تنقية الهكسان الصناعي من المركبات العطرية لغرض استخدامه في الصناعات الغذائية

مثيل ضايف حميد، جواد كاظم جواد، ووسام فرج
شركة ابن سينا العامة - العراق

الخلاصة

تضمن هذا البحث طرق تنقية مذيب الهكسان الصناعي من المركبات العطرية وخصوصا البنزين لغرض استخدامه في استخلاص الزيوت النباتية من البذور الحاوية لهاز اتضح من البحث بان افضل طرق التنقية هي عملية نيترة البنزين مباشرة أي من خلال إضافة مزيج من حامضي الكبريتيك والنتريك المركزين بنسبة (3:1) إلى الهكسان الصناعي ثم تقطير الطبقة العضوية للحصول على الهكسان النقي. اما طريقة السلفنة للبنزين باستخدام حامض الكبريتيك الداخن (Oleum) فإنها تعطي هكسان نقي ولكن تسبب مشاكل بيئية كبيرة بسبب طرحها كمية من فضلات الحامض الملوث بالمواد العضوية.

المقدمة

ينتمي الهكسان الى الهيدروكاربونات المشبعة (ألالكانات) وذو صيغة جزيئية (C_6H_{14})، ولا يمتزج مع الماء وذو قابلية عالية على الذوبان في مذيبات الكلوروفورم والأثير[2,1] . أهم مصادره الصناعية هو الكازولين المقطر من النفط الخام أو من الغاز الطبيعي، لذا تتواجد مع الهكسان الصناعي العديد من المركبات العضوية التي ترافق عملية الإنتاج.

هنالك ثلاثة أنواع من الهكسان المنتج صناعيا اعتمادا على عملية التقطير وهي (Hexane-A, Hexane-B, Hexane-C) وان الأنواع الثلاثة من الهكسان تختلف فيما بينها اعتمادا على نسب الشوائب (العضوية) الموجودة فيها وعلى نسب n-Hexane الموجود فيها أيضا وكما مبين في (الجدول رقم١): [3]

يعتبر الهكسان من المذيبات الحيوية والضرورية في العديد من الصناعات الكيميائية والغذائية لسهولة استخدامه والتخلص منه بعملية التقطير لان درجة غليانه واطئة نسبيا (68.7c°)، لذلك يستخدم الهكسان بصورة واسعة في عملية استخلاص وتنقية الزيوت النباتية المستخرجة من بذور كثير من النباتات الصناعية.

جدول رقم (١)
Composition of Typical Commercial Hexanes

Hydro carbon analysis liquid	H-A	H-B	H-C
2, 3-dimethyl butane	0.05	0.16	-
2- methyl pentane	3.48	1.49	0.3
3- methyl pentane	9.38	5.4	3.27
n-hexane	63.91	81.23	88.19
Methyl cyclopentane	19.34	11.71	8.23
Benzene	2.81	0.004	0.01
Dimethyl pentane	0.16	-	-

يصاحب إنتاج هذا المذيب وجود بعض المواد الكيميائية السامة كالبنزين (جدول رقم ١)، وقد تم تطوير العديد من الطرق للتخلص من هذه المواد الملوثة، من هذه الطرق استخدام: (١) حامض الكبريتيك المركز (الداخن)[4] ، (2) السليكاجيل [5]، (3) المناخل الجزيئية [7,6]، (4) حبيبات الزيولايت [8]، وتعتبر الطريقتان (4, 3) من طرق التنقية المستعملة على المستوى الصناعي، اما طريقة التنقية بواسطة حامض الكبريتيك المركز فتعتبر من الطرق التي يمكن استعمالها لتنقية الهكسان على مستوى صناعي رغم مساوئها المتمثلة في ترك مخلفات لايمكن التخلص منها الا بعد اجراء معالجة مثل طريقة الفحم واوكسيد الكالسيوم (Brown Coal Flyash) [9].

المواد الكيميائية والأجهزة المستخدمة

المواد الكيميائية المستخدمة

الهكسان الصناعي (المجهز من شركة غاز الوسط) ومجموعة من المواد الكيميائية المجهزة من شركة fluka، وتشمل: حامض النتريك المركز، حامض الكبريتيك الداخن، حبيبات السليكاجيل، حبيبات المناخل الجزيئية من نوع (5A).

الأجهزة المستخدمة

جهاز GC , مجموعة من الأعمدة والمعدات الزجاجية، مضخة نبضية، منظومة فصل زجاجية.

الجزء العملي

حيث إن طريقة تنقية الهكسان الاعتيادي باستخدام حامض الكبريتيك الداخن (Oleum) تسبب مشاكل كبيرة لطرحها كمية كبيرة من فضلات حامض الكبريتيك الملوث بالمواد العضوية. عليه تم إجراء تجارب مختبريه لاختيار افضل ظروف للتنقية.

1. استخدام السليكاجيل

أ. تم تعبئة عمودين زجاجيين بمادة السليكاجيل بكمية (30 غم) لكل منهما، بعدها تم امرار (15 غم) من مزيج حامضي الكبريتيك والنتريك المركزين بنسبة (1:3) على التوالي على السليكاجيل في العمود الأول من الأعلى إلى الأسفل وترك السليكاجيل في العمود الثاني بدون معاملة. امرر الهكسان الصناعي على العمود الأول لغرض نيترة البنزين والمركبات العطرية الأخرى وامرر المحلول الخارج على العمود الثاني حيث أخذت النماذج من اسفل العمود الثاني لغرض التحليل بواسطة جهاز GC (الجدول 2).

ب. أجريت هذه التجربة لغرض استرجاع فعالية السليكاجيل حتى يتم استخدامها في التجارب اللاحقة، امرر الايثانول الصناعي (93%) على العمود الأول لغرض انتزاع مادة النتروبنزين الممتزة عليه والمتكونة نتيجة لنيترة البنزين الموجود في الهكسان بواسطة مزيج حامضي الكبريتيك والنتريك المركزين، جمعت المادة الخارجة من العمود وتم قياس نسبة النتروبنزين فيها وكانت محسوسة حيث بلغت حوالي (1.83%).

أعيدت التجربة (أ) أعلاه بعد غسل السليكاجيل بالايثانول وتجفيفها بدرجة (80°C) حيث لم تظهر نتائج مشجعة والجدول (3) يبين هذه النتائج.

كما أعيدت التجربة بعد غسل السليكاجيل بالايثانول وتجفيفها بدرجة (210°C) ولم تظهر أيضا نتائج مشجعة حيث كانت كفاءة الفصل غير جيدة (الجدول رقم 4).

2. استخدام المناخل الجزيئية (5A)

استخدمت الناخل الجزيئية نوع (5A) أجريت نفس التجربة كما في (١-أ) أعلاه ولم تعطي نتائج جيدة كما في الجدول (5).

3. إجراء عملية النيترة المباشرة

حضر مزيج من حامض الكبريتيك المركز وحامض النتريك المركز بنسبة (1:3) أضيف هذا المزيج على شكل قطرات إلى الهكسان الصناعي مع التحريك والرج لمدة ساعة واحدة وتم فصل الطبقة العضوية عن المائية حيث غسلت الطبقة العضوية بالماء المقطر لغرض إزالة آثار الحامض حتى التعادل.

اخذ نموذج (١) من الطبقة العضوية أما الكمية المتبقية فتم تقطيرها وجمع الناتج عند درجة (68°C) حيث اخذ نموذج آخر منها (ب) وكان الناتج عديم اللون استمر التقطير حيث لوحظ تلون الناتج باللون الأصفر وتم غسله عدة مرات بالماء المقطر حتى اصبح عديم اللون وعندها تم اخذ نموذج (ج) وتم تحليل النماذج ورصدت النتائج في الجدول(6).

4. اجراء عملية السلفنة للمركبات الحلقية الموجودة في الهكسان الصناعي

أجريت ثلاثة تجارب استخدم فيها حامض الكبريتيك الداخن وبحجم (5, 10, 20 مل) لكل (100 ml) من الهكسان الصناعي وبعد الإضافة والرج والتحريك لمدة ساعة يتم فصل الطبقة العضوية عن المائية ثم تغسل بالماء حتى تصبح متعادلة وتقاس نسبة البنزين في هذه النماذج، النتائج مبينة في الجداول رقم (7).

النتائج والمناقشة

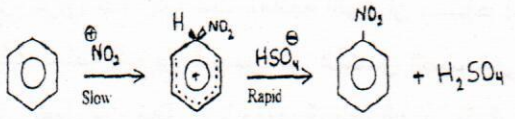
تكمن المشكلة في مذيب الهكسان الصناعي بوجود نسبة من المواد العطرية ومنها البنزين حيث ان وجوده يمنع استخدام هذا المذيب في مجال الصناعات الغذائية. تناول الباحثون فكرة إزالة المواد العطرية من الهكسان بعدة طرق منها تحويلها إلى مركبات السلفونيل أو مركبات ألنا يترو حيث ان كل طريقة لها محاسنها ومساوئها.

ولغرض اعتماد افضل الطرق لمعالجة الهكسان وجعله صالحا للاستخدام في مجال الصناعات الغذائية، يتوجب إجراء المزيد من البحوث في حقل التطبيق. وقد تم استعراض اكثر طرق المعالجة شيوعا وإجراء تجارب مدعمة بالتحاليل الكيميائية لتحديد نسب المواد العطرية.

تم معالجة الهكسان بإجراء عملية النيترة للبنزين الموجود فيه حيث استخدمت تقنية النيترة على سطح حبيبات السليكاجيل المعاملة مسبقا بخليط من حامضي الكبريتيك والنتريك كما في المصدر (5). وكانت النتائج جيدة حيث انخفضت نسبة البنزين من (2.13%) إلى(0.001%) وكما مبينة في الجدول رقم (2). إن مبدا عملية النيترة للبنزين والمواد العطرية تتم بمهاجمة آيون النترونيوم احلقة البنزين، حيث ينتج آيون النترونيوم من تأين حامض النتريك المركز بوجود حوامض قوية ومركزة مثل استخدام تراكيز عالية من حامض الكبريتيك (94%) أو اكثر وكما موضح بالمعادلة الآتية[10]

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow \overset{+}{N}O_2 + H_3\overset{+}{O} + 2H\bar{S}O_4$$

أما مهاجمة حلقة البنزين فتتم حسب المعادلة التالية:



وبما إن استخدام السليكاجيل يساعد على سحب الماء الناتج من عملية تأين حامض النتريك إلى أيون النترونيوم وبهذا يمكن إزاحة التفاعل إلى جهة إنتاج الماء أي تجري عملية النيترة بوقت اقصر، وبعد أن تتم عملية النيترة وتكون النتروبنزين كناتج عرضي يمكن التخلص منه بعدة طرق منها استخدام السليكاجيل والتي لها القابلية على امتز ازه[5].

ولكي تعتمد هذه الطريقة يجب اعتماد طريقة لاعادة الحيوية السليكاجيل بعد استخدامها وقد استخدم الايثانول لغسل السليكاجيل وتخليصها من النتروبنزين الممتز على سطحها لان النتروبنزين يذوب في الايثانول.

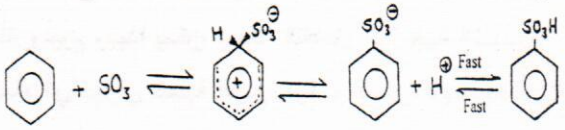
تم تجفيف السليكاجيل بدرجة (210c°) وامرر الهكسان عليها ولم تعط هذه الطريقة نتائج جيدة (الجدول4). من خلال النتائج يتضح بان إجراء عملية النيترة على سطح السليكاجيل تحتاج الى كمية كبيرة من السليكاجيل وعدم إمكانية استرجاع فعاليتها بعد إعادة الحيوية لها (Regeneration).

كما استخدم في هذا البحث نوع من المناخل الجزيئية (5A) للتخلص من البنزين بتجربة مشابهة لعملية النيترة على سطح السليكاجيل ولم تعط هذه التجارب نتائج محسوسة نسبة البنزين وكما موضحة بالجدول رقم (5).

وللأسباب أعلاه تم إجراء عملية النيترة مباشرة أي إضافة مزيج الحوامض إلى الهكسان حيث تم غسل الهكسان بالماء المقطر بعد انتهاء التفاعل، والجدول رقم (6) يبين النتائج المستحصلة.

من خلال هذه التجارب يمكن القول بان هنالك امكانية لتخليص الهكسان من البنزين بعملية النيترة

وبدرجة حرارة المختبر ثم غسل النموذج بالماء لخفض نسبة البنزين والنتروبنزين إلى اقل من (0.001%)، أي ليس هنالك حاجة لتقطير الهكسان لغرض فصل النتروبنزين عنه. كما تمت معالجة االهكسان بإجراء عملية السلفنة للبنزين الموجود في الهكسان الصناعي والتي تعمل من خلال مبدا مهاجمة حلقة البنزين بثالث اوكسيد الكبريت الموجود في حامض الكبريتيك المركز الداخن وكما في المعادلة التالية:



استخدم حامض الكبريتيك الداخن بنسب مختلفة مع الهكسان الصناعي وكانت نتائج انخفاض نسبة البنزين جيدة جدا وكما موضحة في الجدول رقم (7).

ولكن من مساوئ هذه الطريقة إنها تستوجب طرح كمية من حامض الكبريتيك الملوث بالمواد العضوية حيث إن التعامل مع هذه النفايات بهدف التخلص منها ليست بالعملية البسيطة.

الاستنتاجات

١. إمكانية إجراء عملية للبنزين الموجود في الهكسان مباشرة عن طريق امرار الهكسان على السليكاجيل المحملة بأيون النترونيوم مع إمكانية التخلص من النتروبنزين الناتج ولكن لايمكن إعادة الحيوية للسليكاجيل بعد استخدامها.

٢. لم تعط المناخل الجزيئية (5A) نتائج جيدة من حيث ازالة البنزين.

٣. امكانية اجراء عملية النيترة للبنزين مباشرة أي إضافة الحوامض إلي الهكسان وبدرجة حرارة المختبر.

٤. إمكانية تخليص الهكسان من البنزين من خلال اجراء عملية سلفنه للبنزين بواسطة حامض الكبريتيك الداخن بدرجة حرارة المختبر.

٥. من مساوئ الطريقة في النقطة (4) أعلاه طرح فضلات صناعية يصعب التخلص منها بالطرق الاعتيادية.

التوصيات

١. اجراء بحث حول امكانية إعادة الحيوية للسليكاجيل المستخدمة كما جاء في الفقرة (١) من الاستنتاجات.

٢. اجراء بحث حول عدة أنواع من المناخل الجزيئية لغرض استخدامها في فصل البنزين.

٣. بناء منظومة لمعالجة النفايات الناتجة من عملية السلفنة.

جدول رقم (2) النسبة المئوية للبنزين بعد امرار الهكسان على عمودي السليكاجيل

رقم النموذج	حجم النموذج (مل)	كمية الهكسان المعاملة/مل	نسبة البنزين (%)	الملاحظات
1	35	35	0.005	نسبة البنزين في الهكسان قبل المعاملة 2.13%
2	20	55	0.001	
3	20	75	0.001	
4	20	95	0.19	
5	20	115	0.299	
6	20	135	0.449	
7	20	155	0.6	
8	20	175	1.04	

جدول رقم (3) النسبة المئوية للبنزين بعد امرار الهكسان على عمودي السليكاجيل المغسولة بالايثانول والمجففة بدرجة (80°C)

رقم النموذج	حجم النموذج (مل)	كمية الهكسان المعاملة/مل	نسبة البنزين (%)	الملاحظات
1	35	35	2.08	نسبة البنزين في الهكسان غير المعامل 2.13%
2	20	55	2.1	
3	20	75	2.1	
4	20	95	2.1	
5	20	115	2.11	

جدول رقم (4) النسبة المئوية للبنزين بعد امرار الهكسان على عمودي السليكاجيل المغسولة بالايثانول والمجففة لدرجة (210°C)

رقم النموذج	حجم النموذج (مل)	كمية الهكسان المعاملة/مل	نسبة البنزين (%)	الملاحظات
1	25	25	2.05	نسبة البنزين في الهكسان غير المعامل 2.13%
2	25	50	2.11	
3	25	75	2.11	
4	25	100	2.1	

جدول رقم (5) النسبة المئوية للبنزين بعد امرار الهكسان على عمودي المناخل الجزيئية (5A)

رقم النموذج	حجم النموذج (مل)	كمية الهكسان المعاملة/مل	نسبة البنزين (%)	الملاحظات
1	25	25	2.10	نسبة البنزين في الهكسان غير المعامل 2.13%
2	25	50	2.09	
3	25	75	2.12	
4	25	100	2.12	

جدول رقم (6) النسبة المئوية للبنزين والنتروبنزين في الهكسان بعد نيترته وغسله بالماء

رقم النموذج	النسبة المئوية للبنزين (%)	النسبة المئوية للنايتروبنزين (%)	الملاحظات
ا	0.001	0.000	نسبة البنزين في الهكسان غير المعامل 2.13 %
ب	0.001	0.001	
ج	0.0009	0.000	

جدول رقم (7) النسبة المئوية للبنزين للمقارنة بين عملية النتيرة وعملية السلفنة لنماذج الهكسان المعاملة

(نسبة البنزين في الهكسان الصناعي % 2.13)

رمز النموذج	النسبة المئوية للبنزين (%)	الملاحظات
ا	0.001	استخدام مزيج من H_2SO_4 المركز و HNO_3 المركز بنسبة (1:3)
ب	0.001	استخدام نسبة (5%) من حامض (H_2SO_4) الداخن الى الهكسان
ج	0.001	استخدام نسبة (10%) من حامض (H_2SO_4) الداخن الى الهكسان
د	0.001	استخدام نسبة (20%)من حامض (H_2SO_4) الداخن الى الهكسان

المصـــادر

1. Chapman & Hall; "Dictionary of Organic Compounds" Fifth Edition Vol.3, NewYork, 1982.
2. Merch, "An Encyclopedia of Chemicals and Drugs", Eighth Edition 1968.
3. Kirk Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", Third Edition, Vol. 12, 1976.
4. Castille, A. & Herri, V.; Bull. Soc Chem. Biol., 299-302 (1924).
5. Hashimato, Shizunobu. etal, Chem. Abst., 112614 V, Vol. 72, 1970.
6. Industrial and Engineering Chem. Proc. Design, Vol 4, 1965.
7. Guccion, E.; Chem. Fen., 72, 104 (1965).
8. Seballow, A. Aetal; Chem Abstr., 78029 P, Vol. 74, 1971.
9. Teijes Hu., 33.212 (cl. Clog 17/00), 29Oct. 1984, App 1. 831910/18 mar 1983. 12 p.p.

10. الكيمياء العضوية الصناعية تأليف ب. وايزمان، 1976. ترجمة: كور كيس عبد أل آدم، مصطفى الفائز، سمير القس، جامعة البصرة، 1980.