

سنتر آزمایشگاهی و بهینه سازی شرایط واکنش تهیه ۱- هیدروکسی اتیلیدین او- دی فسفونیک اسید (HEDPA)

مسعود زارع

پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، واحد مواد بازدارنده
(دریافت: ۸۱/۱۱/۸؛ پذیرش: ۸۲/۴/۲)

چکیده

از مشکلات مهم موجود در صنعت، مسئله خوردگی و رسوبگذاری در سیستم های خنک کننده می باشد. راه جلوگیری از آن استفاده از بازدارنده ها می باشد و یکی از مواد بازدارنده مهم HEDP می باشد. این ماده کاربردهای بسیار زیادی در صنعت دارد که عبارتند از: (۱) کنترل کننده رسوبگذاری در سیستم های آبی، (۲) بازدارنده خوردگی و رسوبگذاری در برجهای خنک کننده، (۳) پیش تغلیظ کننده و جداکننده کارآمد آکتییدها از نمونه های رسوبی، (۴) داروی مصرفی در درمان Osteoporosis، (۵) بازدارنده تشکیل رسوبات معدنی کریستالی درون آوندهای گیاهی، (۶) یکی از عوامل حامل انتخابی میکروالمنت آهن به گیاه در حضور کلسیم و منیزیم.

در این تحقیق ابتدا کلیه روشهای سنتز HEDP مورد مطالعه قرار گرفته و از میان آنها با توجه به معیارهایی چون مواد اولیه ارزان و قابل دسترس در داخل کشور، راندمان واکنش و تعداد مراحل انجام واکنش بهترین روش سنتز با استفاده از مواد اولیه استیک اسید، فسفوتری کلرید، آب، سود ۴۰٪، اتانول یا متانول انتخاب شده است و ماده سنتزی توسط روش های IR، HNMR¹ و آنالیز عنصری شناسایی گردید و بررسی های سینتیکی جهت بهینه سازی آن از نظر نسبت استوکیومتری، دما، زمان و سرعت افزایش واکنشگرها جهت حصول راندمان ۹۸٪ صورت گرفت.

واژه های کلیدی: HEDPA، خوردگی، رسوبگذاری، بازدارنده ها، برجهای خنک کننده

مقدمه

لزوم خارج کردن حرارت ناخواسته در سیستم‌های تهویه در کلیه موسسات صنعتی وجود دارد و آب معمولی‌ترین محیط برای خارج کردن حرارت ناخواسته می‌باشد. آب‌هایی که به منظور خنک‌کنندگی مورد استفاده قرار می‌گیرند غالباً شامل آب شیرین، آب شور دریا و یا مخلوطی از آب و الکلهاست. بسته به نوع منبع تامین، آب خنک‌کن ممکن است دارای کیفیت متفاوتی باشد. سیستم‌های خنک‌کن معمولاً از موادی همچون چدن، فولاد کربنی، مس، فولاد گالوانیزه، آلومینیوم و بتن ساخته می‌شود. بدون استفاده از بازدارنده‌های خوردگی و رسوبگذاری در برجهای خنک‌کننده مشکلات عمده‌ای از جمله خوردگی و رسوبگذاری وجود دارد و با استفاده از مواد بازدارنده خوردگی و رسوبگذاری این مشکلات به میزان قابل توجهی کاهش یافته و در حدی کاملاً مطلوب حفظ می‌شود. هیدروکسی اتیلیدین دی فسفونیک اسید به عنوان ماده بازدارنده خوردگی و رسوبگذاری در سیستم‌های آبی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Mitcheil, 1972). با توجه به اهمیت این ماده و استفاده گسترده آن در کشور این ماده در مقیاس آزمایشگاهی تولید گردید. برای تهیه HEDP روشهای متعددی تا کنون ارائه شده است (Iverson and Prindle, 1995; Iverson and Prindle 2002; Hwa and Mitchell, 1987) و (Kreh, 1992). بوسیله واکنش H_3PO_3 یا مخلوط H_3PO_3 با $H_4P_2O_5$ با مقدار اضافی AC_2O و سپس هیدرولیز و جداسازی HOAC تشکیل شده، HEDP با راندمان ۷۵٪ بدست می‌آید (Lowe and Holmes, 1973). از واکنش AC_2O با $(HO)_2POR$ و سپس با NaOH نمک تری سدیم HEDP و ACOR تولید می‌شود (Hochfeld, 1975). واکنش RCO_2H با H_3PO_4 و Blum and Worms, 1973; Blum and Worms, 1975) HEDP تولید می‌نماید (Yokkaichi, 1982). واکنش $ACCl$ با $(EtO)_3P$ تولید ۹۸٪ $ACP(O)(OEt)_2$ می‌کند که با $NaP(OEt)_2$ تولید ۹۰٪ $MeC(OH)[P(o)(OEt)_2]_2$ می‌کند که هیدرولیز این ماده تولید ۱۰۰٪ HEDP می‌کند (Budnick, 1977). HEDP از واکنش PCl_3 و استیک اسید و سپس هیدرولیز آن بدست می‌آید (Pelayo and Salvador, 1979; Panfilov, 1980) (Vazopolos, 1976; Starner and Yext, 1982).

در این تحقیق ابتدا کلیه روشهای سنتز مورد مطالعه قرار گرفته و از میان آنها با توجه به معیارهایی چون مواد اولیه ارزان و قابل دسترس در داخل کشور، بهترین روش سنتز با استفاده از مواد اولیه استیک اسید، فسفوتری کلرید، آب، سود ۴۰٪، اتانول یا متانول انتخاب شده است.

برای سنتز HEDP محلول آبی استیک اسید را در یک بالن ریخته و PCl_3 را درحالی که مخلوط به طور یکنواخت بهم می خورد به تدریج اضافه می کنیم، سپس واکنش دردمای $140^{\circ}C - 80^{\circ}C$ انجام می شود. بعد از اتمام واکنش مواد اولیه واکنش نکرده و ناخالص بوسیله تقطیر درخلاء جدا می شود. نمک تری سدیم HEDP از واکنش HEDP با محلول سود ۴۰٪ تهیه می شود، که با اضافه کردن مقداری اتانول کریستال های ریز و سفیدرنگ تری سدیم جدا می شود.

برای حصول راندمان واکنش ۹۸٪ شرایط زیر مورد بررسی دقیق قرار گرفت، به طوری که واکنش های جانبی و محصولات ناخواسته به حداقل ممکن کاهش یابد.

- نسبت استوکیومتری واکنش دهنده ها
- دمای واکنش
- سرعت افزایش PCl_3
- زمان واکنش

برای شناسایی ترکیب از طیف رزنانس مغناطیس هسته پروتون $^1H NMR$ ، طیف IR و آنالیز عنصری استفاده شده است. مشخصات طیفی نمونه تهیه شده با نمونه استاندارد تطابق کامل داشته و آنالیز عنصری، فرمول ترکیب را بخوبی تایید می نماید.

بخش تجربی:

تهیه HEDP و نمک تری سدیم آن:

از میان روش های ارائه شده روش استفاده از استیک اسید و فسفروتتری کلرید انتخاب شده است. دلایل انتخاب این روش عبارتند از:

۱. راندمان بالایی که این روش نسبت به روش های دیگر دارد.
۲. در دسترس بودن مواد اولیه در کشور به صورت تولیدات داخلی.

مواد مورد استفاده:

استیک اسید ، فسفروتتری کلرید- آب- سود ۴۰٪- اتانول یا متانول
وسایل مورد استفاده:

بالن دو دهانه ۱۰۰ ml، قیف جداکننده، مگنت، هیتر استیرر، حمام روغن، دماسنج
طرز کار:

استیک اسید و آب مورد نظر را در بالن دو دهانه ریخته و مقدار PCl_3 مورد نظر را در قیف جداکننده ریخته و کم کم با هم زدن به مخلوط استیک اسید و آب اضافه می شود. بعد از

اضافه کردن PCl_3 قیف جداکننده را برداشته و ترمومتر جای آن گذاشته می‌شود. هنگام افزایش دمای مخلوط واکنش باید در حدود دمای اتاق $25^{\circ}C$ باشد. بعد از اضافه کردن PCl_3 دمای مخلوط واکنش را زیادتر کرده تا واکنش کامل شود. بعد از اتمام واکنش به وسیله تقطیر در خلا مواد اولیه واکنش نکرده و مواد ناخالص را از مخلوط واکنش جدا نموده و سپس با اندازه‌گیری مقدار مشخصی از محصول واکنش میزان اسید فسفرو موجود در واکنش را به وسیله تیتراسیون یدومتری اندازه‌گیری می‌کنند. البته در این واکنش بدلیل وجود استیک اسید و PCl_3 ، استیل کلراید نیز بعنوان محصول جانبی به وجود می‌آید ولی به علت وجود آب در سیستم استیل کلراید به ماده اولیه استیک اسید تبدیل می‌شود. برای تهیه نمک تری سدیم HEDP، بوسیله هیدروکسید سدیم ۴۰٪، pH محلول را به حدود ۷ رسانده و سپس با اضافه کردن مقداری اتانول یا متانول رسوب سفیدرنگی حاصل می‌شود که همان نمک تری سدیم HEDP است و رسوب را بوسیله قیف بوختر جدا کرده و خشک می‌کنند. برای خالص‌سازی محصول بدست آمده آن را رسوبدهی می‌کنند. بدین طریق که محصول بدست آمده را در آب حل کرده و سپس با اضافه کردن مقداری اتانول یا متانول رسوب سفیدرنگ خالصی بدست می‌آید.

بررسی و بهینه سازی واکنش‌ها:

جهت بهینه سازی واکنشها چهار عامل زیر مورد بررسی قرار گرفت:

۱. نسبت استوکیومتری
۲. دمای واکنش
۳. سرعت افزایش PCl_3
۴. زمان واکنش

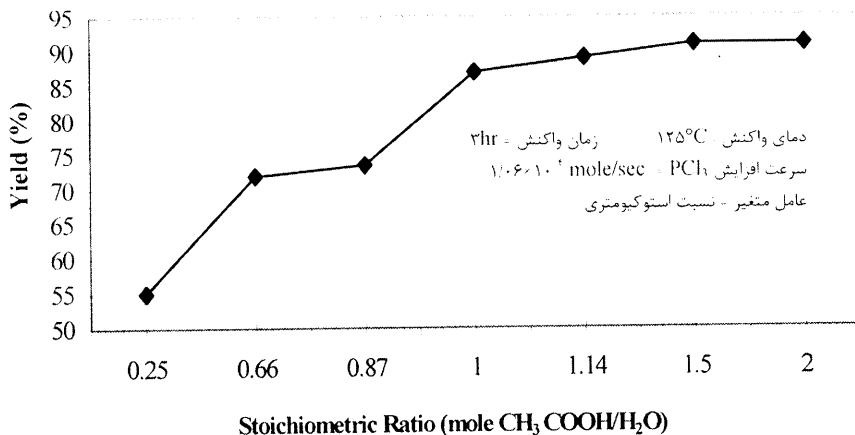
در تمامی این واکنش‌ها برای بهینه‌سازی هر عامل عوامل دیگر را ثابت نگهداشته و عامل مورد نظر را تغییر می‌دهیم.

۱- نسبت استوکیومتری:

۶/۸۶ (۰/۰۵ مول) PCl_3 را به مخلوطی از استیک اسید و آب طبق جدول ۱ اضافه می‌کنیم. در اینجا تمامی شرایط یکسان بوده و فقط نسبت استوکیومتری تغییر می‌کند (شکل ۱).

جدول ۱- تاثیر نسبت استوکیومتری بر بهره واکنش

شماره آزمایش	استیک اسید (مول)	آب (مول)	نسبت اسید به آب	بهره واکنش
1	0.6	2.4	0.25	55.0
2	1.2	1.8	0.66	72.0
3	1.4	1.6	0.87	73.5
4	1.5	1.5	1.00	87.0
5	1.6	1.4	1.14	89.0
6	1.8	1.2	1.50	91.0
7	2.0	1.0	2.00	91.0



شکل ۱ - تاثیر نسبت استوکیومتری بر بهره واکنش

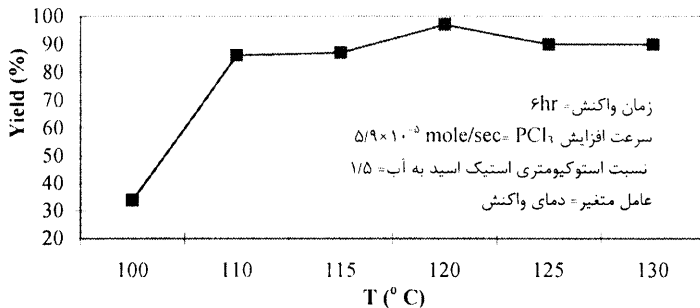
بر طبق جدول و شکل ۱ بهترین نسبت استوکیومتری بر اساس راندمان زمانی حاصل می شود که نسبت اسید به آب برابر ۱/۵ باشد (یعنی هنگامی که مقدار اسید برابر ۱/۸ مول و مقدار آب برابر ۱/۲ مول به ازای یک مول PCl₅ باشد). وقتی که نسبت اسید به آب از ۱/۵ کمتر می شود راندمان واکنش به میزان قابل توجهی کاهش می یابد. در نسبت های اسید به آب بالاتر از ۱/۵ نیز نه تنها راندمان واکنش افزایش نمی یابد بلکه زمان کامل شدن واکنش نیز به میزان قابل توجهی افزایش می یابد که از نظر صنعتی مطلوب نبوده و لذا نسبت های بالاتر از ۱/۵ انتخاب مناسبی نخواهد بود.

۲- دمای واکنش:

۶/۸۶ gr (۰/۱۰۵ مول) PCl_3 را به مخلوطی از ۵/۴ gr (۰/۰۹ مول) استیک اسید و ۱/۰۸ gr (۰/۰۶ مول) آب اضافه کرده و سپس دمای واکنش را در زمان حدود یک ساعت به دمای مورد نظر می‌رسانیم و مدت ۵ ساعت در این دما حرارت می‌دهیم نتایج به صورت زیر می‌باشد (جدول ونمودار ۲).

جدول ۲ - اثر دما بر راندمان واکنش

شماره واکنش	دمای واکنش (°C)	راندمان (%)
1	100	34.0
2	110	86.0
3	115	87.0
4	120	97.0
5	125	90.6
6	130	90.6



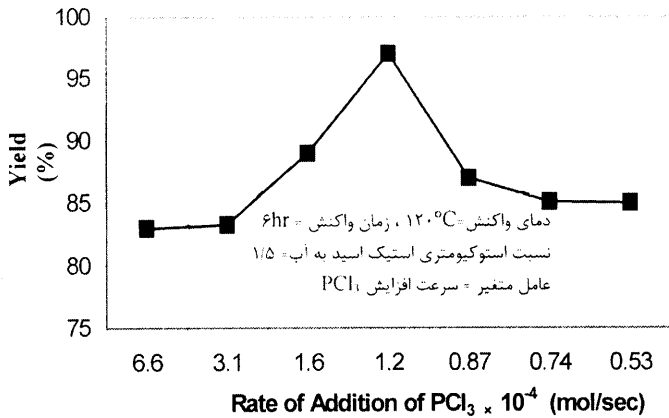
شکل ۲ - اثر دما بر راندمان واکنش

۳- سرعت افزایش PCl_3

۶/۸۶ gr (۰/۱۰۵ مول) PCl_3 را به مخلوطی از ۵/۴ gr (۰/۰۹ مول) استیک اسید و ۱/۰۸ gr (۰/۰۶ مول) آب اضافه نموده و سپس دمای واکنش را در زمان حدود یک ساعت به $120^\circ C$ می‌رسانیم و مدت ۵hr در این دما حرارت می‌دهیم نتایج بدست آمده به صورت زیر می‌باشد (جدول ۳ و شکل ۳).

جدول ۳- تاثیر سرعت افزایش PCl_3 بر بهره واکنش

شماره واکنش	مدت زمان افزایش PCl_3 (ثانیه)	سرعت افزایش PCl_3 $\times 10^{-4}$ (mole/sec)	راندمان واکنش (%)
1	75	6.6	83.0
2	160	3.1	83.3
3	315	1.6	89.0
4	420	1.2	97.0
5	570	0.87	87.0
6	690	0.74	85.1
7	765	0.53	85.0



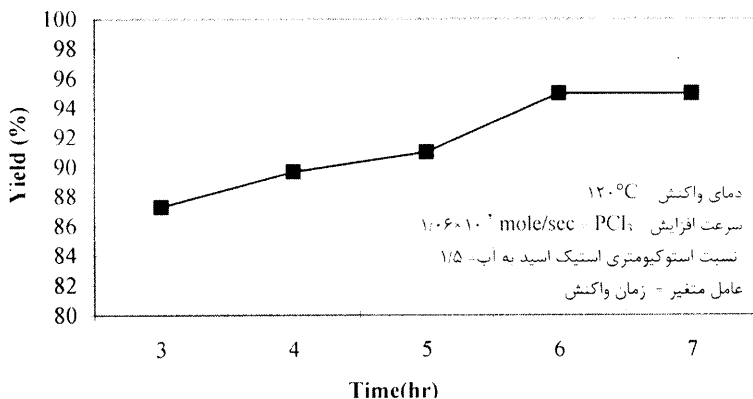
نمودار ۳ - تاثیر سرعت افزایش PCl_3 بر بهره واکنش

۴- زمان واکنش:

۶/۸۶ gr (۰/۰۵ مول) PCl_3 را به مخلوطی از ۵/۴ gr (۰/۰۹ مول) استیک اسید و ۱/۰۸ gr (۰/۰۶ مول) آب اضافه نموده و سپس دمای واکنش را در مدت زمان حدود یک ساعت به 120°C می‌رسانیم و سپس به مخلوط واکنش اجازه داده می‌شود تا به مدت مورد نظر در این دما (120°C) بماند. نتایج بدست آمده به صورت زیر می‌باشد (جدول ۴ و شکل ۴).

جدول ۴- اثر زمان بر بهره واکنش

شماره واکنش	زمان واکنش (hr)	راندمان واکنش (%)
1	3	87.3
2	4	89.7
3	5	91.0
4	6	95.0
5	7	95.0



نمودار ۴- اثر زمان بر بهره واکنش

بحث و نتیجه‌گیری:

همانطور که گفته شد برای تهیه HEDP، روشهای متعددی وجود دارد که از بین آنها روش استفاده از PCl_3 ، استیک اسید و آب انتخاب شده است و دلایل انتخاب این روش نسبت به سایر روشها راندمان بالا، در دسترس بودن و ارزان تر بودن مواد اولیه می‌باشند. به منظور دستیابی به راندمان بالا پارامترهای نسبت استوکیومتری، دمای واکنش، سرعت افزایش PCl_3 و زمان واکنش بهینه شدند و برای بهینه سازی هر عامل دیگر را ثابت نگه داشته و عامل مورد نظر را تغییر می‌دادیم و برای هر کدام از این عوامل بهترین شرایط را به دست آوردیم که در زیر آمده است:

شرایط بهینه برای واکنش

راندمان واکنش	سرعت افزایش PCl_5 (mole/sec)	زمان (hr)	دما ($^{\circ}C$)	نسبت مولی مواد اولیه
98%	$1.2 \cdot 10^{-4}$	6	120	CH_3COOH PCl_5 H_2O 1.8 1.0 1.2

بررسی های اسپکتروسکوپی:

برای شناسایی نمک تری سدیم HEDP از سه روش 1H NMR، IR، و آنالیز عنصری استفاده شد.

طیف 1H NMR ترکیب:

همانطور که در HEDP دیده می شود بر روی کربن مجاور CH_3 دو اتم فسفر قرار دارد و همانطور که می دانیم عدد کوانتومی اسپین هسته برای اتم فسفر برابر $0/5$ می باشد و با توجه به قاعده $2nI + 1$ که در آن $n = 2$ و $I = 1/2$ می باشد، خواهیم داشت: $2nI + 1 = (2 \times 2 \times 0/5) + 1 = 3$ و بنابراین انتظار داریم که طیف 1H NMR ترکیب شامل یک سه تایی باشد که مربوط به هیدروژنهای متیل بوده که بوسیله دو اتم فسفر مجاور شکافته شده است و هنگامی که طیف 1H NMR ترکیب در D_2O گرفته می شود، یک سه تایی در آن دیده می شود.

طیف IR:

برای شناسایی طیف IR دو طیف یکی از نمونه استاندارد و یکی از نمونه سنتزی گرفته شد و با مقایسه پیکهای شاخص در آنها نتیجه گرفتیم که دو ترکیب کاملاً با هم یکسانند.

آنالیز عنصری:

برای اینکه ببینیم آیا در pH حدود ۷ نمک تری سدیم HEDP را بدست آوردیم بر روی ترکیب آنالیز عنصری انجام دادیم. ابتدا به روش کارل فیشر میزان آب موجود در نمونه، اندازه گیری و مشاهده شد که مقدار آن برابر $0/8$ می باشد از آنالیز عنصری مقادیر زیر بدست آمد:

$$C=8.11\%$$

$$H=2.50\%$$

$$O=43.6\%$$

و از نظر تنوری برای $HEDP.3Na.1.21H_2O$ در صد ترکیبات به صورت زیر است:

C=8.17%

H=2.52%

O=44.7%

از مقایسه بین مقادیر عملی و تئوری می بینیم که درصد ترکیبات تقریباً برابر هم هستند و بنابراین نتیجه می گیریم که در pH حدود ۷ نمک تری سدیم HEDP را بدست آوردیم.

References

- Blum, H., Worms, K.H. (1973) *Preparation of 1-hydroxyalkane-1,1-diphosphonic acids*, Ger.Offen. DE2, 165, 833.
- Blum, H., Worms, K.H. (1975) *Production of methylphosphine oxides*, Ger.Offen. DE2, 407,460.
- Budnick, E.G. (1977) Plains Chemical Development Co., Chelation, US Patent 4, 020, 091.
- Hwa,C.M., Mitchell.W.A., (1987) Anti-corrosion composition, US Patent 4, 649, 025.
- Iverson, C.E., Prindle, J. (2002) *Method and composition for inhibiting biological fouling in an irrigation system*, US Patent 6,350,410.
- Iverson, J., Prindle,J. (1995) *Method for inhibiting the formation of crystalline mineral deposits on plants*, US Patent. 5, 422, 348.
- Kreh, R. P. (1992) *Corrosion inhibition in chelant solutions*, US Patent 5, 171, 47 .
- Mitcheil, R.S. (1972) *Process for preparing 1-hydroxy,organo-1,1-diphosphonic acid and the new products*. (Monsanto Co.) Ger.Offen. DE2, 132, 025.
- Pelayo,R.Z., Salvador,Y.D. (1979) *Process for preparing 1-hydroxy, ethylidene-1,1-diphosphonic acid and disodium salt*, Spain. ES471, 259.
- Starner, W.E., Yext, W.F. (1982) *Production of 1-hydroxyalkylidene-1, 1-diphosphonic acid esters*, US Patent 4, 332, 736.
- Vazopolos, S. (1976) *Process for preparing 1-hydroxy, ethylidene-1,1-diphosphonic acid*, (Monsanto Co.) US Patent 3, 959, 360.