

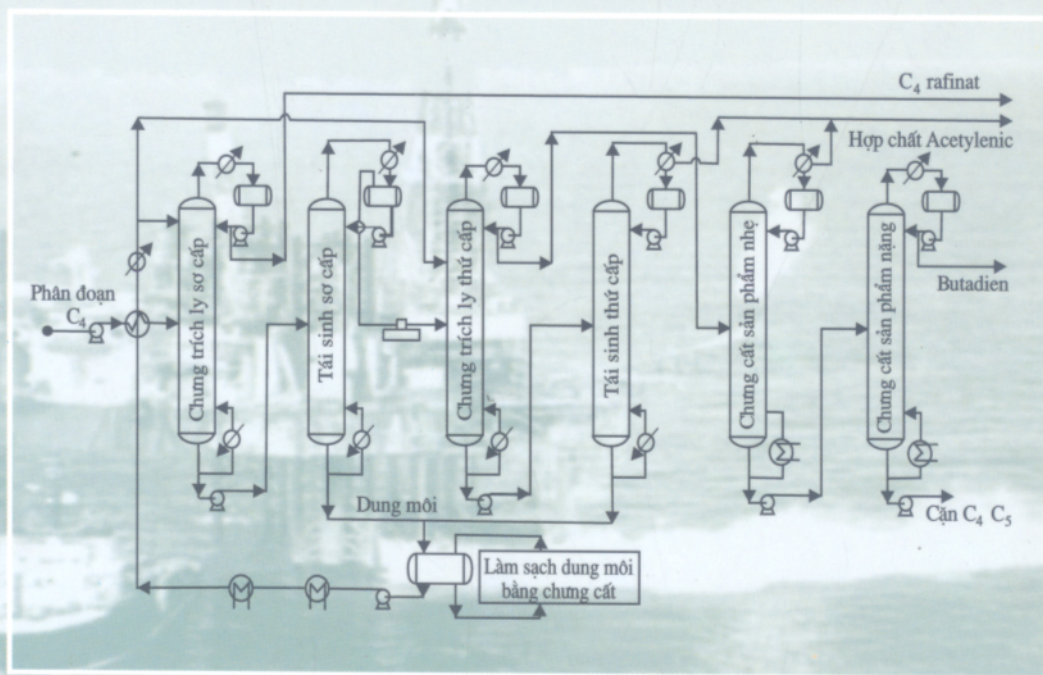


TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
50 NĂM XÂY DỰNG VÀ PHÁT TRIỂN

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 rônêo, 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 naphtha. Vào những năm 1973, 1991, 2005-2006, do giá dầu thô liên tục tăng nhanh, giá nguyên liệu đầu naphtha 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 naphta, 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, Brazil, Thụy 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).

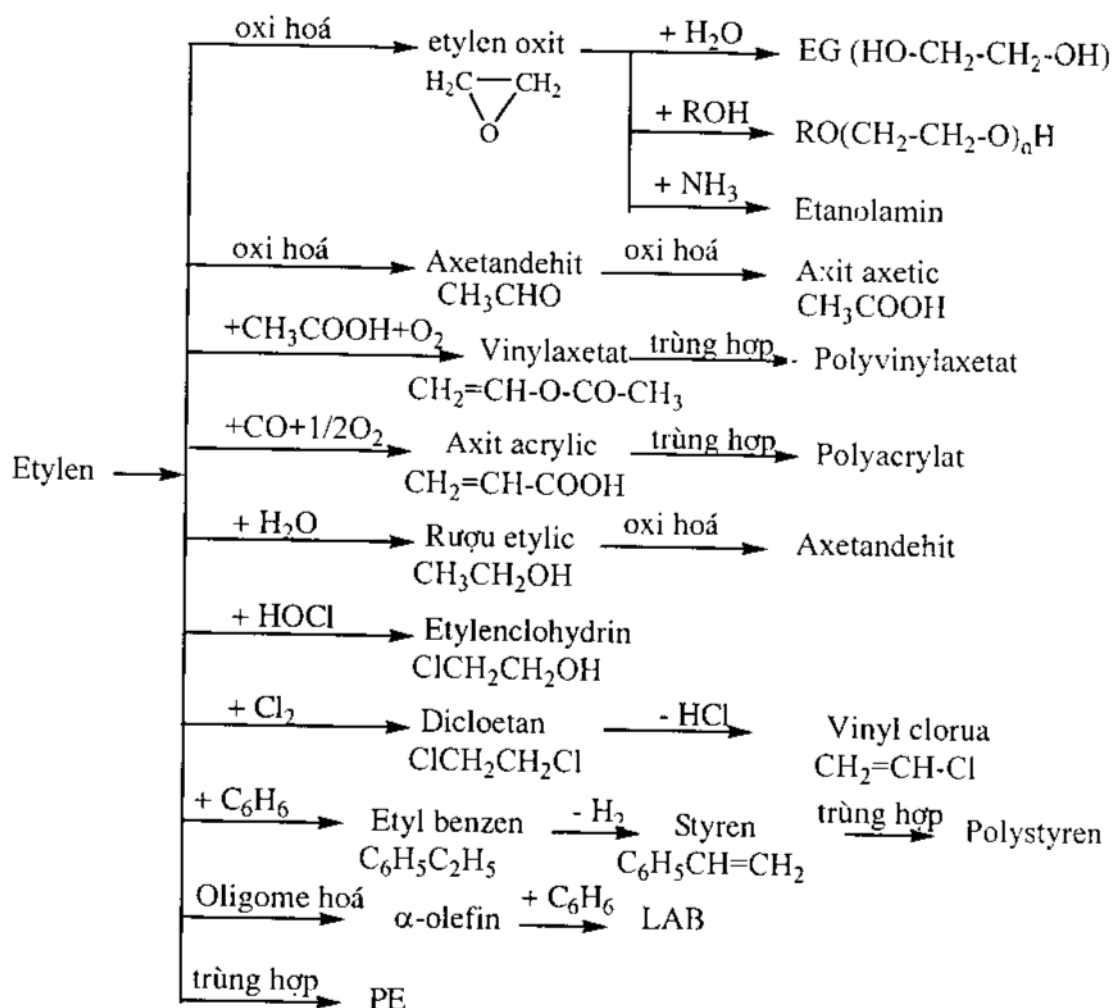
Ở điều kiện bình thường, các olefin từ etylen đến buten là các chất khí, olefin từ C_5 đến C_{18} là các chất lỏng và từ C_{19} trở lên là các chất rắn. Tỷ trọng của các olefin nằm trong khoảng từ 0,63 đến 0,79 g/cm³ (cao hơn vài phần trăm so với các alkan tương ứng).

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 hydrocarbon 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 tối 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 al'cyl 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 ($\text{C}_6 - \text{C}_{10}$) hoặc bột giặt ($\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$) bằng phương pháp tổng hợp oxo. Phản ứng cũng có thể được sử dụng để thu được aldehyt như là sản phẩm chính. Aldehyt này sẽ bị oxy hoá để thu được axit béo tổng hợp.

Bảng 1.2. Ứng dụng của olefin phân đoạn C₄

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

