

## تولید ۵-هیدروکسی متیل فورفورال از فروکتوز با استفاده از کاتالیزور نانوالومینای

## سولفونه شده

علیرضا نجفی چرمهینی<sup>۱\*</sup>، سونیا فتاحی<sup>۱</sup>، فریبرز مومن بیک<sup>۲</sup><sup>۱</sup>دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران<sup>۲</sup>دانشکده شیمی دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۸/۱۵

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۷/۱۸

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۵/۱۵

## چکیده

در این مقاله تبدیل فروکتوز به عنوان مشتقی از زیست توده به ترکیب ۵-هیدروکسی متیل فورفورال با استفاده از کاتالیزور آلومینای سولفونه شده بررسی شده است. جهت تهیه کاتالیزورها،  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  توسط کلرو سولفونیک اسید، سولفونه شدند. کاتالیزورهای تولید شده توسط روش های  $\text{FT-IR}$ ،  $\text{SEM}$ ،  $\text{TEM}$ ،  $\text{BET}$  و  $\text{TGA}$  شناسایی شد. در این پژوهش تأثیر پارامترهایی مانند نوع کاتالیزور، نوع حلال، مدت زمان واکنش و غلظت فروکتوز مصرفی بر تولید  $\text{HMF}$  مورد بررسی قرار گرفت. از این میان  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$  بهترین کاتالیزور، ۴ ساعت بهترین مدت زمان بود. بهترین راندمان در شرایط بهینه ۷۸ درصد بدست آمد.

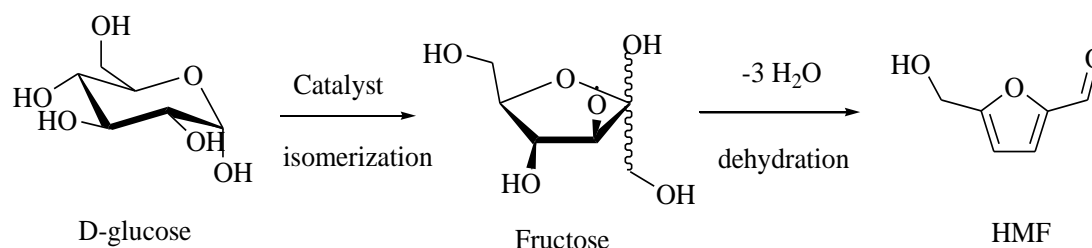
**کلمات کلیدی:** ۵-هیدروکسی متیل فورفورال، آلومینای عاملدار شده با سولفونیک اسید، زیست توده، کاتالیزور.

## ۱- مقدمه

زیست توده یک منبع تجدیدپذیر انرژی است که از مواد زیستی به دست می آید. نمونه این مواد محصولات، پسماندها و زائدات کشاورزی (شامل مواد گیاهی و دامی)، جنگلها و صنایع وابسته و همچنین زباله های صنعتی و شهری قابل تجزیه است [۱]. انرژی زیست توده، تنها منبع انرژی تجدیدپذیر می باشد که انرژی را به گونه های برق، حرارت، سرما و سوخت خودرو و به اشکال جامد، مایع و گاز تبدیل می کند. همچنین از انواع اشکال انرژی قابل استفاده که زیست توده ها می توانند در اختیار قرار دهند می توان به گاز متان، اتانول و بیودیزل اشاره کرد [۲ و ۳].

تحقیقات زیادی در مورد پیدا کردن روشی مناسب برای تبدیل زیست توده ی با منشاء گیاهی به مواد شیمیایی با ارزش افزوده بالاتر گزارش شده است. یکی از این مواد، ۵-هیدروکسی متیل فورفورال ( $\text{HMF}$ )، به عنوان یک ماده شیمیایی میانی، از قندهایی مانند سلولز، گلوکز و فروکتوز به دست می آید. ۵-هیدروکسی متیل فورفورال یک ترکیب آلی است که به وسیله فرآیند آگیری از قندهای شش کربنی به وجود می آید. (طرح ۱). ترکیب  $\text{HMF}$ ، پتانسیل بالایی به عنوان خوراک برای

تولید سوخت و مواد شیمیایی دارد. یکی از کاربردهای مهم HMF، استفاده از آن به عنوان واسطه برای تولید سوخت‌های زیستی مانند ۲،۵-دی‌متیل‌فوران است [۴]. همچنین، از هیدروژن‌دار کردن HMF می‌توان ۵،۲-دی‌متیل‌فوران (DMF) را به دست آورد. از DMF به عنوان یک سوخت زیستی استفاده می‌شود [۵]. از اکسیداسیون HMF، ۵،۲-فوران دی‌کربوکسیلیک اسید تولید می‌شود که در در تهیه پلیمرها به عنوان مونومر قابلیت کاربرد دارد و از آن می‌توان نمونه‌هایی از پلی استرها، پلی آمید و پلی یورتان‌ها را تهیه کرد. [۶-۸]. یکی از راههای تولید HMF استفاده از فروکتوز به عنوان ماده اولیه است. فروکتوز به آسانی و در انواع شرایط حرارتی با از دست دادن ۳ مولکول آب به HMF تبدیل می‌شود، در حالیکه گلوکز با کاتالیزور و حلالهای خاص می‌تواند بازده بالایی از HMF را داشته باشد. به همین دلیل، مکانیسمی که برای تبدیل گلوکز پیشنهاد شده است، حداقل شامل دو مرحله می‌باشد: (۱) ایزومری شدن گلوکز به فروکتوز، (۲) آب از دست دادن فروکتوز و تبدیل به HMF. [۹]



طرح ۱- مکانیسم تولید HMF از طریق مولکولهای حلقوی گلوکز و فروکتوز

HMF می‌تواند از تمام هگزوزها و نیز الیگو و پلی ساکاریدهایی که توانایی هیدرولیز به هگزوزها را دارند، تولید شود. با این حال، به نظر می‌رسد که به صورت انتخابی بیشتر از کتوهگزوزها تولید می‌شود. امروزه ارزان‌ترین منبعی که وفور در دسترس است، فروکتوز می‌باشد که از هیدرولیز ساکارز یا فرآیندهای ایزومری شدن گلوکز به دست می‌آید [۱۴-۱۰]. از جمله این پژوهشها، مطالعه‌ای است که توسط راسرندرا [۹] و همکارانش صورت گرفته است. آنها از طیف گسترده‌ای از هالیدهای فلزی و نمکهای تریفتالات را در DMSO برای تبدیل گلوکز به HMF استفاده کردند. از بین آنها، نمکهای آلومینیوم و کروم بهترین نتایج را نشان دادند، به گونه‌ای که بازده‌ای در حدود ۶۰٪ با استفاده از گزارش کردند. تیان [۱۰] و همکاران تأثیر کاتالیست‌های مبتنی بر قلع را بر روی تبدیل کربوهیدراتها به HMF مطالعه نمودند. در این تحقیق، آنها از SnCl<sub>4</sub> و مقادیر متفاوتی از نمکهای آمونیوم استفاده کردند. نتایج به دست آمده نشان داد که استفاده از تترا بوتیل آمونیوم برماید (TBAB) در حضور SnCl<sub>4</sub> در حلال DMSO برای مدت ۲ ساعت و در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد بازده ۶۹/۱٪ از HMF را به دنبال دارد. آشتیانی [۱۱] و همکارانش در پژوهشی از SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> به عنوان یک کاتالیست فعال برای آزدایی انتخابی گلوکز به HMF استفاده کردند. بررسی آنها نشان داد که افزایش انتخاب پذیری به طور معناداری به چگالی

سایت‌های اسیدی وابسته است و اینکه بیشترین مقدار  $SO_4^{2-}$  که به صورت تک لایه بر روی سطح ذره  $ZrO_2$  می‌نشیند در این افزایش مؤثر است. ژانگ و همکارانش [۱۲] برای آبدایی از مخلوط گلوکز و زایلوز، تعدادی کاتالیست اسیدی جامد از جمله  $ZrO_2-TiO_2-SO_4^{2-}$  را تهیه نمودند و در واکنش آبدایی از قندها استفاده کردند. بازده این کاتالیستها برابر با ۳۰/۹٪ برای HMF و ۵۴/۳٪ برای تولید فورفورال گزارش شد. در این مقاله و در ادامه پژوهشهای ما بر روی تولید ترکیب HMF از مشتقات زیست توده [۱۶-۱۴]، تبدیل کاتالیزوری فروکتوز به ماده ۵-هیدروکسی متیل فورفورال توسط کاتالیزور آلومینای سولفون شده بررسی می‌گردد. عوامل مؤثر بر روی تبدیل نظیر اثر دما، حلال، زمان، و کاتالیزور بر روی راندمان واکنش مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این مقاله شامل، فروکتوز، سیلیکا، آلومینا، اتیلن گلیکول، تولوئن، ایزوپروپانول، دی متیل فرمامید (DMF)، دی متیل سولفوکسید (DMSO)، استونیتریل، اتیل استات، کلسیم کلراید، n-هگزان، دی متیل استامید (DMAC)، دی کلرو متان،  $nano-\gamma-Al_2O_3$ ، کلرو سولفونیک اسید از شرکت مرک و آلدریچ خریداری شده و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین به منظور خشک کردن دی کلرومتان جهت تهیه کاتالیزورها از کلسیم کلراید استفاده شد. به منظور پی بردن به تشکیل HMF و تعیین بازده محصول از دستگاه کروماتوگرافی ستون مایع (HPLC) مدل HEWLETT PACKARD 1090 و ستون C18 استفاده گردید. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) به وسیله دستگاه Jasco FT-IR Spectrophotometer ثبت شده است. آنالیز وزن‌سنجی گرمایی<sup>۱</sup> (TGA) کاتالیزورها توسط دستگاه STA503 TA تحت اتمسفر آرگون با روبش<sup>۲</sup>  $10^\circ C/min$  در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی اصفهان ثبت گردیده است. به منظور بررسی مورفولوژی  $\gamma-Al_2O_3$  سولفون شده از میکروسکوپ روبشی الکترون نشر زمینه (SEM) از دستگاه Philips مدل XI30 استفاده شد. همچنین به منظور مطالعه و بررسی پراکندگی ذرات  $SO_3H$  بر روی سطح  $\gamma-Al_2O_3$  و  $nano-\gamma-Al_2O_3$  از میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) با مدل Philips cm 120 bet استفاده گردید. مساحت سطح ویژه نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Quantachrome auto sorb IQ آلمان توسط جذب سطحی نیتروژن اندازه‌گیری شد. شناسایی ترکیب ناشی از واکنش آبدایی از قندها توسط دستگاه GC-MS مدل Agilent Technologies 7890A GC system انجام شد.

<sup>1</sup> Thermal gravimetry analysis

<sup>2</sup> Scan Rate

## ۲-۲- تهیهی کاتالیزور

۲-۲-۱- سولفونه کردن  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 

مقدار ۰/۵ g از  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  همراه با ۰/۱۹ ml از کلروسولفونیک اسید و ۱۵ ml دی کلرو متان به عنوان حلال، به مدت ۳ ساعت و ۳۰ دقیقه رفلکس شد. پس از آن که دمای واکنش به دمای محیط کاهش یافت، مخلوط صاف شد و رسوب حاصل با ۲۰ ml دی کلرو متان و آب مقطر شستشو داده شد تا اسیدهای اضافی در رسوب باقی نماند. آنگاه رسوب به مدت ۶ ساعت درون آون با دمای  $60^\circ\text{C}$  قرار گرفت تا خشک شود.

FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): ۵۷۶, ۷۱۱, ۱۱۰۹, ۱۴۲۰, ۳۴۰۵

برای سولفونه کردن  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  از روش یاد شده در بالا استفاده شد. تنها تفاوت در مقادیر استفاده شده مواد اولیه بود. مقادیر به کار رفته در این واکنش، ۰/۳ g از  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  همراه با ۰/۲۵ ml از اسید کلروسولفونیک اسید و ۱۵ ml دی کلرو متان به عنوان حلال بود.

FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): ۵۹۵, ۸۷۶, ۱۱۱۱, ۱۴۱۵, ۳۴۵۰

## ۲-۲-۲- بازیابی کاتالیزور

برای این منظور از دو نمونه که یکی حاوی  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  و دیگری حاوی  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  بود استفاده شد. به این صورت که مخلوط واکنش به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ گردید و رسوب حاصل پس از صاف کردن طی دو مرحله با اتانول شستشو داده شد و پس از آن خشک گردید.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ : FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): ۵۸۲, ۷۴۴, ۸۷۹, ۱۶۵۳, ۲۳۶۰, ۲۸۵۲, ۲۹۲۴, ۳۴۳۱

Nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ : FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): ۵۹۴, ۷۲۹, ۱۰۹۲, ۱۶۴۷, ۲۳۶۰, ۲۸۵۲, ۲۹۲۴, ۳۴۲۱

با کاتالیزورهایی که بدین صورت بازیابی شدند واکنشهایی با فروکتوز و حلال DMSO، در دمای  $130^\circ\text{C}$  درجه و به مدت ۴ ساعت (شرایط بهینه واکنش) انجام شد. پس از انجام واکنش، دوباره کاتالیزورها از مخلوط واکنش جدا شده و بار دیگر در واکنش آگیری از قندها استفاده شد. در نهایت تمامی نمونه‌های تهیه شده توسط آب و به میزان ۵۰۰۰ بار رقیق گردید و برای تعیین درصد محصول واکنش توسط HPLC آنالیز گردید.

## ۲-۳-تهیه HMF

## ۲-۳-۱- تبدیل فروکتوز به HMF

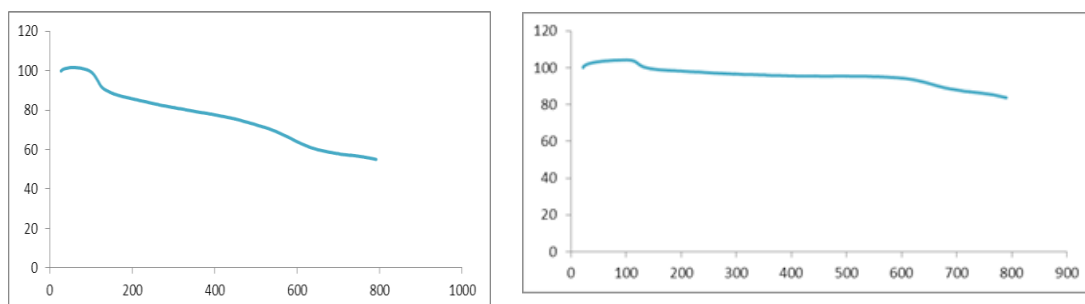
مقدار ۰/۵ g فروکتوز و ۰/۰۷۵ g کاتالیزور به همراه ۵ ml حلال در دمای  $130^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۱۲ ساعت رفلکس شد. سپس محلول یک میلی لیتر از محلول حاصل ۵۰۰۰ بار توسط آب مقطر رقیق شد و با HPLC آنالیز شد.

## ۳- بحث و نتیجه گیری

## ۳-۱- شناسایی کاتالیزور

## ۳-۱-۱- آنالیز TGA

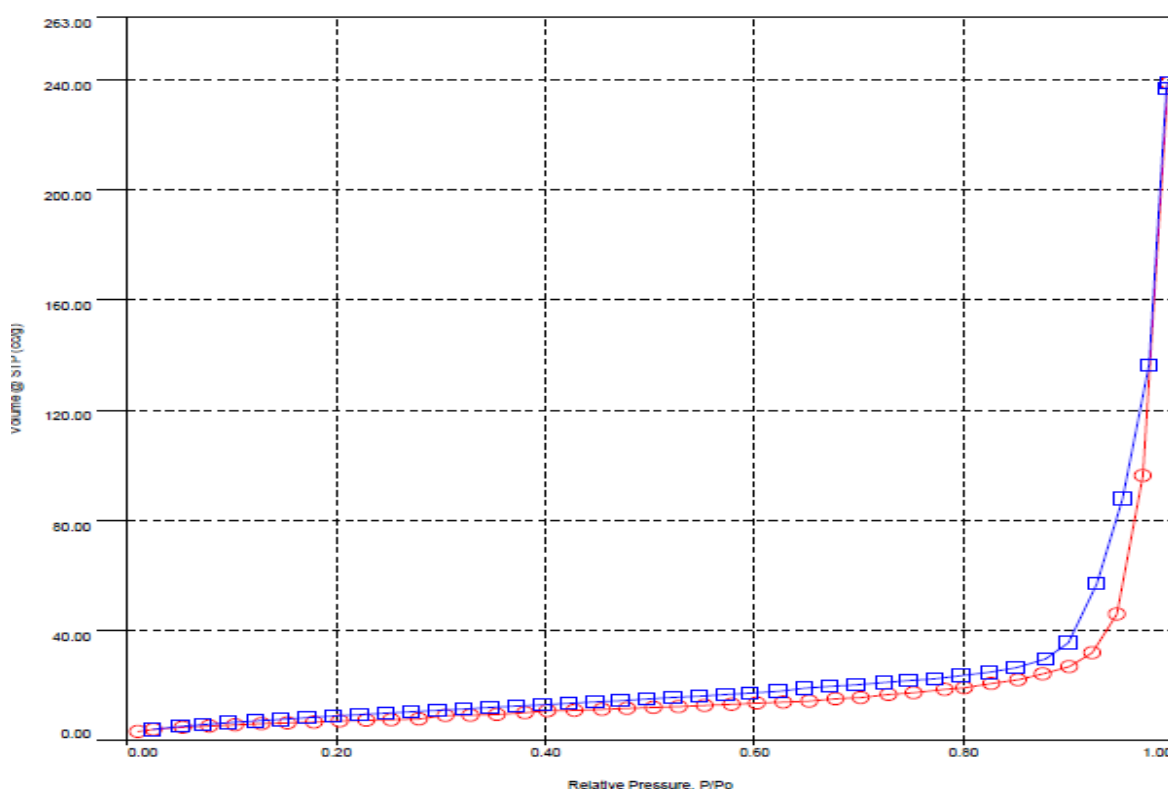
روش آنالیز توزین حرارتی یا TGA ساده‌ترین روش آنالیز حرارتی است که اساس آن بر اندازه‌گیری وزن نمونه در هنگام گرمایش استوار است. این روش زمانی که ماده در خلال گرمایش، تجزیه شود و یا با محیط گازی اطراف خود واکنش دهد، اطلاعات مفیدی را ارائه می‌دهد. پایداری حرارتی کاتالیزورهای  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$  و  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$  توسط این تکنیک مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیزور  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$  کاهش وزنی در حدود ۲۰٪ را در بازه‌ی دمایی  $40-800^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد (شکل ۱). دو مرحله تخریب در نمودار مربوطه دیده می‌شود که اولی مربوط به حذف آبهایی است که به صورت سطحی جذب شده‌اند. مرحله دوم می‌تواند مربوط به تخریب گروههای اسید سولفونیک جذب شده بر روی سطح آلومینا باشد. در مورد  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$  کاهش وزنی حدود ۴۸٪ در بازه دمایی  $40-800^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود. نمودار دو مرحله تخریب را نشان می‌دهد که اولی مربوط به حذف آب جذب سطحی شده است و دیگری مربوط به تخریب گروه سولفونیک اسید جذب شده بر روی سطح  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  می‌باشد.



شکل (۱) آنالیز حرارتی کاتالیزورهای  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$  (راست) و  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$  (چپ)

## ۳-۱-۲- آنالیز BET

برای بررسی بهتر ساختار  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$  از آنالیز BET استفاده شد. براساس داده‌های حاصل از آنالیز  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$  توسط تکنیک BET نمودار زیر (شکل ۲) حاصل شده است که بر اساس نامگذاری سیستم آیوپاک مشابه الگوی شماره ۳، یعنی حفرات به شکل ماکروحفره بوده و نشان دهنده آنست که لایه از سولفونیک اسید بر روی سطح  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  نشسته است.



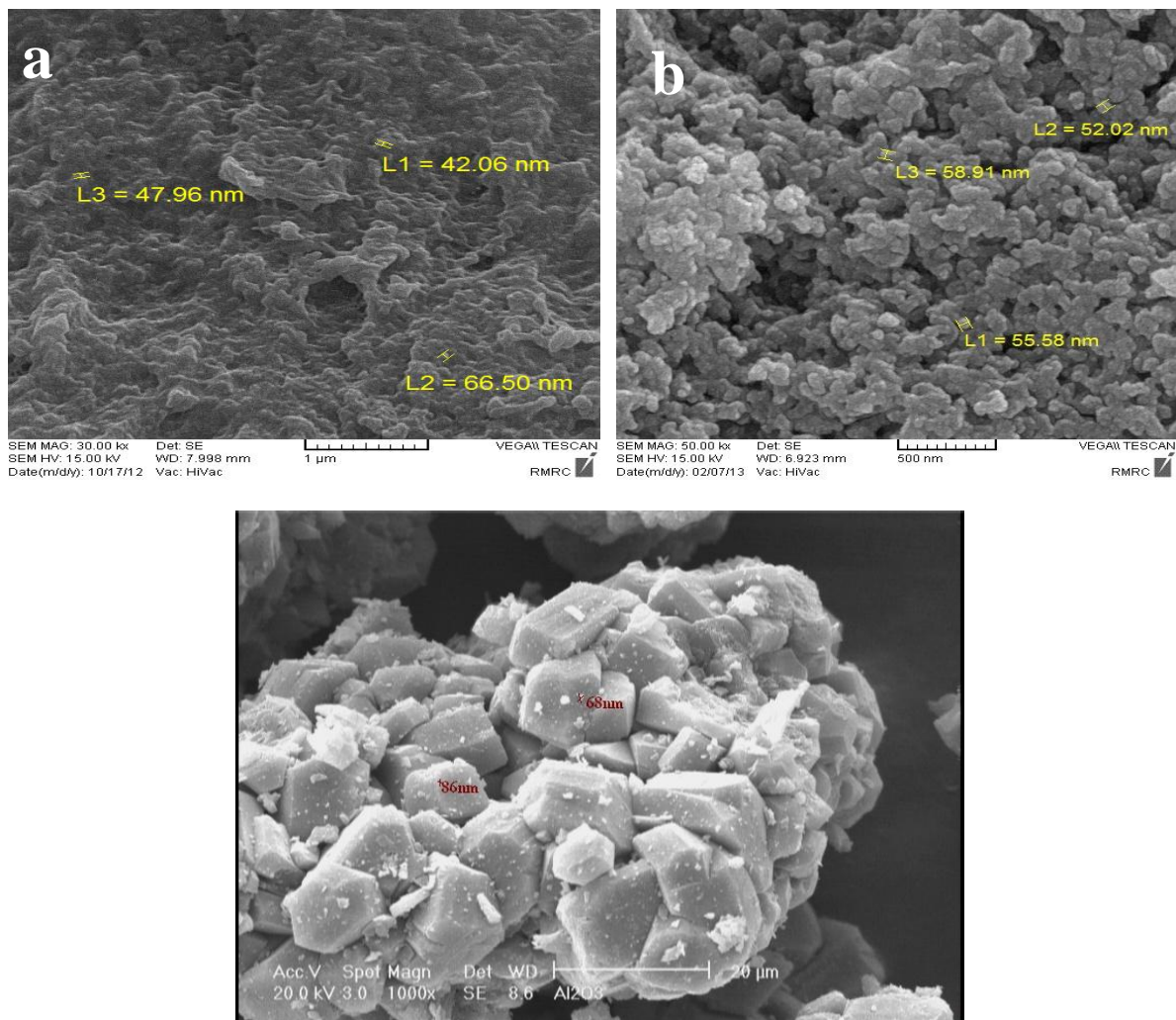
شکل (۲) نمودار ایزوترم جذب و جذب نیتروژن مربوط به  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$

پارامتر دیگری که توسط این تکنیک تعیین می‌شود توزیع اندازه متوسط حفرات است بر اساس داده‌های حاصل از BET حجم حفره‌های  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  حدود ۴۶۳ نانومتر است و از ۵۰ نانومتر بیشتر است که نشان‌دهنده ماکرو حفره بودن حفرات است.

## ۳-۲-۳- آنالیز SEM و TEM

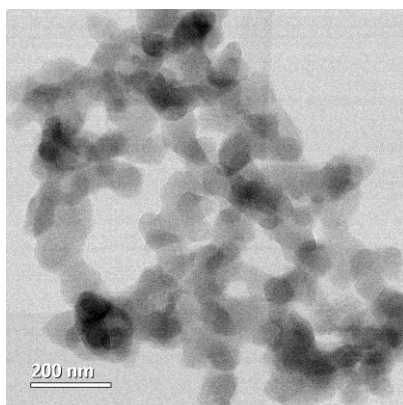
میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) یکی از ابزارهای مورد استفاده در فناوری نانو است که با کمک پرتوهای الکترونی تصاویر اجسامی در ابعاد نانومتر را برای مطالعه تهیه می‌کند. تکنیک SEM اطلاعاتی از جمله توپوگرافی نمونه شامل خصوصیات سطح، مورفولوژی شامل شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم؛ و ترکیب شامل اجزایی که نمونه را می‌سازند در اختیار می‌گذارد. همان گونه که در شکل (۳) مشاهده می‌شود مورفولوژی نانو آلومینای سولفون شده توسط

تکنیک SEM مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به تصاویر می توان گفت که نانوذرات عاملدار شده توسط کلروسولفونیک اسید دارای شکلی کروی و نامنظم هستند و از پراکندگی اندازه نسبتاً گسترده ای برخوردارند.



شکل (۳) تصاویر SEM مربوط به  $\text{Nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$

در میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) پرتوی الکترونی شتاب داده شده از یک نمونه بسیار نازک عبور می نماید و تصویری با بزرگنمایی بسیار بالا را در اختیار قرار می دهد. به همین دلیل از تکنیک TEM برای تعیین اندازه ذرات و پراکندگی آنها استفاده می شود. توسط تکنیک TEM اندازه و شکل کاتالیزور  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$  مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۴). همان گونه که نشان داده شده ابعاد ذرات حدود ۲۰-۳۰ نانومتر است و ذرات به طور نسبی زاویه دار هستند که می توان آن را به گروه های اسید سولفونیک که به صورت کووالانسی به سطح  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  متصل شده اند نسبت داد.

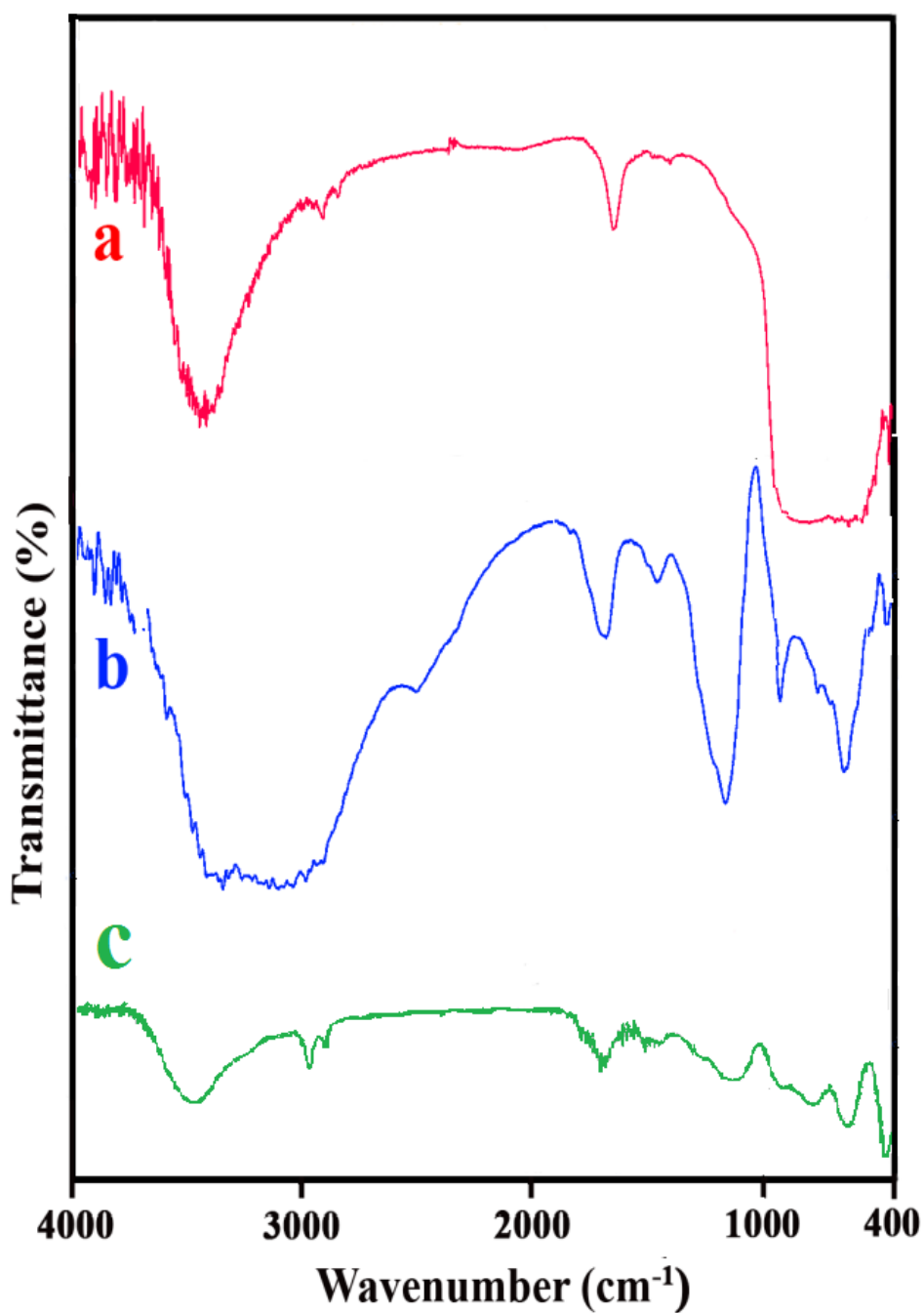


شکل (۴) تصویر TEM مربوط به کاتالیزور nano- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### ۳-۲-۵- تکنیک FT-IR

شکل ۵ طیف IR مربوط به nano- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H و nano- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> را نشان می‌دهد. آنچه که در این شکل نشان داده شده، حضور گروه اسید سولفونیک در nano- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H سبب افزایش تعداد حالت‌های ارتعاشی و به‌طور کامل متفاوت شدن طیف IR شده است. طیف IR مربوط به nano- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H دو پیک مشخص را در  $595\text{ cm}^{-1}$  و  $876\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که به ارتعاش کششی پیوند Al-O در  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مربوط می‌شود [۱۷ و ۱۸]. پیک‌های موجود در  $1111\text{ cm}^{-1}$  و  $1415\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی S-O باشد. همچنین پیک پهن موجود در حدود  $3450\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه OH در SO<sub>3</sub>H می‌باشد. پس از واکنش، کاتالیزور از محیط واکنش جدا شده پس از خشک شدن دوباره از آن طیف IR گرفته شد (شکل ۳-۵). نتایج کاتالیست بازیافتی نشان می‌دهد، ساختار کاتالیست حفظ و حضور گروه‌های سولفونیک اسید بر روی آن اثبات می‌گردد.



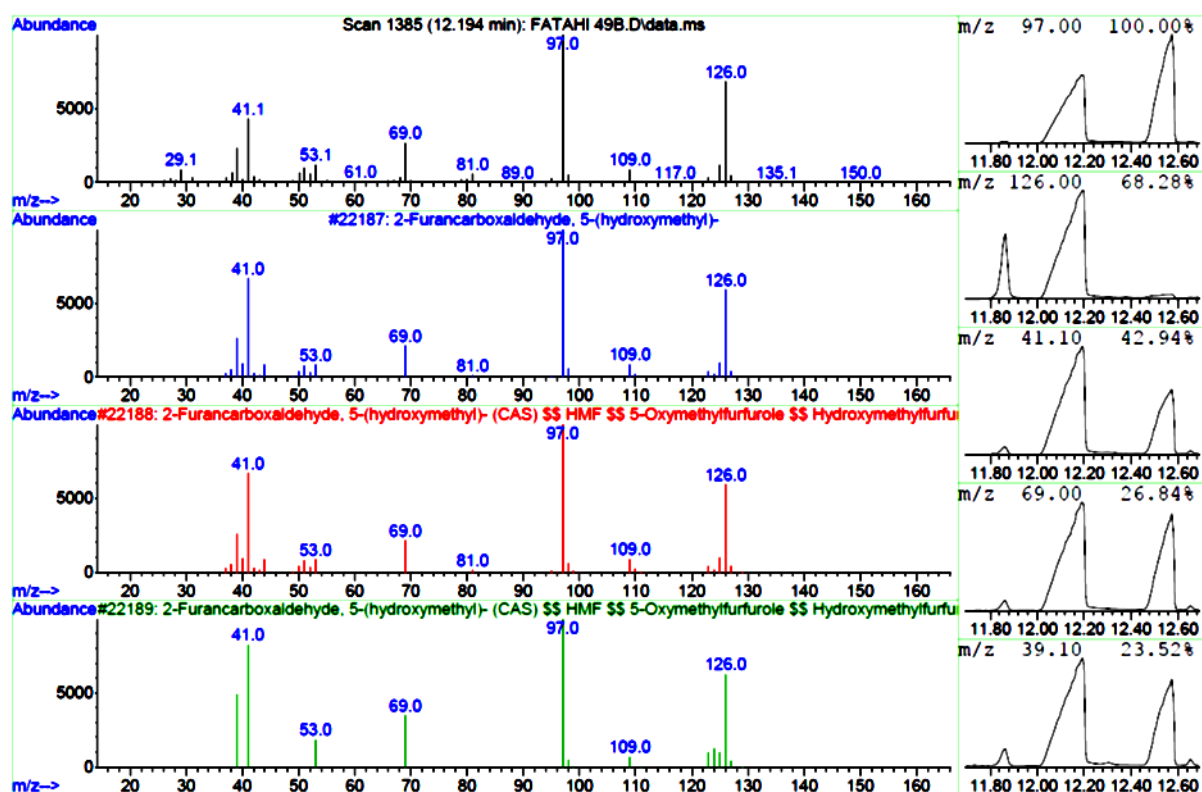


شکل (۵) طیف IR مربوط به (a) Nano- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و (b) Nano- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H (c) طیف IR مربوط به کاتالیزور بازیافتی.

### ۳-۳- تولید HMF

همان‌گونه که اشاره شد هدف این مقاله تولید ترکیب HMF از آگیری کاتالیزوری از فروکتوز می باشد که در ادامه نتایج بررسی ارایه می گردد. برای اطمینان یافتن از نتیجه‌بخش بودن واکنشها و تولید HMF تعدادی از نمونه‌های تحت آنالیز GC-MS قرار گرفتند. براساس نتایج حاصل از این تکنیک به وجود HMF در مخلوط واکنش پی برده شد. در شکل (۳-۶) طیف

آنالیز جرمی ترکیب HMF نمایش داده شده است. پیک موجود در ۱۲۶ مربوط به قله یون مولکولی HMF می‌باشد و پیک موجود در ۱۰۹ از شکسته شدن گروه OH حاصل شده است. همچنین پیک حاصل از شکسته شدن گروه عاملی COH نیز در موقعیت ۹۷ دیده می‌شود.



شکل (۶) نمودار حاصل از آنالیز GC Mass

جهت بررسی پارامترهای مختلف بر روی بازده واکنش، در ابتدا اثر نوع حلال بررسی گردید.

نتایج بررسیها نشان می دهدکه واکنش در حلالهای استونیتریل، دی کلرومتان، اتیل استات و مخلوط آب/استن محصولی به-دنبال نداشت. دلیل این امر را می توان به دمای جوش پایین و یا پروتیک بودن این حلالها اشاره کرد زیرا برای انجام این واکنش به دمای بالایی نیاز است و همچنین حلالهای پروتیک باعث تخریب ترکیب HMF می شوند. نتایج این بررسی ها در جدول شماره ۱ ارایه شده است.

حلالهای مفید در انجام این مرحله از واکنش حلالهای قطبی و اپروتیک DMSO، DMF، DMAc بودند. نتایج نشان می دهد پس از ۴ ساعت به ترتیب بازده ۷۸، ۱۲، ۳۹٪ از ترکیب HMF به دست آمده است. اثر مدت زمان بر انجام واکنش نیز با اندازه گیری بازده در بازه های زمانی ۴، ۶، ۱۲ و ۱۵ ساعت بررسی شد. در این بررسی ها مقدار مصرف شده از کاتالیزور برابر ۰/۰۷۵g و مقدار فروکتوز به کار گرفته شده برابر ۰/۵g، و میزان حلال مصرفی نیز ۵ ml بود. نتایج حاصل از آنالیز HPLC در جدول (۱) آورده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده حلال دی متیل سولفوکسید بهترین حلال برای انجام این واکنش

است. هردو کاتالیزور  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$  و  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$  پس از ۴ ساعت بهترین نتایج را که به ترتیب ۷۸ و ۶۱ درصد بازده بود، نشان دادند. با این حال پس از افزایش زمان واکنش، بازده کاهش پیدا کرد که به دلیل ناپایداری ماده مورد نظر می باشد. از سوی دیگر، کاتالیزور  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$  اندکی بازده کمتری نشان می دهد که این امر بدلیل فعالیت بیشتر آن و تخریب ترکیب HMF می باشد. حلال مناسب دیگر این واکنش در حضور هر دو کاتالیست ترکیب  $N,N$ -دی متیل فرمامید است که از لحاظ ساختاری مشابه دی متیل سولفوکسید است. البته دی متیل سولفوکسید نقش کمک کاتالیستی هم می تواند داشته باشد که در ادامه مقاله به آن اشاره خواهد شد.

جدول ۱. داده‌های HPLC واکنش تولید HMF با استفاده از فروکتوز و کاتالیزورهای  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$  و  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ 

کاتالیزور	حلال	زمان (ساعت)	دما(°C)	درصد محصول (%)	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$	DMSO	۴	۱۳۰	۷۸	
		۶	۱۳۰	۸۰	
		۱۲	۱۳۰	۷۲	
	DMF	۴	۱۳۰	۷۲	
		۶	۱۳۰	۱۲	
		۱۲	۱۳۰	۱۲	
	DMAc	۴	۱۳۰	۱۳	
		۶	۱۳۰	۱۳	
		۱۲	۱۳۰	۳۹	
	Nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$	DMSO	۴	۱۳۰	۶۰
			۶	۱۳۰	۶۱
			۱۲	۱۳۰	۶۳
DMF		۴	۱۳۰	۶۷	
		۶	۱۳۰	۱۴	
		۱۲	۱۳۰	۱۶	
DMAc		۴	۱۳۰	۱۴	
		۶	۱۳۰	۱۵	
		۱۲	۱۳۰	۴۰	
			۶	۱۳۰	۴۶
			۱۲	۱۳۰	۴۲

در ادامه برای بدست آوردن شرایط بهینه واکنش، بهینه کردن انجام شد. بدین منظور، مقادیر ۰/۱ g فروکتوز، ۰/۰۱۵g  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$  سولفونه شده، ۵ ml از حلال بهینه یعنی DMSO و مدت زمان ۴ ساعت که زمان بهینه واکنش بر اساس داده های قبلی بود، مورد استفاده قرار گرفت. دماهای مورد آزمایش ۱۰۰، ۱۴۰ و ۱۵۰ درجه سانتیگراد انتخاب شد و نتایج آن در جدول شماره ۲ نمایش داده شده است. همان گونه که مشهود است بهترین بازده در دمای ۱۳۰ °C در حلال DMSO به دست آمد. در واقع با افزایش دما سرعت واکنش بیشتر می شود ولی در دماهای بالاتر باعث تخریب محصول واکنش می گردد.

جدول ۲. بهینه کردن دما با استفاده از مقادیر ۰/۱ g فروکتوز، ۰/۰۱۵g nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> سولفونه شده، ۱ ml DMSO و مدت زمان ۴ ساعت

نوع قند	نوع حلال	مدت زمان (h)	دمای واکنش (°C)	درصد محصول (%)
فروکتوز	DMSO	۴	۱۰۰	۶۵
	DMSO	۴	۱۳۰	۷۸
	DMSO	۴	۱۴۰	۵۲
	DMSO	۴	۱۵۰	۴۸

جهت بهینه کردن مقدار کاتالیزور با مقادیر ثابت ۰/۵ g فروکتوز، مقدار حلال ۵ ml DMSO، و دمای ۱۳۰ °C و زمان ۴ ساعت واکنش انجام شد. در این بررسی مقدار هر دو کاتالیزور  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H و nano- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H بهینه شده است. برای اندازه‌گیری‌های مربوط به هر کدام از این کاتالیزورها از مقادیر ۰/۰۱۵، ۰/۰۲۵، ۰/۰۵ و ۰/۱ گرم از کاتالیست استفاده شد. نتایج حاصل از انجام واکنش‌های بهینه کردن مقدار کاتالیزور مصرفی در جدول ۳ نمایش داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود بهترین مقدار برای هر دو کاتالیزور ۰/۰۵ g است. نکته دیگر که قابل مشاهده است بیشتر بودن میزان محصول به‌واسطه استفاده از کاتالیزور nano- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H است.

جدول ۳. داده‌های حاصل از بهینه کردن مقدار کاتالیزور با استفاده از مقادیر ثابت ۰/۵ g فروکتوز، ۵ ml DMSO، و دمای ۱۳۰ °C و زمان ۴ ساعت

نوع کاتالیزور	مقدار کاتالیزور (g)	بازده محصول (%)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H	۰/۰۱۵	۴۲
	۰/۰۲۵	۴۹
	۰/۰۵	۷۸
	۰/۱	۳۸
Nano- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H	۰/۰۱۵	۵۰
	۰/۰۲۵	۵۲
	۰/۰۵	۶۲
	۰/۱	۴۰

پارامتر بعدی که بهینه شد مقدار غلظت اولیه قند مصرفی بود. در بخش از ۱ ml حلال DMSO و ۰/۰۱۵ g کاتالیزور  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H و دمای ۱۳۰ °C و مدت زمان ۴ ساعت برای همه‌ی واکنش‌های انجام شده جهت بهینه کردن پارامتر مورد نظر استفاده شد. مقادیر مورد استفاده فروکتوز برابر با ۰/۲۵، ۰/۱۵، ۰/۰۵ و ۰/۰۲۵ بود. نتایج به‌دست آمده در جدول (۵) آورده شده است. بر اساس این داده‌ها استفاده از ۰/۰۵ g قند در ۱ ml حلال بهترین مقدار غلظت قند برای به‌دست آوردن محصول است.

همانگونه قبلاً توضیح داده شد، بهترین حلال برای انجام واکنش جهت تولید HMF، حلالی است که دارای نقطه جوش بالایی باشد. بطور کلی، حلال‌های اپروتیک نسبت به حلال‌های پروتیک عملکرد بهتری را دارا می‌باشند. دلیل می‌تواند حضور گروه‌های OH یا H در حلال‌های پروتیک باشد که سبب انجام واکنش‌های جانبی میشوند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود

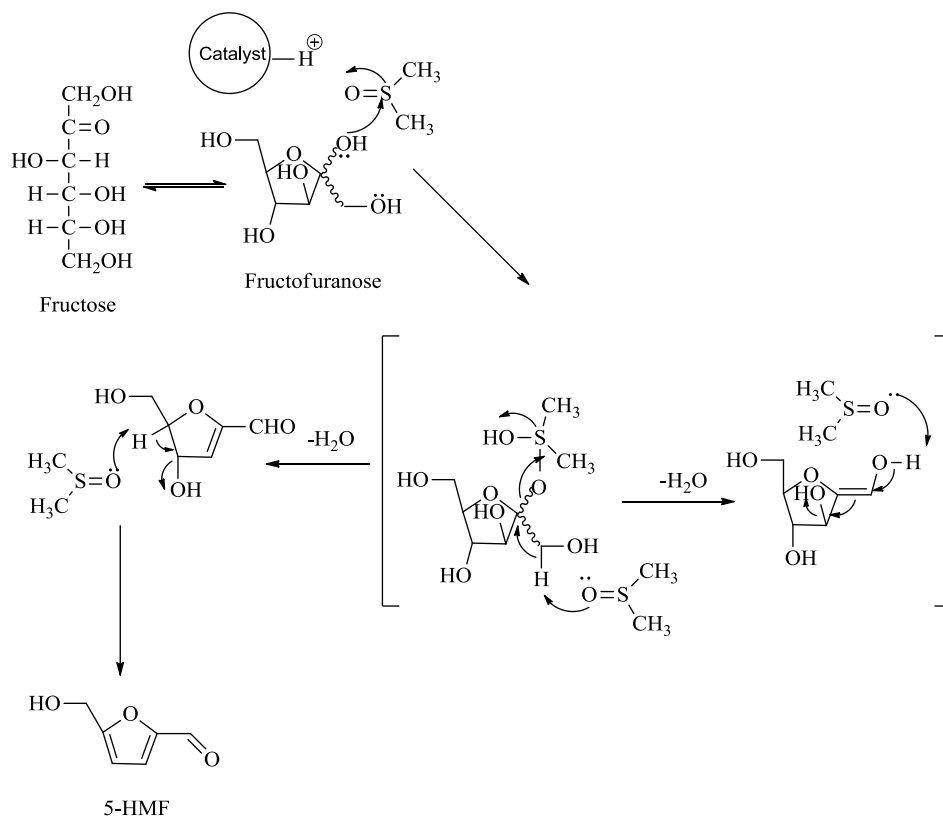
از میان حلالهای اپروتیک، DMSO بهترین عملکرد را داراست. نظریه‌ای وجود دارد که براساس آن گفته می‌شود حلال DMSO در انجام واکنش به عنوان کمک کاتالیزور نقش دارد و مکانیسم موجود در طرح (۲) را برای آن پیشنهاد می‌کند. DMSO مولکولی دو قطبی می‌باشد که S آن الکتروفیل و اکسیژن آن نوکلئوفیل است، به همین دلیل توانایی شرکت در واکنش آبگیری فروکتوز را دارد. در واقع هم اکسیژن و هم گوگرد موجود در مولکول DMSO با ایجاد پیوند هیدروژنی انجام واکنش آبگیری و تبدیل شدن فروکتوز به HMF را تسهیل می‌کنند [۱۳ و ۱۴].

جدول ۴. داده‌های مربوط به بهینه کردن مقدار غلظت قند با استفاده از ۱ ml DMSO و ۰/۰۱۵ g کاتالیزور  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$  و دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۱۳۰ و مدت زمان ۴ ساعت

نوع قند	مقدار قند (g)	بازده محصول (%)
فروکتوز	۰/۱۵	۲۷
	۰/۰۵	۵۰
	۰/۰۲۵	۱۵

### ۳-۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله ابتدا  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  با استفاده از کلروسولفونیک اسید عاملدار شد. سپس از این ترکیبات به عنوان کاتالیزور در انجام واکنش تولید HMF استفاده شد. آنالیزهای لازم برای شناسایی کاتالیزورهای سنتز شده انجام شد و از تولید آنها اطمینان حاصل شد. تکنیکهای مورد استفاده برای شناسایی کاتالیزورها شامل TGA، BET، SEM، TEM و FT-IR بود. سپس از کاتالیزورهای یاد شده جهت آبگیری از قند فروکتوز و تولید HMF استفاده شد. برای شناسایی HMF تولیدی از GC-Mass استفاده شد و از HPLC برای تعیین درصد محصول استفاده شد. بهترین نتایج تحت شرایط بهینه واکنش، بازده ۷۸٪ برای فروکتوز بود. بر اساس نتایج به دست آمده DMSO بهترین حلال و  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$  بهترین کاتالیزور و ۶ ساعت بهترین مدت زمان برای این واکنش بود.



طرح ۲- مکانیسم تأثیر DMSO بر روی واکنش تولید HMF

## تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری و معاونت آموزشی دانشگاه صنعتی اصفهان صمیمانه تشکر می‌نمایند.

## ۵- مراجع

- [1] D. L. Klass, Biomass for Renewable Energy and Fuels. Encyclopedia of Energy. Elsevier, Inc. (2004) 193.
- [2] S. Belyani<sup>1</sup>, M. Behzad, and F. Tamaddon, *J. Appl. Chem.* **8** (2014) 15.
- [3] B. Kamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 5056.
- [4] Y. Román-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, and J. A. Dumesic *Nature*, **447** (2007) 982.
- [5] F. Yang, Q. Liu, X. Bai, and Y. Du *Bioresour. Technol.* **102** (2011) 3424.
- [6] X. Kong, Y. Zhu, H. Zheng, F. Dong, Y. Zhu, and Y. W. Li, *RSC Advances* **4** (2014) 60467.
- [7] M. Chidambaram, and A. T. Bell, *Green Chem.* **12** (2010) 125.
- [8] D. Zhang, and M. Dumont, *J Polym. Sci A1*, **55** (2017) 1478
- [9] C. B. Rasrendra, J. N. M. Soetedjo, I. G. B. N. Makertihartha, S. Adisasmito, and H. J. Heeres, *Top. Catal.* **55** (2012) 7
- [10] G. Tian, X. Tong, Y. Cheng, and S. Xue, *Carbohydr. Res.* **370** (2013) 33.

- [11] A. Osatiashtiani, A. F. Lee, K. Wilson, G. Morales, and J. A. Melero, *Catal Sci. Technol.* **4** (2014) 333
- [12] J. He, Y. Zhang, and E. Y. X. Chen, *ChemSusChem*, **6** (2013) 61.
- [13] Y. Y. Lee, and K. C. W. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 13914
- [14] H. Hafizi, A. N. Chermahini, M Saraji and G. Mohammadnezhad, *Chem. Eng. J.* 294 (2016) 380.
- [15] A. N. Chermahini, F. Shahangi, H.A. Dabbagh, and M. Saraji, *RSC Advances* **6** (2016) 33804.
- [16] A.N. Chermahini, and M Nazeri *Fuel Process. Technol.* **167** (2017) 442.
- [17] Z. Khoshkhan, and M. Salehi, *J. Appl. Chem.* **8** (2014) 31.

[۱۸] فیروزی، مهزاد؛ نوری، آریتا؛ نوزاد گلی کند، احمد، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۲ (۱۳۹۶) ص ۲۳.

