

تعیین معادله‌های سرعت واکنش‌های تولید منو و دی‌سدیم فسفات

حسن پهلوانزاده*⁺، محمود سبحانی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۱۱-۱۴۱۱۵

مهملی قائمی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، بخش شیمی

چکیده: یکی از مواد مهم تشکیل دهنده‌ی شوینده‌ها، سدیم‌تری‌پلی‌فسفات است که به اختصار STPP نامیده می‌شود. این ماده در شوینده‌ها با ایجاد کمپلکس و جدا کردن یون‌های فلزی چند ظرفیتی، و معلق ساختن و تغییر حالت ذره‌های چرک، باعث کاهش سختی آب و افزایش قدرت شویندگی می‌شود. سدیم‌تری‌پلی‌فسفات حاصل واکنش منوسدیم‌فسفات و دی‌سدیم‌فسفات با نسبت مولی ۲:۱ است، که منو و دی‌سدیم‌فسفات نیز حاصل واکنش سدیم کربنات و فسفریک اسید هستند. در مطالعه و شبیه‌سازی راکتورهای تولید محلول منو و دی‌سدیم‌فسفات با نسبت معین که پایه تولید STPP است، داشتن ثابت‌های سینتیکی تولید این محلول نیاز است. در این تحقیق با روش اندازه‌گیری pH و استفاده از نظریه‌های مناسب ضریب‌های سینتیکی تولید منو و دی‌سدیم‌فسفات تعیین شدند. نتیجه‌های این تحقیق نشان داد که در واکنش فسفریک اسید و سدیم کربنات، منو و دی‌سدیم‌فسفات به ترتیب در گستره‌ی pH بین ۲ تا ۴٫۷ و ۴٫۷ تا ۷ تشکیل شده و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد شرایط بهینه را برای این تولید فراهم می‌کند.

واژه‌های کلیدی: STPP، منوسدیم‌فسفات، دی‌سدیم‌فسفات، ثابت‌های سینتیکی، معادله سرعت.

KEY WORDS: STPP, Monosodiumphosphate, Disodiumphosphate, Kinetic constants, Mole ratio.

مقدمه

فسفریک اسید و سدیم کربنات (سودا آش) در یک محلول آبی با نسبت مولی سدیم به فسفر ۵:۳ است. حاصل این واکنش، محلول آبی حاوی منوسدیم فسفات (NaH_2PO_4) و دی‌سدیم‌فسفات (Na_2HPO_4) به نسبت مولی ۱:۲ است. سپس این محلول آبی خشک شده و در دمای ۴۰۰ تا ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به شکل بلوری STPP تبدیل می‌شود [۱ و ۴].

از منوسدیم‌فسفات و دی‌سدیم‌فسفات به عنوان مواد اولیه در تهیه پیروفسفات‌ها و تری‌پلی‌فسفات‌ها و متافسفات‌ها استفاده می‌شود. منوسدیم‌فسفات به عنوان اسید جامد محلول در آب و بافر pH در پاک‌کننده‌های اسیدی و همچنین در زمینه‌ی تصفیه آب ورودی به بویلر به عنوان رسوب دهنده‌ی یون‌های فلزی چند

سدیم‌تری‌پلی‌فسفات یا STPP یکی از مهم‌ترین اجزای پاک‌کننده‌ها است. استفاده از STPP در شوینده‌ها موجب افزایش قدرت پاک‌کنندگی آنها می‌شود. این ماده باعث پایین آمدن سختی آب شده و عمل شویندگی در آن با بازده بالا صورت می‌گیرد. STPP در بودرهای شوینده به هنگام ترکیب با آب، خاصیت قلیایی خود را حفظ می‌کند، که این امر موجب کنترل pH محیط به منظور انجام واکنش‌های لازم می‌شود. نقش اصلی سدیم‌تری‌پلی‌فسفات در شوینده‌ها، نرم کردن آب به وسیله‌ی ایجاد کمپلکس یا جدا کردن یون‌های کلسیم و منیزیم در آب سخت و همچنین معلق ساختن و تغییر حالت ذره‌های چرک در آب است [۱-۳].

*عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: pahlavzh@modares.ac.ir

علمی - پژوهشی

مواد و روش آزمایش

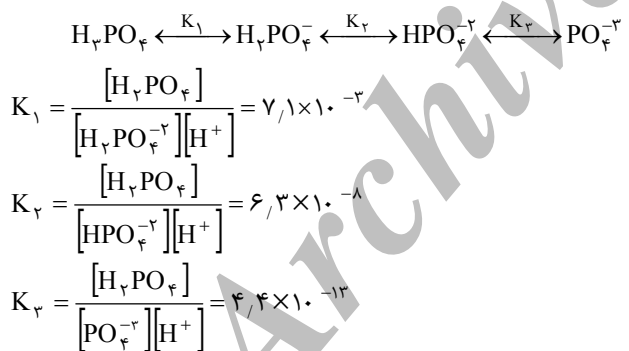
برای تعیین سینتیک واکنش‌های تولید منو و دی سدیم فسفات، از فسفریک اسید مرک با درجه خلوص ۸۵ درصد و سدیم کربنات خالص استفاده شد.

با انتخاب غلظت‌های مناسب برای مواد اولیه به گونه‌ای که غلظت یکی چند ده برابر دیگری باشد، غلظت یون $[H^+]$ در هر زمان با اندازه‌گیری pH ($pH = -\log[H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH}$) به وسیله‌ی یک دستگاه pH متر قوی با دقت صدم، ساخت کارخانه سارتریوس آلمان و مجهز به حس‌گر با حساسیت بالا در دماهای ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد محاسبه شد. در واکنش‌های تولید منو و دی‌سدیم فسفات، فسفریک اسید به گونه‌های متفاوت ظاهر می‌شود [۱۱]، حال اگر C_T به عنوان حاصل جمع غلظت گونه‌های متفاوت فسفریک اسید تعریف شود، رابطه‌ی زیر را برای موازنه جرم می‌توان نوشت:

$$C_T = [H_2PO_4^-] + [H_2PO_4^{2-}] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

و مطابق تعریف: $\alpha_1 = \frac{[H_2PO_4^-]}{C_T}$ ، $\alpha_2 = \frac{[H_2PO_4^{2-}]}{C_T}$ و ... می‌باشد.

با توجه به اینکه حاصل جمع مقادیر α برای یک سیستم برابر واحد است، می‌توان به سادگی α_1 ، α_2 و ... را برحسب $[H^+]$ ، K_1 ، K_2 و K_3 بیان کرد که K_1 ، K_2 و K_3 ثابت‌های تفکیک اسید در مراحل زیر است:



از ادغام معادله‌های بالا، رابطه‌های زیر حاصل می‌شوند:

$$[H_2PO_4^-] = \frac{C_T [H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3}$$

$$= C_T \alpha_1$$

$$[H_2PO_4^{2-}] = \frac{C_T [H^+]^2}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3}$$

$$= C_T \alpha_2$$

ظرفیتی استفاده می‌شود. دی‌سدیم فسفات نیز در تهیه برخی از سرمایه‌های لعاب شیشه‌ای، لعاب‌کاری و نیز در دباغی چرم، صنایع نساجی، چاپ، شوینده‌ها، تصفیه آب بویلر و بافرسازی استفاده می‌شود [۱،۴].

در مورد سدیم‌تری‌پلی‌فسفات، نحوه تولید گونه‌های متفاوت آن و همچنین انواع روش‌های فراوری در مراجع [۵-۹] اطلاعاتی ارایه شده، اما از سینتیک سخنی به میان نیامده است.

آنچه در این مقاله بدان پرداخته شده است، تعیین سینتیک واکنش‌های تولید منوسدیم فسفات و دی‌سدیم فسفات است، زیرا تعیین ثابت‌های سینتیکی به منظور طراحی و شبیه‌سازی دستگاه‌ها در مقیاس صنعتی امری ضروری است.

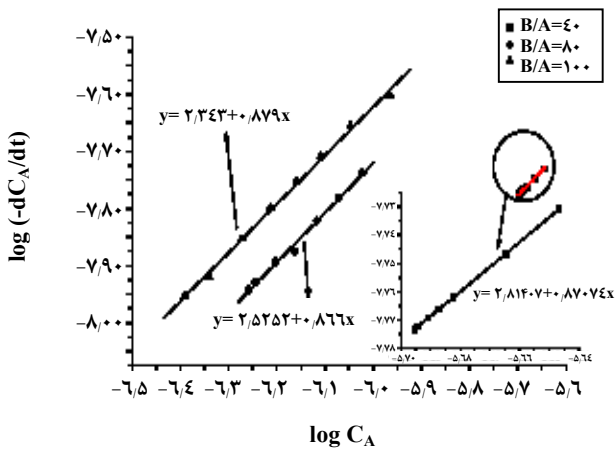
تئوری آزمایش‌ها

به منظور تعیین سینتیک واکنش‌های شیمیایی تولید منو و دی‌سدیم فسفات از روش اندازه‌گیری pH استفاده شد. بدین ترتیب که با مشخص شدن pH در هر لحظه می‌توان میزان یون $[H^+]$ محیط را محاسبه کرد. با مشخص شدن $[H^+]$ می‌توان درجه یونش یون‌های متفاوت فسفریک اسید در محلول آبی را محاسبه و به غلظت دست یافت. روشی که برای تعیین سینتیک به کار رفته به روش کاهش مرتبه‌ی واکنش مشهور است [۱۰].

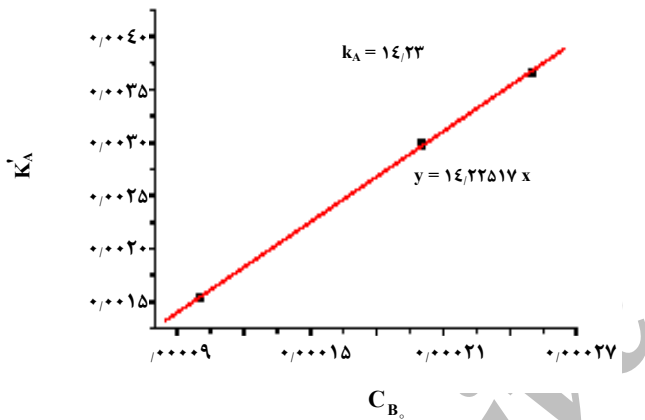
در این روش فرض شده است که معادله‌ی سرعت واکنش به صورت $rate = k C_A^n C_B^m C_C^p \dots$ باشد. غلظت‌های اولیه به گونه‌ای انتخاب شده که $CB \gg CA$ و $CC \gg CA$ و ...، یعنی غلظت اولیه تمام اجزا از غلظت اولیه A به مراتب بزرگتر باشد. در این حالت به جز غلظت A، غلظت سایر مواد در طول واکنش در عمل ثابت می‌ماند (حتی اگر تمام A مصرف شود، تنها حدود ۰/۱ درصد از سایر مواد مصرف می‌شود). بنابراین، معادله‌ی سرعت واکنش به این صورت در می‌آید:

$rate = k'_A [A]^n$

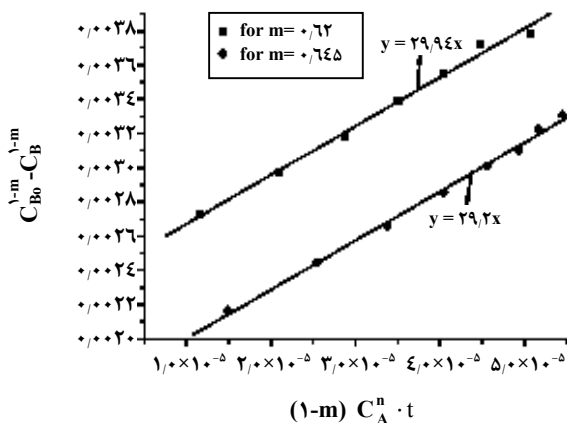
مرتبه‌ی واقعی واکنش $s = m + n + p + \dots$ است در حالی که بر مبنای معادله دوم، مرتبه واکنش تحت چنین شرایطی $s = n$ خواهد بود. برای تعیین n و k'_A از رابطه‌ی بالا لگاریتم گرفته و با رسم لگاریتم سرعت بر حسب لگاریتم غلظت A، می‌توان n و k'_A را به دست آورد. با انجام این کار برای غلظت‌های متفاوت، k_A نیز از رابطه‌ی $k'_A = k_A C_B^m C_C^p$ قابل تعیین است. به طور مشابه، اگر غلظت‌های اولیه به نحو مناسب انتخاب شود می‌توان سایر نماهای m، p و ... را نیز تعیین کرد.



شکل ۱- تغییرهای $\log(-dC_A / dt)$ با $\log C_A$ در تولید MSP و نسبت غلظت ۱۰۰، ۸۰، ۴۰ در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۲- نمودار تغییرهای k'_A بر حسب C_{B0} در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۳- نمودار تغییرهای $C_B^{1-m} - C_B^{1-m}$ بر حسب $C_A^n t(1-m)$ به ازای ۰/۶۲ و ۰/۶۴۵ در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد.

با محاسبه غلظت‌های $H_2PO_4^-$ و $H_2PO_4^-$ در هر لحظه و با توجه به رابطه‌های استوکیومتری مربوط به هر واکنش، غلظت سدیم کربنات را نیز می‌توان در هر لحظه محاسبه کرد. با محاسبه لگاریتم dC/dt و لگاریتم غلظت در هر لحظه و ترسیم $\log dC/dt$ بر حسب $\log C$ ، خطی رسم می‌شود که شیب و عرض از مبدأ آن به ترتیب نشان دهنده‌ی درجه واکنش و ثابت سرعت است. در جدول ۱ مقادیر اندازه‌گیری شده‌ی pH بر حسب زمان و مقادیر محاسبه شده‌ی $[H^+]$ ، α_1 ، α_2 و غلظت‌های Na_2CO_3 ، $H_2PO_4^-$ و $H_2PO_4^-$ و نیز $\log(-dC_A/dt)$ و $\log(C_A)$ به عنوان نمونه آورده شده است [۱۲].

نتیجه‌ها و بحث

در جدول ۲ غلظت‌های اولیه فسفریک اسید و سدیم کربنات در آزمایش‌های متفاوت به منظور تعیین درجه واکنش و ثابت سرعت منوسدیم فسفات نسبت به سدیم کربنات در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد گنجانده شده است. نمودارهای شکل ۱ نیز حاصل رسم $\log(-dC_A/dt)$ بر حسب $\log C_A$ است. شیب این نمودارها نشان‌گر درجه واکنش نسبت به A و عرض از مبدأ آنها به طور غیرمستقیم نشان دهنده ثابت سرعت می‌باشد:

$$\left(-\frac{dC_A}{dt} = k'_A C_A^n \Rightarrow \log\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \log k'_A + n \log C_A\right)$$

لذا با توجه به معادله‌ی خط‌های به دست آمده، درجه واکنش سدیم کربنات در تولید منوسدیم فسفات $n=0.87$ خواهد بود. برای به دست آوردن یک k_A واحد برای منوسدیم فسفات در دمای محیط، با توجه به رابطه $k'_A = k_A C_{B0}$ شکل ۲ رسم شده است. با توجه به معادله‌ی خط به دست آمده از نمودار شکل ۲ نتیجه می‌شود که ثابت سرعت نسبت به A در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد برابر با $14.23 \text{ (mol/lit.sec)}^{-1/5}$ است.

چون در واکنش تولید منوسدیم فسفات نسبت مولی فسفریک اسید به سدیم کربنات ۲ است، این‌گونه استنباط می‌شود که $k_B = 2k_A = 28.46 \text{ (mol / lit.sec)}^{-1/5}$ خواهد بود.

در آزمایش‌های تعیین درجه واکنش نسبت به فسفریک اسید با توجه به نقش بالای سدیم کربنات در روند آزمایش‌ها، واکنش از سرعت بالایی برخوردار بود که امکان زمان‌سنجی مناسب را سلب می‌کرد، لذا با توجه به داده‌های به دست آمده از آزمایش‌ها سری اول در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد از روش انتگرال برای تعیین درجه واکنش نسبت به فسفریک اسید استفاده شد.

جدول ۱- داده‌های اندازه‌گیری شده و داده‌های محاسبه شده.

T(°C)	C _{B0} /C _{A0} (B/A)	pH	Time (s)	[H ⁺] (mol/lit)	α ₁	α ₂	H ₂ PO ₄ ⁻ (mol/lit)	HPO ₄ ²⁻ (mol/lit)	Na ₂ CO ₃ (mol/lit)	log(-dC _A /dt)	log(C _A)
۳۰	۴۰	۴	۰	۰/۰۰۰۱	۰/۰۱۳۹	۰/۸۵۵	۱/۳۹E-۶	۹/۸۵E-۵	۲/۵۰E-۶		
		۴/۱۹	۵	۰/۰۰۰۰۶۵	۰/۰۰۹۰	۰/۸۹۰	۹/۰۰E-۷	۹/۹۰E-۵	۲/۲۶E-۶	-۷/۷۳۱	-۵/۶۴۷
		۴/۲۹	۱۰	۰/۰۰۰۰۵۱	۰/۰۰۷۲	۰/۸۹۱۶	۷/۱۶E-۷	۹/۹۲E-۵	۲/۱۶E-۶	-۷/۷۴۷	-۵/۶۶۵
		۴/۴۱	۱۵	۰/۰۰۰۰۳۹	۰/۰۰۵۴	۰/۸۹۳۰	۵/۴۶E-۷	۹/۹۳E-۵	۲/۰۸E-۶	-۷/۷۶۲	-۵/۶۸۲
		۴/۴۵	۲۰	۰/۰۰۰۰۳۵	۰/۰۰۵۰	۰/۸۹۳۳	۴/۹۶E-۷	۹/۹۳E-۵	۲/۰۵E-۶	-۷/۷۶۶	-۵/۶۸۷
		۴/۴۸	۲۵	۰/۰۰۰۰۳۳	۰/۰۰۴۶	۰/۸۹۳۵	۴/۶۲E-۷	۹/۹۳E-۵	۲/۰۴E-۶	-۷/۷۶۹	-۵/۶۹۱
		۴/۵۱	۳۰	۰/۰۰۰۰۳۱	۰/۰۰۴۳	۰/۸۹۳۶	۴/۳۲E-۷	۹/۹۴E-۵	۲/۰۲E-۶	-۷/۷۷۲	-۵/۶۹۴
	۴/۵۲	۳۵	۰/۰۰۰۰۳۰	۰/۰۰۴۲	۰/۸۹۳۷	۴/۲۶E-۷	۹/۹۴E-۵	۲/۰۲E-۶	-۷/۷۷۳	-۵/۶۹۵	
	۴/۷	۵	۸/۵E-۵	۰/۰۱۱۸	۰/۸۷۴	۲/۳۷E-۶	۱/۹۷E-۴	۹/۵۱E-۷	-۷/۷۳۸	-۶/۰۲۲	
	۴/۱۱	۱۰	۷/۷۶E-۵	۰/۰۱۰۸	۰/۸۸۴	۲/۱۶E-۶	۱/۹۸E-۴	۸/۴۸E-۷	-۷/۷۸۱	-۶/۰۲۲	
	۴/۱۴۵	۱۵	۷/۱۶E-۵	۰/۰۱۰۰	۰/۸۹۲	۲/۰۰E-۶	۱/۹۸E-۴	۷/۶۵E-۷	-۷/۸۳۱	-۶/۰۱۱۶	
	۴/۱۸	۲۰	۶/۶۱E-۵	۰/۰۰۹۲	۰/۸۹۸	۱/۸۴E-۶	۱/۹۸E-۴	۶/۸۹E-۷	-۷/۸۷۵	-۶/۰۱۶۲	
	۴/۲۱	۲۵	۶/۱۷E-۵	۰/۰۰۸۶	۰/۸۹۴	۱/۷۲E-۶	۱/۹۸E-۴	۶/۲۸E-۷	-۷/۸۹۳	-۶/۰۲۰	
	۴/۲۴	۳۰	۵/۷۵E-۵	۰/۰۰۸۰	۰/۸۹۰۹	۱/۶E-۶	۱/۹۸E-۴	۵/۷۱E-۷	-۷/۹۳۰	-۶/۰۲۴	
	۴/۲۵	۳۵	۵/۶۲E-۵	۰/۰۰۷۸	۰/۸۹۱۰	۱/۵۷E-۶	۱/۹۸E-۴	۵/۵۲E-۷	-۷/۹۴۲	-۶/۰۲۵۸	
	۳/۶	۰	۰/۰۰۰۲۵۱	۰/۰۰۳۴۲	۰/۸۶۵۶	۸/۵E-۶	۲/۴۱E-۴	۲/۵۰E-۶			
	۳/۷۸	۵	۰/۰۰۰۱۶۶	۰/۰۰۲۳۸	۰/۸۷۶۸	۵/۷۱E-۶	۲/۴۴E-۴	۱/۰۸E-۶	-۷/۶۰	-۵/۹۷	
	۳/۸۱	۱۰	۰/۰۰۰۱۵۵	۰/۰۰۲۱۳	۰/۸۷۸۳	۵/۳۴E-۶	۲/۴۵E-۴	۸/۹۷E-۷	-۷/۶۶	-۶/۰۰۵	
	۳/۸۳	۱۵	۰/۰۰۰۱۴۸	۰/۰۰۲۰۴	۰/۸۷۹۲	۵/۱۰E-۶	۲/۴۵E-۴	۷/۸۰E-۷	-۷/۷۱	-۶/۰۱۱	
	۳/۸۴۵	۲۰	۰/۰۰۰۱۴۳	۰/۰۰۱۹۷	۰/۸۷۹۸	۴/۹۲E-۶	۲/۴۵E-۴	۶/۹۵E-۷	-۷/۷۵	-۶/۰۱۶	
	۳/۸۶	۲۵	۰/۰۰۰۱۳۸	۰/۰۰۱۹۱	۰/۸۸۰۵	۴/۷۷E-۶	۲/۴۵E-۴	۶/۱۳E-۷	-۷/۸۰	-۶/۰۲۱	
	۳/۸۷۵	۳۰	۰/۰۰۰۱۳۳	۰/۰۰۱۸۴	۰/۸۸۱۱	۴/۶E-۶	۲/۴۵E-۴	۵/۳۳E-۷	-۷/۸۵	-۶/۰۲۷	
	۳/۸۹	۳۵	۰/۰۰۰۱۲۹	۰/۰۰۱۷۸	۰/۸۸۱۷	۴/۴۵E-۶	۲/۴۵E-۴	۴/۵۶E-۷	-۷/۹۲	-۶/۰۳۴	
	۳/۹	۴۰	۰/۰۰۰۱۲۶	۰/۰۰۱۷۴	۰/۸۸۲۱	۴/۳۵E-۶	۲/۴۶E-۴	۴/۰۷E-۷	-۷/۹۵	-۶/۰۳۹	
۴۵	۸۰	۳/۷	۰	۰/۰۰۰۰۲	۰/۰۰۲۷۳	۰/۸۷۳۴	۵/۴۷E-۶	۱/۹۴E-۴	۲/۵E-۶		
		۴/۰۵	۵	۸/۹۱E-۵	۰/۰۱۳۴	۰/۸۶۹	۲/۴۸E-۶	۱/۹۷E-۴	۱/۰۱E-۶	-۷/۶۲	-۶/۰۰
		۴/۱	۱۰	۷/۹۴E-۵	۰/۰۱۱۱	۰/۸۸۲	۲/۲۱E-۶	۱/۹۷E-۴	۸/۳E-۷	-۷/۶۷	-۶/۰۰۶
		۴/۱۴	۱۵	۷/۲۴E-۵	۰/۰۱۰۱	۰/۸۹۰	۲/۰۷E-۶	۱/۹۷E-۴	۷/۷۷E-۷	-۷/۷۲	-۶/۰۱۱
		۴/۱۸	۲۰	۶/۶۱E-۵	۰/۰۰۹۲	۰/۸۹۸	۱/۸۴E-۶	۱/۹۸E-۴	۶/۸۹E-۷	-۷/۷۶	-۶/۰۱۶
		۴/۲۲	۲۵	۶/۰۳E-۵	۰/۰۰۸۴	۰/۸۹۰۶	۱/۶۸E-۶	۱/۹۸E-۴	۶/۰۸E-۷	-۷/۸۱	-۶/۰۲۲
		۴/۲۵۷	۳۰	۵/۵۳E-۵	۰/۰۰۷۷	۰/۸۹۱۱	۱/۵۴E-۶	۱/۹۸E-۴	۵/۴۰E-۷	-۷/۸۵	-۶/۰۲۷
	۴/۲۹۵	۳۵	۵/۰۷E-۵	۰/۰۰۷۱	۰/۸۹۱۷	۱/۴۹E-۶	۱/۹۸E-۴	۴/۷۶E-۷	-۷/۹۰	-۶/۰۳۲	
	۴/۳۱	۴۰	۴/۹۰E-۵	۰/۰۰۶۸	۰/۸۹۱۹	۱/۳۷E-۶	۱/۹۸E-۴	۴/۵۲E-۷	-۷/۹۲	-۶/۰۳۵	
	۳/۷	۰	۰/۰۰۰۰۲	۰/۰۰۲۷۳	۰/۸۷۳۴	۵/۴۷E-۶	۱/۹۴E-۴	۲/۵E-۶			
	۴/۰۷	۵	۸/۵۱E-۵	۰/۰۱۱۸	۰/۸۷۴	۲/۳۷E-۶	۱/۹۷E-۴	۹/۵۱E-۷	-۷/۵۴۴	-۶/۰۲۲	
	۴/۱۲	۱۰	۷/۵۹E-۵	۰/۰۱۰۶	۰/۸۸۶	۲/۱E-۶	۱/۹۸E-۴	۸/۳۴E-۷	-۷/۹۸	-۶/۰۸۴	
۴/۱۷	۱۵	۶/۷۶E-۵	۰/۰۰۹۴	۰/۸۹۷	۱/۸۸E-۶	۱/۹۸E-۴	۷/۱۰E-۷	-۷/۶۵۴	-۶/۰۴۹		
۴/۲۱۵	۲۰	۶/۱۰E-۵	۰/۰۰۸۵	۰/۸۹۰۵	۱/۷۰E-۶	۱/۹۸E-۴	۶/۱۸E-۷	-۷/۷۰۷	-۶/۰۲۰۹		
۴/۲۶	۲۵	۵/۵۰E-۵	۰/۰۰۷۷	۰/۸۹۱۲	۱/۵۳E-۶	۱/۹۸E-۴	۵/۳۵E-۷	-۷/۷۶۱	-۶/۰۲۷۲		
۴/۳	۳۰	۵/۰۱E-۵	۰/۰۰۷۰	۰/۸۹۱۸	۱/۴۰E-۶	۱/۹۸E-۴	۴/۶۸E-۷	-۷/۸۱۲	-۶/۰۳۳۰		
۴/۳۴	۳۵	۴/۵۷E-۵	۰/۰۰۶۴	۰/۸۹۲۲	۱/۲۸E-۶	۱/۹۸E-۴	۴/۰۶E-۷	-۷/۸۶۵	-۶/۰۳۹۱		
۴/۳۷	۴۰	۴/۲۷E-۵	۰/۰۰۶۰	۰/۸۹۲۶	۱/۱۹E-۶	۱/۹۹E-۴	۳/۶۴E-۷	-۷/۹۰۶	-۶/۰۴۳۹		
۴/۳۹	۴۵	۴/۰۷E-۵	۰/۰۰۵۷	۰/۸۹۲۸	۱/۱۴E-۶	۱/۹۹E-۴	۳/۳۷E-۷	-۷/۹۳۵	-۶/۰۴۷۲		
۷۰	۸۰	۳/۷	۰	۰/۰۰۰۰۲	۰/۰۰۲۷۳	۰/۸۷۳۴	۵/۴۷E-۶	۱/۹۴E-۴	۲/۵E-۶		
		۴/۰۷۶	۵	۸/۳۹E-۵	۰/۰۱۱۷	۰/۸۷۶	۲/۳۴E-۶	۱/۹۸E-۴	۹/۳۵E-۷	-۷/۵۲۳	-۶/۰۲۹
		۴/۱۳	۱۰	۷/۴۱E-۵	۰/۰۱۰۳	۰/۸۸۸	۲/۰۷E-۶	۱/۹۸E-۴	۸/۰۰E-۷	-۷/۵۸۲	-۶/۰۹۷
		۴/۱۹	۱۵	۶/۴۶E-۵	۰/۰۰۹۰	۰/۸۹۰	۱/۸۰E-۶	۱/۹۸E-۴	۶/۶۸E-۷	-۷/۶۵۰	-۶/۰۱۷۵
		۴/۲۴	۲۰	۵/۷۵E-۵	۰/۰۰۸۰	۰/۸۹۰۹	۱/۶۸E-۶	۱/۹۸E-۴	۵/۷۱E-۷	-۷/۷۱۰	-۶/۰۲۴۴
		۴/۲۵۵	۲۵	۵/۱۹E-۵	۰/۰۰۷۲	۰/۸۹۱۶	۱/۴E-۶	۱/۹۸E-۴	۴/۹۲E-۷	-۷/۷۶۶	-۶/۰۳۰۸
		۴/۳۳	۳۰	۴/۶۸E-۵	۰/۰۰۶۵	۰/۸۹۲۱	۱/۳E-۶	۱/۹۸E-۴	۴/۲۱E-۷	-۷/۸۲۴	-۶/۰۳۶۶
		۴/۳۷	۳۵	۴/۲۷E-۵	۰/۰۰۶۰	۰/۸۹۲۶	۱/۱۹E-۶	۱/۹۹E-۴	۳/۶۴E-۷	-۷/۸۸۰	-۶/۰۴۳۹
		۴/۴	۴۰	۳/۹۸E-۵	۰/۰۰۵۶	۰/۸۹۲۹	۱/۱۱E-۶	۱/۹۹E-۴	۳/۳۴E-۷	-۷/۹۳۳	-۶/۰۴۸۹
		۴/۴۳	۴۵	۳/۷۲E-۵	۰/۰۰۵۲	۰/۸۹۳۱	۱/۰۷E-۶	۱/۹۹E-۴	۲/۸۷E-۷	-۷/۹۶۹	-۶/۰۵۲۲
		۴/۴۵	۵۰	۳/۵۵E-۵	۰/۰۰۵۰	۰/۸۹۳۳	۹/۹۲E-۷	۱/۹۹E-۴	۲/۶۴E-۷	-۸/۰۰۱	-۶/۰۵۷۹

جدول ۲- غلظت اولیه فسفریک اسید و سدیم کربنات در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد.

آزمایش	غلظت اولیه سدیم کربنات (C _{A0})	غلظت اولیه فسفریک اسید (C _{B0})	C _{B0} /C _{A0} (B/A)
۱	۲/۵ × ۱۰ ^{-۶} (mol/lit)	۱ × ۱۰ ^{-۴} (mol/lit)	۴۰
۲	۲/۵ × ۱۰ ^{-۶} (mol/lit)	۲ × ۱۰ ^{-۴} (mol/lit)	۸۰
۳	۲/۵ × ۱۰ ^{-۶} (mol/lit)	۲/۵ × ۱۰ ^{-۴} (mol/lit)	۱۰۰

جدول ۳- ثابت‌های سرعت به دست آمده در دماهای متفاوت.

Lnk	۱/T (۱/°C)	k (mol/lit.sec) ^{۱/۵}	T (K)	T (°C)
۲,۶۵۵	۰,۰۰۳۳	۱۴,۲۳	۳۰۳	۳۰
۲,۹۴۴	۰,۰۰۳۱۵	۱۹	۳۱۸	۴۵
۳,۱۶۸	۰,۰۰۳۰	۲۳,۷۷	۳۳	۶۰
۳,۲۶۰	۰,۰۰۲۹	۲۶,۰۵	۳۴۳	۷۰

جدول ۴- غلظت اولیه فسفریک اسید و سدیم کربنات در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد.

آزمایش	غلظت اولیه سدیم کربنات (C _{A0})	غلظت اولیه فسفریک اسید (C _{B0})	C _{B0} /C _{A0} (B/A)
۱	۱ × ۱۰ ^{-۶} (mol/lit)	۳ × ۱۰ ^{-۵} (mol/lit)	۳۰
۲	۱ × ۱۰ ^{-۶} (mol/lit)	۴ × ۱۰ ^{-۵} (mol/lit)	۴۰
۳	۱ × ۱۰ ^{-۶} (mol/lit)	۵ × ۱۰ ^{-۵} (mol/lit)	۵۰

ثابت سرعت دی‌سدیم‌فسفات نسبت به سدیم کربنات در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد گنجانده شده است.

نمودارهای شکل ۶ نیز حاصل رسم $\log(-dC_A/dt)$ بر حسب $\log C_A$ در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد برای تعیین درجه واکنش نسبت به سدیم کربنات در تولید دی‌سدیم‌فسفات است که با توجه به شیب معادله‌ی خط‌های به دست آمده، $n=0,9$ خواهد بود.

بدین ترتیب که با انتگرال‌گیری از این رابطه‌ی سینتیک $-\frac{dC_B}{dt} = k'_B C_B^m$ ، رابطه زیر به دست آمد:

$$C_{B_0}^{1-m} - C_B^{1-m} = k_B \cdot C_A^n t (1-m)$$

$$\left(- \int_{C_B}^{C_{B_0}} \frac{dC_B}{C_B^m} = k'_B t \Rightarrow \frac{C_{B_0}^{1-m} - C_B^{1-m}}{1-m} = k'_B t \right)$$

به ازای مقدارهای متفاوت m ، نمودار $C_{B_0}^{1-m} - C_B^{1-m}$ برحسب $C_A^n t (1-m)$ رسم شد. در آزمایش اول تنها به ازای $m=0,62$ و در آزمایش دوم تنها به ازای $m=0,645$ خط راست حاصل شد که شیب این خطوط نیز ثابت سرعت را نسبت به فسفریک اسید نشان می‌دهد. نمودارهای حاصل در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به معادله‌ی خط‌های به دست آمده از شکل ۳ می‌توان گفت که به تقریب $m=0,63$ و $k_B=29$ (mol/lit.sec)^{۱/۵} است و با مقدار پیش‌بینی شده برای آن در توضیحات شکل ۲ به تقریب برابر است.

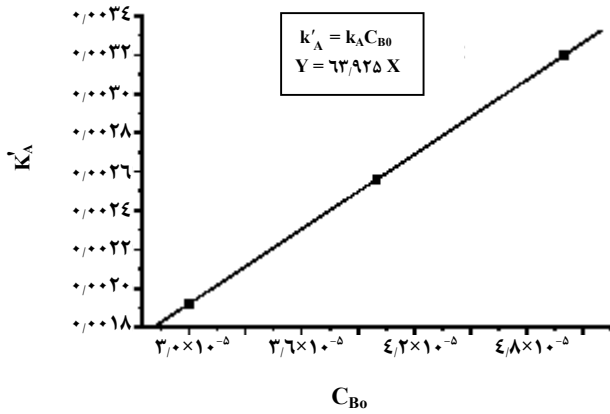
برای تعیین انرژی فعال‌سازی و ثابت فرکانس با توجه به رابطه‌ی آرنیوس در سه دمای ۴۵، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد آزمایش‌هایی انجام شد که نتیجه‌های آنها در نمودارهای شکل ۴ رسم شده است. ثابت‌های سرعت در این سه دما را می‌توان از روی عرض از مبدأ هر یک از خطوط به دست آورد. این مقادیر در جدول ۳ آمده است. همچنین با توجه به اینکه $k = k_0 e^{-E/RT}$ است، پس $\text{Ln}k = \text{Ln}k_0 - (E/R)T^{-1}$ ؛ لذا شیب نمودار $\text{Ln}k$ بر حسب T^{-1} نشان دهنده‌ی E/R و عرض از مبدأ آن $\text{Ln}k_0$ خواهد بود. این نمودار در شکل ۵ رسم شده است.

با توجه به منحنی‌های ترسیم شده در قسمت‌های قبلی معادله سرعت به دست آمده برای واکنش تولید منوسدیم فسفات به صورت زیر در خواهد آمد (از حرف A برای نشان دادن کربنات سدیم و از حرف B برای نشان دادن اسید فسفریک استفاده شده است):

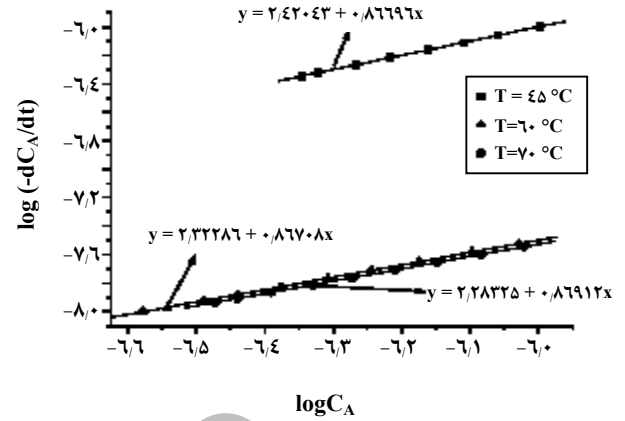
$$(-r_A) = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot C_A^\alpha C_B^\beta$$

$$(-r_A) = 2760 \cdot \exp\left(\frac{-1590}{RT}\right) \cdot C_A^{0,63} C_B^{0,63}$$

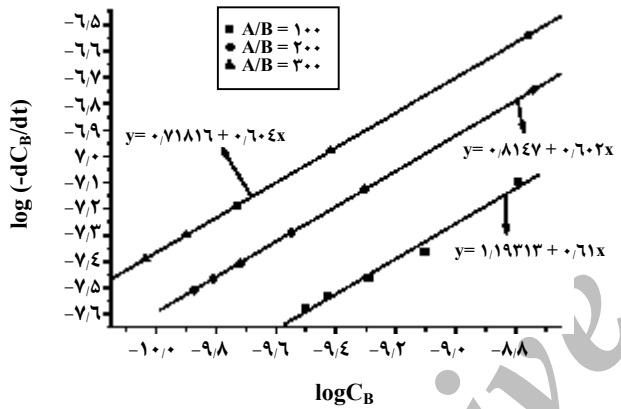
حال برای تعیین ثابت‌های سینتیک دی‌سدیم‌فسفات، در جدول ۴ اطلاعات مربوط به غلظت اولیه فسفریک اسید و سدیم کربنات در آزمایش‌های متفاوت به منظور تعیین درجه واکنش و



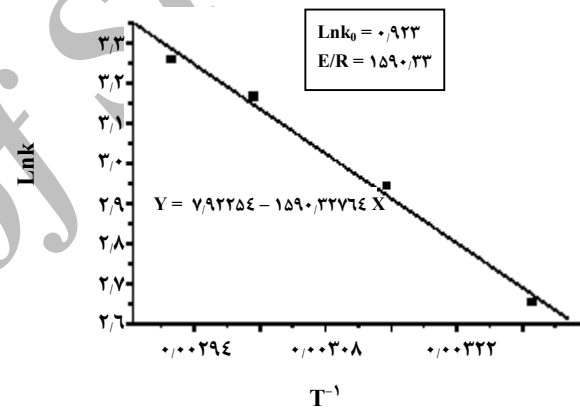
شکل ۷- نمودار تغییرهای k'_A بر حسب C_{B0} در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد.



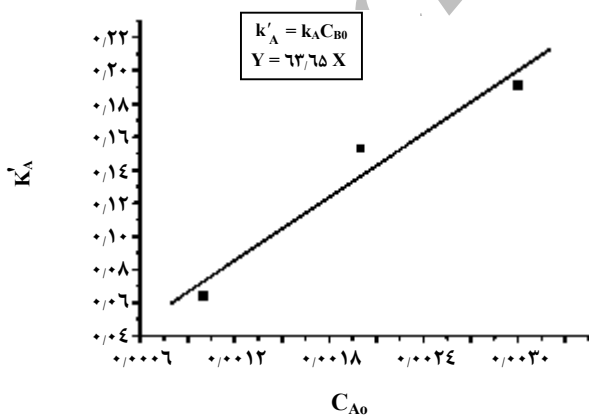
شکل ۸- تغییرهای $\log(-dC_A/dt)$ با $\log C_A$ در تولید MSP و دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد.



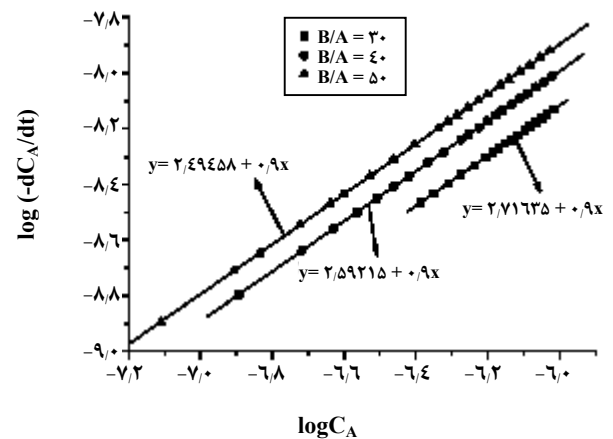
شکل ۹- تغییرهای $\log(-dC_B/dt)$ با $\log C_B$ برای تولید DSP در نسبت غلظت ۳۰ درجه سانتی‌گراد و $A/B=1.00, 2.00, 3.00$.



شکل ۱۰- نمودار Lnk بر حسب T^{-1} برای تعیین E و k_0 در MSP.



شکل ۱۱- نمودار تغییرهای k'_B بر حسب C_{A0} در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۱۲- تغییرهای $\log(-dC_A/dt)$ با $\log C_A$ در تولید DSP و نسبت غلظت ۴۵ درجه سانتی‌گراد $B/A=3.0, 4.0, 5.0$.

جدول ۵ - غلظت اولیه فسفریک اسید و سدیم کربنات در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد.

آزمایش	غلظت اولیه سدیم کربنات (C _{A0})	غلظت اولیه فسفریک اسید (C _{B0})	C _{A0} /C _{B0} (A/B)
۱	(mol/lit) ۱ × ۱۰ ^{-۳}	(mol/lit) ۱ × ۱۰ ^{-۵}	۱۰۰
۲	(mol/lit) ۱ × ۱۰ ^{-۳}	(mol/lit) ۱ × ۱۰ ^{-۵}	۲۰۰
۳	(mol/lit) ۱ × ۱۰ ^{-۳}	(mol/lit) ۱ × ۱۰ ^{-۵}	۳۰۰

جدول ۶ - ثابت‌های سرعت به دست آمده در دماهای متفاوت.

Lnk	1/T (۱/°C)	k (mol/lit.sec) ^{-۱/۵}	T (K)	T (°C)
۴,۱۷	۰,۰۰۳۳	۶۵	۳۰۳	۳۰
۴,۳۶	۰,۰۰۳۱۵	۷۸	۳۱۸	۴۵
۴,۵۵	۰,۰۰۳۰۰	۹۴,۴	۳۳۳	۶۰
۳,۶۶	۰,۰۰۲۹۲	۱۰۵,۴	۳۴۳	۷۰

آمده است. همچنین با توجه به اینکه $k = k_0 e^{-E/RT}$ است، پس $T^{-1} \ln k = \ln k_0 - (E/R)T^{-1}$ ؛ لذا شیب نمودار $\ln k$ بر حسب T^{-1} نشان دهنده E/R و عرض از مبدأ آن $\ln k_0$ خواهد بود. این نمودار در شکل ۱۱ رسم شده است.

با توجه به منحنی‌های ترسیم شده در قسمت‌های قبلی معادله‌ی سرعت به دست آمده برای واکنش تولید دی‌سدیم فسفات به صورت زیر به دست خواهد آمد:

$$(-r_A) = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot C_A^\alpha C_B^\beta$$

$$(-r_A) = 419.7 \exp\left(\frac{-1264}{RT}\right) \cdot C_A^{0.61} C_B^{0.61}$$

نتیجه بسیار مهمی که از شکل‌های ۴ و ۱۰ می‌توان گرفت این است که با توجه به بالا بودن اثر افزایش دما روی سرعت تغییرهای غلظت با زمان در گستره دمایی ۴۵ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد و ناچیز بودن سرعت تغییرهای غلظت در گستره دمایی بالاتر از ۶۰ درجه سانتی‌گراد بهترین دما برای تولید منوسدیم فسفات و دی‌سدیم فسفات به نسبت انرژی مصرفی و سرعت انجام واکنش ۶۰ درجه سانتی‌گراد است در حالی که این واکنش‌ها در صنعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرند.

به منظور تأیید درستی نتیجه‌ها و معادله‌های سینتیکی به دست آمده، دو آزمایش به طور کامل مجزا و مطابق با نسبت‌های استوکیومتری فسفریک اسید و سدیم کربنات در تولید منوسدیم فسفات و دی‌سدیم فسفات انجام شد. روند تغییرهای غلظت سدیم کربنات در این دو آزمایش با روند تغییرهای غلظت محاسبه شده از رابطه‌های سینتیکی در شکل ۱۲ به تصویر کشیده شده است.

برای به دست آوردن یک k_A واحد برای دی‌سدیم فسفات در دمای محیط با توجه به رابطه $k'_A = K_A C_B$ نمودار شکل ۷ رسم شده است. با توجه به معادله خط به دست آمده از نمودار شکل ۷ نتیجه می‌شود که ثابت سرعت نسبت به سدیم کربنات در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد برابر با $(\text{mol/lit.sec})^{1/5} 63.93$ است. چون در واکنش تولید دی‌سدیم فسفات نسبت مولی فسفریک اسید به سدیم کربنات ۱ است، این‌گونه استنباط می‌شود که $k_B = k_A = 64 (\text{mol/lit.sec})^{1/5}$ خواهد بود.

در جدول ۵ غلظت‌های اولیه فسفریک اسید و سدیم کربنات برای تعیین درجه واکنش نسبت به فسفریک اسید در چند آزمایش تولید دی‌سدیم فسفات، در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد گنجانده شده است. نمودارهای شکل ۸ حاصل رسم $-\log(dC_B/dt)$ بر حسب $\log C_B$ است. لذا با توجه به معادله‌ی خط‌های به دست آمده $m = 0.61$ خواهد بود. برای به دست آوردن یک k_B واحد برای دی‌سدیم فسفات در دمای محیط با توجه به رابطه $k'_B = k_B C_A$ نمودار شکل ۹ رسم شده است. از معادله‌ی خط شکل ۹ نتیجه می‌شود که ثابت سرعت نسبت به فسفریک اسید در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد $k_B = 63.93 (\text{mol/lit.sec})^{1/5}$ است و با مقدار پیش‌بینی شده برای آن به تقریب برابر است.

بعد از به دست آوردن درجه واکنش نسبت به A و B و همچنین حاصل شدن ثابت سرعت در دمای محیط (۳۰ درجه سانتی‌گراد)، برای تعیین انرژی فعال‌سازی و ثابت فرکانس با توجه به رابطه آرنیوس، در سه دمای ۴۵، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد آزمایش‌هایی انجام شد که نتیجه‌های آنها در نمودارهای شکل ۱۰ رسم شده است.

ثابت‌های سرعت در این سه دما را می‌توان از روی عرض از مبدأ هر یک از خطوط به دست آورد. این مقادارها در جدول ۶

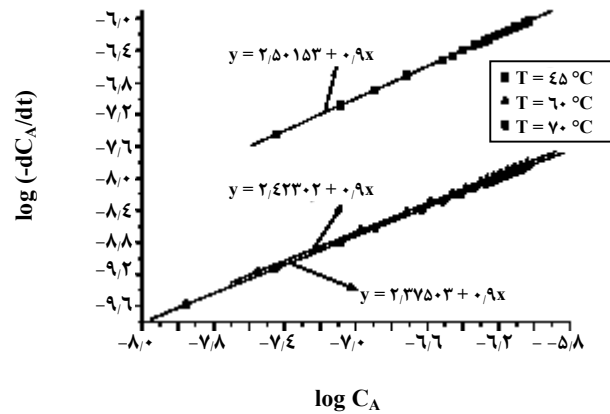
با توجه به شکل ۱۲ مشاهده می‌شود که نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش با نتیجه‌های پیش‌بینی شده از معادله‌ی سینتیک تطابق بسیار خوبی دارد و این تطابق در غلظت‌های بالا بسیار مشهودتر است. میزان خطای متوسط رابطه‌ی سینتیک منو سدیم فسفات ۳ درصد و خطای متوسط رابطه‌ی سینتیک دی سدیم فسفات ۵ درصد است.

نتیجه‌گیری نهایی

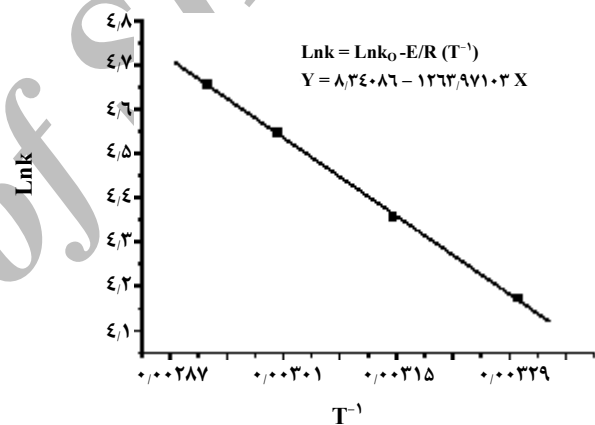
استفاده از سدیم‌تری‌پلی‌فسفات در شوینده‌ها موجب افزایش قابلیت پاک‌کنندگی آنها می‌شود. نقش اصلی این ماده نرم کردن آب از طریق ایجاد کمپلکس یا جدا کردن یون‌های کلسیم و منیزیم در آب سخت است.

روش متعارف تولید سدیم تری پلی فسفات، واکنش منوسدیم‌فسفات (NaH_2PO_4) و دی‌سدیم‌فسفات (Na_2HPO_4) به نسبت مولی ۱:۲ و در دمای بالای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد است. آنچه در این مقاله بدان پرداخته شد، تعیین سینتیک واکنش‌های شیمیایی تولید منوسدیم‌فسفات و دی‌سدیم فسفات است.

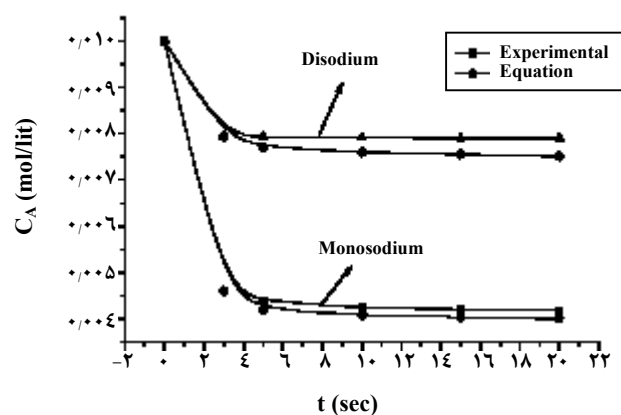
با توجه به رابطه‌ی استوکیومتری ارایه شده برای تولید منو و دی‌سدیم‌فسفات، رابطه عمومی سینتیک برای آنها به صورت $(-r_A) = k_A C_A^n C_B^m$ خواهد بود که برای تعیین ثابت‌های آنها از روش اندازه‌گیری pH استفاده شد. بدین ترتیب که با مشخص شدن pH در هر لحظه میزان یون $[\text{H}^+]$ محیط محاسبه شد. با مشخص شدن $[\text{H}^+]$ درجه یونش یون‌های متفاوت فسفریک اسید در محلول آبی محاسبه و سپس غلظت محاسبه شد. روشی که برای تعیین سینتیک به کار رفت به روش کاهش مرتبه‌ی واکنش مشهور است. در پایان معادله‌ی نهایی سینتیک برای منو سدیم فسفات به صورت $(-r_A) = 2760 e^{-1590/T} C_A^{0.87} C_B^{0.63}$ و معادله‌ی سینتیک برای دی‌سدیم فسفات نیز به صورت $(-r_A) = 4191.7 e^{-1260/T} C_A^{0.8} C_B^{0.61}$ به دست آمد. با بررسی معادله‌های بالا مشخص شد که میزان خطای معادله‌ی سینتیک منوسدیم‌فسفات ۳ درصد و دی‌سدیم‌فسفات ۵ درصد است. نتیجه مهم دیگری که حاصل شد این است که در صنعت واکنش تولید منو و دی‌سدیم‌فسفات در ۸۰ درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد، در حالی که بر اساس آزمایش‌های صورت گرفته در این تحقیق دمای بهینه تولید ۶۰ درجه سانتی‌گراد است.



شکل ۱۰- تغییرهای $\log(-dC_A/dt)$ با $\log C_A$ برای تولید DSP در دماهای ۴۵، ۶۰، ۷۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۱۱- نمودار $\text{Ln}k$ بر حسب T^{-1} برای تعیین E و k_0 در DSP.



شکل ۱۲- مقایسه تغییرهای C_A حاصل از آزمایش با C_A به دست آمده از معادله‌ی سینتیک.

	دی‌سدیم فسفات		علامه
DSP	سدیم‌تری‌پلی فسفات	A	سدیم کربنات
STPP	نسبت غلظت فسفریک اسید به سدیم کربنات	B	فسفریک اسید
B/A	نسبت غلظت سدیم کربنات به فسفریک اسید	k_A	ثابت سرعت نسبت به A
A/B	ثابت جهانی گازها	k_B	ثابت سرعت نسبت به B
R		K_1, K_2, K_3	ثابت‌های تفکیک اسید فسفریک
		$\alpha_1, \alpha_2, \dots$	درجه یونش اسید در هر مرحله
		MSP	منوسدیم فسفات

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۹/۱۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۶/۱۶

مراجع

- [1] Perry's "Chemical Engineering Handbook", 6 ED, Mc Grow Hill, (1984).
- [2] Robert, W., Welrin, J., William, H., "HandBook of Chemistry & Physics (CRC)", 1987.
- [3] Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", John willy & Sons, 1982.
- [۴] پهلوانزاده، حسن؛ واعظی، سعید؛ "مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرایند تولید STPP"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۷۸).
- [5] Khanna, Nirmal, K. (FMC Corporation), "Manufacture of Sodium Tripolyphosphate from Wet Acid", US 861163, May 9 (1986).
- [6] Hensler, P.L., (FMC Corporation), "Preparation of Granular Sodium TripolyPhosphates Products", US 4255274, March 19 (1981).
- [7] Landgraber, et al. (Hoechst A.), "Sodium TripolyPhosphate, Process for Making it, and its Use", US 399756, July 19 (1982).
- [8] SRI's Concept for manufacturing process, SRI, (1987).
- [9] Gallistru, O., "Preparation of Sodium TripolyPhosphate", US 4,146,575, March 27 (1979).
- [۱۰] پارسا، غلامعباس؛ نجفی، بیژن؛ "شیمی فیزیک سینتیک شیمیایی و ترمودینامیک آماری"، نشر ارکان، چاپ اول، (۱۳۷۱).
- [11] Douglas A.Skoog, Donald M.West, "Fundamental of Analytical Chemistry", Third Edition, Holt, Rinehart and Winston (1976).
- [۱۲] سبحانی، محمود؛ پهلوانزاده، حسن؛ قائمی، مهدی؛ "تعیین سینتیک واکنش‌های شیمیایی تولید STPP"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس (۱۳۸۲).