

### تهیه و تولید صنعتی اسیدها و بازها

هدف‌های رفتاری: پس از پایان این فصل از هنرجو انتظار می‌رود که بتواند:

- تهیه‌ی صنعتی سولفوریک اسید و کاربرد آن را توضیح دهد.
- تهیه‌ی صنعتی آمونیاک و کاربرد آن را توضیح دهد.
- تهیه‌ی صنعتی نیتریک اسید و کاربرد آن را توضیح دهد.
- تهیه‌ی صنعتی سدیم هیدروکسید و کاربرد آن را توضیح دهد.
- تهیه‌ی صنعتی سدیم کربنات و کاربرد آن را توضیح دهد.
- تهیه‌ی صنعتی هیدروکلریک اسید و کاربرد آن را توضیح دهد.

#### ۱-۳- مقدمه

در این فصل با فرآیند تولید چند ترکیب مهم مانند سولفوریک اسید، آمونیاک، نیتریک اسید، سدیم هیدروکسید، کلر، سدیم کربنات و هیدروکلریک اسید آشنا می‌شوید. این ترکیبات از تعداد محدودی مواد اولیه شامل هوا، گاز طبیعی، سنگ آهک، نمک طعام، گوگرد و آب به دست می‌آیند و به نوبه‌ی خود در تهیه‌ی مواد شیمیایی و در بسیاری از شاخه‌های صنعت نیز کاربرد دارند که به آن‌ها اشاره می‌شود. در ضمن می‌توان دریافت که صنایع شیمیایی چگونه تکامل می‌یابند. عوامل اصلی که تأثیر زیادی بر توسعه‌ی صنایع شیمیایی دارند، کشف روش‌های جدید، یافتن مواد خام در دسترس و پیشرفت تکنولوژی می‌باشند. با پیشرفت تکنولوژی واحدهای بزرگی از صنایع شیمیایی احداث شده است که مواد جانبی حاصل از بعضی فرآیندهای آن‌ها به عنوان ماده‌ی اولیه در سایر فرآیندها مورد استفاده قرار می‌گیرد. کنترل چنین واحدهای تولیدی امری پیچیده است، به ویژه که باید به حفاظت محیط زیست از آلودگی نیز توجه شود. امروزه بهینه کردن کلیه‌ی شرایط تولید و ارتباط فرآیندها با هم فقط با استفاده از کامپیوتر امکان پذیر است.

#### ۲-۳- تهیه‌ی صنعتی سولفوریک اسید

تهیه‌ی سولفوریک اسید به روش مجاورت<sup>۱</sup> از اوایل قرن بیستم متداول شد؛ اما در سال‌های اخیر، به دلیل مسائل مربوط به بحران انرژی و آلودگی‌های زیست محیطی، تغییراتی در جهت بهبود این روش انجام گرفته است. مراحل مختلف فرآیند جدید به شرح زیر است:

(۱) تولید  $\text{SO}_2$ : گوگرد مذاب را در دمای  $1000^\circ\text{C}$  -  $950^\circ\text{C}$  به درون یک کوره که هوای خشک در آن جریان دارد، می‌پاشند. در نتیجه گوگرد می‌سوزد و گوگرد دی‌اکسید تشکیل می‌گردد.



گاز حاصل را تا دمای  $42^\circ C$  سرد می‌کنند.

(۲) تبدیل  $SO_2$  به  $SO_3$ : واکنش اکسایش  $SO_2$  به قرار زیر است.

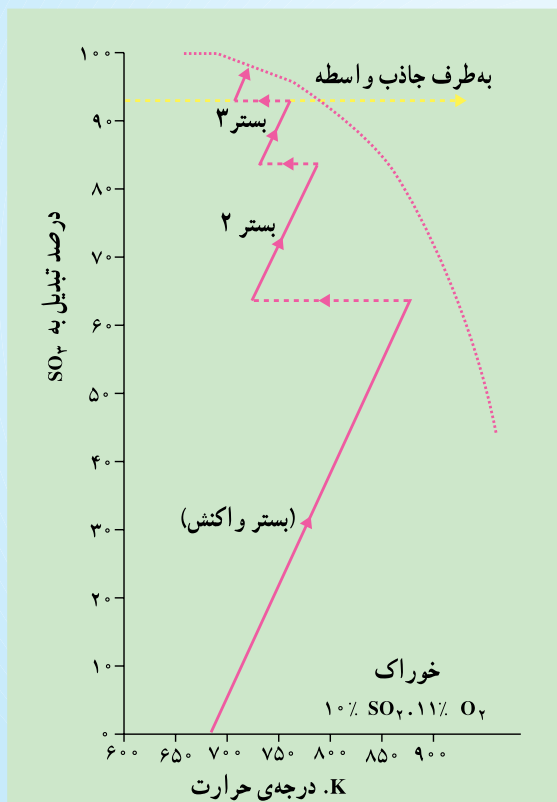


این واکنش گرماده بوده و با کاهش حجم همراه است. بنابراین افزایش فشار محیط و پایین آوردن دما، طبق اصل لوشاتلیه، تولید  $SO_3$  را زیاد می‌کند. به همین دلیل برای افزایش سرعت واکنش، نمی‌توان دما را از حد معینی بالاتر برد و لذا باید از کاتالیزگر برای بالا بردن سرعت استفاده کرد. از این رو واکنش در مجاورت وانادیم پنتا اکسید ( $V_2O_5$ ) انجام می‌شود. برای این که راندمان تهیه  $SO_3$  بالا باشد دماهای بین  $400^\circ C$  الی  $600^\circ C$  مناسب است.

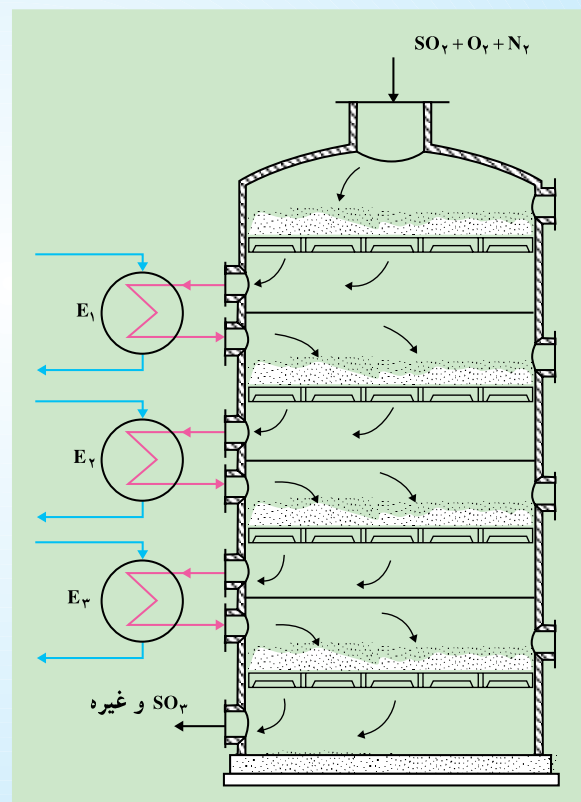
## مطالعه‌ی آزاد



در تولید  $SO_3$ ، دما باید بین  $400^\circ C - 600^\circ C$  نگه داشته شود. این عمل به این صورت انجام می‌شود که مخلوط  $SO_2$  و هوا از روی چهار بستر کاتالیزگر عبور می‌کند به طوری که بعد از عبور از هر بستر توسط مبدل حرارتی خنک شده و بر بستر بعدی جریان می‌یابد. درصد تبدیل در هر مرحله در نمودار نشان داده شده است (شکل ۲-۳).



شکل ۲-۳- نمودار درصد تبدیل  $SO_2$  به  $SO_3$



شکل ۳-۱- تبدیل  $SO_2$  به  $SO_3$  در یک رآکتور چهار بستره

مخلوط پس از عبور از سه مرحله، حاوی ۹۵٪  $SO_3$  است. میزان  $SO_3$  باقی مانده در این مرحله برای آزاد شدن در هوا مناسب نیست زیرا بیش از استاندارد محیط زیست است. برای حل این مشکل یک برج جذب واسطه، پس از سه مرحله اولیه، برای جذب  $SO_3$  به کار می رود. بنابراین گاز باقی مانده عاری از گوگرد تری اکسید، از روی بستر چهارم کاتالیزگر عبور می کند تا تقریباً تمامی آن به  $SO_3$  تبدیل می شود و بدین ترتیب راندمان تبدیل  $SO_3$  به  $SO_3$  بالاتر از ۹۹/۵٪ خواهد بود.

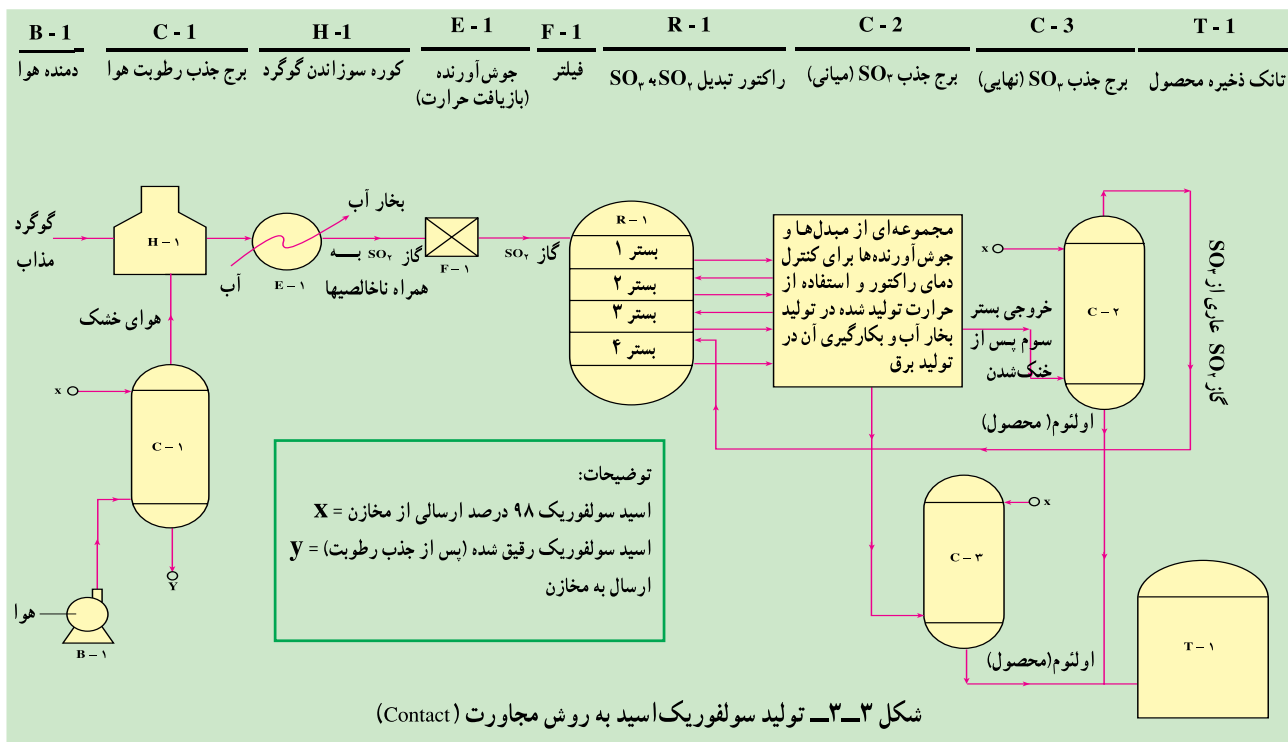
**۳) جذب  $SO_3$  و تبدیل آن به سولفوریک اسید:** با جذب  $SO_3$  به وسیله ی آب، سولفوریک اسید به دست می آید که معادله ی واکنش آن به شکل زیر است:



باید دانست که در صنعت عملاً از آب برای تولید سولفوریک اسید استفاده نمی شود، زیرا واکنش آن به شدت گرماده است و انجام آن بسیار خطرناک است. از این رو عمل جذب  $SO_3$  را توسط سولفوریک اسید ۹۸٪ انجام می دهند تا پیرو سولفوریک اسید به دست آید. این اسید را اولئوم نیز می نامند.



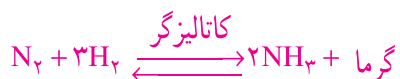
گرمای حاصل از واکنش بالا توسط خنک کننده ها (شکل ۳-۳) خارج می شود. چون تمام مراحل فوق گرمازا هستند، در سال های اخیر توانسته اند روشی را به کار برند تا این گرما به انرژی الکتریکی یا مکانیکی تبدیل شده و از اتلاف آن جلوگیری به عمل آید و اجرای آن بیش تر مقرون به صرفه باشد.



کاربردهای سولفوریک اسید: سولفوریک اسید یکی از پرکاربردترین و مهم‌ترین اسیدهای صنعتی است. به طوری که کم‌تر صنعتی را می‌توان یافت که در آن از این اسید استفاده نشود. بعضی از کاربردهای این اسید عبارت‌اند از: تهیه هیدروکلریک اسید، تهیه کودهای شیمیایی (آمونیم سولفات)، پلاستیک‌ها، الیاف، رنگ‌ها و نیز استفاده در پیل‌ها.

### ۳-۳- تهیه آمونیاک

در دهه‌ی اول قرن بیستم، از ترکیب مستقیم نیتروژن هوا و گاز هیدروژن (روش هابر)، آمونیاک در مقیاس صنعتی به دست آمد. مهم‌ترین تئوری مطرح شده در روش هابر توجه به وضعیت تعادل واکنش زیر برای به دست آوردن بهترین راندمان است.



واکنش تشکیل آمونیاک گرماده است، از این رو با کاهش دما به سمت راست پیش‌رفت می‌کند. همچنین چون چهار مول گاز اولیه به دو مول گاز آمونیاک تبدیل می‌شود و با کاهش حجم روبه‌رو می‌شویم لذا، با افزایش فشار نیز می‌توان بر مقدار تولید آمونیاک افزود.

تأثیر دما و فشار را بر واکنش تعادلی سنتز آمونیاک، در جدول ۳-۱ مشاهده می‌کنید.

جدول ۳-۱- درصد آمونیاک در حال تعادل

فشار atm \ دما °C	۱۰	۵۰	۱۰۰	۲۰۰	۴۰۰	۶۰۰	۱۰۰۰
۲۰۰	۵۰/۷	۷۳/۵	۸۱/۵	۸۹/۰	۹۴/۶	۹۵/۴	۹۸/۳
۳۰۰	۱۴/۷	۳۹/۶	۵۲	۶۶/۷	۷۹/۷	۸۴/۲	۹۲/۶
۴۰۰	۱۳/۹	۱۵/۴	۲۵/۱	۳۸/۸	۵۵/۴	۶۵/۲	۷۹/۸
۵۰۰	۱/۲	۵/۶	۱۰/۶	۱۸/۳	۳۱/۹	۴۲/۲	۵۷/۵

در دمای پایین، سرعت واکنش تولید آمونیاک بسیار ناچیز است که این از نظر اقتصادی مطلوب نیست؛ به همین جهت از کاتالیزگر استفاده می‌شود و همچنین، چون ایجاد فشار بالا نیز از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست باید شرایط دما و فشار در حد معینی باشد. از سوی دیگر بهترین شرایط اقتصادی در صنعت، راندمان بالاتر و قیمت پایین‌تر برای محصول است. با توجه به این عوامل، متداول‌ترین شرایط تولید آمونیاک در صنعت دمای  $400^\circ\text{C}$  و فشار  $100\text{ atm}$  و کاتالیزگر مورد استفاده، آهن همراه پتاسیم هیدروکسید می‌باشد.

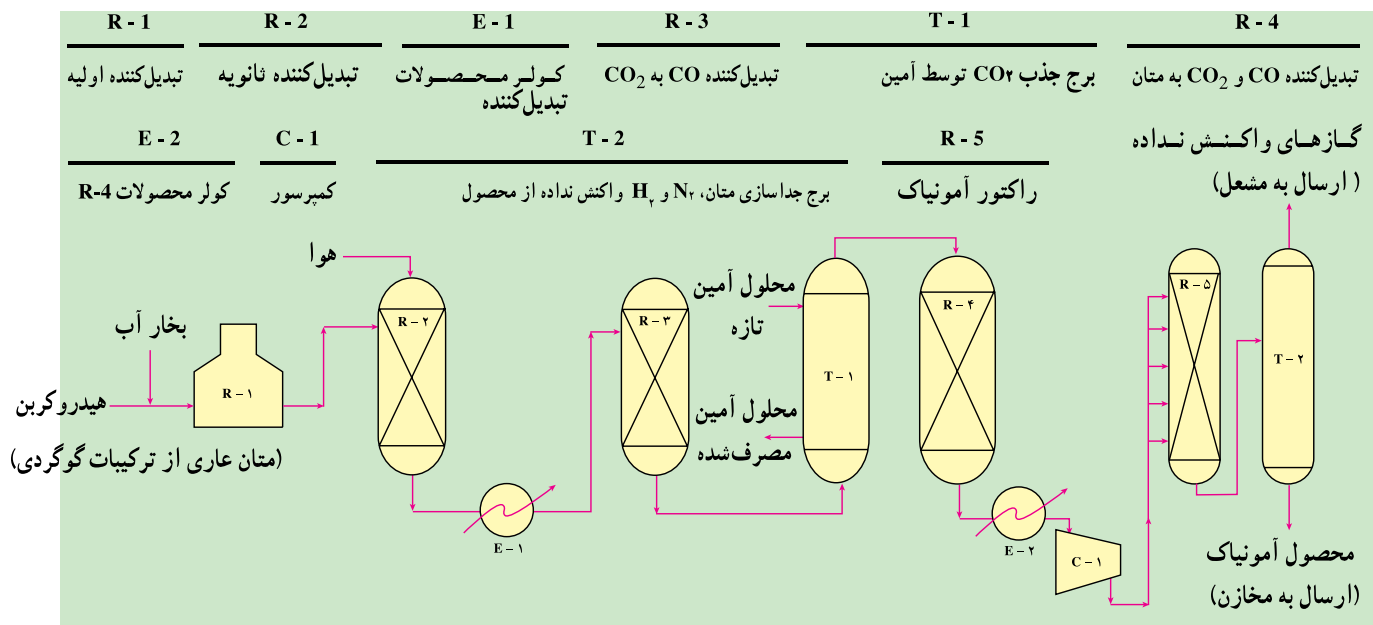
**چگونگی تهیه مواد اولیه برای تولید آمونیاک:** در صنعت برای تولید آمونیاک نیتروژن مورد نیاز را از هوا می‌گیرند و هیدروژن را نیز با یکی از سه روش زیر تهیه می‌کنند.

– الکترولیز آب

– تولید گاز سنتز<sup>۱</sup> از متان و سپس جدا کردن هیدروژن آن

۱- مخلوط گازی که عمدتاً از CO و H<sub>2</sub> تشکیل شده است را گاز آب یا گاز سنتز گویند.

– تولید گاز سنتز از نفتا و سپس جدا کردن هیدروژن آن  
 با توجه به این که روش‌های دوّم و سوم از نظر صنعتی حائز اهمیت بیشتری است به شرح آن می‌پردازیم.  
 ● تهیه‌ی هیدروژن از متان یا نفتا: در صورتی که از این هیدروکربن‌ها استفاده شود برای جلوگیری از مسموم شدن کاتالیزگر ابتدا باید گوگردزایی شوند سپس هیدروژن طی سه مرحله‌ی زیر به دست می‌آید (به شکل ۳-۴ توجه کنید).



شکل ۳-۴ – تولید گاز سنتز و سپس آمونیاک از هیدروکربن‌ها

مرحله‌ی ۱) (تبدیل‌کننده اولیه) گاز طبیعی (CH<sub>4</sub>) و یا نفتا (در این جا نفتا را به صورت C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> نمایش می‌دهیم) طبق واکنش‌های گرماگیر زیر به H<sub>2</sub>، CO و CO<sub>2</sub> تبدیل می‌شوند.

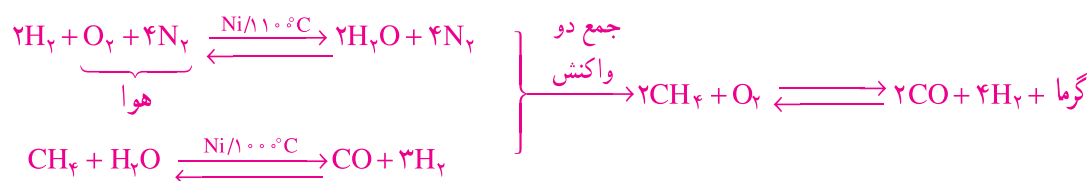


از نفتا:

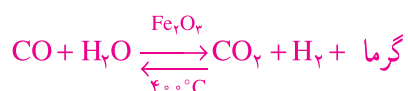


با وجود آن که نفتا در مقایسه با گاز طبیعی، مقدار بیشتری هیدروژن تولید می‌کند، امروزه استفاده از متان، از نظر اقتصادی بیش تر مقرون به صرفه است. زیرا گاز طبیعی ارزانتر از نفتا است. در این مرحله واکنش در لوله‌های باریک راکتور انجام می‌شود. یعنی متان بعد از گوگردزایی با بخار آب مخلوط شده و از روی کاتالیزگر Ni در فشار ۳۰ اتمسفر عبور می‌کند. گازهای خروجی از این مرحله شامل CO، CO<sub>2</sub>، H<sub>2</sub>، H<sub>2</sub>O و حدود ۹٪ متان می‌باشد.

مرحله ۲) (تبدیل کننده ثانویه) چون برای تولید آمونیاک، نسبت حجمی نیتروژن به هیدروژن بایستی برابر ۱ به ۳ باشد در این مرحله، با تزریق هوا به درون جریان گاز حاصل از مرحله اول و با انجام واکنش های زیر که در واقع سوختن ناقص متان است:



از یک سو نسبت مورد نظر را به دست می آورند و از سوی دیگر مقدار متان موجود در مخلوط را به کم تر از ۱٪ می رسانند. مرحله ۳) در این مرحله CO موجود در گاز با بخار آب ترکیب شده و به CO<sub>۲</sub> تبدیل و سپس توسط محلول قلیایی جذب می شود (شکل ۳-۴).



چون تبدیل CO به CO<sub>۲</sub> گرماده است برای آن که تبدیل کامل صورت گیرد، لازم است عملیات در درجه حرارت پایین انجام شود (به جدول ۳-۲ توجه کنید). ضمناً در نتیجه ی این واکنش هیدروژن بیش تری حاصل می شود که در فرآیند کلی سودمند می باشد.

جدول ۳-۲- ثابت تعادل واکنش تبدیل CO به CO<sub>۲</sub> (واکنش مرحله ی سوم)

دما (°C)	ثابت تعادل
۱۲۷	$2/07 \times 10^2$
۱۷۷	$1/19 \times 10^2$
۲۲۷	$7/28 \times 10$
۲۷۷	$4/67 \times 10$
۳۲۷	$3/14 \times 10$
۳۷۷	$2/20 \times 10$
۴۲۷	$1/59 \times 10$
۵۲۷	$9/03$
۷۲۷	$3/75$
۹۲۷	$1/97$
۱۱۲۷	$1/20$
۱۳۲۷	$8/19 \times 10^{-1}$
۱۵۲۷	$6/04 \times 10^{-1}$

به دلیل تأثیر نامطلوب کربن مونوکسید و کربن دی‌اکسید بر کاتالیزگر تولید آمونیاک، این مواد باید قبل از شروع واکنش تولید آمونیاک از سیستم خارج شوند. کربن دی‌اکسید را می‌توان از طریق روش‌های فیزیکی یا شیمیایی جدا نمود. معمولاً در این فرآیند از روش شیمیایی استفاده می‌شود. واکنشگرهای به کار برده شده عبارت‌اند از:

۱- محلول قلیایی ( $K_2CO_3$ )



۲- آمین (مونو یا دی‌تانول آمین)



فرآیندهای مذکور در نتیجه عبور گاز از برج‌های جذب انجام می‌شود. در نهایت آخرین باقی‌مانده‌ی کربن مونوکسید توسط هیدروژن در مجاورت نیکل به متان تبدیل می‌گردد و در نتیجه مقدار  $CO_2$  و  $CO$  به کم‌تر از ۲ ppm خواهد رسید:



مخلوط گازی ( $N_2 + 3H_2$ ) که ناخالصی‌های آن جدا شده است به واحد سنتز فرستاده می‌شود و آمونیاک به دست می‌آید.

قسمتی از مخلوط گازهای هیدروژن و نیتروژن وارد رآکتور، که دمای آن  $380 - 450^\circ C$  است، می‌شود. بقیه‌ی گاز سرد شده، در نقطه‌ی C برای پایین آوردن درجه حرارت به داخل رآکتور تزریق می‌گردد. گاز خروجی از نقطه‌ی B، دارای ۱۵٪ آمونیاک است که متراکم شده و جدا می‌گردد. به نحوه‌ی تبادل حرارت خوراک و محصول در شکل توجه کنید. کاربردهای آمونیاک: مهم‌ترین مصرف آمونیاک در تهیه‌ی آمونیم نیترات، آمونیم سولفات، نیتریک اسید و اوره است که همگی از مواد اولیه‌ی کودهای نیتروژن‌دار می‌باشند. شکل ۳-۵ نمایانگر مصارف آمونیاک است.

### ۳-۴- تهیه‌ی نیتریک اسید

در صنعت معمولاً نیتریک اسید را از آمونیاک، به کمک هوا و آب، به دست می‌آورند. تبدیل آمونیاک به نیتریک اسید طی سه مرحله انجام می‌گیرد (شکل ۳-۶):

(۱) اکسایش آمونیاک به کمک کاتالیزگر:

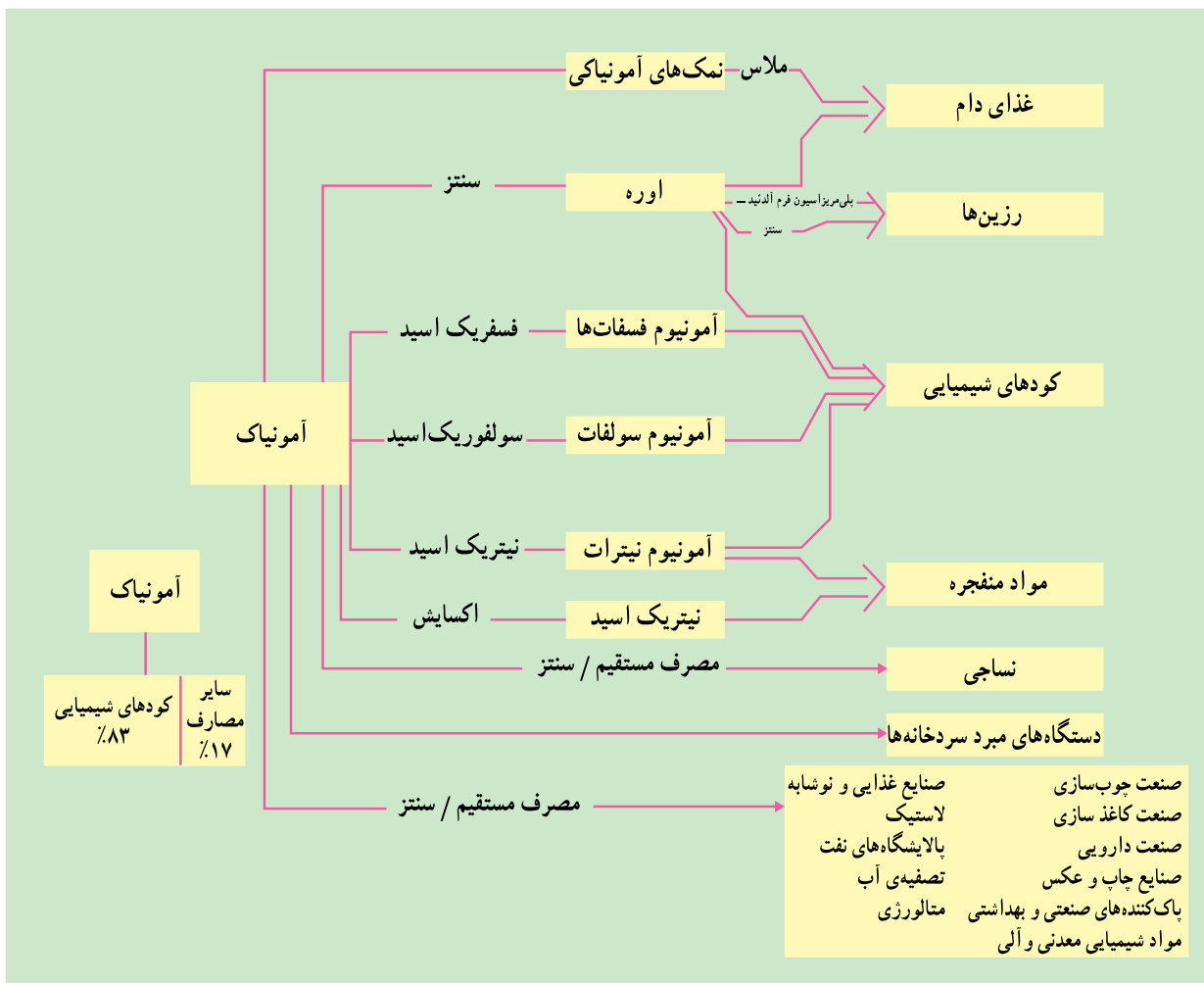


(۲) اکسایش  $NO$  به  $NO_2$ :



(۳) انحلال  $NO_2$  در آب و تبدیل آن به نیتریک اسید:





شکل ۵-۳- مصارف آمونیاک

مخلوط آمونیاک خشک (بدون آب) و هوا را که قبلاً تا  $100^{\circ}\text{C}$  گرم شده است از روی کاتالیزگر پلاتین/ رودیم عبور می‌دهند. این مخلوط حاوی  $10\%$  آمونیاک و  $90\%$  هوا می‌باشد. علاوه بر واکنش مطلوب مرحله‌ی اول، ممکن است واکنش‌های جانبی زیر نیز صورت گیرند.



به منظور افزایش بازده تولید نیتریک اسید باید شرایط (سرعت جریان گازها و دمای دستگاه) را به گونه‌ای کنترل کرد که تا حد امکان واکنش‌های جانبی اتفاق نیفتند.

واکنش‌های (۲) و (۳) گرماده هستند و سرعت کمی دارند و همزمان انجام می‌شوند. متأسفانه تا کنون کاتالیزگر مناسبی برای افزایش کارایی آن‌ها، که مقرون به صرفه نیز باشد، شناخته نشده است. به دلیل سرعت پایین، این واکنش‌ها در برج‌های بزرگ انجام

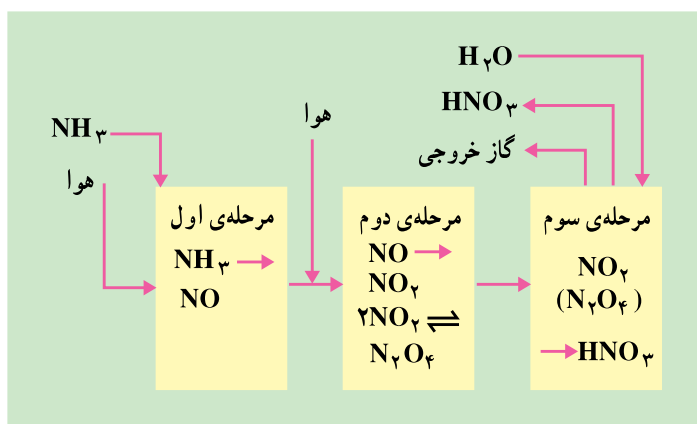


می‌شوند تا زمان بیش‌تری برای برخورد بین مولکولی داشته باشند. با توجه به اثر حرارت بر روی واکنش گرماده (۲) بایستی مخلوط NO و هوا را با اضافه کردن آب از چندین مبرّد عبور داد که در نتیجه‌ی عمل اکسایش، NO به NO<sub>۲</sub> تبدیل شود. به دلیل حضور آب، NO<sub>۲</sub> تولید شده با آب اسید رقیق می‌دهد. سپس مخلوط، به یک ستون جذب که آب از آن عبور می‌کند، وارد می‌شود. محصول خروجی از پایین برج حاوی ۵° تا ۶° نیتریک اسید است. ضمناً NO و NO<sub>۲</sub> باقیمانده در خروج از سری برج‌های جذب شیمیایی با محلول سود خنثی می‌شوند تا از وارد شدن آن‌ها به هوا و ایجاد آلودگی جلوگیری شود. با آب‌گیری از نیتریک اسید ۶° توسط منیزیم نیترات، می‌توان نیتریک اسید ۹۵٪ به‌دست آورد. بدین ترتیب که مخلوط را از داخل برجی که به‌وسیله‌ی Mg(NO<sub>۳</sub>)<sub>۲</sub> خشک و بدون آب تبلور، پر شده است، عبور می‌دهند. اسید با درجه‌ی خلوص ۹۵٪ به‌دست می‌آید (شکل ۳-۷).

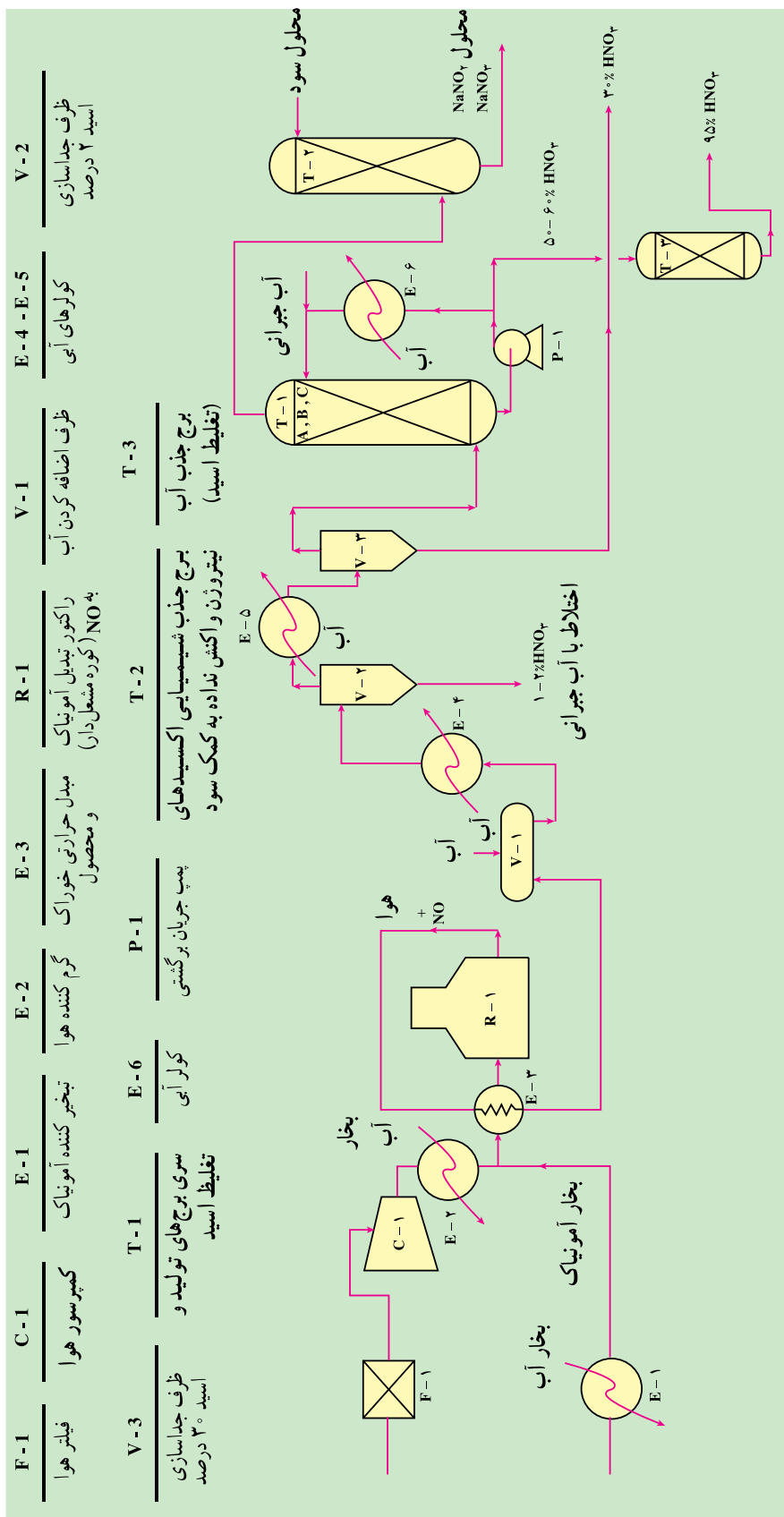
**کاربردهای نیتریک اسید:** از مهم‌ترین مصارف نیتریک اسید، تهیه‌ی نیترات‌های آلی و معدنی است. این اسید در ترکیب با آمونیاک به‌راحتی به آمونیم نیترات تبدیل می‌شود. سایر موارد مصرف آن نیز عبارت‌اند از: در تولید کودهای شیمیایی نیتروژن‌دار، تولید مواد منفجره، تهیه‌ی تیزاب سلطانی، در صنعت رنگ‌سازی، در تولید پلاستیک و ...

### ۵-۳- صنایع کلرقلیایی<sup>۱</sup>

یکی از صنایع قابل اهمیت صنایع کلرقلیایی است. واژه‌ی کلرقلیایی به تولید کلروسدیم هیدروکسید (NaOH) اشاره می‌کند، ولی در اکثر موارد شامل تهیه‌ی سدیم کربنات نیز می‌شود. محصولات این صنعت موارد گسترده‌ای دارند که در جدول ۳-۳ خلاصه شده‌اند:



شکل ۳-۶- فرآیند تهیه‌ی نیتریک اسید



شکل ۷-۳- تولید نیتریک اسید

جدول ۳-۳- کاربردهای محصولات کلر قلیایی

کلر	سدیم هیدروکسید	سدیم کربنات
حلال‌ها	مواد معدنی	تهیه‌ی سدیم سولفات
پلی‌وینیل کلرید	مواد آلی	شیشه
کاغذ سازی	کاغذ سازی	الیاف
کلرو آلکان‌ها	صابون سازی	پاک‌کننده‌های قلیایی
مواد معدنی کلردار		کاغذ سازی

۱-۵-۳- تهیه‌ی سدیم هیدروکسید و کلر: روش اصلی تولید سود و کلر الکترولیز محلول نمک طعام است. الکترولیز انرژی الکتریکی زیادی لازم دارد، ولی چون ماده‌ی اولیه آن، یعنی سدیم کلرید، در اکثر نقاط جهان با درجه‌ی خلوص نسبتاً بالایی وجود دارد، این روش قابل توجه است و کاربرد زیادی دارد. واکنش‌های انجام یافته در الکترولیز محلول نمک طعام:

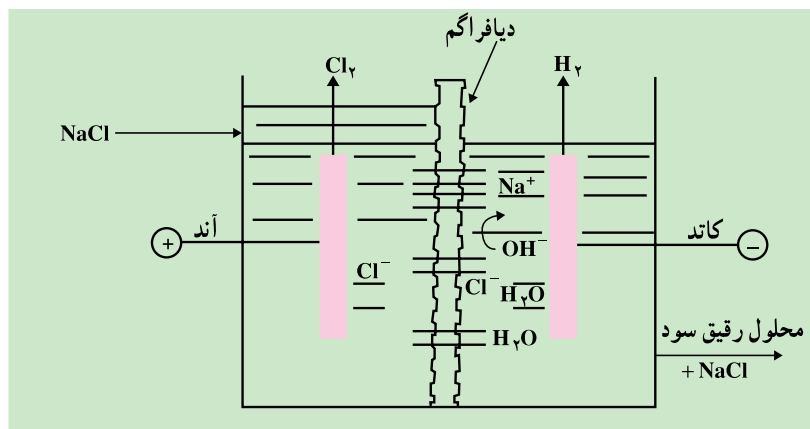


حداقل ولتاژ برای انجام این واکنش در دمای  $95^\circ\text{C}$  معادل  $2/23$  ولت می‌باشد ولی با توجه به ولتاژ اضافی کاتد و آند و مقاومت داخلی سلول الکترولیت در عمل بیش از این مقدار لازم است.

یک محصول جانبی الکترولیز، هیدروژن است که در مقایسه با سایر روش‌های تولید آن، ارزش اقتصادی چندانی ندارد.

سل‌های الکترولیز که برای تهیه‌ی سود و کلر به کار می‌روند سه نوع است: دیافراگمی، غشایی و جیوه‌ای.

● سل دیافراگمی: همان‌طور که در شکل ۸-۳ نشان داده شده است در سل الکترولیز دیافراگمی آند و کاتد توسط یک دیافراگم از جنس پنبه نسوز<sup>۱</sup> از یکدیگر جدا شده‌اند. امروزه آند را از تیتانیوم پوشیده شده با روتنیم و کاتد را از فولاد می‌سازند.



شکل ۸-۳- سل الکترولیز دیافراگمی

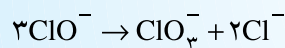
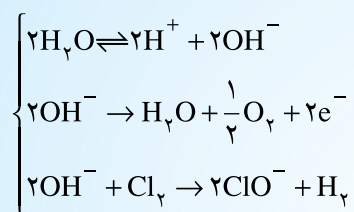
علاوه بر واکنش‌های اصلی انجام شده در مجاورت کاتد و آند، واکنش‌های جانبی نیز صورت می‌گیرد که باعث پایین آوردن بازده فرآیند می‌شوند.

## مطالعه‌ی آزاد

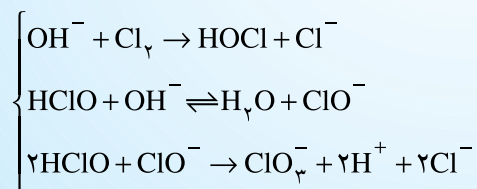


واکنش‌های جانبی که در دستگاه الکترولیز انجام می‌پذیرد، به صورت زیر است:

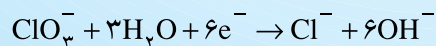
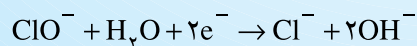
در آند: تعدادی از یون‌های  $\text{OH}^-$  موجود در آب از قسمت کاتد و از جدار دیافراگم به طرف آند حرکت می‌کنند و در آنجا طبق واکنش‌های زیر منجر به تشکیل اکسیژن و یون‌های  $\text{ClO}_3^-$  می‌شوند. هر قدر مقدار  $\text{OH}^-$  موجود در کاتد بیش تر باشد این عملیات بیش تر صورت می‌گیرد:



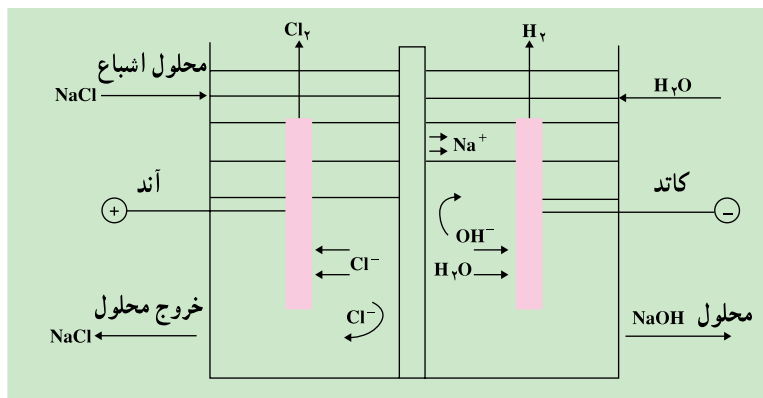
یا:



در کاتد:  $\text{ClO}_3^-$  و  $\text{ClO}^-$  هر دو به صورت زیر کاهش می‌یابند.



- **سل غشایی:** این سلول‌های الکترولیز از دو قسمت آند و کاتد که توسط غشایی از یکدیگر جدا شده‌اند تشکیل شده‌اند (شکل ۹-۳). لایه‌ی جداکننده، یک غشاء مبادله‌کننده‌ی یونی است. در یک غشاء کاتیونی بسیار خوب تنها یون‌های مثبت عبور می‌کنند، به همین دلیل، ابتدا خالص‌سازی الکترولیت (توسط مبادله‌کننده‌های یونی) انجام می‌گیرد تا غلظت یون‌های  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$  موجود در آب‌نمک به حداقل برسد. به این ترتیب در ظرف الکترولیز تنها یون‌های  $\text{Na}^+$  امکان عبور از غشاء را خواهند داشت در نتیجه واکنش‌های مطلوب الکترولیز (قبلاً شرح داده شده است) انجام می‌گیرد.
- **سل جیوه‌ای:** در سل الکترولیز جیوه‌ای، آند از تیتانیم ساخته شده و در محلول آب‌نمک شناور است و کاتد از جیوه

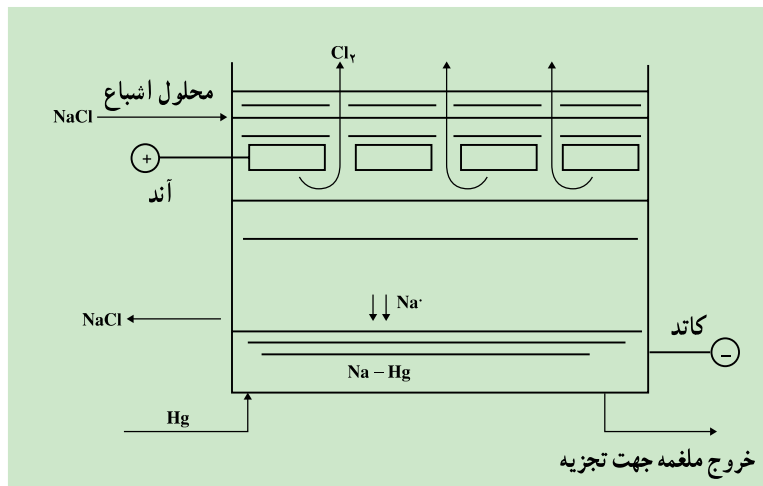


شکل ۳-۹ سلول الکترولیز غشایی

تشکیل شده است و به صورت لایه‌ای نازک با شیب کم، که حرکت آن را تسهیل می‌کند، در ته ظرف الکترولیز جریان دارد (شکل ۳-۱۰). در آند کلر به دست می‌آید و در کاتد یون سدیم جذب جیوه شده و به صورت ملغمه یا آلیاژ Na/Hg در می‌آید. ملغمه‌ی سدیم پس از خروج از سل الکترولیز به دستگاه‌های تجزیه‌کننده منتقل شده و در حضور آب به جیوه، سود و هیدروژن تبدیل می‌گردد.



جیوه‌ی حاصل جهت استفاده‌ی مجدد به ظرف الکترولیز برگردانده می‌شود.



شکل ۳-۱۰ سل جیوه‌ای

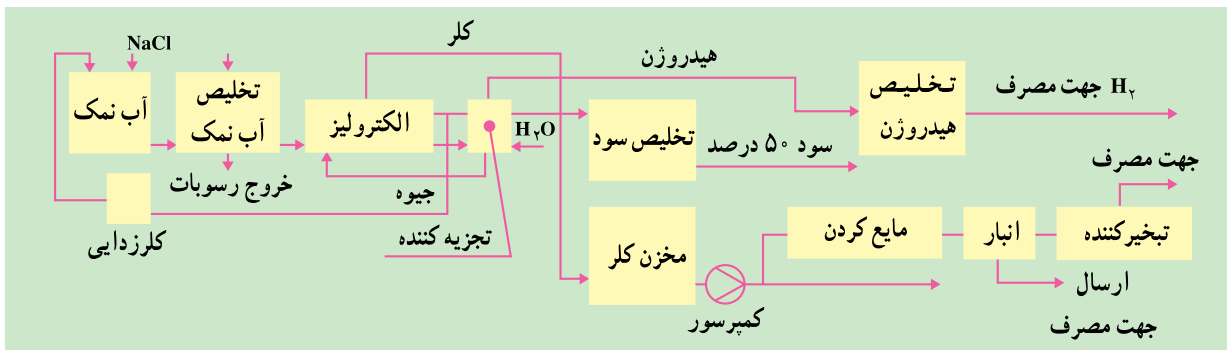
▲ در یک واحد تولید کلر قلبایی نیز بایستی قبل از ورود به سلول الکترولیز خالص سازی آب نمک انجام گیرد زیرا ناخالصی‌های موجود در آن (مانند یون‌های  $\text{Ca}^{2+}$ ،  $\text{Mg}^{2+}$ ،  $\text{Fe}^{3+}$  و  $\text{SO}_4^{2-}$ ) به الکترودها و غشاءها آسیب می‌رساند.

▲ کلر با خلوص حدود ۹۷٪ به دست می‌آید که با آب سرد شده و با عبور از محلول سولفوریک اسید ۹۸٪ خشک می‌شود و تحت فشار مایع شده و در تانک‌های فولادی نگهداری می‌شود.

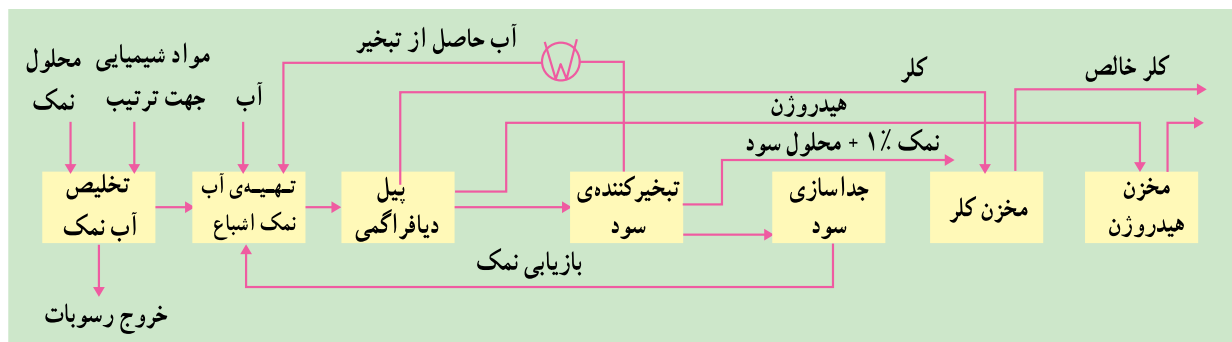
▲ محلول سدیم هیدروکسید در نتیجه‌ی تغلیظ در تبخیرکننده‌های نیکلی با غلظت ۵۰ تا ۷۰٪ به دست می‌آید. شکل‌های ۳-۱۱ و ۳-۱۲ نمودار این فرآیند را نشان می‌دهند.

▲ از میان انواع سل‌های الکترولیز، سل غشایی از نظر نداشتن مشکلات زیست محیطی و سلامتی بهتر است. سل جیوه به دلیل وجود جیوه بسیار خطرناک است زیرا تنفس بخارات جیوه یا تماس جیوه با پوست موجب سرطان می‌شود. سل‌های

دیافراگمی (پنبه‌نسوز) نیز اولاً به تدریج در محلول آب نمک تخلخل خود را از دست داده و ثانیاً تماس زیاد کارگران با پنبه نسوز موجب بیماری‌های پوستی و تنفسی می‌گردد.



شکل ۱۱-۳- خط تولید به روش جیوه



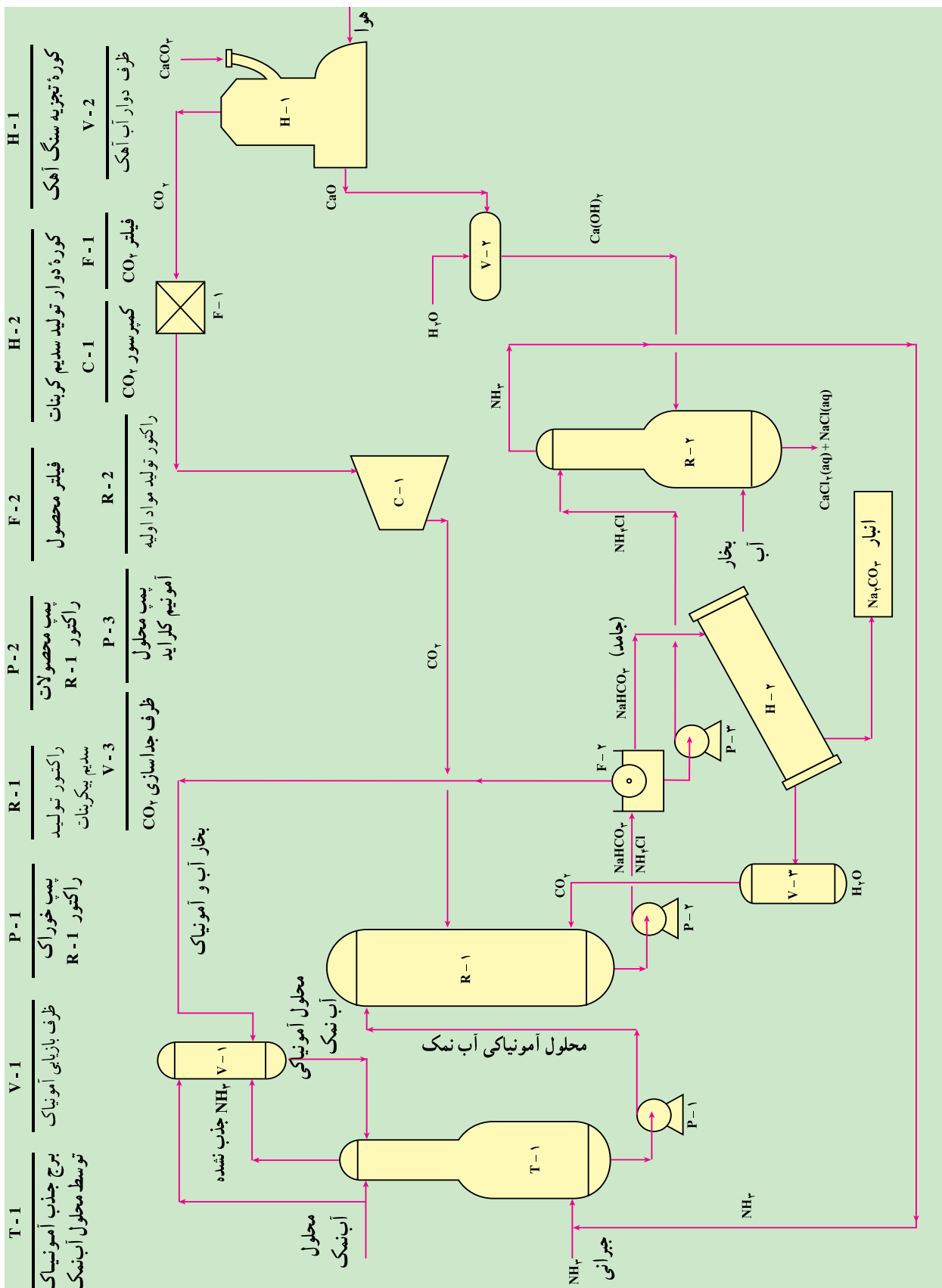
شکل ۱۲-۳- خط تولید به روش دیافراگم



۲-۵-۳- **تهیه سدیم کربنات:** امروزه سدیم کربنات عموماً طبق روش سلوئی<sup>۱</sup> (شیمی دان بلژیکی) تولید می‌شود. مواد اولیه در این روش سنگ آهک و نمک طعام است و محصولات نیز سدیم کربنات و کلسیم کلرید هستند. واکنش کلی این روش به صورت زیر است:



این واکنش به طور مستقیم طبق معادله‌ی بالا انجام نمی‌شود بلکه طی چند مرحله انجام می‌گیرد. شکل ۱۳-۳ شمای کلی این فرآیند را نشان می‌دهد.



شکل ۱۳-۲ تولید کربنات سدیم با فرآیند سلوی

شرح فرآیند تهیه‌ی سدیم کربنات : مراحل اصلی انجام این فرآیند عبارت است از :

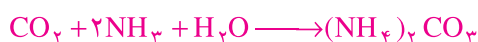
(۱) تهیه‌ی آب‌نمک خالص و اشباع : قبل از شروع واکنش، آب‌نمک تهیه شده را تخلیص می‌کنند تا عاری از یون‌های  $Mg^{2+}$  و  $Ca^{2+}$  شود. زیرا این یون‌ها رسوب کرده و باعث انسداد لوله‌ها می‌شوند.

(۲) آمونیاکی کردن آب‌نمک : آب‌نمک خالص را در مجاورت گاز آمونیاک قرار می‌دهند تا بدین ترتیب عمل جذب آمونیاک توسط محلول صورت گیرد. (T-1)

(۳) تهیه‌ی گاز  $CO_2$  از تجزیه‌ی حرارتی سنگ آهک (H-1) و (V-2) :



(۴) وارد کردن گاز  $CO_2$  در محلول آب‌نمک و آمونیاک (R-1) :



(۵) کلسینه کردن سدیم بیکربنات حاصل (H-2) و (R-2) :



همان‌طور که در شکل ۱۳-۳ و واکنش‌های انجام شده نشان می‌دهد، گازهای مصرفی  $NH_3$  و  $CO_2$  از واکنش‌های بالا به‌دست می‌آید و به فرآیند برگردانده می‌شود که برگشت این مواد به‌عنوان تأمین بخشی از خوراک واحد ارزش بالای این روش را از نظر اقتصادی توجیه می‌کند.

## ۳-۶- هیدروکلریک اسید

هیدروژن کلرید (HCl) گازی است بی‌رنگ که در آب حل شده و تقریباً به‌طور کامل تفکیک می‌شود و به‌عنوان یک اسید قوی (هیدروکلریک اسید) عمل می‌کند. از حل شدن هیدروژن کلرید در آب گرما تولید می‌شود.

در حال حاضر HCl را از روش‌های زیر به‌دست می‌آورند :

(۱) واکنش مستقیم هیدروژن و کلر

(۲) به‌عنوان محصول جانبی فرآیند کلردار کردن فرآورده‌های آلی

(۳) به‌صورت محصول جانبی فرآیند تولید سدیم سولفات

● تهیه‌ی هیدروکلریک اسید از هیدروژن و کلر:



این واکنش از نوع زنجیره‌ای با راندمان بالاست که مراحل آن به‌شرح زیر است :



۱- مرحله‌ی آغازی



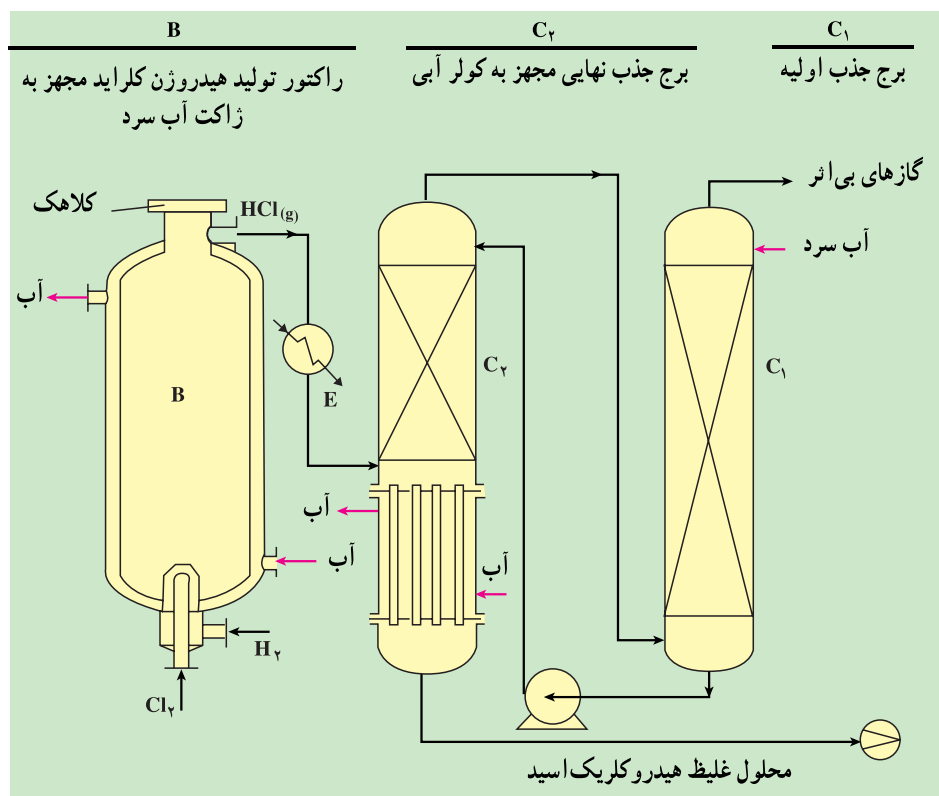
## ۲- مرحله‌ی انتشار



## ۳- مرحله‌ی پایانی



چون واکنش تولید هیدروکلریک اسید گرماده است باعث بالا رفتن دمای واکنش‌گرها و محصولات می‌شود تا حدی که نور سفید تشعشع می‌کنند. وسیله‌ای که در آن، این واکنش با شعله‌ای سبزرنگ در دمای  $240^\circ\text{C}$  انجام می‌شود. «مشعل<sup>۱</sup>» نامیده می‌شود. این رآکتور به شکل استوانه و از جنس فولاد زنگ نزن و یا تیتانیوم ساخته می‌شود و توسط جریان آب از خارج آن سرد می‌شود. یک کلاهک اطمینان روی رآکتور قرار دارد که در مواقع اضطراری باز می‌شود تا گازها خارج شوند. به شکل ۱۴-۳ توجه کنید.



شکل ۱۴-۳- تهیه‌ی هیدروکلریک اسید

با جذب گاز HCl توسط آب، هیدروکلریک اسیدی با غلظت  $2^\circ-3^\circ$  درصد وزنی به دست می‌آید. شایان ذکر است با تقلیل دمای برج جذب می‌توان غلظت اسید را تا  $37\%$  افزایش داد. به روش فوق می‌توان هیدروکلریک اسید با درجه‌ی خلوص بالا تهیه نمود.

● تهیهی HCl از طریق کلردار کردن و یا کلرزدایی ترکیبات آلی: در فرآیند تهیهی بسیاری از ترکیبات کلردار آلی، درصد بالایی از HCl تهیه می‌گردد. واکنش‌های زیر از این جمله‌اند:



● تهیهی HCl به‌عنوان محصول فرعی تولید سدیم سولفات: از ترکیب سولفوریک اسید با نمک طعام در دو مرحله هیدروژن کلرید حاصل می‌شود.



کاربردهای هیدروکلریک اسید: گاز هیدروژن کلرید خشک در ظروف فولادی نگهداری می‌شود درحالی‌که محلول هیدروکلریک اسید را در ظروفی با پوشش داخلی PVC یا پلی‌پروپیلن نگهداری می‌کنند. از هیدروکلریک اسید در تهیهی محصولات کلرداری نظیر  $\text{ZnCl}_2$  و  $\text{NH}_4\text{Cl}$  و کلروپرن استفاده می‌شود. هم‌چنین در صنایع متالورژی، رنگ‌سازی، دباغی و غذایی کاربرد دارد.

### تمرین



- ۱- مراحل فرآیند تهیهی سولفوریک اسید را نام ببرید.
- ۲- واکنش تبدیل  $\text{SO}_2$  به  $\text{SO}_3$  را بنویسید و شرایطی را که منجر به راندمان بالای تولید می‌شود بررسی کنید.
- ۳- فرآیند تبدیل  $\text{SO}_3$  به سولفوریک اسید را بیان کنید.
- ۴- مراحل تهیهی هیدروژن از گاز طبیعی ( $\text{CH}_4$ ) را بنویسید.
- ۵- در تولید هیدروژن، چرا ابتدا هیدروکربن‌ها گوگردزدایی می‌شوند؟
- ۶- برای تهیهی هیدروژن خالص در تهیهی آمونیاک، چرا و چگونه کربن مونوکسید و کربن دی‌اکسید زدوده می‌شود؟
- ۷- مراحل تهیهی نیتریک اسید از آمونیاک را بنویسید.
- ۸- محصولات صنایع کلرقلیایی را نام ببرید.
- ۹- واکنش‌های کاتد و آند در الکترولیز محلول نمک طعام را بنویسید.
- ۱۰- مراحل تهیهی سدیم کربنات را بنویسید.
- ۱۱- هیدروکلریک اسید از چه روش‌هایی به دست می‌آید؟
- ۱۲- چرا هوای خشک در تولید  $\text{SO}_3$  به کار می‌رود؟
- ۱۳- چرا گاز هیدروژن کلرید قبل از ذخیره‌شدن در تانک فولادی، باید خشک شود؟
- ۱۴- تحقیق کنید چرا در الکترولیز محلول نمک طعام ولتاژ لازم در عمل بیش از مقدار تئوری است؟ (به کتاب تجزیه مراجعه کنید)