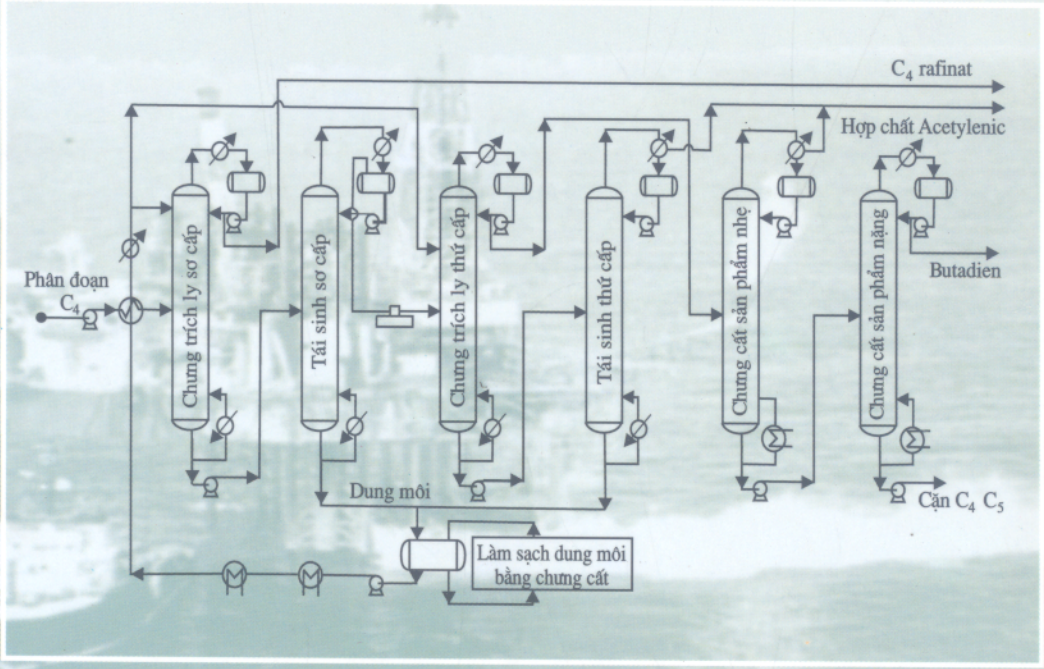
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
50 NĂM XÂY DỰNG VÀ PHÁT TRIỂN
1956 - 2006
KHOA CÔNG NGHỆ HOÁ HỌC
BỘ MÔN CÔNG NGHỆ HỮU CƠ - HOÁ DẦU
PHẠM THANH HUYỀN, NGUYỄN HỒNG LIÊN

CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP HỮU CƠ - HOÁ DẦU



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
50 NĂM XÂY DỰNG VÀ PHÁT TRIỂN
KHOA CÔNG NGHỆ HÓA HỌC
BỘ MÔN CÔNG NGHỆ HỮU CƠ - HOÁ DẦU
1956 - 2006
Phạm Thanh Huyền, Nguyễn Hồng Liên

CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP HỮU CƠ - HÓA DẦU

(Bài giảng cho sinh viên)

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI GIỚI THIỆU

Bài giảng "Công nghệ Tổng hợp Hữu cơ – Hoá dầu" với 10 chương và gần 300 trang của tác giả Phạm Thanh Huyền và Nguyễn Hồng Liên trình bày tương đối đầy đủ về hoá học và công nghệ của môn học này với thời lượng 60 tiết.

Kết cấu của bài giảng là hợp lý. Trong 10 chương, ngoài 5 chương đầu đề cập đến sản xuất các olefin, các hydrocacbon thơm, các hydrocacbon no, H_2 và CO (cũng như hỗn hợp CO + H_2), axetylen, và chương 8: sản xuất các monome vinyl, các chương còn lại được trình bày theo quá trình, như quá trình oxi hoá (chương 6), quá trình halogen hoá (chương 7), quá trình alkyl hoá (chương 9) và một chương tổng hợp trên cơ sở monooxit cacbon (chương 10), ***cách trình bày như vậy cho phép đi sâu vào các đặc trưng hoá lý của phản ứng, soi sáng cho các công nghệ sản xuất liên quan.***

Công nghệ tổng hợp hữu cơ – hoá dầu thường gặp hỗn hợp các hợp chất hữu cơ có thành phần phức tạp với nhiệt độ sôi xấp xỉ nhau, trong lúc yêu cầu các sản phẩm thương mại có thuần độ trên 99%, đặc biệt các monome yêu cầu độ tinh khiết rất cao, đến 99,9% hoặc hơn. Để tách các hỗn hợp trên, ngoài chưng luyện thông thường, nhiều quá trình công nghệ còn dùng các phép chưng đẳng phí, nhất là chưng đẳng phí dị thể, chưng trích ly, cũng như các quá trình trích ly, hấp thụ, hấp phụ chọn lọc. ***Phần thuyết minh và các sơ đồ công nghệ của bài giảng đã có lưu ý và trình bày đúng đắn các đặc điểm này.***

Các sơ đồ công nghệ tổng hợp hữu cơ – hoá dầu thường khá phức tạp, ngoài các loại thiết bị phản ứng rất đa dạng, còn có hệ thống các thiết bị tách và tinh chế với nhiều loại thiết bị. ***Các sơ đồ công nghệ được vẽ kỹ lưỡng, đúng và được trình bày rõ ràng.***

Công nghệ Tổng hợp Hữu cơ – Hoá dầu là ngành sản xuất phát triển nhanh với những thành tựu mới về hoá học các hợp chất hữu cơ, về xúc tác, về thiết bị phản ứng ... Do vậy các phương pháp công nghệ và thiết bị thay đổi nhanh chóng. ***Bài giảng đã cập nhật các công nghệ sản xuất hiện đại trong vòng 10 năm trở lại đây.***

Tuy nhiên với một môn học khá phức tạp, nguyên liệu đi từ nhiều nguồn, công nghệ tổng hợp do đó cũng đa dạng, phổ ứng dụng của sản phẩm khá rộng, đòi hỏi người soạn cần có sáng tạo làm nổi bật mối tương quan giữa hoá học, phản ứng

chính và phụ, cùng các đặc trưng hoá lý của phản ứng, các đặc điểm của xúc tác được sử dụng và điều kiện phản ứng với công nghệ và thiết bị phản ứng, và các tác giả của bài giảng là những tiến sĩ trẻ, đã rất nhiều cố gắng trong quá trình soạn, nên những thiếu sót trong bài giảng là khó tránh khỏi.

Giáo trình cho môn học này đã được soạn cách đây hơn 30 năm, in rôneo, cũ và lạc hậu, cho nên ***tập bài giảng này là tài liệu có giá trị cho sinh viên ngành Hoá dầu học tập và là cơ sở để các tác giả hoàn chỉnh, bổ sung thành sách giáo khoa tốt*** cho việc đào tạo kỹ sư ngành Hoá dầu mà đất nước cần trong tương lai gần.

PGS. TS. Trần Công Khanh

MỞ ĐẦU

Sự phát triển của ngành công nghệ Hoá học trong những năm qua đã chứng tỏ dầu mỏ và khí là những nguyên liệu lý tưởng cho công nghệ tổng hợp hữu cơ – hoá dầu. Từ dầu mỏ và khí, qua các quá trình tổng hợp hữu cơ – hoá dầu rất nhiều các hợp chất hữu cơ, các hợp chất trung gian quan trọng cho công nghiệp và đời sống đã được tổng hợp nên.

Ở mỗi quốc gia, việc lựa chọn công nghệ thích hợp để tổng hợp từng hợp chất dựa trên nguồn nguyên liệu đầu sẵn có ở nước đó. Ví dụ trong những năm 1960-1970, ở Mỹ, các công nghệ tổng hợp hữu cơ – hoá dầu thường dựa trên nguồn nguyên liệu đầu là khí thiên nhiên, trong khi đó ở Nhật và Châu Âu nguyên liệu đầu phổ biến là naphta. Vào những năm 1973, 1991, 2005-2006, do giá dầu thô liên tục tăng nhanh, giá nguyên liệu đầu naphta cũng tăng theo. Trong khi đó lượng khí đồng hành và khí dầu mỏ được thu hồi với lượng lớn, nên các quá trình tổng hợp hoá dầu ở các nước Châu Âu và Nhật cũng dần chuyển sang nguyên liệu đầu là propan/butan hoặc etan.

Với những thành tựu đạt được trong lĩnh vực công nghệ hoá học, đặc biệt trong lĩnh vực xúc tác và thiết bị phản ứng, mặc dù gặp những biến động về giá thành nguyên liệu đầu, các công nghệ trong ngành Công nghệ Tổng hợp Hữu cơ – Hoá dầu vẫn liên tục thay đổi và phát triển. Các cải tiến về công nghệ đã dẫn đến việc giảm tiêu thụ năng lượng, giảm tiêu hao nguyên liệu đầu và giảm vốn đầu tư.

Tập bài giảng Công nghệ Tổng hợp Hữu cơ – Hoá dầu được sử dụng cho chương trình học tập của sinh viên năm thứ năm ngành Hoá dầu. Nội dung chính đề cập đến các phương pháp sản xuất nguyên liệu đầu cho công nghệ tổng hợp hoá dầu và các quá trình tổng hợp quan trọng có ý nghĩa trong công nghiệp. Tập bài giảng bao gồm 10 chương

Chương 1: Sản xuất olefin

Chương 2: Sản xuất hydrocacbon thơm

Chương 3: Sản xuất parafin

Chương 4: Sản xuất H_2, CO và khí tổng hợp

Chương 5: Sản xuất axetylen

Chương 6: Quá trình oxy hoá

Chương 7: Quá halogen hoá

Chương 8: Sản xuất monome vinyl

Chương 9: Quá trình alkyl hoá

Chương 10: Quá trình tổng hợp trên cơ sở monooxyt cacbon

Trong mỗi chương, các cơ sở hoá học, đặc trưng hoá lý của quá trình sản xuất nguyên liệu và cũng như các công nghệ sản xuất đều được trình bày và thảo luận chi tiết. Hy vọng rằng tập bài giảng này sẽ giúp sinh viên ngành Hoá dầu có một cái nhìn tổng quan về nguyên liệu và các quá trình công nghệ tổng hợp hữu cơ – hoá dầu.

Chương 1

SẢN XUẤT OLEFIN

1.1. GIỚI THIỆU CHUNG

Olefin (alken) là các hợp chất hydrocacbon có chứa liên kết đôi C=C và dãy đồng đẳng có công thức cấu tạo chung là C_nH_{2n} ($n \geq 2$).

Bắt đầu từ những năm 1950, khi các olefin thấp là thành phần chủ yếu trong sản phẩm của quá trình cracking nhiệt khí tự nhiên và khí đồng hành, người ta đã phát hiện ra tầm quan trọng của các olefin. Kể từ đó etylen, propen, isopren... được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp, đặc biệt cho quá trình tổng hợp các polyme. Các olefin cao mạch thẳng là nguyên liệu đầu thích hợp để tổng hợp các hợp chất hoạt động bề mặt, rượu mạch thẳng...

Trong các olefin, etylen được sử dụng nhiều nhất trong ngành tổng hợp hữu cơ - hoá dầu. Etylen được gọi là "Vua của các hydrocacbon" do một số lý do sau:

- Cấu tạo đơn giản, hoạt tính cao

- Tương đối rẻ tiền

- Dễ sản xuất từ các hydrocacbon khác bằng quá trình steam cracking với hiệu suất cao.

- Các phản ứng đi từ nguyên liệu etylen tạo thành ít sản phẩm phụ hơn so với phản ứng đi từ các olefin khác.

Etylen chủ yếu được sản xuất từ quá trình cracking hơi (steam craking) với nhiều nguồn nguyên liệu khác nhau: từ các hydrocacbon khác như etan, propan, butan, naphta, khí hoá lỏng (LPG) và gasoil. Ở Mỹ, do nhu cầu sử dụng naphta cho quá trình reforming xúc tác sản xuất xăng và do có nguồn khí tự nhiên dồi dào, nên etan là nguồn nguyên liệu chính được dùng cho quá trình cracking hơi sản xuất etylen (52% etylen được sản xuất từ etan, 22% từ gasoil, 5% từ naptha, còn lại từ các nguồn nguyên liệu khác). Trong khi đó Nhật và Tây Âu lại sử dụng phân đoạn naphta thu được từ quá trình chưng cất dầu thô cho mục đích này (71% etylen sản xuất từ naphta, 11% từ gasoil, 11% từ LPG, còn lại từ sản phẩm cracking etan).

Ngoài etylen, quá trình cracking hơi còn có nhiều sản phẩm phụ khác, đặc biệt là các hydrocacbon C4 và hydrocacbon thơm.

Các nhà máy cracking hơi dựa trên nguồn nguyên liệu đầu là etan có chi phí xây dựng thấp hơn, hoạt động đơn giản hơn, cho hiệu suất cao hơn và ít sản phẩm phụ hơn. Các cải tiến hiện nay tập trung vào việc tối ưu hoá quá trình, điều khiển bằng máy tính, cải tiến dạng thiết bị phản ứng... Hiệu suất olefin có thể tăng bằng cách tiến hành phản ứng cracking ở nhiệt độ cao, giảm thời gian phản ứng và tiến hành làm lạnh nhanh hơn.

Các nguồn sản xuất etylen khác bao gồm: dehydrat hoá rượu etylic (Ấn Độ, Brazin, Thuỵ Điển, Trung Quốc), cracking các sản phẩm thu được từ quá trình khí hoá than (Nam Phi) và chuyển hoá rượu metylic (hãng UOP/Mobil - Mỹ).

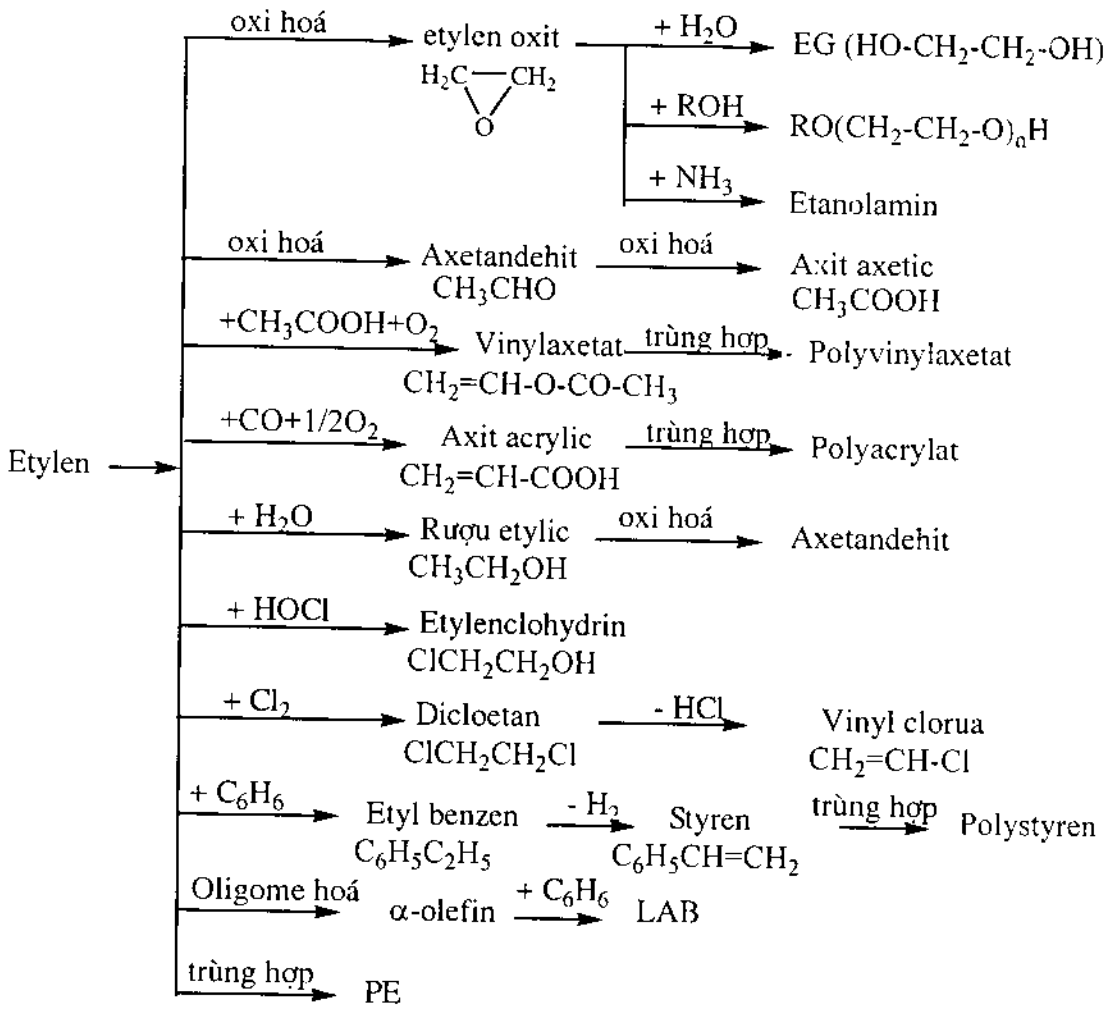
Ở điều kiện bình thường, các olefin từ etylen đến buten là các chất khí, olefin từ C_5 đến C_{18} là các chất lỏng và từ C_{19} trở lên là các chất rắn. Tỷ trọng của các olefin nằm trong khoảng từ 0,63 đến 0,79 g/cm^3 (cao hơn vài phần trăm so với các alkan tương ứng).

Nhiệt cháy của alkan và alken cũng gần nhau. Olefin gần như không hoà tan trong nước. Chúng hoà tan tốt trong hầu hết các dung môi hữu cơ, ví dụ như rượu, ete và các hydrocacbon thơm. Tính chất vật lý của một số olefin thấp được trình bày trong bảng 1.1.

Bảng 1.1. *Tính chất vật lý của một số olefin thấp*

TT	Cấu tử	Nhiệt độ kết tinh (°C)	Nhiệt độ sôi (°C)	Nhiệt độ tới hạn (°C)	Giới hạn nổ trong không khí tại 0,1 MPa, 20°C (%TT)	
					Giới hạn dưới	Giới hạn trên
1	Etylen	−169,15	−103,71	9,90	2,75 (34,6 g/cm^3)	28,6 (360,1 g/cm^3)
2	Propylen	−185,25	−47,70	91,76	2,0 (35 g/m^3)	11,1 (200 g/m^3)
3	1-Buten	−185,35	−6,25	146,45	1,6	9,3
4	*cis* 2-Buten	−138,92	+3,72	162,43	1,7	9,7
5	*trans*-2-Buten	−105,53	+ 0,88	155,48	1,7	9,7
6	Isobuten	−140,34	−6,90	144,75	1,8	8,8

Olefin là nguyên liệu ban đầu quan trọng trong tổng hợp hoá học. Tính chất hoá học của các olefin là do nối đôi trong phân tử quyết định. Các sản phẩm có giá trị có thể nhận được từ chúng bằng cách alkyl hoá, polyme hoá, hydrat hóa... Một số phản ứng và sản phẩm điển hình nhận được từ etylen được trình bày trong sơ đồ hình 1.1.



Hình 1.1. *Các phản ứng và sản phẩm điển hình thu được từ etylen.*

Các ứng dụng của các olefin trong phân đoạn C_4 thu được từ quá trình cracking hơi và cracking xúc tác được trình bày trong bảng 1.2.

α-olefin mạch thẳng ngoài việc sử dụng để sản xuất LAB, còn có thể được chuyển hoá thành rượu bậc 1 mạch thẳng dùng trong chế tạo chất hóa dẻo (C_6 – C_{10}) hoặc bột giặt (C_{12} – C_{18}) bằng phương pháp tổng hợp oxo. Phản ứng cũng có thể được sử dụng để thu được aldehit như là sản phẩm chính. Aldehit này sẽ bị oxy hoá để thu được axit béo tổng hợp.

Bảng 1.2. Ứng dụng của olefin phân đoạn C_4

1-Buten	Polyme hoá	→ Poly 1-buten	→ Chất dẻo
	Copolyme hoá	→ HDPE	→ Chất dẻo
		→ LDPE	→ Chất dẻo
	Oxy hoá	→ 1,2-butylen oxyt	→ Chất ổn định, rượu đa chức
1-/2-buten	Dehydro hoá	→ Butadien	→ Nhựa, elastomer
	Codime hoá	→ Hepten, octen	→ Chất hoá dẻo, phụ gia
	Hydrat hoá	→ Butanol, MEK	→ Dung môi
	Tổng hợp Oxo	→ Rượu amylic	→ Dung môi, phụ gia
	Oxy hoá	→ Anhydrit maleic	→ Polyeste, phụ gia
		→ Axit axetic	→ Dung môi
Isobutylen	Polyme hoá	→ Polyisobutylen	→ Phụ gia, keo dán...
	Copolyme hoá	→ Caosu butyl	→ Elastomer
	Dime hoá	→ Diisobutylen	→ Chất hoá dẻo
	Ete hoá	→ MTBE	→ Phụ gia cho xăng
	Hydrat hóa	→ *t*-Butyl alcol (TBA)	→ Dung môi, metacrolein
	Oxy hoá-este hoá	→ Metyl metacrylat	→ Thuỷ tinh hữu cơ
	Alkyl hoá	→ *p*-*t*-Butyl phenol	→ Nhựa
		→ di-*t*-Butyl *p*-cresol (BHT)	→ Chất chống oxy hoá, chất ức chế UV
	Amin hoá	→ *t*-Butyl amin	→ Chất xúc tiến lưu hoá caosu
	Carbonyl hoá	→ Axit neopentanoic	→ Nhựa, sơn

1.2. SẢN XUẤT OLEFIN THẤP

Olefin thấp thu được từ hai nguồn: sản phẩm khí cracking hơi nước và cracking xúc tác.

1.2.1. Cracking hơi nước (Steam cracking)

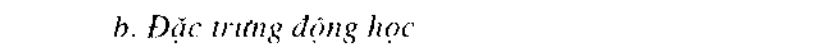
Quá trình cracking hơi nước là quá trình nhiệt phân các hydrocacbon no từ khí tự nhiên và các phân đoạn dầu mỏ với sự có mặt của hơi nước. Các phản ứng chính xảy ra trong quá trình cracking hơi bao gồm: dehydro hoá, nhiệt phân, dehydro vòng hoá và dealkyl hoá.

1.2.1.1. Hoá lý của quá trình nhiệt phân hydrocacbon no

a. Nhiệt động học của quá trình

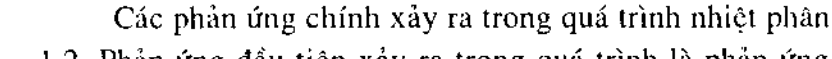
Phản ứng xảy ra:

- Phản ứng cracking (cắt liên kết C-C) tạo thành một parafin và một olefin.



$C_{n+m}H_{2(n+m)+2} \rightarrow C_mH_{2m} + C_nH_{2n+2}$ $\Delta G_T^o = 75200 - 142T$ (J/mol)

- Phản ứng dehydro hoá (cắt liên kết C–H) tạo thành olefin và hydro



$C_pH_{2p+2} \rightarrow C_pH_{2p} + H_2$ $\Delta G_T^o = 125400 - 142T$ (J/mol) ($p > 4$)

Năng lượng liên kết của liên kết C-C (345 kJ/mol) thấp hơn năng lượng liên kết cuả liên kết C–H (413 kJ/mol), nên phản ứng nhiệt phân các hydrocacbon no sẽ ưu tiên cắt liên kết C–C trước.

Các phản ứng này đều thu nhiệt mạnh và đều tăng thể tích, do vậy về mặt nhiệt động học thích hợp ở nhiệt độ cao (cần cung cấp nhiệt cho phản ứng), áp suất thấp (pha loãng bằng hơi nước) và thời gian phản ứng ngắn để giảm phản ứng phụ.

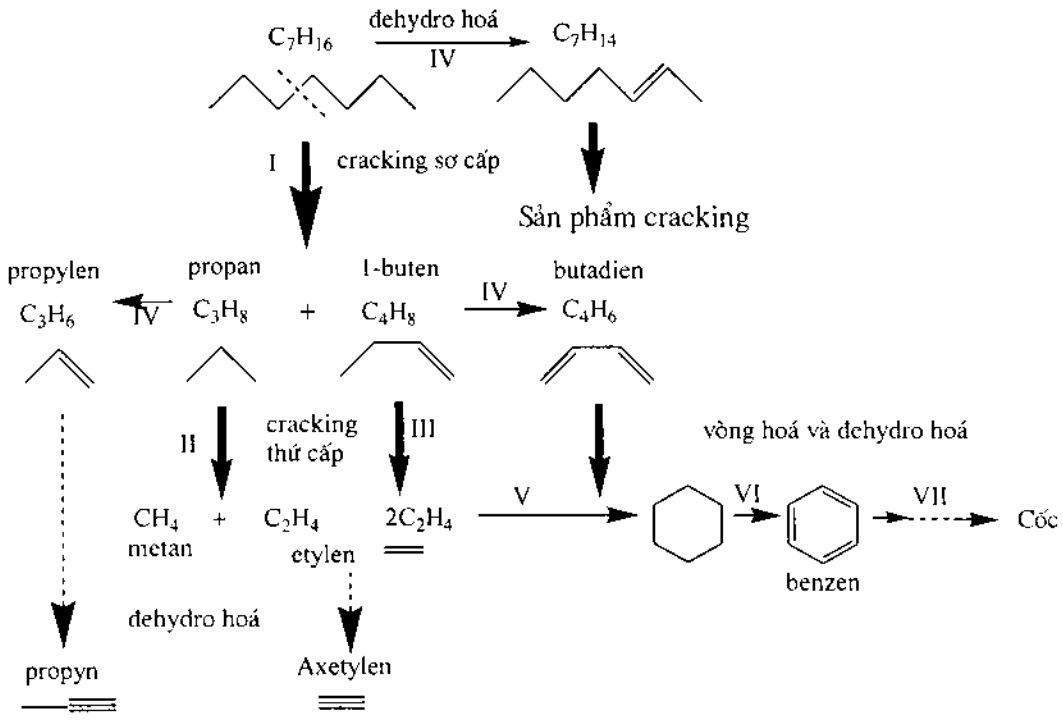
b. Đặc trưng động học

Các phản ứng chính xảy ra trong quá trình nhiệt phân được trình bày trong hình 1.2. Phản ứng đầu tiên xảy ra trong quá trình là phản ứng cracking phân đoạn nặng có chứa chủ yếu là các hydrocacbon parafin thành 1 parafin và 1 olefin (*phản ứng I*), đây còn được gọi là phản ứng cracking sơ cấp. Phản ứng cracking thứ cấp (*phản ứng II và III*) sẽ tạo thành các sản phẩm nhẹ giàu olefin, thành phần và hiệu suất của các olefin phụ thuộc vào các điều kiện phản ứng.

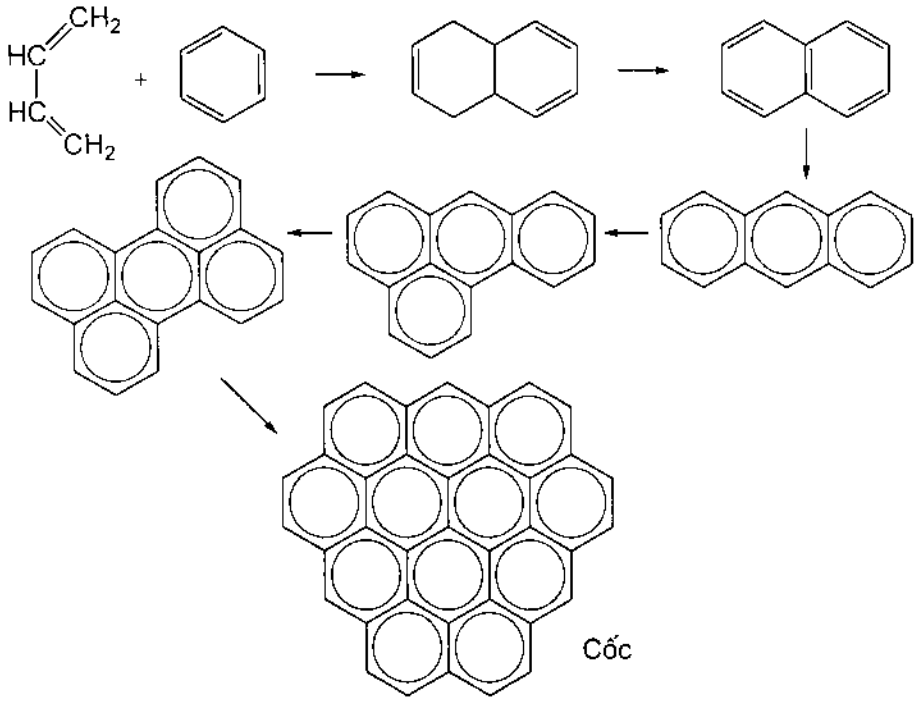
Các dẫn xuất của axetylen và diolefin được tạo thành do phản ứng dehydro hoá trực tiếp các olefin tạo ra từ phản ứng cracking (*phản ứng IV*). Đây là các sản phẩm phụ không mong muốn, các diolefin có thể tham gia các phản ứng vòng hoá (*phản ứng V*) để tạo thành các sản phẩm nặng.

Các hợp chất mới được tạo thành từ quá trình vòng hoá này có thể tiếp tục tham gia vào phản ứng dehydro hoá (phản ứng VI) tạo thành hydrocacbon thơm, đặc biệt là benzen. Đây là các tiền chất tạo thành các hợp chất hydrocacbon thơm đa vòng và cốc (phản ứng VII- hình 1.3).

Tốc độ phản ứng cracking lớn ở nhiệt độ trên 700°C. Phản ứng dehydro hoá chỉ xảy ra mạnh ở nhiệt độ 800 - 850°C. Quá trình tạo thành các hydrocacbon thơm đa vòng và cốc là các phản ứng nối tiếp chuyển hóa các olefin và benzen tạo thành, xảy ra mạnh ở nhiệt độ 900-1000°C. Do vậy thời gian lưu dài và nhiệt độ cao sẽ làm tăng cường các phản ứng tạo thành các hợp chất hydrocacbon nặng trong quá trình sản xuất olefin bằng phản ứng cracking.



Hình 1.2. *Các phản ứng chính xảy ra trong quá trình nhiệt phân*



Hình 1.3. *Sự hình thành hydrocacbon thơm và cốc - sản phẩm phụ của quá trình nhiệt phân*

Phản ứng xảy ra theo cơ chế chuỗi gốc, rất phức tạp. Quá trình khơi mào xảy ra do quá trình cắt liên kết C–C tạo thành gốc tự do. Ví dụ phản ứng nhiệt phân etylen xảy ra như sau:

Khơi mào: $CH_3\text{-}CH_3 \rightarrow CH_3^* + CH_3^*$

Phát triển mạch: $CH_3^* + CH_3\text{-}CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3\text{-}CH_2^*$

$CH_3\text{-}CH_2^* \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H^*$

$H^* + CH_3\text{-}CH_3 \rightarrow H_2 + CH_3\text{-}CH_2^*$

$5C_2H_6 \rightarrow 2CH_4 + 4C_2H_4 + 3H_2$

Đứt mạch: $H^* + H^* \rightarrow H_2$

$H^* + CH_3^* \rightarrow CH_4$

$H^* + C_2H_5^* \rightarrow C_2H_6$

$CH_3^* + C_2H_5^* \rightarrow C_3H_8$

Trường hợp tổng quát:

$$CH_3^* + R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \rightarrow CH_4 + R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2^*$$

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2^* \rightarrow R\text{-}CH_2^* + CH_2{=}CH_2$$

Quá trình cắt mạch luôn xảy ra ở vị trí β (tại đó liên kết C–C là yếu nhất) để tạo thành gốc ngắn hơn và etylen. Các gốc mạch dài thường bền hơn gốc mạch ngắn, do vậy chúng có thể tham gia phản ứng đồng phân hóa.

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2^* \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH^*\text{-}CH_3.$$

Do vậy khi quá trình cắt mạch xảy ra có thể tạo thành gốc ngắn hơn và propylen.

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH^*\text{-}CH_3 \rightarrow R^* + CH_2{=}CH\text{-}CH_3.$$

1.2.1.2. Các thông số công nghệ của quá trình nhiệt phân

a. Nhiệt độ phản ứng

Nhiệt độ phản ứng thay đổi từ 700 ÷ 900°C tuỳ thuộc vào loại nguyên liệu. Đối với etan, quá trình thường tiến hành trong khoảng nhiệt độ phản ứng từ 800 ÷ 850°C. Đối với các nguyên liệu nặng (ví dụ gasoil) nhiệt độ phản ứng thường thấp hơn.

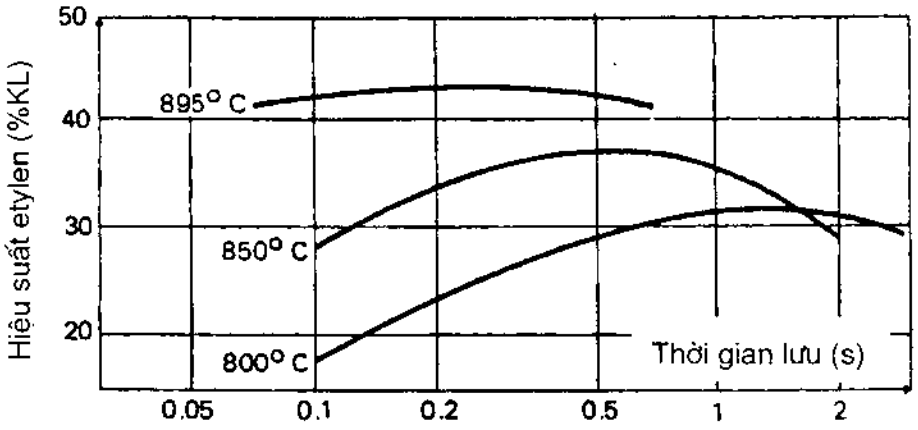
Theo nguyên tắc, nhiệt độ của thành ống nhiệt phân thường cao hơn nhiều so với nhiệt độ của dòng khí đi trong ống. Do vậy, để nhiệt độ đầu ra sản phẩm là 885°C, thì nhiệt độ thành ống nhiệt phân phải là 995 ÷ 1040°C tuỳ thuộc vào vị trí ống.

b. Thời gian lưu

Thời gian lưu nằm trong khoảng 0,2 ÷ 1,2 giây.

Về mặt lý thuyết, thời gian lưu ngắn sẽ tăng độ chọn lọc etylen và propylen. Tuy nhiên thời gian lưu ngắn lại ảnh hưởng tới một số yếu tố kinh tế và kỹ thuật như độ bền vật liệu, giá thành lò phản ứng... do vậy người ta thường khống chế giá trị giới hạn dưới của thời gian lưu là 0,2 giây.

Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian lưu đến hiệu suất tạo thành etylen trong phản ứng nhiệt phân naphta được minh họa trong hình 1.4.



Hình 1.4. *Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian lưu đến hiệu suất tạo thành etylen trong phản ứng nhiệt phân naphta*

c. Áp suất riêng phần hydrocacbon và vai trò của hơi nước

Về mặt nhiệt động học, phản ứng thích hợp ở áp suất thấp, do vậy người ta thường pha loãng hỗn hợp phản ứng với hơi nước. Về mặt động học, khi pha loãng hỗn hợp phản ứng bằng hơi nước, áp suất riêng phần của hydrocacbon giảm, và do vậy tốc độ phản ứng tổng cộng giảm, tuy nhiên độ chọn lọc của phản ứng nhiệt phân tạo thành sản phẩm olefin tăng.

Như vậy, hơi nước có vai trò sau:

- Làm giảm áp suất riêng phần của hydrocacbon (có lợi cho phản ứng tăng thể tích) và làm tăng hiệu suất tạo thành olefin.

- Giảm phản ứng phụ polyme hoá tạo hydrocacbon thơm đa nhân, do vậy làm giảm lượng cốc tạo thành trong ống phản ứng.

- Giảm nhiệt cung cấp cho 1 đơn vị chiều dài ống do hiệu ứng pha loãng

- Cung cấp nhiệt cho phản ứng khi pha trộn.

Tuy nhiên việc sử dụng hơi nước để pha loãng nguyên liệu cũng có một số khó khăn sau:

- Hơi nước phải được gia nhiệt tới nhiệt độ phản ứng, do vậy tốn nhiệt năng

- Sự có mặt của hơi nước làm tăng thể tích phản ứng và do vậy làm tăng giá thành đầu tư xây dựng lò nhiệt phân.

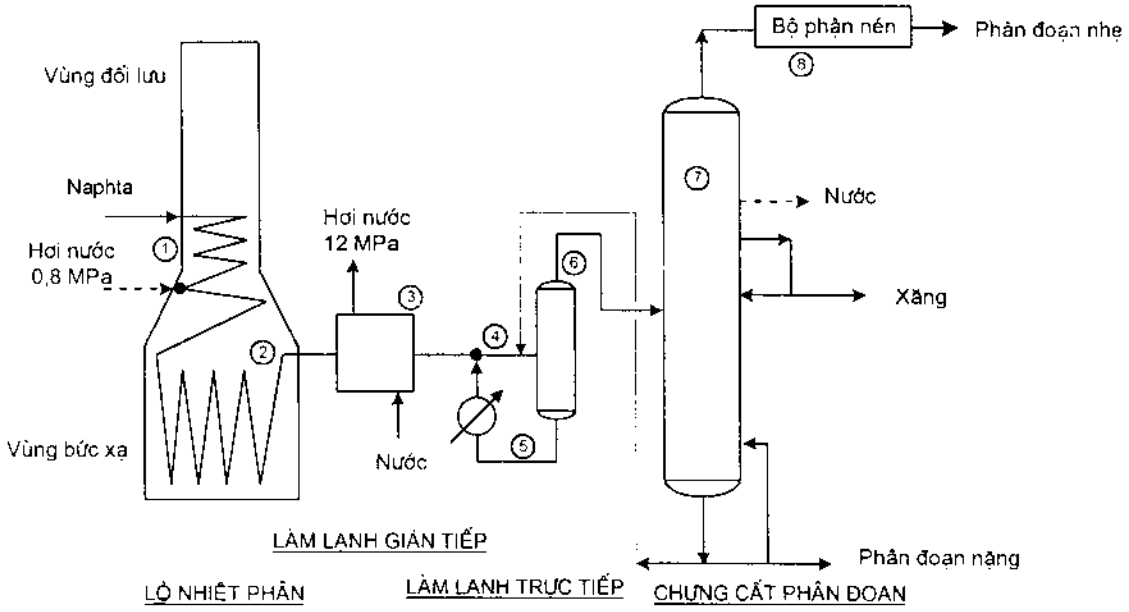
- Việc tách hơi nước khỏi sản phẩm tương đối tốn kém

Tỉ lệ hơi nước sử dụng (thường xác định bằng khối lượng hơi nước/khối lượng hydrocacbon) phụ thuộc vào khối lượng phân tử của nguyên liệu hydrocacbon. Tỉ lệ hơi nước/RH = 0,2 ÷1 (đối với nguyên liệu đầu là etan) và 1 ÷ 1,2 (đối với nguyên liệu đầu là naphta).

1.2.1.3. Công nghệ steam cracking

Quá trình steam cracking bao gồm hai bộ phận chính: bộ phận phản ứng ("vùng nóng"), tại đó nguyên liệu được nhiệt phân tạo thành sản phẩm và bộ phận tách ("vùng lạnh"), tại đó sản phẩm tạo thành được tách loại và tinh chế.

Sơ đồ khối của quá trình steam cracking được trình bày trong hình 1.5.



Hình 1.5. *Sơ đồ khối của quá trình steam cracking*

Hydrocacbon được gia nhiệt trong vùng đối lưu (1) của lò nhiệt phân và được pha loãng bằng cách trộn với hơi nước trước khí đưa vào vùng bức xạ (2) của lò. Nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng được tăng lên nhanh chóng và quá trình nhiệt phân xảy ra. Tuỳ thuộc vào nguồn hydrocacbon sử dụng, quá trình cracking có thể được tiến hành ở 750 ÷ 870°C, thời gian lưu ngắn (< 1 giây).

Sau khi ra khỏi vùng phản ứng, khí sản phẩm được làm lạnh nhanh xuống 550-600°C để tránh các phản ứng thứ cấp. Quá trình làm lạnh nhanh được tiến hành trong bộ phận làm lạnh gián tiếp bằng nước (3) và làm lạnh trực tiếp bằng phân đoạn nặng của quá trình nhiệt phân (4), (5). Nhiệt được sử dụng để sản xuất hơi nước áp suất cao.

Sản phẩm sau khi được làm lạnh trong bộ phận làm lạnh trực tiếp (6) được đưa sang tháp chưng sơ cấp (7). Tại đây, xăng nhiệt phân và nước thu được ở các phân đoạn trung gian, phân đoạn nặng thu được ở đáy tháp được đưa quay lại bộ phận làm lạnh trực tiếp.

Sản phẩm khí nhẹ thu được ở đỉnh tháp được đưa sang bộ phận nén (8), sau đó được rửa bằng kiềm, sấy và đưa sang bộ phận tách ("vùng lạnh") để thực hiện các nhiệm vụ sau:

- Tách H_2
- Tinh chế để thu etylen tinh khiết (99,9% khối lượng)
- Thu hồi propylen với độ sạch 95% ÷ 99,5%
- Thu phân đoạn C_4 có chứa 25 ÷ 50% butadien
- Thu phân đoạn xăng nhiệt phân nhẹ giàu hydrocacbon thơm.

1.2.1.3.1. Lò nhiệt phân

Các lò nhiệt phân được sử dụng để đảm bảo việc tăng nhanh nhiệt độ của nguyên liệu, nhiệt độ đầu ra cao và thời gian lưu ngắn. Để giải quyết các vấn đề này, việc thiết kế các ống và lò nhiệt phân thích hợp là rất quan trọng và mang tính quyết định.

A. Các dạng ống nhiệt phân

Khi chế tạo các ống nhiệt phân phải đảm bảo các yêu cầu sau:

- Diện tích truyền nhiệt lớn, tốc độ truyền nhiệt cho nguyên liệu nhanh
- Bền nhiệt trong khoảng nhiệt độ phản ứng
- Thời gian lưu ngắn
- Độ giảm áp suất theo chiều dài ống và đường kính ống thấp
- Tốc độ tích tụ cốc trên thành ống nhiệt phân chậm.

Trong điều kiện phản ứng steam cracking naphta trong công nghiệp, nếu giảm đường kính ống nhiệt phân thì có thể làm giảm thời gian lưu và làm tăng hiệu suất tạo thành etylen. Đồng thời hiệu suất tạo thành propylen giảm và do vậy làm tăng tỉ lệ etylen/propylen trong sản phẩm nhiệt phân.

Tuy nhiên, việc giảm đường kính ống sẽ dẫn đến một số vấn đề: giới hạn giảm áp suất, tăng số ống sử dụng, tăng giá thành. Hơn nữa, thời gian lưu ngắn yêu cầu tốc độ dòng truyền nhiệt nhanh. Để đạt được các yêu cầu này cần chú ý tới cách sắp xếp

ống, vật liệu chế tạo ống, bố trí các đèn đốt...

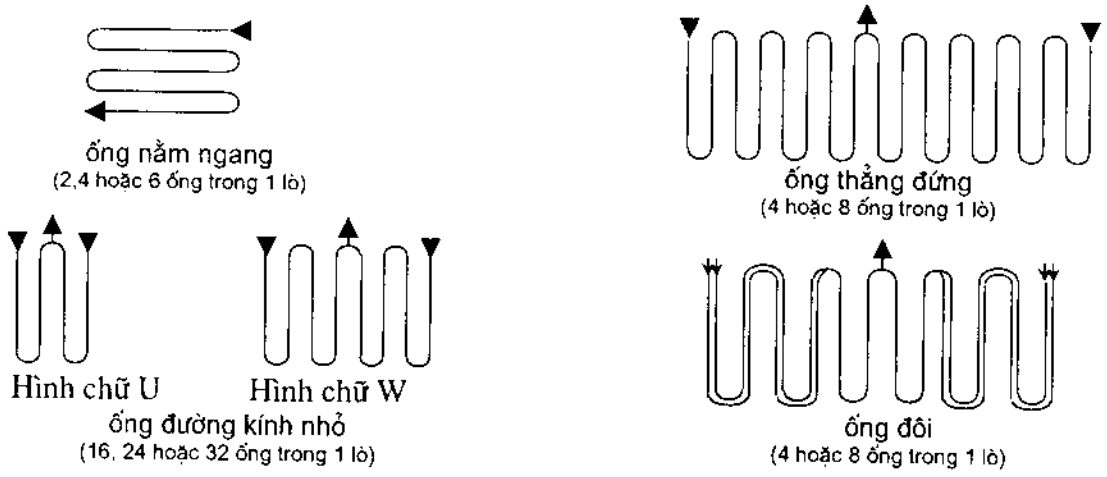
Trong thực tế, các ống nhiệt phân có đường kính trong từ 65mm (hãng Stone và Webster) tới 120 mm (hãng Lummus, Selas) và chiều dày từ 7 ÷ 8,5 mm. Dòng khí chuyển động trong ống với vận tốc 300 m/s. Trong điều kiện này, độ chênh lệch áp suất giữa đầu vào và đầu ra của ống có thể đạt tới 0,4 ÷ 0,7 MPa (4 ÷ 7 at). Ống được làm bằng thép hợp kim trung bình (20 ÷ 30% crom và 20 ÷ 30% niken) có chứa 0,5% cacbon. Nếu ống được đặt ở vị trí thẳng đứng thì bề mặt ngoài ống có thể chịu được nhiệt độ lên tới 1000 ÷ 1100°C.

Bề mặt trong của ống ảnh hưởng đáng kể tới quá trình nhiệt phân. Sắt và niken sẽ xúc tác cho phản ứng dehydro hóa và tăng cường sự tạo thành của sản phẩm phụ nặng và cốc. Để hạn chế ảnh hưởng này, thì bề mặt ngoài của thép cần được sunfua hóa. Hơn nữa, ảnh hưởng oxy hóa của hơi nước lên thép hợp kim có thể dẫn tới việc giảm mức độ của các phản ứng dehydro hóa. Do vậy bề mặt trong của ống phải được làm thật nhẵn để hạn chế việc cốc bám lên thành ống và hạn chế phản ứng cacbua hóa kim loại tại các vị trí khuyết tật của ống. Các ống thường có dạng chữ U với các nhánh có chiều dài lên tới 9 ÷ 10 m, được nối với nhau để tạo thành các cuộn.

B. Lò nhiệt phân

Cho đến những năm 1960, các lò vẫn được thiết kế để hoạt động với thời gian lưu dài (khoảng 1 giây), các cuộn ống với đường kính trong 90 mm được đặt nằm ngang.

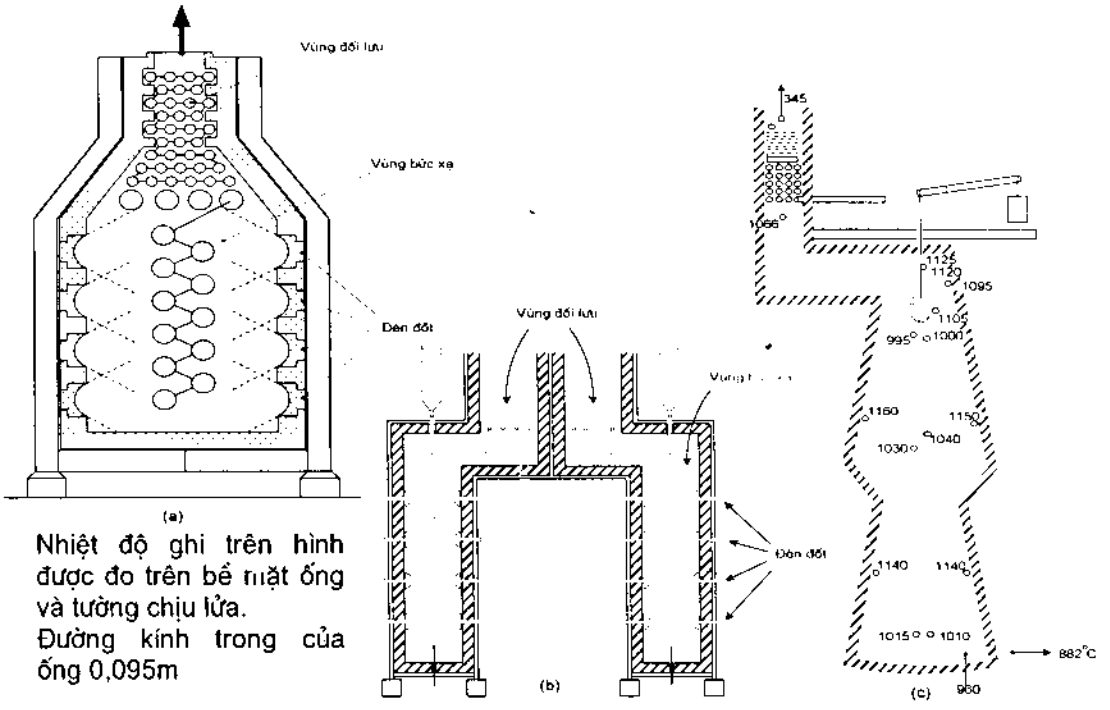
Thế hệ thứ hai xuất hiện vào cuối những năm 1960 với các ống đặt thẳng đứng, điều này có thể hạn chế vấn đề ống bị uốn cong và giãn nở. Các dạng lò này cho phép nhiệt độ đầu ra cao và thời gian lưu ngắn (0,4-0,5 giây), nhưng đường kính ống vẫn lớn. Sau đó các ống được thiết kế với đường kính ống giảm dần nhưng vẫn duy trì dạng thẳng đứng trong lò. Một số kiểu ống được trình bày trong hình 1.6.



Hình 1.6. *Các dạng ống nhiệt phân*

Các cuộn ống được treo ở đỉnh với các trục có khớp được nối với bộ đối trọng hoặc lò xo. Dưới đáy cuộn ống được nối với thành dẫn cho phép các cuộn chuyển động trượt theo các rãnh trong lò chịu lửa. Phụ thuộc vào chiều dài và đường kính ống, một lò có thể chứa 4 đến 16 ống được xếp thành 1 hoặc 2 hàng so le.

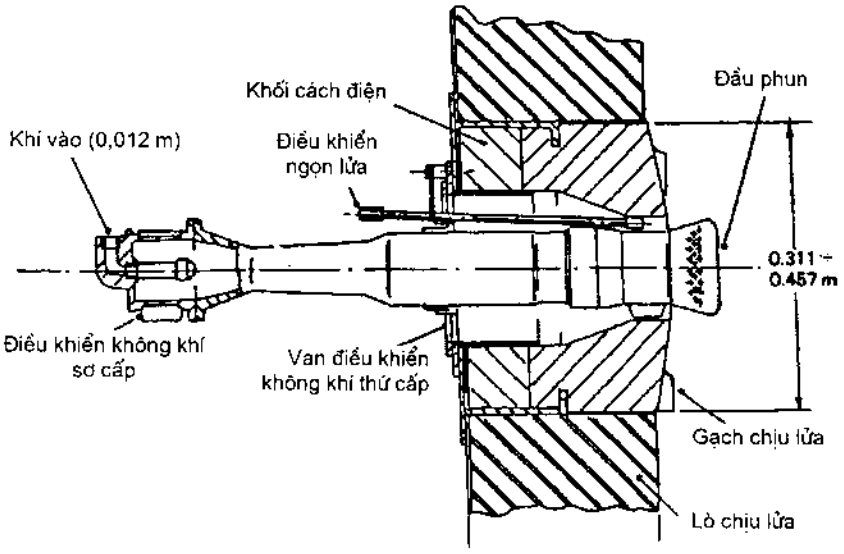
Hình 1.7 trình bày các dạng sắp xếp ống trong các lò nhiệt phân theo thiết kế cổ điển kiểu nằm ngang (hình 1.7.a) và thiết kế hiện đại: ống nằm ngang trong vùng đối lưu và thẳng đứng trong vùng bức xạ (hình 1.7.b).



Hình 1.7. *Một số kiểu lò nhiệt phân*

Lò được gia nhiệt bằng các đèn "bức xạ" (hình 1.8) cho phép tránh được ngọn lửa trực tiếp vào ống và tạo bức xạ bằng cách gia nhiệt gạch chịu lửa. Gạch chịu lửa có thể chịu được nhiệt độ lên tới 1700-1800°C. Các đèn đốt thường được đặt ở 2 bên của cuộn ống ở phía tường lò và sử dụng sản phẩm phụ của quá trình steam cracking làm nhiên liệu.

Về nguyên tắc, nguyên liệu được gia nhiệt trong vùng đối lưu tới khoảng 400°C nhờ nhiệt của khí cháy. Sau đó được trộn với hơi nước pha loãng và đi vào vùng bức xạ. Tại đây nguyên liệu được gia nhiệt đến 800°C trong 3/10 đến 4/10 giây. Hệ số sử dụng lò khoảng 85%, lượng nhiệt cung cấp cho vùng đối lưu và bức xạ tương ứng bằng 47 và 53%.



Hình 1.8. *Cấu tạo đèn bức xạ*

1.2.1.3.2. Làm lạnh nhanh

Sản phẩm khí nhiệt phân sau khi rời khỏi vùng bức xạ phải được làm lạnh thật nhanh để tránh các sản phẩm bị polyme hoá tạo thành các sản phẩm nặng và tăng hàm lượng xăng sản phẩm. Ống dẫn sản phẩm từ lò nhiệt phân sang thiết bị làm lạnh nhanh phải đủ ngắn để thời gian lưu của sản phẩm trong vùng nhiệt độ cao ngắn nhất. Nhiệt của lò được thu hồi bằng cách làm lạnh gián tiếp trong thiết bị làm lạnh nhanh và làm lạnh trực tiếp bằng cách sử dụng chính phân đoạn hydrocacbon nặng làm chất tải nhiệt (hình 1.5).

Đối với quá trình nhiệt phân naphta, quá trình làm lạnh nhanh chủ yếu được thực hiện trong thiết bị trao đổi nhiệt làm lạnh gián tiếp bằng nước, tạo hơi nước áp suất cao. Hơi nước thu được ở đây được sử dụng để chạy máy nén của thiết bị xử lý phân đoạn khí nhẹ. Nhiệt độ khí được giảm xuống 400 ÷ 450°C. 50% nhiệt cung cấp cho lò nhiệt phân được thu hồi tại thiết bị trao đổi nhiệt làm lạnh gián tiếp.

1.2.1.3.3. Chưng sơ cấp

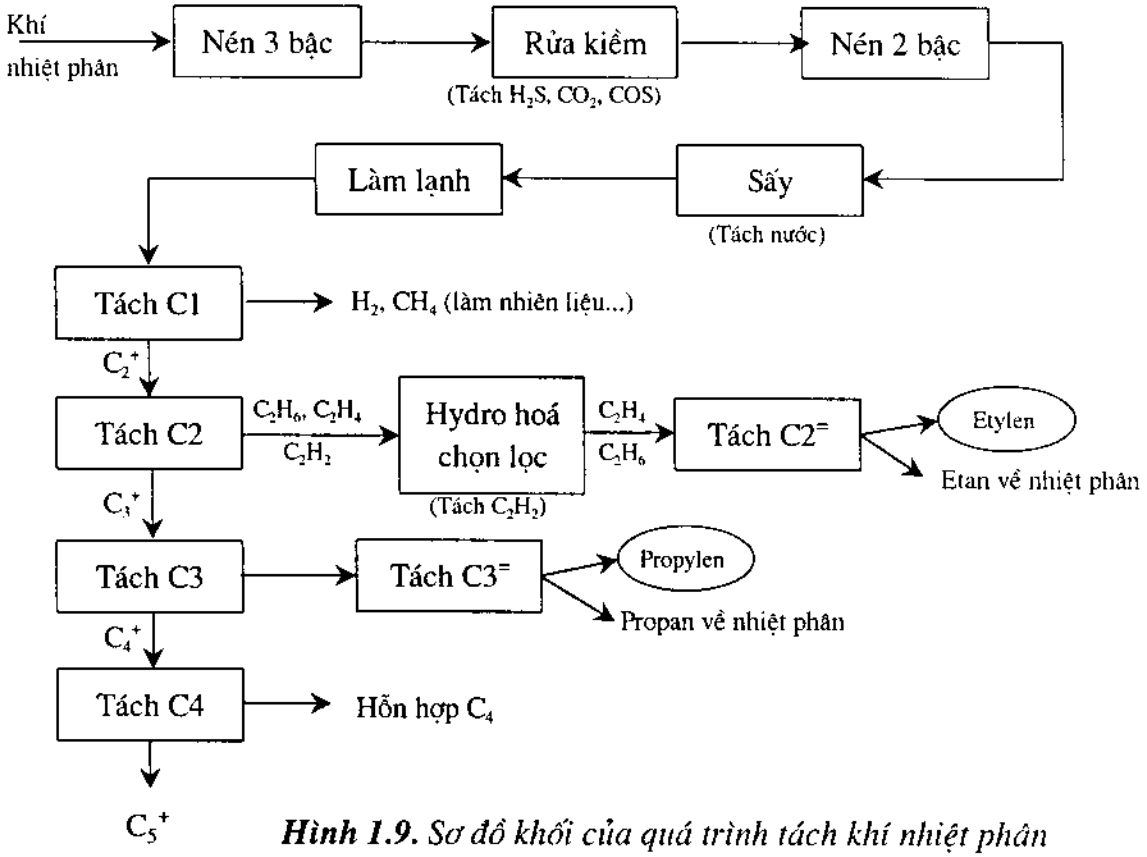
Sản phẩm sau khi được làm lạnh nhanh để tránh các phản ứng phụ nối tiếp được đưa sang thiết bị chưng cất sơ cấp. Khí thu được ở đỉnh tháp có chứa chủ yếu là etylen và các sản phẩm phụ khác được đưa sang thiết bị nén, tách và làm sạch để thu hồi etylen tinh khiết và các olefin nhẹ khác. Các olefin này chủ yếu được sử dụng làm cho quá trình polyme hoá, do vậy hàm lượng axetylen, các hợp chất chứa oxy, lưu huỳnh phải được hạn chế ở mức thấp nhất.

Xăng nhiệt phân và nước thu được ở cạnh sườn. Nước có thể được tinh chế và tái sử dụng. Sản phẩm nặng thu được ở đáy tháp được sử dụng trong bộ phận làm lạnh trực tiếp.

1.2.1.3.4. Xử lý sản phẩm khí nhiệt phân

Sản phẩm khí sau khi nén, tách lưu huỳnh, sấy, làm lạnh ngưng tụ đến -100°C được đưa vào các tháp chưng nhiệt độ thấp để tách các phân đoạn C1, C2, C3... Tạp chất axetylen được khử bằng hydro hoá chọn lọc trên xúc tác kim loại.

Sơ đồ khối của quá trình tách khí nhiệt phân được trình bày trong hình 1.9.



Hình 1.9. *Sơ đồ khối của quá trình tách khí nhiệt phân*

A. Nén, tách lưu huỳnh và sấy

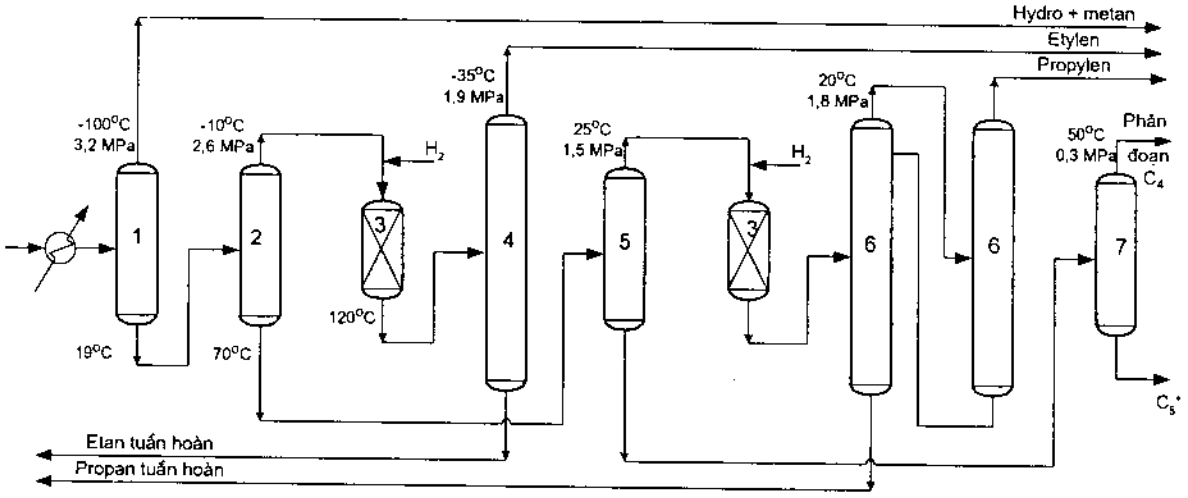
Tại áp suất khí quyển nhiệt độ sôi của metan, etan và etylen tương ứng là -161,6, -88,9 và -103,7°C. Trong điều kiện thường, để tách được các hợp chất này bằng chưng luyện đòi hỏi nhiệt độ rất thấp, vì vậy để quá trình chưng tách khí dễ dàng hơn, sản phẩm khí nhiệt phân sau khi rời thiết bị chưng cất sơ cấp phải được nén và làm lạnh để chuyển sang dạng lỏng.

Khí sau khi ra khỏi thiết bị làm lạnh được nén trong hệ thống nén đa cấp tới khoảng 3,2-3,8 MPa. Sau mỗi giai đoạn nén, phần lỏng được tách đi và phần khí được xử lý với hỗn hợp kiềm-rượu-amin để tách khí có chứa S (như H_2S, COS, mercaptan) và CO_2. Khí được sấy khô bằng cách đưa qua zeolit hoặc oxyt nhôm để giảm hàm lượng nước xuống dưới 5ppm, tránh sự tạo thành hydrat và băng trong các quá trình làm lạnh tiếp theo.

B. Chưng tách khí nhiệt phân

Quá trình chưng cất tách các phân đoạn từ C1–C4 và kết hợp hydro hoá được trình bày trong hình 1.10.

Hydro và metan được tách bằng thiết bị tách metan (tháp 1) và được sử dụng làm nhiên liệu đốt hoặc được làm sạch sâu hơn trước khi sử dụng. Quá trình được thực hiện ở áp suất 3,2 MPa, tại đây metan và hydro thu được tại đỉnh ở nhiệt độ khoảng -100°C.



Hình 1.10. *Sơ đồ chưng tách khí của quá trình steam cracking naphta:*

1- tháp tách metan (30 ÷ 49 đĩa); 2- tháp tách etan gồm 40 ÷ 50 đĩa; 3- thiết bị hydro hoá; 4- tháp tách etan-etylen (110 ÷ 120 đĩa); 5- tháp tách propan (55 ÷ 60 đĩa); 6- tháp tách propan-propylen (220 đĩa trong 2 tháp); 7- tháp tách butan.

Sản phẩm đáy của thiết bị tách metan có chứa sản phẩm C_2 và C_{2+} được đưa vào thiết bị tách etan (tháp 2), tại đây axetylen, etylen và etan được tách ra ở đỉnh. Lượng axetylen có lẫn trong khí sản phẩm được loại bỏ trong thiết bị hydro hoá chọn lọc (3) trên xúc tác Pd hoặc Ni. Hỗn hợp etan, etylen được đưa sang tháp chưng cất phân đoạn C_2 (tháp 4) chứa 110-120 đĩa, tiến hành ở áp suất 1,9 MPa. Tại đây, etylen được tách ra ở đỉnh tháp ở nhiệt độ -35°C, etan thu được ở sản phẩm đáy được đưa lại lò ống cracking.

Sản phẩm đáy của thiết bị tách etan (2) (gồm các RH C_{3+}) được đưa sang thiết bị tách propan (tháp 5). Sản phẩm đỉnh của tháp tách propan là các RH C_3, được đưa sang thiết bị hydro hoá chọn lọc (3) để loại bỏ metylaxetylen và propadien. Propylen lại được tách ra khỏi propan ở tháp (6), propan thu được ở đáy được đưa tuần hoàn lại thiết bị cracking.

Nếu sử dụng nguyên liệu đầu là naphta, thì hỗn hợp sản phẩm thu được rất phức tạp. Sản phẩm đáy của thiết bị tách propan (5) lại được đưa sang tháp tách butan, sản phẩm đỉnh của tháp này là phân đoạn C4 giàu butadien. Sản phẩm nặng được tiếp tục chế biến để thu được RH thơm hoặc được sử dụng làm nguyên liệu sản xuất xăng.

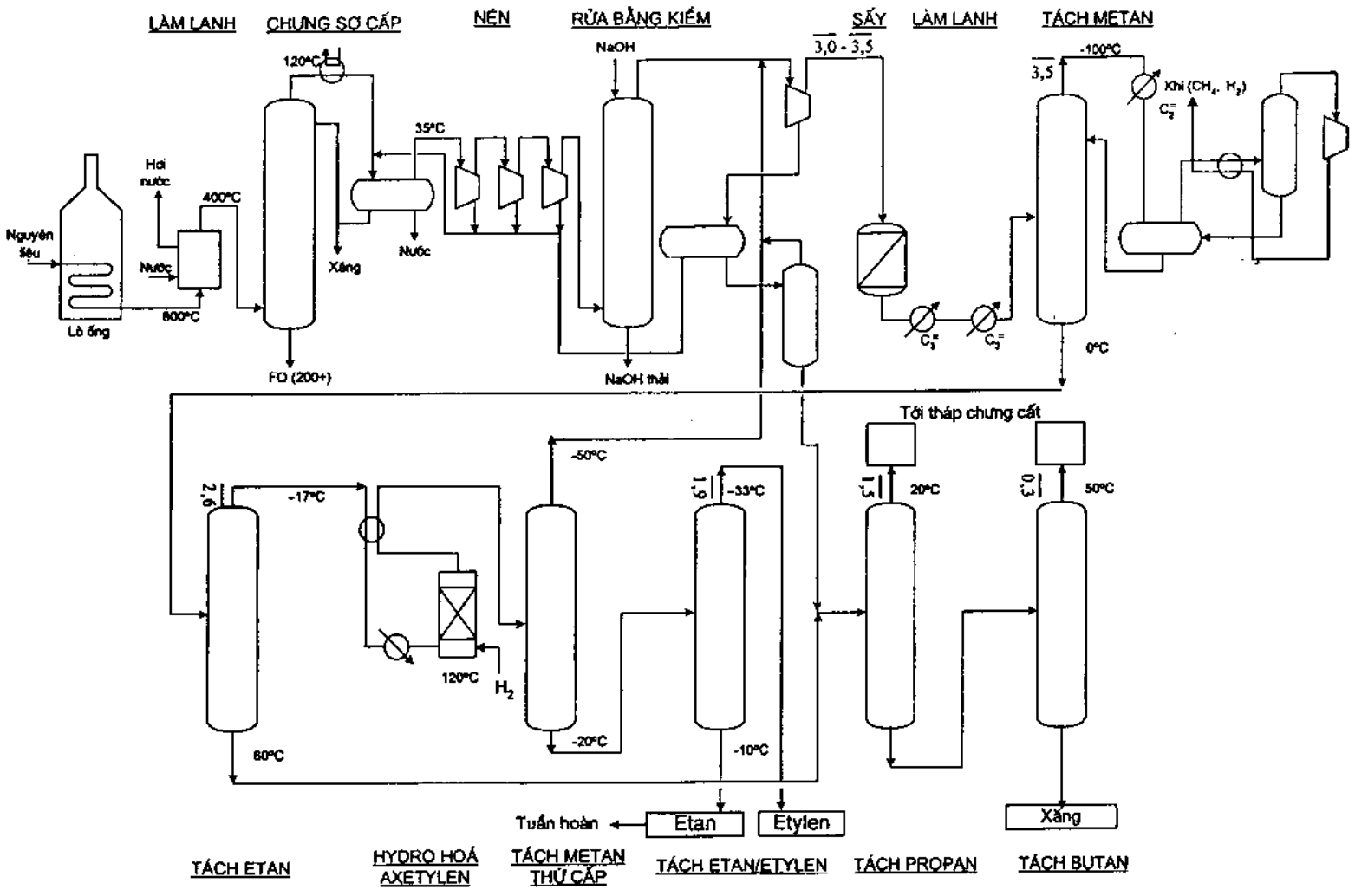
Các tiêu chuẩn của sản phẩm etylen và propylen thương phẩm được trình bày trong bảng 1.3.

Bảng 1.3. *Các tiêu chuẩn của sản phẩm etylen và propylen thương phẩm*

Các chỉ tiêu	Etylen	Propylen thô	Propylen sạch
Etylen, min	99,9% TL	300 ppm	50 ppm
Propylen, max	50 ppm	91% TL	99,5% TL
Hợp chất no, max (ppm)	1000	C_2H_6 : 1500	5000
		C_3^+ : 500	
Axetylen, max (ppm)	2	10	5
Propadien, max (μm)	-	20	10
Butadien, max (ppm)	-	-	20
Oxy, max (ppm)	1	2	2
Lưu huỳnh, max (ppm)	H_2S: 1	Tổng: 5	Tổng: 1
CO, max (ppm)	5	-	5
CO_2, max (ppm)	5	-	5
Nước, max	điểm sương –60 °C	20	10
Hydro, max (ppm)	1	-	1
NO_x, max (ppm)	5	-	5

Xăng nhiệt phân chủ yếu chứa hydrocacbon thơm (đặc biệt là benzen) và một lượng khá lớn olefin và diolefin. Olefin và diolefin cần được làm sạch khỏi xăng nhiệt phân trước khi đưa vào sử dụng. Thành phần của xăng nhiệt phân và các phân đoạn hydrocacbon thơm thu được trong quá trình steam cracking naphta được trình bày trong bảng 2.3 (chương 2).

Sơ đồ khối của toàn bộ quá trình steam cracking naphta được trình bày trong hình 1.11.



Hình 1.11. Sơ đồ khối của quá trình steam cracking naphta

1.2.2. Khí của quá trình cracking xúc tác

Quá trình cracking xúc tác là quá trình không thể thiếu trong các nhà máy lọc dầu. Đây là quá trình chính để nhận được nhiều xăng trong quá trình chế biến, do vậy sản phẩm khí được coi là sản phẩm phụ của quá trình. Hiệu suất các phân đoạn thu được trong quá trình cracking xúc tác tầng sôi (FCC) được trình bày trong bảng 1.4.

Bảng 1.4. *Hiệu suất các phân đoạn của quá trình FCC*

Sản phẩm	%KL so với nguyên liệu đầu
Phân đoạn C_2-	4,4
Phân đoạn C_3	2,7
Phân đoạn C_4	4,9
Phân đoạn C_5	5,0
Xăng	27,5
Gasoil nhẹ	43,0
Cặn	8,5
Cốc (được đốt cháy trong thiết bị)	4,0
Tổng	100,0

Thành phần sản phẩm của các phân đoạn nhẹ của quá trình cracking xúc tác được trình bày trong bảng 1.5. Sự phân bố thành phần sản phẩm phụ thuộc vào điều kiện phản ứng (tốc độ thể tích, áp suất, nhiệt độ, tốc độ tuần hoàn xúc tác, nguyên liệu đầu, xúc tác...)

Bảng 1.5. *Thành phần các phân đoạn nhẹ của quá trình cracking xúc tác*

Phân đoạn C_2		Phân đoạn C_3		Phân đoạn C_4		Phân đoạn C_5	
Hydro-cacbon	% TL	Hydro-cacbon	% TL	Hydro-cacbon	% TL	Hydro-cacbon	% TL
Hydro	1,3	C_2^-	0,4	C_3^-	0,5	C_{4-}	2,0
Metan	29,5	Propan	26,9	*n*-Butan	11,0	Isopentan	31,5
Etan	25,4	Propylen	72,0	Isobutan	33,0	*n*-Pentan	5,5
Etylen	20,9	C_4^+	0,7	1-Buten	12,0	1-Penten	2,5
Propan	3,5			*cis*-2-buten	11,0	*cis*-2-penten	8,0
Propylen	11,8			*trans*-2-buten	14,0	*trans*-2-penten	12,0
Khí trơ	7,6			Isobuten	18,0	2-Metyl-1-buten	12,5
				C_5^+	0,5	3-Metyl-1-buten	3,5
						2-Metyl-2-buten	21,5
						C_6^+	1,0
Tổng	100,0	Tổng	100,0	Tổng	100,0	Tổng	100,0

1.2.3. Xử lý phân đoạn olefin C_4 và C_5

1.2.3.1. Nâng cấp phân đoạn C_4

Các cấu tử của phân đoạn C_4 đặc biệt là các olefin thu được từ quá trình steam cracking và cracking xúc tác có rất nhiều ứng dụng. Các olefin có thể được dùng riêng rẽ hoặc kết hợp với nhau, mỗi ứng dụng đòi hỏi chất lượng nguyên liệu đầu khác nhau. Để đáp ứng được các yêu cầu khác nhau đó, các olefin trong phân đoạn C_4 này cần có các quá trình tách và chuyển hoá khác nhau. Thành phần của phân đoạn C_4 thu được từ quá trình steam cracking được trình bày trong bảng 1.6.

Bảng 1.6. *Thành phần của phân đoạn C_4 của quá trình steam cracking*

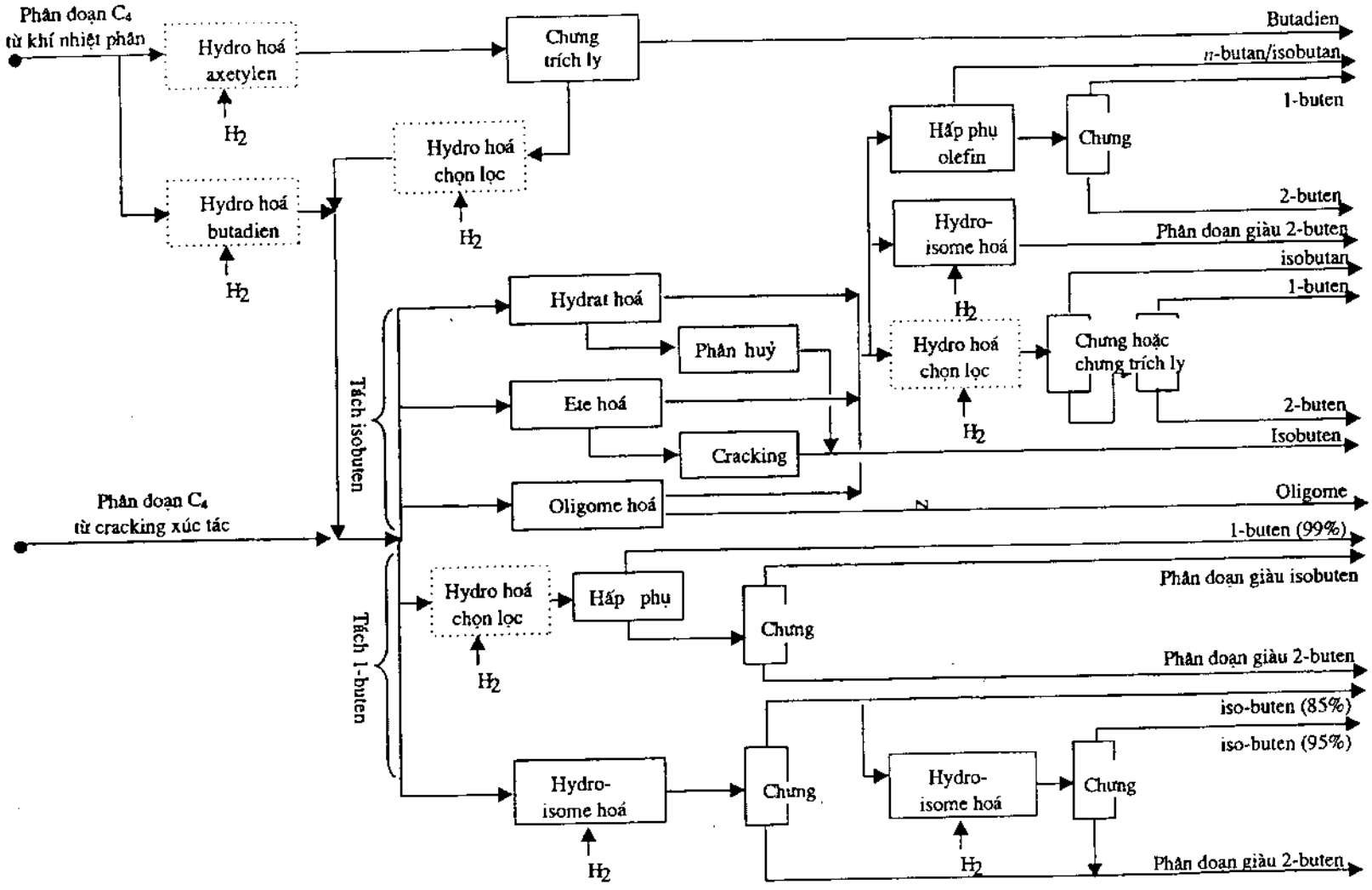
Cấu tử	% khối lượng	Cấu tử	% khối lượng
C_3	0,3	*trans*-2-Buten	6,6
n-Butan	5,2	Isobuten	27,4
Isobutan	1,3	Butadien	37,0
1-Buten	16,0	Axetylen	0,4
cis-2-Buten	5,3	C_5^+	0,5

Các olefin trong phân đoạn C_4 có tính chất vật lý tương tự nhau, đặc biệt là nhiệt độ sôi gần nhau (bảng 1.7) , ví dụ 1-buten và isobuten, do vậy không thể dùng phương pháp chưng cất bình thường để tách các hydrocacbon này ra khỏi nhau. Quá trình tách loại có thể tiến hành bằng phương pháp kết tinh, tuy nhiên do nhiệt độ kết tinh của các hydrocacbon này cũng tương đối gần nhau, và quá trình kết tinh cũng phải tiến hành ở nhiệt độ rất thấp nên quá trình này cũng không hiệu quả và kinh tế.

Do vậy, các nhà công nghệ thường sử dụng các quá trình rất phức tạp, kết hợp giữa hấp phụ và chưng trích ly, hoặc lợi dụng sự khác nhau về hoạt tính hoá học của các chất để tách chúng ra khỏi nhau.

Sự có mặt của các hợp chất axetylen và diolefin cũng cần phải loại bỏ, vì các hợp chất này có thể khơi mào cho phản ứng trùng hợp, tạo nhựa, làm ngộ độc các tâm hoạt tính của xúc tác và do chúng có độ phân cực lớn nên ảnh hưởng đến khả năng hoạt động của dung môi sử dụng. Hình 1.12 trình bày sơ đồ nguyên lý của quá trình chế biến và tách các cấu tử trong phân đoạn C_4 thu được từ quá trình steam cracking và cracking xúc tác.

Trong hình 1.12 ta thấy, đầu tiên butadien được thu hồi từ phân đoạn C_4 của quá trình steam cracking bằng phương pháp chưng trích ly. Quá trình này đôi khi được bắt đầu bằng quá trình hydro hoá chọn lọc để tách các cấu tử hoặc được hydro hoá để tách các diolefin.



Hình 1.12. Các quá trình hoá dầu xử lý phân đoạn C4 thu được từ quá trình steam cracking và cracking xúc tác

Sau khi tách các diolefin, vấn đề tiếp theo là tách 1-buten và isobuten. Tuỳ thuộc vào mục đích sử dụng và yêu cầu chất lượng của các sản phẩm olefin, hai phương pháp tách cơ bản được áp dụng.

Bảng 1.7. *Tính chất vật lý của một số cấu tử trong phân đoạn C_4 thu được từ quá trình steam cracking và cracking xúc tác*

Cấu tử	Nhiệt độ sôi (°C) tại 1,013 kPa	Độ bay hơi tương đối tại 40°C	Nhiệt độ kết tinh (°C)	d_4^{20}
Propylen	- 47,7	3,15	- 185,3	0,514
Propan	- 42,1	2,65	- 187,7	0,501
Propadien	- 34,5	2,95	- 136,0	-
Propyn	- 23,2	2,00	- 102,7	-
Isobutan	- 11,7	1,20	- 159,6	0,557
Isobuten	- 6,9	1,02	- 140,4	0,594
1-Buten	- 6,3	1,00	- 185,4	0,595
1,3-Butadien	- 4,4	0,99	- 108,9	0,621
n-Butan	- 0,5	0,87	- 138,4	0,579
trans-2-Buten	+ 0,9	0,85	- 105,6	0,604
cis-2-Buten	+ 3,7	0,79	- 138,9	0,621
Vinylaxetylen	+ 5,6	0,82	-	-
1-Butyn	+ 8,1	0,70	- 125,7	0,650
1,2-Butadien	+ 10,9	0,60	- 136,2	0,652
2-Butyn	+ 27,0	0,35	- 32,3	0,691

A. Tách isobuten

Để thu được sản phẩm isobuten, người ta sử dụng một trong hai phương pháp sau:

(a) Trích ly trong môi trường axit. Đây là phương pháp cũ, có rất nhiều biến đổi. Quá trình tách được tiến hành theoâhi bước: Bước thứ nhất là quá trình hydrat hoá isobuten trong phân đoạn thành *t*-butanol với sự có mặt của ion H^+, và bước thứ hai là quá trình dehydrat hoá rượu mới tạo thành.

(b) Ete hoá. Đây là công nghệ hiện đại hơn, tiến hành theo quy trình tương tự như phương pháp hydrat hoá. Đầu tiên isobuten được ete hoá với metanol

tạo thành metyl *t*-butyl ete, sau đó ete mới tạo thành được cracking để hoàn nguyên lại isobuten ban đầu.

Trong cả hai trường hợp, rượu và ete tạo thành có thể tạo thành nhiều hợp chất trung gian có giá trị. Vì vậy người ta cũng sử dụng hai quá trình này để nâng cấp isobuten. Ngoài ra, quá trình thứ ba, oligome hoá chọn lọc, cũng được sử dụng để nhận được sản phẩm có trị số octan cao dùng cho xăng.

Sau khi hầu như toàn bộ các isobuten ban đầu đã được chuyển hoá, quá trình tách tiếp theo có thể bao gồm: quá trình chưng cất trong hai tháp để tách isobutan ở đỉnh tháp thứ nhất, tách 1-buten ở đỉnh tháp thứ hai, tách 2-buten và *n*-butan ở đáy tháp thứ hai, hoặc quá trình chưng cất đơn giản kết hợp với chưng trích ly...

B. Tách 1-buten

1-Buten cũng có thể được xử lý theo một trong hai quá trình sau:

(a) Thu hồi. Quá trình thu hồi được thực hiện bằng phương pháp hấp phụ trên sàng phân tử, sử dụng nhiều công nghệ khác nhau.

(b) Chuyển hoá. Trong quá trình này, 1-buten tham gia phản ứng isome hoá hoặc hydroisome hoá tạo thành 2-buten.

Trong cả hai trường hợp cũng cần các quá trình tách loại tiếp theo (như chưng cất) để tách các phân đoạn giàu isobuten và 2-buten. Một thiết bị hydroisome hoá thứ hai cũng được sử dụng để tăng hàm lượng isobuten. Công nghệ này cũng có thể áp dụng để xử lý phân đoạn cặn C_4 từ quá trình trích ly bằng axit hoặc ete hoá để thu được sản phẩm giàu 2-buten.

I.2.3.1.1. Tách butadien từ phân đoạn C_4 của quá trình steam cracking

a. Đặc trưng hoá lý của quá trình

Để đạt được độ tinh khiết cao, quá trình phải sử dụng nhiều phương pháp tách phức tạp. Trong công nghiệp quá trình tách bao gồm:

(a) Trích ly bằng muối amoni đồng (I).

(b) Chưng trích ly.

Quá trình trích ly sử dụng tính chất của muối axetat amoni đồng (I) có khả năng tạo phức chọn lọc với butadien, khả năng hấp thụ của buten thấp hơn từ 10-50 lần. Mặt khác, các hợp chất axetylen sẽ tạo phức đầu tiên và quá trình là bất thuận nghịch. Hiệu quả của quá trình phụ thuộc vào hàm lượng của các hợp chất axetylen có trong nguyên liệu đầu, trong thực tế để áp dụng phương pháp này, hàm lượng các hợp chất axetylen phải không vượt quá 500 ppm. Phân đoạn C_4 thu được từ quá trình steam cracking thường không đáp ứng được điều kiện này, do vậy, quá trình luôn đòi hỏi phải có công đoạn hydro hoá chọn lọc để tách axetylen

Dung môi sử dụng trong quá trình chưng trích ly phải có các tính chất sau:

(a) Nhiệt độ sôi của dung môi phải cao hơn nhiệt độ sôi của các cấu tử trong nguyên liệu đầu.

(b) Vai trò của dung môi là hấp thụ butadien và cho phép các hợp chất khác đi vào phần cất.

Do vậy dung môi phải đáp ứng được các điều kiện sau:

(a) Có độ chọn lọc cao với diolefin, mà không chọn lọc đối với axetylen và olefin, nghĩa là dung môi phải có khả năng làm tăng sự khác nhau về độ bay hơi tương đối của các cấu tử khác nhau trong phân đoạn được xử lý.

(b) Có khả năng hoà tan cao: khả năng này bị giảm trong hầu hết các tác nhân trích ly, đối với hydrocacbon có cùng số nguyên tử cacbon, khả năng hoà tan giảm dần từ axetylen đến dien và đến olefin.

(c) Dễ tiến hành: độ nhớt thấp, độ chênh lệch điểm sôi so với butadien khá lớn, không tạo đẳng phí hoặc không phản ứng hoá học với các cấu tử trong hỗn hợp cần tách.

(d) Độ bền tốt trong điều kiện tách: dung môi phải bền nhiệt, độ ăn mòn thấp, khả năng bắt cháy thấp, phải hoà tan hoàn toàn với nước...

(e) Sẵn có và giá cả hợp lý.

Việc chọn lựa dung môi phụ thuộc vào tính chất và kinh tế của công nghệ sử dụng. Bảng 1.8 trình bày một số tính chất vật lý của các dung môi được sử dụng trong công nghiệp để tách butadien.

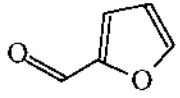
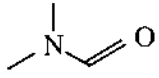
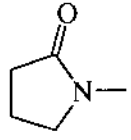
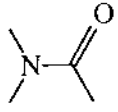
b. Quá trình tách butadien từ phân đoạn C_4 của quá trình steam cracking trong công nghiệp

A. Hydro hoá chọn lọc các hợp chất axetylen trong nguyên liệu đầu

Công đoạn này là cần thiết đối với quá trình trích ly butadien bằng muối amoni đồng (I), nhưng nó không thực sự cần cho quá trình tách butadien bằng chưng trích ly. Tuy nhiên, nếu sử dụng quá trình chưng trích ly, công đoạn xử lý hydro hoá này có thể giúp cho quá trình tách dễ dàng hơn và tăng được lượng butadien thu hồi. Ngoài ra, công đoạn hydro hoá cũng làm giảm các hợp chất axetylen.

Quá trình hydro hoá chọn lọc axetylen được tiến hành trong pha lỏng, áp suất 0,5 ÷ 1 MPa, nhiệt độ 10 ÷ 60°C. Thiết bị có chứa các lớp xúc tác trên cơ sở Pd, nhiệt phản ứng được tách bởi quá trình bay hơi một phần môi trường phản ứng hoặc sử dụng thiết bị ống chùm làm lạnh bằng propan. Sau khi làm lạnh, hydro chưa phản ứng được tách, nén và tuần hoàn lại thiết bị phản ứng.

Bảng 1.8. Tính chất vật lý của các dung môi được sử dụng để tách butadien từ phân đoạn C_4 của quá trình steam cracking

Công ty	Dung môi		Tính chất vật lý				Độ bay hơi tương đối của 1-buten/ butadien	Tỉ lệ dung môi (khối lượng dựa trên nguyên liệu đầu)
	Tên	Công thức	t_{nc} (°C)	t_s (°C)	d_4^{25}	Độ nhớt (mPa/s)		
Shell	Axetonitril	$CH_3-C\equiv N$	–45,7	81,8	0,776	0,38 (20°C)	1,78	-
Phillips	Fufural		–36,5	161,8	1,155	1,71 (20°C)	1,67	-
Nippon Zeon	Dimetylformamit		–61,0	153,0	0,944	0,80 (25°C)	1,78	6
BASF	N-metylpyrolidon		–24,4	204,0	1,027	1,65 (25°C)	2,04	10
Union Carbide	Dimetylaxetamit		–20,0	166,1	0,937	0,92(25°C)	1,46	8,5

B. Trích ly bằng muối amoni đồng (I)

Công nghệ trích ly butadien bằng muối amoni được hãng Esso phát triển ở Mỹ sau Thế chiến 2, chủ yếu để sản xuất butadien bằng quá trình dehydro hoá *n*-buten và *n*-butan. Quá trình bao gồm các bước sau:

- Hấp thụ sơ bộ các hợp chất axetylenic bằng dung dịch axetat amoni đồng (I) 20% khối lượng, sau đó nhả hấp thụ butadien bằng cách gia nhiệt đến 65°C, butadien được tuần hoàn, tiếp theo các hợp chất axetylenic được nhả hấp thụ bằng cách tăng nhiệt độ lên tới 90°C.
- Sử dụng một loạt các thiết bị trộn/lắng, hoạt động theo chế độ ngược dòng tại -20 và +5°C, 0,3 ÷ 0,4 MPa để hấp thụ butadien và để làm giàu dung dịch amoni bằng cách tiếp xúc lỏng/lỏng.
- Nhả hấp thụ butadien bằng cách gia nhiệt đến khoảng 80°C và 0,12 MPa.
- Thu hồi amoniac bằng cách rửa butadien với nước và chưng cất dung dịch thu được.
- Tinh chế butadien bằng chưng cất có mặt chất ức chế trùng hợp butadien (*t*-butylpyrocatechol).

C. Chưng trích ly

Về nguyên tắc, các quá trình công nghiệp tách butadien bằng phương pháp chưng trích ly đều bao gồm các bước chính sau đây:

- Chưng trích ly trong một hay hai tháp, tất cả các hợp chất axetylen và butadien đều được đi vào phần trích. Nếu quá trình tiến hành trong hai tháp, buten được tách trong tháp thứ nhất, sau đó các hợp chất axetylen được tách trong tháp thứ hai.
- Thu hồi dung môi đã sử dụng bằng cách bay hơi.
- Chưng siêu phân đoạn phần trích để tách loại các tạp chất axetylen và buten.
- Rửa nước phân đoạn đã tách butadien để thu hồi dung môi rửa.

Các hãng đầu tiên sử dụng công nghệ này bao gồm:

a. Shell

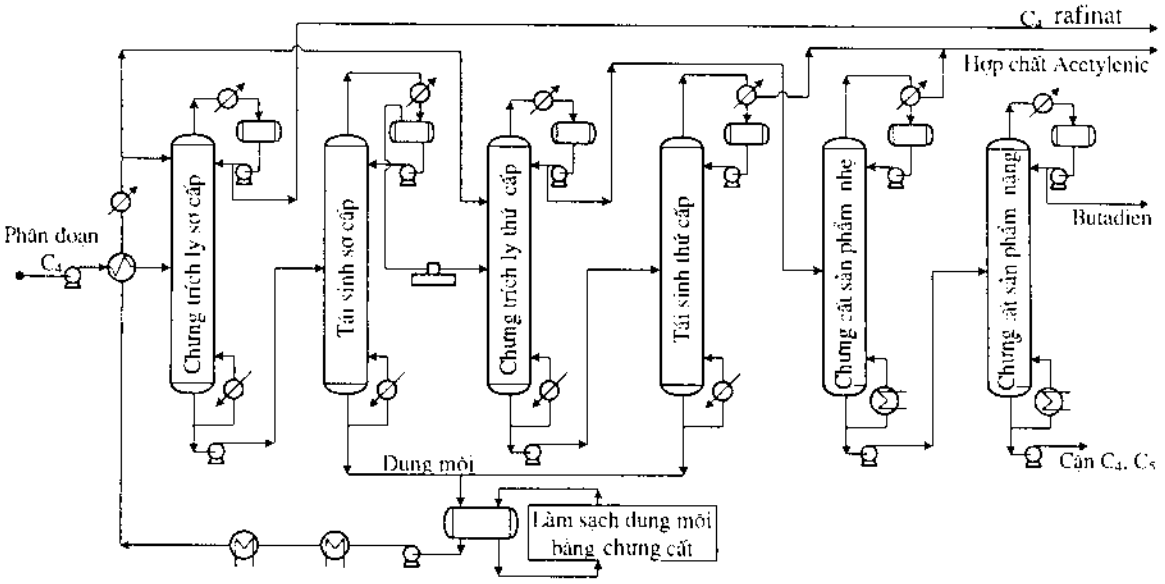
Ban đầu hãng Shell sử dụng dung môi là axeton, sau đó vào năm 1956, dung môi này được thay bằng axetonitril. Công nghệ này sử dụng một tháp chưng trích ly.

b. Phillips

Hãng Phillips áp dụng công nghệ chưng trích ly vào công nghiệp từ những năm 1940, sử dụng dung môi furfural. Công nghệ bao gồm 1 tháp trích ly/tái sinh và 1 tháp tinh chế.

c. Nippon Zeon

Công nghệ tách butadien của Nippon Zeon sử dụng dung môi dimetylformamit được đưa vào ứng dụng trong công nghiệp từ năm 1965. Sơ đồ công nghệ được trình bày trong hình 1.13.

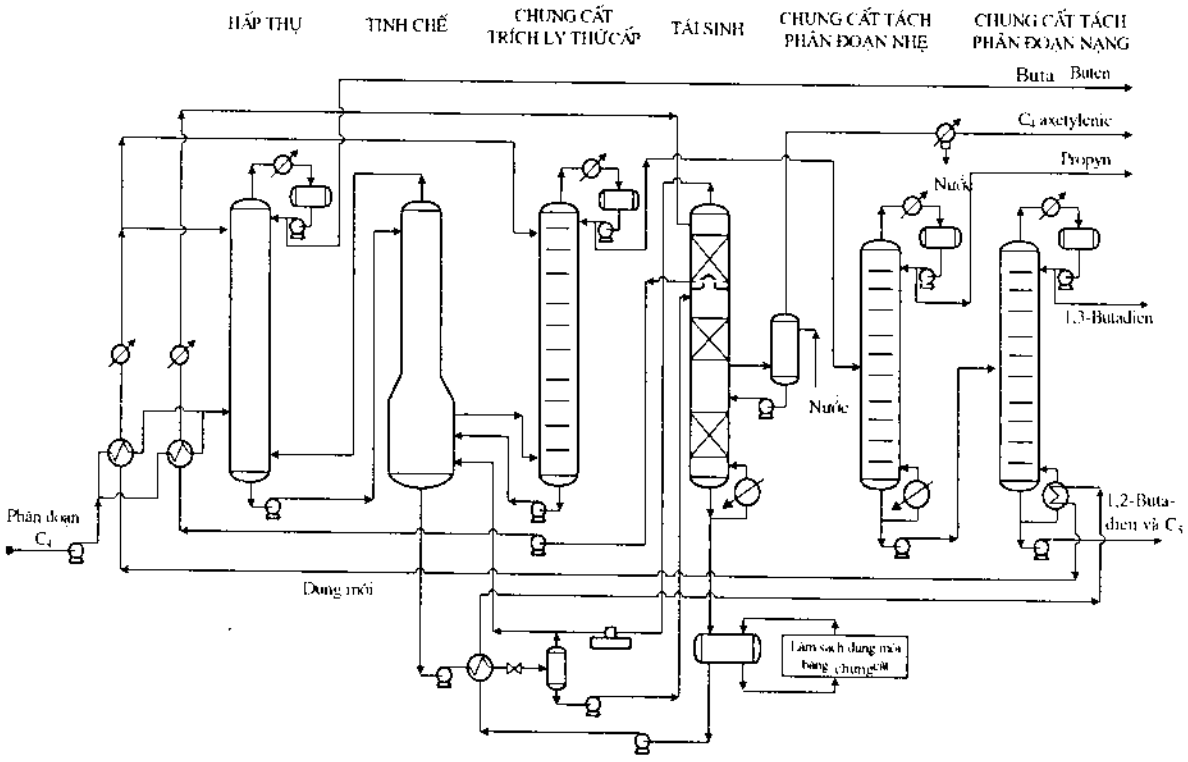


Hình 1.13. Công nghệ tách butadien của Nippon Zeon sử dụng dung môi dimetylformamit

Công nghệ này bao gồm hai tháp trích ly và tái sinh riêng rẽ. Phân đoạn C_4 đầu tiên được gia nhiệt và được bay hơi ở 50°C, tận dụng nhiệt của dòng dung môi tuần hoàn nóng. Sau đó được đưa vào tháp chưng trích ly thứ nhất. Tháp thứ nhất có khoảng 200 đĩa, ở nhiệt độ 45 ÷ 115°C và 0,5 ÷ 0,7 MPa, với dòng dung môi chảy ngược dòng được đưa vào ở đỉnh tháp. Phần trích giàu butadien được đưa tới tháp tái sinh thứ nhất có 15 đĩa, quá trình được thực hiện ở 45 và 160°C, 0,11 ÷ 0,14 MPa. Sản phẩm đỉnh được ngưng tụ một phần, pha hơi chứa chủ yếu là butadien được nén tới áp suất 0,5 MPa và được đưa vào tháp chưng trích ly thứ 2 gồm 60 đĩa, làm việc ở nhiệt độ 45 ÷ 180°C. Hợp chất axetylen được trích ly theo dung môi, sau đó được tái sinh với điều kiện tương tự như tháp tái sinh thứ nhất. Butadien thu được ở đỉnh tháp chưng trích ly thứ hai vẫn chứa metyl axetylen và các tạp chất nặng khác, được bổ sung chất ức chế oxy hoá (*t*-butylpyrocatechol 100 ppm), và đưa vào làm sạch trong hai tháp chưng cất đơn giản để tách sản phẩm nhẹ (tháp chứa 30 đĩa) và tách sản phẩm nặng (tháp chứa 60 đĩa). Dimetylformamit được tách ra từ đáy của hai tháp tái sinh được làm lạnh và tuần hoàn. Dung môi có thể được làm sạch bằng cách chưng cất tách nước và các polyme butadien.

d. BASF/Lurgi

Công nghệ BASF Lurgi được đưa vào công nghiệp từ năm 1968 sử dụng dung môi N-metylpyrolidon là một trong những công nghệ được sử dụng rộng rãi nhất hiện nay. Công nghệ này dựa trên nguyên tắc tương tự như các công nghệ khác, nhưng khác các công nghệ khác ở thực tế hoạt động như được chỉ ra trong hình 1.14.



Hình 1.14. Công nghệ tách butadien của BASF Lurgi sử dụng dung môi N-metylpyrolidon

Quá trình được chia làm ba bộ phận.

• Tháp hấp thụ: Trong tháp này các hợp chất axetylen, butadien và một lượng nhỏ buten được hấp thụ khỏi nguyên liệu đầu trong thiết bị khí/lỏng ngược dòng với dung môi N-metylpyrolidon có chứa 8% khối lượng nước. Quá trình được tiến hành trong tháp với 80 đĩa, làm việc ở nhiệt độ 45 ÷ 55°C và 0,4 ÷ 0,6 MPa, nguyên liệu đầu được bay hơi bằng cách trao đổi nhiệt tận dụng nhiệt của dòng dung môi tuần hoàn nóng và được đưa vào đáy tháp. Dung môi N-metylpyrolidon được đưa vào ở đỉnh tháp. Các khí không hấp thụ (chủ yếu là butan và buten) thu được ở đỉnh tháp.

• Tháp tinh chế: Phân đoạn buten hoà tan vào dung môi được tách ra khỏi dung môi chảy ngược dòng với hơi butadien. Sản phẩm buten có lẫn butadien thu được ở đỉnh tháp được đưa trở lại tháp hấp thụ. 1,3-Butadien có lẫn một lượng nhỏ axetylen, không có lẫn olefin được lấy ra khỏi tháp tinh chế ở cạnh sườn. Tháp tinh chế có khoảng 45 đĩa, nhiệt độ đáy tháp khoảng 75°C, áp suất 0,7 MPa.

• Tháp tái sinh: Tháp tái sinh bao gồm 3 lớp đệm, nhiệt độ ở đỉnh tháp khoảng 45°C, đáy tháp 150°C, tháp làm việc trong điều kiện áp suất thấp (khoảng 0,2 MPa) để tránh sự tạo thành của các polyme ở nhiệt độ cao. Phần trích lỏng từ tháp tinh chế sau khi được loại phần cặn buten bằng cách gia nhiệt, nén và tách khí được đưa sang tháp tái sinh. Sản phẩm thu được từ quá trình này như sau:

(a) Tại đáy tháp: dung môi sau khi làm sạch bằng chưng cất được đưa tuần hoàn lại tháp hấp thụ

(b) Ở cạnh sườn: thu được sản phẩm giàu hợp chất axetylen, 1,2-butadien và hydrocacbon C_5.

(c) Tại đỉnh: 1,3-butadien thu được ở dạng khí được nén và tuần hoàn lại tháp tinh chế.

Ngoài ba bộ phận chính trên công nghệ BASF còn có các thiết bị phụ trợ sau:

• Tháp hấp thụ/tinh chế thứ cấp để xử lý dòng sản phẩm rời khỏi tháp tinh chế. Tháp chưng trích ly thứ hai này (sử dụng dung môi N-metylpyrolidon) bao gồm 70 đĩa, làm việc ở nhiệt độ 45°C và 0,5 MPa. Phần trích lỏng thu hồi ở đáy tháp được tuần hoàn lại tháp tinh chế, butadien không hấp thụ thu được ở đỉnh tháp. Sản phẩm butadien sau đó được làm sạch khỏi các tạp chất như: metyl axetylen, 1,2-butadien và các hydrocacbon nặng khác bằng 2 tháp chưng cất đơn giản để tách sản phẩm nhẹ (tháp gồm 70 đĩa) và tách sản phẩm nặng (tháp gồm 80 đĩa).

• Thu hồi dung môi từ sản phẩm giàu axetylen rời thiết bị tái sinh. Khí sản phẩm được rửa bằng nước trong tháp đệm và dung dịch N-metylpyrolidon thu được được tuần hoàn lại tháp tái sinh.

e. Union Carbide

Quá trình được áp dụng vào công nghiệp từ năm 1965, sử dụng dung môi dimetylaxetamit có chứa 10% khối lượng nước, gồm 1 bước hấp thụ/tái sinh. Nguyên liệu đầu là phân đoạn C_4 được xử lý trong thiết bị chưng trích ly theo chế độ chảy ngược dòng. Tháp gồm 90 đĩa, làm việc ở nhiệt độ 45 ÷ 70°C, áp suất 0,5 ÷ 0,6 MPa. Buten và butan không hấp thụ thu được ở đỉnh tháp.

Phần trích được tách khí olefin hoà tan, được nén và tuần hoàn lại tháp chưng trích ly. Phân đoạn lỏng giàu butadien và hợp chất axetylen được gia nhiệt và đưa

sang tháp tái sinh với 20 đĩa làm việc ở áp suất 0,2 MPa, nhiệt độ 90°C ở đỉnh tháp và 150°C ở đáy tháp. Dung môi sau khi làm sạch được tuần hoàn. Phần cất ở đỉnh tháp được làm lạnh, ngưng tụ, phần lỏng được hồi lưu, phần khí được nén lại và một phần được tuần hoàn lại tháp hấp thụ. Sản phẩm butadien thô được làm sạch khỏi các tạp chất metylaxetylen và hydrocacbon nặng bằng 2 tháp chưng cất đơn giản với 40 và 110 đĩa, với sự có mặt của chất ức chế *t*-butylpyrocatechol.

1.2.3.1.2. Tách olefin từ phân đoạn C_4 của quá trình steam cracking và cracking xúc tác

a. Chuẩn bị nguyên liệu đầu

Phân đoạn C_4 của quá trình craking xúc tác có chứa một lượng nhỏ butadien và axetylen, do vậy phân đoạn này có thể được dùng trực tiếp cho quá trình tách isobuten, nhưng để thu được 1-buten đòi hỏi nguyên liệu đầu phải được xử lý bằng hydro hoá. Ngược lại, phân đoạn C_4 của quá trình steam cracking bắt buộc phải đưa vào quá trình xử lý trước bằng hydro hoá. Công đoạn xử lý này nhằm loại bỏ các hợp chất có thể tham gia phản ứng phụ trùng hợp toả nhiệt, tạo nhựa không có lợi cho các quá trình chế biến có xúc tác, quá trình có sử dụng dung môi và quá trình hấp thụ sau này.

Tuỳ thuộc vào yêu cầu nguyên liệu đầu có phải tách butadien hay không mà người ta chia quá trình xử lý hydro thành hai loại:

(a) Có tách butadien: quá trình hydro hoá chọn lọc thường được tiến hành với phân đoạn không có isobuten. Quá trình tiến hành ở nhiệt độ và áp suất thích hợp cho cả phản ứng isome hoá 1-buten thành 2-buten. Hỗn hợp nguyên liệu đầu sau khi tách nước được trộn với hydro, được gia nhiệt và đưa vào phía trên của thiết bị phản ứng. Phản ứng hydro hoá tiến hành trong pha hỗn hợp, ở nhiệt độ khoảng 40 ÷ 60°C và 0,5 ÷ 1 MPa với sự có mặt của lớp xúc tác cố định dựa trên cơ sở Pd. Sau khi làm lạnh, sản phẩm được đưa qua thiết bị tách khí lỏng.

(b) Không tách butadien: trong trường hợp này, butadien tồn tại với một lượng đáng kể, quá trình tiến hành trong pha hỗn hợp, nhiệt độ phản ứng 60 ÷ 80°C, áp suất 0,5-1 MPa, với lớp xúc tác cố định là kim loại Pd.

b. Tách isobuten

Để tách hoặc chuyển hoá isobuten có trong phân đoạn C_4, trong công nghiệp sử dụng hai phương pháp sau:

(a) Hydrat hoá

(b) Ete hoá

Ngoài ra còn một số phương pháp tách loại khác như este hoá tạo *t*-butyl axetat (Hoechst), hấp phụ trên sàng phân tử (Union Carbide). Để tổng hợp isobuten có thể sử dụng các phương pháp: đồng phân hoá buten, dehydro hoá isobutan, dehydrat hoá *t*-butyl alcol (ARCO Chemical).

A. Hydrat hoá

Quá trình hydrat hoá isobuten tiến hành trong môi trường axit theo phản ứng toả nhiệt sau:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + H_2O \xrightleftharpoons{[H^+]} (CH_3)_3C\text{-}OH \qquad \Delta H^o_{298} = -50\ kJ/mol$$

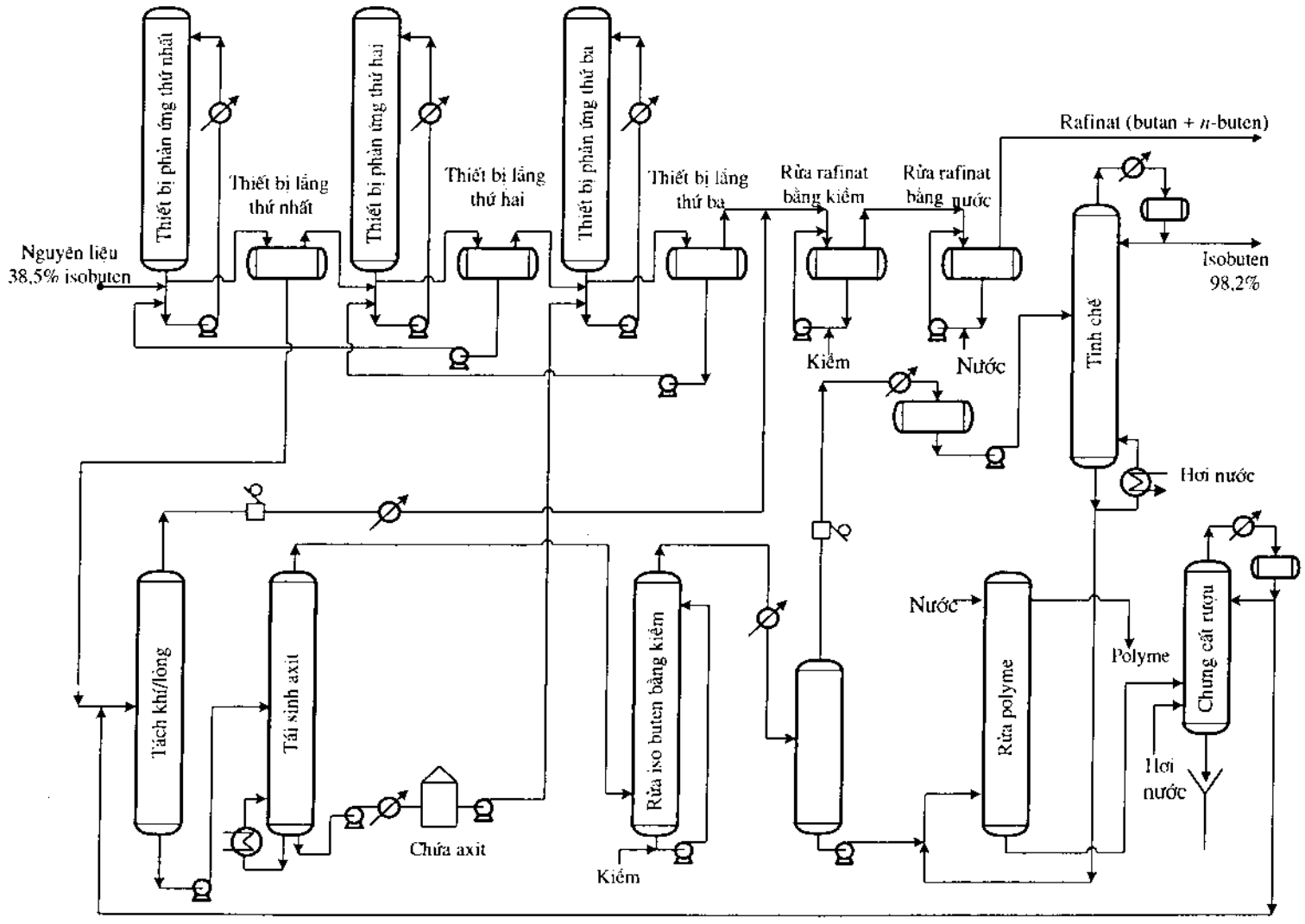
Sau đó *t*-butanol tạo thành được tách, tinh chế và được dehydrat hoá hoàn nguyên lại isobuten.

Quá trình này dựa trên độ ổn định cao của cacbocation bậc 3 so với các ion bậc 1 và 2 cho phép chuyển hoá chọn lọc isobuten trong phân đoạn C_4. Độ chọn lọc phụ thuộc nhiều vào nồng độ axit và nhiệt độ. Các phản ứng phụ polyme hoá có thể xảy ra tạo thành các dime. Trong một số trường hợp phản ứng phụ được sử dụng để sản xuất dung môi hoặc ứng dụng để sản xuất các cấu tử cho phân đoạn xăng. Tuy nhiên về nguyên tắc hàm lượng dime được không chế ở mức nhỏ hơn 5% khối lượng. Động học của phản ứng chuyển hoá isobuten phụ thuộc vào độ hoà tan của isobuten trong pha nước, độ hoà tan của olefin tỉ lệ với hàm lượng *t*-butanol. Nếu hàm lượng *t*-butanol lớn thì phản ứng sẽ diễn ra theo chiều nghịch dehydrat hoá. Để tránh phản ứng phụ trùng hợp, hàm lượng axetylen và butadien trong nguyên liệu đầu phải nhỏ hơn 1% khối lượng. Môi trường axit có thể sử dụng là axit sunfuric hoặc axit clohydric.

Trong trường sử dụng môi trường axit sunfuric đậm đặc, có thể bị mất một lượng lớn axit và isobuten do tạo thành các hợp chất sunfat và polyme. Do vậy một số hãng đã sử dụng axit với nồng độ 60 ÷ 65% khối lượng (Esso, Petrotex...), tuy nhiên hiệu suất vẫn thấp và độ tinh khiết của sản phẩm không vượt quá 96% khối lượng.

Một số hãng khác tiến hành quá trình trong dung dịch axit với nồng độ 40 - 45% khối lượng và nhiệt độ thấp (CFR, BASF...), hiệu suất đạt được 90 ÷ 95% và độ tinh khiết trên 99%. Thực tế chứng minh rằng ở 30°C và nồng độ dung dịch axit sunfuric 45%, quá trình hydrat hoá isobuten nhanh hơn 1500 lần so với *n*-buten và nhanh hơn 300 lần so với 1,3-butadien.

Công nghệ CFR tách isobuten bằng quá trình hydrat hoá được trình bày trong hình 1.15.



Hình 1.15. Công nghệ CFR tách isobuten bằng quá trình hydrat hoá

Công nghệ này bao gồm ba giai đoạn:

(a) Phản ứng: Quá trình được tiến hành trong 3 thiết bị phản ứng. Nguyên liệu đầu được chảy ngược dòng với dung dịch axit sunfuric nồng độ 50% khối lượng, ở nhiệt độ khoảng 50°C, áp suất 0,4-0,5 MPa. Môi trường phản ứng được tuần hoàn và làm lạnh bên ngoài tháp. Pha rafinat (hydrocacbon) được rửa với dung dịch NaOH loãng và nước.

(b) Tái sinh: Pha dung dịch nước (phần trích) được đưa vào thiết bị tách khí lỏng thực hiện ở áp suất chân không để tách hydrocacbon còn lẫn trong phần trích. Phần lỏng được đưa sang tháp tái sinh làm việc ở 120°C.

(c) Tinh chế: Sản phẩm khí từ tháp tái sinh có chứa isobuten, rượu chưa chuyển hoá, polyme và nước được rửa với NaOH để ngưng tụ polyme và một phần *t*-butyl alcol. Phần rượu và isobuten còn lại được thu hồi bằng cách làm lạnh và sau đó được tách bằng chưng cất. *t*-Butyl alcol không lẫn polyme được tách bằng chưng cất đẳng phí với nước và tuần hoàn lại bộ phận tái sinh. 87 ÷ 93% isobuten được thu hồi với độ tinh khiết 99 ÷ 99,8% và 5% sản phẩm phụ polyme hoá có thể sử dụng cho xăng.

B. Ete hoá

Metyl *tert*-butyl ete (MTBE) được tạo thành do phản ứng ete hoá giữa isobuten và metanol, đây là hợp chất có khả năng chống cháy kích nổ được pha vào xăng để làm tăng trị số octan. MTBE cũng là hợp chất trung gian quan trọng trong hoá dầu, nó có thể phân huỷ để tạo thành olefin có độ tinh khiết cao. Do vậy quá trình ete hoá isobuten tạo MTBE cũng được sử dụng để tách isobuten khỏi phân đoạn C_4. Quá trình tách bao gồm hai giai đoạn:

- Tổng hợp và tinh chế MTBE
- Cracking MTBE và tinh chế isobuten tạo thành.

B1. Tổng hợp MTBE

Phản ứng ete hoá tổng hợp MTBE từ isobuten trong phân đoạn C_4 được tiến hành dựa trên phản ứng thuận nghịch sau:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + CH_3OH \rightleftharpoons (CH_3)_3C\text{-}O\text{-}CH_3 \qquad \Delta H^o_{298} = -37 \text{ kJ/mol}$$

Phản ứng toả nhiệt xảy ra trong pha lỏng ở nhiệt độ 50 ÷ 85°C, áp suất 0,7 ÷ 1,5 MPa, xúc tác nhựa trao đổi cation, thiết bị phản ứng lớp xúc tác cố định, thiết bị ống chùm hoặc thiết bị CD vừa phản ứng vừa chưng cất (Catalytic Distillation).

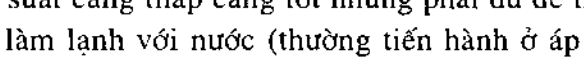
Bộ phận tách MTBE có một tháp chưng cất. Do hydrocacbon C_4 tạo hỗn hợp đẳng phí với metanol có nhiệt độ sôi thấp hơn hỗn hợp đẳng phí của metanol với MTBE, nên trong tháp chưng MTBE thu được ở đáy tháp, metanol và C_4 chưa phản ứng thu được ở đỉnh tháp.

Hỗn hợp metanol và C_4 chưa phản ứng được rửa nước để tách metanol, sau đó

được đưa sang tháp chưng phân đoạn để tách hỗn hợp nước/metanol. Metanol chưa phản ứng được tuần hoàn lại thiết bị phản ứng.

B2. Cracking MTBE

Quá trình dựa trên phản ứng thu nhiệt sau:



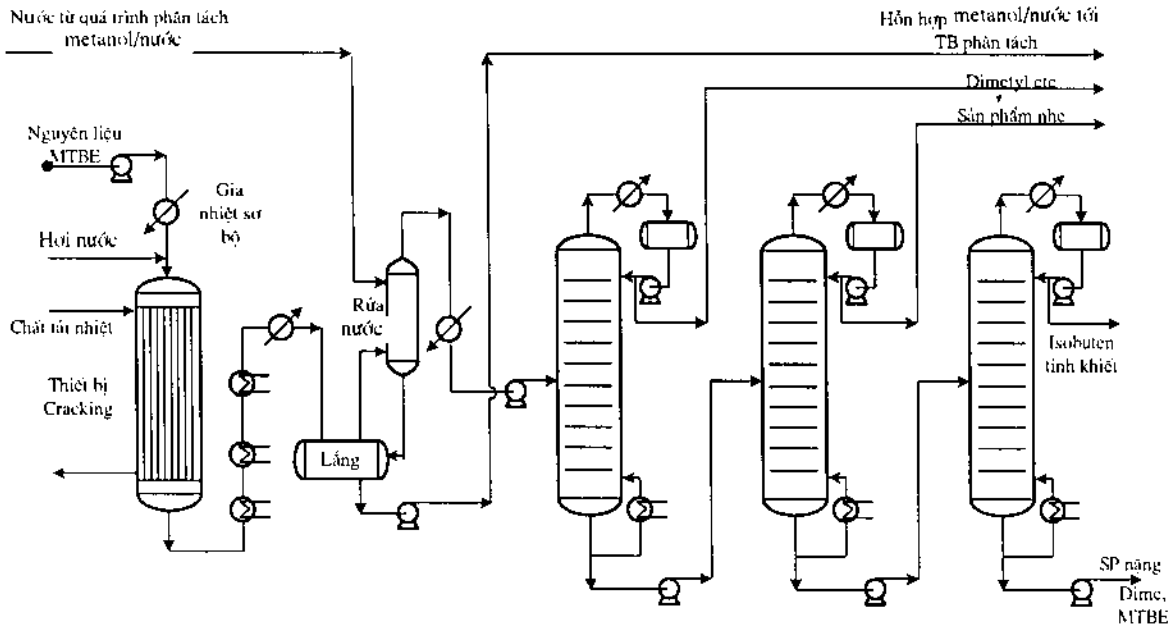
$$(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}CH_3 \rightleftharpoons (CH_3)_2C{=}CH_2 + CH_3OH$$

Phản ứng tiến hành trong pha khí ở nhiệt độ 150 - 300°C (nhiệt độ tối ưu 275°C), áp suất càng thấp càng tốt nhưng phải đủ để thu hồi isobuten trong pha lỏng bằng cách làm lạnh với nước (thường tiến hành ở áp suất 0,6 MPa). Để tránh phản ứng phụ dehydrat hoá, quá trình thường được tiến hành với sự có mặt của hơi nước với tỉ lệ mol H_2O/MTBE ở đầu vào của thiết bị phản ứng là 5/1. Cũng giống như trong phản ứng steam cracking, hơi nước sẽ làm giảm áp suất hơi riêng phần của các cấu tử và tạo thuận lợi cho sự hình thành isobuten và metanol. Phản ứng xảy ra với sự có mặt của xúc tác axit (sử dụng nhựa trao đổi cation hoặc axit polyphosphoric).

Độ chuyển hoá cao 95 - 98%, độ chọn lọc đạt 99,9% đối với isobuten và 94% đối với metanol, do vậy không cần tuần hoàn MTBE chưa phản ứng. Trong trường hợp độ chuyển hoá thấp hơn 65% cần phải tuần hoàn MTBE chưa phản ứng.

Sản phẩm phụ chủ yếu của quá trình cracking MTBE là dimetyl ete thu được do phản ứng dehydrat hoá metanol, các dime và trime của isobuten và t-butyl alcol thu được do phản ứng polyme hoá và hydrat hoá isobuten.

Sơ đồ công nghệ quá trình cracking MTBE tạo isobuten của IFP được trình bày trong hình 1.16.



Hình1.16. Công nghệ cracking MTBE thành isobuten của IFP

Công nghệ này bao gồm ba bộ phận chính:

• Chuyển hoá: thực hiện trong thiết bị ống chùm. MTBE được gia nhiệt và trộn với hơi nước và đưa vào thiết bị phản ứng. Sản phẩm sau khi được làm lạnh, ngưng tụ và được phân tách thành hai pha lỏng.

• Tinh chế isobuten: pha hydrocacbon được rửa với nước để tách các cấu tử hoà tan như metanol, *t*-butyl alcol và được đưa vào ba tháp chưng cất để lần lượt tách dimetyl ete, sản phẩm nhẹ và sản phẩm nặng như dime của isobuten và MTBE.

• Thu hồi metanol: tách nước khỏi metanol trong tháp chưng cất phân đoạn.

C. Oligome hoá

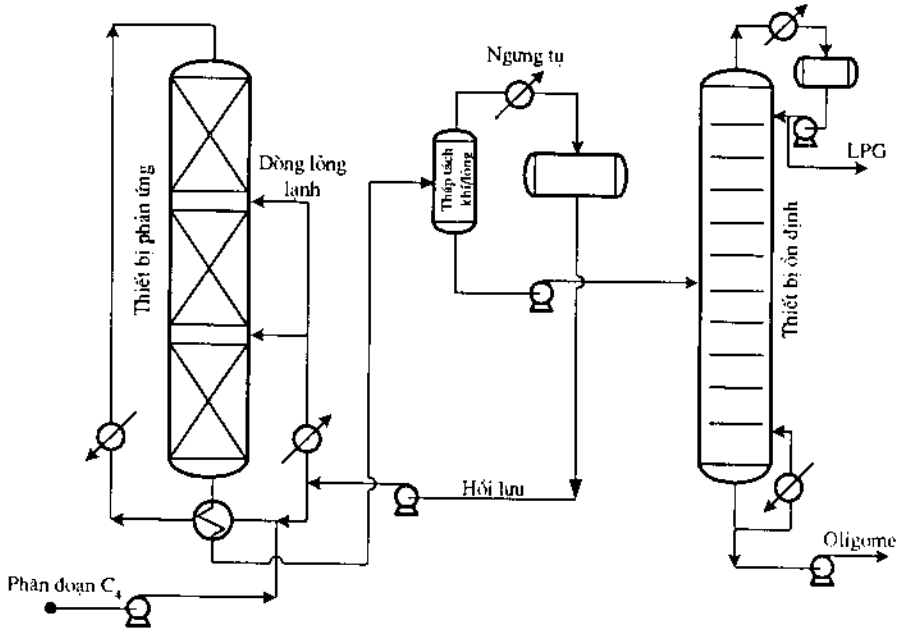
Có rất nhiều công nghệ oligome hoá để sản xuất olefin cao từ olefin phân đoạn C_4. Các công nghệ này được chia làm hai loại: oligome hoá đồng thể và dị thể.

Hai công nghệ oligome hoá chọn lọc isobuten của UOP và IFP được áp dụng trong các trường hợp sau:

• Chuyển hoá một lượng lớn isobuten trong phân đoạn C_4 thu được từ quá trình cracking xúc tác và steam cracking đã tách butadien (công nghệ Selectopol của IFP)

• Tách isobuten từ sản phẩm của quá trình hydrat hoá hoặc ete hoá (công nghệ Polyfining của IFP).

Các công nghệ này hoạt động theo nguyên tắc tương tự nhau (hình 1.17).



Hình 1.17. Công nghệ Selectopol của IFP - oligome hoá isobuten

Nguyên liệu đầu sau khi gia nhiệt bằng cách trao đổi nhiệt với dòng sản phẩm được đưa vào phía trên của thiết bị phản ứng. Quá trình chuyển hoá xảy ra với sự có mặt của lớp xúc tác cố định axit phosphoric mang trên SiO_2 hoặc SiO_2-Al_2O_3. Phản ứng toả nhiệt. Nhiệt của phản ứng được điều khiển bằng cách đưa dòng chất lỏng lạnh có chứa hydrocacbon C_4 chưa phản ứng vào các lớp xúc tác. Nhiệt độ phản ứng 120°C, áp suất 1 ÷ 4 MPa. Dòng sản phẩm được làm lạnh và đưa vào thiết bị tách khí lỏng. Phần khí chứa hydrocacbon C_4 chưa phản ứng được làm lạnh, ngưng tụ và sử dụng để tách nhiệt của thiết bị phản ứng. Sản phẩm oligome được đưa vào tháp ổn định để tách phân đoạn giàu buten ở đỉnh và oligome ở đáy.

c. Tách 1-buten

2 phương pháp chính được sử dụng để tách hoặc chuyển hoá 1-buten bao gồm:

- Hấp phụ trên sàng phân tử
- Hydro-isome hoá α-olefin thành olefin có nối đôi trong mạch.

A. Hấp phụ

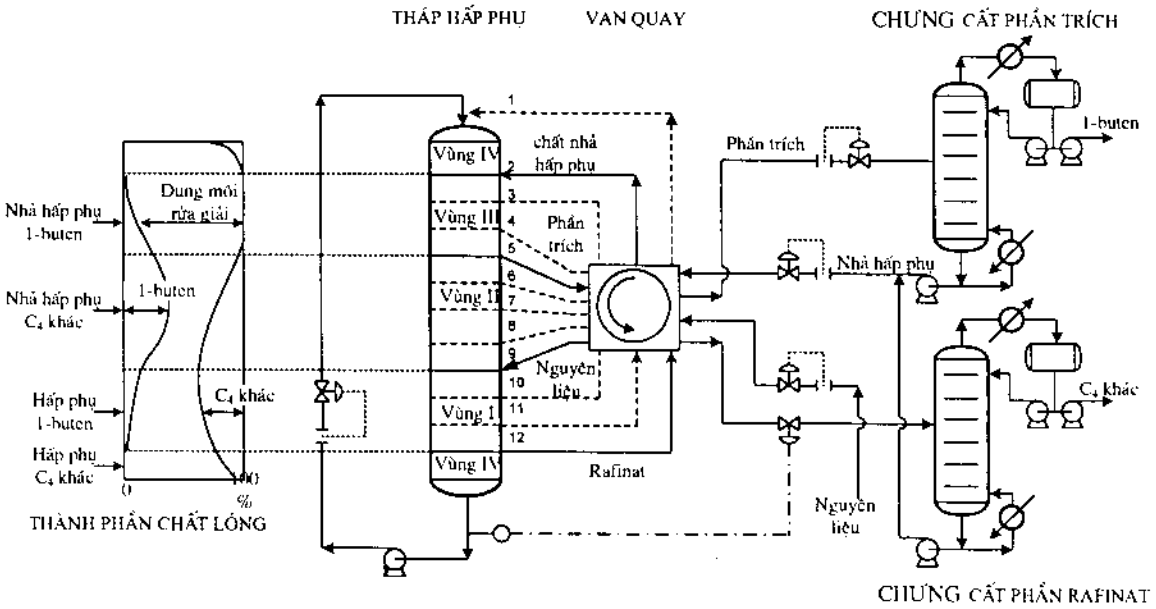
Sàng phân tử sử dụng cho mục đích này là các zeolit tổng hợp với đường kính mao quản 3 ÷ 10 Å. Chúng có khả năng tách hydrocacbon mạch thẳng khỏi các hydrocacbon mạch nhánh. Công nghệ Olefin-Siv của Union Carbide và Sorbutene của UOP được ứng dụng trong công nghiệp để tách các hydrocacbon phân đoạn C_4.

Công nghệ Sorbuten của UOP là một biến thể của công nghệ Sorbex tách bằng phương pháp hấp phụ trên sàng phân tử (tách parafin- Molex, tách olefin- Olex, tách *p*-xylen- Parex). Quá trình tách 1-buten từ phân đoạn C_4 đòi hỏi nguyên liệu đầu phải được hydro hoá chọn lọc butadien và axetylen trước khi đưa vào tháp hấp phụ.

Sơ đồ công nghệ Sorbuten được trình bày trong hình 1.18, dựa trên chế độ chảy giả ngược dòng giữa nguyên liệu lỏng và các lớp chất hấp phụ. Các lớp chất hấp phụ đứng yên, nhưng nhờ một van quay với nhiều đầu vào và ra, tạo ra sự thay đổi các vị trí đưa nguyên liệu vào và lấy sản phẩm ra trong tháp hấp phụ nhiều giai đoạn.

Tại mỗi thời điểm và trong điều kiện cân bằng động, trên mỗi lớp chất hấp phụ có sự chênh lệch nồng độ giữa các cấu tử trong hỗn hợp và dòng dung môi rửa giải được sử dụng để giải hấp phụ các cấu tử. Sự phân bố nồng độ các cấu tử C_4 trên các lớp sàng phân tử này có được là do độ chọn lọc hấp phụ của sàng phân tử đối với các cấu tử là khác nhau. So với 1-buten, độ chọn lọc hấp phụ của isobuten là 2,26, của *trans*-2-buten là 3,10, của *cis*-2-buten là 2,98. Do vậy, tại một số vùng đặc biệt, tại một thời điểm nhất định chỉ có 1-buten và chất nhả hấp phụ có mặt. Nếu thu sản phẩm tại đây và đưa đi chưng cất thì sẽ thu được 1-buten với độ tinh khiết yêu cầu (99,2%). Ngoài ra cũng có các vùng tối ưu khác để thu được hỗn hợp hydrocacbon

C_4 khác với chất rửa giải. Sau khi chưng cất, các chất giải hấp phụ này được tuần hoàn lại tháp hấp phụ. Các chất giải hấp phụ thường được sử dụng là các hydrocacbon có khối lượng phân tử cao hơn C_4 và có độ chênh lệch nhiệt độ sôi tương đối lớn so với C_4.



Hình 1.17. Công nghệ Sorbuten của UOP tách 1-buten từ phân đoạn C_4

Nồng độ của nguyên liệu đầu và chất nhả hấp phụ thay đổi liên tục tương ứng với các điểm đưa nguyên liệu và chất nhả hấp phụ vào, tạo ra chế độ chảy giả ngược dòng trong tháp. Để có được sự phân bố nồng độ các cấu tử trên các lớp hấp phụ ổn định, quá trình phải được tiến hành trong các điều kiện nhiệt độ và áp suất được kiểm tra nghiêm ngặt. Để giữ các hydrocacbon ở trạng thái lỏng cần giữ nhiệt độ nhỏ hơn 100°C và áp suất khoảng 2MPa. Hỗn hợp thu được ở đáy tháp được bơm liên tục lên trên đỉnh tháp để đảm bảo chế độ chảy ngược dòng liên tục.

B. Hydro-isome hoá

Quá trình isome hoá 1-buten thành 2-buten được ứng dụng trong công nghệ lọc- hoá dầu bởi các lý do sau:

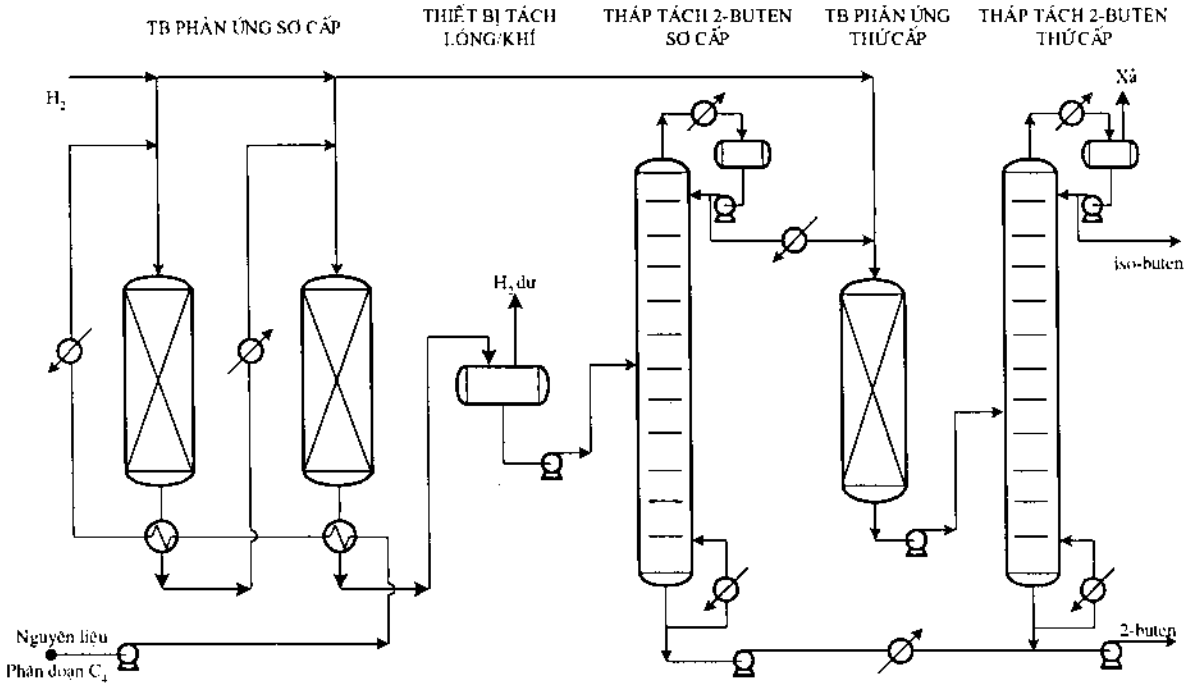
- Đối với hoá dầu: quá trình này có thể làm quá trình tách các cấu tử thuộc phân đoạn C_4 đơn giản hơn.
- Đối với lọc dầu: sản phẩm alkylat tạo thành với isobutan có trị số octan cao hơn sản phẩm alkylat thu được từ quá trình alkyl hoá trực tiếp phân đoạn C_4 ban đầu.

Phân đoạn C_4 của quá trình steam cracking chứa 10-15% khối lượng 1-buten,

để đạt được độ chuyển hoá cao cần tiến hành phản ứng isome hoá ở nhiệt độ dưới 150°C. Trên thực tế, quá trình được tiến hành ở nhiệt độ 100°C, do vậy hàm lượng 1-buten còn lại trong sản phẩm là khoảng 5% khối lượng. Trong điều kiện này, tốc độ phản ứng chậm. Để tăng tốc phản ứng, có thể dùng xúc tác kim loại quý (như Pd, Rh...) mang trên chất mang Al_2O_3, quá trình được cải thiện khi tiến hành trong dòng H_2 để hydro hoá chọn lọc butadien còn lại và do vậy quá trình này được gọi là quá trình hydro-isome hoá.

Về nguyên tắc, sơ đồ công nghệ của quá trình này cũng tương tự như các quá trình xử lý bằng hydro khác. Nguyên liệu C_4 sau khi tách nước được nén tới áp suất 1,5 ÷ 2 MPa, được gia nhiệt trong thiết bị trao đổi nhiệt với sản phẩm và gia nhiệt bằng hơi nước, sau đó trộn với dòng khí H_2 và đưa vào thiết bị phản ứng với một hoặc một vài lớp xúc tác. Sau khi làm lạnh, sản phẩm isome hoá được đưa vào thiết bị tách khí/lỏng để tách lượng H_2 dư.

Để sản xuất phân đoạn giàu isobuten (90 ÷ 95%), cần tiến hành quá trình hydro-isome hoá theo hai giai đoạn, kết hợp với việc tách sản phẩm 2-buten ở giai đoạn trung gian để tăng cường hiệu quả của quá trình hydro-isome hoá thứ hai. Sơ đồ công nghệ hydro-isome hoá được trình bày trong hình 1.18.



Hình 1.18. Công nghệ hydro-isome hoá 1-buten thành 2-buten

1.2.3.2. Nâng cấp phân đoạn C_5

Về lý thuyết sơ đồ nâng cấp hydrocacbon phân đoạn C_5 thu được từ quá trình steam cracking và cracking xúc tác cũng tương tự như đối với phân đoạn C_4. Nhưng phân đoạn này có hàm lượng olefin và các hydrocacbon mạch nhánh có trị số octan cao nhiều hơn, nên chúng thường không được tách mà được chưng cất với các hydrocacbon thơm để sử dụng pha trộn xăng. Thành phần phân đoạn C_5 được trình bày trong bảng 1.9.

Mặc dù hàm lượng phân đoạn C_5 thu được từ quá trình steam cracking và cracking xúc tác không nhiều, nhưng đây vẫn là nguồn thích hợp để sản xuất diolefin (đặc biệt là isopren) và olefin.

Bảng 1.9. Thành phần phân đoạn C_5 (% khối lượng)

Hydrocacbon	Nguồn	
	Steam cracking	Cracking xúc tác
C_4	1,0	2,0
n-Pentan	26,0	5,5
Isopentan	24,0	31,5
n-Penten	4,5	22,5
Metylbuten	12,0	37,5
Xyclopenten	1,5	-
Isopren	13,5	-
Pentadien (piperylen)	9,0	-
Xyclopentadien	7,5	-
C_6^+	1,0	1,0
Tổng	**100,0**	**100,0**

1.2.3.2.1. Tách diolefin (isopren) từ phân đoạn C_5 của quá trình steam cracking

Để tách isopren có trong phân đoạn C_5 cần áp dụng các phương pháp tách rất phức tạp bởi vì nhiệt độ sôi của các hydrocacbon khác trong phân đoạn C_5 rất gần với nhiệt độ sôi của isopren (bảng 1.10).

Phương pháp tốt nhất để tách isopren khỏi phân đoạn C_5 là phương pháp chưng trích ly. Cũng giống butadien, các dung môi chính được sử dụng là axetonitril (ARCO, Exxon, Japan Synthetic Rubber, Nippon Petrochemical, Shell), N-metyl-pyrolidon (BASF) và dimetylformamit (Nippon Zeon). Các dung môi này có thể làm

thay đổi độ bay hơi tương đối của các cấu tử, do vậy chúng có thể làm quá trình tách loại dễ dàng hơn nhiều so với phương pháp chưng cất thông thường.

Bảng 1.10. Nhiệt độ sôi và độ bay hơi tương đối của một số hydrocacbon so với isopren ở 40°C

Hydrocacbon	t_s (°C)	Độ bay hơi tương đối	
		Không có dung môi	Trong dung môi DMF
1-Penten	30,0	1,16	2,35
2-Metyl-1-buten	31,2	1,11	2,05
Isopren	34,1	1,00	1,00
n-Pentan	36,1	0,94	3,60
trans-2-Penten	36,4	0,93	2,00
cis-2-Penten	36,9	0,92	1,90
2-Metyl-2-buten	38,6	0,86	1,65
Xyclopentadien	41,0	0,82	0,55
trans-Piperylen	42,0	0,76	0,75

Một số cấu tử trong phân đoạn C_5 có thể tạo hỗn hợp đẳng phí có nhiệt độ sôi gần nhiệt độ sôi của isopren, ví dụ piperylen tạo hỗn hợp đẳng phí với *n*-pentan (35,3°C), với 2-metyl-2-buten (38°C) và với *cis*-2-penten (36,9°C), do vậy cũng khó tách isopren ra khỏi hỗn hợp này. Quá trình chưng trích ly cũng có thể làm quá trình tách dễ dàng hơn.

Một phương pháp khác được áp dụng trong công nghiệp dựa vào xu hướng dễ bị dime hoá của xyclopentadien ngay ở nhiệt độ thường. Quá trình dime hoá tăng đáng kể ở nhiệt độ 95 ÷ 125°C và khi tăng áp suất (0,5 MPa). Dixyclopentadien tạo thành có nhiệt độ sôi 170°C ở áp suất khí quyển dễ dàng được tách ra khỏi phân đoạn C_5, quá trình khử trùng hợp (depolymerization) cũng xảy ra ở nhiệt độ này. Nếu không cần độ tinh khiết cao, mà chỉ cần thu được phân đoạn giàu xyclopentadien, piperylen và isopren thì chỉ cần sử dụng phương pháp chưng cất đơn giản để tách hỗn hợp này.

Công nghệ chưng trích ly tách isopren cũng tương tự như đối với công nghệ tách butadien từ phân đoạn C_4. Tỉ lệ dung môi so với nguyên liệu đầu là 5-6, với sự có mặt của chất ức chế polyme hoá và 5-10% nước trong trường hợp sử dụng dung môi axetonitril và N-metylpirolidon để tăng độ chọn lọc của quá trình. Nếu sử dụng dung môi dimetylformamit, thì môi trường phải khan để tránh khả năng dimetylformamit dễ dàng bị hydrat hoá tạo thành axit formic và dimetylamin. Khác

với axetonitril, N-metylpyrolidon và dimetylformamit không tạo thành hỗn hợp đẳng phí với các hydrocacbon trong phân đoạn được xử lý.

Công nghệ BASF sản xuất isopren từ phân đoạn C_5 của quá trình steam cracking sử dụng dung môi N-metylpyrolidon được trình bày trong hình 1.19 gồm các giai đoạn sau:

(a) Dime hoá 90% xyclopentadien, trong giai đoạn này 4% isopren trong nguyên liệu cũng bị polyme hoá.

(b) Trích ly diolefin và axetylen bằng cách tiếp xúc lỏng/lỏng, sử dụng dung môi N-metylpyrolidon có chứa nước. Phần rafinat có chứa chủ yếu là pentan, penten và dixyclopentadien thu được ở đỉnh tháp. Dung môi được thu hồi bằng cách rửa rafinat thu được với nước.

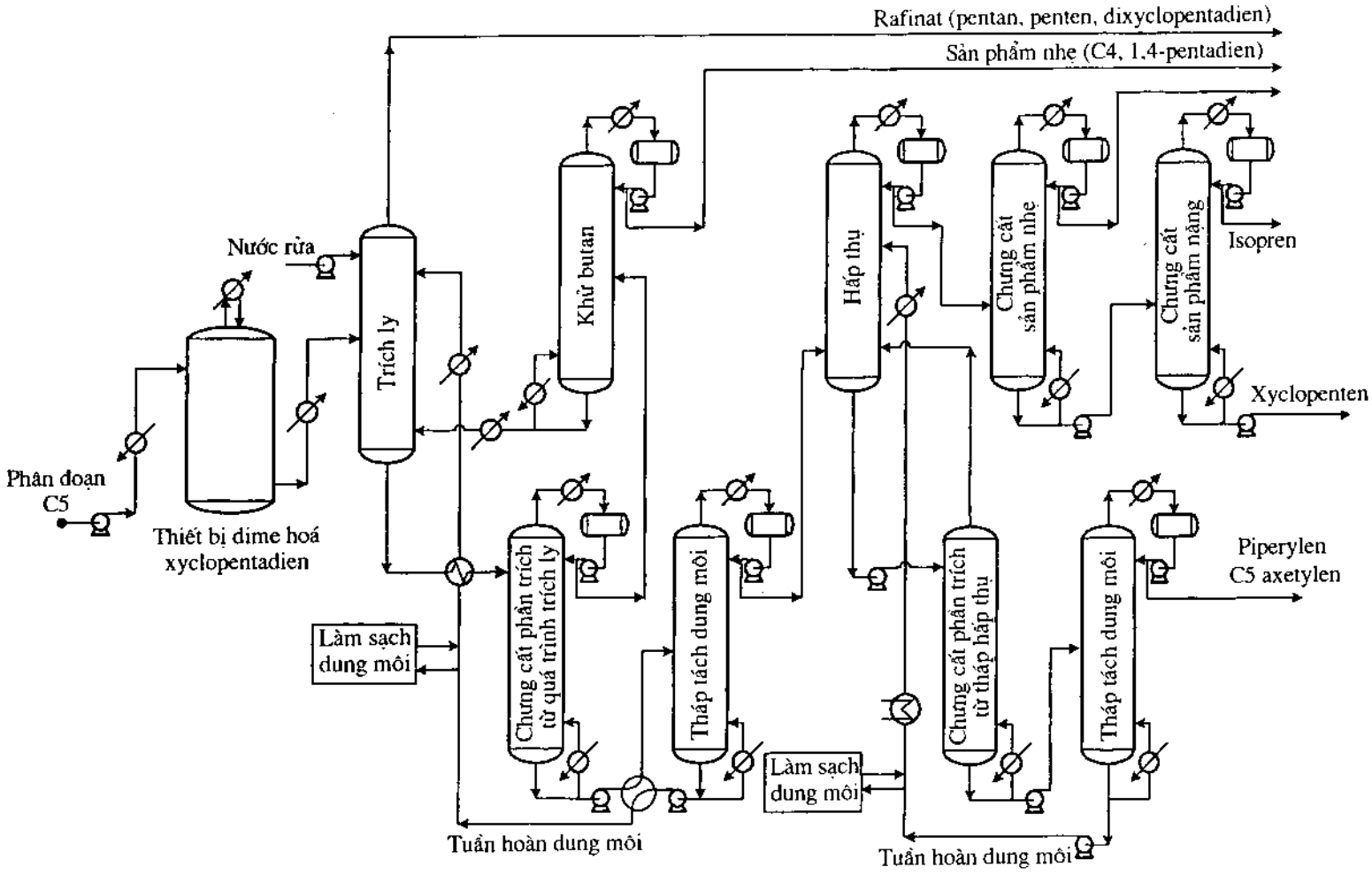
(c) Chưng cất phần trích. Hỗn hợp parafin, olefin còn dư (đặc biệt là 2-metyl 2-buten) và một lượng nhỏ isopren thu được ở đỉnh tháp. Các hydrocacbon này sau khi tách các cấu tử C_4 và 1,4-pentadien ở tháp tách butan được tuần hoàn lại tháp trích ly. Phân đoạn nặng thu được từ tháp chưng cất phần trích được đưa sang tháp tách tiếp theo để thu hồi dung môi ở đáy tháp và tuần hoàn lại tháp trích ly. Hydrocacbon thu được ở đỉnh tháp tách có chứa isopren, piperylen, xyclopentadien còn dư, xyclopenten, dẫn xuất axetylen và một lượng nước dư được đưa sang tháp hấp thụ.

(d) Hấp thụ ở áp suất thường, với dung môi N-metylpyrolidon, isopren không hấp thụ được tách ra khỏi hỗn hợp hydrocacbon ở đỉnh tháp. Phần trích được đưa sang các tháp chưng tiếp theo để tách dung môi ở đáy tuần hoàn lại tháp hấp thụ, piperylen và các dẫn xuất axetylen C_5 thu được ở đỉnh tháp.

(e) Tinh chế phần rafinat giàu isopren thu được sau tháp hấp thụ bằng 2 tháp chưng cất. Tháp thứ nhất tách sản phẩm nhẹ 2-butyn ở đỉnh tháp, tháp thứ hai tách sản phẩm nặng xyclopenten, vết của piperylen và xyclopentadien ở đáy tháp. Isopen có độ tinh khiết cao thu được ở đỉnh tháp thứ hai.

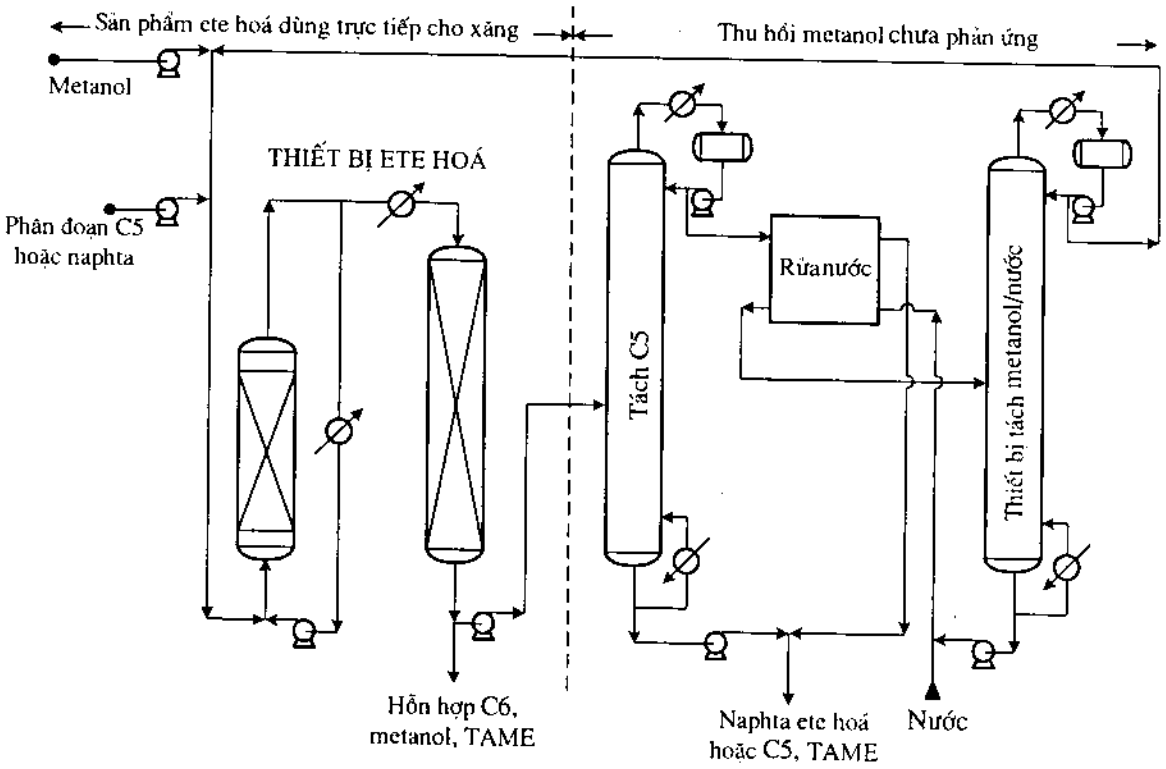
1.2.3.2.2. Nâng cấp olefin phân đoạn C5

Các olefin phân đoạn C_5 có ít ứng dụng hơn các olefin phân đoạn C4. Olefin có nhiều ứng dụng nhất trong phân đoạn này là các isoamylen, đặc biệt là 2-metyl buten được dùng để sản xuất isopren bằng phương pháp dehydro hoá và sản xuất *tert*-amyl metyl ete (TAME) bằng phương pháp ete hoá. TAME cũng được sử dụng như một cấu tử làm tăng trị số octan của xăng. Bằng phản ứng cracking, TAME cũng có thể tạo thành isoamylen. Đây cũng là phương pháp để tách 2-metyl buten kinh tế hơn so với phương pháp tách bằng trích ly trực tiếp từ hỗn hợp C5.



Hình 1.20. Công nghệ BASF sản xuất isopren từ phân đoạn C5 của quá trình steam cracking sử dụng dung môi N-metylpyrolidon

Công nghệ ete hoá phân đoạn C5 của IFP được trình bày trong hình 1.21.



Hình 1.21. Công nghệ ete hoá phân đoạn C5 của IFP

Nếu sử dụng nguyên liệu C5 của quá trình steam cracking thì nguyên liệu phải được hydro hoá chọn lọc trước để tách các diolefin.

Phản ứng ete hoá toả nhiệt được tiến hành trong pha lỏng ở 70 ÷ 100°C, 0,8 ÷ 1,5 MPa, với sự có mặt của xúc tác axit rắn là nhựa trao đổi cation. Tỉ lệ metanol/isoamylen ở đầu vào của thiết bị phản ứng khoảng 1,1/1,5 với tốc độ thể tích lỏng LHSV từ 2 ÷ 3 h^{-1}. Độ chuyển hoá đạt được 70%, độ chọn lọc 95%.

Phản ứng ete hoá được tiến hành trong hai thiết bị phản ứng nối tiếp. Thiết bị thứ nhất có dòng nguyên liệu đi vào từ đáy tháp, có bộ phận làm lạnh ngoài, tuần hoàn một phần môi trường phản ứng để điều khiển nhiệt độ phản ứng. Thiết bị phản ứng thứ hai là thiết bị lớp xúc tác cố định với dòng nguyên liệu đi vào từ đỉnh tháp.

Sản phẩm ete hoá có thể được dùng trực tiếp pha vào xăng mà không cần tách metanol còn dư chưa phản ứng hoặc được đưa vào bộ phận tách thu hồi metanol dư. Để thu hồi metanol dư, đầu tiên sử dụng thiết bị chưng cất đẳng phí để tách metanol chưa phản ứng ở đỉnh tháp, sau đó sản phẩm đỉnh được rửa bằng nước. Hỗn hợp nước/metanol được chưng để thu hồi và tuần hoàn metanol chưa phản ứng về tháp ete hoá.

1.3. SẢN XUẤT OLEFIN CAO

Olefin cao có thể nhận được từ quá trình oligome hoá xúc tác olefin nhẹ hoặc dehydro hoá *n*-parafin...

1.3.1. Oligome hoá olefin nhẹ

1.3.1.1. Oligome hoá etylen

Đây là một phương pháp để nhận α-olefin cao với số nguyên tử C chẵn có độ tinh khiết rất cao dùng làm nguyên liệu cho tổng hợp hoá học hoặc để tổng hợp các chất hoạt động bề mặt cao cấp. Quá trình thường sử dụng xúc tác cơ kim như trialkyl nhôm hoặc xúc tác kim loại chuyển tiếp.

a. Oligome hoá etylen với xúc tác cơ kim:

Quá trình này được Ziegler tìm ra vào đầu những năm 1950. Phản ứng qua hai giai đoạn

- Giai đoạn 1:

$$Al(Et)_3 + (a+b+c)CH_2{=}CH_2 \longrightarrow Al\begin{cases}(CH_2\text{-}CH_2)_a\text{-}Et\\(CH_2\text{-}CH_2)_b\text{-}Et\\(CH_2\text{-}CH_2)_c\text{-}Et\end{cases}$$

Nhiệt độ phản ứng thường là 100-120^{0}C, áp suất etylen 10 MPa.

- Giai đoạn 2: tách nhóm alkyl nhôm và tạo sản phẩm α-olefin.

$$Al\begin{cases}(CH_2\text{-}CH_2)_a\text{-}Et\\(CH_2\text{-}CH_2)_b\text{-}Et\\(CH_2\text{-}CH_2)_c\text{-}Et\end{cases} + 3CH_2{=}CH_2 \longrightarrow Al(Et)_3 + \begin{matrix}CH_2{=}CH\text{-}(CH_2\text{-}CH_2)_{a\text{-}1}\text{-}CH_2\text{-}CH_3\\CH_2{=}CH\text{-}(CH_2\text{-}CH_2)_{b\text{-}1}\text{-}CH_2\text{-}CH_3\\CH_2{=}CH\text{-}(CH_2\text{-}CH_2)_{c\text{-}1}\text{-}CH_2\text{-}CH_3\end{matrix}$$

Nhiệt độ cao 200-300^{0}C, áp suất 5 MPa.

α-Olefin nhận được bằng phương pháp này có thường là hỗn hợp các olefin với số nguyên tử C khác nhau, phương pháp đòi hỏi phải có công nghệ cao vì alkyl nhôm là chất dễ cháy nổ khi tiếp xúc với không khí, do vậy phải có thiết bị được chế tạo đặc biệt.

Trên thế giới có ba hãng lớn hiện đang sản xuất α-olefin theo công nghệ này, đó là Gulf Oil, Ethyl Corporation (Mỹ) và Mitsubishi Chemical (Nhật). Ba hãng này đều dùng xúc tác triethyl nhôm. Tuy nhiên, công nghệ hãng Gulf Oil và Mitsubishi Chemical chỉ tiến hành phản ứng một lần qua xúc tác, với lượng xúc tác trialkyl nhôm nhỏ (0,5% khối lượng) và không cần thu hồi alkyl nhôm. Cả hai giai đoạn đều được tiến hành trong cùng một lò phản ứng.

Hãng Ethyl Corporation áp dụng công nghệ có tuần hoàn. Hiệu suất α-olefin thu được cao hơn so với công nghệ hãng Gulf, nhưng hàm lượng olefin có nhánh lại cao hơn.

b. Oligome hoá etylen với xúc tác kim loại chuyển tiếp

Quá trình thường sử dụng xúc tác Ni, Co, Ti, Zr. Hãng Shell đã đưa ra một công nghệ sản xuất α-olefin trong pha lỏng sử dụng xúc tác Ni thu được olefin có độ tinh khiết cao, gọi tắt là công nghệ SHOP (Shell higher olefin process). Quá trình được thực hiện ở nhiệt độ 80 ÷ 120^{0}C, áp suất 7 ÷ 14 MPa.

1.3.1.2. Dime hoá và codime hoá etylen, propylen và buten

a. Dime hoá etylen thành buten

- Công nghệ Alphabutol của IFP sản xuất 1-buten

+ Nhiệt độ: 50 - 60°C

+ Áp suất thích hợp để duy trì phản ứng ở pha lỏng.

+ Xúc tác đồng thể trên cơ sở titan

- Công nghệ Dimesol E của hãng Phillips và IFP

+ Phản ứng pha lỏng

+ Nhiệt độ: 50°C

+ Xúc tác trên cơ sở Ni và một tác nhân khử là hợp chất cơ kim

b. Dime hoá propylen

- Công nghệ Goodyear-Scientific Design → sản xuất 2-metyl-1-penten

+ Xúc tác trietyl nhôm.

+ Nhiệt độ khoảng 200°C.

+ Áp suất 20.10^6 Pa.

- Công nghệ của BP và Mitsui Petrochemical → sản xuất 4-metyl-1-penten

+ Xúc tác hợp chất của K và hợp chất cơ kim của K.

+ Nhiệt độ khoảng 150 - 200°C.

+ Pha lỏng

- Công nghệ của UOP: trime và tetrame propylen (ví dụ trime propylen → dodecen $C_9^=$).

+ Xúc tác axit (ví dụ H_3PO_4/H_2SO_4).

+ Nhiệt độ khoảng 200°C.

+ Áp suất 5.10^6 Pa.

c. Dime hoá isobuten

Tạo hỗn hợp 2,2,4-trimetyl-1-penten và 2,2,4-trimetyl-2-penten với xúc tác axit (H_2SO_4 hoặc nhựa trao đổi ion).

Điển hình là **công nghệ Bayer**

+ Xúc tác nhựa trao đổi ion

+ Pha lỏng, nhiệt độ 100°C

+ Sản phẩm gồm 75% dime và 25% trime.

d. Dime hoá propylen và buten kết hợp hoặc riêng biệt:

- Mục đích của quá trình:

+ Nâng cao chỉ số octan của xăng

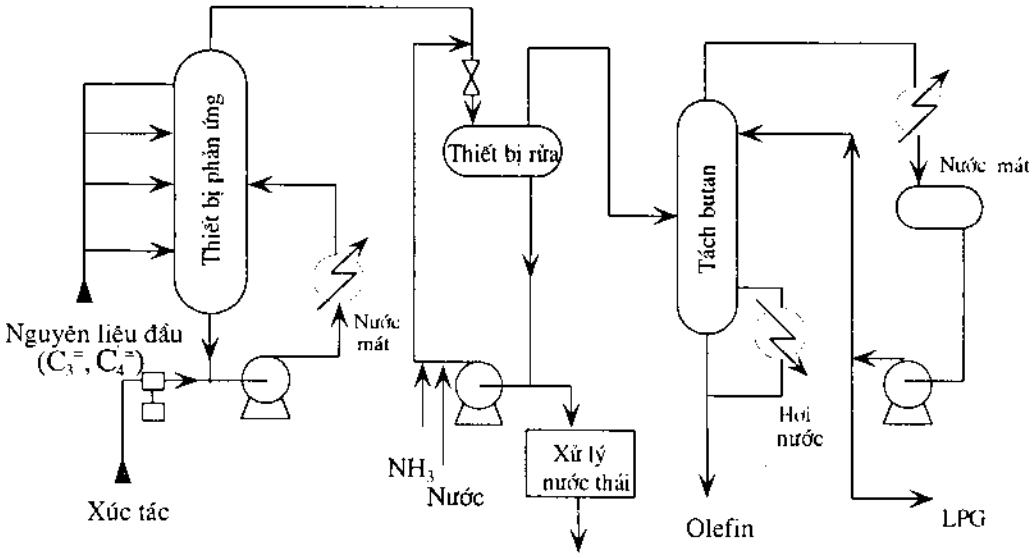
+ Sản xuất olefin cao dùng cho tổng hợp oxo.

- Công nghệ quá trình:

+ Phản ứng toả nhiệt, tiến hành trong pha lỏng với xúc tác dị thể (H_3PO_4/SiO_2- công nghệ UOP) hoặc xúc tác đồng thể (xúc tác cơ kim: alkyl nhôm - muối Ni - công nghệ Dimersol của IFP..)

+ Nhiệt độ phản ứng khoảng 250°C, áp suất 8 MPa

- Công nghệ dimersol của IFP được trình bày trong hình 1.22.



Hình 1.22. Công nghệ dimesol của IFP

Quá trình sử dụng xúc tác cơ kim được tạo thành do phản ứng của alkyl nhôm với muối Ni. Công nghệ này cũng thích hợp cho quá trình sản xuất xăng bằng phản ứng dime hoá propylen tạo thành isohexen (quá trình Dimesol G) hoặc bằng phản ứng oligome hoá etylen và propylen từ sản phẩm khí của quá trình cracking xúc tác (Dimesol E), hoặc thích hợp cho quá trình sản xuất hepten và octen từ propylen và buten (Dimesol X).

Phản ứng toả nhiệt nên cần có biện pháp tách nhiệt phản ứng thích hợp. Độ chuyển hoá tạo thành dime hoặc oligome phụ thuộc vào thời gian lưu và nồng độ xúc tác. Sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng được đưa qua bộ phận trung hoà và tách xúc tác, sau đó được rửa bằng nước và đưa sang thiết bị chưng cất phân đoạn. Để tăng độ chuyển hoá, có thể dùng một vài thiết bị nối tiếp.

1.3.2. Dehydro hoá *n*-parafin

Trong quá trình dehydro hoá xúc tác *n*-parafin tạo olefin, mạch cacbon không bị thay đổi, do đó sẽ nhận được olefin mạch thẳng. Đi đầu trong việc sản xuất olefin bằng phương pháp dehydro hoá là hãng UOP (Universal Oil Products) với quá trình Pacol.

1.3.2.1. Cơ sở hoá học của quá trình

Quá trình dehydro hoá thực hiện dựa trên phản ứng sau:

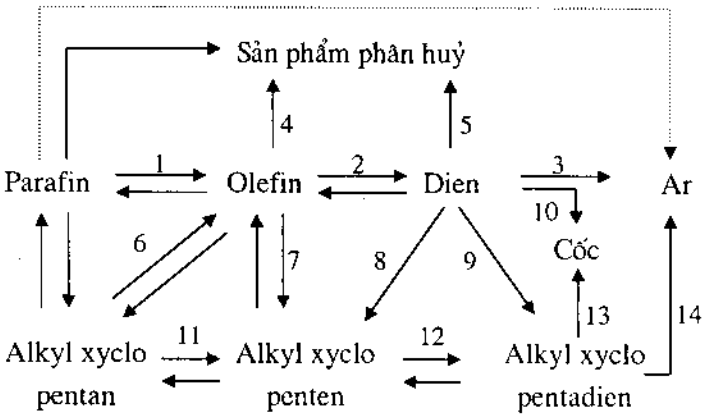
$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \rightleftharpoons R\text{-}CH{=}CH_2 + H_2$$

Đây là phản ứng thu nhiệt và tăng thể tích, do vậy, quá trình thích hợp ở nhiệt độ cao, áp suất thấp.

Ở nhiệt độ cao *n*-parafin cao bị biến đổi rất phức tạp, ngoài phản ứng dehydro hoá còn xảy ra các phản ứng cracking, isome hoá. Ngoài ra quá trình dehydro hoá không chỉ dừng lại ở giai đoạn tạo olefin, mà chính olefin tạo ra lại bị biến đổi tạo thành dien, trien, hydrocacbon thơm.

Khả năng biến đổi của parafin có thể trình bày theo sơ đồ hình 1.23.

Phản ứng dehydro hoá parafin tạo olefin (1) diễn ra trên tâm xúc tác kim loại là phản ứng xảy ra đầu tiên, còn các phản ứng phụ (2 ÷ 14) vừa xảy ra trên tâm kim loại, vừa trên tâm axit. Vì vậy để làm giảm các phản ứng phụ cần loại bỏ tâm axit của xúc tác. Để tránh chuyển hoá sâu, cần hạn chế thời gian tiếp xúc.



Hình 1.23. Sơ đồ phản ứng dehydro hóa của parafin

Như vậy ngoài sản phẩm chính là olefin, còn xuất hiện các sản phẩm phụ như diolefin, hydrocacbon thơm. Ngoài ra còn tạo ra một lượng nhỏ sản phẩm cracking, isome hoá và ngưng tụ.

1.3.2.2. Công nghệ quá trình

Các thông số cơ bản của quá trình:

- Nhiệt độ 450 ÷ 510^{0}C,

- Áp suất H_2 thay đổi từ 0,2 ÷ 0,5 MPa là tối ưu.

- Tỷ lệ H : C = 9 : 1.

- Xúc tác thường dùng là hệ Pt/γ-Al_2O_3 (với thành phần Pt = 0,3 ÷ 0,75%, γ-Al_2O_3 có bề mặt riêng là 170 ÷ 190 m^2/g), được kích động bởi Li và As hoặc Ge.

- Để làm giảm sự tạo thành của các sản phẩm phụ, đặc biệt là hydrocacbon thơm, người ta duy trì mức độ chuyển hoá thấp từ 10 ÷ 15%,

- Tốc độ nạp liệu ~ 30 h^{-1}

- Sản phẩm tạo thành là hỗn hợp của parafin và olefin (độ chọn lọc theo olefin: 89 ÷ 93%).

- Olefin được tách ra bằng sàng phân tử (quá trình Olex - olefin extraction process).

- Sau đó, người ta đã kết hợp cả 2 quá trình dehydro hoá và tách olefin → quá trình Pacol - Olex.

Dehydro hoá *n*-parafin trên xúc tác Pt/Al_2O_3 trong thực tế được tiến hành ở 450 ÷ 500^{0}C với 2 điều kiện chế độ công nghệ: chế độ mềm và chế độ cứng. Ở chế độ cứng, tỉ số mol H_2/Pt nhỏ hơn so với chế độ mềm. Chế độ cứng có kinh tế hơn, nhưng chất lượng olefin nhận được lại giảm do hàm lượng các dien và hydrocacbon thơm tăng hơn ở chế độ mềm. Số liệu được chỉ ra trong bảng 1.11.

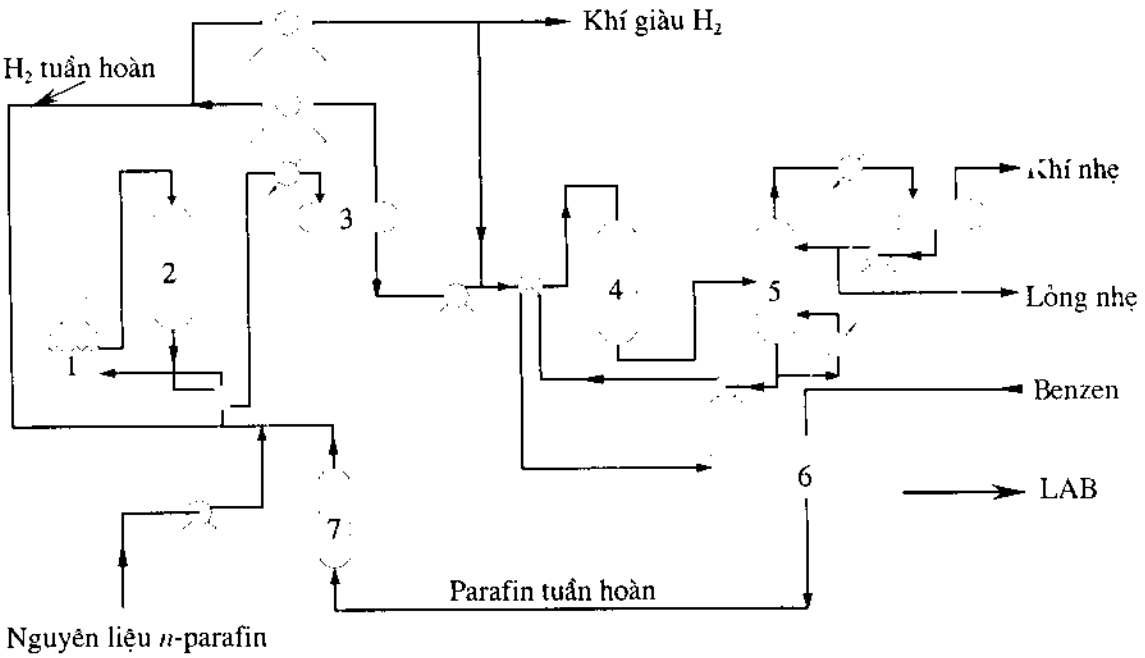
Bảng 1.11. Các chế độ công nghệ của quá trình dehydro hoá n-parafin

	Chế độ mềm	Chế độ cứng
Nhiệt độ, ^{0}C	460 ÷ 500	470 ÷ 500
Áp suất, MPa	0,3 ÷ 0,4	0,2 ÷ 0,3
Vận tốc thể tích (theo parafin), h^{-1}	20 ÷ 30	30
Tỉ lệ mol H_2/parafin	8 : 1	6 : 1
Mức độ chuyển hoá parafin, %	11,2	17,7
Thành phần khối lượng, %		
Mono-olefin	10,0	14,9
Di-olefin	0,3	1,0
Hydrocacbon thơm	0,3	0,9
Sản phẩm isome hoá	0,2	0,3
Sản phẩm cracking	0,4	0,6
Độ chọn lọc theo olefin, %	90,0	84,5
Thời gian hoạt động của xúc tác, ngày đêm	30	20

Sơ đồ kết hợp quá trình dehydro hoá và alkyl hoá như sau (Quá trình Pacol-Detergent) được trình bày trong hình 1.24

Trong quá trình Pacol-Detergent, olefin bị alkyl hoá với benzen, sản phẩm alkylbenzen có nhiệt độ sôi cao hơn parafin, vì vậy cho phép thu hồi và tuần hoàn lại các parafin chưa phản ứng có nhiệt độ sôi thấp hơn bằng thiết bị chưng cất phân đoạn.

Tuy nhiên, khi olefin được sử dụng để sản xuất alkylsunfat hoặc rượu oxo, việc tách parafin chưa phản ứng từ sản phẩm bằng chưng cất phân đoạn khó thực hiện. Vì vậy người ta đã kết hợp quá trình dehydro hoá với quá trình trích ly (quá trình Pacol-Olex), sử dụng chất hấp phụ chọn lọc để tách olefin và cho tuần hoàn lại parafin chưa phản ứng vào thiết bị dehydro hoá.



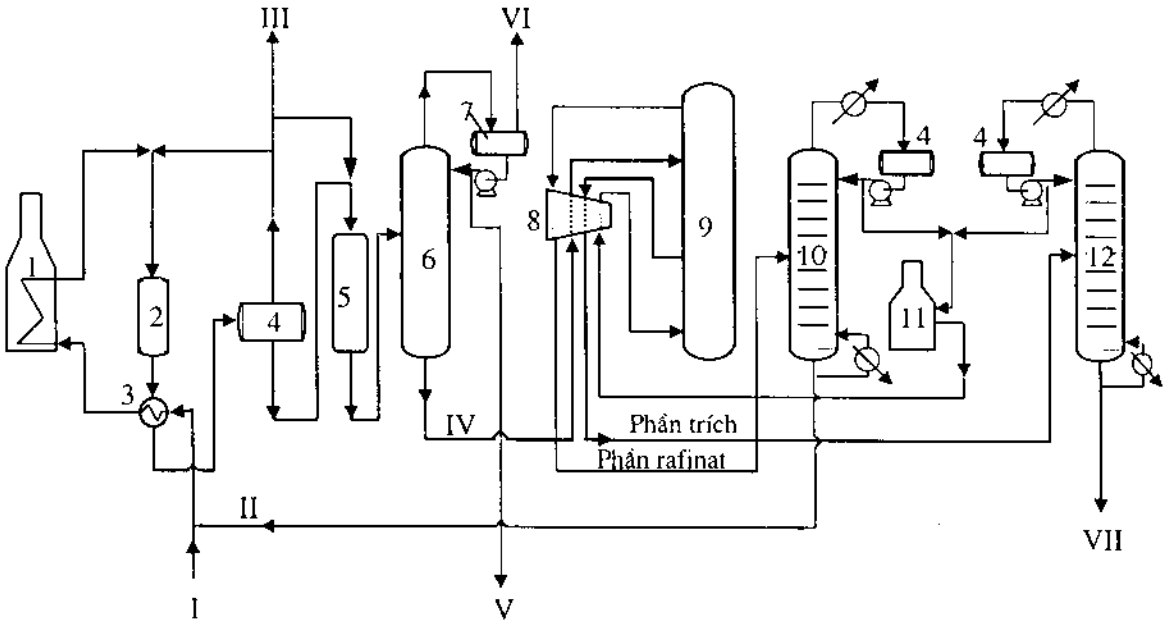
Hình 1.24. Sơ đồ công nghệ quá trình Pacol-Detergent:

1- thiết bị gia nhiệt; 2- thiết bị phản ứng dehydro hoá; 3- thiết bị phân tách; 4- thiết bị hydro hóa chọn lọc diolefin; 5- thiết bị chưng cất tách phân đoạn nhẹ; 6- thiết bị alkyl hoá; 7- tháp hấp phụ

Sơ đồ kết hợp quá trình dehydro hoá và tách loại (Quá trình Pacol-Olex) được trình bày trong hình 1.25.

Nguyên liệu parafin ban đầu (I) và parafin tuần hoàn (II) qua thiết bị trao đổi nhiệt (3) để tận dụng nhiệt của sản phẩm phản ứng dehydro hoá, sau đó được đưa qua thiết bị gia nhiệt (1) nâng lên đến nhiệt độ phản ứng, được trộn với H_2 tuần hoàn rồi đưa vào lò phản ứng (2). Lò phản ứng (2) có chứa lớp xúc tác cố định, phản ứng xảy ra với độ chuyển hoá 10 ÷ 20%, tạo olefin với hiệu suất khoảng 90%. Sau khi làm lạnh và ngưng tụ trong thiết bị (3), sản phẩm phản ứng được đưa vào thiết bị phân tách (4), sau đó đưa sang thiết bị hydro hóa diolefin (5). Khí H_2 tách ra một phần được tuần hoàn lại lò phản ứng, một phần được đưa qua thiết bị hydro hóa (5), phần còn lại được đưa đi dùng cho mục đích khác. Hỗn hợp sản phẩm được đưa vào thiết bị chưng cất (6) để tách sản phẩm cracking nhẹ. Sản phẩm cracking được đưa vào thiết bị phân chia sản phẩm (7), từ đó tách ra sản phẩm cracking phần lỏng và khí. Hỗn hợp sản phẩm dehydro hoá gồm olefin và parafin được đưa vào tháp hấp phụ

(9). Thiết bị hấp phụ (9) có chứa các lớp chất hấp phụ cố định, có khả năng phân tách các phân đoạn có khoảng nhiệt độ sôi rộng. Sau đó hỗn hợp sản phẩm tiếp tục được đưa qua thiết bị tinh chế chưng cất phân đoạn (10) để tách parafin đưa tuần hoàn trở lại thiết bị dehydro hoá và được đưa qua thiết bị (11) để tách olefin. Olefin được tách ra từ thiết bị (12) được đưa đi sử dụng cho các mục đích tiếp theo mà không cần xử lý gì thêm.



Hình 1.25. Sơ đồ công nghệ quá trình Pacol-Olex:

1- thiết bị gia nhiệt; 2- thiết bị phản ứng dehydro hoá; 3- thiết bị trao đổi nhiệt; 4- thiết bị phân tách; 5- thiết bị hydro hóa diolefin; 6- thiết bị chưng cất tách phân đoạn nhẹ; 7- thiết bị phân chia sản phẩm cracking; 8- van phân phối; 9- tháp hấp phụ; 10- thiết bị xử lý phần raffinat; 11- thiết bị gia nhiệt nhả hấp phụ; 12- thiết bị xử lý phần trích; I- nguyên liệu parafin ban đầu; II- parafin tuần hoàn; III- H_2; IV- hỗn hợp sản phẩm parafin-olefin; V- sản phẩm cracking lỏng; VI- sản phẩm cracking khí; VII- sản phẩm olefin

Nguyên liệu sử dụng cho quá trình Pacol-Olex là phân đoạn parafin C11 ÷ C14 có thành phần như sau .

$C_{10}H_{22}$	0,3	$C_{11}H_{24}$	15,0	$C_{12}H_{26}$	31
$C_{13}H_{28}$	3,5	$C_{14}H_{30}$	17,3	$C_{15}H_{32}$	0,2

Ngoài ra còn có 0,9% iso- & xyclo-parafin và 0,3% hydrocacbon thơm.

Olefin nhận được từ quá trình dehydro hoá - trích ly có thành phần như sau:

n-Olefin C11 ÷ C14 93,7%

Tạp chất:

n-Parafin	1,8%
Iso- và xyclo-parafin	1,5%
Hydrocacbon thơm	3,0%

1.3.3. Cracking nhiệt

Quá trình cracking nhiệt của các *n*-parafin phân tử lượng lớn thường tạo thành các α-olefin có ứng dụng lớn trong lĩnh vực sản xuất chất dẻo và chất tẩy rửa. Để sản xuất olefin sạch, hàm lượng iso- và xyclo-parafin trong nguyên liệu đầu phải thấp.

Ví dụ nguyên liệu đầu là phân đoạn sáp có chứa 90,5% mol *n*-parafin từ C17-C34, 8,2% isoparafin và 1,2% xycloparafin, sau quá trình cracking nhiệt sản phẩm thu được chứa olefin, trong đó hơn 90% là α-olefin.

Chất lượng của olefin thu được từ quá trình cracking nhiệt không tốt bằng olefin thu được từ quá trình oligome hoá etylen. Trong sản phẩm cracking nhiệt thường có lẫn một lượng nhỏ dien và hợp chất vòng.

Bảng 1.10. Thành phần các phân đoạn (%KL) thu được từ quá trình cracking nhiệt parafin (quá trình Chevron)

	C6– C7	C8– C10	C11– C12	C13– C14	C15– C18	C18– C20
α-Olefin	83	83	88	88	89	86
Olefin nối đôi trong mạch	12	11	5	5	3	1
Diolefin	3	4	5	5	6	4
Parafin	2	2	2	2	2	9
Hydrocacbon thơm	0,4	0,2	0	0	0	0

1.3.4. Các phương pháp sản xuất olefin khác

Một số olefin được sản xuất trong công nghiệp dựa trên phản ứng tách loại của một số nhóm chức khỏi phân tử hợp chất hữu cơ như: dehydrat hoá rượu và dehydroclo các dẫn xuất clo.

1.3.4.1. Dehydrat hoá rượu

Quá trình sản xuất etylen bằng phương pháp dehydrat hoá rượu etylic được ứng dụng trong công nghiệp trước khi quá trình steam cracking phát triển. Hiện nay quá trình này vẫn được áp dụng ở một số nước như Brazin, Ấn Độ. Châu Phi.... Hiện nay, một số quá trình sản xuất etanol mới phát triển đã làm phục hồi quá trình sản xuất etylen từ nguồn nguyên liệu này.

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$$

Ở các nước có nền công nghiệp hoá dầu phát triển, quá trình ngược lại, hydrat hoá etylen, thường được ứng dụng để sản xuất etanol.

Etanol có thể sản xuất từ quá trình lên men tinh bột, hoặc sản xuất từ khí tổng hợp. Ví dụ công nghệ Union Carbide với xúc tác rodi (Rh)

$$2CO + 4H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH + H_2O$$

Quá trình tạo ra nhiều sản phẩm phụ nên độ chọn lọc etanol thấp (33,6% mol). Các sản phẩm phụ chủ yếu là: metan (49,6%), axetaldehit (2,6%) và axit axetic (6,5%).

Etanol cũng có thể sản xuất bằng công nghệ Shell sử dụng xúc tác coban/phosphin.

$$CH_3OH + CO + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH + H_2O$$

Etylen và các olefin cao hơn có thể được sản xuất trực tiếp từ khí tổng hợp hoặc metanol. Có thể kể đến một số công nghệ sau:

(a) Công nghệ Ruhrchemie, dựa trên công nghệ Fischer-Tropsch, sử dụng xúc tác phức dựa trên cơ sở sắt. Sản phẩm là hỗn hợp của olefin và các ankan có khối lượng phân tử thấp (C1 - C5)

(b) Công nghệ Mobil đi từ nguồn nguyên liệu metanol, sử dụng xúc tác zeolite ZSM-5 được xúc tiến bởi trimetylphosphit [$P(OCH_3)_3$].

(c) Công nghệ MTO (Methanol To Olefin) của Union Carbide, sử dụng xúc tác silicoaluminophosphat mao quản nhỏ (SAPO-34) ở dạng tầng sôi, sản xuất olefin C2–C5 với độ chọn lọc 90% khối lượng và độ chuyển hoá metanol đạt 100%.

1.3.4.2. Đehydroclo hoá các dẫn xuất clo

Đây là quá trình dehydro hoá gián tiếp parafin. Đầu tiên parafin được clo hoá tạo thành dẫn xuất monoclo parafin, sau đó dẫn xuất này được tách HCl để tạo thành olefin. Quá trình này được ứng dụng để sản xuất *n*-olefin với nối đôi nằm trong mạch. Quá trình được phát triển bởi hãng Chemische Werke Hüls.

Quá trình clo hoá được tiến hành trong pha lỏng ở 120°C với độ chuyển hoá 40% để hạn chế sự tạo thành các dẫn xuất polyclo parafin. Quá tình clo hoá xảy ra chủ yếu ở vị trí giữa mạch. Hỗn hợp sản phẩm là các dẫn xuất mono-, di-, poly-clo parafin và parafin chưa phản ứng được đưa sang thiết bị dehydro clo hoá. Phản ứng được tiến hành ở 300 ÷ 350°C với xúc tác oxyt silic và oxyt nhôm. Các dẫn xuất monoclo parafin được chuyển hoá với hiệu suất chuyển hoá hơn 99% tạo thành mono-olefin với nối đôi nằm trong mạch. Quá trình dehydroclo hoá di- và poly-clo parafin tạo thành di-olefin và polyolefin.

Chương 2

SẢN XUẤT HYDROCACBON THƠM

2.1. GIỚI THIỆU CHUNG

Benzen, toluen, các xylen (BTX), etylbenzen và cumen là các hydrocacbon thơm được ứng dụng rộng rãi nhất trong công nghệ tổng hợp hoá dầu. Chúng là các chất đầu quan trọng cho nhiều quá trình sản xuất hoá chất và polyme thương mại như phenol, trinitrotoluen (TNT), nylon và chất dẻo.

Các hợp chất hydrocacbon thơm được đặc trưng bởi cấu trúc vòng bền vững nhờ sự xen phủ (cộng hưởng) của các orbital π. Do đó, chúng không dễ dàng tham gia phản ứng cộng các tác nhân dạng halogen và axit như là các anken. Tuy nhiên các hydrocacbon thơm rất nhạy với phản ứng thế electrophil với sự có mặt của xúc tác.

2.2. TÍNH CHẤT KỸ THUẬT CỦA CÁC HYDROCACBON THƠM

Các hydrocacbon thơm thường là không phân cực. Chúng không hoà tan trong nước nhưng hoà tan tốt trong các dung môi hữu cơ như hexan, dietyl ete và tetraclorua cacbon.

Benzen là chất lỏng không màu có mùi thơm đặc trưng. Vào mùa đông, benzen đóng rắn thành khối tinh thể màu trắng. Benzen là hợp chất rất dễ bắt cháy và cháy thành ngọn lửa có muội. Hơi benzen tạo thành hỗn hợp nổ với không khí trong khoảng nồng độ rộng. Benzen có khả năng hoà tan trong rượu etylic nhưng tan rất ít trong nước.

Toluen cũng là một chất lỏng linh động không màu và có mùi giống như benzen. Nó cũng rất dễ bắt cháy và cháy thành ngọn lửa có muội. Toluen có khả năng hoà tan trong benzen, etanol, các xeton và phần lớn các dung môi hữu cơ, nhưng tan rất ít trong nước.

Khác với benzen và toluen, xylen thường tồn tại dưới dạng hỗn hợp 3 đồng phân *octo-*, *meta-*, *para-*, khác nhau ở vị trí của 2 nhóm thế metyl trong vòng benzen. Trạng thái tồn tại của 3 đồng phân này cũng rất khác nhau: *o*-xylen và *m*-xylen tồn tại ở dạng lỏng không màu, còn *p*-xylen có thể ở trạng thái lỏng không màu hoặc dạng tinh thể. Cả 3 đồng phân đều dễ bắt cháy và độc. Chúng hoà tan trong etanol và cũng rất ít tan trong nước. Bảng 2.1 liệt kê một số thông số tính chất kỹ thuật đặc trưng của BTX.

Bảng 2.1. Một số đặc trưng kỹ thuật của benzen, toluen, các xylen, etylbenzen và cumen

Thông số	Đơn vị	Benzen	Toluen	*o*-Xylen	*m*-Xylen	*p*-Xylen	Etyl benzen	Cumen
Khối lượng phân tử	đvC	78,11	92,13	106,16	106,16	106,16	106,17	120,19
Tỷ trọng ở 20°C		0,879	0,867	0,876	0,86	0,857	0,867	0,86
Nhiệt độ nóng chảy	°C	5,53	-94,99	-25,2	-48	-13,3	-94,9	-96
Nhiệt độ sôi	°C	80,1	110,6	144,4	139	138,4	136,2	152,6
Giới hạn nổ trong không khí	% thể tích							
Dưới		1,4	1,3	1,1	1,1	1,1	0,99	1,1
Trên		7,1	6,8	6,4	6,4	6,6	6,7	8,0
Nhiệt độ chớp cháy cốc kín	°C	-11,1	4,4	17,2	25	25	15	40,6 (cốc hở)
Tỷ trọng hơi (không khí = 1)		2,77	3,14	3,7	3,7	3,7	3,7	
Giới hạn tiếp xúc (ppm; giờ)		5; 8	50; 8	100; 8	100; 8	100; 8	100; 8	25; 8

2.3. CÁC NGUỒN CUNG CẤP VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT HYDROCACBON THƠM

Trong công nghiệp, nguồn cung cấp benzen, toluen và các xylen chủ yếu là sản phẩm của quá trình reforming xúc tác naphtha. Một nguồn cung cấp BTX quan trọng khác đó là cracking xúc tác, trong đó, các phân đoạn dầu thô ít có giá trị và phần cặn nặng được phân huỷ trong điều kiện có xúc tác tạo thành các cấu tử hydrocacbon nhẹ. Naptha sản phẩm có trị số octan cao nhờ các phản ứng thơm hoá xảy ra cùng với phản ứng chính cracking.

Một quá trình mới khác cũng được xem như một nguồn cung cấp BTX quan trọng, đó là quá trình Cyclar. Nguyên liệu của quá trình này là khí dầu mỏ hoá lỏng (chứa chủ yếu C3 và C4). Xúc tác của quá trình là dạng zeolit có khả năng xúc tiến phản ứng dehydro hoá nguyên liệu, polyme hoá sản phẩm mới hình thành để tạo nên các oligome không no, và tiếp tục dehydro vòng hoá các oligome này tạo thành các hydrocacbon thơm. Hiệu suất benzen từ quá trình Cyclar thường lớn hơn các quá trình reforming xúc tác.

Cracking hơi (steam cracking) naphtha chủ yếu nhằm sản xuất etylen, nhưng cũng là một nguồn cung cấp đáng kể các hydrocacbon thơm, đặc biệt là benzen có trong sản phẩm lỏng của công nghệ này. Các hydrocacbon thơm này được sinh ra từ các phản ứng cộng đóng vòng etylen mới hình thành và dehydro vòng hoá xảy ra trong quá trình cracking hơi.

Hydrocacbon thơm cũng có thể có nguồn gốc không phải từ dầu mỏ. Thực tế, khoảng 10% lượng hydrocacbon thơm tiêu thụ trên toàn thế giới ngày nay là được sản xuất từ than đá. Đây được xem là nguồn cung cấp benzen và các sản phẩm thế benzen khác chủ yếu từ trước năm 1940. Các hydrocacbon thơm hình thành thực chất là sản phẩm phụ của quá trình cốc hoá than ở nhiệt độ cao.

Bên cạnh các nguồn cung cấp này, từng loại hydrocacbon thơm có thể được tổng hợp hoặc chuyển hoá các hydrocacbon thơm ít giá trị thành những dạng có khả năng ứng dụng lớn và có nhu cầu cao.

2.3.1. Reforming xúc tác

2.3.1.1. Các đặc trưng hoá lý của quá trình reforming

a) Các phản ứng xảy ra trong quá trình reforming

Trong quá trình reforming, các hydrocacbon thơm được tạo ra chủ yếu từ hai loại phản ứng: Dehydro hoá các naphten (alkyl xyclohexan) và dehydro vòng hoá các parafin và isoparafin. Giữ vị trí hỗ trợ quan trọng cho các phản ứng chính này là các phản ứng phụ trợ: isome hoá parafin thành isoparafin và isome hoá các alkyl xyclohexan. Bên cạnh đó, một loạt các phản ứng phụ cũng xảy ra đồng thời, trong đó quan trọng nhất là tạo cốc, hydrocracking parafin, naphten và tách metan.

b) Đặc trưng nhiệt động học của quá trình

Như chúng ta đã biết, độ bền của các hydrocacbon thơm so với các hydrocacbon khác tăng theo chiều tăng của nhiệt độ, vì vậy quá trình thường được tiến hành ở nhiệt độ lớn hơn 300°C. Tuy nhiên sự cạnh tranh động học giữa các phản ứng mong muốn và phản ứng phụ đòi hỏi phải lựa chọn những điều kiện phản ứng thích hợp để chuyển hoá xảy ra như mong muốn:

▪ Phản ứng dehydro hoá naphten tạo thành hydrocacbon thơm thu nhiệt mạnh (ΔH = 210 kJ/mol) nên xảy ra thuận lợi ở điều kiện nhiệt độ cao và áp suất thấp. Khi số nguyên tử cacbon trong nguyên liệu tăng, tốc độ phản ứng dehydro hoá giảm, nhưng vẫn còn cao hơn rất nhiều so với tốc độ tăng dần của các phản ứng khác.

▪ Phản ứng dehydro vòng hoá parafin còn thu nhiệt nhiều hơn so với phản ứng dehydro hoá (ΔH = 250 kJ/mol) nên sẽ xảy ra thuận lợi ở nhiệt độ còn cao hơn và áp suất thấp hơn nữa. Tuy nhiên, tốc độ phản ứng chậm hơn nhiều so với dehydro hoá,

và do đó, dehydro vòng hoá chỉ trở nên quan trọng khi các điều kiện phản ứng cực kỳ ngặt nghèo (nhiệt độ rất cao và áp suất rất thấp).

▪ Phản ứng isome hoá *n*-parafin tạo isoparafin và isome hoá alkyl xyclopentan thành alkyl xyclohexan toả nhiệt nhẹ ($\Delta H = -10 \div -20$ kJ/mol), xảy ra rất nhanh trong các điều kiện phản ứng bình thường. Vì vậy, phản ứng này hầu như không chịu ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất, nhưng bị ức chế bởi các hydrocacbon thơm tạo thành từ phản ứng dehydro vòng hoá. Cân bằng nhiệt động của phản ứng isome hoá dịch chuyển liên tục theo hai loại phản ứng trước đó.

▪ Sự hình thành cốc, tạo ra chủ yếu từ quá trình cracking sâu các hydrocacbon, xảy ra thuận lợi ở nhiệt độ cao và áp suất thấp. Đây là một trong số các phản ứng phụ có ảnh hưởng lớn nhất, bởi vì nó dẫn đến sự suy giảm hoạt tính xúc tác. Tuy nhiên phản ứng phụ này có thể được hạn chế bằng cách duy trì áp suất hydro, thúc đẩy phản ứng theo chiều hướng hydrocracking.

▪ Hydrocracking là phản ứng toả nhiệt ($\Delta H = -40$ kJ/mol) hoàn toàn mang tính chất nhiệt động học trong các điều kiện phản ứng bình thường, nhưng bị giới hạn bởi tốc độ phản ứng chậm. Ở nhiệt độ cao, quá trình chuyển hoá này có thể trở nên quan trọng hơn isome hoá và dehydro hoá. Hơn nữa, mức độ phản ứng tăng khi nồng độ hydrocacbon thơm tăng.

Về mặt lý thuyết, các điều kiện thuận lợi cho quá trình reforming là: áp suất 0.1 MPa và nhiệt độ không quá 350°C. Tuy nhiên, trong trường hợp này, các phản ứng cracking (tạo cốc) lại phát triển quá mạnh, và độ chọn lọc của quá trình giảm xuống. Do đó, các phản ứng tạo hydrocacbon thơm phải được hoạt hoá một cách chọn lọc và toàn bộ quá trình phải được tiến hành dưới áp suất hydro tương đối cao.

2.3.1.2. Xúc tác của quá trình reforming

● **Bản chất xúc tác**

Quá trình reforming được xúc tiến bởi xúc tác có khả năng tạo điều kiện thuận lợi cho các phản ứng isome hoá, đóng vòng, cũng như dehydro hoá. Điều này có nghĩa là xúc tác được sử dụng cho reforming là các hệ xúc tác đa chức năng, về lý thuyết bao gồm:

▪ Chức hydro hoá/dehydro hoá, nhờ sự có mặt của kim loại trong thành phần xúc tác. Kim loại này phải hoạt động và bền ở điều kiện nhiệt độ phản ứng (550°C) và hàm lượng của nó phải được kiểm soát để ngăn ngừa hoặc hạn chế tối thiểu các phản ứng tách metan.

▪ Chức axit, nhờ thành phần và cấu trúc chất mang. Chất mang này có thể chứa hoặc không chứa hợp chất halogen, một yếu tố có khả năng thúc đẩy phản ứng isome

hoá và vòng hoá ở những mức độ khác nhau. Độ axit phải được kiểm soát để duy trì hydrocracking mức trung bình.

- **Thành phần xúc tác**

Hai loại xúc tác được sử dụng phổ biến trong công nghiệp, đó là: xúc tác có chứa oxyt hoặc sunfit Cr, Mo, Ni và W; và xúc tác có chứa kim loại quý, thường là Pt hoặc Pt kết hợp với kim loại khác. Các oxyt và sunfit kim loại là những loại xúc tác được sử dụng đầu tiên vì chúng không bị ảnh hưởng bởi hàm lượng lưu huỳnh có lẫn trong nguyên liệu. Tuy nhiên, do độ chọn lọc thấp, chúng đã được thay thế bằng các xúc tác trên cơ sở kim loại quý.

Các hệ xúc tác thông thường có những đặc trưng sau:

- Chất mang thường là γ-Al_2O_3, có chứa hợp chất halogen (clorua, florua hoặc kết hợp cả hai). Dạng chất mang thường là viên trụ đùn ép đường kính 1,5 mm, bề mặt riêng 200 m^2/g, hoặc dạng hình cầu đối với xúc tác cho công nghệ tái sinh.
- Hàm lượng kim loại quý (Pt) dao động trong khoảng 0,2 ÷ 0,8% khối lượng.

Tuy nhiên, gần đây, các xúc tác lưỡng và đa kim loại đã xuất hiện trên thị trường, và đã thể hiện những khả năng đáng ghi nhận. Trước tiên, đó là việc đưa Re vào thành phần xúc tác đã giúp kéo dài độ bền hoạt động của xúc tác theo thời gian phản ứng, nhờ khả năng chịu đựng tốt với hiện tượng lắng đọng cốc lên bề mặt xúc tác. Điều này giúp tạo ra khả năng kéo dài thời gian làm việc của xúc tác, hoặc tiến hành phản ứng ở điều kiện ngặt nghèo hơn (áp suất thấp, tỷ lệ hydro thấp, nhiệt độ cao). Tiếp đó, việc sử dụng các chất kích động khác cũng cho kết quả độ chọn lọc thực chất cao hơn (tỷ lệ thơm hoá *n*-heptan và tốc độ cracking). Sự cải thiện này kéo theo sự suy giảm hoạt tính xúc tác, nhưng được bù lại với nhiệt độ cao, với độ bền tương đương và hiệu suất cao hơn đáng kể. Vai trò của các phụ gia này, dù được sử dụng ở dạng kết hợp lưỡng hay đa kim loại (Re, Ir, Ru, Ag, Au, Ge...) vẫn còn chưa được hiểu rõ nhưng chúng giúp tăng cường các tính chất của Pt bằng cách giữ kim loại ở trạng thái thích hợp cho phân tán, và giúp điều chỉnh tính chất axit của chất mang. Chúng dường như có khả năng chống lại sự thiêu kết các tinh thể kim loại bằng cách tạo ra các hợp kim hoặc các cụm đa kim loại.

- **Các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác**

Trên thực tế, hoạt tính xúc tác bị suy giảm bởi hai yếu tố: sự hình thành cốc lắng đọng và ngộ độc xúc tác.

Cốc làm giảm diện tích bề mặt hoạt động của xúc tác, làm cho độ chuyển hoá giảm sút. Nó được hình thành bắt nguồn từ các hợp chất dạng olefin và diolefin sinh ra trong quá trình phản ứng và hàm lượng các hydrocacbon đa vòng và các phân tử

mạch dài có trong thành phần nguyên liệu. Tuỳ thuộc điều kiện và loại thiết bị phản ứng, hàm lượng cốc có thể dao động từ 1 ÷ 14% KL xúc tác. Cốc có thể được loại bỏ bằng quá trình tái sinh đốt cháy cốc từ từ ở nhiệt độ dưới 500°C. Hàm lượng cốc sau tái sinh còn tối đa là 0,2% KL.

Hiện tượng ngộ độc xúc tác xảy ra là do sự có mặt của các độc tố trong thành phần nguyên liệu và các xúc tác Pt đặc biệt nhạy với các độc tố này. Ngộ độc xúc tác có thể xảy ra dưới hai dạng: ngộ độc vĩnh viễn bởi các kim loại như As, Pb, Cu, Hg và ngộ độc có thể hoàn nguyên gây ra bởi lưu huỳnh, nitơ và các halogen.

Lưu huỳnh và các hợp chất của lưu huỳnh dẫn đến sự tạo thành H_2S, hấp phụ lên Pt, làm ức chế chức năng hydro hoá/dehydro hoá của xúc tác. Hàm lượng lưu huỳnh cho phép trong thành phần nguyên liệu từ 3 ÷ 5 ppm, tuỳ loại xúc tác. Nitơ và các dẫn xuất của nó là nguồn gốc tạo ra NH_3, làm ức chế chức năng axit của xúc tác. Nước và các hợp chất halogen đóng vai trò bổ sung. Hàm lượng ẩm tối ưu trong khí tuần hoàn phải nằm trong khoảng 5 ÷ 60 ppm, tuỳ thuộc loại xúc tác. Đối với các kim loại có khả năng gây ngộ độc vĩnh viễn, hàm lượng cho phép của chúng trong dòng vào thiết bị phản ứng là: As < 0,001 ppm, Pb, Cu, Hg < 0,05 ppm.

Các độc tố có thể được loại bỏ nhờ quá trình xử lý nguyên liệu. Điều này làm cho quá trình tinh chế nguyên liệu trở nên cực kỳ quan trọng. Các quá trình xử lý nguyên liệu chủ yếu được thiết kế để loại bỏ các hợp chất lưu huỳnh, thường là bằng quá trình hydrodesunfua hoá nguyên liệu, sau đó được ổn định để tách hết H_2S tạo thành. Tuy nhiên, quá trình này cũng rất ưu việt vì nó cho phép tách không chỉ lưu huỳnh mà đồng thời nhiều loại tạp chất khác.

2.3.1.3. Công nghệ reforming xúc tác

- **Các loại hình công nghệ**

Có hai loại hình công nghệ reforming xúc tác vẫn tồn tại từ năm 1971 đến nay, đó là: Công nghệ bán tái sinh, xử lý xúc tác tại chỗ trong quá trình dừng hệ thống theo định kỳ 6 tháng đến 1 năm một lần; và Công nghệ tái sinh theo chu kỳ, sử dụng một thiết bị phản ứng phụ trợ, để thay thế các thiết bị phản ứng khác lần lượt trong quá trình tái sinh xúc tác, đảm bảo quá trình sản xuất không bị ngắt quãng.

Tuy nhiên, cùng với sự phát triển của các hệ xúc tác đa kim loại, thế hệ công nghệ mới có tên gọi là tái sinh liên tục đã xuất hiện. Chúng vận hành theo quy trình liên tục tháo xúc tác ra, tái sinh và tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng. Công nghệ này được áp dụng với mục đích để sản xuất xăng và đặc biệt là sản xuất các hydrocacbon thơm, xuất phát từ khả năng có thể trụ vững của xúc tác với các điều kiện phản ứng khắc nghiệt, cho phép vòng hoá sâu các parafin, tách loại những hợp chất không bị

ảnh hưởng bởi quá trình hydrocracking, và hydrodealkyl hoá các hợp chất phân tử lượng lớn.

● **Điều kiện vận hành**

Kết cấu chung của hệ thống reforming xúc tác gồm 3 hoặc 4 thiết bị phản ứng được đặt nối tiếp nhau, tuỳ theo yêu cầu, bộ phận đun nóng nguyên liệu và hệ thống gia nhiệt trung gian cho các dòng ra khỏi các thiết bị. Bảng 2.2 đưa ra các điều kiện công nghệ trung bình cho quá trình reforming xúc tác.

Bảng 2.2. Điều kiện vận hành reforming xúc tác

Loại công nghệ / Thông số	Khoảng thay đổi chung	Công nghệ Bán tái sinh	Công nghệ Tái sinh theo chu kỳ	Công nghệ Tái sinh liên tục	Công nghệ sản xuất hydrocacbon thơm
Áp suất (MPa)	0,7 ÷ 4	1,5 ÷ 2,5	0,7 ÷ 1,5	1	0,7 ÷ 1,5
Nhiệt độ dòng vào và ra của quá trình (°C)	480 ÷ 550	510 ÷ 540	510 ÷ 540	510 ÷ 540	520 ÷ 550
Tỷ lệ mol H_2/hydrocacbon trong nguyên liệu	3 ÷ 10	5 ÷ 6	4 ÷ 5	3 ÷ 4	≈5
Tốc độ thể tích LHSV (h^{-1})	1 ÷ 4	2 ÷ 3,5	3,5 ÷ 4	1,5 ÷ 4	≈2

● **Xúc tác**

Các loại xúc tác oxyt và sunfit trước đây từng được sử dụng trong thiết bị xúc tác tầng sôi đã bị loại bỏ. Thay vào đó, loại xúc tác được sử dụng phổ biến hiện nay là xúc tác lưỡng chức. Xúc tác này được chia thành ba loại chính, tuỳ thuộc bản chất, thành phần xúc tác:

▪ Hệ xúc tác thông thường, có hàm lượng Pt cao (0,6%), ví dụ: R12 (sử dụng trong công nghệ của UOP), RD 150 (công nghệ Engelhard), RG 401, 402, 404 (công nghệ IFP)..., hoặc hàm lượng Pt thấp (0,2 ÷ 0,4%), ví dụ R11 (công nghệ UOP), 3L (công nghệ Houdry), RG 412, 414 (công nghệ IFP)...

▪ Hệ xúc tác lưỡng kim loại: Pt/Re, Pt/Ge, ví dụ R16, R20, R22, R50 (sử dụng trong công nghệ của UOP), E500 (công nghệ Engelhard), HR51 (công nghệ

Houdry), xúc tác Esso, RG 422, RG 424 (0,6% Pt), RG 432, RG 434 (0,35% Pt) (công nghệ IFP)...

▪ Hệ xúc tác đa kim loại:Pt/Ir, Pt/Pb, ví dụ R30, R60 của UOP, E600 của Engelhard, KX 130 của Esso, RG 451 (0,35% Pt) và RG 461 (0,6% Pt) của IFP...

● **Thiết bị**

Qua nhiều năm, thiết kế của các thiết bị phản ứng đã được thay đổi để phù hợp với sự phát triển của các loại xúc tác, hay nói cách khác, là mức độ ngặt nghèo của điều kiện phản ứng, đặc biệt là ở điều kiện áp suất rất thấp.

Trước tiên, đó là các nỗ lực làm giảm chiều dày lớp đệm xúc tác, bằng cách thay đổi dòng khí lần lượt hướng trục hoặc xuyên tâm. Với dòng hướng trục, thiết bị phản ứng có dạng hình trụ hoặc tốt hơn cả là hình cầu, cho phép giảm khối lượng thiết bị. Với dòng xuyên tâm, các vòng xúc tác có dạng hình trụ với bộ phận phân phối kiểu vỏ sò cho vùng nguyên liệu ngoại vi và một bộ phận thu nhận sản phẩm ở trung tâm. Tiếp đến, các nhà thiết kế tập trung theo hướng cải thiện thiết bị đun nóng dạng hộp hai lớp áo gia nhiệt với số lượng lớn khuôn rãnh, và thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ngược dòng, ống thổi giãn nở nhiệt đặt thẳng đứng để thuận lợi cho quá trình bảo dưỡng, sửa chữa.

● **Các dạng công nghệ reforming**

Các quá trình công nghệ reforming được sử dụng trong thực tế hiện nay có thể chia thành hai loại:

▪ Công nghệ reforming đơn thuần: ví dụ Ultraforming (của Standard Oil), Houdriforming (của Houdry), Powerforming (của Esso), Platforming (của UOP), Magnaforming (của Engelhard, ARCO), Rheniforming (của Chevron), Catalytic reforming (của IFP, Kellog)...

▪ Công nghệ reforming kết hợp với các quá trình khác, hoặc được thiết kế với mục đích đặc biệt: Iso-plus Houdriforming (của Houdry), Aromizing (của IFP), Aromatic reforming (của Chevron)...

Về cơ bản, sơ đồ dòng của công nghệ bán tái sinh hoặc tái sinh theo chu kỳ là giống nhau, gồm có 3 đến 4 thiết bị phản ứng và lò đốt làm việc thay thế nhau. Nguyên liệu được đun nóng nhờ trao đổi nhiệt với dòng sản phẩm ra. Dòng sản phẩm tiếp tục được làm nguội, tách nhanh phần nhẹ cho phép thu hồi và tuần hoàn một phần khí hydro sau nén, và cuối cùng được ổn định nhờ tách các cấu tử nhẹ (C2, C3) có chứa trong thành phần. Một thiết bị phản ứng phụ trợ được cung cấp cho hệ thống tái sinh theo chu kỳ.

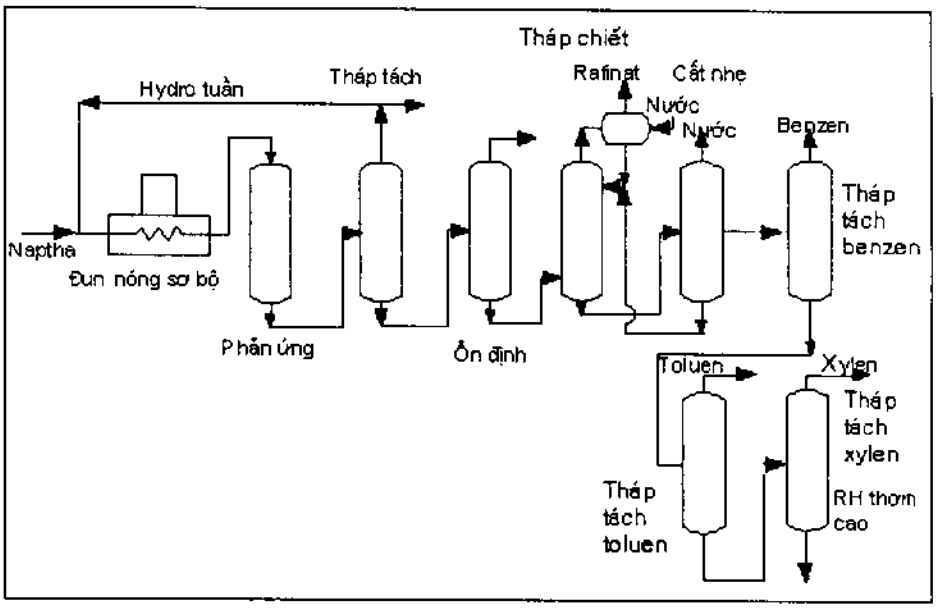
Với công nghệ tái sinh liên tục, kết cấu hệ thống công nghệ hoàn toàn khác. Trong công nghệ của UOP, phần phản ứng gồm 4 lò phản ứng xuyên tâm đặt liên tiếp, 3 thiết bị đầu được gắn thành cụm, trong khi thiết bị thứ 4 chứa một nửa tổng lượng xúc tác được đặt riêng. Xúc tác được đưa vào ở đỉnh thiết bị 1 và 4, chảy theo trọng lực, được lấy ra ở đáy thiết bị 3 và 4, thổi khí tách các hydrocacbon và đưa đến thiết bị tái sinh bằng 2 dòng khí nâng. Phần tái sinh gồm có một phễu tách rời, tháp tái sinh, và phễu dâng tràn theo dòng chảy trọng lực. Xúc tác được đưa trở lại phần phản ứng nhờ hai dòng khí nâng khác. Một hệ thống điều khiển điện tử hoạt động liên tục được sử dụng để kiểm soát chính xác tiến độ của các giai đoạn trong toàn bộ quá trình vận hành.

Với công nghệ tái sinh liên tục của IFP, nguyên tắc làm việc của hệ thống gần giống với công nghệ thông thường hơn so với công nghệ của UOP. Hệ thống gồm 4 lò phản ứng riêng biệt và có đường trung chuyển nguyên liệu qua lò đốt. Xúc tác chảy theo trọng lực vào từng thiết bị phản ứng, và được đưa từ thiết bị này sang thiết bị kế tiếp nhờ khí nâng (chính là khí xả ra từ máy nén hydro tuần hoàn). Ở đáy của thiết bị phản ứng cuối cùng, xúc tác được lấy ra và đưa sang bộ phận tái sinh nhờ một dòng khí nâng khác. Hệ thống tái sinh gồm có 2 thùng chứa đặt phía trên và dưới thiết bị tái sinh và một hệ thống van thích hợp. Xúc tác đã được tái sinh được đưa trở lại thiết bị phản ứng thứ nhất bằng khí nâng. Toàn bộ các giai đoạn của quá trình vận hành được lập trình và điều khiển hoàn toàn tự động. Trong trường hợp sản xuất hydrocacbon thơm, sau quá trình reforming, sản phẩm được tiếp tục chuyển sang tháp chưng cất phân đoạn (đặc biệt là thiết bị khử pentan) để thu nhận phân đoạn chứa những sản phẩm hydrocacbon mong muốn.

- **Sơ đồ công nghệ chung của quá trình reforming xúc tác**

Hình 2.1 mô tả sơ đồ khối hệ thống reforming xúc tác naphtha sản xuất hydrocacbon thơm (chủ yếu BTX).

Naphtha, phân đoạn dầu thô có nhiệt độ sôi trong khoảng 70-190°C được trộn với hydro, gia nhiệt và đưa vào thiết bị phản ứng có chứa xúc tác với thành phần 0,2-0,5% Pt/Al_2O_3. Các điều kiện vận hành có thể thay đổi tuỳ theo công nghệ, nhưng thường dao động trong khoảng 425-530°C và 0,7-3,5 bar, với lượng lớn hydro tuần hoàn. Vì xúc tác rất nhạy với các hợp chất lưu huỳnh nên nguyên liệu cần được xử lý trước khi đưa vào reforming. Sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng được đưa vào thiết bị phân tách hydro. Phần khí hydro được làm sạch khỏi các hợp chất lưu huỳnh và tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng. Các khí hydrocacbon nhẹ được tách ra khỏi pha lỏng trong tháp chưng phân đoạn trước khi sản phẩm lỏng reformat được tiếp tục chuyển đến tháp chiết tách phân đoạn giàu hydrocacbon thơm.



Hình 2.1. Sơ đồ khối công nghệ reforming xúc tác naphtha sản xuất hydrocacbon thơm

Để chiết phần hydrocacbon thơm ra khỏi phân đoạn giàu hydrocacbon thơm này, có rất nhiều công nghệ được sử dụng. Với công nghệ của Udex (do UOP và Dow Chemical thiết kế), dung dịch dietylen glycol được dẫn vào đỉnh tháp chiết ngược dòng đa cấp và phân đoạn giàu hydrocacbon thơm được đưa vào tháp từ khoảng giữa của tháp. Dung môi giàu hydrocacbon thơm được lấy ra ở đáy tháp và dẫn vào tháp chưng cất phân tách benzen, toluen và xylen ở đỉnh, còn dung môi được tuần hoàn trở lại tháp chiết. Sau khi rửa, hỗn hợp BTX được xử lý với khoáng sét để tách loại các hydrocacbon không no trước khi chưng phân đoạn tách riêng benzen, toluen và xylen.

Sau này, khả năng thu hồi các hydrocacbon thơm đã được cải thiện đáng kể nhờ việc thay thế dung môi dietylen glycol bằng tetraetylen glycol. Các dung môi khác cũng được sử dụng cho quá trình chiết hydrocacbon thơm là tetrametylen sunfon (sunfolan) (công nghệ Shell), dung dịch 1-metyl 2-pyrolidon (Lurgi), dimetyl sunfoxyt (IFP), metyl formamit (Leunawerke) và N-formyl morpholin (Snamprogetti và Krupp-Koppers).

2.3.2. Xăng nhiệt phân

2.3.2.1. Thành phần của xăng nhiệt phân

Xăng nhiệt phân có thành phần từ C_5 trở lên là sản phẩm của quá trình cracking hơi các phân đoạn dầu thô lỏng. Thành phần của xăng nhiệt phân có chứa hàm lượng

lớn các hydrocacbon thơm, đặc biệt là benzen (bảng 2.3). Chính vì vậy, đây cũng chính là nguồn đóng góp sản phẩm có giá trị cao cho cả công nghệ sản xuất xăng cũng như công nghệ tổng hợp hoá dầu. Hàm lượng hydrocacbon thơm trong sản phẩm lỏng của quá trình cracking hơi phụ thuộc chủ yếu vào nguyên liệu và điều kiện tiến hành. Nhìn chung, với cùng một loại nguyên liệu, hiệu suất etylen càng cao, hay nói cách khác, điều kiện thực hiện phản ứng càng khắc nghiệt, thì lượng xăng nhiệt phân tạo thành càng ít, và nồng độ benzen càng cao. Hàm lượng các hydrocacbon thơm C6 và C8 cũng có xu hướng tăng, trong khi hàm lượng toluen gần như không thay đổi.

Bảng 2.3. Thành phần điển hình của các phân đoạn xăng nhiệt phân C5+ và phân đoạn hydrocacbon thơm thu được từ quá trình cracking hơi naphtha

Cấu tử	Thành phần (%)		
	Xăng C5+	Phân đoạn C6–200°C	Phân đoạn C6 - C8
Parafin và naphten	11,8	7,8	9,7
Olefin	5,5	2,4	3,0
Diolefin	18,1	8,7	5,9
Hydrocacbon thơm			
Benzen	28,0	35,2	43,7
Toluen	13,9	17,4	21,7
C8	7,2	9,0	11,3
Alkenylbenzen (styren)	3,0	3,8	4,7
C9+	12,5	15,7	-
Tổng hàm lượng hydrocacbon thơm	**64,6**	**81,1**	**81,4**
Tổng cộng	**100,0**	**100,0**	**100,0**
Hàm lượng lưu huỳnh (ppm)	220	180	150

Như chúng ta có thể quan sát thấy, thành phần của xăng nhiệt phân chứa một lượng không nhỏ các diolefin và các alken thơm, những hợp chất làm cho khả năng sử dụng trực tiếp làm xăng của phân đoạn lỏng này là không thích hợp. Các cấu tử không bền nhiệt này tạo ra hiện tượng keo dính trong các động cơ và vì vậy cần phải được loại bỏ. Trong công nghệ tổng hợp hoá dầu, các dien cũng cản trở quá trình vận

hành của các hệ thống sản xuất và khả năng làm việc của xúc tác. Ngoài ra, olefin và các hợp chất chứa lưu huỳnh cũng gây trở ngại cho quá trình chiết dung môi.

Để đảm bảo những yêu cầu tiêu chuẩn kỹ thuật của benzen, giai đoạn tinh chế xăng nhiệt phân giàu hydrocacbon thơm là không thể thiếu. Kỹ thuật lý tưởng để thực hiện công việc này là xử lý bằng hydro. Quá trình đòi hỏi phải có độ chọn lọc cao, và chuyển hoá hydrocacbon thơm ở mức ít nhất có thể.

2.3.2.2. Xử lý xăng nhiệt phân bằng hydro

Nếu tính đến khả năng cực kỳ kém bền nhiệt của các hợp chất dien thì chúng không thể bị loại bỏ cùng một lúc với olefin và các hợp chất chứa lưu huỳnh. Vì vậy trong trường hợp này cần thực hiện xử lý lần lượt qua hai giai đoạn:

▪ Hydro hoá chọn lọc các diolefin, còn gọi là hydrodedien hoá hay hydro hoá bậc 1.

▪ Xử lý hydro ở điều kiện tương đối khắc nghiệt để chuyển hoá gần như toàn bộ các hợp chất lưu huỳnh, nhưng đủ chọn lọc để tránh đáng kể hydro hoá các hydrocacbon thơm. Đây là quá trình hydrodesunfua hoá, hay còn gọi là hydro hoá bậc 2.

Trong trường hợp xăng nhiệt phân được sử dụng cho sản xuất xăng thì chỉ cần xử lý hydro hoá bậc 1.

a) Hydrodedien hoá hay hydro hoá bậc 1

Quá trình hydro hoá này cần tránh sự tạo thành gôm (một dạng chất keo dính) do quá trình polyme hoá các diolefin và hydro hoá olefin xảy ra đồng thời trong quá trình xử lý hydro. Trên thực tế, có hai loại hình công nghệ xử lý hydro như sau:

● **Các quá trình sử dụng xúc tác niken**

Xúc tác được phân bố trong 1 hoặc 2 lớp đệm, có chứa niken hoặc sunfit niken mang trên oxyt nhôm. Phản ứng diễn ra ở nhiệt độ khoảng 120 ÷ 160°C, áp suất khoảng 2 ÷ 6 MPa. Áp suất thực tế phụ thuộc vào độ tinh khiết của hydro, với áp suất riêng phần của hydro là 1 ÷ 2 MPa, tương ứng với tỷ lệ mol H_2/C4+ là 0,05 ÷ 0,6 ở dòng ra của thiết bị phản ứng. Tốc độ thể tích (LHSV) thường từ 1 ÷ 3 h^{-1}.

Công nghệ này đã được BP và IFP sử dụng trong thực tế sản xuất. Các hãng Gulf và Houdry, Kellogg, Shell... cũng hoạt động trên cơ sở thiết kế những công nghệ tương tự.

Nhìn chung, nguyên tắc làm việc của hệ thống như sau: nguyên liệu và hydro được gia nhiệt nhờ quá trình trao đổi nhiệt với dòng sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng, rồi được dẫn vào thiết bị phản ứng, sau đó tách nhanh sản phẩm dưới áp suất để

phân tách hydro và các cấu tử nhẹ nhờ quá trình bay hơi, một phần dòng hydro và các cấu tử nhẹ này được đưa trở lại máy nén và tuần hoàn về thiết bị phản ứng. Phần lỏng được đưa vào 2 tháp chưng cất để ổn định và tách các cấu tử nặng.

- **Các quá trình sử dụng xúc tác paladi**

Xúc tác này có chứa khoảng 0,3% Pd và rất nhiều các phụ gia khác, có diện tích bề mặt riêng nhỏ và độ hoạt động cao. Quá trình thường được tiến hành ở nhiệt độ 80 ÷ 160°C, áp suất 2 ÷ 3 MPa, và với LHSV từ 3 ÷ 8 h^{-1}. Sự hình thành polyme là rất ít.

Các nhà cung cấp bản quyền cho công nghệ này và xúc tác Pd đầu tiên đó là Amoco, BASF, Bayer-Lurgi, Engelhard, IFP. Lummus, Mitsubishi, UOP... Sơ đồ công nghệ của hệ thống này về cơ bản tương tự với công nghệ hydro hoá chọn lọc trên xúc tác niken.

b) Hydrodesunfua hoá hay hydro hoá bậc 2

Quá trình này khác với hydrodesunfua hoá thông thường để tách bỏ lượng nhỏ các hợp chất lưu huỳnh ban đầu có trong thành phần nguyên liệu và yêu cầu lượng tạp chất rất thấp trong thành phần sản phẩm, cả lưu huỳnh (1 ppm phân đoạn 60 ÷ 150°C) và olefin (50 ppm). Hơn nữa, các cấu tử cần tách loại là thiophen có khả năng phản ứng thấp, đòi hỏi các điều kiện vận hành quá trình tương đối khắc nghiệt (nhiệt độ cao và áp suất hydro cao). Tuy nhiên, sự tồn tại trong nguyên liệu dư lượng một số loại diolefin không bị loại bỏ trong quá trình khử dien, và đặc biệt là các olefin, có xu hướng làm cho môi trường phản ứng trở nên cực kỳ hoạt động.

Các xúc tác thường sử dụng cho quá trình là sunfit coban, niken, molypden, vonfram dạng kết hợp và mang trên oxyt nhôm. Công thức phổ biến nhất là hỗn hợp của sunfit molypden và coban mang trên oxyt nhôm. Quá trình thường được tiến hành ở nhiệt độ trung bình 280 ÷ 350°C, áp suất riêng phần hydro 1,5 MPa. Các nhà bản quyền của công nghệ này cũng chính là các nhà cung cấp công nghệ khử dien.

Nguyên tắc vận hành của hệ thống bao gồm các bước: gia nhiệt nguyên liệu và hydro nhờ trao đổi nhiệt với dòng sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng, tiếp tục nâng nhiệt độ nhờ gia nhiệt trong lò đốt, sau đó đưa vào thiết bị phản ứng có chứa các lớp xúc tác cố định, giữa các lớp này là các dòng lưu chất làm lạnh (chính là sản phẩm đã làm nguội tuần hoàn trở lại), chuyển sản phẩm sang bốc hơi nhanh dưới áp suất để tách các sản phẩm nhẹ, một phần được tuần hoàn nhờ máy nén, ổn định phần sản phẩm lỏng trong tháp chưng cất.

Hydrodesunfua hoá và dedien hoá có thể được lắp đặt cạnh nhau, với điều kiện có tháp chưng phân đoạn trung gian (phân đoạn C5 – 200°C) hoặc kết hợp trong cùng một khối (phân đoạn C6 ÷ C8).

2.3.3. Cốc hoá than đá

Dầu nhẹ, được hình thành như là sản phẩm phụ của quá trình cacbon hoá than (cốc hoá) ở nhiệt độ cao, có chứa khoảng 60% benzen, 12 ÷ 20% toluen. Trong điều kiện cốc hoá ở 1000°C, không có không khí, sẽ xảy ra các quá trình chuyển hoá sâu (phân huỷ nhiệt và thơm hoá) phần hữu cơ của than tạo thành cốc, các sản phẩm lỏng và khí. Do than đá nghèo hydro hơn so với dầu mỏ nên hiệu suất sản phẩm cốc tạo thành (70 ÷ 80%) lớn hơn nhiều so với sản phẩm lỏng (4 ÷ 5%). Tuy nhiên, vì quá trình cốc hoá diễn ra ở nhiệt độ cao nên sản phẩm lỏng được thơm hoá hoàn toàn (95 ÷ 97%), vì vậy lượng hydrocacbon thơm, đặc biệt là benzen có trong sản phẩm cốc hoá là đáng kể. Các sản phẩm hydrocacbon thơm hình thành từ quá trình phân huỷ nhiệt và thơm hoá phần hydrocacbon của than là benzen, toluen, xylen, naphtalen, antraxen, phenantren...

Trong than đá, ngoài hydrocacbon còn có các hợp chất của lưu huỳnh, nitơ, oxy... Khi cốc hoá, các hợp chất này sẽ chuyển thành hơi nước, CO, NH_3, phenol, thiophen, pyridin...

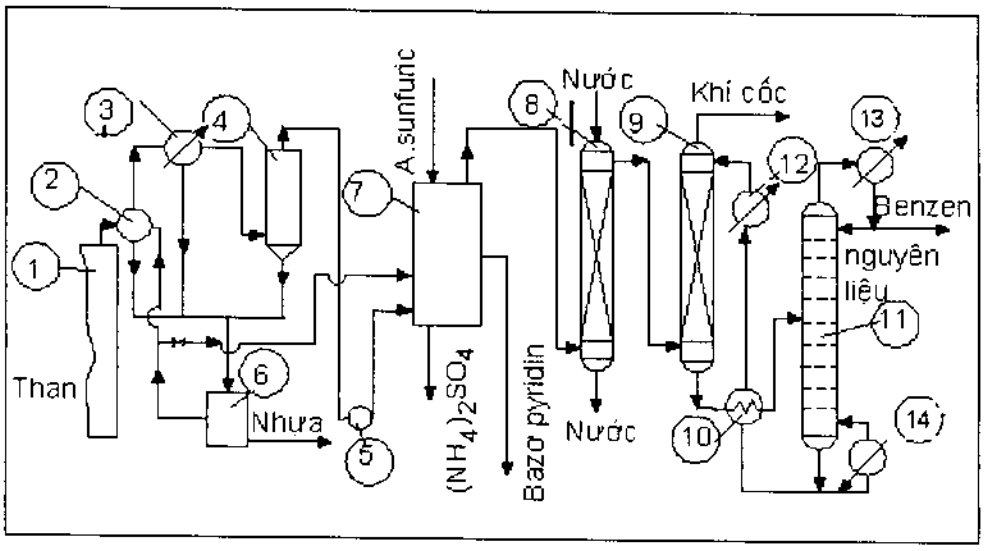
Các hydrocacbon thơm có thể được tách ra nhờ quá trình hấp thụ ngược dòng bằng phân đoạn dầu mỏ có nhiệt độ sôi cao, khoảng 300-400°C. Hỗn hợp được chưng tách trong tháp chưng cất lôi cuốn hơi nước liên tục. Các hydrocacbon nhẹ được tách ra nhờ quá trình chưng cất và sản phẩm thô được rửa bằng dung dịch axit sunfuric đặc để loại bỏ hoàn toàn các hợp chất lưu huỳnh. các hydrocacbon được tiếp tục chuyển về bể chứa, trung hoà hết phần axit dư và rửa lại bằng nước. Quá trình hydro hoá loại bỏ các hợp chất lưu huỳnh, nitơ và các hợp chất không no còn lại. Benzen được tách ra từ phân đoạn hydrocacbon thơm nhờ quá trình chưng trích ly với dung môi là sunfolan.

Công nghệ sản xuất hydrocacbon thơm từ sản phẩm lỏng của quá trình cốc hoá than trên thực tế chỉ phổ biến khi dầu mỏ chưa được biết đến và khai thác. Ngày nay công nghệ này chỉ còn được sử dụng trong một số nhà máy ở Nam Phi và Niudilân.

Hình 2.2 mô tả sơ đồ khối hoạt động của một hệ thống ngưng tụ khí cốc hoá than thu hydrocacbon thơm.

2.3.4. Chuyển hoá các hydrocacbon

Trong khi các olefin có thể sản xuất công nghiệp bằng phương pháp tổng hợp các phân tử mạch ngắn hoặc từ các phân tử mang nhóm chức, thì từng hydrocacbon thơm riêng biệt vẫn chưa được sản xuất trên quy mô công nghiệp theo hai phương phức này. Chúng chỉ có thể được sản xuất dưới dạng hỗn hợp nhờ phản ứng dehydro vòng hoá như một phần quá trình reforming xúc tác naphtha, và dường như ít hơn, theo con đường thơm hoá các alkan mạch ngắn.



Hình 2.2. Ngưng tụ và thu sản phẩm khí cốc hoá than đá:

1- lò cốc hoá; 2- ống thu khí; 3, 12- thiết bị làm lạnh; 4- thiết bị lọc điện; 5- hệ thống thổi khí; 6- thiết bị tách nhựa; 7- thu NH_3 và piriđin; 8- tháp rửa; 9- tháp hấp thụ; 10- thiết bị trao đổi nhiệt; 11- tháp nhả hấp thụ; 13- làm lạnh ngưng tụ; 14- thiết bị gia nhiệt

BP, KTI, Mobil và UOP hiện đang cố gắng sản xuất các hydrocacbon thơm bằng quá trình chuyển hoá etan hoặc propan. Với etan, quá trình được tiến hành trong điều kiện 620 ÷ 630°C, có mặt xúc tác Ga/zeolit hoặc Ga/SiO_2-Al_2O_3, với độ chuyển hoá 30 ÷ 50%, độ chọn lọc mol BTX vào khoảng 20 ÷ 60%. Với nguyên liệu propan, phản ứng xảy ra ở 500 ÷ 525°C, có mặt xúc tác Ga hoặc Al mang trên zeolit hoặc silicat, được xúc tiến bởi Zn, đạt độ chuyển hoá 60 ÷ 85% và độ chọn lọc mol BTX từ 25 ÷ 60%.

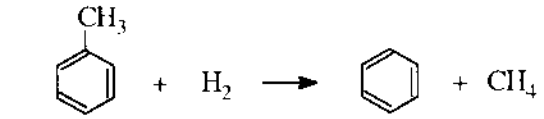
BP/UOP đang phát triển quá trình Cyclar sử dụng nguyên lý vận hành reforming tái sinh liên tục của UOP và có khả năng tổng hợp các hydrocacbon thơm từ nguyên liệu đầu là propan, butan hoặc pentan với hiệu suất 65%.

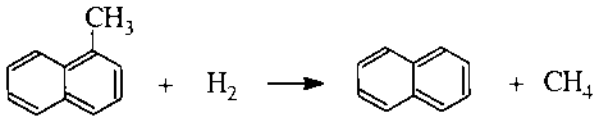
KTI đưa ra loại hình công nghệ 2 bậc sử dụng nhiệt và xúc tác, có tên gọi là Pyroform. Mobil cũng đang nghiên cứu hàng loạt các công nghệ đã được công nghiệp hoá ở Niudilân để sản xuất xăng từ metanol trên xúc tác ZSM-5. Xúc tác này có thể được biến tính nhờ tẩm 0,5% Ga để thúc đẩy phản ứng theo chiều hướng tạo các hydrocacbon thơm. IFP cũng đang phát triển những công nghệ tương tự.

Một số quá trình chuyển hoá hydrocacbon thơm đã được phát triển với quy mô công nghiệp để chuyển hoá những dạng ít có giá trị sử dụng sang dạng có nhu cầu cao, đó là các quá trình: hydrodealkyl hoá, isome hoá, phân bố lại hay chuyển nhóm alkyl.

2.3.4.1. Hydrodealkyl hoá

Hydrodealkyl hoá là phản ứng cracking hydrocacbon thơm có mạch nhánh trong dòng hydro. Giống như hydrocracking, phản ứng này tiêu thụ hydro và thuận lợi ở điều kiện áp suất riêng phần hydro cao. Quá trình này được thiết kế để hydrodealkyl hoá các metylbenzen, etylbenzen và các alkyl benzen C9+ thành benzen. Nó xuất phát từ nhu cầu benzen trong công nghệ tổng hợp hoá dầu lớn hơn nhiều so với các hợp chất này cũng như với toluen và các xylen. Sau khi phân tách benzen khỏi sản phẩm reforming, các hydrocacbon thơm cao hơn sẽ được chuyển đến phân xưởng hydrodealkyl hoá. Thiết bị phản ứng có dạng tương tự hydrocracking. Tại đây, phần nhánh alkyl sẽ được bẻ gãy và đồng thời được hydro hoá. Dealkyl hoá các hợp chất dạng vòng benzen thế nhiều sẽ làm tăng lượng hydro tiêu thụ và đồng thời tạo ra nhiều sản phẩm khí hơn. Dưới đây là một số ví dụ:





Trong quá trình hydrodealkyl hoá, phản ứng cơ bản là tách các nhóm alkyl gắn với nhân benzen ra dưới dạng alkan. Nếu quá trình vận hành đúng, và chuyển hoá được hoàn toàn nhờ tuần hoàn phần hydrocacbon thơm chưa phản ứng, các sản phẩm thu được là benzen và rất nhiều các hydrocacbon nhẹ, chủ yếu là metan. Bất kỳ loại hợp chất nào không phải hydrocacbon thơm có trong nguyên liệu, ví dụ trong phần xử lý trực tiếp phân đoạn xăng C5+ không qua giai đoạn chiết dung môi, sẽ bị phân huỷ thành các parafin nhẹ (metan). Điều này nhằm mục đích thu sản phẩm benzen có độ tinh khiết cao, nhưng cũng kéo theo lượng hydro tiêu thụ rất lớn. Các hợp chất lưu huỳnh chuyển hoá một phần thành H_2S.

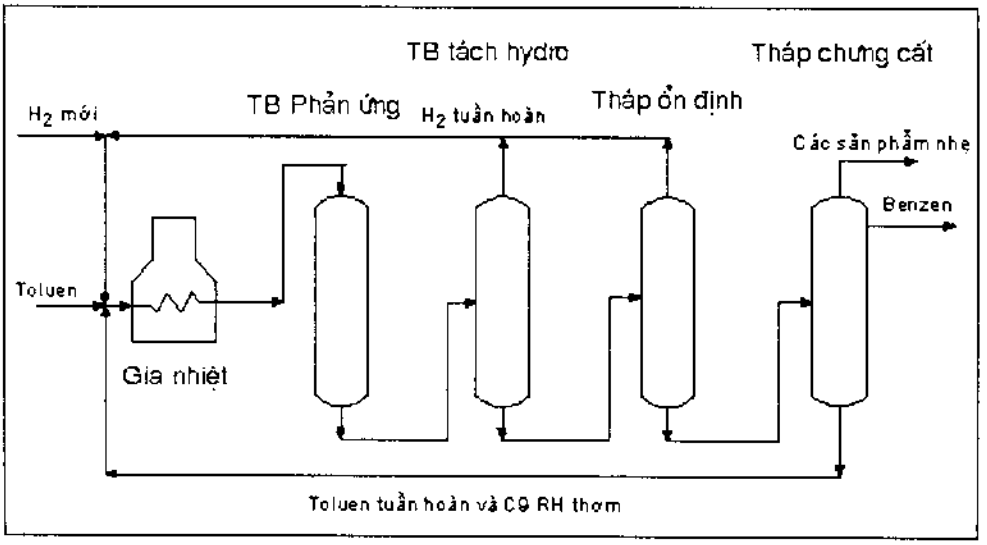
Các phản ứng phụ quan trọng, đó là: hình thành hydrocacbon thơm phân tử lượng lớn (diphenyl), hydro hoá vòng benzen và phân huỷ chúng tạo thành metan, phân huỷ các parafin và naphten thành metan, hình thành cacbon.

Nhìn chung, các phản ứng liên quan đến quá trình này đều toả nhiệt mạnh (ví dụ hydrocracking $\Delta H = -190 \div -230$ kJ/mol), ngoại trừ phản ứng tạo ra hydrocacbon thơm khối lượng phân tử lớn thu nhiệt nhẹ, và phản ứng phân huỷ metan thành C và H. Các phản ứng này xảy ra ở nhiệt độ cao 650°C và tuỳ từng trường hợp, có thể thuận lợi khi tăng áp suất (phản ứng hydro hoá) hoặc không (phản ứng phân huỷ, tạo cốc). Áp suất tối ưu cho quá trình là $5 \div 6$ MPa.

Các quá trình hydrodealkyl hoá có thể chia thành hai loại: hydrodealkyl hoá nhiệt và hydrodealkyl hoá xúc tác. Ngoại trừ sự khác biệt về điều kiện phản ứng, cả hai loại quá trình này đều vận hành theo cùng một sơ đồ nguyên lý chung. Tuỳ thuộc nguyên liệu, hệ thống có thể chỉ bao gồm một sơ đồ đơn giản hoặc có thêm một bộ phận xử lý phân đoạn xăng nhiệt phân C5+ với mục đích loại bỏ các diolefin, các hợp chất lưu huỳnh bền vững, các hợp chất nitơ và oxy... bằng quá trình hydro hoá chọn lọc.

Sơ đồ nguyên lý chung của quá trình hydrodealkyl hoá hydrocacbon thơm được thể hiện trên hình 2.3.

Shell, UOP, Houdry và BASF là các hãng đã thiết kế công nghệ hydrodealkyl hoá xúc tác hiện đang được sử dụng phổ biến trên thế giới. Phần lớn các công nghệ này đều sử dụng xúc tác trên cơ sở oxyt crom (10 ÷ 15% KL) mang trên oxyt nhôm. Các điều kiện tiến hành phản ứng trung bình như sau: nhiệt độ vào lò phản ứng 620°C, nhiệt độ tối đa 700 ÷ 720°C, áp suất 4,5 MPa, tỷ lệ mol H_2/hydrocacbon ở dòng vào thiết bị phản ứng là 6, LHSV = 1 h^{-1}. Hiệu suất tính theo toluen nguyên liệu là 97% mol, và độ chuyển hoá là 70% mol. Tuổi thọ của xúc tác tối thiểu 2 năm. Theo thời gian làm việc, cacbon lắng đọng trên xúc tác, đòi hỏi phải tăng nhiệt độ liên tục từ 620°C ở đầu dẫn nguyên liệu tới 650°C ở đầu vào thiết bị phản ứng. Hàng năm, xúc tác cần được tái sinh bằng quá trình đốt cốc có kiểm soát chặt trong dòng khí giàu oxy.



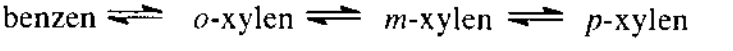
Hình 2.3. Sơ đồ khối quá trình hydrodealkyl hoá hydrocacbon thơm sản xuất benzen

Với các quá trình hydrodealkyl hoá nhiệt, các công ty chính đã phát triển và thương mại hoá công nghệ này là Atlantic Richfield và Hydrocarbon Research Inc, Mitsubishi và Chioda, Gulf Oil... Về cơ bản, điều kiện vận hành công nghệ này như sau: nhiệt độ dòng vào thiết bị phản ứng 620°C, nhiệt độ tối đa 730 ÷ 750°C, áp suất 4,3 MPa, thời gian lưu trung bình 25 ÷ 30 giây, tỷ lệ mol H_2/hydrocacbon trong dòng vào thiết bị phản ứng là 4, độ chuyển hoá 75%, độ tinh khiết tối thiểu của dòng hydro là 50 ÷ 60% TT. Sản phẩm benzen có độ tinh khiết rất cao, và hiệu suất quá trình đạt 97 ÷ 99% mol tuỳ thuộc chu trình tuần hoàn phần sản phẩm nặng (diphenyl, dibenzyl...).

2.3.4.2. Isome hoá

Vì *p*-xylen là đồng phân có giá trị nhất để sản xuất sợi tổng hợp nên bên cạnh việc thu nhận nó từ quá trình phân tách hỗn hợp đồng phân xylen bằng kết tinh phân đoạn hoặc hấp phụ, hiệu suất *p*-xylen còn được tăng cường nhờ quá trình isome hoá *o*-, *m*- xylen và cả etylbenzen.

Isome hoá tạo ra sự chuyển hoá liên tục và dẫn đến cân bằng giữa 4 loại hydrocacbon thơm C8 theo sơ đồ sau:



$$\text{Etylbenzen} \rightleftharpoons o\text{-xylen} \rightleftharpoons m\text{-xylen} \rightleftharpoons p\text{-xylen}$$

Quá trình isome hoá có thể tiến hành trong pha lỏng hoặc pha hơi với sự có mặt của xúc tác. Các hệ xúc tác ban đầu được đề xuất có dạng Friedel Crafts ($AlCl_3$) và sau này là các phức HF-BF_3. Những công nghệ mới sau này đã thay thế các loại xúc tác này bằng xúc tác axit dị thể được sử dụng trong reforming và chủ yếu là loại lưỡng chức có chứa kim loại quý, với điều kiện toàn bộ hệ thống được vận hành trong dòng khí hydro. Gần đây, các nghiên cứu mới đã được thử nghiệm trên loại xúc tác zeolit loại X và Y được trao đổi ion với các nguyên tố hiếm (REX) và biến tính. Tuỳ thuộc loại xúc tác sử dụng và môi trường tiến hành phản ứng isome hoá (có hay không có hydro), một loạt các phản ứng phụ có xu hướng xảy ra, đó là: hydro hoá hydrocacbon thơm, dehydro hoá naphten, phân bố lại hydrocacbon thơm, dealkyl hoá hydrocacbon thơm và hydrocracking các hợp chất no.

a) Công nghệ isome hoá pha hơi

Các công nghệ isome hoá pha hơi khác nhau ở nhiều đặc điểm kỹ thuật, đặc biệt là điều kiện vận hành, tần suất và phương pháp tái sinh xúc tác. Tuy nhiên, tuỳ thuộc loại xúc tác sử dụng và môi trường phản ứng (có hay không có hydro), công nghệ pha hơi được chia thành ba loại chính:

- Công nghệ sử dụng xúc tác SiO_2-Al_2O_3 hoặc Al_2O_3 có chất xúc tiến:

Quá trình isome hoá diễn ra trong khoảng nhiệt độ 400-500°C, áp suất 0,1-2 MPa, thực hiện trong thiết bị phản ứng đoạn nhiệt, không có dòng hydro. Vì lượng cốc tạo thành nhanh và nhiều nên hệ thống được vận hành theo chu trình: trong khi một hoặc hai thiết bị phản ứng đang thực hiện quá trình isome hoá thì một thiết bị khác làm việc ở chế độ tái sinh. Quá trình tái sinh xúc tác thường gồm ba bước: sục hơi, đốt cốc và sục hơi lần cuối. Toàn bộ một chu trình (cả phản ứng và tái sinh) thường kéo dài từ 10-24 giờ cho đến 3-4 ngày tuỳ thuộc yêu cầu công nghệ.

- Công nghệ sử dụng xúc tác kim loại quý mang trên SiO_2-Al_2O_3:

Xúc tác cho quá trình này thường là Pt/SiO_2-Al_2O_3 hoặc Al_2O_3 được hoạt hoá bởi halogen hoặc hợp chất chứa halogen. Quá trình tiến hành trong dòng hydro, cho phép chuyển hoá cả etylbenzen, và tuỳ thuộc lượng hydrocacbon này có trong nguyên liệu, hàm lượng Pt mang trên SiO_2-Al_2O_3 có thể dao động từ 0,5-0,6% hoặc Al_2O_3 đã hoạt hoá có thể chứa 0,3 ÷ 0,4% KL Pt. Hoạt tính của xúc tác được duy trì nhờ sự có mặt của clo trong dòng hydro. Tuy nhiên việc làm này cũng gây ra sự ăn mòn thiết bị đáng kể.

Tuỳ từng trường hợp, quá trình chuyển hoá có thể tiến hành trong khoảng nhiệt độ 300 ÷ 500°C (thường là 400 ÷ 480°C), áp suất 1-3 MPa, tỷ lệ mol H_2/hydrocacbon từ 8 ÷ 10 và LHSV từ 1 ÷ 2 h^{-1}. Vì phản ứng isome hoá toả nhiệt nhẹ khi cân bằng dịch chuyển về phía tạo sản phẩm *p*-xylen, nên thiết bị phản ứng thường sử dụng loại đoạn nhiệt.

- Công nghệ sử dụng xúc tác kim loại thường:

Đây là các xúc tác mới xuất hiện trên thị trường. Chúng là các dẫn xuất của xúc tác hydrocracking, được kiểm soát bởi áp suất hydro, tương tự như hệ xúc tác kim loại quý. Vì vậy, về lý thuyết trên hệ xúc tác này, etylbenzen cũng được chuyển hoá, nhưng thực tế là rất ít. Xúc tác có khả năng tái sinh, nhưng có thể dùng một năm liên tục mà không cần đến quá trình này. Nhiệt độ đầu của chu trình là 370°C và được tăng dần tới cuối chu trình là 450°C để duy trì hoạt tính của hệ xúc tác. Áp suất hệ thống duy trì ở 1,5-3 MPa, LHSV từ 0,5-3 h^{-1}, tỷ lệ mol H_2/hydrocacbon ở dòng vào thiết bị phản ứng đạt từ 3-8. Nguyên tắc vận hành của hệ thống tương tự như với hệ xúc tác kim loại quý.

Hiện nay, trong các hệ xúc tác mới phục vụ isome hoá pha hơi, chất mang Al_2O_3, SiO_2-Al_2O_3 thông thường đã được thay thế một phần hoặc toàn bộ bằng các loại zeolit như mordenit, ZSM-5, cho hiệu quả xúc tác cao hơn rất nhiều. Các nhà thiết kế công nghệ isome hoá pha hơi nổi tiếng có thể kể đến Chevron, Shell, Sinclair, ICI, Mobil, Toray, Engelhard, Esso, UOP,...

b) Công nghệ isome hóa pha lỏng

Ngày nay, mặc dù công nghệ isome hoá pha hơi gần như đang giữ vị trí độc quyền, nhưng công nghệ isome hoá pha lỏng cũng đang dần lấy lại vị thế của nó sau một thời gian dài không được lưu ý đến.

Đối với các quá trình isome hoá pha lỏng, nhiệt độ thấp là điều kiện thuận lợi cho quá trình hình thành *p*-xylen. Nồng độ cân bằng của nó trong hỗn hợp hydrocacbon thơm C8 đạt tối đa ở khoảng 80°C, sau đó giảm dần.

Có hai loại xúc tác sử dụng cho công nghệ pha lỏng, đó là xúc tác dạng Friedel Crafts và zeolit.

▪ Xúc tác loại Friedel Crafts: Chúng là các axit chứa halogen, các halogen kim loại hay là hỗn hợp của cả hai, có khả năng tạo thành phức với các hydrocacbon thơm, ví dụ $AlCl_3$-HCl, BF_3-HF. Xúc tác này thể hiện những hạn chế ở chỗ nó không có khả năng xúc tiến phản ứng chuyển hoá etylbenzen mà lại tạo điều kiện thuận lợi cho một số phản ứng phụ, đặc biệt là phản ứng phân bố lại, tạo benzen và dietyl benzen. Năm 1968, Mitsubishi Gas Chemical đã đưa vào công nghiệp kỹ thuật sử dụng hỗn hợp BF_3-HF làm tác nhân chiết cũng như chất xúc tác cho quá trình isome hoá và chỉ cần nâng nhiệt độ đến khoảng 100°C. Trong công nghiệp, các quá trình sử dụng những xúc tác này đã nhanh chóng bị loại bỏ và được thay thế bằng công nghệ pha hơi.

▪ Xúc tác zeolit: Mobil Chemical đã thiết kế công nghệ isome hoá nhiệt độ thấp LTI tiến hành trong pha lỏng với xúc tác zeolit đặc biệt là ZSM-5. Xúc tác này hoạt động hơn nhiều so với loại REX thường sử dụng trong công nghệ pha hơi. Theo công nghệ của Mobil, quá trình isome hoá tiến hành trong điều kiện không có hydro, ở áp suất 3 MPa, nhiệt độ tăng dần theo thời gian từ 200-260°C. Với điều kiện làm việc ở LHSV là 3 h^{-1}, tuổi thọ của xúc tác là 2 năm. Các quá trình tái sinh trung gian được thiết kế để đốt cháy cốc được thực hiện ngay khi nhiệt độ đạt 260°C.

2.3.4.3. Phân bố lại toluen

Quá trình này mới đây đã được phát triển thành quy mô công nghiệp nhằm mục tiêu tăng sản lượng benzen và hỗn hợp xylen trên cơ sở chuyển hoá toluen ít giá trị ứng dụng hơn. Bằng cách kết hợp với quá trình phân tách *p*-xylen theo phương pháp kết tinh hoặc hấp phụ, hoặc kết hợp với isome hoá, công nghệ này có thể được sử dụng để sản xuất một lượng tương đối *o*-và *p*-xylen không cần tăng lượng reformat cần xử lý.

Trên quy mô công nghiệp, quá trình phân bố lại toluen có thể tiến hành trong cả pha lỏng và pha hơi, với sự có mặt của xúc tác rắn. Các hệ xúc tác được sử dụng có nguồn gốc từ dạng Friedel Crafts, các oxyt silic và oxyt nhôm, xúc tác lưỡng chức hoặc zeolit. Phản ứng chính xảy ra như sau:

$$2\ C_6H_5\ CH_3 \rightleftharpoons C_6H_6 + C_6H_4(CH_3)_2$$

Nếu trimetyl benzen cũng có mặt trong thành phần nguyên liệu, phản ứng chuyển nhóm alkyl cũng đồng thời xảy ra:

$$C_6H_5\ CH_3 + C_6H_3(CH_3)_3 \rightleftharpoons 2C_6H_4(CH_3)_2$$

Phản ứng này được sử dụng để điều chỉnh tỷ lệ benzen/các xylen bằng cách đưa vào hỗn hợp nguyên liệu các hydrocacbon thơm C9 đã được tách ra trong quá trình xử lý phân đoạn hydrocacbon thơm C8. Về lý thuyết, quá trình có thể tiến hành không cần sự có mặt của hydro, nhưng sự có mặt của nó hạn chế sự tạo cốc. Phần cốc này được tách bỏ nhờ quá trình tái sinh.

Các phản ứng phụ có thể xảy ra trong quá trình gồm có: Tách nhóm alkyl của toluen, tạo benzen và metan; Phân bố lại hỗn hợp xylen tạo toluen và các trimetyl benzen (nếu hàm lượng C9 trong nguyên liệu thấp); Phân bố lại trimetyl benzen tạo thành các xylen và duren (1,2,4,5-tetrametyl benzen).

Có 3 công nghệ phân bố lại toluen chính đã và đang dần được chuyển hoá thành quy mô công nghiệp, đó là: Công nghệ "xylen plus" của ARCO, "Tatoray" của Toyo Rayon và "Mobil LTD" của Mobil Chemical. Hai công nghệ đầu tiên thực hiện trong pha hơi, còn công nghệ thứ ba tiến hành trong pha lỏng.

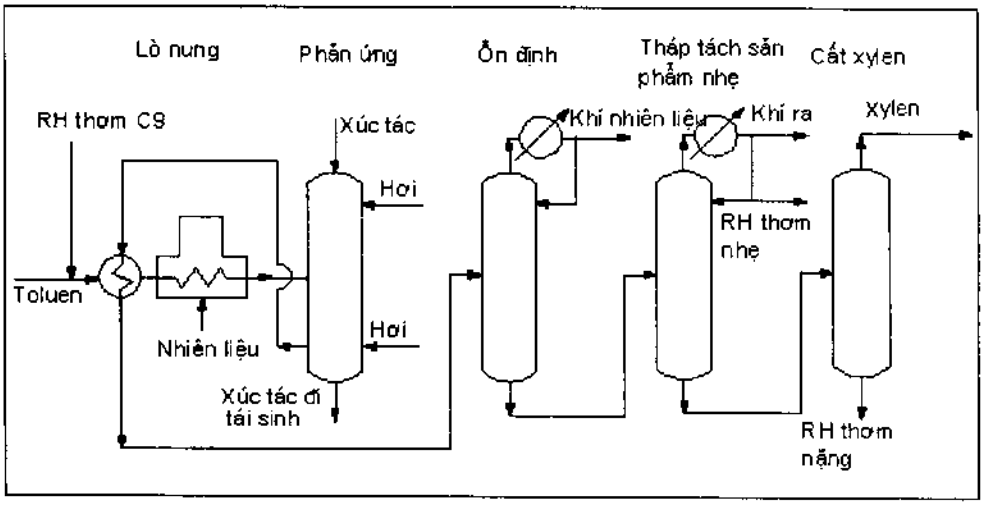
Trong công nghệ ARCO "xylen plus", chuyển hoá diễn ra không có mặt hydro, ở áp suất gần áp suất khí quyển (0,2 MPa) và nhiệt độ tăng dần từ 480 tới 520°C. Do xúc tác của quá trình là SiO_2-Al_2O_3 biến tính (mordenit tẩm niken) nhanh chóng bị ngộ độc bởi cốc, cần được tái sinh thường xuyên nên loại đệm chuyển động được sử dụng cho công nghệ này.

Trong công nghệ "Tatoray", tỷ lệ mol H_2/hydrocacbon ở dòng vào thiết bị phản ứng từ 5-20, nồng độ hydro trong dòng khí tuần hoàn lớn hơn 70% TT, xúc tác loại T81 là dạng zeolit có chứa kim loại chuyển tiếp. Quá trình được tiến hành ở điều kiện áp suất 3 ÷ 4 MPa, nhiệt độ tăng từ 410 đến 470°C. Tái sinh xúc tác cũng được thực hiện bằng quá trình đốt cốc trong dòng khí nghèo oxy, nhưng với tần suất thấp hơn nên có thể sử dụng thiết bị loại đệm cố định. Tuổi thọ của xúc tác này thường dài hơn 2 năm.

Do một số loại zeolit thể hiện các tính chất đặc biệt trong quá trình xử lý hydrocacbon thơm, Mobil Chemical đã sử dụng chúng làm xúc tác cho phản ứng phân bố lại toluen thực hiện ở điều kiện mềm (nhiệt độ thấp) với công nghệ "Mobil LTD". Quá trình chuyển hoá diễn ra trong pha lỏng, không có hydro, ở áp suất 4,5 MPa, nhiệt độ tăng dần từ 260 đến 315°C. Xúc tác thường sử dụng là zeolit ZSM-5, vận hành trong điều kiện LHSV 1,5 h^{-1}, với tuổi thọ 1,5 năm. Để loại bỏ cốc, các quá trình tái sinh xúc tác không thường xuyên bằng cách đốt cháy cốc ở 315°C cũng

được áp dụng.

Sơ đồ nguyên lý hoạt động chung của công nghệ phân bố lại giữa toluen và các hydrocacbon thơm C9 được mô tả trên hình 2.4.



Hình 2.4. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của công nghệ phân bố lại toluen và hydrocacbon thơm C9 sản xuất xylen

2.3.4.4. Quá trình Cyclar

Bản chất của quá trình Cyclar là chuyển hoá có xúc tác LPG, một hỗn hợp của propan và butan, thành sản phẩm giàu hydrocacbon thơm. Giai đoạn đầu tiên được giả thiết là phản ứng dehydro hoá của propan và butan thành các olefin tương ứng. Tiếp đó, các olefin này sẽ oligome hoá thành các olefin C6, C7 và C8. Phản ứng tiếp theo là dehydro vòng hoá tạo thành các hydrocacbon thơm BTX. Chuỗi phản ứng sau sẽ minh hoạ sự hình thành benzen từ 2 phân tử propan:

$$2\,CH_3CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2 + 2\,H_2$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2 \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \quad + 3\,H_2$$

Mặc dù olefin là các hợp chất trung gian của quá trình này nhưng sản phẩm cuối của quá trình có nồng độ olefin rất thấp. Toàn bộ quá trình phản ứng là thu nhiệt do tính trội của phản ứng dehydro hoá và cracking. Metan và etan là các sản phẩm phụ hình thành từ phản ứng cracking. Hiệu suất hydrocacbon thơm đạt 63 ÷ 66% tuỳ thuộc thành phần nguyên liệu. Thành phần sản phẩm lỏng chứa tới 92% KL

BTX, 7 ÷ 8% hydrocacbon thơm C9 và C10, và rất ít lượng hydrocacbon không thơm. Vì vậy sản phẩm có thể được chuyển ngay sang tháp chưng cất phân đoạn thu hồi benzen mà không cần qua giai đoạn chiết tách như đối với sản phẩm của reforming xúc tác.

2.3.5. Phân tách hydrocacbon thơm

Sau các quá trình reforming xúc tác hoặc cracking hơi để tạo ra sản phẩm xăng giàu hydrocacbon thơm, một bước quan trọng và không thể thiếu tiếp theo là xử lý và phân tách các hydrocacbon thơm này ra khỏi hỗn hợp. Các công đoạn chính gồm:

- Xử lý sơ bộ phân đoạn sản phẩm lỏng bằng chưng cất phân đoạn hoặc hydro hoá chọn lọc (đặc biệt cần thiết với sản phẩm xăng nhiệt phân).
- Chiết dung môi để loại bỏ các dạng hydrocacbon khác.
- Chưng cất để thu hồi benzen, toluen tinh khiết. Trong trường hợp reformat đơn thuần hoặc trộn với xăng nhiệt phân sẽ được đưa qua các giai đoạn xử lý tiếp theo gồm có: Chưng cất siêu phân đoạn các hydrocacbon C8, thu etylbenzen và *o*-xylen sau khi đưa qua tháp tách phân đoạn nhẹ và phân đoạn nặng; Thu hồi *p*-xylen ở nhiệt độ thấp, và sản phẩm phụ là dung dịch kết tinh giàu *m*-xylen.

Hàng loạt các kỹ thuật đã được áp dụng để chiết tách các hydrocacbon thơm từ xăng cracking hơi hoặc xăng reforming xúc tác với độ tinh khiết cao. Các kỹ thuật xử lý này chủ yếu dựa trên cơ sở các quá trình hoá lý. Về nguyên tắc, các kỹ thuật này đều thích hợp cho tất cả các loại xăng aromatic, nhưng để kinh tế, đôi khi chúng được thiết kế riêng cho một số loại nguyên liệu hay điều kiện vận hành nhất định. Các kỹ thuật này gồm có chưng cất, kết tinh, hấp phụ, chưng đẳng phí, chưng trích ly và chiết dung môi.

2.3.5.1. Chưng cất

Trong những năm gần đây, chưng cất đơn giản thường ít được sử dụng, và thực tế, chỉ được áp dụng cho phân tách etylbenzen và *o*-xylen, mà thực ra là quá trình chưng cất siêu phân đoạn. Nguyên nhân chính là do chênh lệch nhiệt độ sôi giữa các cấu tử quá nhỏ, kỹ thuật này không đủ khả năng phân tách các hydrocacbon thơm ra khỏi các tạp chất lẫn trong hỗn hợp để đạt được độ tinh khiết như mong muốn cũng như thoả mãn yêu cầu về kinh tế. Vì vậy, chưng cất chỉ được sử dụng như một quá trình xử lý sơ bộ hoặc hỗ trợ cho các kỹ thuật khác. Ví dụ, trong quá trình sản xuất các hydrocacbon thơm bằng thơm hoá, để sản phẩm toluen và các hydrocacbon thơm C8 đạt yêu cầu kỹ thuật cần thiết, chưng cất phân đoạn trong ba tháp liên tiếp thường được sử dụng để phân tách sản phẩm lỏng C6, C7, C8 với hàm lượng benzen, toluen và xylen cao và sản phẩm nặng là các hợp chất C9.

2.3.5.2. Kết tinh

Phương pháp này chỉ được áp dụng cho 2 hydrocacbon thơm, đó là benzen và *p*-xylen. Đối với quá trình xử lý các phân đoạn giàu benzen như sản phẩm lỏng của quá trình cốc hoá than, phân đoạn C6 nhiệt phân, kỹ thuật này đem lại giá trị kinh tế không thể phủ nhận được. Tuy nhiên cho đến nay, quá trình này (do Newton Chamber thiết kế) vẫn chỉ được sử dụng cho xử lý sản phẩm lỏng của quá trình cốc hoá than.

Nguyên tắc của quá trình như sau: khi làm lạnh, benzen lỏng sẽ chuyển thành dạng tinh thể. Sau khi được rửa bằng chính dung dịch tạo thành từ quá trình nấu chảy một phần tinh thể benzen này, các tinh thể được tinh chế tách tạp chất. Thành phần của các hợp chất không phải hydrocacbon thơm có trong nguyên liệu sẽ quyết định hình dạng của đường cong kết tinh (nhiệt độ ơtectic và thành phần) và, do đó quyết định điều kiện thực hiện quá trình.

Trong nhiều năm, kết tinh vẫn được xem là phương pháp duy nhất được sử dụng với quy mô công nghiệp để sản xuất *p*-xylen có độ tinh khiết đạt yêu cầu thương mại mà vẫn đạt hiệu quả kinh tế. Tuy nhiên, hiện nay, hấp phụ, một phương pháp cho phép đạt hiệu quả thu hồi cao, đang là quá trình cạnh tranh mạnh nhất với phương pháp kết tinh.

2.3.5.3. Hấp phụ

Các hydrocacbon thơm có thể được phân tách khỏi các hydrocacbon khác chủ yếu nhờ khả năng hấp phụ lên một số chất rắn. Loại quá trình này đòi hỏi thực hiện theo chu trình bao gồm giai đoạn hấp phụ hydrocacbon thơm tiếp nối bằng giai đoạn nhả hấp phụ (bằng cách sử dụng một tác nhân nhả hấp phụ, nhiệt, hoặc cả hai).

Kỹ thuật này, theo công nghệ Arosorb (của Sun Oil), thì không kinh tế khi dùng để xử lý các phân đoạn phức tạp cần loại bỏ parafin, naphten. Vì vậy, nó vẫn chưa được phổ biến với quy mô lớn. Tuy nhiên, để thu được xăng đặc chủng với hàm lượng hydrocacbon thơm thấp, các công nghệ tương tự vẫn được sử dụng. Giá trị của phương pháp hấp phụ là ở khả năng phân tách với hiệu suất cao *p*-xylen khỏi các đồng phân của nó trong phân đoạn C8.

2.3.5.4. Chưng đẳng phí

Chưng cất đơn giản không thể phân tách các hydrocacbon thơm khỏi các loại hydrocacbon khác, bởi vì độ bay hơi tương đối của chúng rất thấp và rất nhiều hỗn hợp đẳng phí được hình thành.

Chưng cất đẳng phí dựa trên cơ sở hình thành hỗn hợp đẳng phí giữa một hydrocacbon không thơm với một dung môi phân cực có nhiệt độ sôi thấp. Dung môi

này được chọn trong số hàng loạt các loại rượu, xeton, aldehyd và nitril, và được sử dụng ở dạng tinh khiết hoặc hỗn hợp với nước. Nếu dung môi tạo thành một hỗn hợp đẳng phí dị thể, việc thu hồi dung môi sẽ dễ dàng hơn nhiều.

Về nguyên tắc, không có yếu tố nào đặc biệt làm hạn chế hiệu suất quá trình. Hàm lượng tạp chất trong nguyên liệu và thành phần của hỗn hợp đẳng phí quyết định lượng dung môi cần thiết. Các phân đoạn giàu hydrocacbon thơm có thể được xử lý theo phương pháp này tương đối kinh tế. Tuy nhiên, bất kỳ một sự thay đổi nào về loại tạp chất cần loại bỏ và như vậy, thành phần hỗn hợp đẳng phí cũng thay đổi, thì cũng làm cho quá trình tinh chế kém hiệu quả hơn. Phương pháp này chỉ có thể áp dụng cho phân đoạn hẹp chỉ chứa chủ yếu một hydrocacbon thơm. Trên thực tế, phương pháp này chỉ áp dụng trong sản xuất benzen và toluen.

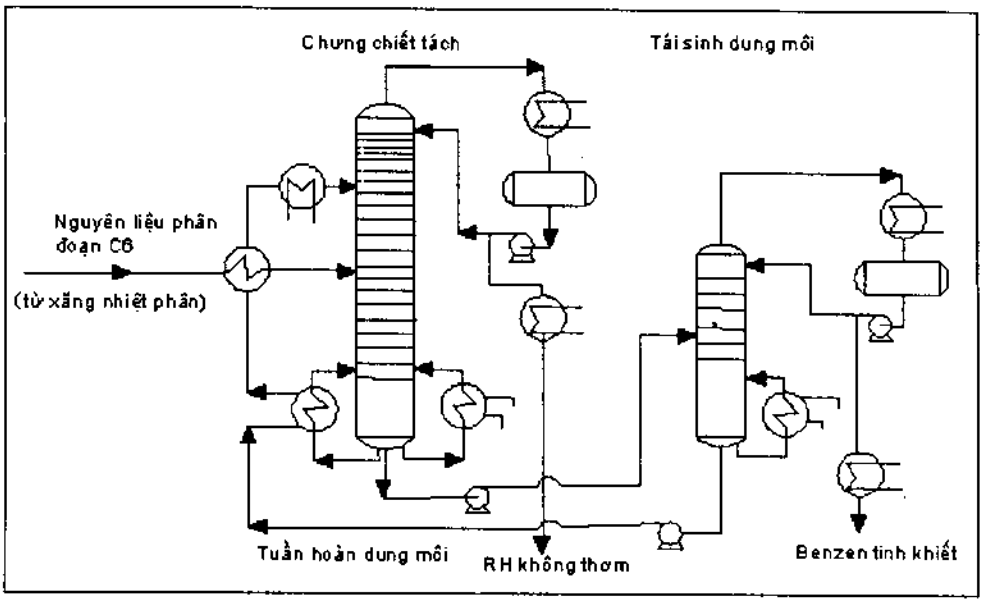
2.3.5.5. Chưng trích ly

Tác nhân chiết được sử dụng cho loại hình chưng cất này có những đặc tính rất khác so với dung môi dùng trong quá trình chưng đẳng phí, thể hiện ở: nhiệt độ sôi cao hơn các cấu tử thành phần nguyên liệu và vai trò của nó là giữ các hydrocacbon thơm, cho phép các loại hydrocacbon khác chưng cất, chuyển vào sản phẩm chưng cất.

Hơn nữa, trong phương pháp chưng trích ly, ngược với chiết dung môi, tác nhân sử dụng phải là không phân cực để ngăn ngừa sự hình thành hai pha lỏng, ngay cả khi hàm lượng tạp chất lớn. Loại tác nhân này thường được sử dụng với số lượng tương đối lớn trong các trường hợp nguyên liệu giàu hydrocacbon thơm. Tác nhân dùng cho chưng trích ly được tái sinh nhờ quá trình tái đun sôi và tuần hoàn trở lại.

Phương pháp này, cũng giống như chưng đẳng phí, chỉ được áp dụng cho một loại hợp chất với độ tinh khiết cao. Vì vậy, nguyên liệu phải là một phân đoạn hẹp có chứa ít hoặc không có hydrocacbon thơm cạnh tranh và nếu các phân đoạn này là sản phẩm của quá trình chưng cất phân đoạn trực tiếp xăng nhiệt phân, chúng phải được hydro hoá chọn lọc trước khi đưa vào chưng trích ly. Tuy nhiên, các kỹ thuật chiết lỏng/lỏng để xử lý những phân đoạn rộng cho thấy các dung môi được sử dụng đều là các tác nhân tốt cho chưng trích ly để có thể kết hợp cả hai phương pháp.

Các tác nhân chiết chủ yếu được sử dụng trong công nghiệp ban đầu là anilin, fufural, nitrobenzen, phenol (công nghệ Shell) và gần đây được sử dụng trong chưng trích ly hoặc kết hợp với chiết tách là sunfolan (công nghệ Shell), N-metyl pyrolidon (Lurgi), N-formyl morpholine (Koppers, SNAM), tetraetylen glycol (Union Carbide), dimetyl formamit (IFP) và dimetyl axetamit (Toray). Nguyên lý hoạt động của các công nghệ chưng trích ly về cơ bản tương tự nhau. Hình 2.5 là sơ đồ nguyên lý hoạt động của công nghệ Lurgi Distapex sử dụng tác nhân chiết là N-metyl pyrolidon.



Hình 2.5. Sơ đồ công nghệ chưng trích ly Lurgi Distapex, tác nhân N-metylpyrolidon

2.3.5.6. Chiết dung môi

Cho đến những năm gần đây, chiết dung môi vẫn là phương pháp có tính kinh tế duy nhất phục vụ cho sản xuất hỗn hợp hydrocacbon thơm từ các phân đoạn rộng (C6 đến C8). Khi các công nghệ chưng cất đơn giản được chuyển thành quy mô công nghiệp để đạt được mức độ tinh khiết cần có cho toluen và các xylen, và khi tính đến một thực tế là chưng trích ly đủ khả năng để xử lý phân đoạn C6 và tinh chế benzen, thì chiết dung môi không còn chiếm vị trí quan trọng đặc biệt nữa.

- **Các tính chất của dung môi chiết**

▪ Chiết lỏng/lỏng tận dụng tính chất của một số hợp chất phân cực để hoà tan các hydrocacbon thơm (bản thân chúng là các hợp chất phân cực) và hầu như không trộn lẫn với parafin, naphten. Các tính chất chính của một dung môi gồm có:

▪ Khả năng hoà tan lớn. Yếu tố này quyết định lượng dung môi sẽ sử dụng và vì vậy, quyết định kích thước của thiết bị.

▪ Độ chọn lọc cao, để nhận được sản phẩm thật tinh khiết.

▪ Tạo vùng không trộn lẫn với nguyên liệu cần xử lý (khoảng nồng độ tại đó hai pha tồn tại ở trạng thái cân bằng).

▪ Tỷ trọng càng chênh lệch so với nguyên liệu càng tốt, độ nhớt thấp. Hiệu suất của quá trình chiết tăng khi chênh lệch về tỷ trọng giữa các pha càng lớn và giảm khi độ nhớt tăng.

▪ Chênh lệch nhiệt độ sôi so với các hydrocacbon thơm đủ lớn và bền nhiệt. Nhiệt độ sôi của dung môi và năng suất của quá trình quyết định lượng nhiệt cần để tái sinh dung môi. Nhiệt độ sôi tối ưu của dung môi là cao hơn 30-40 độ so với nhiệt độ sôi của hydrocacbon thơm cần thu hồi.

▪ Độc tính thấp, không có hiện tượng ăn mòn, có thể tồn trữ ở dạng lỏng.

▪ Giá thành thấp.

Phần lớn các tính chất này có thể được kiểm tra trong các điều kiện thực tế khi sử dụng dung môi, đặc biệt là nhiệt độ, yếu tố ảnh hưởng tới khả năng, độ chọn lọc của dung môi, vùng trộn lẫn...

Dung môi có thể sử dụng dưới dạng hỗn hợp, hoặc bổ sung nước để có thể thay đổi các tính chất của từng dung môi riêng biệt.

● **Quy trình chiết lỏng/lỏng**

Dung môi, dạng đơn lẻ hoặc hỗn hợp, trộn với nước nếu cần thiết, được đưa vào tiếp xúc ngược dòng với nguyên liệu và sẽ cuốn theo các hydrocacbon thơm. Dòng hồi lưu sẽ giúp tăng cường hiệu quả quá trình tách. Dung môi được tái sinh bằng phương pháp chưng cất hoặc tái chiết. Chưng cất thường được tiến hành heo hai bước. Bước đầu tiên tận dụng tính chất chưng trích ly, làm tăng độ tinh khiết của các hydrocacbon thơm, và sử dụng parafin ra ở đỉnh tháp (parafin nhẹ và benzen bị cuốn theo) như là dòng hồi lưu chảy ngược vào đáy tháp trích ly (rửa ngược). Trong giai đoạn hai, dung môi được tách ra nhờ chưng cất thông thường và cho phép thu nhận các hydrocacbon thơm sản phẩm.

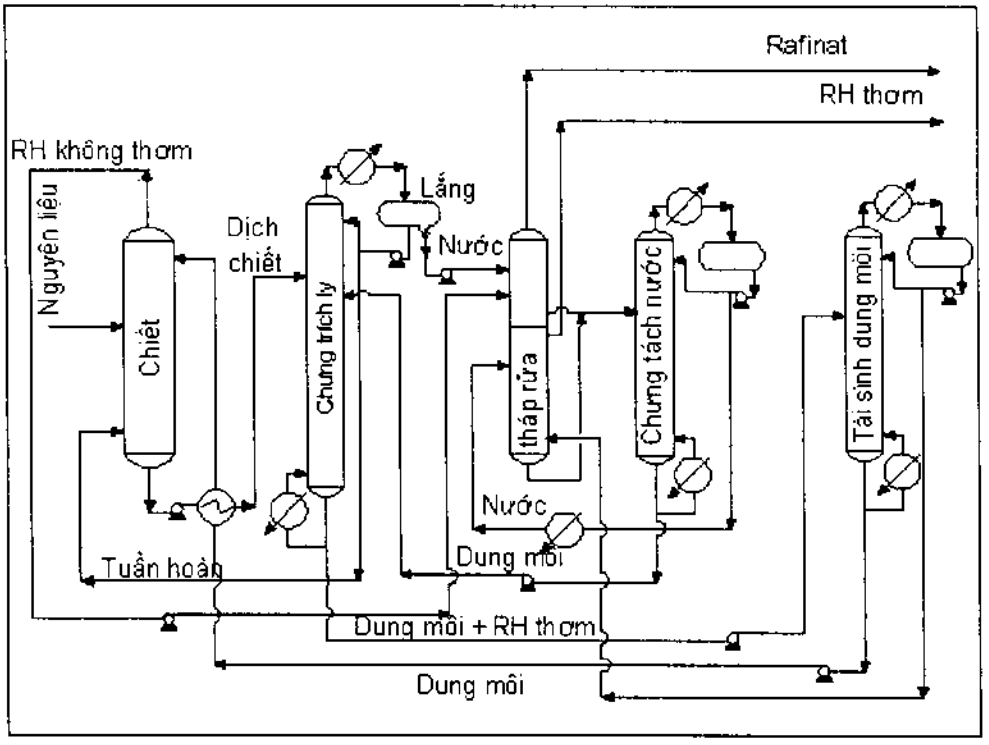
Trong một số trường hợp, ví dụ khi sử dụng dung môi DMSO, một quá trình chiết thứ hai được sử dụng thay thế cho chưng trích ly. Dung môi thứ hai này thuộc họ parafin và sau này có thể được thu hồi lại bằng chưng cất.

Chiết dung môi thích hợp cho xử lý hầu như tất cả các loại nguyên liệu, kể cả loại giàu benzen nhất, mặc dù điều này dường như là không logic khi hoà tan phần lớn phân đoạn hydrocacbon thơm này chỉ để giải phóng một phần rất nhỏ. Đối với một số dung môi (như N-metyl pyrolidon, dimetyl sunfoxyt), sự có mặt của một lượng đáng kể olefin (khoảng 1%) cũng không làm ảnh hưởng tới quá trình chiết tách.

● **Công nghệ chiết dung môi**

Quy trình chiết dung môi cơ bản được thể hiện trên hình 2.6.

Các công nghệ được sử dụng sớm nhất trong công nghiệp đó là Edeleanu (thiết kế từ năm 1910) và Udex (ra đời năm 1952). Các công nghệ đang được sử dụng hiện nay chủ yếu chia thành hai loại: tái sinh dung môi bằng chưng cất hoặc tái đun sôi, và tái sinh dung môi bằng tái chiết. Tuỳ thuộc loại nguyên liệu và mục đích chiết tách mà chúng ta có thể lựa chọn công nghệ thích hợp.



Hình 2.6. Sơ đồ cơ bản quá trình chiết hydrocacbon thơm bằng dung môi

Nếu bỏ qua một số điểm khác biệt nhỏ thì sơ đồ nguyên lý vận hành của các công nghệ này đều tương tự nhau và qua các bước sau:

▪ Chiết lỏng/lỏng hydrocacbon thơm nhờ sự tiếp xúc ngược chiều giữa dòng dung môi và nguyên liệu, ở nhiệt độ khoảng 40 ÷ 150°C tuỳ thuộc loại dung môi sử dụng. Để đạt độ tinh khiết như mong muốn, parafin nhẹ có lẫn một phần benzen bị lôi cuốn theo được tuần hoàn trở lại đáy thiết bị phản ứng.

▪ Làm giàu hydrocacbon thơm của sản phẩm chiết bằng cách đun sôi hoặc chưng trích ly ở nhiệt độ tối đa khoảng 150 ÷ 200°C, với sự hình thành parafin nhẹ ở phía trên và tuần hoàn trở lại tháp chiết.

▪ Tái sinh dung môi bằng chưng cất hoặc đun sôi và tuần hoàn trở lại. Với công nghệ tái sinh dung môi bằng tái chiết, hydrocacbon thơm được tách ra khỏi dung môi ban đầu nhờ quá trình tái chiết hydrocacbon thơm vào dung môi mới (thường là parafin) và thu hồi lại nhờ chưng cất phân đoạn.

▪ Rửa nước dòng rafinat và các hydrocacbon thơm thu được, chưng cất dung dịch nước thu được để thu hồi dung môi bị cất cuốn theo các dòng sản phẩm này.

2.4. ỨNG DỤNG CỦA CÁC HYDROCACBON THƠM

Các ứng dụng quan trọng và phổ biến của các hydrocacbon thơm chủ yếu liên quan đến ba loại nguyên liệu chính, đó là benzen, toluen và xylen.

Năm 1997, 46% tổng sản lượng benzen của nước Mỹ đã được sử dụng cho quá trình alkyl hoá sản xuất etylbenzen, nguyên liệu cho dehydro hoá để sản xuất styren. Chiếm vị trí quan trọng thứ hai đó là quá trình sản xuất cumen, nguyên liệu đầu cho sản xuất phenol và axeton. Quá trình này sử dụng tới 21% tổng sản lượng benzen nước Mỹ. Ứng dụng quan trọng thứ ba của benzen (chiếm 13% tổng sản lượng) đó là tham gia phản ứng hydro hoá tổng hợp xyclohexan, nguyên liệu quan trọng cho quá trình sản xuất axit adipic, caprolactam và hexametylen diamin. Khoảng 5% tổng sản lượng benzen được sử dụng cho quá trình tổng hợp nitrobenzen, hợp chất trung gian cho quá trình sản xuất anilin phục vụ công nghiệp nhuộm. Các sản phẩm quan trọng khác bắt nguồn từ benzen, đó là clobenzen, anhydrit maleic, resocxinol và các alkylat tẩy rửa.

Ứng dụng quan trọng nhất của toluen đó là nâng cấp chất lượng xăng nhờ khả năng làm tăng trị số octan của nó. Trong công nghiệp hoá chất, 54% tổng sản lượng toluen của thế giới được sử dụng để chuyển hoá thành benzen, khoảng 16% được dùng làm dung môi. Ứng dụng quan trọng thứ tư, tiêu thụ khoảng 8% tổng sản lượng toluen, là phục vụ cho quá trình sản xuất tolylen diisoxyanat sử dụng trong màng polyuretan. Các ứng dụng khác của toluen là sản xuất caprolactam, phenol, phụ gia cho xăng...

Với các xylen, con đường tiêu thụ lớn nhất đó là làm chất cải thiện trị số octan của xăng. Các ứng dụng trong công nghiệp hoá chất của các đồng phân xylen chủ yếu là sản xuất nhựa, sợi. Trong số các đồng phân, *p*-xylen là loại quan trọng nhất được sử dụng trong công nghiệp sản xuất terephtalic và dimetyl terephtalat, các nguyên liệu đầu cho sản xuất sợi và màng polyeste. Với *o*-xylen, hầu như toàn bộ đồng phân này được ứng dụng trong sản xuất anhydrit phtalic, nguyên liệu cho tổng hợp chất dẻo, nhựa alkyt và nhựa polyeste. *m*-Xylen là đồng phân ít quan trọng nhất và chỉ những lượng nhỏ được sử dụng cho sản xuất axit isophtalic ứng dụng trong sản xuất chất dẻo.

Chương 3

SẢN XUẤT PARAFIN

3.1. GIỚI THIỆU CHUNG

Các hydrocacbon parafin được sử dụng trong công nghệ tổng hợp hoá dầu rất đa dạng, bao gồm từ loại đơn giản nhất như metan tới những khí hydrocacbon có phân tử lượng cao hơn và các hỗn hợp có trong các phân đoạn dầu thô và cặn.

Các parafin tương đối kém hoạt động so với olefin, diolefin và các hydrocacbon thơm. Rất ít hoá chất có thể được sản xuất trực tiếp từ phản ứng của parafin với các tác nhân khác. Tuy nhiên, parafin lại là nguyên liệu đầu cho sản xuất olefin bằng các quá trình cracking. Các parafin C6 ÷ C9 và các xyclo parafin đặc biệt quan trọng đối với sản xuất hydrocacbon thơm theo phương pháp reforming. Các parafin mạch thẳng C12 ÷ C14 là nguồn nguyên liệu thích hợp cho sản xuất chất tẩy rửa phân huỷ sinh học.

Tuỳ theo số nguyên tử C trong thành phần cấu tạo, người ta phân loại các parafin như sau:

- Parafin thấp: bao gồm các hydrocacbon no từ C1 ÷ C4, ở điều kiện thường tồn tại ở dạng khí, và C5, tồn tại ở dạng lỏng. Các hydrocacbon này đều có thể được phân tách riêng với những mục đích sử dụng khác nhau.
- Parafin cao: thường tồn tại ở dạng hỗn hợp các đồng đẳng, đồng phân từ C6 đến C16 (dạng lỏng) và C17 đến C40 (dạng rắn).

Theo cấu trúc các liên kết trong phân tử hydrocacbon, người ta lại phân loại thành parafin mạch thẳng (*n*-parafin) và parafin mạch nhánh (isoparafin).

3.2. TÍNH CHẤT KỸ THUẬT CỦA PARAFIN

Parafin C1 ÷ C4 là các khí không màu, không mùi (C1 ÷ C4), và C5 là chất lỏng có nhiệt độ sôi thấp (C5). Nhiệt toả ra khi đốt cháy các parafin này rất lớn từ 1009 đến 3253 BTU/ft^3 (bảng 3.1).

Các parafin không tan trong nước, khó tan trong các chất lỏng, dung môi có cực, ví dụ rượu thấp, xeton, aldehyt. Chúng dễ bị hấp thụ bởi một số hydrocacbon và hấp phụ bởi các chất hấp phụ rắn. Các parafin thấp tạo hỗn hợp nổ với không khí trong các khoảng nồng độ khác nhau, tuỳ thuộc bản chất hydrocacbon.

Bảng 3.1. Một số tính chất kỹ thuật của các parafin C1-C4

Hợp chất	Nhiệt độ sôi (°C)	Nhiệt độ tới hạn (°C)	Giới hạn nổ với không khí		Nhiệt cháy (Btu/ft^3)
			dưới	trên	
Metan	-161,5	-82,6	5,00	15,00	1009
Etan	-88,6	32,28	3,00	12,5	1800
Propan	-42,1	96,7	2,12	9,35	2300
n-butan	-0,5	152,0	1,86	8,41	3262
Isobutan	-11,7	135,0	1,8	8,5	3253

Về khả năng phản ứng hoá học, các parafin thấp đều kém hoạt động, nhưng do sự có mặt của các hydro bậc 2, 3 trong thành phần cấu trúc, chúng vẫn có khả năng tham gia các phản ứng ở những điều kiện nhất định. Chúng không phản ứng với axit, bazơ ở điều kiện thường, nhưng có thể phản ứng với một số tác nhân như oxy, clo ở điều kiện nhiệt độ cao, có xúc tác. Dãy hoạt động hoá học của các parafin này có thể sắp xếp theo thứ tự $CH_4 < C_2H_6 < C_3H_8 < n\text{-}C_4H_{10} < \text{iso-}C_4H_{10}$....

Với các parafin cao, chúng có khả năng tạo phức cộng hợp dạng tinh thể với cacbamit, có khả năng hấp phụ lên các vật liệu rây phân tử (zeolit). Nhiệt độ nóng chảy của *n*-parafin lớn hơn so với isoparafin.

3.3. CÁC NGUỒN CUNG CẤP PARAFIN

Metan là thành viên đầu tiên của dãy alkan và là cấu tử chính trong thành phần khí tự nhiên (khoảng 80 ÷ 97%, tuỳ nguồn khí). Nó cũng là sản phẩm phụ của tất cả các dòng khí tạo ra từ quá trình chế biến dầu thô. Etan là thành viên thứ hai trong dãy alkan, và chủ yếu được tách ra từ khí tự nhiên hoá lỏng. Propan và butan có thể thu được từ nguồn khí tự nhiên hoá lỏng, khí đồng hành hoặc từ các dòng sản phẩm khí của nhà máy lọc dầu.

Các loại parafin khác có thể thu được từ các phân đoạn lỏng của dầu thô (naphta, kerosen, gas oil, dầu nhờn...). Từ naphtha thu được trong quá trình chưng cất khí quyển, hoặc từ phân xưởng cracking, người ta có thể thu được các parafin mạch thẳng, mạch nhánh và xyclo parafin (naphten). Kerosen thu được từ chưng cất áp suất khí quyển hoặc phân xưởng hydrocracking là nguồn cung cấp các *n*-parafin mạch dài C12 ÷ C14, xyclo parafin...

3.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT PARAFIN

Với các *n*-parafin sẵn có trong các nguồn khí tự nhiên, khí mỏ dầu, các phân đoạn dầu mỏ hoặc sản phẩm của các quá trình chế biến dầu, phương pháp chủ yếu để

thu nhận chúng là phân tách bằng các kỹ thuật như hấp phụ, hấp thụ, kết tinh, ngưng tụ, chưng cất...

Với các loại isoparafin, hàm lượng của chúng trong các nguồn tự nhiên không lớn, hơn nữa, để thu được loại sản phẩm có cấu trúc như mong muốn, phương pháp phổ biến vẫn là tổng hợp, ví dụ isome hoá, alkyl hoá, hydrocracking chọn lọc...

3.4.1. Phân tách các *n*-parafin

3.4.1.1. Tách các parafin thấp

Để tách các parafin thấp từ nguồn khí thiên nhiên hoặc khí đồng hành, tuỳ thuộc độ tinh khiết của nguyên liệu mà có thể lựa chọn kỹ thuật tách thích hợp.

Từ khí thiên nhiên, để tách metan, người ta thường sử dụng phương pháp hấp phụ nếu nguyên liệu ít tạp chất, hoặc chưng luyện nếu nhiều tạp chất. Từ khí đồng hành, vì thành phần nguyên liệu phức tạp hơn nên quá trình phân tách thường tiến hành qua hai giai đoạn: ngưng tụ (hoặc hấp phụ, hoặc hấp thụ) và tinh luyện.

Phương pháp ngưng tụ khí dựa trên nguyên tắc dùng áp suất cao (2 ÷ 4 MPa), kết hợp với làm lạnh sâu để hoá lỏng khí rồi chuyển sang tháp chưng phân đoạn. Phương pháp này có giá thành sản xuất cao do tốn năng lượng nén và làm lạnh khí.

Với kỹ thuật hấp phụ, khí nguyên liệu được dẫn qua khối chất hấp phụ (than hoạt tính). Khi đó, các parafin sẽ lần lượt được giữ lại trong chất hấp phụ theo những mức độ và thứ tự khác nhau tuỳ khả năng hấp phụ của từng chất. Sau đó, chúng sẽ lần lượt được tách ra nhờ quá trình nhả hấp phụ bằng hơi nước. Phương pháp này đòi hỏi đầu tư cơ bản lớn và quá trình vận chuyển chất hấp phụ rắn với khối lượng lớn tương đối phức tạp.

Hấp thụ là kỹ thuật tách dựa trên khả năng hoà tan của parafin cần tách vào dung dịch chất hấp thụ. Người ta tiến hành rửa khí bằng chất hấp thụ trong tháp dưới áp suất sau đó chưng cất tách khí hoà tan trong chất hấp thụ. Từng cấu tử sẽ được tách riêng nhờ tháp chưng phân đoạn. Sau quá trình chưng cất, dung dịch hấp thụ sẽ được tái sinh và tuần hoàn trở lại tháp hấp thụ. Chất hấp thụ thường được sử dụng là xăng nặng hoặc ligroin. Phương pháp này có ưu điểm là không cần áp suất cao, nhiệt độ thấp nên hiệu quả kinh tế cao, được sử dụng phổ biến trong công nghiệp.

Một phương pháp khác cũng rất phổ biến đối với khí đồng hành đó là chưng phân đoạn trong hệ thống gồm nhiều tháp, với tổng số đĩa lên đến 400-700.

3.4.1.2. Tách parafin cao

Để tách các parafin cao, các phương pháp hoá lý cũng được sử dụng phổ biến, bao gồm kết tinh, hấp phụ, tách phức tinh thể.

a) Phương pháp kết tinh

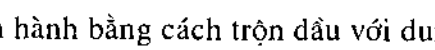
Nguyên tắc của phương pháp này là dựa trên sự chênh lệch về nhiệt độ nóng chảy của các parafin. Quá trình phân tách có thể được hỗ trợ thêm bằng cách sử dụng dung môi, tuỳ từng trường hợp. Đối với gazoin và dầu nhờn có độ nhớt thấp, nguyên liệu được làm lạnh bằng nước muối đến 0°C. Khi đó parafin sẽ kết tinh, nhưng cũng sẽ lẫn khoảng 30% hydrocacbon lỏng. Hỗn hợp này được lọc, tách lấy phần rắn đem ép thành tấm. Khi đun nóng nhẹ, các tạp chất sẽ được tách ra và khối parafin sản phẩm có độ tinh khiết 96-99%.

Trong trường hợp nguyên liệu có lẫn nhiều loại tạp chất, quá trình tách sẽ được hỗ trợ bằng cách sử dụng các dung môi có khả năng hoà tan tốt các cấu tử như isoparafin, naphten, hydrocacbon thơm... mà ít hoà tan *n*-parafin. Các dung môi này thường là các xeton thấp, hydrocacbon thơm. Dung môi được hoà vào nguyên liệu rồi làm lạnh đến –5°C ÷ –30°C. Khi đó, các *n*-parafin kết tinh sẽ được tách, và chuyển sang nung nóng chảy để kết tinh lại, tách khỏi dung môi có lẫn.

Trong một số quá trình, người ta cũng sử dụng propan lỏng với vai trò vừa là dung môi vừa là tác nhân lạnh cho quá trình kết tinh. Nguyên liệu được trộn với propan lỏng trong tháp dưới áp suất. Giảm áp hỗn hợp, propan sẽ bay hơi, làm cho nhiệt độ hỗn hợp lạnh xuống –40°C. Khi đó, *n*-parafin kết tinh. Lọc tách lấy parafin, còn propan được tuần hoàn trở lại tháp. Phương pháp này cho độ chọn lọc cao, và có thể ứng dụng cho các phân đoạn nặng của dầu mỏ.

b) Tạo phức cacbamit

Đây là phương pháp dựa trên khả năng tạo phức cộng hợp với cacbamit của *n*-parafin. Phản ứng xảy ra như sau:



$$RH + n\,CO(NH_2)_2 \rightleftharpoons RH.nCO(NH_2)_2$$

Quá trình được tiến hành bằng cách trộn dầu với dung dịch nước hoặc rượu bão hoà cacbamit ở nhiệt độ 10 ÷ 40°C. Phức tạo thành ở dạng kết tinh sẽ được lọc và xử lý bằng nước nóng hoặc hơi 70 ÷ 100°C để phân huỷ phức và tách bỏ cacbamit, thu hồi *n*-parafin. Với các phân đoạn giàu parafin, người ta có thể sử dụng thêm dung môi diclometan để pha loãng, tạo thuận lợi cho quá trình lọc.

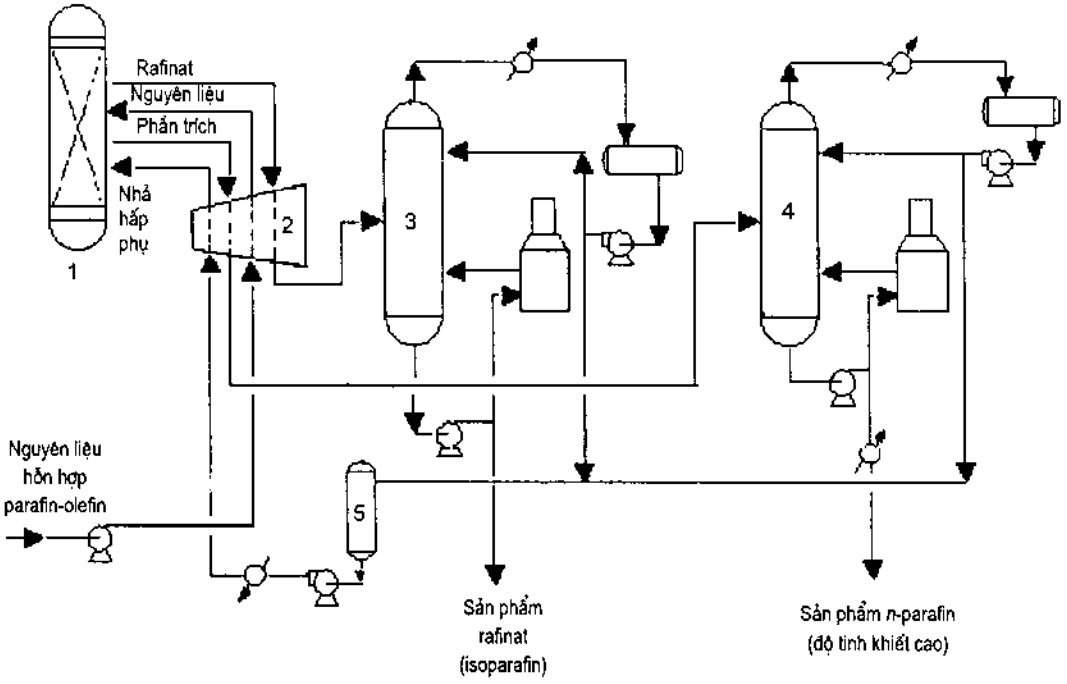
Phương pháp này có thể áp dụng cho mọi phân đoạn dầu. Tuy nhiên, nó có nhược điểm là độ chọn lọc thấp, sản phẩm *n*-parafin có lẫn isoparafin, naphten và hydrocacbon thơm.

c) Hấp phụ bằng vật liệu rây phân tử (zeolit)

Phương pháp này được áp dụng dựa trên nguyên tắc chất hấp phụ chỉ hấp phụ *n*-parafin có kích thước nhỏ hơn lỗ xốp của zeolit, không hấp phụ các hydrocacbon

có kích thước lớn, cồng kềnh như naphten, isoparafin.

Công nghệ UOP Molex là một quá trình điển hình được sử dụng để phân tách n-parafin khỏi các isoparafin. Mặc dù công nghệ này không giới hạn cho một quá trình xử lý riêng biệt nào hay chỉ sử dụng với một loại nguyên liệu có số nguyên tử cacbon nhất định, quá trình Molex thường được ứng dụng phổ biến nhất để thu hồi các *n*-parafin phục vụ sản xuất chất dẻo hoặc chất tẩy rửa. Các dạng *n*-parafin điển hình từ C6 ÷ C10 dùng cho sản xuất chất dẻo, C10 ÷ C14 dùng cho alkyl hoá sản xuất alkyl benzen và C13 ÷ C22 (thường là lớn hơn C16) dùng cho tổng hợp các rượu tẩy rửa...



Hình 3.1. Công nghệ UOP Molex:

1- tháp hấp thụ; 2- van quay; 3- tháp xử lý rafinat; 4- tháp xử lý pha trích; 5- xử lý nhả hấp phụ

Công nghệ UOP Molex là phương pháp tách bằng hấp phụ pha lỏng các *n*-parafin ra khỏi isoparafin và xycloparafin trên cơ sở công nghệ tách Sorbex với chất hấp phụ là zeolit. Hấp phụ trong pha lỏng đẳng nhiệt làm cho quá trình xử lý các nguyên liệu nặng và khoảng rộng được dễ dàng hơn. Với các quá trình tiến hành trong pha hơi, để quá trình phân tách được hiệu quả, ngoài các thiết bị làm mát và đun nóng thông thường, hệ thống còn cần có một bộ phận làm thay đổi nhiệt độ và/hoặc áp suất trong khoảng rộng trong suốt chu trình hấp phụ-nhả hấp phụ. Các quá trình pha hơi này có xu hướng để lại một lượng cốc nhất định trên chất hấp phụ,

và do đó, sau những khoảng thời gian nhất định, hệ thống cần được tạm dừng để tái sinh chất hấp phụ, loại bỏ cốc. Ngược lại, các quá trình thực hiện trong pha lỏng có thể tiến hành liên tục không cần ngừng lại để tái sinh chất hấp phụ. Hình 3.1 minh hoạ hệ thống sơ đồ nguyên lý của công nghệ Molex. Công nghệ này cho phép sản xuất *n*-parafin có độ tinh khiết 98 ÷ 99% và khả năng thu hồi 96 ÷ 98% tuỳ thuộc tỷ lệ chất hấp phụ so với thể tích nguyên liệu.

3.4.2. Tổng hợp các isoparafin

Mục đích của quá trình này là để bổ sung nguyên liệu iso-C4 và iso-C5 cho sản xuất monome và nhiên liệu có chỉ số octan cao. Các phương pháp được sử dụng phổ biến là isome hoá *n*-parafin, alkyl hoá isoparafin bằng olefin, hydrocracking chọn lọc xăng...

3.4.2.1. Isome hoá

Công nghệ isome hoá được sử dụng rộng rãi trong các nhà máy lọc hoá dầu với ứng dụng chính là isome hoá parafin nhẹ mạch thẳng thành các parafin mạch nhánh. Naphtha nhẹ có trị số octan thấp, bao gồm hỗn hợp của pentan, hexan, được isome hoá thành hỗn hợp trộn cho xăng có trị số octan cao và không chứa lưu huỳnh hay hydrocacbon thơm.

Bên cạnh đó, một ứng dụng phổ biến khác đó là isome hoá *n*-butan thành isobutan làm nguyên liệu cho các quá trình alkyl hoá sản xuất các cấu tử có trị số octan cao như 2,2,4 trimetyl pentan, hoặc từ isobutan sản xuất isobuten, isoamylen dùng cho các quá trình tổng hợp khác.

Tất cả các công nghệ isome hoá đầu tiên được thiết kế và đưa vào ứng dụng công nghiệp những năm 1930-1940 đều dựa trên cơ sở phản ứng Friedel Crafts, sử dụng xúc tác $AlCl_3$ và tiến hành ở nhiệt độ 80 ÷ 120°C. Những quá trình này đều thể hiện những nhược điểm như tốc độ ăn mòn rất nhanh, các lớp đệm xúc tác hay bị tắc, lượng xúc tác tiêu thụ quá lớn. Các phân xưởng này đòi hỏi phải được bảo dưỡng thường xuyên, hiệu quả vận hành thấp và giá thành sản xuất cao. Đến những năm 1950, xúc tác lưỡng chức bắt đầu được phổ biến đã mở ra một xu hướng mới trong công nghệ isome hoá không gây ăn mòn hệ thống. Với xúc tác lưỡng chức, các quá trình isome hoá tiến hành ở nhiệt độ cao hơn 350 ÷ 450°C, áp suất 2 MPa.

Isome hoá sử dụng xúc tác lưỡng chức được thực hiện với sự hình thành hợp chất trung gian olefin nhờ tác động của thành phần kim loại trong xúc tác.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow{Pt} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + H_2$$

Về lý thuyết, phản ứng này thuận nghịch. Vì xúc tác được sử dụng dưới điều

kiện áp suất hydro đủ lớn, nên cân bằng sẽ dịch chuyển về bên trái. Tuy nhiên, chức axit trong xúc tác sẽ tấn công olefin để tạo thành ion cacboni và vì vậy, cho phép olefin được hình thành nhiều hơn, mặc dù không thuận lợi về cân bằng.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + H^+A^- \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}CH_3 + A^-$$

Ion cacboni mới hình thành này sẽ sắp xếp lại thành dạng ion bậc 3 bền vững :

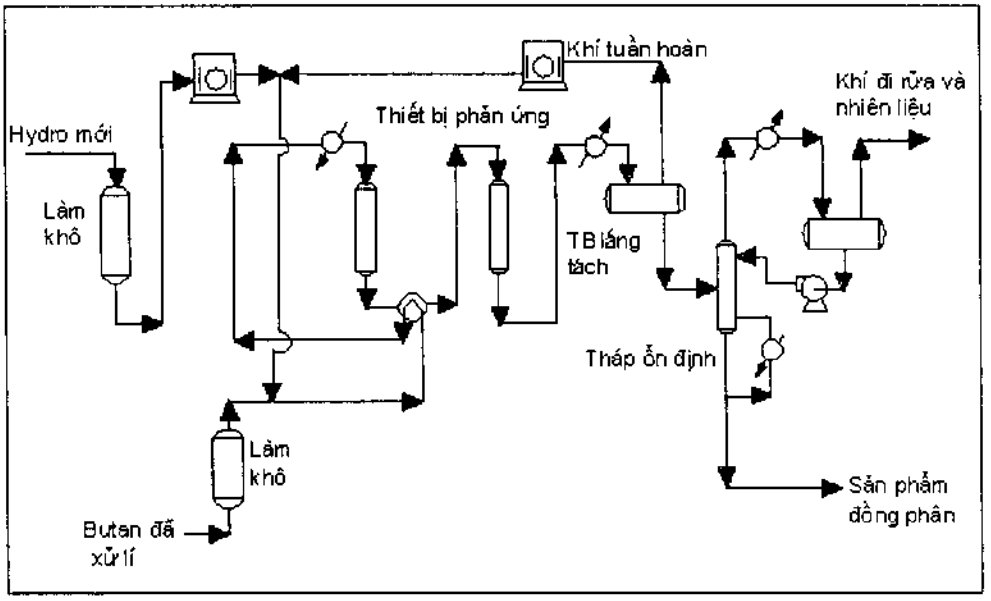
$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\overset{+}{C}}\text{-}CH_3$$

Khi đó, isoolefin sẽ được hình thành theo phản ứng:

$$CH_3\text{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\overset{+}{C}}\text{-}CH_3 + A^- \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2 + H^+A^-$$

Cuối cùng isoparafin cuối cùng được tạo thành nhờ phản ứng hydro hoá:

$$CH_3\text{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H\text{-}CH_3$$



Hình 3.2. Công nghệ UOP Butamer

Một trong những công nghệ isome hoá sản xuất isobutan hiện nay là Butamer của UOP. Quá trình Butamer thực hiện isome hoá pha hơi trong thiết bị lớp xúc tác cố định, được xúc tiến bởi lượng vết clo hữu cơ. Phản ứng được thực hiện với sự có mặt của một lượng nhỏ hydro để ngăn cản quá trình polyme hoá olefin trung gian tạo

thành trong quá trình isome hoá. Mặc dù clo sẽ chuyển hoá thành HCl nhưng môi trường phản ứng luôn được giữ khô nên các thiết bị phản ứng vẫn có thể làm bằng thép cacbon mà không bị ăn mòn. Hệ xúc tác sử dụng trong quá trình này có hoạt tính cao và độ chọn lọc cao, thúc đẩy quá trình chuyển hoá *n*-butan thành isobutan ở nhiệt độ thấp và do đó ở điều kiện cân bằng thuận lợi. Hình 3.2 là sơ đồ dòng của công nghệ UOP Butamer.

Theo sơ đồ này, *n*-butan kết hợp với dòng hydro mới và tuần hoàn được gia nhiệt và đưa vào thiết bị Butamer. Sau quá trình phản ứng, dòng sản phẩm được ngưng tụ, làm lạnh, phân tách thu hồi hydro. Phần lỏng được chuyển vào tháp ổn định tách các khí nhẹ, rồi chuyển sang chưng tách isobutan. Phần *n*-butan chưa chuyển hoá được tuần hoàn trở lại thiết bị Butamer. Dòng isobutan được chuyển đi tách loại propan và các hydrocacbon nặng khác thu sản phẩm tinh khiết.

3.4.2.2. Alkyl hoá

Ứng dụng chủ yếu của quá trình này là alkyl hoá isobutan bằng các buten, propylen... để tạo ra các alkylat có chỉ số octan cao cho xăng động cơ. Hoá học về quá trình này sẽ được đề cập chi tiết trong chương 9.

Một trong số các công nghệ alkyl hoá được sử dụng phổ biến, đó là công nghệ Phillips với xúc tác HF. Quá trình được tiến hành ở điều kiện 27 ÷ 43°C, 590 ÷ 820 kPa, nguyên liệu (isobutan/olefin = 13/1 ÷ 14/1) được phân tán vào lớp xúc tác lỏng HF chuyển động. Sản phẩm của quá trình là hỗn hợp các hydrocacbon (propan, isobutan, *n*-butan, alkylat) được phân tách trong tháp chưng phân đoạn để thu nhận alkylat (ở đáy tháp).

3.5. ỨNG DỤNG CỦA PARAFIN

Ứng dụng của các parafin tương đối đa dạng và tuỳ thuộc bản chất từng loại hydrocacbon.

Metan chủ yếu được ứng dụng làm khí nhiên liệu sạch. Ngoài ra, nó còn là nguồn muội than quan trọng, và trong công nghệ tổng hợp hoá dầu, nó được sử dụng làm nguồn nguyên liệu chủ yếu cho sản xuất khí tổng hợp.

Etan cũng được ứng dụng chính làm khí đốt cùng với metan. Khoảng 40% tổng sản lượng parafin này được sử dụng cho công nghiệp hoá chất. Nó là nguồn nguyên liệu quan trọng cho cracking hơi sản xuất olefin (đặc biệt là etylen). Ngoài ra, nó còn được sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình clo hoá để sản xuất etyl clorua, sản xuất tetraetyl chì, chất diệt côn trùng, tác nhân alkyl hoá, dung môi cho sản xuất chất béo, sáp...

Propan và LPG chủ yếu được dùng làm nhiên liệu đốt. Ngoài ra, đây cũng là nguyên liệu quan trọng cho cracking hơi sản xuất olefin nhẹ, nguyên liệu cho quá trình Cyclar sản xuất hydrocacbon thơm, nguyên liệu cho tổng hợp các aldehyt (axetaldehyt, formaldehyt), rượu (metanol, etanol)....Đặc biệt, propan còn được sử dụng làm dung môi chọn lọc tách các cấu tử parafin trong dầu bôi trơn gốc khỏi các cấu tử họ asphan có hại. Bên cạnh đó, nhờ khả năng hoá lỏng dưới áp suất, propan còn là tác nhân làm lạnh quan trọng cho hoá lỏng khí thiên nhiên và thu hồi các hydrocacbon có khả năng ngưng tụ từ khí tự nhiên.

Butan mạch thẳng chủ yếu được trộn với propan để tạo thành hỗn hợp LPG làm khí đốt. Ngoài ra nó cũng là nguyên liệu cho cracking hơi sản xuất olefin, dehydro hoá sản xuất caosu tổng hợp, oxy hoá sản xuất axit axetic và anhydrit maleic.

Isobutan được biết đến với ứng dụng quan trọng nhất là tác nhân alkyl hoá olefin nhẹ sản xuất alkylat. Ngoài ra, nó cũng là nguyên liệu cho quá trình dehydro hoá để sản xuất isobuten phục vụ cho công nghiệp tổng hợp MTBE nâng cao trị số octan và khả năng cháy sạch của xăng.

Naptha nhẹ là nguyên liệu được ưa chuộng ở Châu Âu cho quá trình oxy hoá sản xuất axit axetic, khí tổng hợp và cracking hơi sản xuất olefin nhẹ. Naptha nặng là nguyên liệu cho quá trình reforming xúc tác.

Với các parafin cao, ứng dụng phổ biến nhất của chúng là nguyên liệu cho các quá trình sản xuất olefin, oxy hoá tạo axit béo, rượu béo phục vụ công nghiệp sản xuất xà phòng, chất dẻo, nhựa, clo hoá tạo monoclo parafin sản xuất chất tẩy rửa phân huỷ sinh học, polyclo hoá tổng hợp phụ gia dầu cắt, chất hoá dẻo và hoá chất ức chế, sunfo hoá sản xuất chất tẩy rửa...

Chương 4

SẢN XUẤT H_2, CO VÀ KHÍ TỔNG HỢP

4.1. GIỚI THIỆU CHUNG

Khí tổng hợp là hỗn hợp khí của CO và H_2. Tỷ lệ H_2/CO thay đổi tuỳ thuộc vào nguồn nguyên liệu, phương pháp sản xuất và mục đích ứng dụng.

Trong chiến tranh Thế giới thứ II, khí tổng hợp được sản xuất bằng phương pháp khí hoá than và được dùng ở Đức để sản xuất hỗn hợp hydrocacbon lỏng theo công nghệ Fischer-Tropsch dùng cho xăng. Công nghệ khí hoá than hiện nay hầu như không được ứng dụng vì giá thành sản phẩm cao, tuy nhiên nó vẫn được duy trì ở một số nước có nguồn than đá dồi dào và rẻ (Nam Phi).

Quá trình steam reforming khí tự nhiên được áp dụng ở những nước có nguồn khí lớn như Mỹ, Ârập Xêut, trong khi đó ở châu Âu thường sử dụng quá trình steam reforming phân đoạn naphta (chứa các hydrocacbon từ C5 ÷ C10). Khi khối lượng phân tử của hydrocacbon tăng (tỉ lệ H/C của nguyên liệu giảm) thì tỉ lệ H_2/CO trong sản phẩm giảm. Tỉ lệ này là 3 khi sử dụng nguyên liệu metan; 2,5 đối với etan; 2,1 đối với heptan và nhỏ hơn 2 đối với các hydrocacbon nặng hơn. Quá trình oxy hoá không hoàn toàn không sử dụng xúc tác cũng có thể được sử dụng để sản xuất khí tổng hợp, nhưng tỉ lệ H_2/CO thấp hơn so với quá trình steam reforming.

Khí tổng hợp là sản phẩm trung gian quan trọng. Hỗn hợp CO và H_2 có thể được sử dụng để sản xuất metanol, tổng hợp hydrocacbon theo công nghệ Fischer-Tropsch, tổng hợp andehit và rượu theo công nghệ Oxo. Khí tổng hợp là nguồn chính để sản xuất H_2 dùng cho sản xuất amoniac. Amoniac lại là nguyên liệu đầu quan trọng để tổng hợp ure, nitrat amon và hydrazin. Quá trình tổng hợp metanol và amoniac là các quá trình xúc tác đầu tiên được áp dụng với quy mô lớn vào đầu thế kỷ 20.

Nhà máy amoniac đầu tiên được hãng BASF xây dựng vào năm 1913 với năng suất chỉ có 10 ngàn tấn/năm, đến năm 1995 sản lượng amoniac đã tăng lên 100 triệu tấn/năm. Hiện nay hơn 600 nhà máy sản xuất amoniac đang hoạt động trên thế giới, mỗi nhà máy có năng suất 1000 ÷ 1500 tấn/ngày.

Nhà máy sản xuất metanol đầu tiên được xây dựng vào năm 1923 đã đánh dấu bước khởi đầu cho nền công nghiệp hoá học hiện đại. Metanol là nguồn nguyên liệu

quan trọng để sản xuất các hoá chất như formaldehit, dẫn xuất clo, MTBE... 40% lượng metanol được dùng để sản xuất formaldehit.

4.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT H_2, CO VÀ KHÍ TỔNG HỢP

Các phương pháp chính sản xuất H_2, CO và khí tổng hợp bao gồm:

- Steam reforming khí tự nhiên và các sản phẩm dầu mỏ
- Oxy hoá không hoàn toàn khí tự nhiên và các sản phẩm dầu mỏ.
- Khí hoá than

4.2.1. Sản xuất hydro và khí tổng hợp bằng phương pháp reforming hơi nước (steam reforming)

4.2.1.1. Nguyên liệu đầu và phương pháp xử lý nguyên liệu đầu

Nguyên liệu đầu sử dụng cho quá trình reforming hơi nước có thể là khí tự nhiên hoặc phân đoạn naptha.

- Khí tự nhiên

Trong khí tự nhiên, ngoài thành phần chính là metan còn có một lượng nhỏ các hợp chất hydrocacbon phân tử lượng thấp, N_2, CO_2, các hợp chất chứa lưu huỳnh..., ngoài ra trong khí tự nhiên còn có thể có vết của hợp chất chứa Cl phát sinh trong quá trình bảo quản. Trước khi đưa vào quá trình reforming hơi nước, thành phần condensat phải được tách loại để đảm bảo thành phần khí ổn định, các hợp chất chứa lưu huỳnh cũng phải được loại bỏ bằng quá trình hydro hóa và hấp phụ bằng oxyt kẽm. Nếu hàm lượng Cl lớn hơn 1 ppm thì cần phải tách bằng quá trình hấp phụ kiềm.

Sự có mặt của CO_2 trong thành phần nguyên liệu của quá trình sản xuất NH_3 và H_2 có thể làm giảm hiệu quả của quá trình, do vậy cũng cần phải loại bỏ. Để tránh quá trình metan hóa, hàm lượng CO_2 phải đảm bảo nhỏ hơn 5%. Nitơ là chất pha loãng không ảnh hưởng tới quá trình và sẽ thu được cùng sản phẩm hydro, tuy nhiên nếu sản phẩm khí tổng hợp được dùng cho quá trình sản xuất metanol thì lượng nitơ trong nguyên liệu đầu cũng cần được loại bỏ.

- Naphta

Phân đoạn naphta có nhiệt độ sôi cuối nhỏ hơn 220°C thích hợp làm nguyên liệu liệu cho quá trình reforming hơi nước. Hàm lượng naphten trong nguyên liệu đầu phải nhỏ hơn 40% để tránh tạo thành hydrocacbon thơm trong giai đoạn hydrodesunfua hóa trước khi đưa vào thiết bị reforming hơi nước. Các hợp chất olefin cũng phải nhỏ hơn 1%.

Để tránh ngộ độc xúc tác, khi đưa vào thiết bị reforming hơi nước, hàm lượng

các hợp chất chứa lưu huỳnh phải nhỏ hơn 0,5 ppm, hợp chất chứa clo dưới 1 ppm. Ngoài ra hàm lượng Pd (xuất hiện trong quá trình tồn chứa và vận chuyển naphta) phải nhỏ hơn 1 ppm.

4.2.1.2. Hóa lý của quá trình reforming hơi nước

Mục đích của quá trình reforming hơi nước là tách ra một lượng hydro lớn nhất từ nước và hydrocacbon.

Quá trình reforming hơi nước sơ cấp khí tự nhiên bao gồm 2 phản ứng thuận nghịch đó là phản ứng reforming (1) và phản ứng chuyển hóa CO bằng hơi nước (water-gas shift) (2).

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3\,H_2 \qquad \Delta H = +206\ kJ/mol \qquad (1)$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -41\ kJ/mol \qquad (2)$$

Phản ứng reforming (1) là phản ứng thu nhiệt và tăng thể tích, do vậy về mặt nhiệt động học thích hợp ở nhiệt độ cao, áp suất thấp. Trong khi đó phản ứng chuyển hóa CO bằng hơi nước (2) là phản ứng tỏa nhiệt và không thay đổi thể tích nên thích hợp ở nhiệt độ thấp và không bị ảnh hưởng bởi sự thay đổi của áp suất. Từ phản ứng (1) và (2) cho thấy hệ số tỉ lượng giữa hơi nước/cacbon là 1,0. Phản ứng reforming được tăng cường nếu sử dụng lượng hơi nước dư và trong thực tế tỉ số này thường được duy trì ở 3,0 ÷ 3,5. Tuy nhiên, hiện nay để tăng cường hiệu quả kinh tế của quá trình, người ta đang cố gắng giảm tỉ lệ hơi nước/C xuống thấp hơn.

Quá trình reforming naphta dựa trên 3 phản ứng: reforming (3), metan hóa (4) và chuyển hóa CO (5).

$$C_nH_{2n+2} + nH_2O \rightarrow nCO + (2n+1)\,H_2 \qquad (3)$$

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \qquad \Delta H = -206\ kJ/mol \qquad (4)$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -41\ kJ/mol \qquad (5)$$

Phản ứng reforming (3) thu nhiệt nhiều hơn 2 phản ứng tỏa nhiệt (4) và (5) (ví dụ đối với C_7H_{16} $\Delta H = +1108$ kJ/mol), do vậy hiệu ứng nhiệt tổng cộng của quá trình thường là thu nhiệt. Cũng giống như quá trình reforming hơi nước khí tự nhiên, về mặt nhiệt động học phản ứng reforming hơi nước với nguyên liệu đầu là naphta cũng thích hợp ở nhiệt độ cao và áp suất thấp, trong khi đó phản ứng chuyển hóa hơi nước bị ức chế ở nhiệt độ cao và không bị ảnh hưởng của sự thay đổi áp suất. Nếu tỉ lệ hơi nước/naphta lớn thì sẽ thúc đẩy phản ứng reforming. Trong thực tế, tỉ lệ hơi nước/cacbon =3,5 ÷ 4,5 thường được sử dụng. Nếu tỉ lệ hơi nước/C thấp thì phản ứng metan hóa sẽ chiếm ưu thế, và trong một số điều kiện nhiệt độ và áp suất đặc biệt thì hiệu ứng nhiệt tổng cộng của quá trình sẽ là tỏa nhiệt (bảng 4.1).

Bảng 4.1. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng reforming hơi nước sơ cấp ở các điều kiện phản ứng khác nhau

Điều kiện phản ứng			Phản ứng	ΔH (kJ/mol $CH_{2,2}$)
Áp suất (MPa)	Nhiệt độ (°C)	Tỉ lệ hơi nước/C		
2,07	800	3,0	$CH_{2,2} + 3H_2O \rightarrow 0,2CH_4 + 0,4CO_2 + 0,4CO + 1,9H_2 + 1,8H_2O$	+ 102,5
2,76	750	3,0	$CH_{2,2} + 3H_2O \rightarrow 0,35CH_4 + 0,4CO_2 + 0,25CO + 1,45H_2 + 1,95H_2O$	+ 75
3,10	450	2,0	$CH_2 + 2H_2O \rightarrow 0,75CH_4 + 0,25CO_2 + 1,14H_2 + 1,5H_2O$	- 48

Phản ứng chính xảy ra trong thiết bị reforming thứ cấp là phản ứng oxy hóa không hoàn toàn metan với lượng thiếu oxy hoặc không khí.

$$CH_4 + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2 \qquad \Delta H = -32,1\ kJ/mol \qquad (6)$$

Đây là phản ứng tỏa nhiệt nên nhiệt độ ở thiết bị reforming thứ cấp có thể lên tới trên 900°C.

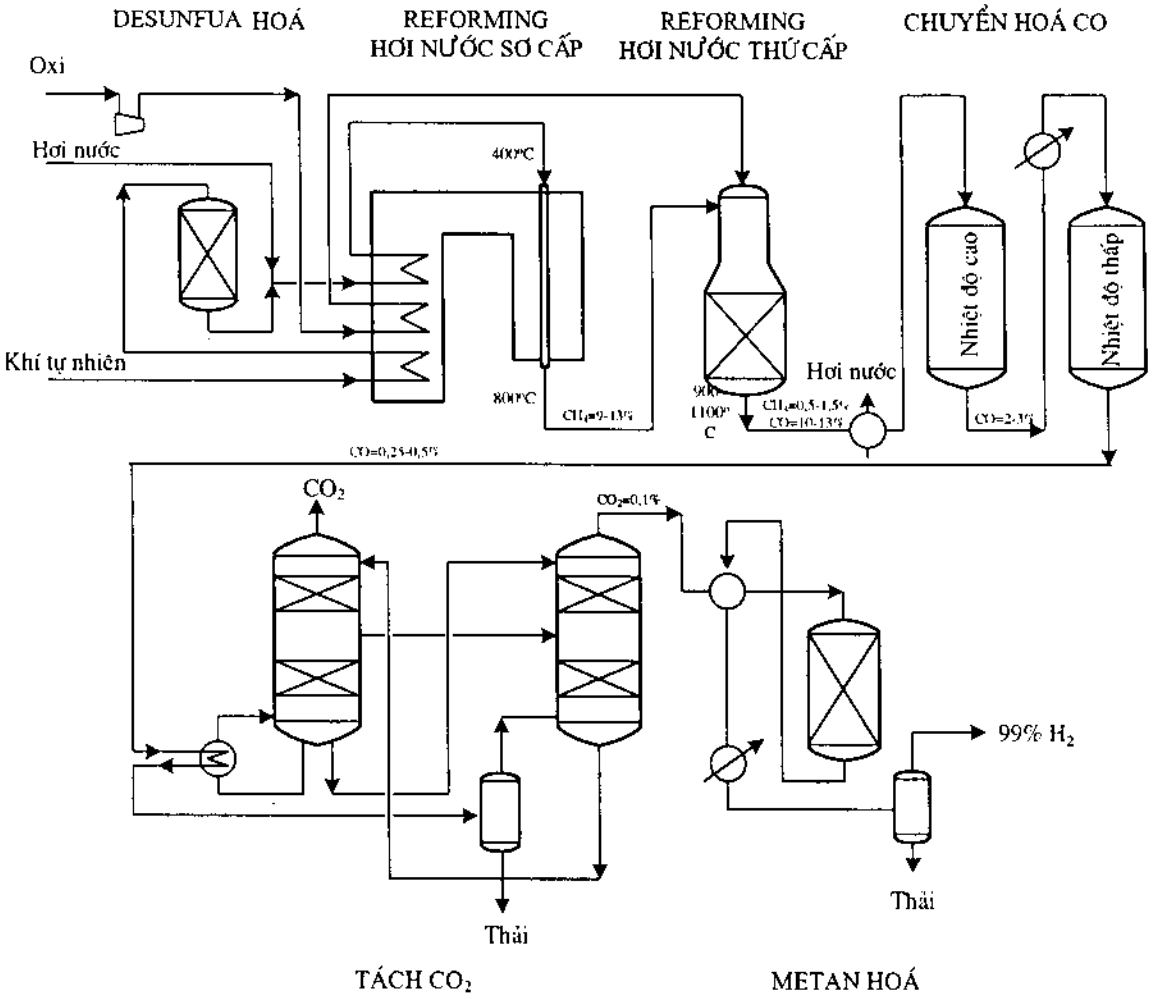
4.2.1.3. Công nghệ reforming hơi nước

Quá trình reforming hơi nước sản xuất hydro bao gồm 6 giai đoạn xúc tác. Các phản ứng cơ bản và xúc tác điển hình cho các giai đoạn này được liệt kê trong bảng 4.3. Để thu được khí tổng hợp có thể dừng ở giai đoạn thứ 3 (steam reforming thứ cấp). Để thu được hydro cho quá trình tổng hợp amoniac cần thực hiện các giai đoạn tiếp theo nhằm làm giảm hàm lượng CO xuống mức thấp nhất.

Bảng 4.3. Các giai đoạn cơ bản của quá trình reforming hơi nước sản xuất hydro

Giai đoạn	Phản ứng	Xúc tác
Desunfua hoá	$R\text{-}S + H_2 \rightarrow H_2S + RH$	$Co\text{-}Mo/Al_2O_3$
Steam reforming sơ cấp	$RH + H_2O \rightarrow H_2+CO+CO_2+CH_4$	Ni/Mg (naphtha) $Ni/CaAl_2O_4$ (CH_4)
Steam reforming thứ cấp	$2CH_4 + 3H_2O \rightleftharpoons 7H_2+CO+CO_2$ $CH_4 + 1/2O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$	$Ni/CaAl_2O_4$, $Ni/\alpha\text{-}Al_2O_3$.
Chuyển hoá CO ở nhiệt độ cao	$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	$Fe_3O_4 - Cr_2O_3$
Chuyển hoá CO ở nhiệt độ thấp	$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	CuO
Metan hoá	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	Ni/Al_2O_3

Sơ đồ công nghệ của quá trình sản xuất H_2 99% bằng phương pháp reforming xúc tác được trình bày trong hình 4.1.



Hình 4.1: Sơ đồ sản xuất H_2 bằng phương pháp reforming hơi

Điều kiện phản ứng: $P_{H_2O}/P_{CH_4} = 2,5 \div 4$;

$T_{đầu\ ra} = 900 \div 1100^oC$; $P_{đầu\ ra} = 2 \div 3$ MPa

a. Làm sạch RH

Trong nguyên liệu đầu hydrocacbon có chứa các hợp chất lưu huỳnh có thể gây ngộ độc cho xúc tác của quá trình chuyển hoá, vì vậy các hợp chất này cần được làm sạch khỏi nguyên liệu đầu. Các hợp chất lưu huỳnh được chuyển sang dạng H_2S bằng quá trình hydrodesunfua hoá (HDS) với xúc tác $Co\text{-}Mo/Al_2O_3$.

Sau đó H_2S được hấp phụ bằng ZnO (bề mặt riêng 25 m^2/g)

$$H_2S + ZnO \rightarrow ZnS + H_2O$$

Hàm lượng lưu huỳnh được giảm xuống mức nhỏ hơn 0,01 ppm. Các hợp chất clo gây ăn mòn các thiết bị trao đổi nhiệt và gây ngộ độc xúc tác khí hoá nhiệt độ thấp cũng được giảm xuống mức dưới 5 ppb sử dụng chất hấp phụ Al_2O_3 đã được xử lý với kiềm.

b. Reforming hơi nước sơ cấp (Primary steam reforming)

Hydrocacbon sạch và nước mềm được trộn với tỉ lệ H_2O:C=2,5-4 (tương ứng với nồng độ CH_4 là 20 ÷ 25% ở đầu vào). Hỗn hợp nguyên liệu đầu được gia nhiệt đến 400°C, áp suất 2 ÷ 3 MPa và được đưa vào thiết bị phản ứng gồm hàng trăm ống chứa xúc tác với đường kính 25 ÷ 50 mm làm bằng hợp kim Cr-Ni. Các ống phản ứng được đặt trong một buồng đốt và được gia nhiệt qua thành ống. Để đảm bảo an toàn cho thiết bị, nhiệt độ đầu ra thường chỉ duy trì ở 800°C và hàm lượng H_2O không vượt quá 80%.

Điều kiện phản ứng đối với nguyên liệu đầu metan và naphta rất khác nhau. Đối với nguyên liệu đầu là CH_4: nhiệt độ 800 ÷ 900^{0}C, tỉ lệ H_2O/CH_4 = 1,8 ÷ 3. Nhiệt độ phản ứng đối với nguyên liệu naphta thấp hơn khoảng 100 ÷ 200°C (600 ÷ 800^{0}C) và tỉ lệ H_2O:C cao hơn (2,5 ÷ 4). Để giảm thể tích thiết bị phản ứng và giảm sự chênh lệch áp suất giữa đầu vào và đầu ra của thiết bị trong cả hai trường hợp áp suất được duy trì ở 2 ÷ 3 MPa và tốc độ thể tích khí từ 2500 ÷ 8700 h^{-1}.

c. Reforming hơi nước thứ cấp (Secondary steam reforming)

Khí đi ra từ thiết bị reforming hơi nước sơ cấp có chứa 10 ÷ 13% CH_4 sẽ được tiếp tục phản ứng trong thiết bị reforming thứ hai để giảm lượng CH_4 xuống < 1%, tăng hàm lượng hydro trong sản phẩm.

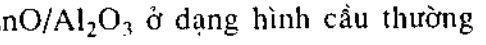
Quá trình được tiến hành trong thiết bị phản ứng đoạn nhiệt. Nhiệt độ phản ứng cao hơn quá trình reforming hơi nước sơ cấp. Nhiệt độ đầu vào 800^{0}C, đầu ra 900-1000^{0}C.

Nhiệt phản ứng được cung cấp thêm bởi phản ứng oxy hóa của oxy với CH_4, H_2 và CO bằng cách đưa thêm oxy vào với tỉ lệ O_2/C khoảng 0,22. Trong trường hợp tổng hợp amoniac, có thể dùng không khí thay cho oxy nguyên chất. Sản phẩm có hàm lượng CH_4 < 1%, CO = 10 ÷ 13%

d. Chuyển hoá CO ở nhiệt độ cao (High temperature water-gas-shift)

Khí sản phẩm từ Steam Reforming thứ cấp có chứa 10 ÷ 13% CO sẽ được tiếp tục xử lý để làm tăng hàm lượng H_2 và giảm hàm lượng CO xuống khoảng 2 ÷ 3% trong thiết bị lớp xúc tác cố định, ở chế độ đoạn nhiệt (ΔT = 50^{0}C). Nhiệt độ phản ứng 350 ÷ 500^{0}C, áp suất 2 ÷ 3 MPa và tốc độ thể tích : 400 ÷ 1200 h^{-1}.

Về mặt nhiệt động học, phản ứng thích hợp ở 200^0C, tuy nhiên tại nhiệt độ này xúc tác Fe_3O_4 có hoạt tính không cao, Cr_2O_3 đóng vai trò chất trợ xúc tác, làm cho xúc tác Fe_3O_4 không bị thiêu kết (kết tụ). Xúc tác được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa. Dạng hoạt tính của xúc tác (Fe_3O_4) được tạo ra bằng phản ứng khử của Fe_2O_3 bằng CO và H_2 trong dòng khí phản ứng.



$$Fe_2O_3 + H_2 + CO \rightarrow Fe_3O_4 + H_2O + CO_2$$

Hơi nước được thêm vào trong quá trình hoạt hóa xúc tác để điều khiển nhiệt độ và tránh phản ứng khử hoàn toàn Fe_2O_3 thành Fe kim loại.

e. Chuyển hoá CO ở nhiệt độ thấp (Low temperature water-gas-shift)

Hàm lượng CO trong khí sản phẩm của quá trình khí hoá ở nhiệt độ cao vào khoảng 2-3% cần được tiếp tục giảm xuống dưới 0,2% trong thiết bị khí hoá ở nhiệt độ thấp. Quá trình được tiến hành trong thiết bị phản ứng với lớp xúc tác cố định ở chế độ đoạn nhiệt ($\Delta T = 15^0C$).

Nguyên liệu từ thiết bị chuyển hóa CO ở nhiệt độ cao được hạ xuống nhiệt độ 200^0C trước khi đưa vào thiết bị chuyển hóa nhiệt độ thấp. Quá trình được tiến hành ở nhiệt độ 230^0C, áp suất 1 ÷ 3 MPa, tốc độ thể tích (GHSV): 3600 h^{-1}. Xúc tác có hoạt tính cao $CuO/ZnO/Al_2O_3$ ở dạng hình cầu thường chứa 30% CuO, 35 ÷ 55% ZnO và 15 ÷ 35% Al_2O_3. ZnO có vai trò tránh cho CuO không bị thiêu kết. ZnO và Al_2O_3 sẽ hấp phụ các hợp chất chứa S và Cl, bảo vệ cho CuO không bị ngộ độc bởi các hợp chất này.

f. Metan hoá (Methanation) hay quá trình tách CO/CO_2 cuối cùng

Tuy hàm lượng CO trong khí sản phẩm của quá trình khí hoá ở nhiệt độ thấp chỉ là 0,2 ÷ 0,5%, nhưng để sử dụng khí tổng hợp làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp NH_3 vẫn cần tiếp tục giảm lượng CO xuống 5 ppm.

Lượng CO_2 trong khí sản phẩm được giảm xuống 0,1 ÷ 0,2% trong thiết bị rửa bằng amin và được thu hồi cho các mục đích sử dụng khác.

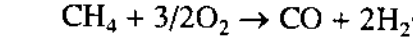
Quá trình metan hoá được tiến hành trong thiết bị đoạn nhiệt, lớp xúc tác cố định, sử dụng xúc tác Ni/Al_2O_3. Quá trình được tiến hành ở áp suất 3 MPa, nhiệt độ đầu vào 300^0C, đầu ra 365^0C, tốc độ thể tích 6000 ÷ 10000 h^{-1}

4.2.2. Sản xuất khí tổng hợp bằng phương pháp oxy hoá không hoàn toàn

Về lý thuyết, quá trình này có thể dùng cho bất kỳ dạng nguyên liệu nào từ khí, lỏng hay rắn, tuy nhiên quá trình thường sử dụng các loại nguyên liệu rẻ tiền, sẵn có như: khí tự nhiên, hydrocacbon nặng (phân đoạn FO), than đá... Đôi khi quá trình này còn được gọi là quá trình khí hoá (gasification).

Quá trình dựa trên các phản ứng sau:

- Phản ứng cháy: xảy ra ở nhiệt độ cao → CO là sản phẩm chính

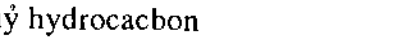


$$CH_4 + 3/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$$

- Phản ứng của CO với hơi nước (hơi nước được tạo ra trong phản ứng cháy hoặc được đưa thêm vào)

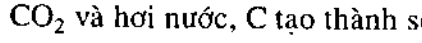
$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

- Phản ứng phân huỷ hydrocacbon



$$CH_4 \rightleftharpoons C\ (khí) + 2H_2$$

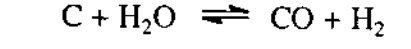
- Với sự có mặt của CO_2 và hơi nước, C tạo thành sẽ tiếp tục tham gia các phản ứng sau:



$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$$

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$$

Đối với quá trình sử dụng nguyên liệu đầu là khí tự nhiên, phản ứng tổng quát:



$$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$$

Trong trường hợp nguyên liệu đầu là các hydrocacbon nặng hơn, phản ứng xảy ra như sau

$$C_nH_m + (2n+m)/4O_2 \rightarrow nCO + m/2H_2O$$

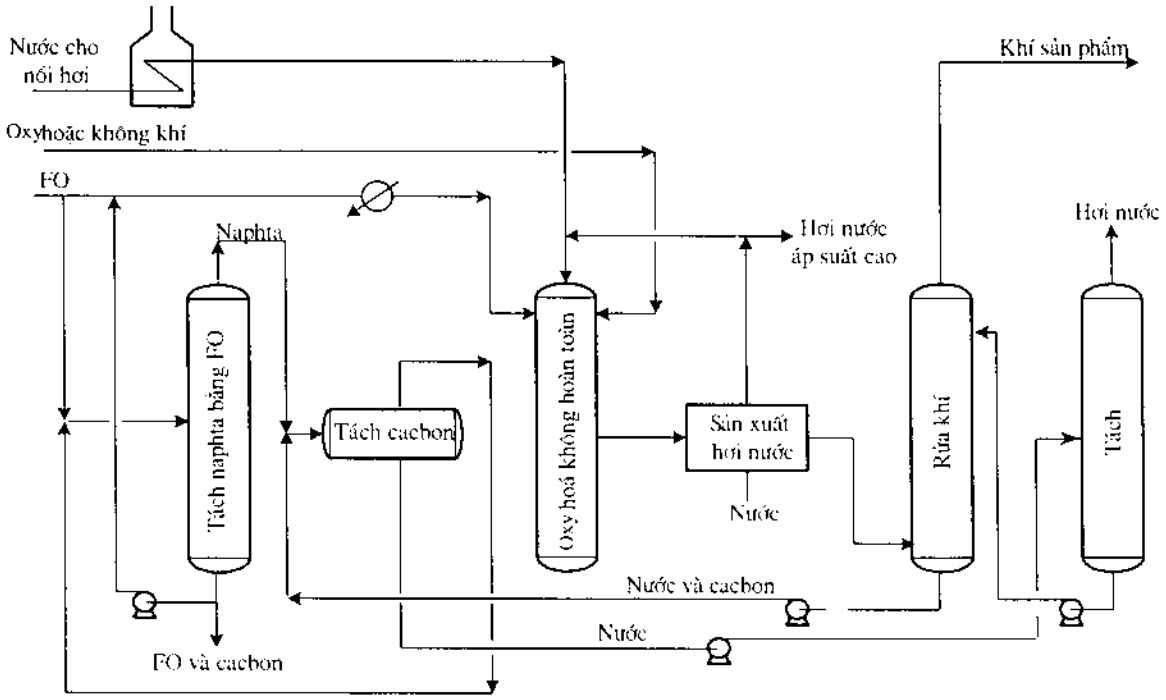
Vì tỉ lệ H/C trong nguyên liệu giảm, nên phản ứng có xu hướng tạo thành nhiều CO hơn, lượng H_2O tạo ra trong phản ứng cháy giảm, nên cần phải thêm hơi nước vào.

Quá trình toả nhiệt, do vậy năng lượng tiêu thụ thấp hơn trong phản ứng steam reforming. Tốc độ phản ứng lớn nên thiết bị phản ứng rất nhỏ. Chi phí cho thiết bị chỉ bằng 30% so với các phương pháp truyền thống.

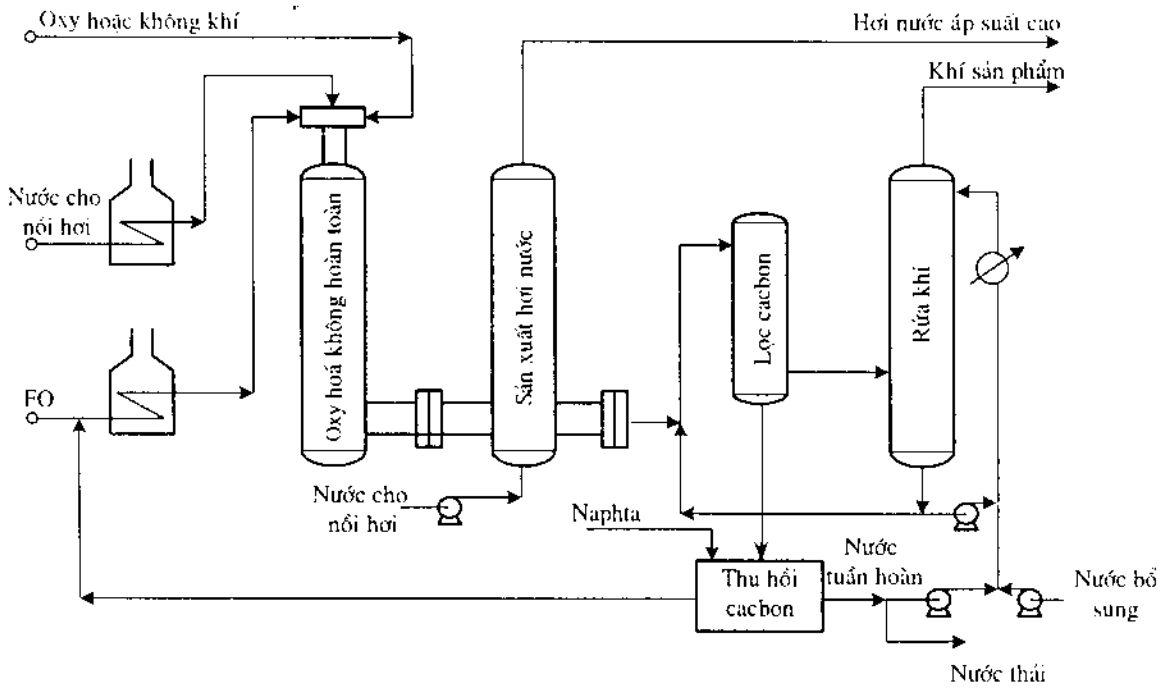
Trong trường hợp sử dụng nguyên liệu đầu là khí tự nhiên, sản phẩm thu được có tỉ lệ $H_2/CO = 2$ rất thích hợp cho quá trình tổng hợp FT và tổng hợp metanol.

Sơ đồ công nghệ sản xuất khí tổng hợp bằng phương pháp oxy hoá không hoàn toàn của hãng Texaco và Shell được trình bày trong hình 4.2 và 4.3.

Cả hai sơ đồ này đều có công đoạn thu hồi cacbon tạo thành bằng cách rửa với nước, sau đó trích ly phần bùn bằng naphta. Tiếp theo phần trích được trộn với nguyên liệu đầu và đưa trực tiếp vào thiết bị oxy hoá (công nghệ Shell), hoặc xử lý bằng trước bằng cách gia nhiệt và tách với sự có mặt của hydrocacbon nặng hơn (như FO hoặc dầu thô) để tách và tuần hoàn naphta (công nghệ Texaco).



Hình 4.2. Sơ đồ sản xuất khí tổng hợp bằng phương pháp oxy hoá không hoàn toàn của Texaco



Hình 4.3. Sơ đồ sản xuất khí tổng hợp bằng phương pháp oxy hoá không hoàn toàn của Shell

4.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP TÁCH VÀ XỬ LÝ KHÍ SẢN PHẨM

Thành phần của khí tổng hợp thu được từ quá trình steam reforming khí tự nhiên và quá trình oxy hoá không hoàn toàn phân đoạn FO nặng được so sánh trong bảng 4.4.

Bảng 4.4. Thành phần khí tổng hợp của quá trình steam reforming khí tự nhiên và oxy hoá không hoàn toàn FO nặng

Quá trình / Nguyên liệu	Oxy hoá không hoàn toàn				Steam reforming
	Khí tự nhiên	Naphta	FO	Than đá	Khí tự nhiên
Cấu tử					
H_2	61	51	47	40	55 - 57
CO	35	45	47	35	12 - 15
CO_2	2 - 3	2 - 3	4	21	7 - 12
CH_4	-	-	1	2	-
N_2	0 - 1	0 - 1	-	2	22 - 24
Tạp chất khác	2 - 0	2 - 0	1	-	4 - 2

4.3.1. Sản xuất hydro

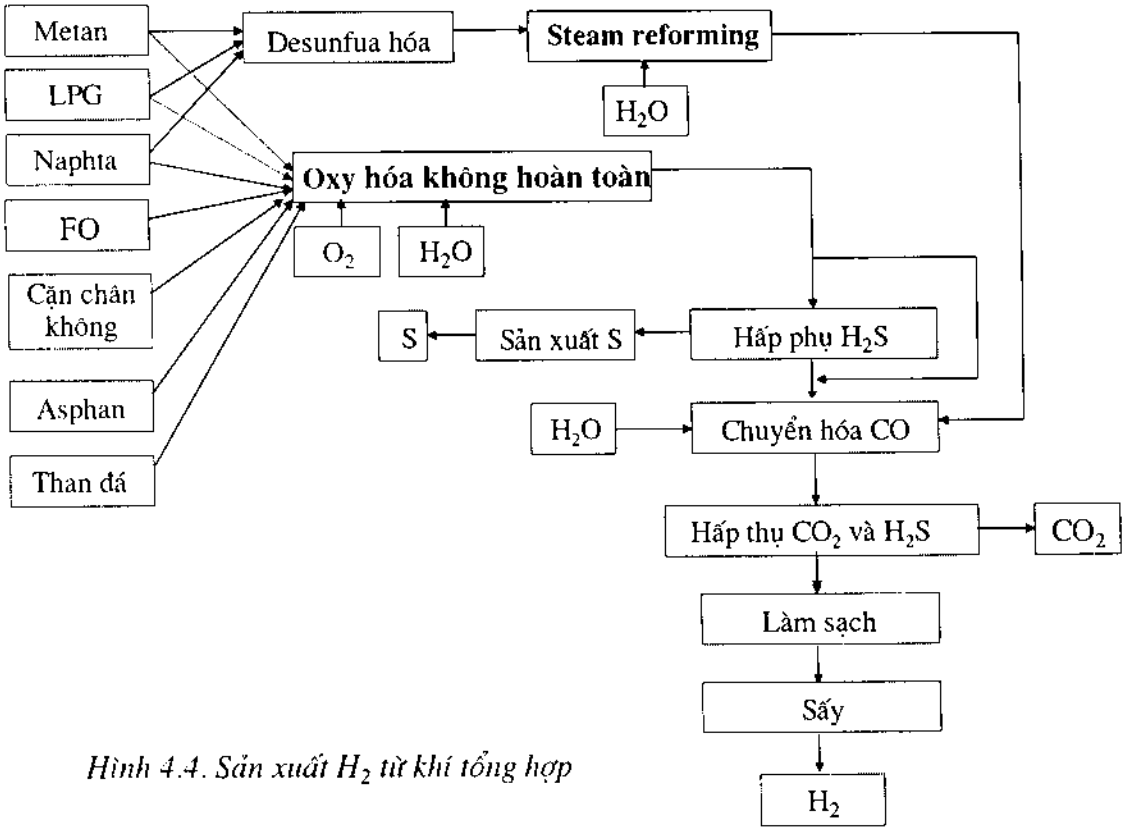
H_2 ($t_s = -249,4^oC$, d = 0,0697) có thể được sản xuất từ nhiều nguồn khác nhau: là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất cốc, cracking hơi nước, reforming xúc tác, từ quá trình oxy hoá không hoàn toàn, reforming hơi nước, từ quá trình điện phân nước...

Từ bảng 4.4 cho thấy sản phẩm khí tổng hợp của quá trình oxy hoá không hoàn toàn và quá trình steam reforming có chứa nhiều CO, vì vậy để có thể sản xuất hydro cho quá trình tổng hợp amoniac cần các công đoạn chuyển hoá CO, tách CO_2 và các tạp chất.

Khí sản phẩm thu được sau quá trình chuyển hoá CO ở nhiệt độ thấp (L.T.W.G.S) cần qua các giai đoạn tách các tạp chất sau:

- Tách ẩm: bằng phương pháp làm lạnh ngưng tụ hoặc hấp phụ bằng zeolit.
- Tách khí axit, đặc biệt là CO_2 hoặc H_2S sinh ra trong quá trình oxy hoá không hoàn toàn các nguyên liệu đầu không được khử lưu huỳnh.
- Tách vết CO còn lại.

Hình 4.4 mô tả các công đoạn trong quá trình sản xuất H_2 từ khí tổng hợp của quá trình reforming hơi nước và oxy hóa không hoàn toàn.



Hình 4.4. Sản xuất H_2 từ khí tổng hợp

4.3.1.1. Tách khí axit

Phụ thuộc vào nguồn nguyên liệu, phương pháp sản xuất, loại xúc tác sử dụng cho quá trình chuyển hoá CO với hơi nước, có các quá trình tách khí axit sau đây.

(a) Tách bằng hấp thụ hoá học thuận nghịch, giải hấp thụ bằng cách tăng nhiệt độ và giảm áp suất. Các dung môi được sử dụng bao gồm: Alkanolamin (monoetanolamin, dietanolamin, trietanolamin, diisopropylamin và diglycolamin), muối kiềm: cacbonat natri hoặc kali, kết hợp với amin hoặc không và dung dịch amoniac.

(b) Tách bằng hấp thụ vật lý: hiệu quả hấp thụ phụ thuộc vào áp suất riêng phần của khí axit. Các dung môi được sử dụng bao gồm: dimetyl ete, metanol, N-metylpyrolidon, propylen cacbonat, polyetylen glycol/metyl isopropyl ete.

(c) Kết hợp giữa hấp thụ hoá học và hấp thụ vật lý: sử dụng hỗn hợp dung môi để kết hợp khả năng hấp phụ hoá học và vật lý như: metanol và etanolamin, sunfolan và diisopropylamin.

(d) Hấp phụ: sử dụng oxyt sắt, oxyt kẽm, than hoạt tính và sàng phân tử.

(e) Màng thẩm thấu: màng Pd, hoặc các màng vật liệu polyme (màng polyamit, polyeste, polysunfon, polyvinyl trimetyl silan, polytetrafloctylen, axetat xenlulo...)

(f) Làm lạnh sâu: dùng metan lỏng hoặc nitơ lỏng.

4.3.1.2. Tách vết CO

Để tách CO ở dạng vết, có thể áp dụng các phương pháp sau đây:

(a) Hấp thụ bằng dung dịch muối đồng (axetat amon đồng, format amoni đồng), bằng metanol lạnh hoặc tetraclo nhôm đồng.

(b) Metan hoá (đã trình bày trong mục 4.2.1.3).

(c) Oxy hoá xúc tác CO thành CO_2: phương pháp này không chọn lọc nên ít được sử dụng.

4.3.2. Sản xuất CO

Các phương pháp được sử dụng trong công nghiệp để tách CO từ khí tổng hợp bao gồm: hấp thụ và tách bằng kỹ thuật làm lạnh sâu. Phương pháp hấp phụ thay đổi áp suất cũng có thể được sử dụng nếu hàm lượng CO trong nguyên liệu đầu dưới 40%.

4.3.2.1. Sản xuất CO bằng phương pháp hấp thụ

CO được tách bằng dung dịch clo amoni đồng với sự tạo thành phức của CO với muối đồng theo phản ứng thuận nghịch sau đây:

$$Cl^- + Cu(NH_3)_x^+ + CO \rightleftharpoons Cu(NH_3)_xCO^+ + Cl^-$$

Để giảm ăn mòn và giảm lượng Cu bám trên bề mặt thiết bị phản ứng, các ion clo được loại bỏ bằng cách sử dụng các axit hữu cơ yếu hơn như axit formic, axit axetic... Quá trình hấp thụ được tiến hành trong tháp hấp thụ ngược dòng ở 2 MPa, nhiệt độ nguyên liệu vào 40°C, nhiệt độ dòng sản phẩm ra 65°C. Phức thu được sẽ được nhả hấp thụ bằng cách gia nhiệt đến 100 ÷ 105°C và đưa sang tháp tái sinh làm việc ở áp suất thấp 0,15 MPa.

4.3.2.2. Sản xuất CO bằng phương pháp làm lạnh sâu

Trong công nghiệp quá trình này được thực hiện bằng hai cách:

a. Ngưng tụ: Nguyên liệu đầu sau khi được sấy khô để giảm hàm lượng ẩm xuống dưới 1 ppm được xử lý qua các công đoạn sau:

- Làm lạnh xuống –185°C bằng cách trao đổi nhiệt với dòng sản phẩm lạnh.

- Ngưng tụ một số cấu tử.
- Tách khí/lỏng.

Sau mỗi bước, hỗn hợp khí được giảm áp suất. Để giảm sự mất mát năng lượng và tăng độ tinh khiết của sản phẩm cần tiến hành các công đoạn phụ trợ sau đây:

- Giãn nở khí trong turbin để làm lạnh.
- Bay hơi một phần bằng cách giãn nở sản phẩm bị hoá lỏng.
- Tách các cấu tử trong pha lỏng bằng phương pháp chưng cất, N_2 và CO thu được ở sản phẩm đỉnh, metan thu được ở đáy.

b. Hấp thụ bằng metan lỏng.

Nguyên liệu sau khi sấy tách ẩm, được làm lạnh xuống khoảng -120^0C bằng cách trao đổi nhiệt với dòng sản phẩm lạnh và được đưa vào đáy tháp đĩa. Metan lỏng được đưa vào từ đỉnh tháp. Quá trình hấp thụ xảy ra ở áp suất 1,6 MPa, hydro không hấp thụ có độ tinh khiết hơn 98,5%. Sau khi giãn nở và bay hơi một phần, phần trích được đưa vào tháp chưng làm việc ở áp suất 0,2 MPa, CO thu được ở đỉnh tháp, metan lỏng thu ở đáy tháp được tuần hoàn lại tháp hấp thụ.

4.4. ỨNG DỤNG

4.4.1. Tổng hợp amoniac

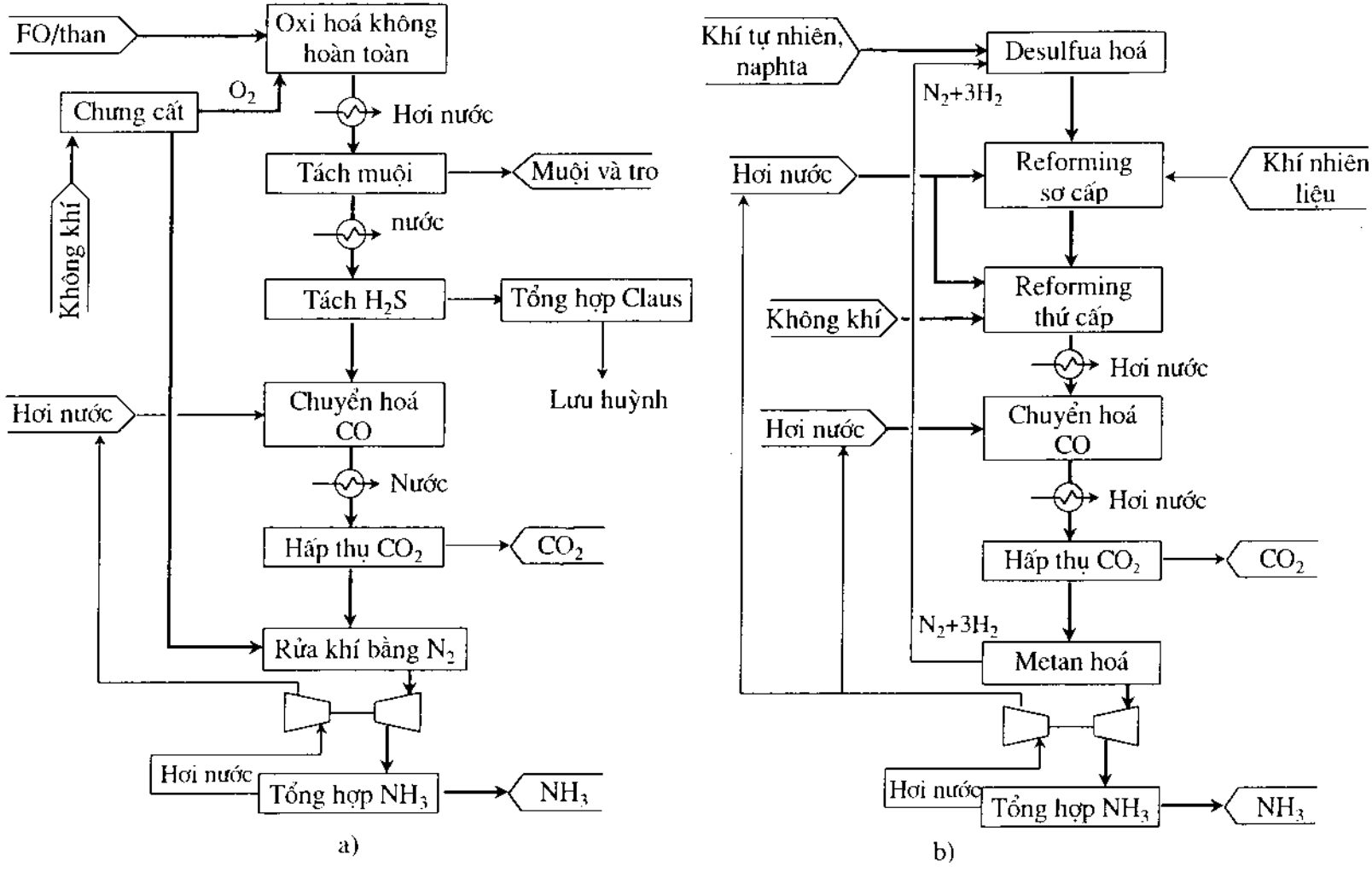
Quá trình được tiến hành theo phương trình chính sau:

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3 \qquad \Delta H\ (500^0C) = -109\ kJ/mol\ N_2$$

Phản ứng giảm thể tích và toả nhiệt mạnh, về mặt nhiệt động học thuận lợi tại áp suất cao và nhiệt độ thấp. Do vậy yêu cầu xúc tác có hoạt tính cao để có thể tiến hành ở nhiệt độ thấp. Xúc tác oxyt sắt (Fe_3O_4) có bổ sung một số chất trợ xúc tác như Al_2O_3 để tăng diện tích bề mặt, K_2O, SiO_2, MgO, CaO để tăng độ bền, tăng hoạt tính và tăng khả năng chống chất độc xúc tác. Thế hệ xúc tác mới có thể chứa Ru thay thế cho Fe hoặc kết hợp với Fe, được bổ sung các chất trợ xúc tác như Rb, Ti và Ce.

Nhiệt độ phản ứng khoảng $450 \div 500^0C$, áp suất $20 \div 25$ MPa. Các khí nguyên liệu phải không có các tạp chất là các hợp chất của lưu huỳnh, asen, phospho và clo để tránh ngộ độc xúc tác. Hàm lượng các hợp chất chứa oxy cũng phải hạn chế đến mức thấp nhất (ví dụ: O_2, $CO_2 < 1$ ppm; CO, H_2O, $CO + CO_2 < 2$ ppm).

Các sơ đồ khối của quá trình tổng hợp amoniac từ các nguồn nguyên liệu khác nhau được trình bày trong hình 4.5 (a và b).



Hình 4.5. Sơ đồ khối của quá trình tổng hợp amoniac từ các nguồn nguyên liệu khác nhau

Sơ đồ dựa trên nguyên liệu khí tổng hợp là sản phẩm của quá trình oxy hoá không hoàn toàn bao gồm các công đoạn sau:

- Chưng cất không khí
- Oxy hoá không hoàn toàn hydrocacbon với oxy
- Tách cacbon và thu hồi nhiệt
- Tách H_2S và chuyển hoá lưu huỳnh
- Chuyển hoá xúc tác CO bằng hơi nước
- Tách CO_2
- Tách CO bằng nitơ lỏng

Sơ đồ dựa trên nguyên liệu khí tổng hợp là sản phẩm của quá trình steam reforming bao gồm các công đoạn sau:

- Reforming sơ cấp
- Reforming thứ cấp (chuyển hoá CH_4 còn dư bằng không khí)
- Chuyển hoá xúc tác CO bằng hơi nước
- Tách CO_2
- Tách CO bằng phương pháp hấp thụ với muối đồng hoặc với metanol hoặc bằng phương pháp metan hoá.

4.4.2. Tổng hợp metanol

Metanol được sử dụng làm nguyên liệu đầu cho các quá trình sản xuất formaldehit, clorometan, amin, metyl metacrylat, MTBE... và làm dung môi.

Quá trình tổng hợp metanol dựa trên hai phản ứng toả nhiệt sau:

$$CO + 2\,H_2 \rightleftharpoons CH_3OH \qquad \Delta H\,(298) = -\,90{,}6\ kJ/mol \qquad (1)$$

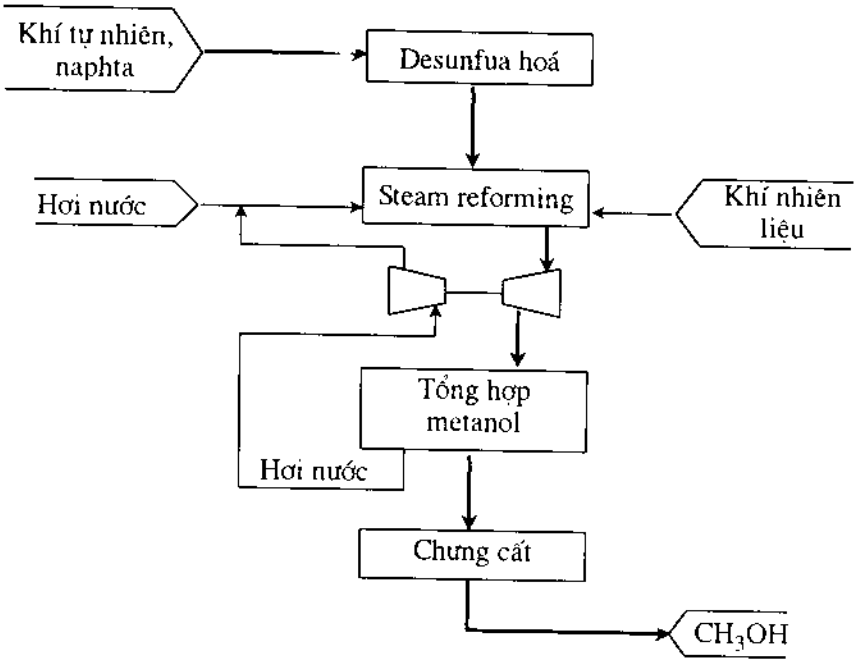
$$CO_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O \qquad \Delta H\,(298) = -\,49{,}5\ kJ/mol \qquad (2)$$

Phản ứng thứ hai có thể được xem như hệ quả của phản ứng thứ nhất và phản ứng nghịch của quá trình chuyển hoá CO bằng hơi nước

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \qquad \Delta H\,(298) = 41{,}3\ kJ/mol \qquad (3)$$

Metanol có thể được tổng hợp từ hỗn hợp H_2–CO hoặc H_2–CO_2, tuy nhiên hỗn hợp phản ứng chứa đồng thời H_2–CO–CO_2 cho hiệu suất metanol cao gấp 6,7 lần. Tuỳ thuộc vào thành phần CO và CO_2, để đạt được độ chuyển hoá yêu cầu hỗn hợp khí phải có tỉ lệ mol H/C bằng 2 ÷ 3. Hỗn hợp này có thể thu được từ quá trình oxy hoá không hoàn toàn, khí hoá hoặc steam reforming.

Sơ đồ khối của quá trình tổng hợp metanol từ các nguồn nguyên liệu khác nhau bằng các phương pháp khác nhau được trình bày trong hình 4.6 và hình 4.7a, b.



Hình 4.6. Sơ đồ khối của quá trình tổng hợp metanol từ sản phẩm của quá trình steam reforming

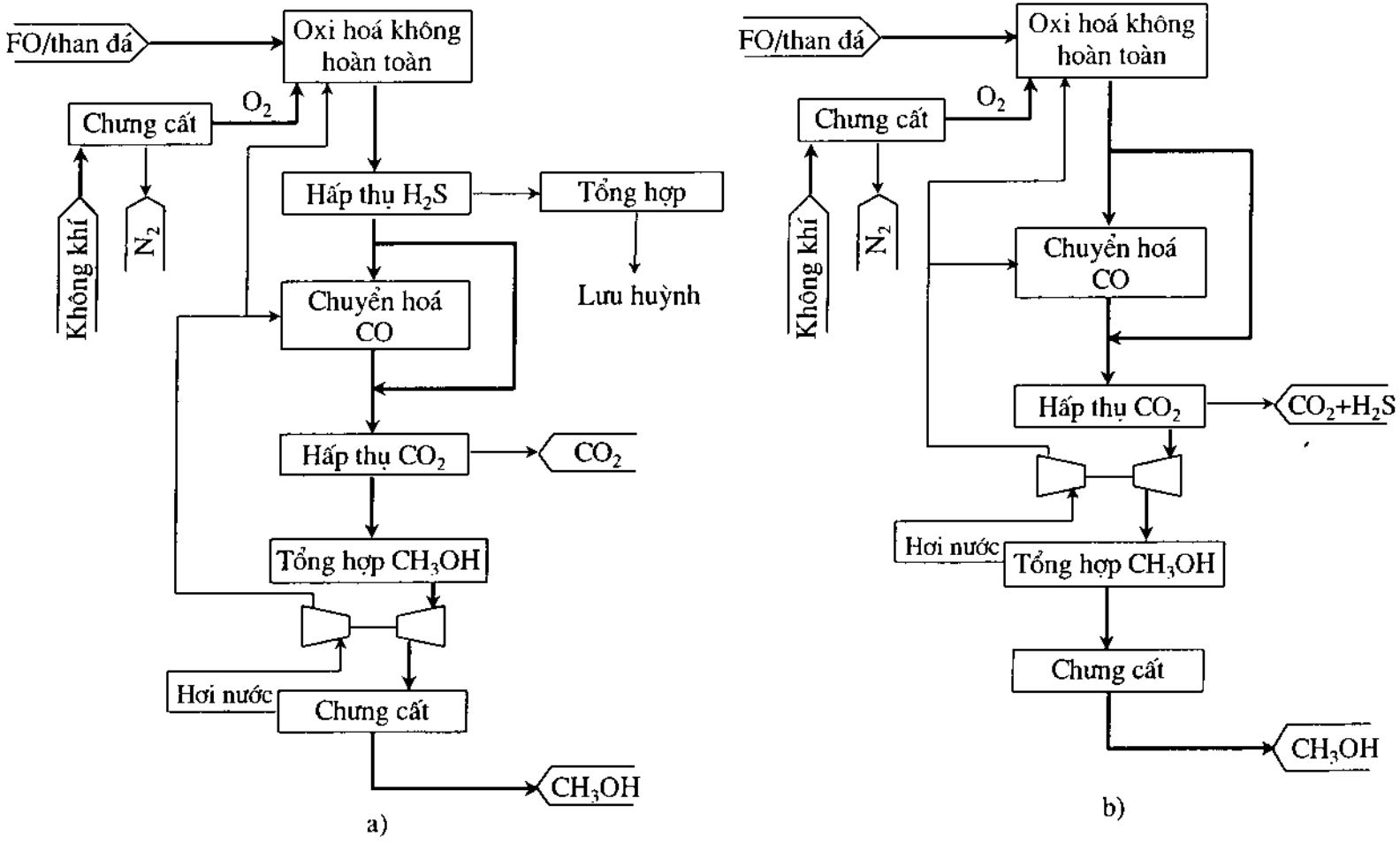
Quá trình tổng hợp metanol từ sản phẩm của quá trình steam reforming đơn giản hơn nhiều so với quá trình sản xuất hydro tinh khiết và quá trình tổng hợp amoniac. Trong sơ đồ hình 4.6 giai đoạn chuyển hoá CO, tách CO_2 và metan hoá được loại bỏ, tuy nhiên lại cần một máy nén phụ trợ. Quá trình bao gồm hai bộ phận chính.

(a) Xử lý nguyên liệu đầu: nhằm tách các hợp chất lưu huỳnh và các tạp chất khác có hại cho xúc tác như clo.

(b) Steam reforming.

Sơ đồ khối của quá trình tổng hợp metanol từ sản phẩm khí tổng hợp của quá trình oxy hoá không hoàn toàn cũng tương tự như các quá trình sản xuất hydro và amoniac. Do sự có mặt của các hợp chất chứa lưu huỳnh trong nguyên liệu đầu, có hai loại sơ đồ công nghệ được ứng dụng tuỳ thuộc vào xúc tác sử dụng trong quá trình chuyển hoá CO (hình 4.7 a và b)

- Sơ đồ a): xúc tác trong quá trình chuyển hoá CO không bền với các hợp chất của lưu huỳnh. Do vậy nguyên liệu đầu phải khử các hợp chất lưu huỳnh tới hàm lượng 0,05 ÷ 0,1 ppm. Sau đó sản phẩm khí được đưa qua thiết bị chuyển hoá CO và được trộn với một phần khí chưa chuyển hoá CO.



Hình 4.7. Sơ đồ khối của quá trình tổng hợp metanol từ sản phẩm của quá trình oxi hoá không hoàn toàn

- Sơ đồ b): xúc tác bền với các hợp chất lưu huỳnh. Một phần sản phẩm sau khi ra khỏi thiết bị oxy hoá không hoàn toàn được chuyển hoá CO và sau đó đồng thời được tách CO_2 và H_2S.

Trong cả hai trường hợp trước khi đưa vào thiết bị tổng hợp metanol, để bảo vệ xúc tác, khí tổng hợp cần được đưa qua lớp oxyt kẽm để loại bỏ lưu huỳnh.

➢ ***Xúc tác:*** Hai loại xúc tác chính được sử dụng trong công nghiệp

(a) Xúc tác Zn-Cr: hệ xúc tác này được sử dụng cho hầu hết các quá trình sản xuất metanol trong công nghiệp cho đến cuối những năm 1960. Đây là một hỗn hợp đồng thể của oxyt kẽm và oxyt crom. Hệ xúc tác này có hoạt tính tương đối thấp, đòi hỏi phải tiến hành ở nhiệt độ 300 ÷ 400°C, tại nhiệt độ này, để đảm bảo độ chuyển hoá yêu cầu thì áp suất phải duy trì ở 30 ÷ 35 MPa nên không kinh tế. Do vậy hệ xúc tác này dần dần được thay thế bằng xúc tác trên cơ sở Cu.

(b) Xúc tác trên cơ sở Cu: hệ xúc tác này có hoạt tính cao hơn nhưng nhạy cảm với các chất độc, đặc biệt là các hợp chất chứa lưu huỳnh và halogen. Xúc tác cho độ chọn lọc cao hơn, ít sản phẩm phụ, thời gian sống dài hơn, làm việc ở điều kiện mềm hơn: nhiệt độ 240 ÷ 270°C, áp suất 5 ÷ 10 MPa.

4.4.3. Tổng hợp Fischer- Tropsch (FT)

Quá trình tổng hợp FT được ứng dụng sản xuất hydrocacbon lỏng từ khí tổng hợp. Các phản ứng chính xảy ra trong quá trình metan hoá và tổng hợp FT.

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \quad (1)$$

$$nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O \quad (2)$$

$$nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O \quad (3)$$

Ngoài ra trong quá trình còn xảy ra các phản ứng phụ:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (4)$$

$$2CO \rightarrow C + CO_2 \quad (5)$$

Ni có hoạt tính cao đối với phản ứng (1), Co, Fe, Ru có hoạt tính cao đối với (2) và (3). Quá trình được tiến hành ở nhiệt độ 180 ÷ 250°C, tỉ lệ $H_2 / CO = 2$.

4.4.4. Tổng hợp Oxo hay phản ứng hydroformyl hoá

Quá trình tổng hợp Oxo nhằm sản xuất andehit và rượu cao được Rohlen phát hiện vào năm 1938.

Đây là quá trình đưa hydro và nhóm formyl (–CHO) vào liên kết đôi của olefin. Phản ứng chính xảy ra như sau:

$$\text{Olefin} + CO + H_2 \rightarrow \text{andehit} \rightarrow \text{rượu}$$

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CHO \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH$$

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow RCH_2CH_2CHO \rightarrow RCH_2CH_2CH_2OH$$

Quá trình tiến hành với tỉ lệ $CO/H_2 = 1/1 \div 1/1,2$. Nhiệt độ $110 \div 180^0C$, áp suất $20 \div 35$ MPa, thời gian lưu $1 \div 5$ phút.

Trước đây dùng xúc tác octocacbonyl coban: $Co_2(CO)_8$ và hydrocacbonyl coban: $HCo(CO)_4$. Hiện nay xúc tác chủ yếu được sử dụng là hydrocacbonyl rodi: $HRh(CO)_4$.

4.4.5. Sản xuất axit formic

Quá trình được tiến hành dựa trên hai phản ứng chính sau

$$CH_3OH + CO \rightarrow HCOOCH_3 \quad (1)$$

$$HCOOCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3OH + HCOOH \quad (2)$$

Phản ứng tổng cộng: $CO + H_2O \rightarrow HCOOH$

Giai đoạn 1 sử dụng xúc tác natri methoxyde $NaOCH_3$, áp suất 4,5 MPa, nhiệt độ 80^0C. Giai đoạn 2 (thuỷ phân metyl format) sử dụng xúc tác axit mạnh.

4.4.6. Sản xuất axit axetic

Quá trình dựa trên phản ứng cacbonyl hóa metanol:

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$$

Phản ứng thích hợp trong pha lỏng ở nhiệt độ $220 \div 250^0C$, áp suất trên 30 MPa (quá trình BASF: Nhiệt độ 250^0C, áp suất $65 \div 70$ MPa, xúc tác ở dạng hợp chất cơ kim hoặc muối coban, ví dụ CoI_2).

Với sự có mặt của nước (trên 30% thể tích) và xúc tác thế hệ mới, áp suất có thể giảm xuống $3 \div 7$ MPa, nhiệt độ $150 \div 200^0C$ (quá trình Monsanto: nhiệt độ $180 \div 200^0C$, áp suất $3 \div 3,5$ MPa). Hệ xúc tác sử dụng thường có 3 thành phần: cấu tử hoạt động (oxyt, hợp chất cơ kim, muối của kim loại quý, ví dụ: rodi-clo-cacbonyl-bisphenylphosphyl: $Rh(CO)[PC_6H_5)_3]_2Cl$ hoặc rodicacbonyl iodua: $[Rh(CO)_2I_2]^-$) , chất trợ xúc tác (halogen hoặc hợp chất halogen hóa, ví dụ metyl iodua: CH_3I) và dung môi (ví dụ hỗn hợp axit axetic và nước). Pha hoạt tính và chất trợ xúc tác có nồng độ tương ứng là 10^{-3} và 1 mol/l.

Chương 5
SẢN XUẤT AXETYLEN

5.1. GIỚI THIỆU CHUNG

Axetylen là nguồn nguyên liệu chính cho công nghiệp hoá chất trước khi phát hiện ra dầu mỏ. Phương pháp truyền thống để sản xuất ra axetylen là đi từ cacbua canxi, tạo thành từ quá trình tương tác của cốc với vôi ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên, quá trình này ngày càng trở nên không kinh tế vì chi phí năng lượng quá lớn. Chính vì vậy, sản xuất axetylen theo phương pháp cacbua canxi chỉ còn tập trung ở những vùng có trữ lượng than lớn và giá điện rẻ. Thay vào đó, các quá trình hồ quang điện kèm theo oxy hoá không hoàn toàn khí tự nhiên hoặc phân huỷ nhiệt metan và các hydrocacbon khác đã được nghiên cứu thiết kế và đưa vào phục vụ sản xuất quy mô công nghiệp. Bên cạnh đó, các dòng sản phẩm olefin chứa 0,1 ÷ 0,8% axetylen, tuỳ thuộc nguồn nguyên liệu và điều kiện cracking, cũng được xem như một nguồn cung cấp axetylen.

Cùng với sự phát triển mạnh mẽ của công nghiệp hoá dầu, nhu cầu về axetylen giảm đi nhanh chóng vì sự sẵn có với giá thành thấp của etylen sản xuất từ naphtha và các olefin khác. Tuy nhiên, axetylen vẫn tiếp tục được sử dụng làm nguyên liệu cho tổng hợp hoá dầu nhờ khả năng chuyển hoá cao của nó, và với công nghệ mới đã được thử nghiệm, các quá trình chuyển hoá này không tạo ra sản phẩm phụ. Một yếu tố nữa cũng góp phần vào việc duy trì sử dụng axetylen, đó là phần lớn axetylen được sản xuất từ các nhà máy cũ có vốn đầu tư thấp nên giá thành sản phẩm cũng giảm đi đáng kể.

5.2. TÍNH CHẤT KỸ THUẬT AXETYLEN

Axetylen ở dạng tinh khiết là chất khí không màu, không mùi, không độc, dễ bắt cháy. Tuy nhiên thực tế axetylen có mùi tỏi do sự có mặt của các tạp chất. Nó có khả năng hoà tan trong axeton, etanol, nước và rất nhiều dung môi phân cực. Khi cháy, axetylen tạo ngọn lửa nóng và có muội. Đây là một hợp chất không bền, có thể phân huỷ nổ khi áp suất riêng phần của nó trong hỗn hợp vượt quá 0,14 MPa. Trong số tất cả các hydrocacbon, axetylen là hợp chất hình thành từ phản ứng thu nhiệt lớn nhất. Bảng 5.1 đưa ra một số thông số kỹ thuật của axetylen.

Bảng 5.1. Các thông số kỹ thuật của axetylen

Thông số	Đơn vị	Giá trị
Khối lượng phân tử	đvC	26,04
Nhiệt độ nóng chảy	°C	−80,85
Nhiệt độ chuyển tinh thể	°C	−140,15
Giới hạn nổ trong không khí	% thể tích	
Dưới		2,5
Trên		81,5
Tỷ trọng hơi (không khí = 1)		0,91

5.3. NHIỆT ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP AXETYLEN

Có ba yếu tố chính liên quan đến vấn đề nhiệt động học của axetylen trong quá trình tổng hợp hydrocacbon này, đó là nguyên liệu, năng lượng và thời gian phản ứng.

5.3.1. Nguyên liệu

Axetylen có thể được tổng hợp từ than đá hoặc các hydrocacbon khác. Trước những năm 1930, phương pháp đi từ than đá, với hợp chất trung gian là cacbua canxi, là con đường duy nhất để sản xuất axetylen, nguyên liệu cơ bản cho công nghiệp hoá hữu cơ. Từ khoảng những năm 1940, than đá đã được thay thế bằng metan và các hydrocacbon khác. Trong số các hydrocacbon này, chỉ có metan là loại nguyên liệu sẵn có với trữ lượng lớn trong tự nhiên và được dùng phổ biến cho quá trình sản xuất axetylen. Còn các loại hydrocacbon khác như etan, propan và butan thường được chuyển hoá thành các olefin tương ứng hơn là chuyển hoá thành axetylen. Điều này xuất phát từ một thực tế là khi số nguyên tử C trong nguyên liệu tăng, hiệu suất axetylen giảm, và mặc dù lượng nhiệt cần cung cấp cho quá trình tổng hợp giảm nhưng lại hình thành rất nhiều sản phẩm phụ.

5.3.2. Năng lượng

Vì nguồn năng lượng cần cho phản ứng hình thành axetylen lớn hơn rất nhiều so với năng lượng cần phân huỷ nó nên việc tăng nhanh chóng nhiệt độ môi trường phản ứng tới nhiệt độ cao sẽ thuận lợi hơn cho quá trình tạo axetylen. Để đạt được mục đích này, các phương pháp cấp nhiệt sau thường được sử dụng:

▪ Tiếp xúc với vật liệu rắn nóng: khí được đưa vào một ống dẫn có gia nhiệt bên ngoài hoặc nhiệt được truyền gián tiếp bằng cách dẫn khí qua vật liệu rắn đã được gia nhiệt trước đó.

- Sản xuất khí đốt tại chỗ và oxy hoá một phần nguyên liệu.
- Phóng điện.
- Sử dụng lưu chất dạng plasma.

5.3.3. Thời gian phản ứng

Kết quả phân tích những thay đổi về môi trường phản ứng và thời gian cho thấy phản ứng phải được ngắt quãng để ngăn ngừa sự phân huỷ axetylen tạo thành. Điều này có thể thực hiện được bằng cách làm lạnh môi trường phản ứng nhờ phun lưu chất lạnh (làm lạnh nhanh). Để đảm bảo rằng công đoạn cần thiết này không làm mất mát năng lượng của quá trình, các kỹ thuật mới đây đã sử dụng một hydrocacbon khác hấp thụ nhiệt của hệ thống, và hợp chất này sẽ tạo ra sản phẩm có giá trị sử dụng như etylen.

5.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT AXETYLEN

Mặc dù có thể đi từ nhiều nguồn khác nhau, nhưng chỉ có ba phương pháp chính để sản xuất axetylen đó là: thuỷ phân cacbua canxi, hồ quang điện và oxy hoá không hoàn toàn khí tự nhiên. Các quá trình cổ điển liên quan đến cracking nhiệt đã trở nên không còn phù hợp nữa. Những tiến bộ trong công nghệ gần đây đã giúp tạo ra các quá trình hồ quang plasma, cracking dầu thô và thiết bị phản ứng cracking tiên tiến. Tuy nhiên các tiến bộ này đa phần mới chỉ dừng lại ở quy mô thử nghiệm do nhu cầu về axetylen không cao.

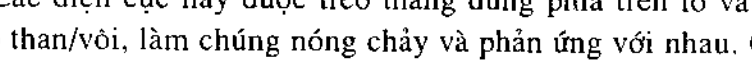
Ở Tây Âu, trừ Đức sử dụng naphtha, nguyên liệu chính để sản xuất axetylen đó là khí tự nhiên. Trong khi đó ở Nhật, phương pháp phổ biến là đi từ cacbua canxi.

Để sản xuất axetylen công nghiệp từ nguồn nguyên liệu hydrocacbon, có rất nhiều phương pháp cấp nhiệt khác nhau. Đây cũng chính là điểm khác biệt giữa các công nghệ.

- Các quá trình cấp nhiệt trực tiếp bằng hồ quang điện (công nghệ Hüls, DuPont), hoặc bằng Plasma (công nghệ DuPont, Hüls, UCC, Cyanamid).
- Các quá trình cấp nhiệt gián tiếp sử dụng khối tiếp xúc (công nghệ Wulff), hoặc hơi ở 2000°C (công nghệ Kureha).
- Các quá trình tự nhiệt, trong đó năng lượng cần cho quá trình cracking được cung cấp nhờ đốt cháy một phần nguyên liệu. Các công nghệ điển hình gồm có BASF (nguyên liệu đầu là naphtha), kỹ thuật ngọn lửa chìm (BASF đi từ nguyên liệu dầu thô và SBA từ metan), Hoechst HTP (đốt cháy khí cracking để cấp nhiệt cho phản ứng).

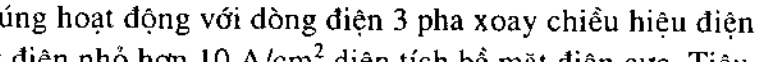
5.4.1. Sản xuất axetylen từ than đá - Quá trình cacbua canxi

Theo phương pháp này, vôi (oxyt canxi) sẽ bị khử bởi cacbon (than cốc hoặc antraxit) trong lò điện ở nhiệt độ 2200 ÷ 2300°C. Phản ứng xảy ra như sau:



$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO \qquad \Delta H^0_{298} = 465 \text{ kJ/mol}$$

Cacbua canxi hình thành tiếp tục được thuỷ phân thành axetylen:



$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2 \qquad \Delta H^0_{298} = -139 \text{ kJ/mol}$$

Quá trình sản xuất thực tế gồm hai giai đoạn:

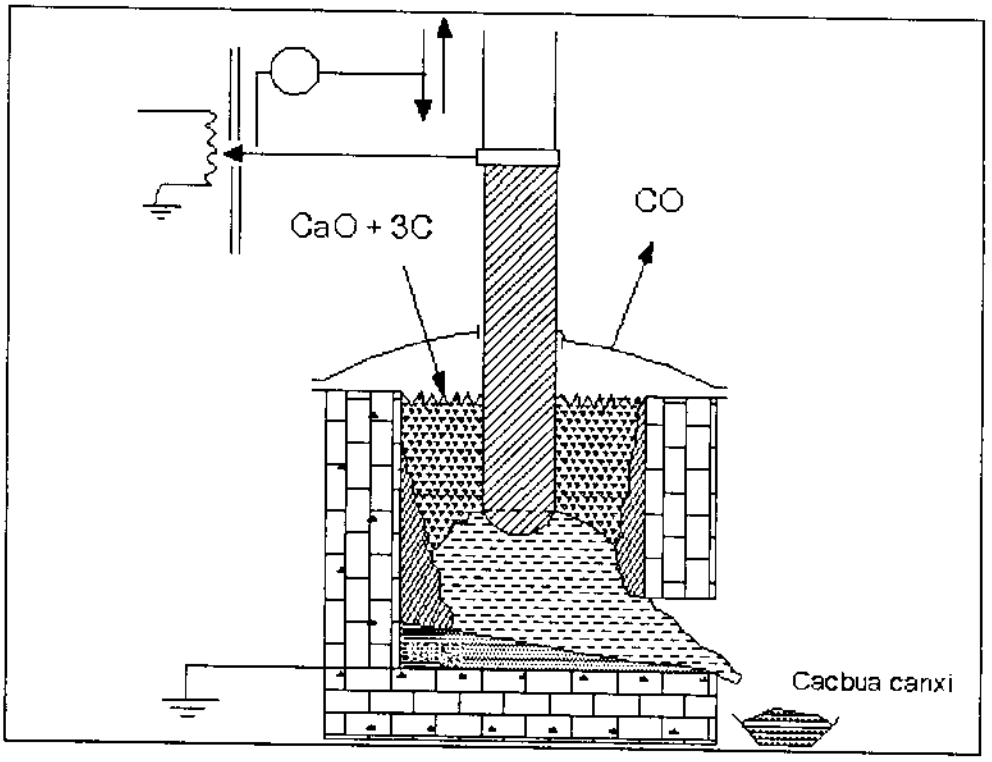
- Sản xuất cacbua canxi:

Ngày nay, cacbua canxi được sản xuất trong các lò kín, lót bên trong bằng gạch chịu lửa và được trang bị 3 điện cực đặt thành hình tam giác. Các điện cực này được sản xuất ngay tại chỗ bằng chính vụn cốc và vôi của quá trình phản ứng (điện cực Sodeberg). Các điện cực này được treo thẳng đứng phía trên lò và được nhúng dần vào hỗn hợp than/vôi, làm chúng nóng chảy và phản ứng với nhau. Các điện cực này liền, nhưng thường có những lõi rỗng cho phép đưa các vụn nguyên liệu qua hoặc tách bụi. Chúng hoạt động với dòng điện 3 pha xoay chiều hiệu điện thế 100 ÷ 250V, mật độ dòng điện nhỏ hơn 10 A/cm^2 diện tích bề mặt điện cực. Tiêu thụ điện cho quá trình này ước tính 3,3 kWh/kg cacbua canxi. Cacbua canxi ở trạng thái nấu chảy được lấy ra từ một hoặc một số cửa khác nhau (có thể đến 6 cửa) ở phía dưới lò. Chúng được hứng vào trong các bình sứ, để nguội trong 2 giờ rồi lấy ra đập vỡ, nghiền, sàng. Hình 5.1 mô tả hình ảnh một lò nung tạo cacbua canxi.

Quá trình sản xuất cacbua canxi cũng đồng thời tạo ra một lượng lớn khí CO (400 m^3/tấn). Khí này có thành phần trung bình (% TT): CO = 70, CO_2 = 10, N_2 = 9, H_2 = 7, CH_4 = 2 và bụi. Các công nghệ trước đây đốt cháy khí này trên mặt lò, nhưng với các nhà máy hiện đại, người ta sử dụng nó làm nhiên liệu đốt cho các khu phụ trợ.

- Thuỷ phân cacbua canxi:

Phản ứng này toả nhiệt rất mạnh và đòi hỏi kiểm soát nhiệt độ chặt chẽ để ngăn ngừa quá trình phân huỷ axetylen. Có hai loại thiết bị được sử dụng với tên gọi là thiết bị sinh axetylen ướt và sinh axetylen khô, tuỳ thuộc phần bã vôi được lấy ra ở dạng sữa chứa 10% KL vôi hay ở dạng vôi hydrat hoá không có nước dư. Các thiết bị sinh axetylen ướt chủ yếu được sử dụng để sản xuất axetylen hoà tan. Chúng gồm các hệ thống thả cacbua canxi vào nước (hệ cacbua canxi - nước), phun nước vào cacbua canxi (hệ nước - cacbua canxi) và tiếp xúc (nhúng ngập cacbua canxi trong nước). Thiết bị sinh axetylen khô chủ yếu được sử dụng trong các nhà máy có quy mô sản xuất lớn cho công nghiệp hoá chất. Tỷ lệ khối lượng nước/cacbua canxi khoảng 1,1.



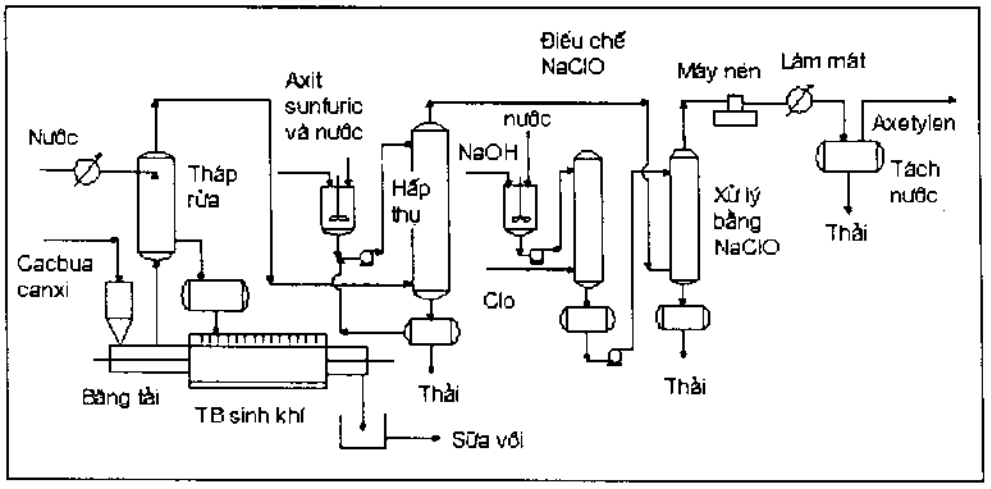
Hình 5.1. Lò cacbua canxi

Hình 5.2 là sơ đồ dây chuyền sản xuất axetylen từ cacbua canxi. Cacbua canxi được băng tải đưa vào thiết bị hình trụ có đục những lỗ nhỏ đặt nằm ngang bao bọc bằng lớp vỏ đồng tâm. Nước được phun vào bên trong lớp vỏ phía trong. Khí axetylen hình thành thoát ra ở phía trên qua đường băng tải dẫn đến tháp rửa. Tại đây, nước sạch được phun vào rửa sạch phần lớn các chất rắn bị lôi cuốn theo dòng khí. Bã vôi và các tạp chất cacbua canxi được tách ra nhờ băng tải đưa đến bộ phận thu nhận bùn thải. Axetylen được làm mát tới khoảng 10°C để ngưng tụ phần lớn nước. Sau đó nó được tinh chế nhờ tiếp xúc với axit sunfuric loãng trong thiết bị hấp thụ lỏng/lỏng, và với hypoclorit natri (điều chế nhờ phản ứng của clo với hydroxyt natri) để tách bỏ các tạp chất. Axetylen sau đó được làm mát tới 0°C để tách bỏ hoàn toàn ẩm. Tuy nhiên, sản phẩm cuối cùng vẫn chứa 0,4% KL nước, thích hợp cho phần lớn các ứng dụng của axetylen. Nếu muốn tiếp tục tách nốt lượng ẩm này thì có thể sử dụng silicagen.

Bã vôi có thể được tận dụng nâng cấp thành phân bón hoặc phục vụ công nghiệp sản xuất xi măng, hoặc tuần hoàn trở lại quá trình phản ứng. Vôi tuần hoàn được nâng nhiệt tới 1100°C nhờ khí khói lò điện, làm mát tới 180°C và loại bỏ các hạt sắt trong thiết bị tách từ. Tuy nhiên, không thể tuần hoàn toàn bộ bã vôi vì nó dẫn

đến sự tích tụ các tạp chất trong lò điện. Người ta thường giới hạn lượng tuần hoàn ở giá trị khoảng 40 ÷ 60% KL bã vôi tạo thành.

Phương pháp sản xuất axetylen từ cacbua canxi tương đối phức tạp ở chỗ phải vận chuyển và xử lý một lượng lớn các chất rắn. Thực tế, để sản xuất 1 tấn axetylen cần 3,1 tấn cacbua canxi với độ tinh khiết 80% KL.



Hình 5.2. Quá trình sản xuất axetylen từ cacbua canxi

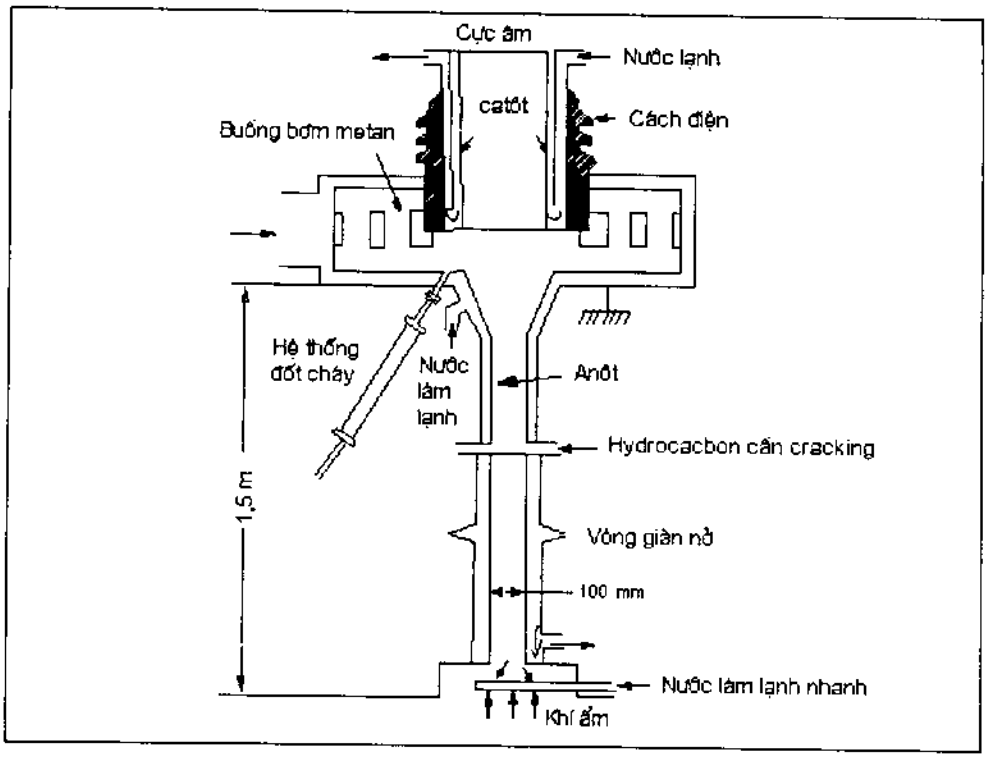
5.4.2. Sản xuất axetylen từ hydrocacbon - Quá trình cấp nhiệt trực tiếp

5.4.2.1. Các quá trình hồ quang điện – Công nghệ Hüls

Bản chất của quá trình này xuất phát từ việc sử dụng lò hồ quang điện năng lượng cao (8500 kW) được cung cấp bởi dòng điện một chiều. Lò hồ quang điện Hüls là một ống thẳng đứng được bao phủ bởi một buồng phun nguyên liệu, tại đó khí được dẫn vào theo phương tiếp tuyến để tạo ra chuyển động xoáy làm cho nhiệt độ thiết bị phản ứng đồng đều (hình 5.3). Thiết bị phản ứng được làm mát nhờ tuần hoàn nước. Làm lạnh nhanh khí ngay tại cửa ra của lò nhờ phun nước trực tiếp hoặc các hydrocacbon đang cần được cracking để tạo thành các hợp chất olefin.

Đặc trưng kỹ thuật của lò hồ quang điện như sau:

Năng lượng:	8500 kW
Hiệu điện thế:	7000 V
Cường độ dòng điện:	1200 A
Lượng nguyên liệu có thể xử lý:	2000 m^3 khí hydrocacbon/giờ
Nhiệt độ:	1000 ÷ 1500°C
Cường độ từ trường:	70 V/cm
Thời gian lưu:	2/1000 s.



Hình 5.3. Lò hồ quang điện sử dụng sản xuất axetylen theo công nghệ Hüls

Phần tinh chế trong hệ thống sản xuất axetylen gồm có các giai đoạn sau:

▪ Tách loại các hạt cacbon bằng cách sử dụng thiết bị tách xyclon và tháp rửa nước.

▪ Phân tách các hợp chất thơm và các polyme mạch dài nhờ quá trình xử lý với nước và dầu hydrocacbon thơm.

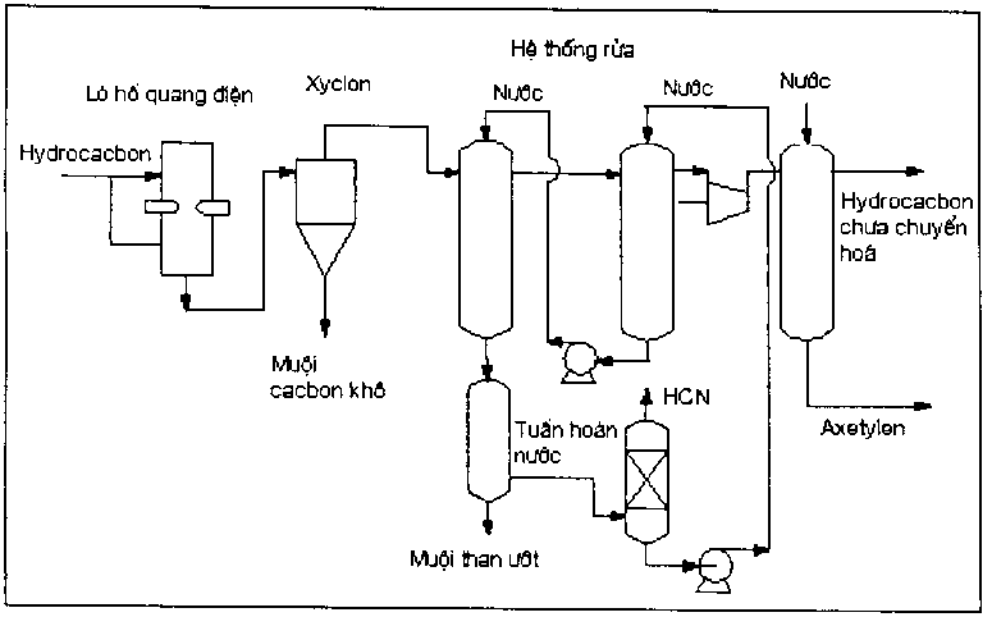
▪ Hoà tan phần lớn axetylen vào nước dưới áp suất (1,8 MPa).

▪ Giải nén từ từ dung dịch này tạo thành khí có chứa 10% TT các đồng đẳng axetylen mạch dài. Những hợp chất này sau này sẽ được loại bỏ nhờ quá trình làm lạnh xuống –80°C và cuối cùng là rửa bằng hỗn hợp metanol/benzen. Sản phẩm axetylen thu được có độ tinh khiết 97% KL.

Toàn bộ các công đoạn trong quá trình sản xuất axetylen từ nguyên liệu hydrocacbon theo phương pháp cấp nhiệt trực tiếp bằng lò hồ quang điện được mô tả trên hình 5.4.

Quá trình sản xuất axetylen theo phương pháp này có thể sử dụng rất nhiều loại nguyên liệu, trong đó riêng phân đoạn naphtha trung bình cung cấp khoảng 35%

tổng sản lượng axetylen. Chemische Werke Hüls đã xây dựng một nhà máy ở Recklinghausen (Tây Đức) với 19 lò hồ quang điện sản xuất 120 nghìn tấn axetylen, 50 nghìn tấn etylen và 420 triệu m^3 hydro/năm. Tiêu thụ điện hàng năm của nhà máy là 1 triệu 440 nghìn MW giờ, xấp xỉ lượng điện cần cung cấp cho một thị trấn khoảng 400 nghìn dân.



Hình 5.4. Sản xuất axetylen từ hydrocacbon theo công nghệ lò hồ quang điện

5.4.2.2. Các quá trình Plasma

Nhiệt độ cao cần cho quá trình sản xuất axetylen có thể đạt được nhờ plasma nhiệt, bằng cách sử dụng hồ quang hoặc các hệ thống cao tần. Trong các hệ hồ quang, quá trình ion hoá khí (argon, hydro...) đạt được nhờ dẫn dòng khí này qua hồ quang điện, được mồi lửa và duy trì giữa catôt phát xạ nhiệt và anôt (thường là vòi phun). Trong các hệ cao tần, khí bị ion hoá nhờ đưa qua một ống làm bằng oxyt silic được đặt trong cuộn solenoid tải dòng điện tần số cao, thường là từ 5 ÷ 60 MHz. Một số nhà máy sử dụng công nghệ này đã được thử nghiệm ở Mỹ, Nga và Tây Đức.

Nguyên liệu cho các quá trình này rất đa dạng, có thể từ metan tới dầu thô, và thậm chí cả than đá. Nếu đi từ than đá, để sản xuất 1 tấn axetylen cần sử dụng 2,5 tấn than và 8000 kW giờ điện.

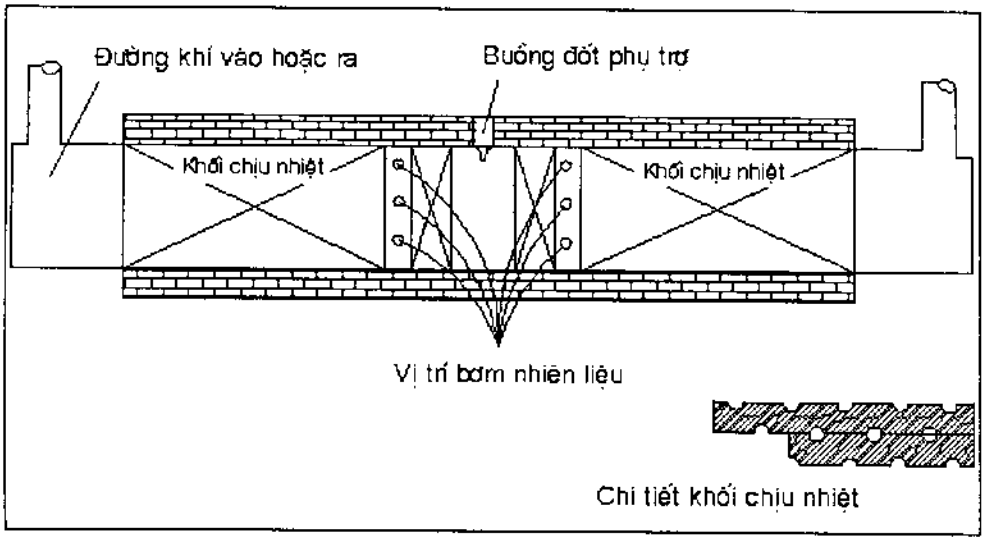
5.4.3. Sản xuất axetylen từ hydrocacbon - Quá trình cấp nhiệt gián tiếp

5.4.3.1. Công nghệ Wulff

Kể từ khi nhà máy đầu tiên được xây dựng năm 1952 tại Maywood, California, với năng suất 500 tấn/ năm do Wulff-Acetylene Company thiết kế, công nghệ này đã

phát triển rất mạnh ở Mỹ và Tây Âu. Tuy nhiên, hiện nay, vì những lý do kỹ thuật liên quan tới vấn đề tạo ra lượng quá lớn muội than, và vì những lý do kinh tế nảy sinh từ giá thành ngày càng tăng của naphtha, phần lớn các nhà máy hoạt động theo công nghệ này đã phải đóng cửa.

Lò phản ứng Wulff (hình 5.5) có kết cấu từ những mảnh carborundum (hình thành từ quá trình nấu chảy cốc và cát trong lò điện), có khoan những lỗ nhỏ cho phép khí lưu thông.



Hình 5.5. Lò phản ứng Wulff

Lò này được bao bọc bằng một lớp gạch chịu lửa và bên ngoài được bảo vệ bằng một lớp vỏ kim loại. Lò vận hành theo chu trình khép kín. Khối vật liệu chịu nhiệt đầu tiên được đun nóng nhờ đốt cháy nhiên liệu trong không khí. Nhiên liệu này có thể chính là nguyên liệu cho phản ứng hoặc là các nhiên liệu khác. Các hydrocacbon cần được cracking sau đó sẽ được phân huỷ nhờ quá trình hấp thụ nhiệt giữ lại trong lò từ giai đoạn trước. Buồng khí nằm ở hai đầu lò là nơi dẫn khí vào và thu hồi khí tạo ra trong quá trình cracking. Các cửa cấp nhiên liệu được bố trí ở trung tâm lò, và một thiết bị đốt cháy được thiết kế tại đây để khơi mào quá trình cháy khi hệ thống mới bắt đầu khởi động.

Chu trình làm việc của lò Wulff gồm có bốn giai đoạn như sau:

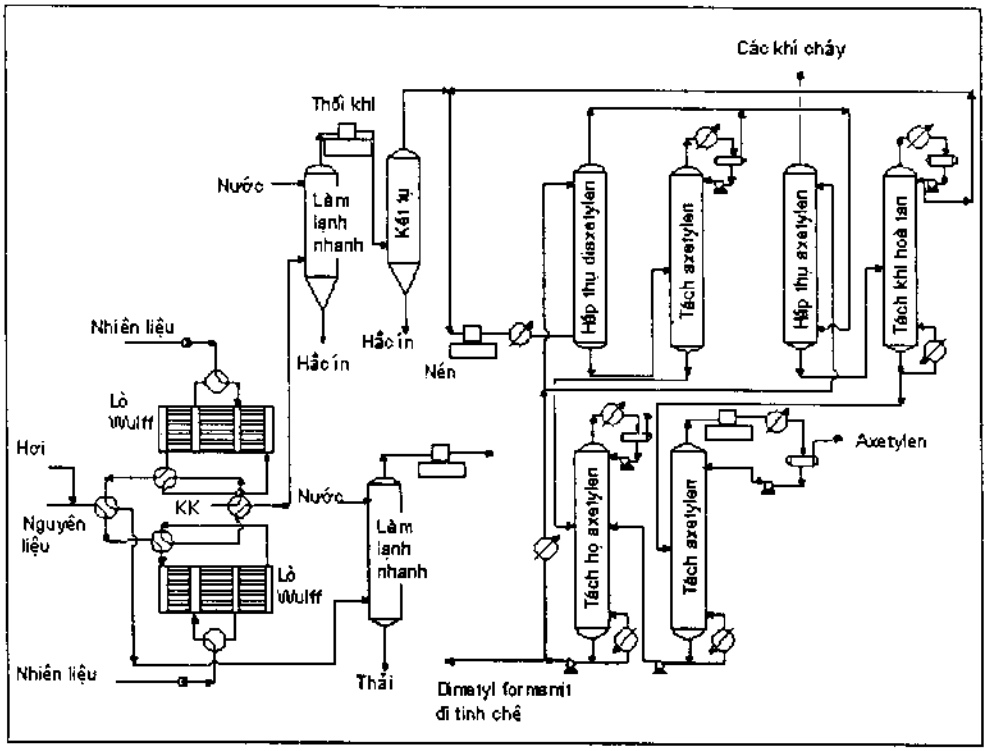
▪ Giai đoạn đun nóng: Không khí được đưa vào lò từ một cửa nhất định (ví dụ, bên phải), được đun nóng nhờ tiếp xúc với lớp gạch chịu lửa có nhiệt độ 980 ÷ 1100°C, và di chuyển đến buồng phun nhiên liệu. Quá trình cháy làm tăng nhiệt độ của buồng tới 1200 ÷ 1370°C. Khí ra khỏi lò ở cửa trái có nhiệt độ 315°C sau khi đã đốt nóng khối vật liệu chịu lửa ở khu vực này.

▪ Giai đoạn cracking: Nguyên liệu đã được hoá hơi và đưa vào lò từ cửa trái và di chuyển về phía phải, đến khu vực trung tâm, tại đây hơi được nâng nhiệt lên 1200 ÷ 1370°C. Khí cracking thoát ra ở cửa phải có nhiệt độ 315°C. Thời gian lưu khoảng 0,1 giây.

▪ Giai đoạn đun nóng: Giai đoạn này hoàn toàn tương tự như giai đoạn 1, nhưng các dòng lưu chất di chuyển theo hướng ngược lại.

▪ Giai đoạn cracking: Giai đoạn này hoàn toàn tương tự như giai đoạn 2, nhưng các dòng lưu chất di chuyển theo hướng ngược lại.

Toàn bộ chu trình kéo dài trong khoảng 1 phút. Lượng cacbon ngưng tụ sẽ được loại bỏ trong giai đoạn đun nóng nhờ quá trình cháy. Cracking có thể tiến hành ở điều kiện chân không (50 kPa) hoặc có mặt hơi nước.



Hình 5.6. Sơ đồ quá trình sản xuất axetylen theo công nghệ Wulff

Các khí được làm lạnh nhanh ngay tại cửa lò bằng nước hoặc hỗn hợp nước/hydrocacbon, loại bỏ nhựa và nén trước khi được chuyển tới khu vực tinh chế. Phân xưởng này được thiết kế để loại bỏ các đồng đẳng axetylen, ví dụ diaxetylen, nhờ xử lý bằng dung môi (ví dụ dimetyl formamit). Sau đó, axetylen sẽ được hấp thụ chọn lọc và tách khỏi các khí nhẹ dùng làm nhiên liệu đốt hoặc nguồn hydro. Tháp

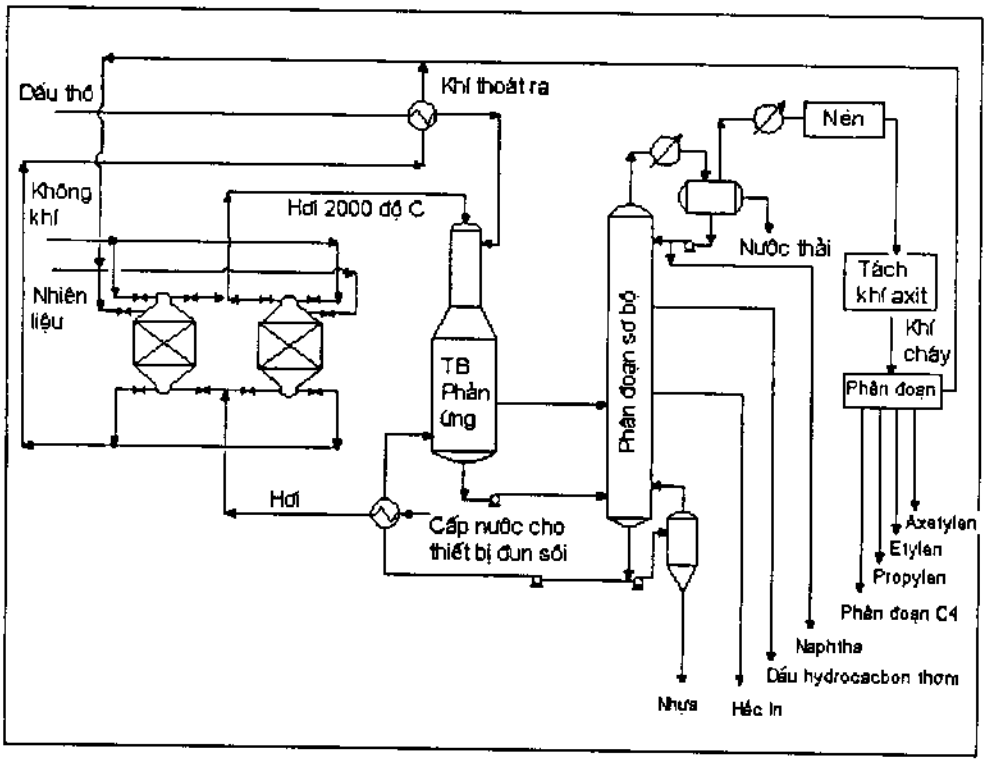
ổn định sẽ tiếp tục loại bỏ những lượng vết CO, etylen, metan, hydro cuối cùng. Sau khi axetylen được tách ra nhờ quá trình đun nóng, dung môi hấp thụ được tái sinh nhờ quá trình phân tách các metylaxetylen và nhiều sản phẩm nặng khác. Tuỳ theo yêu cầu, etylen có thể được thu hồi từ khí ra khỏi thiết bị hấp thụ axetylen nhờ kỹ thuật hoá lỏng nhiệt độ thấp hoặc bằng phương pháp hấp thụ. Toàn bộ chu trình công nghệ được minh hoạ trên hình 5.6.

Các nguyên liệu sử dụng cho quá trình này có thể từ etan tới diezen. Nguyên liệu được ưa chuộng nhất ngày nay cho các quá trình có tính kinh tế cao, đó là etan.

5.4.3.2. Công nghệ Kureha

Công nghệ cracking hơi dầu thô Kureha được xây dựng trên cơ sở kết hợp với Union Carbide để sản xuất etylen. Bằng cách tiến hành quá trình phản ứng ở điều kiện nhiệt độ rất cao và thời gian tiếp xúc rất ngắn (0,003 ÷ 0,01 giây), có thể thu được axetylen và etylen với hàm lượng xấp xỉ nhau từ những một số loại nguyên liệu dầu thô khác nhau. Trong trường hợp này, nhiệt độ ở cửa ra của thiết bị phản ứng trước khi được làm lạnh nhanh là 1150°C.

Hình 5.7 đưa ra hình ảnh minh hoạ sơ đồ dòng của công nghệ Kureha. Dầu thô sau khi được gia nhiệt tới 300°C nhờ trao đổi nhiệt với khí khói lò, được đưa vào



Hình 5.7. Sơ đồ công nghệ Kureha sản xuất axetylen

thiết bị phản ứng. Hơi quá nhiệt 2000°C sẽ được đưa vào ở đỉnh của thiết bị này. Hơi này được tạo ra từ hai lò kiểu tái sinh, có lót trong bằng vật liệu ceramic và chứa các viên đá cuội đã được tẩm một phần oxyt zirconi ở vùng nhiệt độ cao, và tẩm một phần oxyt nhôm ở vùng nhiệt độ thấp. Hơi trong hai thiết bị này lưu chuyển ngược dòng với hỗn hợp không khí/khí đốt. Các vật liệu rắn của một trong hai lò, trước hết, được gia nhiệt nhờ quá trình cháy của khí trong giai đoạn đun nóng. Khi giai đoạn này kết thúc, hỗn hợp khí đốt sẽ được chuyển sang thiết bị thứ hai, trong khi hơi được đưa vào thiết bị thứ nhất, tại đó nó hấp thụ nhiệt từ những viên đá cuội.

Các dòng lỏng và khí thu được sẽ được làm lạnh nhanh và chuyển tới tháp chưng phân đoạn sơ bộ để tách dầu ở đáy (một phần dầu này được sử dụng làm tác nhân làm lạnh nhanh), hắc ín, nhựa than và dầu giàu hydrocacbon thơm lấy ra ở dọc thân tháp. Naphtha và các phân đoạn nhẹ được thu hồi ở đỉnh tháp. Sau khi nén, các quá trình phân đoạn tiếp theo sẽ được thực hiện đối với các sản phẩm nhẹ để đạt được yêu cầu về thành phần giống như sản phẩm của quá trình cracking hơi thông thường. Sự khác biệt duy nhất đó là phân xưởng thu hồi axetylen lớn hơn so với phân xưởng được lắp đặt trong công nghệ cracking hơi.

5.4.4. Sản xuất axetylen từ hydrocacbon - Quá trình tự nhiệt

Các công nghệ này sử dụng quá trình đốt cháy một phần nguyên liệu để cấp nhiệt cho phản ứng. Dải nguyên liệu sử dụng cho quá trình cũng tương đối rộng, từ metan tới các phân đoạn giữa sản phẩm chưng cất dầu thô. Các công nghệ khác nhau chủ yếu ở thiết kế buồng đốt và loại dung môi sử dụng cho quá trình chiết axetylen.

5.4.4.1. Nguyên tắc vận hành

- **Yêu cầu về thiết bị phản ứng:**

▪ Tạo ra được hỗn hợp oxy/nguyên liệu cháy mà không gây ra hiện tượng cháy ngược trở lại trong ống dẫn khí.

▪ Tạo ra ngọn lửa cháy ổn định nhờ điều chỉnh tốc độ dòng khí.

▪ Ngăn ngừa sự ngưng tụ cacbon trên tường lò bằng cách dẫn hơi vào ở một số vị trí đặc biệt trên lò đốt.

▪ Có thể làm lạnh nhanh khí sản phẩm bằng việc phun lưu chất lạnh vào, phân tán dưới dạng các hạt nhỏ mịn.

- **Các bước tinh chế sản phẩm chính:**

▪ Làm lạnh khí nhờ phun lưu chất lạnh (nước hoặc dầu) để lôi cuốn một phần muội cacbon.

▪ Loại bỏ những vết muội cacbon còn sót lại nhờ quá trình lọc hoặc rửa.

▪ Nén khí tới áp suất sao cho áp suất riêng phần của axetylen không vượt quá 0,14 MPa để ngăn ngừa sự phân huỷ gây nổ thành từng cấu tử của axetylen.

▪ Hấp thụ CO_2 bằng dung môi hoặc dung dịch kiềm.

▪ Loại bỏ các hydrocacbon chưa chuyển hoá.

▪ Hoà tan chọn lọc axetylen và nhả hấp phụ tách axetylen.

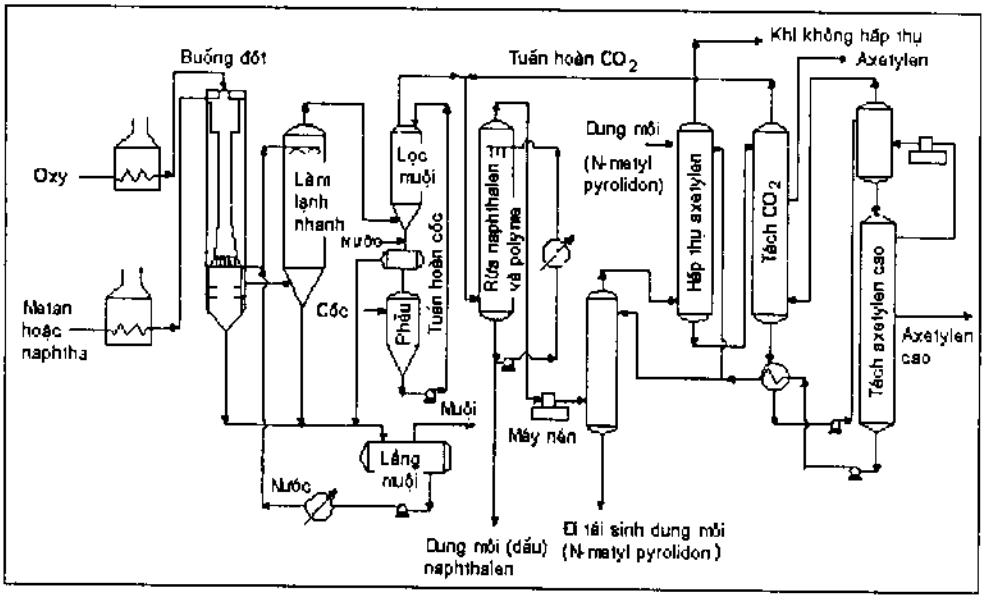
▪ Thu hồi axetylen hoặc hydro từ các sản phẩm phụ của quá trình.

▪ Tái sinh các dung môi đã sử dụng.

5.4.4.2. Các quá trình công nghiệp

● **Công nghệ BASF (hình 5.8)**

Hydrocacbon (metan hoặc naphtha) và oxy được gia nhiệt trước khi đưa vào buồng đốt, nơi mà tại đó sau khi đưa qua ống venturi, chúng được dẫn vào thiết bị đốt gắn hàng trăm ống dẫn.

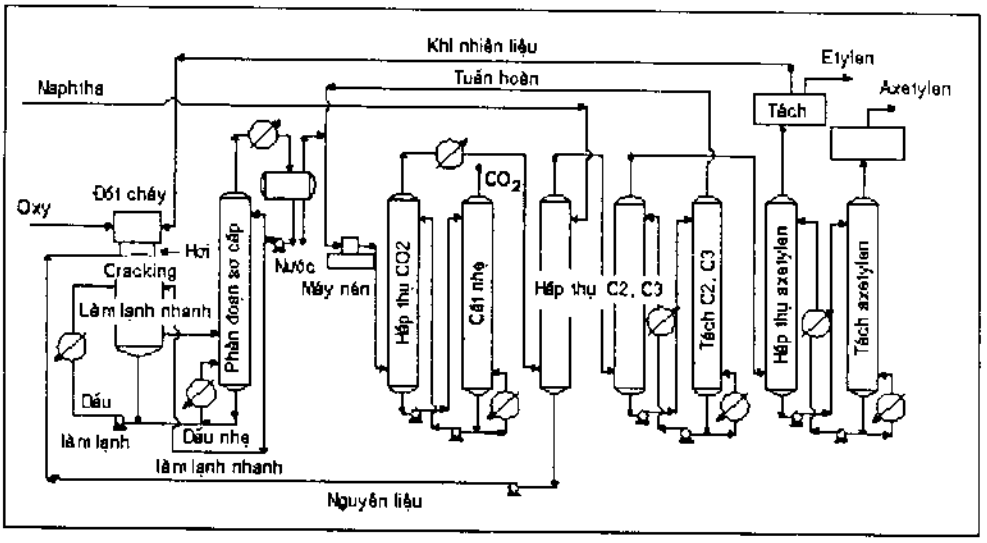


Hình 5.8. Công nghệ BASF tự nhiệt sản xuất axetylen

Một lượng nhỏ oxy được dẫn vào ngược chiều để đảm bảo độ ổn định của ngọn lửa. Tỷ lệ oxy/hydrocacbon được điều chỉnh sao cho khoảng 1/3 hydrocacbon sẽ bị đốt cháy, phần còn lại sẽ là nguyên liệu cho cracking. Khí tạo thành được làm lạnh nhanh bằng nước ở khu vực buồng đốt sao cho đạt hiệu suất axetylen cao nhất. Cốc tạo thành được lấy ra và phân tách. Sau khi rửa bằng dầu, tách bỏ các polyme và naphthalen, dòng khí được nén và chuyển đến khu vực chiết bằng dung môi *N*-metylpyrolidon.

● **Công nghệ Hoechst HTP (hình 5.9)**

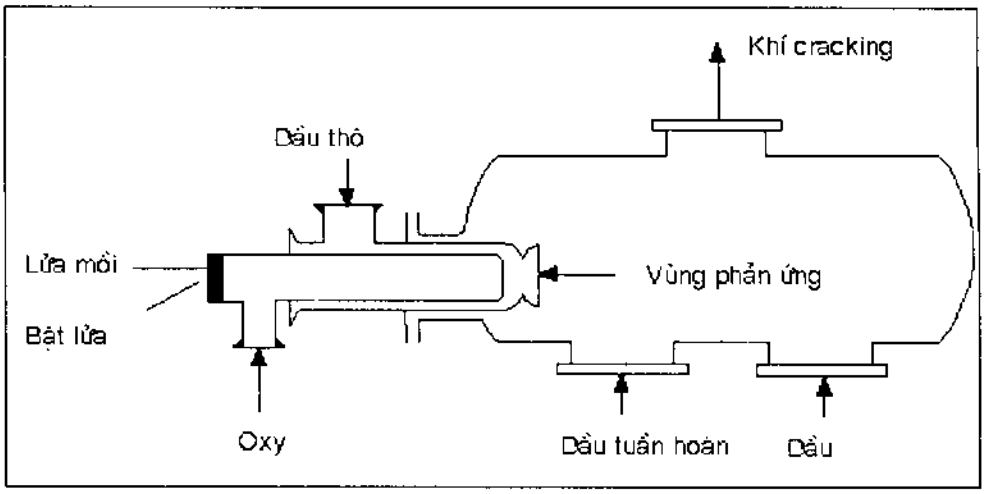
Công nghệ HTP (nhiệt độ cao) sử dụng thiết bị đốt, tại đó, quá trình cháy của khí cracking (CO, H_2, CH_4) với oxy làm tăng nhiệt độ của buồng tới 2700°C. Tại cửa vào của thiết bị phản ứng cracking, hơi được dẫn vào để làm giảm nhiệt độ dòng khí xuống 2300°C. Sau đó, naphtha được phun vào dòng khí cháy nóng này dẫn đến quá trình nhiệt phân, làm giảm nhiệt độ dòng ra thiết bị phản ứng xuống 1300°C. Sau khi tiếp xúc trong vòng 0,002 ÷ 0,003 giây, các khí được làm lạnh nhanh nhờ phun dầu được tạo ra trong quá trình phản ứng tuần hoàn trở lại. Nhiệt hấp thụ bởi lưu chất này được sử dụng cho quá trình tạo hơi. Các khí được tách khỏi các phân đoạn nặng, làm lạnh xuống 50°C và nén tới áp suất 3 MPa. Chúng được tách bỏ CO_2 nhờ quá trình hấp thụ và trung hoà sau đó. Sau cùng, các hydrocacbon được chưng tách thành các phân đoạn. Axetylen và etylen được sản xuất với tỷ lệ dao động từ 30/70 đến 70/30.



Hình 5.9. Công nghệ Hoechst HTP tự nhiệt sản xuất axetylen và etylen

● **Công nghệ ngọn lửa chìm BASF (hình 5.10)**

Kỹ thuật ngọn lửa chìm do BASF phát minh chính là tiến bộ mới nhất trong công nghệ tự nhiệt. Giữa dòng hydrocacbon lỏng, một ngọn lửa tạo ra nhiệt độ đủ lớn cho khu vực lân cận tạo điều kiện cho quá trình hình thành các sản phẩm nhẹ, bao gồm cả axetylen. Các khí được làm lạnh nhanh ở vùng lạnh của chất lỏng, và muội cacbon tạo thành được chuyển cùng với hydrocacbon tới buồng đốt. Thiết bị phản ứng có thể vận hành trong điều kiện áp suất với bất kỳ loại hydrocacbon nào mà không tạo ra muội cacbon đáng kể. Điểm yếu của kỹ thuật này đó là rất khó kiểm soát buồng đốt do tốc độ dòng khí quá cao.



Hình 5.10. Sơ đồ buồng đốt ngọn lửa chìm của BASF

5.4.5. Chiết axetylen từ các phân đoạn cracking hơi C2

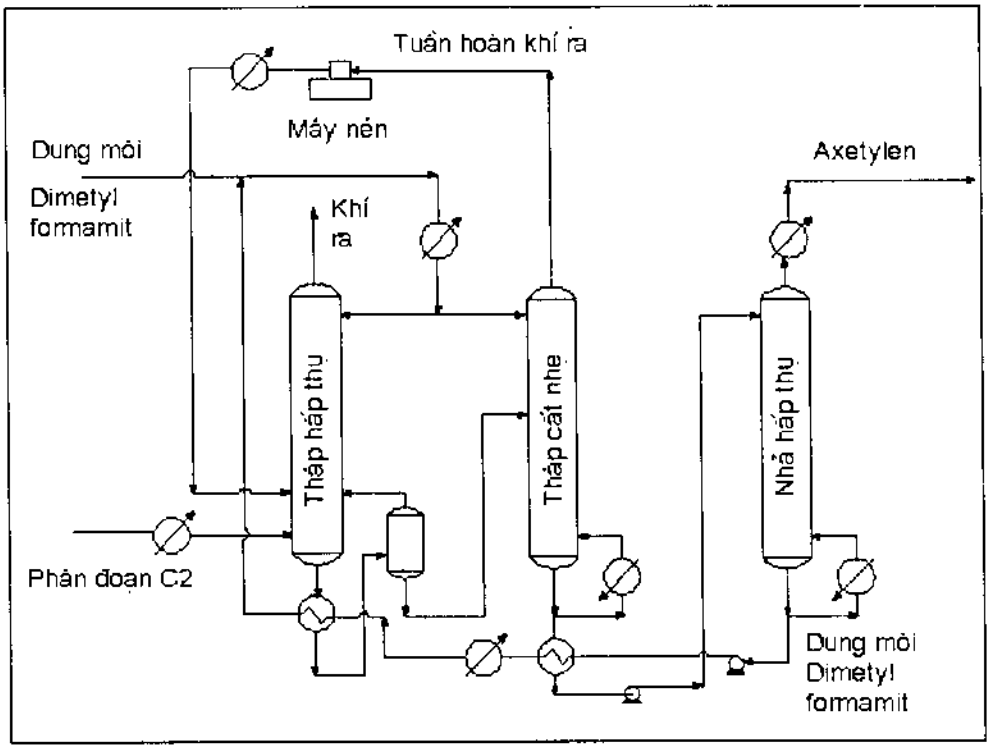
Axetylen cũng có thể được thu hồi từ sản phẩm khí cracking hơi với tỷ lệ 0,5 ÷ 2,5% KL so với nguyên liệu. Hàm lượng này có thể còn cao hơn nếu nguyên liệu nặng hơn. Vì vậy, một loạt các công nghệ đã được nghiên cứu thiết kế để chuyển hoá dầu thô hoặc các phân đoạn nặng phục vụ sản xuất etylen cũng như một lượng đáng kể axetylen. Một trong số các quá trình như vậy là ACR (Thiết bị phản ứng cracking tiên tiến) do Union Carbide, Kureha và Chivoda xây dựng. Trong quá trình này, nguyên liệu được đưa vào thiết bị trong 20 mili giây trong dòng plasma sinh ra nhờ đốt cháy nhiên liệu lỏng hoặc khí với oxy. Hơi quá nhiệt được đưa vào tiếp xúc với sản phẩm của quá trình cháy làm lạnh khí xuống khoảng 2000°C. Hơi này đồng thời cũng giữ vai trò là tác nhân pha loãng hydrocacbon nguyên liệu khi đưa vào thiết bị phản ứng. Các dòng sản phẩm được làm lạnh nhanh nhờ phun dầu nặng. Nếu sử dụng dầu thô Arập, khí sản phẩm tạo thành sẽ chứa 31,8% KL etylen và 4,2% KL axetylen.

Để phân tách axetylen ra khỏi hỗn hợp sản phẩm mà các cấu tử có nhiệt độ sôi chênh lệch nhau quá nhỏ, các đồng đẳng axetylen lại dễ bị polyme hoá, quá trình phân tách không thể thực hiện bằng chưng cất đơn giản hoặc thậm chí siêu phân đoạn. Một phương pháp thay thế khả thi, đó là chiết dung môi, đặc biệt là sử dụng dimetyl formamit.

Về nguyên tắc, sơ đồ dòng của hệ thống chiết tách bao gồm các bước: làm lạnh phân đoạn C2 dạng khí, đưa vào tháp hấp thụ tiếp xúc ngược chiều với dung môi (20

đĩa) vận hành ở áp suất 2 MPa. Dòng chiết gần như có chứa toàn bộ axetylen ban đầu được đưa tới tháp cất nhẹ (25 đĩa), vận hành ở 0,105 MPa để tách bỏ các khí hấp thụ khác. Những khí này sau đó sẽ được nén và tuần hoàn trở lại tháp chiết. Thiết bị nhả hấp thụ (25 đĩa) sau đó sẽ tách dimetyl formamit ở đáy và axetylen ở đỉnh (hình 5.11).

Các nhà bản quyền của công nghệ này gồm có: Linde, Lummus and Monsanto. Các nhà máy này hiện đang vận hành ở Tây Âu và Mỹ.



Hình 5.11. Chiết axetylen từ các phân đoạn C2 sản phẩm cracking hơi

5.5. ỨNG DỤNG CỦA AXETYLEN

Thực tế, một lượng lớn axetylen được sử dụng cho những mục đích phi tổng hợp hoá dầu như hàn, cắt kim loại và sản xuất cacbon làm chổi than cho công nghiệp pin, ăcquy.

Mặc dù axetylen là một hợp chất có khả năng phản ứng rất cao nhờ liên kết 3 trong thành phần cấu trúc, nhưng những ứng dụng của nó đang giảm dần khi các phương pháp sử dụng nguyên liệu etylen, propylen và các hydrocacbon khác ra đời. Tuy nhiên axetylen vẫn có chỗ đứng trong công nghiệp sản xuất vinyl clorua, vinyl axetat, vinyl este, axit acrylic, 1,4-butyndiol và các rượu axetylenic.

Chương 6

OXY HOÁ

6.1. LÝ THUYẾT QUÁ TRÌNH OXY HOÁ

Oxy hoá là quá trình chuyển hoá hợp chất hữu cơ dưới tác dụng của oxy. Đây là quá trình chuyển hoá các hợp chất hữu cơ lớn nhất trong công nghệ tổng hợp hữu cơ hoá dầu. Sản phẩm của quá trình là rượu, aldehyt, xeton, axit cacboxylic, este, nitryl, α-oxyt... là những hợp chất trung gian, monome quan trọng cho các quá trình chuyển hoá khác để sản xuất những sản phẩm có giá trị thực tiễn cao. Oxy hoá là một quá trình đa dạng và phổ biến vì rất nhiều hợp chất hữu cơ có khả năng tham gia chuyển hoá này. Tác nhân oxy hoá rẻ và sẵn có nên hiệu quả kinh tế của quá trình cao hơn so với các phương pháp khác. Chính vì các lý do này mà oxy hoá trở thành một quá trình có ý nghĩa lớn trong tổng hợp hữu cơ hoá dầu.

6.1.1. Phân loại quá trình oxy hoá

Các quá trình oxy hoá được phân loại thành hai nhóm chính: oxy hoá hoàn toàn và không hoàn toàn.

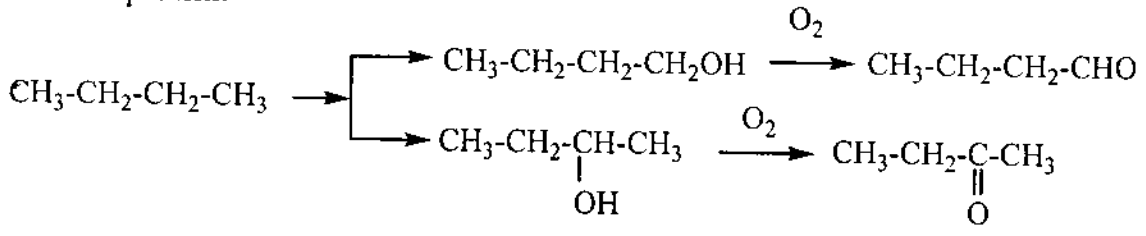
Oxy hoá hoàn toàn là quá trình cháy của các hợp chất hữu cơ tạo sản phẩm cuối là dioxyt cacbon và nước. Quá trình này thực tế chỉ có ý nghĩa về mặt cung cấp năng lượng, còn trong tổng hợp hữu cơ, nó là phản ứng phụ không mong muốn vì làm giảm hiệu suất sản phẩm chính, toả nhiệt mạnh, gây khó khăn cho quá trình kiểm soát các điều kiện công nghệ của quá trình chính.

Oxy hoá không hoàn toàn mới là quá trình mang ý nghĩa quan trọng trong tổng hợp hữu cơ hoá dầu. Nó được chia thành ba nhóm:

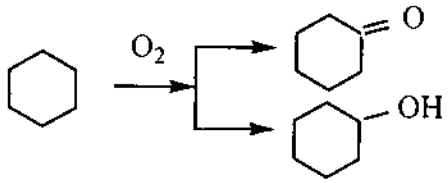
6.1.1.1. Oxy hoá không đứt mạch cacbon

Quá trình này có thể xảy ra tại vị trí C no trong parafin, naphten, olefin, nhánh alkyl của các hydrocacbon thơm, rượu, aldehyt... Ví dụ:

Với parafin:

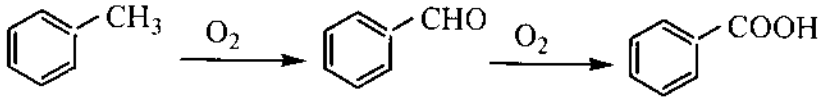


Đối với naphten:

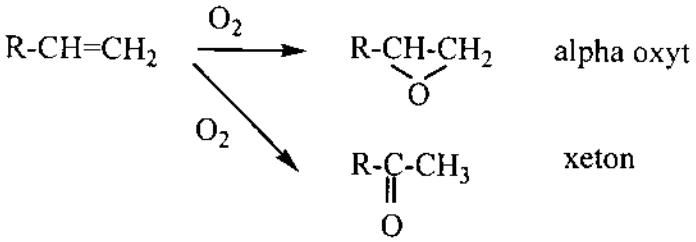


Đối với olefin: $CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow{O_2} CH_2=CH-CHO$

Đối với mạch nhánh alkyl của các hydrocacbon thơm:



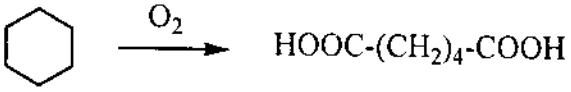
Hoặc, xảy ra tại vị trí nối đôi:



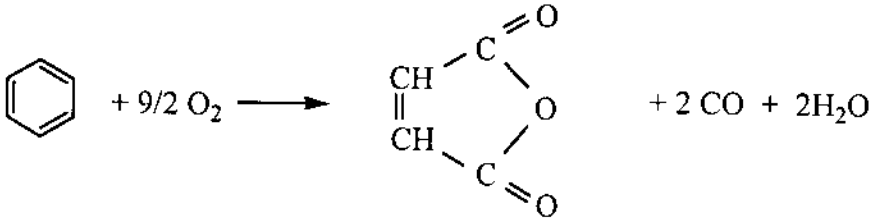
6.1.1.2. Oxy hoá đứt mạch cacbon

Quá trình có thể xảy ra với các parafin, naphten, olefin, hydrocacbon thơm,... làm phân huỷ, phá vỡ các liên kết C–C, C=C, C thơm – C thơm.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + 5/2\ O_2 \longrightarrow 2\ CH_3COOH + H_2O$$



$$R-CH=CH-R' + 2\ O_2 \longrightarrow RCOOH + R'COOH$$



6.1.1.3. Oxy hoá ngưng tụ / kết hợp

Quá trình oxy hoá xảy ra kèm theo sự ngưng tụ/kết hợp với tác nhân phản ứng ban đầu.

$$CH_2{=}CH_2 + CH_3\text{-}COOH + 1/2\,O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH\text{-}O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_3 + H_2O$$

$$2\,RSH + 1/2\,O_2 \longrightarrow RSSR + H_2O$$

$$2\,RH + 3/2\,O_2 \longrightarrow ROOR + H_2O$$

$$RCH_3 + NH_3 + 3/2\,O_2 \longrightarrow RCN + 3\,H_2O$$

6.1.2. Tác nhân oxy hoá

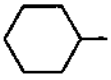
Trong công nghiệp, ưu tiên lựa chọn hàng đầu luôn được dành cho các tác nhân rẻ tiền, sẵn có. Chỉ khi các tác nhân này không phù hợp với quá trình cần thực hiện, người ta mới sử dụng các tác nhân khác.

6.1.2.1. Oxy phân tử

Đây là loại tác nhân oxy hoá phổ biến nhất dùng cho phần lớn các quá trình oxy hoá. Tác nhân này có thể được sử dụng dưới dạng không khí, oxy kỹ thuật hoặc hỗn hợp nitơ-oxy. Các quá trình sử dụng tác nhân không khí thường xảy ra với tốc độ chậm nhưng có thể cải thiện được nhờ tăng nhiệt độ và áp suất. Dạng oxy kỹ thuật thường được sử dụng trong những trường hợp oxy hoá pha khí và sự có mặt của nitơ cản trở quá trình tách sản phẩm.

6.1.2.2. Axit nitric, oxyt nitơ

Chúng là các tác nhân quan trọng thứ hai sau oxy. Tuy nhiên, các tác nhân này thường gây ra phản ứng phụ nitro hoá. Vì vậy, trong công nghiệp, người ta chỉ sử dụng axit nitric với nồng độ loãng 40 - 60% để hạn chế các phản ứng phụ. Ứng dụng chủ yếu của loại tác nhân này là oxy hoá phân huỷ hợp chất vòng, nhân thơm và nối đôi, những quá trình không thể oxy hoá bằng oxy. Ví dụ:



$$\text{-OH} + 4\,HNO_3 \longrightarrow HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH + 2\,N_2O_3 + 3\,H_2O$$

Dinitơ trioxyt sẽ được tận dụng tái sinh lại thành axit nitric nhờ quá trình oxy hoá trong nước hoặc trong dung dịch HNO_3 theo phản ứng sau:

$$N_2O_3 + O_2 + H_2O \longrightarrow 2\,HNO_3$$

6.1.2.3. Hợp chất peroxyt

So với các tác nhân oxy hoá khác, peroxyt là loại tác nhân được ứng dụng muộn hơn trong công nghiệp. Do giá thành cao nên chúng chỉ được sử dụng trong trường hợp các phản ứng không xảy ra dưới tác dụng oxy hoá của oxy hoặc HNO_3. Các hợp chất peroxyt thường được sử dụng dưới ba dạng: peroxyt hydro (H_2O_2),

hydroperoxyt (ROOH) và peraxit (RCOOOH). Ứng dụng phổ biến nhất của chúng là cho quá trình epoxy hoá các hợp chất không no:

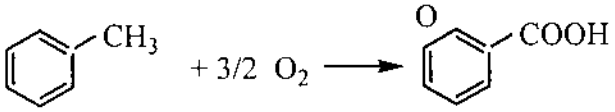
$$-OOH + RCH{=}CH_2 \longrightarrow -OH + R\text{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH\text{-}CH_2}$$

6.1.3. Đặc trưng năng lượng của quá trình oxy hoá

Tất cả các quá trình oxy hoá dùng trong công nghệ tổng hợp hữu cơ hoá dầu đều không thuận nghịch. Đây là một trong những quá trình toả nhiệt mạnh nhất. Hiệu ứng nhiệt tăng theo mức độ sâu của quá trình oxy hoá, đặc biệt là trong quá trình tạo axit cacboxylic và oxy hoá đứt mạch cacbon. Ví dụ:

$$R\text{-}CH_2\text{-}R + 1/2\ O_2 \longrightarrow R\text{-}CH(OH)R \qquad \Delta H = -146 - 188\ kJ/mol$$

$$R\text{-}CH_2\text{-}R + O_2 \longrightarrow R\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}R + H_2O \qquad \Delta H = -355\ kJ/mol$$

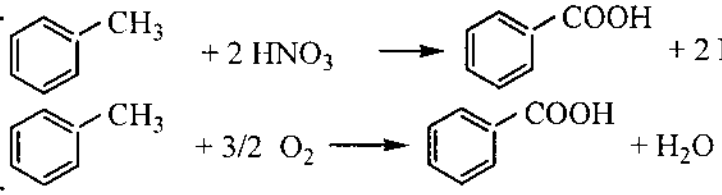


$\Delta H = -567{,}4\ kJ/mol$

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R + 5/2\ O_2 \longrightarrow 2\ R\text{-}COOH + H_2O \qquad \Delta H = -982 \div -1003\ kJ/mol$$

Ngoài ra, hiệu ứng nhiệt còn phụ thuộc tác nhân oxy hoá, được sắp xếp theo thứ tự năng lượng $HNO_3 < O_2 <$ hydroperoxyt / peraxit. Ví dụ:

(I)



$\Delta H = -361\ kJ/mol$

$\Delta H = -567{,}4\ kJ/mol$

(II)

$$RCH{=}CH_2 + H_2O_2 \longrightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{RCH\text{-}CH_2} + H_2O \qquad \Delta H = -210\ kJ/mol$$

$$RCH{=}CH_2 + CH_3COOOH \longrightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{RCH\text{-}CH_2} + CH_3COOH \qquad \Delta H = -210\ kJ/mol$$

$$CH_2{=}CH_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2\text{-}CH_2} \qquad \Delta H = -103{,}3\ kJ/mol$$

6.1.4. Các quá trình oxy hoá

6.1.4.1. Oxy hoá đồng ly theo nguyên tử cacbon no

Đặc điểm của quá trình này là oxy hoá bằng oxy phân tử, chủ yếu tiến hành

trong pha lỏng, theo cơ chế chuỗi gốc, được xúc tiến bằng nhiệt hoặc xúc tác. Sản phẩm của quá trình là các hydroperoxyt, rượu, aldehyt, xeton, axit, anhydric và các hợp chất có chứa các nhóm chức khác. Phần tử hoạt động trung gian là các gốc tự do tại vị trí cacbon ($RC^{\bullet}$) hoặc oxy ($ROO^{\bullet}$, $RO^{\bullet}$).

Cơ chế chuỗi gốc của phản ứng gồm ba giai đoạn:

● Tạo gốc tự do:

Phát sinh chuỗi: Ban đầu gốc tự do được tạo thành nhờ các chất khơi mào như peroxyt hoặc nhờ quá trình oxy hoá các hợp chất hữu cơ, hoặc nhờ phản ứng xúc tác với oxy.

$$RH + O_2 \longrightarrow R^{\bullet} + HOO^{\bullet}$$

$$Co_2^{+} + O_2 \longrightarrow Co_3^{+}\text{-}O\text{-}O^{\bullet}$$

Khi quá trình oxy hoá đã phát triển, gốc tự do còn tạo thành do nhiều phản ứng khác, đó là quá trình phân nhánh chuỗi.

Ở nhiệt độ cao, trong pha khí, phân nhánh chuỗi là phản ứng oxy hoá aldehyt:

$$RCHO + O_2 \longrightarrow R\dot{C}{=}O + HOO^{\bullet}$$

Ở nhiệt độ vừa phải, trong pha lỏng, phân nhánh chuỗi là các phản ứng:

Phân huỷ hydroperoxyt theo hai phản ứng:

$$ROOH \longrightarrow RO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH$$

$$2\,ROOH \longrightarrow ROO^{\bullet} + RO^{\bullet} + H_2O$$

Phân huỷ peraxit: $2\,RCOOOH \longrightarrow RCOO^{\bullet} + HO^{\bullet}$

Phản ứng với xúc tác, đưa kim loại về trạng thái hoá trị cao:

$$ROOH + Co^{2+} \longrightarrow RO + Co^{3+} + HO^{-}$$

$$RCOOOH + Co^{2+} \longrightarrow RCOO^{\bullet} + Co^{3+} + HO^{-}$$

Oxy hoá hydroperoxyt, aldehyt, hydrocacbon bởi kim loại xúc tác:

$$ROOH + Mn^{3+} \longrightarrow ROO^{\bullet} + Mn^{2+} + H^{+}$$

$$RCHO + Mn^{3+} \longrightarrow R\dot{C}{=}O + Mn^{2+} + H^{+}$$

$$RH + Mn^{3+} \longrightarrow \dot{R} + Mn^{2+} + H^{+}$$

● Phát triển chuỗi:

Phát triển chuỗi là quá trình hình thành các sản phẩm phân tử của phản ứng oxy hoá hợp chất hữu cơ và tái tạo gốc tự do để tiếp tục chuỗi phản ứng.

Hydroperoxyt là sản phẩm phân tử được hình thành đầu tiên, theo phản ứng:

$$\dot{R} + O_2 \longrightarrow ROO^{\bullet}$$

$$ROO^{\bullet} + RH \longrightarrow ROOH + \dot{R}$$

Phản ứng giữa gốc peroxyt và hydrocacbon quyết định cấu tạo của hydroperoxyt tạo thành và các sản phẩm tiếp theo. Khả năng phản ứng của nguyên tử hydro trong hydrocacbon tuân theo quy luật bậc 3 > bậc 2 > bậc 1. Nhìn chung, các hydroperoxyt không bền, dễ bị phân huỷ tiếp trong quá trình oxy hoá. Tuy nhiên, các hydroperoxyt bậc 3 bền vững và được coi như là sản phẩm công nghiệp, ví dụ *tert*-butyl hydroperoxyt, hydroperoxyt isopropyl benzen...

Rượu, aldehyt, xeton là các sản phẩm được tạo thành tiếp theo trong quá trình oxy hoá. Chúng được hình thành từ hai nguồn hydroperoxyt và gốc peroxyt. Tỷ lệ giữa hai loại chuyển hoá này phụ thuộc vào các yếu tố như nhiệt độ, pha (lỏng, khí), có hay không có xúc tác...

Trong điều kiện nhiệt độ vừa phải, pha lỏng, không có xúc tác, các sản phẩm được hình thành từ quá trình chuyển hoá hydroperoxyt:

Từ hydroperoxyt bậc 1, quá trình chuyển hoá tạo sản phẩm rượu và aldehyt:

$$RCH_2OOH + \dot{R} \longrightarrow ROH + RCH_2O^{\bullet}$$

$$RCH_2O^{\bullet} + RH \longrightarrow RCH_2OH + \dot{R}$$

$$RCH_2OOH + {}^{\bullet}OH \longrightarrow R\dot{C}HOOH + H_2O$$

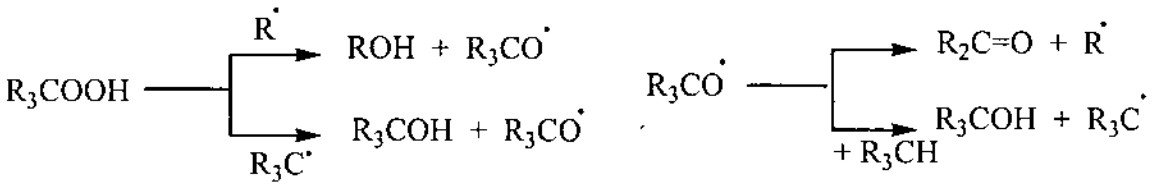
$$R\dot{C}HOOH \longrightarrow RCHO + {}^{\bullet}OH$$

Từ hydroperoxyt bậc 2, rượu và xeton được tạo thành song song với tỷ lệ tương đương:

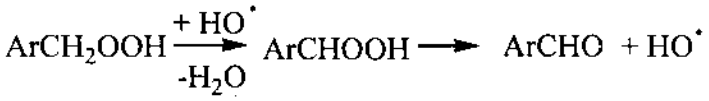
$$\underset{\underset{OOH}{|}}{R\text{-}CH\text{-}R'} \xrightarrow[-H_2O]{+HO^{\bullet}} \underset{\underset{OOH}{|}}{R\text{-}\dot{C}\text{-}R'} \longrightarrow \underset{\underset{O}{\|}}{R\text{-}C\text{-}R'} + HO^{\bullet}$$

$$\underset{\underset{OOH}{|}}{R\text{-}CH\text{-}R'} \xrightarrow[-\underset{\underset{OH}{|}}{RCHR'}]{+R\text{-}\dot{C}H\text{-}R'} \underset{\underset{OH}{|}}{R\text{-}CH\text{-}R'} \xrightarrow[-R\dot{C}HR']{+RCH_2R'} \underset{\underset{OH}{|}}{R\text{-}CH\text{-}R'}$$

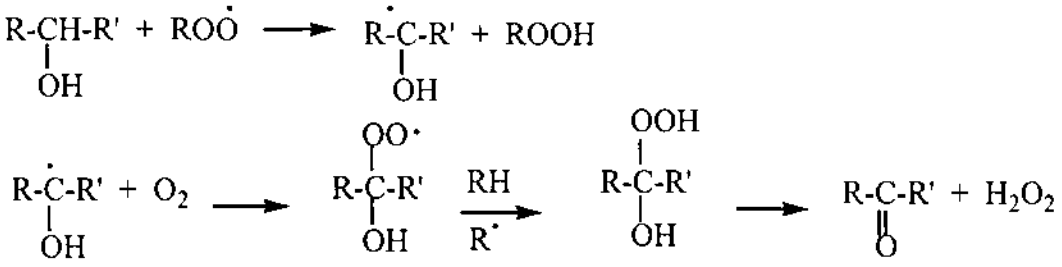
Từ hydroperoxyt bậc 3, trong chuỗi quá trình chuyển hoá sẽ xảy ra đứt mạch cacbon tạo thành không chỉ rượu với cùng số nguyên tử C mà còn tạo thành rượu và xeton mạch ngắn hơn.



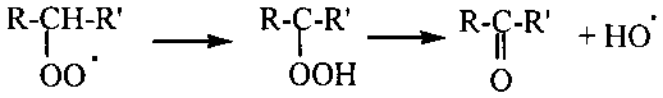
Khi oxy hoá nhóm metyl mạch nhánh của hydrocacbon thơm, sản phẩm chính được tạo thành là aldehyt:



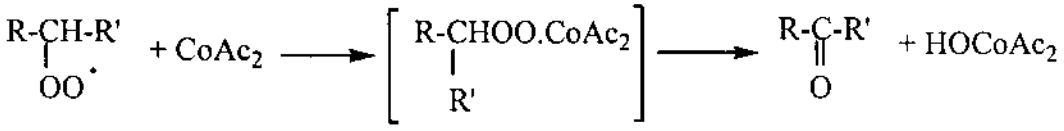
Rượu được tạo thành cũng có khả năng chuyển hoá tiếp thành xeton theo cách gốc peroxyt tấn công nguyên tử hydro tại cacbon có nhóm OH. Đây cũng là phương pháp sản xuất H_2O_2 chủ yếu hiện nay (trên 95%).



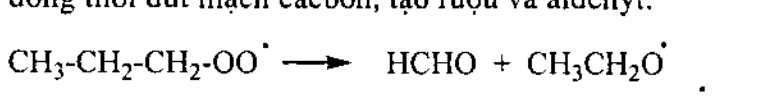
Khi tăng nhiệt độ, một phần sản phẩm sẽ được tạo thành trực tiếp từ gốc peroxyt (thường là bậc 2):

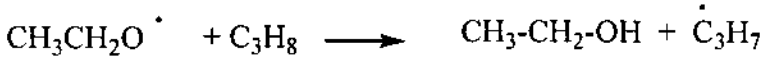


Khi tiến hành phản ứng ở điều kiện pha lỏng, có xúc tác axetat mangan, coban, thì xúc tác sẽ tạo phức với gốc peroxyt:



Khi quá trình được thực hiện ở pha khí, nhiệt độ cao, tất cả các sản phẩm được tạo thành trực tiếp từ gốc peroxyt mà không qua giai đoạn hình thành sản phẩm hydroperoxyt, đồng thời đứt mạch cacbon, tạo rượu và aldehyt.

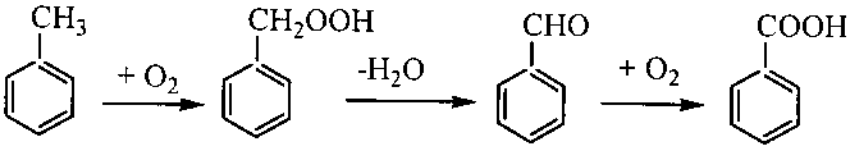




$$CH_3\text{-}\underset{\underset{OO^\bullet}{|}}{CH}\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3CHO + CH_3O^\bullet$$

$$CH_3O^\bullet + C_3H_8 \longrightarrow CH_3\text{-}OH + C_3H_7^\bullet$$

Các sản phẩm tiếp theo của quá trình oxy hoá là các axit cacboxylic. Chúng có thể có cùng số nguyên tử C như trong hydrocacbon ban đầu khi oxy hoá nhóm metyl trong mạch nhánh hydrocacbon thơm (ví dụ toluen) tạo thành hydroperoxyt bậc 1:



Với aldehyt, chúng là các chất dễ bị oxy hoá nhất. Khi oxy hoá sẽ tạo thành gốc axyl, peraxyl và peraxit.

$$RCHO + O_2 \longrightarrow R\text{-}\dot{C}{=}O + HOO^\bullet$$

$$R\text{-}\dot{C}{=}O + O_2 \longrightarrow R\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}OO^\bullet$$

$$R\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}OO^\bullet + RH \longrightarrow R\underset{\underset{O}{\|}}{C}OOH + R^\bullet$$

Trong công nghiệp, peraxit phản ứng với aldehyt tạo thành hợp chất trung gian peroxyt và chuyển hoá thành axit:

$$CH_3COOOH + CH_3CHO \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}OO\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}CH_3 \longrightarrow 2\,CH_3COOH$$

Khi oxy hoá parafin, naphten, hydrocacbon thơm có mạch nhánh chứa nhiều hơn 1 C sẽ tạo thành hydroperoxyt bậc 2 và tiếp tục tạo xeton. Tuy nhiên các xeton này dễ bị oxy hoá hơn cả các hydrocacbon ban đầu và chủ yếu đứt liên kết C-H tại vị trí Cα so với nhóm cacbonyl, hình thành nên gốc α–xeto alkyl. Gốc này tiếp tục được oxy hoá thành gốc α-xeto peroxyt và α-xeto hydroperoxyt:

$$RCH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}R' + R\text{-}\underset{\underset{^\bullet OO}{|}}{CH}\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}R' \longrightarrow R\text{-}CH\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}R' + R\text{-}\underset{\underset{HOO}{|}}{CH}\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}R'$$

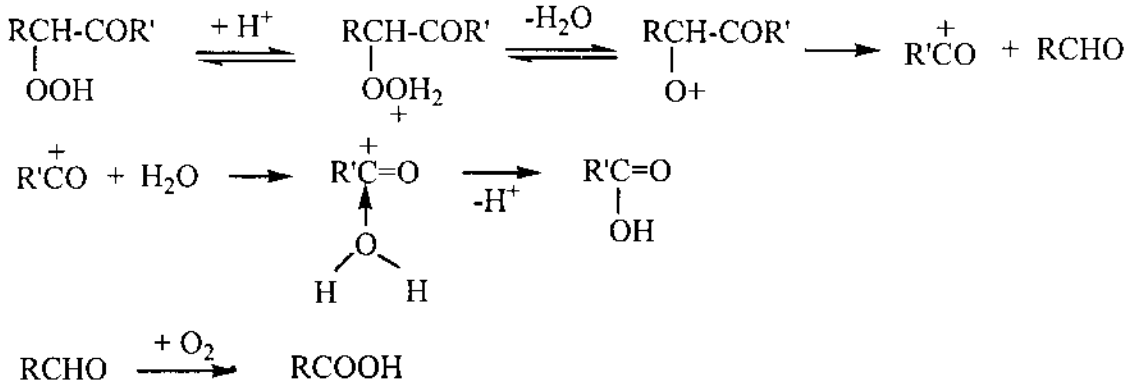
alpha-xeto alkyl alpha-xeto hydroperoxyt

$$R\text{-}\dot{C}H\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}R' + O_2 \longrightarrow R\text{-}\underset{\underset{^\bullet OO}{|}}{CH}\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}R'$$

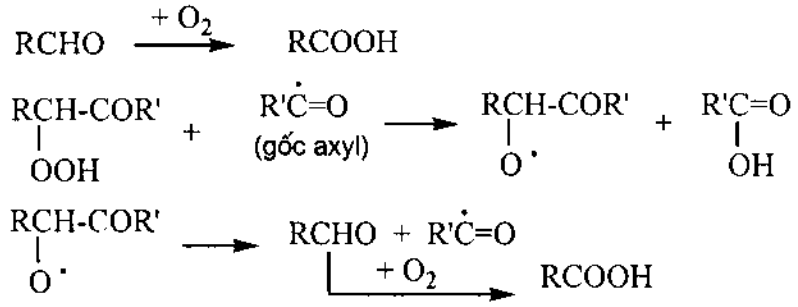
alpha-xeto peroxyt

α-xeto hydroperoxyt chuyển hoá tạo thành axit đứt mạch C (axit có số nguyên tử C nhỏ hơn hydrocacbon ban đầu) theo cơ chế ion (tự xúc tác) hay cơ chế gốc như sau:

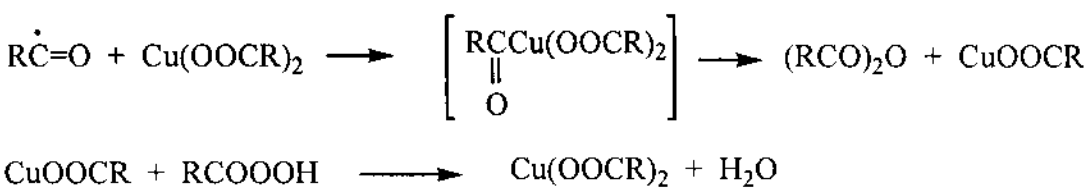
Cơ chế ion:



Cơ chế gốc:



Khi tiến hành oxy hoá trong điều kiện có mặt hỗn hợp xúc tác $CoAc_2$ hoặc $MnAc_2$ với muối đồng, sản phẩm hình thành sẽ là các anhydrit:



- Đứt chuỗi:

Đứt chuỗi trong quá trình oxy hoá có thể xảy ra do những yếu tố khác nhau, và phụ thuộc vào điều kiện tiến hành phản ứng. Nếu quá trình thực hiện trong pha khí, các gốc tự do va đập vào thành thiết bị và bị hấp phụ lên đó. Trong trường hợp tiến hành phản ứng trong pha lỏng, do liên kết hydro, xảy ra đứt chuỗi bình phương ở các gốc giàu nhất trong hỗn hợp phản ứng, tạo sản phẩm phân tử. Và một yếu tố quan trọng khác có tác động làm đứt chuỗi phản ứng, đó là các chất hãm. Khi quá trình

oxy hoá ở trạng thái dừng, vận tốc đứt chuỗi bằng vận tốc tạo gốc tự do từ phản ứng phân nhánh.

6.1.4.2. Oxy hoá xúc tác dị thể

Quá trình này thường xảy ra khi oxy hoá olefin theo nguyên tử C no, oxy hoá các hydrocacbon thơm thành các anhydrit vòng, oxy hoá amonoli (amoxy hoá) và oxy hoá trực tiếp etylen thành oxyt etylen.

Xúc tác cho quá trình này có thể là các kim loại như Cu, Ag. Các oxyt kim loại như CuO, Cu_2O, V_2O_5 cũng có khả năng xúc tác cho quá trình này. Loại xúc tác thứ ba là hỗn hợp oxyt và muối của kim loại chuyển tiếp như $ZnO.V_2O_5$, $CoO.WO_3$, $Bi_2O_3.MoO_3$. Các xúc tác này có thể dùng ở dạng phoi, lưới (Cu), hạt (V_2O_5) hoặc được mang trên các chất mang (Ag, CuO, hỗn hợp muối).

Giai đoạn đầu tiên trong quá trình oxy hoá xúc tác dị thể là hấp phụ các tác nhân lên xúc tác. Trên xúc tác kim loại, oxy hấp phụ rất nhanh lên bề mặt xúc tác, sau đó xâm nhập xuống phía dưới chậm hơn và chuyển thành hấp phụ hoá học. Kim loại cho điện tử, chuyển oxy hấp phụ sang dạng ion gốc:

$$Ag + O_2 \longrightarrow \overset{+}{Ag}\text{-}\overset{-}{O}\text{-}O^{\bullet} \xrightarrow{+Ag} 2\,\overset{+}{Ag}\text{-}\overset{-}{O}^{\bullet}$$

Trên xúc tác oxyt kim loại và muối, quá trình hấp phụ oxy xảy ra tương tự trên các ion kim loại. Các ion kim loại bị oxy hoá chuyển sang trạng thái hoá trị cao.

Với các hydrocacbon, quá trình hấp phụ lên xúc tác kim loại yếu và xảy ra thuận nghịch, hấp phụ lên các oxyt kim loại và muối bền vững hơn. Để tạo liên kết, olefin cho điện tử và chuyển về trạng thái ion gốc, còn kim loại bị khử về trạng thái hoá trị thấp.

$$Me^{(n+1)+} + CH_2{=}CH\text{-}CH_3 \longrightarrow Me^{n+}\text{-}CH_2\text{-}{}^{+}\dot{C}H\text{-}CH_3$$

Để giải thích về sự hấp phụ và hình thành sản phẩm trong quá trình oxy hoá xúc tác dị thể, có hai loại cơ chế được sử dụng:

Cơ chế 1: Hydrocacbon từ môi trường phản ứng được hấp phụ lên bề mặt đã bị oxy hoá của xúc tác trước hết tại vị trí ion gốc oxy, sau đó sẽ tương tác và tạo sản phẩm oxy hoá. Ví dụ trong quá trình tổng hợp oxyt etylen trên xúc tác bạc:

$$\overset{+}{Ag}\text{-}\overset{-}{O}\text{-}O^{\bullet} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow Ag\text{-}O\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2 \longrightarrow \overset{+}{Ag}\text{-}\overset{-}{O}^{\bullet} + \underset{\diagdown\ \diagup}{CH_2\text{-}CH_2}\ O$$

Cơ chế 2: Hydrocacbon đã hấp phụ lên ion kim loại sẽ bị oxy hoá bởi oxy của mạng lưới xúc tác. Khi đó, kim loại sẽ bị khử về trạng thái hoá trị thấp và sau đó tác dụng với oxy để trở về trạng thái ban đầu. Trong phản ứng sau, K: ký hiệu xúc tác.

$$2\,KO + CH_2{=}CH\text{-}CH_3 \longrightarrow 2\,K + CH_2{=}CH\text{-}CHO + H_2O$$

$$2\,K + O_2 \longrightarrow 2\,KO$$

6.1.4.3. Oxy hoá xúc tác phức kim loại

Quá trình thường xảy ra với phản ứng oxy hoá theo nối đôi, chia thành hai nhóm epoxy hoá và oxy hoá tạo các hợp chất cacbonyl este.

- Epoxy hoá hợp chất không no sản xuất α-oxyt:

Trước đây α-oxyt được sản xuất từ peraxit và peroxyt hydro nhưng giá thành sản xuất rất cao. Ngày nay, nguồn cung cấp chính loại hợp chất này là các quá trình oxy hoá olefin.

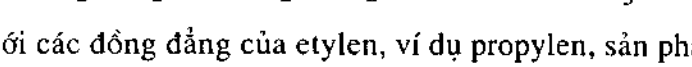
Xúc tác cho các quá trình này là muối, phức kim loại chuyển tiếp như Mo, V, W, Ti..., trong đó, sử dụng phổ biến nhất là phức của Mo.

Trong quá trình oxy hoá, hydroperoxyt ban đầu sẽ chuyển hoá thành rượu có gốc chính là hydroperoxyt này. Rượu tiếp tục được dehydrat hoá thành olefin. Vì vậy, hydroperoxyt sẽ được lựa chọn phù hợp để có thể tận dụng được olefin này. Các hydroperoxyt thường sử dụng là các hydroperoxyt của etylbenzen, isobutan và isopentan, những hợp chất sau khi chuyển hoá sẽ tạo ra các olefin có giá trị như styren, isobuten, isopren. Các olefin sử dụng cho quá trình oxy hoá thường là các propylen và các đồng đẳng của etylen dễ epoxy hoá.

- Oxy hoá kết hợp:

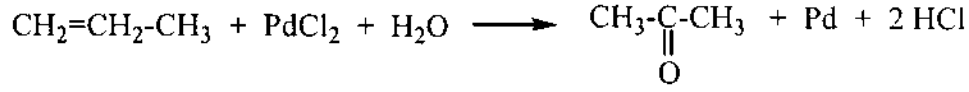
Mục đích chính của quá trình này là sản xuất các hợp chất cacbonyl, este (như vinyl axetat) trên cơ sở xúc tác clorua paladi. Trong môi trường axit, xúc tác sẽ có dạng phức H_2PdCl_4.

Phản ứng xảy ra dựa trên tương tác giữa olefin và xúc tác cloruapaladi:



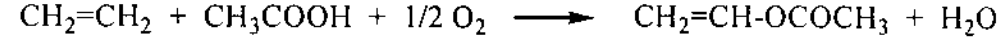
$$CH_2{=}CH_2 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2\,HCl$$

Với các đồng đẳng của etylen, ví dụ propylen, sản phẩm sẽ là dạng xeton:



$$CH_2{=}CH_2{-}CH_3 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + Pd + 2\,HCl$$

Khi oxy hoá kết hợp etylen với axit axetic, sản phẩm của quá trình là vinyl axetat.



$$CH_2{=}CH_2 + CH_3COOH + 1/2\,O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}OCOCH_3 + H_2O$$

Xúc tác có thể sử dụng là hỗn hợp $PdCl_2$, $CuCl_2$ trong pha lỏng, hoặc Pd mang trên chất mang SiO_2, Al_2O_3 tiến hành trong pha khí.

Cơ chế của quá trình oxy hoá nối đôi xúc tác phức kim loại để tạo hợp chất cacbonyl gồm các giai đoạn sau:

Olefin tạo phức với xúc tác $PdCl_2$ trong môi trường axit clohydric:

$$CH_2{=}CH_2 + PdCl_2 + 2\,HCl \rightleftharpoons \left[PdCl_3 \leftarrow CH_2{=}CH_2\right]^- + Cl^- + 2\,H^+$$

Phức tạo thành tham gia phản ứng chuyển vị ngoại phân tử với nước, tạo hợp chất trung gian hoạt động:

$$\left[PdCl_3 \leftarrow CH_2{=}CH_2\right]^- + H_2O \rightleftharpoons \left(HOCH_2CH_2PdCl_2\right)^- + Cl^- + H^+$$

Chuyển hoá hợp chất hoạt động thành hydroxyetyl paladi và tách sản phẩm:

$$\left(HOCH_2CH_2PdCl_2\right)^- + Cl^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3CHO + Pd + H^+ + 2\,Cl^-$$

Kim loại paladi được hoàn nguyên trở lại dạng xúc tác ban đầu nhờ phản ứng oxy hoá bằng $CuCl_2$:

$$Pd + 2\,CuCl_2 \rightleftharpoons PdCl_2 + 2\,CuCl$$

Clorua đồng I được tái sinh bằng oxy hoá trong dòng oxy không khí có mặt HCl:

$$2\,CuCl + 2\,HCl + 1/2\,O_2 \longrightarrow 2\,CuCl_2 + H_2O$$

Phản ứng tổng của toàn bộ quá trình:

$$CH_2{=}CH_2 + 2\,CuCl_2 + H_2O \xrightarrow{PdCl_2} CH_3CHO + 2\,CuCl + 2\,HCl$$

$$2\,CuCl + 2\,HCl + 1/2\,O_2 \longrightarrow 2\,CuCl_2 + H_2O$$

$$CH_2{=}CH_2 + 1/2\,O_2 \longrightarrow CH_3CHO$$

6.2. CÔNG NGHỆ OXY HOÁ

6.2.1. Oxy hoá hydrocacbon no

Oxy hoá hydrocacbon no là một quá trình không dễ thực hiện trong công nghiệp vì nguyên liệu này rất bền vững, khó bị oxy hoá. Ngoài ra, quá trình tương đối khó kiểm soát vì phản ứng luôn có xu hướng oxy hoá hoàn toàn tạo CO_2 và nước, một quá trình toả nhiệt rất mạnh. Các quá trình oxy hoá trên cơ sở hydrocacbon no trong công nghiệp phổ biến có reforming hơi metan và các hydrocacbon cao hơn để sản xuất hỗn hợp CO và khí tổng hợp, oxy hoá metan sản xuất formaldehyt, oxy hoá butan sản xuất anhydrit maleic, oxy hoá parafin sản xuất hỗn hợp rượu cao, xeton,.... Axetaldehyt, cùng với rất nhiều các sản phẩm chứa oxy khác được sản xuất trong

công nghiệp nhờ quá trình oxy hoá pha hơi các parafin như các butan và hỗn hợp propan/butan hay phổ biến hơn cả là từ xăng nhẹ theo công nghệ Celanese. Một nhà máy với năng suất 90 nghìn tấn/năm đã được xây dựng tại Bishop, Texas năm 1946 nhưng đã đóng cửa sau 26 năm hoạt động.

Hiện nay, quá trình oxy hoá trên cơ sở loại nguyên liệu này còn có ý nghĩa thực tiễn và quan trọng trong công nghiệp, đó là oxy hoá các naphtha sản xuất axit axetic.

Quá trình thường được tiến hành trong pha lỏng, theo cơ chế phản ứng chuỗi gốc tự do, qua giai đoạn tạo hợp chất trung gian hydroperoxyt. Hợp chất hoạt động này sẽ phản ứng và phân ly để tạo ra một loạt các sản phẩm chứa oxy khác nhau. Nguyên liệu càng phức tạp, sản phẩm càng đa dạng.

Cũng giống như trong tất cả các quá trình loại này, nếu là phản ứng tự xúc tác thì giai đoạn cảm ứng tương đối lâu. Để rút ngắn thời gian, người ta thường sử dụng các xúc tác như muối axetat của coban, crom, vanadi hay mangan. Tốc độ oxy hoá tăng theo số nguyên tử C có trong hydrocacbon nguyên liệu và với mức độ thẳng của mạch hydrocacbon. Ví dụ, nếu tốc độ phản ứng với etan là 1 thì với propan giá trị này đạt đến 100, tăng tới 500 đối với *n*-butan, và đạt 1000 với *n*-pentan. Nhiệt độ của quá trình oxy hoá thường duy trì trong khoảng 130 - 200°C, thích hợp nhất là 160 - 180°C. Áp suất được cấp đủ lớn để duy trì môi trường phản ứng trong pha lỏng, hoặc trong khoảng 4 ,5 – 5,5 MPa đối với *n*-butan, 2 - 4 MPa đối với naphtha.

6.2.1.1. Oxy hoá n-butan

n-Butan được chuyển hoá thành axit axetic theo phản ứng tổng sau:

$$C_4H_{10} + 5/2\ O_2 \longrightarrow 2\ CH_3\text{-}COOH + H_2O \qquad \Delta H = -990\ kJ/mol$$

Các sản phẩm phụ tạo thành có thể chia thành hai loại dựa vào nhiệt độ sôi so với nước. Loại có nhiệt độ sôi thấp hơn nhiệt độ sôi của nước như etyl axetat, metyl etyl xeton, metyle vinyl xeton...và loại có nhiệt độ sôi cao hơn như các axit formic, propionic, acrylic, butyric, sucxinic, dimetyl glyoxal, axetyl axeton, axetonyl axeton, butyrolacton...

Các nhà thiết kế công nghệ chính cho quá trình này là Celanese, với nhà máy đầu tiên xây dựng tại Pampa, Texas năm 1952 với năng suất 230 nghìn tấn/năm, Hüls, với nhà máy ở Marl 40 nghìn tấn/năm nhưng đến nay đã đóng cửa. Công nghệ Celanese liên quan đến quá trình oxy hoá sử dụng xúc tác muối Co hoặc Mn, và trong công nghệ Hüls, quá trình tiến hành không cần xúc tác. Các nhà cung cấp bản quyền khác có thể kể đến là Distillers, Union Carbide...

6.2.1.2. Oxy hoá xăng nhẹ

Quá trình này do hãng Distillers thiết kế và được BP Chemicals đưa vào công nghiệp hoá ở Saltend (Anh) với công suất 190 nghìn tấn/năm, ở Yerevan (Nga) với công suất 35 nghìn tấn/năm, được Rhône-Poulenc phát triển tại Pont de Claix (Pháp) cũng với công suất tương tự, và được Dainippon Chemical xây dựng tại Nhật với năng suất 15 nghìn tấn/năm.

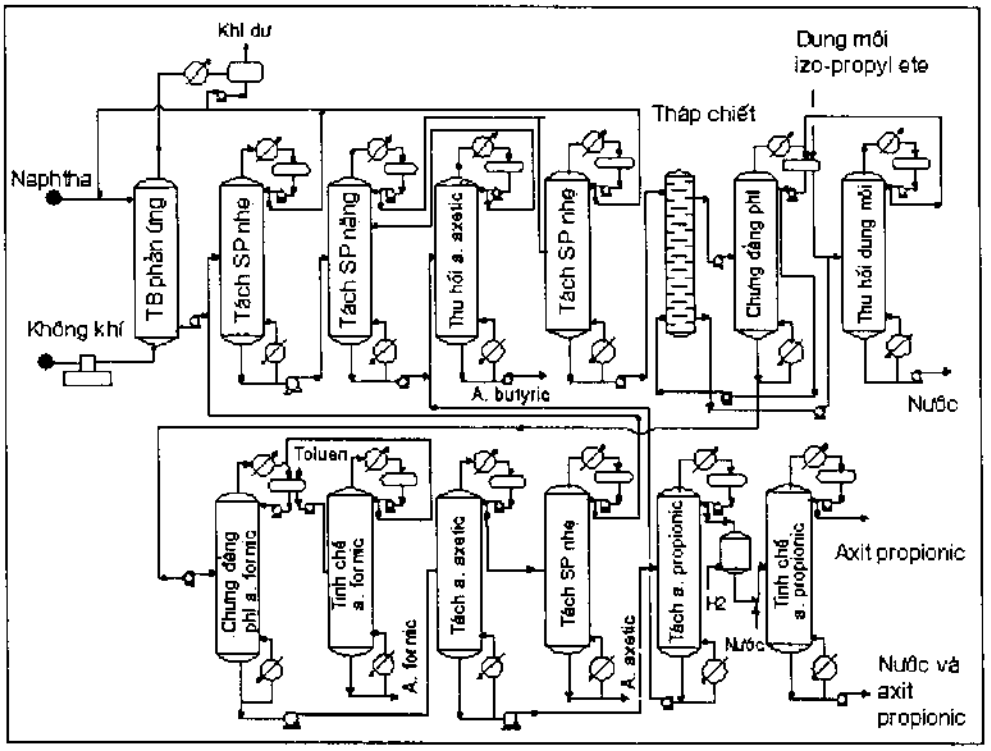
Công nghệ vận hành trên nguyên liệu xăng nhẹ (naphtha) có nhiệt độ sôi trên là 95°C. Quá trình oxy hoá diễn ra với tác nhân oxy hoá là không khí, trong thiết bị phản ứng dạng tháp được thiết kế để đạt được hỗn hợp pha khí và lỏng hiệu quả và đảm bảo kiểm soát nhiệt độ tốt vì phản ứng toả nhiệt rất mạnh ($\Delta H = -420$ kJ/mol oxy chuyển hoá). Hệ thống vận hành với điều kiện công nghệ trung bình: nhiệt độ 180 - 185°C, áp suất 4,5 - 5 MPa, tỷ lệ khối lượng oxy/nguyên liệu tối thiểu 0,5 tại dòng vào thiết bị phản ứng. Nhiệt của phản ứng tách ra được sử dụng cho quá trình sản xuất hơi áp suất thấp. Để chống lại sự ăn mòn của các axit hữu cơ, các thiết bị tại khu vực phản ứng của nhà máy được làm bằng thép không gỉ có chứa titan hoặc niobi (Cr = 18%, Ni = 14,5%, Mo = 2,5%, Ti = 0,3%, Nb = 0,6 – 0,8%) và một phần lớn các thiết bị trong khu vực phân tách được làm bằng đồng.

Ngoài sản phẩm chính là axit axetic, các sản phẩm phụ khác như các axit formic, propionic, butyric và sucxinic cũng được hình thành cùng với CO_2, CO, nước và một loạt các sản phẩm chứa oxy có khối lượng phân tử lớn. Các sản phẩm phụ khác (axit oxalic, glutaric, adipic...) được tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng. Xúc tác được sử dụng cho quá trình là muối coban giúp tăng hiệu suất axit axetic, giảm hiệu suất axit formic và các axit có chứa nhiều nguyên tử C. Bằng cách thay đổi điều kiện phản ứng, có thể thay đổi được thành phần sản phẩm với các loại axit khác nhau. Do đó, trong nhà máy của Rhône-Poulenc, sản phẩm được giới hạn với ba loại axit: formic, axetic và propionic. Về nguyên tắc, các dòng sản phẩm được xử lý qua các bước sau (hình 6.1):

▪ Các sản phẩm khí được làm mát tới nhiệt độ môi trường để ngưng tụ phần lớn các cấu tử khó bay hơi, sau đó tiếp tục làm lạnh xuống dưới 0°C để thu hồi các hydrocacbon chưa chuyển hoá. Một hệ thống trao đổi nhiệt kết hợp với hệ thống tuốc bin giãn nở hạ nhiệt độ thích hợp có thể đưa nhiệt độ xuống thấp đến mức cần thiết mà không cần sử dụng thiết bị làm lạnh đặc biệt.

▪ Các sản phẩm lỏng được xử lý trong một loạt các tháp chưng cất (khoảng 13 tháp). Trước tiên, các sản phẩm nhẹ và sản phẩm nặng được tách riêng. Phần lớn nước được tách bỏ nhờ quá trình chưng đẳng phí với sự có mặt của isopropyl ete. Một công nghệ mới sử dụng toluen được sử dụng để tách và tinh chế axit formic. Các

axit axetic và axit propionic tinh khiết được tách và tinh chế bằng các tháp chưng cất thông thường. Tuy nhiên, trước khi tinh chế, axit propionic được xử lý trong dòng hydro để loại bỏ hoàn toàn các hợp chất không no. Tuỳ từng trường hợp, axit sucxinic có thể được tách ra từ phần cặn bằng quá trình kết tinh.



Hình 6.1. Công nghệ Distillers oxy hoá naphtha sản xuất axit axetic

6.2.2. Oxy hoá olefin

Đây là quá trình oxy hoá xúc tác công nghiệp quan trọng nhất trong tổng hợp hữu cơ và hoá dầu. Những ứng dụng quan trọng của nó là oxy hoá etylen sản xuất etylen oxyt, axetaldehyt, oxy hoá propylen sản xuất axit acrylic, axeton, oxy hoá các olefin cao sản xuất rượu...

6.2.2.1. Oxy hoá etylen sản xuất etylen oxyt

Etylen oxyt ($t_{sôi}$ = 10,7°C) lần đầu tiên được sản xuất công nghiệp theo phương pháp oxy hoá trực tiếp etylen năm 1938 do Union Carbide thực hiện. Hai năm sau, lượng etylen oxyt sản xuất theo công nghệ này đã chiếm đến 10% tổng sản lượng etylen oxyt của Mỹ và kể từ năm 1973, quá trình đã được áp dụng tại hầu hết các nhà máy trên thế giới.

● Phản ứng:

Các phản ứng chính xảy ra trong quá trình gồm:

$$CH_2{=}CH_2 + 1/2\,O_2 \longrightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2\text{-}CH_2} \qquad \Delta H^o_{298} = -105\ kJ/mol$$

$$CH_2{=}CH_2 + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -1330\ kJ/mol$$

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2\text{-}CH_2} + 5/2\,O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -1223\ kJ/mol$$

Tất cả các phản ứng, đặc biệt là hai phản ứng cuối tương ứng với quá trình oxy hoá hoàn toàn etylen và oxyt của nó, thành CO_2 và nước, là các phản ứng toả nhiệt mạnh và triệt để trong điều kiện tổng hợp etylen oxyt. Để định hướng quá trình theo chiều hướng phản ứng thứ nhất, đòi hỏi phải có xúc tác kim loại. Cơ chế định hướng của xúc tác này đã được đề cập trong phần lý thuyết quá trình oxy hoá xúc tác kim loại. Quá trình biến đổi được giả thiết dựa trên sự hấp phụ của etylen trên bề mặt xúc tác, cùng với sự hấp phụ của oxy đã phân ly thành các nguyên tử một phần hoặc hoàn toàn. Theo cơ chế này, hiệu suất tối đa của quá trình là 80% mol.

Với quá trình oxy hoá etylen, cơ chế tạo α-oxyt với sự định hướng của xúc tác kim loại như sau:

$$5\,M + 5\,O_2 \longrightarrow 5\,MO_2$$

$$4\,MO_2 + 4\,CH_2{=}CH_2 \longrightarrow 4\,\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2\text{-}CH_2} + 4\,MO$$

$$4\,MO + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow 2\,CO + 2\,H_2O + 4\,M$$

$$2\,CO + MO_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + M$$

$$5\,CH_2{=}CH_2 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2\text{-}CH_2} + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

- Xúc tác:

Các hệ xúc tác sử dụng cho quá trình này trong công nghiệp hiện nay chủ yếu dựa trên cơ sở bạc kim loại (10 - 15% KL) mang trên chất mang rắn có cấu trúc xốp. Chất mang được sử dụng phổ biến nhất là α-oxyt nhôm, ngoài ra còn có oxyt silic-oxyt nhôm và cacborundum. Xúc tác được bổ sung các kim loại kiềm thổ như Ca, Ba làm tác nhân khơi mào, xúc tiến quá trình và chống lại sự thiêu kết. Một số phụ gia khác như dẫn xuất halogen hữu cơ cũng có thể được bổ sung để làm tăng độ chọn lọc quá trình và giảm các phản ứng cháy. Tuy nhiên, độ chọn lọc của quá trình vẫn thấp hơn 70% và tốc độ giải phóng nhiệt là 500 kJ/mol etylen chuyển hoá.

● Nguyên liệu:

Mức độ tinh khiết của etylen nguyên liệu không gây ảnh hưởng lớn tới quá trình oxy hoá, với điều kiện hàm lượng axetylen, lưu huỳnh và CO không vượt quá 2 ppm mỗi loại. Hiện nay etylen được sản xuất từ quá trình reforming hơi hoàn toàn thoả mãn điều kiện này.

Tác nhân oxy hoá sử dụng cho quá trình có thể là oxy hoặc không khí. Tuy nhiên, dường như sử dụng oxy tinh khiết mang lại hiệu quả kinh tế cao hơn do tránh được sự mất mát các vật liệu trong thành phần khí thải nên tại hầu hết các nhà máy hiện đại, người ta đều sử dụng oxy tinh khiết.

● Các điều kiện vận hành:

Để đạt được hiệu suất tối ưu, nhiệt độ của quá trình phải được duy trì ở 260 ÷ 290°C. Nếu nhiệt độ quá lớn so với các giá trị này thì các phản ứng cháy sẽ xảy ra và khi đó toả nhiệt rất mạnh. Mặc dù các tính toán về nhiệt động học đều chỉ ra rằng, áp suất không ảnh hưởng tới độ chuyển hoá và nhiệt độ phản ứng. Tuy nhiên, áp suất vận hành nên duy trì ở 1 ÷ 3 MPa để làm cho quá trình hấp thụ tiếp theo của oxyt etylen vào nước được dễ dàng. Độ chuyển hoá tăng khi thời gian phản ứng tăng, nhưng để đạt độ chọn lọc cao, các nhà máy công nghiệp đều giới hạn thời gian lưu từ 1 ÷ 4 giây. Tốc độ oxy hoá etylen tỷ lệ với nồng độ oxy. Điều này có nghĩa là tỷ lệ không khí/etylen có ảnh hưởng rất lớn tới độ chuyển hoá và hiệu suất quá trình. Tuy nhiên, trên thực tế, nồng độ etylen tối ưu được xác định bởi giới hạn cháy của hỗn hợp với ôxy hoặc không khí, và bởi lượng olefin mất mát trong dòng khí thải.

Vì rằng, trong các điều kiện bình thường, tỷ lệ hỗn hợp không khí/etylen nằm trong khoảng tự kích nổ từ 2 ÷ 28,6% TT etylen (đối với hỗn hợp không khí và etylen oxyt, giới hạn dưới là 2,5 ÷ 3% TT oxyt, và giới hạn trên gần 100%), nên để duy trì nồng độ etylen dưới 3% TT trong cả hai trường hợp, cần phải sử dụng dòng khí trơ. Sự có mặt của CO_2, có thể tạo ra từ phản ứng cháy trong quá trình oxy hoá, có thể giúp làm giảm vùng bắt cháy của hỗn hợp. Ngày nay, metan ngày càng được sử dụng nhiều cho mục đích này vì nó có nhiệt dung và độ dẫn nhiệt lớn hơn nitơ.

● Sản xuất công nghiệp

Hỗn hợp nguyên liệu (etylen, oxy và khí trơ) sau khi gia nhiệt nhờ trao đổi nhiệt với dòng khí ra được dẫn vào một dãy các thiết bị phản ứng hình ống. Đường kính trong 12 ÷ 50 mm, dài 12 m làm bằng thép không gỉ đặt song song. Dòng kerosen chảy xung quanh phía bên ngoài các ống có nhiệm vụ tách nhiệt phản ứng. Một thiết bị đun sôi phía bên ngoài sẽ tận dụng nhiệt của các dòng kerosen này cho quá trình sản xuất hơi.

Khí sản phẩm được làm mát trong thiết bị trao đổi nhiệt và đi vào tháp hấp thụ bằng nước mềm chứa các vòng đệm làm việc dưới áp suất. Một phần lớn khí ra khỏi tháp hấp thụ có chứa etylen chưa chuyển hoá được tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng.

Dung dịch nước giàu etylen oxyt được đưa đến khu vực tinh chế. Nó được dẫn vào tháp nhả hấp thụ để phân tách etylen oxyt ra ở đỉnh tháp. Dung dịch nước ra ở đáy tháp được tuần hoàn trở lại tháp hấp thụ. Nó có thể được xử lý trong một thiết bị phụ để tách glycol. Dòng sản phẩm đỉnh là oxyt etylen còn lẫn CO_2, axetaldehyt và các vết hydrocacbon được chuyển sang ba tháp chưng cất đặt nối tiếp. Tháp đầu để tách phần nhẹ, tháp thứ hai có khoảng 20 đĩa dùng cho quá trình dehydrat hoá và tháp thứ ba (khoảng 50 đĩa) dùng cho tinh luyện. Sản phẩm của quá trình là etylen oxyt có hàm lượng axetaldehyt thấp, tồn trữ ở dạng lỏng trong các bể chứa dưới áp suất khí nitơ.

- Quá trình công nghệ:

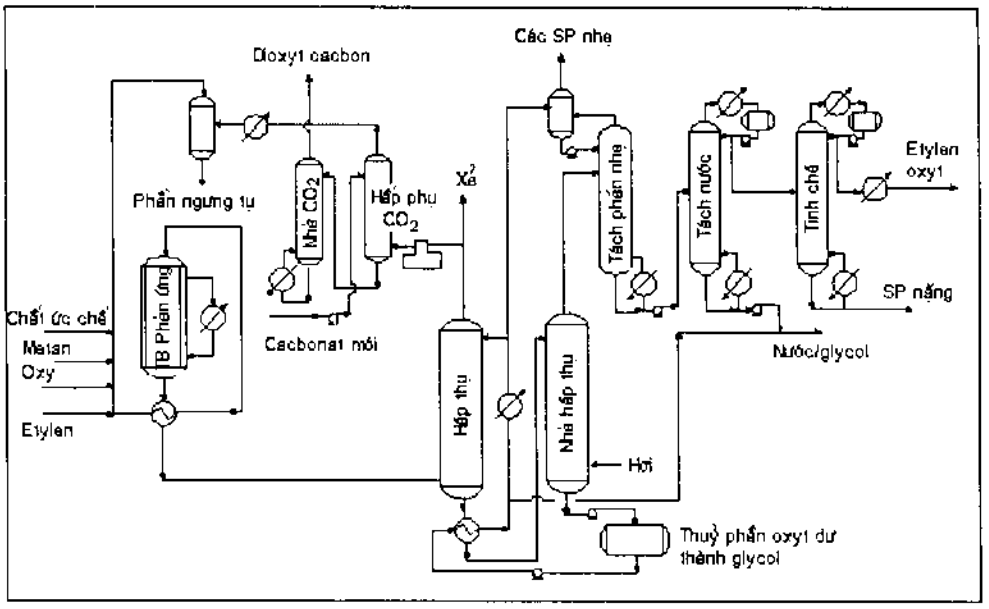
Trong công nghiệp, có hai loại công nghệ phổ biến, được phân biệt bởi tác nhân sử dụng cho quá trình oxy hoá, đó là công nghệ sử dụng không khí (Distillers, IG Farben, Scientific Design, Union Carbide) và công nghệ sử dụng oxy (Chemische Werke-Huls, Japan Catalytic, Scientific Design 2, Shell, SNAM Progetti).

Đặc điểm chung của các công nghệ này là đều sử dụng xúc tác Ag cố định, tuần hoàn etylen chưa chuyển hoá và phân xưởng sản xuất gồm hai phần: tổng hợp etylen oxyt và tinh chế. Điểm cần lưu ý của các công nghệ này là phương pháp tách nhiệt phản ứng phải thậthiệu quả để duy trì nhiệt độ của phản ứng trong khoảng hẹp. Điều này có thể đạt được bằng cách giảm độ chuyển hoá etylen, tuần hoàn sản phẩm lạnh và làm lạnh ngoài ống xúc tác.

- Công nghệ Shell (hình 6.2)

Công nghệ này được công nghiệp hoá từ năm 1958, sử dụng các nguyên liệu là oxy tinh khiết 95 ÷ 100% TT và etylen có chứa 10% TT metan. Công nghệ này hiện đang được sử dụng tại khoảng 35% nhà máy sản xuất etylen oxyt trên thế giới. Tỷ lệ mol giữa hai cấu tử nguyên liệu chính có thể thay đổi từ 7 đến 1 và hỗn hợp khí nguyên liệu có chứa 10 - 40% etylen. Hàm lượng olefin cao như vậy sẽ tạo ra hỗn hợp luôn nằm trên khoảng giới hạn bắt lửa trong các điều kiện của quá trình phản ứng.

Nhiệt độ của quá trình được duy trì ở khoảng 250 ÷ 270°C và áp suất khoảng 1,2 MPa. Độ chọn lọc mol cao, khoảng 72%, với độ chuyển hoá một lượt là 18% và tổng hiệu suất đạt 65% mol. Để đạt được các yêu cầu này, chất tăng độ chọn lọc etylen clorua sẽ được thêm vào dòng nguyên liệu với nồng độ 5 ppm.



Hình 6.2. Công nghệ Shell oxy hoá etylen bằng oxy sản xuất etylen oxyt

- Công nghệ Scientific Design (hình 6.3)

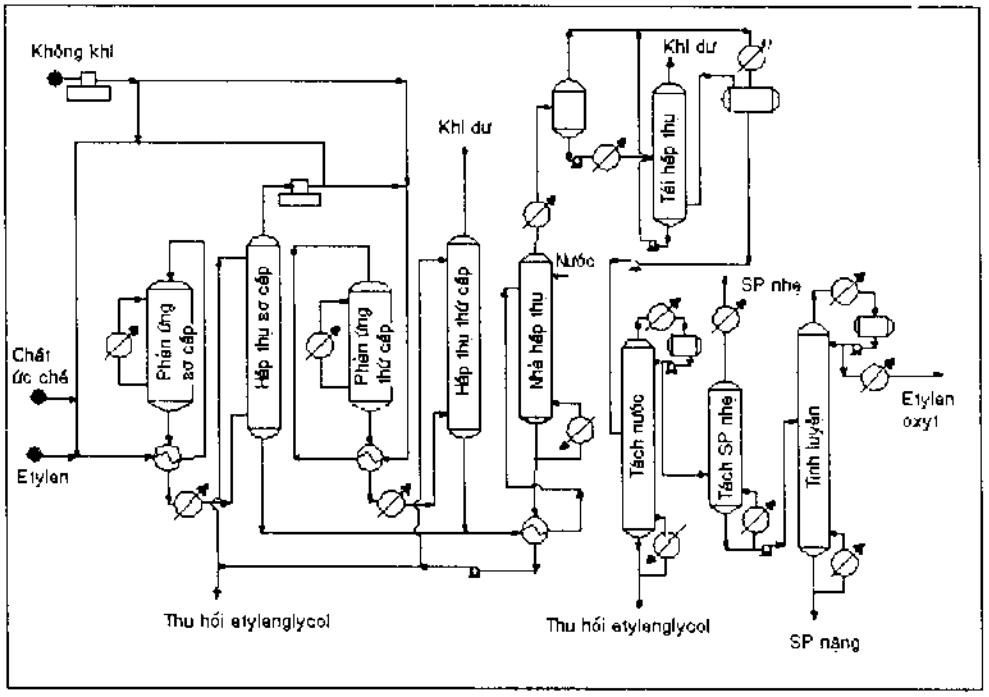
Nhu cầu về vận hành hệ thống với sự có mặt của các chất pha loãng đã làm nảy sinh ý tưởng sử dụng không khí như một tác nhân oxy hoá. Tuy nhiên, sau giai đoạn phản ứng, phương pháp này đòi hỏi loại bỏ toàn bộ phần khí trơ gây nên sự mất mát etylen lớn (4 - 5%). Để giảm thiểu sự lãng phí nguyên liệu này, Scientific Design, với nhà máy đầu tiên vận hành năm 1953, đã tiến hành quá trình oxy hoá trong hai thiết bị phản ứng đặt nối tiếp.

Hỗn hợp không khí và etylen với tỷ lệ mol 10/1 được hạ thấp xuống 7 ÷ 8/1 nhờ dòng khí tuần hoàn giàu khí trơ được dẫn vào thiết bị phản ứng thứ nhất. Các thiết bị phản ứng này làm việc với độ chuyển hoá thấp (25 ÷ 30%) nên cho độ chọn lọc cao (70%). Dòng sản phẩm có chứa 2 ÷ 3% etylen được làm mát xuống 40°C nhờ trao đổi nhiệt với dòng nguyên liệu vào. Sau khi qua thiết bị hấp thụ đầu tiên, khoảng 60% dòng sản phẩm được tuần hoàn trở lại. Phần còn lại được bổ sung không khí, nâng tỷ lệ không khí/etylen lên 8/1, được dẫn vào thiết bị phản ứng thứ hai, vận hành với độ chuyển hoá cao (75 ÷ 80%) và chọn lọc thấp hơn (50%). Thiết bị hấp thụ thứ hai được sử dụng để chiết etylen oxyt bằng nước. Nhiệt độ các thiết bị phản ứng dao động trong khoảng 200 ÷ 315°C và áp suất từ 0,85 ÷ 1,2 MPa. Tổng hiệu suất quá trình là 60 ÷ 65% mol.

Scientific Design cũng cung cấp một công nghệ khác sử dụng tác nhân oxy hoá là oxy vận hành tương tự như công nghệ Shell. Tổng sản lượng của cả hai công nghệ

Scientific Design này chiếm khoảng 55% lượng oxyt etylen được sản xuất trên thế giới.

Ngoài hai loại công nghệ trên đây, một số hãng cũng đề xuất và sử dụng các công nghệ tương tự nhưng ít được ứng dụng trong công nghiệp hơn như Japan Catalytic Chemical Company, Chemische Werke-Hüls, SNAM Progetti and UnionCarbide, Dow and Montecatini.



Hình 6.3. Công nghệ Scientific Design oxy hoá etylen bằng không khí sản xuất etylen oxyt

Tất cả các công nghệ hiện nay đều có chung một yếu điểm là hiệu suất tính theo etylen thấp, trong số đó 30% chuyển hoá thành CO_2 và H_2O. Rất nhiều nỗ lực nghiên cứu thử nghiệm đã được thực hiện để cải thiện độ chọn lọc bằng cách biến tính xúc tác, nhưng chưa có nghiên cứu nào thành công trong công nghiệp và vượt khỏi giới hạn độ chọn lọc này.

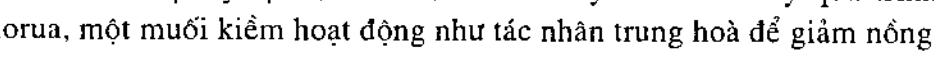
6.2.2.2. Oxy hoá etylen sản xuất axetaldehyt

Hiện nay, đây là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất để sản xuất axetaldehyt với mô hình ban đầu của Wacker Chemie và phát triển mạnh vào năm 1956 với hai loại công nghệ. Một trong số hai công nghệ nay do Hoechst đề xuất, sử dụng oxy làm tác nhân oxy hoá, còn công nghệ thứ hai do Wacker thiết kế sử dụng không khí. Cả hai loại công nghệ này đều được đưa vào sản xuất công nghiệp từ năm 1960.

● Nguyên tắc quá trình:

Về lý thuyết, quá trình biến đổi này với sự có mặt của xúc tác paladi clorua trong môi trường axit clohydric thúc đẩy sự tạo phức π với etylen, sắp xếp ngoại phân tử với nước tạo ra hợp chất trung gian hoạt động hydroxyl paladi và cuối cùng phân ly tạo thành axetaldehyt và kim loại paladi. Cơ chế phản ứng đã đề cập chi tiết trong phần lý thuyết.

Phản ứng tổng của quá trình có dạng:



$$CH_2{=}CH_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CHO \qquad \Delta H^o_{298} = -244\ kJ/mol$$

Xét về động học của phản ứng, tốc độ của sự tiêu thụ etylen (V) hay sự tạo thành của aldehyt có dạng:

$$V = \frac{k[PdCl_4^{2-}][C_2H_4]}{[H^+][Cl^-]^2}$$

Kết quả là, nếu sự có mặt của paladi clorua tạo thuận lợi cho quá trình, thì sự có mặt của các ion H^+ và Cl^- lại thể hiện hiệu ứng ức chế. Do đó, dung dịch xúc tác đồng clorua có chứa clo dưới tỷ lượng sẽ hoạt động hơn so với lý thuyết, hay nói cách khác, thể hiện tỷ lệ Cl/Cu là 2/1. Điều này làm thúc đẩy quá trình tạo đồng oxyclorua, một muối kiềm hoạt động như tác nhân trung hoà để giảm nồng độ ion H^+ tạo ra trong quá trình phản ứng.

Chuyển hoá oxy hoá thường xảy ra ở nhiệt độ 80 ÷ 90°C, áp suất 0,2 ÷ 5 MPa, và hệ xúc tác cũng được tái sinh trong các điều kiện tương tự. Vì vậy cả hai quá trình có thể được kết hợp tiến hành. Dung dịch xúc tác có chứa số nguyên tử Cu lớn hơn 50 ÷ 500 lần so với Pd, và tỷ lệ nguyên tử Cl/Cu thay đổi từ 1,4 ÷ 1,8/1. Tuỳ thuộc công nghệ sử dụng, độ chuyển hoá etylen 1 lần là 20 ÷ 50% (công nghệ một cấp) và đến 90% (công nghệ 2 cấp), loại bỏ được nhu cầu tuần hoàn nguyên liệu chưa chuyển hoá.

Trong cả hai trường hợp, hiệu suất mol axetaldehyt là 95%. Các sản phẩm phụ chủ yếu là axit axetic, axit oxalic, crotonaldehyt, và hàng loạt các hợp chất chứa clo hữu cơ khác (metyl và etyl clorua, cloroetanol, cloroaxetaldehyt, clorcrotonaldehyt, cloroaxetic axit...).

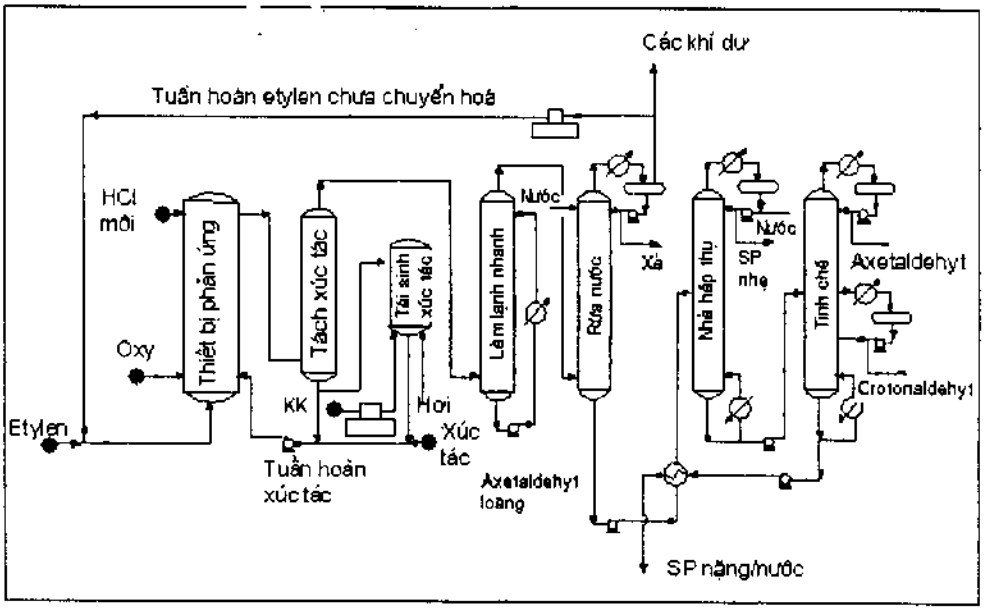
Để tránh tạo khoảng bắt lửa của hỗn hợp khí (8 ÷ 20% TT oxy ở điều kiện áp suất thấp, 8 ÷ 14% ở áp suất cao), tỷ lệ oxy/etylen phải được giữ ở mức dưới hệ số tỷ lượng, hay nói cách khác, với nồng độ oxy dưới 8% TT.

● Sản xuất công nghiệp:

▪ Công nghệ Wacker-Hoechst một giai đoạn:

Theo mô hình công nghệ này (hình 6.4), etylen có độ tinh khiết cao (99,8% TT và oxy (99,5% TT) được trộn với hơi pha loãng và đưa vào ở các vị trí khác nhau phía dưới tháp phản ứng làm bằng titan cao 20 m, có 10 ÷ 15 đĩa lỗ và chứa dung dịch xúc tác. Quá trình chuyển hoá diễn ra ở 0,3 ÷ 0,5 MPa, nhiệt độ 120 ÷ 130°C được duy trì nhờ quá trình bay hơi một phần môi trường phản ứng (đặc biệt là nước) để tách nhiệt sinh ra do quá trình oxy hoá của etylen.

Các dòng sản phẩm ra ở đỉnh tháp phản ứng được đưa qua thiết bị phân tách, tại đây chúng được ngưng tụ một phần. Pha lỏng thu hồi được tuần hoàn trở lại. Các khí còn lại được đưa tới tháp làm lạnh nhanh, tại đây, nhiệt độ của hỗn hợp được làm lạnh từ 125 xuống 50°C và sau đó chuyển đến tháp rửa bằng nước để thu hồi lượng nhỏ axetaldehyt bị lôi cuốn theo khí thải. Các khí này giàu etylen chưa chuyển hoá được nén lại và đưa trở về thiết bị phản ứng. Một phần nhỏ (1%) được xả để ngăn ngừa sự tích tụ các chất trơ (đặc biệt là nitơ) trong vòng khí tuần hoàn. Axetaldehyt loãng (8 ÷ 10% KL) thu được sau khi làm lạnh và rửa nước được cô đặc và tinh chế, trước hết bằng quá trình cất tách các sản phẩm nhẹ trong tháp khoảng 25 đĩa, sau đó tách các sản phẩm nặng và nước trong tháp thứ hai (20 đĩa). Axetaldehyt có độ tinh khiết 99,7 ÷ 99,9% KL được thu hồi ở đỉnh tháp. Dòng sản phẩm phụ lấy ra ở cạnh sườn tháp được đưa đi tách crotonaldehyt cũng như nhiều loại hợp chất hữu cơ khác. Sản phẩm đáy chứa chủ yếu là nước, axit axetic và các sản phẩm nặng khác. Một phần dòng sản phẩm này bị loại bỏ, nhưng phần lớn là được tuần hoàn lại giai đoạn rửa.



Hình 6.4. Công nghệ Wacker-Hoechst một giai đoạn oxy hoá etylen sản xuất axetaldehyt

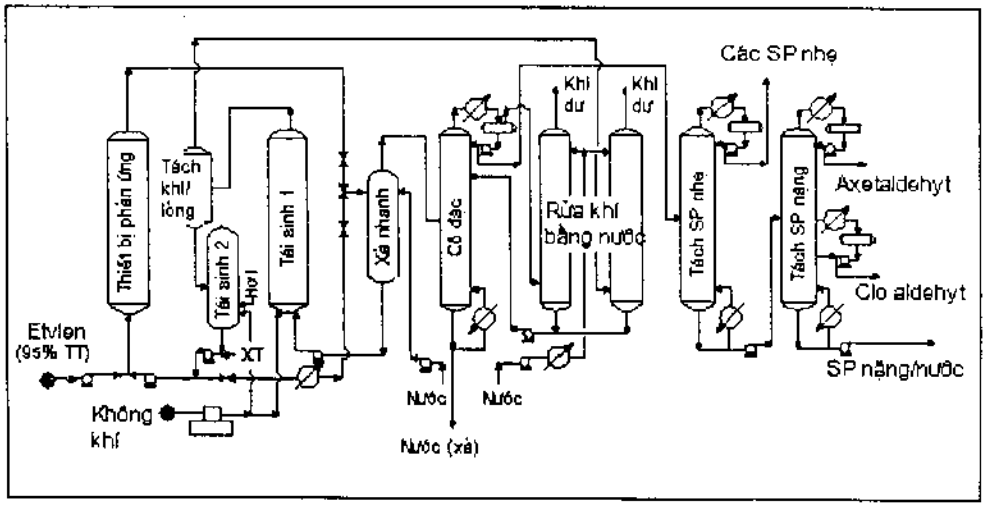
Dòng xúc tác lỏng từ thiết bị phân tách sẽ được chuyển sang thiết bị tái sinh xúc tác làm việc ở 170°C, có mặt oxy sẽ phân huỷ oxalat đồng tạo thành trong quá trình oxy hoá trả lại hoạt tính cho xúc tác. Để ngăn ngừa hiện tượng ăn mòn, các thiết bị đều được làm bằng thép không gỉ hoặc titan, hoặc có lót trong bằng titan hoặc các chất dẻo...

Với công nghệ này, độ chuyển hoá etylen một lần đạt 25 ÷ 30%, tổng hiệu suất 94% mol so với nguyên liệu đầu, và 90% so với oxy.

▪ Công nghệ Wacker-Hoechst hai giai đoạn:

Công nghệ này có ưu việt là có thể cho phép hệ thống vận hành với nguyên liệu etylen không thật tinh khiết (độ tinh khiết chỉ yêu cầu 95% TT), và sử dụng không khí làm tác nhân oxy hoá. Tuy nhiên quá trình này đòi hỏi chi phí đầu tư cơ bản lớn mặc dù các tác nhân phản ứng chưa chuyển hoá không được tuần hoàn lại.

Hình 6.5 mô tả sơ đồ khối công nghệ Wacker-Hoechst hai cấp. Etylen và dung dịch xúc tác được đưa đồng thời vào thiết bị phản ứng bằng titan vận hành ở nhiệt độ 110°C và 0,8 ÷ 0,9 MPa. Dòng sản phẩm tạo thành được xả nhanh dưới áp suất khí quyển. Nhờ nhiệt phản ứng, axetaldehyt và nước đều nằm trong pha hơi. Còn pha lỏng chứa chủ yếu xúc tác được bơm ở áp suất 1 MPa tới thiết bị tái sinh CuCl. Đây cũng là một thiết bị phản ứng hình ống làm việc ở 100°C với dòng không khí nén. Sau khi phân tách các khí thải (chủ yếu là nitơ) nhờ xả dưới áp suất, khối dung dịch xúc tác đã tái sinh được đưa trở lại giai đoạn phản ứng đầu tiên. Một phần nhỏ được làm sạch và gia nhiệt tới 160°C để phân huỷ các sản phẩm tạo thành (oxalat đồng).



Hình 6.5. Công nghệ Wacker-Hoechst hai giai đoạn oxy hoá etylen sản xuất axetaldehyt

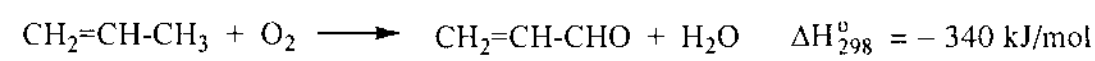
Hỗn hợp khí gồm axetaldehyt và hơi thu được từ quá trình xả dưới áp suất, trước hết được cô đặc tới 60 ÷ 90% KL trong thiết bị chưng cất sơ bộ (10 đĩa). Các sản phẩm nhẹ và nặng (nước, axit axetic) được loại bỏ trong hai tháp tiếp theo, tương ứng chứa 25 và 20 đĩa. Tháp thứ hai được thiết kế để lấy dòng sản phẩm bên chủ yếu là các aldehyt chứa clo.

Trong công nghệ này, độ chuyển hoá etylen một lần đạt 97 ÷ 98% và hiệu suất mol 94 ÷ 95%.

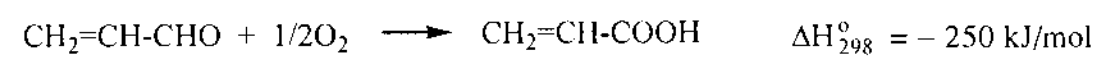
6.2.2.3. Oxy hoá propylen sản xuất axit acrylic

- Nguyên tắc phản ứng:

Quá trình oxy hoá propylen sản xuất axit acrylic dựa trên các phản ứng toả nhiệt tiến hành theo 2 giai đoạn với hợp chất trung gian là acrolein:



$$CH_2{=}CH\text{-}CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH\text{-}CHO + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -340 \text{ kJ/mol}$$



$$CH_2{=}CH\text{-}CHO + 1/2O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH\text{-}COOH \qquad \Delta H^o_{298} = -250 \text{ kJ/mol}$$

Rất nhiều sản phẩm phụ khác nhau được hình thành trong quá trình chuyển hoá (axetaldehyt, axit axetic, CO, CO_2) chủ yếu xuất phát từ các phản ứng cháy một phần và hoàn toàn và các sản phẩm của quá trình polyme hoá. Để hướng phản ứng xảy ra theo chiều hướng tạo acrolein và acrylic axit, rút ngắn giai đoạn cảm ứng và duy trì nhiệt độ quá trình ở mức thấp (dưới 400 hoặc 500°C), cần sử dụng các hệ xúc tác có độ chọn lọc cao.

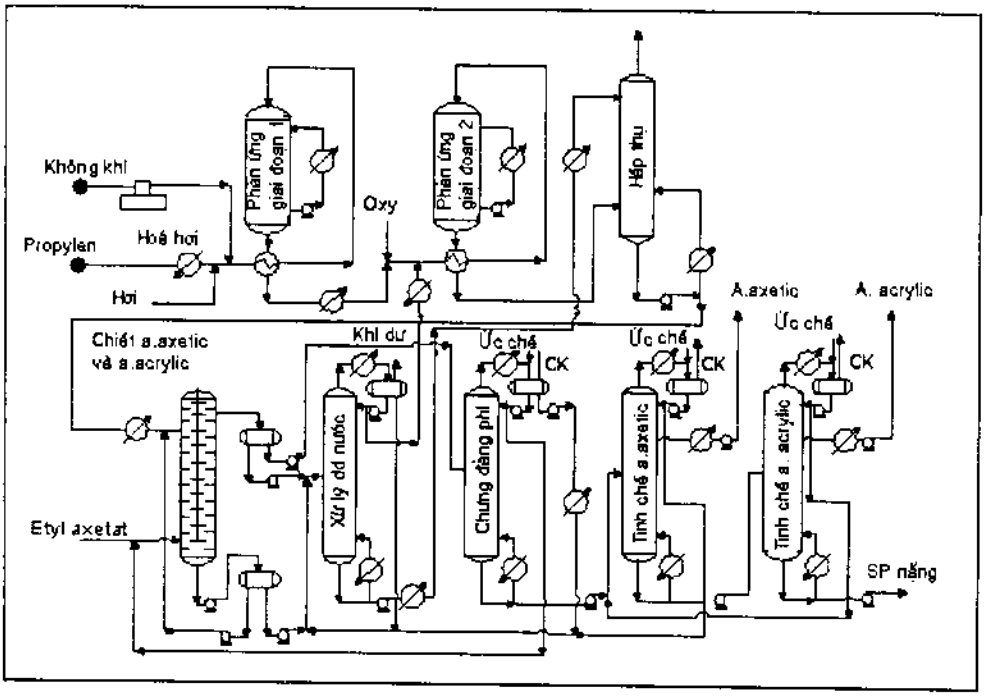
Loại xúc tác đầu tiên được sử dụng là oxyt đồng hoặc các kim loại nặng được mang trên chất mang là SiO_2 hoặc Al_2O_3. Các hệ xúc tác ngày nay sử dụng cho giai đoạn thứ nhất thường là hỗn hợp của các oxyt khác nhau điều chế từ muối bismut, kali, coban, sắt, niken, thiếc, telu, vonfram,... các axit molipdic hoặc silicomolipdic. Các xúc tác này làm việc ở điều kiện 300 ÷ 350°C, 0,1 ÷ 0,3 MPa, với sự có mặt của hơi nước (tỷ lệ mol nước/propylen khoảng 4/5) và không khí, hoặc có thể là oxy pha loãng bằng nitơ (tỷ lệ oxy/propylen khoảng 2/1). Độ chuyển hoá một lần từ 90 ÷ 95% và hiệu suất acrolein và axit acrylic là 80 ÷ 90% mol.

Quá trình chuyển hoá acrolein diễn ra với sự có mặt của các xúc tác trên cơ sở hỗn hợp các oxyt molipden và vanadi tẩm thêm một số hợp chất của vonfram, đồng, crom, telur, asen... và được thiết kế để cải thiện các hoạt tính, hiệu quả làm việc ở nhiệt độ thấp. Các xúc tác này làm việc ở nhiệt độ khoảng 250 ÷ 280°C, áp suất 0,1 ÷ 0,2 MPa, có mặt hơi nước (tỷ lệ mol nước/acrolein khoảng 5/7) và không khí, hoặc oxy pha loãng (tỷ lệ oxy/acrolein khoảng 2/1). Độ chuyển hoá một lần từ 95 ÷ 97% và hiệu suất mol axit acrylic trên 90% tính theo acrolein.

● Sản xuất công nghiệp:

Các công nghệ mới nhất (đặc biệt là Toyo Soda) không bao gồm phần phân tách và tinh chế trung gian acrolein. Các công nghệ này sử dụng hai dãy thiết bị phản ứng nối tiếp vận hành ở những điều kiện khác nhau với các thành phần xúc tác đặc trưng dựa trên cơ sở oxyt molipden. Các thiết bị phản ứng là hệ ống chùm có dòng muối nóng chảy tuần hoàn giữa các ống để tách nhiệt phản ứng, đảm bảo kiểm soát nhiệt độ hiệu quả và tận dụng nhiệt sản xuất hơi áp suất thấp. Xúc tác được phân phối càng đồng đều càng tốt trên lớp đệm cố định đặt trong các ống phản ứng, đảm bảo sự đồng nhất về áp suất, tốc độ dòng, độ chuyển hoá... và cả về tuổi thọ xúc tác. Các tác nhân phản ứng di chuyển từ trên xuống dưới qua lớp xúc tác, phía trên lớp xúc tác được phủ một lớp chất rắn trơ để gia nhiệt nguyên liệu.

Hình 6.6 mô tả sơ đồ hoạt động của công nghệ oxy hoá propylen hai giai đoạn sản xuất axit acrylic. Propylen mới với độ tinh khiết hơn 90% TT và propan với hàm lượng nhỏ hơn 4,5% TT được hoá hơi trong thiết bị trao đổi nhiệt sử dụng các dòng nóng lấy ra từ thiết bị xử lý làm mát. Sau đó, hơi và không khí được trộn cùng dòng nguyên liệu sao cho hỗn hợp cuối cùng có chứa trung bình 4 ÷ 5% TT propylen, 30 ÷ 40% TT nước, 55 ÷ 65% TT không khí. Hỗn hợp này tiếp tục được gia nhiệt nhờ trao đổi nhiệt với dòng sản phẩm từ thiết bị phản ứng thứ nhất.



Hình 6.6. Công nghệ oxy hoá propylen hai giai đoạn sản xuất axit acrylic

Dòng nguyên liệu có hàm lượng hơi và oxy đã được điều chỉnh được dẫn trực tiếp vào thiết bị chuyển hoá thứ hai sau khi đã được gia nhiệt nhờ trao đổi nhiệt với các sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng. Trong các giai đoạn làm mát các dòng khí tạo ra từ quá trình chuyển hoá, cần đảm bảo rằng nhiệt độ của chúng vẫn trên điểm sương để tránh hiện tượng ăn mòn mạnh.

Để ngăn ngừa những sự biến đổi tiếp theo, các sản phẩm tạo thành được làm lạnh nhanh và hấp thụ. Bằng quá trình tuần hoàn nước hoặc dung môi hữu cơ có nhiệt độ sôi lớn hơn nhiệt độ sôi của axit acrylic (ví dụ, dietylphtalat), nhiệt độ của dòng sản phẩm sẽ được hạ từ 140 ÷ 150°C xuống 65 ÷ 70°C. Giải pháp dùng dung môi hữu cơ có xu hướng đơn giản hoá các quá trình tinh chế tiếp theo, tuy nhiên không được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp. Một phần dung dịch hấp thụ cũng được tuần hoàn trước khi làm mát xuống 40 ÷ 50°C.

Các khí thải được đốt cháy. Axit acrylic được thu hồi từ dung dịch nước (20% KL) và được tách ra khỏi các cấu tử khác (đặc biệt là acrolein và axit axetic) nhờ các quá trình xử lý sau:

- Chiết axit acrylic và axit axetic, thường là bằng etylaxetat (hoặc có thể là butylaxetat, xylen, diisobutyl xeton, metyl, etyl và butyl acrylat, hoặc các dung môi khác dạng đơn lẻ hoặc hỗn hợp). Quá trình này diễn ra với sự tiếp xúc ngược dòng trong hệ thống thiết bị loại tiếp xúc đĩa quay có trục trung tâm gắn 8 ÷ 10 tấm quay.

- Chưng chân không phần dịch chiết (tháp 12 đĩa, 20 kPa) để thu hồi hỗn hợp đẳng phí dị thể nước/dung môi ở đỉnh tháp. Hỗn hợp này sẽ được đưa qua thiết bị lắng tách, tuần hoàn etylaxetat về tháp chiết và tách pha nước.

- Tinh chế phần dung dịch giàu axit acrylic bằng chưng chân không (7 ÷ 10 kPa) trong hai tháp (55 và 30 đĩa) sẽ thu được lần lượt axit axetic và axit acrylic băng ở hai đỉnh tháp với độ tinh khiết lớn hơn 99% KL. Các tháp này làm việc ở nhiệt độ đáy mức trung bình (70°C) và có mặt chất ức chế polyme hoá (đặc biệt là hydroquinon) để ngăn ngừa sự mất mát axit acrylic trong phản ứng dime hoá thành 3-acryloxy propionic axit.

- Xử lý các dòng dung dịch nước để thu hồi acrolein và etyl axetat bằng chưng cất áp suất khí quyển thông thường (65 đĩa).

Khả năng thu hồi toàn bộ axit acrylic ban đầu là khoảng 95%.

6.2.2.4. Oxy hoá propylen sản xuất axeton

Nhà máy công nghiệp đầu tiên sử dụng phương pháp này để sản xuất axeton được xây dựng năm 1964 với năng suất 35 nghìn tấn/năm ở Yokkaichi, Nhật Bản. Quá trình vận hành dựa trên thiết kế của hãng Wacker Chemie kết hợp với Hoechst

và được thương mại hoá bởi Hoechst-Uhde.

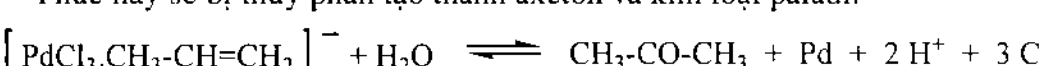
● Nguyên tắc quá trình:

Kỹ thuật phản ứng oxy hoá áp dụng cho nguyên liệu propylen có mặt xúc tác paladi clorua và clorua đồng ban đầu được thiết kế dựa trên công nghệ sản xuất axetaldehyt từ etylen. Về nguyên tắc, quá trình chuyển hoá trải qua các giai đoạn sau:

Tạo phức giữa xúc tác với propylen:

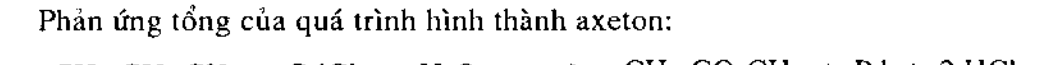
$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + PdCl_2 + 2\,HCl \rightleftharpoons \left[PdCl_3.CH_3\text{-}CH{=}CH_2\right]^- + Cl^- + 2\,H^+$$

Phức này sẽ bị thuỷ phân tạo thành axeton và kim loại paladi:



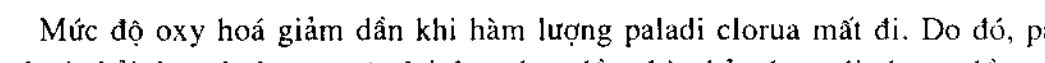
$$\left[PdCl_3.CH_3\text{-}CH{=}CH_2\right]^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + Pd + 2\,H^+ + 3\,Cl^-$$

Phản ứng tổng của quá trình hình thành axeton:



$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + Pd + 2\,HCl$$

Mức độ oxy hoá giảm dần khi hàm lượng paladi clorua mất đi. Do đó, paladi kim loại phải được hoàn nguyên lại dạng ban đầu nhờ phản ứng với clorua đồng.

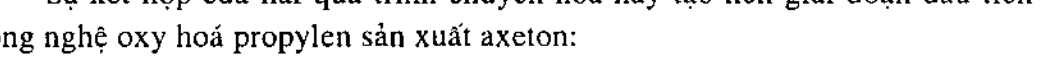


$$Pd + 2\,CuCl_2 \rightleftharpoons PdCl_2 + 2\,CuCl$$

Sự kết hợp của hai quá trình chuyển hoá này tạo nên giai đoạn đầu tiên trong công nghệ oxy hoá propylen sản xuất axeton:

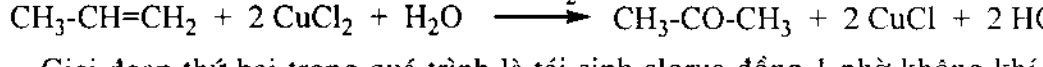
$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + 2\,CuCl_2 + H_2O \xrightarrow{PdCl_2} CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + 2\,CuCl + 2\,HCl$$

Giai đoạn thứ hai trong quá trình là tái sinh clorua đồng I nhờ không khí hoặc oxy:



$$2\,CuCl + 2\,HCl + 1/2\,O_2 \longrightarrow 2\,CuCl_2 + H_2O$$

Phản ứng tổng của toàn bộ quá trình:



$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + 1/2\,O_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3$$

$$\Delta H^o_{298} = -255\ kJ/mol$$

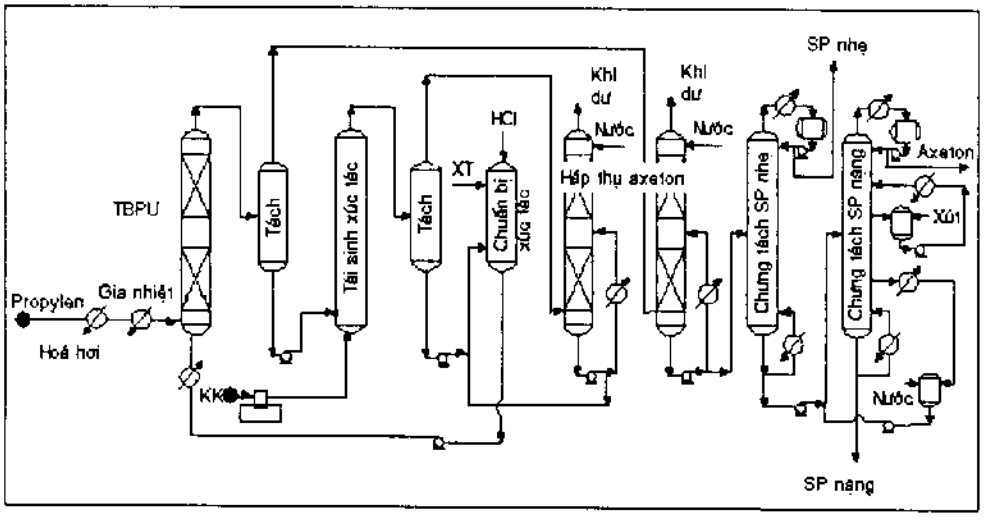
Tốc độ của phản ứng tỷ lệ thuận với sự hình thành phức giữa propylen và clorua paladi, hay nói cách khác là tốc độ hấp thụ olefin vào dung dịch xúc tác $PdCl_2$. Tốc độ phản ứng giảm khi số nguyên tử C trong nguyên liệu tăng, tuy nhiên với etylen và propylen thì như nhau.

Về nguyên tắc, propylen được oxy hoá ở 90 ÷ 120°C. áp suất thấp 0,9 ÷ 1,2 MPa, và xúc tác được tái sinh trong cùng điều kiện. Với các điều kiện như vậy, độ chuyển hoá một lần đạt 98 ÷ 99% và hiệu suất đạt 92 ÷ 94% mol.

● Sản xuất công nghiệp:

Nguyên liệu propylen sau khi qua bộ phận hoá hơi và gia nhiệt tới 115°C được dẫn vào thiết bị phản ứng từ phía dưới (hình 6.7). Tại đây, dung dịch xúc tác được trộn lẫn cùng dòng nguyên liệu, gia nhiệt tới nhiệt độ tương đương và quá trình phản ứng diễn ra dưới áp suất 1,2 MPa. Dòng sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng ở nhiệt độ 120°C được xả dưới áp suất 0,5 MPa cho phép phân tách các tác nhân phản ứng và sản phẩm ở dạng khí ra khỏi dung dịch xúc tác. Xúc tác được tái sinh trong pha lỏng ở nhiệt độ khoảng 110°C, áp suất 1,2 MPa với sự có mặt của không khí nén. Nhờ xả áp đến 0,5 MPa, các khí thải được tách ra khỏi hệ xúc tác. Xúc tác sau tái sinh được bổ sung axit clohydric và các hợp chất clo mất mát trong quá trình trước, rồi đưa trở lại thiết bị phản ứng. Các hợp chất hữu cơ, kể cả axeton tách ra trong pha khí, được thu hồi nhờ quá trình rửa nước trong tháp hấp thụ làm việc ở nhiệt độ khoảng 50°C và được tuần hoàn cùng dung dịch xúc tác.

Axeton thô tạo ra từ giai đoạn thứ nhất của phản ứng trước hết được loại bỏ các cấu tử khí (propylen chưa chuyển hoá, propan...). Những lượng nhỏ bị cuốn theo sẽ được hấp thụ bằng quá trình rửa nước ở 50°C và áp suất khí quyển. Axeton sau đó được chưng cất để tách các sản phẩm nhẹ, đặc biệt là propionaldehyt, tách các sản phẩm nặng (nước, axit axetic, các hợp chất chứa clo như mono-, dicloaxeton, mono-, diclopropionaldehyt... Quá trình xử lý bằng NaOH được tiến hành trong tháp cuối cùng để dễ dàng phân huỷ các hợp chất clo và nâng cao hiệu suất quá trình.



Hình 6.7. Công nghệ Hoechst/Wackeroxy hoá propylen sản xuất axeton

6.2.2.5. Oxy hoá propylen sản xuất acrylonitril

Oxy hoá propylen theo phương pháp amoxy hoá được xem là phương pháp chủ

yếu để sản xuất acrylonitril (d_4^{20} = 0,806, $t_{n/c}$ = –83,5°C, $t_{s\,(1.013\,at)}$ = 77,3°C) trên toàn thế giới.

● Nguyên tắc phản ứng:

Acrylonitril được hình thành theo phương pháp amoxy hoá nhờ phản ứng toả nhiệt sau:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CN + 3\,H_2O$$

$$\Delta H^o_{298} = -515\ kJ/mol$$

Phản ứng tổng này xảy ra qua giai đoạn hình thành hợp chất trung gian chính là acrolein theo sơ đồ:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CHO + H_2O$$

$$CH_2{=}CH{-}CHO + NH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}NH + H_2O$$

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}NH + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CN + H_2O$$

Song song cùng với các phản ứng chính này, các phản ứng phụ phân huỷ propylen và các dẫn xuất chứa oxy và nitơ của hợp chất này cũng xảy ra, dẫn đến sự hình thành đồng thời hydro xyanua, acrilonitril, nitơ, mono oxyt cacbon và dioxyt cacbon.

$$2\,CH_2{=}CH{-}CH_3 + 3\,NH_3 + 3\,O_2 \longrightarrow 3\,CH_3CN + 6\,H_2O$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + 3\,NH_3 + 3\,O_2 \longrightarrow 3\,HCN + 6\,H_2O$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + 3\,O_2 \longrightarrow 3\,CO + 3\,H_2O$$

$$2\,CH_2{=}CH{-}CH_3 + 9\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O$$

Do các phản ứng này toả nhiệt rất mạnh, nên trên thực tế, tổng nhiệt lượng toả ra trong quá trình sản xuất acrylonitril lớn hơn rất nhiều so với lý thuyết (650 – 670 kJ/mol).

● Xúc tác cho quá trình

Để tăng hiệu suất quá trình, bù lại những mất mát do phản ứng phụ, nhiều loại xúc tác khác nhau đã được sử dụng. Các xúc tác thường sử dụng là các oxyt của antimoan, asen, bismut, coban, thiếc, sắt, molipden, niken, photpho, nguyên tố đất hiếm, telu, urani, vanadi... được mang trên chất mang hoặc không.

Trong số các thế hệ xúc tác của Sohio, hãng nổi tiếng nhất với các công nghệ oxy hoá propylen sản xuất acrylonitril, loại xúc tác đầu tiên được sử dụng là bismut photpho molipđat. Năm 1967, hệ xúc tác này đã nhanh chóng được thay thế bằng

hỗn hợp trên cơ sở các oxyt của antimoan và urani (xúc tác 21). Đến năm 1972, Sohio đã cải tiến hệ xúc tác đầu tiên thành sắt và bismut photpho molipđat tẩm Co, Ni và K (xúc tác 41). Hệ xúc tác này đã giúp tăng hiệu quả quá trình sản xuất acrylonitril lên 10 ÷ 35%. Cuối cùng, hệ xúc tác thứ tư (xúc tác 49) ra đời năm 1978, mặc dù không cải thiện đáng kể hiệu suất quá trình nhưng đã giúp tạo ra sản phẩm có các tính chất cơ học tốt hơn nhiều.

Sự hợp tác giữa hai hãng Distillers và PCKU, sau này thêm cả Border Chemical, đã cho ra đời công nghệ amoxy hoá hai giai đoạn. Trong giai đoạn đầu tiên, propylen được chuyển hoá thành acrolein với sự xúc tiến của các oxyt selen và đồng. Trong giai đoạn thứ hai, amoniac tham gia phản ứng với sự có mặt của hệ xúc tác MoO_3 và nhiều hợp chất khác. Sau này, công nghệ một giai đoạn đã được thiết kế sử dụng xúc tác oxyt molipđen xúc tiến bởi NaOH hoặc coban molypđat và oxyt telu kết hợp các oxyt antimoan và thiếc. Ngày nay, loại xúc tác đem lại hiệu quả amoxy hoá cao nhất là các hệ trên cơ sở coban, sắt và molipđen.

Rất nhiều loại xúc tác khác cũng đã được nghiên cứu thử nghiệm như các hợp chất của bismut và vanađi (hãng SNAM), các oxyt xezi, molipđen, telu mang trên oxyt silic (hãng Montedison-UOP), hỗn hợp bismut và molipđen kim loại mang trên chất mang (hãng OSW)... và cũng đạt những kết quả nhất định.

Những tiến bộ về xúc tác cho quá trình amoxy hoá propylen sản xuất acrylonitril gần đây nhất đó là hệ xúc tác tẩm antimoan và sắt (xúc tác 13) của Công ty Nitto Chemical (Nhật). Hệ xúc tác này cho phép đạt hiệu quả sản xuất acrylonitril tương đương với xúc tác 41 của Sohio, đồng thời giảm đến mức thấp nhất lượng sản phẩm phụ axetonitril và hydroxyanua.

Tất cả các công nghệ sử dụng các loại xúc tác trên đây đều tiến hành trong pha hơi, và chủ yếu trong hệ thiết bị xúc tác tầng sôi để tạo điều kiện thuận lợi cho tách nhiệt phản ứng, đồng đều hoá nhiệt độ môi trường phản ứng, kiểm soát nhiệt tốt hơn và nhờ đó làm tăng hiệu quả làm việc của xúc tác (công nghệ Sohio, Montedison/ UOP, Nitto...). Các hệ thiết bị phản ứng xúc tác cố định cũng được sử dụng trong công nghệ của PCKU/Distillers/Border, SNAM, Chemie-Linz.... Tuy nhiên, vấn đề tồn tại chủ yếu trong các hệ thiết bị phản ứng xúc tác cố định là gradien nhiệt lớn, xuất hiện các điểm nóng bất thường trong khối phản ứng, dẫn đến phân huỷ xúc tác nhanh chóng do sự di chuyển của các pha hoạt động và sự hao mòn của xúc tác. Với thời gian lưu 2-15 giây, tuổi thọ của xúc tác có thể kéo dài từ 1-3 năm, và có thể dài hơn đối với các hệ xúc tác tiên tiến.

- Điều kiện phản ứng

Về nguyên tắc, amoxy hoá propylen xảy ra với lượng dư amoniac và oxy so với

hệ số tỷ lượng, độ tinh khiết của các nguyên liệu cao (thường hơn 90% KL đối với propylen và 99,5% KL đối với amoniac). Với một số hệ xúc tác, đặc biệt là thế hệ xúc tác đầu tiên, việc sử dụng hơi sẽ giúp tăng độ chọn lọc của quá trình và hạn chế mức độ chuyển hoá của amoniac thành nitơ. Tuy nhiên, theo xu hướng ngày nay, nhờ sự cải thiện về khả năng hoạt động của xúc tác và các tiến bộ trong công nghiệp luyện kim, việc sử dụng hơi nước đã được loại bỏ để đạt được mức tối ưu tốt hơn về cân bằng năng lượng của quá trình phản ứng. Bảng 6.1 liệt kê thành phần nguyên liệu điển hình cho quá trình amoxy hoá prpylen.

Bảng 6.1. Thành phần mol dòng nguyên liệu cho quá trình amoxy hoá propylen sản xuất acrylonitril

Xúc tác	Thành phần			
	Propylen	Amoniac	Không khí	Hơi
Sohio	1	1,5-2	10-20	2-4
Sohio	1	1,05-1,2	10-15	-
PCKU/Distillers	1	1,1-1,2	12-15	-

Kinh nghiệm cho thấy, hiệu suất acrylonitril tăng theo tỷ lệ NH_3/propylen. Tuy nhiên, trong thực tế, các hệ thống hoạt động ở mức càng gần với hệ số tỷ lượng càng tốt (tỷ lệ = 1) và trong một số trường hợp, phản ứng được thực hiện ở các giá trị thấp hơn hệ số tỷ lượng (≈ 0,8). Điều này xuất phát từ nguyên nhân phản ứng thường không xảy ra hoàn toàn, amoniac còn lại trong dòng khí ra khỏi thiết bị phản ứng sẽ làm tăng các phản ứng phụ. Để tránh hiện tượng này, người ta thường nhanh chóng trung hoà amoniac bằng axit sunfuric. Vì vậy, việc tăng tỷ lệ NH_3/propylen chỉ tạo ra sự tiêu tốn nguyên liệu không cần thiết, hậu quả là làm tăng chi phí sản xuất. Trên quan điểm này, các nghiên cứu đang thực hiện ngày nay thường tập trung vào hai vấn đề: chế tạo các xúc tác có khả năng làm việc tốt hơn và thiết lập các kỹ thuật thu hồi amoniac hiệu quả, cho phép tuần hoàn nguyên liệu trong khi vẫn duy trì độ chọn lọc acrylonitril cao.

Nhiệt độ của phản ứng thường được duy trì ở 400 ÷ 500°C, áp suất dưới 0,3 MPa. Tỷ lệ mol acrylonitril/axetonitril tăng nhanh chóng trên 400°C và đạt cực đại ở khoảng 470 ÷ 480°C.

- **Tiến hành phản ứng**

Trong quá trình amoxy hoá propylen, prolylen gần như chuyển hoá hoàn toàn, còn độ chuyển hoá 1 lần của amoniac đạt trên 95% (trong công nghệ xúc tác tầng sôi) và xấp xỉ 85% (trong công nghệ xúc tác cố định). Độ chọn lọc, hay hiệu suất

hình thành acrylonitril, rất nhạy với loại xúc tác và điều kiện phản ứng, đặc biệt là thời gian lưu (thường phải duy trì trên 1 giây). Hiệu suất quá trình có thể đạt đến 72-75% mol với các hệ xúc tác tiên tiến nhất, thực hiện trong các thiết bị xúc tác tầng sôi và gần 78% trong các thiết bị xúc tác cố định.

Trong quá trình phản ứng, nhiều loại sản phẩm phụ cũng hình thành với tỷ lệ lớn, ví dụ như axetonitril, hydroxyanua... Để tránh ảnh hưởng tới tính kinh tế của quá trình, axetonitril thường được chuyển hoá thành acrylonitril theo phản ứng sử dụng xúc tác trên cơ sở KBr mang trên chất mang như sau:

$$CH_3CN + CH_4 + O_2 + H_2O \longrightarrow CH_2{=}CH\text{-}CN + CO_2 + CO + H_2$$

Hydroxyanua được sử dụng cho quá trình tổng hợp axit metaacrylic, methionin... Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, để tránh ô nhiễm và đảm bảo an toàn, hydroxyanua được đốt bỏ.

Thành phần sản phẩm của phản ứng amoxy hoá thực hiện theo các công nghệ khác nhau được đưa ra trong bảng 6.2.

Bảng 6.2. Thành phần sản phẩm điển hình của quá trình amoxy hoá propylen sản xuất acrylonitril (% TT)

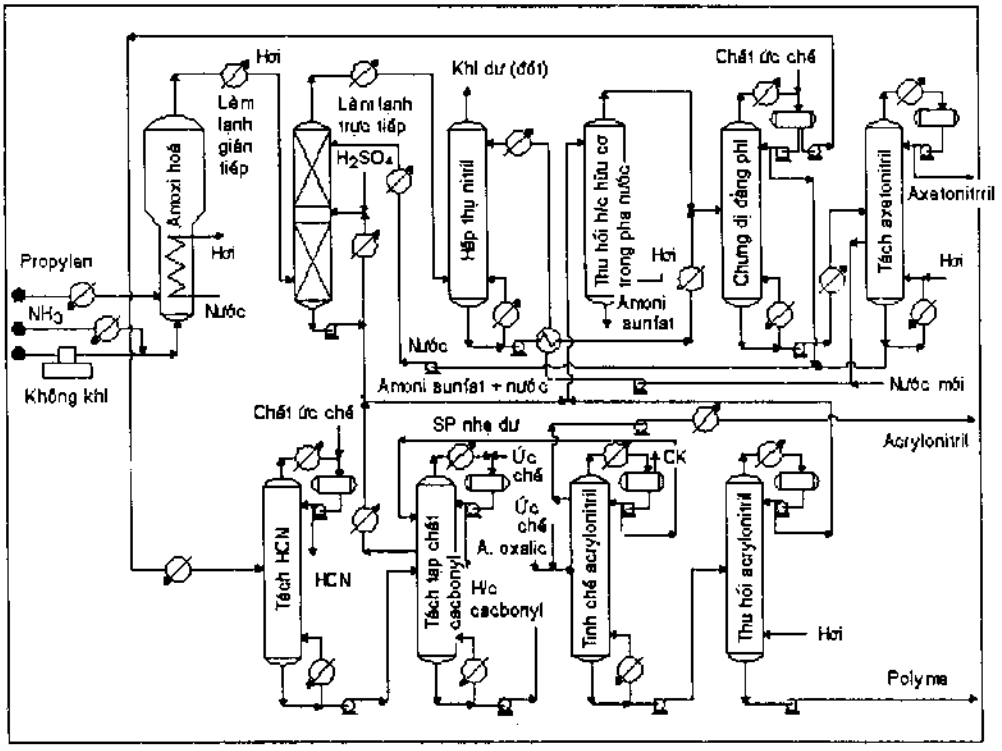
Công nghệ xúc tác	Tầng sôi		Cố định
Xúc tác	Sohio 41	Nito 13	PCKU/Distillers
Thành phần sản phẩm			
Acrylonitril	5,2	5,3	4,3
Hydroxyanua	1,8	1,1	1,0
Axetonitril	0,7	0,1	0,3
Monooxyt cacbon	1,0	0,8	0,5
Dioxyt cacbon	1,6	2,9	1,2
Các hợp chất nitril	-	-	Rất ít
Các sản phẩm nặng	Rất ít	Rất ít	-
Propan	0,8	0,8	0,6
Propylen	0,5	0,2	0,3
Nước	26,3	25,2	33,6
Amoniac	0,2	1,0	1,1
Oxy	2,2	1,8	4,0
Nitơ	59,7	60,8	53,1
Tổng	**100,0**	**100,0**	**100,0**

● Sản xuất công nghiệp

Với công nghệ Sohio, các quá trình sử dụng xúc tác tầng sôi là phương pháp sản xuất công nghiệp phổ biến rộng rãi nhất trên thế giới. Với công nghệ xúc tác cố định của PCKU/Distillers, mặc dù số lượng nhà máy sử dụng còn rất ít, nhưng đây là quá trình sản xuất công nghiệp có tính cạnh tranh phổ biến nhất.

▪ Công nghệ Sohio xúc tác tầng sôi:

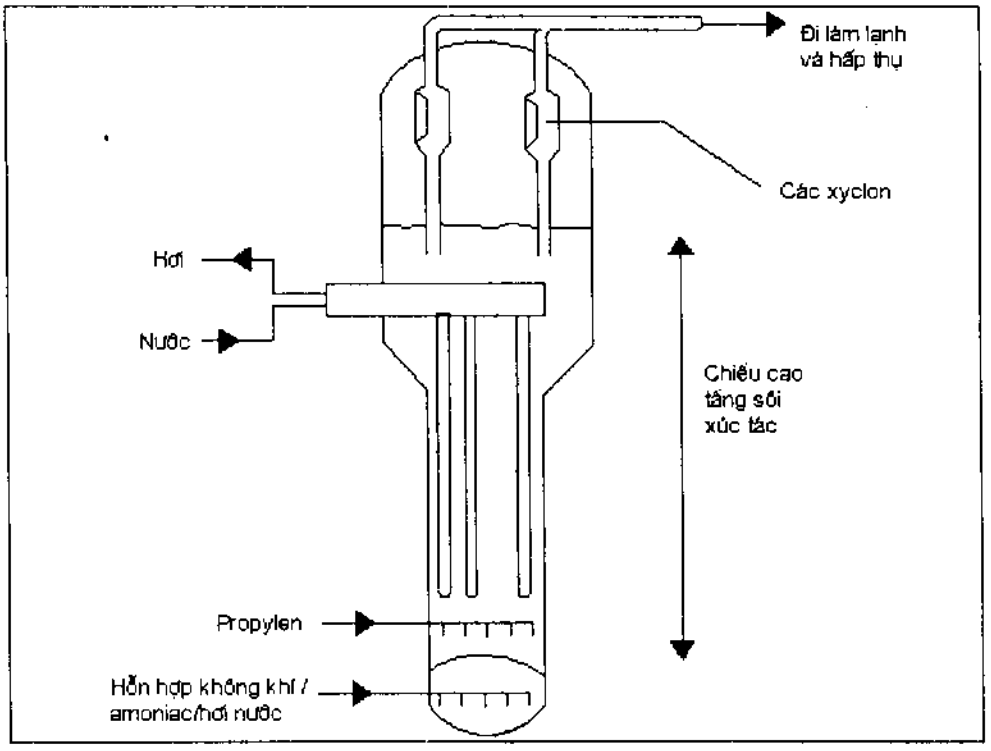
Sơ đồ dòng của công nghệ này được mô tả trong hình 6.8 bao gồm các bộ phận chính sau:



Hình 6.8. Công nghệ Sohio amoxy hoá propylen xúc tác tầng sôi sản xuất acrylonitril

– Phản ứng: Quá trình amoxy hoá xảy ra trong một thiết bị phản ứng đặc biệt (hình 6.9) phía dưới đáy có đường dẫn hỗn hợp không khí nén (0,15 ÷ 0,3 MPa) và amoniac (loại dùng cho phân bón) đã được hoá hơi và gia nhiệt tới 150 ÷ 200°C nhờ các thiết bị trao đổi nhiệt. Dòng nguyên liệu trước hết được đưa qua đĩa phân phối và sau đó đưa vào tầng sôi xúc tác (chiều cao tầng sôi khoảng 7-8 m). Propylen tinh khiết hoá chất (> 95% KL) được hoá hơi và gia nhiệt tới 200°C và dẫn vào cửa riêng đặt phía trên đĩa phân phối. Một loạt các ống bên trong có gắn hệ thống đun sôi, nối

với đường nước cấp, được đặt chìm trong tầng sôi xúc tác, với mục đích tách nhiệt phản ứng, duy trì nhiệt độ môi trường 420 ÷ 480°C, và đồng thời tạo hơi áp suất cao (> 3 MPa). Các xyclon phân tách được lắp phía trên của thiết bị phản ứng để giữ lại các hạt xúc tác bị cuốn theo dòng sản phẩm khí.



Hình 6.9. Sơ đồ thiết bị phản ứng Sohio xúc tác tầng sôi

– Làm lạnh nhanh sản phẩm: Để ngăn ngừa các phản ứng phụ xảy ra trong dòng sản phẩm, đặc biệt là phản ứng cộng hydroxyanua vào acrylonitril và sự tạo thành các polyme, làm giảm hiệu suất phản ứng chính, các dòng khí ra ở đỉnh thiết bị phản ứng được nhanh chóng làm lạnh. Trước hết chúng được chuyển đến thiết bị làm lạnh nhanh có gắn hệ thống đun sôi để tạo hơi áp suất thấp, sau đó đưa sang tháp làm lạnh tiếp xúc trực tiếp, hạ nhiệt độ xuống 80 ÷ 85°C. Quá trình này diễn ra trong tháp làm lạnh: ở phần dưới nhờ tiếp xúc trực tiếp với dung dịch axit sunfuric hoặc amoni sunfat đã được axit hoá với mục đích trung hoà amoniac có trong thành phần sản phẩm, ở phần trên nhờ rửa nước để loại bỏ axit dư. Amoni sunfat hình thành sẽ được xử lý tách loại các hợp chất hữu cơ có lẫn.

– Thu hồi sản phẩm: Sau quá trình làm lạnh tới 40 ÷ 45°C nhờ trao đổi nhiệt gián tiếp, các khí đã trung hoà tiếp tục được chuyển sang tháp hấp thụ bằng nước lạnh (5°C) để thu hồi hydroxyanua, axetonitril, acrylonitril và các cấu tử nặng. Các

dòng khí còn lại còn chứa một lượng nhỏ nitril và các hydroacbon được đốt cháy. Dòng nước hấp thụ các hợp chất hữu cơ tiếp tục được chuyển sang chưng tách dị đẳng phí để tách riêng acrylonitril và axetonitril. Hỗn hợp dị đẳng phí thu được ở đỉnh tháp tách (70 ÷ 80 đĩa) sau khi để lắng sẽ phân thành 2 pha: pha nước được hồi lưu, pha hữu cơ giàu acrylonitril và hydroxyanua được đưa đến khu vực tinh chế. Axetonitril trong pha nước thu được ở đáy tháp tách sẽ được làm giàu tới nồng độ 97% KL nhờ chưng đẳng phí trong tháp 60 đĩa. Nước còn lại được sử dụng làm chất hấp thụ sau khi đã làm lạnh xuống 5°C.

– Tinh chế acrylonitril: Quá trình được thực hiện trong một loạt các tháp chưng liên tiếp: tách hydroxyanua (40-50 đĩa), loại bỏ các tạp chất cacbonyl như axeton, propionaldehyt, acrolein, ...(50-60 đĩa) và tinh chế acrylonitril môi trường chân không (25-30 đĩa).

▪ Công nghệ PCKU/Distillers xúc tác cố định:

Công nghệ amoxy hoá xúc tác cố định (hình 6.10) có các đặc trưng chính sau:

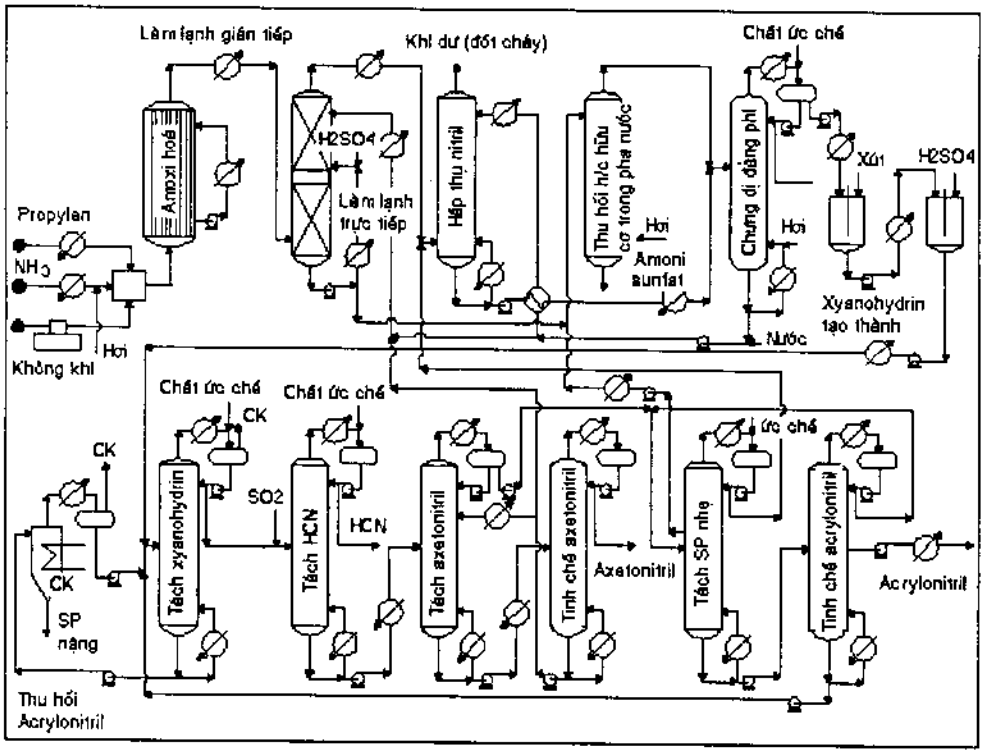
– Phản ứng: Nguyên liệu cho quá trình phản ứng gồm amoniac, propylen và không khí nén (0,3 MPa) với các tỷ lệ nhất định được đun nóng tới 220°C. Chuyển hoá xảy ra trong thiết bị phản ứng loại ống chùm (kích thước ống xúc tác: đường kính trong 25 ÷ 30 mm, chiều cao 3 ÷ 3,5 m), có dòng tuần hoàn muối nóng chảy bên ngoài vỏ ống để tách nhiệt phản ứng. Dòng lưu chất này sẽ được làm nguội nhờ quá trình tạo hơi áp suất cao.

– Làm lạnh: Các khí ra khỏi tháp amoxy hoá được làm lạnh nhanh xuống 380 ÷ 400°C nhờ đưa qua thiết bị đun sôi nước tạo hơi áp suất thấp, và sau đó trong tháp tiếp xúc trực tiếp nhờ làm lạnh bằng axit sunfuric ở đáy để trung hoà amoniac và nước lạnh ở đỉnh. Amoni sunfat được lấy ra, xử lý tách các hợp chất hữu cơ có lẫn.

– Phân tách: Quá trình phân tách thu hồi sản phẩm được tiến hành tương tự như công nghệ Sohio: làm lạnh xuống 40°C, ngưng tụ một phần, hấp thụ các nitril và các sản phẩm nặng nhờ nước lạnh (5°C) và đốt cháy các khí dư. Chưng dị đẳng phí (20 ÷ 30 đĩa) sẽ loại bỏ một lượng lớn nước trong cả sản phẩm chưng cất lẫn sản phẩm đáy.

– Tinh chế: Quá trình này là phát minh thứ hai của công nghệ PCKU/Distillers giúp loại bỏ sản phẩm phụ acrolein nhờ xúc tiến sự hình thành xyanohydrin bằng chính hydroxyanua có trong thành phần sản phẩm. Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ thấp (20°C) trong thiết bị phản ứng có khuấy liên tục (nếu sử dụng xúc tác đồng) hoặc bán liên tục trong môi trường phản ứng dạng kiềm (thêm NaOH) sau này được trung hoà bằng axit sunfuric. Các bước xử lý tiếp theo gồm có: chưng tách hydroxyanua (40 ÷ 45 đĩa), chưng tách axetonitril trong hai tháp (tách các hỗn hợp dị đẳng phí của

acrylonitril với nước 45 ÷ 50 đĩa và axetonitril với nước 60 ÷ 65 đĩa), chưng tách các cấu tử nhẹ và nước dư ở áp suất khí quyển (50 ÷ 60 đĩa), tách các cấu tử nặng trong môi trường chân không (25 ÷ 30 đĩa).



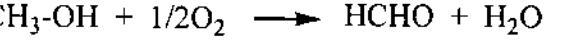
Hình 6.10. Công nghệ PCUK/Distillers amoxy hoá propylen xúc tác cố định sản xuất acrylonitril

6.2.3. Oxy hoá rượu sản xuất aldehyt

6.2.3.1. Oxy hoá metanol sản xuất formaldehyt

Sản phẩm thông thường của quá trình oxy hoá mềm rượu, theo các nguyên tắc của hoá hữu cơ, là aldehyt hoặc xeton, và đến lượt chúng sẽ tiếp tục chuyển hoá thành axit cacboxylic tuỳ thuộc mức độ của quá trình oxy hoá. Tuy nhiên sản xuất công nghiệp các aldehyt và xeton đi từ nguyên liệu đầu là rượu thực tế rất ít. Quá trình công nghiệp điển hình nhất đó là oxy hoá metanol thành formaldehyt.

Quá trình dehydro hoá metanol thành formaldehyt là quá trình thu nhiệt. Khi oxy được đưa vào hệ thống thì phản ứng oxy hoá xảy ra:



$$CH_3\text{-}OH + 1/2O_2 \longrightarrow HCHO + H_2O$$

Quá trình trở nên toả nhiệt và việc tách loại nước sẽ càng làm cho cân bằng dịch chuyển sang phía hình thành formaldehyt. Khoảng nổ của hỗn hợp metanol và

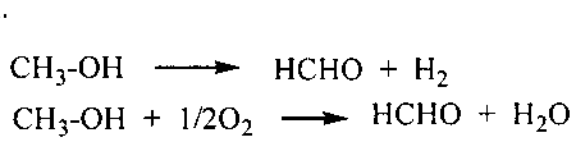
oxy nằm trong khoảng 6,7 ÷ 36,5% TT. Vì vậy, tỷ lệ metanol/không khí trong nguyên liệu phải đảm bảo cao hơn hoặc thấp hơn các giới hạn nổ này.

Có hai quá trình công nghiệp chính được sử dụng để sản xuất formaldehyt từ metanol. Chúng khác nhau ở ba điểm: xúc tác, tỷ lệ metanol/không khí và hoá học quá trình. Có hai loại xúc tác sử dụng cho hai quá trình: xúc tác bạc kim loại và xúc tác hỗn hợp oxyt sắt/molipden. Tỷ lệ metanol/không khí theo phương pháp xúc tác Ag lớn hơn 36,5%, còn với phương pháp xúc tác sắt/molipden, tỷ lệ này lại nhỏ hơn 6,7%.

Việc lựa chọn giữa hai phương pháp không dễ dàng. Ví dụ, xúc tác bạc đắt tiền hơn, tuổi thọ ngắn hơn (2 - 6 tháng), nhưng có thể được thu hồi và tái sinh không mất mát. Chi phí vận hành cho công nghệ xúc tác bạc lớn hơn nhưng đầu tư cơ bản (xây dựng và thiết bị) lại thấp hơn so với công nghệ xúc tác oxyt sắt/molipden.

● Công nghệ sử dụng xúc tác bạc:

Trong quá trình này, hỗn hợp metanol và không khí với lượng mol bằng nhau được đưa qua lưới bạc ở điều kiện áp suất lớn hơn áp suất thường một chút, nhiệt độ 600°C. Khí thoát ra khỏi thiết bị phản ứng luôn chứa lượng một đáng kể hydro và nước. Phản ứng có thể được xem như là sự kết hợp giữa quá trình dehydro hoá và oxy hoá không hoàn toàn.



$$CH_3\text{-}OH \longrightarrow HCHO + H_2$$
$$CH_3\text{-}OH + 1/2O_2 \longrightarrow HCHO + H_2O$$

Tuy nhiên, các nghiên cứu sâu về cơ chế của phản ứng cho thấy quá trình không phải gồm hai phản ứng dehydro hoá và oxy hoá riêng biệt. Cơ chế của quá trình này phần nào tương tự như cơ chế quá trình epoxy hoá etylen sử dụng xúc tác bạc.

● Công nghệ sử dụng xúc tác oxy sắt/molipden:

Trong quá trình này, dòng nguyên liệu metanol/không khí chứa 6 ÷ 9% mol metanol. Xúc tác thường là $Fe(MoO_4)_3$ có chứa một phần MoO_3. Nhiệt độ phản ứng được giữ ở 350 ÷ 400°C và không được vượt quá 420°C để hạn chế tối thiểu quá trình bay hơi của các oxyt molipden. Thiết bị phản ứng có dạng ống chùm. Cơ chế của phản ứng được nhận định là tương tự như quá trình oxy hoá propylen tạo thành acrolein trên xúc tác bismut molipdat, nghĩa là xúc tác đóng vai trò chất mang cho oxy và oxy được sử dụng để oxy hoá metanol là oxy mạng mưới của xúc tác oxyt. Sau đó, oxy phân tử được khử để bổ sung các ion oxy cho xúc tác. Các thí nghiệm đánh dấu đã cung cấp các kết quả khẳng định giả thiết này. Giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là bẻ gãy liên kết C-H trong quá trình hấp phụ nhóm metoxy. Hiệu quả

của các oxyt kim loại trong quá trình chuyển hoá metanol thành formaldehyt gắn với cả các tính chất axit-bazơ lẫn khả năng oxy hoá của chúng. Các oxyt axit (V_2O_5, MoO_3, WO) tấn công và hoạt hoá oxy bazơ của metanol tạo formaldehyt, các oxyt bazơ (TiO_2, SnO_2, Fe_2O_3, ZnO, NiO, Co_3O_4) tấn công hydro axit của metanol tạo CO_2.

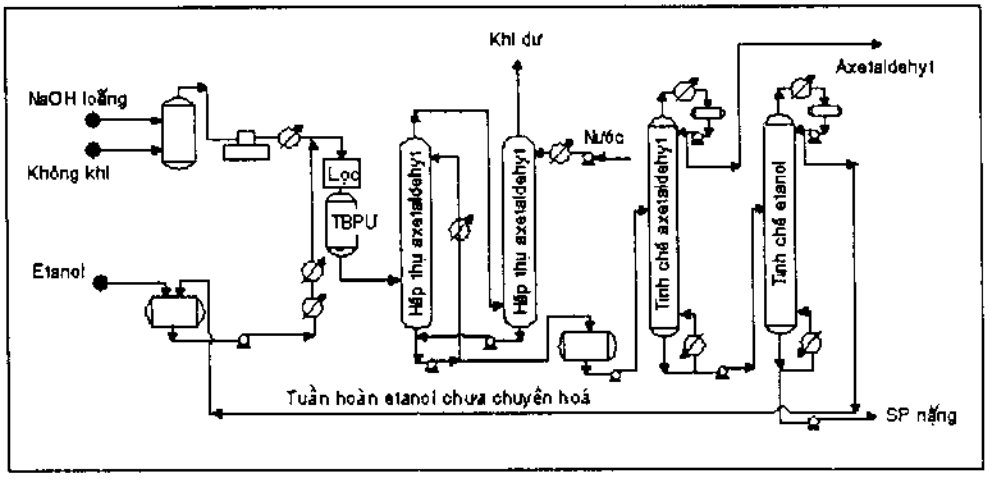
6.2.3.2. Oxy hoá etanol sản xuất axetaldehyt

Oxy hoá etanol sản xuất axetaldehyt là phương pháp phổ biến nhất trong công nghiệp trước những năm 1970. Phản ứng tổng của quá trình như sau:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + 1/2\ O_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CHO + H_2O \quad \Delta H^o_{298} = -173\ kJ/mol$$

Etanol được oxy hoá nhờ dẫn dòng hơi nguyên liệu và không khí đã được gia nhiệt qua xúc tác bạc ở nhiệt độ 375 ÷ 550°C. Các xúc tác đồng cũng có thể được sử dụng thay thế. Nhiệt độ phản ứng thay đổi theo chiều dài lớp đệm xúc tác, phụ thuộc một phần vào tỷ lệ không khí, etanol và hơi và cả tốc độ lưu chuyển khí qua xúc tác. Độ chuyển hoá một lần là 45 ÷ 50%, hiệu suất đạt 94 ÷ 96% mol.

Etanol chưa phản ứng và sản phẩm axetaldehyt được tách ra khỏi các khí rời khỏi thiết bị phản ứng nhờ quá trình rửa bằng dung dịch etanol lạnh. Axetaldehyt và etanol được phân tách nhờ quá trình chưng cất. Etanol loãng được cô đặc và tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng. Các sản phẩm phụ chủ yếu của quá trình là axit axetic, axit formic, etyl axetat, metan và CO. Hình 6.11 là sơ đồ khối quá trình oxy hoá etanol sản xuất axetaldehyt.



Hình 6.11. Công nghệ oxy hoá không hoàn toàn etanol sản xuất axetaldehyt

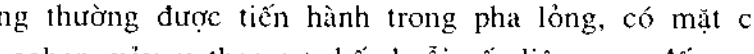
6.2.4. Oxy hoá aldehyt sản xuất axit cacboxylic

Phương pháp cổ điển để sản xuất axit đó là oxy hoá các aldehyt. Các axit được sản xuất trong công nghiệp chủ yếu từ quá trình oxy hoá aldehyt, đó là axit acrylic và axit axetic.

Oxy hoá có xúc tác axetaldehyt trong pha lỏng để sản xuất axit axetic với tác nhân oxy hoá là không khí hoặc oxy hiện nay vẫn được ứng dụng rộng rãi và chiếm khoảng 40% tổng sản lượng các nhà máy trên thế giới.

- Nguyên tắc quá trình:

Quá trình chuyển hoá xảy ra theo phản ứng toả nhiệt sau:



$$CH_3\text{-}CHO + 1/2\ O_2 \longrightarrow CH_3\text{-}COOH \qquad \Delta H^o_{298} = -265\ kJ/mol$$

Phản ứng thường được tiến hành trong pha lỏng, có mặt các muối axetat mangan hoặc coban, xảy ra theo cơ chế chuỗi gốc liên quan đến sự hình thành hợp chất trung gian là peraxetic axit và axetaldehyt monoperaxetat. Hợp chất này có thể bị phân huỷ tạo axetaldehyt và oxy hoặc phản ứng với các cấu tử của môi trường phản ứng để tạo ra phức kim loại hỗn hợp axetaldehyt và peraxit.

Trong khi thực tế là muối coban và mangan xúc tiến quá trình oxy hoá, hiệu ứng của đồng axetat về cơ bản liên quan đến sự phân huỷ của phức này thành axit axetic. Phản ứng diễn ra ở các điều kiện hơi khác nhau, tuỳ thuộc vào loại tác nhân oxy hóa sử dụng. Các thông số công nghệ được tóm tắt trong bảng 6.1.

Bảng 6.1. Các thông số công nghệ của quá trình oxy hoá axetaldehyt sản xuất axit axetic

Tác nhân oxy hoá	Không khí	Oxy
Nhiệt độ (°C)	55 ÷ 65	70 ÷ 80
Áp suất (MPa)	0,2 ÷ 1	0,15 ÷ 0,3
Độ chuyển hoá 1 lần (%)	91 ÷ 92	96 ÷ 98
Hiệu suất (% mol)	93 ÷ 94	95 ÷ 96

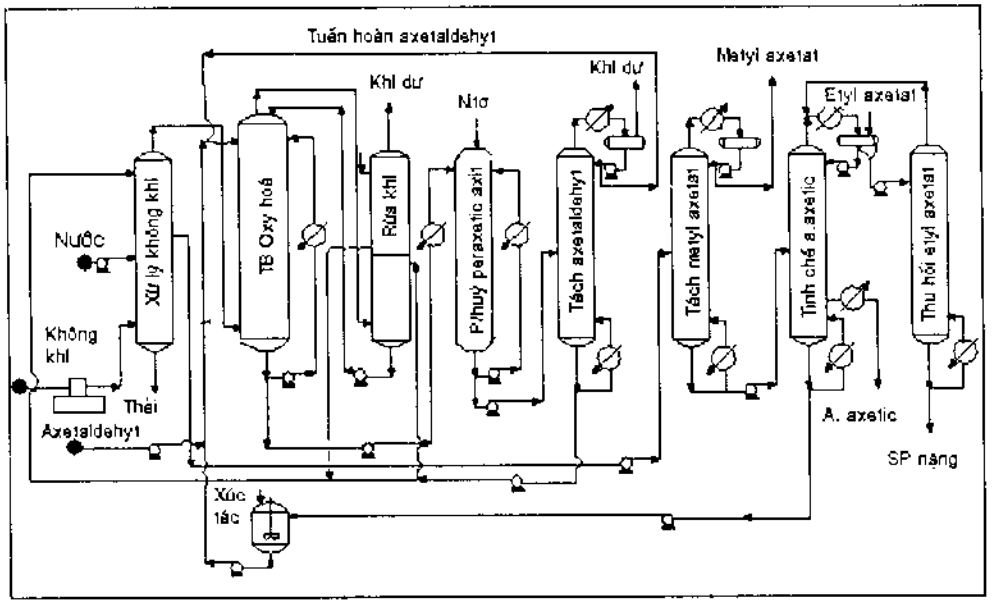
Các sản phẩm phụ chủ yếu của quá trình là formaldehyt, axit formic, metyl và etyl axetat, axeton, CO_2... và etylen oxyt, etylen glycol diaxetat nếu axetaldehyt nguyên liệu được lấy từ quá trình chuyển hoá etylen.

Quá trình oxy hoá cũng có thể được tiến hành trong pha khí với sự có mặt của nước và hệ xúc tác trên cơ sở paladi, ở khoảng 200 ÷ 250°C, 0,2 ÷ 1 MPa, với độ chuyển hoá một lần lớn hơn 45% và hiệu suất 92% mol.

● Sản xuất công nghiệp:

Cho đến nay, chỉ có quá trình oxy hoá pha lỏng được sử dụng với quy mô công nghiệp, đặc biệt là công nghệ Hoechst sử dụng oxy làm tác nhân oxy hoá. Do hệ thống làm việc với nguy cơ ăn mòn cao nên phần lớn các thiết bị đều được làm bằng thép không gỉ hoặc lót nhôm.

Axetaldehyt mới với độ tinh khiết 99 ÷ 99,8% KL cùng với dòng tuần hoàn axetaldehyt và axit axetic chứa muối kim loại được sử dụng làm xúc tác đưa vào đỉnh của thiết bị phản ứng, tiếp xúc ngược chiều với dòng không khí đã được nén và rửa bằng axit axetic (hình 6.12). Nhiệt sinh ra do phản ứng oxy hoá được tách loại nhờ quá trình tuần hoàn cưỡng bức một phần môi trường phản ứng qua thiết bị trao đổi nhiệt bên ngoài. Các điều kiện vận hành được thiết kế để duy trì nồng độ axetaldehyt luôn luôn ở mức 5% KL. Các khí thoát ra mang theo lượng nhỏ sản phẩm và tác nhân phản ứng được rửa bằng nước và axit axetic thô, sau đó thải vào khí quyển, còn phần ngưng tụ được tuần hoàn trở lại. Dòng sản phẩm lỏng lấy ra từ thiết bị phản ứng, trước tiên được đun nóng trong môi trường khí trơ ở 85 ÷ 90°C để peraxetic axit phản ứng hoàn toàn, sau đó đưa vào chưng cất. Quá trình chưng phân đoạn được thực hiện trong một dãy 4 tháp với các mục đích sau:



Hình 6.12. Công nghệ oxy hoá axetaldehyt sản xuất axit axetic

▪ Phân tách phần axetaldehyt chưa chuyển hoá trong dòng sản phẩm chưng cất, rồi tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng. Phân đoạn giàu axit axetic ra ở đáy tháp được sử dụng để rửa không khí và khí thải từ quá trình oxy hoá.

▪ Tách sản phẩm phụ metyl axetat ở đỉnh và axit axetic thô ở đáy. Nguyên liệu đưa vào tháp này chính là dòng sản phẩm ra ở tháp chưng cất trước.

▪ Tinh chế axit axetic thu được bằng cách tách nước ở dạng hỗn hợp dị đẳng phí với etyl axetat. Sự phân lớp hình thành trong thiết bị làm mát và lắng tách. Lớp trên là phần hữu cơ, chứa 97% KL axetat được sử dụng làm dòng hồi lưu. Lớp dưới là phần nước, chứa 93% nước được đưa tới tháp chưng cuối cùng để thu hồi etyl axetat. Dòng sản phẩm ra bên cạnh tháp là axit axetic băng với độ tinh khiết 99,8% KL. Sản phẩm đáy chứa chủ yếu là các axetat kim loại, được tuần hoàn về thiết bị phản ứng. Quá trình tinh chế này được tiến hành với sự có mặt của permanganat kali hoặc bicromat natri để tách bỏ các vết tạp chất tạo màu cho sản phẩm cuối.

▪ Thu hồi etyl axetat có trong pha nước nhờ chưng đẳng phí.

6.2.5. Oxy hoá hydrocacbon thơm

Các quá trình oxy hoá hydrocacbon trong công nghiệp có ba dạng chính:

▪ Oxy hoá pha lỏng: Đây là quá trình oxy hoá xúc tác đồng thể. Xúc tác phổ biến nhất là muối coban (ví dụ, coban benzoat), được hoà tan trong hỗn hợp lỏng của nguyên liệu và khí oxy được dẫn vào khối chất lỏng này. Đây là phương pháp oxy hoá tương đối mềm, tiến hành ở nhiệt độ 200°C. Trong quá trình này, chỉ các mạch nhánh bị oxy hoá còn vòng nhân thơm hầu như không bị biến đổi.

▪ Oxy hoá pha khí: Đây là quá trình xúc tác dị thể. Xúc tác rắn, thường là V_2O_5, được đặt trong ống phản ứng và hydrocacbon thơm cùng oxy được đưa quá xúc tác ở nhiệt độ khoảng 400°C. Oxy hoá pha khí thường dẫn đến phá vỡ vòng thơm.

▪ Oxy hoá gián tiếp: Trong rất nhiều trường hợp, các quá trình oxy hoá trực tiếp dẫn đến sự hình thành những sản phẩm phụ không mong muốn. Do đó, đôi khi phương pháp oxy hoá gián tiếp như oxyclo hoá hay amoxy hoá lại trở nên ưu việt hơn.

Tất cả các quá trình oxy hoá này đều toả nhiệt và đòi hỏi có một hệ thống làm mát hiệu quả. Bảng 6.3 liệt kê một số quá trình oxy hoá hydrocacbon thơm quan trọng trong công nghiệp.

Bảng 6.3. Các sản phẩm oxy hoá hydrocacbon thơm phổ biến trong công nghiệp

Sản phẩm	Sản lượng (triệu tấn/năm)	Nguyên liệu	Phương pháp	Điều kiện phản ứng
Phenol	2	Benzen	Oxy hoá gián tiếp (sunfo hoá)	H_2SO_4/ NaOH
		Benzen	Oxy hoá gián tiếp (clo hoá)	HCl/ NaOH
		Toluen	Oxy hoá pha lỏng	CuO/không khí
		Cumen	Oxy hoá pha lỏng	Qua hydroperoxyt, muối Cu, Co, hay Mn
Anhydrit maleic	0,5	Benzen	Oxy hoá pha khí	V_2O_5, 400°C, 1-5 bar
Anhydrit phtalic	2	Naphtalen	Oxy hoá pha khí	V_2O_5/Al_2O_3, 360°C
		o-xylen	Oxy hoá pha khí	V_2O_5/TiO_2, 400°C
		o-xylen	Oxy hoá pha lỏng	Co, Mn axetat, 150°C
Axit terephtalic	5,6	*p*-xylen	Oxy hoá pha lỏng	Co, Mn axetat, 200°C
Antraquinon	0,03	Antraxen	Oxy hoá pha lỏng	CrO_3, 100°C
			Oxy hoá pha khí	Fe_2O_3/V_2O_5, 350°C

6.2.5.1 Oxy hoá cumen sản xuất phenol

● Sơ lược về các quá trình sản xuất phenol:

Phenol đóng một vai trò quan trọng trong quá trình phát triển của công nghiệp chất dẻo, nhựa, và sợi tổng hợp. Mặc dù ngày nay, nguyên liệu cho các quá trình sản xuất này được thay thế bằng nhiều hợp chất mới, phenol vẫn là một trong số các sản phẩm quan trọng của công nghiệp hoá hữu cơ. Các quá trình công nghiệp để sản xuất phenol gồm có:

▪ Hai quá trình cổ điển nhất hầu như không còn được sử dụng trong công nghiệp nữa, đó là phương pháp sunfo hoá benzen, sau đó nóng chảy kiềm sunfonic axit tạo thành, và quá trình thứ hai là clo hoá có xúc tác kèm theo thuỷ phân clobenzen mới tạo thành.

▪ Hai quá trình khác mới được phát triển gần đây nhưng mới chỉ chiếm một thị phần nhỏ trong công nghiệp sản xuất phenol trên thế giới, đó là oxyclo hoá pha hơi benzen kết hợp với thuỷ phân (công nghệ Hooker/Raschig) và oxy hoá toluen có xúc tác trong pha lỏng sử dụng cơ chế phản ứng tạo phức (quá trình Dow).

▪ Quá trình oxy hoá pha lỏng xyclohexan, sau đó dehydro hoá có xúc tác các sản phẩm tạo thành (công nghệ Scientific Design) chỉ được thử nghiệm tại một nhà máy nhưng đến nay đã đóng cửa.

▪ Một thực tế là mặc dù oxy hoá cumen là một phương pháp tương đối cổ điển nhưng cho đến nay nó vẫn là quá trình phổ biến nhất. Sản xuất phenol theo phương pháp này thường kết hợp với quá trình alkyl hoá benzen bằng propylen để tạo ra nguyên liệu cumen cho quá trình oxy hoá.

Khả năng sản xuất phenol từ những phương pháp khác nhau được đưa ra trong bảng 6.4.

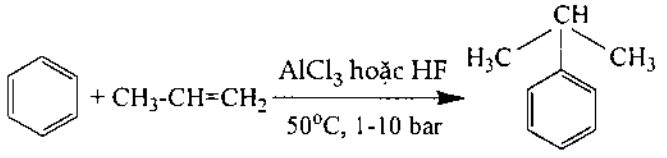
Bảng 6.4 Sản lượng phenol trên thế giới năm 1986

Quá trình	% KL sản lượng
Sunfo hoá benzen	0,1
Clo hoá benzen	0,2
Oxyclo hoá benzen	0,2
Oxy hoá cumen	92
Oxy hoá toluen	6,5
Các quá trình hoá học khác	1,0
Tổng cộng	**100**

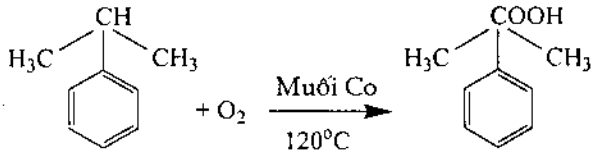
● Phương pháp cumen:

Phương pháp cumen dựa trên các kết quả nghiên cứu của Hock và Lang năm 1944 liên quan đến quá trình phân tách hydroperoxyt thành phenol và axeton. Tuy nhiên, phải đến năm 1952, nhà máy đầu tiên mới được xây dựng.

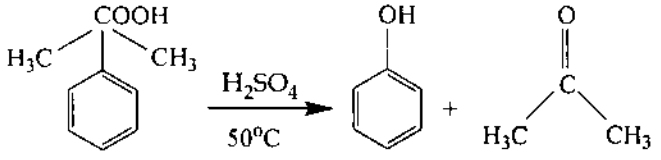
Hai loại phản ứng liên quan đến quá trình này, đó là: alkyl hoá benzen thành cumen (xem chi tiết trong chương 9), và chuyển hoá cumen thành phenol và axeton qua hai bước oxy hoá cumen thành hydroperoxyt, sau đó phân ly hydroperoxyt.



$\Delta H^{o}_{298} = -112$ kJ/mol



$\Delta H^{o}_{298} = -116$ kJ/mol

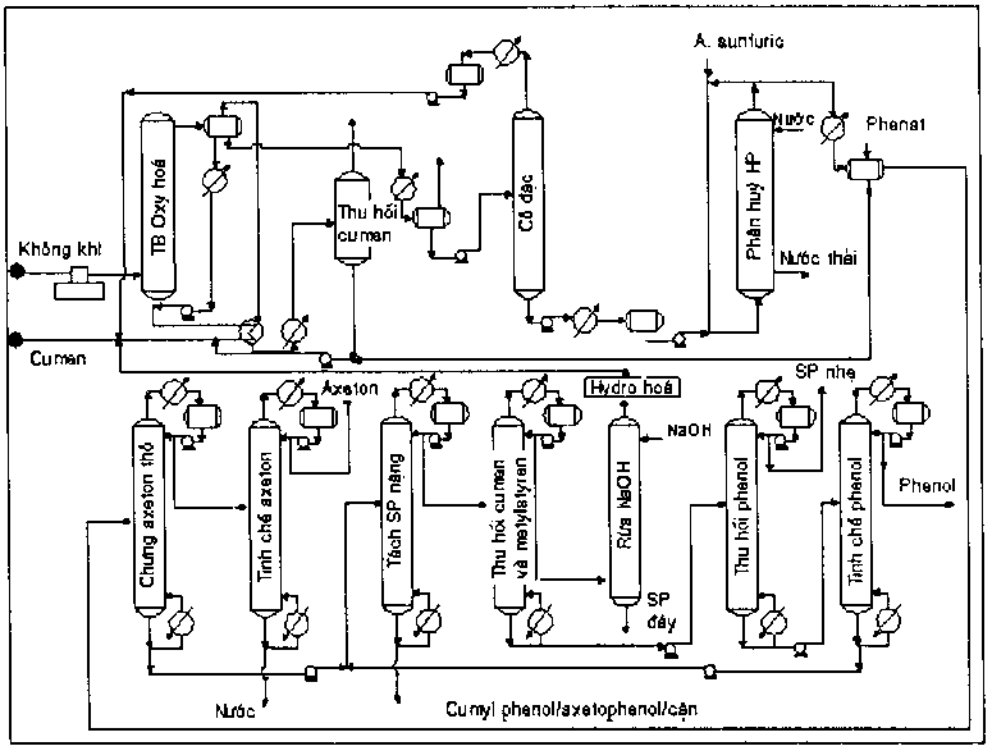


$\Delta H^{o}_{298} = -253$ kJ/mol

Ưu việt của phương pháp cumen là quy trình vận hành đơn giản, hiệu suất phenol tính theo cumen cao (92% mol) và khả năng kiểm soát tốt đối với cumyl hydroperoxyt. Các hãng giữ bản quyền công nghệ này gồm có Allied Chemical, BP, Chevron, Power Gas, Hercules, Rhône-Poulenc, SIR và UOP.

● Chuyển hoá cumen thành phenol và axeton:

Quá trình được tiến hành qua hai giai đoạn chính là tạo hydroperoxyt và phân ly thành sản phẩm phenol và axeton. Do yêu cầu về phenol tinh khiết ngày càng cao, một bước thứ ba với các công nghệ tiên tiến không thể thiếu, đó là quá trình tinh chế sản phẩm. Công nghệ oxy hoá cumen sản xuất phenol được minh hoạ trong hình 6.13.



Hình 6.13. Quá trình oxy hoá cumen sản xuất phenol

▪ Giai đoạn oxy hoá cumen thành hydroperoxyt:

Về nguyên tắc, có hai phương pháp tạo ra cumyl hydroperoxyt trong công nghiệp: phương pháp nhũ tương và pha đồng thể.

Phương pháp nhũ tương: cumen được phân tán trong môi trường được kiềm hoá (pH = 8,5 ÷ 10,5) bằng cacbonat natri, và được nhũ tương hoá nhờ hợp chất stearat natri, rixinoleat hoặc lauryl sunfat. Quá trình phân tán diễn ra trong pha lỏng ở nhiệt

độ 80 ÷ 120°C, với tỷ lệ mol nước/cumen 2 ÷ 5/1, có mặt oxy (áp suất khoảng 0,1 MPa) hoặc không khí (áp suất khoảng 0,5 ÷ 0,7 MPa) không chứa CO_2 và càng giàu oxy càng tốt.

Phương pháp pha đồng thể: môi trường phản ứng được đồng thể hoá nhờ thêm dung dịch hydroxyt natri đậm đặc. Điều này cho phép tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao hơn 115 ÷ 130°C, và các điều kiện khác tương tự như phương pháp nhũ tương.

Quá trình chuyển hoá diễn ra theo cơ chế phản ứng chuỗi gốc tự do, tuân theo phương trình động học chung:

$$\frac{d(O_2)}{dt} = \sqrt{\frac{2k_i}{k_r}}k_p[ROOH]^{0.5}[RH]$$

trong đó, k_i, k_p và k_r thể hiện hằng số tốc độ của các giai đoạn khơi mào, phát triển mạch và đứt mạch.

Quá trình tự xúc tác này được đặc trưng bởi giai đoạn cảm ứng tương đối dài, tuy nhiên có thể rút ngắn bằng cách đưa một lượng nhỏ (0,05 ÷ 0,5% KL so với nguyên liệu) cumyl hydroperoxyt hoặc muối natri của nó. Các chất khơi mào khác hoặc xúc tác cho quá trình oxy hoá đôi khi cũng được sử dụng như muối có khả năng hoà tan của các kim loại Mn, Co, Cu, hoặc các dẫn xuất của các kim loại kiềm, kiềm thổ dạng chì, bismut, thiếc và antimoan.

Nguyên liệu cumen trước tiên phải được làm sạch các chất có khả năng gây đứt chuỗi phát triển quá trình oxy hoá, đặc biệt là các hợp chất lưu huỳnh, styren, anilin và phenol. Vì tốc độ phản ứng cực kỳ nhạy với các tạp chất này, nên chúng bắt buộc phải được loại bỏ. Dòng sản phẩm lỏng có thể đạt đến nồng độ 35 ÷ 50% KL cumyl hydroperoxyt, nhưng vì tốc độ phân huỷ của nó thành axetophenol và 2-phenyl propanol có xu hướng tăng, nên cần giới hạn độ chuyển hoá một lần khoảng 20 ÷ 25% để đảm bảo độ chọn lọc từ 90 ÷ 92% mol và thậm chí có thể đạt 95 ÷ 97% mol trong các công nghệ hiện đại.

Quá trình sản xuất công nghiệp được tiến hành trong hệ thống 4 ÷ 5 thiết bị phản ứng nối tiếp, vận hành ở điều kiện nhiệt độ giảm dần. Thiết bị phản ứng có dạng tháp bằng thép không gỉ rỗng, không khí được thổi vào trong qua máy nén, đảm bảo khuấy trộn mạnh. Thời gian lưu trong mỗi thiết bị phản ứng từ 1 đến 2 giờ. Nhiệt toả ra do quá trình oxy hoá được tách nhờ một hoặc kết hợp một số kỹ thuật sau: tuần hoàn môi trường phản ứng làm lạnh ngoài trong một thiết bị có gắn bơm và hệ thống trao đổi nhiệt, sử dụng dòng lưu chất lạnh chảy trong lớp vỏ bọc kép của thiết bị, hoặc trong ống xoắn ruột gà đặt phía bên trong thiết bị phản ứng, bay hơi một phần tác nhân phản ứng sau đó ngưng tụ lại, sử dụng các thiết bị trao đổi nhiệt phụ giữa các thiết bị trong hệ thống.

Ngoài các thiết bị phản ứng chính, hệ thống còn được trang bị các thiết bị hỗ trợ cho quá trình làm sạch nguyên liệu bằng cách rửa cumen của các dòng chất lỏng thu hồi (xử lý khí, tách chất rắn) và quá trình tinh chế sản phẩm nhẹ nhờ làm mát, ngưng tụ và tách loại cacbonat natri, xúc tác, đặc biệt là rửa bằng nước.

Hydroperoxyt trong dung dịch cumen được cô đặc nhờ quá trình bay hơi trong môi trường chân không (7 kPa) trong thiết bị màng mỏng hai giai đoạn hoặc nhờ chưng cất. Cumen chưa chuyển hoá được thu hồi ở đỉnh tháp và tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng. Sản phẩm đáy chứa 75 ÷ 85% KL cumyl hydroperoxyt, α-metylstyren và một số các tạp chất khác như hydroxy axeton.

▪ Phân ly cumyl hydro peroxyt:

Hydroperoxyt là một hợp chất tương đối bền. Ở 100°C, giai đoạn cảm ứng của quá trình phân huỷ tự xúc tác kéo dài trong 8 giờ. Vì quá trình này tạo ra rất nhiều các cấu tử không mong muốn (rượu thơm, xeton thơm), nó cần được tiến hành trong những điều kiện đặc biệt.

Để đạt được độ chọn lọc phenol cao (94 ÷ 95% mol), quá trình phân ly cần sử dụng xúc tác. Xúc tác có thể là các axit mạnh như sunfonic axit hay nhựa trao đổi ion... Xúc tác này có ưu điểm là không cần quá trình trung hoà sau đó, nhưng lại có nhược điểm là làm cho tốc độ chuyển hoá cực kỳ chậm. Do đó người ta thường lựa chọn axit sunfuric đậm đặc (98% KL) sử dụng ở dạng nồng độ thấp (0,2 ÷ 1% KL) để tránh nước làm chậm quá trình phân huỷ và cản trở chuyển hoá hoàn toàn hydroperoxyt, và để hạn chế các phản ứng phụ mới trên cơ sở axeton tạo thành sinh ra các chất như mesityl oxyt, hydroxy axeton, rượu diaxeton và isophoron.

Để ngăn ngừa sự phân huỷ nhiệt của cumyl hydroperoxyt tạo ra axetophenol, quá trình phân ly cần được thực hiện ở nhiệt độ tương đối thấp (70 ÷ 80°C) và áp suất thấp (0,1 ÷ 0,2 MPa) trong thiết bị có khuấy và làm mát thích hợp để tách nhiệt sinh ra do quá trình phân huỷ này. Quá trình làm mát có thể thực hiện bằng cách cho phép một phần sản phẩm phản ứng (axeton) bay hơi sau đó ngưng tụ và tuần hoàn lại, hoặc tuần hoàn ngoài môi trường phản ứng làm lạnh ngoài qua bơm và thiết bị trao đổi nhiệt.

Để hạn chế tối thiểu nguy cơ khơi mào các phản ứng chuỗi không mong muốn và phản ứng nổ, hydroperoxyt phải được chuyển hoá hoàn toàn ngay ở cửa ra của thiết bị phản ứng. Yêu cầu này có thể đạt được bằng cách duy trì thời gian lưu khoảng 20 ÷ 30 phút. Cần tránh tạo các điểm nóng và sự tích tụ của hydroperoxyt trong thiết bị phân ly bằng cách đồng nhất hoá môi trường phản ứng nhờ pha loãng bằng sản phẩm chính như axeton (công nghệ Hercules) và phenol (công nghệ Rhône-Poulenc).

Để giảm mức độ ăn mòn và tránh phải sử dụng các loại thép hợp kim cao, các dòng phản ứng cần được trung hoà ngay khi ra khỏi thiết bị phản ứng. Việc bổ sung hydroxyt natri, cacbonat natri, vôi... dưới dạng các dung dịch nước hoặc trực tiếp dạng rắn có những nhược điểm như tạo các kết tủa keo dính rất khó tách, phải xử lý, vận chuyển chất rắn, tốc độ phản ứng chậm... Còn phương pháp sử dụng phenat natri dung dịch nước phản ứng nhanh, theo đúng tỷ lượng, sẽ tạo ra sunfat natri trong dung dịch dễ dàng được tách bỏ. Phenat cũng có thể được sản xuất ngay tại phân xưởng sản xuất phenol.

- Tinh chế phenol:

Có một số phương pháp được sử dụng để tinh chế các sản phẩm của quá trình oxy hoá này.

Theo công nghệ Unisir, về nguyên tắc, axeton thô trước tiên được tách ra ở đỉnh tháp chưng cất (55 đĩa), sau đó được chuyển sang tháp tách các sản phẩm nhẹ (20 đĩa) đặc biệt là axetaldehyt, rồi tách sản phẩm nặng (50 đĩa) như cumyl phenol, axetophenol, các cặn polyme, lượng nhỏ nước, cumen và α-metyl styren. Sản phẩm axeton sau tinh chế đạt tiêu chuẩn thương mại. Dòng sản phẩm sau khi tách axeton được chuyển sang các tháp chưng liên tiếp tách các sản phẩm nặng (20 đĩa), sau đó tách các hydrocacbon (hơn 100 đĩa) như cumen chưa chuyển hoá, α-metyl styren, và cuối cùng phenol được chuyển tới tháp tinh chế (60 đĩa). Do nhiệt độ sôi quá gần nhau, để tránh quá trình phân lập α-metyl styren khỏi các cấu tử khác của phân đoạn hydrocacbon, người ta thường sử dụng phương pháp hydro hoá chọn lọc trong pha lỏng ở 90 ÷ 95°C, với sự có mặt của xúc tác niken. Quá trình này sẽ tạo ra thêm một lượng nhỏ cumen, phần này sẽ được tuần hoàn về thiết bị oxy hoá. Đây là một quá trình toả nhiệt và đòi hỏi phân chia xúc tác thành nhiều lớp, giữa các lớp này được làm lạnh bằng cumen để ngăn ngừa sự tăng nhiệt độ.

Theo sơ đồ của BP, giai đoạn đầu tiên là phân tách phenol khỏi axeton kết hợp với hydrocacbon. Các hydrocacbon này sẽ được xử lý tách khỏi axeton sau này. Vì vậy phenol tạo thành sẽ có độ tinh khiết khoảng 99,8% KL. Tuy nhiên phenol này có chứa khoảng 2000 ppm xeton làm cho sản phẩm này không thích hợp cho quá trình sunfo hoá, clo hoá và ngưng tụ với axeton (để tạo bisphenol).

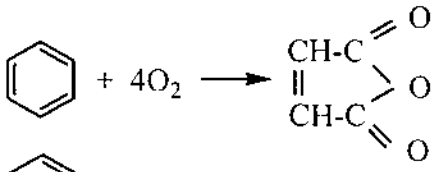
Do đó, trong những năm gần đây, hàng loạt quá trình đã được thiết kế để tiếp tục tinh chế, nâng cao chất lượng sản phẩm phenol bằng cách sử dụng các kỹ thuật chưng cất, kết tinh, chiết dung môi... Các quá trình mới này có thể sử dụng cho cả phenol tinh khiết 99,8% lẫn phenol thô 92% KL giúp tạo ra sản phẩm có độ tinh khiết 99,99%.

6.2.5.2. Oxy hoá benzen sản xuất anhydrit maleic

Oxy hoá pha hơi benzen, *n*-butan hoặc *n*-buten là các quá trình công nghiệp quan trọng nhất sản xuất anhydrit maleic. Nó cũng có thể thu được như là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất anhydrit phtalic. Trong số rất nhiều nguồn nguyên liệu này, oxy hóá benzen đã từ lâu là phương pháp sản xuất anhydrit maleic có tính thương mại cao nhất. Tuy nhiên, do ở Tây Âu giá thành benzen cao đã khiến cho việc sử dụng hai phương pháp đi từ butan và buten hơn được ưa chuộng hơn tại khu vực này. Hiện nay, phương pháp sản xuất đi từ nguồn nguyên liệu benzen đang cung cấp gần 50% tổng sản lượng anhydrit maleic trên toàn thế giới.

- Nguyên tắc quá trình oxy hoá pha hơi benzen:

Các phản ứng xảy ra trong quá trình oxy hoá benzen:



$$+ 4O_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH\text{-}C \\ \| \\ CH\text{-}C \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \diagup\!\!\diagdown O \\ \diagdown\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\diagup O \end{matrix} + CO_2 + CO + H_2O \qquad \Delta H^0_{298} = -1470 \text{ kJ/mol}$$

$$+ 6O_2 \longrightarrow 3\,CO_2 + 3\,CO + 3\,H_2O \qquad \Delta H^0_{298} = -2320 \text{ kJ/mol}$$

Các phản ứng này đều toả nhiệt mạnh, vì vậy, một khi đã xảy ra thì chúng sẽ là nguồn cung cấp nhiệt cho phân xưởng, thậm chí có thể tận dụng để sản xuất hơi.

- Công nghệ Halcon (Scientific Design):

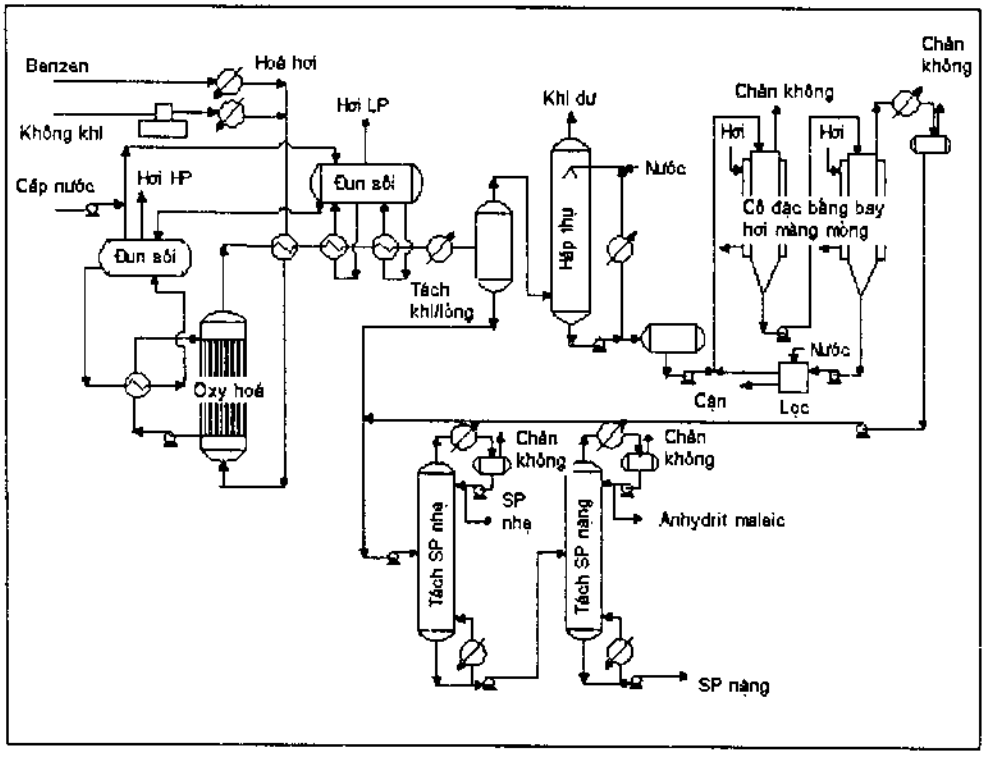
Hình 6.14 minh hoạ sơ đồ công nghệ Halcon oxy hoá benzen sản xuất anhydrit maleic. Nồng độ benzen trong hỗn hợp nguyên liệu với không khí phải được điều chỉnh sao cho nằm ngoài các giới hạn bắt lửa, tương ứng 1,4 và 7,1% TT ở 25°C. Đối với công nghệ Halcon, nồng độ được lựa chọn là nhỏ hơn 1,2 ÷ 1,3%. Xúc tác cố định gồm oxyt vanadi và oxy molipden mang trên chất mang có bề mặt riêng thấp (oxyt nhôm) và có chứa P_2O_5, chất được sử dụng tăng cường độ bền xúc tác. Phản ứng diễn ra ở điều kiện 350 ÷ 400°C và 0,1 ÷ 0,2 MPa, thời gian lưu 0,1 giây, trong thiết bị phản ứng dạng ống chùm, được làm mát nhờ tuần hoàn muối nóng chảy bên ngoài, cho phép tận dụng nhiệt sản xuất hơi áp suất cao. Độ chuyển hoá một lần của benzen là 95%, và độ chọn lọc mol anhydrit maleic là 67%, tương ứng với hiệu suất một lần chuyển hoá là 64%.

Dòng sản phẩm khí ra khỏi thiết bị phản ứng chứa khoảng 1% TT anhydrit maleic, được làm nguội nhờ đưa qua một dãy các thiết bị trao đổi nhiệt được sử dụng để gia nhiệt nguyên liệu và sản xuất hơi áp suất thấp. Tiếp tục làm mát xuống 50°C để thu hồi gần 50% anhydrit maleic trực tiếp ở dạng lỏng. Sau đó, pha khí được chuyển đến tháp hấp thụ. Tại đây, phần anhdrit còn lại được thu hồi ở dạng axit nhờ

quá trình hấp thụ bằng nước. Các khí dư được đốt cháy để tránh thải benzen chưa chuyển hoá ra môi trường. Dung dịch axit maleic được cô đặc và dehydrat hoá thành anhydrit trực tiếp trong các thiết bị bay hơi màng mỏng làm việc ở điều kiện chân không (60 ÷ 30 kPa) hoặc dùng tác nhân tách nước như *o*- hoặc *m*-xylen trong quá trình chưng cất dị đẳng phí (20 đĩa). Anhydrit maleic từ thiết bị dehydrat hoá được ngưng tụ và kết hợp lại rồi đưa vào hai tháp chưng chân không chứa khoảng 20 ÷ 25 đĩa, một để tách các sản phẩm nhẹ (20 kPa), một để tách các sản phẩm nặng (10 kPa).

- Các quá trình công nghệ khác:

Các công nghệ oxy hoá benzen khác khác với công nghệ Halcon ở kỹ thuật thu hồi và tinh chế anhydrit maleic. Ví dụ trong công nghệ Veba Chemie, gần 90% anhydrit maleic có chứa trong dòng sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng được ngưng tụ bằng không khí khô và làm lạnh sản phẩm xuống dưới điểm nóng chảy của anhydrit maleic.



Hình 6.14. Quá trình Halcol/Scientific Design oxy hoá bezen sản xuất anhydrit maleic

6.2.5.3. Oxy hoá hydrocacbon thơm sản xuất anhydrit phtalic

Anhydrit phtalic được sản xuất trong công nghiệp từ naphtalen hoặc *o*-xylen

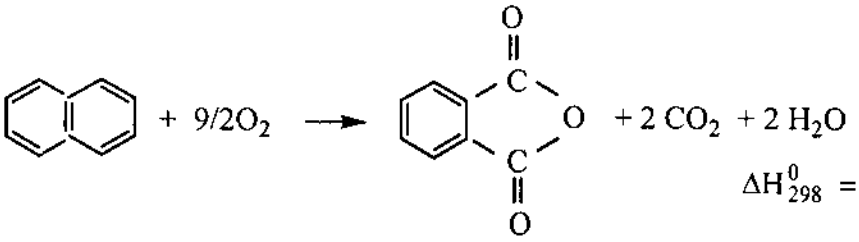
bằng các kỹ thuật oxy hoá tương tự nhau. Naphtalen có nguồn gốc hoá than là nguồn nguyên liệu duy nhất cho đến cuối Đại chiến Thế giới thứ hai, nhưng sau đó đã dần dần được thay thế bằng *o*-xylen với trữ lượng lớn trong các phân đoạn dầu mỏ. Tuy nhiên nguồn naphtalen từ dầu mỏ đã làm sống lại các công nghệ sử dụng loại nguyên liệu này. Năm 1965, khoảng 80% nguyên liệu được sử dụng là naphtalen, và một nửa trong số đó có nguồn gốc từ dầu mỏ. Nhưng những năm gần đây, tình trạng này đã bị đảo ngược và *o*-xylen chiếm hơn 80% quá trình tổng hợp anhydrit phtalic. Phần lớn các quá trình sử dụng nguyên liệu naphtalen hay *o*-xylen đều tiến hành trong pha hơi, chỉ một phần nhỏ thực hiện trong pha lỏng.

a) Đặc điểm chung của các quá trình

● Tổng hợp:

Các phản ứng liên quan tới quá trình tổng hợp gồm có:

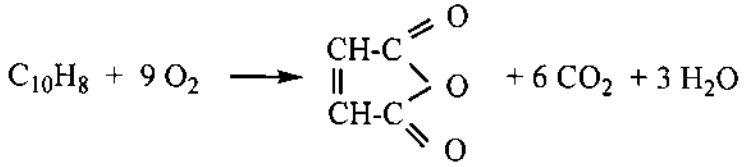
Đi từ nguyên liệu naphtalen:



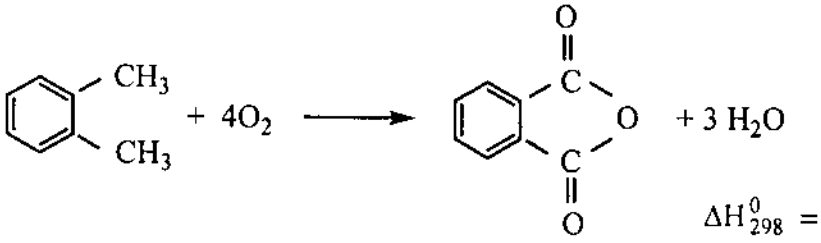
$\Delta H^0_{298} = -1790$ kJ/mol

và các phản ứng phân huỷ chính:

$$C_{10}H_8 + 12\,O_2 \longrightarrow 10\,CO_2 + 4\,H_2O$$



Đi từ nguyên liệu o-xylen:



$\Delta H^0_{298} = -1780$ kJ/mol

Phản ứng phụ của quá trình cũng là cháy hoàn toàn và hình thành anhydrit maleic.

Tất cả các phản ứng trên đều toả nhiệt mạnh, xảy ra với sự có mặt của xúc tác.

Xúc tác này có thể là cố định trong thiết bị phản ứng ống chùm với 5000 ÷ 20000 ống. Nhiệt được tách ra nhờ sử dụng lưu chất làm lạnh hoặc là muối nóng chảy (nitrat/nitrit) hoặc hỗn hợp ơtectic natri/kali làm việc ở 360 ÷ 420°C. Xúc tác cũng có thể được sử dụng dạng tầng sôi, có các hệ thống làm lạnh (ống xoắn ruột gà,...). Nhiệt sinh ra được sử dụng để sản xuất hơi áp suất cao.

Nhiệt toả ra về lý thuyết là 10500 kJ/kg anhydrit phtalic, nhưng trên thực tế, giá trị này lên đến 17000 kJ/kg do quá trình cháy hoàn toàn. Các hệ xúc tác được sử dụng là trên cơ sở oxyt V_2O_5 và TiO_2. Tuổi thọ của xúc tác phụ thuộc vào điều kiện làm việc, dao động trong khoảng 2 - 3 năm. Quá trình oxy hoá diễn ra trong không khí với tỷ lệ mol hydrocacbon/không khí là 60 ÷ 120 đảm bảo thấp hơn giới hạn bắt lửa (1,7% mol *o*-xylen/1 mol không khí) và để tránh sự phân huỷ của xúc tác.

- Thu hồi và tinh chế sản phẩm:

Ngày nay, phương pháp được sử dụng phổ biến nhất để thu hồi anhydrit phtalic từ dòng sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng, đó là hệ thống ngưng tụ theo chu trình. Trong hệ thống này, một số thiết bị là thiết bị kết tinh, tại đó anhydrit phtalic đóng rắn nhờ được làm lạnh trong các ống có lá tản nhiệt, một số thiết bị khác được trang bị đường ống dẫn dầu nóng để làm nóng chảy các tinh thể và thu hồi sản phẩm kết tinh trước đó. Theo cách này, có thể thu hồi đến 99% anhydrit phtalic có trong dòng sản phẩm.

Các khí dư, chứa phần lớn đồng sản phẩm anhydrit maleic và nước được thải vào môi trường hoặc đốt cháy. Nước rửa khí cũng có chứa một lượng nhỏ các axit phtalic, benzoic và citraconic. Axit maleic được thu hồi ở dạng anhydrit. Anhydrit phtalic thô với độ tinh khiết 99 ÷ 99,5% KL chứa các axit khác (phtalic, maleic, benzoic) được đun nóng ở áp suất khí quyển để tách nước của axit phtalic và chuyển hoá các tạp chất màu thành sản phẩm có nhiệt độ sôi cao dễ tách hơn.

Giai đoạn tiếp theo là chưng chân không trong hai tháp. Tại tháp thứ nhất, thu hồi anhydrit maleic và các axit benzoic, toluic (ở đỉnh tháp) và tại tháp thứ hai, thu hồi anhydrit phtalic (ở đỉnh tháp). Các cặn có nhiệt độ sôi cao được tách ra ở đáy tháp thứ hai.

b) Các loại hình công nghệ:

Các quá trình pha hơi được chia thành hai loại: xúc tác cố định và xúc tác tầng sôi.

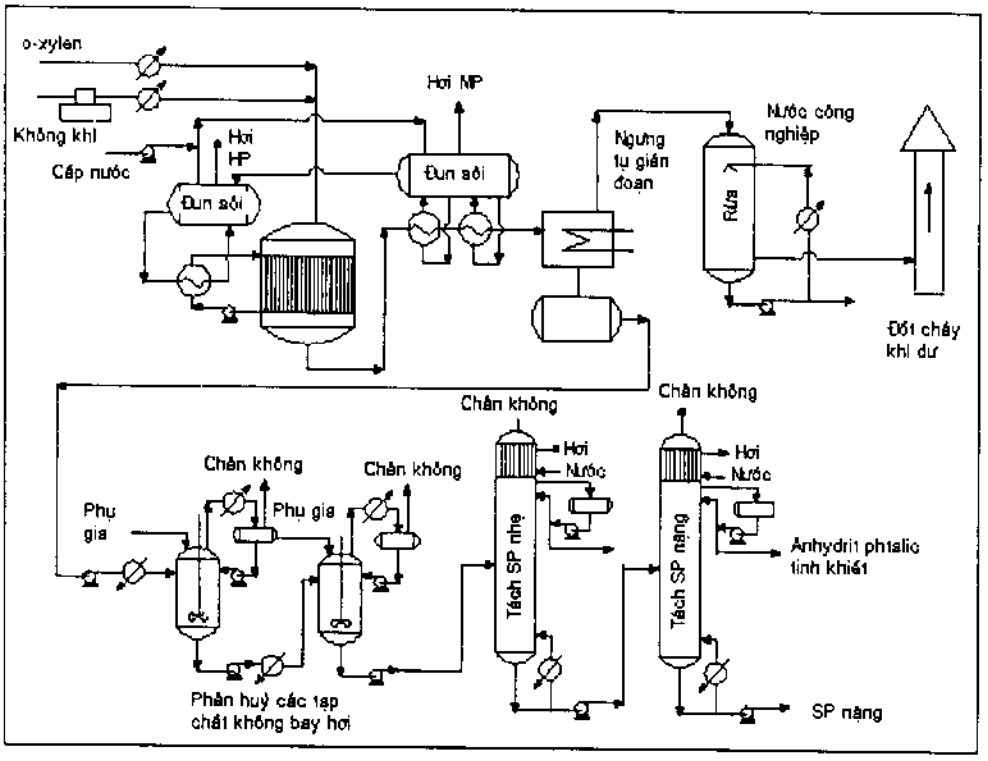
Trước đây, có hai loại công nghệ xúc tác cố định: một loại có thể làm việc ở nhiệt độ thấp (350 ÷ 390°C), tốc độ thể tích thấp, hiệu suất cao, một loại có thể làm việc ở nhiệt độ cao (450 ÷ 550°C), tốc độ thể tích cao nhưng hiệu suất lại thấp hơn. Sự phát triển của các thế hệ xúc tác mới đã giúp cho quá trình có thể vận hành ở 380

÷ 400°C, tốc độ thể tích cao, nhưng vẫn giữ được hiệu suất cao như quá trình làm việc ở nhiệt độ thấp. Đó là các công nghệ của BASF, Flatital, Japan Catalytic Chemical, Lonza, Mitsu Toatsu, Rhône-Poulenc, Scientific Design, Veba...

Các quá trình công nghệ xúc tác tầng sôi chủ yếu sử dụng nguyên liệu naphtalen có hiệu suất thấp hơn công nghệ xúc tác cố định, đặc biệt là khi sử dụng nguyên liệu *o*-xylen. Công nghệ điển hình là của hãng Sherwin-Williams/Badger.

▪ Công nghệ BASF xúc tác cố định:

Hình 6.15 mô tả sơ đồ hoạt động của công nghệ BASF xúc tác cố định. Cả hai dòng nguyên liệu *o*-xylen được gia nhiệt tới 140 ÷ 150°C và không khí được lọc, nén và gia nhiệt tới 160°C được dẫn vào thiết bị phản ứng ống chùm chứa 15000 ống đường kính 2,5 cm, cao 3,2 m. Nhiệt độ được giữ ở 380°C nhờ tuần hoàn muối nóng chảy. Hệ thống trao đổi nhiệt với dòng lưu chất tuần hoàn được sử dụng để sản xuất hơi áp suất cao (6 MPa). Xúc tác là hỗn hợp của các oxy vanadi và titan mang trên chất mang trơ không có cấu trúc xốp. Hiệu suất anhydrit phtalic là 74% với lượng *o*-xylen tiêu thụ 95%.

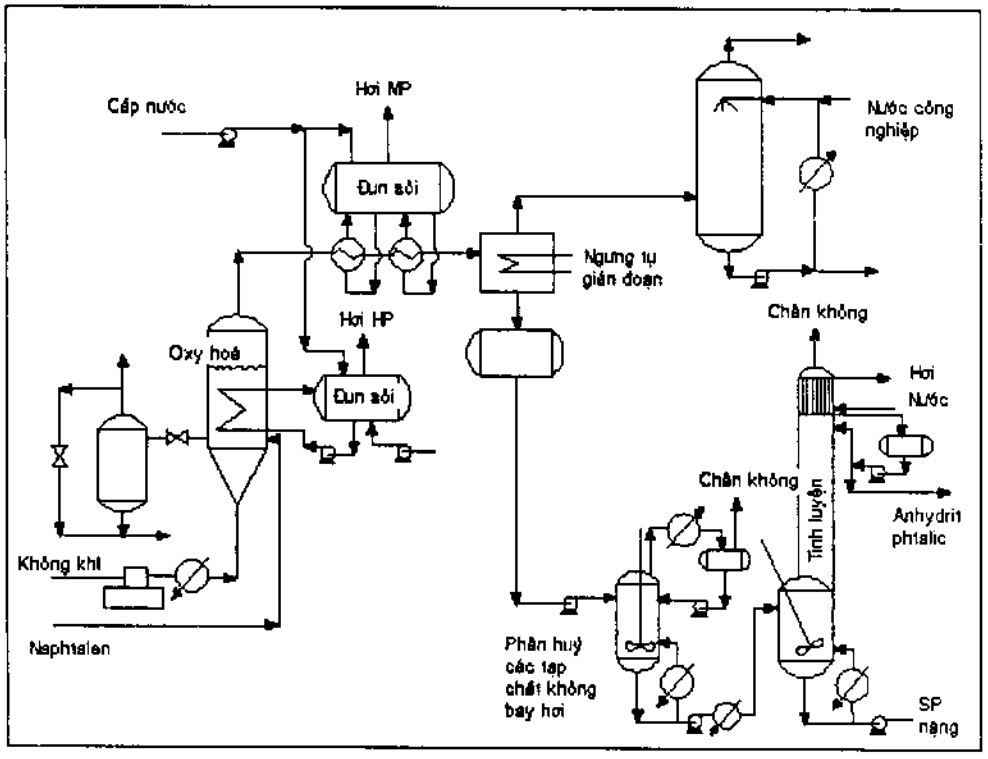


Hình 6.15. Quá trình BASF xúc tác cố định oxy hoá o-xylen sản xuất anhydrit phtalic

Dòng sản phẩm phản ứng trước hết được làm lạnh và tận dụng nhiệt sản xuất hơi áp suất thấp (1 MPa) và khí dư được rửa bằng nước, sau đó thải vào môi trường. Dòng sản phẩm ngưng tụ nhận được sẽ được tiếp tục chuyển tới các thiết bị ngưng tụ làm việc gián đoạn, tại đó sản phẩm được nóng chảy ở 130°C và dẫn vào bể chứa. Sản phẩm thô được gia nhiệt chân không với sự có mặt của các phụ gia để phân huỷ các tạp chất không bay hơi (polyme, các sản phẩm màu). Sau đó nó được chuyển sang tháp chưng chân không thứ nhất (15 kPa) tách anhydrit maleic và các axit benzoic và toluic ở đỉnh, rồi chuyển sang tháp chưng chân không thứ hai, tại đây 99,5% KL anhydrit phtalic được thu hồi ở đỉnh.

- Công nghệ Sherwin-Williams/Badger xúc tác tầng sôi:

Sơ đồ công nghệ của quá trình này được mô tả trong hình 6.16. Naphtalen tinh khiết ở dạng lỏng (nhiệt độ nóng chảy > 80°C) được đưa vào phía dưới lớp xúc tác chứa trong thiết bị phản ứng. Ngay lập tức, nguyên liệu sẽ hoá hơi và phân tán vào môi trường rắn, tiếp xúc với xúc tác nóng và không khí được đưa vào từ ghi phân phối phía dưới của hệ thống. Naphtalen bay hơi và bị oxy hoá thành anhydrit phtalic



Hình 6.16. Quá trình Sherwin-Williams/Badger xúc tác tầng sôi oxy hoá naphtalen sản xuất anhydrit phtalic

ở nhiệt độ đồng nhất 340 ÷ 385°C nhờ có sự khuấy trộn mạnh của môi trường phản ứng do tác động của xúc tác tầng sôi. Xúc tác được sử dụng cho quá trình này là oxyt vanadi mang trên silicagen.

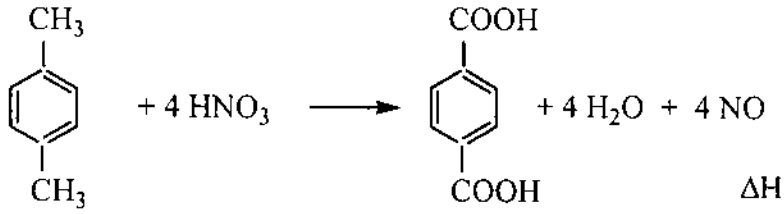
Nhiệt phản ứng được tách đi nhờ tuần hoàn nước trong các ống đặt trong lớp xúc tác, và được tận dụng để sản xuất hơi áp suất cao. Các hạt rắn cuốn theo dòng khí ra khỏi thiết bị phản ứng bị giữ lại nhờ các lưới lọc sứ và trở lại môi trường phản ứng. Anhydrit phtalic tạo thành được ngưng tụ ở trạng thái lỏng và rắn. Sau đó, chúng được chuyển tới khu vực tinh chế, tại đây chúng sẽ được xử lý nhiệt để phân huỷ các tạp chất không bay hơi gây ra sự có màu của sản phẩm và chưng cất chân không. Hiệu suất anhydrit phtalic theo phương pháp này không cao như với công nghệ xúc tác cố định, đặc biệt là khi nguyên liệu đầu là *o*-xylen.

6.2.5.4. Oxy hoá p-xylen sản xuất axit terephtalic

Phương pháp công nghiệp phổ biến nhất để sản xuất axit terephtalic và dimetyl terephtalat dựa trên cơ sở quá trình oxy hoá *p*-xylen. Rất nhiều quá trình thử nghiệm đã được tiến hành để đa dạng hoá nguyên liệu cho quá trình và để làm giảm tác động của giá thành nguyên liệu lên giá sản phẩm, đặc biệt là quá trình chuyển hoá *o*-xylen và toluen. Tuy nhiên, các phương pháp này vẫn còn hạn chế do công nghệ phức tạp và thiếu tính chọn lọc.

- Oxy hoá *p*-xylen bằng axit nitric:

Đây là quá trình công nghiệp đầu tiên được sử dụng để sản xuất axit terephtalic. Quá trình này sử dụng phản ứng oxy hoá pha lỏng *p*-xylen bằng axit nitric ở 165°C và 1 MPa. Phản ứng xảy ra như sau:



$\Delta H^0_{298} \cong 750$ kJ/mol

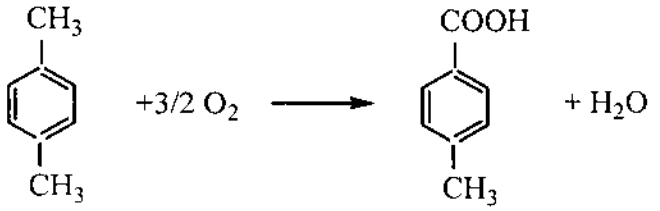
Axit terephtalic tạo thành không hoà tan được tách ra khỏi môi trường phản ứng nhờ quá trình kết tủa và ly tâm. Sau khi làm khô, sản phẩm được este hoá bằng metanol ở 150°C với sự có mặt của xúc tác axit sunfuric. Hiệu suất tổng của quá trình là 90% mol, nhưng sự có mặt của các hợp chất nitơ làm cho quá trình tinh chế rất khó khăn, việc thu hồi các nitơ oxyt đòi hỏi những chi phí lớn, làm trầm trọng thêm vấn đề kinh tế của công nghệ này. Quá trình được công nghiệp hoá với Du Pont nhưng đã bị loại bỏ vào đầu những năm 1970.

● Công nghệ Witten:

▪ Nguyên tắc:

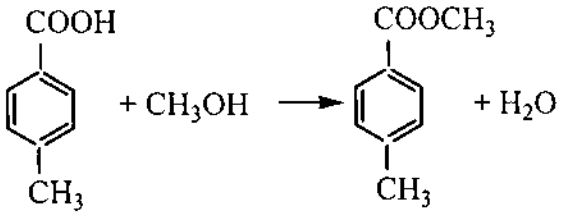
Trong khi quá trình oxy hoá một nhóm metyl của *p*-xylen tạo nên axit *p*-toluic rất dễ dàng thì quá trình oxy hoá nhóm metyl còn lại khó hơn nhiều. Trong công nghệ Witten, do Dynamit Nobel và Hercules thiết kế, về lý thuyết, quá trình sẽ diễn ra qua 4 giai đoạn oxy hoá và este hoá luân phiên:

Oxy hoá *p*-xylen bằng không khí để tạo thành axit *p*-toluic:



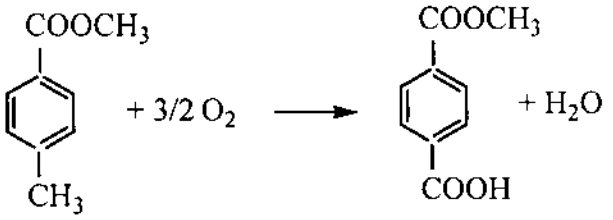
$\Delta H^0_{298} \cong -690$ kJ/mol

Este hoá axit *p*-toluic bằng metanol tạo *p*-metyl toluat:



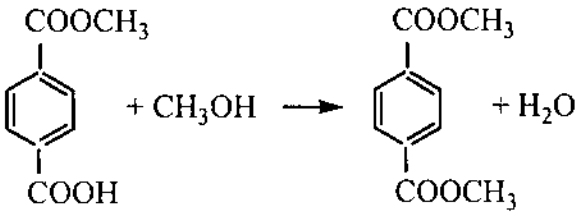
$\Delta H^0_{298} \cong -30$ kJ/mol

Oxy hoá nhóm metyl còn lại để tạo thành metyl terephtalat:



$\Delta H^0_{298} \cong -675$ kJ/mol

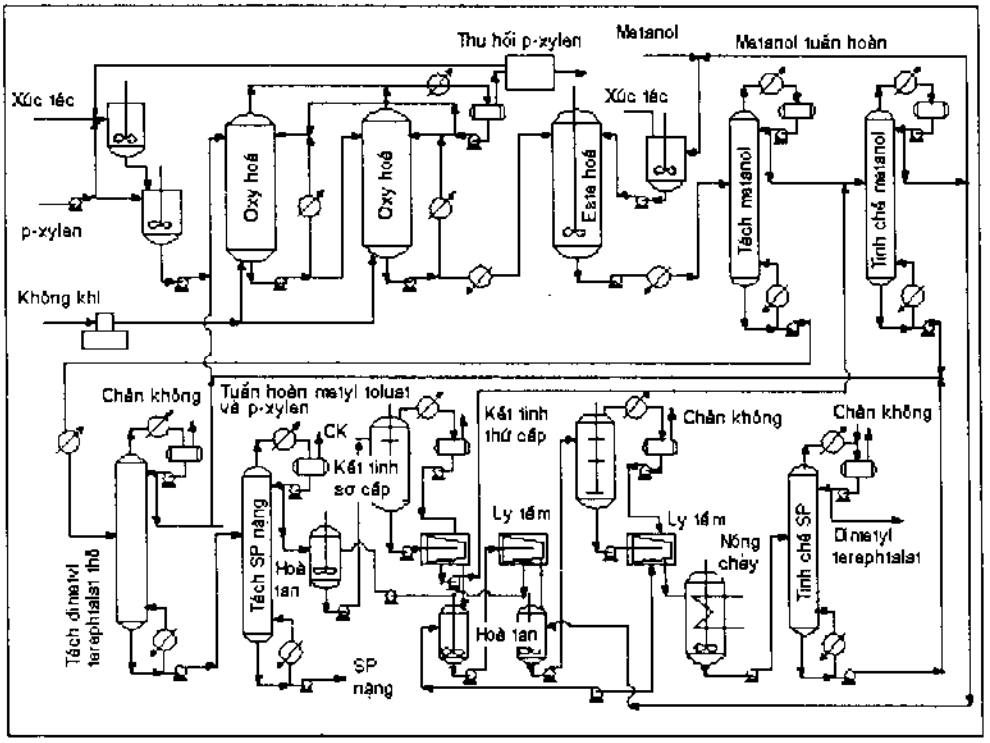
Este hoá hợp chất này thành dimetyl terephtalat:



$\Delta H^0_{298} \cong -30$ kJ/mol

▪ Sản xuất công nghiệp:

Thực tế, dây chuyền sản xuất axit terephtalic công nghiệp được chia thành ba phần: oxy hoá, este hoá và tinh chế (hình 6.17).



Hình 6.17. Quá trình Witten sản xuất axit terephtalic từ p-xylen bằng phương pháp oxy hoá và este hoá liên tiếp

Phần oxy hoá: Nguyên liệu *p*-xylen mới và tuần hoàn cùng *p*-metyl toluat được dẫn vào các thiết bị phản ứng đặt nối tiếp chứa sẵn xúc tác coban naphtenat. Không khí được sục vào từ dưới đáy tháp. Quá trình phản ứng xảy ra ở 0,4 ÷ 0,7 MPa, 140 ÷ 170°C. Nhiệt phản ứng được tách đi và nhiệt độ quá trình được duy trì ổn định nhờ bay hơi *p*-xylen dư.

Phần este hoá: Các thiết bị phản ứng được đặt thành dãy nối tiếp. Quá trình chuyển hoá axit toluic và metyl hydro terephtalat xảy ra đồng thời tạo thành các este tương ứng. Xúc tác cho quá trình là toluen sunfonic axit được pha loãng bằng metanol trước khi đưa vào thiết bị phản ứng. Phản ứng este hoá xảy ra ở 200 ÷ 250°C.

Phần tinh chế: Dòng sản phẩm được chuyển đến dãy tháp chưng cất. Tháp đầu tiên (30 ÷ 35 đĩa) phân tách hỗn hợp metanol/nước ở đỉnh, sau đó đưa sang tháp dehydrat hoá (25 ÷ 30 đĩa), trong khi sản phẩm đáy được chưng phân đoạn tách este dưới điều kiện chân không một phần (40 ÷ 45 đĩa). Metyl toluat và *p*-xylen dư ra ở đỉnh tháp được tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng oxy hoá. Dòng sản phẩm chứa axit terephtalic thô được chưng cất lại dưới chân không để loại bỏ các sản phẩm nặng (20

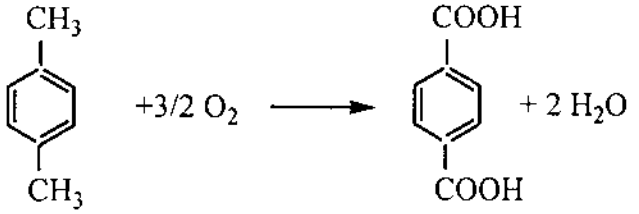
đĩa) và chuyển sang thiết bị kết tinh chân không (40 ÷ 50 kPa) sử dụng dung môi metanol. Quá trình kết tinh thứ cấp hoặc rửa tiếp xúc ngược chiều với metanol sẽ kết thúc toàn bộ quá trình tinh chế. Cuối cùng, dimetyl terephtalat được ly tâm, nóng chảy để loại bỏ metanol dư và chưng chân không (30 đĩa). Hiệu suất của toàn bộ quá trình tính theo *p*-xylen là 87% mol.

● Công nghệ Amoco:

Sản phẩm của quá trình này là axit terephtalic có độ tinh khiết đáp ứng được quá trình sản xuất sợi polyeste. Công nghệ Amoco được thiết kế bởi hãng Mid Century Corporation và nhà máy đầu tiên được đưa vào vận hành ở Mỹ năm 1958. Kể từ đó, công nghệ này đã trở thành quá trình công nghiệp phổ biến rộng rãi nhất để sản xuất axit terephtalic.

▪ Nguyên tắc:

p-Xylen được oxy hoá trong dung dịch axit axetic bằng không khí ở khoảng 175 ÷ 230°C và 1,5 ÷ 3 MPa. Hệ xúc tác gồm axetat coban và mangan và chất khơi mào chứa brom (NaBr). Phản ứng tổng của quá trình như sau:

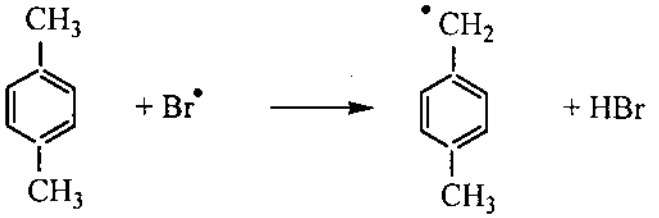


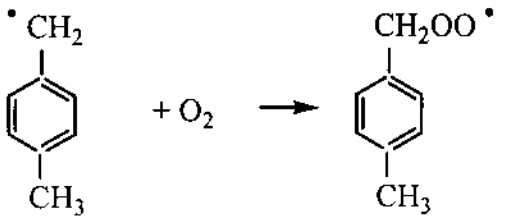
$\Delta H^0_{298} \cong -1360$ kJ/mol

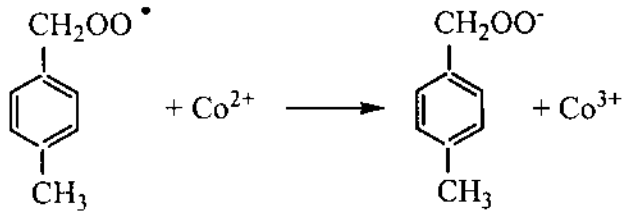
Đó là kết quả của cơ chế phản ứng chuỗi dẫn đến kết quả cuối cùng là tạo ra aldehyt có thể bị oxy hoá rất nhanh thành axit cacboxylic. Quá trình được giả thiết xảy ra như sau:

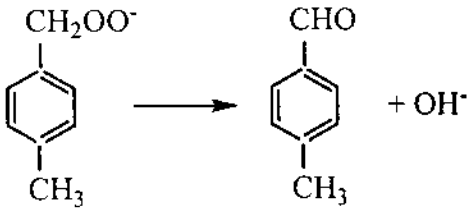
Khơi mào: $NaBr + CH_3COOH \longrightarrow HBr + CH_3COONa$

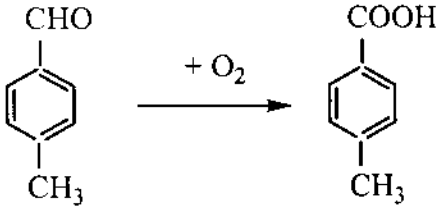
Phát triển mạch: $HBr + O_2 \longrightarrow HO^{\bullet} + Br^{\bullet}$







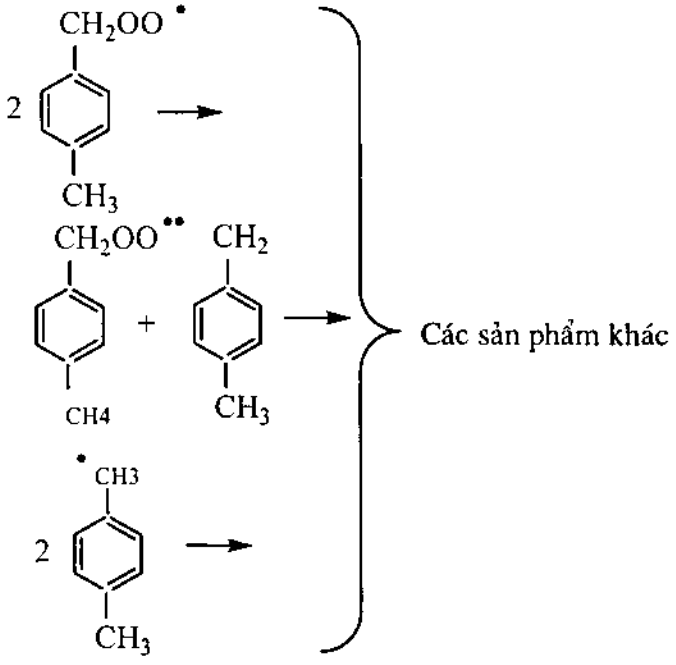




$$Co^{3+} + HBr \longrightarrow Co^{2+} + Br^{\bullet} + H^{+}$$

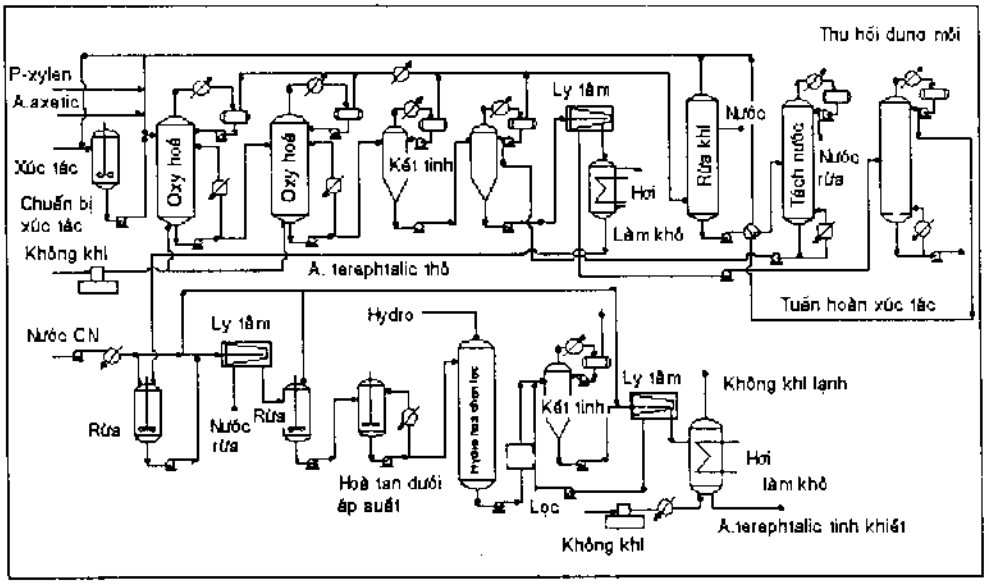
Và quá trình hoạt hoá nhóm metyl thứ hai cũng được tiến hành tương tự.

Kết thúc:



▪ Sản xuất công nghiệp:

Hệ thống phân xưởng sản xuất axit terephtalic theo phương pháp oxy hoá *p*-xylen gồm hai phần chính sau (hình 6.18):



Hình 6.18. Quá trình Amoco oxy hoá p-xylen sản xuất axit terephtalic tinh khiết

Phần phản ứng: Thiết bị phản ứng được thiết kế với dòng nguyên liệu đi từ trên xuống. Nguyên liệu là hỗn hợp gồm *p*-xylen, axit axetic và dung dịch xúc tác đã được chuẩn bị trước trong một thiết bị riêng. Môi trường phản ứng được khuấy trộn nhờ sục không khí vào đáy tháp. Hoạt tính ăn mòn của brôm và các axit hữu cơ đối với thép cacbon đòi hỏi vật liệu làm thiết bị phản ứng và một số bộ phận khác phải là thép không gỉ đặc biệt, nhất là là hệ thống thu hồi nhiệt. Nhiệt độ và hàm lượng oxy trong môi trường phản ứng phải được kiểm soát chặt chẽ để ngăn ngừa sự hình thành các sản phẩm phụ không mong muốn. Nhiệt của phản ứng được tách ra nhờ bay hơi một phần môi trường phản ứng (axit axetic, *p*-xylen và nước) hoặc bơm tuần hoàn hỗn hợp phản ứng qua thiết bị trao đổi nhiệt. Thời gian lưu khoảng 1 giờ và hiệu suất đạt 95% mol.

Phần thu hồi và tinh chế axit terephtalic: Dòng sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng được đưa vào thiết bị kết tinh thứ nhất làm việc tại 180°C và 0,5 ÷ 0,7 MPa, tại đó quá trình làm lạnh được thực hiện nhờ bay hơi một phần axit axetic, *p*-xylen chưa chuyển hoá và nước tạo thành trong quá trình phản ứng. Hỗn hợp sau khi được ngưng tụ, chưng phân đoạn trong tháp 40 ÷ 45 đĩa, phần hydrocacbon và dung môi sẽ được

tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng. Dòng sản phẩm tiếp tục được làm lạnh trong thiết bị kết tinh thứ hai làm việc tại áp suất khí quyển, nhiệt độ 110°C cũng được duy trì nhờ bay hơi một phần môi trường phản ứng. Ly tâm huyền phù, tách axit terephtalic thô chuyển đến khu vực tinh chế. Trong khi đó, axit axetic trong dung dịch kết tinh được thu hồi lại nhờ chưng cất trong tháp chưng 20 đĩa và tuần hoàn trở lại. Đến đây, độ tinh khiết của sản phẩm đạt 99,5 %.

Các tạp chất có trong sản phẩm là các axit thơm tạo ra từ quá trình oxy hoá *p*-xylen (*p*-toluic axit) và các hydrocacbon thơm khác có trong nguyên kiệu (axit benzoic, isophtalic, *o*-toluic), các aldehyt, xeton, nhưng quan trọng hơn cả là 4-cacboxy benzaldehyt, tạp chất này làm cho polyme được sản xuất từ axit terephtalic có màu. Chúng có thể được khử nhờ quá trình hydro hoá tiến hành như sau: Axit thô sẽ được tạo huyền phù với nước ở 95°C, ly tâm, rồi lại tạo huyền phù trong nước nóng, và đưa tới thiết bị hoà tan, nâng nhiệt tới 250°C, 4 MPa. Dung dịch nước được đưa tới thiết bị phản ứng hydro hoá làm việc ở điều kiện tương tự với sự có mặt của xúc tác cố định paladi mang trên than hoạt tính. Sản phẩm hydro hoá được kết tinh, ly tâm, rửa bằng nước và làm khô trong không khí.

Chương 7

QUÁ TRÌNH HALOGEN HOÁ

7.1. GIỚI THIỆU CHUNG

Halogen hoá lá quá trình đưa phân tử halogen vào phân tử hợp chất hữu cơ. Tuỳ theo dạng halogen đưa vào mà ta phân biệt quá trình: flo hoá, clo hoá, brom hoá, iot hoá.

Sản phẩm chính thu được là các monome và chất đầu cho vật liệu polime, các chất bảo vệ thực vật, dung môi, các sản phẩm có ứng dụng khác: sản phẩm trung gian, dùng cho kỹ thuật làm lạnh, y học, dầu nhờn. Trong các quá trình halogen hóa, quá trình clo hoá parafin, clo hoá Ar được ứng dụng nhiều nhất, sau đó là flo hoá, brom hoá.

7.1.1. Các dạng phản ứng

7.1.1.1. Halogen hoá thế

Là quá trình thay thế nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử bằng halogen. Trong công nghiệp ứng dụng các quá trình sau:

- Thay thế nguyên tử H bằng halogen.

$$RH \xrightarrow{+Cl_2} RCl + HCl$$

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{+Cl_2} C_6H_5CH_2Cl + HCl$$

$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow Cl\text{-}C_6H_4CH_3$$

- Thay thế nguyên tử halogen này bằng halogen khác: quá trình này được ứng dụng trong công nghiệp để điều chế các dẫn xuất flo, brom, iot từ các dẫn xuất clo sẵn có hơn.

+ Điều chế dẫn xuất flo: dùng tác nhân HF (sản xuất freon CCl_2F_2 từ CCl_4)

$$CCl_4 + 2HF \rightarrow CCl_2F_2 + 2\,HCl$$

+ Điều chế dẫn xuất brom, iot: dùng muối của axit tương ứng.

$$RCl + NaBr \rightarrow RBr + NaCl$$

- Thay thế nhóm hydroxyl (–OH) bằng halogen.

$$ROH + HCl \rightarrow RCl + H_2O$$

$$RCOOH + COCl_2 \rightarrow RCOCl + HCl + CO_2$$

→ $COCl_2$ là tác nhân clo hoá rất mạnh nhưng độc.

7.1.1.2. Halogen hoá cộng

Quá trình halogen hóa cộng là quá trình cộng tác nhân halogen theo liên kết không no hoặc theo nguyên tử C ở trạng thái hoá trị thấp.

- Cộng halogen tự do theo các liên kết đôi, ba, thơm

$$>C=C< + Cl_2 \rightarrow >CCl-CCl<$$

$$-C\equiv C- + Cl_2 \rightarrow -CCl_2-CCl_2-$$

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6$$

- Phản ứng clohydryl hoá olefin (phản ứng cộng clo có mặt nước):

$$CH_2CH_2 + H_2O + Cl_2 \rightarrow HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl + HCl$$

- Cộng halogen theo nguyên tử C ở trạng thái hoá trị thấp.

$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$$

7.1.2. Tác nhân halogen hoá

Tác nhân halogen hóa được sử dụng nhiều nhất là các halogen tự do (Cl_2, Br_2), hydro halogen (HF, HCl, HBr), halogen anhydric (phosgen $COCl_2$). F_2 và I_2 ít được sử dụng vì phản ứng iot hóa thu nhiệt và diễn ra quá chậm, trong khi đó F_2 lại phản ứng quá mạnh, có thể làm đứt cả liên kết C-C, nên độ chọn lọc không cao.

Các halogen tự do có đặc điểm chung là ăn mòn thép (đặc biệt khi có ẩm), vì vậy cần chú ý tới vật liệu chế tạo thiết bị. Đối với quá trình flo hoá, thiết bị thường được chế tạo bằng Ni, Cu. Thiết bị clo hóa thường được làm bằng thép tráng men có lót chì hoặc gốm, hoặc bằng thuỷ tinh, các ống dẫn thường làm bằng chì. Ngoài ra trong quá trình chuẩn bị nguyên liệu cần phải làm khô tác nhân tham gia phản ứng để tránh ăn mòn thiết bị.

Tất cả các tác nhân halogen hóa đều tan trong chất lỏng hữu cơ do vậy có thể tiến hành phản ứng halogen hóa trong pha lỏng. Khả năng tan giảm theo dãy:

$$Br_2 > Cl_2 > F_2$$

$$HBr > HCl > HF$$

Các tác nhân này có mùi gắt, kích thích niêm mạc mắt, độc, gây bỏng (đặc biệt là F_2 và HF), vì vậy trong quá trình sản xuất cần chú trọng khâu an toàn.

7.2. CLO HOÁ PARAFIN

7.2.1. Hoá học và cơ sở lý thuyết

7.2.1.1. Cơ chế phản ứng

Quá trình halogen hóa xảy ra theo cơ chế chuỗi gốc bao gồm ba giai đoạn: phát sinh mạch, phát triển mạch và đứt mạch. Tùy vào điều kiện phản ứng, giai đoạn phát sinh mạch và đứt mạch có thể xảy ra theo các kiểu clo hóa nhiệt, quang và khơi mào.

- Giai đoạn phát sinh mạch: Tạo gốc tự do

+ Clo hoá nhiệt: Phản ứng pha khí, gốc tự do được tạo thành do nhiệt độ cao với sự tham gia của thành thiết bị.

$$Cl_2 + \text{bề mặt thành thiết bị} \rightarrow Cl^* + Cl_{\text{hấp phụ}}$$

+ Clo hoá quang: gốc tự do được tạo thành do hấp thụ lượng tử.

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl^*$$

+ Clo hoá có chất khơi mào (chất dễ bị phân huỷ thành gốc tự do ở nhiệt độ thường), ví dụ: peroxyt benzoil:

$$(C_6H_5COO)_2 \rightarrow 2\ C_6H_5COO^* \rightarrow 2\ C_6H_5^* + 2\ CO_2$$

$$C_6H_5^* + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + Cl^*$$

- Phát triển mạch:

$$RH + Cl^* \rightarrow R^* + HCl$$

$$R^* + Cl_2 \rightarrow RCl + Cl^*$$

- Đứt mạch:

+ Clo hoá nhiệt: $Cl^* + \text{thành thiết bị} \rightarrow Cl_{\text{hấp phụ}}$

+ Clo hoá quang và clo hoá khơi mào: phản ứng bị dừng lại do hai gốc tự do kết hợp với nhau, quá trình này còn được gọi là đứt mạch bình phương

$$2RCH_2\text{-}CH_2^* \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R$$

hoặc $$2RCH_2CH_2^* \rightarrow R\text{-}CH{=}CH_2 + R\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

hoặc $$2Cl^* \rightarrow Cl_2$$

hoặc $$R^* + Cl^* \rightarrow RCl$$

+ Đứt mạch do có tạp chất: phenol, S, O_2 (đó là các chất hãm). Các tạp chất tác dụng với gốc hoạt động tạo thành các gốc không hoạt động, do vậy đòi hỏi nguyên liệu phải sạch

Ví dụ: $O_2 + R^* \rightarrow ROO^*$ (không hoạt động)

7.2.1.2. Năng lượng hoạt hoá (E_{hh})

Tổng năng lượng hoạt hoá của quá trình được quyết định bởi giai đoạn phát sinh mạch.

+ *Clo hoá nhiệt:* $E_{hh} = 30 \div 40$ kcal/mol

Quá trình clo hóa nhiệt thường được tiến hành ở nhiệt độ $250 \div 500^0C$. Để tăng vận tốc phản ứng người ta sẽ tăng nhiệt độ.

+ *Clo hoá quang:* $E_{hh} = 5 \div 10$ kcal/mol

Quá trình clo hóa quang thường tiến hành ở nhiệt độ $30 \div 40^0C$ Để tăng vận tốc phản ứng phải tăng cường độ chiếu sáng

+ *Clo hoá khơi mào:* $E_{hh} = 20$ kcal/mol

Quá trình clo hóa khơi mào thường tiến hành ở nhiệt độ $70 \div 120^0C$. Để tăng vận tốc phản ứng ta có thể tăng nhiệt độ hoặc tăng nồng độ chất khơi mào.

7.2.2. Công nghệ clo hoá

7.2.2.1. Clo hoá pha lỏng

a. Sản phẩm

- Các dẫn xuất poli clo etan: 1,1,2- tricloetan ($CHCl_2$-CH_2Cl), 1,1,1-tricloetan (CCl_3-CH_3), pentacloetan (CCl_3-$CHCl_2$), hexacloetan (CCl_3-CCl_3). Các dẫn xuất này dùng để sản xuất monome, dung môi...

- Các clo parafin: dùng để sản chất hoá dẻo, phụ gia...

b. Đặc điểm

Quá trình tiến hành ở nhiệt độ vừa phải ($40 \div 120^0C$) do vậy dễ tách nhiệt phản ứng. Tuy vậy quá trình phải chiếu sáng hoặc dùng chất khơi mào nên tốn kém hơn so với clo hoá nhiệt trong pha khí.

Trong công nghiệp dùng hai phương pháp:

+ Clo hoá khơi mào: Cấu tạo thiết bị đơn giản, tuy nhiên chi phí cho chất khơi mào đắt, sản phẩm không sạch do chất khơi mào bị phân huỷ.

+ Clo hoá quang: Không phải dùng chất khơi mào → sản phẩm sạch. Thiết bị có cấu tạo phức tạp, đầu tư cơ bản lớn, tốn điện năng.

c. Thiết bị clo hoá

Cụm thiết bị clo hoá hoặc toàn bộ dây chuyền phản ứng clo hoá có thể tiến hành gián đoạn hoặc liên tục. Trong bất kỳ trường hợp nào, thiết bị clo hoá cũng phải có đầy đủ các bộ phận sau:

- Sục khí clo

- Làm lạnh, tách nhiệt phản ứng

- Tách khí

- Bộ phận thông tin, thiết bị kiểm tra đo lường.

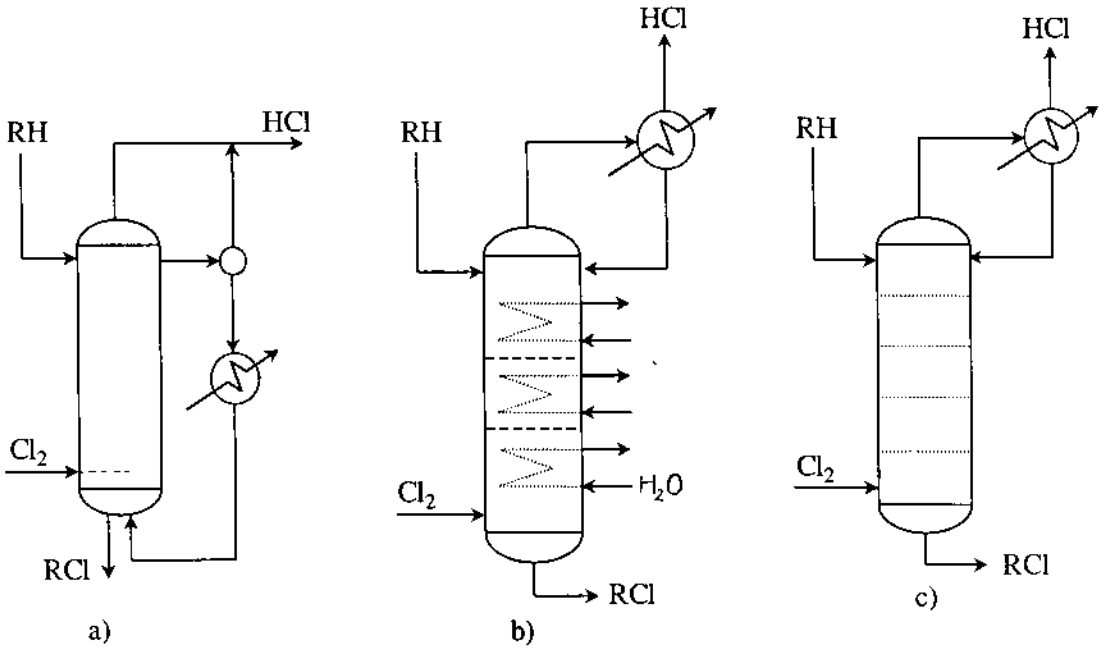
- Bộ phận chiếu sáng (đối với clo hoá quang)

Trong công nghiệp có các loại thiết bị sau (hình 7.1):

(a) Tháp clo hoá làm việc gián đoạn có làm lạnh ngoài. Bộ phận sục clo là ống vòng, có khoan lỗ, đèn chiếu sáng lắp dọc theo chiều cao thiết bị. Hơi sản phẩm ra được ngưng tụ và tách khí HCl. Tách nhiệt phản ứng tốt, nhiệt đồng đều.

(b) Tháp clo hoá làm việc liên tục: các ống xoắn làm lạnh bằng nước đặt theo chiều cao thiết bị.

(c) Clo hoá tách nhiệt phản ứng bằng bay hơi chất lỏng trong khối phản ứng. Thường dùng cho sản xuất các dẫn xuất clo có nhiệt độ sôi thấp (dicloetan).



Hình 7.1. Các thiết bị clo hoá parafin trong pha lỏng

d. Công nghệ clo hoá

Quá trình được tiến hành qua các công đoạn sau:

- Chuẩn bị tác nhân: cho bay hơi clo lỏng bằng cách gia nhiệt

• Clo hoá

Quá trình được tiến hành bằng cách sục khí clo qua khối phản ứng lỏng. Clo tan vào các tác nhân hữu cơ cần clo hoá và phản ứng xảy ra trong dung dịch. HCl tạo thành tách khỏi khối phản ứng theo đường khí đi xử lý. Sản phẩm tích lại trong khối phản ứng. Tỉ trọng của chất lỏng tăng dần, nhờ vậy người ta có thể kiểm tra mức độ chuyển hoá bằng cách đo tỉ trọng của khối phản ứng.

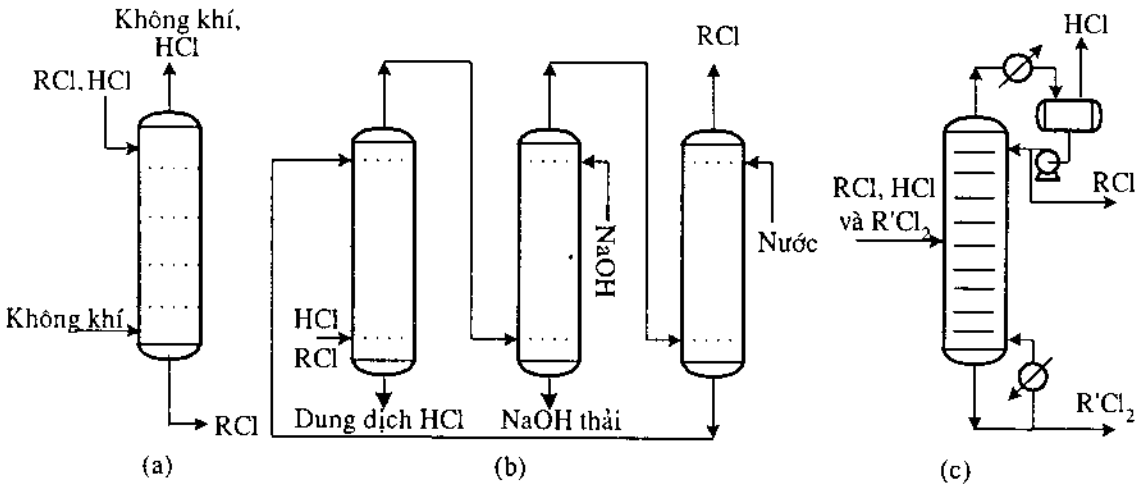
Thành phần pha lỏng sẽ thay đổi theo tiến trình phản ứng, có thể dẫn tới tạo sản phẩm cloparafin sánh đặc (không còn hydrocacbon ban đầu). Trong trường hợp tạo sản phẩm rắn, để tạo khối phản ứng đồng nhất cần phải cho thêm dung môi hoặc tiến hành phản ứng ở dạng dung dịch huyền phù trong nước.

• Xử lý khí sản phẩm

Khí sản phẩm thu được ở đỉnh tháp clo hoá có chứa HCl và các tác nhân hữu cơ cần được tách riêng. Tác nhân hữu cơ có thể được thu hồi bằng cách làm lạnh hoặc hấp thụ bằng dung môi. Khí HCl được rửa bằng nước để thu được axit clohydric 20 ÷ 30%.

• Xử lý sản phẩm clo hoá

Sản phẩm clo hoá thu được ở đáy tháp trước tiên được tách HCl. Sơ đồ tách HCl khỏi sản phẩm clo hoá được trình bày trong hình 7.2.



Hình 7.2. Sơ đồ tách HCl khỏi khối sản phẩm clo hoá:

(a) tách bằng thổi không khí; (b) bằng trích ly; (c) bằng chưng cất

Đối với các sản phẩm ít bay hơi (như clo parafin) có thể dùng không khí hoặc nitơ để đuổi HCl ra khỏi khối phản ứng (hình 7.2a), các trường hợp khác có thể tiến

hành rửa chất lỏng trong tháp trích ly lần lượt bằng nước, dung dịch kiềm và nước theo phương pháp ngược chiều (hình 7.2b) hoặc tiến hành cất HCl cùng tác nhân hữu cơ còn dư trong tháp chưng (hình 7.2c).

Sau khi tách HCl, khối sản phẩm được chế biến theo các phương pháp khác nhau thuy theo loại sản phẩm. Các sản phẩm cloparafin có thể dùng ngay, các sản phẩm polyclo hoá phải chưng cất, lọc hoặc kết tinh để tách dung môi, các dẫn xuất cloetan được đưa đi tiếp tục chưng cất để tách sản phẩm phụ, tách tác nhân chưa phản ứng...

7.2.2.2. Clo hoá pha khí

a. Sản phẩm: dẫn xuất clo bền nhiệt (dẫn xuất clo của metan)

- Metylclorua (CH_3Cl): sản phẩm dạng khí dùng làm tác nhân metyl hoá cho sản xuất các hợp chất cơ kim như tetrametyl chì $(CH_3)_4Pb$

- Metylen clorua: dùng làm dung môi

- Clorofoc ($CHCl_3$): để sản xuất monome, sản xuất freon CFC 22- monoclo diflo metan ($CHClF_2$)

- Tetraclometan (tetraclocacbon) (CCl_4): sử dụng làm dung môi hoặc sản xuất freon: CFC 1,1-triclomonoflometan (CCl_3F), CFC 1,2-diclodiflometan (CCl_2F_2)...

b. Đặc điểm quá trình

- Phản ứng ở nhiệt độ cao, do vậy khó tách nhiệt phản ứng.

- Chỉ dùng để sản xuất dẫn xuất clo của metan và monoclo C2 ÷ C5.

- Nhiệt độ phản ứng: chọn sao cho tránh đứt mạch cacbon.

  + Clo hoá CH_4: 500 - 550^{0}C

  + Clo hoá C_2H_6: 450^{0}C

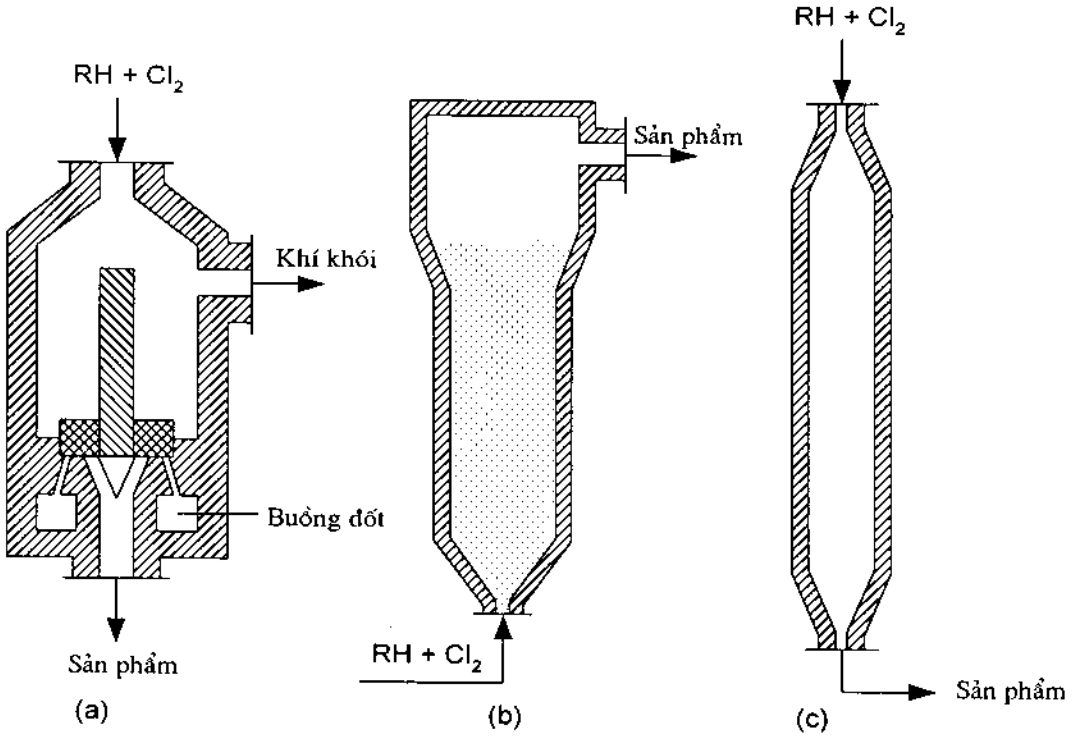
- Thời gian tiếp xúc ngắn: 0,1 - 2 giây.

c. Thiết bị phản ứng: 3 loại (hình 7.3)

- Thiết bị có đệm giữ nhiệt (hình 7.3a): nhờ có buồng đốt, đệm được đốt nóng trước đến nhiệt độ cần thiết, khi cho nguyên liệu ở nhiệt độ thường vào, phản ứng sẽ xảy ra trong lòng thiết bị nhờ có các đệm giữ nhiệt, sau đó nhiệt phản ứng toả ra đốt nóng tác nhân và bù vào nhiệt mất mát ra môi trường xung quanh.

- Thiết bị xúc tác tầng sôi (hình 7.3b): sự chuyển động của xúc tác trong thiết bị đảm bảo chế độ nhiệt.

- Ống rỗng (hình 7.3c): dùng cho trường hợp nguyên liệu đã được gia nhiệt trước.



Hình 7.3. Các thiết bị clo hoá parafin trong pha khí

c. Công nghệ clo hoá

Quá trình clo hoá parafin trong pha khí bao gồm các công đoạn sau đây:

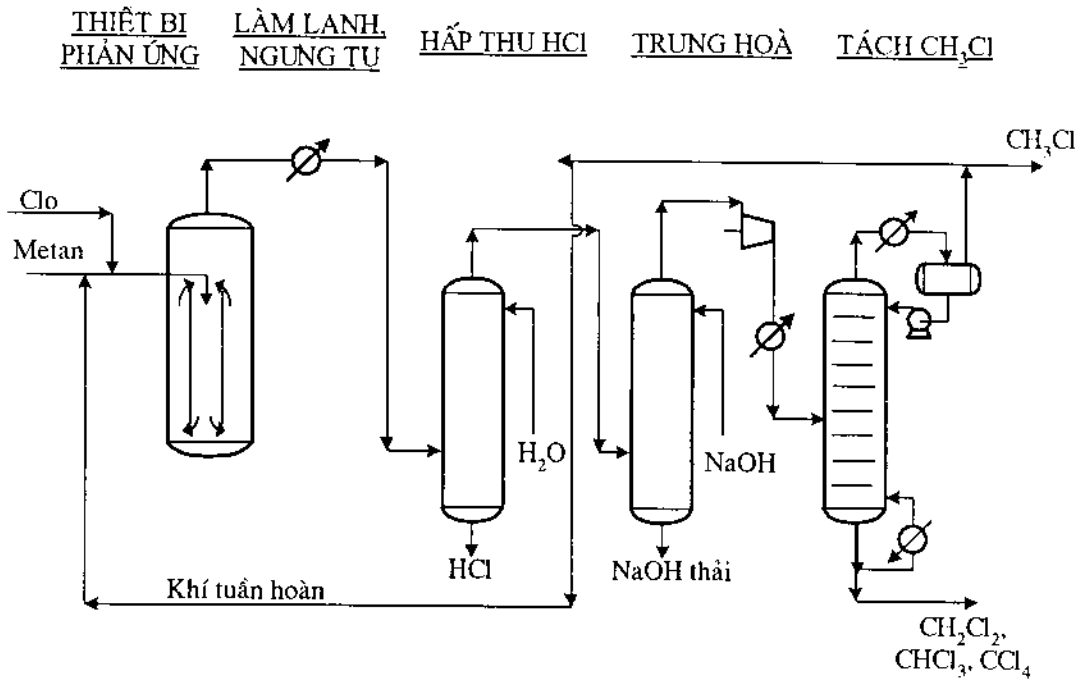
• Chuẩn bị tác nhân: cho bay hơi clo lỏng bằng cách gia nhiệt đến gần nhiệt độ phòng, hydrocacbon được sấy bằng H_2SO_4 hoặc bằng hấp phụ được trộn với clo và đưa vào thiết bị phản ứng.

• Clo hoá: quá trình được tiến hành bằng cách cho clo và hydrocacbon ở dạng khí qua thiết bị phản ứng. Trong một số trường hợp có thể dùng xúc tác dị thể là than hoạt tính, đá bọt, silicagen.

• Xử lý khối phản ứng: nhằm tách HCl, nguyên liệu còn dư ra khỏi khối sản phẩm. Đối với trường hợp sản phẩm khó ngưng tụ như metylen clorua, tiến hành làm sạch khối phản ứng khỏi HCl, đồng thời thu axit clohydric 30%, sau đó nén, sấy, tách hơi tác nhân đưa tuần hoàn lại thiết bị phản ứng, sản phẩm tiếp tục được đưa đi chưng luyện để phân riêng. Đối với sản phẩm có thể ngưng tụ, tiến hành tách khí hydrocacbon chưa phản ứng và HCl ra khỏi sản phẩm lỏng. Hỗn hợp khí làm lạnh tiếp để tách HCl, hydrocacbon chưa phản ứng được tuần hoàn lại thiết bị phản ứng. Sản phẩm lỏng được đưa đi chưng luyện để tách riêng các dẫn xuất clo.

Sơ đồ công nghệ tổng hợp metylclorua bằng phương pháp clo hoá metan trong pha khí được trình bày trong hình 7.4.

Metan và clo có thể phản ứng để tạo thành nhiều loại dẫn xuất clo, để thu được sản phẩm chính là dẫn xuất metyl clorua, nguyên liệu đầu phải dùng dư metan (tỉ lệ mol metan/clo = 1,7/1). Nguyên liệu đầu được gia nhiệt và đưa vào thiết bị phản ứng có chứa xúc tác CuO/đá bọt. Tại nhiệt độ 360°C và áp suất khí quyển, hỗn hợp các dẫn xuất clometan được tạo thành. Sản phẩm khí được làm lạnh, rửa với metyl clorua. Sau khi tách sản phẩm phụ HCl bằng cách đưa qua hỗn hợp axit-nước, khí sản phẩm được sấy, nén và đưa sang tháp chưng cất dưới áp suất, metyl clorua thu được ở đỉnh tháp, các dẫn xuất clometan khác thu được ở đáy tháp có thể được tiếp tục đưa đi chưng cất để phân riêng các dẫn xuất.



Hình 7.4. Sơ đồ công nghệ clo hoá metan

7.3. HALOGEN HOÁ CÁC HỢP CHẤT KHÔNG NO

7.3.1. Halogen hoá olefin

- Olefin có khả năng halogen hoá theo phương pháp thế hoặc cộng

$CH_2=CH-CH_3+Cl_2 \rightarrow CH_2=CH-CH_2Cl + HCl$ (thế→ allyl clorua)

$\rightarrow CH_2Cl-CHCl-CH_3$ (cộng → 1,2-diclopropan)

- Tỉ lệ giữa hai phản ứng được quyết định bởi nhiệt độ

+ Nhiệt độ thấp: thuận lợi cho phản ứng cộng.

+ Nhiệt độ cao: thuận lợi cho phản ứng thế.

7.3.1.1. Clo hoá thế

- Khái niệm nhiệt độ tới hạn: là nhiệt độ tại đó phản ứng thế trội hơn phản ứng cộng. Nhiệt độ tới hạn giảm theo độ dài mạch cacbon.

Ví dụ: C_2H_4: $t_{th} = 270 \div 350^0C$

C_3H_6: $t_{th} = 250 \div 300^0C$

- Cơ chế: chuỗi gốc.

- Công nghệ: giống clo hoá pha lỏng parafin.

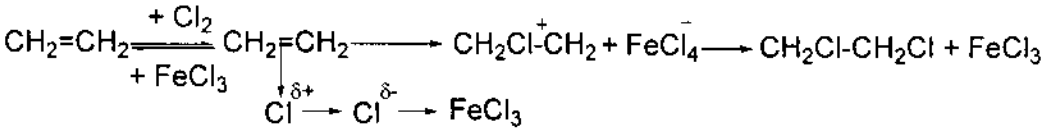
- Sản phẩm: quan trọng nhất là allyl clorua (CH_2=CH-CH_2-Cl).

7.3.1.2. Clo hoá cộng

a. Cộng clo

• Xúc tác: Axit Lewis ($FeCl_3$) tăng cường quá trình tạo ion cacboni.

• Cơ chế: cộng electrophyl (halogen hoá xúc tác ion)



Đối với phản ứng cộng electrophyl, phản ứng giảm dần theo dãy sau:

$RCH=CH_2 > CH_2=CH_2 > CH_2=CHCl > CH_2=CH-COOH$

• Phản ứng cộng luôn đi kèm với phản ứng phụ là phản ứng thế, có thể giảm phản ứng thế bằng hai cách:

+ Giảm nhiệt độ xuống đến 30^0C (→ ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng).

+ Dùng chất hãm: thêm oxy vào trong thành phần hỗn hợp phản ứng để ức chế phản ứng thế. Khi có chất hãm, có thể tiến hành phản ứng ở nhiệt độ $70 \div 100^0C$.

• Sản phẩm chính: 1,2-dicloetan, 1,2-dibrom etan, 1,2-dicloropan.

• Công nghệ sản xuất 1,2-dicloetan bằng phương pháp clo hoá cộng etylen.

EDC là sản phẩm trung gian quan trọng để tổng hợp VC, dùng làm phụ gia chống kích nổ hoặc làm hợp chất trung gian để sản xuất amin và sản xuất dung môi (1,1,1-tricloetan, tri-, tetra-clo etylen...). Trong công nghiệp EDC được sản xuất bằng phương pháp clo hoá trực tiếp etylen hoặc oxy clo hoá etylen. Trong thực tế, hai quá trình trên thường được kết hợp với nhau và được nối với thiết bị sản xuất VC để tận dụng lượng HCl từ quá trình tạo VC.

Quá trình clo hoá trực tiếp etylen thường được tiến hành trong pha lỏng, pha khí ít được sử dụng. Phản ứng toả nhiệt, nhiệt độ phản ứng 50 ÷ 90°C phụ thuộc vào phương pháp thu EDC. Khi EDC thu ở dạng lỏng, nhiệt độ phản ứng 50 ÷ 60°C, khi EDC thu ở dạng khí nhiệt độ phản ứng 85 ÷ 90°C, áp suất thấp: 0,3 ÷ 0,5.10^6 Pa, tỉ lệ Cl_2/C_2H_4 = 1

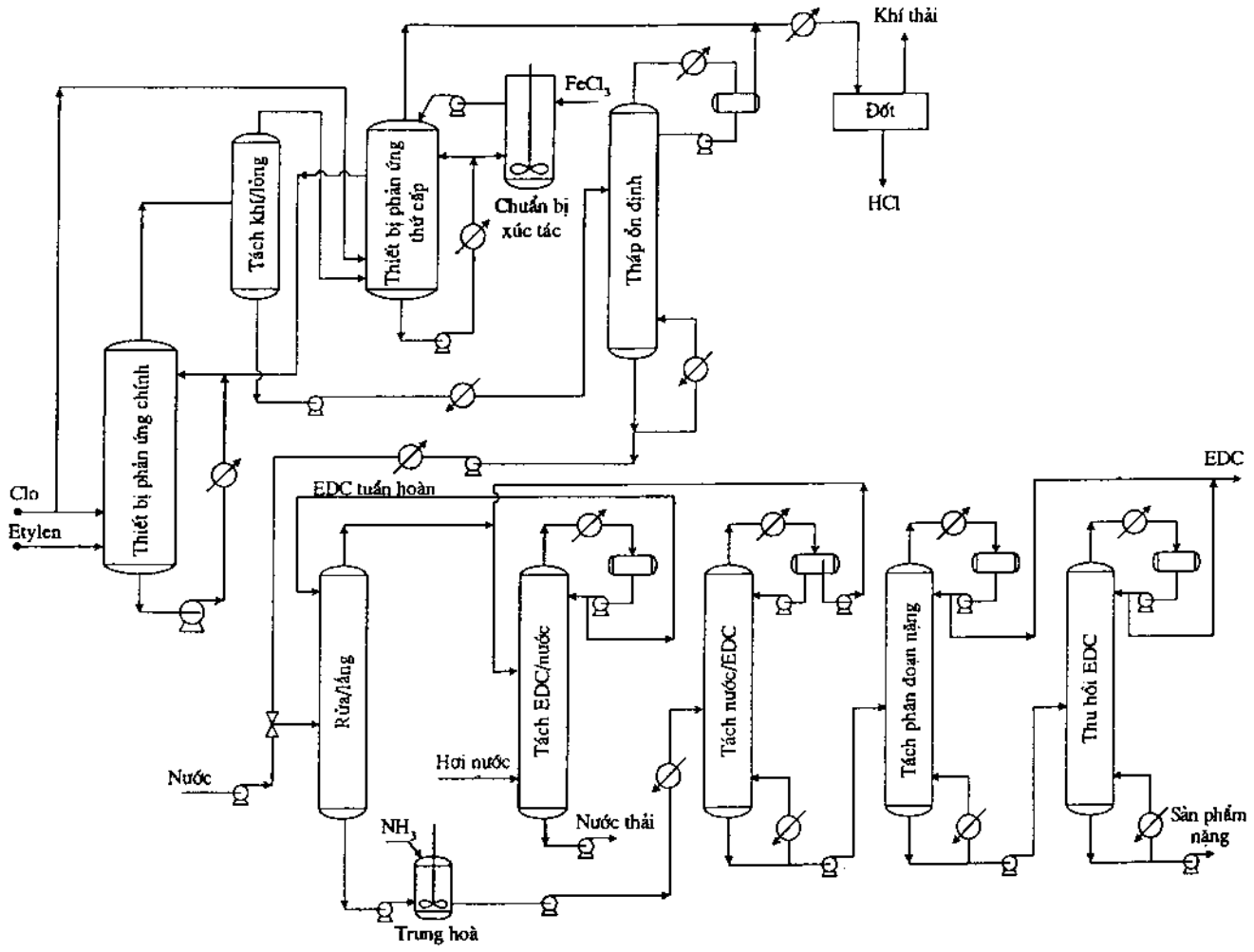
Công nghệ EDC bằng phương pháp clo hoá etylen được trình bày trong hình 7.5 và 7.6.

Nguyên liệu etylen và clo được sục vào thiết bị phản ứng clo hoá có chứa xúc tác $FeCl_3$ trong môi trường EDC. Nhiệt phản ứng được tách và điều khiển bằng cách cho môi trường phản ứng tuần hoàn qua bộ phận trao đổi nhiệt, làm lạnh đặt ngoài tháp.

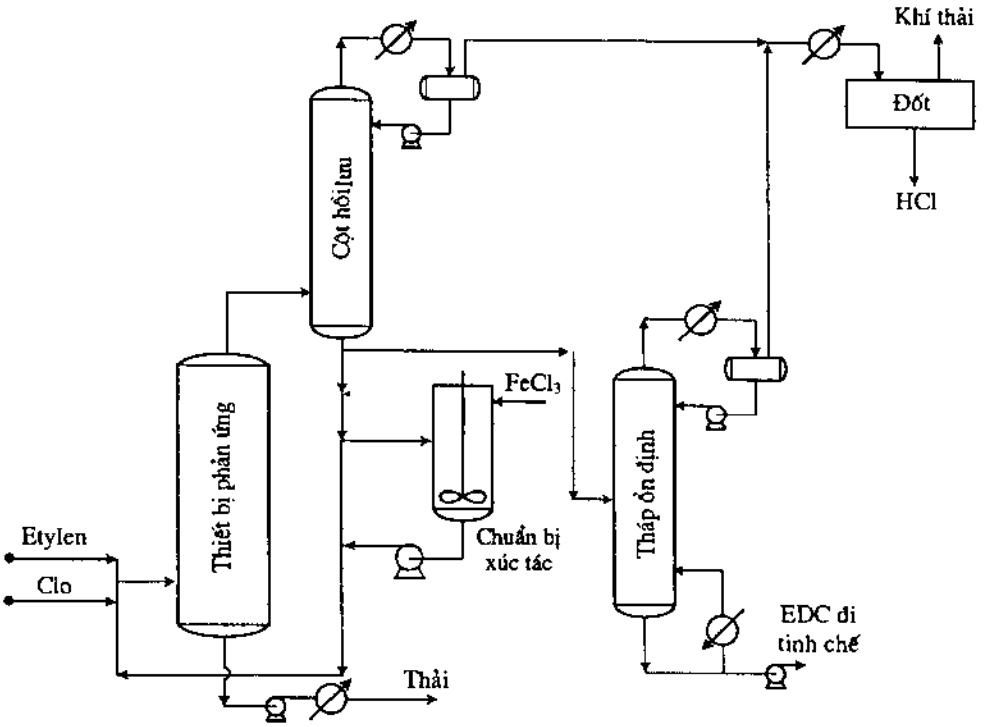
Nếu tiến hành phản ứng ở 50 ÷ 60°C (hình 7.5), thì sản phẩm thu được ở dạng hỗn hợp khí/lỏng. Hỗn hợp sản phẩm được đưa qua thiết bị tách khí/lỏng làm việc trong môi trường khí trơ (nitơ) để tránh cháy nổ. Khí sản phẩm được thêm clo và đưa vào thiết bị phản ứng thứ cấp, sản phẩm EDC của thiết bị phản ứng thứ cấp sẽ được dùng để làm môi trường phản ứng clo hoá và để điều chế dung dịch xúc tác $FeCl_3$. Sản phẩm lỏng ra khỏi tháp tách khí/lỏng được gia nhiệt và ổn định nhờ tháp chưng cất. Phần khí tách ra được đốt bỏ, sản phẩm lỏng được đưa sang bộ phận tinh chế để thu được EDC 99,8 % trọng lượng.

Trong bộ phận tinh chế, đầu tiên nước được thêm vào để tăng cường quá trình tách xúc tác $FeCl_3$, pha lỏng thu được ở phía trên tháp lắng chứa nước có lẫn một lượng nhỏ EDC hoà tan được đưa sang tháp tách EDC ra khỏi nước và tuần hoàn lại tháp lắng. Lớp lỏng phía dưới tháp lắng giàu EDC được đưa sang bộ phận trung hoà bằng amoniac, sau đó được sấy bằng chưng cất đẳng phí. Phía trên tháp chưng cất đẳng phí, EDC sau khi qua thùng lắng nặng hơn nước sẽ được hồi lưu lại tháp, phần nước còn lẫn một lượng rất nhỏ EDC được tuần hoàn lại tháp tách nước. EDC khan thu được ở đáy tháp chưng cất đẳng phí được đưa sang tháp tách sản phẩm nặng, để tách EDC khỏi các sản phẩm phụ như tricloetan, percloetan, percloetylen. Các sản phẩm nặng có thể được tách và sử dụng làm dung môi

Nếu tiến hành phản ứng ở 85 ÷ 90°C (hình 7.6), tức là gần nhiệt độ sôi của EDC thì sản phẩm thu được ở dạng khí. Quá trình này có ưu điểm là không phải tách xúc tác khỏi khối phản ứng. Nhiệt phản ứng được tách bằng cách cho bay hơi một phần môi trường phản ứng, do vậy thiết bị phản ứng đơn giản hơn. Tuy nhiên, hiệu suất thu hồi EDC thấp hơn và một phần EDC bị mất khi thải xúc tác đi. Trong trường hợp này, thiết bị phản ứng phải được gắn thêm một cột hồi lưu để duy trì lượng lỏng trong thiết bị phản ứng, đồng thời để tách và tuần hoàn sản phẩm nặng. Sản phẩm khí thu được ở đỉnh cột hồi lưu được đưa đi đốt trước khi thải ra môi trường, sản phẩm lỏng sau khi ngưng tụ chứa EDC thô được đưa vào tháp ổn định để tách EDC ở đáy tháp, phần khí nhẹ được đưa đi xử lý.



Hình 7.5. Sản xuất EDC bằng phương pháp clo hoá etylen, thu sản phẩm ở dạng hỗn hợp khí - lỏng



Hình 7.6. Sản xuất EDC bằng phương pháp clo hoá etylen, thu sản phẩm ở dạng hơi

• Sản phẩm phụ:

+ Clopropan, clopropen (khó tách khỏi EDC trong quá trình chưng → Phải hạn chế hàm lượng propan và propen trong nguyên liệu đầu.

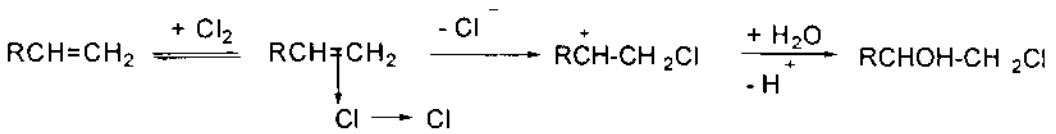
+ 1,1,2-tricloetan và các dẫn xuất clo cao hơn → thường cho thêm O_2 hoặc không khí vào tác nhân để ức chế phản ứng clo hoá thế vào các nguyên tử H còn lại.

b. Phản ứng clo hydrin hoá

- Là phản ứng cộng hợp clo với sự có mặt của nước theo phản ứng:

$$RCH{=}CH_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow R\text{-}CHOH\text{-}CH_2Cl + HCl$$

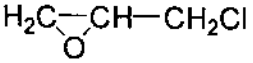
- Cơ chế: cộng electrophyl:



- Sản phẩm chính:

+ Etylen clohydrin: $HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl$

+ Propylen clohydrin: $CH_3-CHOH-CH_2Cl$

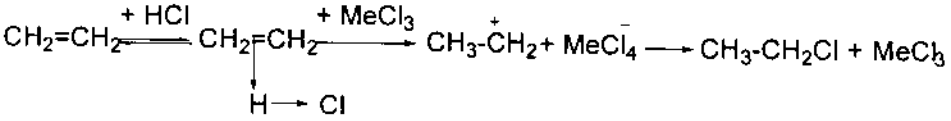
+ Epiclohydrin: 

Etylen clohydrin và propylen clohydrin là các hợp chất trung gian quan trọng để tổng hợp etylen oxyt (EO) và propylen oxyt (PO)

c. Hydro halogen hoá:

$$RCH{=}CH_2 + HX \rightleftharpoons RCHX-CH_3$$

- Đặc điểm: phản ứng thuận nghịch, toả nhiệt mạnh, ở nhiệt độ cao dễ tách HX.
- Xúc tác: axit lewis $FeCl_3$ hoặc $AlCl_3$
- Cơ chế: cộng electrophyl
- Ví dụ: cơ chế phản ứng điều chế monocloetan



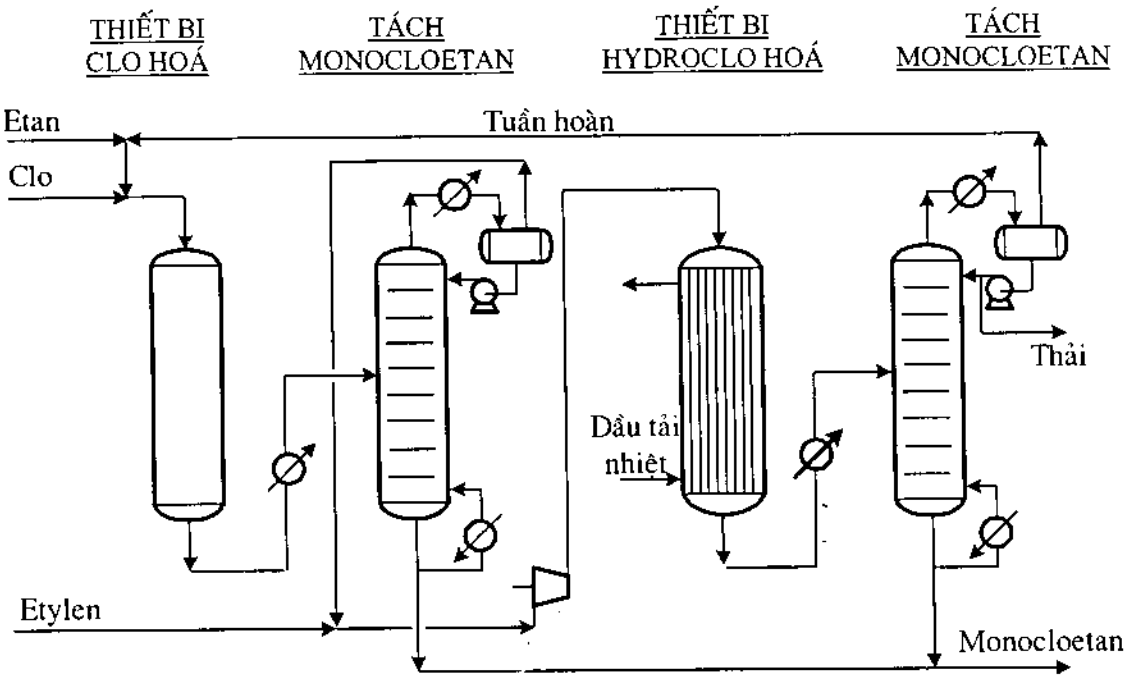
- Quá trình có thể tiến hành trong pha khí hoặc pha lỏng. Trong pha khí, phản ứng tiến hành ở 250 ÷ 400°C, áp suất 0,5 ÷ 1,5 MPa, trong pha lỏng phản ứng tiến hành ở nhiệt độ 35 ÷ 40°C, áp suất < 0,5 MPa. Quá trình thường kèm theo phản ứng phụ trùng hợp, để khắc phục phản ứng phụ thường cho dư HX hoặc tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp.

- Sản phẩm chính monocloetan, đây là hợp chất trung gian để sản xuất tetraetyl chì dùng làm phụ gia chống kích nổ cho xăng. Gần đây với việc sử dụng xăng không chì, nhu cầu sản xuất monocloetan bị giảm đáng kể. Sơ đồ công nghệ Shell sản xuất monocloetan bằng phương pháp hydro halogen hoá etylen kết hợp với clo hoá etan được trình bày trong hình 7.7.

Hơi clo, etan đã được gia nhiệt trước và khí tuần hoàn được đưa vào thiết bị phản ứng clo hoá nhiệt làm việc ở 400 - 500°C. Để thu được độ chọn lọc monocloetan cao cần dùng lượng etan dư. Sản phẩm phản ứng được đưa qua tháp chưng cất để tách monocloetan. Etan chưa phản ứng, khí trơ và sản phẩm phụ HCl thu được ở đỉnh tháp được trộn với etylen theo tỉ lệ etylen/HCl bằng 1/1, được gia nhiệt, nén và đưa vào thiết bị phản ứng hydroclo hoá pha khí. Nguyên liệu chưa phản ứng được tách ra khỏi hỗn hợp sản phẩm trong tháp chưng thứ hai. Sản phẩm monocloetan được tiếp tục đưa sang bộ phận tinh chế tiếp theo. Các phản ứng chính xảy ra bao gồm:

$$C_2H_6 + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + HCl$$

$$C_2H_4 + HCl \rightarrow C_2H_5Cl$$



Hình 7.7. Công nghệ Shell sản xuất monocloetan từ etylen và etan

d. Oxy clo hoá etylen trong pha khí sản xuất EDC:

- Phương trình phản ứng:

$$C_2H_4 + 2HCl + 1/2O_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 + H_2O \quad \Delta H = -295 \text{ kJ/mol}$$

- Xúc tác: $CuCl_2$/ Al_2O_3, các chất trợ xúc tác như các muối clo của kali, kim loại đất hiếm được sử dụng để tăng độ chọn lọc của phản ứng, giảm độ bay hơi của xúc tác muối đồng, tăng thời gian sống của xúc tác.

- Phản ứng toả nhiệt xảy ra ở nhiệt độ 220 - 350^{0}C, áp suất: 0,1 - 1,5 MPa. Tại nhiệt độ này tạo ra rất nhiều sản phẩm phụ như: monocloetan, VC, 1,2-dicloetylen, 1,1-dicloetan, 1,1,2-tricloetylen, 1,1,2-tricloetan, cloral (CCl_3-CHO), percloetylen, vinyliden clorua, CO_x...

- Cơ chế phản ứng:

+ Qua giai đoạn tạo phức của Clo với etylen, sau đó phức này chuyển thành EDC.

$$CH_2{=}CH_2 + 2CuCl_2 \longrightarrow \underset{\underset{Cl^+}{\diagdown\ \diagup}}{CH_2 - CH_2} + Cu_2Cl_3^{2-} \longrightarrow ClCH_2 - CH_2Cl + 2CuCl$$

+ Tái sinh xúc tác

$$2CuCl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CuO.CuCl_2$$

$$CuO.CuCl_2 + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

• Quá trình oxy clo hoá etylen có thể tiến hành với oxy hoặc không khí, trong cả hai trường hợp, để tránh phản ứng oxy hoá sâu hydrocacbon, có thể dùng lượng etylen dư.

• Quá trình có thể tiến hành trong pha lỏng hoặc pha khí, tuy nhiên hiện nay thường sử dụng quá trình pha khí. Quá trình pha khí có thể tiến hành với thiết bị xúc tác cố định hoặc xúc tác tầng sôi.

• Công nghệ sản xuất EDC bằng phương pháp oxy clo hoá với thiết bị xúc tác tầng sôi được trình bày trong hình 7.9. Quá trình bao gồm các bộ phận sau đây:

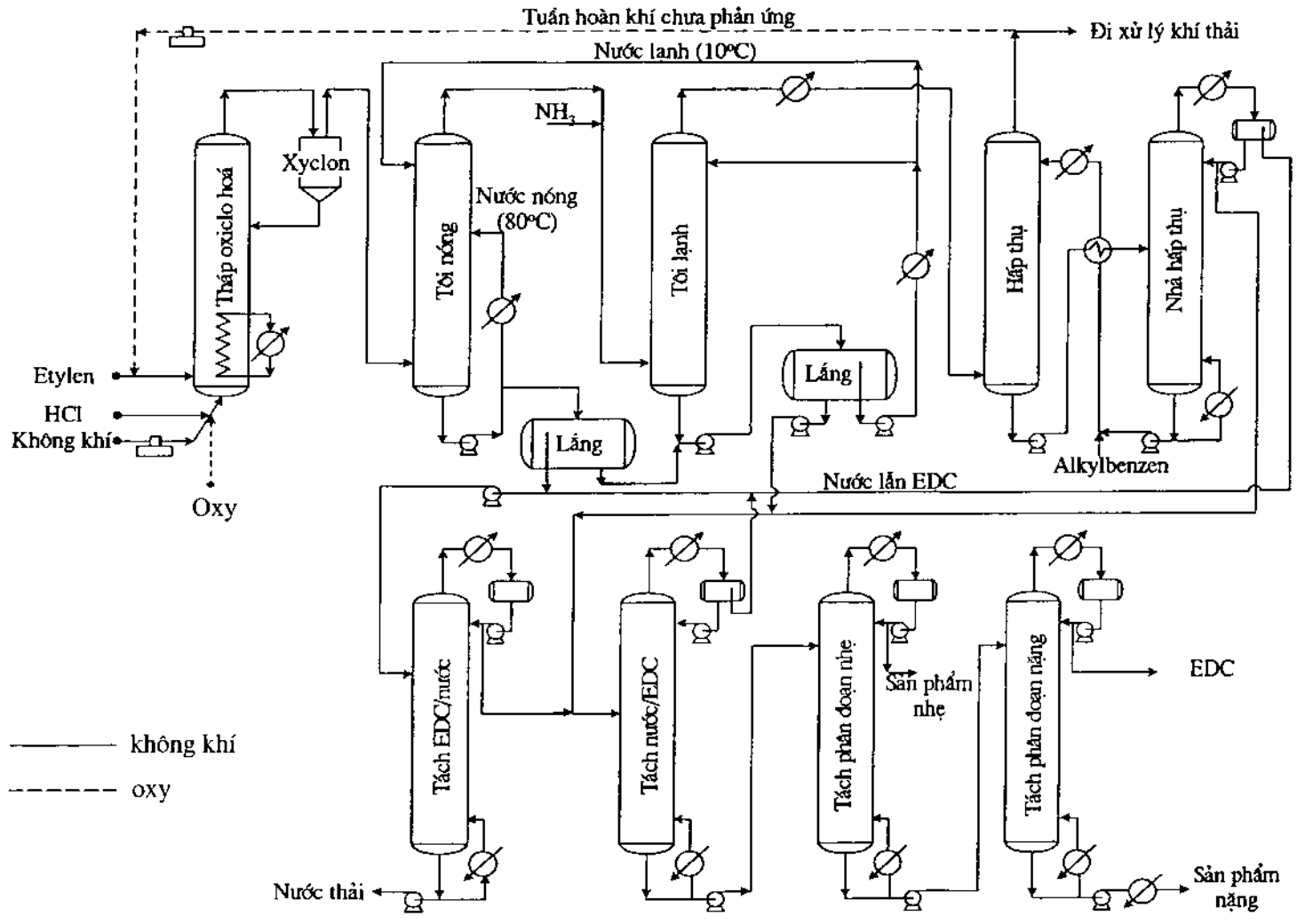
(a) **Phản ứng:** Thiết bị phản ứng xúc tác tầng sôi dạng hình trụ đứng làm bằng thép hợp kim, được lắp ống xoắn ruột gà để tách nhiệt của phản ứng toả nhiệt. Có thể dùng chất tải nhiệt để trao đổi nhiệt hoặc nước để sản xuất hơi nước. Trạng thái tầng sôi có thể được đảm bảo bằng cách sục tác nhân phản ứng vào lớp xúc tác hoặc bằng không khí nén. Ưu điểm của thiết bị xúc tác tầng sôi là đảm bảo nhiệt độ tương đối đồng đều trong toàn thiết bị phản ứng, tránh các điểm quá nhiệt cục bộ, điều kiện phản ứng mềm hơn (220 ÷ 230°C, áp suất 0,2 ÷ 0,5 MPa).

(b) **Làm lạnh và xử lý khí sản phẩm:** Tại đầu ra của thiết bị phản ứng, đầu tiên khí sản phẩm được đưa qua xyclon để tách bụi xúc tác, sau đó nhanh chóng được làm nguội xuống khoảng 90°C trong tháp tôi nóng nhờ dòng nước nóng 80°C và dòng nước lạnh 10°C để tách HCl. Sau đó dòng sản phẩm được trung hoà với NH_3 và làm lạnh trong tháp tôi lạnh bằng nước lạnh 10°C trong môi trường kiềm để thu hồi một số sản phẩm phụ như cloral.

(c) **Tách khí:** Sản phẩm khí thu được sau tháp tôi lạnh vẫn chứa một lượng đáng kể EDC sẽ được làm lạnh và đưa vào tháp hấp thụ bằng dung môi alkylbenzen. Khí không hấp thụ được đưa đi xử lý (trong trường hợp dùng tác nhân không khí) hoặc một phần được nén và tuần hoàn lại thiết bị oxyclo hoá (trong trường hợp dùng tác nhân oxy).

(d) **Tách sản phẩm lỏng:** Phân đoạn lỏng thu được sau hai tháp tôi nóng và lạnh được để lắng, trong mỗi tháp lắng đều hình thành hai pha: một pha hữu cơ lẫn nước và một pha nước lẫn các chất hữu cơ. Pha hữu cơ giàu EDC gom lại, đưa vào tháp tách nước, pha nước có lẫn EDC được đưa vào tháp thu hồi EDC, tách nước thải.

(e) **Tinh chế EDC:** EDC thô được đưa vào tháp tách nước bằng chưng cất đẳng phí (EDC tạo hỗn hợp đẳng phí với nước, sôi ở 72,3°C, chứa 9,2% nước). Ở đỉnh tháp chưng cất đẳng phí, thu được nước lẫn EDC, EDC được lắng và hồi lưu, nước nhẹ hơn thu được ở lớp trên được quay lại tháp tách EDC/nước. EDC khan thu được ở đáy tháp được đưa sang tháp chưng cất tách sản phẩm nhẹ (dicloetylen, 1,1-dicloetan...) và sản phẩm nặng (1,1,2-tricloetan, pentacloetan, percloetylen...).



Hình 7.8. Sản xuất EDC bằng phương pháp oxyclo hoá etylen với thiết bị xúc tác tầng sôi

• Công nghệ oxyclo hoá etylen sản xuất EDC trong pha khí với xúc tác cố định được trình bày trong hình 7.10. Quá trình bao gồm các bộ phận sau:

(a) Phản ứng: Phản ứng được thực hiện trong thiết bị xúc tác ống chùm, chất tải nhiệt được tuần hoàn bên ngoài ống chứa xúc tác để tách nhiệt phản ứng và để sản xuất hơi nước. Các ống chứa xúc tác phải được nhồi xúc tác rất đồng đều để tránh hiện tượng giảm áp, giảm tốc độ dòng chảy và giảm thời gian lưu của chất phản ứng dọc theo chiều cao ống, do vậy sẽ tránh được hiện tượng quá nhiệt cục bộ và tăng độ chọn lọc, thời gian sống của xúc tác. Để giảm hiện tượng quá nhiệt cục bộ có thể thực hiện các biện pháp sau:

- Giảm thể tích hoạt động của xúc tác bằng cách trộn xúc tác với một chất độn trơ.

- Tạo gradien nồng độ của pha hoạt động ($CuCl_2$) trong quá trình nhồi xúc tác vào ống.

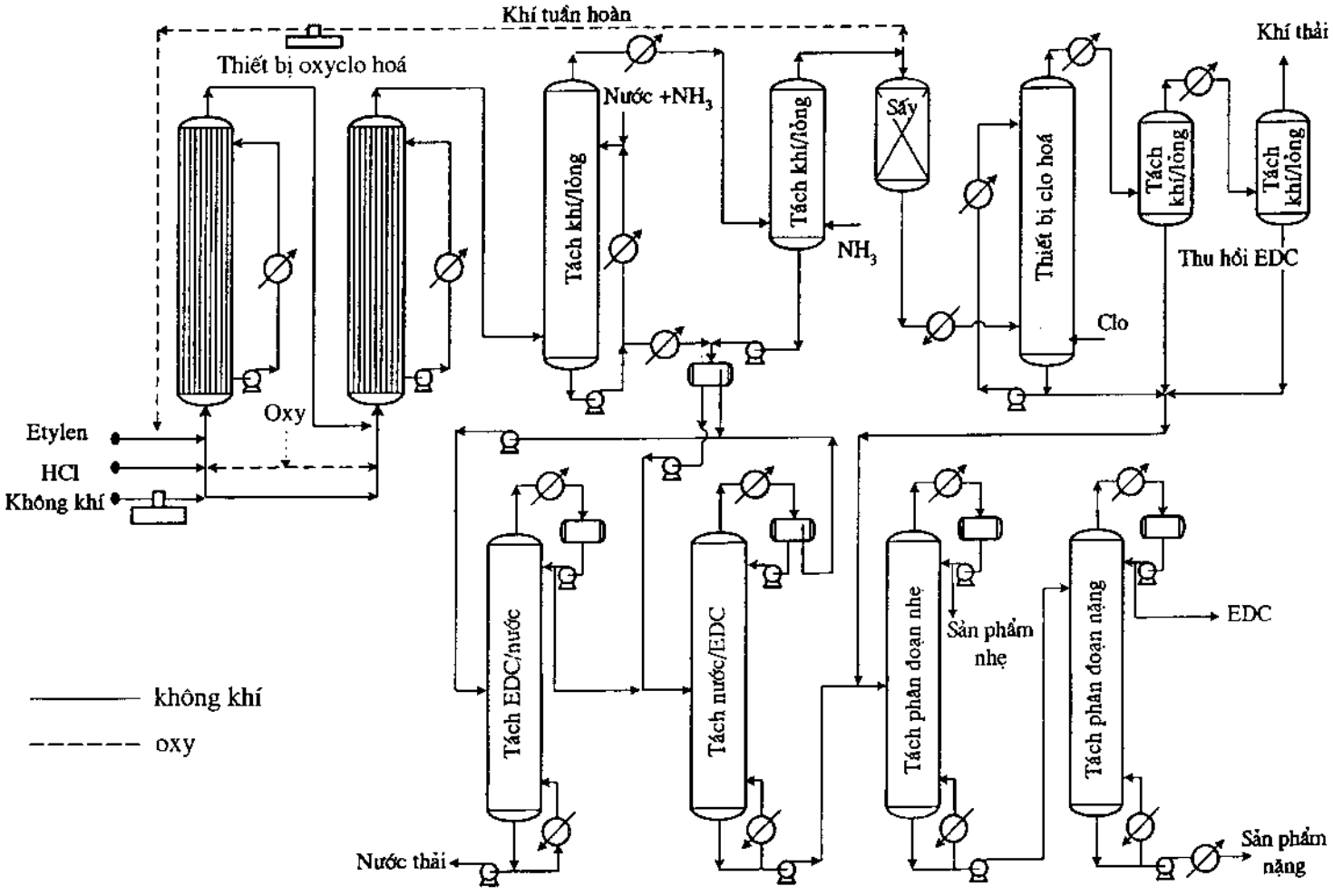
- Hạn chế quá trình chuyển hoá sâu bằng cách dùng vài thiết bị phản ứng đặt nối tiếp chứa xúc tác với hàm lượng pha hoạt động $CuCl_2$ tăng dần, cấp không khí hoặc oxy song song. Điều kiện phản ứng khắc nghiệt hơn so với quá trình dùng thiết bị phản ứng tầng sôi (230-300°C, 0,3-1,5 MPa), cần phải chú ý đến vấn đề ăn mòn.

(b) Tôi: Sản phẩm khí rời vùng phản ứng được làm lạnh bằng nước lạnh có pha amoniac để hấp thụ cloral. Phần lỏng được tuần hoàn và một phần đưa vào thiết bị lắng để thu hồi EDC có lẫn.

(c) Làm lạnh bổ sung: Phân đoạn khí ra khỏi tháp tôi được tiếp tục làm lạnh, ngưng tụ bằng cách đưa qua thiết bị trao đổi nhiệt, sau đó đưa vào tháp tách khí/lỏng. Phần lỏng được trung hoà bằng amoniac và đưa vào thiết bị lắng. Pha hữu cơ chứa nước và pha nước chứa EDC được đưa đi xử lý tương tự như quá trình dùng thiết bị phản ứng tầng sôi đã mô tả trong phần trước. Phần sản phẩm khí được tiếp tục đưa đi xử lý.

(d) Xử lý phân đoạn khí: Sản phẩm khí ra khỏi tháp tách khí/lỏng được sấy, sau đó được chuyển hoá etylen chưa phản ứng bằng cách clo hoá. Quá trình được tiến hành trong dung môi EDC, môi trường phản ứng được tuần hoàn qua bộ phận trao đổi nhiệt, làm lạnh đặt ngoài tháp để tách nhiệt phản ứng. Sản phẩm EDC của quá trình clo hoá được tách ra bằng cách làm lạnh tới −25°C bằng các thiết bị trao đổi nhiệt và thiết bị tách đặt nối tiếp. Khí không ngưng được đốt và đưa đi xử lý tách HCl trước khi thải ra môi trường. EDC được đưa vào bộ phận tinh chế.

Đối với trường hợp dùng oxy, sản phẩm khí ra khỏi tháp tách khí/lỏng được nén và tuần hoàn lại tháp oxyclo hoá.



Hình 7.9. Sản xuất EDC bằng phương pháp oxiclo hoá etylen với thiết bị xúc tác cố định

7.3.2. Clo hoá axetylen

7.3.2.1. Cộng clo

$$CH{\equiv}CH + 2Cl_2 \rightarrow CHCl_2\text{-}CHCl_2 \text{ (tetraclo etan)} \qquad \Delta H = -422 \text{ kJ/mol}$$

- Xúc tác: $FeCl_3$ hòa tan trong dung môi tetracloetan

- Phản ứng phụ: thế tiếp các nguyên tử H

- Đặc điểm: toả nhiệt mạnh, dễ gây nổ bởi hỗn hợp $C_2H_2 + Cl_2$, do vậy cần tiến hành phản ứng trong pha lỏng ở 70 - 100^{0}C, áp suất 20 kPa, nhiệt phản ứng được dùng để chưng cất tetracloetan.

- Sản phẩm: ứng dụng để sản xuất tetracloetan.

7.3.2.2. Hydroclo hoá

Đây là phản ứng điển hình đối với C_2H_2

$$CH{\equiv}CH + HCl \rightarrow CH_2{=}CHCl \text{ (VC)}$$

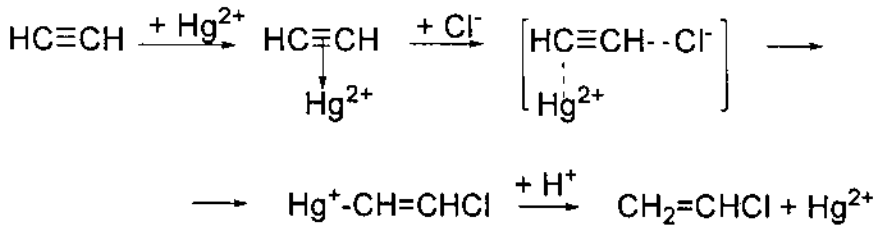
+ Xúc tác $HgCl_2/C^*$:

+ Phản ứng tiến hành ở pha khí.

+ Nhiệt độ 100 - 250^{0}C, áp suất 0,1 ÷ 0,3 MPa, thời gian tiếp xúc 0,1 ÷ 1 giây.

+ Yêu cầu môi trường phản ứng phải khô để tránh phản ứng phụ hydrat hoá C_2H_2 tạo axetaldehit ($C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO$) và tránh tạo axit HCl làm mất hoạt tính xúc tác.

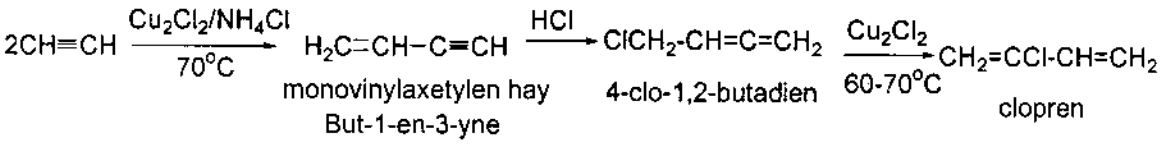
+ Cơ chế: trải qua giai đoạn tạo thành phức π giữa axetylen và clorua thuỷ ngân



+ Sản phẩm chính.

- VCM → sản xuất PVC

- Clopren: $CH_2{=}CCl\text{-}CH{=}CH_2$ (2-clo-1,3-butadien)

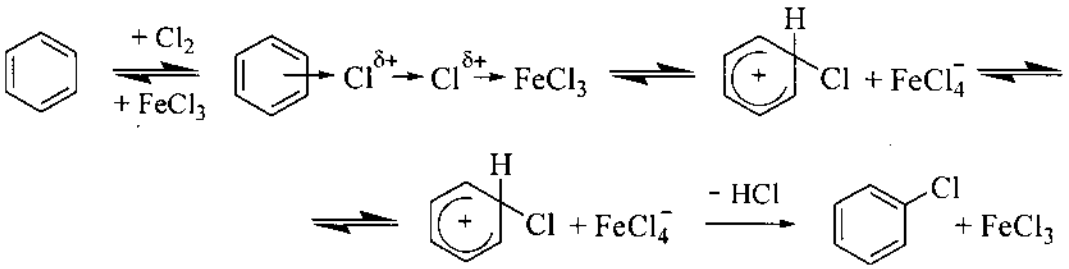


7.3.3. Clo hoá hydrocacbon thơm

7.3.3.1. Clo hoá thế vào nhân

- Xúc tác: axit Lewis ($AlCl_3$, $FeCl_3$)

- Cơ chế: Thế electrophyl qua giai đoạn tạo phức π (halogen hoá xúc tác ion)

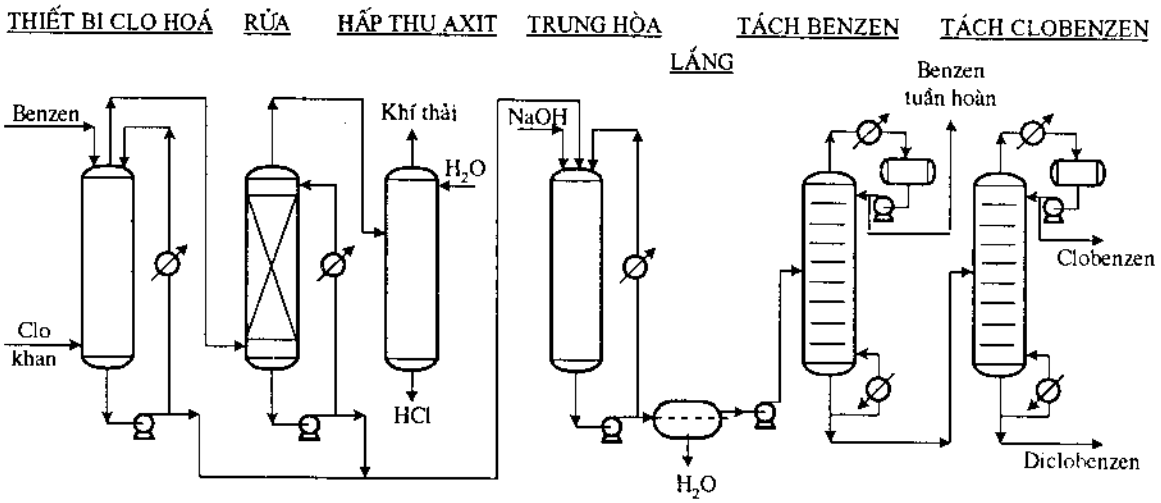


- Sản phẩm chính:

+ Mono-clobenzen, 1,2-diclobenzen và 1,2,4-triclobenzen được sử dụng làm dung môi, sản phẩm trung gian để sản xuất thuốc trừ sâu, thuốc nhuộm...

+ Mono-clotoluen (2-, 4-clotoluen), diclotoluen... dùng làm dung môi, sản phẩm trung gian để sản xuất thuốc nhuộm, dược phẩm...

- Quá trình có thể tiến hành trong pha lỏng hoặc pha khí, sơ đồ công nghệ sản xuất clobenzen bằng phương pháp clo hoá benzen trong pha lỏng được trình bày trong hình 7.10.



Hình 7.10. Sản xuất clobenzen bằng phương pháp clo hoá

Benzen khô được đưa vào thiết bị phản ứng dạng tháp sủi bọt chứa xúc tác $FeCl_3$ khan, clo khan được sục vào khối phản ứng. Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ 80 ÷

100^oC, áp suất khí quyển. Để tăng hiệu suất tạo monoclobenzen, cần duy trì tỉ lệ benzen/clo thấp và tách nhanh monoclobenzen ra khỏi khối phản ứng để giảm sự tạo thành sản phẩm phụ clo hoá tạo diclobenzen. Tách nhiệt phản ứng bằng cách cho môi trường phản ứng tuần hoàn qua thiết bị trao đổi nhiệt làm lạnh ngoài.

Khí HCl thoát ra trong quá trình phản ứng được rửa bằng benzen, sau đó hấp thụ bằng nước để thu hồi axit clohydric. Sản phẩm lỏng được trung hoà với dung dịch NaOH loãng, sản phẩm clo hoá được tách nước trong thiết bị lắng hoặc chưng cất. Sản phẩm clo hoá sau khi tách nước được đưa sang tháp chưng cất tách benzen chưa phản ứng tuần hoàn lại thiết bị phản ứng và tách clobenzen khỏi diclobenzen và các sản phẩm nặng khác.

7.3.3.2. Clo hoá thế vào mạch bên

- Giống clo hoá parafin: cơ chế chuỗi gốc (clo hoá nhiệt, quang, khơi mào).

- Đặc điểm

+ Phản ứng toả nhiệt mạnh.

+ Nhiệt độ phản ứng > 100^0C để tránh phản ứng cộng clo vào nhân và không có xúc tác cho phản ứng clo hoá vào nhân (không có $FeCl_3$ hoặc $AlCl_3$), do vậy cần lưu ý chọn vật liệu thiết bị và nguyên liệu đầu không có muối sắt hoà tan.

- Phản ứng phụ: thế nối tiếp các nguyên tử H còn lại, để thu được dẫn xuất monoclo phải cho dư Ar.

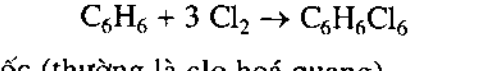
- Sản phẩm chính

+ Benzyl clorua: $C_6H_5CH_2Cl$ được ứng dụng để sản xuất chất hoá dẻo (VD: benzyl butyl phtalat), sản xuất rượu benzylic, sản xuất phenyl axetic axit (tổng hợp penicilin), sản xuất thuốc nhuộm, sản xuất dibenzyl disunfit (chất chống oxy hoá cho dầu nhờn).

+ Benzal clorua: $C_6H_5CHCl_2$ dùng để sản xuất benzaldehit.

+ Benzo triclorua: $C_6H_5CCl_3$ dùng để sản xuất thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu...

7.3.3.3. Cộng clo vào nhân thơm



$$C_6H_6 + 3\ Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6$$

- Cơ chế: chuỗi gốc (thường là clo hoá quang).

- Để tránh phản ứng phụ clo hóa thế vào nhân trong môi trường phản ứng phải không có mặt xúc tác clo hoá thế vào nhân, do vậy cần chú ý tới vật liệu chế tạo thiết bị phản ứng.

Công nghệ: giống clo hoá pha lỏng parafin.

Chương 8

SẢN XUẤT CÁC MONOME VINYL

8.1. VINYL AXETAT (VA)

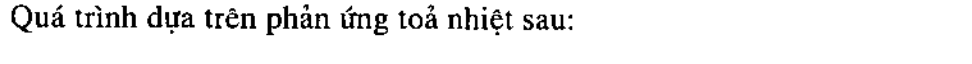
VA (d_4^{20} = 0,935, t_{nc} = −100,2°C, t_s =72,7°C) là chất lỏng không màu, dễ cháy ở điều kiện thường. VA có nhiều ứng dụng trong công nghệ tổng hợp hữu cơ: Đây là nguyên liệu đầu để sản xuất PVA có độ tinh khiết cao, từ PVA có thể thu được poly vinyl alcol do phản ứng thuỷ phân.

Trong công nghiệp, VA được sản xuất bằng hai phương pháp chính sau:

- Từ axetylen và axit axetic trong pha khí
- Từ etylen và axit axetic với sự có mặt của oxy trong pha khí. Đây là phương pháp hiện đại được dùng để sản xuất 90% sản lượng VA của Mỹ và 60% sản lượng VA của Nhật và Tây Âu.

8.1.1. Quá trình sản xuất VA từ axetylen

Quá trình dựa trên phản ứng toả nhiệt sau:



$$CH{\equiv}CH + CH_3COOH \rightarrow CH_2{=}CH{-}O{-}CO{-}CH_3 \qquad \Delta H^o_{298} = -118 \text{ kJ/mol}$$

▪ ***Phản ứng pha lỏng:***

+ Nhiệt độ 60 ÷ 80°C

+ Áp suất thấp (0,1 ÷ 0,2).10^6 Pa

+ Xúc tác có hoạt tính cao: muối Hg ở dạng huyền phù trong axit (thường dùng axit axetic) 1 ÷ 5% khối lượng.

+ Để tránh sự tạo thành etyliden diaxetat, tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp và giảm thời gian lưu của C_2H_2 trong pha lỏng chứa xúc tác

+ Trong trường hợp này cần phải sử dụng chất ức chế trùng hợp như HF, BF_3.

▪ ***Phản ứng pha khí:***

Hay được sử dụng hơn được phát triển bởi hãng Wacker (1930). Cho đến tận năm 1960, tất cả các sơ đồ sản xuất VA trên thế giới vẫn dùng phương pháp này.

+ Nhiệt độ phản ứng 180 ÷ 210°C

+ Áp suất khí quyển

+ Dư axetylen, C_2H_2/CH_3COOH = 2 ÷ 5.

+ Xúc tác muối kim loại/chất mang: axetat (Hg, Bi, Zn hoặc Cd)/C^*. Phản ứng bao gồm ba bước sau đây:

- Hoạt hoá axetat kẽm bằng than hoạt tính với sự tạo thành phức
- Hấp phụ hoá học axetylen lên xúc tác với sự chuyển hoá phức
- Phản ứng của axit axetic với axetylen hấp phụ.

Xúc tác có thể bị ngộ độc vĩnh viễn bởi các cấu tử như: AsH_3, PH_3, H_2S... hoặc ngộ độc tạm thời bởi muội, polyme hoặc cốc. Do vậy nguyên liệu đầu axetylen phải được làm sạch.

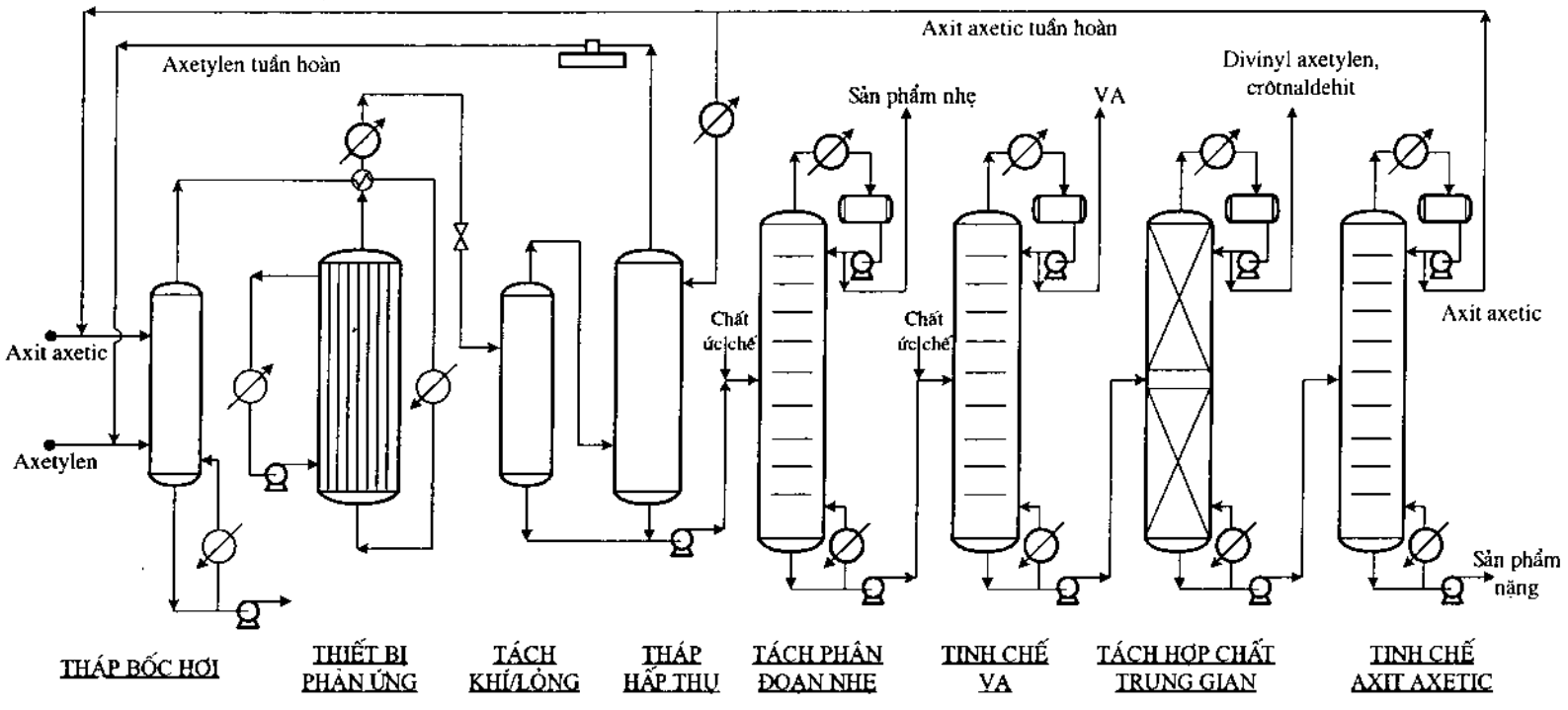
+ Sản phẩm phụ: axetaldehit, axeton, crotonaldehit (CH_3-CH=CH-CHO), etyliden diaxetat [CH_3-CH($OCOCH_3$)$_2$], anhydric axetic, acrolein (CH_2=CH-CHO), propionaldehit (C_2H_5CHO), metyl vinyl keton và các hydrocacbon không no như: mono-, divinylaxetylen (CH_2=CH-C≡CH/ CH_2=CH-C≡C-CH=CH_2), metylaxetylen (CH_3-C≡CH)...

+ Sơ đồ công nghệ sản xuất VA từ C_2H_2 được trình bày trong hình 8.1.

Nguyên liệu đầu axetylen và axit axetic được đưa vào thiết bị bốc hơi làm việc ở áp suất 0,13 MPa và nhiệt độ 80°C. Tỉ lệ C_2H_2/CH_3COOH có thể thay đổi bằng cách thay đổi nhiệt độ của tháp bốc hơi. Sau đó hỗn hợp nguyên liệu đầu được gia nhiệt lên tới 170 ÷ 190°C bằng cách trao đổi nhiệt với dòng khí sản phẩm và hơi nước và được đưa vào thiết bị phản ứng xúc tác cố định hoặc xúc tác tầng sôi. Trong thiết bị phản ống chùm, xúc tác chứa 20 ÷ 30% axetat kẽm tẩm lên than hoạt tính được nhồi vào các ống có đường kính 5 cm và chiều cao 3,5 ÷ 4 m, dùng chất tải nhiệt chạy ngoài ống để tách nhiệt phản ứng và duy trì nhiệt độ phản ứng ở 200°C. Trong thiết bị phản ứng xúc tác tầng sôi, nhiệt độ phản ứng được điều khiển bằng cách đặt ống xoắn ruột gà làm lạnh vào trong khối xúc tác.

Khí sản phẩm sau khi rời thiết bị phản ứng được làm lạnh và bằng cách trao đổi nhiệt với nguyên liệu đầu, sau đó được ngưng tụ một phần bằng cách rửa với dòng axit axetic lạnh. Khí không ngưng chứa axetylen phần lớn được tuần hoàn lại thiết bị phản ứng, một phần được thải để tránh tích tụ khí trơ. Sản phẩm lỏng được đưa sang bộ phận tinh chế.

Sản phẩm nhẹ như axetaldehit, axeton, propionaldehit, acrolein được tách ra trong tháp chưng cất sản phẩm thứ nhất (35 đĩa), có thể dùng một tháp chưng cất bổ xung để tiếp tục tách axetaldehit ra khỏi các sản phẩm nhẹ này. VA tinh khiết được tách ra trong tháp chưng thứ hai (50 ÷ 60 đĩa). Divinylaxetylen và crotonaldehit được tách trong tháp chưng thứ ba (tháp đệm). Axit axetic chưa phản ứng được tách ra khỏi các sản phẩm phụ nặng khác trong tháp thứ tư (30 đĩa) và được tuần hoàn.



Hình 8.1. Sơ đồ công nghệ sản xuất VA từ C_2H_2

Để tránh phản ứng phụ trùng hợp trong quá trình chưng cất cần cho thêm các chất ức chế polime hoá như hydroquinon, diphenylamin... Thiết bị phản ứng được làm bằng thép hợp kim cao (Cr: 15 ÷ 20%, Ni: 10 ÷ 15%)

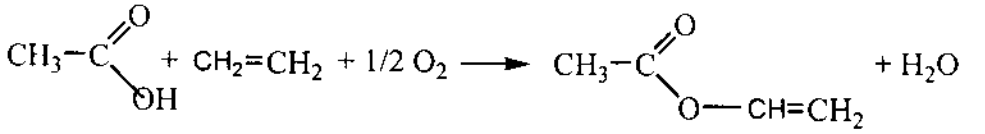
Hiện nay các quy trình sản xuất dựa trên axetylen dần dần được thay thế bởi etylen do một số nguyên nhân sau:

- Do dùng axetylen không an toàn (do dễ tạo hỗn hợp nổ với oxy và không khí), vì vậy không thể đưa quá trình lên qui mô lớn được.

- Etylen an toàn hơn và rẻ hơn và sẵn có hơn.

8.1.2. Quá trình sản xuất VA từ etylen

Quá trình sản xuất VA từ etylen được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp để sản xuất vinyl axetat, dựa trên phản ứng sau toả nhiệt sau:

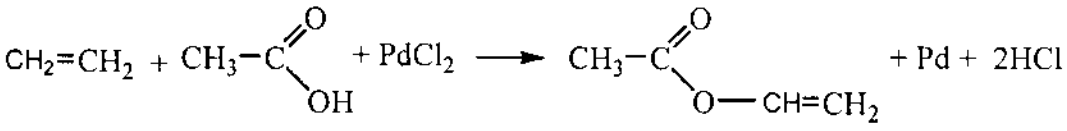


$$\Delta H^0_{298} = -180 \text{ kJ/mol}$$

Quá trình oxy hoá etylen với sự có mặt của axit axetic sản xuất VA có thể thực hiện trong pha khí hoặc trong pha lỏng. Trong cả 2 trường hợp xúc tác sử dụng đều dựa trên cơ sở Pd (phức của Pd với clo hoặc kim loại Pd/chất mang). Tuy nhiên, gần đây do vấn đề ăn mòn, phản ứng pha lỏng đã được thay thế bởi phản ứng pha khí.

8.1.2.1. Phản ứng pha lỏng

- Phản ứng chính:



$$Pd + 2\,CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2\,CuCl$$

$$2CuCl + 1/2\,O_2 + 2\,HCl \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

Trong quá trình này kim loại Pd bị oxy hoá lại bởi $CuCl_2$, sau đó $CuCl_2$ sẽ được hoàn trả lại do tác dụng với O_2. Vì vậy chỉ cần dùng một lượng nhỏ Pd cho quá trình chuyển hoá etylen.

- Xúc tác cho quá trình:

Xúc tác có chứa muối đồng với vai trò là hệ oxy hoá-khử. Thành phần xúc tác như sau: $Pd^{2+} = 3.10^{-4}$M (0,03 g/l), Cu^{2+} = 0,08 M (5 g/l). Nồng độ Cl^- đủ để cho Pd ở dạng hoà tan. Thiết bị phải làm bằng titan để tránh ăn mòn (do làm việc trong môi

trường axit có Cl^-). Trong thành phần hỗn hợp phản ứng có thể thêm axetat natri để tăng vận tốc tạo thành vinyl axetat.

Lượng H_2O là một thông số quan trọng cần được điều khiển. Lượng nước phải vừa đủ để tan Pd. Nếu lượng nước lớn có thể tạo thành sản phẩm phụ axetaldehit do phản ứng của etylen với nước hoặc do phản ứng thuỷ phân VA.

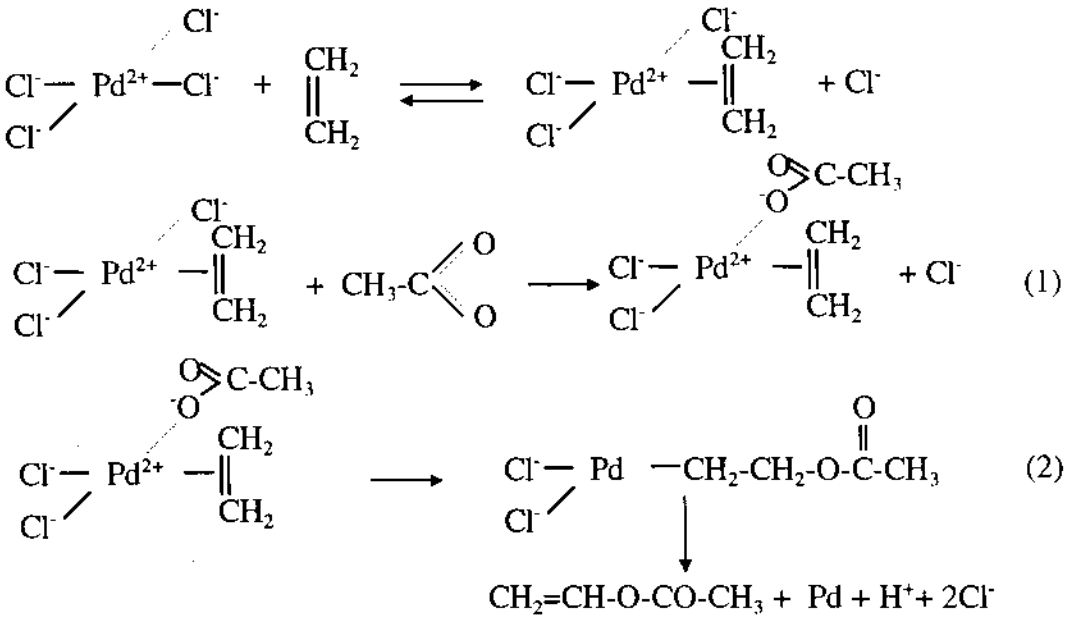
$$CH_2{=}CH_2 + H_2O + PdCl_2 \rightarrow CH_3CHO + Pd + HCl.$$

$$CH_3COOCH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2O} CH_2{=}CHOH \text{ không bền} \longrightarrow CH_3CHO$$

Thời gian lưu trong thiết bị phản ứng dài và nhiệt độ cao cũng tạo điều kiện thuận lợi cho sự tạo thành sản phẩm phụ axetaldehit. Các sản phẩm phụ khác bao gồm: etyliden diaxetat ($CH_3CH(O_2CCH_3)_2$), CO_2, dẫn xuất clo...

- Cơ chế phản ứng:

Diễn ra nhờ sự tạo thành phức π của olefin, sau đó là sự tấn công của tác nhân electrofin vào phức và quá trình sắp xếp lại phức π thành phức σ, và cuối cùng là phân huỷ phức để tạo thành sản phẩm. Quá trình phản ứng diễn ra theo các giai đoạn sau đây.



- Công nghệ

Giống công nghệ Hoechst/Wacker sản xuất axetaldehit (oxy hoá etylen bằng oxy). Etylen, oxy và axit axetic được đưa đồng thời vào tháp phản ứng sủi bọt có

chứa muối đồng và Pd. Phản ứng diễn ra ở nhiệt độ 100 ÷ 130°C, áp suất 3 MPa (mục đích để tăng mức độ hoà tan khí vào pha lỏng). Sơ đồ công nghệ sản xuất VA từ etylen trong pha lỏng được trình bày trong hình 8.2.

Khí được thường xuyên tuần hoàn với vận tốc lớn qua tháp phản ứng để duy trì hiệu quả tiếp xúc với chất lỏng. Dòng sản phẩm đi ra từ phía trên lò phản ứng chứa nhiều vinyl axetat, axetaldehit, axit axetic chưa phản ứng, nước và những cấu tử khác, được đi qua bộ phận tinh chế. Axit axetic được đưa tuần hoàn lại thiết bị phản ứng. Sau khi qua thiết bị tách axetaldehit, sản phẩm được đưa vào thiết bị tách nước và được đưa vào thiết bị chưng cất vinylaxetat để thu được VA.

Axetaldehit sau khi được tách ra từ thiết bị tách được đưa vào thiết bị hấp thụ axetaldehit để tách nốt phần tạp chất nhẹ, rồi được đưa vào thiết bị chưng cất để tách nước và thu được axetaldehit.

- Ưu điểm của quá trình pha lỏng:

+ Dễ điều khiển phản ứng toả nhiệt

+ Thu được axetaldehit như một sản phẩm phụ của quá trình. Axetaldehit có thể được oxy hoá thành axit axetic. Như vậy axit axetic có thể được sản xuất từ etylen.

+ Thiết bị tháp sủi bọt ưu việt hơn thiết bị lớp xúc tác cố định vì làm giảm được lượng xúc tác.

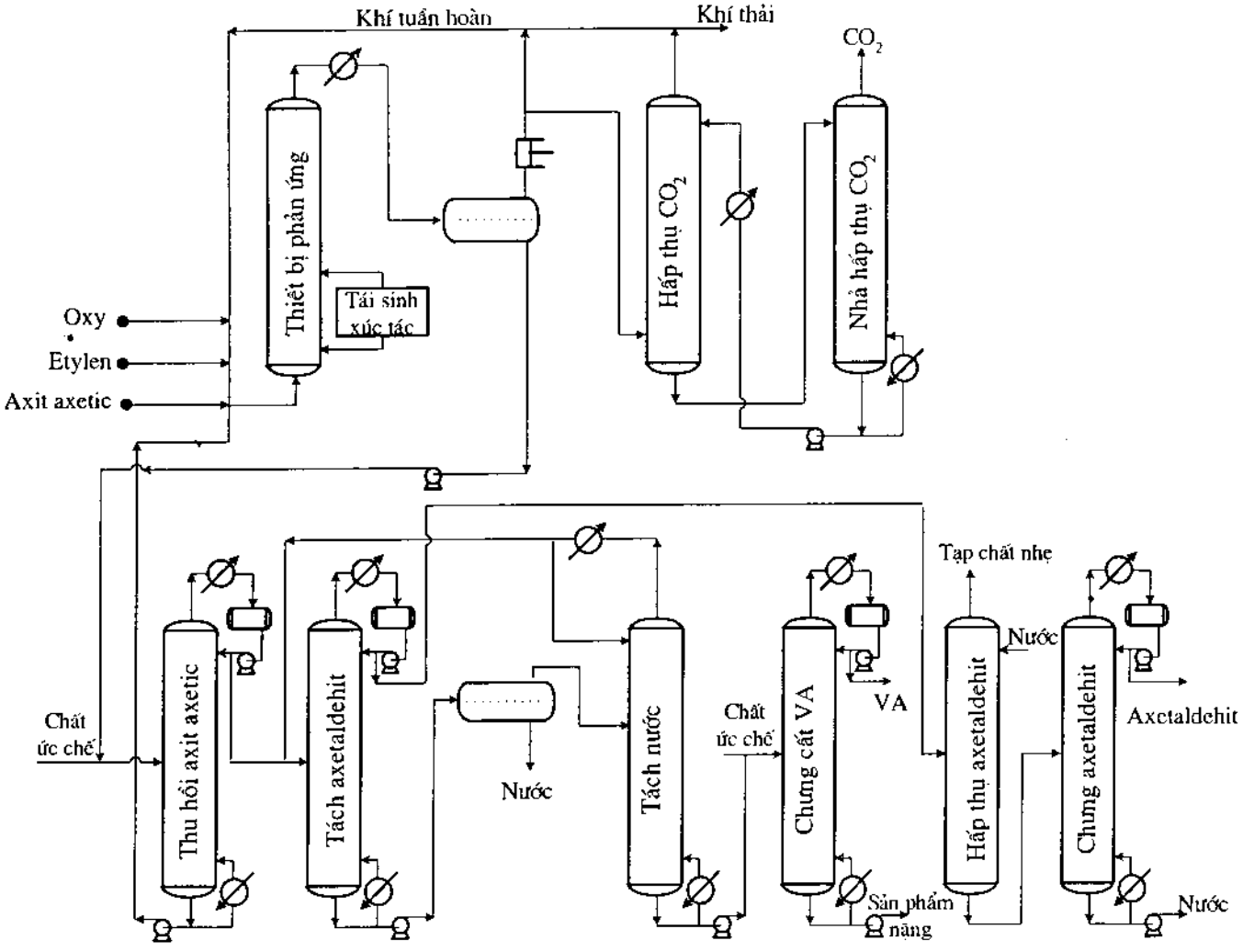
- Nhược điểm của quá trình pha lỏng: ăn mòn và hiệu suất VA theo etylen thấp.

8.1.2.2. Quá trình pha khí

Công nghệ sản xuất VA từ etylen trong pha khí được phát triển vào những năm 1960, nhà máy sản xuất VA đầu tiên theo phương pháp này được xây dựng vào năm 1968, kể từ đó đến nay hầu hết các nhà máy sản xuất VA đều ứng dụng phương pháp này.

Quá trình tiến hành ở nhiệt độ 175 ÷ 200°C, áp suất P = 0,5 ÷ 1 MPa với xúc tác 1 - 3% Pd/chất mang có bổ sung axetat kim loại kiềm 0,5 ÷ 5% để tăng hoạt tính xúc tác. Chất mang có vai trò tăng độ hoạt động và độ chọn lựa của xúc tác. Trong quá trình phản ứng axetat kim loại kiềm dần dần bị tách khỏi xúc tác, vì vậy cần được liên tục bổ sung.

Để tránh mất mát etylen theo khí thải, thường sử dụng oxy thay cho không khí, tuy nhiên hàm lượng oxy cung cấp phải đảm bảo cho hỗn hợp phản ứng không nằm trong giới hạn cháy nổ (nghĩa là nhỏ hơn 8 ÷ 9% mol oxy). Thành phần hỗn hợp khí phản ứng tính theo % thể tích: 50% etylen, 15% axit axetic, 6% oxy và 29% khí trơ.



Hình 8.2. Sơ đồ công nghệ sản xuất VA từ etylen trong pha lỏng

Sự có mặt của nước (trong thành phần axit axetic tuần hoàn) thường làm giảm hoạt tính của xúc tác và tạo sản phẩm phụ axetaldehit, do vậy cần loại bỏ nước khỏi dòng axit axetic tuần hoàn.

Sơ đồ công nghệ sản xuất VA từ etylen trong pha khí của Bayer/Hoechst và USI Chemicals được trình bày trong hình 8.3.

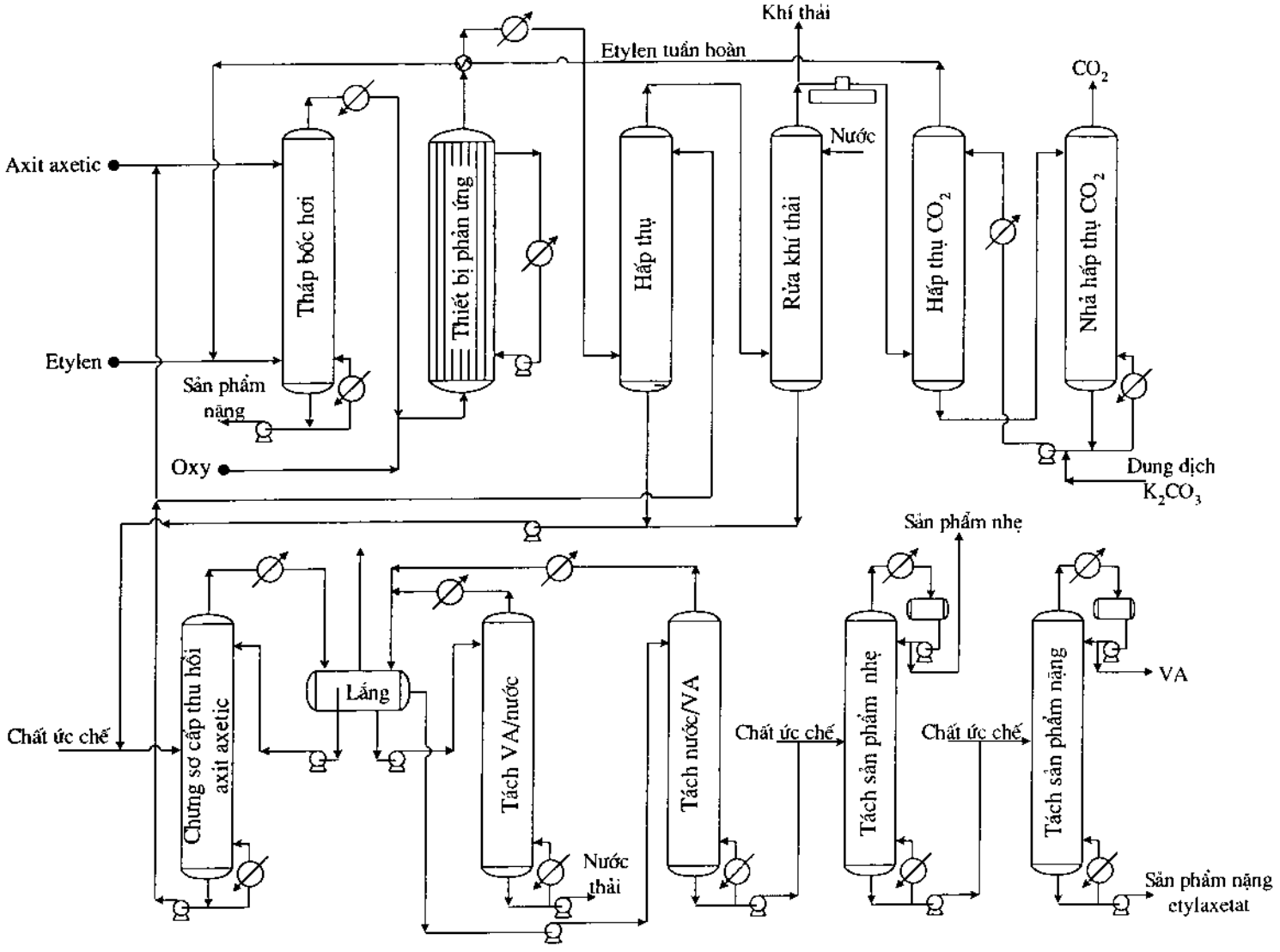
Quá trình được tiến hành trong thiết bị phản ứng ống chùm. Nguyên liệu đầu axit axetic, etylen đã được gia nhiệt trước cùng các dòng tuần hoàn được đưa vào tháp bốc hơi làm việc tại 140°C, 1MPa. Sau đó hỗn hợp etylen, axit axetic được gia nhiệt đến 160°C bằng cách đưa qua thiết bị trao đổi nhiệt và trộn với oxy với tỉ lệ thích hợp, rồi được đưa vào thiết bị phản ứng. Nhiệt phản ứng được tách nhờ dòng chất tải nhiệt lạnh chạy tuần hoàn bên ngoài ống phản ứng và được dùng để sản xuất hơi nước áp suất thấp.

Sản phẩm khí rời vùng phản ứng có nhiệt độ khoảng 160°C, áp suất 0,7 MPa được làm lạnh xuống 130°C bằng cách trao đổi nhiệt với dòng etylen tuần hoàn và một phần được ngưng tụ bằng cách làm lạnh bổ sung. Sau đó được hấp thụ bằng axit axetic và rửa bằng nước để thu hồi sản phẩm VA tạo thành và axit axetic chưa phản ứng. Phần khí không hấp thụ chứa chủ yếu là etylen chưa phản ứng và CO_2, một phần được thải để tránh tích tụ khí trơ, còn phần lớn được nén, tách CO_2 bằng hấp thụ hoá học với cacbonat kali. Dung môi hấp thụ được tái sinh trong tháp nhả hấp thụ, etylen được tuần hoàn lại thiết bị phản ứng.

Dung dịch VA và axit axetic đưa sang bộ phận xử lý, làm sạch. Tại tháp chưng đầu tiên (60 đĩa) axit axetic 97 ÷ 99% được tách ra ở sản phẩm đáy và được tuần hoàn. Sản phẩm đỉnh sau khi được ngưng tụ, lắng được đưa tới 2 tháp tiếp theo để tách VA ra khỏi nước và tách nước ra khỏi VA. Quá trình phân tách pha xảy ra trong thiết bị lắng. Pha nước chứa VA được đưa vào tháp chưng tách VA ra khỏi nước. Pha hữu cơ chứa nước được đưa vào tháp tách nước ra khỏi VA. Sản phẩm đáy của thiết bị tách nước ra khỏi VA chứa VA thô khan được đưa sang tháp tách sản phẩm nhẹ metylaxetat và axetaldehit (25 đĩa) và tháp tách sản phẩm nặng etylaxetat (100-120 đĩa) để thu được VA thương phẩm.

Công đoạn thu hồi và tinh chế VA cần được cho thêm chất ức chế trùng hợp, thường ở dạng khí (như hỗn hợp O_2 và CO_2). Thiết bị phản ứng được chế tạo bằng thép hợp kim cao (Cr/Ni = 18/8).

Quá trình pha khí tránh được vấn đề ăn mòn của quá trình pha lỏng và cho hiệu suất vinyl axetat cao hơn (94% theo etylen hoặc 98 ÷ 99% theo axit axetic).

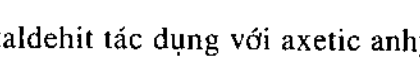


Hình 8.3. Công nghệ sản xuất VA từ etylen trong pha khí của Bayer/Hoechst và U S I Chemicals

8.1.3. Các quá trình sản xuất VA khác

• ***Sản xuất VA từ axetaldehit và axetic anhydrit ở nhiệt độ trên 300°C***

Axetaldehit tác dụng với axetic anhydrit với sự có mặt của xúc tác axit để hình thành etyliden diaxetat, sau đó hợp chất này bị phân huỷ tạo thành VA và axit axetic.



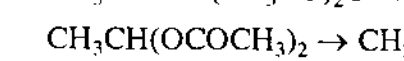
$$CH_3CHO + (CH_3CO)_2O \rightarrow CH_3CH(OCOCH_3)_2$$

$$CH_3CH(OCOCH_3)_2 \rightarrow CH_2{=}CH\text{-}OCOCH_3 + CH_3COOH$$

Nhà máy sản xuất VA năng suất 20.000t/năm dựa trên công nghệ này được xây dựng ở Pampa, Texas hiện nay đã bị đóng cửa.

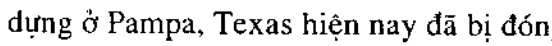
• ***Sản xuất VA bằng phản ứng cacbonyl hoá metyl axetat***

Công nghệ dựa trên việc sử dụng khí tổng hợp để sản xuất metanol, metyl axetat và axetic anhydrit, kết hợp với sản xuất etyliden diaxetat, sau đó phân huỷ thành VA và axit axetic. Phản ứng tổng cộng như sau:

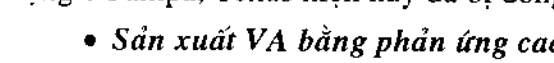


$$4CO + 5H_2 \rightarrow CH_2{=}CH\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 + 2H_2O$$

Giai đoạn cacbonyl hoá metylaxetat là giai đoạn quan trọng nhất.



$$CH_3COOCH_3 + CO \rightarrow (CH_3\text{-}CO)_2O$$

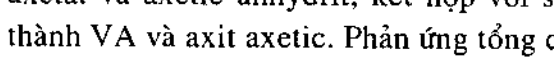


$$(CH_3\text{-}CO)_2O + CH_3COOCH_3 + CO + H_2 \rightarrow CH_3\text{-}CH(O\text{-}CO\text{-}CH_3)_2 + CH_3COOH$$

Phản ứng xảy ra trong pha lỏng ở nhiệt độ 130 - 160°C, áp suất 4 - 7 MPa, với sự có mặt của xúc tác phức dựa trên cơ sở Pd hoặc Rh, metyl iotdua và một chất khơi mào amin hoặc phosphin. Axetic anhydrit được tạo thành như một hợp chất trung gian. Có thể chuyển hoá trực tiếp thành etyliden diaxetat bằng cách tăng tỉ lệ CO trong khí tổng hợp.

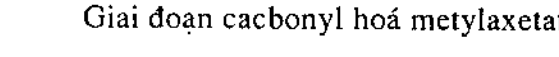
• ***Sản xuất VA bằng phương pháp nhiệt phân etylen glycol diaxetat***

Quá trình thực hiện ở 500 - 550°C theo phản ứng sau:

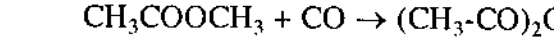


$$CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 + CH_3COOH$$

Etylen glycol diaxetat được điều chế bằng phản ứng axetoxyl hoá etylen ở 400°C và 3 MPa với sự có mặt của oxy và xúc tác telu (Te) và brom (Br_2).



$$3CH_2{=}CH_2 + 5CH_3COOH \rightarrow 2\ CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3$$



$$+ HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 + 2H_2O$$

8.2. VINYL CLORUA (VC)

VC (d_4^{20} = 0,9834, t_{nc} = −153,8°C, t_s = −13,4°C) là chất khí không màu ở điều kiện tiêu chuẩn, được sử dụng chủ yếu ở dạng lỏng để sản xuất PVC, một chất dẻo quan trọng được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp và trong đời sống.

Các quá trình chính trong công nghiệp để sản xuất VC bao gồm:

- Cộng HCl vào axetylen (bắt đầu từ 1930).
- Cộng Cl_2 vào etylen, sau đó cracking EDC để tạo thành VC và HCl (được phát triển vào những năm 1950).
- Kết hợp sử dụng etylen và axetylen trong sơ đồ liên hợp để tránh sự tạo thành sản phẩm phụ HCl .
- Oxyclo hoá etylen (từ 1955), có thể liên hợp với quá trình clo hoá.

8.2.1. Sản xuất VC từ axetylen

Xảy ra theo phản ứng hydroclo hoá axetylen:

$$C_2H_2 + HCl \rightarrow CH_2{=}CHCl \qquad \Delta H = -100 \text{ kJ/mol}$$

Trong công nghiệp quá trình thường được tiến hành trong pha khí, với xúc tác $HgCl_2/C^*$ (hoặc graphit, silicat...), nhiệt độ 100 ÷ 170°C, áp suất $0{,}3.10^6$ Pa. Sản phẩm phụ của quá trình thường là axetaldehit tạo thành do phản ứng của axetylen với vết nước có trong nguyên liệu và 1,1-dicloetan theo phản ứng sau:

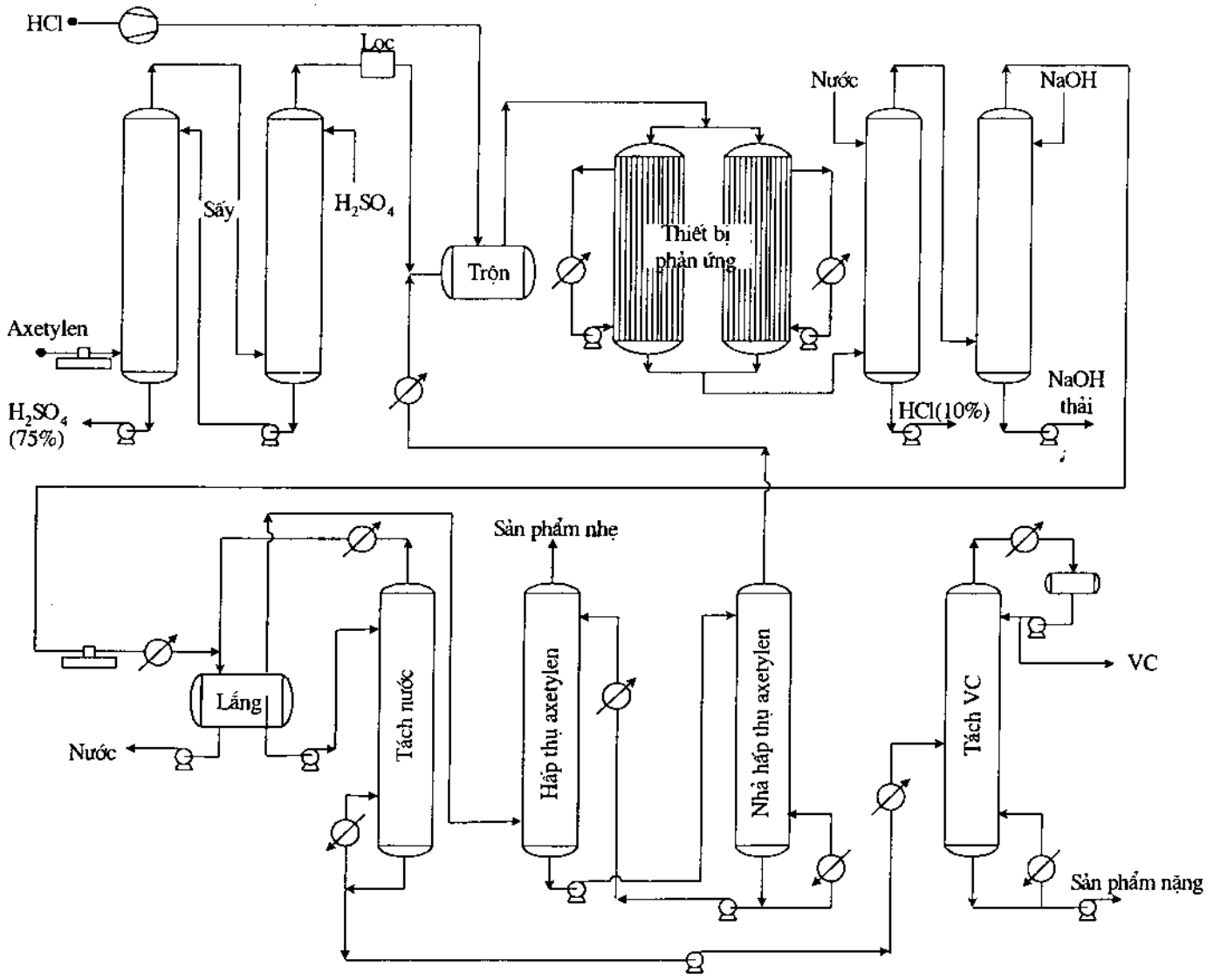
$$CH_2{=}CHCl + HCl \rightarrow CH_3{-}CHCl_2$$

Sơ đồ công nghệ của quá trình sản xuất VC bằng phương pháp hydroclo hoá axetylen được trình bày trong hình 8.4. Quá trình bao gồm ba bộ phận chính sau:

(a) Chuẩn bị nguyên liệu: axetylen được sấy, sau đó trộn với HCl và khí tuần hoàn.

(b) Phản ứng: Hỗn hợp khí thu được từ thiết bị trộn được đưa vào các thiết bị phản ứng ống chùm đặt song song với nhau. Mỗi thiết bị có đường kính 2 m, chiều cao 4 m chứa từ 1500 - 2000 ống xúc tác. Nhiệt phản ứng được tách và điều khiển bằng cách tuần hoàn chất tải nhiệt lạnh bên ngoài ống phản ứng, qua thiết bị trao đổi nhiệt đặt bên ngoài.

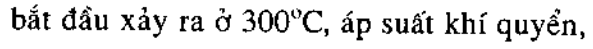
(c) Xử lý khí sản phẩm: Khí sản phẩm rời vùng phản ứng được rửa với nước và NaOH để tách HCl dư, sau đó được nén tới 0,7 MPa và làm lạnh bằng nước, phần lớn sẽ được ngưng tụ. Nước được tách ra trong thiết bị lắng và thiết bị chưng cất tách nước. Sản phẩm VC được tinh chế trong tháp chưng cất nhiệt độ thấp ở 0,4 - 0,5 MPa. Khí thu hồi từ thiết bị lắng chứa chủ yếu là axetylen được làm sạch bằng hấp thụ, tách và tuần hoàn lại thiết bị phản ứng.



Hình 8.4. Sản xuất VC bằng phương pháp hydroclo hoá axetylen

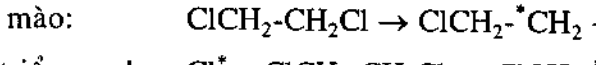
8.2.2. Sản xuất VC bằng phương pháp cracking EDC

Quá trình được tiến hành dựa trên phản ứng phân huỷ thu nhiệt sau:

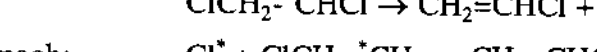


$$CH_2Cl\text{-}CH_2Cl \rightarrow CH_2{=}CHCl + HCl \qquad \Delta H^0_{298} = +70\ kJ/mol$$

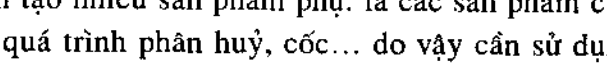
Phản ứng bắt đầu xảy ra ở 300°C, áp suất khí quyển, nhưng phản ứng đạt được tốc độ cao ở 400 ÷ 550°C. Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc như sau:



(a) Khơi mào: $ClCH_2\text{-}CH_2Cl \rightarrow ClCH_2\text{-}^{*}CH_2 + Cl^{*}$



(b) Phát triển mạch: $Cl^{*} + ClCH_2\text{-}CH_2Cl \rightarrow ClCH_2\text{-}^{*}CHCl + HCl$



$ClCH_2\text{-}^{*}CHCl \rightarrow CH_2{=}CHCl + Cl^{*}$

(c) Đứt mạch: $Cl^{*} + ClCH_2\text{-}^{*}CH_2 \rightarrow CH_2{=}CHCl + HCl$

Quá trình tạo nhiều sản phẩm phụ: là các sản phẩm của quá trình polyclo hoá, sản phẩm của quá trình phân huỷ, cốc... do vậy cần sử dụng các chất xúc tiến như clo, brom, iot, tetraclocacbon, hoặc oxy để tạo thuận lợi cho phản ứng chuyển hoá chính.

Các quá trình trong công nghiệp được tiến hành ở 500 ÷ 550°C, áp suất 2,5 ÷ 3 MPa, không sử dụng xúc tác. Một số hệ xúc tác (than hoạt tính, muối clo kim loại ...) có thể được sử dụng để giảm nhiệt độ phản ứng, tuy nhiên thời gian sống của xúc tác thấp và các khó khăn về mặt công nghệ làm cho các quá trình cracking EDC có xúc tác không được ứng dụng trong công nghiệp.

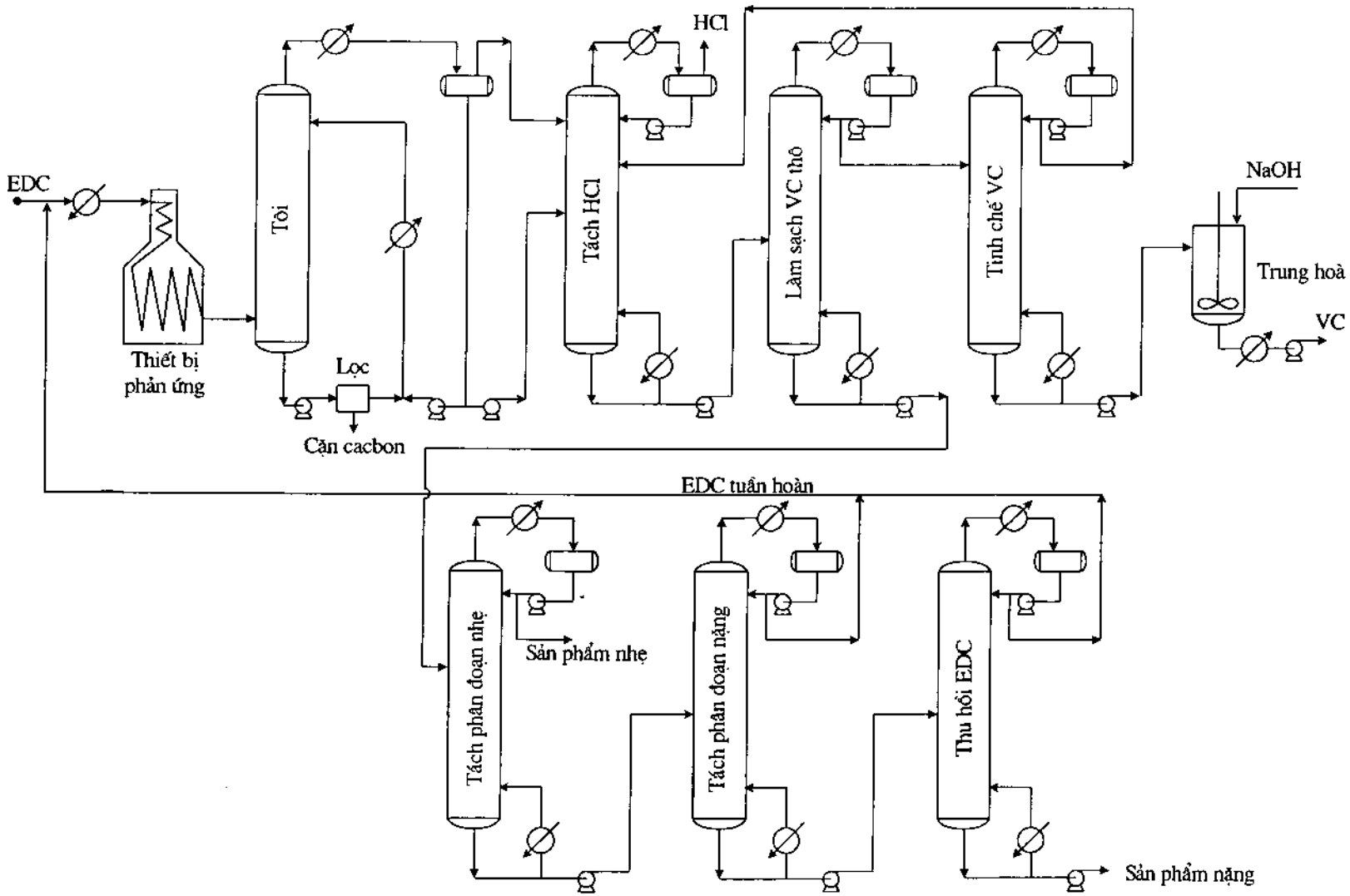
Sơ đồ công nghệ sản xuất VC bằng phương pháp cracking EDC được trình bày trong hình 8.5.

Dicloetan được bốc hơi và gia nhiệt đến 215°C, sau đó được đưa vào thiết bị phản ứng lò ống (làm việc theo nguyên tắc tương tự quá trình steam cracking). Tại vùng đối lưu, nguyên liệu được gia nhiệt tới nhiệt độ phản ứng, phản ứng thực sự xảy ra trong vùng bức xạ. Sản phẩm khí thu được ở đầu ra của thiết bị lò ống có nhiệt độ 500°C được tôi để tránh các phản ứng phụ xảy ra nối tiếp bằng cách đưa qua tháp tôi tiếp xúc với dòng sản phẩm đã được làm lạnh xuống 50°C chảy ngược chiều. Khí sản phẩm sẽ được làm lạnh xuống 200°C. Quá trình làm lạnh bổ sung tiếp theo sẽ làm ngưng tụ hầu hết nguyên liệu EDC chưa phản ứng, một phần sẽ được dùng làm chất tải nhiệt trong tháp tôi.

Phần còn lại cùng với khí không ngưng sẽ được đưa vào các tháp chưng cất được thiết kế để thực hiện các nhiệm vụ sau:

(a) Tách sản phẩm phụ HCl ở dạng khí (tháp 20 đĩa)

(b) Sản xuất VC thô (tháp 60 đĩa)



Hình 8.5. Sản xuất VC bằng phương pháp cracking dicloetan

(c) Tinh chế VC (15 đĩa) để giảm hàm lượng HCl từ 500 xuống 10 ppm và trung trung hoà sản phẩm với NaOH.

(d) Thu hồi EDC chưa phản ứng từ phân đoạn nặng của quá trình sản xuất VC thô, tuần hoàn lại thiết bị phản ứng. Quá trình này bao gồm các thiết bị sau:

- Tách phân đoạn nhẹ (70 ÷ 75 đĩa)

- Tách phân đoạn nặng trong 2 tháp: phần lớn EDC thu được trong tháp thứ nhất làm việc ở áp suất khí quyển (20 ÷ 25 đĩa), phần EDC còn lại trong sản phẩm nặng được thu ở tháp thứ hai làm việc trong chân không (70 kPa, 25 đĩa).

8.2.3. Sản xuất VC bằng các quá trình liên hợp

8.2.3.1. Liên hợp clo hoá etylen, tách HCl và hydroclo hoá C_2H_2

▪ Quá trình dựa trên các phản ứng sau:

$$C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl\text{-}CH_2Cl \quad (1)$$

$$CH_2Cl\text{-}CH_2Cl \rightarrow CH_2{=}CHCl + HCl \quad (2)$$

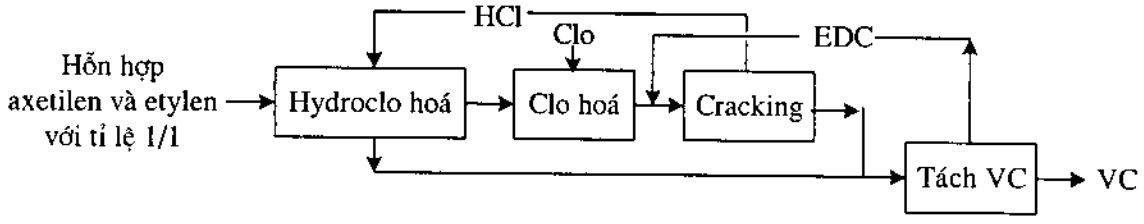
HCl từ phản ứng (2) có thể được dùng cho phản ứng hydroclo hoá axetylen:

$$C_2H_2 + HCl \rightarrow CH_2{=}CHCl \quad (3)$$

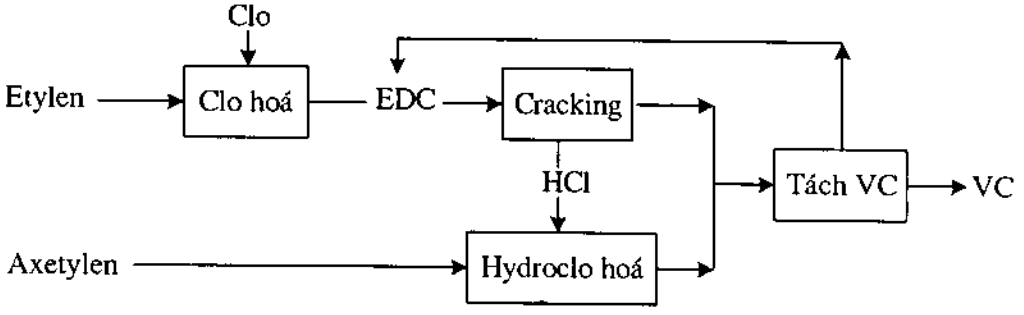
Phản ứng tổng cộng: $C_2H_2 + C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow 2\ CH_2{=}CHCl$

▪ Sơ đồ quá trình

- Với nguồn nguyên liệu đầu là hỗn hợp của axetylen và etylen với tỉ lệ mol 1:1.

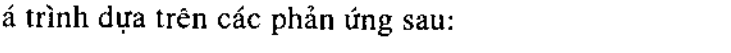


- Với nguồn nguyên liệu đầu là axetylen và etylen với tỉ lệ mol 1:1.

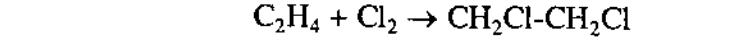


8.2.3.2. Liên hợp clo hoá, oxy clo hoá etylen và cracking EDC

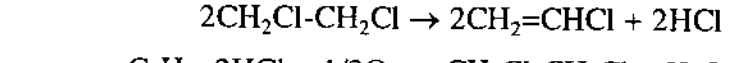
▪ Quá trình dựa trên các phản ứng sau:



$$C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl\text{-}CH_2Cl \quad (1)$$

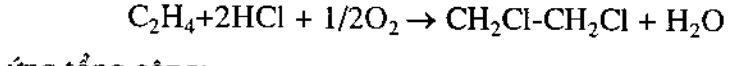


$$2CH_2Cl\text{-}CH_2Cl \rightarrow 2CH_2{=}CHCl + 2HCl \quad (2)$$



$$C_2H_4{+}2HCl + 1/2O_2 \rightarrow CH_2Cl\text{-}CH_2Cl + H_2O \quad (3)$$

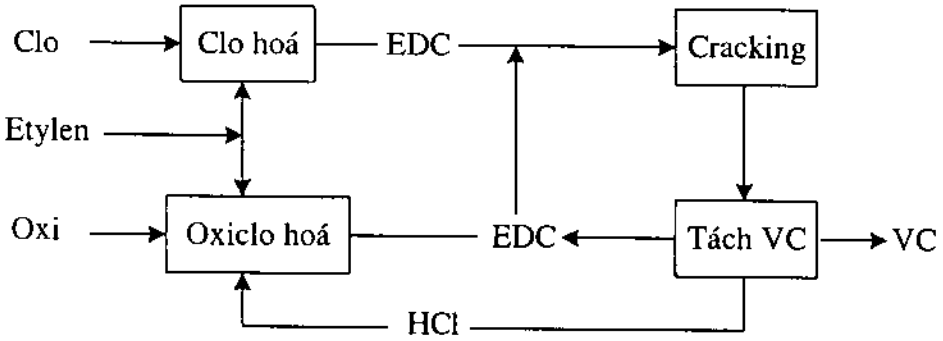
Phản ứng tổng cộng:



$$2C_2H_4 + Cl_2 + 1/2O_2 \rightarrow 2CH_2{=}CHCl + H_2O$$

▪ Ưu điểm của quá trình: tiêu tốn ít năng lượng (do tận dụng được nhiệt của các phản ứng toả nhiệt), sử dụng được HCl tạo thành và không dùng C_2H_2 do vậy chi phí rẻ hơn.

▪ Sơ đồ quá trình



8.3. ACRYLAT

Acrylat là este của axit acrylic được sử dụng để sản xuất các polyme và copolyme. Các este phân tử lượng thấp được sản xuất bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp, còn các este phân tử lượng cao thường được sản xuất bằng phương pháp chuyển hoá este (*trans* este hoá) với metyl acrylat. Tính chất vật lý của một số este phân tử lượng thấp được trình bày trong bảng 8.1.

Bảng 8.1. Tính chất vật lý của một số acrylat

Este	t_s (101 kPa), °C	t_s	d_4^{20}
Metyl acrylat	80	80°C - tại 101 kPa	0,9535
Etyl acrylat	99,4	43°C - tại 13,7 kPa	0,9234
n-Butyl acrylat	147,4	35°C - tại 1,1 kPa	0,8998
Isobutyl acrylat	138	62°C - tại 6,7 kPa	0,8896
2-Etylhexyl acrylat	216	85°C - tại 1,07 kPa	0,8852

Các phương pháp chính để sản xuất acrylat phân tử lượng thấp bao gồm:

- Este hoá axit acrylic
- Thuỷ phân và este hoá etylen cyanohydrin
- Tổng hợp Reppe sử dụng axetylen, CO và rượu
- Ngưng tụ giữa keten và formaldehit
- Thuỷ phân acrylonitril và este hoá sản phẩm tạo thành.

8.3.1. Sản xuất acrylat bằng phương pháp este hoá axit acrylic

Quá trình xảy ra theo phản ứng thu nhiệt sau:

$$CH_2{=}CH\text{-}COOH + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2{=}CH\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2O$$

$$\Delta H_{298}^0 = +\ 35\ kJ/mol$$

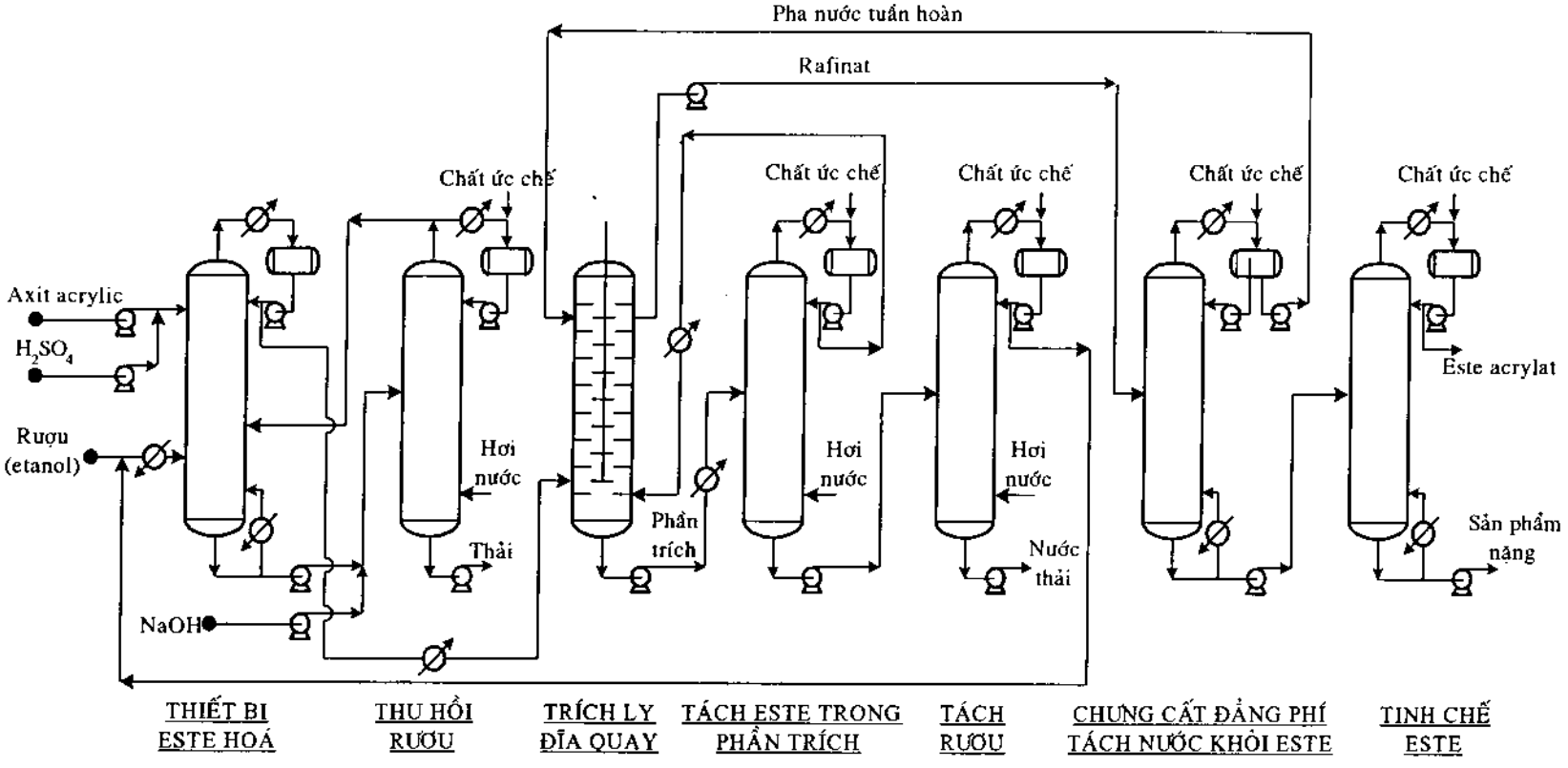
Trong công nghiệp quá trình được tiến hành trong pha lỏng, tại nhiệt độ trung bình (50 ÷ 80°C) và áp suất thấp (20 ÷ 100 kPa) với sự có mặt của axit (thường sử dụng axit sunfuric hoặc nhựa trao đổi ion). Sơ đồ công nghệ sản xuất acrylat bằng phương pháp este hoá axit acrylic được trình bày trong hình 8.6.

Phản ứng este hoá được thực hiện trong tháp este hoá có chứa 30 đĩa. Hỗn hợp acrylat/rượu/nước chứa một lượng nhỏ axit acrylic thu được ở đỉnh tháp, sản phẩm đáy giàu axit sunfuric và sản phẩm nặng được trung hoà bằng NaOH. Lượng rượu chưa phản ứng trong sản phẩm đáy được thu hồi bằng cách chưng cất ở 110 - 120°C, áp suất thấp (40 ÷ 120 kPa) và tuần hoàn lại tháp este hoá.

Sản phẩm nhẹ được trích ly tách rượu bằng cách rửa với nước, nếu cần thiết có thể pha thêm NaOH để trung hoà vết của axit acrylic. Quá trình trích ly được tiến hành bằng phương pháp ngược dòng trong tháp tiếp xúc đĩa quay.

Este được thu hồi trong pha raffinat ở đỉnh tháp được tách nước trong tháp chưng cất đẳng phí (20 đĩa, nhiệt độ đỉnh tháp 50 ÷ 80°C phụ thuộc vào loại este, áp suất 20 - 100 kPa). Pha hữu cơ thu được ở lớp trên của thiết bị lắng được dùng để hồi lưu, pha nước ở lớp dưới được tuần hoàn lại thiết bị trích ly. Sản phẩm đáy được đưa sang thiết bị tinh chế este (20 đĩa, nhiệt độ đỉnh tháp 40 ÷ 100°C, áp suất 15 ÷ 100 kPa) để thu được acrylat với độ tinh khiết 98,5 ÷ 99%. Sản phẩm đáy có thể được tiếp tục tinh chế để thu hồi lượng acrylat còn lẫn. Các thiết bị chưng đều cho thêm chất ức chế hydroquinon ở dòng hồi lưu và nhiệt độ đáy tháp trung bình (tối đa 100 ÷ 110°C).

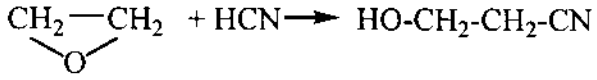
Pha chiết thu được ở đáy tháp trích ly đĩa quay được đưa sang tháp chưng cất tách hỗn hợp đẳng phí acrylat/rượu/nước ở đỉnh tuần hoàn lại tháp trích ly (đặc biệt trong trường hợp dùng rượu butanol), hỗn hợp nước/rượu thu được ở đáy tháp tiếp tục được đưa đi tách nước bằng chưng cất đẳng phí, rượu được tuần hoàn lại thiết bị este hoá.



Hình 8.6 Sản xuất acrylat bằng phương pháp este hoá axit acrylic

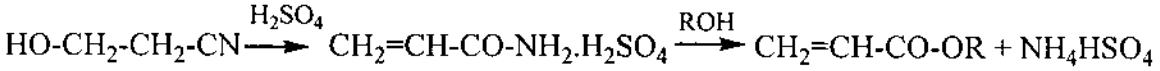
8.3.2. Sản xuất acrylat từ etylen cyanohydrin

Cyanohydrin thu được từ etylen oxyt theo phản ứng sau:



Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ 55 ÷ 65°C, với sự có mặt của xúc tác kiềm là dung dịch nước của NaOH và dietylamin. Sản phẩm thô được làm sạch bằng chưng cất chân không.

Sau đó là phản ứng thuỷ phân và este hoá với sự có mặt của axit sunfuric và rượu như sau:



Hai phản ứng này được diễn ra đồng thời trong pha lỏng, tại áp suất khí quyển, ở nhiệt độ khoảng 150°C, với tỉ lệ mol cyanohydrin/rượu/axit là 1/2/2. Sau khi sản phẩm được làm lạnh và rửa với nước nóng, rượu chưa phản ứng được thu hồi và tuần hoàn. Các cấu tử khác được làm sạch và tinh chế bằng chưng cất. Hàm lượng acrylat thu được lên tới 80% so với cyanohydrin.

8.3.3. Sản xuất acrylat từ axetylen

Acrylat thu được bằng phản ứng cộng hợp của CO và rượu vào axetylen theo kiểu phản ứng tổng hợp Reppe với xúc tác cacbonyl niken.

- Phản ứng tổng hợp Reppe

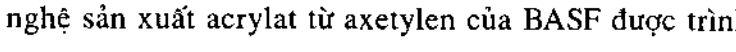
Phản ứng xảy ra theo cơ chế chuỗi gốc, tự xúc tác, nhanh ngay ở nhiệt độ thấp 25 - 70°C và áp suất khí quyển. Phản ứng tổng cộng như sau:

$$Ni(CO)_4 + 4CH{\equiv}CH + 4ROH + 2HCl \rightarrow 4CH_2{=}CH\text{-}COOR + NiCl_2 + H_2$$

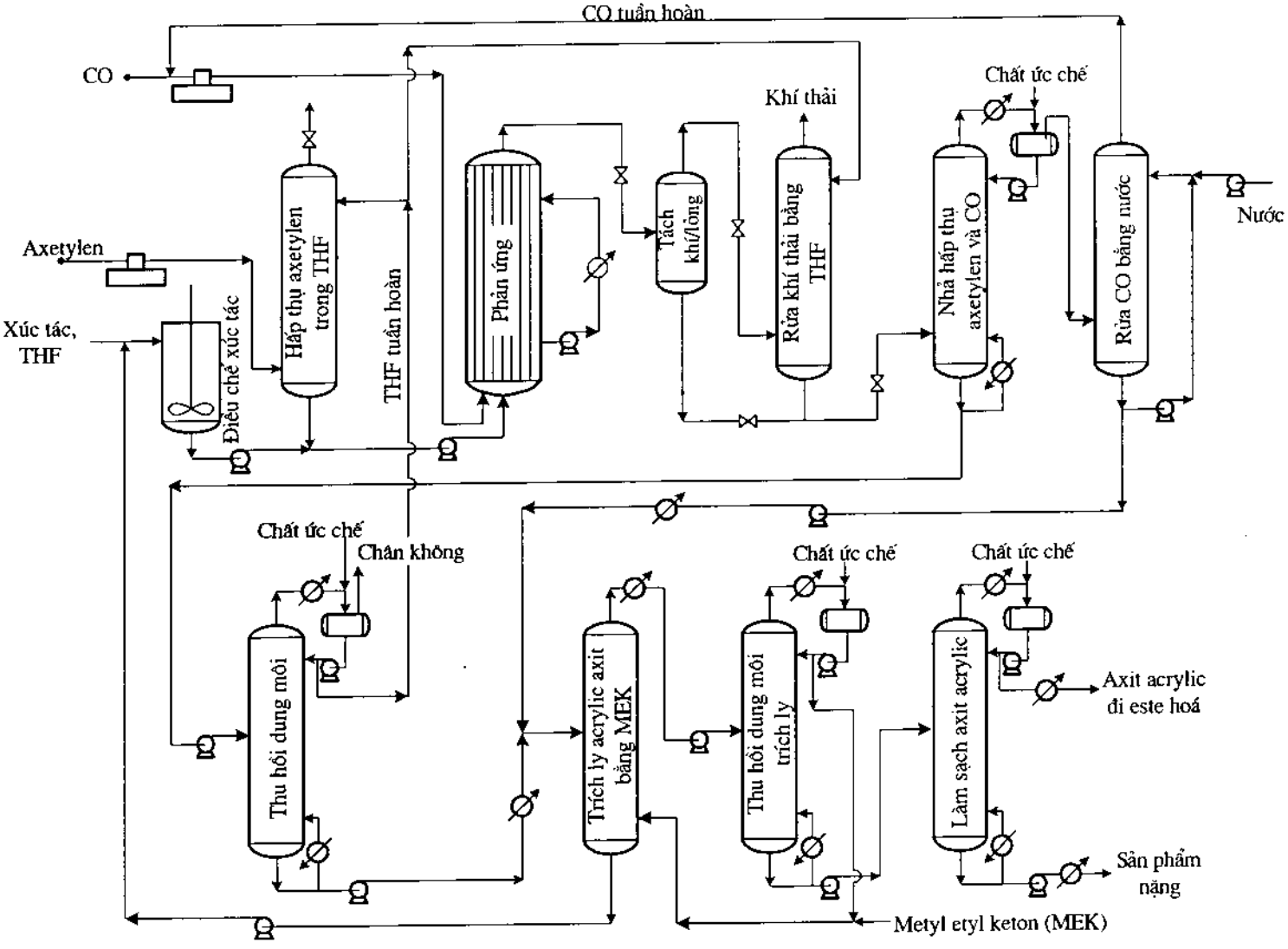
Đây là phản ứng toả nhiệt mạnh, với $\Delta H_{298}^0 = -250$ kJ/mol acrylat. Hydro tạo thành nhanh chóng tham gia phản ứng phụ tạo thành propionat và metanol... do vậy không có mặt trong sản phẩm phản ứng.

- Công nghệ sản xuất acrylat từ axetylen của BASF được trình bày trong hình 8.7.

Quá trình tiến hành trong điều kiện nhiệt độ và áp suất cao: nhiệt độ 150 ÷ 290°C (trung bình 225°C), áp suất 3 - 20 MPa (thường ở 10 MPa) để duy trì môi trường phản ứng là dung môi tetrahydrofuran (THF) trong pha lỏng. Phản ứng tổng quát có thể viết như sau:



$$CH{\equiv}CH + CO + ROH \rightarrow CH_2{=}CH\text{-}COOR \quad \Delta H_{298}^0 = -250 \text{ kJ/mol acrylat}$$



Hình 8.7. Công nghệ BASF sản xuất axit acrylic và acrylat từ axetylen

Trong công nghiệp quá trình tiến hành theo 2 giai đoạn: sản xuất axit axit acrylic và este hoá thành acrylat. Sơ đồ công nghệ của giai đoạn sản xuất axit acrylic bao gồm các bộ phận chính sau đây:

(a) Điều chế xúc tác từ muối niken và đồng bromua (hoặc clorua) và THF tuần hoàn trong thiết bị có khuấy.

(b) Hoà tan axetylen vào dung môi tetrahydrofuran và nén

(c) Phản ứng: cho CO đã được nén trước và dung dịch axetylen đã trộn với xúc tác vào thiết bị phản ứng ống chùm, với chất tải nhiệt chạy ngoài ống để sản xuất hơi nước áp suất thấp. Axetylen hầu như được chuyển hoá hoàn toàn.

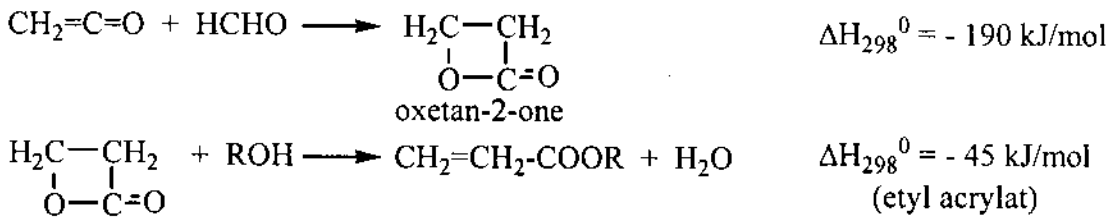
(d) Tách khí trong thiết bị tách khí/lỏng và thu hồi axit acrylic bị cuốn theo bằng cách rửa với THF.

(e) Xử lý phân đoạn lỏng (chứa 18% trọng lượng axit acrylic trong dung môi THF) bao gồm các công đoạn sau: tách CO và rửa nước trước khi tuần hoàn, chưng cất chân không dung môi, trích ly axit acrylic bởi dung môi metyl etyl keton (MEK), thu hồi dung môi trích ly MEK và tinh chế axit acrylic bằng chưng cất chân không với sự có mặt của chất ức chế polyme hoá (hydroquinon)

Nhà máy BASF sản xuất axit acrylic theo công nghệ dựa trên quá trình tổng hợp Reppe này được xây dựng ở Freeport, Texas đã được ngừng hoạt động năm 1982, để thay thế bằng công nghệ oxy hoá propylen của Nippon Shokubai. Nhà máy Ludwigshafen vẫn đang hoạt động.

8.3.4. Sản xuất acrylat từ keten và formaldehit

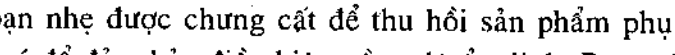
Phương pháp này hiện nay không còn được sử dụng để sản xuất acrylat và axit acrylic. Quá trình dựa trên phản ứng chính sau đây:



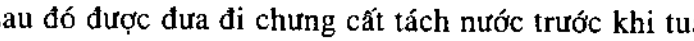
8.3.5. Sản xuất acrylat từ acrylonitril

Quá trình liên quan tới phản ứng oxy hoá không trực tiếp propylen, được Sohio và Ugine và sau đó là rất nhiều các công ty khác của Nhật phát triển, hiện nay vẫn đang được áp dụng ở Nhật và Mehico. Quá trình này ít được áp dụng vì các lý do chính sau: hiệu suất quá trình thấp hơn so với quá trình oxy hoá trực tiếp propylen và sản phẩm phụ có chứa nhiều axit sunfuric và sunfat amoni.

Quá trình dựa trên phản ứng thuỷ phân của acrylonitril thành acrylamit sunfat trong môi trường axit sunfuric, sau đó là phản ứng este hoá với rượu tạo thành acrylat theo các phản ứng sau đây.



$$CH_2{=}CH\text{-}CN + H_2O + H_2SO_4 \rightarrow CH_2{=}CH\text{-}CO\text{-}NH_2.H_2SO_4$$



$$CH_2{=}CH\text{-}CO\text{-}NH_2.H_2SO_4 + ROH \rightarrow CH_2{=}CH\text{-}COOR + NH_4HSO_4$$

Sơ đồ công nghệ sản xuất acrylat từ acrylonitril được trình bày trong hình 8.8.

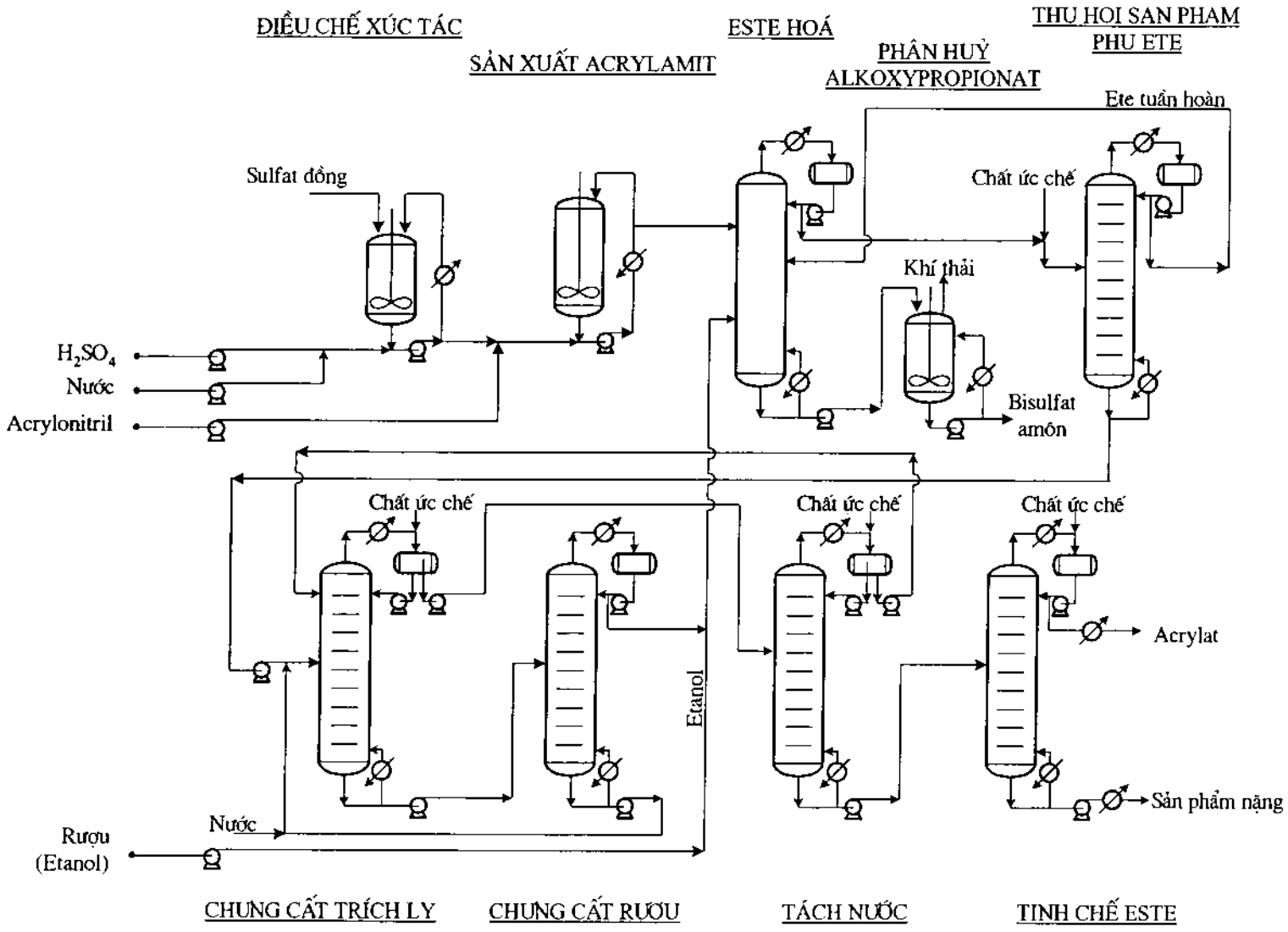
Mặc dù phản ứng chuyển hoá acrylonitril thành acrylamit sunfat được điều khiển bằng cách hạn chế hàm lượng nước trong môi trường phản ứng và giảm thời gian lưu trong thiết bị phản ứng (5 - 10 phút), nhưng một phần nhỏ acrylonitril vẫn bị thuỷ phân tạo thành axit acrylic. Phản ứng xảy ra ở áp suất khí quyển, ở nhiệt độ 145 ÷155°C với sự có mặt của axit sunfuric 85% trong thiết bị có khuấy.

Sản phẩm được đưa sang thiết bị este hoá làm việc ở áp suất khí quyển, nhiệt độ 160 ÷ 180°C, tại nhiệt độ này, sản phẩm phụ axit acrylic cũng có thể được chuyển hoá. Hỗn hợp acrylat, rượu dư và nước thu được ở đỉnh tháp, hỗn hợp axit sunfuric, bisunfat amoni và sản phẩm phụ là các hợp chất hữu cơ (như 3-alkoxypropionat) được phân huỷ nhiệt để tạo thành sunfat amoni dùng làm phân bón.

Phân đoạn nhẹ được chưng cất để thu hồi sản phẩm phụ ete và tuần hoàn lại thiết bị este hoá để đảm bảo điều kiện nồng độ ổn định. Rượu được tách bằng chưng cất trích ly, sau đó được đưa đi chưng cất tách nước trước khi tuần hoàn lại tháp este hoá. Trong thiết bị lắng của tháp chưng cất trích ly sẽ phân làm 2 pha. Pha nước được hồi lưu, pha hữu cơ chứa nước được đưa sang thiết bị tách nước. Tại thiết bị lắng của tháp chưng cất tách nước cũng phân làm 2 pha. Pha hữu cơ được hồi lưu và pha nước được tuần hoàn lại tháp chưng cất trích ly. Sản phẩm đáy của tháp tách nước chứa este khan được đưa sang tháp tinh chế este, tách các sản phẩm nặng khỏi acrylat. Chất ức chế polyme hoá (hydroquinon) được đưa vào các tháp chưng để tránh phản ứng trùng hợp.

8.3.6. Sản xuất acrylat phân tử lượng cao

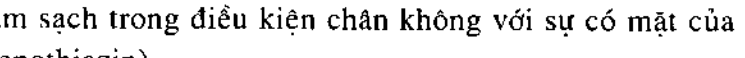
Các este acrylat phân tử lượng cao có thể được tổng hợp trực tiếp bằng phản ứng este hoá giữa axit acrylic với rượu phân tử lượng lớn hoặc bằng phản ứng chuyển hoá este (trans este hoá) với acrylat phân tử lượng thấp (metyl hoặc etyl acrylat). Các hợp chất này thường được sản xuất gián đoạn vì nhu cầu đối với sản phẩm này không cao và do các rượu cao (ví dụ *t*-butanol, 2-etyl hexanol) thường không tan trong nước và do vậy khó thu hồi bằng phương pháp trích ly.



Hình 8.8. Sản xuất acrylat từ acrylonitril

Quá trình este hoá trực tiếp được tiến hành với sự có mặt của axit sunfuric, toluen sunfonic axit hoặc nhựa trao đổi cation được sunfonic hoá, tại áp suất khí quyển và nhiệt độ 20 ÷ 120°C phụ thuộc vào loại este. Dung môi được sử dụng để tách nước tạo ra trong phản ứng. Axit acrylic chưa phản ứng và xúc tác được trung hoà và acrylat được làm sạch bằng chưng cất. Hiệu suất của quá trình lên đến 80 ÷ 90% mol.

Quá trình *trans* este hoá xảy ra ở áp suất khí quyển, với sự có mặt của axit mạnh (axit sunfuric) hoặc alkyl titanat (tetraisopropyl titanat) theo phương trình sau:



$$CH_2{=}CH\text{-}COOR + R'OH \rightarrow CH_2{=}CH\text{-}COOR' + ROH$$

Nhiệt độ được điều khiển để tách sản phẩm phụ rượu ngay sau khi chúng được sinh ra bằng chưng cất đẳng phí (hỗn hợp đẳng phí tạo thành giữa rượu và este ban đầu). Có thể sử dụng hợp chất thứ ba để phá đẳng phí như cyclohexan (tạo hỗn hợp đẳng phí giữa etanol và cyclohexan). Sau khi tách xúc tác, sản phẩm lỏng được chưng cất làm sạch trong điều kiện chân không với sự có mặt của chất ức chế trùng hợp (như phenothiazin).

Một số este cao khác (hydroxyetyl và 2-hydroxypropyl acrylat) được điều chế bằng phản ứng giữa etylen oxyt với axit acrylic với xúc tác dựa trên amin bậc 3, muối amoni hoặc nhựa trao đổi ion...

8.4. METACRYLAT

Axit metacrylic (d_4^{20} = 1,015, t_{nc} = 16°C, t_s = 163°C) ít được sử dụng trực tiếp, mà thường được chuyển sang dạng metyl metacrylat (d_4^{20} = 0,936, t_s = 100°C) có nhiều ứng dụng hơn.

Hai phương pháp chính được ứng dụng trong công nghiệp để sản xuất metyl metacrylat bao gồm:

- Quá trình từ axeton và hydroxyanua
- Quá trình từ *t*-butyl alcol.

8.4.1. Sản xuất metyl metacrylat từ axeton và hydroxyanua

8.4.1.1. Nguyên tắc

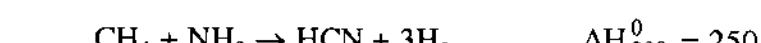
Đây là phương pháp chính được ứng dụng trong công nghiệp để sản xuất metyl metacrylat. Quá trình dựa trên bốn bước sau đây:

- Điều chế hydro xyanua
- Ngưng tụ axeton và hydro xyanua tạo thành axeton xyanohydrin.
- Chuyển hoá xyanohydrin thành metacryamit trong môi trường axit.
- Thuỷ phân hoặc este hoá amit thành axit hoặc este.

(a) Điều chế hydro xyanua.

Hydro xyanua thường thu được là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất acrylonitril hoặc là sản phẩm của quá trình tổng hợp trực tiếp từ hydrocacbon theo ba phương pháp sau:

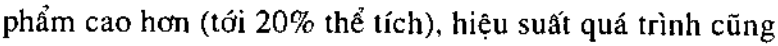
- Quá trình Andrussow: ammo-oxy hoá metan



$$CH_4 + NH_3 + 3/2O_2 \rightarrow HCN + 3H_2O \qquad \Delta H_{298}^{o} = -480 \text{ kJ/mol}$$

Phản ứng toả nhiệt mạnh, xảy ra với sự có mặt của không khí ở nhiệt độ 1100 - 1200°C, với tỉ lệ thể tích không khí/CH_4/NH_3 = 5/1/1, xúc tác Pt (90%) và Re (10% trọng lượng). Pha khí thu được có chứa 6 - 8% thể tích HCN phải được làm lạnh nhanh xuống 400°C để tránh phản ứng thứ cấp tạo sản phẩm phụ. Hiệu suất đạt được khoảng 80%.

- Quá trình Degussa BMA (Blausaüre Methan Ammoniak):



$$CH_4 + NH_3 \rightarrow HCN + 3H_2 \qquad \Delta H_{298}^{0} = 250 \text{ kJ/mol}$$

Đây là phản ứng thu nhiệt xảy ra trong các ống oxyt nhôm phủ platin được gia nhiệt đến 1200 ÷ 1300°C bằng cách trao đổi nhiệt ngoài. Nồng độ HCN tạo thành trong khí sản phẩm cao hơn (tới 20% thể tích), hiệu suất quá trình cũng cao hơn (trên 85%)

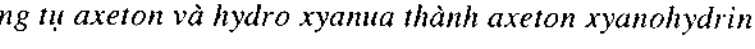
- Quá trình Degussa Fluohmic: sử dụng nguồn nguyên liệu đầu là propan.

$$C_3H_8 + 3NH_3 \rightarrow 3HCN + 7H_2 \qquad \Delta H_{298}^{0} = 635 \text{ kJ/mol}$$

Phản ứng không xúc tác, xảy ra ở nhiệt độ khoảng 1500°C trong thiết bị phản ứng xúc tác tầng sôi. Hiệu suất đạt được 85 - 90% mol đối với cả propan và amoniac.

(b) Ngưng tụ axeton và hydro xyanua thành axeton xyanohydrin

Quá trình dựa trên phản ứng thuận nghịch, toả nhiệt sau:

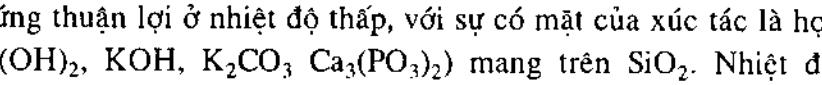


$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + HCN \rightleftharpoons (CH_3)_2\text{-}COH\text{-}CN \qquad \Delta H_{298}^{0} = -45 \text{ kJ/mol}$$

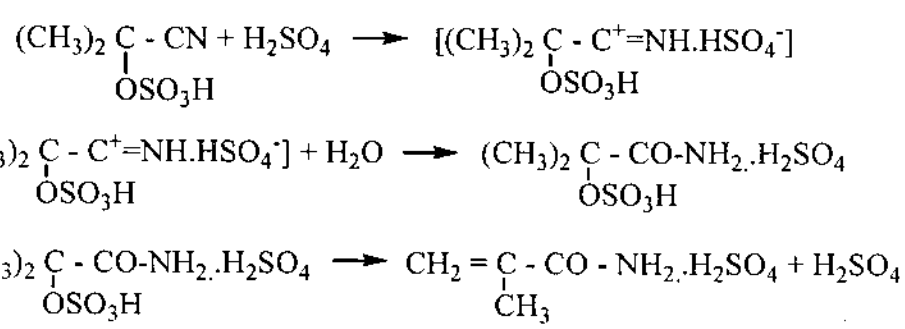
Phản ứng thuận lợi ở nhiệt độ thấp, với sự có mặt của xúc tác là hợp chất kiềm (NaOH, $Ba(OH)_2$, KOH, K_2CO_3 $Ca_3(PO_3)_2$) mang trên SiO_2. Nhiệt độ phản ứng 25 -40°C, áp suất khí quyển, trong pha lỏng với tỉ lệ mol HCN/axeton = 0,7/1,1. HCN hầu như chuyển hoá hoàn toàn, hiệu suất thu được lớn hơn 90% mol.

(c) Điều chế metacryamit sunfat

Quá trình xảy ra với axit sunfuric 98% trọng lượng theo cơ chế sau:



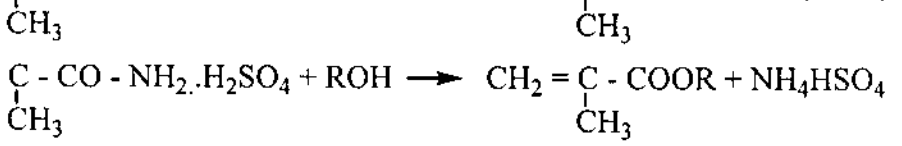
$$(CH_3)_2\,COH\text{-}CN + H_2SO_4 \longrightarrow (CH_3)_2\,\underset{\underset{OSO_3H}{|}}{C}\text{-}CN + H_2O$$



Trong giai đoạn thứ nhất cần tác nhân khan để tránh sự tạo thành α-hydroxyamit (hợp chất này khó chuyển hoá thành metacrylamit sunfat). Quá trình xảy ra trong pha lỏng, tại áp suất khí quyển, đầu tiên ở 80-110°C, sau đó là 125-145°C để đạt được độ chuyển hoá hoàn toàn, thời gian lưu 1 giờ, với tỉ lệ mol H_2SO_4/axeton cyanohydrin = 1,5 đến 2. Hiệu suất 95-97% mol. Sản phẩm phụ là CO và axeton disunfonic axit. Để tránh phản ứng phụ polime hoá cần sử dụng chất ức chế (phenol, phenolthiazin, lưu huỳnh...).

(d) Thuỷ phân hoặc este hoá metylacrylamit sunfat

Phụ thuộc vào tác nhân sử dụng là nước hay rượu (metanol), có thể xảy ra các phản ứng sau:



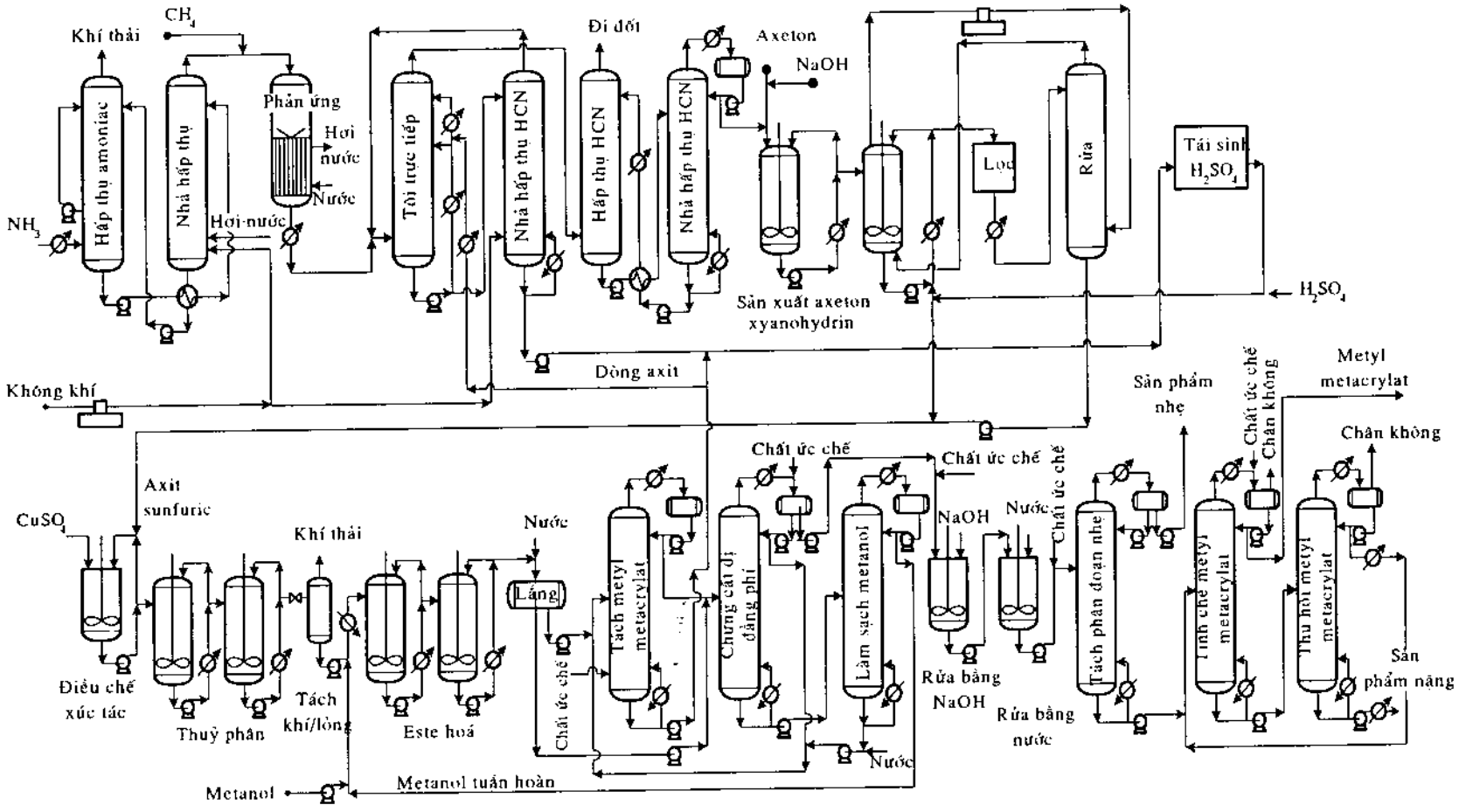
Các phản ứng này có thể xảy ra trong các điều kiện sau:

- Tại áp suất khí quyển, ở khoảng 80 - 110°C, dư metanol, thời gian lưu 2 ÷ 4 giờ.
- Dưới áp suất 0,8 Mpa, ở khoảng 100 - 150°C, với thời gian lưu nhỏ hơn 1 giờ, dư axit sunfuric (10% mol so với metanol), lượng nước lớn nhất 0,02%, trong thiết bị có khuấy có vỏ bọc ngoài hoặc thiết bị có hệ thống làm lạnh bên trong để tách nhiệt phản ứng toả nhiệt và điều khiển nhiệt độ phản ứng. Hiệu suất chuyển hoá lên tới 90% mol đối với axeton xyanohydrin và 80 - 90% mol đối với metanol. Sản phẩm phụ tạo thành là dimetyl ete, metyl format, axeton, α-hydroxyisobutyric axit, α-hydroxymetylisobutyrat và β-metoxymetylisobutyrat.

8.4.1.2. Quá trình sản xuất trong công nghiệp

Sơ đồ công nghệ sản xuất metyl metacrylat trong công nghiệp được trình bày trong hình 8.9, quá trình bao gồm các công đoạn chính sau:

(a) Điều chế hydro xyanua



Hình 8.9. Sản xuất metyl metacrylat từ axeton và hydro xyanua

▪ Chuẩn bị hỗn hợp không khí/amoniac bằng cách hấp thụ khí amoniac với nước lạnh, sau đó nhả hấp thụ bằng không khí và hơi nước, trộn với metan

▪ Hỗn hợp phản ứng được đưa qua lưới xúc tác bằng Pt và Re, tăng lên nhiệt độ 1000°C bằng dây kích điện và duy trì nhiệt độ phản ứng bằng nhiệt toả ra từ phản ứng toả nhiệt.

▪ Tôi khí sản phẩm trong ba giai đoạn, sản xuất hơi nước trong hai giai đoạn đầu.

- Trao đổi nhiệt gián tiếp, đầu tiên bằng thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm đặt ngay phía dưới lưới xúc tác để hạ nhiệt độ xuống 300°C, sau đó bằng thiết bị trao đổi nhiệt đặt ngoài thiết bị phản ứng để hạ nhiệt độ xuống 150°C.

- Trao đổi nhiệt bằng cách tiếp xúc trực tiếp với dòng axit sunfuric lỏng lạnh tuần hoàn để hạ nhiệt độ xuống 20°C, đồng thời trung hoà lượng amoniac dư với sự tạo thành sunfat amoni.

▪ Hấp thụ hydroxyanua có trong khí thoát ra ở thiết bị tôi trực tiếp bằng nước lạnh, sau đó nhả hấp thụ.

(b) Điều chế axeton xyanohydrin

▪ Phản ứng của hydro xyanua, axeton và dung dịch kiềm (amoniac hoặc NaOH 25% trọng lượng), tại áp suất khí quyển ở 30 - 35°C, trong các thiết bị có khuấy được làm lạnh bằng cách tuần hoàn môi trường phản ứng qua thiết bị trao đổi nhiệt làm lạnh đặt ngoài tháp.

▪ Trung hoà sản phẩm bằng axit sunfuric đặc 98%, lọc để tách sunfat amoni tạo thành.

▪ Chưng cất chân không (nhiệt độ đỉnh tháp 30°C) tách phân đoạn nhẹ (axeton, hydroxyanua...) và nước tuần hoàn, phân đoạn nặng thu được ở đáy tháp chứa 98% xyanohydrin.

(c) Thuỷ phân và este hoá

▪ Phản ứng của axeton xyanohydrin với axit sunfuric đặc tạo thành metacrylamit sunfat trong các thiết bị có khuấy được làm lạnh bằng cách tuần hoàn môi trường phản ứng qua thiết bị trao đổi nhiệt làm lạnh ngoài, ở nhiệt độ 130 - 150°C, áp suất 0,7 - 0,8 Mpa. Sau đó làm lạnh xuống 60°C và đưa qua thiết bị tách khí/lỏng để tách phân đoạn nhẹ (CO, HCN, axeton...).

▪ Phần sản phẩm lỏng được trộn với metanol mới và metanol tuần hoàn, được gia nhiệt lên 100°C, nén đến áp suất 0,6 - 0,7 MPa và đưa vào thiết bị phản ứng este hoá có khuấy cấu tạo tương tự như các thiết bị có khuấy khác đã mô tả ở trên.

(d) Tách và tinh chế metyl metacrylat

▪ Sản phẩm este hoá sau khi được làm lạnh, đưa vào thiết bị lắng được chia làm hai pha: pha nước giàu sunfat hoà tan được tách để thu hồi metacrylat có lẫn trong đó và đưa vào pha hữu cơ sẽ được chưng cất.

▪ Tách hỗn hợp đẳng phí nước/este (có $t_s = 83^oC$, chứa 14% trọng lượng nước) bằng chưng cất đẳng phí với sự có mặt của nước và chất ức chế trùng hợp (50 đĩa). Ở đỉnh tháp, pha nước thu được trong thiết bị lắng được hồi lưu, pha hữu cơ có chứa 97% trọng lượng este được trung hoà và tiếp tục làm sạch. Sản phẩm đáy được đưa sang tháp chưng cất (35 đĩa) tách nước ở đáy tháp và metanol ở đỉnh tháp được tuần hoàn lại thiết bị este hoá.

▪ Tinh chế metyl metacrylat trong 3 tháp chưng chân không, có mặt chất ức chế polyme hoá. Tháp thứ nhất (25 đĩa) tách sản phẩm nhẹ (dimetylete, nước...), tháp thứ hai (25-30 đĩa) thu metyl metacrylat thương phẩm, tháp thứ ba tách sản phẩm nặng (metyl metacrylat thu hồi được tuần hoàn lại tháp thứ hai).

(e) Xử lý nước thải và tái sinh axit sunfuric

Dung dịch nước của bisunfat, sunfat amoni và axit sunfuric sau khi chế biến tiếp có thể sử dụng làm phân bón hoặc chuyển hoá để thu hồi axit sunfuric đặc. Để thu hồi axit sunfuric đặc, dung dịch nước được đốt với sự có mặt của metan và không khí, tại nhiệt độ 1000^oC và 1 MPa. Sau khi được làm lạnh, SO_2 trong sản phẩm đốt được chuyển thành SO_3 bằng cách đưa qua xúc tác V_2O_5, sau đó được chuyển hoá thành axit sunfuric 98% bằng cách phản ứng với hơi nước.

8.4.2. Sản xuất metyl metacrylat từ *t*-butyl alcol

Tert butyl alcol thu được từ hai nguồn chính:

▪ Đồng sản phẩm của quá trình sản xuất propylen oxyt.

▪ Hydrat hóa isobuten thu được trong quá trình nhiệt phân xúc tác phân đoạn C_4.

8.4.2.1. Nguyên tắc

t-Butyl alcol được chuyển hoá thành metyl metacrylat theo ba bước.

(a) Oxy hoá rượu thành metacrolein

$$(CH_3)_3C - OH + O_2 \rightarrow CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - CHO + 2H_2O \qquad \Delta H^0_{298} = -275 \text{ kJ/mol}$$

Quá trình oxy hoá rượu thành metacrolein được tiến hành trong pha hơi, ở nhiệt độ 330 - 360^oC, áp suất thấp (0,3 ÷ 0,4 MPa), với sự có mặt của không khí và hơi nước, trên xúc tác hỗn hợp oxyt Mo, Co, Bi, Fe, Ni có bổ sung các hợp chất của kim loại kiềm, Sb, Te, P, W, Sn, Mn..., thời gian lưu 2 ÷ 3 giây. Sản phẩm phụ tạo thành là các sản phẩm nhẹ (CO, CO_2, buten), axit axetic,axit metacrylic và sản phẩm nặng.

(b) Oxy hoá metacrolein thành metacrylic axit

$$CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - CHO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - COOH \qquad \Delta H^0_{298} = -245 \text{ kJ/mol}$$

Quá trình oxy hoá metacrolein thành metacrylic axit được tiến hành trong pha hơi, ở nhiệt độ 300 ÷ 350°C, áp suất 0,1 ÷ 0,5 MPa, tác nhân oxy hoá là không khí (có thể pha loãng bằng nitơ hoặc hơi nước để tránh giới hạn cháy nổ). Xúc tác sử dụng ở dạng phức phosphomolypdat, với các chất trợ xúc tác là oxyt của Bi, Sb, Th, Cr, Cu, Zr, hoặc các axit rắn/chất mang.

(c) Este hoá metacrylic axit thành metyl metacrylat

$$CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - COOH + CH_3OH \rightarrow CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - COOCH_3 + H_2O \qquad \Delta H^0_{298} = +1{,}2 \text{ kJ/mol}$$

Este hoá: thường tiến hành trong pha lỏng, với sự có mặt của xúc tác axit sunfuric hoặc nhựa trao đổi cation, thường dùng dư metanol ở nhiệt độ 110 ÷ 115°C, áp suất 30 ÷ 50 kPa để hạn chế phản ứng trùng hợp. Quá trình thường sử dụng chất ức chế trùng hợp hydroquinon.

8.4.2.2. Quá trình sản xuất trong công nghiệp

Sơ đồ công nghệ sản xuất metyl metacrylat từ *t*-butyl alcol được trình bày trong hình 8.10. Quá trình bao gồm các giai đoạn sau:

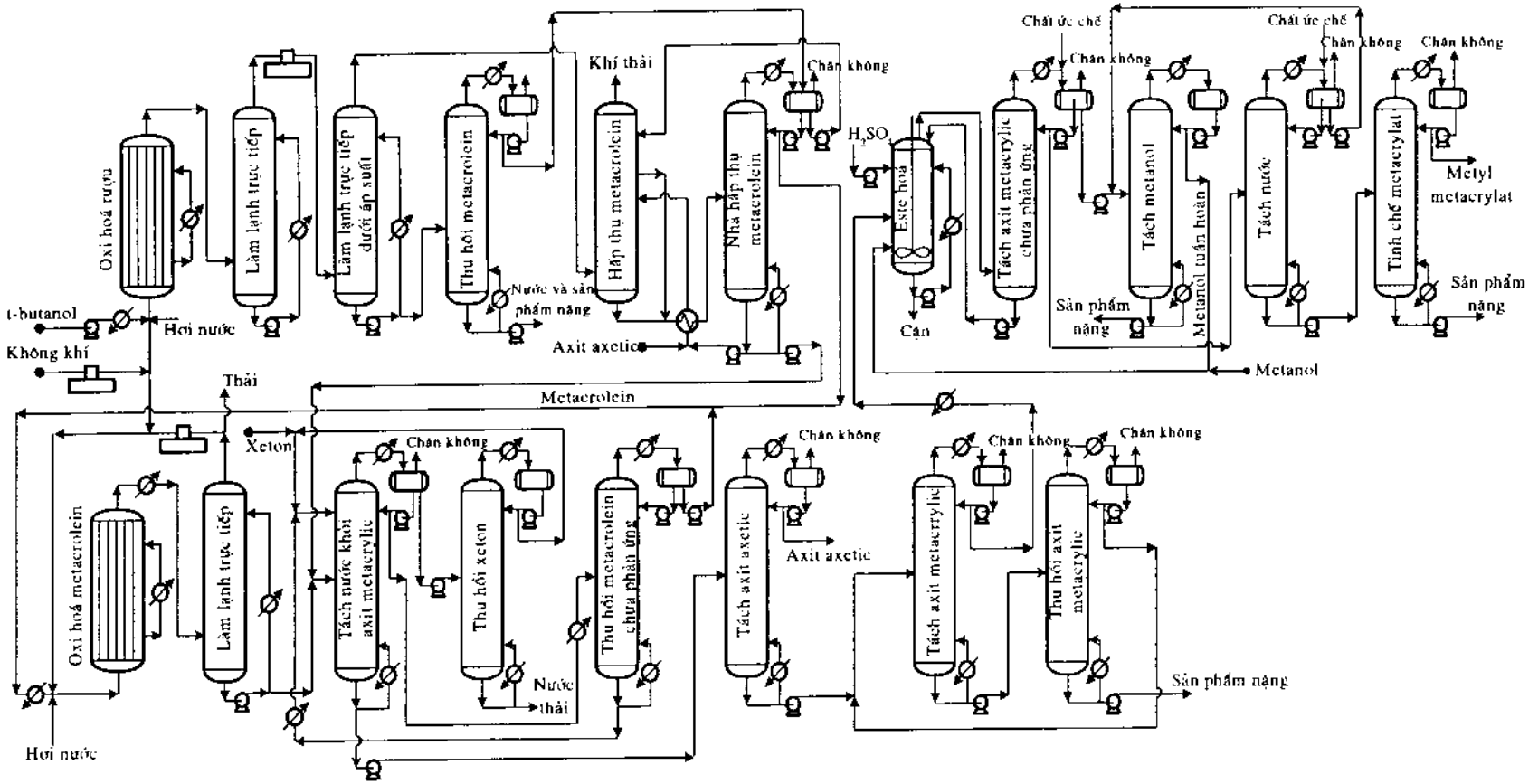
a. Oxy hoá t-butyl alcol thành metacrolein

▪ Chuyển hoá: Rượu sau khi được hoá hơi, trộn với không khí và hơi nước, được đưa vào thiết bị phản ứng oxy hoá ống chùm làm việc ở 330°C, 0,35 MPa. Nhiệt phản ứng được tách bằng cách đưa chất tải nhiệt lạnh tuần hoàn ngoài ống phản ứng và được dùng để sản xuất hơi nước áp suất thấp. Xúc tác chứa trong ống được tái sinh theo chu kỳ bằng cách đốt cốc.

▪ Tách và tinh chế metacrolein: Khí sản phẩm được làm lạnh xuống 40°C, được ngưng tụ nhờ thiết bị trao đổi nhiệt gián tiếp và trực tiếp. Metacrolein trong sản phẩm ngưng tụ được thu hồi bằng cách gia nhiệt. Metacrolein trong khí không ngưng được hấp thụ bằng cách rửa với axit axetic và nước. Sản phẩm metacrolein sau khi ra khỏi tháp nhả hấp thụ có độ tinh khiết 98%.

b. Oxy hoá metacrolein thành axit metacrylic

▪ Chuyển hoá: Metacrolein được gia nhiệt, trộn với không khí và hơi nước và được đưa vào thiết bị phản ứng oxy hoá ống chùm làm việc ở 300°C và 0,3 MPa. Nhiệt phản ứng cũng được tách bằng cách tuần hoàn chất tải nhiệt lạnh ở ngoài ống phản ứng và tận dụng để sản xuất hơi nước áp suất thấp. Xúc tác được tái sinh theo chu kỳ bằng cách đốt cốc.



Hình 8.10. Sản xuất metyl metacrylat từ t-butyl ancol

▪ Làm lạnh: Sản phẩm khí được làm lạnh xuống 40 ÷ 45°C trong thiết bị trao đổi nhiệt trực tiếp và gián tiếp, khí không ngưng một phần được thải, một phần được nén và tuần hoàn lại thiết bị phản ứng. Tách nước: Axit metacrylic thô được tách nước bằng chưng cất đẳng phí với dung môi xeton. Xeton được thu hồi trong tháp tách tiếp theo.

▪ Tinh chế: Axit metacrylic khan được tinh chế trong 3 tháp chưng cất chân không để tách sản phẩm phụ axit axetic trong tháp thứ nhất (40 ÷ 50 đĩa) và axit metacrylic 99,% trong tháp thứ hai (10 ÷ 50 đĩa). Axit metacrylic trong sản phẩm nặng được thu hồi trong tháp chưng chân không thứ 3.

c. Este hoá axit metacrylic

▪ Phản ứng: Quá trình este hoá được tiến hành với metanol và axit sunfuric 98%, ở 115 ÷ 120°C, áp suất khí quyển, trong thiết bị có khuấy, có áo nhiệt hoặc gia nhiệt bằng cách tuần hoàn môi trường phản ứng qua thiết bị trao đổi nhiệt đặt ngoài tháp.

▪ Tách: Ghép thiết bị phản ứng và tháp chưng, chúng làm việc ở điều kiện chân không, pha khí đi ra từ thiết bị phản ứng được tách axit metacrylic chưa phản ứng và được đưa quay về thiết bị phản ứng. Sản phẩm đỉnh của tháp chưng sau khi làm lạnh ngưng tụ, lắng trong thiết bị lắng được phân làm hai pha, pha nặng hơn giàu metanol và pha nhẹ hơn chứa sản phẩm acrylat. Sản phẩm nhẹ giàu acrylat một phần được hồi lưu, một phần được đưa sang bộ phận tinh chế metacrylat. Cách tiến hành như vậy là để đảm bảo tách triệt để sản phẩm khỏi môi trường phản ứng và để đạt được độ chuyển hoá hoàn toàn

▪ Xử lý sản phẩm nặng giàu metanol: Sản phẩm nặng giàu metanol được đưa sang tháp chưng tách metanol, tại đây metanol có lẫn dimetyl ete, metacrylat được tách ra ở đỉnh tháp được tuần hoàn lại thiết bị este hoá để đảm bảo chuyển hóa hoàn toàn metanol và đảm bảo nồng độ ete ổn định để tách nước từ hỗn hợp phản ứng ở dạng đẳng phí.

▪ Xử lý sản phẩm nhẹ giàu acrylat: Sản phẩm nhẹ acrylat được tách nước và tinh chế metyl metacrylat trong hai tháp làm việc trong điều kiện chân không và có mặt chất ức chế polyme hoá. Hỗn hợp dị đẳng phí nước/este (t_s = 83°C, chứa 14% khối lượng nước) được tách trong tháp chưng thứ nhất. Lớp hữu cơ thu được trong tháp lắng được hồi lưu, pha nước được tuần hoàn lại tháp tách metanol. Sản phẩm nặng được tách ra ở đáy tháp chưng thứ hai, metyl metacrylat thương phẩm thu được ở đỉnh tháp thứ hai.

8.4.3. Các phương pháp khác sản xuất metyl metacrylat

Các phương pháp khác đang được phát triển để sản xuất metyl metacrylat từ

các nguồn khác nhau như: olefin C4, propylen và etylen.

8.4.3.1. Công nghệ dựa trên olefin C_4

a. Từ isobuten:

▪ Isobuten → *oxy hoá* → metacrolein → *oxy hoá* → axit metacrylic → *este hoá* → metyl metacrylat.

Quá trình thứ nhất oxy hoá isobuten được tiến hành trong pha khí, ở nhiệt độ 300 ÷ 400°C, 0,1 ÷ 0,5 MPa, trong thiết bị xúc tác cố định sử dụng xúc tác hỗn hợp oxyt Mo, Bi, Te. Để tránh giới hạn cháy nổ, hỗn hợp nguyên liệu đầu isobuten và không khí phải được pha loãng với nitơ hoặc hơi nước.

▪ Isobuten → *ammo-oxy hoá* → metacrylonitril → *thuỷ phân với axit sunfuric* → metacryamit sunfat → *este hoá* → metyl metacrylat.

b. Từ phân đoạn olefin C4

Kết hợp đồng thời quá trình oxy hoá isobuten thành metacrolein và oxydehydro hoá *n*-buten thành butadien. Quá trình tiến hành trong pha khí ở nhiệt độ 350 - 450°C, áp suất thấp, với xúc tác hỗn hợp oxyt Mo, Bi, Te.

8.4.3.2. Công nghệ dựa trên propylen

a. Dehydro hoá axit isobutyric thành axit metacrylic, sau đó este hoá thành metyl metacrylat.

Axit isobutyric có thể thu được từ hai nguồn:

▪ Oxy hoá isobutyraldehit, sản phẩm phụ của quá trình tổng hợp oxo từ propylen.

▪ Cacbonyl hoá propylen với sự có mặt của nước và xúc tác cacbonyl rhodi và iot.

Quá trình dehydro hoá được tiến hành trong pha khí ở nhiệt độ 400 - 450°C, với xúc tác hỗn hợp oxyt Mo, P, V, Fe....

b. Dehydro hoá isobutyrat thành metyl metacrylat

Isobutyrat được tạo thành bằng phản ứng cacbonyl hoá propylen với sự có mặt của xúc tác phức Rh, Co hoặc Pd. Isobutrat được chuyển hoá với xúc tác Mo, W, V và axit phosphomolypdic.

8.4.3.3. Công nghệ dựa trên etylen

▪ Etylen → *tổng hợp oxo* → propionaldehit → *phản ứng Cannizzaro* → metacrolein → *oxy hoá* → axit metacrylic → *este hoá* → metyl metacrylat.

▪ Etylen → *cacbonyl hoá* → axit propionic → *phản ứng Cannizzaro* → axit metacrylic → *este hoá* → metyl metacrylat.

8.5. STYREN

Hầu hết monome styren (t_s = 145,2°C, d_4^{20} = 0,906) được sản xuất bằng phương pháp dehydro hoá etylbenzen hoặc là đồng sản phẩm của quá trình sản xuất propylen oxyt. Styren cũng có thể thu được từ phân đoạn C_5 của xăng nhiệt phân, nhưng phương pháp này chưa được ứng dụng trong công nghiệp. 99% etylbenzen được sử dụng để sản xuất styren. Khoảng 95% etylbenzen thu được từ quá trình alkyl hoá benzen với etylen, 5% thu được từ phân đoạn C_8 của quá trình reforming xúc tác.

8.5.1. Dehydro hoá trực tiếp etylbenzen

8.5.1.1. Điều kiện phản ứng

Phản ứng dehydro hoá etylbenzen là phản ứng thu nhiệt mạnh, tăng thể tích theo phương trình sau:

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow C_6H_5\text{-}CH{=}CH_2 + H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = 125 \text{ kJ/mol}$$

Quá trình thích hợp ở nhiệt độ cao, áp suất thấp, gần giống điều kiện của phản ứng dehydro hoá buten trong sản phẩm steam cracking thành butadien.

Nếu không sử dụng xúc tác, quá trình tiến hành ở nhiệt độ 700 ÷ 800°C, độ chuyển hoá sau 1 vòng phản ứng 20 ÷ 30%, hiệu suất thấp hơn 50 ÷ 60%. Quá trình thường kèm theo phản ứng phụ hydrodealkyl hoá thành benzen và toluen, phản ứng cracking với sự tạo thành cốc và khí, và phản ứng alkyl hoá styren thành metylstyren và chuyển hoá các sản phẩm phụ.

Cũng tương tự như phản ứng steam cracking, quá trình dehydro hoá thích hợp khi tiến hành với sự có mặt của hơi nước và làm lạnh nhanh khí sản phẩm, quá trình có thể tăng tốc bằng cách sử dụng xúc tác. Hơi nước có vai trò cung cấp nhiệt cho phản ứng (đặc biệt khi quá trình tiến hành ở chế độ đoạn nhiệt), giảm lượng nhiệt cung cấp cho một đơn vị thể tích, giảm áp suất riêng phần của hydrocacbon, do vậy làm phản ứng chuyển dịch về phía tạo thành styren, làm giảm lượng cốc tạo thành và duy trì hoạt tính của xúc tác.

Xúc tác có vai trò làm tăng độ chuyển hoá và chọn lọc của phản ứng, giảm nhiệt độ phản ứng. Tuy vậy nhiệt độ phản ứng vẫn cao, khoảng 550 ÷ 650°C, áp suất 0,1 ÷ 0,3 MPa (trong các sơ đồ cũ) và thấp hơn 0,1 MPa (trong các sơ đồ mới). Các xúc tác hiện đại có 5 cấu tử: cấu tử hoạt động (Fe_2O_3), chất ổn định (Cr_2O_3, Al_2O_3, MgO), chất ức chế tạo cốc (K_2O), chất khơi mào (CuO, V_2O_5, AgO) và chất kết dính (aluminat canxi).

Tuỳ thuộc vào loại xúc tác sử dụng, quá trình có thể tiến hành trong điều kiện đẳng nhiệt hoặc đoạn nhiệt

8.5.1.2. Công nghệ

A. Dehydro hoá đoạn nhiệt

Quá trình này được ứng dụng rộng rãi nhất trong công nghiệp, được phát triển theo các giai đoạn sau:

- Một thiết bị phản ứng làm việc ở áp suất 0,15 ÷ 0,2 MPa, độ chuyển hoá 40%.
- Hai thiết bị phản ứng đặt nối tiếp để tối ưu tỉ lệ giữa độ chọn lọc và độ chuyển hoá, áp suất như hệ một thiết bị phản ứng, độ chuyển hoá đạt được 45 ÷ 55%.
- Hệ thống làm việc ở áp suất thấp, độ chuyển hoá đạt được trên 60%.

Trong lớp xúc tác, nhiệt độ phản ứng giảm 1°C khi độ chuyển hoá tăng 1%. Do vậy, để thu được độ chuyển hoá cao, phải thêm một lượng đáng kể hơi nước ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên, khi nhiệt độ trên 610°C, etylbenzen và styren tạo thành bị cracking. Để khắc phục hiện tượng này, cần tiến hành phản ứng trong các thiết bị phản ứng đặt nối tiếp với thiết bị gia nhiệt trung gian hoặc tiến hành phản ứng trong điều kiện áp suất thấp để dịch chuyển phản ứng theo hướng mong muốn. Trong trường hợp thứ hai, áp suất giảm theo chiều dày của lớp xúc tác, vì vậy thiết bị phản ứng phải có thiết kế đặc biệt (thường sử dụng loại thiết bị xuyên tâm thay cho loại dọc trục). Thiết bị phản ứng loại xuyên tâm phù hợp để chế tạo thiết bị phản ứng công suất lớn (đường kính thiết bị loại dọc trục không vượt quá 6,3 ÷ 6,5 m).

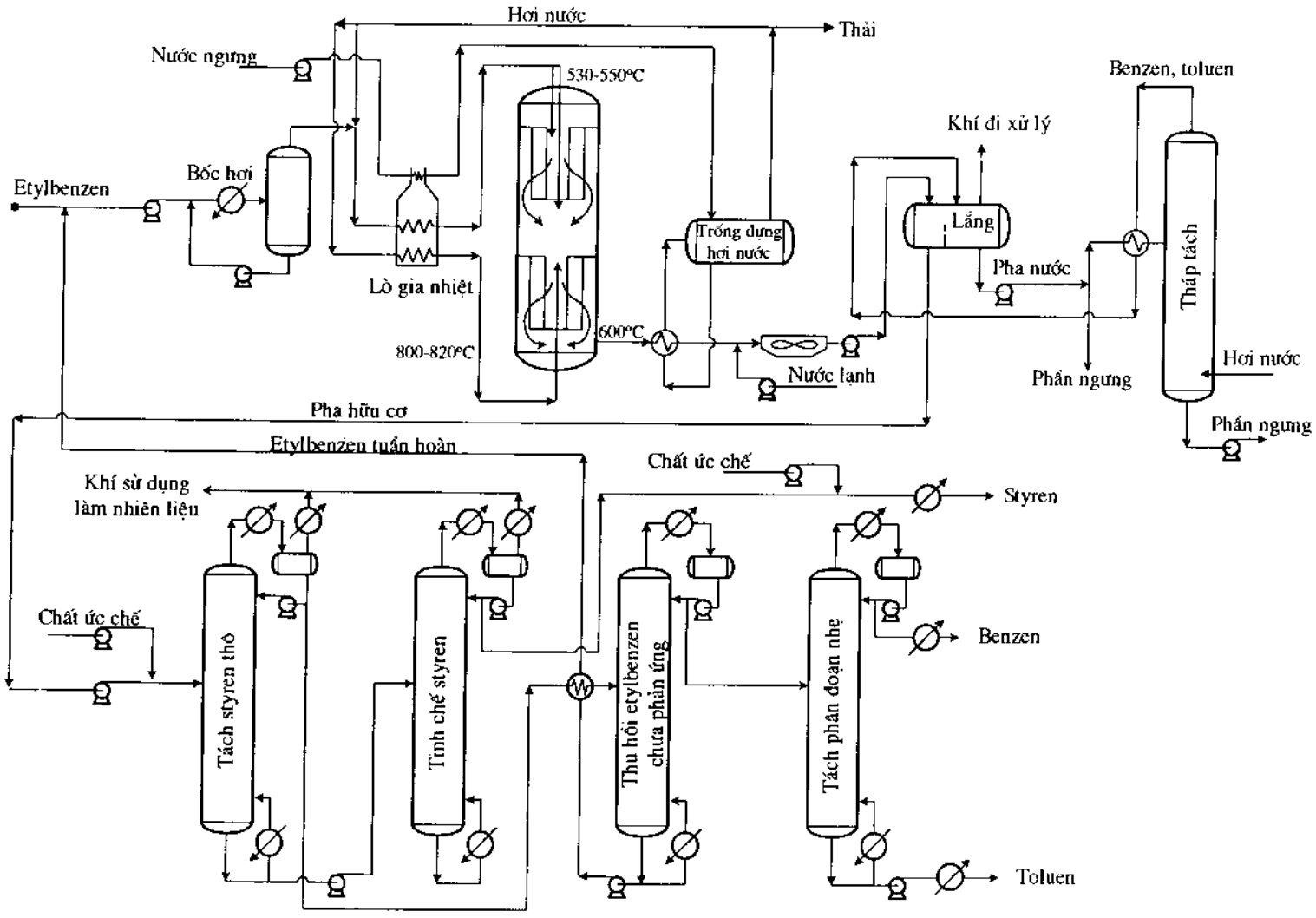
Sơ đồ công nghệ dehydro hoá đoạn nhiệt sản xuất styren được trình bày trong hình 8.11. Etylbenzen mới và etylbenzen tuần hoàn được bốc hơi, trộn với 10% hơi nước, gia nhiệt đến 530 ÷ 550°C và đưa vào thiết bị phản ứng. 90% lượng hơi nước còn lại được gia nhiệt lên 800°C và đưa vào thiết bị phản ứng để nâng nhiệt độ lên 650°C, phản ứng dehydro hoá bắt đầu xảy ra ở nhiệt độ này. Khí sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng có nhiệt độ 590 ÷ 600°C được làm lạnh nhanh chóng trong thiết bị tôi bằng nước, nhiệt của khí sản phẩm được dùng để sản xuất hơi nước áp suất trung bình, sau đó khí sản phẩm được tiếp tục làm lạnh trong thiết bị trao đổi nhiệt bằng không khí.

Sản phẩm sau khi được làm lạnh và ngưng tụ, được đưa vào thiết bị lắng tạo thành 3 pha:

(a) Pha khí giàu hydro, CO, CO_2, hydrocacbon nhẹ (metan, etylen...): sau khi được nén, hoá lỏng phân đoạn nặng, được sử dụng làm nhiên liệu,

(b) Pha nước giàu hydrocacbon thơm được đưa vào tháp tách, benzen và toluen được hồi lưu.

(c) Pha hữu cơ chủ yếu chứa styren và etylbenzen được đưa sang bộ phận tách.



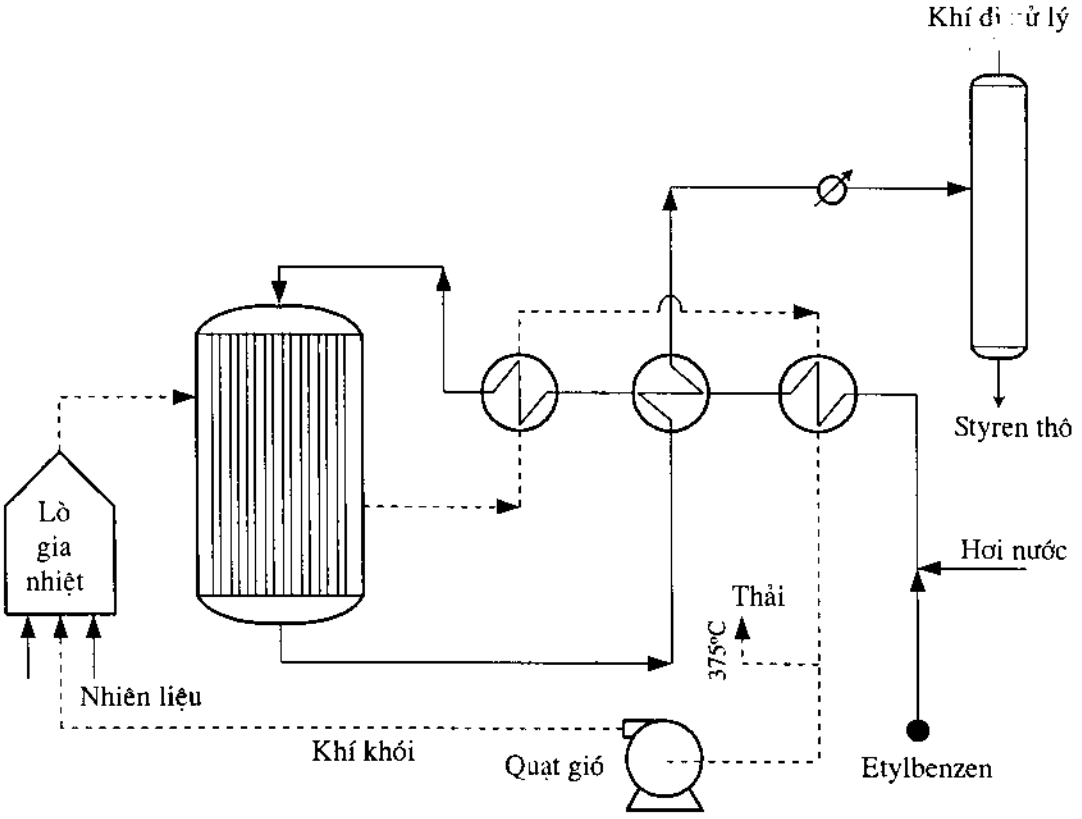
Hình 8.11. Sản xuất styren bằng công nghệ dehydro hoá đoạn nhiệt

B. Dehydro hoá đẳng nhiệt

Về mặt công nghệ, quá trình này khó thực hiện hơn quá trình đoạn nhiệt, vì phải sử dụng thiết bị phản ứng loại ống chùm với dòng trao đổi nhiệt tuần hoàn ở ngoài ống. Tuy nhiên quá trình này có ưu điểm: nhiệt độ nguyên liệu đầu thấp hơn, tỉ số hơi nước/nguyên liệu đầu thấp hơn so với quá trình đoạn nhiệt.

Công nghệ dehydro hoá đẳng nhiệt của BASF được trình bày trong hình 8.12. Các điều kiện công nghệ như sau:

Nhiệt độ nguyên liệu đầu:		580°C
Nhiệt độ chất tải nhiệt	ở đầu vào	750°C
	ở đầu ra	630°C
Tỉ lệ hơi nước		1,1 ÷ 1,2
Độ chuyển hoá (1 lần phản ứng)		60%
Độ chọn lọc		92 ÷ 94% mol



Hình 8.12. Công nghệ BASF sản xuất styren bằng quá trình dehydro hoá đẳng nhiệt

Quá trình sử dụng khí khói làm chất tải nhiệt. Hỗn hợp etylbenzen và hơi nước được gia nhiệt trong thiết bị trao đổi nhiệt với dòng khí sản phẩm và khí khói. Khí khói sau khi trao đổi nhiệt có nhiệt độ 375°C được gia nhiệt trong lò đốt. Thiết bị phản ứng có các ống chứa xúc tác có chiều dài 2,5 ÷ 4 m, đường kính 10 ÷ 20 cm.

C. Xử lý sản phẩm dehydro hoá (hình 8.11)

Sản phẩm dehydro hoá có chứa 50% styren được đưa vào bốn tháp chưng cất lần lượt thực hiện các nhiệm vụ sau:

▪ Thu styren thô ở đáy tháp thứ nhất (70 đĩa):

Do etylbenzen và styren có nhiệt độ sôi rất gần nhau và styren có khuynh hướng dễ dàng trùng hợp (ngay cả trong điều kiện chân không), nên quá trình tách styren thô khỏi etylbenzen phải được thực hiện trong các điều kiện sau:

- Số đĩa lớn (60 ÷ 70 đĩa) và chỉ số hồi lưu cao (> 6).

- Thực hiện trong điều kiện chân không (7 ÷ 30 kPa) để giảm nhiệt độ đáy tháp xuống dưới 108°C và tăng độ bay hơi tương đối.

- Có mặt chất ức chế trùng hợp (lưu huỳnh hoặc dinitrophenol).

- Độ giảm áp trong thiết bị ngưng tụ và trong các đĩa thấp.

▪ Tinh chế styren để thu styren thương phẩm: Tháp tinh chế styren khỏi vết của etylbenzen và hydrocacbon nặng đòi hỏi điều kiện mềm hơn: 20 đĩa, nhiệt độ đỉnh tháp 50°C, đáy tháp 105°C, tương ứng với áp suất 10 và 20 kPa, có sử dụng chất ức chế. Styren thu được có độ sạch 99,7 - 99,8%.

▪ Thu hồi etylbenzen chưa phản ứng, tuần hoàn lại thiết bị dehydro hoá (60 đĩa): quá trình thực hiện trong tháp chưng ở áp suất khí quyển với nhiệt độ đáy tháp 140°C.

▪ Xử lý phân đoạn nhẹ: tách benzen và toluen trong tháp chưng ở áp suất khí quyển, nhiệt độ đáy tháp 115°C (20 đĩa), benzen được tuần hoàn lại thiết bị alkyl hoá.

Lưu huỳnh và nitrophenol được sử dụng làm chất ức chế trùng hợp trong quá trình chưng cất styren, còn *tert*-butyl-4-catechol hoặc hydroquinon được sử dụng làm chất ức trong quá trình bảo quản styren.

8.5.2. Đồng sản xuất propylen oxyt và styren

8.5.2.1. Lý thuyết

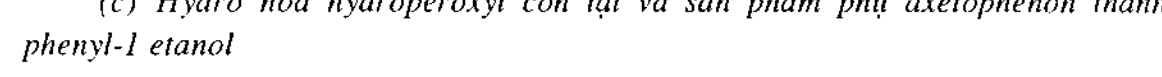
Quá trình bao gồm bốn giai đoạn:

(a) Oxy hoá pha lỏng etylbenzen thành hydroperoxyt với sản phẩm phụ là axetophenon và phenyl-1 etanol:

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + O_2 \rightarrow C_6H_5\text{-}CHOOH\text{-}CH_3$$

Phản ứng toả nhiệt, không sử dụng xúc tác. Tuy nhiên cần sử dụng các hợp chất có tính kiềm (như $CaCO_3$ hoặc $MgCO_3$) để trung hoà axit tạo thành và ngăn cản sự phân huỷ hydroperoxyt. Nhiệt độ phản ứng được điều khiển trong khoảng 125 ÷ 155°C, áp suất 1,5 MPa để duy trì môi trường phản ứng trong pha lỏng.

(b) Epoxy hoá propylen trong pha lỏng với sự có mặt của xúc tác đồng thể hoặc dị thể



Công nghệ epoxy hoá đồng thể Oxyrane sử dụng xúc tác molypden naphtenat. Sự có mặt của xúc tác molypden naphtenat hạn chế các phản ứng phụ, do vậy có thể giảm tỉ lệ propylen sử dụng. Công nghệ Shell sử dụng xúc tác dị thể là các oxyt kim loại (Mo, V, Ti) mang trên SiO_2.

Phản ứng toả nhiệt mạnh, xảy ra ở nhiệt độ 100 ÷ 130°C, áp suất 3,5 MPa. Độ chuyển hoá hydroperoxyt rất cao (> 97%).

(c) Hydro hoá hydroperoxyt còn lại và sản phẩm phụ axetophenon thành phenyl-1 etanol

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_5\text{-}CHOH\text{-}CH_3$$

Quá trình xảy ra ở nhiệt độ 120 - 150°C, áp suất 1 MPa, sử dụng xúc tác oxyt Cu, Cr, Ni mang trên SiO_2.

(d) Dehydrat hoá phenyl-1 etanol thành styren

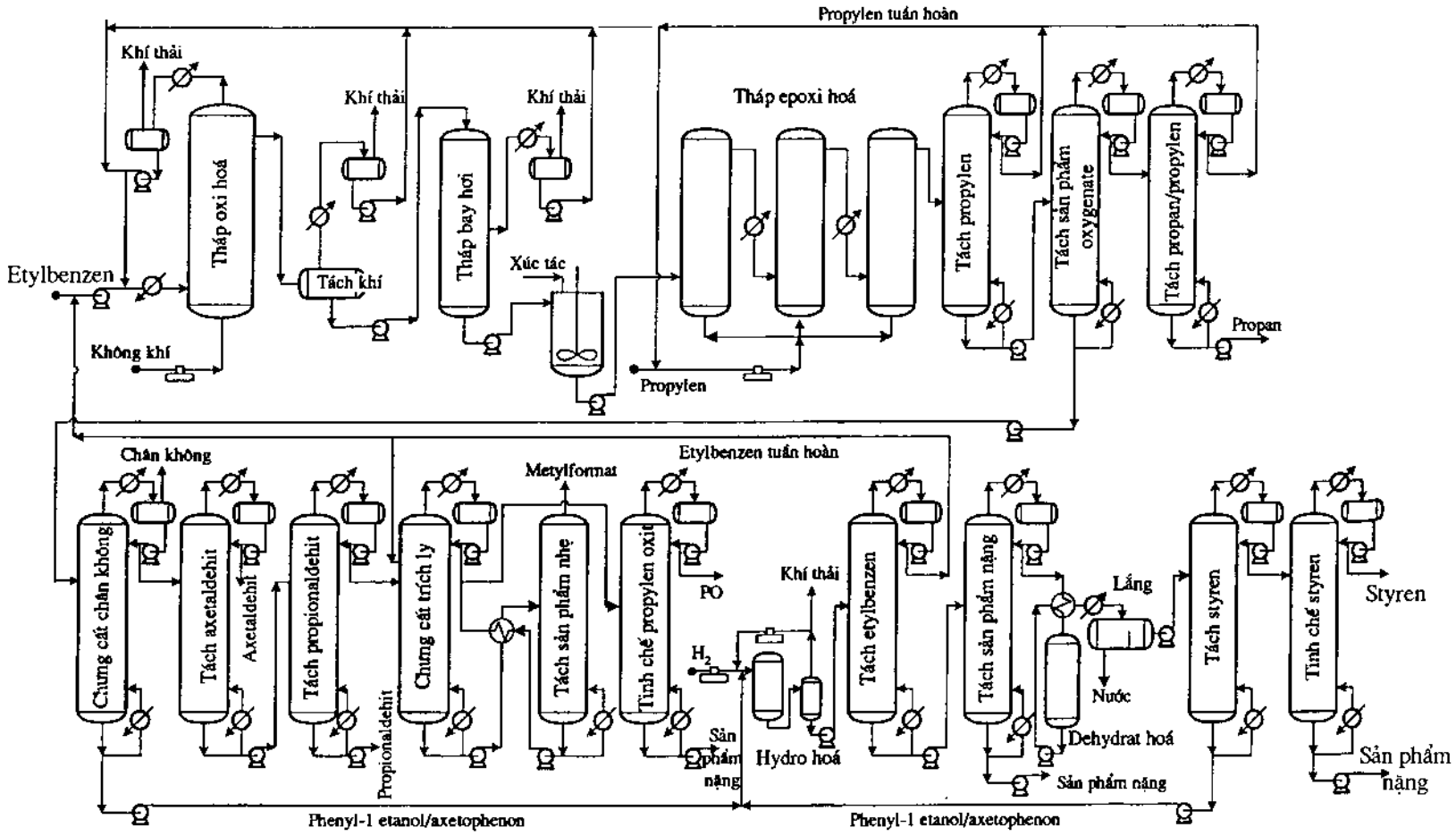
$$C_6H_5\text{-}CHOH\text{-}CH_3 \rightarrow C_6H_5\text{-}CH{=}CH_2 + H_2O$$

Phản ứng xảy ra trong pha khí ở nhiệt độ 250°C, áp suất 0,2 ÷ 0,3 MPa, với xúc tác axit (10 ÷ 15% trọng lượng mang trên TiO_2 hoặc Al_2O_3).

8.5.2.2. Công nghệ

Công nghệ Oxyran sản xuất styren và propylen oxyt từ etylbenzen và propylen được trình bày trong hình 8.13. Quá trình bao gồm các giai đoạn sau:

- Oxy hoá: Etylbenzen được oxy hoá với không khí trong pha lỏng. Quá trình được tiến hành trong các thiết bị phản ứng tháp sủi bọt rỗng đặt nối tiếp, nhiệt độ trong các thiết bị giảm dần, thời gian lưu trong mỗi thiết bị khoảng 1 giờ. Nhiệt phản ứng được tách bằng cách bay hơi một phần pha lỏng, sau đó được ngưng tụ và hồi lưu. Sản phẩm thu được chứa 10 ÷ 12% trọng lượng hydroperoxyt. Nồng độ hydroperoxyt có thể được tăng lên 17% trong thiết bị bay hơi, etylbenzen thu hồi được tuần hoàn lại vùng phản ứng.



Hình 8.13. Công nghệ Oxyran sản xuất styren và propylen oxyt từ etylbenzen và propylen

▪ Epoxy hoá: Quá trình được tiến hành trong các thiết bị phản ứng đặt nối tiếp, có các thiết bị trao đổi nhiệt trung gian để tách nhiệt phản ứng. Thời gian lưu khoảng 1¼ giờ. Propylen dư được thu hồi trong 2 thiết bị tách propan và được hồi lưu lại thiết bị epoxy hoá. Các sản phẩm oxygenate và etylbenzen chưa phản ứng được thu hồi trong tháp tách thứ hai được chưng cất chân không để tách propylen oxyt và các cấu tử nhẹ ở đỉnh tháp. Các cấu tử nhẹ như axetaldehit được tách bằng chưng cất đơn giản, metyl format được tách bằng chưng cất trích ly với etylbenzen. Etylbenzen được làm sạch và tuần hoàn. Propylen oxyt được tiếp tục làm sạch để thu được PO thương phẩm.

▪ Hydro hoá: Sản phẩm đáy của tháp chưng cất chân không được đưa vào thiết bị hydro hoá để tách hydroperoxyt chưa phản ứng và chuyển hoá axetophenon. Etylbenzen chưa phản ứng và phenyl-1 etanol được tách ra khỏi sản phẩm hydro hoá trong 2 tháp chưng tiếp theo.

▪ Dehydrat hoá: Rượu thu được được dehydrat hoá trong các thiết bị dehydrat hoá đặt song song. Nước tạo thành được ngưng tụ, lắng và tách trong thiết bị lắng. Phenyl-1 etanol chưa phản ứng và axetophenon được tách trong tháp chưng cất và tuần hoàn lại thiết bị hydro hoá. Styren được tinh chế để thu được styren thương phẩm.

8.5.3. Các phương pháp khác sản xuất styren

▪ Oxy-dehydro hoá etylbenzen với oxy không khí hoặc chất oxy hoá như SO_2.

▪ Alkyl hoá toluen với metanol ở 450°C. Metanol và toluen dư được tuần hoàn, hỗn hợp styren/etylbenzen được tách bằng chưng cất phân đoạn và dehydro hoá.

▪ Dime hoá toluen thành stilben ở 600°C với hệ xúc tác oxy hoá khử Pb/PbO. Sau đó stilben tham gia phản ứng phân bố lại với etylen ở 500°C, xúc tác WO_3.

▪ Dime hoá đồng thể butadien thành vinylxyclohexen ở 60°C, với xúc tác cơ kim theo phản ứng Diels-Alder, sau đó chuyển hoá vinylxyclohexen thành etylbenzen và dehydro hoá etylbenzen tạo thành styren ở 400°C, xúc tác Pt/Al_2O_3.

Chương 9

QUÁ TRÌNH ALKYL HOÁ

9.1. GIỚI THIỆU CHUNG VỀ QUÁ TRÌNH ALKYL HOÁ

Alkyl hoá là quá trình đưa nhóm alkyl vào phân tử hợp chất hữu cơ hoặc vô cơ. Đây là loại phản ứng có giá trị thực tế cao để đưa các nhóm alkyl vào hợp chất thơm, isoparafin, mercaptan, sunfit, amin, các hợp chất chứa ete... Nó cũng là một giai đoạn trung gian trong quá trình sản xuất các monome, các chất tẩy rửa...

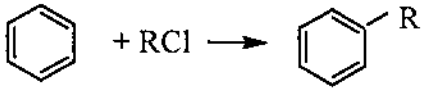
9.1.1. Phân loại phản ứng alkyl hoá

Phản ứng alkyl hoá có thể được phân loại theo dạng liên kết tạo thành hoặc nhóm alkyl đưa vào phân tử hợp chất.

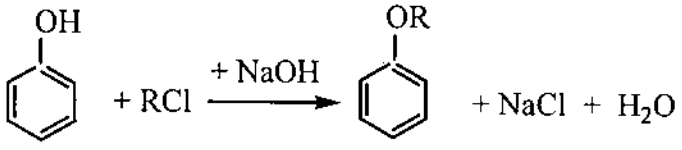
Theo dạng liên kết tạo thành giữa nguyên tử C với nguyên tử của các nguyên tố khác (phương pháp phân loại phổ biến nhất), người ta chia quá trình alkyl hoá thành: C-alkyl hoá, N-alkyl hoá, O-alkyl hoá, S-alkyl hoá... tương ứng với các quá trình alkyl hoá theo nguyên tử cacbon, nitơ, oxy, lưu huỳnh...

▪ Alkyl hoá theo nguyên tử C (C-alkyl hoá) là thế nguyên tử hydro nối với cacbon bằng các nhóm alkyl. Cả parafin và đặc trưng nhất là hydrocacbon thơm đều có thể tham gia phản ứng này.

$$C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m} \longrightarrow C_{n+m}H_{2(n+m+1)}$$



▪ Alkyl hoá theo nguyên tử oxy (O-alkyl hoá) và lưu huỳnh (S-alkyl hoá) là các phản ứng dẫn đến tạo thành liên kết giữa nhóm alkyl và nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh.



$$NaSH + RCl \longrightarrow RSH + NaCl$$

▪ Alkyl hoá theo nguyên tử nitơ (N-alkyl hoá) là sự thế các nguyên tử hydro trong amoniac hoặc trong amin bằng các nhóm alkyl.

$$NaSH + RCl \longrightarrow RSH + NaCl$$

$$ROH + NH_3 \longrightarrow RNH_2 + H_2O$$

▪ Đặc biệt, alkyl hoá còn có thể được tiến hành tại vị trí các nguyên tử của các nguyên tố khác như Si, Al, Pb (Si-alkyl hoá, Al-alkyl hoá, Pb-alkyl hoá) và đây là phương pháp quan trọng nhất dùng để tổng hợp các hợp chất cơ kim.

$$2\,RCl + Si \xrightarrow{Cu} R_2SiCl_2$$

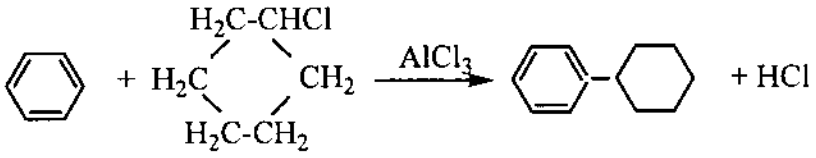
$$4\,C_2H_5Cl + 4\,PbNa \longrightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 4\,NaCl + 3\,Pb$$

$$3\,C_3H_6 + Al + 3/2\,H_2 \longrightarrow Al(C_3H_7)_3$$

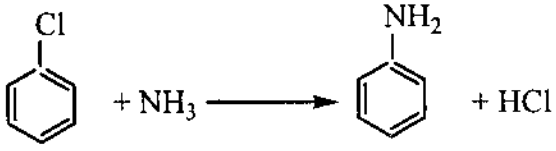
Theo sự khác biệt về cấu tạo của nhóm alkyl đưa vào phân tử hợp chất, người ta phân loại các quá trình thành alkyl hoá thành:

▪ Alkyl hoá mạch thẳng, với nhóm alkyl là mạch thẳng (như etyl hoá, isopropyl hoá):

▪ Alkyl hoá mạch vòng (ví dụ xyclohexyl hoá):



▪ Aryl hoá (đưa nhóm phenyl hay nói chung là aryl vào phân tử hợp chất, hình thành liên kết trực tiếp với nguyên tử C của vòng thơm):



▪ Vinyl hoá (ví dụ axetylen), chiếm một vị trí quan trọng trong tổng hợp hữu cơ:

$$ROH + CH{\equiv}CH \xrightarrow{HO^-} ROCH{=}CH_2$$

$$CH_3\text{-}COOH + CH{\equiv}CH \xrightarrow{Zn_2^+} CH_3\text{-}COO\text{-}CH{=}CH_2$$

▪ β-oxy alkyl hoá (nhóm alkyl chứa nhóm thế dạng oxyt, ví dụ phản ứng của etylen oxyt với rượu), một phản ứng quan trọng nhất trong số các phản ứng sử dụng tác nhân alkyl hoá chứa nhóm thế:

$$ROCH\text{-}CH_2OH \xleftarrow{+ROH} CH_2\text{-}CH_2O \xrightarrow{NH_3} HOCH_2\text{-}CH_2NH_2$$

9.1.2. Tác nhân alkyl hoá

Các tác nhân sử dụng cho alkyl hoá cũng rất đa dạng, và quan trọng nhất là những loại dễ tạo thành cacbocation. Theo liên kết bị đứt trong quá trình alkyl hoá, người ta phân loại các tác nhân alkyl hoá thành: các hợp chất không no (olefin, axetylen) với liên kết bị đứt là π, các dẫn xuất halogen có liên kết bị đứt là C-X (X là halogen), và các hợp chất chứa oxy như rượu, ete, oxyt olefin có liên kết bị đứt là C-O. Trong 3 loại tác nhân này, các hợp chất không no, đặc biệt là olefin có giá thành thấp hơn cả và thường được sử dụng cho quá trình C-alkyl hoá. Do giá thành cao nên loại tác nhân thứ hai (dẫn xuất halogen) chỉ được sử dụng khi không có olefin. Loại tác nhân thứ ba (hợp chất chứa oxy) rất thích hợp cho các quá trình alkyl hoá theo nguyên tử C, N, O và S.

● Olefin

Olefin là các tác nhân alkyl hoá đặc biệt quan trọng đã và đang được sử dụng rộng rãi làm tác nhân cho quá trình alkyl hoá nhờ khả năng tạo các hợp chất trung gian cacbocation và do giá thành khá rẻ. Alkyl hoá bằng olefin trong phần lớn trường hợp xảy ra theo cơ chế ion qua giai đoạn hình thành cacbocation và được xúc tác bởi các axit. Khả năng phản ứng của các olefin được đánh giá dựa trên mức độ hình thành cacbocation theo phản ứng:

$$RCH{=}CH_2 + H^+ \rightleftharpoons R\overset{+}{C}H\text{-}CH_3$$

Như vậy, khả năng phản ứng của olefin sẽ tăng theo chiều dài và độ phân nhánh của mạch cacbon trong olefin.

● Alkyl hahogenua

Các alkyl halogenua, đặc biệt là các dẫn xuất clo, là tác nhân alkyl hoá thông dụng cho rất nhiều hợp chất, trong các trường hợp C-, O-, S-, N- alkyl hoá cũng như tổng hợp các hợp chất cơ kim. Chúng có thể được sử dụng để tổng hợp các alkylat hydrocacbon thơm, các ete, thioete và các amin. Chúng được sử dụng trong quá trình tổng hợp axetoaxetic và điều chế các tác nhân Grignard. Tuy nhiên các alkyl halogenua không được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp vì trong phần lớn các phản ứng có mặt chúng, có sự hình thành HCl, là chất gây ăn mòn mạnh. Đối với các

trường hợp này, để tránh ăn mòn, các thiết bị, đặc biệt là buồng phản ứng, phải được làm bằng các vật liệu đặc biệt.

Phản ứng alkyl hoá bằng các alkyl halogenua có thể xảy ra theo 3 dạng: thế ái điện tử, thế ái nhân và gốc tự do.

Cơ chế thế ái điện tử đặc trưng chủ yếu cho quá trình alkyl hoá theo nguyên tử C được xúc tác bởi các axit phi proton và cũng trải qua giai đoạn hình thành cacbocaction:

$$RCl + AlCl_3 \rightleftharpoons R^{\delta+} \longrightarrow Cl \longrightarrow \overset{\delta-}{AlCl_3} \rightleftharpoons AlCl_4^- + R^+$$

Khả năng phản ứng của các alkyl halogenua phụ thuộc vào độ phân cực của liên kết C-X (halogen) hoặc vào độ bền cacbocation. Khả năng phản ứng sẽ tăng theo chiều dài và độ phân nhánh của mạch cacbon trong nhóm alkyl.

Cơ chế thế ái nhân xảy ra đối với quá trình alkyl hoá theo nguyên tử oxy, lưu huỳnh và nitơ.

$$RCl + :NH_3 \longrightarrow R\overset{+}{N}H_3 + Cl^- \rightleftharpoons RNH_2 + HCl$$

Khả năng phản ứng của dẫn xuất clo tương tự như khi thuỷ phân, được sắp xếp theo dãy: $ArCH_2Cl > CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Cl > RCl > ArCl$ và alkyl bậc 1 > bậc 2 > bậc 3.

Trong tổng hợp cơ kim và cơ nguyên tố, alkyl hoá xảy ra theo cơ chế gốc tự do do sự tác dụng của các kim loại.

$$4PbNa + 4C_2H_5Cl \longrightarrow 4Pb + NaCl + 4C_2H_5^{\bullet} \longrightarrow 4NaCl + Pb(C_2H_5)_4 + 3Pb$$

- Rượu, ete

Là một tác nhân alkyl hoá, nhưng rượu không được sử dụng nhiều như các olefin, có thể bởi vì chúng kém hoạt động hơn trong quá trình hình thành cacbocation trung gian. Etanol đã được thử nghiệm trong quá trình alkyl hoá với benzen để sản xuất etylbenzen, metanol cũng được sử dụng để alkyl hoá toluen trong quá trình sản xuất chọn lọc *p*-xylen. Ngoài ra, rượu, đặc biệt là metanol, còn là tác nhân alkyl hoá cho các quá trình sản xuất các metylphenol, metylamin nhờ quá trình alkyl hoá phenol hay amin tương ứng.

Rượu và ete có khả năng sử dụng cho quá trình alkyl hoá theo C-, O-, N- và S-. Thực tế, các ete được sử dụng chính là các dạng oxyt olefin. Rượu được sử dụng khi giá thành của chúng thấp hơn và dễ tìm hơn các dẫn xuất clo.

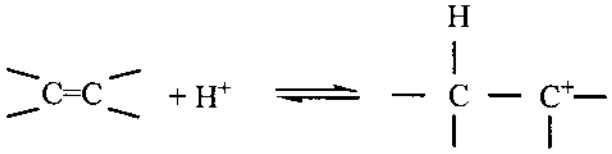
Các xúc tác sử dụng cho quá trình alkyl hoá với tác nhân rượu thường là axit Brönsted hoặc axit Lewis để làm đứt liên kết giữa nhóm alkyl và oxy:

$$ROH + H^+ \rightleftharpoons R{-}\overset{+}{O}H_2 \rightleftharpoons R^+ + H_2O$$

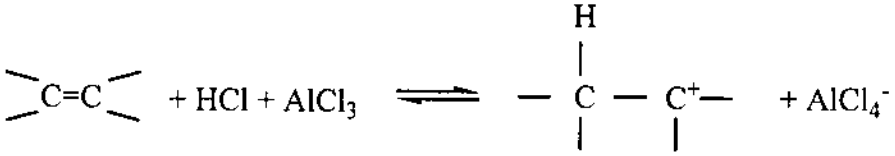
Gần đây, các xúc tác dị thể cũng đã được thử nghiệm để sản xuất một số alkylat quan trọng. Những nghiên cứu mới đây về quá trình alkyl hoá toluen với metanol sử dụng zeolit HY và ZSM-5 ở nhiệt độ khoảng 300-700°C đã cho thấy độ chọn lọc *p*-xylen đạt hơn 90%. Nếu quá trình này được chứng minh là có thể thực hiện được trong thực tế thì alkyl hoá toluen trên xúc tác zeolit chọn lọc hình dạng có thể sẽ được ứng dụng vào sản xuất công nghiệp trong tương lai.

9.1.3. Xúc tác cho quá trình alkyl hoá

Xúc tác sử dụng cho quá trình alkyl hoá thường là các axit. Với alkyl hoá đồng thể, xúc tác thường có dạng axit Brönsted như HF và H_2SO_4... Khi sử dụng các tác nhân alkyl hoá là alken, axit sẽ chuyển proton sang cho gốc hydrocacbon theo phản ứng:

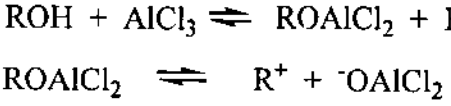


Trong trường hợp xúc tác là các axit Lewis như $AlCl_3$, một lượng nhỏ axit chứa H^+ thường phải được thêm vào hỗn hợp như là chất "đồng xúc tác" để thúc đẩy quá trình hình thành cacbocation.



Nếu rượu được sử dụng làm tác nhân alkyl hoá với sự có mặt của axit Bronsted, chúng sẽ được proton hoá và tạo nên hợp chất trung gian cacbocation.

Còn trong trường hợp xúc tác dạng axit Lewis như $AlCl_3$, trước hết chúng sẽ tạo phức với rượu và tách ra HCl. Chính phức này sẽ phân huỷ để tạo thành cacbocation.

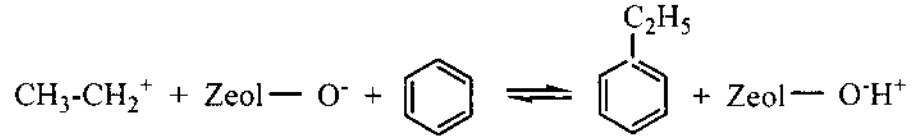


Nhược điểm của các phản ứng dạng Friedel Crafts pha lỏng đó là bản chất gây ăn mòn rất mạnh của xúc tác, đòi hỏi vật liệu làm thiết bị phản ứng phải là loại đặc biệt, chịu được ăn mòn. Thêm vào đó, sản phẩm alkyl hoá cần được tiếp tục xử lý bằng rửa kiềm và nước để loại bỏ vết $AlCl_3$ hoặc BF_3.

Các xúc tác dị thể thường được sử dụng cho quá trình alkyl hoá là Al_2O_3, Al_2O_3/SiO_2, và các zeolit. Đây là những vật liệu có chứa cả hai loại tâm axit Bronsted và Lewis, có khả năng xúc tiến quá trình tạo hợp chất trung gian cacbocation trong phản ứng alkyl hoá. Ví dụ, khi alkyl hoá benzen bằng etylen trên xúc tác zeolit, etylen hấp phụ sẽ được proton hoá ở tâm axit Brönsted trên bề mặt xúc tác tạo thành cacbocation như sau:

$$\text{Zeol}-O^{\cdot}H^{+} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2^{+} + \text{Zeol}-O^{-}$$

Bước tiếp theo, cacbocation sẽ tấn công vòng benzen tạo thành etylbenzen và trả lại proton cho zeolit.



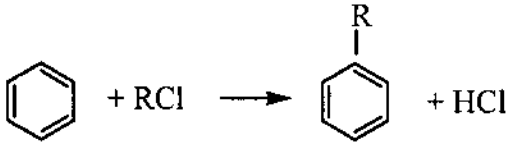
Zeolit được xem là loại xúc tác thích hợp cho phản ứng alkyl hoá hơn các dạng aluminosilicat vô định hình vì hoạt tính của chúng cao hơn và độ chọn lọc đối với một số phản ứng cũng cao hơn. Ví dụ, khi alkyl hoá phenol bằng metanol với sự có mặt của xúc tác zeolit, phần trăm sản phẩm *p*-cresol thu được lớn hơn so với khi sử dụng xúc tác SiO_2/Al_2O_3 vô định hình. Điều này được giải thích dựa trên cơ sở độ chọn lọc hình dạng và độ axit cân bằng của các zeolit này.

9.2. ALKYL HOÁ THEO NGUYÊN TỬ CACBON

Trong số các phản ứng alkyl hoá, alkyl hoá theo nguyên tử C rất có giá trị trong tổng hợp hữu cơ cũng như trong công nghiệp để sản xuất các hoá chất quan trọng, ví dụ etylbenzen, cumen, alkyl benzen mạch thẳng, alkyl amin, 2,2,4-trimetyl pentan... Hai dạng phản ứng quan trọng nhất trong công nghiệp để sản xuất ra các hợp chất này là alkyl hoá parafin và alkyl hoá hydrocacbon thơm.

9.2.1. Alkyl hoá hydrocacbon thơm

Phương trình phản ứng chung của quá trình này có dạng:



Xúc tác cho quá trình là các axit, trong đó, hoạt tính cao nhất và được dùng phổ biến nhất trong công nghiệp khi sử dụng tác nhân alkyl hoá là dẫn xuất clo, đó là clorua nhôm ($AlCl_3$). Ngoài ra, các xúc tác khác như H_2SO_4, HF cũng thường được sử dụng cho các phản ứng alkyl hoá trong pha lỏng, H_3PO_4 được sử dụng cho pha khí. Và kể từ khi người ta phát hiện ra các vật liệu rây phân tử (zeolit) không những

chỉ có tính axit đủ mạnh để thúc đẩy quá trình tạo cacbocation, mà còn có tính chọn lọc hơn các xúc tác lỏng, thì chúng bắt đầu được sử dụng rộng rãi trong các công nghệ alkyl hoá mới, tiến hành trong cả hai pha (lỏng và khí).

Tác nhân sử dụng phổ biến trong alkyl hoá hydrocacbon thơm là dẫn xuất clo và olefin. Rượu ít được sử dụng do tạo ra nước trong quá trình alkyl hoá, dẫn đến phân huỷ xúc tác $AlCl_3$.

Cơ chế của quá trình cũng bắt đầu bằng giai đoạn hình thành cacbocation.

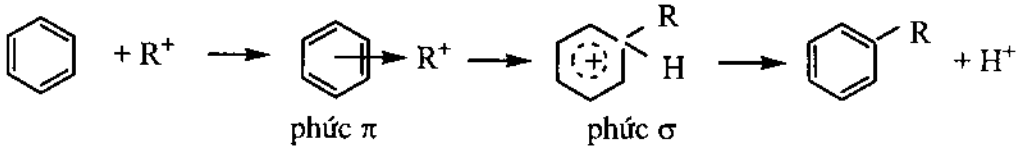
Với tác nhân alkyl hoá là dẫn xuất clo:

$$RCl + AlCl_3 \longrightarrow AlCl_4^- + R^+$$

Với tác nhân là olefin, có mặt HCl:

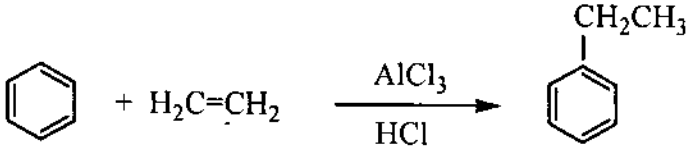
$$RCH{=}CH_2 + AlCl_3 + HCl \longrightarrow R\overset{+}{C}HCH_3 + AlCl_4^-$$

Trong giai đoạn tiếp theo, vòng hydrocacbon thơm sẽ bị cacbocation này tấn công thay thế cho một proton của nhân thơm.



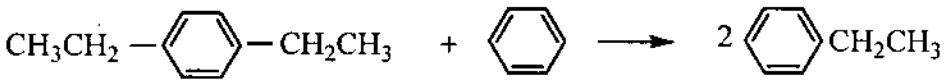
Benzen là một hydrocacbon thơm hoạt động. Dưới các điều kiện thích hợp, benzen có thể được thế bởi các tác nhân ái điện tử khác nhau. Khi đã alkyl hoá, vòng benzen trở nên hoạt hoá và các hợp chất di-, tri-, polyalkyl dễ dàng hình thành hơn. Tuy nhiên, các sản phẩm monoalkyl có thể được tạo ra với hiệu suất cao nhất bằng cách tăng tỷ lệ benzen/olefin. Benzen có thể được alkyl hoá bằng các olefin thấp như etylen, propylen, hoặc với các olefin mạch dài (C12-C14) tạo ra các alkylat cho công nghiệp chất tẩy rửa.

Etylbenzen chủ yếu được sản xuất từ quá trình alkyl hoá benzen với etylen. Cả hai loại quá trình alkyl hoá pha lỏng và pha hơi đều có thể được áp dụng. Trong công nghệ pha lỏng, xúc tác $AlCl_3$ được xúc tiến bởi HCl hoặc etylenclorua. Phản ứng alkyl hoá toả nhiệt và được tiến hành ở khoảng 150°C và 0,5 - 1 MPa.



Dietylbenzen và các alkylat cao hơn cũng được tạo thành từ quá trình alkyl hoá. Tuy nhiên, tỷ lệ benzen/etylen cao sẽ làm giảm lượng polyalkylat và việc tuần hoàn các polyalkylbenzen trở lại thiết bị phản ứng sẽ giúp làm tăng hiệu suất

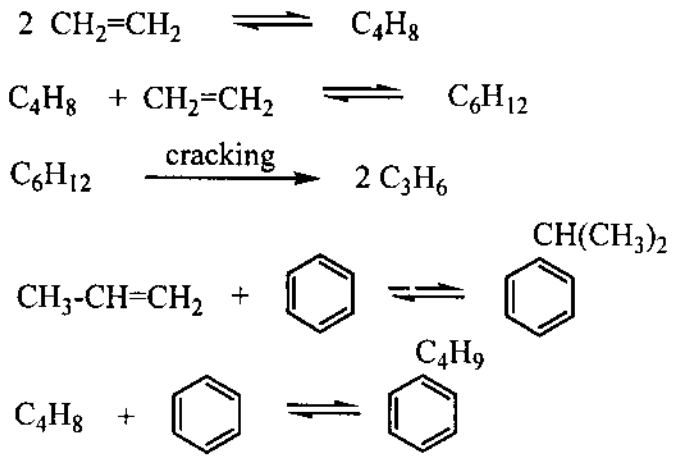
etylbenzen nhờ quá trình chuyển nhóm alkyl.



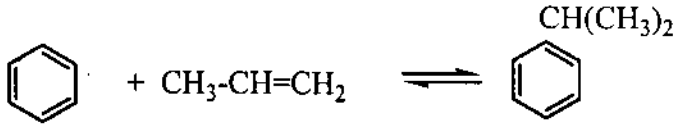
Độ chọn lọc etylbenzen cũng có thể được tăng cường nếu hạn chế độ chuyển hoá của quá trình ở mức 50%. Các quá trình công nghệ mới nhất sử dụng nồng độ xúc tác $AlCl_3$ thấp, tỷ lệ etylen/benzen rất thấp, và nhiệt độ phản ứng cao (khoảng 150°C) đã cho phép tăng độ chọn lọc etylbenzen lên đến 99%.

Gần đây, Mobil-Badger đã thiết kế thành công công nghệ alkyl hoá pha khí sử dụng xúc tác rắn, lớp đệm cố định. Xúc tác sử dụng cho quá trình là loại zeolit ZSM-5. Trong quá trình alkyl hoá benzen trên xúc tác zeolit, các phản ứng thứ cấp cũng có thể xảy ra, ví dụ cracking (zeolit cũng là một xúc tác quan trọng cho quá trình này), oligome hoá... Do đó, một số alkyl thơm thường không xuất hiện trong sản phẩm alkyl hoá kiểu Friedel Crafts nhưng lại được phát hiện thấy trong quá trình này.

Tuy nhiên các phản ứng phụ oligome hoá và cracking không xảy ra quá mạnh trong quá trình alkyl hoá benzen trên xúc tác ZSM-5. Điều này có thể được giải thích trên cơ sở không gian tương đối rộng các tâm axit Bronsted trong ZSM-5.



Cumen (isopropyl benzen) cũng có thể được sản xuất từ benzen nhờ quá trình alkyl hoá với propen, và đây cũng là phương pháp duy nhất để tổng hợp loại hợp chất này.



Phản ứng có thể tiến hành theo công nghệ pha lỏng hoặc pha khí. Trong công nghệ pha lỏng, xúc tác có thể là axit Lewis hoặc axit proton. Phản ứng diễn ra ở nhiệt độ tương đối thấp (khoảng 50°C) và áp suất khoảng 0,5 MPa. Để giảm bớt lượng polyalkylat, người ta sử dụng hỗn hợp propen/propan, hoặc tăng tỷ lệ benzen/propylen. Nếu trong thành phần hỗn hợp có một lượng nhỏ etylen thì cũng không ảnh hưởng tới phản ứng vì dưới các điều kiện alkyl hoá bằng propylen, etylen hầu như không hoạt động. Sự có mặt của các butylen cũng không gây ra vấn đề gì nghiêm trọng vì các butylbenzen có thể được tách ra ở đa' tháp chưng cất cumen. Các sản phẩm phụ chủ yếu của quá trình là *n*-propylbenzen, di-, và tri isopropyl benzen, những hợp chất có thể dễ dàng được tách khỏi nhờ quá trình chưng cất.

Trong công nghệ pha khí, SiO_2/H_3PO_4 hoặc H_3PO_4/kizengua được sử dụng làm xúc tác ở nhiệt độ khoảng 250°C và áp suất khoảng 4 MPa. Độ chọn lọc tính theo benzen có thể đạt đến 97%.

Các alkylat benzen được sử dụng với mục đích làm chất tẩy rửa là các alkylat mạch dài, ban đầu được sản xuất từ quá trình alkyl hoá benzen với tetrapropylen. Tuy nhiên, các chất tẩy rửa được sản xuất từ các alkylat này không có khả năng phân huỷ sinh học do sự phân nhánh của mạch bên. Alkyl hoá benzen bằng các alken C10-C14 (mono olefin mạch thẳng) tạo ra một hỗn hợp các alkylbenzen mạch thẳng (LAB). Bằng quá trình sunfo hoá và sau đó là quá trình trung hoà, các LAB này được chuyển hoá thành dạng alkylbenzen sunfonat mạch thẳng là các chất tẩy rửa có khả năng phân huỷ sinh học. Các alken mạch thẳng sử dụng cho quá trình alkyl hoá benzen được tạo ra từ quá trình dehydro hoá *n*-alkan chiết từ các phân đoạn kerosen, cracking sáp, dehydroclo hoá các *n*-alkan chứa một clo, hoặc từ quá trình oligome hoá etylen với xúc tác Ziegler.

Quá trình alkyl hoá có thể thực hiện trong pha lỏng với xúc tác HF ở nhiệt độ khoảng 70°C. Các xúc tác khác như HBF_4 hoặc $AlCl_3$ cũng có thể được sử dụng. Với sự có mặt của các xúc tác axit chứa proton, cacbocation được tạo thành và isome hoá liên kết đôi có thể xảy ra. Tuỳ thuộc vào vị trí của liên kết đôi trong olefin làm tác nhân alkyl hoá, benzen có thể định vị ở bất kỳ vị trí nào trên chuỗi mạch dài olefin.

Trong công nghệ pha khí (UOP), quá trình alkyl hoá được kết hợp với quá trình dehydro hoá *n*-alkan. Các mono olefin (C10-C15) cùng với một số *n*-parafin từ phân xưởng dehydro hoá được dẫn vào thiết bị phản ứng alkyl hoá cùng với benzen, với sự có mặt của xúc tác HF. Benzen dư, *n*-alkan không phản ứng, xúc tác HF, alkyl benzen mạch thẳng và alkylat mạch dài được phân tách nhờ tháp chưng phân đoạn. Alkylbenzen mạch thẳng được tạo ra theo phương pháp này có hàm lượng olefin thấp và khoảng chưng cất hẹp. Các alkylbenzen sunfonat là một trong số các chất tẩy rửa anion quan trọng nhất, chiếm khoảng 50% tổng nhu cầu chất tẩy rửa anion.

9.2.2. Alkyl hoá parafin

Quá trình này được ứng dụng để sản xuất các nhiên liệu chỉ số octan cao cho các động cơ nên có ý nghĩa lớn trong công nghệ chế biến nhiên liệu.

Phản ứng chung của quá trình có dạng:

$$RH + CH_2{=}CHR' \rightleftharpoons RR'CHCH_3$$

Đây là một quá trình toả nhiệt và thuận nghịch, với phản ứng nghịch là cracking hydrocacbon. Vì vậy, ở nhiệt độ thấp (<100°C), phản ứng gần như không thuận nghịch mà thuận lợi cho quá trình alkyl hoá.

Nguyên liệu cho quá trình này là các isoparafin và olefin mạch thẳng, và sản phẩm tạo thành là hỗn hợp các đồng phân.

Alkyl hoá isoparafin bằng các olefin nhẹ thường được ứng dụng để sản xuất alkylat mạch nhánh dài có trị số octan cao và được dùng làm hỗn hợp pha trộn xăng để nâng cao trị số octan. Ứng dụng điển hình nhất là quá trình alkyl hoá isobutan bằng isobuten tạo ra 2,2,4-trimetyl pentan. Hợp chất này được sử dụng như một chất chuẩn để đánh giá trị số octan của các loại xăng khác nhau. Trị số octan nghiên cứu (RON) của hợp chất này được quy định là 100 và với *n*-heptan là 0. Bằng cách trộn lẫn hai hợp chất này với những tỷ lệ khác nhau, có thể xác định được trị số octan của mẫu xăng.

Các xúc tác được sử dụng cho quá trình này thường là axit sunfuric và axit hydrofloric khan.

Giai đoạn đầu tiên của quá trình alkyl hoá là phản ứng cộng proton vào olefin, tạo thành cacbocation. Khi isobuten được sử dụng làm tác nhân alkyl hoá, cacbocation tạo thành là *t*-butyl.

$$CH_2{=}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{-}CH_3 + H^+ \longrightarrow (CH_3)_3C^+$$

Cacbocation *t*-butyl sau đó sẽ kết hợp với một phân tử isobuten khác tạo thành cacbocation mới.

$$(CH_3)_3C^+ + CH_2{=}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{-}CH_3 \longrightarrow (CH_3)_3C{-}CH_2{-}C^+(CH_3)_2$$

Cacbocation mới này sẽ tách của isobutan một ion hydrit tạo thành 2,2,4-trimetyl pentan và cacbocation *t*-butyl.

$$(CH_3)_3C{-}CH_2{-}C^+(CH_3)_2 + (CH_3)_3CH \longrightarrow (CH_3)_3C{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2 + (CH_3)_3C^+$$

Cacbocation mới tạo thành ở giai đoạn cuối cùng lại kết hợp với một phân tử isobuten, cứ như thế cho đến khi toàn bộ isobuten trong hỗn hợp phản ứng được tiêu thụ hết.

Người ta cũng có thể sử dụng 1-buten, 2-buten hoặc hỗn hợp cả hai để alkyl hoá isobutan tạo ra alkylat có chất lượng octan cao. HF hoặc H_2SO_4 đều có thể sử dụng làm xúc tác cho phản ứng. Tương tự như alkyl hoá isobutan bằng isobuten hay propen, các phản ứng của *n*-buten cũng xảy ra theo cơ chế tạo hợp chất trung gian ion cacboni. Trong trường hợp của 1-buten, sản phẩm chính là 2,2-dimetylhexan, còn với 2-buten, sản phẩm chính là 2,2,3-trimetylpentan.

Alkyl hoá isobutan bằng các olefin nhẹ thường được tiến hành ở nhiệt độ thấp (khoảng 60°C), áp suất đủ lớn để duy trì các chất phản ứng ở pha lỏng, tỷ lệ isobutan/olefin cao để cải thiện hiệu suất cũng như trị số octan của sản phẩm alkylat. Điều kiện tiến hành phản ứng alkyl hoá với xúc tác H_2SO_4 và HF được đưa ra trong bảng 9.1.

Bảng 9.1. Điều kiện phản ứng alkyl hóa parafin sử dụng xúc tác H_2SO_4 và HF

Điều kiện quá trình	H_2SO_4	HF
Nhiệt độ (°C)	2 ÷ 16	16 ÷ 52
Tỷ lệ isobutan/olefin	3 ÷ 12	3 ÷ 12
Thời gian tiếp xúc (phút)	20 ÷ 30	8 ÷ 20
Lực axit (% KL)	88 ÷ 95	80 ÷ 95
Axit trong nhũ tương (% TT)	40 ÷ 60	25 ÷ 80

9.3. CÁC QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT CÔNG NGHIỆP

9.3.1. Alkyl hoá benzen bằng etylen sản xuất etylbenzen

9.3.1.1. Đặc trưng chung của quá trình alkyl hoá benzen bằng etylen

Tổng hợp etylbenzen bằng phương pháp alkyl hoá là một quá trình thuận nghịch toả nhiệt ($\Delta H = -114$ kJ/mol). Quá trình sẽ xảy ra thuận lợi ở điều kiện áp suất cao và nhiệt độ thấp. Tuy nhiên, dưới 600°C, cân bằng phản ứng đã dịch chuyển xa sang phải. Cùng với phản ứng chính, một số phản ứng phụ cũng xảy ra đồng thời, như alkyl hoá nối tiếp tạo sản phẩm polyetylbenzen, tách nhóm alkyl, phân bố lại và isome hoá.

Ở áp suất khí quyển, alkyl hoá benzen có thể thực hiện ở 500°C. Tuy nhiên, để hạn chế các sản phẩm phụ, quá trình thường tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn và có thể

dưới áp suất. Để thúc đẩy quá trình chuyển hoá, các hệ xúc tác thường được sử dụng. Để nâng cao hiệu suất sản phẩm chính, hạn chế sự hình thành các dẫn xuất polyalkyl, người ta sử dụng lượng dư benzen trong vùng phản ứng. Phần polyalkylbenzen sẽ được tách và đưa đi chuyển hoá chuyển nhóm alkyl. Phản ứng chuyển nhóm alkyl này cũng diễn ra ở điều kiện tương tự như quá trình alkyl hoá, và tùy thuộc loại xúc tác sử dụng, có thể tiến hành ngay trong thiết bị phản ứng chính hay ở thiết bị riêng.

9.3.1.2. Các quá trình sản xuất công nghiệp

Trên quy mô công nghiệp, có hai phương pháp tổng hợp chính sử dụng các xúc tác axit, đó là:

- Công nghệ pha lỏng hoặc hỗn hợp, với hai loại xúc tác: dạng huyền phù hoặc trong pha phân tán (axit Lewis $AlCl_3$), dạng xúc tác axit rắn mang trên chất mang (oxy silic-oxyt nhôm, H_3PO_4/kizengua, BF_3/Al_2O_3 biến tính).
- Công nghệ pha khí: mới được phát triển gần đây, sử dụng xúc tác rây phân tử.

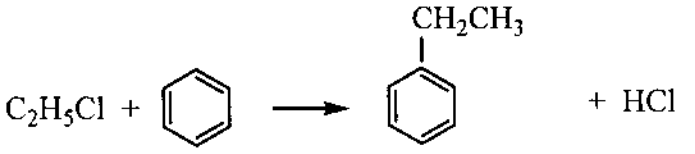
a) Công nghệ alkyl hoá pha lỏng

● **Các quá trình sử dụng xúc tác $AlCl_3$**

Các quá trình này sản xuất khoảng 85% sản lượng etylbenzen trên thế giới.

- Điều kiện vận hành:

Axit Lewis chủ yếu dùng trong công nghiệp để tổng hợp etylbenzen là hệ $AlCl_3$/HCl. Thực tế, chỉ cần một lượng nhỏ axit clohydric để hoạt hoá $AlCl_3$. Do đó, để giảm nguy cơ ăn mòn thiết bị, người ta thường sử dụng chất khơi mào là etylenclorua, theo cơ chế phản ứng như sau:



Trên thực tế, các hệ xúc tác được chuẩn bị ở dạng phức "đỏ", ít hoà tan trong các hydrocacbon, chứa 25 ÷ 30% KL $AlCl_3$ đã được hoạt hoá, kết hợp với 45 ÷ 50% KL benzen/etylbenzen và khoảng 25% các hydrocacbon phân tử lượng lớn. Vì khối lượng riêng lớn nên hệ xúc tác lắng xuống đáy thiết bị phản ứng. Phức xúc tác này có tính ăn mòn cao nên thiết bị phản ứng phải được lót một lớp vật liệu chịu ăn mòn hoặc thành thiết bị phải làm bằng thuỷ tinh.

Thế hệ công nghệ đầu tiên vận hành ở điều kiện áp suất 0,15 MPa, nhiệt độ 80 ÷ 110°C. Thế hệ công nghệ thứ hai tiến hành ở điều kiện áp suất cao hơn, khoảng 1 MPa và nhiệt độ cao (160 ÷ 180°C) để có thể thu hồi nhiệt giải phóng ra từ phản

ứng và giảm lượng xúc tác tiêu thụ. Trong trường hợp thứ nhất, phần trên của thiết bị phản ứng làm việc ở nhiệt độ sôi và nhiệt sinh ra được tách đi nhờ quá trình bốc hơi benzen. Benzen sau đó được ngưng tụ trong thiết bị sản xuất hơi áp suất thấp. Trong trường hợp thứ hai, quá trình trao đổi nhiệt này diễn ra trực tiếp trong pha lỏng của dòng sản phẩm lấy ra cạnh tháp, được đưa qua thiết bị trao đổi nhiệt và tuần hoàn trở lại.

Thành phần của dòng sản phẩm phụ thuộc vào tỷ lệ mol benzen/etylen trong nguyên liệu. Người ta xác định được rằng, điều kiện tối ưu cho hệ thống đạt được khi tỷ lệ này dao động từ 2 đến 2,5. Khi đó, alkylat có thành phần: 41 ÷ 43% etylbenzen, 38 ÷ 40% benzen, 12 ÷ 14% dietylbenzen, 2-3% trietylbenzen, 1,5 ÷ 2% polyetylbenzen, 1,5 ÷ 2% các loại khác.

Polyetylbenzen có thể tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng để tham gia vào quá trình chuyển nhóm alkyl. Phản ứng này có thể thực hiện cùng lúc với phản ứng alkyl hoá chính, bởi vì $AlCl_3$ có ưu điểm là có khả năng hoạt hoá cả hai loại quá trình này.

- Công nghệ:

Các công nghệ đầu tiên cho đến nay vẫn còn được sử dụng trong một số nhà máy nhỏ đó là Dow, Hüls, IG-Farben, Koppers, Scientific Design, Shell, Union Carbide-Cosden-Badger,... Thế hệ công nghệ thứ hai gồm có BASF, CdF-Chimie-Technip, Dow và Monsanto-Lummus.

Sự khác biệt giữa các công nghệ này chủ yếu gắn liền với việc sử dụng các hệ xúc tác, phân xưởng xử lý các alkylat, đặc biệt là tách $AlCl_3$ dư... Hình 9.1. là sơ đồ nguyên lý chung của một hệ thống alkyl hoá benzen bằng etylen. Về nguyên tắc, hệ thống gồm 4 phần chính sau:

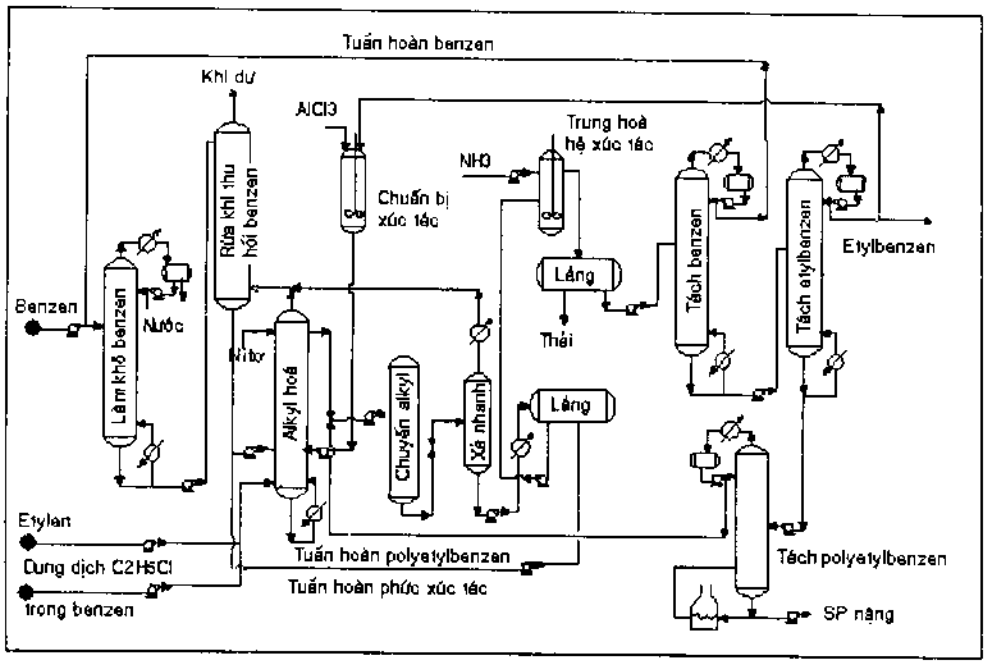
- Làm khô benzen: bằng phương pháp chưng đẳng phí (phù hợp hơn cả là chưng dị đẳng phí), hoặc sử dụng vật liệu rây phân tử. Để thu được benzen có hàm lượng nước thấp hơn 30 ppm, tháp chưng phải có tối thiểu 15 đĩa.

- Tổng hợp: diễn ra trong thiết bị phản ứng có lót trong bằng gạch chịu ăn mòn. Với thiết bị phản ứng có đường kính 2,6 ÷ 2,7 m, cao 12 m, phân xưởng có khả năng sản xuất tối đa 150 nghìn tấn etylbenzen/năm. Nguyên liệu etylen được nén tới áp suất yêu cầu, đưa vào từ đáy tháp. Tách nhiệt phản ứng bằng tuần hoàn pha lỏng làm lạnh ngoài hoặc bay hơi benzen. Quá trình chuyển nhóm alkyl của các polyetylbenzen có thể diễn ra trong tháp akyl hoá hoặc một tháp khác riêng làm việc ở 100°C.

- Xử lý alkylat: Bằng kỹ thuật xả khí dưới áp suất và làm mát xuống 35-40°C, hai pha sẽ được phân lớp và lắng tách riêng. Phần nặng chứa phức xúc tác ở nhiệt độ cao hơn được tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng. Phần nhẹ chứa một phần phức xúc

tác hoà tan được xử lý bằng nước, kiềm hoặc amoniac, đảm bảo etylbenzen tạo thành không chứa các hợp chất có clo và phải đạt yêu cầu kỹ thuật đối với nguyên liệu dehydro hoá sản xuất styren.

- Tách các cấu tử alkylat: bằng chưng cất trong dãy 3 tháp để tách riêng benzen, etylbenzen và các polyetylbenzen.



Hình 9.1. Alkyl hoá pha lỏng benzen, với xúc tác $AlCl_3$ sản xuất etylbenzen

- **Các quá trình sử dụng xúc tác rắn mang trên chất mang**

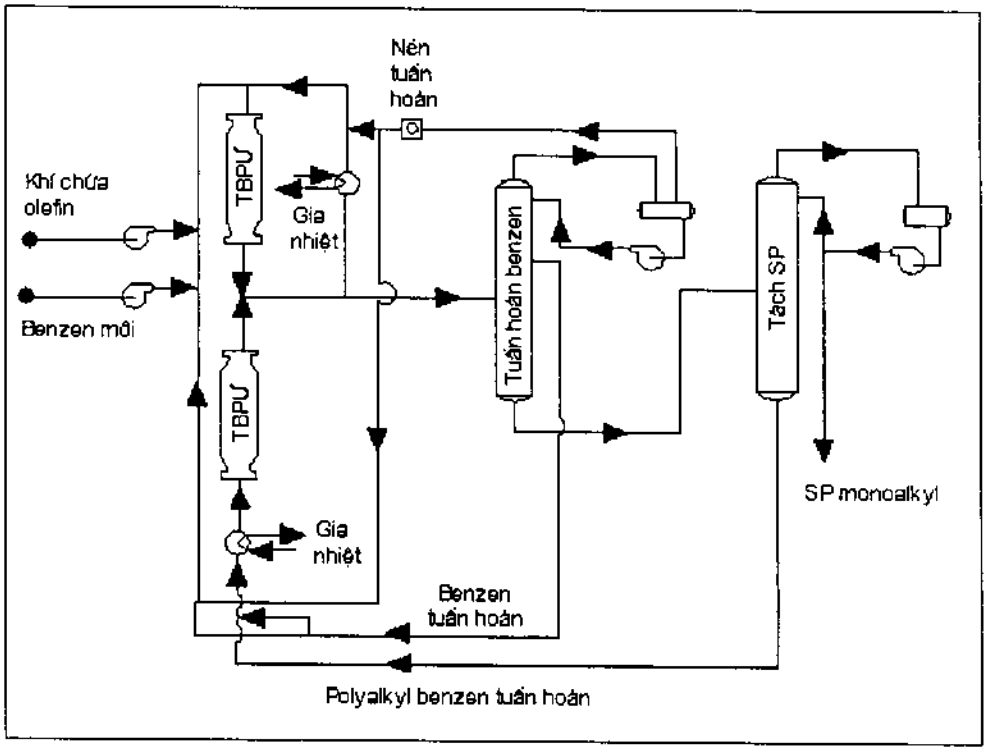
Về cơ bản, các quá trình này đều sử dụng công nghệ tương tự Alkar UOP được công nghiệp hoá từ năm 1958. Công nghệ này sử dụng khí cracking với hàm lượng etylen thấp (8 ÷ 10% TT), xúc tác BF_3/Al_2O_3 hạn chế tối đa sự ăn mòn vì không hình thành nên dạng axit chứa proton. Độ chuyển hoá một lần của quá trình duy trì ở mức 25 ÷ 30%. Hiện nay, công nghệ này đang cung cấp khoảng gần 1 triệu tấn etylbenzen/năm. Hình 9.2 minh hoạ sơ đồ công nghệ alkyl hoá pha lỏng Akar UOP.

Vì loại xúc tác sử dụng trong công nghệ này không cho phép tiến hành alkyl hoá và chuyển nhóm alkyl đồng thời nên có hai loại thiết bị được sử dụng cho hai quá trình:

- Alkyl hoá: tiến hành trong thiết bị đoạn nhiệt, nhiệt độ dòng vào 120 ÷ 150°C, dòng ra 170 ÷ 180°C, áp suất 3,5 MPa, đệm xúc tác cố định Al_2O_3. Xúc tác BF_3 được đưa vào cùng dòng nguyên liệu benzen. Cơ chế làm việc của xúc tác:

$$Al_2O_3 + 3BF_3 \rightarrow 2AlF_3 + (BOF)_3 \text{ (bay hơi)}$$

▪ Chuyển nhóm alkyl: tiến hành trong thiết bị đoạn nhiệt, ở nhiệt độ khoảng 200 ÷ 210°C, áp suất 3,5 MPa.



Hình 9.2. Công nghệ alkyl hoá pha lỏng Alkar UOP sản xuất etylbenzen

b) Công nghệ alkyl hoá pha hơi

● **Các loại xúc tác cho quá trình**

Trong công nghệ này, có ba loại xúc tác đã từng được sử dụng, và mỗi loại thể hiện những đặc điểm khác nhau và yêu cầu điều kiện vận hành khác nhau.

▪ Thế hệ xúc tác đầu tiên sử dụng là trên cơ sở Al_2O_3, sử dụng công nghệ Koppers từ những năm Chiến tranh thế giới thứ hai. Điều kiện vận hành của hệ thống là 310°C, 6 ÷ 6,5 MPa, không cho phép alkyl hoá và chuyển nhóm alkyl tiến hành đồng thời.

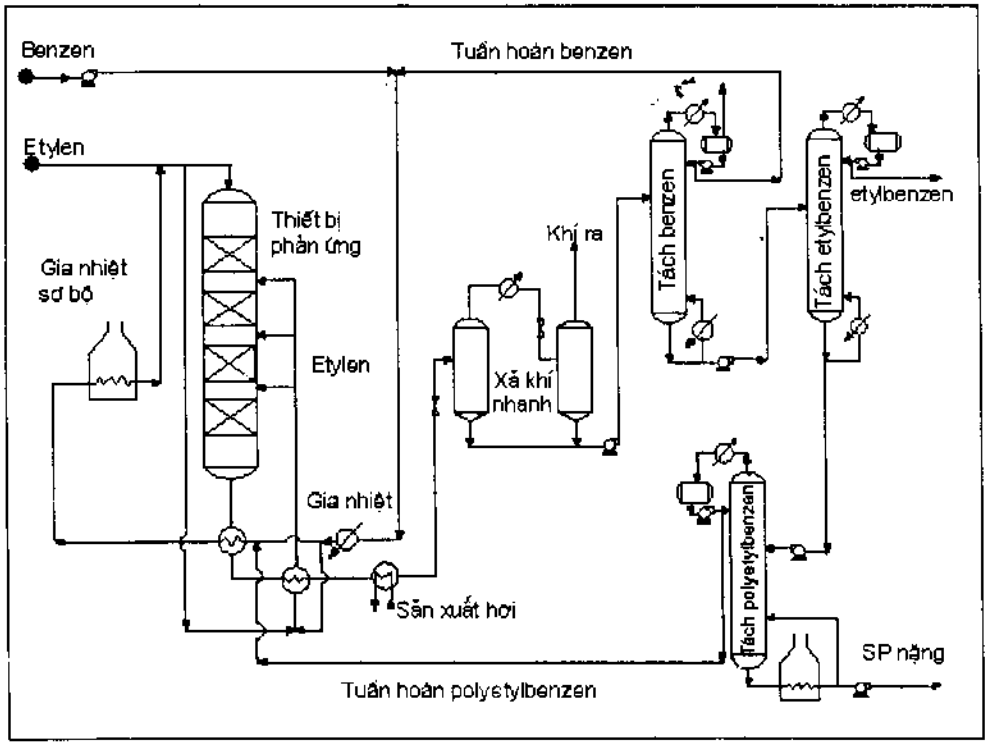
▪ Đến những năm 1960, EI Paso sử dụng hệ xúc tác H_3PO_4/kizengua, làm việc ở 325°C, 6 MPa, có khả năng xúc tiến cho cả quá trình alkyl hoá và chuyển nhóm alkyl. Tuy nhiên xúc tác mất hoạt tính nhanh do quá trình cracking và tạo cốc.

▪ Từ năm 1980, Union Carbide và Mobil đã nghiên cứu và áp dụng thành công

xúc tác zeolit cho các quá trình alkyl hoá công nghiệp. Công nghệ Mobil-Badger sử dụng xúc tác ZSM-5 (rây phân tử), tiến hành ở 400 ÷ 450°C, áp suất trung bình, không gây ăn mòn đáng kể.

- **Công nghệ Mobil-Badger**

Sơ đồ nguyên lý của công nghệ này được mô tả trên hình 9.3.



Hình 9.3. Công nghệ alkyl hoá pha hơi Mobil-Badger sản xuất etylbenzen

Sơ đồ gồm hai phần chính:

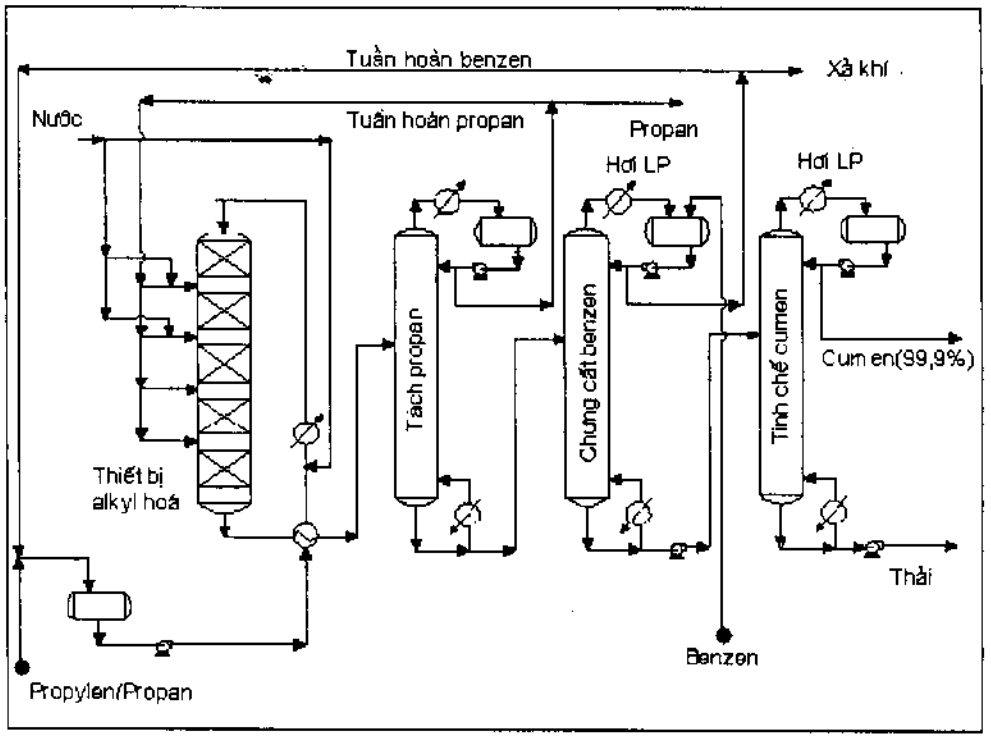
- Tổng hợp: Hỗn hợp benzen mới và benzen tuần hoàn cùng với polyetylbenzen tuần hoàn trở lại được đưa vào thiết bị phản ứng từ phía trên đỉnh tháp. Nguyên liệu này đã được gia nhiệt nhờ trao đổi nhiệt với dòng sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng, sau đó được hoá hơi trong lò gia nhiệt. Lúc này, một phần etylen được trộn cùng dòng nguyên liệu. Thiết bị phản ứng có chứa một vài lớp đệm rây phân tử (thường là 4), giữa chúng, các dòng etylen và benzen lạnh được dẫn vào để kiểm soát nhiệt độ vùng phản ứng do bản chất toả nhiệt của quá trình alky hoá.

▪ Xử lý dòng sản phẩm: theo phương pháp chưng phân đoạn trong một loạt các tháp. Tháp thứ nhất tách benzen và các sản phẩm nhẹ ở đỉnh. Tháp thứ hai tách các hợp chất C7 ở đỉnh và C8 ở đáy. Hai tháp chưng tiếp theo được sử dụng để phân tách các hợp chất C8, tách etylbenzen và tuần hoàn polyetylbenzen trở lại thiết bị phản ứng.

9.3.2. Alkyl hoá benzen sản xuất cumen

Trong công nghiệp, có rất nhiều kỹ thuật khác nhau được sử dụng để thực hiện phản ứng alkyl hoá sản xuất cumen. Tuy nhiên chúng đều tuân theo những nguyên tắc tương tự như đối với quá trình alkyl hoá sản xuất etylbenzen. Các công nghệ này sử dụng các loại xúc tác sau:

- $AlCl_3$, tiến hành ở 10 ÷ 95°C.
- H_3PO_4 có hoặc không có chất xúc tiến mang trên chất mang rắn.
- Bentonit, được hoạt hoá axit, cho phép tiến hành phản ứng ở 70 ÷ 105°C.
- Aluminosilicat, sử dụng ở dạng tương tự xúc tác cracking, làm việc ở 200°C.



Hình 9.4. Công nghệ UOP alkyl hoábenzen bằng propylen sản xuất cumen

Với quy mô công nghiệp, axit photphoric là loại xúc tác chủ yếu được sử dụng trong quá trình tổng hợp cumen. Trong các nhà máy sử dụng công nghệ này, các tác nhân phản ứng được lưu chuyển hoặc từ trên xuống dưới (kỹ thuật cũ) hoặc từ dưới lên trên (kỹ thuật mới). Nguyên liệu propylen có độ tinh khiết 92% KL được bổ sung thêm propan tuần hoàn để tạo thành hỗn hợp với tỷ lệ mol 1/1 ở dòng vào thiết bị phản ứng. Tại đây, benzen mới và tuần hoàn cũng được trộn cùng hỗn hợp nguyên liệu sao cho tỷ lệ mol benzen/propylen từ 8/1 ÷ 10/1 để hạn chế sự hình thành các polyalkyl benzen và các polyme.

Hỗn hợp nguyên liệu được gia nhiệt và dẫn vào đỉnh thiết bị phản ứng có chứa các lớp đệm xúc tác H_3PO_4/kizengua được xúc tiến bằng BF_3 (theo công nghệ UOP) làm việc ở 190 ÷ 200°C và 3,5 ÷ 4 MPa (hình 9.4).

Tốc độ LHSV tính theo benzen là 1,5. Propan có chứa một lượng nhỏ nước (300 ppm) được dẫn vào giữa các lớp đệm xúc tác để kiểm soát nhiệt phản ứng. Sản phẩm phản ứng sau khi được lọc, propan được phân tách trong thiết bị khử propan và tuần hoàn một phần trở lại thiết bị phản ứng. Benzen dư và cumen có độ tinh khiết 99% KL được thu hồi trong các tháp chưng cất 30 đĩa. Cumen sản phẩm sẽ có chứa khoảng 1200 ppm tạp chất (0,02% etylbenzen, 0,05% *n*-propylbenzen, 0,05% butylbenzen). Hiệu suất quá trình tính theo benzen là 96 ÷ 97%, và tính theo propylen là 91 ÷ 92%.

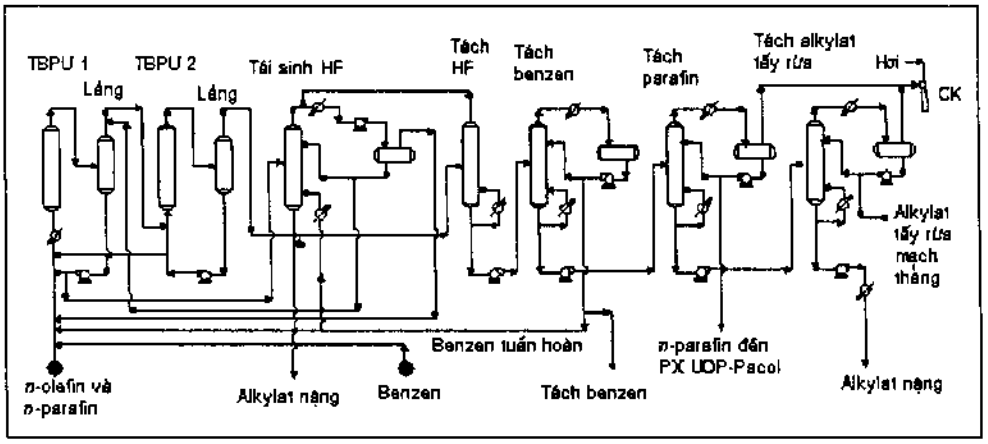
9.3.3. Alkyl hoá benzen sản xuất alkylbenzen mạch thẳng (LAB)

Để sản xuất chất tẩy rửa mềm (loại LAB), nguyên liệu đầu thường là các parafin mạch thẳng C12 ÷ C16 và benzen. Tuy nhiên, đầu tiên phải xử lý *n*-parafin thành dạng hoạt động cho quá trình alkyl hoá. Có hai phương pháp thường được sử dụng trong công nghiệp:

- Clo hoá parafin, sử dụng chúng làm tác nhân cho quá trình alkyl hoá có mặt xúc tác $AlCl_3$.
- Dehydro hoá có xúc tác các parafin thành olefin và sử dụng chúng cho quá trình alkyl hoá tiếp theo, với sự có mặt của xúc tác HF.

Trong công nghiệp, phương pháp thứ hai được chuộng hơn cả vì tính ưu việt về kinh tế của nó. Người ta cũng có thể sử dụng dạng α-olefin hình thành từ quá trình oligome hoá etylen làm tác nhân alkyl hoá, nhưng phương pháp này hiếm khi được áp dụng trong công nghiệp vì giá thành nguyên liệu cao.

Hình 9.5 minh hoạ một công nghệ điển hình của UOP sản xuất chất tẩy rửa theo phương pháp alkyl hoá.



Hình 9.5. Công nghệ alkyl hoá UOP sản xuất alkylat tẩy rửa sử dụng xúc tác HF

Công nghệ này kết hợp hai quá trình dehydro hoá *n*-parafin và alkyl hoá benzen. Các mono olefin hình thành từ phân xưởng dehydro hoá được đưa vào thiết bị alkyl hoá lớp xúc tác rắn cố định. Các quá trình cũ sử dụng xúc tác là HF và tiến hành trong pha lỏng ở nhiệt độ khoảng 40 ÷ 70°C. Các parafin không tham gia phản ứng được tuần hoàn trở lại phân xưởng dehydro hoá. Sản phẩm chính của quá trình alkyl hoá là alkylat mạch thẳng và một lượng nhỏ alkylat phân tử lượng lớn tạo thành từ quá trình alkyl hoá diolefin. Loại sản phẩm phụ này cũng có thể được thu hồi và sử dụng làm các chất tẩy rửa đặc biệt cho công nghiệp dầu bôi trơn. Alkylat mạch thẳng được chuyển sang phân xưởng sunfo hoá bằng SO_3, và sau khi trung hoà bằng NaOH, sản phẩm thu được là alkylbenzen sunfonat mạch thẳng, chất hoạt động chính trong thành phần chất tẩy rửa.

Chương 10

TỔNG HỢP OXO VÀ CACBONYL HOÁ

10.1. GIỚI THIỆU CHUNG

Tổng hợp Oxo và cacbonyl hoá là quá trình phản ứng của các hợp chất hữu cơ với mono oxytcacbon có mặt tác nhân nucleophil và xúc tác thích hợp để tạo ra các sản phẩm như aldehyt, axit cacboxylic, este, xeton... Tính linh hoạt của loại phản ứng này đã dẫn đến rất nhiều những ứng dụng công nghiệp quan trọng. Nhiều phản ứng trong số này còn có tên riêng.

Các quá trình quan trọng nhất phải kể đến, đó là:

- Tổng hợp Oxo (hay hydroformyl hoá): sản lượng 5 triệu tấn/năm

$$R\text{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow{[Co,\ Rh]} R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHO$$

- Cacbonyl hoá olefin (hay hydrocacboxyl hoá): sản lượng 50 nghìn tấn/năm

$$R\text{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2O \xrightarrow{[Co,\ Ni]} R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

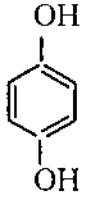
Cacbonyl hoá oxy hoá etylen:

$$CH_2{=}CH_2 + CO + 1/2O_2 \xrightarrow{[Pd,\ Cu} CH_2{=}CH\text{-}COOH$$

- Cacbonyl hoá axetylen (phản ứng Reppe):

$$HC{\equiv}CH + CO + H_2O \xrightarrow{Ni} CH_2{=}CH\text{-}COOH$$

$$2\,HC{\equiv}CH + 3CO + H_2O \xrightarrow{[Co,\ Ru\text{-}Rh]}$$



$$+ CO_2$$

- Cacbonyl hoá metanol:

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{[Co,\ Rh]} CH_3COOH$$

- Đồng đẳng hoá metanol:

$$CH_3OH + CO + 2\,H_2 \xrightarrow{[Co,\ Rh]} CH_3CH_2OH + H_2O$$

- Đồng đẳng hoá formaldehyt:

$$HCHO + CO + 2H_2 \xrightarrow{[Ru]} HOCH_2CHO \xrightarrow{+H_2} HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$$

- Chuyển hoá khí tổng hợp thành etylenglycol:

$$2CO + 3H_2 \xrightarrow{[Rh, Ru]} HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$$

- Hydrocacbonyl hoá propen (Reppe):

$$2CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + 2CO + 4H_2 \xrightarrow[+R_3N]{[Fe(CO)_5]} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + CH_3\text{-}\underset{\underset{CH_2\text{-}OH}{|}}{CH}\text{-}CH_3$$

Quá trình cacbonyl hoá thường được xúc tác trong pha lỏng bởi các phức kim loại chuyển tiếp. Các phức cacbonyl truyền thống của niken, coban được sử dụng như là những xúc tác đồng thể. Các công nghệ hiện đại sử dụng các phức của rodi và đôi khi là rutheni.

Trong số tất cả các quá trình kể trên, phản ứng Oxo là quan trọng nhất. Quá trình cacbonyl hoá metanol sử dụng xúc tác rodi iodua chiếm vị trí thứ hai. Đây là quá trình tương đối mới nhưng người ta hy vọng rằng quá trình này sẽ nhanh chóng chiếm một vị trí quan trọng trong công nghiệp sản xuất axit axetic trong tương lai. Các quá trình khác được áp dụng trong công nghiệp với quy mô nhỏ hơn hoặc mới chỉ ở giai đoạn thử nghiệm. Trong những năm 1970 và đầu 1980, khi giá dầu thô lên cao, các phản ứng dạng đồng đẳng hoá metanol và tổng hợp glycol cũng đã từng thu hút được nhiều sự quan tâm chú ý của các nhà sản xuất công nghiệp.

10.2. QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP OXO

10.2.1. Sơ lược về quá trình hydroformyl hoá (tổng hợp Oxo)

Tổng hợp Oxo hay hydroformyl hoá là phản ứng của một olefin với cacbon mono oxyt và hydro. Bản chất của quá trình là cộng hợp hydro và nhóm formyl (-CHO) vào liên kết đôi của olefin khi hydrocacbon này được xử lý bằng hỗn hợp CO và H_2 có mặt xúc tác coban. Với olefin bất đối xứng, phản ứng sẽ dẫn đến sự hình thành hai aldehyt và có thể được hydro hoá tiếp tạo rượu tương ứng. Đây là một trong những quá trình xúc tác đồng thể quan trọng nhất hiện nay với khoảng 5 triệu tấn sản phẩm Oxo được sản xuất hàng năm.

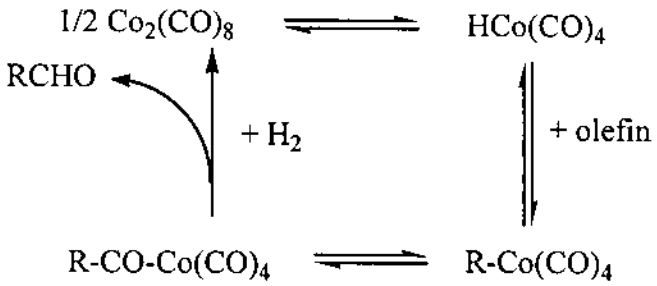
Hydroformyl hoá là quá trình xúc tác đồng thể sử dụng phức phối trí của coban với olefin. Chất đầu tạo ra xúc tác là muối coban được chuyển hoá ngay tại chỗ, với sự có mặt của CO và hydro tạo thành các dạng hoạt tính coban tetracacbonyl hydrit cân bằng với coban tricacbonyl hydrit. Dạng coban tricacbonyl hydrit có vị trí phối trí trống, có khả năng tạo phức với olefin. Olefin tham gia chuyển hoá hoá học với

dạng hợp chất này và tạo thành hai đồng phân aldehyt, với tỷ lệ dạng mạch thẳng lớn gấp 4 lần mạch nhánh. Trong trường hợp nguyên liệu là propylen, hai sản phẩm thu được là butyraldehyt và isobutylaldehyt.

10.2.2. Cơ chế xúc tác cho phản ứng hydroformyl hoá của cacbonyl coban

Cacbonyl coban là xúc tác đầu tiên được sử dụng cho quá trình hydroformyl hoá. Cơ chế phản ứng đã được rất nhiều nhà khoa học nghiên cứu và cho đến nay, chuỗi phản ứng chung đã hoàn toàn rõ ràng. Tuy nhiên, một số chi tiết trong cơ chế phản ứng vẫn còn gây tranh luận.

Cơ sở của các cuộc tranh luận là ở cơ chế do Heck và Breslow đề xuất đầu những năm 1960, gồm các bước cơ bản: hình thành phức alkyl R-Co$(CO)_4$, phức axyl R-CO-Co$(CO)_4$, và cuối cùng là aldehyt R-CHO. Chuỗi phản ứng này xuất phát từ các thí nghiệm tỷ lượng, trong đó, số lượng mol olefin và số lượng mol tetracacbonyl hydrit coban bằng nhau được trộn lẫn trong môi trường CO.



Các quá trình hydroformyl hoá công nghiệp sử dụng xúc tác coban thường được tiến hành ở nhiệt độ cao và áp suất cao. Do đó, người ta vẫn chưa chắc chắn liệu các kết quả của các thí nghiệm tỷ lượng có thể xảy ra tương tự trong điều kiện áp suất cao hay không. Tuy nhiên, phổ hồng ngoại với các cuvet chịu áp suất đã hoàn toàn khẳng định cơ chế của Heck và Breslow. Do tính chất quan trọng của quá trình tổng hợp Oxo, cơ chế của nó đã được đề xuất chi tiết hơn.

Trong giai đoạn đầu tiên, dicoban octacacbonyl hoặc các muối coban khác được chuyển hoá thành tetra cacbonyl hydrit coban, là chất mang hoạt tính xúc tác.

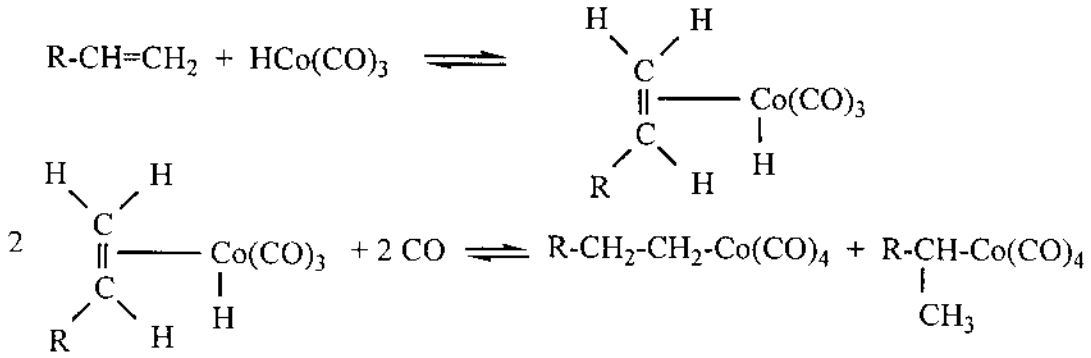
$$Co_2(CO)_8 + H_2 \rightleftharpoons 2\,HCo(CO)_4$$

$$2\,Co(OOC\text{-}R)_2 + 3\,H_2 + 8\,CO \rightleftharpoons 2\,HCo(CO)_4 + 4\,RCOOH$$

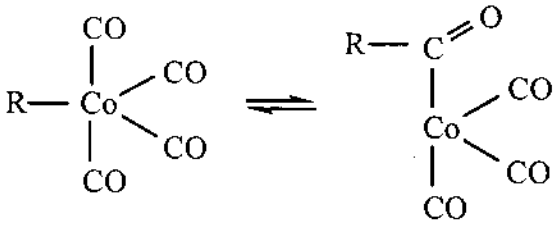
Dạng tetracacbonylhydrit coban ở trạng thái cân bằng với tricacbonyl hydrit coban.

$$HCo(CO)_4 \rightleftharpoons HCo(CO)_3 + CO$$

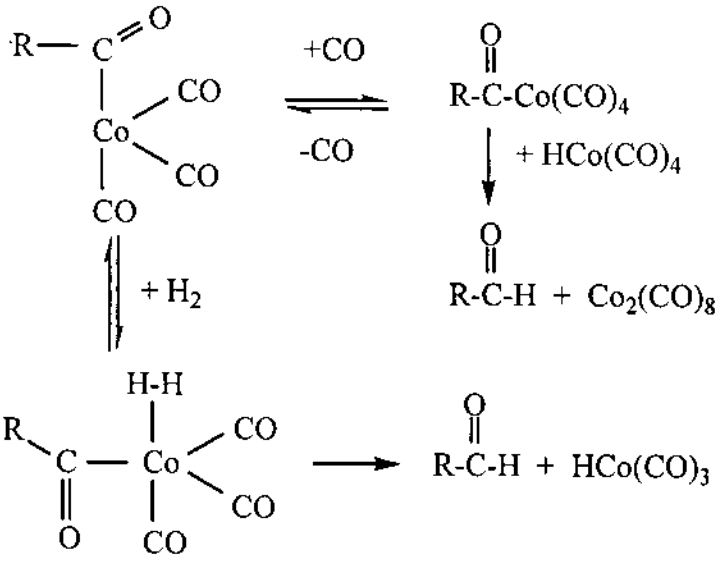
Phức chưa bão hoà vị trí phối trí này tạo thành phức π với olefin, dạng hợp chất trong môi trường CO sẽ biến đổi thành alkyl tetracacbonyl coban chứa liên kết σ. Đây là giai đoạn quyết định phân bố đồng phân của sản phẩm vì cả hai dạng phức mạch thẳng và mạch nhánh đều được hình thành.



Bước tiếp theo là sự hình thành của phức axyl, hay thường được biết đến như là sự đính nhóm CO. Tuy nhiên, trong thực tế, nó là phản ứng di chuyển nhóm alkyl như đã được chứng minh bằng thí nghiệm đánh dấu đồng vị.



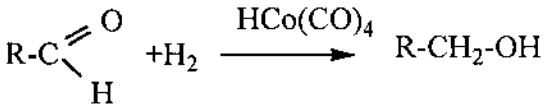
Axyltricacbonyl coban được tạo thành ban đầu có thể phản ứng với CO để tạo thành axyltetracacbonyl coban tương đối bền hoặc phản ứng với hydro để tạo ra aldehyt và tricacbonyl hydrit coban, hợp chất khởi đầu một chu trình xúc tác mới. Thí nghiệm tỷ lượng đã chỉ ra rằng axyltetracacbonyl coban có thể phản ứng với $HCo(CO)_4$ để tạo thành aldehyt và octacacbonyl dicoban. Tuy nhiên, gần đây, người ta đã chỉ ra rằng, dưới điều kiện áp suất và nhiệt độ cao của các quá trình công nghiệp, phản ứng của phức axyl với hydro có vai trò trội hơn trong quá trình hình thành aldehyt.



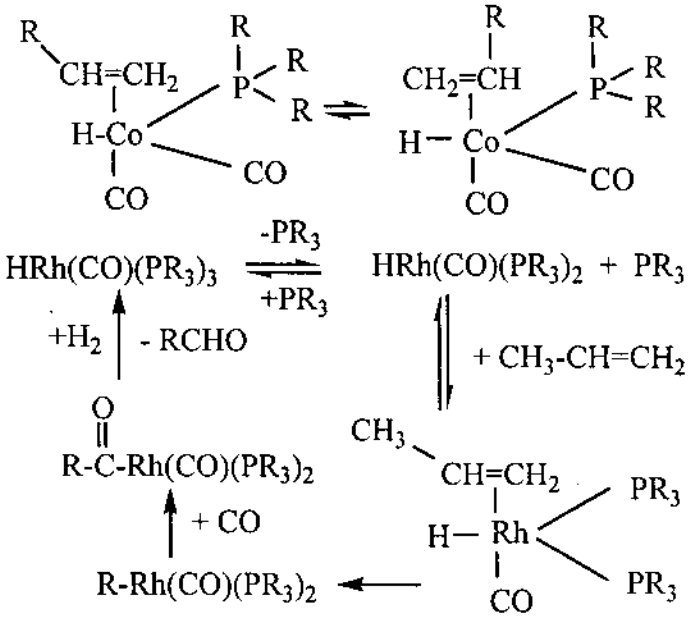
Sự hình thành của các sản phẩm phụ có thể được giải thích xảy ra cùng với các phản ứng trên. Quá trình hydro hoá olefin xảy ra do phản ứng của phức alkyl với hydro:

$$R\text{-}Co(CO)_4 + H_2 \longrightarrow R\text{-}H + HCo(CO)_4$$

Một phản ứng phụ quan trọng khác đó là quá trình hydro hoá axetaldehyt tạo thành rượu tương ứng. Trong một số quá trình công nghiệp, phản ứng phụ này được sử dụng một cách thận trọng để tạo ra butanol từ propylen qua butyraldehyt mà không cần phân lập aldehyt.



Cơ chế phản ứng trên các xúc tác khác cũng tương tự như cơ chế của Heck và Breslow. Sản phẩm mạch thẳng được hình thành trội hơn có thể được giải thích nhờ sự kết hợp của các hiệu ứng điện tử và không gian. Hiệu ứng không gian có thể được nhận thấy dễ dàng nhờ quan sát sự biến đổi từ phức π thành phức alkyl, khi một ligan phosphin có mặt trong phức.

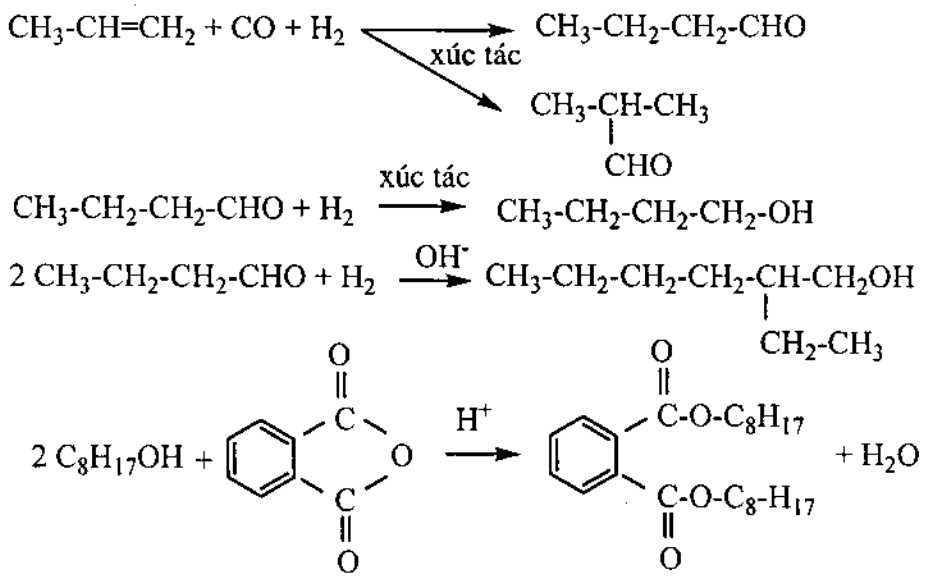


10.2.3. Sản xuất công nghiệp

Một số quá trình Oxo thương mại hiện đang hoạt động sử dụng xúc tác coban hoặc rodi. Với xúc tác coban, nhiệt độ yêu cầu cho phản ứng là khoảng 150°C, do đó cần có áp suất hơi riêng phần CO cao để bền hoá xúc tác. Vì vậy, áp suất khí tổng hợp thường sử dụng là 30 MPa. Trong công nghệ Shell, tributyl phosphin được bổ sung vào xúc tác coban để hình thành nên dạng $HCo(CO)_3PR_3$ tại chỗ tương đối bền. Do đó, chỉ cần áp suất riêng phần của CO thấp và áp suất khí tổng hợp khoảng 5MPa

là đủ duy trì hoạt động của hệ thống. Tuy nhiên, xúc tác coban biến tính phosphin này kém hoạt động hơn so với xúc tác cacbonyl coban không biến tính. Vì vậy, để đạt được tốc độ phản ứng thích hợp, cần duy trì nhiệt độ hệ thống cao (180°C). Việc khám phá ra xúc tác mới rodi của hãng Union Carbide đã tạo nên một sự thay đổi lớn trong công nghệ Oxo. Xúc tác này bền, rất hoạt động và có độ chọn lọc cao đối với dạng sản phẩm mạch thẳng. Nó làm việc dưới các điều kiện mềm hơn so với công nghệ sử dụng xúc tác coban. Các ưu điểm này đã giúp xúc tác rodi vượt qua được mặt bất lợi của nó về kinh tế do giá thành cao.

Quá trình tổng hợp Oxo lớn nhất đó là hydrormyl hoá propen tạo ra các butanal như là sản phẩm sơ cấp. Cả hai loại đồng phân có thể đều được tạo thành, nhưng *n*-butanal là sản phẩm có giá trị hơn. Nó sẽ tiếp tục được hydro hoá tạo thành *n*-butanol hoặc chuyển hoá thành 2-etyl hexanol nhờ phản ứng ngưng tụ aldol và sau đó hydro hoá. Các rượu tạo thành được sử dụng làm dung môi hoặc quan trọng hơn, là làm chất hoá dẻo cho polyvinyl clorua (PVC). Với mục đích này, chúng thường được chuyển hoá thành các dạng phtalat tương ứng nhờ phản ứng với anhydrit phtalic.



Bảng 10.1. Các quá trình hydroformyl hoá propylen thương mại quan trọng

Quá trình	Xúc tác	Điều kiện	Sản phẩm
Ruhrchemie	Co^{2+}, Co^0	150°C, 30 MPa	70% mạch thẳng
BASF	$HCo(CO)_4$	150°C, 30 MPa	70% mạch thẳng
Kuhlmann	$HCo(CO)_4$	150°C, 30 MPa	70% mạch thẳng
ICI	Co^{2+}	Áp suất cao	70% mạch thẳng
Shell	Co/PR_3	180°C, 5 MPa	88% mạch thẳng
UCC	$HRh(CO)(PPh_3)_3$	100°C, 3 MPa	94% mạch thẳng

Bảng 10.1 cung cấp một số thông tin về các quá trình công nghệ tổng hợp Oxo hiện đang được sử dụng trong công nghiệp.

10.2.3.1. Hydroformyl hoá propylen

Tổng hợp Oxo với nguyên liệu propylen diễn ra ở các điều kiện sau: nhiệt độ 110 ÷ 180°C, áp suất 20 ÷ 35 MPa, tỷ lệ mol CO/H_2 từ 1/1 đến 1/1,2, thời gian lưu 1 ÷ 5 phút, xúc tác 0,2 ÷ 1% KL so với propylen. Xúc tác coban vẫn là loại được sử dụng rộng rãi nhất trong công nghiệp cho quá trình tổng hợp này (BASF, ICI, PCUK và Ruhrchemie). Vì dạng aldehyt mạch thẳng có thị trường tiêu thụ lớn hơn đồng phân iso, các điều kiện công nghệ được điều chỉnh để tăng tỷ lệ *n*-/iso-. Điều này phần nào có thể đạt được bằng cách hạ nhiệt độ phản ứng, tăng áp suất CO hoặc biến tính xúc tác.

Để tăng tỷ lệ *n*-/iso lên 9/1, hãng Shell đã sử dụng xúc tác coban hydro-cacbonyl thế bằng phosphin ($HCo(CO)_3P(n\text{-}C_4H_9)_3$). Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ 180 ÷ 200°C và áp suất 5 ÷ 10 MPa. Tuy nhiên, hoạt tính của hệ xúc tác này còn thấp và có xu hướng tạo điều kiện thuận lợi cho các phản ứng phụ hydro hoá olefin và aldehyt hơn là xúc tác thông thường.

Coban còn có thể được thay thế bằng rodi mà hoạt tính xúc tác của nó lớn hơn 100 ÷ 10000 lần, nhưng do giá thành cao nên phải tuần hoàn lại toàn bộ xúc tác. Tuy nhiên quá trình này tương đối khó thực hiện. Hơn nữa, tỷ lệ *n*-/iso- không cao và giảm từ 4/1 đối với coban không biến tính xuống 1/1 với loại xúc tác này. Tuy nhiên, nhờ biến tính cacbonyl rodi bằng triphenylphosphin, hãng Union Carbide đã thành công trong việc phát triển hệ xúc tác này và tạo ra tỷ lệ sản phẩm mạch thẳng lớn hơn nhiều (*n*-/iso- = 10/1) trong điều kiện phản ứng rất mềm (nhiệt độ 60 ÷ 120°C, áp suất 0,1 ÷ 5 MPa).

Trong công nghệ Ruhrchemie (hình 10.1), propylen, xúc tác tuần hoàn và xúc tác mới được đưa cùng một lúc với khí tổng hợp (H_2 + CO) vào thiết bị phản ứng. Thiết bị này là dạng đa tầng có lớp vỏ được lót bên trong bằng thép hợp kim cao, được trang bị hệ thống khuấy trộn hiệu quả và dùng để tách nhiệt sinh ra do phản ứng ($\Delta H^0_{298} = -125$ kJ/mol). Nhiệt này được tận dụng để sản xuất hơi áp suất thấp. Dòng sản phẩm được chuyển đến thiết bị tách coban, tại đây coban lắng xuống do xả nhanh và cất nhẹ. Kim loại được phân tách ra nhờ ly tâm, hệ xúc tác được tái sinh, rồi tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng. Dòng sản phẩm không còn lẫn xúc tác chứa 80 ÷ 85% KL *n*- và iso- aldehyt với tỷ lệ 4/1, các rượu tương ứng, butyl format và rất nhiều hợp chất tạo thành từ các phản ứng phụ như ngưng tụ aldol, axetal hoá, hydro hoá, được chuyển tới dãy tháp chưng đầu tiên để tách các cấu tử nặng. Hỗn hợp các *n*- và iso- aldehyt được hydro hoá thành các rượu tương ứng. Quá trình tiến hành ở

5 ÷ 10 MPa, 150 ÷ 200°C, với sự có mặt của xúc tác đồng hoặc niken. Sản phẩm hydro hoá tiếp tục được chuyển tới dãy tháp chưng thứ hai tách các cấu tử nhẹ và hai rượu. Để tăng cường hiệu suất rượu, các sản phẩm nặng được đưa vào một thiết bị xử lý cracking hydro hoá đặc biệt.

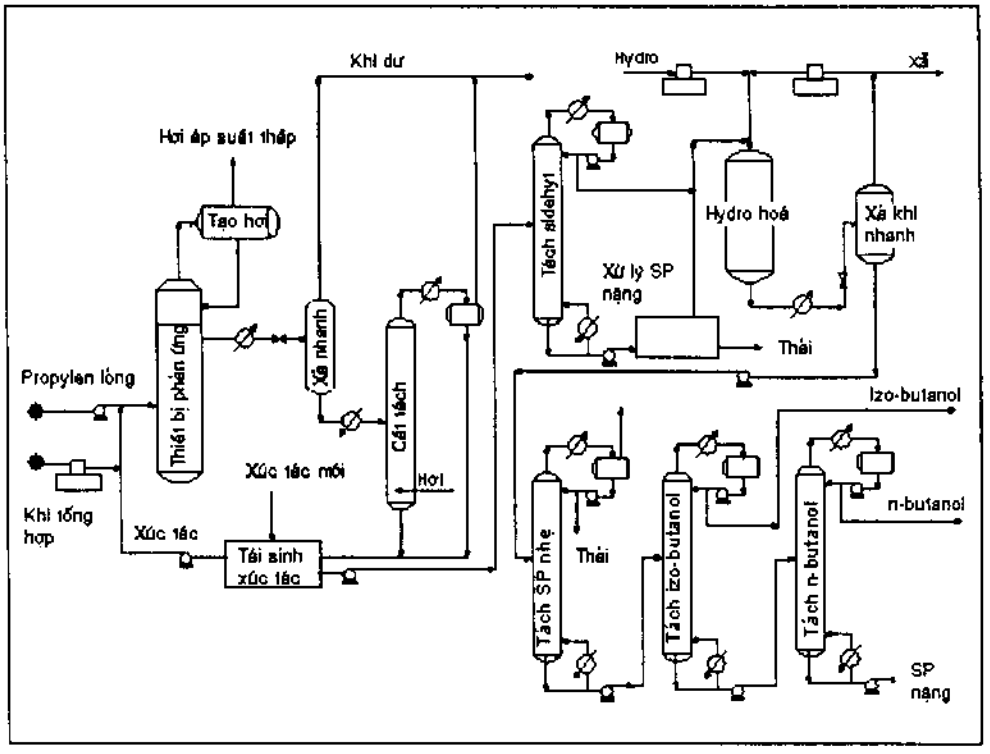
Mặc dù đã có những cải thiện về tỷ lệ *n*-/iso-, đồng sản phẩm isobutyraldehyt có rất ít ứng dụng vẫn gây những trở ngại về kinh tế cho quá trình. Do đó, Ruhrchemie đã đề nghị một công nghệ có cả phân xưởng cracking xúc tác isobutyraldehyt và tuần hoàn các sản phẩm cracking (propylen, CO và H_2).

Nếu hydro được thay thế bằng hơi, có thể thu được một hỗn hợp gồm chủ yếu là các butanol. Đây là công nghệ của BASF (tổng hợp Reppe) hiện đang được sử dụng tại một nhà máy ở Nhật Bản. Nó tạo ra dòng sản phẩm có chứa 88% *n*-butanol và 12% isobutanol. Phản ứng chính liên quan, đó là:

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + 3\,CO + 2\,H_2O \longrightarrow C_4H_9OH + 2\,CO_2$$

$$\Delta H^{o}_{298} = -\,240\ \text{kJ/mol}$$

Hệ thống làm việc ở 100°C; 1,5 MPa, có mặt xúc tác pentacacbonyl sắt, butylpyrolidon và nước.



Hình 10.1. Công nghệ Ruhrchemie tổng hợp Oxo sản xuất các rượu butanol

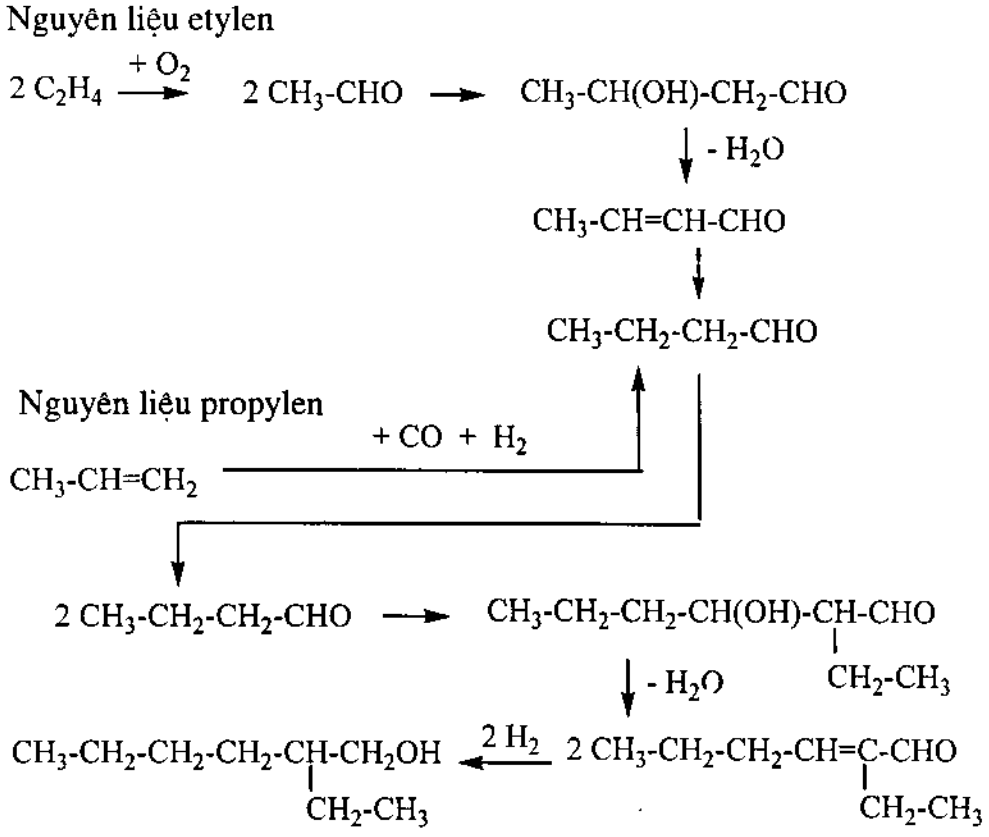
10.2.3.2. Hydroformyl hoá các olefin sản xuất rượu cao

Hydroformyl hoá hay tổng hợp Oxo được áp dụng cho propylen và buten để sản xuất các rượu nhẹ cũng hoàn toàn có thể sử dụng cho mục đích sản xuất rượu cao từ các olefin mạch dài. Với các loại olefin này, quá trình isome hoá liên kết đôi có thể dẫn đến tạo thành một lượng lớn các đồng phân aldehyt. Hơn nữa, sự tồn tại của các mạch nhánh đặc biệt là các nhóm gắn với nối đôi, làm giảm đáng kể tốc độ hydroformyl hoá. Các aldehyt tạo thành sẽ được hydro hoá tiếp thành rượu.

Ngoài propylen có thể sử dụng làm nguyên liệu cho sản xuất 2-etyl hexanol, các olefin chủ yếu khác được sử dụng trong quá trình tổng hợp Oxo tạo rượu cao có thể thu được từ các nguồn như cracking sáp parafin, oligome hoá etylen, dime hoá các olefin nhẹ, oligome hoá propylen và các buten có mặt xúc tác axit phosphoric, dehydro hoá *n*-parafin.

- Phản ứng tổng hợp 2-etyl hexanol

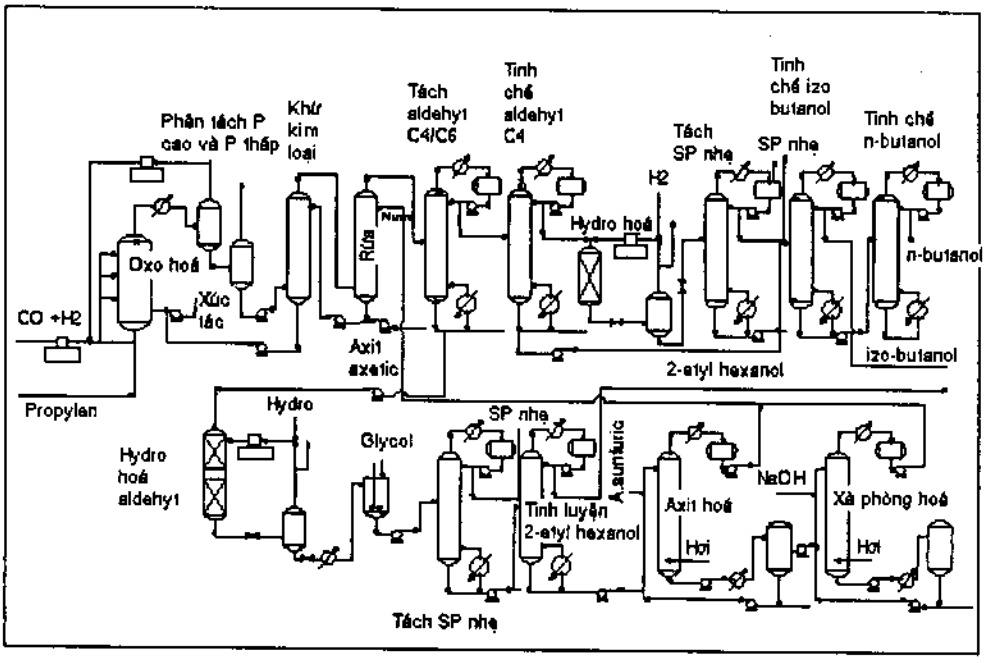
Tổng hợp 2-etyl hexanol bao gồm quá trình ngưng tụ của butyraldehyt, sau đó dehydrat hoá và hydro hoá aldol. Butyraldehyt có thể nhận được hoặc bằng phương pháp ngưng tụ aldol của axetaldehyt hoặc bằng phương pháp tổng hợp Oxo trên cơ sở propylen. Phương pháp thứ hai này được sử dụng rộng rãi hơn cả. Các phản ứng có khả năng xảy ra được tóm tắt trong sơ đồ sau:



Quá trình ngưng tụ aldol của butyraldehyt xảy ra với sự có mặt của NaOH, hoạt động như một xúc tác (công nghệ Ruhrchemie). Trong trường hợp này, hệ thống vận hành ở 80 ÷ 130°C và 0,3 ÷ 1 MPa. Khi tách liên tục một phân tử nước sẽ tạo ra 2-etyl hexenal, và sản phẩm này sẽ được tiếp tục hydro hoá với sự có mặt của xúc tác niken ở 100 ÷ 150°C và 5 ÷ 10 MPa để tạo thành 2-etyl hexanol.

- Công nghệ Aldox

Đây là phương pháp tổng hợp 2-etyl hexanol kết hợp hydroformyl hoá olefin và aldol hoá aldehyt tạo thành trong cùng một giai đoạn. Công nghệ Aldox được Exxon sử dụng tại Mỹ, Nhật, và Shell áp dụng tại Anh và Mỹ. Quá trình này về lý thuyết có khả năng áp dụng để sản xuất các rượu mạch nhánh có khối lượng phân tử lớn khác. Tuy nhiên, đối với các olefin cao hơn propylen, độ chọn lọc rượu giảm do một lượng lớn các phản ứng aldol hoá ngang xảy ra giữa các aldehyt. Sơ đồ công nghệ Aldox sản xuất 2-etyl hexanol được mô tả trên hình 10.2.



Hình 10.2. Công nghệ Aldox sản xuất 2-etyl hexanol

Quá trình chuyển hoá dựa trên cơ chế chung sau:

Hydroformyl hoá:

$$R\text{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow{Co} \begin{cases} R\text{-}CH(CH_3)\text{-}CHO \\ R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHO \end{cases}$$

Aldol hoá:

$$2\ R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHO \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}\underset{\underset{CH_2\text{-}R}{|}}{CH}\text{-}CHO$$

Dehydrat hoá:

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}\underset{\underset{CH_2\text{-}R}{|}}{CH}\text{-}CHO \xrightarrow{Zn} R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}\underset{\underset{CH_2\text{-}R}{|}}{C}\text{-}CHO + H_2O$$

Hydro hoá:

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}\underset{\underset{CH_2\text{-}R}{|}}{C}\text{-}CHO + H_2 \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{CH_2\text{-}R}{|}}{CH}\text{-}CHO$$

Đối với quá trình này, một chất đồng xúc tác được thêm vào xúc tác hydroformyl hoá để tăng cường phản ứng aldol hoá. Chất đồng xúc tác này có thể là axetyl axetonat kẽm hoặc etylat magie, sử dụng cho hệ xúc tác coban không biến tính. Hãng Shell sử dụng kali bổ sung cho xúc tác coban biến tính bằng phosphin.

10.3. CACBONYL HOÁ OLEFIN

Olefin phản ứng với CO với sự có mặt của tác nhân nucleophil dạng HX sẽ tạo ra các dẫn xuất axit cacboxylic. Loại phản ứng này được đặt tên là Reppe theo tên của nhà khoa học phát minh ra nó. Các xúc tác sử dụng cho quá trình này là cacbonyl kim loại hoặc các phức kim loại quý có chứa CO.

$$CH_2{=}CH_2 + CO + HX \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}C\begin{cases} =O \\ -X \end{cases}$$

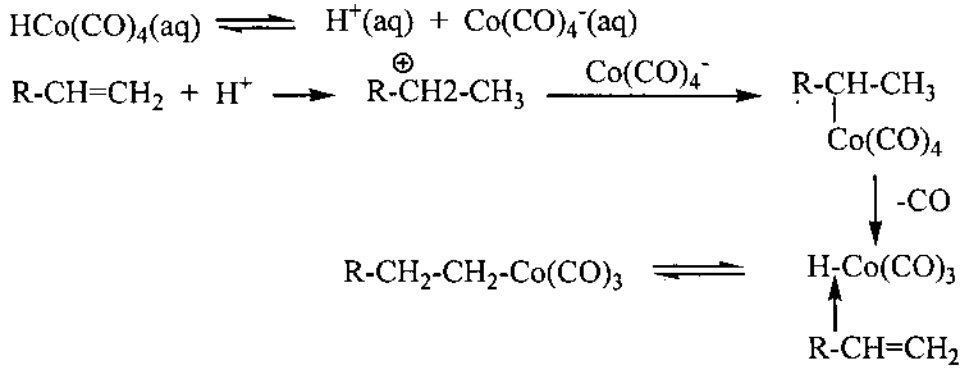
trong đó X = -OH, -OR, -SR, -NHR, $-O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}R$, ...

Xúc tác cho quá trình này có dạng: $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$, phức Rh-, Ru-, Pd-.

Nếu HX là nước, phản ứng được gọi là hydrocacboxyl hoá và sản phẩm là axit propionic. Phản ứng này xảy ra ở 24 MPa, 300°C và xúc tác là tetracacbonyl niken hoặc cacbonyl coban. Hiệu suất axit đạt 95% tính theo etylen. Axit propionic được sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp este hoặc phụ gia thực phẩm.

Ngoài etylen, các olefin khác cũng tham gia phản ứng tương tự. Tuy nhiên, rất nhiều đồng phân sẽ được hình thành, do đó hạn chế ứng dụng của phản ứng này cho những mục đích đặc biệt.

Cơ chế phản ứng Reppe tương tự như cơ chế phản ứng hydroformyl hoá. Chỉ có chu trình khơi mào xúc tác là khác. Ví dụ, dạng hydrit tetracacbonyl coban hoạt động như một axit tương đối mạnh trong nước hoặc metanol và do đó phân ly mạnh. Chính vì vậy, người ta cho rằng hoạt tính của olefin xuất hiện là do phản ứng cộng của một ion.



Phức alkyl sau đó sẽ tham gia vào chu trình biến đổi giống như cơ chế của Heck và Breslow đã đề xuất.

Một phản ứng rất giống với loại phản ứng này là quá trình Koch. Trong quá trình này, phản ứng của olefin với CO và nước được xúc tác bởi các xúc tác proton. Đây là phản ứng cộng điển hình tuân theo quy luật hoá học cacbocation và chỉ tạo ra các sản phẩm nhánh.

10.4. CACBONYL HOÁ METANOL TẠO THÀNH AXIT AXETIC

Đã từ lâu, axit axetic được tổng hợp công nghiệp theo phương pháp cacbonyl hoá metanol với công nghệ được thiết kế đầu tiên vào năm 1925 và quá trình này dựa trên cơ sở xúc tác axit phosphoric và phosphat đồng. Quá trình này chỉ trở nên phổ biến và kinh tế khi metanol có thể được tổng hợp với lượng lớn và giá thành thấp.

Sự ra đời của hệ xúc tác coban/iot đã dẫn đến sự hình thành các nhà máy sử dụng công nghệ BASF được xây dựng tại Ludwigshafen, năng suất 3,6 nghìn tấn/năm năm 1960 và chỉ trong vòng 3 năm, đến năm 1964, đã phát triển lên 12 nghìn tấn/năm. Một nhà máy khác của hãng Borden Chemical được xây dựng tại Geismar, Louisiana năm 1966 với năng suất thiết kế ban đầu 30 nghìn tấn/năm đã nhanh chóng tăng lên 45 nghìn tấn/năm năm 1968. Công nghệ sử dụng thế hệ xúc tác mới nhất, trên cơ sở phức rodi với iôt, do hãng Monsanto tìm ra và phát triển với quy mô công nghiệp năm 1970 tại thành phố Texas cung cấp 135 nghìn tấn axit axetic/năm.

10.4.1. Nguyên tắc quá trình

Quá trình cacbonyl hoá metanol là một quá trình toả nhiệt:

$$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH$$

$$\Delta H^o_{298} = \cong 137 \text{ kJ/mol}$$

Phản ứng này xảy ra thuận lợi trong pha lỏng, ở nhiệt độ 220 ÷ 250°C. Tốc độ phản ứng sẽ rất chậm nếu nhiệt độ giảm xuống dưới 180°C, trong khi sự hình thành của các sản phẩm phụ lại xảy ra quá nhanh ở nhiệt độ trên 260°C. Áp suất quá trình luôn phải giữ ở mức 30 MPa. Sự có mặt của nước (>30% TT) và việc sử dụng xúc tác sẽ giúp giảm bớt độ khắc nghiệt của các điều kiện tiến hành quá trình, đặc biệt là áp suất, được giảm xuống khoảng 3 ÷ 7 MPa và nhiệt độ xuống 150 ÷ 200°C.

Hệ xúc tác sử dụng thường có ba thành phần: pha hoạt động (các oxyt, các hợp chất cơ kim, các hợp chất phối trí hoặc muối của các kim loại quý hiếm như rodi-clorocacbonyl-bis triphenylphosphin: $Rh(CO)[P(C_6H_5)_3]_2Cl$, hoặc phức tương tự của iridi), chất xúc tiến (halogen hoặc hợp chất chứa halogen, như metyl iođua) và một dung môi (ví dụ hỗn hợp của axit axetic và nước), trong đó, pha hoạt động và chất khơi mào có nồng độ tương ứng là 10^{-3} mol/l và 1 mol/l.

Cơ chế phản ứng liên quan tới loại xúc tác sử dụng cho từng quá trình. Tuy nhiên, trong trường hợp coban và rodi, các xúc tác hoạt động dưới dạng các phức như sau:

$$CH_3OH + HI \rightarrow CH_3I + H_2O$$

$$CH_3I + M(CO)_xL_y \rightarrow CH_3\text{-}MI(CO)_xL_y$$

$$CH_3\text{-}MI(CO)_xL_y + CO \rightarrow CH_3\text{-}MI(CO)_xL_y.CO$$

$$CH_3\text{-}MI(CO)_xL_y.CO \rightarrow (CH_3\text{-}CO)\text{-}MI(CO)_xL_y$$

$$(CH_3\text{-}CO)\text{-}MI(CO)_xL_y + H_2O \rightarrow CH_3\text{-}COOH + HI + M(CO)_xL_y$$

trong đó, M = Co^{II} hoặc Rh^{I}, L = ligan khác CO, ví dụ triphenylphosphin.

Các sản phẩm phụ của quá trình là CO_2, các loại rượu (etanol, butanol, ...), các aldehyt (propionaldehyt, *n*- và isobutyraldehyt), các axit (formic, propionic, ...), các este (metyl format và axetat), các ete (dimetyl ete, ...). Một số các sản phẩm phụ hình thành với số lượng lớn sẽ được tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng.

Gần đây, hãng Texaco đã đưa ra một công nghệ mới tổng hợp axit axetic trực tiếp từ khí tổng hợp. Xúc tác cho quá trình là các rutheni và coban halogenua phân tán trong tetrabutylphosphoni bromua. Tiền chất của xúc tác có thể là hỗn hợp của $Ru_3(CO)_{12}$, CoI_2, và $(C_4H_9)_4PBr$. Người ta cho rằng rutheni xúc tác phản ứng tạo thành metanol và metanol được biến đổi thành axit axetic qua hợp chất trung gian metyl iođua nhờ xúc tác coban.

$$CO + 1/2\,H_2 \xrightarrow{Ru} Ru\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}H \longrightarrow Ru\text{-}CH_2OH \xrightarrow[-Ru]{+H_2} CH_3OH$$

$$CH_3OH + HI \rightleftharpoons CH_3I + H_2O$$

$$CH_3I + Co(CO)_4^- \rightleftharpoons CH_3Co(CO)_4 + I^-$$

$$CH_3Co(CO)_4 + CO \rightleftharpoons CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}Co(CO)_4$$

$$CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}Co(CO)_4 + H_2 \rightleftharpoons CH_3COOH + HCo(CO)_4$$

10.4.2. Sản xuất công nghiệp

Trong công nghiệp có hai phương pháp phổ biến để sản xuất axit axetic nhờ quá trình cacbonyl hoá metanol, đó là các công nghệ được thiết kế bởi BASF và Monsanto.

Công nghệ BASF là công nghệ sử dụng xúc tác coban, do hãng BASF nghiên cứu ứng dụng trong công nghiệp. Quá trình này cho độ chuyển hoá một lần 70%, và hiệu suất tính theo rượu và CO tương ứng lớn hơn 85 và 60% mol. Đây là công nghệ truyền thống yêu cầu tiến hành ở nhiệt độ cao 250°C và áp suất CO 68 MPa. Độ chọn lọc sản phẩm axit axetic đạt 90% tính theo metanol và 70% tính theo CO.

Đến những năm 1960, Monsanto đã thiết kế công nghệ cacbonyl hoá metanol sử dụng xúc tác rodi iodua với độ chuyển hoá metanol một lần có thể lớn hơn 90% và hiệu suất tính theo rượu và CO tương ứng 98-99% và 90% mol. Quá trình này không chỉ chọn lọc sản phẩm axit axetic mà còn được thực hiện trong những điều kiện mềm hơn nhiều so với xúc tác coban. Tuy nhiên, để đạt yêu cầu về kinh tế, toàn bộ xúc tác rodi phải được thu hồi.

Dưới đây là bảng so sánh công nghệ hai quá trình BASF và Monsanto (bảng 10.2).

Bảng 10.2. So sánh công nghệ cacbonyl hoá BASF và Monsanto

Thông số	BASF	Monsanto
Xúc tác	CoI_2	RhI_2
Nhiệt độ (°C)	250	150
Áp suất (MPa)	68	0,3
Độ chọn lọc	90% (MeOH) 70% (CO)	99% (MeOH) 90% (CO)

10.4.2.1. Công nghệ BASF

Công nghệ này vận hành ở 250°C và 65 MPa, với sự có mặt của xúc tác coban iođua. Thiết bị phản ứng áp suất cao lót trong bằng vật liệu thép cacbon hợp kim đặc biệt để chống ăn mòn. Điểm đặc biệt của thiết bị này là có khả năng khuấy trộn bên trong chất lỏng nhờ bơm khí vào hệ thiết bị (dạng khí nâng). Thiết bị được cấp liên tục dòng nguyên liệu metanol, dimetyl ete, CO như yêu cầu, và nước đã được gia nhiệt tới 40-80°C. Lượng nước đưa vào thiết bị phản ứng bằng 1/3 khối lượng metanol. Hỗn hợp axit và khí chưa phản ứng được thu ở đỉnh tháp phản ứng, làm lạnh, và hạ áp suất xuống 1 MPa ở trong thiết bị xả khí nhanh. Metyl iođua và các cấu tử nặng hơn trong dòng khí đã xả áp suất này được thu hồi nhờ rửa bằng metanol nguyên liệu.

Dòng sản phẩm lỏng từ thiết bị xả khí dưới áp suất trước hết được loại bỏ khí. Hơi chứa metyl iođua và format, axetaldehyt và metyl axetat, được hoà tan trong hỗn hợp đẳng phí tạo ra trong tháp dehydrat hoá axit axetic sau đó. Hỗn hợp axit sau khi tách khí được chưng cất để loại bỏ những cấu tử nhẹ và coban iođua được tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng ở dạng huyền phù dung dịch nước. Hỗn hợp này sau đó được dehydrat hoá và tinh chế nhờ chưng đẳng phí. Hợp chất thứ ba được sử dụng, đó là một trong số các sản phẩm của quá trình (metyl axetat có nhiệt độ sôi 70,4°C, hàm lượng nước 8,5% KL). Tháp chứa khoảng 60 đĩa.

Axit axetic sau khi tách nước không chứa axit formic được thu hồi ở đáy thiết bị dehydrat hoá. Dòng sản phẩm này tiếp tục được tách bỏ các hợp chất có khối lượng phân tử lớn (axit propionic) và cô đặc tới 99,8% KL nhờ chưng cất trong tháp khoảng 30 đĩa. Một số bộ phận quan trọng của hệ thống được làm bằng các loại vật liệu như đồng, titan, zirconi để hạn chế sự ăn mòn.

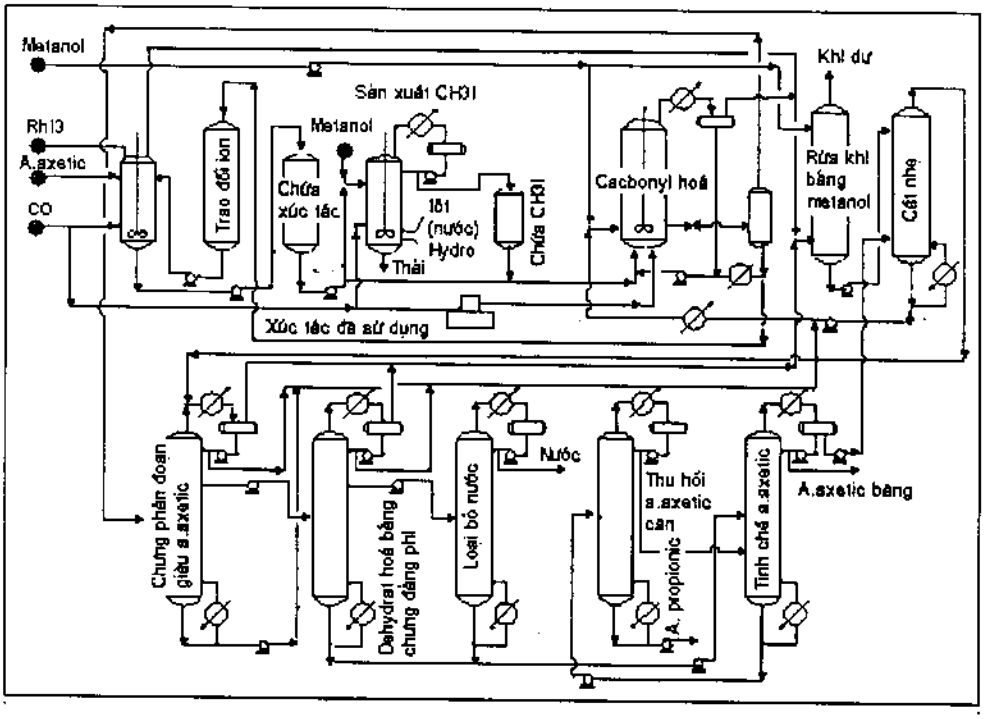
10.4.2.2. Công nghệ Monsanto

Về lý thuyết, sơ đồ của công nghệ Monsanto gần giống với sơ đồ công nghệ BASF. Sự khác biệt chủ yếu là ở điều kiện vận hành mềm hơn: áp suất 35 MPa và nhiệt độ khoảng 200°C.

Phân xưởng có 3 phần chính (hình 10.3).

- Khu vực chuẩn bị xúc tác: Tại khu vực này, hệ xúc tác được chuẩn bị từ rodi iođua mới và xúc tác tuần hoàn được thu hồi lại nhờ các giai đoạn xử lý sau phản ứng. Dung dịch thu hồi này trước hết được loại bỏ các ion kim loại có lẫn do quá trình xử lý bằng nhựa trao đổi ion. Sau đó, nó được phân huỷ một phần nhờ đun nóng, rồi làm lạnh, kết tủa để thu hồi các cấu tử chứa rodi. Các hợp chất này sẽ được bổ sung iôt mới, rồi hoà tan trong axit axetic nóng dưới áp suất CO.

▪ Khu vực cacbonyl hoá: Metanol được cacbonyl hoá trong pha lỏng, trong một thiết bị phản ứng có khuấy. Nhiệt độ của môi trường phản ứng được giữ không đổi nhờ bay hơi một phần các tác nhân phản ứng và sản phẩm, do đó tách được nhiệt phản ứng sinh ra. Pha khí này chứa chủ yếu CO, nitơ, CO_2, metanol và metyl iođua, được làm lạnh và rửa bằng metanol để thu hồi phần lớn các nguyên liệu bị tách theo. Dòng sản phẩm lỏng ra khỏi thiết bị phản ứng được xả áp suất nhanh. Các khí có chứa axit axetic, ẩm, metyl iođua, axit formic, axit axetic...được đưa đến khu vực tinh chế. Phần lỏng, chủ yếu là phức xúc tác, metyl axetat và axit axetic được làm lạnh và đưa trở về vùng phản ứng.



Hình 10.3. Công nghệ Monsanto sản xuất axit axetic từ metanol

▪ Khu vực phân tách và tinh chế: Tháp chưng đầu tiên được thiết kế để tạo ra phân đoạn giàu axit axetic nhờ tách bỏ các cấu tử nhẹ và các cấu tử nặng (metyl iođua, metyl axetat...). Phân đoạn này sau đó được dehydrat hoá nhờ chưng dị đẳng phí. Pha nước được thu hồi ở đỉnh tháp được tiếp tục chuyển sang chưng phân đoạn để loại bỏ nước dư. Dòng sản phẩm nặng được xử lý trong tháp tinh chế tạo ra axit axetic băng, còn axit axetic cặn ra ở đáy tháp cũng được thu hồi trong tháp chưng phân đoạn bổ sung tách các cấu tử sản phẩm nặng như axit propionic. Các tháp này đều làm bằng thép hợp kim cao và có chứa từ 35 đến 45 đĩa.

MỤC LỤC

CÔNG NGHỆ
TỔNG HỢP HỮU CƠ - HOÁ DẦU

(Bài giảng cho sinh viên)

TÁC GIẢ:

Phạm Thanh Huyền, Nguyễn Hồng Liên

Chịu trách nhiệm xuất bản: PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập và sửa bài: ThS. NGUYỄN HUY TIẾN
NGỌC LINH
Trình bày bìa: TRIỆU THẾ HÙNG

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo - Hà Nội

In 800 cuốn, khổ 19 × 27 cm, tại Xưởng in NXB Văn hoá Dân tộc
Quyết định xuất bản số: 136–2006/CXB/110–06/KHKT–7/9/2006
In xong và nộp lưu chiểu Quý IV năm 2006.

206336

Giá: 58.000đ