

مدل سازی سینتیکی واکنش تبدیل منو سدیم فسفات به سدیم هگزامتافسفات

مهدی دانش پایه، سکینه مفتاح*⁺، رویا کیانی انبوهی، مریم علیزاده

تهران، دانشگاه تهران، جهاد دانشگاهی واحد تهران، گروه پژوهشی شیمی کاربردی، صندوق پستی ۱۸۶ - ۱۳۱۴۵

یدالله مرتضوی

تهران، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۵۶۳ - ۱۱۳۶۵

چکیده: در این مطالعه سینتیک واکنش تبدیل منو سدیم فسفات به سدیم هگزامتافسفات در یک راکتور آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش‌های لازم در یک میکروراکتور آزمایشگاهی در دمای ۶۵۰ تا ۷۳۰ درجه سانتی‌گراد انجام و نتیجه‌های آزمایش‌ها شامل میزان درصد تبدیل منو سدیم فسفات به سدیم هگزامتافسفات در زمان‌های مختلف جهت تعیین ضرایب معادله سینتیکی ثبت شد. معادله سینتیکی واکنش مورد نظر به صورت توانی تعریف و ضریب‌های مربوط با استفاده از الگوریتم ژنتیک محاسبه شد. توانایی مدل حاضر در پیش‌بینی درصد تبدیل منو سدیم فسفات با ضریب رگرسیون ۰/۹۵۵ و خطای متوسط ۳/۳۹٪ نشان دهنده دقت بالای مدل ارائه شده در پیش‌بینی رفتار واکنش مورد نظر است.

واژه‌های کلیدی: منو سدیم فسفات، سدیم هگزامتافسفات، مدل سازی سینتیکی.

KEY WORDS: Monosodium phosphate, Sodium hexametaphosphate, Kinetic modeling.

مقدمه

پیدا کردن روش‌های مناسبی جهت اهداف تجاری صورت بگیرد. تا به حال روش‌های صنعتی و آزمایشگاهی مختلفی برای تولید سدیم هگزامتافسفات با استفاده از مواد اولیه متفاوت ارائه شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به واکنش مستقیم فسفریک اسید با کلرید فلزات قلیایی در دمای بالا [۷]، تهیه توسط واکنش گره‌های آلی [۸]، تهیه لیتیم هگزامتافسفات و تبدیل آن به نمک سدیم با سدیم کربنات [۹] و تبدیل اورتوفسفات‌ها به پلی و متافسفات‌ها در حالت مذاب [۱۰] و تهیه توسط فسفریک اسید "تر" [۱۱] اشاره کرد. این روش‌ها به‌طور معمول به دلیل سرعت

سدیم هگزامتافسفات از جمله فسفات‌های متراکم است که حدود یک قرن پیش کشف شد و در سال‌های اخیر کاربردهای صنعتی زیادی پیدا کرده است. از آن جمله می‌توان به تشکیل کمپلکس با فلزات قلیایی خاکی به منظور نرم کردن آب در صنایع رنگ و پارچه [۱]، استفاده در سیستم‌های حرارتی به منظور انحلال رسوب‌ها و افزایش راندمان [۲]، مواد شوینده [۳]، صنایع غذایی (انسانی و دامی) [۴]، پوشش دهی سطح فلزات [۵]، دامپزشکی [۶] و... اشاره کرد. کاربردهای وسیع این ماده موجب شده که بخش عمده‌ای از تحقیقات بر روی تولید این ماده به منظور

*E-mail: smeftah@ut.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

جدول ۱- درصد تبدیل منو سدیم فسفات در دما و زمان اقامت‌های مختلف.

درصد تبدیل (%)	زمان اقامت (دقیقه)	دما (درجه سانتی‌گراد)
۷۰٫۶	۱۴	۶۵۰
۸۶٫۴	۱۸	۶۵۰
۹۵٫۷	۲۴	۶۵۰
۹۶٫۲	۳۰	۶۵۰
۹۵٫۳	۳۵	۶۵۰
۷۱	۱۰	۷۰۰
۸۲٫۵	۱۴	۷۰۰
۸۹	۱۶	۷۰۰
۹۸٫۳	۲۰	۷۰۰
۹۷٫۶	۲۵	۷۰۰
۹۸٫۱	۳۰	۷۰۰
۹۲٫۵	۱۰	۷۳۰
۹۵٫۵	۱۴	۷۳۰
۹۹٫۹	۱۷	۷۳۰
۹۹٫۸	۲۰	۷۳۰
۹۹٫۷	۳۰	۷۳۰

روش آزمایش‌ها

برای انجام آزمایش‌ها ابتدا کوره در دمای مورد نظر تنظیم شود بعد از رسیدن کوره به دمای مورد نظر، ۴۰ گرم از نمونه منو سدیم فسفات در داخل راکتور نقره‌ای ریخته شد و در داخل کوره قرار گرفت و بعد از سپری شدن زمان مورد نظر و پیشرفت واکنش، نمونه مذاب از راکتور خارج شد. به منظور عدم تبدیل سدیم هگزاتامفسفات به فسفات‌های دیگر در دمای ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و همچنین جذب رطوبت و هیدرولیز فراورده [۱۳]، نمونه به سرعت در مخلوط آب و یخ سرد شد و سپس به دسیکاتور منتقل گردید. بعد از سرد شدن نمونه، برای آنالیز و تعیین خلوص و درصد تبدیل منوسدیم فسفات به سدیم هگزاتامفسفات، از آزمون اختصاصی جونر [۱۴] استفاده شد. به منظور به‌دست آوردن سینتیک واکنش، آزمایش‌ها در دماهای ۶۵۰، ۷۰۰ و ۷۳۰ درجه سانتی‌گراد و در زمان‌های اقامت مختلف انجام شد. جدول ۱، درصد تبدیل ماده اولیه را در دما و زمان‌های اقامت مختلف نشان می‌دهد.

بخش نظری

واحد ساختاری که فسفات‌ها را به یکدیگر متصل می‌کند PO_4 تتراهیدرال است که اتم فسفر در آن به‌وسیله‌ی ۴ اتم اکسیژن

پایین واکنش، فرایند پیچیده، تولید مواد واسطه با ساختار شبیه به فراورده، خلوص پایین فراورده و ایجاد پلی فسفات با طول زنجیره متفاوت روش‌های مناسبی برای تولید صنعتی این ماده نیستند. بر اساس بررسی‌های به عمل آمده تولید سدیم هگزاتامفسفات توسط منو سدیم فسفات به روش مذاب [۱۲] به عنوان بهترین روش برای تولید سدیم هگزاتامفسفات شناخته شده است. در این روش، سدیم هگزاتامفسفات از طریق فرایند ذوب از منو سدیم فسفات در داخل کوره در دمای بالا حاصل می‌شود. سرعت مناسب، سهولت فرایند و عدم ایجاد ناخالصی باعث شده که این فرایند به عنوان مناسب‌ترین روش برای تولید سدیم هگزاتامفسفات شناخته شود. با وجود فعالیت‌های مطالعاتی و صنعتی گسترده‌ای که روی تولید سدیم هگزاتامفسفات با استفاده از منو سدیم فسفات صورت گرفته، تا به حال مطالعاتی بر روی مدل‌سازی سینتیکی که برای طراحی واحدهای صنعتی ضروری می‌باشد روی این فرایند انجام نگرفته است. در این مطالعه، فرایند تولید سدیم هگزاتامفسفات با استفاده از فرایند ذوب منو سدیم فسفات در یک کوره آزمایشگاهی در بازه مناسبی از زمان اقامت و دما بررسی شد. نتیجه‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده برای ایجاد یک مدل سینتیکی مناسب برای پیش‌بینی واکنش مورد نظر مورد استفاده قرار گرفت. در انتها نتیجه‌های آزمایشگاهی و مقدارهای به‌دست آمده توسط مدل جهت بررسی دقت مدل و فرضیه‌های مورد نظر مورد مقایسه قرار گرفته است.

بخش تجربی

مواد اولیه

در روش مورد استفاده در این مطالعه، منو سدیم فسفات به عنوان ماده اولیه مورد استفاده قرار گرفت. در آزمایش‌های انجام شده از نمونه‌ای به صورت پودر کریستالی سفید با دانسیته ۲۰۴۰ کیلوگرم بر متر مکعب و خلوص بالای ۹۹٪ استفاده شد.

تجهیزات آزمایشگاهی

در این مطالعه جهت تامین دمای واکنش از یک کوره مدل Carbolite 1100 استفاده شده است. این کوره به گونه‌ای طراحی شده که کاملاً بسته است و امکان ورود رطوبت هوا و هیدرولیز نمونه وجود ندارد. واکنش مورد نظر در حالت مذاب صورت می‌گیرد و به دلیل خوردگی به نسبت بالای مواد اولیه و محصول در این حالت، راکتور مورد نظر از جنس نقره انتخاب شد که مقاومت خوبی در برابر خوردگی از خود نشان داده است.

به طور معمول توسط روش‌های بهینه‌سازی به دست می‌آید. روش‌های بهینه‌سازی سنتی که عملکردی بر اساس مشتق تابع‌ها دارند به طور معمول به دلیل ناتوانایی در محاسبه جواب اصلی^(۱) مناسب نمی‌باشند. در این روش‌ها پیدا کردن حدس اولیه مناسب برای به دست آوردن جواب اصلی به طور معمول کار دشواری است [۱۵]. برای غلبه بر این مشکل روش‌های تکاملی^(۲) جدیدی ارایه شده است. که یکی از این روش‌ها که در پیدا کردن ضریب‌های سینتیکی متداول است روش الگوریتم ژنتیک است [۱۶]. در این مطالعه برای به دست آوردن ضرایب سینتیکی از روش الگوریتم ژنتیک استاندارد استفاده شده است.

در این روش تعداد ۵۰ کروموزوم به عنوان جمعیت^(۳) در نظر گرفته شده که هر کروموزوم (عضو جمعیت) شامل سه ژن است که پارامترهای مدل سینتیکی را تشکیل می‌دهند. پارامترهای سینتیکی، محدوده آنها و تفکیک‌پذیری هر پارامتر در جدول ۲ نشان داده شده است. تابع هدف مورد استفاده نیز به صورت زیر تعریف شد:

$$\text{Fitness} = \frac{1}{E} \sum_{i=1}^E \left[\frac{M_{i\text{Cal}} - M_{i\text{Exp}}}{M_{i\text{Exp}}} \right]^2 \quad (3)$$

که در آن E تعداد آزمایش‌ها و M_i درصد تبدیل آزمایش نام است. الگوریتم ژنتیک با کمینه کردن تابع هدف با استفاده از روش‌های مورد نظر، پارامترهای سینتیکی را به دست می‌آورد. ۵۰ درصد از جمعیت به عنوان استخر ژن جمعیت^(۴)، ۱۵ درصد به عنوان میزان جهش و ۱۰۰۰ تکرار در الگوریتم بدون بهبود در جواب به عنوان شرایط توقف در نظر گرفته شد.

محاسبه ضریب‌ها و نتیجه‌ها

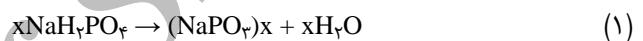
ضریب‌های معادله سرعت ارایه شده با استفاده از تمامی داده‌های آزمایشگاهی در دماها و زمان‌های اقامت مختلف و الگوریتم ژنتیک به دست آمد. ضریب‌های معادله‌ها به همراه محدوده اطمینان آنها در جدول ۳ نشان داده شده است. که می‌توان آن را به صورت زیر ساده کرد:

$$r_{\text{MSP}} = 0.55 \times e^{\frac{-3.74 \times 10^7}{T}} C_{\text{MSP}}^{0.75} \left[\text{kg/m}^3 \cdot \text{s} \right] \quad (4)$$

دقت مدل ارایه شده با مقایسه نتیجه‌های تجربی و مقدارهای پیش‌بینی مدل مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۱ درصد تبدیل

به طور چهار وجهی احاطه شده است. اشتراک اتم‌های اکسیژن بین دو گروه یا چند گروه فسفات تتراهیدرال، گروه‌های مختلف کریستالی، پلی فسفات‌های خطی، متافسفات‌های حلقوی و فسفات‌های شیشه‌ای را ایجاد می‌کند.

تبدیل ارتوفسفات‌ها به پلی و متافسفات‌ها در اثر واکنش در حالت جامد یا مذاب در دماهای بالا صورت می‌گیرد که به آن هیدرولیز مولکولی گفته می‌شود. در واقع سدیم هگزامتافسفات محصول آب زدایی منو سدیم ارتو فسفات در دمای بالا و حالت مذاب است. لازم به ذکر است که ماهیت پلیمریزاسیون ارتوفسفات‌ها تابعی از اسیدیته یعنی نسبت یون هیدروژن به یون فسفات است. آزمایش‌ها نشان می‌دهد که با ذوب نمودن هر سدیم فسفاتی با نسبت مولی $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ بین ۱:۱ تا ۵:۳ و سرد نمودن ماده مذاب واکنش در جهت تولید فسفات‌های شیشه‌ای پیش خواهد رفت [۱۰]. معادله (۱) واکنش تبدیل منو سدیم فسفات به سدیم متافسفات‌ها را نشان می‌دهد.



بر اساس این معادله شیمیایی بالا انواع گوناگون از شکل‌های پلیمری در دماهای مختلف تشکیل می‌شود. مثال شناخته شده این واکنش سدیم هگزامتافسفات است که با گرم کردن منو سدیم فسفات در دمای بیش از ۶۲۰ درجه سانتی‌گراد و سرد کردن سریع آن به دست می‌آید که در آن x برابر ۶ خواهد بود.

بر اساس معادله (۱)، برای بیان سینتیکی واکنش مورد نظر نرخ تبدیل منو سدیم فسفات با استفاده از یک معادله توانی به صورت زیر در نظر گرفته شود:

$$-r_{\text{MSP}} = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} C_{\text{MSP}}^n \left[\text{kg/m}^3 \cdot \text{s} \right] \quad (2)$$

که در آن k_0 ضریب سرعت واکنش، E انرژی اکتیواسیون، n درجه واکنش و C_{MSP} غلظت ماده اولیه (منو سدیم فسفات) بر حسب kg/m^3 است. با تعیین ضرایب مورد نظر با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی در دماها و زمان اقامت‌های مختلف، می‌توان رفتار این واکنش را توسط معادله سینتیکی به دست آمده پیش‌بینی کرد.

الگوریتم محاسبات

مدل سازی سینتیکی ارائه شده در قسمت قبل شامل حل معادله‌های غیر خطی جهت به دست آوردن ضریب‌ها است که

(۱) Global optimum

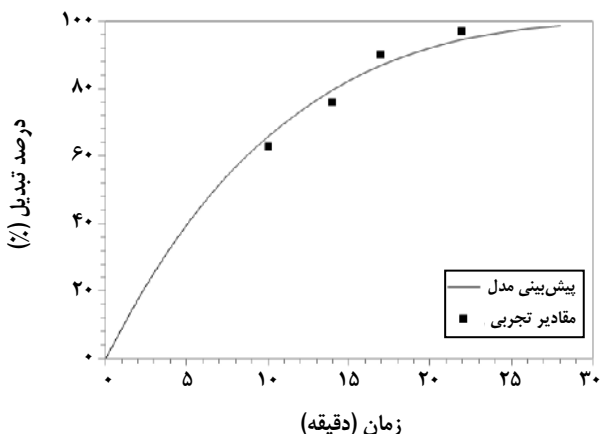
(۲) Evolutionary algorithm

(۳) Population

(۴) Mating pool

جدول ۳- پارامترهای معادله سینتیکی.

پارامتر	واحد	مقدار
kO	$[kg^{(1-n)}/m^{2(1-n)}.s]$	0.55 ± 0.05
E	[kJ/mol]	31.1 ± 0.8
n		0.75 ± 0.01



شکل ۲- مقایسه نتیجه‌های پیش‌بینی مدل و داده‌های آزمایشگاهی درصد تبدیل منو سدیم فسفات در دمای ۶۷۰ درجه سانتی‌گراد.

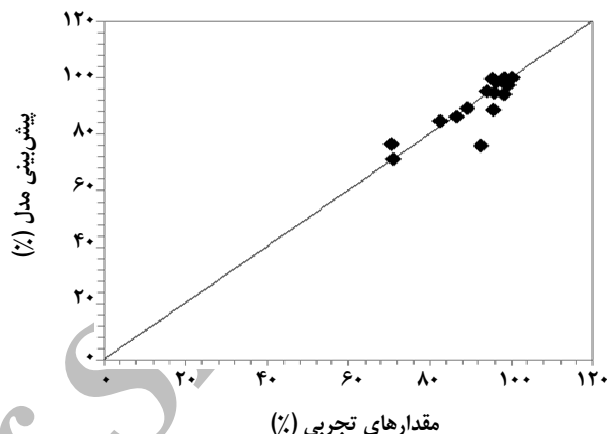
۱۴ دقیقه نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۲ و ۳، معادله سینتیکی به‌دست آمده به خوبی نتیجه‌های آزمایشگاهی را تخمین زده است. مقایسه نتیجه‌های محاسبه شده و داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد که معادله سینتیکی ارائه شده در محدوده عملیاتی وسیعی تطابق خوبی با نتیجه‌های آزمایشگاهی دارد و می‌توان از آن برای بررسی رفتار واکنش مورد نظر استفاده کرد.

نتیجه‌گیری

سینتیک واکنش تبدیل منوسدیم فسفات به سدیم هگزاتامفسفات در یک میکروراکتور آزمایشگاهی در محدوده وسیعی از شرایط عملیاتی مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های آزمایش‌ها، شامل درصد تبدیل منوسدیم فسفات همراه یک معادله سینتیکی توانی، برای تهیه مدل سینتیکی واکنش مورد نظر استفاده قرار گرفت. معادله سرعت واکنش به صورت مناسب تعریف و ضریب‌های معادله با استفاده از روش الگوریتم ژنتیک محاسبه شد. مقایسه نتایج محاسبه شده توسط معادله‌های سینتیکی و داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد که مدل ارائه شده با خطای متوسطی برابر $3/39\%$ توانایی خوبی برای پیش‌بینی رفتار واکنش مورد بحث را

جدول ۲- محدوده و تفکیک پذیری پارامترهای سینتیکی در الگوریتم ژنتیک.

پارامتر	واحد	مینیموم	ماکزیموم	تفکیک پذیری
kO	$[kg^{(1-n)}/m^{2(1-n)}.s]$	۰	۱	10^{-6}
E	[kJ/mol]	۰	۵۰	۰/۱
n		۰	۲	۰/۲۵



شکل ۱- نتیجه‌های پیش‌بینی مدل بر حسب داده‌های آزمایشگاهی برای درصد تبدیل منو سدیم فسفات.

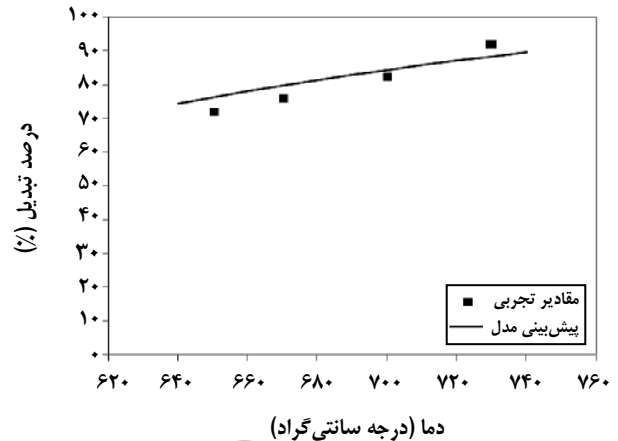
منو سدیم فسفات را برای نتیجه‌های تجربی و مقادیر محاسبه شده نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است نمودار مقارنی نسبت به قطر نمودار برای تمامی مقادیر اندازه‌گیری شده به‌دست آمده است. ضریب همبستگی 0.955 برای مقادیر به‌دست آمده و خطای متوسط $3/39\%$ برای درصد تبدیل منو سدیم فسفات، تطابق خوبی را بین مقادیر محاسبه شده و نتیجه‌های مدل نشان می‌دهد.

به منظور تعیین صحت معادله سینتیکی ارائه شده تعدادی آزمایش دیگر در شرایط عملیاتی مختلف انجام شد. آزمایش‌های انجام شده در دمای ۶۷۰ درجه سانتی‌گراد و در زمان اقامت‌های ۱۰، ۱۴، ۱۷ و ۲۲ دقیقه و همچنین در زمان اقامت ۱۴ دقیقه برای دماهای ۶۵۰، ۶۷۰، ۷۰۰ و ۷۳۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. نتیجه‌های آزمایش‌ها و نتیجه‌های پیش‌بینی شده توسط معادله سینتیکی در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. شکل ۲ نتیجه‌های پیش‌بینی مدل را برای دمای ۶۷۰ درجه سانتی‌گراد در زمان‌های اقامت مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل نشان داده شده مدل تطبیق خوبی با نتیجه‌های تجربی دارد. شکل ۳ نتیجه‌های پیش‌بینی مدل را برای دمای دماهای مختلف در زمان‌های اقامت

در محدوده وسیعی از شرایط عملیاتی دارد و می توان از آن با دقت خوبی برای تخمین رفتار واحدهای صنعتی استفاده کرد.

فهرست نمادها

C_{MSP}	غلظت منو سدیم فسفات (kg/m^3)
E	انرژی اکتیواسیون واکنش (J/mol)
k_0	ثابت سرعت واکنش ($\text{kg}^{(1-n)}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$)
M_i	مقدار اندازه گیری شده واکنش نام
n	درجه واکنش
R	ثابت جهانی گازها (J/mol.K)
r_{MSP}	نرخ مصرف منو سدیم فسفات ($\text{kg/m}^3 \cdot \text{s}$)
T	دما (K)



شکل ۳- مقایسه نتیجه های پیش بینی مدل و داده های آزمایشگاهی درصد تبدیل منو سدیم فسفات در زمان ۱۴ دقیقه.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۲/۲۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۲/۱۰

مراجع

- [1] Lefforge J.W., Water Treating Compositions, U.S. Patent 2575179 (1951).
- [2] Farley G.T., Polyphosphate-based Industrial Cooling Water Treatment, U.S. Patent 4172032 (1979).
- [3] Gilmore B.H., Munter C.J., Burnett E.R., Sodium Metaphosphate in Laundering, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, p.1233 (1940).
- [4] Tzeng Y.M., Diosady L.L., Leonj R., Preparation of Rapeseed Protein Isolate by Sodium Hexametaphosphate Extraction, Ultrafiltration, Diafiltration, and Ion-Exchange, *J. Food Science*, **53**, p. 1537 (1998).
- [5] Zhichang S., Precoating Agent for Metal Surface, C.N. Patent 1715446 (A) (2006).
- [6] Brady A.G., Williams L.E., Hought D., Abee, Use of the Feed Additive Sodium Hexametaphosphate to Prevent Dental Calculus in Squirrel Monkeys, CR., *Contemp top Anim Sci*, **39** (2), p. 27 (2000).
- [7] Beltz K., Method of Softening Hard Water with Sodium Phosphate Glasses, U.S. Patent 3130152 (1964).
- [8] Glonck T., Cyclic Metaphosphates from Hydrolysis of the Products from Phosphoric Acid Condensation with Carbodiimides, *Inorg. Chem.*, **11**, p. 567 (1972).
- [9] Griffith E.J., Buxton R.L., The Preparation and Properties of the Twelve-Membered Ring Hexametaphosphate Anion, *Inorg. Chem.*, **4**, p. 549 (1965).
- [10] Malgern H, Lamm O., Dispersitätsmessungen an einem hochpolymeren Metaphosphat nach Tammann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.*, **245**, p. 103 (1940).

- [11] Ling Z., Sang ong W., Zunli Y., Yunfeng O., Wanlin L., Technique for Preparing Sodium Hexametaphosphate from Wet Method Phosphoric Acid, CN. Patent 101121507 (2008).
- [12] Zobel D., Glassy Sodium Polyphosphates, G.B. Patent 1217011 (1970).
- [13] Bell R.N., Hydrolysis of Dehydrated Sodium Phosphates, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, p. 135 (1947).
- [14] Jones L.T., Estimation of Ortho-, Pyro-, Meta-, and Polyphosphates in Presence of One Another, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **14**, p. 536 (1942).
- [15] Marquardt D.W., An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* 11, p. 431 (1963).

Archive of SID