

تهیه بوریک اسید خالص از بوراکس و بهینه سازی شرایط واکنش

عفت ایروانی^{1*}، فرشته خانرمکی¹، میثم تراب مستعدی¹، عبدالوحد مصباح²

¹ پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، تهران، ایران

² پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی، تهران، ایران

Email: eiravani@aeoi.org.ir

چکیده

بوریک اسید یکی از موثرترین کاتالیزورهای سبز در تهیه آمیدها، برمیناسیون، سولفورزدایی و بسیاری واکنش های آلی است که بخش عمده نقش خود را از طریق تشکیل کمپلکس و آب زدایی ایفاء می کند. کاربرد بوریک اسید در صنایع شیشه، سرامیک، و دارویی و حشره کش ها غیر قابل اغماض است. ضمناً متداول ترین سم نوترونی مورد استفاده به عنوان محافظ پرتویی در پایگاه های هسته ای می باشد. وجود معدن فعال بوراکس، ماده اولیه برای تهیه بوریک اسید با کاربردهای فراوان، در ایران از یک سو و مشکلات ناشی از تحریم برای واردات بوراکس و بوریک اسید از سوی دیگر انگیزه پیشبرد پروژه حاضر شد. در این پژوهش کاربرد، پس از مطالعه روش های مطرح تهیه بوریک اسید، از اثر سولفوریک اسید بر بوراکس برای تهیه بوریک اسید استفاده شد. روش سنجش کمی و نیز کیفی بوریک اسید (تیتراسیون بوریک اسید توسط سدیم هیدروکسید استاندارد در حضور مانیتول به عنوان عامل کمپلکس دهنده برای افزایش قدرت اسیدی بوریک اسید) مورد مطالعه قرار گرفته و برای این پروژه بهینه شد. آزمایش های اولیه مورد نیاز برای بررسی شرایط گوناگون واکنش، شامل نحوه افزایش اسید، اثر سدیم سولفات، تبلور و رسوب گیری (اعم از تک مرحله ای و دو مرحله ای) انجام شد. بر اساس نتایج حاصل (با استفاده از روش طراحی آزمایش و در نظر گرفتن جرم بوریک اسید به دست آمده به عنوان پاسخ) بهترین شرایط برای دستیابی به بیشترین بازده عبارتند از: نسبت بوراکس به سولفوریک اسید برابر با 1 به 1/2، دمای واکنش C ° 95-98 و زمان واکنش برابر با 3 ساعت. بازده تولید بوریک اسید حدود 99٪ محاسبه شد.

واژگان کلیدی: بوریک اسید، بوراکس، تبلور

Kernite	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50/9	آمریکا، آرژانتین
			آمریکا، آرژانتین،
Ulexite	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	43/0	شیلی، پرو، ترکیه
			ترکیه، آمریکا
Colemanite	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50/8	ترکیه
Pandermit, Priceite	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	49/8	ترکیه قفقاز،
Hydroboracite	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50/5	آرژانتین
Inyoite	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	37/6	قزاقستان
Ascharite, Szaibelyite	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	41/4	چین
Datolite	$\text{Ca}_2\text{B}_3 \cdot 2\text{Si}_2\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	21/8	قزاقستان
Meyerhofferite	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	46/7	ترکیه
Inderite	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	37/3	آرژانتین
Howlite	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{21} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	44/4	ترکیه
Probertite	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	49/6	آمریکا
Sassolite	H_3BO_3	56/3	ایتالیا
Boracite	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	62/2	ترکیه

ملاحظات و محاسبات مربوط به فاکتورهای شیمی سبز نشان دادند که روش سوم با استفاده از بوریک اسید در نقش کاتالیزور سبزترین و کم‌هزینه‌ترین روش با بهترین راندمان بوده است [2]. گذشته از تهیه آمیدها، بوریک اسید یکی از موثرترین کاتالیزورهای سبز در برمیناسیون [3]،

² Boric Acid

مقدمه

طراحی و توسعه فرایندها و مواد شیمیایی که منجر به کاهش یا حذف مواد خطرناک شود، تعریفی مختصر از شیمی سبز ارائه می‌کند. پسماند کم‌تر، صرفه‌ی اقتصادی، سمیت کم‌تر، مواد شیمیایی و حلال‌های کم‌خطرتر، بهره‌وری بالای انرژی، قابلیت بازیابی مواد مفید، تجزیه‌پذیری و ممانعت از آلودگی هر یک به تنهایی و یا در کنار هم ویژگی‌های مسیر شیمی سبز را در جهت حفظ سلامت انسان‌ها و محیط زیست و حرکت به سوی آینده‌ای پایدار را رقم می‌زنند.

هر ساله بیش از ده میلیارد تن مواد معدنی در دنیا تولید می‌شوند که میزان صادرات جهانی در حدود نیمی از آن است. این در حالیست که مواد معدنی فقط کم‌تر از 2٪ درآمد ارزی سالانه ایران را تشکیل می‌دهند [1]. بوراکس¹ یکی از این ترکیبات معدنی و پیش‌ماده تهیه بوریک اسید² محسوب می‌شود، عمده ذخایر آن (جدول 1) در ترکیه و ایالات متحده آمریکا یافت شده و صادرات عمده این کانی صنعتی در دست ترکیه می‌باشد. اهمیت ذخایر بور در ترکیه قابل مقایسه با اهمیت ذخایر نفت در ایران است. میزان تقاضا در حال حاضر به‌ویژه برای بوریک اسید کاتالیزور سبز و سدیم بورات‌ها قابل ملاحظه است، در حالی که کلسیم بورات‌ها و مخصوصاً منیزیم بورات‌ها به‌دلیل عیار پایین و مشکلات فرآوری، از بازار خوبی برخوردار نیستند.

جدول 1- انواع بورات‌های معدنی

موقعیت	B_2O_3 %	فرمول شیمیایی	ماده معدنی
آمریکا، ترکیه، آرژانتین	36/5	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Tincal , Borax
آمریکا، ترکیه، آرژانتین	47/8	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Tincalconite

¹ Borax

بورات‌های فلزات قلیایی مانند بوراکس، کرنایت⁶، کلمینایت⁷، ... با اسیدهای معدنی قوی واکنش داده و بوریک اسید تولید می‌کنند. در حال حاضر روش تجاری مطلوب برای تهیه بوریک اسید، هضم بورات فلزی با یک اسید معدنی، تبخیر جزئی محلول باقی‌مانده و در نهایت تبلور بوریک اسید است. در ایالات متحده، اروپا و روسیه، بوریک اسید به ترتیب از سنگ‌های معدنی سدیم بورات، کلمینایت وارداتی از ترکیه و منیزیم‌بورات‌ها تهیه می‌شود. بر اساس گزارشات و مقالات موجود، دو نوع سنگ معدن کلمینایت و بوراکس کاربرد بیش‌تری برای تولید بوریک اسید دارند که از این میان، بوراکس سهم بیش‌تری را به خود اختصاص می‌دهد. هرچند که بخش عمده منابع علمی معتبر مرتبط با تهیه بوریک اسید مورد مطالعه قرار گرفته است، از آنجا که هدف از این پروژه پژوهشی-کاربردی سنتز بوریک اسید و بهینه‌سازی شرایط واکنش برای دستیابی به حداکثر راندمان جهت تهیه داده‌هایی به منظور استفاده آتی در مقیاس‌های فراتر از آزمایشگاهی است، در این محل به ارائه مختصر روش‌های تجاری بسنده می‌شود.

روش تولید آمونیاک و بوریک اسید شامل واکنش بوراکس و آمونیوم سولفات در محلول آبی، جمع‌آوری آمونیاک تولیدی، جداسازی بوریک اسید از سدیم سولفات تشکیل شده توسط خنک‌سازی است [16]. در ادامه، حرارت‌دهی متناوب محلول آبی باقی‌مانده و تبخیر جزئی آب در چرخه موجب تبلور سدیم سولفات در حین فرآیند حرارت‌دهی می‌شود. لازم به ذکر است انتخاب این روش در ایالات متحده برای تهیه بوریک اسید به منظور تهیه و جمع‌آوری آمونیاک در کنار بوریک اسید به عنوان یک محصول شیمیایی تجاری است [16]. واکنش ذرات ریز سنگ معدن کرنایت و ترکیب گازی بخار فوق گرم شامل سولفور تری اکسید روش گزارش شده دیگری برای تهیه بوریک اسید می‌باشد [17]. نتیجه تولید ذرات ریز شامل سدیم سولفات و بور اکسید گازی است که تهی‌سازی بور اکسید گازی از ذرات ریز در بخار فوق گرم منجر به بازیابی

سولفورزادایی [4] و بسیاری دیگر از واکنش‌های آلی است که بخش عمده نقش خود را به‌عنوان اسید لوئیس و یا از طریق تشکیل کمپلکس و آب‌زدایی [5] یا شرایط سنتز بدون حلال [6] ایفاء می‌کند. نقش بوریک اسید در واکنش‌ها به‌عنوان گروه محافظت‌کننده را نمی‌توان فراموش کرد [7]. بوریک اسید و مشتقات آن به‌طور عمده در صنایع سرامیک و شیشه، تهیه علف‌کش‌ها، کودها، ضد یخ‌ها، داروها، لوازم آرایشی و بهداشتی و عوامل به تعویق انداختن آتش³ به‌کار می‌روند [8-11]. علاوه بر این، الیاف حاوی بور در صنعت هوانوردی و غیرنظامی کاربرد بسیار زیادی دارند. بوریک اسید همچنین در تأسیسات هسته‌ای به‌عنوان سم نوترونی⁴ برای کم کردن نرخ شار نوترونی هنگام رخ دادن شکافت به‌کار می‌رود. واکنش شکافت زنجیر به‌طور عمومی در حضور نوترون‌هایی اتفاق می‌افتد که به‌عنوان محصول از شکافت قبلی باقی مانده‌اند. افزودن بوریک اسید به آب موجود در قلب راکتور منجر به یکنواختی شار قدرت⁵ در قلب راکتور می‌گردد [12-14].

وجود معدن فعال بوراکس ایران (معدن قره‌گل) و نیز کارخانه فرآوری و تولید بوراکس در منطقه تاجیکستان [15] جهت تأمین خوراک بوراکس برای صنایع سرامیک از جمله کاشی ایران و کشاورزی، و اهمیت بوریک اسید در صنعت هسته‌ای کشور از جمله انگیزه‌های اجرای پروژه حاضر به منظور تهیه بوریک اسید از بوراکس به‌شمار می‌آیند.

روش‌های متداول و مدرن تولید بوریک اسید

برخی روش‌های تهیه بوریک اسید بر حسب نوع کانی، هدف از سنتز، خلوص مورد نیاز، و اهمیت محصولات جانبی عبارتند از: واکنش بورات فلز قلیایی با یک اسید معدنی قوی، واکنش بوراکس با آمونیوم سولفات، واکنش کرنایت با ترکیب گازی بخار فوق گرم شامل سولفور تری اکسید که در ادامه با ذکر منابع، به‌شرح این روش‌ها پرداخته می‌شود.

⁶ Kernite

⁷ Colemanite

³ Fire Retardant

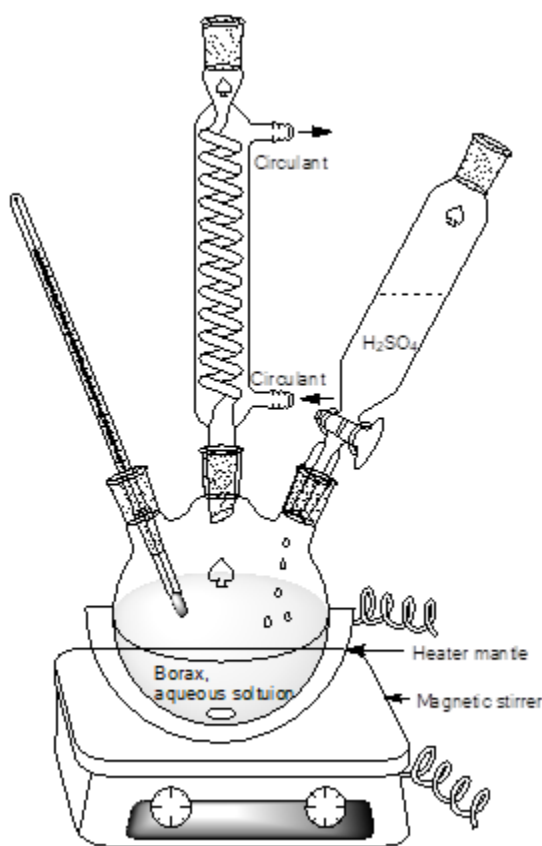
⁴ Neutron Poison

⁵ Power Density

کلریدریک اسید مورد استفاده نیز خود با تیتراسیون توسط سدیم کربنات استاندارد از قبل تهیه شده (0/1 M)، به‌طور دقیق تعیین غلظت شد [22]. غلظت یون‌های فلزی توسط طیف‌سنج نشر اتمی- پلاسما جفت‌شده القائی از نوع ICP-AES, Optima, 7300DV اندازه‌گیری شد.

روش تهیه بوریک اسید

فرآیند تولید بوریک اسید از اثر سولفوریک اسید بر بوراکس به دو روش دو مرحله‌ای و تک مرحله‌ای انجام پذیرفت. شمای کلی سیستم در شکل 1 نمایش داده شده است.



شکل 1- شمای کلی واکنش تهیه بوریک اسید از اثر سولفوریک اسید بر بوراکس

آن به‌عنوان بوریک اسید از بخار خواهد شد. مشکلات ناشی از خوردگی اسیدی از عمده مسائل این روش می‌باشد [17]. فرآیند بعدی برای تهیه بوریک اسید شامل عملیات انحلال سدیم بورات در سولفوریک اسید برای تشکیل بوریک اسید و سدیم سولفات می‌باشد [18]. تشکیل رسوب سدیم سولفات بدون آب از محلول در دمای نسبتاً بالا، حذف رسوب، سپس ته‌نشینی بوریک اسید از محلول در دمایی نسبتاً پایین‌تر، و خارج کردن آن مراحل این روش به اختصار است [18]. در تحقیق حاضر، بوریک اسید از اثر سولفوریک اسید بر بوراکس ده آبه (با توجه به وجود معدن بوراکس قره گل) تهیه شده و شرایط بهینه واکنش شامل دما و زمان انجام واکنش و همچنین نسبت استوکیومتری سولفوریک اسید به بوراکس با انجام طراحی آزمایش⁸ [19] تعیین شد. اثر استفاده از سدیم سولفات اضافی نیز بر راندمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت [18].

روش انجام آزمایش‌های تجربی

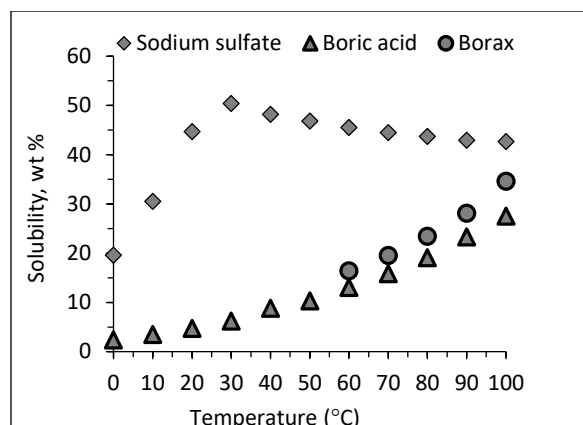
مواد شیمیایی مورد استفاده

بوراکس تجاری (Turkey)، سولفوریک اسید تجاری (ساخت ایران)، کلریدریک اسید (Merck, $\geq 37\%/5$)، سدیم سولفات (Aldrich, $\geq 97\%$)، سدیم کربنات (Aldrich, $\geq 99\%/5$)، فنل فتالین (Aldrich, $\geq 98\%$)، مانیتول (Aldrich, $\geq 98\%$)، فنل فتالین (Merck)، آبی برم تیمول (Aldrich, $\geq 95\%$) و سدیم هیدروکسید (Aldrich, $\geq 97\%$).

تجهیزات و روش‌های مورد استفاده

راندمان واکنش تهیه بوریک اسید، بر اساس نتایج تیتراسیون محصول بدست آمده (بوریک اسید) با سدیم هیدروکسید استاندارد در حضور مانیتول به‌عنوان عامل کمپلکس‌دهنده و فنول فتالین به‌عنوان شناساگر محاسبه شد [20, 21]. غلظت دقیق سدیم هیدروکسید (0/10142 M) تهیه شده به کمک کلریدریک اسید استاندارد (0/11765 M) تعیین شد.

⁸ Experimental Design



شکل 2 - منحنی انحلال پذیری نسبت به دما برای بوراکس، بوریک اسید و سدیم سولفات [23, 24]

روش تهیه بوریک اسید (تک مرحله‌ای)

مقدار مشخصی بوراکس (43/25 g) در مقدار معینی آب مقطر (75 mL) حل شده و مخلوط حاصل در حمام روغن تا دمای 48 °C برای انحلال کامل بوراکس در آب به مدت زمان کافی بر حسب نیاز (30 min) حرارت داده شد. حجم مشخصی (بر اساس نتایج طراحی آزمایش) از سولفوریک اسید 3 M توسط شیر کنترل بورت به صورت پیوسته (قطره قطره) در مدت زمان حدوداً 5 min، برای تبدیل بوراکس موجود در نمونه به بوریک اسید و سدیم سولفات به مخزن راکتور اضافه شده و راکتور تا دمای مورد نظر و به مدت زمان مورد نظر (بر اساس نتایج طراحی آزمایش) حرارت داده شد. محلول حاصل به کمک یخ تا دمای 40 °C به منظور تبلور بلورهای بوریک اسید سرد شد. پس از صاف کردن در دمای 40 °C، بلورهای بوریک اسید از محلول (بلورها و محلول زیر صافی یا همان فیلترات) جدا و در دمای محیط به مدت 1 روز خشک شدند.

طراحی آزمایش‌ها

برای به دست آوردن شرایط بهینه، روش تاگوچی در طراحی آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به مطالعات انجام شده پارامترهای مؤثر برای بهینه‌سازی فرآیند و داشتن محصول بوریک اسید با کیفیت بالاتر عبارتند از: دمای انجام واکنش، نسبت واکنش‌دهنده‌ها یعنی H_2SO_4 : Borax

جهت آگاهی از میزان ناخالصی یون‌های سه ظرفیتی موجود، آنالیز نمونه بوراکس مورد استفاده توسط روش ICP انجام شد که نتایج آن به شرح جدول 2 است:

جدول 2- نتایج آنالیز برای نمونه بوراکس تجاری مورد استفاده با فاکتور رقیق‌سازی برابر 2000 (mg/L)

Cr	Co	Fe
<0/05	<0/05	0/09

روش کلی تهیه بوریک اسید (دو مرحله‌ای)

باتوجه به مطالعات انجام شده در بخش‌های قبل، ابتدا فرآیند را در دو مرحله و با افزودن سدیم سولفات قبل از انجام فرآیند به بوراکس موجود در ظرف واکنش، و سپس افزودن اسید در دو مرحله در نظر گرفتیم [16].

با توجه به حلالیت بوریک اسید در آب (شکل 2) مقدار مشخصی بوراکس (43/25 g) در مقدار معینی آب مقطر (75 mL) حل شده و در حمام روغن تا دمای 48 °C برای انحلال کامل بوراکس در آب به مدت کافی بر حسب نیاز (30 min) حرارت داده شد. مقدار مشخصی سدیم سولفات به ظرف واکنش (به میزان 2٪ تا 8٪ وزنی محلول) (بر اساس گزارشات موجود) اضافه شد. 75 درصد از حجم کل سولفوریک اسید مورد نیاز برای واکنش توسط شیر کنترل (برای تبدیل بخشی از سدیم اکسید موجود در محلول به سدیم سولفات) به مخزن راکتور اضافه شده و محلول اسیدی حاصل تا دمای تقریباً 98 °C حرارت داده شد. 25 درصد باقی‌مانده سولفوریک اسید به راکتور اضافه شد. پس از صاف کردن محلول در دمای 98 °C، رسوب از محلول جدا شد (رسوب و محلول زیر صافی یا همان فیلترات). فیلترات تا دمای 40 °C به منظور تبلور بلورهای بوریک اسید سرد شد. بلورهای بوریک اسید با صاف کردن جدا و در دمای محیط خشک شدند.

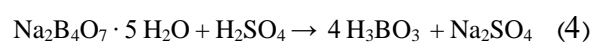
برای به حداقل رساندن اثر یون فریک آزاد موجود در محلول می‌توان ترتیبی داد که مقدار زیادی از رسوب سدیم سولفات قبل از اسیدی شدن کامل محلول تشکیل شود. برای مثال بخشی از اسید موردنیاز برای تبدیل کل سدیم اکسید حل شده به سدیم سولفات به محلولی که هنوز سرد است اضافه می‌شود. افزایش اسید قبل از اسیدی شدن کامل محلول قطع شده و محلول موردنظر برای کاهش میزان انحلال‌پذیری سدیم سولفات و رسوب‌دهی مازاد آن حرارت‌دهی می‌شود. سپس برای تکمیل واکنش محلول بورات و تولید رسوب سولفات مازاد از محلول اسیدی حاصل، باقی‌مانده اسید مورد نظر افزوده می‌شود. انتظار می‌رود با این روش هرگونه اثر یون‌های آهن سه ظرفیتی ترکیب نشده به بخش نسبتاً کوچک دوم رسوب سولفات محدود شود.

در روش دوم مرحله‌ای تهیه بوریک اسید، از افزودن سدیم سولفات اضافی (از 2 تا 10 درصد وزنی مخلوط واکنش) برای شکستن پایداری فوق اشباعیت و در عین حال افزودن اسید به بوراکس در دو مرحله استفاده شد. بر اساس نتایج اندازه‌گیری نقطه ذوب ($170/9^{\circ}\text{C}$) و همچنین نتایج آنالیز تیتراسیون و ICP تأیید شد که رسوب حاصل از صاف کردن در دمای 98°C ، نه سدیم سولفات، که بوریک اسید بوده است (شکل 3). بدین معنا که در مرحله اول رسوب‌گیری، سدیم سولفات خارج نمی‌شود و در صورت رسوب‌گیری دو مرحله‌ای در دماهای 98°C و 40°C در هر دو مورد، ترکیب رسوب خروجی عمدتاً بوریک اسید است. به نظر می‌رسد علت را می‌توان در افت دما در طول مرحله صاف کردن یافت که منجر به افزایش و کاهش حلالیت به ترتیب برای سدیم سولفات و بوریک اسید در محلول می‌گردد. با توجه به منحنی حلالیت بوریک اسید و سدیم سولفات (شکل 3) قابل استنتاج است که حلالیت بوریک اسید در مقایسه با سدیم سولفات در دمای 98°C کم‌تر است.

$(\text{B}:\text{H}^+)$ ، و زمان لازم برای کامل شدن واکنش. بوریک اسید به سه گونه موجود است: اورتوبوریک اسید (H_3BO_3)، متابوریک اسید (HBO_2) و پیروبوریک اسید ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$). آزمایش‌های تعیین‌شده به روش طراحی آزمایش تاگوچی، 9 آزمایش هستند. این آزمایش‌ها در شرایط مختلف (با تغییر پارامترهای اثرگذار) با استفاده از روش تک‌مرحله‌ای (رسوب‌گیری در دمای 40°C)، بدون افزودن سدیم سولفات به محلول ظرف واکنش و در حجم 125 mL انجام شدند. در تمام این آزمایش‌ها به 43/25 g بوراکس موجود در ظرف واکنش 75 mL آب، آرام آرام و با همزدن اضافه شد. حرارت‌دهی محلول تا دمای 48°C انجام شده و سپس 50 mL محلول سولفوریک اسید 3 M در طی انجام واکنش به‌صورت پیوسته (قطره قطره) در مدت زمانی مشخص و با افزایش دما اضافه گشت. در این مرحله افزایش دما نباید بیش‌تر از 98°C شود، بنابراین تنظیم دما پارامتر قابل توجهی است. پس از گذشت زمان کافی برای تکمیل واکنش تولید بوریک اسید، دمای محلول تا 40°C پایین آورده و سپس فیلتراسیون انجام شد. رسوب‌های به‌دست آمده از هر آزمایش برای سنجش میزان بوریک اسید آن‌ها توسط فرآیند تیتراسیون، تیتر شدند.

نتایج و بحث و بررسی

بر اساس معادله واکنش (4)، محصول جانبی تهیه بوریک اسید از بوراکس، نمک سدیم سولفات است.



گاه در صورت حضور برخی کاتیون‌های سه ظرفیتی مانند فریک⁹ آزاد به‌عنوان ناخالصی در محلول‌های اسیدی و تحت شرایط اکسندگی و یا حداقل غیرکاهندگی، مقدار سدیم سولفات کم‌تر از حد محاسبه شده تئوری رسوب داده، این امر ممکن است منجر به ایجاد شرایط نامتعادل و عملکرد نامناسب در سیستم شود. در واقع وجود یون فریک موجب پایداری حالت فوق اشباعیت محلول از سدیم سولفات شده و از رسوب‌دهی مناسب آن جلوگیری می‌کند.

⁹ Ferric

که با توجه به داده‌های حلالیت موجود برای بوراکس، بوریک اسید و سدیم سولفات (شکل 2)، در محدوده دمایی بیش از 80°C انحلال‌پذیری مواد اولیه و در نتیجه امکان واکنش آن‌ها با یکدیگر بیش‌تر است. بنابراین محدوده دمایی منتخب از دمای تقریباً 80°C تا 98°C می‌باشد. به این ترتیب روشن است که کنترل دمایی واکنش از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

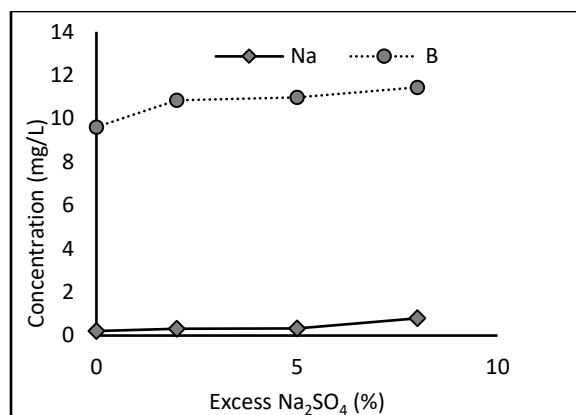
برای مصرف تمام بوراکس اولیه بهتر است، میزان سولفوریک اسید نسبت به بوراکس (Borax:H^+) از مقدار استوکیومتری واکنش (1 : 1) بیش‌تر باشد. اما مقدار بیش از حد اسید منجر به کاهش pH و اختلال در تبلور بوریک اسید می‌شود. بنابراین انتخاب یک نسبت منطقی برای Borax:H^+ ضروری به نظر می‌رسد.

زمان مورد نیاز برای کامل شدن واکنش، پارامتر سوم در این واکنش است که لازم است مقدار بهینه آن مشخص شود. با توجه به مصرف انرژی جهت حرارت‌دهی، منطقی است که کوتاه‌ترین زمان ممکن که در عین حال برای کامل شدن واکنش کافی باشد تعیین گردد. در غیر این صورت حرارت‌دهی بی‌مورد به مدت طولانی موجب اتلاف انرژی می‌شود.

با استفاده از روش طراحی آزمایش برای نشان دادن میزان اثرسه پارامتر غلظت نسبت بوراکس به سولفوریک اسید (Borax:H^+)، دمای انجام واکنش و زمان انجام واکنش، 3 پارامتر و 3 سطح برای هر یک از پارامترها (جدول 3) در روش تاگوچی (L9) در نظر گرفته شد (جدول 4).

جدول 3- پارامترهای انتخاب شده و سطوح آن‌ها در طراحی آزمایش تهیه بوریک اسید

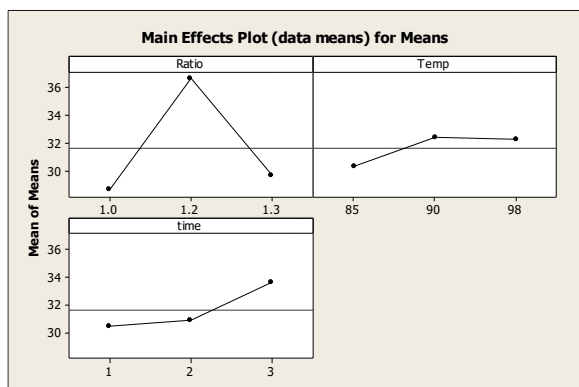
پارامتر	سطح 1	سطح 2	سطح 3
Borax:H^+	1:1	1:1/2	1:1/3
دما ($^{\circ}\text{C}$)	85	91	98
زمان (hr)	1	2	3



شکل 3- اثر مقدار سدیم سولفات افزوده شده بر مقدار سدیم سولفات و بوریک اسید موجود در رسوب صاف شده در 98°C در فرایند دومرحله‌ای تهیه بوریک اسید.

مقایسه نتایج آزمایش‌های اولیه نشان دادند که تأثیر افزودن سدیم سولفات اضافی از ابتدا به مخلوط واکنش تنها وقتی که مقدار آن به 8 درصد می‌رسد، موجب افزایش بسیار جزئی رسوب سدیم سولفات در دمای 98°C می‌شود که با توجه به مقدار مورد نیاز این نمک منطقی به نظر نمی‌رسد. از همین رو برای مرحله طراحی آزمایش‌های اصلی، مرحله افزودن سدیم سولفات به ظرف واکنش، حذف شده و فرآیند تبلور تنها به یک مرحله و آن هم برای تبلور بلورهای بوریک اسید حوالی دمای 40°C محدود شد. انتخاب این دما به این دلیل بوده است که با توجه به منحنی حلالیت (شکل 2) مناسب‌ترین نقطه دمایی است که بتوان انتخاب نمود تا رسوب ایجاد شده دارای حداکثر مقدار بوریک اسید باشد.

بوریک اسید در اثر حرارت دچار تغییر ساختار شده و در دماهای 100°C ، 130°C و 300°C به ترتیب دارای ساختارهای متابوریک اسید، پیروبوریک اسید و بورو اکسید می‌باشد [2]. در واکنش تهیه بوریک اسید از یک سو دما باید به اندازه کافی بالا باشد تا حلالیت بالا رفته و در پی آن واکنش کامل شود. از سوی دیگر افزایش دما بیش از 98°C موجب تغییر ساختار و کاهش بازده عملی می‌گردد. اگر بتوان واکنش را در حداکثر دمای ممکن، اما کم‌تر از 98°C انجام داد، از بازده عملی بهتری برخوردار خواهیم شد. این در حالی است



شکل 4- میانگین سه اثر نسبت بوراکس به سولفوریک اسید، دمای انجام واکنش و زمان انجام واکنش بر جرم بوریک اسید

درجه‌ی اهمیت عوامل اثرگذار بر بازده واکنش و یا به عبارتی جرم بوریک اسید تشکیل شده در فرآیند را می‌توان به ترتیب زیر مرتب نمود:

"دمای انجام واکنش > زمان انجام واکنش > نسبت بوراکس به سولفوریک اسید"

در پایان می‌توان گفت، با هدف نهایی دستیابی به بیشترین مقدار جرم بوریک اسید خالص در هر آزمایش، شرایط بهینه نسبی برای این هدف، نسبت $Borax:H^+$ برابر با 1:1/2، دمای انجام واکنش $91^\circ C$ (با توجه به نمودارها و نتایج به دست آمده، دماهای $91^\circ C$ و $98^\circ C$ تفاوت چندانی در کیفیت محصول و جرم بوریک اسید با هم ندارند، این دما را به عنوان دمای مورد نظر برای انجام واکنش انتخاب نمودیم، اما ترجیحاً سعی بر آن است که دما در محدوده $95-98^\circ C$ کنترل شود) و زمان انجام واکنش 3 hr می‌باشد.

در جدول 5 مقایسه مختصری از شرایط حاکم بر فرآیند تولید بوریک اسید از بوراکس برای روش بکار گرفته شده در این تحقیق و گزارش ارائه شده در مقیاس صنعتی [18] انجام شده است. مطابق جدول 5 در مورد دو پارامتر، نسبت بوراکس به سولفوریک اسید و زمان واکنش اطلاعاتی ارائه نشده و در مورد دمای واکنش تنها ذکر شده که دما نباید بالاتر از $98^\circ C$ شود چون ساختار بوریک اسید تولید شده تغییر می‌کند. با توجه به آزمایشات انجام شده در قسمت آزمایشگاهی

منظور از دما، دمای محلول بعد از اضافه شدن کل سولفوریک اسید مورد نیاز به محلول بوراکس بر حسب درجه سانتی‌گراد ($^\circ C$) و منظور از زمان واکنش، مدت زمان لازم بعد از رسیدن دمای محلول به مقدار نهایی مورد نظر بر حسب ساعت (hr) است.

جدول 4- آزمایش‌ها معرفی شده توسط Minitab

شماره	دما ($^\circ C$)	(Borax:H ⁺)	زمان (hr)
1	85	1:1	1
2	91	1:1	2
3	98	1:1	3
4	85	1:1/2	2
5	91	1:1/2	3
6	98	1:1/2	1
7	85	1:1/3	3
8	91	1:1/3	1
9	98	1:1/3	2

شکل 4 میانگین اثر سه پارامتر نسبت بوراکس به سولفوریک اسید، دمای انجام واکنش و زمان انجام واکنش را بر جرم بلورهای بوریک اسید را نشان می‌دهد. افزایش نسبت $Borax:H^+$ از 1:1 به 1:1/2 موجب افزایش بازده عملی (کمک به واکنش بوراکس به طور کامل با اسید)، اما افزایش مجدد آن به 1:1/3 موجب کاهش بازده عملی (کاهش بیش از حد pH و اختلال در تبلور بوریک اسید) گشته است. افزایش دمای واکنش از $80^\circ C$ به $91^\circ C$ موجب افزایش جرم بوریک اسید تولیدی و در واقع بازده عملی واکنش می‌شود. ذکر این نکته ضروری است که در هر حال برای ممانعت قطعی از تغییر ساختار بوریک اسید، ترجیحاً و تا حد امکان دمای محلول نباید بیش از $98^\circ C$ گردد (دمای $95^\circ C$ را می‌توان دمای مناسبی در نظر گرفت).

نتایج بررسی زمان انجام واکنش نشان داد که با صرف زمان بیش‌تر برای انجام واکنش، می‌توان جرم بوریک اسید تولیدی را افزایش داد. بنابراین در محدوده زمانی 1 الی 3 ساعت برای انجام فرآیند مذکور با توجه به نتایج حاصل شده، مدت زمان 3 ساعت برای تکمیل واکنش زمان مناسبی بود.

واکنش و تولید بوریک اسید بیش‌تری شد. بهترین شرایط واکنش بر اساس نتایج مبتنی بر طراحی آزمایش عبارت بودند از: نسبت 1/2 : 1 برای H_2SO_4 : Borax ، محدوده دمایی $90 - 95^\circ C$ و مدت زمان واکنش برابر با 3 ساعت. لازم به ذکر است بازده واکنش در شرایط بهینه برابر 99٪ وزنی بوریک اسید محاسبه شد.

منابع

- [1] Wiberg N., Holleman A., Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Berlin, New York: Walter de Gruyter. **1995**.
- [2] Fennie M., Roth J., Comparing amide-forming reactions using green chemistry metrics in an undergraduate organic laboratory, *Journal of Chemical Education*. **2016**, A-F.
- [3] Nath J., Chaudhuri M., Boric acid catalyzed bromination of a variety of organic substrates: an eco-friendly and practical protocol, *Green Chemistry Letters and Reviews*. **2008**, 1(4),223-230.
- [4] Jiang W., Jia H., Li H., Zhu L., Tao R., Zhu W., Li H., Dai S., Boric acid-based ternary deep eutectic solvent for extraction and oxidative desulfurization of diesel fuel, *Green Chemistry*. **2019**, 21(11), 3074-3080.
- [5] Hansen T., Mielby J., Riisager A., Synergy of boric acid and added salts in the catalytic dehydration of hexoses to 5-hydroxymethylfurfural in water, *Green Chemistry*. **2011**, 13(1),109-114.
- [6] Hosseinzadeh Z., Ramazani A., Razzaghi N., Slepokura K., Lis T., Boric acid as an efficient and green catalyst for the synthesis of 2-amino-4,6-diarylnicotinonitrile under microwave irradiation in solvent-free conditions, *Turk J Chem*. **2019**, 43,464 - 474.
- [7] Rostami A., Akraadi J., Ahmad-Jangi F., Boric acid as cost-effective and recyclable catalyst for trimethylsilyl protection and deprotection of alcohols and phenols, *J Braz Chem Soc*. **2010**, 21 (8),1587-1592.

تحقیق حاضر، برای دو پارامتر نسبت بوراکس به سولفوریک اسید و زمان واکنش مقدار بهینه بدست آمد و همچنین در مورد دمای واکنش با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان گفت در دمای $91^\circ C$ محصول تولید شده از کیفیت مناسب برخوردار است، به عبارتی برای جلوگیری از تغییر ساختار بوریک اسید بدست آمده، می‌توان در دمای $90-95^\circ C$ واکنش را انجام داد.

جدول 5- مقایسه شرایط بهینه بدست آمده برای تولید بوریک اسید از بوراکس و شرایط گزارش شده در پتنت

پارامتر	شرایط بهینه گزارش حاضر	شرایط گزارش شده در پتنت [18]
(Borax:H ⁺)	1:1/2	گزارش نشده است.
دما ($^\circ C$)	90-95	98
زمان (hr)	3	گزارش نشده است.

نتیجه گیری

در این پژوهش کاربردی، از اثر سولفوریک اسید بر بوراکس برای تهیه بوریک اسید به‌عنوان یکی از موثرترین کاتالیزورهای سبز در شیمی آلی، استفاده شد. تیتراسیون بوریک اسید توسط سدیم هیدروکسید استاندارد در حضور مانیتول به عنوان عامل کمپلکس‌دهنده به منظور افزایش قدرت اسیدی برای سنجش کمی بوریک اسید انتخاب و بهینه شد. آزمایش‌های اولیه مورد نیاز برای بررسی شرایط گوناگون واکنش، شامل نحوه افزایش اسید، اثر سدیم سولفات، تبلور و رسوب‌گیری انجام شد. بر اساس نتایج حاصل (با استفاده از روش طراحی آزمایش و در نظر گرفتن جرم بوریک اسید به‌دست آمده به‌عنوان پاسخ) نشان داده شد که افزودن سدیم سولفات اضافی، تأثیر معناداری در شکستن فوق اشباعیت پایدار محلول نسبت به سدیم سولفات و رسوب‌دهی آن نداشت. به این ترتیب مزاحمتی هم مشاهده نشد که منجر به هم‌رسوبی سدیم سولفات با بوریک اسید شود. استفاده از سولفوریک اسید اضافی، کمی بیش از نسبت استوکیومتری واکنش سولفوریک اسید و بوراکس منجر به کامل شدن

- Specifications for boric acid, granular, **1994**.
- [21] INTERNATIONAL STANDARD I, (E). Natural rubber latex concentrate – Determination of boric acid content, In.; **1992**.
- [22] Mendham J., Denney R., Barnes J., Thomas M., Vogel's quantitative chemical Analysis (6th Ed): Prentice Hall. **2000**.
- [23] Wells R., Sodium sulphate: Its sources and uses, *United States Geological Survey*. **1923**, Bulletin 717.
- [24] Blasdale W., Slansky C., The solubility curves of boric acid and borates of sodium, *J Am Chem Soc* **1939**, 61(4),917-920.
- [8] Adams R., Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, vol. 61, New York Interscience **1964**.
- [9] Tapparo A., Pastore P., Bombi G., Ion-Chromatographic Determination Of Borated In Aqueous Samples Together With Other Common Anions, *Analyst*. **1998**, 123(8),1771-1773.
- [10] Di Giacomo G., Brandani P., Del Re G., Solubility of Boric Acid in Aqueous Solutions of Sulfate Salts, *Desalination*. **1992**, 89(2),185-202.
- [11] Oshiai H., Shimizu S., Tadokoro Y., Murakami I., Complex formation between poly(vinyl alcohol) and borate ion, *Polymer*. **1981**, 22(11),1456-1458.
- [12] Marinenko G., Champion C., High precision coulometric titrations of boric Acid, *J RES NAT BUR STAND A Physics and Chemistry*. **1971**, 75A(5),421-428.
- [13] Sappenfield K., Murphy T., Marinenko G., Champion C., Catanzaro E., Garner E., Certificate of Analysis, Standard Reference Material 952, Enriched Boric Acid Standard, *NIST*. **1999**, 75A,5.
- [14] Catanzaro E., Champion C., Garner E., Marinenko G., Sappenfield K., Shields W., Standard Reference Materials: Boric acid; isotopic and assay Standard Reference Materials, *Nat Bur Stand (US) Spec Publ 260-17*. **1970**.
- [15] امکان‌سنجی مقدماتی اسید بوریک، شرکت شیمیا آذرین تهران.
- [16] Peterson J., Method for producing ammonia and boric acid *US Patent*. **1934**,US724, 219, (722,102,126).
- [17] Morley H., Skrzec A., Shiloff J., Process for producing boric acid from alkali metal borates *US Patent*. **1967**, US3454359A.
- [18] Taylor D., Production of boric acid and anhydrous sodium sulfate, *US Patent*. **1952**,US298,092, (292,746,841).
- [19] Moore D., McCabes G., Craig B., Introduction to the Practice of Statistics, 6th ed., Canada: University of Toronto. **2009**.
- [20] INTERNATIONAL STANDARD I, (E) Photography – processing chemicals –