



بررسی سینتیک واکنش سنتز رنگدانه قرمز ۲۵۴ با استفاده از کاتالیزور مایع یونی [BMIM][BF₄]

میثم سیروس رضائی^۱، فرحناز نورمحمدیان^۲، خشایار بدیعی^۳، سیده شیوا شامخی^۱

۱- کارشناس ارشد، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- دانشیار، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۴- دانشیار، عضو قطب علمی رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۰/۱۱/۱۸ تاریخ پذیرش: ۹۱/۳/۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۱۲/۲۰

چکیده

بررسی سینتیک از دیدگاه مهندسی واکنش‌های شیمیایی برای طراحی و بهینه‌سازی فرآیندهای تولید مواد حد واسط صنایع شیمیایی امری لازم و ضروری می‌باشد، از این بررسی‌ها می‌توان در تبدیل داده‌های آزمایشگاهی به داده‌های صنعتی و افزایش مقیاس فرآیندهای شیمیایی استفاده کرد. در این تحقیق با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری UV-Vis سینتیک تشکیل رنگدانه قرمز ۲۵۴ در محیط مایعات یونی بررسی و معادله سینتیکی سرعت از بررسی زمان واکنش و به روش انتگرال به دست آمده است. نتایج به دست آمده از معادله حاصله، نشانگر این واقعیت است که واکنش حالت میکروسینتیک و از نوع درجه انتقالی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: مهندسی واکنش‌های شیمیایی، افزایش مقیاس، مایعات یونی، روش انتگرالی، میکروسینتیک، معادله سینتیکی با درجه انتقالی.

Kinetic Study of Pigment Red 254 Synthesis Reaction Using Ionic Liquid [BMIM][BF₄] Catalyst

M. Sirus-Rezaei¹, F. Nourmohammadian^{*1,3}, Kh. Badii², S. Sh. Shamekhi¹

¹ Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

² Department of Environmental Researches, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

³ Center of Excellence for Color Science and Technology, Tehran, Iran

Received: 29-01-2012

Accepted: 22-05-2012

Available online: 08-02-2013

Abstract

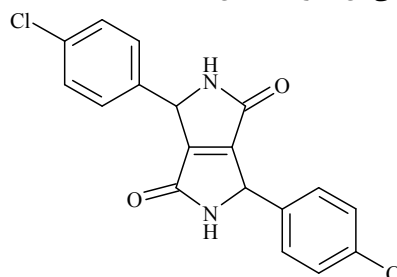
In chemical reaction engineering viewpoint, kinetic study is essential for design and optimization of chemical process and their intermediates. Kinetic parameters are utilized to scale-up of laboratorial experimental results to industrial scale data. Herein, kinetic study of Pigment Red 254 synthesis procedure in ionic liquid media has been studied. The produced pigment was followed by UV-Vis spectra during the reaction. Reaction rate equations were derived from integral method. The results confirm that the reaction has concurrence to micro-kinetics with shift order reaction. *J. Color Sci. Tech.* 6(2013), 329-335 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Chemical reaction engineering, Scale-up, Ionic liquid, Integral method, Micro-kinetics, Shift order kinetics equation.

۱- مقدمه

بررسی سینتیک واکنش‌ها به منظور طراحی صحیح فرآیندهای شیمیایی و افزایش مقیاس داده‌های شیمیایی از مقیاس آزمایشگاهی به مقیاس صنعتی امری لازم و ضروری می‌باشد [۱، ۲]. با توجه به نیاز روزافزون صنایع شیمیایی به استفاده از مواد رنگزا و رنگدانه‌های سنتزی، اطلاع داشتن از چگونگی سرعت تشکیل این مواد، به منظور کنترل و طراحی بهینه فرآیند تولید و رقابت تولیدکنندگان مختلف از نظر کیفیت محصولات ضروری است که بررسی فرآیند از نقطه نظر مهندسی مورد بررسی قرار گیرد [۳، ۴]. دیدگاه سینتیکی از جنبه مهندسی و استفاده از داده‌های سینتیکی در صنعت شیمیایی اولین بار در آمستردام در نشست مهندسين شیمی اروپا، در سال ۱۹۵۴ توسط پروفیسور وان کروئل^۱ تحت نام مهندسی واکنش‌های شیمیایی^۲ (CRE) پیشنهاد گردید [۵، ۶].

رنگدانه قرمز ۲۵۴ یا پارادی کلرو دی کتوپیرولوپیرول در سال ۱۹۸۶ به‌عنوان اولین نماینده خانواده دی کتوپیرولوپیرول‌ها وارد صنعت شد و تا به حال در صنعت، به‌عنوان یک رنگدانه تجاری بسیار پرکاربرد، به‌کار رفته است. رنگ این رنگدانه از نارنجی تا قرمز متمایل به آبی تغییر می‌کند. کاربردهای قدیمی این رنگدانه‌ها در صنایع جوهر، نساجی، پلاستیک بوده است. این رنگدانه دارای رنگ قرمز اشباع به همراه قدرت پوشاندگی بسیار بالا می‌باشد. مقاومت بسیار بالایی در برابر حلالیت در حلال‌های شیمیایی دارد و همچنین ثبات آن در برابر نور و حرارت بسیار قابل توجه است. پایداری این رنگدانه در برابر شرایط جوی و نور فرابنفش اجازه استفاده شدن این رنگدانه را در صنعت به‌عنوان پوشش‌های خودروبی فراهم آورده است. کاربرد اصلی این رنگدانه در رنگ خودروهای فراری می‌باشد. به همین دلیل به آن رنگ فراری نیز می‌گویند. از طرف دیگر، این رنگدانه‌ها دارای درخشندگی و براقیت بالایی هستند که به این دلیل از آنها در کارهای تزئینی، بسته‌بندی مواد غذایی و رنگ اسباب‌بازی‌ها استفاده می‌شود [۷-۱۰]. همچنین از این رنگدانه در صنایع الکترونیک پیشرفته و ساخت فیلترهای رنگی استفاده می‌گردد [۷]. در شکل ۱ ساختار این رنگدانه و در جدول ۱ خواص فیزیکی شیمیایی آن به ترتیب نشان داده شده است.



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگدانه قرمز ۲۵۴ [۷].

جدول ۱: خواص فیزیکی شیمیایی رنگدانه قرمز ۲۵۴ [۷-۹].

نام	رنگدانه قرمز ۲۵۴
نام شیمیایی	3,6-Bis(4-chlorophenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione
C.I. No	۵۶۱۱۰
وزن مولکولی	۳۵۷،۱۹
فرمول مولکولی	C ₁₈ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂
نقطه جوش	۶۷۲،۵ °C در ۷۶۰ mmHg
رنگ	قرمز
pH	۶،۷ - ۷
جذب روغن	۴۰-۳۸g ۰،۱۰۰G

در بررسی‌هایی که در سال‌های اخیر انجام گرفته است [۱۱، ۱۲] سنتز این رنگدانه اولین بار در حضور مایعات یونی با بازده ۸۰٪ گزارش گردیده است. مایعات یونی در چند دهه اخیر توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده‌اند. بیشترین نکته قابل توجه این‌گونه مایعات، قرار گرفتن آن‌ها در دسته حلال‌های "شیمی سبز" می‌باشد، زیرا این‌گونه حلال‌ها به دلیل داشتن فشار بخار بسیار پایین، غیر فرار هستند و به همین دلیل آلوده‌کننده محیط زیست نیستند. خواص شیمیایی و فیزیکی ویژه آنها عامل اصلی بالا بردن قابلیت کاربرد این مایعات در سنتز مواد به‌عنوان حلال و کاتالیزور هستند [۱۳]. لذا با توجه به اهمیت این روش سنتز، در تحقیق حاضر به بررسی سینتیک و به دست آوردن معادله سرعت واکنش سنتز این رنگدانه در محیط مایعات یونی پرداخته شده است.

در بیشتر تحقیقاتی که در زمینه‌های مشابه انجام گردیده است، تنها به توضیح کلی سازوکار واکنش بسنده شده است و بررسی سرعت واکنش نیز به‌ندرت انجام پذیرفته است و این در شرایطی است که محوریت مطالعه حاضر بر مبنای تخمین سرعت واکنش است که در ادامه به تفصیل تشریح خواهد شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد شیمیایی مورد مصرف از جمله ترشیو آمیل الکل، پارا-کلروبنزونیتریل، دی اتیل سوکسینات سدیم فلزی و اسید کلریدریک ۳۷ درصد از شرکت مرک تهیه شدند و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. کاتالیزور مایع یونی مطابق مرجع [۱۱] ساخته شد.

۲-۲- روش کار

اندازه‌گیری طیف‌های UV-Vis با دستگاه اسپکتروفوتومتر Cecil CE 9200 و در حلال دی متیل سولفو کساید انجام شد

1- Van Krevelen
2- Chemical Reaction Engineering

۲-۱-۲- سنتز محیط بازی

در یک بالن سه دهانه به مقدار ۰٫۲ گرم سدیم فلزی را در ۸ میلی‌لیتر ترشیو آمیل الکل در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت می‌دهیم تا سدیم فلزی به طور کامل حل شود و سدیم ترشیو آمیلوکسی به دست آید.

۲-۲-۲- سنتز رنگدانه قرمز ۲۵۴

بعد از واکنش کامل سدیم با الکل، ۱٫۳۵ گرم پارا-کلرو بنزو نیتریل و ۰٫۲ میلی‌لیتر کاتالیزور (مایع یونی [BMIM][BF4]) به باز درون بالن اضافه گردید. پس از افزودن کاتالیزور رنگ محلول ابتدا به سرعت زرد و در مدت ۱۰ دقیقه قرمز شد. پس از مشاهده رنگ قرمز به مخلوط واکنش ۰٫۹ میلی‌لیتر دی‌اتیل سوکسینات افزوده گردید.

با افزودن تدریجی دی‌اتیل سوکسینات رنگ مخلوط داخل بالن زرشکی پررنگ گردید. این تغییر نشان‌دهنده سنتز رنگدانه با درجه خلوص بالا است. روند پایانی واکنش به کمک TLC دنبال گردید و رسوب حاصل با آب رقیق شد. سپس این رسوب با استفاده از صافی از مخلوط جدا گردید و خشک شد. واکنش انجام شده منجر به تولید رنگدانه قرمز ۲۵۴ می‌گردد که مراحل آن در شکل ۲ نشان داده شده است [۱۱، ۱۲].

۲-۳-۲- بررسی سینتیک تولید رنگدانه قرمز ۲۵۴

اندازه‌گیری جذب تابش فرابنفش- مرئی راه مناسبی برای ردیابی تعداد بی‌شماری از گونه‌های آلی و معدنی فراهم می‌آورد، زیرا تابش در این ناحیه دارای انرژی کافی برای انتقال الکترونی الکترون‌های ظرفیت در لایه بیرونی است. طیف‌بینی جذب مولکولی براساس اندازه‌گیری میزان نور عبوری (T) و یا جذب (A) محلول در سل‌های شفاف از جنس کوارتز با طول مشخصه b استوار است. چون در بررسی‌های سینتیکی تغییرات غلظت نسبت به زمان از اهمیت زیادی برخوردار است، به‌طور معمول با استفاده از اطلاعات مربوط به جذب طیف و بکارگیری آنها در معادله مربوط به قانون بیر-لامبرت، رابطه‌ای خطی میان غلظت ماده و میزان جذب ایجاد می‌گردد که از مرکز مختصات عبور می‌نماید [۱۳].

در قانون بیر-لامبرت، میزان جذب پرتو تکفام (A) به‌طور مستقیم با طول مسیر طی شده در محلول و غلظت گونه مورد بررسی ارتباط دارد، که این ارتباط به‌صورت رابطه ۱ نمایش داده می‌شود [۱۳]:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad (1)$$

که در آن:

ε = ضریب خاموشی یا ضریب جذب مولی، بر حسب $lit/mol \cdot cm$
 b = طول مسیر نوری پیموده شده که معمولاً برابر واحد یا همان طول سل (۱ cm) در نظر گرفته می‌شود،
 C = غلظت گونه جاذب، بر حسب mol/lit

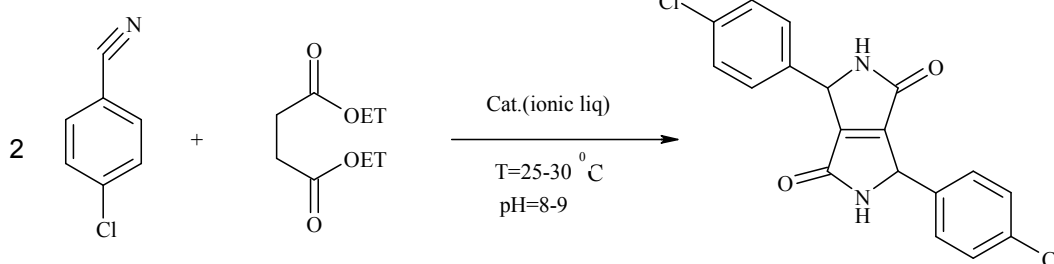
با توجه به اینکه رنگدانه‌ها جزء دسته مواد رنگی محسوب می‌شوند و در ناحیه نور مرئی ۴۰۰-۷۰۰ nm جذب بالایی نشان می‌دهند که از آن با استفاده از قانون بیر-لامبرت می‌توان تغییرات غلظت را دنبال نمود. برای بررسی سینتیک از دستگاه اسپکتروفوتومتر فرابنفش- مرئی دو پرتویی Cecil 9200 استفاده شد.

۲-۳-۱- روش اندازه‌گیری تغییرات غلظت

روند افزودن مواد و تعداد آنها نشان‌دهنده این نکته است که واکنش مورد بررسی به‌طور قطعی یک واکنش غیر ابتدایی [۱۴] با معادله واکنش کلی زیر می‌باشد (رابطه ۲):



در ابتدا دستگاه اسپکتروفوتومتر با حلال کالیبره شد، حلال مورد استفاده دی‌متیل سولفوکساید (DMSO) است. سپس استر به آرامی به محلول در حال اختلاط افزوده گردید. بعد از افزودن اولین مرحله استر (جزء D) نمونه‌برداری و اندازه‌گیری جذب در زمان‌های مختلف جهت تعیین میزان تولید رنگدانه آغاز گردید. نمونه‌ها با حلال DMSO به حجم ۱۰ میلی‌لیتر رسانده شد و مطابق شرایط ذکر شده در جدول ۲ تغییرات غلظت به کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Visible مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل ۲: واکنش سنتز رنگدانه قرمز ۲۵۴.

نتایج این طیف‌سنجی در مدت ۲۴ ساعت در شکل ۳ نمایش داده شده‌است.

هر منحنی در شکل ۳ نشانگر طیف مرئی یکی از نمونه‌های تهیه شده در طول زمان برابر با شرایط شرح داده شده، برای حجم مشخصی از جزء D افزوده شده به داخل بالن است. تغییرات نقطه بیشینه جذب با پیشرفت واکنش از این نمودارها استخراج گردیده و در جدول ۳ ارائه شده‌است.

در این جدول V_t^* نشان‌دهنده حجم کل دی‌اتیل‌سوکسینات اضافه شده (میلی‌لیتر) در هر مرحله از واکنش می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۴ نمایش نتایج ارائه شده در دو ستون اول (از چپ) جدول ۳، یا در حقیقت تغییرات میزان جذب پرتوی مرئی با زمان است.

داده‌های ارائه شده در جدول ۳ و شکل ۴، پس از استفاده از قانون بیر-لامبرت و تنظیم گردیدن اطلاعات براساس غلظت رنگزای تولیدی در شکل ۵ نمایش داده شده‌اند. ضریب خاموشی این رنگدانه 52276 lit/mol.cm گزارش شده است [۱۱ و ۱۲] و حداکثر طول موج جذبی اندازه‌گیری شده برای آن 597 nm می‌باشد که با مقادیر گزارش شده در مراجع مطابقت دارد.

با توجه به استوکیومتری واکنش مطابق رابطه ۳ می‌توان نوشت [۱۴]:

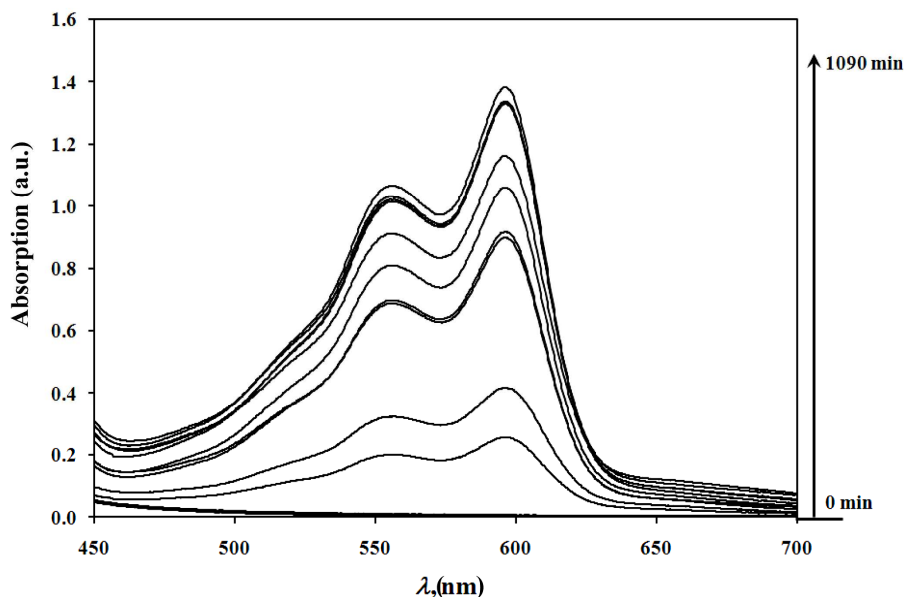
$$C_B = C_{B0} - 2C_p \quad (3)$$

جدول ۲: مشخصات طیف‌گیری و سرعت روبش طیف از نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر دو پرتوی فرانفش - مرئی Cecil 9200.

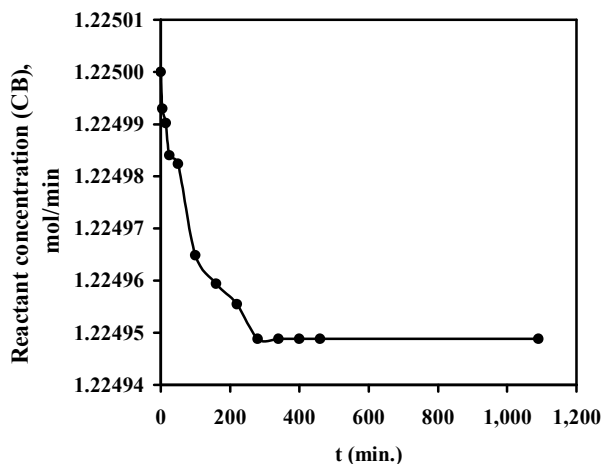
۶۰۰ nm/min	سرعت روبش
۰,۹ nm	فاصله میانگین
۱,۸ nm	پهنای باند

جدول ۳: تغییرات میزان نقطه بیشینه جذب ($596,1 \text{ nm}$) با پیشرفت واکنش.

T, min	A	V_t^*
۰	۰	-
۵	۰,۱۸۳	۰,۳
۱۵	۰,۲۵۶	۰,۳
۲۵	۰,۴۱۸	۰,۳
۵۰	۰,۴۶۰	۰,۳
۱۰۰	۰,۹۱۸	۰,۵
۱۶۰	۱,۰۶۱	۰,۷
۲۲۰	۱,۱۶۳	۰,۹
۲۸۰	۱,۳۳۸	۰,۹
۳۴۰	۱,۳۳۸	۰,۹
۴۰۰	۱,۳۳۸	۰,۹
۴۶۰	۱,۳۳۸	۰,۹
۱۰۹۰	۱,۳۳۸	۰,۹



شکل ۳: اندازه‌گیری جذب طیف‌های ناحیه مرئی برای مخلوط واکنش در زمان‌های نمونه‌برداری مختلف.



شکل ۶: تغییرات غلظت پارا-کلروبنزونیتریل بر حسب زمان در مخلوط واکنش.

از شکل‌های به دست آمده مهم‌ترین کمیت طراحی یعنی زمان واکنش که برابر ۲۸۰ دقیقه است، نتیجه‌گیری می‌شود. این بدان معنی است که پس از ۴،۶۷ ساعت در عمل واکنش به تعادل رسیده و تولید محصول در عمل متوقف می‌گردد و باید راکتور تخلیه شود و ادامه عملیات غیراقتصادی است.

۳-۱- تحلیل داده‌های غلظت و تعیین معادله سرعت واکنش

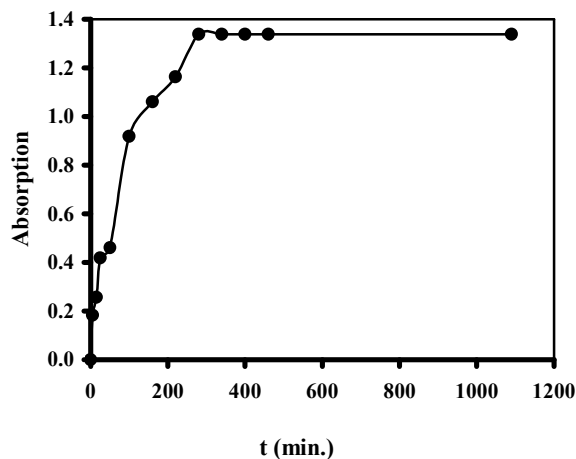
برای تجزیه و تحلیل داده‌های غلظت و تعیین سرعت واکنش دو روش انتگرالی و دیفرانسیلی وجود دارد [۱۸-۱۶]. هرچند که روش دیفرانسیل به مراتب دقیق‌تر است، اما به دلیل نیاز به حجم بالای داده‌های آزمایشگاهی، در بیشتر موارد از آن استفاده نمی‌گردد. برای نمونه در شرایط حاضر جهت استفاده از این روش نیاز به سرعت‌های اولیه واکنش در غلظت‌های اولیه مختلف است (به‌عنوان یکی از زیر روش‌های معمول) [۱۹] که به دلیل هزینه زیاد و زمان طولانی آزمایش‌ها در عمل به صرفه نیست. در تحقیق حاضر آزمایش‌ها در یک غلظت اولیه و شرایط دمایی ثابت طراحی و اجرا شده است و در نتیجه روش انتگرالی جهت تعیین سرعت واکنش استفاده شده است.

برای انجام محاسبات مربوط به روش انتگرالی جهت تعیین معادله سینتیکی واکنش غیر ابتدایی تولید رنگدانه (رابطه ۲)، فرض‌های ساده‌کننده زیر انجام پذیرفته‌اند:

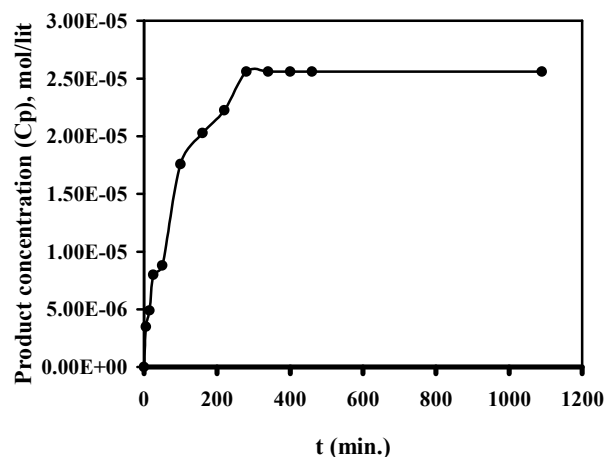
الف- مصرف کاتالیزور ثابت است.

ب- فاصله‌های زمانی اضافه کردن جزء D ثابت و طولانی در نظر گرفته شده‌اند که در نتیجه می‌توان فرض نمود، تمامی D اضافه شده مصرف شده است.

در نظر گرفتن این دو فرض سبب می‌گردد که به‌توان از تأثیر غلظت کاتالیزور و ماده واکنشگر D بر سرعت واکنش صرفه‌نظر نمود و



شکل ۴: تغییرات جذب بیشینه رنگدانه قرمز ۲۵۴ تولیدی بر حسب زمان برای مخلوط واکنش.



شکل ۵: تغییرات غلظت رنگدانه قرمز ۲۵۴ تولید شده بر حسب زمان برای مخلوط واکنش.

از رابطه ۳ می‌توان غلظت پارا-کلرو بنزو نیتریل مصرفی (B) را نسبت به زمان بدست آورد. غلظت اولیه پارا-کلرو بنزو نیتریل براساس حجم ۸ میلی‌لیتری مخلوط اولیه در میکروآکتور به‌صورت رابطه ۴ محاسبه گردید:

$$C_{B0} = \frac{m}{M_w V} = \frac{1.34}{0.08 \times 135.57} = 1.225129 \quad (4)$$

که در آن:

m = جرم اولیه واکنش دهنده B در داخل راکتور

V = حجم حلال یا باز مصرفی برای سنتز

M_w = جرم مولکولی واکنش دهنده B

نتیجه این محاسبات، برای تغییرات غلظت واکنش ماده B با زمان، در شکل ۶ نمایش داده شده است.

به این ترتیب معادله سرعت به شکل رابطه ۷ بازنویسی می‌گردد:

$$-r_B = \frac{dC_B}{dt} = \frac{3 \times 10^{-6} C_B}{1 + 0.816 C_B} \quad (7)$$

همان‌طور که از معادله سینتیکی و ثوابت سرعت مشخص است، تابع سرعت از نوع معادله با درجه انتقالی است. این مسأله نشان‌دهنده اهمیت غلظت مواد اولیه در فرآیند تولید ماده رنگزا است.

۴- نتیجه‌گیری

مطالعات انجام شده نشان‌دهنده اهمیت غلظت ماده اولیه B در روند واکنش و بی‌تأثیر بودن غلظت ماده D است که به تزریق آرام آن به رآکتور بازمی‌گردد. این موضوع به شکل‌های مختلف قابل توجیه است. اما از آنجا که تزریق حجم بالایی از ماده D به رآکتور، بازده واکنش را به مقدار زیادی کاهش می‌دهد، نشان‌دهنده تأثیر آن در معادله سرعت با درجه‌ای کمتر از ۱ است، هرچند که این تأثیر به دلیل کوچکی میزان تزریق این ماده به‌طور اصولی از معادله سرعت حذف گردیده است. درحقیقت این جمله بسیار کوچک بوده و میزان تغییرات آن ثابت در نظر گرفته شده است.

شکل رابطه به دست آمده نشان‌دهنده این نکته است که واکنش حاضر از نظر غلظت از نوع رابطه سرعت از درجه انتقالی می‌باشد. این مسأله به این معنی است که در بازه‌های زمانی مختلف رفتار فرآیند در حال تغییر است. در شرایطی که در ابتدای واکنش رفتاری خطی به نمایش می‌گذارد و واکنش را از درجه صفر می‌توان فرض نمود، در انتها نمایشی از درجه یک را ارائه می‌دهد. پس بحث ارائه گردیده را به شکل زیر می‌توان جمع‌بندی نمود:

- در C_B زیاد واکنش از درجه صفر با ثابت سرعت k_1/k_2 است ($k_2 C_B \geq 1$).

- در C_B کم واکنش از درجه اول با ثابت سرعت k_1 است ($k_2 C_B \leq 1$).
داده‌های تجربی و رابطه سرعت ارائه شده در این تحقیق نشان‌دهنده کند بودن واکنش هستند. این نکته بیانگر این واقعیت است که حالت میکروسینتیک (مستقل بودن سینتیک از مقیاس) بر سیستم حاکم بوده و سرعت واکنش وابسته به مقیاس نیست و در بررسی‌های افزایش مقیاس، سرعت پارامتر مهمی در انتخاب اعداد بدون بعد نمی‌باشد.

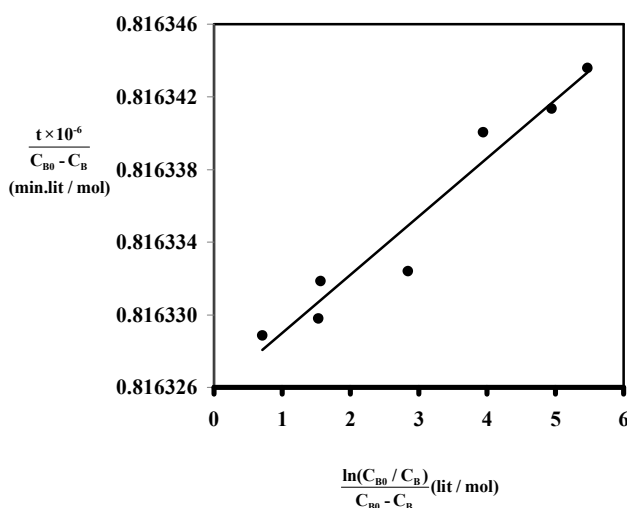
معادله سرعت تنها تابع غلظت ماده واکنشگر B در نظر گرفته شود. اما برای اجرای روش انتگرالی نیاز به انتخاب یک معادله سرعت و سپس تطبیق آن با داده‌های تجربی است که در تحقیق حاضر معادلات متنوعی برای این منظور انتخاب گردیدند و با داده‌های تجربی تطبیق داده شدند. بدلیل حجم بالای عملیات انجام شده از آرایه جزئیات این مراحل خودداری گردیده است. از میان این معادلات با توجه به روند تغییر غلظت با زمان، معادله سرعت (رابطه ۵)، بر اساس سرعت مصرف ماده B ، به خوبی با داده‌های آزمایشگاهی برازش گردید [۱۴]:

$$-r_B = \frac{dC_B}{dt} = \frac{k_1 C_B}{1 + k_2 C_B} \quad (5)$$

که در آن $-r_B$ سرعت واکنش برحسب mol/lit.min است. پس از انتگرال‌گیری از این معادله خواهیم داشت [۱۴]:

$$\frac{\ln(C_{B0}/C_B)}{C_{B0} - C_B} = -k_2 + \frac{k_1 t}{C_{B0} - C_B} \quad (6)$$

با استفاده از داده‌های آرایه شده در شکل ۶، معادله فوق رسم و برازش گردید که نتایج این فرآیند در شکل ۷ نشان داده شده است. شیب خط برازش شده در این شکل مقدار k_1 و عرض از مبدا آن مقدار $-k_2$ را نتیجه می‌دهند [۲۰، ۲۱]. میزان دقت این اطلاعات براساس ضریب همبستگی ارزیابی می‌گردد. براساس نتایج آرایه شده در شکل ۷ میزان ضریب همبستگی ۰٫۹۴۷ است. مقادیر k_1 و k_2 به ترتیب، 3×10^{-6} و 0.816 محاسبه می‌گردند.



شکل ۷: تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با رابطه سرعت پیشنهادی به روش انتگرالی.

۵- مراجع

1. C. A. Kayode, Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design, Chapter 30, Gulf Publishing Company, 2001.
2. W. F. Stevens, Chemical engineering kinetics use in the scale-up of chemical processes, *Ind. Eng. Chem.* 1958, 4, 591-593.
3. G. Booth, The manufacture of organic colorants and intermediates, Society of Dyers and Colourists, 1988.
4. A. Goldschmidt, H. A. Streitberger, BASF Handbook on basic coating technology, Primedia, Hannover, Germany, 2003.
5. O. Levenspiel, Chemical reaction engineering, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38(1999), 4140-4143.
6. W. K. Yuan, M. Kwauk, Reactor engineering: Science, technology and art, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36(1997), 2910-2914.
7. M. H. Smith, High performance pigments, Wiley-VCH verlag G mb H & Co KGaA. Second edition, Chap.11 2002.
8. A. Iqbal, 1,4-diketopyrrolopyrrole pigments, US patent, 4490542, 1998.
9. H. Zollinger, Color chemistry: synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH; 1991. 241-244.
10. A. Shaabani, M. Dabiri, A. Bazgir, K. Gharanjig, Microwave-assisted rapid synthesis of 1,4-diketopyrrolo[3,4-c]-pyrroles' derivatives under solvent-free conditions. *Dyes Pigm.* 71(2006) 68-72.
11. F. Nourmohammadian, S. S. Shamekhi, An efficient pathway to synthesise diketopyrrolopyrrole pigments in ionic liquids. *Lett. Org. Chem.* 10 (2013), 1-5
12. S. S. Shamekhi, F. Nourmohammadian, Crystal phase study of Pigment Red 254 in the presence of ionic liquids. *Prog. Color Colorants Coat.* 5(2012) 1-6.
13. M. Safi, F. Nourmohammadian, S. Norozi, Determination of relative color strength by means of principal component analysis. *J. Color Sci. Tech.* 3 (2009) 189-198.
14. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, Principle of Instrumental analysis, 5th edition, Harcourt, Chap.13-14., 1998.
15. O. Levenspiel, Chemical reaction engineering, Wiley, 3th edition, New York, 1998.
16. M. Ehly, P. J. Gemperline, A. Nordon, D. Littlejohn, J. K. Basford, M. DeCecco, Scale-up of batch kinetic models. *Analytica Chimica Acta.* 595 (2007) 80-88.
17. S. Fogler, Elements of chemical reaction engineering. Pearson Education, Inc., 2006.
18. M. B. Cutlip, M. Shacham, Problem-solving in Chemical engineering with numerical methods, Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ 1999.
19. O. Levenspiel, Chemical reaction engineering, 2nd Ed. Wiley, New York 1972.
20. B. A. Finlayson, Introduction to chemical engineering computing, John Wiley & Sons, Appendix E: Parameter Estimation, 2006.
21. M. Zlokarnik, Scale-Up in chemical engineering, Willey-VCH, Weinheim, 2nd 2006.