

۱۵۳۹۷

آقا رهنما

زرقانی

۹ علم، مهندسی

= دانشگاه تهران =
دانشکده علوم

پایان نامه :

برای دریافت درجه فوق لیسانس شیمی

موضوع :

تولید نیمه صنعتی فسفرتری کلرید

استاد راهنما :

جناب آقای دکتر مهدی قنبدی

نگارش :

علی شریف پاقلعه

= مهرماه ۱۳۷۰ =

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم به :

تمامی شهداء

وتقدیم به :

برادر شهیدم " حسین " ، دانش آموز سال سوم ریاضی فیزیک ،
اگرچه استعداد فراگیری علم را در حد بسیار بالایی داشت اما شوق
به دفاع از ارزشهای اسلامی و مرزهای میهن، او را در کسوت بسیج
در سال ۱۳۶۱ به جبهه‌های نبرد کشانند و در عملیات فتح خرمشهر
(بیت المقدس) به افتخار شهادت نائل گردید . باشد که ما
بازماندگان در جهت تحقق اهداف آن عزیزان ، سعی و تلاش
وافر نمائیم .

لم يشكر المخلوق لم يشكر الخالق

== == == == == == == == == ==

سپاس خداوندی را که ما را بر سر سیر و کنجکاو وی در آفاق و انفس و کشف اسرار و مخلوقاتش را نموده است . شکر و سپاس قا درعلیمی را که بر بندهٔ حقیرش منت نهاده و توفیق آموختن و تفحص را به او ارزانی داشته است .

خداوند! تو را شکرگزارم که به من توفیق دادی تا تحت راهنمایی ها ، ارشادات و مساعدت های بندهٔ خوبت جناب آقای دکتر مهدی قندی بتوانم این پروژه را با همه مخاطرات و مواضعی که در پیش راه بود به اتمام برسانم .

با تشکر فراوان از ایشان که با احاطهٔ علمی و شجاعت عملی شان به بنده فهما نند که جهت رسیدن به خود کفایی و پیشرفت تحقیقاتی کشور و خدمت به بندگان خدا با یدسختیها و مخاطرات را به جان و دل خرید و تلاش مجدانه کرد .

از جناب آقای دکتر حمید مدرس استاد محترم دانشگاه پلی تکنیک که طی دورهٔ فوق لیسانس بیشتر در رسها را از ایشان گرفته ام و در مورد فصل آخر این پروژه از راهنمایی مفید ایشان برخوردار بوده ام کمال تشکر را دارم .

از مساعدت های دوست بزرگوارم آقای مجید همزه لوی مربی آزمایشگاه شیمی فیزیک دانشکده علوم و آقایان مهندس واحدی ، طولابی ، ملکی ، اسما عیلی و چوپا نکاره تشکر می شود .

چکیده

تهیه ترکیب فسفرتری کلرید با استفاده از واکنش فسفر سفید (زرد) و گاز کلردر فاز محلول و در مقیاس آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفت . پس از انتخاب مناسب ترین روش و انتخاب بهترین شرایط کوشش در جهت طراحی واحد نیمه صنعتی انجام شد و توانستیم در این راستا به تولید ۱۰ کیلوگرم در ساعت با خلوص ۹۹/۵ درصد برسیم .

ABSTRACT

The Preparation of phosphorous trichloride by the reaction of white phosphorous and Chlorine gas in Solution Phase on the Laboratory Scale was Studied. After the Selection of the best method and Optimization of the Conditions, the production on the pilot plant scale was designed and Carried out Successfully . Therefore, we were led to the production of 10 Kg/hour with the Purity of 99.5%.

فهرست مطالب

صفحه	موضوع
۱	مقدمه
۲	فصل ۱- مواد اولیه
۲	۱-۱- خواص فیزیکی فسفر
	۱-۲- خواص فیزیکی فسفر سفید
۷	۱-۳- فسفر قرمز و خواص فیزیکی آن
۹	۱-۴- فسفر قهوه‌ای
۹	۱-۵- فسفر سیاه
۱۳	۱-۶- تهیه صنعتی فسفر
۱۸	۱-۷- خواص شیمیایی فسفر
۲۱	۱-۸- مصارف و کاربردهای فسفر
۲۲	۱-۹- خواص فیزیکی کلر
۲۵	۱-۱۰- خواص شیمیایی کلر و مصارف آن
۲۹	۱-۱۱- تهیه صنعتی کلر
۳۴	فصل ۲- محصول فسفر تری کلرید
۳۴	۲-۱- هالیدهای فسفر
۳۵	۲-۲- خواص فیزیکی فسفر تری کلرید
۳۶	۲-۳- خواص شیمیایی فسفر تری کلرید
۴۲	۲-۴- مصارف و کاربردهای فسفر تری کلرید

۴۸	فصل ۳ - نکات ایمنی بهداشتی و طرز صحیح کار با مواد اولیه و محصول
۴۸	۳-۱ - نکات ایمنی و بهداشتی سفر سفید
۵۱	۳-۲ - نکات ایمنی و بهداشتی کلر
۵۳	۳-۳ - نکات ایمنی و بهداشتی سفر تری کلرید
۵۴	۳-۴ - تجهیزات حفاظت انفرادی
۵۶	۳-۵ - کمکهای اولیه و اضطراری
۵۹	۳-۶ - اصول و مراقبتهای لازم
۶۰	۳-۷ - انبارداری و انتقال کلر
۶۱	۳-۸ - مشخصات انبار کلر
۶۲	۳-۹ - نکات مورد توجه در هنگام استفاده از کلر
۶۳	۳-۱۰ - مواد مناسب جهت مخازن نگهداری کلر
۶۶	۳-۱۱ - سیستم لوله کشی گاز کلر
۶۷	۳-۱۲ - مخازن نگهداری سفر سفید
۶۸	۳-۱۳ - نحوه انتقال سفر سفید
۶۹	۳-۱۴ - انبار نگهداری سفر سفید
۷۱	۳-۱۵ - مخازن نگهداری سفر تری کلرید
۷۳	۳-۱۶ - مشخصات انبار سفر تری کلرید
۷۴	۳-۱۷ - سیستمهای انتقال سفر تری کلرید
۷۵	۳-۱۸ - کنترل و مراقبتهای سیستم تولید

۷۷	۱۹-۳ - ملاحظات ایمنی و مراقبتهای پیشگیرانه در کل سیستم تولید
۸۰	فصل ۴ - روشهای تهیه فسفر تری کلرید
۸۰	۴-۱ - تهیه فسفر تری کلرید از طریق سنگ فسفات
۸۳	۴-۲ - تهیه فسفر تری کلرید از طریق فروسفور
۸۴	۴-۳ - اساس تهیه فسفر تری کلرید از فسفر قرمز
۸۵	۴-۴ - اساس کلرزنی مستقیم فسفر سفید (زرد)
۸۹	۴-۵ - اساس کلرزنی فسفر زرد حل شده در یک حلال
۹۲	۴-۶ - روش عملی تهیه فسفر تری کلرید از فسفر قرمز
۹۸	۴-۷ - روش عملی تهیه فسفر تری کلرید از طریق کلرزنی مستقیم فسفر سفید (زرد)
۱۰۲	۴-۸ - آزمایشهای مقدماتی روش کلرزنی فسفر حل شده در یک حلال
۱۰۲	۴-۸-۱ - آزمایش مربوط به اندازهگیری حلالیت فسفر در فسفر تری کلرید
۱۰۳	۴-۸-۲ - آزمایشهای مربوط به تعیین مکانیسم واکنش
	۴-۹ - روش عملی تهیه فسفر تری کلرید از طریق کلرزنی فسفر زرد حل شده در فسفر
۱۰۶	تری کلرید
۱۰۷	۴-۹-۱ - آزمایش اول - تهیه فسفر تری کلرید با استفاده از راکتور کروی (بالون)
۱۱۱	۴-۹-۲ - آزمایش دوم - تهیه فسفر تری کلرید با استفاده از راکتور استوانه‌ای ژاکت دار
۱۱۷	فصل ۵ - سیستم پایلوت و محاسبات لازم
۱۱۷	۵-۱ - بررسی واکنشش تولید
	۵-۲ - واکنشهای گاز - مایع

مقدمه :

فسترتری کلریداز مهمترین هالیدهای فسفرویکی از حد واسطه‌های بسیار مهم صنعتی است. تقریباً " ماده‌ها و لیه اکثر ترکیبات ارگانو فسفره‌ای می‌باشد که کاربردهای مختلف و وسیعی دارند. این ماده در بعضی از کشورهای بروشه‌های مختلف تولید می‌گردد. عدم وجود تکنولوژی تهیه آن در ایران و نیاز مبرم کشور به مشتقات مختلف آن، ما را بر آن داشت تا در این جهت تلاش کنیم. ضمن مطالعات وسیع در این راستا و انجام تعدادی از روشهای تولید در آزمایشگاه، نهایتاً " روش کلرزی فسفرزرد به منظور تولید نیمه صنعتی برگزیده شد. در این رساله خواص شیمیایی، فیزیکی و کاربردهای هر یک از مواد اولیه و محصول در حد ضرورت آمده است. نظریه اینکه این دسته از مواد جزء مواد شیمیایی خطرناک و سمی می‌باشند لذا چگونگی انتقال و نگهداری، طرز کار و نوع احتیاطات و مراقبتهای بهداشتی لازم مورد بحث واقع شده است. سپس ضمن اشاره عملی به شیوه‌های مختلف تولید، امتیازات روش برگزیده شده ذکر گردیده، و در نهایت چگونگی واکنشهای گاز-مایع، خصوصیات راکتور و سایر قسمت‌های سیستم تولید با ختمار آورده شده است.

فصل ۱

مواد اولیه

نظربه اینکه هدف از انجام این پروژه تولید فسفرتری کلرید در مقیاس نیمه صنعتی می باشد لذا باید خواص فیزیکی و شیمیایی مواد اولیه فرآیند، طرز کار با آنها و کیفیت تهیه، خلوص و نحوه انتقال هر یک مورد توجه قرار گیرد. همچنین باید میزان مسمومیت و اثرات محیطی آنها دقیقاً مشخص گردد تا در طراحی و تاسیس سیستم تولید دچار مشکل نشویم. فسفر و کلردوماده اولیه تهیه فسفرتری کلرید می باشد، که در این فصل بطور اجمال مورد بحث قرار می گیرند.

۱- فسفر^۱

۱-۱ خواص فیزیکی فسفر

فسفر با عدد اتمی ۳۰/۹۸ در گروه V A جدول تناوبی در زیر نیتروژن قرار دارد. فراوانترین شکل طبیعی این عنصر با هسته پایدار $^{31}_P$ با اسپین هسته ۵/۰ واحد بوه بوده و دارای چندین فرم را دیواکتیومی باشد که مهمترین آنها $^{32}_P$ با نیمه عمر ۱۴/۳ روز است.

فسفر ابتدا توسط یک کیمیاگر^۲ عرب بنام الکسید بکپل^۳ در قرن دوازدهم میلادی کشف گردید (۱).

اولین بار در سال ۱۶۶۹ در غرب یک تاجر بنام هنیگ براندت^۴ در پی توسعه ثروتش از طریق تبدیل کردن فلزات به طلا بود. در حین یکی از آزمایش

1- Phosphorus

2- Alchemist

3- Alchid Bechil

4- Hennig Brandt

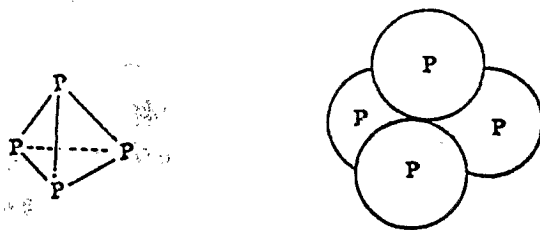
بر روی ادرار، فسفرسفید کشف شد. برای سالیان دراز روش تهیه این عنصر به علت تواناییش در درخشش و ایجاد سریع شعله در هنگام قرار گرفتن در معرض هوا، کاملاً سری بوده است. در ابتدا نام فسفر به هر ماده‌ای که در شب درخشش داشت گفته می‌شد. هر چند این اسم بعدها محدود به عنصر فسفر شد.

فسفردارای آلوتروپی‌های سفید، قرمز، سیاه و قهوه‌ای می‌باشد. دو شکل سیاه و قهوه‌ای از اهمیت کمتری برخوردارند و بیشتر در کارهای تحقیقاتی و آزمایشگاهی کاربرد دارند (۲).

۱-۲ خواص فیزیکی فسفرسفید

مهمترین شکل شناخته شده آن، فسفرسفید α یا فسفر زرد است که بصورت کریستالهای مکعبی شفاف تبلور می‌شود و دانسیته آن $1/82$ گرم بر سانتی متر مکعب است. در $44/13C^{\circ}$ به یک مایع شفاف ذوب می‌شود. فسفرسفید تجارتنی $99/9$ درصد خالص است و برنگ زرد کم‌رنگ می‌باشد ولی بحالت مایع بصورت کاهی رنگ دیده می‌شود. این رنگ به علت وجود ناخالصی‌های کلوئیدی فسفر قرمز می‌باشد که به مقدار کم در فسفرسفید پراکنده شده است (۲) علاوه بر مواد غیر قابل حل نظیر اکسیدها و اکسی‌اسیدهای فسفر که به علت اکسایش فسفر بوجود آمده و در سطح فسفر سفید جمع می‌شوند، ناخالصی‌های دیگر مثل آرسنیک و مقدار بسیار جزئی هیدروکربن در این ماده وجود دارند. برای حذف ترکیبات فسفره از محلول رقیق اسید سولفوریک و پتاسیم بی‌کرومات استفاده می‌شود. با تقطیر فسفرسفید در خلأ، تخلیص آن صورت می‌گیرد. مذاب فسفر بر راحتی فوق سرد شده و حتی تا $76/93^{\circ}C$ -

پایدار است (۴). در این دما مایع فسفر سریعاً " به شکل هگزاگونال ، با دانسیته $1/88$ گرم بر سانتی متر مکعب متبلور می‌گردد ، که به آن فسفر سفید B می‌گویند . با مطالعات برایش ^۱ الکترونی انجام شده بر روی فسفر در حالت کمازو مطالعات اشعه X انجام شده در حالت مایع مشخص گردیده است که ملکول فسفر سفید بصورت چهاروجهی منظم P_4 می‌باشد . در زیر شکل ساختمانی آن آمده است :



شکل ۱-۲-۱- ساختار ملکول P_4

در دماهای پایین تر از $800^\circ C$ تفکیک بخار P_4 به ملکولهای P_2 بسیار ناچیز است و بستگی به فشار دارد . در دمای $900-1200^\circ C$ تفکیک بیشتر انجام می‌شود معادله زیر ثابت تعادل تفکیک را بر حسب فشار (ملکولهای P_2 و P_4 بصورت تابعی از دمای مطلق ارائه می‌دهد (۱) :

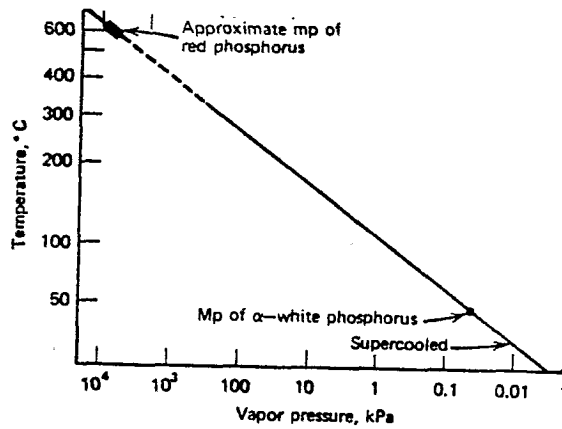
$$\text{Log } K_{atm} = \text{Log} \frac{P_{P_2}^2}{P_{P_4}} = 7/5787 - \frac{11489}{T}$$

ملکول P_2 نیز به اتمهای P با حالت پایه با ترم طیفی $\frac{3}{2} S^4$ تفکیک می‌شود و انرژی تفکیک با زاویه هر مول ۱۱۶ کیلوکالری می‌باشد . فشار تصعید فسفر سفید با معادله زیر داده شده ، که با مقادیر تجربی توافق خوبی دارد .

-
- 1- Diffraction studies
 - 2- Regular tetrahedron

$$\text{Log } P_{\text{mmHg}} = 1/198 - (3/084 \times 10^{-3}) T + 2/7762 \text{ Log } T - \frac{2/641 \times 10^3}{T}$$

بر اساس این معادله ، فشار تصعید فسفر سفید α برابر با ۴۳٪ میلی متر جیوه در 25°C است . فشار بخار مایع فسفر نسبت به دما در دیاگرام زیر نشان داده شده است . (۶) نقاطی که در دیاگرام بصورت نقطه چین رسم شده ، مربوط به تبدیل فسفر سفید به فسفر قرمز می باشد .



نمودار ۱-۲-۱- تغییرات فشار بخار فسفر بر حسب دما

ظرفیت حرارتی فسفر سفید در 25°C برابر با $22/18 \text{ cal/mol}$ و معادله آن چنین

$$C_p = 13/615 + 2/872 \times 10^{-2} T$$

فشار بخار مایع فسفر در محدوده 45°C تا 350°C بوسیله معادله زیر داده می-

شود :

$$\text{Log } P_{\text{mmHg}} = 18/8192 - (1/074 \times 10^{-3}) T + 3/906 \text{ Log } T - \frac{3/216 \times 10^3}{T}$$

دانسیته و ویسکوزیته مایع خالص فسفر و اثر دما روی این خواص با معادلات زیر داده می‌شود. در این معادلات d دانسیته بر حسب گرم بر سانتی متر مکعب و η ویسکوزیته بر حسب سانتی پواز و t بر حسب درجه سانتی گراد می‌باشد. (۱)

وقتی محدوده دمای 10°C تا 280°C باشد تغییرات دانسیته بر حسب درجه حرارت بصورت معادله زیر است:

$$d = 1/7862 - (9/195 \times 10^{-4}) t$$

و در محدوده دمای 20°C تا 140°C معادله ویسکوزیته بر حسب درجه حرارت بصورت زیر می‌باشد:

$$\text{Log } \eta = -1/3879 + \frac{514/4}{273/2+t}$$

وقتی که مایع فسفر با آب اشباع شده باشد بر روی ویسکوزیته و دانسیته آن اثر می‌گذارد. در 50°C که کمی بالاتر از نقطه ذوب فسفر می‌باشد در صورت اشباع بودن از آب دانسیته از $1/740$ را به $1/737$ گرم بر سانتی متر مکعب می‌رسد و در همین دما ویسکوزیته از $1/694$ به $0/967$ سانتی پواز تغییر می‌کند. تغییرات دانسیته و ویسکوزیته مایع فسفر اشباع شده با آب با معادلات زیر داده می‌شود:

وقتی که محدوده دمای 45°C تا 95°C باشد برای دانسیته داریم:

$$d = 1/782 - (9 \times 10^{-4}) t$$

و برای ویسکوزیته در محدوده دمای فوق داریم:

$$\eta = 2/314 - (9/65 \times 10^{-3}) t + (1/279 \times 10^{-3}) t^2 - (5/76 \times 10^{-6}) t^3$$

مایع فسفر سفید در فشار اتمسفر در 280°C می‌جوشد. فشار و دمای بحرانی آن $82/26$ و 95°C اتمسفر می‌باشد و البته به جهت تبدیل شدن به فسفر قرمز در این محدوده دمای مایع فسفر دیده نمی‌شود هر چند که در دماهای بالا پیدا می‌شود. هدایت الکتریکی مایع فسفر در 25°C برابر 4×10^{-7} mohs/cm یعنی در حدود