ mm}$ بوده اند. کاتالیزور مورد استفاده در این سری از آزمایشات، اسید استیک به میزان 0.5% وزنی و علت استفاده از آن جلوگیری از خوردگی راکتور در دماهای بالا بوده است. نتایج حاصل در شکل (۸) ارائه شده است. با توجه به پایداری فورفورال (به عنوان محصول) در مقایسه با زایلوز (به عنوان ماده اولیه)، انتظار می رود، افزایش دما به لحاظ افزایشی که در سرعت واکنش ایجاد می کند، تأثیر قابل ملاحظه ای نیز در میزان فورفورال تولیدی داشته باشد. همچنین با بررسی شکل (۸) ملاحظه

روش مایع و بخار اشباع در مقادیر یکسانی از پارامترهای موجود در سیستم، خصوصاً پارامتر نسبت مایع به جامد ($\frac{L}{S}$)، درست و اصولی نیست و برای انجام یک مقایسه منطقی باید ابتدا شرایط بهینه هریک از روشها تعیین گردد و باتوجه به بازده بهینه هر روش و نیز مقادیر مصرف انرژی، مواد و تجهیزات، بررسی نهایی صورت گرفته و بهینه بودن هریک از روشها باتوجه به شرایط خاص تعیین گردد. تعیین شرایط بهینه تولید فورفورال با استفاده از مایع اشباع تا حد قابل توجهی در این پژوهش به انجام رسیده و در مورد روش بخار اشباع نیز تا حد ممکن، مطالعات و آزمایشاتی صورت گرفته است ولی با این وجود زمینه کافی برای انجام هرچه بیشتر پژوهش در این ارتباط همچنان وجود دارد.

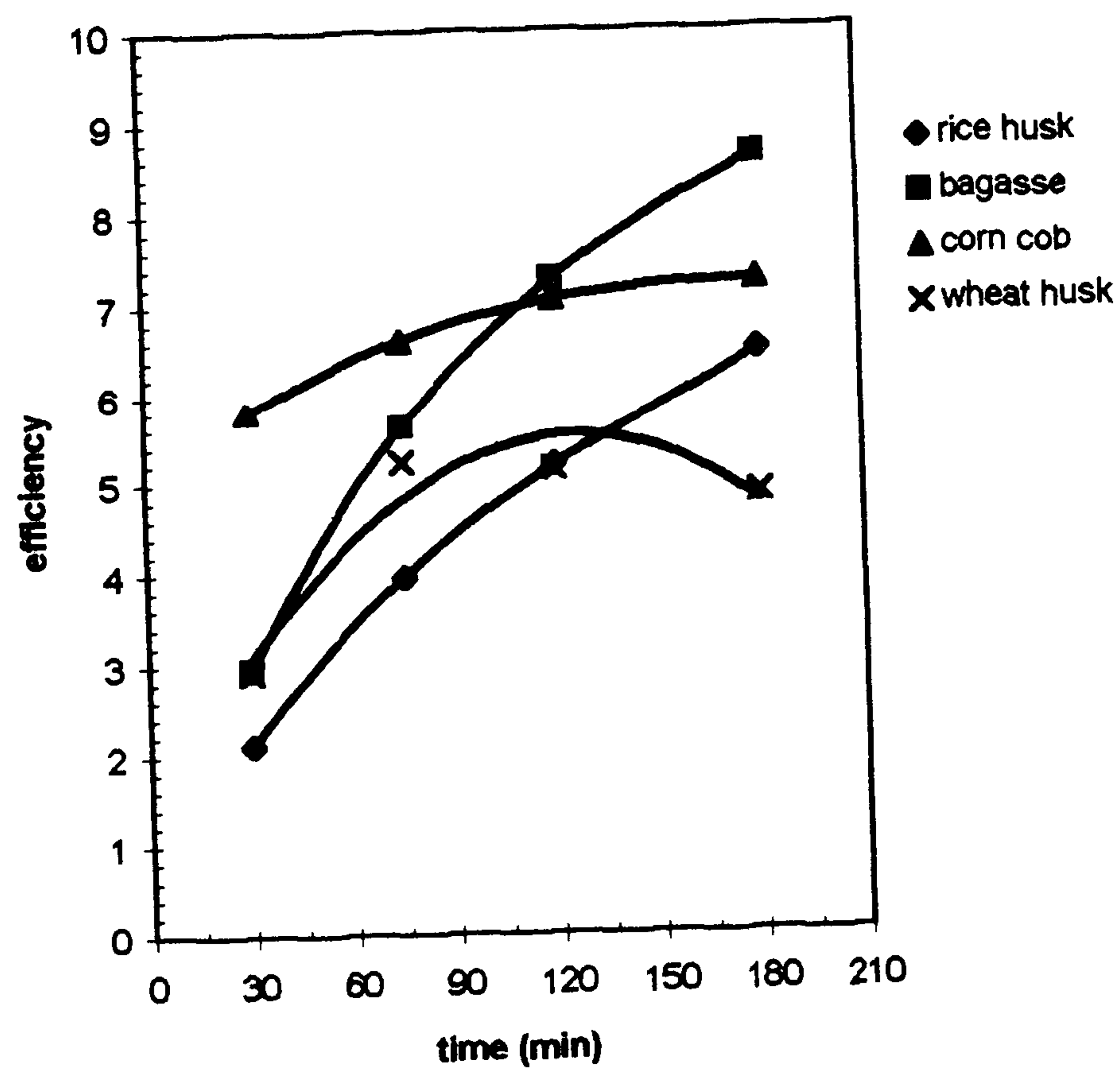
نحوه آماده سازی خوراک اعم از میزان کاتالیزور و نسبت مایع به جامد در روش استفاده از بخار اشباع، یکی از مهمترین پارامترهای مؤثر در فرآیند تولید فورفورال است و انتخاب بهینه آن باعث تولید هرچه بیشتر فورفورال با هزینه کمتر خواهد شد. شکل (۱۴) نتایج حاصل از ۴ آزمایش را با استفاده از فرآیند مدارم بخار اشباع، نشان می دهد، که سبوس برنج به عنوان خوراک و اسید سولفوریک به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفته اند. در آزمایشهای ۳ و ۴، به لحاظ پائین بودن قابل توجه پارامتر $\frac{L}{S}$ ، محلول کاتالیزور بر روی سبوس برنج مصرفی، اسپری شده است و در دو آزمایش بعدی سبوس برنج در مقدار زیادی از محلول کاتالیزور خیس خورده و پس از صاف کردن وارد راکتور شده است. همانگونه که در شکل (۱۴) مشخص شده است، در غلظت یکسانی از کاتالیزور، خیساندن خوراک در مقایسه با اسپری کردن کاتالیزور، منجر به تولید فورفورال بیشتری خواهد شد (منحنی های ۳ و ۵)، چرا که، کاتالیزور بطور همگن و تا حد امکان در خوراک مورد استفاده رسوخ کرده و پنتوزانهای موجود در آن را بطور مناسبی در جهت انجام واکنش فعال می کند. منحنی های ۵ و ۶ نیز ضمن بیان تأثیر میزان کاتالیزور در سرعت هیدرولیز، نشان می دهند که در شرایط مناسب عملیاتی، زمان واکنش مناسب برای استخراج حداکثر فورفورال ۲-۳ ساعت است. در بررسی میزان بخار مصرفی نیز می توان بطور خلاصه اشاره کرد که در هر آزمایش پیوسته برحسب

استفاده بیش از ۳٪ وزنی اسید استیک، پدیده از بین رفتن فورفورال مطرح شود. در بررسی نوع کاتالیزور، چهار کاتالیزور اسید سولفوریک، اسید کلریدریک، اسید فسفریک و اسید استیک مورد استفاده قرار گرفته اند و خوراکیهای مصرفی، سبوس برنج و باگاس در اندازه های طبیعی بوده اند. نتایج حاصل از این بخش در شکل (۱۰) ارائه شده است. این شکل نشان می دهد که اسید کلریدریک می تواند یکی از قوی ترین و مناسبترین کاتالیزورها باشد، ولی به لحاظ طبیعت فرار و خوردگی بالایی که در مقایسه با سایر کاتالیزورها دارد این اسید سولفوریک است که به عنوان یک کاتالیزور مناسب در فرآیندهای صنعتی ترجیح داده می شود [۱].

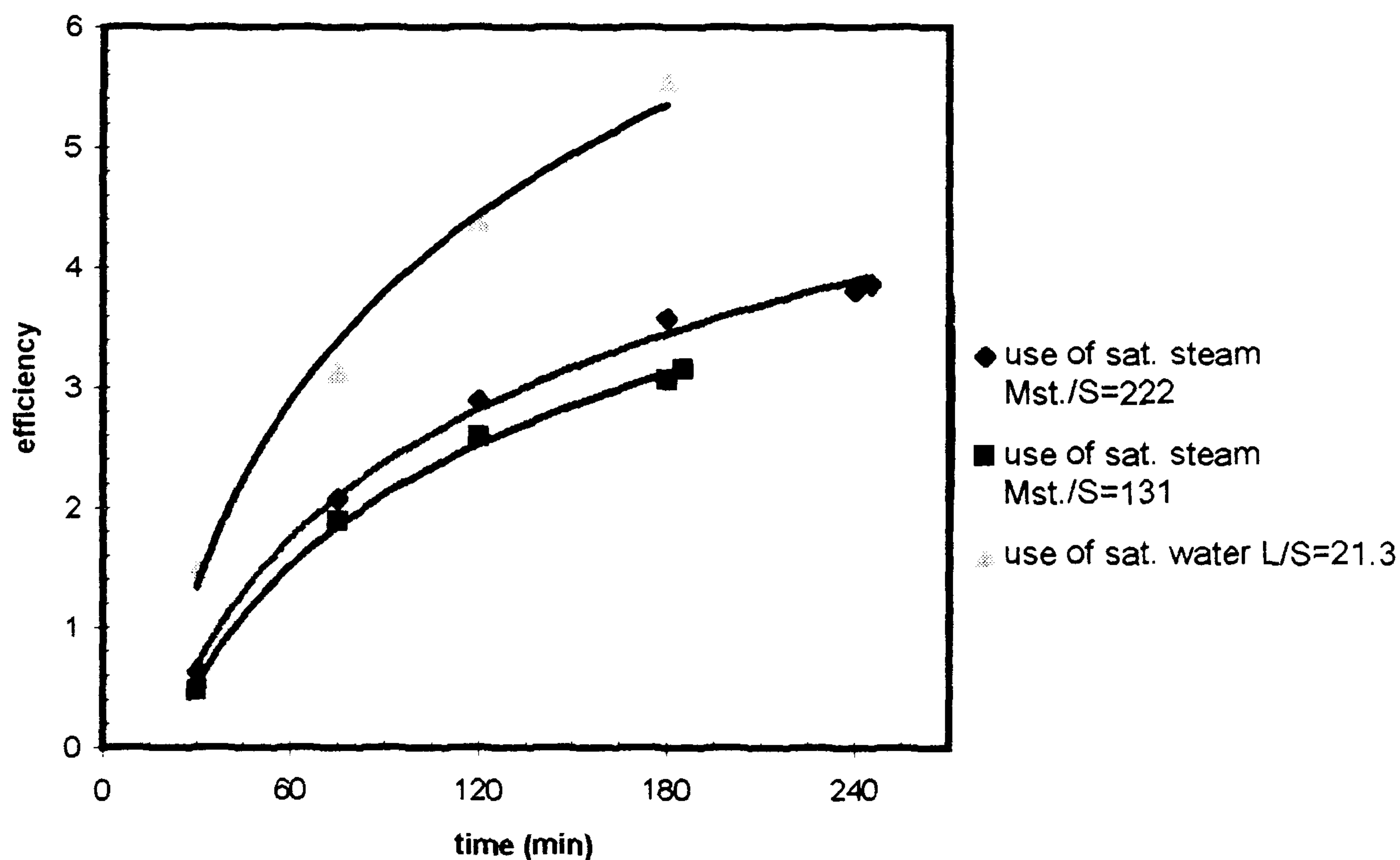
پارامتر نوع خوراک که به عبارتی معرف میزان پنتوزان های موجود در خوراک است، با بهره گیری از شش پس ماند کشاورزی سبوس برنج، باگاس، چوب ذرت، سبوس گندم، مغز باگاس و خاک اره مورد بررسی قرار گرفته و آزمایشات در دمای 165°C و با استفاده از کاتالیزور اسید سولفوریک به میزان ۵/۰٪ وزنی، به انجام رسیده است. نتایج حاصل از آزمایشات، در شکلهای (۱۱) و (۱۲) ارائه شده است. با بررسی این دو شکل و ارزیابی پنتوزان های موجود در ضایعات کشاورزی، نتایج بدست آمده را می توان منطقی و قابل انتظار ارزیابی کرد، چرا که خوراکیهایی نظیر چوب ذرت و باگاس که دارای پنتوزان بیشتری در مقایسه با سایر خوراکیها هستند، در زمان مشخصی از واکنش، بازده بیشتری را از خود بروز داده اند. در مقایسه دو روش استفاده از مایع و بخار اشباع، نتایج آزمایشهای انجام شده در شکل (۱۳) ارائه شده است. این شکل نشان می دهد که در شرایط یکسانی از پارامترهای اشاره شده، استفاده از مایع اشباع در مقایسه با بخار اشباع، می تواند منجر به تولید فورفورال بیشتری گردد، از نظر مصرف انرژی نیز، استفاده از مایع اشباع، مناسبتر به نظر می رسد، ولی نکته قابل توجه در این مقایسه، مقدار انتخاب شده برای پارامتر نسبت مایع به جامد است ($\frac{L}{S} = 21/3$)، که اثر بسیار مثبت و قابل ملاحظه ای بر تولید فورفورال از روش مایع اشباع دارد، در حالی که همین مقدار از پارامتر مذکور، اثر نسبتاً ناخوشایندی بر تولید فورفورال با استفاده از بخار اشباع دارد. به عبارت دیگر مقایسه بازده تولید فورفورال در دو



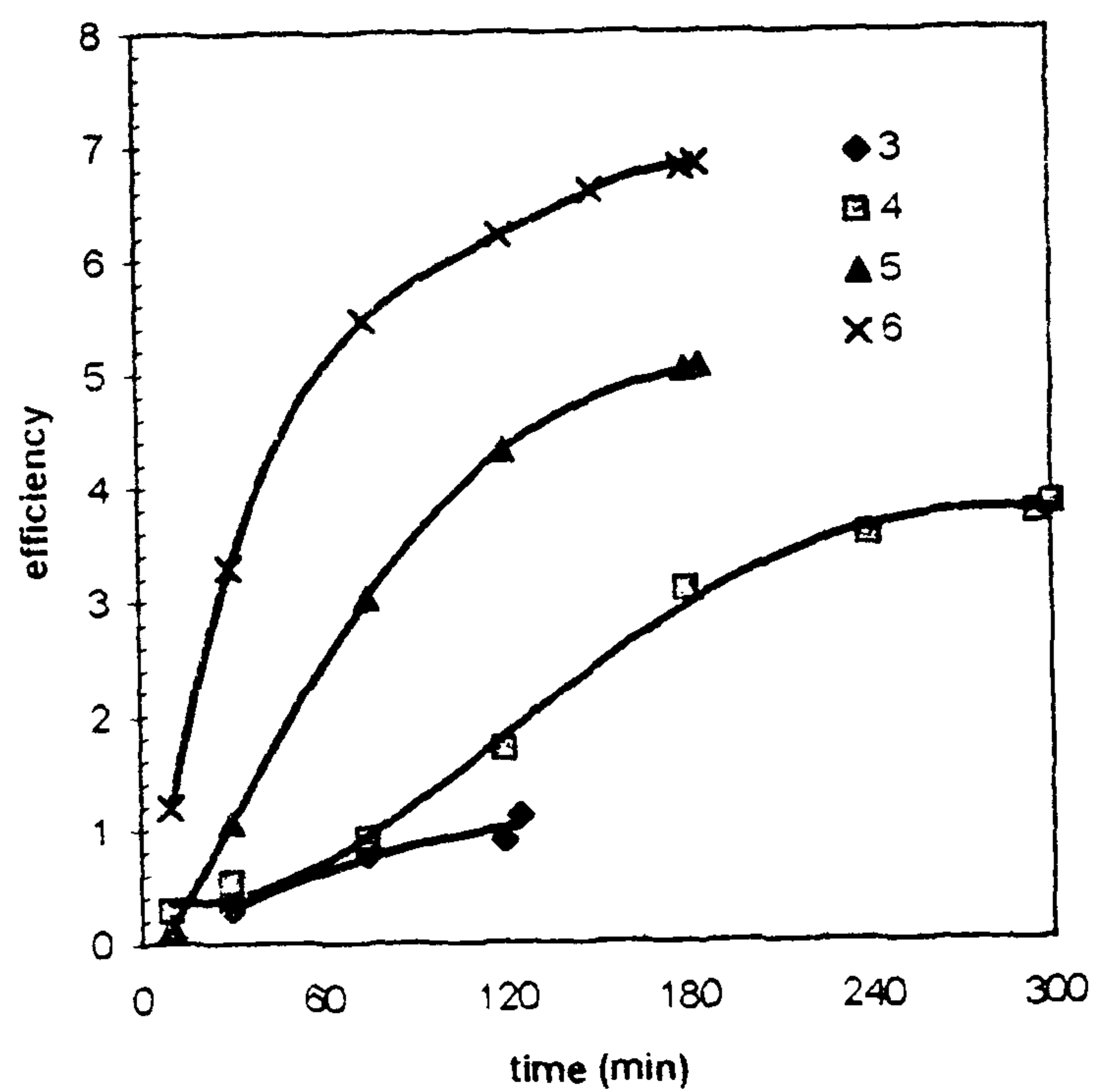
شکل ۱۱: بازده فورفورال تولیدی از ۶ پس ماند کشاورزی با اندازه طبیعی ذرات در مقادیر ثابتی از سایر پارامترها به شرح: $Con = 0.15\%$ و $\frac{L}{S} = 21$ ، $t = 75min$ ، $T = 165^\circ C$.



شکل ۱۲: بازده فورفورال تولیدی از ۴ پس ماند کشاورزی با اندازه طبیعی ذرات، در مقادیر مختلفی از زمان واکنش و مقادیر ثابتی از سایر پارامترها به شرح: $Con = 0.15\%$ و $\frac{L}{S} = 21$ ، $t = 75min$ ، $T = 165^\circ C$.



شکل ۱۳: مقایسه هیدرولیز سبوس برنج در حضور اسید سولفوریک، با استفاده از مایع و بخار اشباع به منظور تولید فورفورال؛ $\frac{L}{S} = 21.3$ ، $Con = 0.15\%$ (یا $\frac{C}{S} = 11.3\%$) و $T = 158-163^\circ C$ (یا $T = 160^\circ C$).



شکل ۱۴: هیدرولیز سبوس برنج به منظور تولید فورفورال با استفاده از بخار اشباع؛ خوراک خشک مصرفی = ۲۳۵ گرم.

(۳) $\frac{L}{S} = 0.16$ و $Con = 1.5\%$ (یا $\frac{C}{S} = 2.4\%$)

(۴) $\frac{L}{S} = 0.16$ و $Con = 2.5\%$ (یا $\frac{C}{S} = 4.0\%$)

(۵) $\frac{L}{S} = 1/6$ و $Con = 1.7\%$ (یا $\frac{C}{S} = 4.5\%$)

(۶) $\frac{L}{S} = 1/6$ و $Con = 2.9\%$ (یا $\frac{C}{S} = 7.7\%$)

مقادیر ذیل را در انتخاب پارامترهای حاکم بر سیستم پیشنهاد کرد، دمای واکنش؛ $c = 190^{\circ} - 160$ ، میزان اسید سولفوریک به عنوان کاتالیزور؛ $1/0 - 0/5\%$ وزنی در روش استفاده از مایع اشباع و $3/0 - 2/0\%$ وزنی در روش استفاده از بخار اشباع، نسبت مایع به جامد؛ $20 - 15$ در روش استفاده از مایع اشباع و $2 - 1$ در روش استفاده از بخار اشباع، زمان واکنش؛ $2/5 - 1/5$ ساعت، و میزان بخار ورودی بر خوراک مصرفی؛ $25 - 15$ ، همچنین باید توجه داشت که خرد کردن خوراک در اندازه هایی کمتر از 2 تا 3 میلیمتر به هیچ وجه توصیه نمی شود.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله از کمکهای بی دریغ آقای محمد جاویدزاده، کارمند محترم آزمایشگاه عملیات واحد و نیز همکاریهای صمیمانه آقای شهرام ذوقی و سرکار خانم مهندس زینب صالحی، کارشناسان محترم آزمایشگاه صنایع غذایی، خالصانه، سپاسگزاری می شود.

فهرست علائم و نشانه ها

t	: زمان واکنش $[T]$
T	: دمای واکنش $[\theta]$
C	: مقدار کاتالیزور مصرفی $[M]$
L	: مقدار مایع موجود در راکتور در شروع آزمایش $[M]$
S	: مقدار جامد (خوراک) موجود در راکتور در شروع آزمایش $[M]$
Ps	: اندازه ذرات جامد (خوراک) $[L]$
\dot{m}	: دبی بخار $[MT^{-1}]$
F	: مقدار فورفورال تولیدی $[M]$
τ	: راندمان تولید فورفورال
Con	: غلظت کاتالیزور مصرفی در واکنش

مقادیری که برای سایر پارامترها انتخاب شده، مقدار بهینه ای برای نسبت بخار مصرفی به خوراک خشک، موجود است. این مقدار با استناد به تجربیات به دست آمده از این پژوهش بین 15 تا 25 گرم بخار به ازاء هر گرم خوراک خشک مصرفی است.

به منظور بررسی زمان واکنش بدیهی است که این پارامتر در آزمایشاتی که به صورت ناپیوسته انجام می شوند از اهمیت بالایی برخوردار است چرا که انتخاب نامناسبی از آن، یا باعث هیدرولیز ناقص خوراک می شود و یا منجر به از بین رفتن فورفورال تولیدی می گردد، لذا باتوجه به تغییرات بازده فورفورال بر حسب زمان، می توان با تخمین زمان بهینه واکنش و انتخاب مناسبی از آن، بازده تولید را به میزان قابل توجهی افزایش داد. شکل‌های (۸)، (۹) و (۱۲)، تغییرات بازده فورفورال را در شرایط مختلف آزمایشگاهی ارائه می دهند. شکل (۹) و (۱۰) نیز اثر زمان واکنش را در روش استفاده از بخار اشباع نشان می دهند و همانگونه که پیش بینی می شود، در این روش برخلاف روش استفاده از مایع اشباع، زمان واکنش یک پارامتر محدود کننده نیست، به این معنا که هرچه زمان واکنش بیشتر باشد می توان انتظار تولید فورفورال بیشتری را داشت، ولی باتوجه به هزینه های جداسازی فورفورال و نیز محدودیت عملیاتی در استفاده از خوراک و بخار اشباع، باید زمان بهینه ای را نیز در این روش برای واکنش در نظر گرفت.

نتیجه گیری

در جمع بندی بررسی های تجربی، می توان در مورد هر یک از روشهای استفاده از مایع و بخار اشباع، موارد ذیل را ارائه کرد؛ در روش اول، با استفاده از 94 گرم باگاس خشک با اندازه طبیعی ذرات و در شرایط؛ $c = 165^{\circ}$ ، $H_2SO_4 = 0/5wt$ ، $Con = 21/0\%$ ، $\frac{L}{S} = 21/0$ و $t = 180 min$ ، بازده فورفورال تولیدی $8/61\%$ بدست آمده است. در روش دوم نیز با استفاده از 235 گرم سبوس برنج خشک با اندازه طبیعی و سایر شرایط به شرح؛ $c = 163^{\circ} - 158$ ، $H_2SO_4 = 2/9wt$ ، $Con = 6/84\%$ ، $\frac{L}{S} = 1/6$ و $t = 185 min$ ، بازده فورفورال $6/84\%$ حاصل شده است. همچنین در یک بررسی کلی می توان

مراجع

- 1 – Cronert, H. and Loeper, D. (1969-70). *Escher wyss news*. Vol. 42-43, Special Issue, PP. 69-77.
- 2 – Ganasekaran, A. and Rao, C. S. (1978). *Indian chemical engineering*. Vol. 20, No. 2, PP. 3-8.
- 3 – Horwath, J. A., Mutharason, R. and Grossmann, E. D. (1983). *Biotechnology and bioengineering*. Vol. XXV, PP. 19-32.
- 4 – Sharma, D. K. and Sahgol, P. N. (1982). *J. Chem. Technol. Biotechnol.* Vol. 32, No. 6, PP. 666-668.
- 5 – Singh, A., Das, K. and Sharma, D. K. (1984). *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* Vol. 23, No. 2, PP. 257-262.
- 6 - Singh, A., Das, K. and Sharma, D. K. (1984). *J. Chem. Technol. Biotechnol. Chem. Technol.* Vol. 34A, No. 2, PP. 51-61.
- 7 – Ponicker, P. K. N. (1986). *Encyclopedia of chemical processing and design*. Vol. 24, PP. 40-70, Executive Editor, J. J. Mcketta, TP 9. E66, Copyright c 1986 by Marcel Dekker Inc.

۸ – عبادی، م. و حمیدی، ع.ا. نشریه انجمن نفت ایران، شماره ۴۹، پاییز (۱۳۷۷).

۹ – عبادی، م. پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی دانشگاه تهران، (۷۷-۱۳۷۶).