

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ



خدا پسندانه ترین ارزش اسلامی خدمت به

فرزندان این عزیزان است

امام خمینی (ره)

۹۵۵۶

بسمه تعالی

دانشگاه شهید بهشتی

گروه شیمی

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

(فوق لیسانس شیمی)

موضوع:

بررسی و سنتز آلکیل فسفات‌ها با استفاده از مواد طبیعی و سنتزی

به راهنمایی:

دکتر باقر مهاجرانی

(پژوهشگاه صنعت نفت)

دکتر محمد صادق خواجوی

(دانشگاه شهید بهشتی)

نگارش:

احمد روزبهانی

۱۳۷۴

۹۵۵۶

شرط است که برآینه زنگار نباشد

علم آینه کاوش فکر است ولیکن

روح استادم شاد که می‌گفت: "برای کمک به ایران عزیز و رهایی از
سلطه استکبار باید درس خواند."
بپاس کلام شیرین این استاد گرامی برخورد لازم دانستم که تحصیل
چیزی جز نیل به اهداف آن بزرگوار نباشد و همیشه توصیه‌های
آن مرحوم را بخاطر داشته باشم.

بیاد استاد ارجمند

مرحوم

دکتر محسن قلمکار معظم

تقدیم به:

الگوی دین [پیامبر مصطفی (ص)]

الگوی معرفت [مرحوم دکتر محسن قلمکار معظم]

الگوی تربیت [پدر و مادر عزیزم]

الگوی معلم [دکتر محمد صادق خواجوی]

الگوی علم [پویندگان حقیقی راه علم]

رییس پژوهشکده شیمی و پتروشیمی

جناب آقای دکتر باقر مهاجرانی

تشکر و قدردانی

در اینجا لازم می‌دانم که از اساتید محترم آقایان دکتر محمد صادق خواجه‌جوی و دکتر باقر مهاجرانی که در انجام این پژوهشنامه راهنمای بنده بودند کمال تشکر را داشته باشم. همچنین، از آقایان دکتر محمد سلیمانی جمارانی و دکتر داریوش فرخانی که در تهیه یکسری مواد اولیه به من کمک کردند قدردانی می‌نمایم.

از پرسنل واحد مواد افزودنی، آقایان احمدی، جلیلی و سوادکوهی و خانمها تهرانی، شهابی نژاد، شایق، حسینی، وحیدی و فاطمی نسب؛ پرسنل واحد آنالیز آقای صیادنژاد، آقای احمدی و خانم جاویدی که در تهیه طیفهای NMR, IR به من کمک کردند صمیمانه تشکر می‌نمایم.

در پایان از زحمات فراوان خانمها منقولی، فعلی، و رجبی که تایپ این پژوهشنامه را به عهده داشتند و آقای حسینی در واحد کامپیوتر کمال سپاس را دارم.

Deliberration and Synthesis

Of Alkyl Phosphates by

Utilization of Natural and Synthethic Materials

Abstract:

In this project , We will discuss the Synthesis and application of monoalkyl and dialkyl phosphates mixture that is intersting from a comercial Standpoint . This mixture is prepared by gradual addition of phosphorus pentaoxide (P_2O_5) at temperature 30 - 80°C , to primany or Secondary aliphatic alcohols ($C_4 - C_{10}$). The acidity of mixture be decreased by means of treatment with zinc Oxide or alkyl amines. Experimental evidences (ASTM D665) indicate that partially nutralized alkyl phosphates ($C_8 - AP - Zn$, $(C_{10} - AP - Zn)$, $C_5C_8 - AP - C_8 - Amine$) are good polar rust inhibitors , and can be used as antirust in turbin Oil. Furthermore , We demonstrate the process for Separation of alkyl phosphates mixtures.

بررسی و سنتز آلکیل فسفات‌ها با استفاده از مواد طبیعی و سنتزی

خلاصه:

در این پروژه، ما سنتز و کاربرد مخلوط مونوودی آلکیل فسفات‌هایی را که از نقطه نظر صنعتی اهمیت دارند؛ شرح می‌دهیم. این مخلوط توسط افزایش تدریجی فسفر پنتوکسید (P_2O_5) در دمای $30-80^{\circ}C$ به الکل‌های آلیفاتیک نوع اول یا دوم تهیه می‌شود (C_4-C_{10}). سپس اسیدیته مخلوط بوسیله برهمکنش با اکسید روی یا آلکیل آمین‌ها کاهش می‌یابد. شواهد تجربی (ASTM D665) نشان می‌دهد که آلکیل فسفات‌های خنثی شده بطور جزئی، بازدارنده‌های ضد زنگ قطبی خوبی هستند ($C_{10} - AP - Zn$, $C_5 - C_8 - AP - C_8 - Amin$, $C_8 - AP - Zn$) و می‌توانند بعنوان ضد زنگ در روغن توربین بکار برده شوند. علاوه بر این، فرآیندی برای جداسازی مخلوط آلکیل فسفات‌ها شرح داده می‌شود.

فهرست عناوینها

صفحه	عنوان
۱	پیشگفتار
۳	مقدمه
	فصل اول: خواص فیزیکی و شیمیایی آلکیل فسفاتها
۶	۱-۱ معرفی آلکیل فسفاتها
۷	۲-۱ نامگذاری آلکیل فسفاتها
۱۰	۳-۱ خواص آلکیل فسفاتها
۱۰	۱-۳-۱ خواص فیزیکی
۱۱	۲-۳-۱ خواص شیمیایی
۱۶	۴-۱ واکنشهای آلکیل فسفاتها
۱۶	۱-۴-۱ هیدرولیز
۱۶	۱-۴-۱ a هیدرولیز تری آلکیل فسفاتها
۱۷	۱-۴-۱ b هیدرولیز مونو و دی آلکیل فسفاتها
۲۵	۲-۴-۱ واکنشهای تشکیل نمک
۲۵	۲-۴-۱ a نمکهای فلزات قلیایی
۲۶	۲-۴-۱ b نمکهای فلزات قلیایی خاکی
۲۷	۲-۴-۱ c نمکهای آمونیوم
۲۸	۳-۴-۱ واکنش با (دی استوکسی یدو) بنزن
۳۲	۴-۴-۱ نوآرای رادیکالی
۳۳	۵-۴-۱ نوآرایی فتوشیمیایی آلیل دی فنیل فسفات
۳۳	۶-۴-۱ واکنش تری استرها با P_2O_5

صفحه	عنوان
۳۴	۱-۴-۷ واکنش تراکمی مونو آلکیل فسفاتها با اکسیرانها
۳۴	۱-۴-۸ واکنش استرهای نوع سوم با $POCl_3$
۳۵	۱-۴-۹ سولفونه شدن فسفات استرها
۳۶	۱-۴-۱۰ قطعه قطعه شدن تری استرها در اثر تابش
	فصل دوم: روشهای عمومی تهیه آلکیل فسفاتها
۴۰	۲-۱ مقدمه
۴۲	۲-۲ فسفریلاسیون الكلها با $POCl_3$
۴۳	۲-۲-۱ استفاده از $POCl_3$ برای تهیه مونو آلکیل فسفاتها
۴۵	۲-۲-۲ استفاده از $POCl_3$ برای تهیه دی آلکیل فسفاتها
۴۷	۲-۲-۳ استفاده از $POCl_3$ برای تهیه تری آلکیل فسفاتها
۴۷	۲-۲-۴ فرونشاندن HCL بوجود آمده بهنگام فسفریلاسیون با $POCl_3$
۴۹	۲-۲-۵ مکانیسم واکنش الكلها با $POCl_3$
۴۹	۲-۳ فسفریلاسیون الكلها با P_2O_5
۵۴	۲-۳-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی فسفر پنتا اکسید
۵۹	۲-۳-۲ مکانیسم واکنش الكلها با P_2O_5
۵۹	۲-۳-۳ شرایط و موارد استفاده از فسفریلاسیون با P_2O_5
۶۲	۲-۴ فسفریلاسیون الكلها با اسید فسفریک - اسید پلی فسفریک

صفحه	عنوان
	فصل سوم: روشهای اختصاصی برای تهیه آلکیل فسفاتها
۶۶	۱-۳ مقدمه
۶۷	۲-۳ روشهای اختصاصی برای تهیه مونوآلکیل فسفاتها
۶۷	۱-۲-۳ هیدرولیز آلکیل فسفریل دی کلریدها
۶۷	۲-۲-۳ واکنش الکلها با سایللیل پلی فسفاتها
۶۸	۳-۲-۳ واکنش آلکیل هالیدها با تترامتیل آمونیوم دی - ترسیو- بوتیل فسفات
۶۹	۴-۲-۳ اکسیداسیون آنیون فسفیت توسط ید
۷۰	۵-۲-۳ خالص سازی از نمونه های مخلوط
۷۰	۶-۲-۳ فسفریلاسیون با اسید پیروفسفریک
۷۱	۷-۲-۳ استفاده از اسید فسفرو و ترکیبات جیوه
۷۳	۸-۲-۳ استفاده از ترکیبات انتقال دهنده گروه فسفریل
۷۷	۳-۳ روشهای اختصاصی برای تهیه دی آلکیل فسفاتها
۷۷	۱-۳-۳ هیدرولیز دی آلکیل فسفریل کلریدها
۷۸	۲-۳-۳ خالص سازی مخلوط آلکیل فسفاتها
۷۹	۳-۳-۳ استفاده از متیل دی کلروفسفات
۸۰	۴-۳-۳ اکسیداسیون دی آلکیل فسفیت ها
۸۲	۵-۳-۳ اکسیداسیون اسید هیپوفسفر و
۸۲	۶-۳-۳ استفاده از فسفر عنصری و کمپلکس مس
۸۳	۷-۳-۳ استفاده از ترکیبات انتقال دهنده گروه فسفریل
۸۵	۴-۳ روشهای اختصاصی برای تهیه تری آلکیل فسفاتها
۸۵	۱-۴-۳ استفاده از فسفراکسی کلرید (POCl_3)

صفحه	عنوان
۸۶	۳-۴-۲ اکسایش تری آلکیل فسفیت ها
۸۸	۳-۴-۳ اکسایش فسفر عنصری
۸۹	۳-۴-۴ تهیه انول فسفاتها
۸۹	۳-۴-۵ تهیه دی آلکیل -t- بوتیل فسفاتها
۹۰	۳-۴-۶ تهیه تری استرهاى مختلط
	فصل چهارم: کاربرد آلکیل فسفاتها
۹۳	۴-۱ مقدمه
۹۴	۴-۲ کاربرد ترکیبات آلی فسفر در پلاستیکها
۹۶	۴-۳ کاربرد ترکیبات آلی فسفر در ترکیبات نفتی
۹۷	۴-۳-۱ مواد افزودنی به روغنها
۱۱۱	۴-۳-۲ مواد افزودنی به گازوئیل
۱۱۲	۴-۴ کاربرد ترکیبات آلی فسفر بعنوان سیالهای هیدرولیک وزیست کشها
۱۱۳	۴-۵ ترکیبات آلی فسفر بعنوان سورفکتانت
۱۱۵	۴-۶ ترکیبات آلی فسفر بعنوان عوامل شناور ساز
۱۱۸	۴-۷ ترکیبات آلی فسفر بعنوان حلال
۱۱۹	۴-۷-۱ شیمی استخراج
۱۲۱	۴-۷-۲ استخراج فلزات قلیایی و قلیایی خاکی
۱۲۱	۴-۷-۳ استخراج ایتريم، لانتانوم ولانتانیدها
۱۲۲	۴-۷-۴ استخراج تیتانیوم، زیرکنیم وهافنیم
۱۲۲	۴-۷-۵ استخراج اکتینیدها
۱۲۲	۴-۷-۶ کاربرد در استخراج دیگر فلزات

صفحه	عنوان
۱۲۳	۴-۸ کاربرد دیگر آلکیل فسفاتها
۱۲۵	۴-۹ کاربردهای اختصاصی تعدادی از آلکیل فسفاتها
	فصل پنجم: بخش تجربی - سنتز آلکیل فسفاتها و بررسی خواص بازدارندگی آنها
۱۳۱	۵-۱ مقدمه
۱۳۲	۵-۲ آزمایشهای انجام شده برای بهینه سازی شرایط واکنش
۱۳۳	۵-۳ تغییر نسبتهای مولی الکل و P_2O_5
۱۳۹	۵-۴ فسفریلاسیون الکلهای نوع اول
۱۴۱	۵-۵ فسفریلاسیون الکلهای نوع دوم
۱۴۲	۵-۶ روش جداسازی مخلوط C_8 -AP توسط استخراج
۱۴۶	۵-۷ تهیه C_8 -MAP با استفاده از $POCl_3$
۱۵۱	۵-۸ روش جداسازی مخلوط C_7 -AP توسط استخراج
۱۵۱	۵-۸-۱ استفاده از حلال دی بوتیل اتر
۱۵۵	۵-۸-۲ استفاده از حلال آمیل الکل
۱۵۶	۵-۹ جداسازی سایر نمونه های تهیه شده
۱۶۲	۵-۱۰ تهیه نمکهای آلکیل فسفاتها
۱۶۲	۵-۱۰-۱ تهیه نمکهای روی - استفاده از ZnO
۱۶۶	۵-۱۰-۲ تهیه نمکهای روی - استفاده از $ZnCl_2$
۱۶۷	۵-۱۰-۳ تهیه نمکهای روی C_n -DAP
۱۷۴	۵-۱۰-۴ تهیه نمک، روی بیس (مونوآلکیل دی هیدروژن فسفات)
۱۸۰	۵-۱۰-۵ خنثی سازی مخلوط C_{11} -AP بطور جزئی
۱۸۲	۵-۱۱ تهیه نمکهای آمونیوم

صفحه	عنوان
۱۸۲	۵-۱۱-۱ تهیه نمکهای C_8 -MAP- Di- C_8 -Amin
۱۸۳	۵-۱۱-۲ تهیه نمک C_7 -DAP- C_8 -Amin
۱۸۸	۵-۱۱-۳ تهیه نمک C_6 -DAP - ۲ - C_{10} - AE
۱۹۴	۵-۱۲ فسفریلاسیون روغن کرچک
۱۹۷	۵-۱۳ فسفریلاسیون الکل‌های مخلوط
۱۹۹	۵-۱۴ نتایج آزمایشهای ضد زنگ
۲۰۰	ضمیمه I تفسیر طیفهای IR و NMR
۲۰۵	ضمیمه II چگونگی تعیین عدد اسیدی کل (TAN)
۲۰۷	ضمیمه III آزمایش ضد زنگ (Anti Rust)
۲۱۳	ضمیمه IV روغن کرچک (Castor oil)
۲۱۵	فهرست منابع و مأخذ

پیشگفتار

پژوهشنامه حاضر گزارش جامعی از خواص فیزیکی و شیمیایی، روشهای تهیه و کاربردهای صنعتی استرهای اسید فسفریک می باشد. علاوه بر این، در بخش تجربی (فصل ۵)، فسفات استرها به روشی تهیه می شوند که از لحاظ صنعتی اهمیت خاصی دارد. در این روش، الکل‌های مختلف توسط فسفر پنتاکسید به مخلوطی از مونوودی آلکیل فسفات تبدیل شده که پس از خنثی سازی آنها (بوسیله اکسیدروی و یا آمینهای آلیفاتیک) می توانند بعنوان عوامل ضد زنگ در روغنهای توربین بکار برده شوند.

این پژوهشنامه دارای پنج فصل می باشد:

در فصل اول، خواص فیزیکی و شیمیایی آلکیل فسفات‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. در این فصل آلکیل فسفات‌ها بعنوان استرهای اسید فسفریک معرفی شده و سه نوع مختلف استر مورد انتظار بتفضیل شرح داده شده است.

در فصل دوم، روشهای عمومی تهیه آلکیل فسفات‌ها معرفی شده و مزایا و معایب هر کدام

از آنها شرح داده شده است. در این فصل سه روش کلی (فسفریلاسیون الكلها با $POCl_3$ ، P_2O_5 و H_3PO_4) مطرح شده و مثالهایی در هر مورد آورده شده است.

در فصل سوم، روشهای اختصاصی برای تهیه این استرها مطرح شده و واکنشهای مربوطه به تفصیل مورد بررسی قرار گرفته اند. کاربردهای اختصاصی ترکیبات خالص فسفات استرها ایجاب می کند که روشهای اختصاصی برای تهیه این دسته مواد وجود داشته باشد.

در فصل چهارم، کاربردهای مختلف آلکیل فسفاتها مورد بررسی قرار گرفته و شرایط کاربرد ترکیبات مذکور شرح داده شده است. در این فصل مواد افزودنی که به روغنها اضافه می شوند تعریف شده و در این زمینه عوامل ضد زنگ بطور جامعی معرفی شده اند.

در فصل پنجم، کارهای عملی انجام شده برای تهیه فسفات استرها به روش صنعتی معرفی گردیده و همچنین خصوصیت ضد زنگ محصولات بدست آمده مورد بررسی قرار گرفته است.

در این فصل یک روش جداسازی مهم برای تهیه ترکیبات خالص مونو و دی استرها بکار برده شده است که در این رابطه نتایج قابل توجهی بدست آمده است. همچنین ترکیبی با فرمولاسیون مشخص تهیه شده که علاوه بر پخش شدن کامل آن در روغن پایه ۳۰ می تواند با غلظت ۰/۰۵ درصد بعنوان ضد زنگ خیلی مناسب در روغنهای توربین بکار برده شود.

احمد روزبهانی

تهران، ۱۳۷۴