บทที่ 2

อุตสาหกรรมฟอสจีนและอุตสาหกรรมต่อเนื่อง

2.1 ฟอสจีน (Phosgene) [16]

ฟอสจีนมีชื่อทางเคมีว่า Carbonyl Chloride, Carbon Oxychloride, Chlorofomyle Chloride (Cl_2CO) เป็นสารไม่มีสี , เป็นของเหลวซึ่งมีจุดเดือดต่ำ สารประกอบนี้ถูกเตรียมขึ้นเป็นครั้งแรกในปี 1812 จากปฏิกริยา Photochemical ระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์และคลอรีน (ในภาษา กรีก phosgene = light product) ฟอสจีนอาจเกิดขึ้นได้จากปฏิกริยาที่อุณหภูมิสูงจากการเผาไหม้ของสารละลาย ที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ ฟอสจีนถูกใช้อย่างแพร่หลายเพื่อผลิตสาร Isocyanate ซึ่งใช้ในการผลิต Polyurethane ต่อไป นอกจากนั้นยังใช้ในรูปสาร Chloroformate และ Carbonate สำหรับอุตสาหกรรมยาและสารกำจัดแมลง

2.1.1 คุณสมบัติ

สมบัติทางกายภาพบางประการของฟอสจีนได้ระบุไว้ในตารางที่ 2.1 ที่อุณภูมิห้องและความดันปรกติ จะเป็นสารไม่มีสี ถ้ามีสิ่งสกปรกเจือปนอาจเปลี่ยนเป็นสีเหลืองอ่อนหรือเขียวได้ ฟอสจีนเป็นสารที่มีกลิ่นเฉพาะตัวสามารถสังเกตุได้ชัดเจนแม้จะในระยะแรกของการแพร่กระจาย

โดยทั่วไปแล้ว ฟอสจีนเป็นสารที่ละลายได้ในสาร aromatic aliphatic hydrocarbons chlorinated hydrocarbon และ กรดอินทรีย์ต่าง ๆ รวมทั้ง ester นอกจากนี้ในการแยกฟอสจีนออกจากสารละลายเหล่านี้กระทำได้ง่ายโดยการให้ความร้อนหรือใช้ลมเป่าออก แต่เนื่องจากฟอสจีนมีระดับความเป็นพิษสูง ดังนั้นต้องมีการระมัดระวังเป็นอย่างมากในการปล่อยสารนี้ออกสู่บรรยากาศ

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติบางประการของฟอสจีน

ลักษณะ	ค่า
มวลโมเลกุล	98.92
จุดหลอมเหลว, องศาเซลเซียส	-127.84
จุดเดือด (ที่ 101.3 kPa = 1 atm), องศาเซลเซียส	7.84
ความหนาแน่น ณ จุดวิกฤติ, กรัม 1 ลบ.ซม.	0.52
ความดันวิกฤติ, MPa	5.68
ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ(ที่7.5 °ซ.),จูล 1 กรัม	243
ความจุความร้อนโดยมวลของเหลว(ที่7.5 °ซ.),จูล 1 กก.	100.8
ความจุความร้อนของปฏิกริยาสร้างตัวจากธาตุ (กิโลจูล)	218
ความจุความร้อนของปฏิกริยาสร้าง CO และ CI	108
เอนโทรปีโดยโมล (จูล 1 กิโลกรัม)	
ที่ 7 °ซ.	280
ที่ 25 °ซ	284
แรงตึงผิว, mN/m (dyne/cm.)	
ที่ 0.0 °ซ	34.6
ที่ 34.5 °ซ	17.6

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.1.2 กระบวนการผลิต

มีด้วยกันหลายขบวนการทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์ของฟอสจีนที่ต้องการเตรียมขึ้น และชนิดของวัตถุดิบที่เอื้ออำนวย เนื่องจากฟอสจีนเป็นสารอันตรายดังนั้นจึงต้องเป็นกระบวนการผลิตที่ต้องมีมาตราการทางความปลอดภัยสูง ขั้นการผลิตจะประกอบด้วย การเตรียมและทำความสะอาดสารคาร์บอนมอนอกไซด์ การเตรียมและทำความสะอาดสารคลอรีน การผสมและตรวจสอบปฏิกริยา การเกิดปฏิกริยาระหว่างวัตถุดิบทั้งสองบน ถ่านกำมันต์ (Activated Carbon) การรวมตัวและทำฟอสจีนขั้นให้บริสุทธิ์ และการทำลายฟอสจีนที่ไม่สามารถนำมาใช้ได้เพื่อรักษาความปลอดภัยและสภาพแวดล้อม

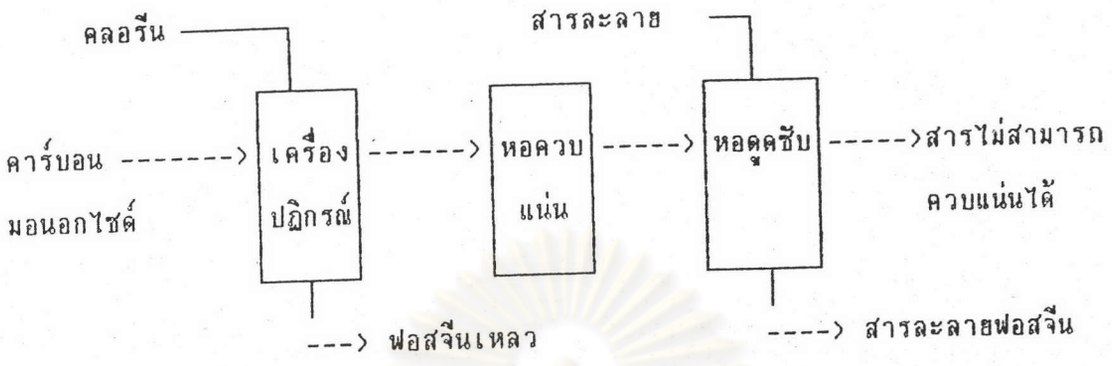
ส่วนสารคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นเตรียมขึ้นได้จากปฏิกริยามาตรฐานทั่วไปของการเผาไหม้กาซธรรมชาติ ส่วนคลอรีนจะต้องแห้งและบริสุทธิ์เพื่อป้องกันการผุกรอนกับอุปกรณ์การผลิตและการแปรสภาพของฟอสจีนที่ผลิตได้จากน้ำและสิ่งสกปรกนั้น ๆ

Activated Carbon เป็นสารที่มีความสามารถในการซึมซับสูงเหมาะที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกริยา ซึ่งสามารถนำมาใช้งานได้โดยไม่ต้องผ่านการชำระด้วยสารเกลือโลหะหรือสารเคมีอื่น ๆ ถ้าเริ่มต้นการผลิตถ่านกำมันต์ด้วยวัตถุดิบที่มีความบริสุทธิ์สูงจะสามารถประหยัดและได้ตัวเร่งปฏิกริยาที่มีประสิทธิภาพสูง

การเกิดปฏิกริยาเป็นไปลักษณะง่าย ๆ ไม่ซับซ้อนภายใน tubular heat exchanger เพราะเป็นปฏิกริยาคายความร้อน ดังนั้นประสิทธิภาพในการระบายความร้อนจึงเป็นสิ่งสำคัญเพื่อป้องกันการเกิดจุดที่มีความร้อนสะสมสูง (500°-650° ซ) เพราะขบวนการเกิดฟอสจีนจากวัตถุดิบทั้งสอง จะเกิดขึ้นที่ 300° ซ ความดัน 2-4 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว การระบายความร้อนใช้น้ำหล่อเย็นรอบท่อโลหะ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาพที่ 2.1 จากแผนภูมิการผลิตฟอสจีนจาก CO และ Cl_2 (gas)



ปฏิกริยา : $CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$

99 % yield

การใช้วัตถุดิบและทรัพยากรทางการผลิต [16]

: ต่อ 1 ตันของฟอสจีน

Carbon monoxide	230	ลูกบาศก์เมตร		
Chlorine	720	กิโลกรัม	6	บาท/Kg.
Carbon (activated)	0.5	กิโลกรัม	32	บาท/Kg.
ค่าใช้จ่ายทางพลังงาน (% ของต้นทุนรวม)	6.4			
ค่าแรงงาน (% ของต้นทุนรวม)	8.0			
ค่าโสหุ้ย (% ของต้นทุนรวม)	4.0			

คาร์บอนมอนอกไซด์และคลอรีนจะผสมกันในสัดส่วนโมเลกุลที่เท่ากัน โดยจำเป็นต้องมีกาซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เป็นส่วนเกินเพื่อให้แน่ใจว่าปฏิกริยากับกาซคลอรีนจะถูกใช้อย่างสมบูรณ์ กาซผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกควบแน่นและทำให้สะอาด กาซฟอสจีนที่เหลือจากการทำให้บริสุทธิ์สามารถ

นำกลับมาใช้ใหม่หรือสารละลายที่ทำความสะอาดฟอสจีนก็นำกลับมาใช้ใหม่ได้ ฟอสจีนที่เหลือถ้าไม่นำกลับมาใช้ใหม่จะกำจัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

2.1.3 การวิเคราะห์และตรวจสอบ

ในการตรวจสอบกาซฟอสจีนในอากาศและกับสารผสมนี้สามารถตรวจสอบได้หลายวิธี ปริมาณความเข้มข้นต่ำ ๆ ขนาด 0.5 μp/L ในอากาศก็สามารถตรวจสอบได้ด้วย LIV Spectroscopy สำหรับการวิเคราะห์ที่ละเอียดมาก ๆ ขนาด 1 ส่วนในพันล้านส่วน- 1 ส่วนในล้านส่วน สามารถใช้ gas-chromatography หรือ IR ตรวจสอบได้

วิธีการและเครื่องมือในการตรวจวัดฟอสจีนในอากาศได้รับการปรับปรุงและพัฒนาไปอย่างกว้างขวาง อุปกรณ์การตรวจสอบที่ประดิษฐ์โดย Universal Environmental Instruments เป็นเทปที่วัดความเข้มข้นของฟอสจีนในบรรยากาศให้ละเอียดขนาด 0.005 ไมโครกรัม/ลิตร

โดยมาตรฐานแล้วฟอสจีนที่ผลิตได้จะมีลักษณะทางองค์ประกอบดังนี้

	เปอร์เซนต์
ฟอสจีน , ต่ำสุด	99.0
คลอรีน , สูงสุด	0.1
เบดไฮโดรคลอรีน	0.2

2.1.4 การเก็บรักษา

ภาชนะบรรจุฟอสจีนจะต้องเป็นภาชนะที่มีความปลอดภัยสูง ในการขนถ่ายฟอสจีนจะบรรจุลงในถังเหล็กทรงกระบอก โดยทั้งนี้จะต้องผ่านการทดสอบการต้านแรงดันน้ำขนาด 5.5 เมกะปาสคาล (800 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว) และมีวงแหวนป้องกันวาล์ว การขนส่งจะลำเลียงในปริมาณประมาณ 68 และ 907 กิโลกรัมต่อครั้งอันเป็นขนาดซึ่งปลอดภัยเมื่อเทียบกับขนาดถังบรรจุชตามมาตรฐาน ถังบรรจุจะต้องมีการตรวจสอบรอยรั่วหลังจากการบรรจุและในการบรรจุต้องเว้นช่องว่างเพื่อการขยายตัวของกาซ ห้ามบรรจุเต็มปริมาณ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.1.5 สุขภาพและความปลอดภัย

ปริมาณที่จะเป็นอันตรายต่อการสูดดม คือ 0.5-1 ส่วนต่อล้านส่วน แต่ทั้งนี้แปรตามแต่ละบุคคลและระยะเวลาการสูดดม ฟอสจีนอาจทำให้ระคายเคืองตา , จมูก และ ลำคอ ระดับความปลอดภัยที่มีฟอสจีนในอากาศได้สูงสุดให้คือ 0.1 ส่วนต่อล้านส่วน ซึ่งเมื่อผู้ปฏิบัติงานสัมผัสกับอากาศที่มีความเข้มข้นขนาดนี้ในอากาศจะไม่เป็นอันตราย โดยทำงาน 8 ชั่วโมงต่อวัน - 40 ชั่วโมงต่ออาทิตย์

การหายใจรับฟอสจีนมาก ๆ อาจก่อให้เกิดโรคน้ำท่วมปอด บุคคลที่สูดดมเข้าไปมาก ๆ จะต้องถูกนำออกจากบริเวณอย่างรวดเร็ว ช่วยปฐมพยาบาลด้วยเครื่องช่วยหายใจ ห้ามผู้ป่วยเคลื่อนไหวและรีบปรึกษาแพทย์ควรรีบให้ออกซิเจนแก่ผู้ป่วยเมื่อเริ่มหายใจได้ ควรจะทำให้ร่างกายผู้ป่วยอบอุ่นแล้วส่งตัวพบแพทย์ดูอาการ 6-24 ชั่วโมงขึ้นอยู่กับสภาพของผู้ป่วย

ถ้าตาสัมผัสกับฟอสจีนให้ล้างตาด้วยน้ำสะอาดอย่างน้อย 15 นาที ถ้าเป็นบริเวณผิวให้ล้างด้วยน้ำสบู่และน้ำสะอาด

การป้องกันอันตรายโดยการติดตั้งอุปกรณ์การผลิตในที่โล่งแจ้ง ถ้าจำเป็นต้องติดตั้งอุปกรณ์ดังกล่าวภายในอาคาร จะต้องจัดให้มีการระบายอากาศอย่างมีประสิทธิภาพ เพื่อรักษาสภาพความเข้มข้นของฟอสจีนในอากาศให้ต่ำกว่า 0.1 ส่วนต่อล้านส่วน ความปลอดภัยในการจำเลียงฟอสจีนขึ้นอยู่กับ ระดับการศึกษาของคนงาน , อุปกรณ์รักษาความปลอดภัยที่เหมาะสมและระบบเตือนภัยที่มีประสิทธิภาพ การออกแบบโรงงานจะต้องมีสาธารณูปโภคที่เหมาะสม และอุปกรณ์ผลิตหมอกเมื่อเกิดสถานการณ์ฉุกเฉิน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ในกรณีเกิดการรั่วซึม จะต้องมีระบบในการดึงฟอสจีนเข้าสู่แหล่งเก็บทันที เนื่องจากฟอสจีนหนักกว่าอากาศ 3.4 เท่าดังนั้นมันจะสะสมตัวอยู่ตามพื้น ห้ามใช้น้ำในบริเวณที่ฟอสจีนรั่วเพราะจะก่อให้เกิดการผุกร่อนอย่างรวดเร็วในกรณีเกิดเพลิงไหม้จำเป็นต้องรีบทำให้ทุกส่วนที่บรรจุฟอสจีนเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว

2.1.6 การใช้ประโยชน์ของฟอสจีน

ฟอสจีนเป็นสารเคมีสำคัญและมีการใช้อย่างกว้างขวาง ซึ่งส่วนใหญ่เป็นการใช้เพื่อผลิตสารเคมีอื่น ๆ ให้กับโรงงานที่อยู่ในบริเวณรอบข้าง ในสหรัฐอเมริกามีการใช้ฟอสจีนในช่วง 1976-1981 ดังตารางที่ 2.2 การใช้งานฟอสจีนในเบื้องต้นนั้นเป็นการใช้ผลิต polyurethane ซึ่งเป็นการใช้ฟอสจีนมากกว่า 85 % ที่ผลิตได้ในโลก ปริมาณความต้องการในสหรัฐอเมริกาในปี 1977 ประมาณ 62.3 เมตริกตัน และการขยายความต้องการในแต่ละปีประมาณ 10 % นอกนั้น 6 % ใช้ในอุตสาหกรรม polycarbonate และ 9 % สำหรับอุตสาหกรรมยาฆ่าแมลงถึงแม้ว่าขบวนการผลิต polyurethane ทางการค้าจะไม่ใช้การผลิตจากฟอสจีนก็ตาม แต่ยังมีผู้ผลิตอีกมากที่ยังคงใช้ขบวนการเดิมอยู่ นอกจากนี้ยังใช้ในการผลิต aluminium chloride, beryllium chloride และ boron bichloride มีการจดลิขสิทธิ์ในการใช้ฟอสจีนในการผลิตสารประกอบในการผลิตเม็ดพลาสติกหลายตัวอีกด้วย

ตารางที่ 2.2 ความต้องการและใช้ฟอสจีนในสหรัฐอเมริกา

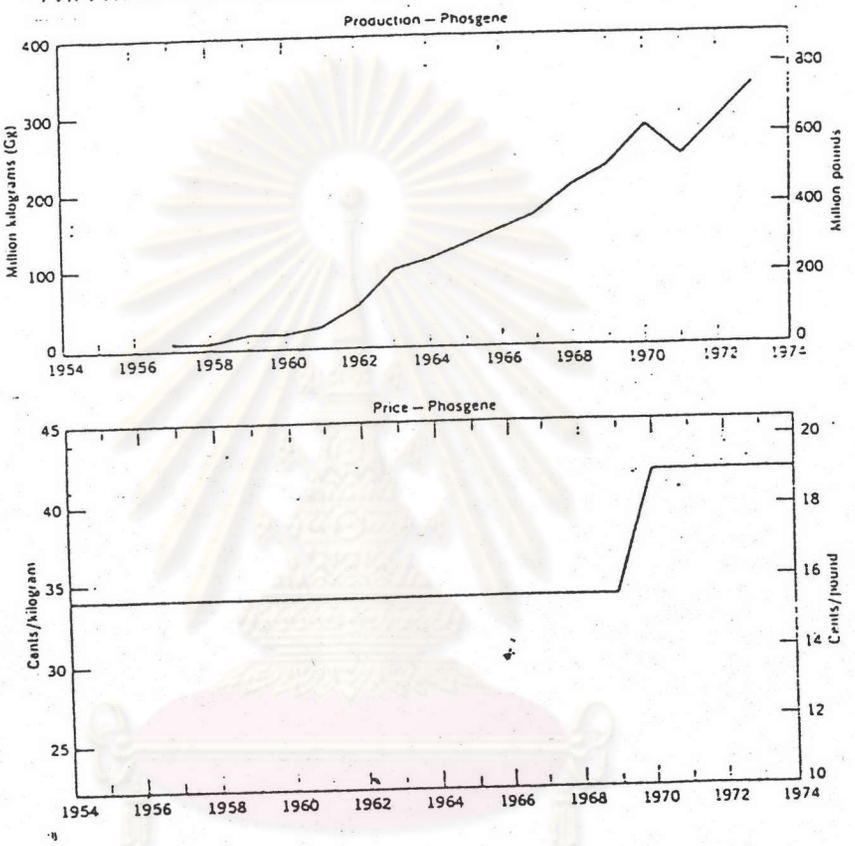
ปี	ความต้องการ (10 ตัน/ปี)	การใช้	%
1976	567	Polymeric Isocyanate	85
1977	623	Polycarbonates	6
1978	683	Pesticide	9
1979	757		
1980	826		
1981	907		

แนวทางสำคัญในอนาคตของฟอสจีนคือในปฏิกริยาการเกิด Polymerization ซึ่งอยู่ในรูป carbonate ต่าง ๆ ซึ่งมีค่าทางการค้าสูง ฟอสจีนจะเป็นตัวเพิ่มประสิทธิภาพและยืดระยะเวลาการเกิดปฏิกริยาจะสมบูรณ์ได้ ในอุตสาหกรรมผลิตเม็ดพลาสติก PE , PP , PVC

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.1.7 ฟอสจีนในเชิงเศรษฐศาสตร์

ฟอสจีนเป็นสารที่มีอันตรายสูง ซึ่งเคยถูกใช้ในสงครามโลกครั้งที่ 1 จะส่งผลกระทบต่อปอดหลังจากมีการสูดดม 2-6 ชั่วโมง และอาจตายได้ ดังนั้นในช่วงแรกจึงไม่เป็นที่นิยมใช้ จนในระยะหลังเมื่อระบบความปลอดภัยได้รับการพัฒนาเพียงพอสำหรับ การผลิต, การเก็บรักษา, และการใช้ จึงทำให้มีการใช้ฟอสจีนอย่างแพร่หลาย



รูปที่ 2.2 สถิติการผลิตและราคาฟอสจีนในประเทศสหรัฐอเมริกา

อัตราการเจริญเติบโตจากปี คศ.1963 ถึง 1973 ประมาณปีละ 15 % และคาดว่าในปี 1978 จะมีอัตราการเติบโต 12 %

การใช้ฟอสจีนขั้นอย่างมหาศาลในปี คศ.1955 นั้นเกือบทั้งหมดมาจากการใช้ในการผลิต polyisocyandes สำหรับอุตสาหกรรมการผลิต polyurethane โดยทั่วไปแล้วขนาดของโรงงานผลิตฟอสจีนจะมีกำลังการผลิตประมาณ 2 ล้าน - 110 ล้านกิโลกรัม/ปี

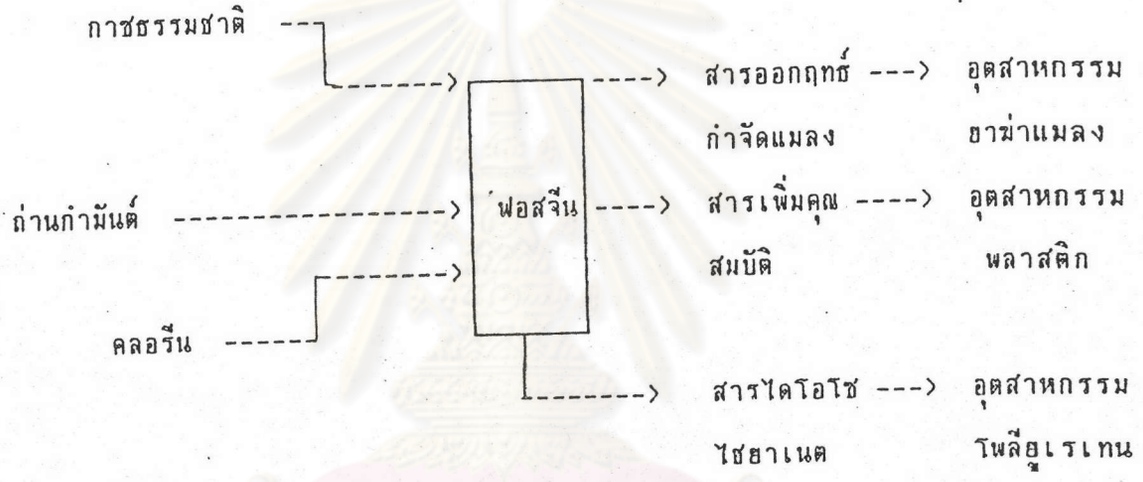
รายชื่อผู้ผลิตและที่ตั้งโรงงานผลิตฟอสจีนในสหรัฐอเมริกา

- Allied Chemical Corp., Moundsville , W. Va
- BASF Wyandotte Corp., Geismar, La.
- Chemetron Corp., La porte, Texas
- E.I. du Pont de Nemours and Co., Inc, Deepwater N.I
- FMC Corp., Baltimore , Md.
- General Electric Co., Mt. Vernon, Ind.
- Jefferson Chemical Co., Port Neches, Texas
- Mobay Chemical Co., New Martinsville, W.Va.; Baytown, taxas
- Olin Corp., Ashtabula, Ofio; Lake Charles, La.
- Oti Chemical Co., Muskegon , Mich
- PPG Industries , Inc., Barberton , Ofio
- Rubicon Chemicals , Inc., Geismar , La.
- Stauffer Chemical Co., Cold Creck , Pa.
- Story Chemical Corp., Muskegon , Mich.
- Union Carbide Corp., Institute, W.Va.; South Charleston, W.Va.
- Upjohn Co., Houston , texas ; La Porte , Texas
- Van de Mark Chemical Co., Inc., Lockport , N.Y.

ในด้านวัตถุดิบในการผลิตทั้งหมดเน้นวัตถุดิบราคาต่ำและหาได้ง่าย ขบวนการผลิตง่ายไม่สลับซับซ้อนและสามารถดัดแปลงให้เข้ากับเครื่องมืออุปกรณ์ที่มีอยู่ได้ง่าย ค่าแรงในการปฏิบัติการผลิตต่ำ นอกจากนี้ฟอสจีนมีแนวโน้มที่จะใช้ประโยชน์ได้อย่างสูงในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ตั้งแต่ สารละลายจนถึงอุตสาหกรรมพลาสติก แต่ขณะเดียวกันก็ยังไม่มีการผลิตอย่างแพร่หลาย ทั้งนี้เพราะเป็นสารอันตรายและจะต้องมีการดูแลรักษาสารต่าง ๆ ที่เป็นองค์ประกอบ ทางการผลิตอย่างดี อย่างไรก็ตามเมื่อเทคโนโลยีทางการผลิตได้รับการพัฒนาและมีอุปกรณ์ที่เหมาะสมในการดูแลรักษาจะทำให้อุปสรรคทางด้านความปลอดภัยลดลงได้

2.2 อุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับฟอสจีน

ในการศึกษาครั้งนี้ได้ครอบครุมการศึกษาสภาวะของอุตสาหกรรมต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับฟอสจีน ทั้งในด้านของวัตถุดิบทางการผลิตและอุตสาหกรรมที่จะนำฟอสจีนไปใช้เป็นวัตถุดิบทางการผลิต ทั้งนี้เพราะการผลิตฟอสจีนนั้นจำเป็นที่จะต้องใช้วัตถุดิบหลายองค์ประกอบและในขณะเดียวกันฟอสจีนที่ผลิตได้ก็จะก่อให้เกิดการใช้งานอย่างกว้างขวาง ดังภาพที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงแผนภูมิความสัมพันธ์ระหว่างฟอสจีนและอุตสาหกรรมอื่น ๆ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2.1 อุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องในลักษณะเป็นวัตถุดิบ จะประกอบด้วย 3 อุตสาหกรรมหลัก คือ

2.2.1 ก. อุตสาหกรรมกาซธรรมชาติ

2.2.1 ข. อุตสาหกรรมถ่านกำมันต์

2.2.1 ค. อุตสาหกรรมคลอรีน

2.2.2 อุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องในลักษณะใช้ฟอสจีนเพื่อการผลิต ได้แก่

2.2.2 ก. อุตสาหกรรมสารกำจัดแมลงกลุ่มคาร์บาเมท

2.2.2 ข. สารเพิ่มคุณสมบัติในการผลิตพลาสติก

2.2.2 ค. อุตสาหกรรมผลิตสารไอโซไซยาเนต

ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดในสภาวะการณ์และปริมาณความต้องการใช้ฟอสจีนในบทถัดไป

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย