

دراسة كفاءة اصطناع الأسيتون من المخلفات الصناعية المحلية

عبد الكريم عبد الحميد، د. م. أحمد فراس علوش، د. عماد عبد الله

ديب

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة إدلب

الملخص:

جرى اصطناع الأسيتون من المخلفات الناتجة من معامل تخليل الخضار ومناشر الحجر الموجودة في منطقة إدلب، حيث أظهرت النتائج التي جرى الحصول عليها احتواء مخلفات مناشر الحجر على كربونات الكالسيوم بنسبة 96%w ، واحتواء مخلفات معامل المخلل على نسبة حمض خل بلغت 2%v . حيث جرى اصطناع الأسيتون على خطوتين : الخطوة الأولى: إنتاج خلاات الكالسيوم من خلال معالجة مخلفات معامل تخليل الخضار، بإضافة مخلفات مناشر الحجر عند درجة حرارة الغرفة، الخطوة الثانية: إجراء عملية التفكك الحراري لخلاات الكالسيوم المحضرة لإنتاج الأسيتون في حوجلة زجاجية مقاومة للحرارة، مزودة بجهاز تقطير بسيط، وجرى دراسة تأثير بعض الأكاسيد المعدنية ($Al_2O_3-Fe_2O_3-CaO$) على زيادة مردود الأسيتون الناتج من التقطير الجاف لخلاات الكالسيوم، وجرى التحقق من هوية الأسيتون الناتج باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء Infrared spectroscopy , ولقد ثبت أن استخدام أكسيد الحديد بنسبة 3% تعطي أعلى مردود.

الكلمات المفتاحية: الأسيتون، حمض الخل ، كربونات الكالسيوم ، خلاات الكالسيوم. مطيافية IR. أكسيد الكالسيوم. أكسيد الحديد. أكسيد الألمنيوم.

Studying of acetone synthesis efficiency from local industrial wast

E . Deeb , A . F.Alloush , Abdalkareem .Abdalhameed

Idlib , Faculty of Sciences ,Department of Chemistry
University

Abstract:

In this study, acetone was synthesized from the residues of vegetable pickling plants and stone sawmills located in Idlib region. The results obtained showed that stone sawmill waste contained 96%w of calcium carbonate, and pickle factory waste contained 2%v acetic acid. Acetone was synthesized in two steps: The first step is the production of calcium acetate by treating the residues of the vegetable pickling plants. The second step is by adding the waste of stone sawmills at room temperature. The effect of some metal oxides (Al_2O_3 - Fe_2O_3 - CaO) on increasing the yield of acetone resulting from dry distillation of calcium acetate was studied, and then the identity of the produced acetone was verified using Infrared spectroscopy, It has been proven that using 3% iron oxide gives the highest yield.

Key words: acetone, acetic acid, calcium carbonate, calcium acetate. IR spectroscopy. Calcium oxide. iron oxide; aluminum oxide.

1 - المقدمة

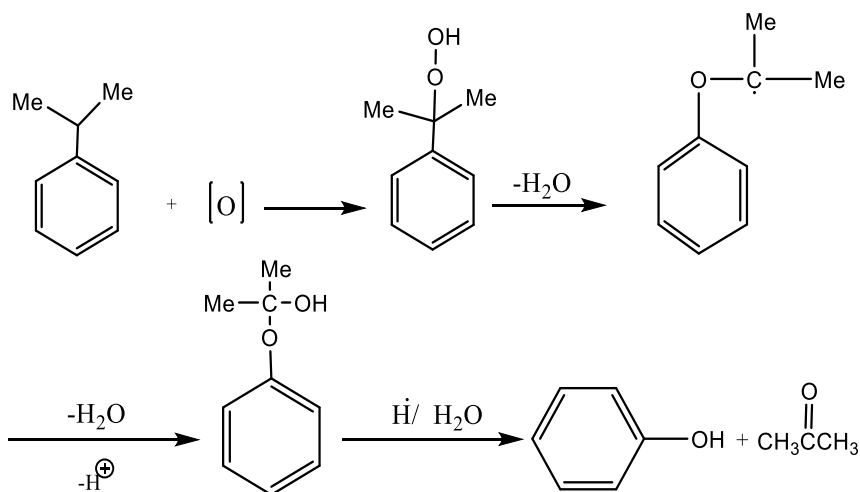
الأسيتون أو البروبانون هو المركب الأبسط من المركبات التي تنتمي إلى مجموعة الكيتونات [1]، والذي يتميز بأنه سائل شفاف عديم اللون كثافته أقل من كثافة الماء حيث يبلغ الوزن النوعي له في درجة حرارة الغرفة 20°C (787g/cm^3)، بينما تبلغ درجة غليان الأسيتون 56.53°C [2]، وللأسيتون رائحة حادة تشبه رائحة الزهور، وله قابلية عالية للذوبان في الماء وفي معظم الأنواع الأخرى من المذيبات العضوية، مثل الإيثير _ كحول الميثيل _ كحول الإيثيل _ الكلوروفورم _ البنزن [3] .

1- اصطناع الأسيتون:

1-1- من أكسدة الكيومن:

يجري الحصول على الأسيتون وفق هذه الطريقة كناتج ثانوي من أكسدة الكومين التي تعطينا الفينول بالإضافة للأسيتون وفق المخطط رقم (1):

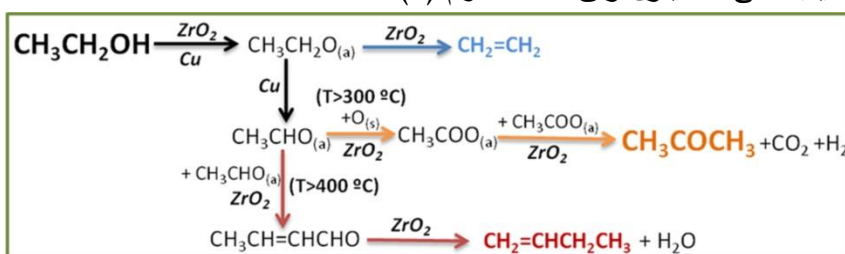
[4]



مخطط رقم (1)

2-1- من الإيثانول:

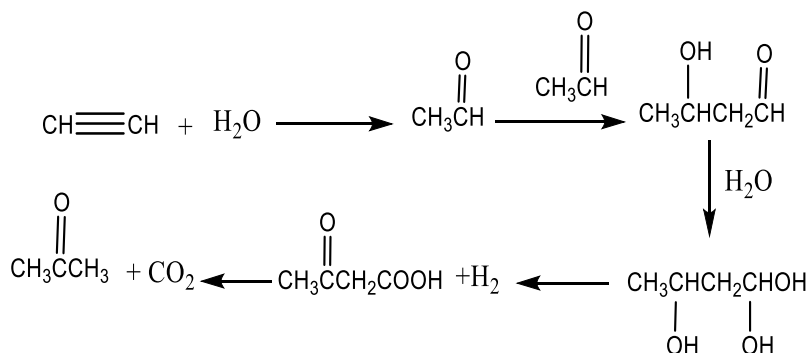
في الآونة الأخيرة تبنت العديد من الدراسات فكرة إنتاج الأسيتون من الإيثانول حيث يعد الإيثانول من المواد المتجددة التي يجري إنتاجها بشكل حيوي من تخمر العديد من المنتجات الطبيعية، تضمن مسار هذا التفاعل نزع الهيدرجين من الإيثانول ليتحول إلى الأسيت الدهيد والأكسدة المباشرة للأسيت الدهيد بالماء، أو مجموعة الهيدروكسيل لإنتاج حمض الأسيتيك ثم كيتنة حمض الأسيتيك إلى الأسيتون وفق المخطط رقم (2):[5]



مخطط رقم (2)

3-1- من الأسيتلين:

تعتمد على مركبات الكاديوم والزنك وعناصر أخرى تحتوي على الكترولونات d في طبقتها السطحية، بالإضافة لتعزيزها بمركبات من معادن مختلفة في تفاعل إضافة الماء إلى الأسيتلين 20% CF₂، 5% ALF₃، 75% AL₂O₃ ينتج عن تفاعل إضافة الماء إلى الأسيتلين كل من الأسيت الدهيد والأسيتون. ووجد أن استخدام المحفزات المحتوية على الزنك والحديد والنيكل ومركبات الكوبالت بدلا من فلوريد الألمنيوم التي تؤدي إلى تكوين الأسيتون بمرود أعلى، وفق المخطط رقم (3):[6]



مخطط رقم (3)

2- استخدامات الأسيتون:

يعد الأسيتون اللبنة الأساسية في تحضير الألكينات ذات الوزن الجزيئي العالي، وكما يعدُّ من أهم المذيبات الصناعية حيث تستخدم كميات كبيرة من الأسيتون كمذيب لخلات السيلولوز [7] والمستخدمة كمذيب رئيس في صناعة الأصباغ [8] وتصنيع البلاستيك [9] وفي تصنيع الألياف [10] وفي المستحضرات الصيدلانية [11]. كما يدخل الأسيتون في تفاعل تكاثف مع الفورفورال ويعطينا منتج ذا أهمية عالية 4-(2-Furyl)3-Buten-2-on الذي يستخدم كرائحة في المشروبات الخالية من الكحول والمثلجات والحلويات والجيلاتين ومنتجات أخرى [12].

3- أهمية البحث ومبرراته:

تكمن أهمية إعادة تدوير المخلفات الناتجة عن مختلف المصانع في العديد من الجوانب، مثل الجانب البيئي، والاقتصادي، والاجتماعي، والصحي، ونذكر فيما يلي أهمية إعادة تدوير المخلفات على هذه الجوانب:

- **الجانب البيئي:** تساهم عملية إعادة تدوير النفايات بشكل أساسي في التقليل من نسبة التلوث بأنواعه.
- **الجانب الإقتصادي:** تلعب عملية إعادة تدوير النفايات دوراً مهماً في تخفيض النفقات الإقتصادية ومساعدة الدول على مواجهة التحديات المتعلقة بارتفاع أسعار المواد الخام.
- **الجانب الإجتماعي:** تساهم عملية إعادة تدوير النفايات في التقليل من نسبة البطالة في صفوف الشباب الراغبين في العمل.

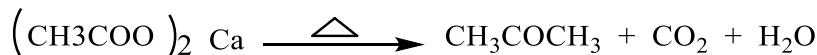
الجانب الصحي: تحد عملية إعادة تدوير النفايات من الأمراض.

4- المواد والطرائق:

إن المواد الخام المستخدمة لاصطناع الأسيتون في هذه الدراسة هي:

4-1- خلات الكالسيوم:

خلات الكالسيوم مركب كيميائي له الصيغة المجرى التالية $C_4H_6O_4Ca$ ، يكون على شكل بلورات بيضاء شرهة للماء، وهو ملح الكالسيوم لحمض الخل. تتحلل خلات الكالسيوم في الماء بشكل جيد حيث تبلغ انحلاليتها 40g/100ml، ويبلغ الأس الهيدروجيني لمحلول 3% منها $pH=7.5$ ، تخسر خلات الكالسيوم ماء التبلور عن التسخين إلى الدرجة $150^{\circ}C$ ، وعند استمرار التسخين تبدأ خلات الكالسيوم بالتفكك عند الدرجة $160^{\circ}C$ حيث تعطينا الأسيتون و كربونات الكالسيوم وفق المعادلة التالية:



جرى الحصول على كربونات الكالسيوم من مخلفات مناصر الحجر المتواجدة في منطقة إدلب، حيث جرت عملية التجميع في شهر تموز 2020 م،

فقد كانت نسبة الرطوبة متدنية فيها خلال هذه الفترة من السنة. و جرى تقدير كمية كربونات الكالسيوم في مخلفات مناشر الحجر من خلال المعايرة غير المباشرة، حيث أخذت كمية معلومة الوزن بدقة (غرام واحد) ثم جرى معالجتها بإضافة (10ml) حمض كلور الماء المحضر بتركيز 0.1M انطلاقاً من محلول حمض كلور الماء الذي نقاوته 37%wt/wt وكثافته 1.19g/cm^3 و وُضِعَت العينات في أرلنماير سعة 250ml مغطاة برقائق معدنية من القصدير، وجرى التحريك باستخدام محرك مغناطيسي لمدة 20 دقيقة، مع التسخين إلى الدرجة 50°C ، يكون التفاعل قد جرى عندما تتحل جميع كمية كربونات الكالسيوم ولا يبقى منها أي راسب.

جرت معايرة الفائض من حمض كلور الماء بمحلول هيدروكسيد الصوديوم معلوم التركيز والحجم بدقة. قبل البدء بالمعايرة نضيف بضع قطرات من محلول مشعر الفينول فتالين 1% في الإيثانول. ووضع ورق مخروطي الشكل تحت سحاحة 10ml مملوءة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1M وجرت إزالة جميع فقاعات الهواء من السحاحة. بدأت عملية المعايرة بدقة حتى تكون لون وردي دائم مع الانتظار لمدة 30sec حتى ثبات اللون، ثم نسجل الحجم النهائي للسحاحة إلى اقرب $+0.02\text{ml}$. أعيدت عملية المعايرة ثلاث مرات متتالية لنفس العينة، لتقليل الخطأ التجريبي للنتائج التي حصلنا عليها. ثم جرى حساب الحجم المتوسط من هيدروكسيد الصوديوم اللازم لإتمام المعايرة (الفائض) في عينتنا من كربونات الكالسيوم. فقد تمكنا بعد ذلك من معرفة كمية حمض كلور الماء المتفاعل مع كربونات الكالسيوم، وعليه جرى حساب النسبة المئوية لكربونات الكالسيوم في مخلفات مناشر الحجر والتي بلغت 96%.

4-2- حمض الخل:

استخدمنا حمض الخل الموجود في مخلفات المعامل الغذائية المتخصصة في إنتاج المخللات، حيث جرى الحصول على هذه المخلفات من المعامل الغذائية المتخصصة في إنتاج المخللات المنتشرة في مدينة إدلب، جرت

عملية جمع العينات خلال شهر تموز من عام 2020 م. بعد ذلك جرت عملية ترشيح هذه المخلفات للتخلص من الأجسام الصلبة الموجودة فيها، وتم تقدير كمية حمض الخل الموجودة في المخلفات بواسطة المعايرة المباشرة باستخدام محلول 0.1M من هيدروكسيد الصوديوم المقدم من شركة ميرك. قبل البدء بعملية المعايرة نضيف عدة قطرات من مشعر الفينول فتالين 1% في الإيثانول، وتم وضع العينة من المخلفات في ورق مخروطي الشكل تحت سحاحة 10ml مملوءة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1M جرت إزالة جميع الفقاعات الهوائية من السحاحة. نعاير بدقة حتى ظهور اللون الوردي والانتظار لمدة 30 ثانية حتى ثبات اللون، ثم تسجيل الحجم المستهلك من السحاحة إلى أقرب $\pm 0.02\text{ml}$ أعدنا عملية المعايرة ثلاث مرات متتالية للعينة نفسها، لتقليل الخطأ النسبي التجريبي للنتائج التي جرى الحصول عليها. حيث جرى حساب حجم هيدروكسيد الصوديوم اللازم لمعايرة الحمض الموجود في المخلفات. تمكنا بعد ذلك من معرفة كمية حمض الخل الموجودة في مخلفات معامل المخل ومن ثم نسبته المئوية.

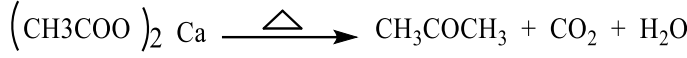
5- طريقة اصطناع الأسيتون:

تضمنت طريقة الاصطناع التي اعتمدناها على خطوتين رئيسيتين: حيث عالجنا كربونات الكالسيوم الناتجة عن مناشر الحجر بحمض الخل الموجود في مخلفات معامل المخل، ثم أجرينا التحليل الحراري لخلات الكالسيوم في درجات حرارة عالية. وفيما يأتي شرح للخطوتين:

الخطوة الأولى: تحضير خلات الكالسيوم وهي مركب كيميائي له الصيغة المجملية التالية $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca}$ ، بلوراته بيضاء الشكل شرهة للماء، وهو ملح الكالسيوم لحمض الخل. تتحلل خلات الكالسيوم في الماء بشكل جيد حيث تبلغ انحلاليتها 40g/100ml، ويبلغ الأس الهيدروجيني لمحلول 3% منها 7.5، تخسر خلات الكالسيوم ماء التبلور عن التسخين إلى الدرجة، وعند

عبد الكريم عبد الحميد، د. م. أحمد فراس علوش، د. عماد عبد الله ديب

استمرار التسخين تبدأ خلات الكالسيوم بالتفكك عند الدرجة 160°C حيث تعطينا الأسيتون وكربونات الكالسيوم وفق المعادلة التالية:



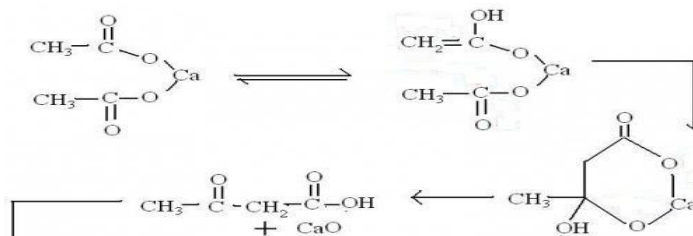
جرى اصطناع خلات الكالسيوم من خلال تفاعل زيادة من كربونات الكالسيوم 96% الموجودة في مخلفات مناشر الحجر مع حمض الخل الموجود في مخلفات معامل المخللات، حيث جرى التفاعل في ورق مخروطي مصنوع من الزجاج. عند درجة حرارة الغرفة مع التحريك باستخدام محرك مغناطيسي والتحريك لمدة 100 دقيقة. جرى التفاعل وفق المعادلة الآتية:



الجدول (1): كمية الاسيتون الناتج من تقطير الخلات

خلات الكالسيوم 100g	حجم الأسيتون الناتج ml
خلات الكالسيوم بدون أكاسيد	25
خلات الكالسيوم مع 3% أكسيد الحديد	30
خلات الكالسيوم مع 3% أكسيد الألمنيوم	28.8
خلات الكالسيوم مع 3% أكسيد الكالسيوم	26

تتفكك خلات الكالسيوم حرارياً وفق المخطط رقم (4):

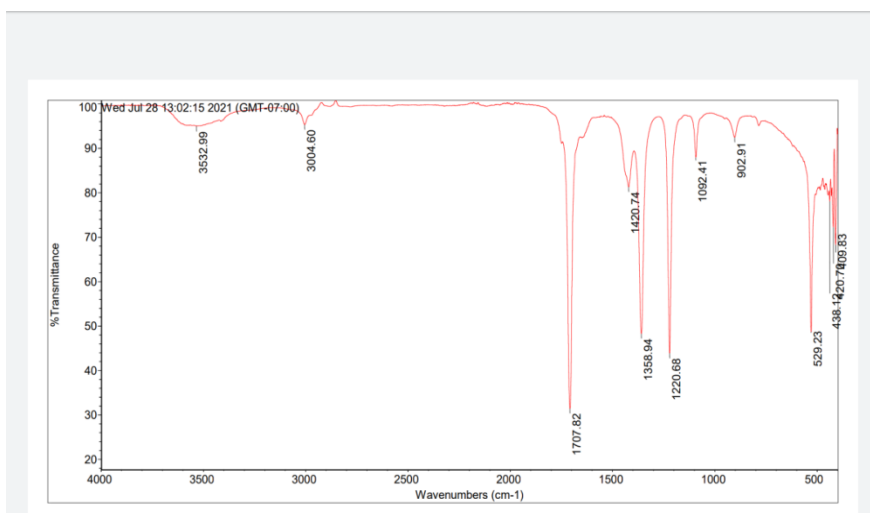


مخطط رقم (4)

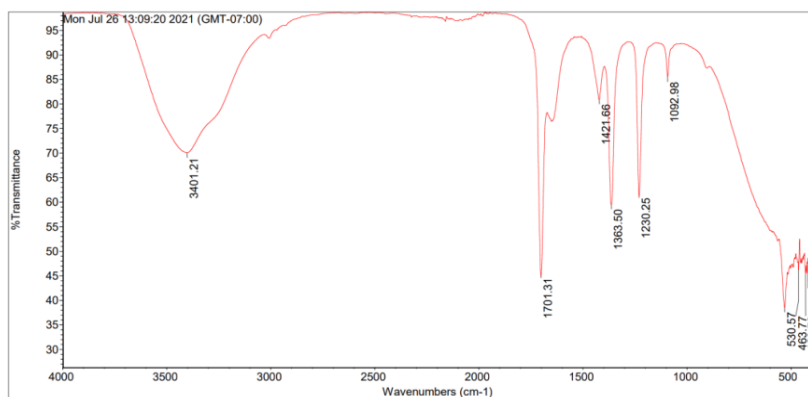
4- الدراسة التحليلية:

4-1- التحليل النوعي:

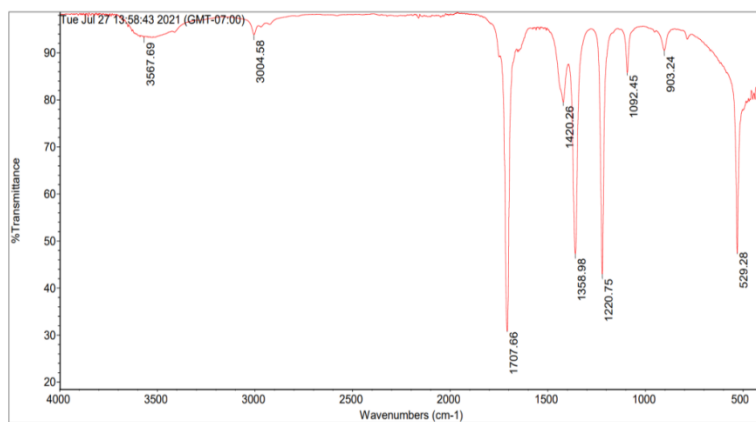
جرى التأكد من هوية الأسيتون الناتج باستخدام أطياف الأشعة تحت الحمراء IR للعينات الناتجة، وتبين الأشكال (1,2,3,4) أطياف IR لجميع العينات الناتجة.



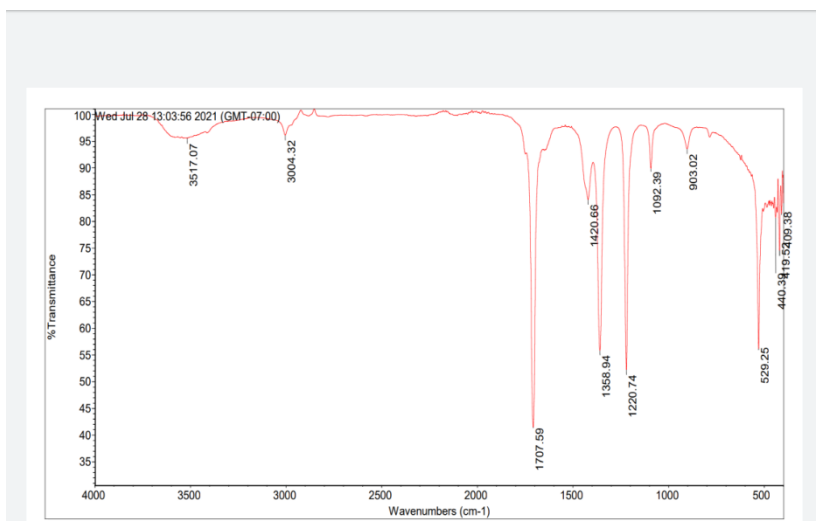
الشكل (1): طيف IR لعينة الأسيتون الناتج بدون استخدام أكاسيد



الشكل (2): طيف IR لعينة الأسيون الناتج باستخدام 3% Fe₂O₃



الشكل (3): طيف IR لعينة الأسيون الناتج من استخدام 3% CaO كوسيط



الشكل (4): طيف IR لعينة الأسيتون الناتج من استخدام 3% Al_2O_3 كوسيط

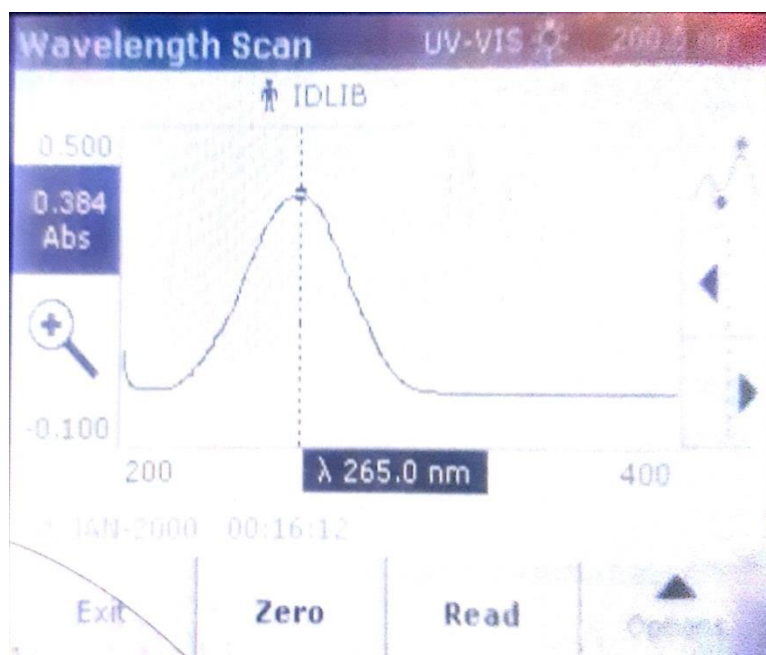
جرى سحب طيف الأشعة تحت الحمراء في مخبر الرقابة الدوائية التابع لوزارة الصحة، وقد سجل الامتصاصات الرئيسة القيم الآتية الموجودة في مركب الأسيتون: ظهرت قمة صغيرة عند 3500cm^{-1} تقريباً تعود هذه القمة إلى الاهتزازات التوافقية لزمرة الكربونيل، أما الامتصاص الرئيس المميز لزمرة الكربونيل فقد ظهر في منتصف الطيف تقريباً عند 1700cm^{-1} ويتميز بأنه قوي الشدة، في حين ظهر امتصاص زمرة الميثيل CH_3 على شكل قمة عند التواتر 1360cm^{-1} تقريباً، أما القمة الموجودة عند 1200cm^{-1} فهي خاصة بالاهتزازات الانحنائية للرابطة $\text{C}=\text{O}$.

2 - التحليل الكمي:

لقد جرى إجراء التحليل الكمي للعينات الناتجة بالاعتماد على تقنية UV-Spectrophotometer في مختبرات الرقابة الدوائية، إذ يمتص الأسيتون في المجال تحت المرئي و أظهر قمة امتصاص عظمى عند الطول الموجي

$$\lambda_{\max} = 265 \text{ nm} \quad \text{وذلك بعد إجراء طيف للأسيتون العياري حسب}$$

عبد الكريم عبد الحميد، د. م. أحمد فراس علوش، د. عماد عبد الله ديب



الشكل (5): طول موجة الامتصاص الأعظمي للأسيتون

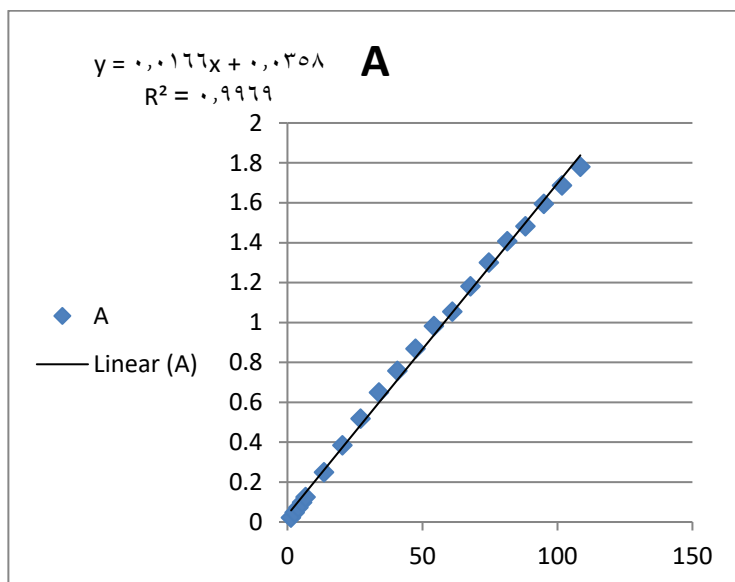
وذلك باستخدام الماء المقطر كمحل للأسيتون جرى تشكيل سلسلة عيارية للأسيتون لدراسة الخطية حسب الجدول [2]:

الجدول (2): امتصاصية السلسلة العيارية للأسيتون

التركيز m mol/l	الامتصاصية A
2.71	0.048
4	0.073
5.42	0.098
6.78	0.125

13.5	0.249
20.3	0.384
27.1	0.518
33.9	0.649
40.7	0.757
47.4	0.869
54.2	0.982
61	1.024
67.8	1.182
74.6	1.301
81.4	1.408
88.2	1.482
95	1.595
101.7	1.687
108.5	1.781

برسم العلاقة بين التركيز والامتصاصية يتبين لنا المنطقة الخطية حسب الشكل الآتي:



الشكل (6): العلاقة بين الامتصاصية والتركيز للأسيتون العياري

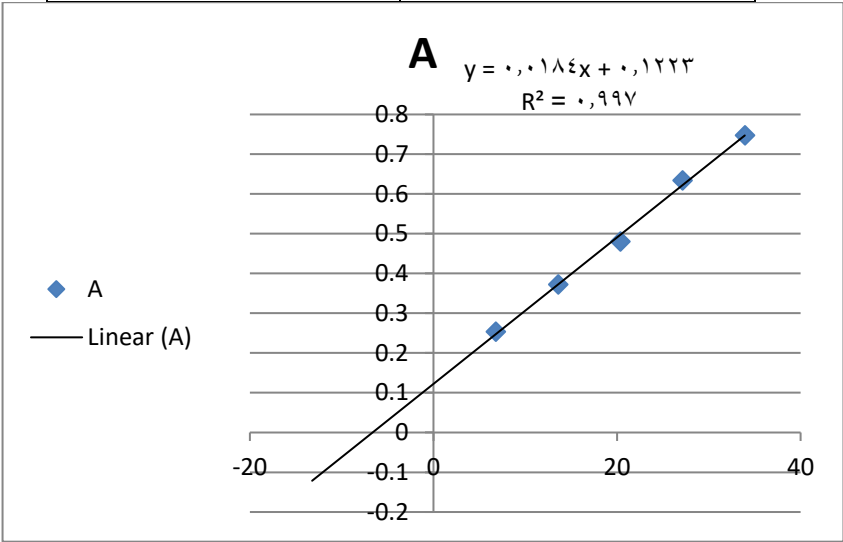
جرت الدراسة الكمية باستخدام طريقة الإضافات القياسية كما يأتي:

أخذنا ستة دوارق حجمية سعة 100ml وضعنا فيها 50ul من العينة، ثم أضفنا التراكيز التالية من الأسيتون العياري (mmol/l) (33.9، 27.14، 20.35، 13.57، 6.78) باستثناء واحد،

الجدول (3): امتصاصية السلسلة العياري لعينة الأسيتون المجهولة بدون أكاسيد

A	C mmol/l
0.122	
0.253	6.78
0.373	13.57
0.489	20.35

0.631	27.14
0.752	33.92



الشكل (7): العلاقة بين الامتصاصية والتركيز

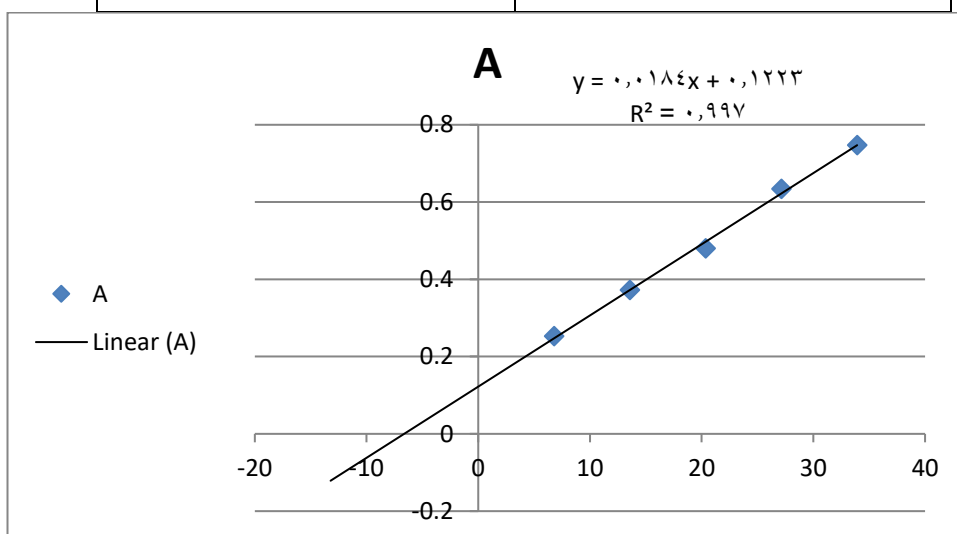
من خلال حل معادلة المستقيم يكون تركيز الأسيتون في العينة الأولى 97.78%.

الجدول (4): امتصاصية السلسلة العيارية لعينة الأسيتون باستخدام 3% Fe_2O_3

A	C mmol/l
0.118	
0.25	6.78
0.37	13.57

عبد الكريم عبد الحميد، د. م. أحمد فراس علوش، د. عماد عبد الله ديب

0.485	20.35
0.631	27.14
0.748	33.92



الشكل (8): العلاقة بين الامتصاصية والتركيز عند استخدام 3% Fe_2O_3

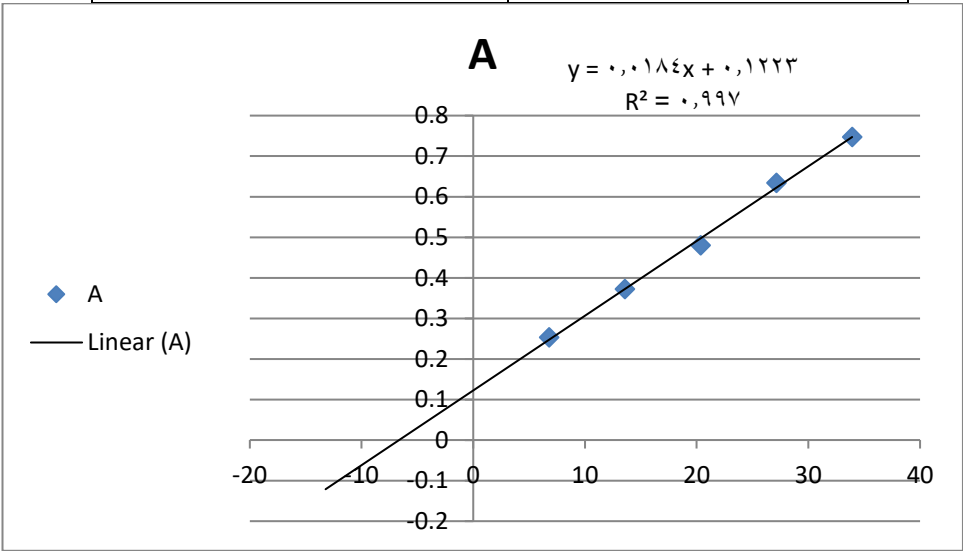
بعد حل معادلة المستقيم يكون تركيز الأسيتون المصطنع باستخدام 3% Fe_2O_3 هي

95.6%

الجدول (5): امتصاصية السلسلة العيارية لعينة الأسيتون باستخدام 3% CaO

A	Cm mol/l
0.121	
0.251	6.78

0.371	13.57
0.486	20.35
0.63	27.14
0.748	33.92



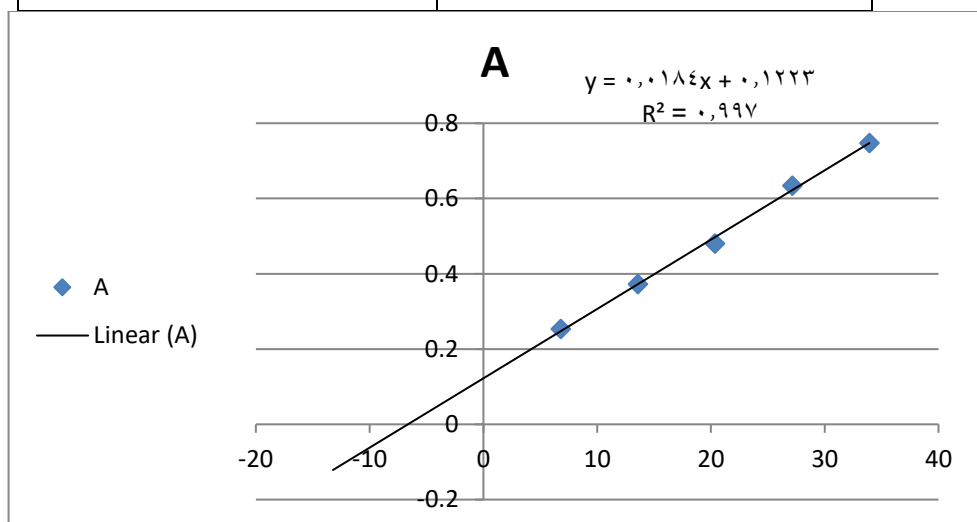
الشكل (9): العلاقة بين الامتصاصية والتركيز للأستيتون الناتج باستخدام 3% CaO

بعد حل معادلة المستقيم يكون تركيز الأسيتون 96.6% وذلك في العينة التي استخدم في اصطناعها 3% CaO.

الجدول (6): امتصاصية السلسلة العيارية لعينة الأسيتون باستخدام 3% AL₂O₃

A	Cm mol/l
---	----------

0.12	
0.253	6.78
0.372	13.57
0.48	20.35
0.634	27.14
0.747	33.92



الشكل (10): العلاقة بين الامتصاصية والتركيز للأسيتون الناتج باستخدام AL_2O_3

بعد حل معادلة المستقيم يكون تركيز الأسيتون 97.5% وذلك في العينة التي استخدم في اصطناعها 3% AL_2O_3 .

ففي الدراسة الحالية يمكن تفسير النتائج على أنَّ زيادة درجة الحرارة تزيد من قابلية تفكك خلات الكالسيوم. حيث إن الجزيئات تتحلل من خلال

تزويدها بطاقة إضافية يؤدي إلى تحريرها من الترابط الجزيئي، ومن ناحية أخرى تمكنه من تكوين هيكل جزيئي جديد، أي مادة كيميائية جديدة، لذا سوف يزداد إنتاج الأسيتون وعليه زيادة كفاءة التفاعل من خلال تفاعل التحلل.

5 - الاستنتاجات:

1 - يمكننا اعتماد مخلفات معامل المخللات ومناشر الحجر مادة خام فعالة لإنتاج الأسيتون.

2- تحتوي نفايات مناشر الحجر على كربونات الكالسيوم بنسبة 96% وهي نسبة عالية يمكننا الاستفادة منها في مجالات عدة .

3- تحتوي مخلفات معامل المخلل الغذائية على حمض الخل بنسبة 2%، وهي نسبة مقبولة يستفاد منها.

4 - تتضمن عملية إنتاج الأسيتون وفق هذه الطريقة خطوتين رئيسيتين الأولى إنتاج خلات الكالسيوم والثانية التقطير الجاف لكربونات الكالسيوم ودراسة تأثير وجود أكاسيد مختلفة على زيادة مردود الأسيتون المصطنع.

5 - عند استخدام أكسيد الحديد كحفاز بنسبة 3% حصلنا على أعلى مردود من الأسيتون.

6- المراجع:

- 1-yoshimura,S.,ChangR.P.H,1998.Supercarbon: Synthesis, Properties And application,Firsted., Springer Series in materials Scince33, Springer-Verlag Berlin Heidelberg ISBN:978-3-642-08405-8,978-3-662-03569-6.
- 2-Howard,W.L.,2002.Acetone.Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical technolgy Johan Wiley & Sons,Inc.,vol. 1,pp. 160-177.15 March <https://doi.org/10.1002/0471238961.0103052008152301.a01.pub2>.
- 3-Bingham ,E., Cohrssen,B.,2012.Patty,s Toxicology 6- Volume.John Wiley & Sons. Inc. ISBN : 0470410817, 9780470410813.
- 4-Abbas,M.N,Abbas,F.S.,2013.Manufacturing of phenol usingReaction

- distillation development and mathematical analysis, Lambert academic publishing, ISBN:978-3-659-41143-4 .
- 5- Clarsisa P Rodrigues, Priscila da Costa Zonetti, Lusia Gorenstin Appel chemistry Central Journal 11(1),1-11,2017.
 - 6-Kenzhebek Akmalainuly, Fayzullave Normurot, Lbodullaevich, Kariavov Abdikhakim; the American Journal of Engineering and Technology 2(09),109-119,2020.
 - 7-Chen, X.L., Xu, S.W., Peng, W.J., Zhang, J., Jiang, y., 2014. Isolation And Characterization of Acetone – insoluble substances in cellulose Acetone prepared by an acetic acid acetylation process . Cellulose Chem . Technol . 48 (5-6),477-483.
 - 8-Chen, D.-Y., Zhang, H., Feng, J.-I., Zeng, D., Ding, l., Liu, X.-J., Li, B.-R., 2017 Research determination of 10 industrial dyse in foodstuffs, Research on the J. Chromatogr. Sci. 155(10), 1021-1025, November, <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmx070>
 - 9- Chandrasekaran V.C., 2007 .Essential Rubber Formulary :formulas for Practitioners, Wiliam Andrew Inc. Publishing , ISBN-13 :978-0-8155-1539-5, 0-8155-1539-1. Library of Congress Cataloging-in-publication Data.
Keith, M.J., Ingram, AA., Leeke, G.A., 2017. Chemical recycling of carbon fibre
 - 10-Keith, M.J., Ingram, AA., Leeke, G.A., 2017. Chemical recycling of carbon fibre composites with a supercritical acetone/water solvent, 21st Internationalon Composite Materials, Xi'an-China, 20-25th Augus Conference.
 - 11-Nadim, F.F., Patrick, C., Michel, C., Yolande, L., Manuel, d., Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 47(3), 349-362, 2008 .