



TRƯỜNG ĐẠI HỌC MỎ - ĐỊA CHẤT

Hanoi University of Mining and Geology

B MÀN L C-H A D U

Bài giảng:

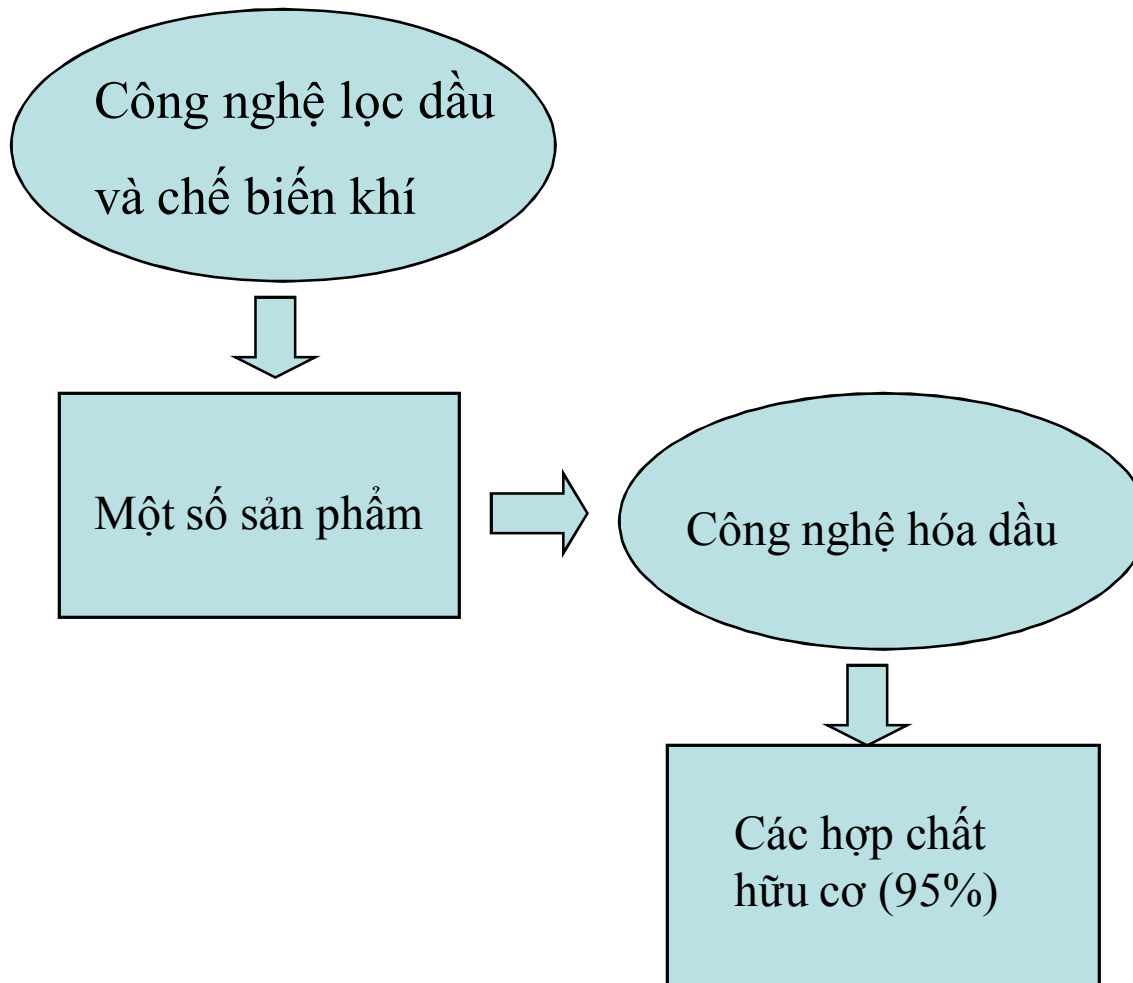
CÔNG NGHỆ HÓA DẦU

Tài liệu tham khảo

1. P.Wiseman.B.Sc. Petrochemicals. Ellis Horwood Limited, 1986.
2. Alain Chauvel, Gilles Lefebvere. Petrochemical Processes 1. Gulf Publishing Company, 1989.
3. Alain Chauvel, Gilles Lefebvere. Petrochemical Processes 2. Gulf Publishing Company, 1989.

CHƯƠNG 1: MỞ ĐẦU

1.1. Các sản phẩm hóa dầu là gì?



Sự phát triển của công nghiệp hoá dầu.

- Ngành công nghiệp hoá dầu bắt đầu từ năm 1920
- Sản xuất isopropyl ancol từ propylen (công ty dầu mỏ của Mỹ)
- Năm 1923 một nhà máy hoá dầu đầu tiên ra đời sản xuất các dẫn xuất của etylen
- Những năm 1960 ngành công nghiệp này đã phát triển ở hầu khắp các nước phát triển.

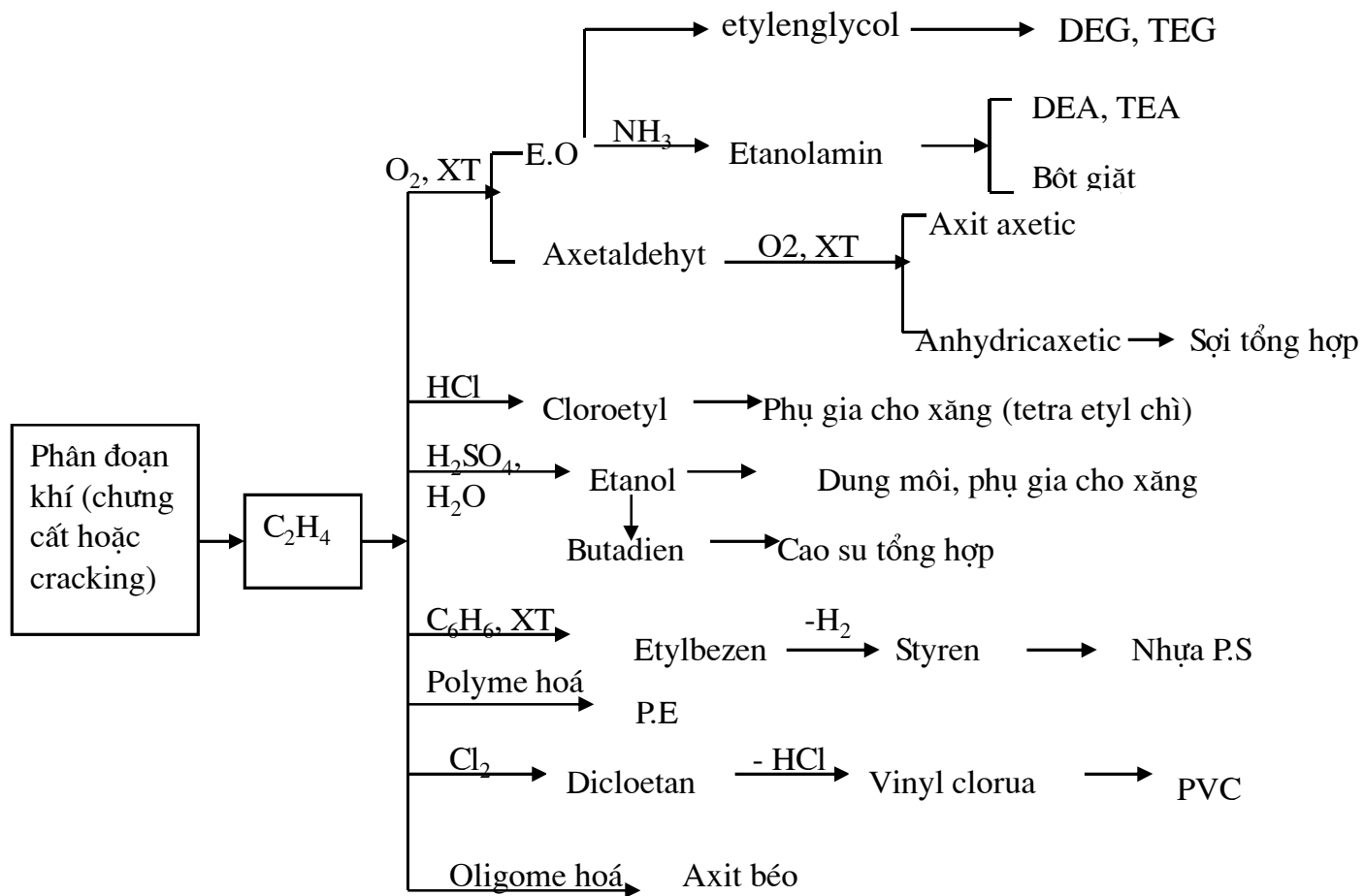
Nguyên liệu cho công nghiệp hoá dầu

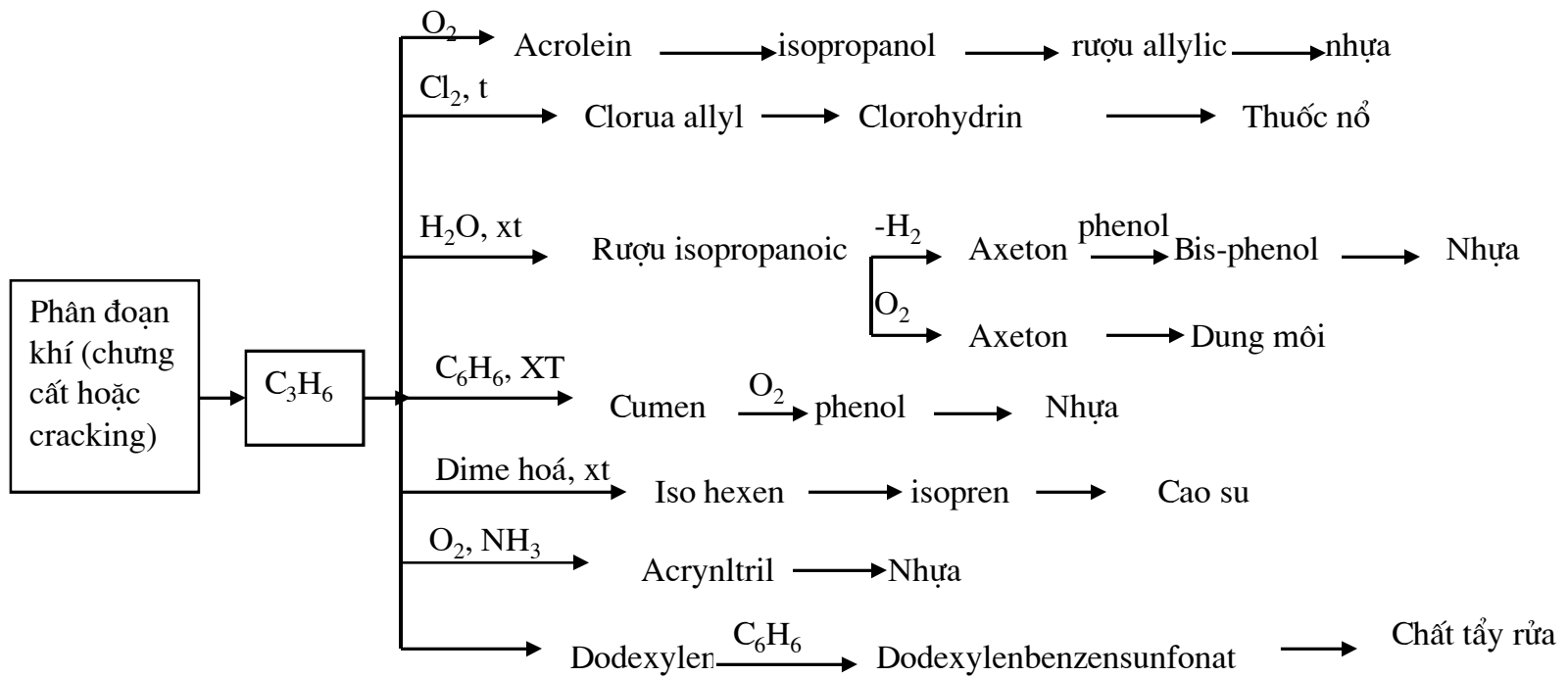
- Thành phần của dầu mỏ chủ yếu chứa họ của ba hydrocacbon là ankan, xycloankan và aromatic.
- Trong công nghiệp dầu mỏ các ankan gồm ankan mạch thẳng và nhánh được gọi chung là các parafin, các xycloankan được gọi là các naphten chủ yếu là các vòng 5, 6 cạnh, các hợp chất chứa vòng thơm từ bezen trở lên được gọi là aromatic.
- Khí tự nhiên bao gồm khí khai khác từ mỏ khí tự nhiên và khí dầu mỏ.

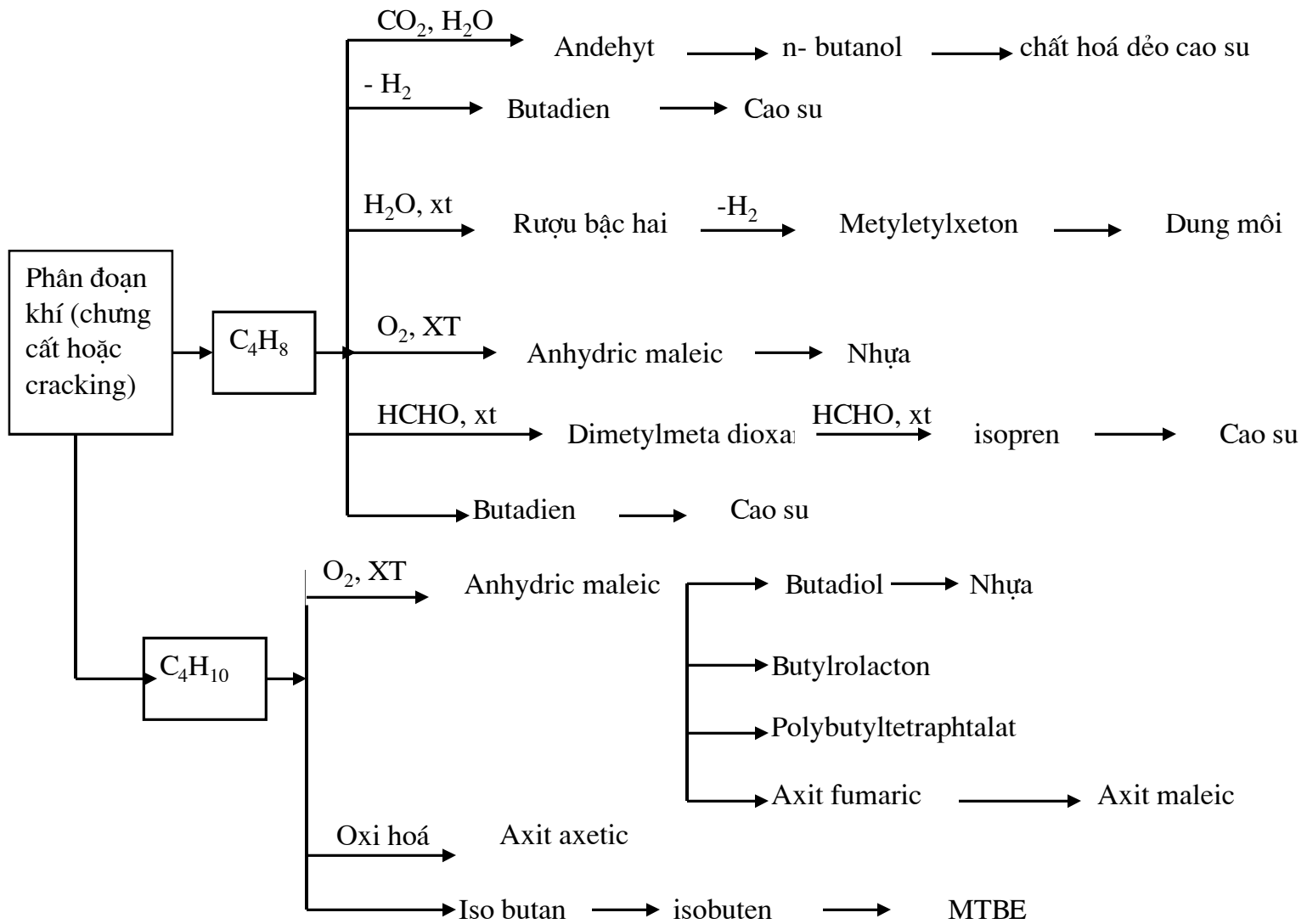
Các nguyên liệu cho hoá dầu được sản xuất từ quá trình lọc dầu bao gồm:

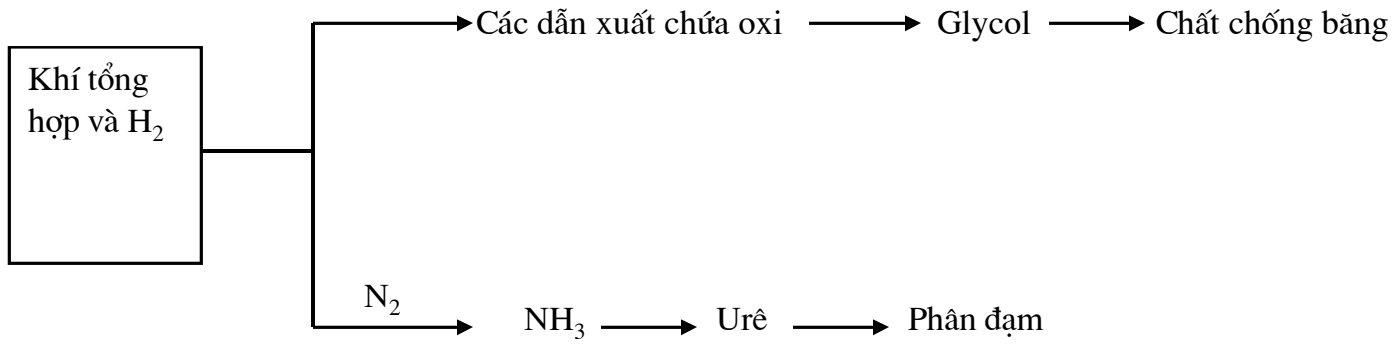
- - Khí (từ phân đoạn khí) có thể tách ra các khí C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , khí tổng hợp và H_2 .
- - Xăng, Naphta để sản xuất hợp chất thơm.
- - Dầu hoá sản xuất parafin.

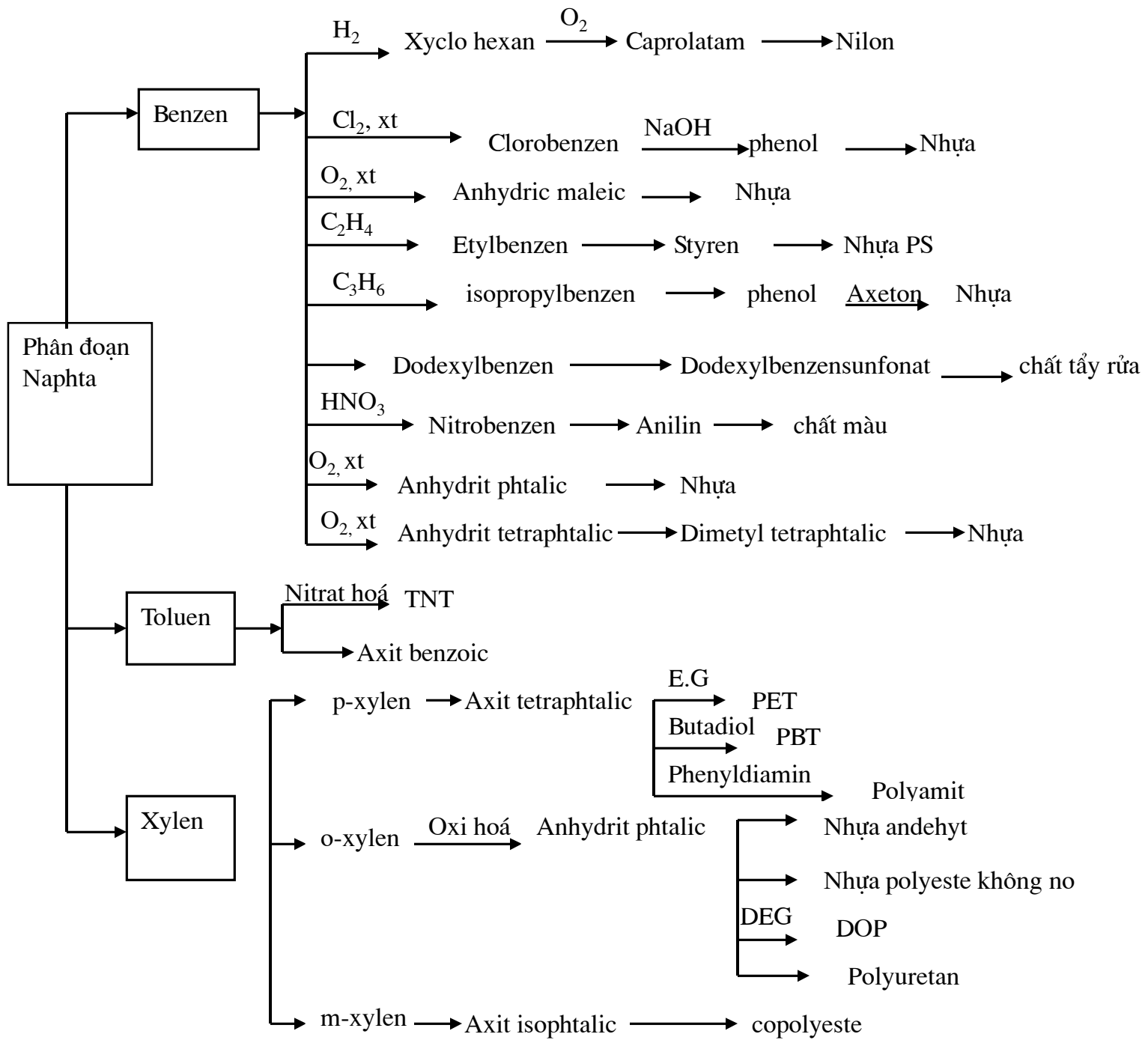
* Sơ đồ khối mô tả các sản phẩm chính trong lĩnh vực hoá dầu với nguyên liệu là dầu thô:

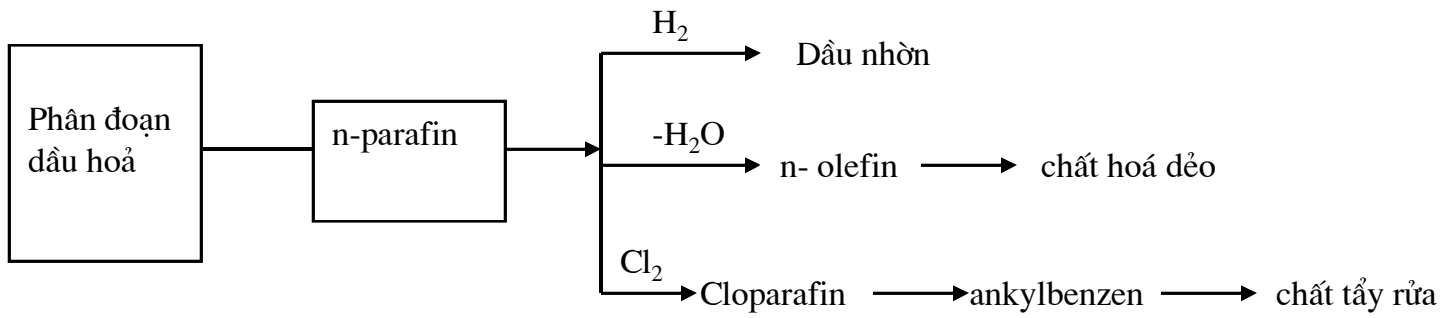












Tình hình phát triển ngành công nghiệp hoá dầu ở Việt Nam (dự kiến đến 2020).

*** Phân đạm (Urê):**

- Nhà máy đạm Phú Mỹ (công suất 740.000 tấn/năm) sản xuất phân đạm từ khí đồng hành và khí tự nhiên
- Nhà máy đạm Cà Mau với công suất dự kiến 800.000 tấn /năm sản xuất đạm từ nguồn nguyên liệu khí Tây Nam.

*** Nhựa:**

- Nhà máy nhựa PP kế hoạch sẽ được xây tại Dung Quất với công suất 150.000 tấn/năm. Nhà máy PP xây tại khu liên hợp LHD Nghi Sơn với công suất 300.000 tấn/năm.
- Nhà máy PE dự kiến được xây dựng trong tổ hợp hoá dầu phía Nam với công suất 500.000 tấn/năm.
- Nhà máy PVC đã có một nhà máy sản xuất PVC của Petronas.
- Nhựa PS dự kiến sẽ xây dựng với công suất 290.000 tấn/năm.

* **Xơ sợi tổng hợp (PET):** PVN đang hợp tác với Vinatex triển khai dự án.

* **Các sản phẩm từ hợp chất thơm (BTX):**

- Định hướng các sản phẩm này từ Liên hợp Lộ Hoá dầu Nghi Sơn và tổ hợp Hoá dầu phía Nam để làm nguyên liệu sản xuất PET, PS, LAB...

- Sản xuất LAB (chất tẩy rửa), dung môi các loại, metanol từ khí, muội than (cacbon black).

Công nghệ

- Các quá trình liên tục (continuous processing): nguyên liệu liên tục được đưa vào và sản phẩm liên tục được lấy ra.
- Công nghệ gián đoạn (batch processing) được thực hiện theo từng mẻ, thường được sử dụng trong phòng thí nghiệm.

Chương 2. Sản xuất Etylen và các hợp chất từ etylen

2.1. Giới thiệu chung.

Etylen được sử dụng nhiều nhất trong ngành tổng hợp hữu cơ và hoá dầu vì:

- 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.

Tính chất vật lý của etylen

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
Etylen	-169,15	-103,71	9,90	2,75	28,6

2.2. Sản xuất etylen

2.2.1. Nguyên liệu

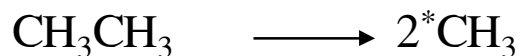
- Etan
- Propan
- Naphta
- Gas oil
- Butan (rất ít)
- Các nguồn sản xuất etylen khác bao gồm: dehydrat hoá rượu etylic (ấn Độ, Brazil, Thụy Điển, Trung Quốc), cracking các sản phẩm thu được từ quá trình khí hoá than (Nam Phi) và chuyển hoá rượu metylic (hãng UOP/Mobil-Mỹ).

- Nhật và Tây Âu 71% etylen được sản xuất từ naphta, 11% từ gasoil
- Mỹ: 52% etylen được sản xuất từ etan, 22% từ gasoil, 5% từ naphta, còn lại từ các nguồn khác

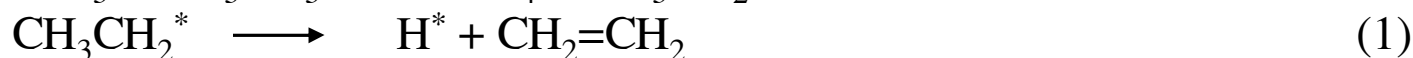
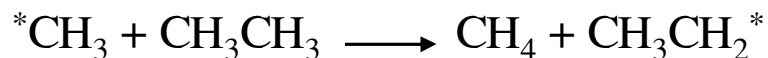
2.1.2. Phản ứng

Các phản ứng cracking thứ cấp

* Cracking etan:



Gốc tự do vừa tạo thành hấp thụ một nguyên tử H của etan để tạo gốc tự do mới

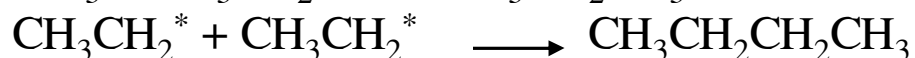
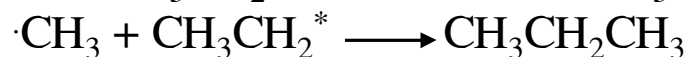
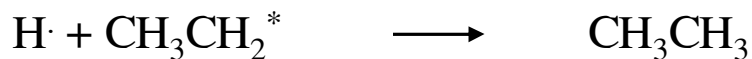


Nguyên tử H vừa tạo thành kết hợp với một nguyên tử H của etan:



(1) và (2) là phản ứng phát triển mạch.

- Tắt mạch:



* Cracking propan

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3^* + ^*\text{CH}_2\text{CH}_3$, gốc etyl có thể đứt liên kết H-C ở vị trí β như ở etan để tạo một nguyên tử H và phân tử etylen

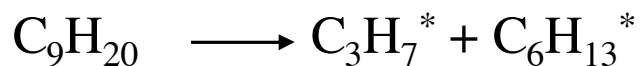
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3^*$ hoặc C_2H_5^* hoặc $\text{H}^* \longrightarrow ^*\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_4$ hoặc C_2H_6 hoặc H_2

$\text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{H}^* + \text{C}_3\text{H}_7 \begin{cases} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^* \text{ (bền)} \\ \longrightarrow \text{CH}_3^*\text{CHCH}_3 \end{cases}$

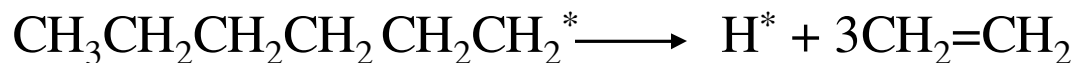
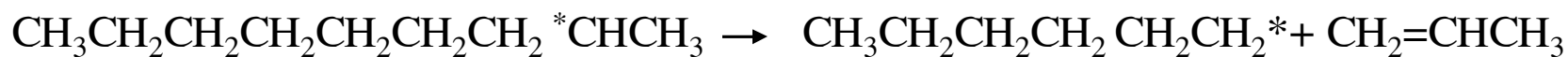
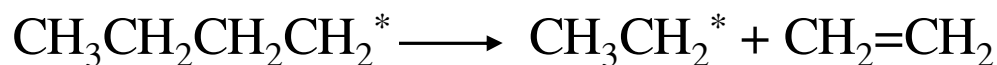
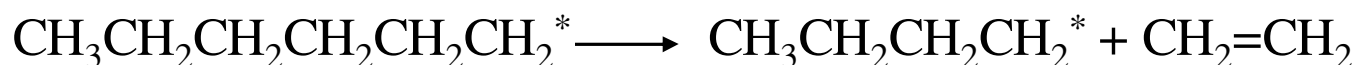
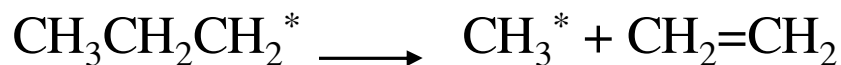
$\text{CH}_3^*\text{CHCH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3^* + \text{CH}_2=\text{CH}_2$

Cracking Naphta và gas oil (cho etylen nhiều nhất)

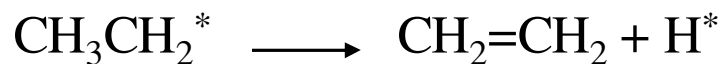
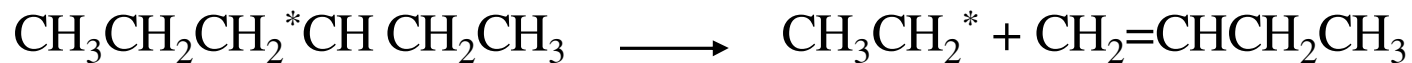
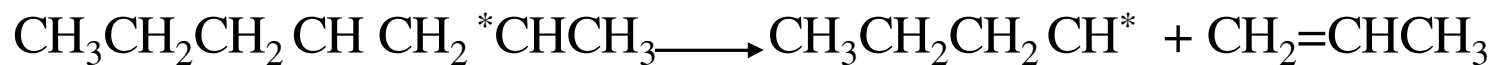
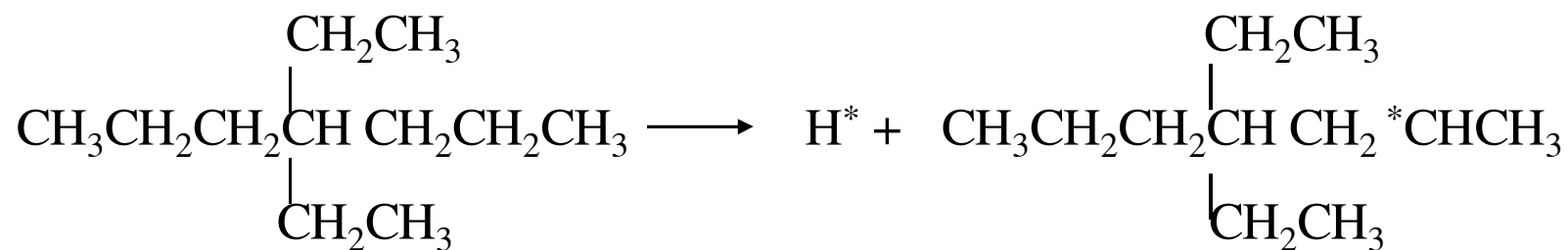
* Cracking các ankan mạch thẳng:



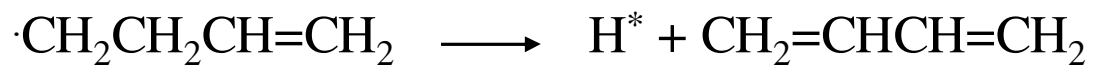
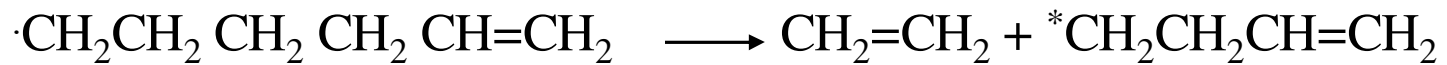
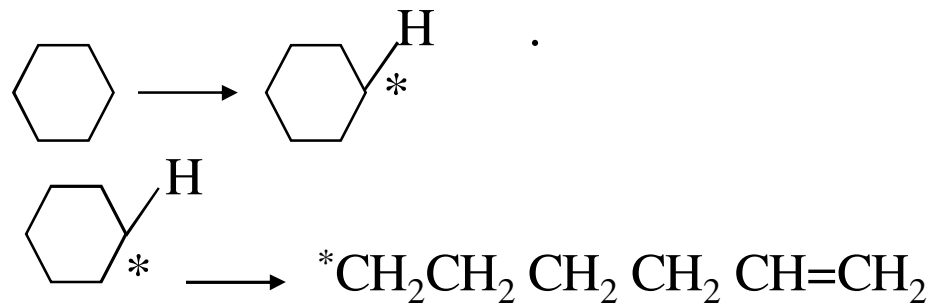
Các gốc hình thành tiếp tục bị cắt liên kết C-C ở vị trí β :



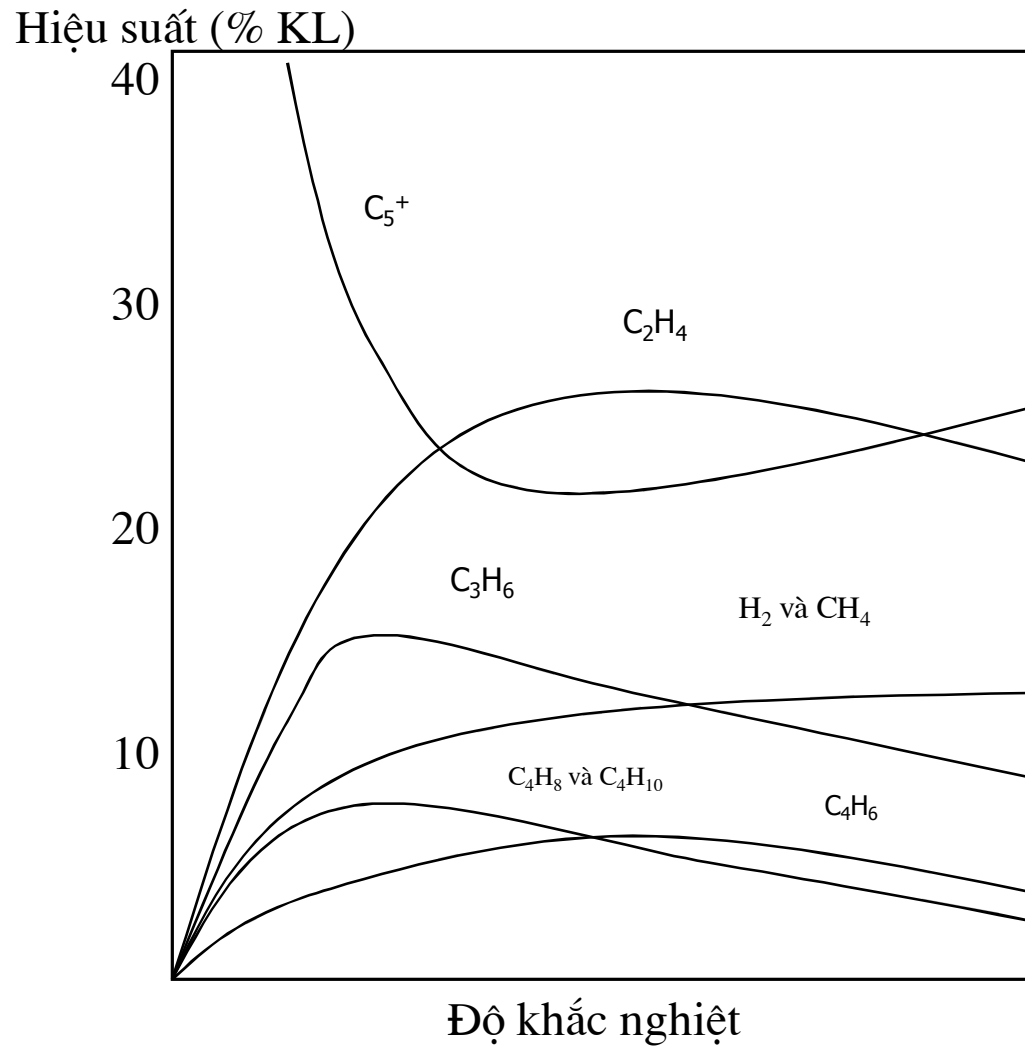
* Cracking các ankan mạch nhánh:



* Cracking các cycloankan



Biểu diễn sự phân bố sản phẩm trong phản ứng cracking naphta



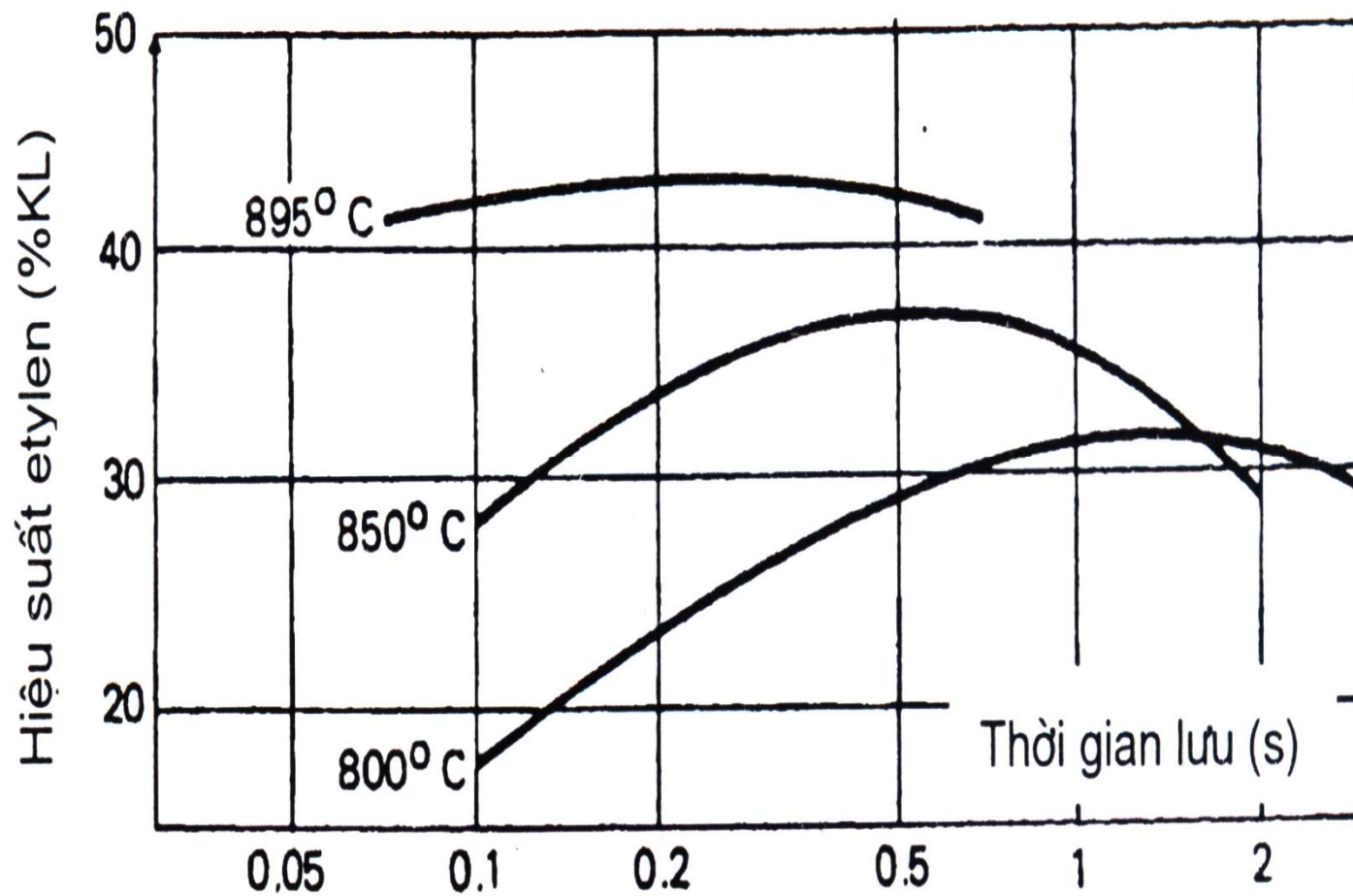
2.1.3. Công nghệ sản xuất etylen.

- 2.1.3.1. Các thông số công nghệ.
- *a. Nhiệt độ*
- Nhiệt độ phản ứng từ $700 \div 900^{\circ}\text{C}$ tùy thuộc vào nguyên liệu đầu vào.
- Tỷ lệ sản phẩm trong phản ứng cracking được phân bố như sau:

Sản phẩm	Nguyên liệu				
	Etan	Propan	Naphta	Gas oil	
H ₂	3,6	1,3	0,8	0,6	
CH ₄	4,2	24,7	15,3	10,6	
C ₂ H ₂	0,2	0,3	0,7	0,4	
C ₂ H ₄	48,2	34,5	29,8	24,0	
C ₂ H ₆	40,0	4,4	3,8	3,2	
C ₃ H ₄	}	0,3	1,1	1,0	
C ₃ H ₆		1,3	14,0	14,1	14,5
C ₃ H ₈		10,0	0,3	0,4	
1,3-C ₄ H ₆	}		4,8	4,7	
C ₄ H ₈		1,6	3,7	4,2	4,5
C ₄ H ₁₀			0,3	0,1	
Xăng cracking	0,9	5,9	21,0	18,4	
Dầu nhiên liệu	-	0,9	3,8	17,6	

b. Thời gian lưu: Thời gian lưu khoảng từ 0,2 — 1,2 giây.

nh hưởng của nhiệt độ và thời gian lưu đến hiệu suất tạo thành etylen trong phản ứng cracking naphta.



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

Áp suất hơi riêng phần của HC giảm \Rightarrow Tốc độ quá trình giảm \Rightarrow Độ chọn lọc tăng

* Vai trò của hơi nước ?

* Hạn chế ?

Tỷ lệ hơi nước phụ thuộc vào nguyên liệu khác nhau (KLPT của HC)

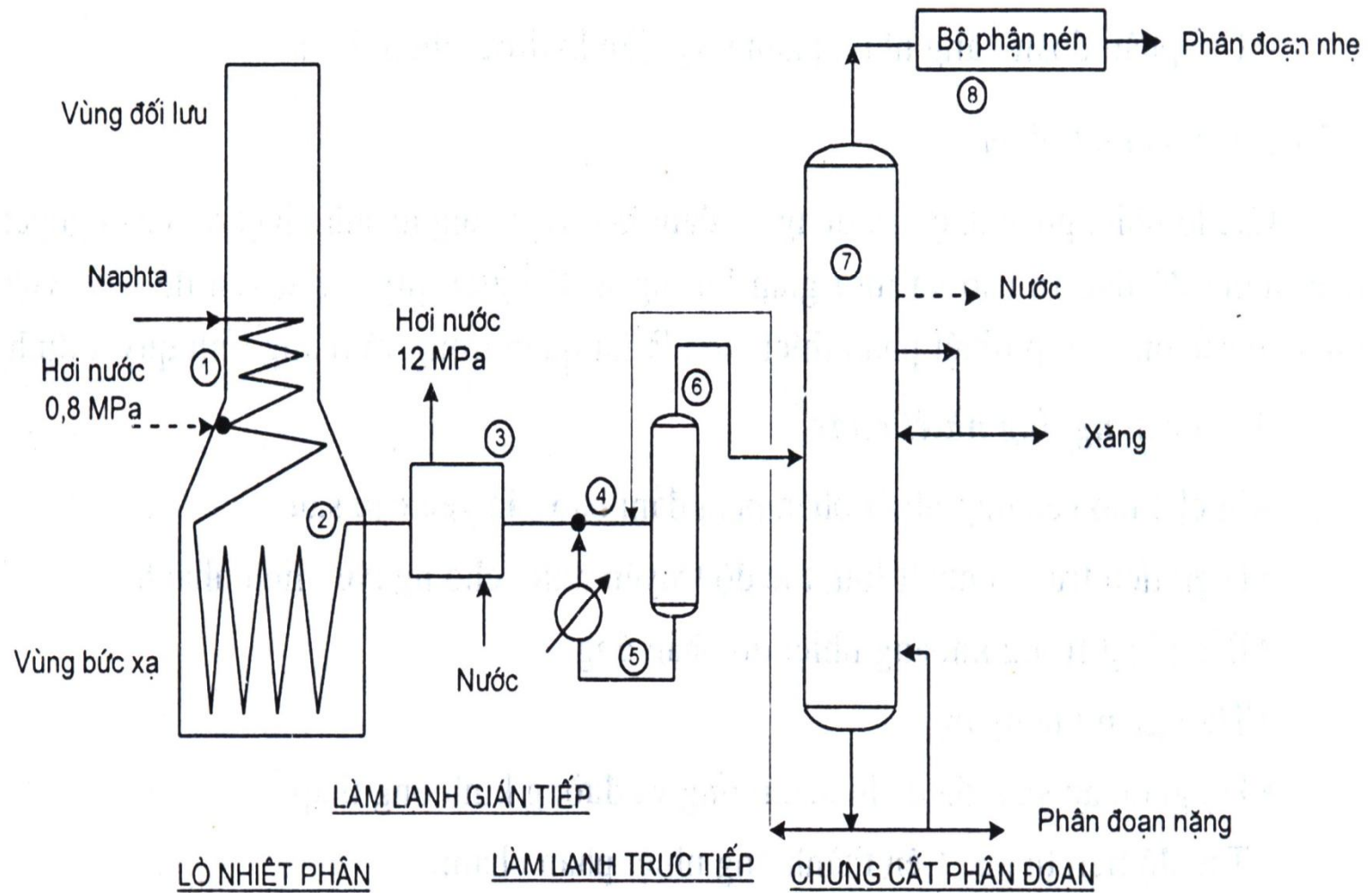
Nguyên liệu	Kg hơi nước/kg hydrocacbon
Etan	0,2-0,4
Propan	0,3-0,5
Naphta	0,4-0,8
Gas oil	0,8-1,0

Công nghệ cracking hơi nước.

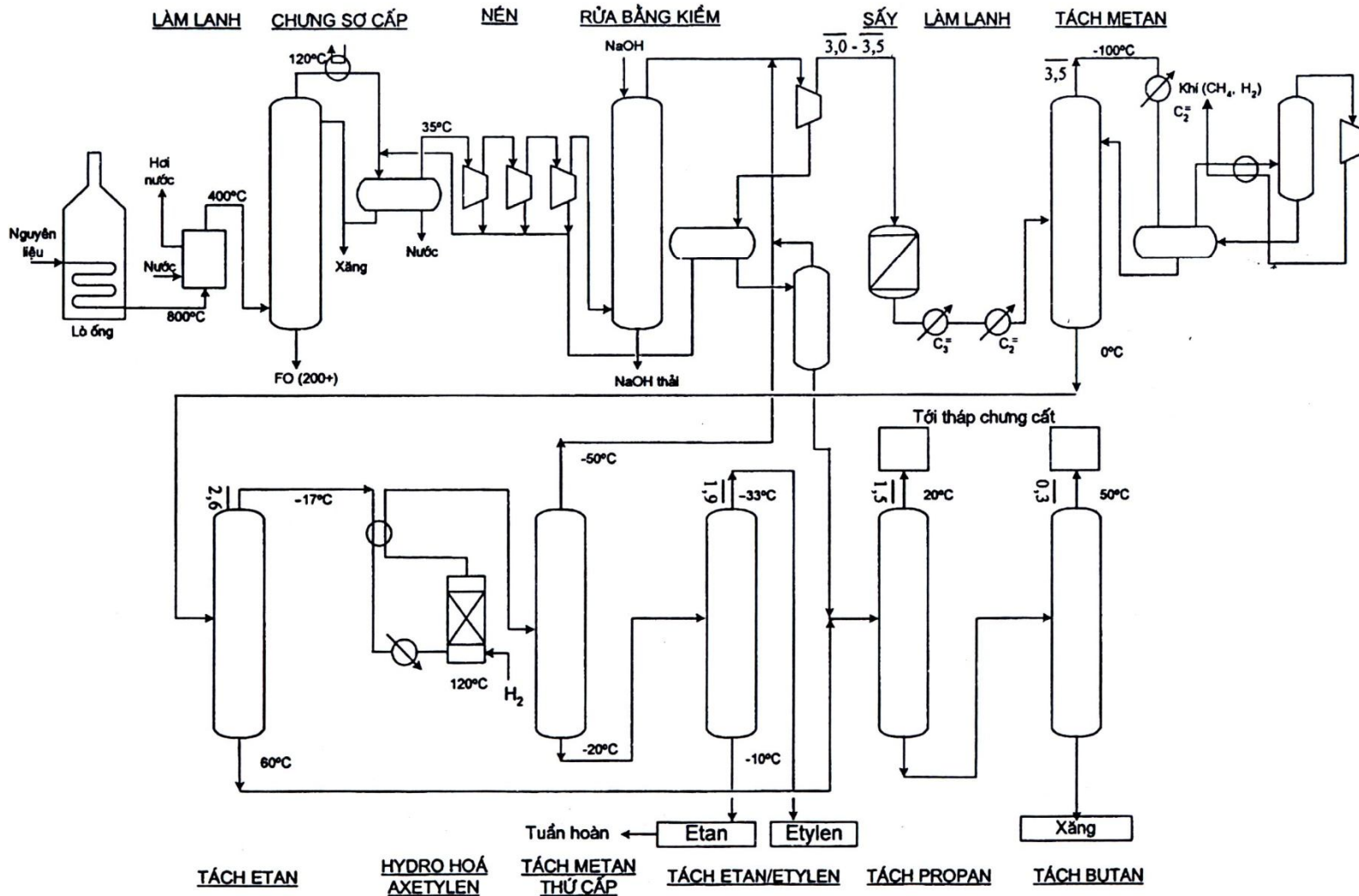
Công nghệ cracking hơi nước bao gồm hai bộ phận chính:

- * Bộ phận phản ứng (“vùng nóng”): nguyên liệu được nhiệt phân tạo thành sản phẩm (phản ứng cracking xảy ra tại đây).
- * Bộ phận tách (“vùng lạnh”): sản phẩm được tách loại và tinh chế.

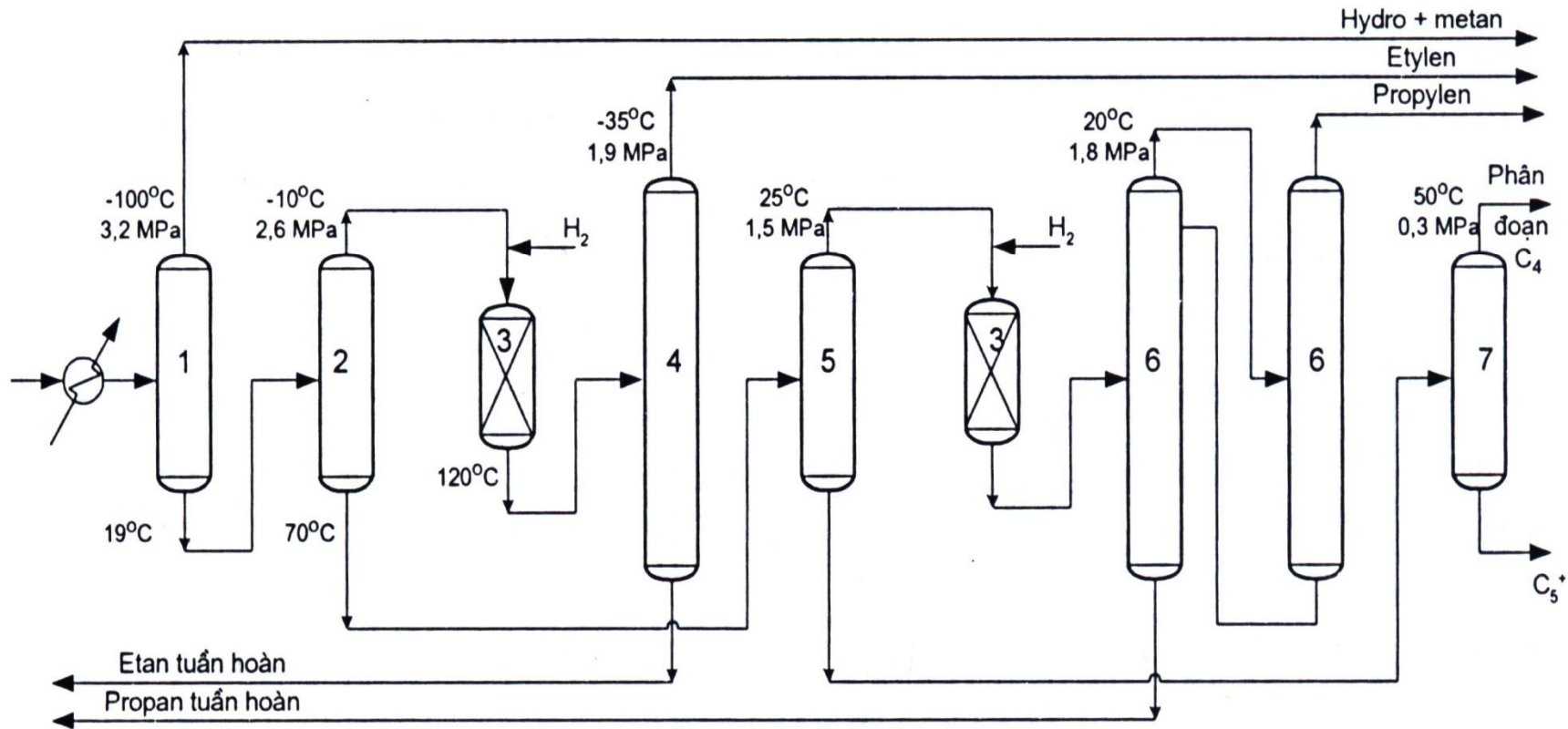
Sơ đồ khối quá trình cracking hơi nước.



Sơ đồ dòng quá trình cracking hơi nước naphtha



Sơ đồ chưng tách khí sản phẩm của quá trình cracking hơi nước Naphta.



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(40-50đĩa); 3-thiết bị hydro hóa; 4-tháp tách etan-etylen(110-120đĩa); 5-tháp tách propan(55-60 đĩa); 6-tháp tách propan-propylen(220 đĩa trong 2 tháp); 7-tháp tách butan.

2.2. Sản xuất các hợp chất từ etylen

2.2.1. Tổng hợp etanol

* Tính chất

Etanol là chất lỏng tan vô hạn trong nước, có tỷ trọng $d = 0,789$, nhiệt độ sôi $78,32^{\circ}\text{C}$.

* Những ứng dụng của etanol:

- Dung môi công nghiệp
- Phụ gia pha xăng.

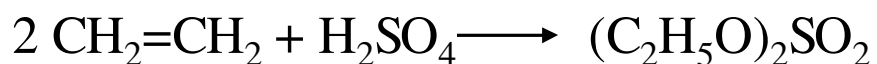
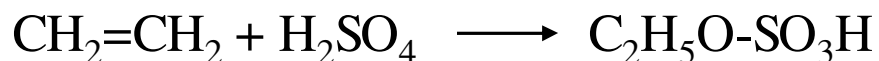
Các phương pháp sản xuất Etanol

- Công nghệ lên men cacbonhydrat sử dụng nguyên liệu có thể lên men trực tiếp như mía đường hoặc mật, tinh bột.
- Tổng hợp etanol từ etylen bằng phương pháp hydrat hoá gián tiếp etylen có sử dụng axit sunfuric hoặc phương pháp hydrat hoá trực tiếp etylen có sử dụng xúc tác.
- Ngoài ra còn có phương pháp tổng hợp etanol đi từ khí tổng hợp.

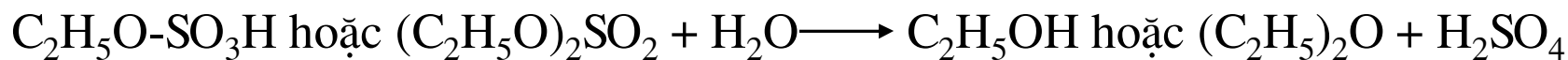
2.2.1.1. Phương pháp hydrat hoá gián tiếp etylen

- * Phản ứng và các điều kiện thực hiện

a) Sự hình thành etyl axit sunfat bởi quá trình hấp thụ etylen trong axit sunfuric:

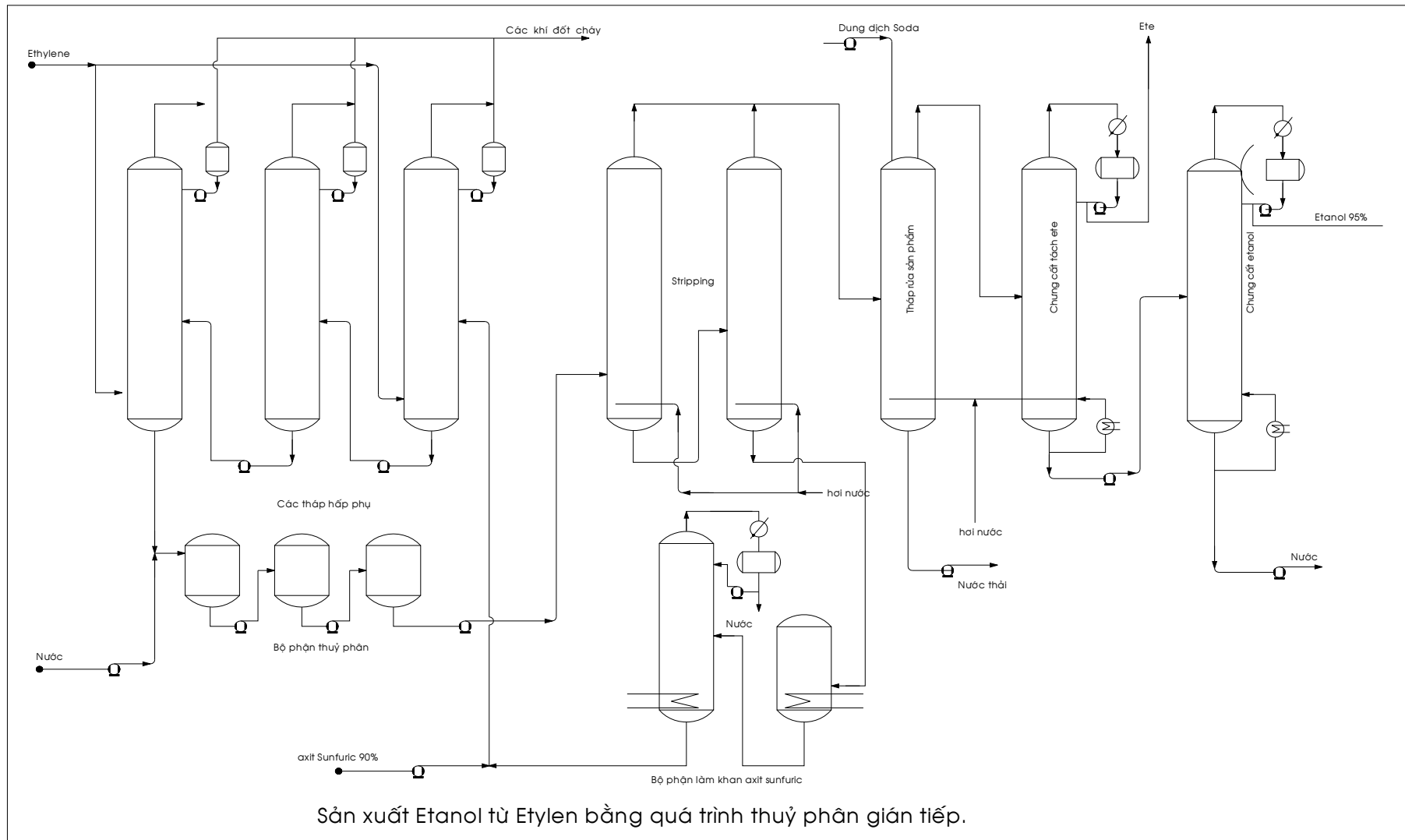


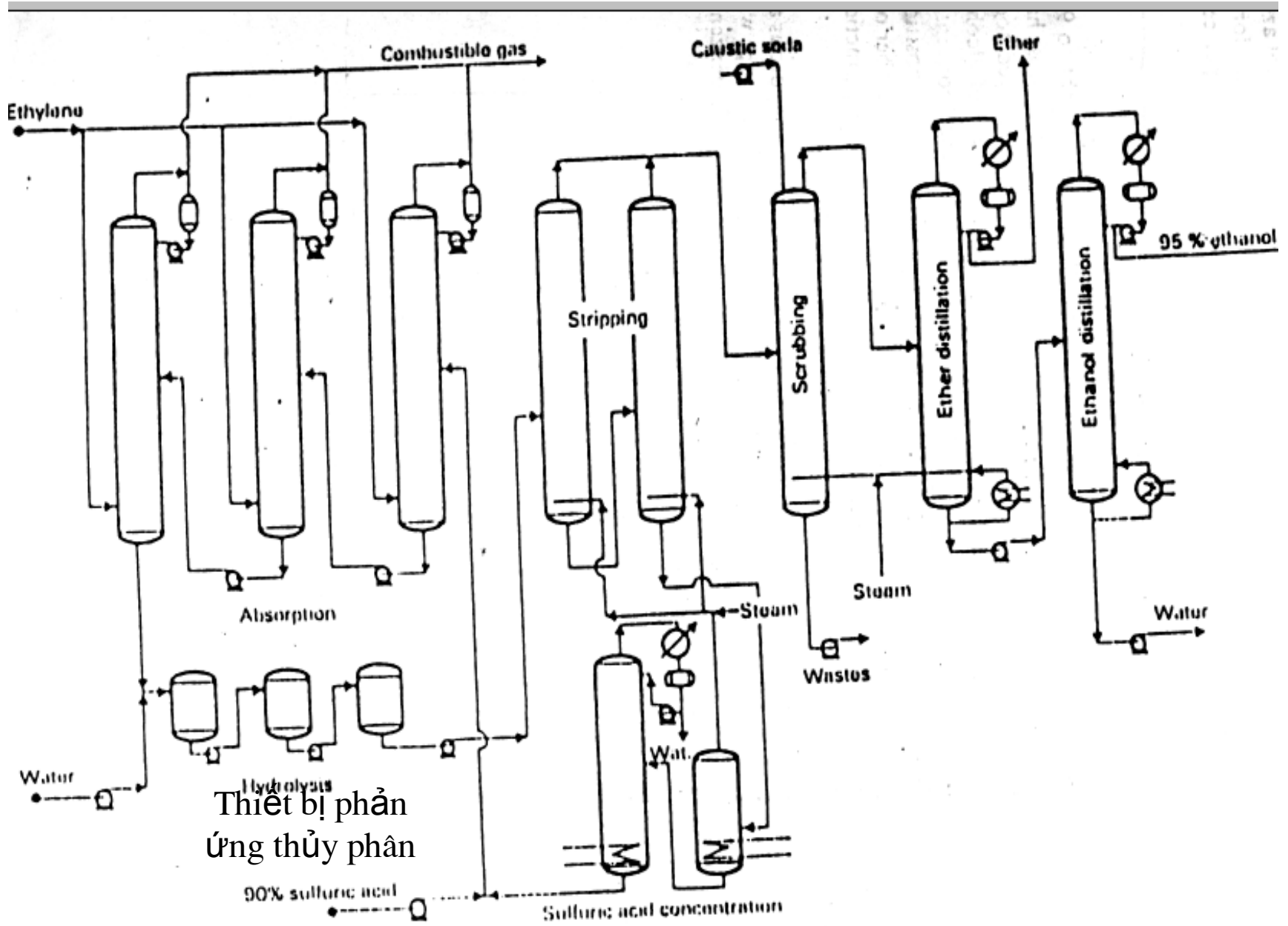
b) Thủy phân este sunfuric tạo etanol:



- Giai đoạn đầu: áp suất 20 — 30 atm, ở nhiệt độ 60-90°C.
- Giai đoạn hai: Nhiệt độ ở 100°C.
- Hiệu suất tạo etanol khoảng 90%.
- Sản phẩm phụ tạo thành là diethyl ete.
- Nhược điểm: dễ gây ăn mòn thiết bị.

Công nghệ sản xuất etanol bằng phương pháp hydrat hoá gián tiếp etylen





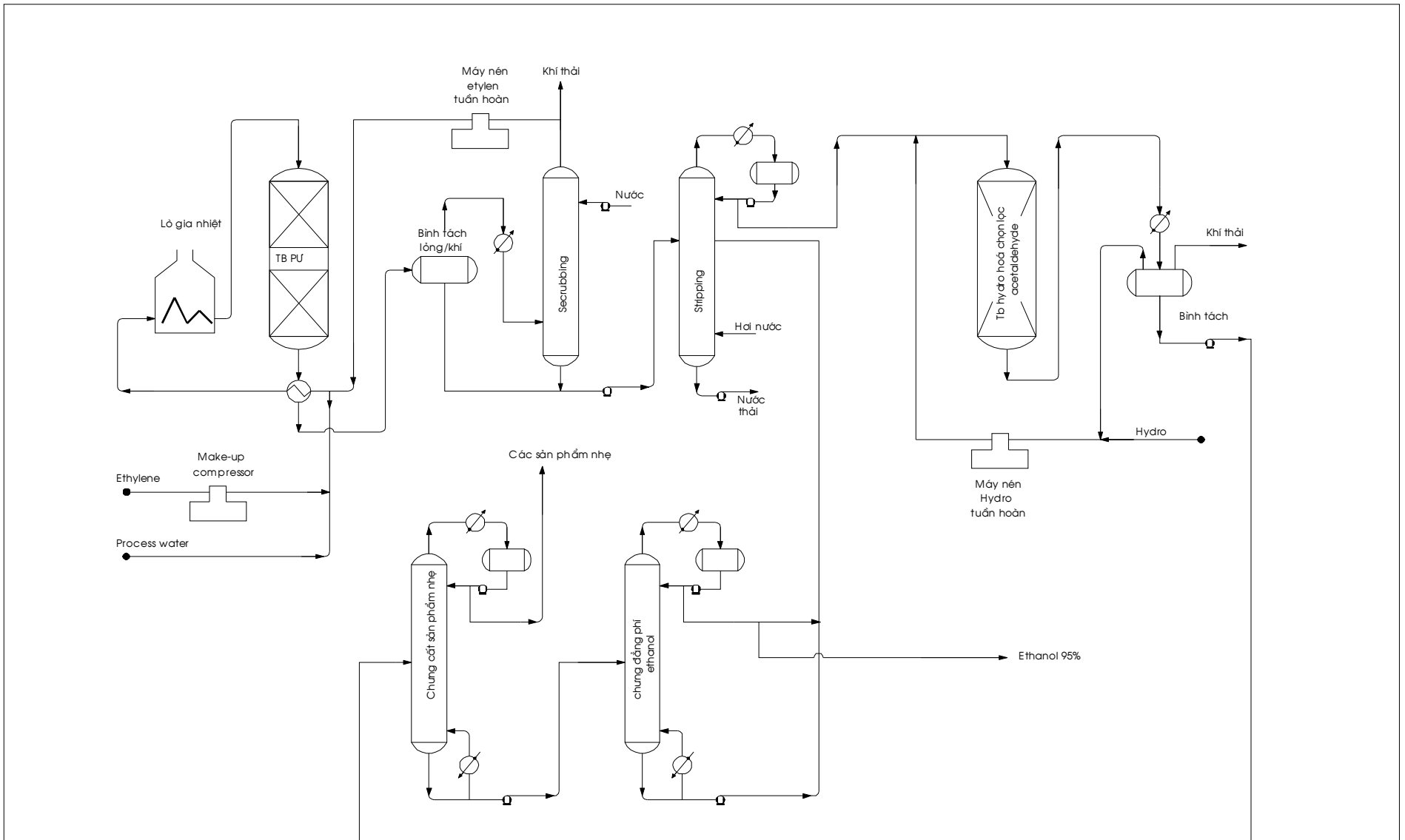
2.2.1.2. Phương pháp hydrat hoá trực tiếp etylen.

* Động học của phản ứng.



- Chất xúc tác: $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$
- Nhiệt độ khoảng 300°C
p suất khoảng 7 Mpa (áp suất không được quá cao)
- Độ chuyển hoá etylen: 4%
- Tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ là 0,6/1
- Thời gian lưu rất ngắn (tốc độ thể tích dòng khoảng 50h^{-1}).

Công nghệ sản xuất etanol bằng phương pháp hydrat hoá trực tiếp etylen

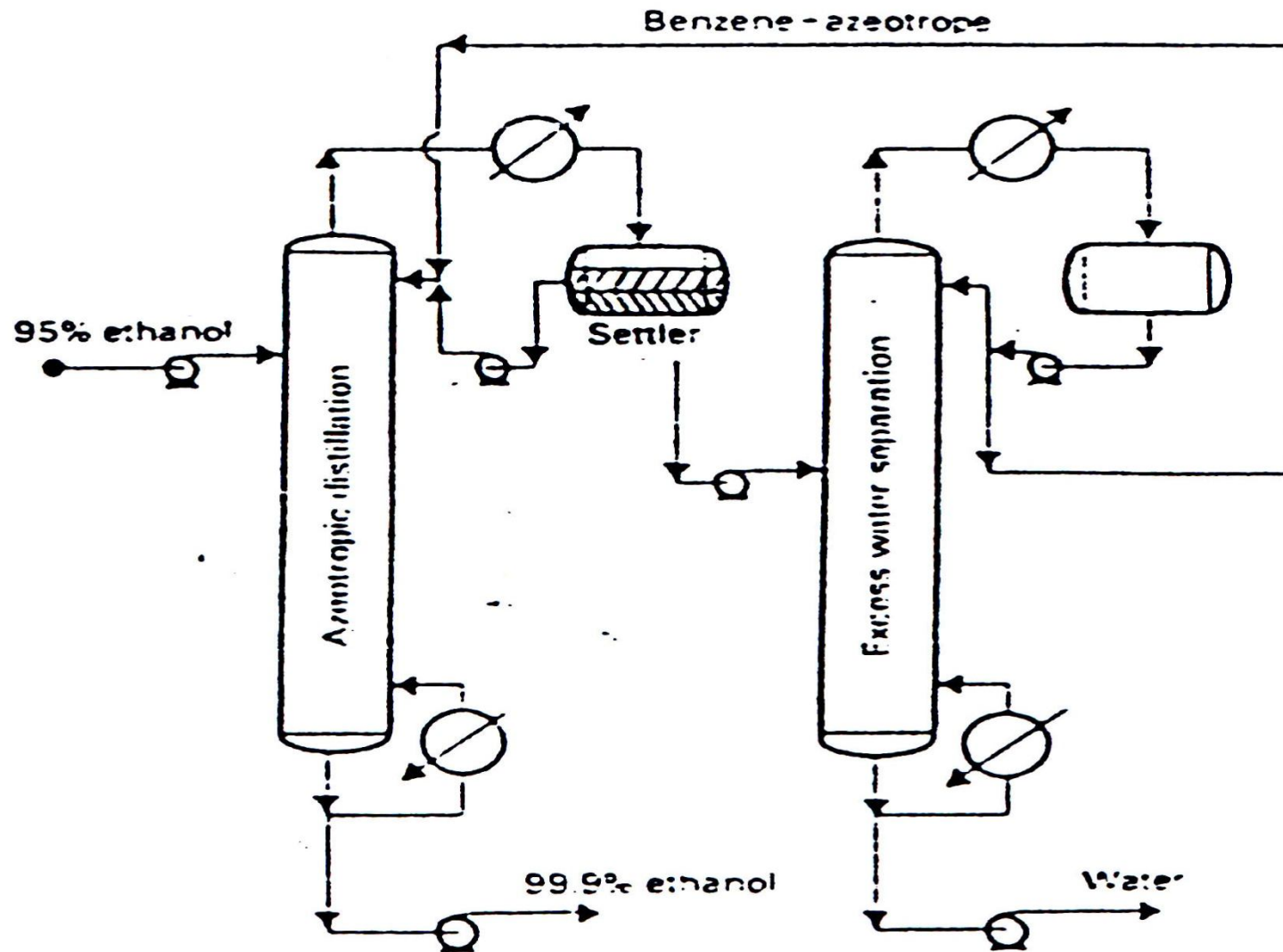


Sản xuất Etanol bằng phương pháp hydrat hoá trực tiếp Etylen. Công nghệ Shell

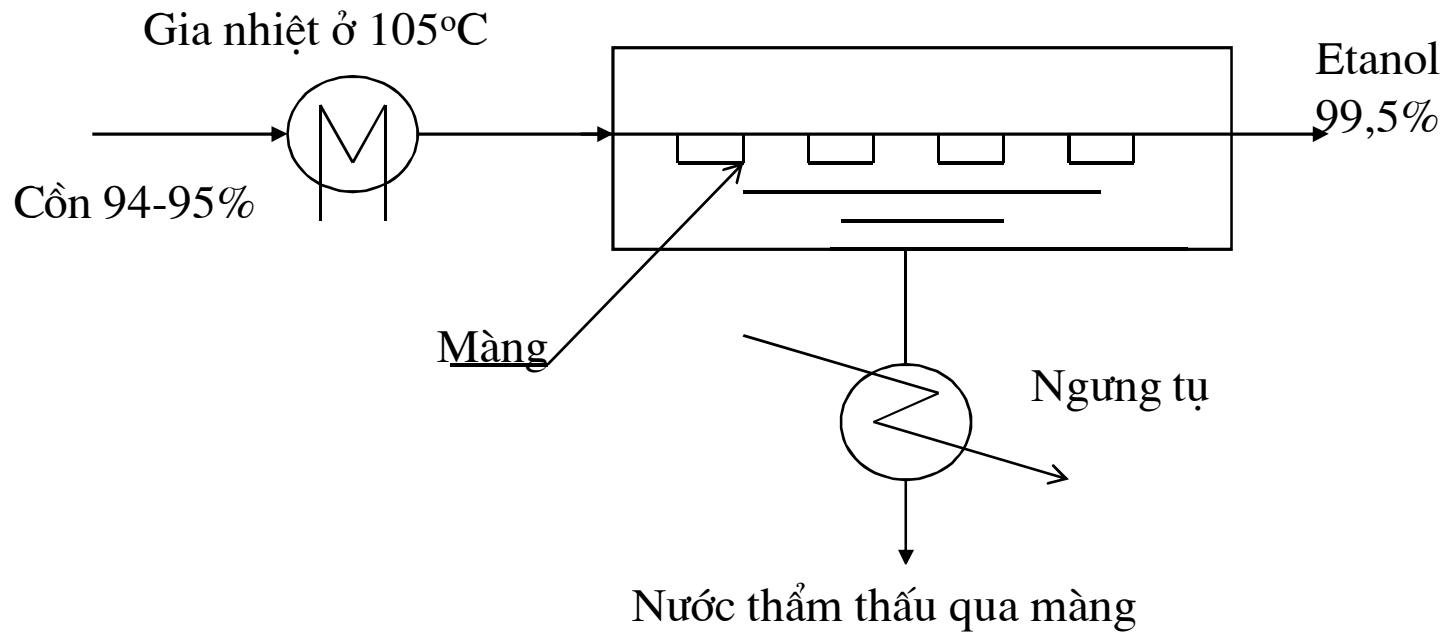
2.2.1.3. Tinh chế etanol khan.

- * Phương pháp cổ điển để thu được etanol có nồng độ 95 — 99,9% là sử dụng CaO hấp thụ nước nhưng quá trình này không kinh tế.
- * Phương pháp chưng cất đẳng phí: phương pháp này được thực hiện với sự có mặt của benzen ở áp suất dưới 12 kPa sẽ thu được etanol có nồng độ 95-100%, tuy nhiên cột cất phải có số đĩa khá lớn.
- * Phương pháp thẩm thấu qua màng.
- * Phương pháp rây phân tử.

Phương pháp chưng cất đẳng phí

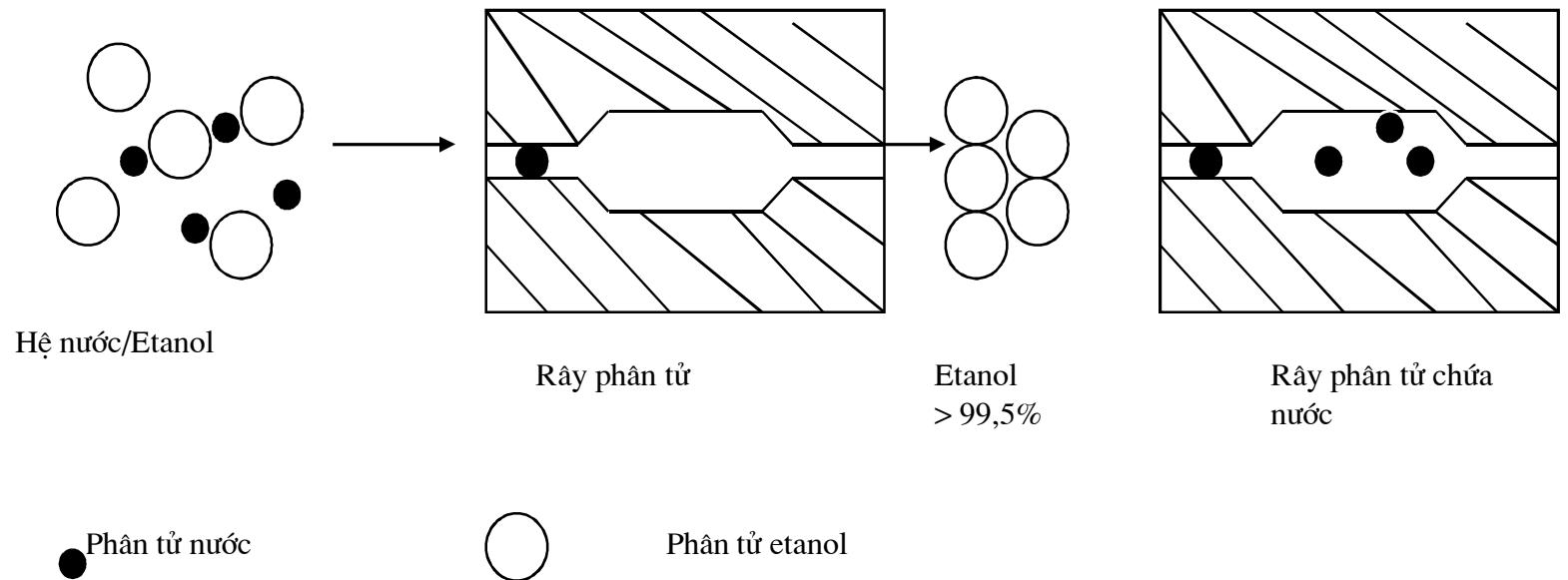


* Công nghệ thẩm thấu qua màng.

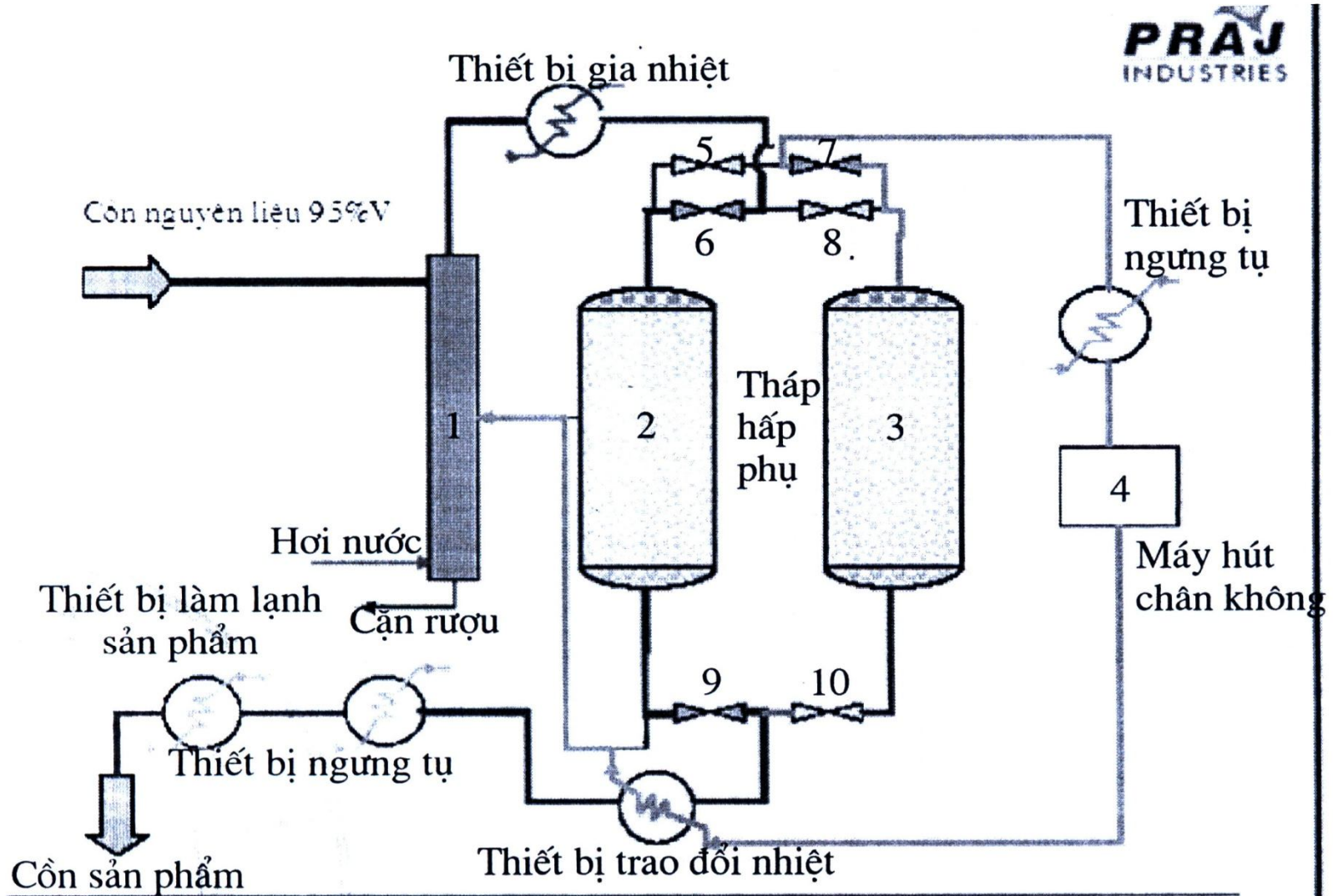


Phương pháp rây phân tử.

Sơ đồ nguyên tắc tách nước ra khỏi etanol bằng vật liệu rây phân tử.



Sơ đồ hấp phụ nước bằng vật liệu rây phân tử trong pha hơi



2.3.1. Sản xuất polyetylen (PE).

2.3.1.1. Giới thiệu về PE.

- . Polyetylen là một trong những loại nhựa chịu nhiệt có ứng dụng rộng rãi nhất vì giá thành không đắt, dễ gia công ở nhiều hình dạng khác nhau như có thể kéo thành sợi hay rút thành màng film mỏng. Vì vậy PE được sử dụng để làm túi, chai nhựa, ống nhựa, màng film, tấm nhựa.
- Trên thế giới lượng PE được sản xuất rất lớn để đáp ứng nhu cầu ngày càng tăng. Ví dụ năm 1997, PE được sản xuất xấp xỉ 450.000 tấn thì ước tính đến năm 2015 lượng PE là 1.350.000 tấn, đặc biệt là LLDPE có nhu cầu tiêu thụ cao nhất.
- PE có hai loại: LDPE (low density PE) có tính mềm dẻo và HDPE (high density PE) cứng, không linh hoạt.
-

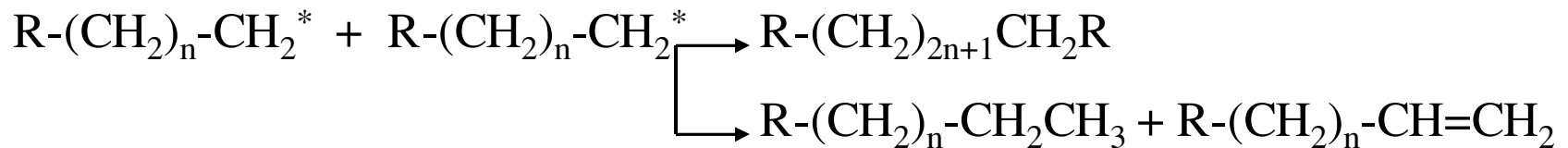
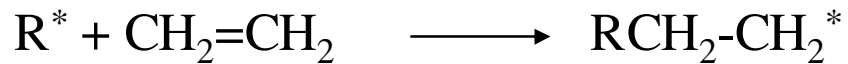
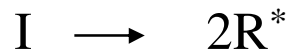
• LDPE được tạo thành nhờ phản ứng polime hoá etylen theo cơ chế gốc.

-Nhiệt độ phản ứng: 100- 200°C

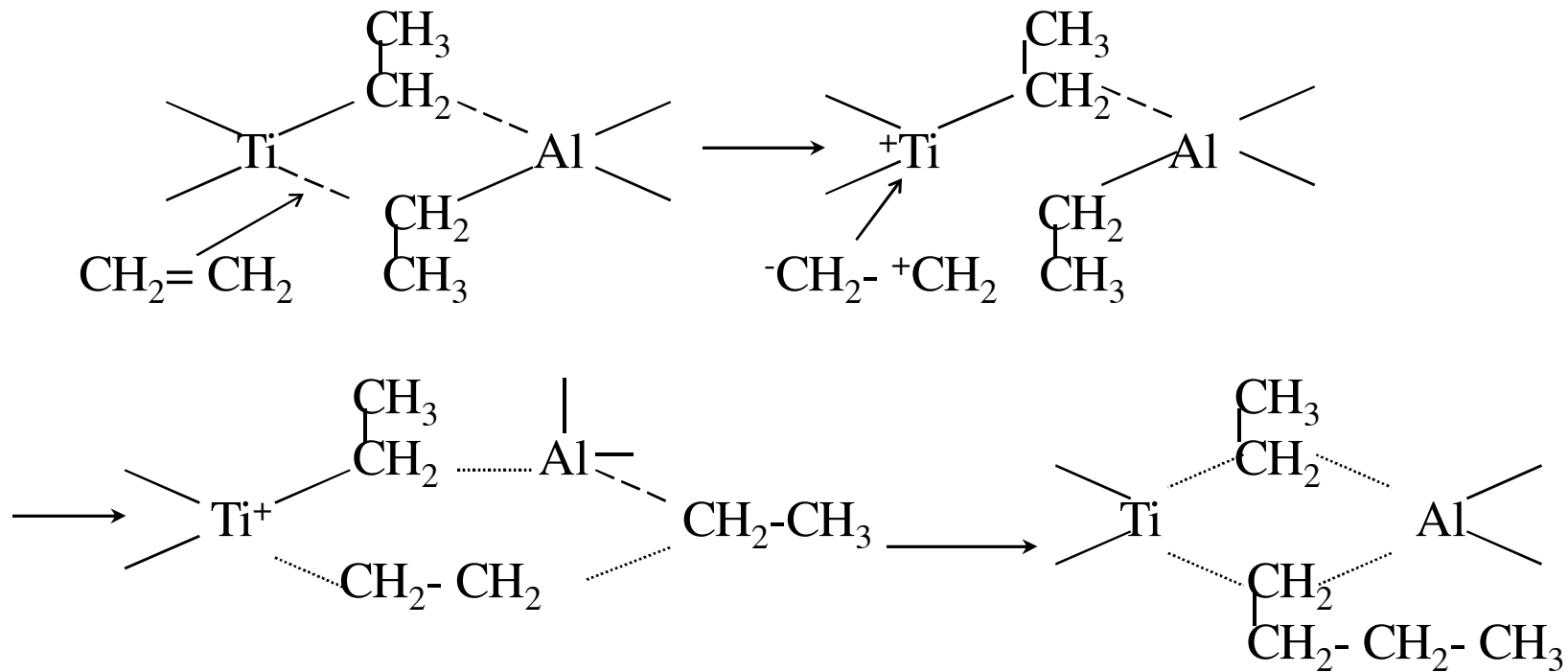
- p suất cao: 100-135 atm

- Chất khởi đầu thường được sử dụng là oxy hoặc peoxit hữu cơ.

-Cơ chế phản ứng như sau:

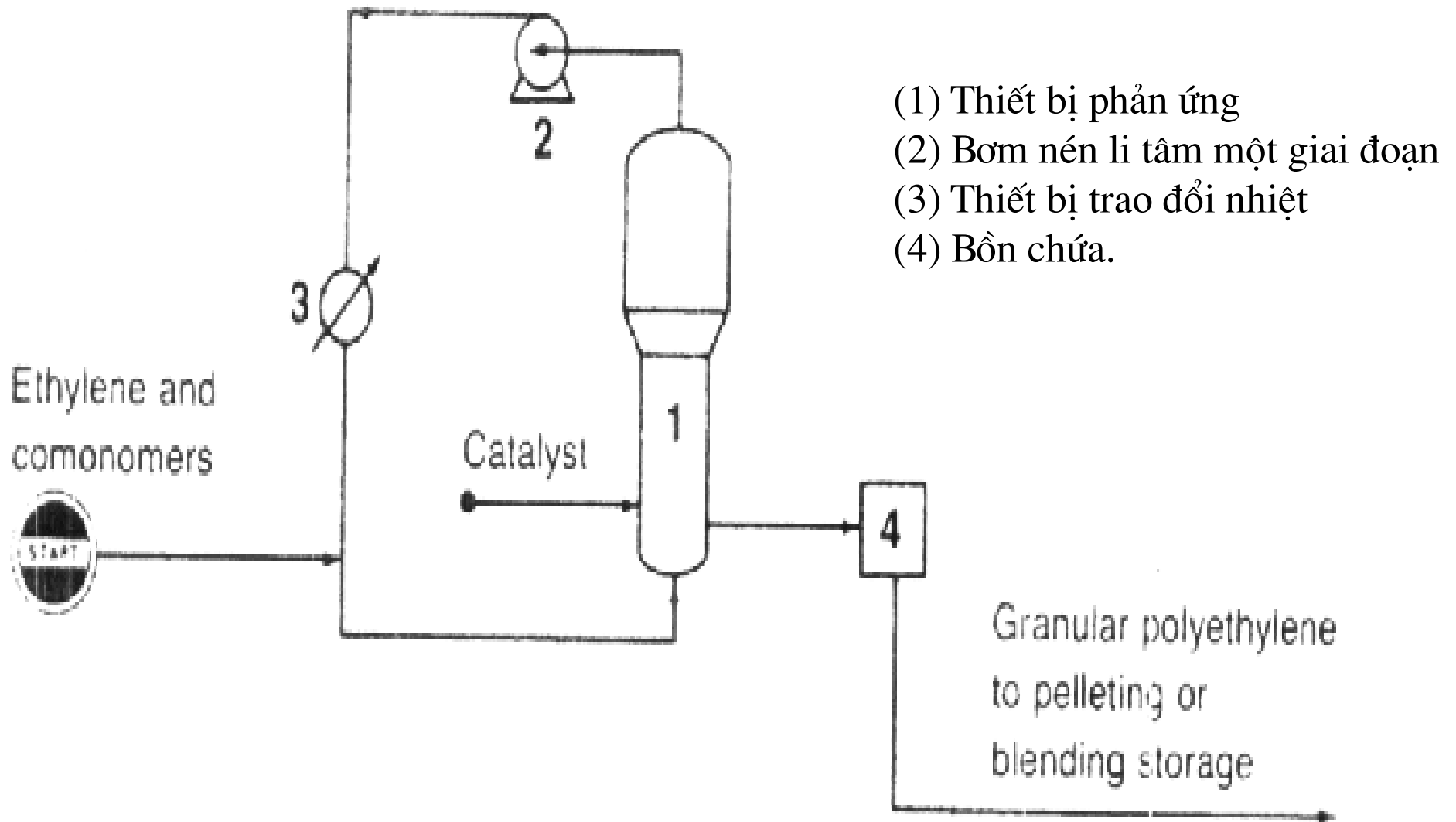


- Cơ chế phản ứng xảy ra trên tâm kim loại xúc tác như sau:



Phản ứng không có quá trình chuyển mạch và tạo ra polime có khối lượng phân tử rất lớn.

Công nghệ sản xuất HDPE của hãng Union Carbide Unipol

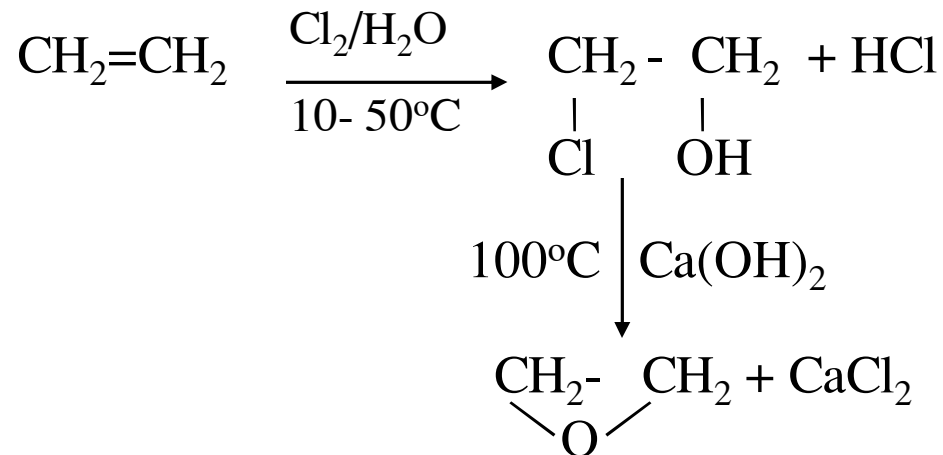


2.2.3. Sản xuất Etylen oxit (EO).

- Etylen oxit có tỷ trọng $d_4^{20}=0,8697$, nhiệt độ sôi $10,7^\circ\text{C}$.
ứng dụng: - sản xuất etanolamin.
— Sản xuất etylenglycol.
— Chất SAS không ion.
- được sản xuất bằng hai phương pháp:
 - Oxi hoá gián tiếp etylen bằng clohydrin tạo hợp chất trung gian etylen clohydrin.
 - Oxi hoá trực tiếp etylen bằng oxi nguyên chất hoặc oxi không khí.

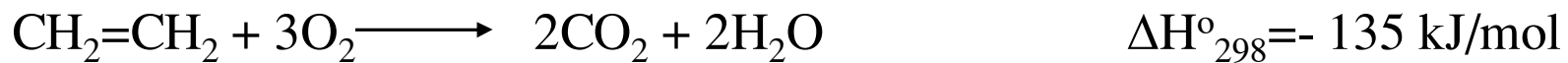
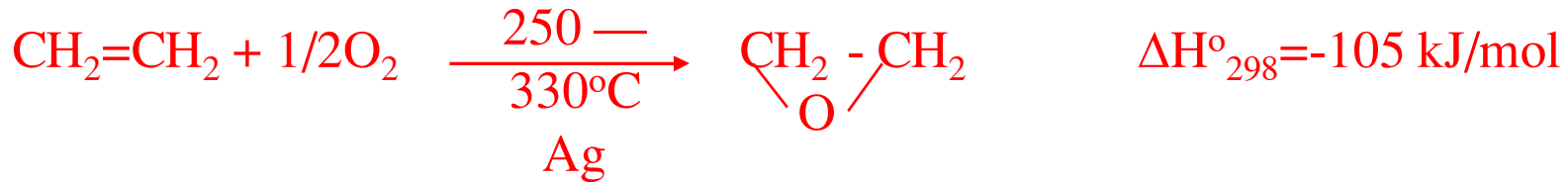
2.2.3.1. Phương pháp oxi hoá gián tiếp.

Phản ứng chính:

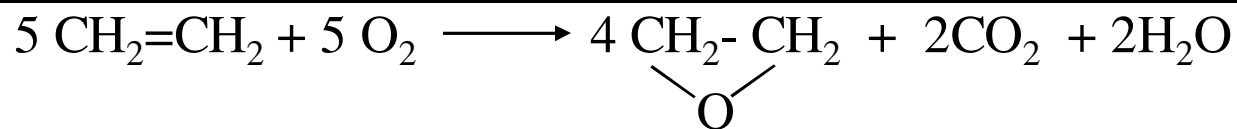
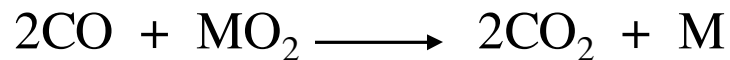
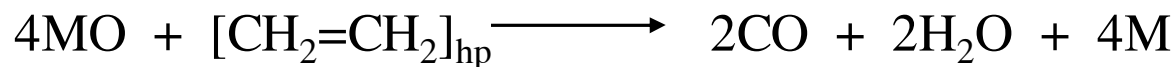
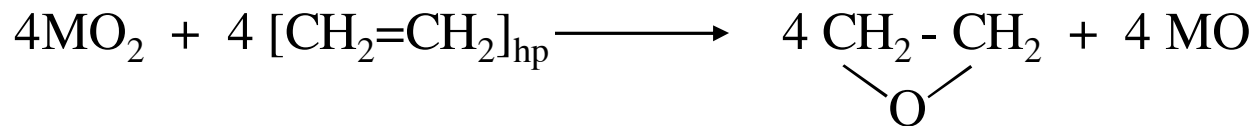


2.2.3.2. Phương pháp oxi hoá trực tiếp.

* Phản ứng:



Cơ chế thực hiện phản ứng trên xúc tác kim loại:



* Nguyên liệu:

- Nguyên liệu etylen sử dụng để sản xuất EO phải sạch (chứa axetylen, hợp chất chứa lưu huỳnh, CO không quá 2ppm mỗi loại).
- Tác nhân oxi hoá: Oxi không khí hoặc oxi nguyên chất .

* Điều kiện vận hành:

- Nhiệt độ phản ứng là 260-290°C
- áp suất vận hành từ 1-3 Mpa
- Thời gian lưu từ 1-4 giây.
- Tốc độ phản ứng: $v=[\text{etylen}].[O_2]$
- Nồng độ etylen dưới 3% V

* Sản xuất công nghiệp:

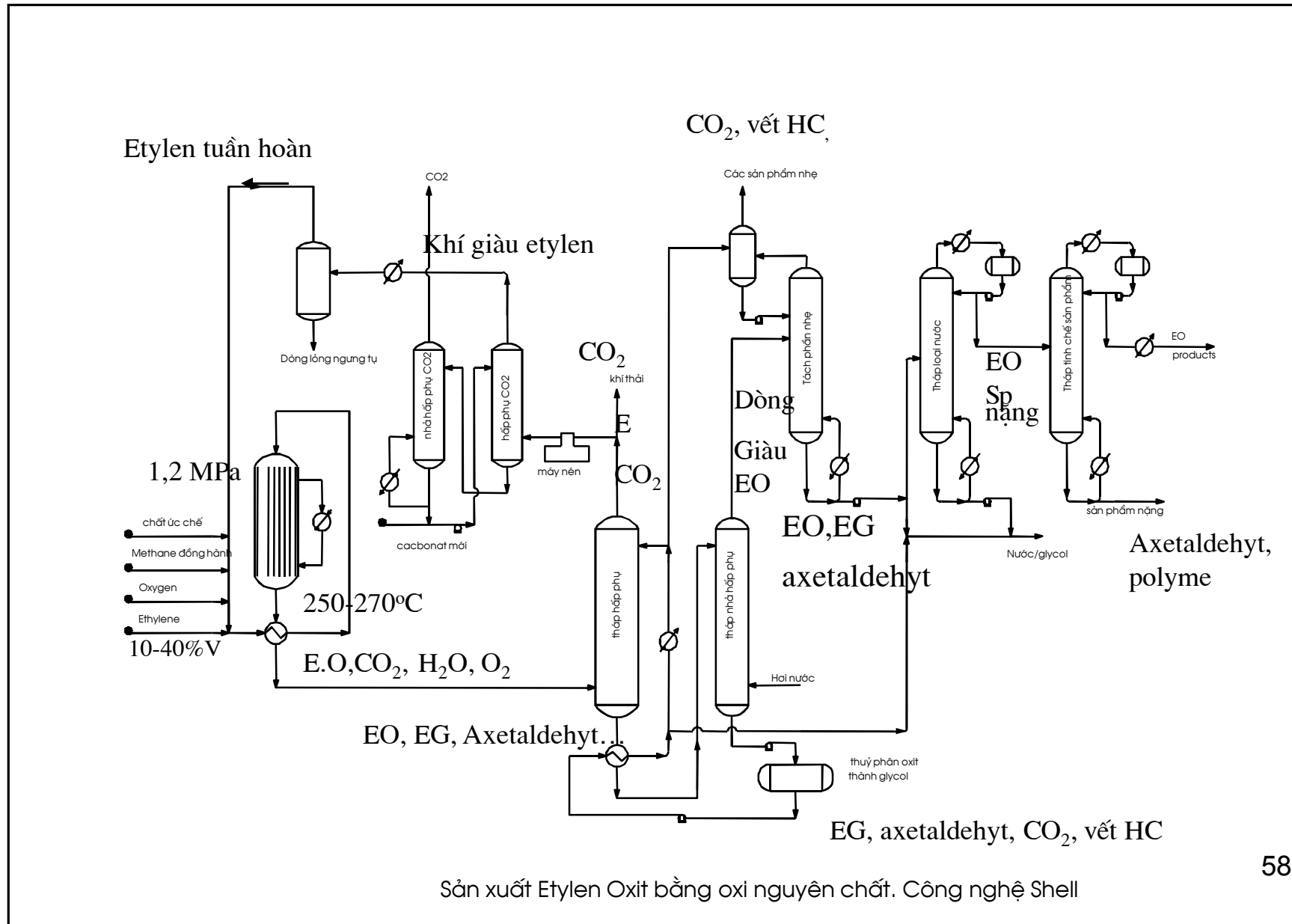
- Trong công nghiệp, EO được sản xuất trong nhà máy có sử dụng thiết bị phản ứng thêm xúc tác cố định, tuần hoàn etylen chưa chuyển hoá, quy trình công nghệ gồm hai phần chính: tổng hợp EO và bộ phận tinh chế sản phẩm.
- Công nghệ sản xuất:
 - + Công nghệ sử dụng không khí (Distillers IG Farben, Scientific Design, Union Carbide)
 - + Công nghệ sử dụng oxi nguyên chất (Chemische Werke-Huls, Japan Catalytic, Scientific Design thế hệ hai, Shell, SNAM Progetti).
- Một đặc điểm cần lưu ý cho cả hai công nghệ này là vấn đề tản nhiệt cho phản ứng để duy trì nhiệt độ phản ứng ở mức tối ưu nhất.

* Công nghệ sản xuất EO bằng oxi nguyên chất:

- Điều kiện vận hành:

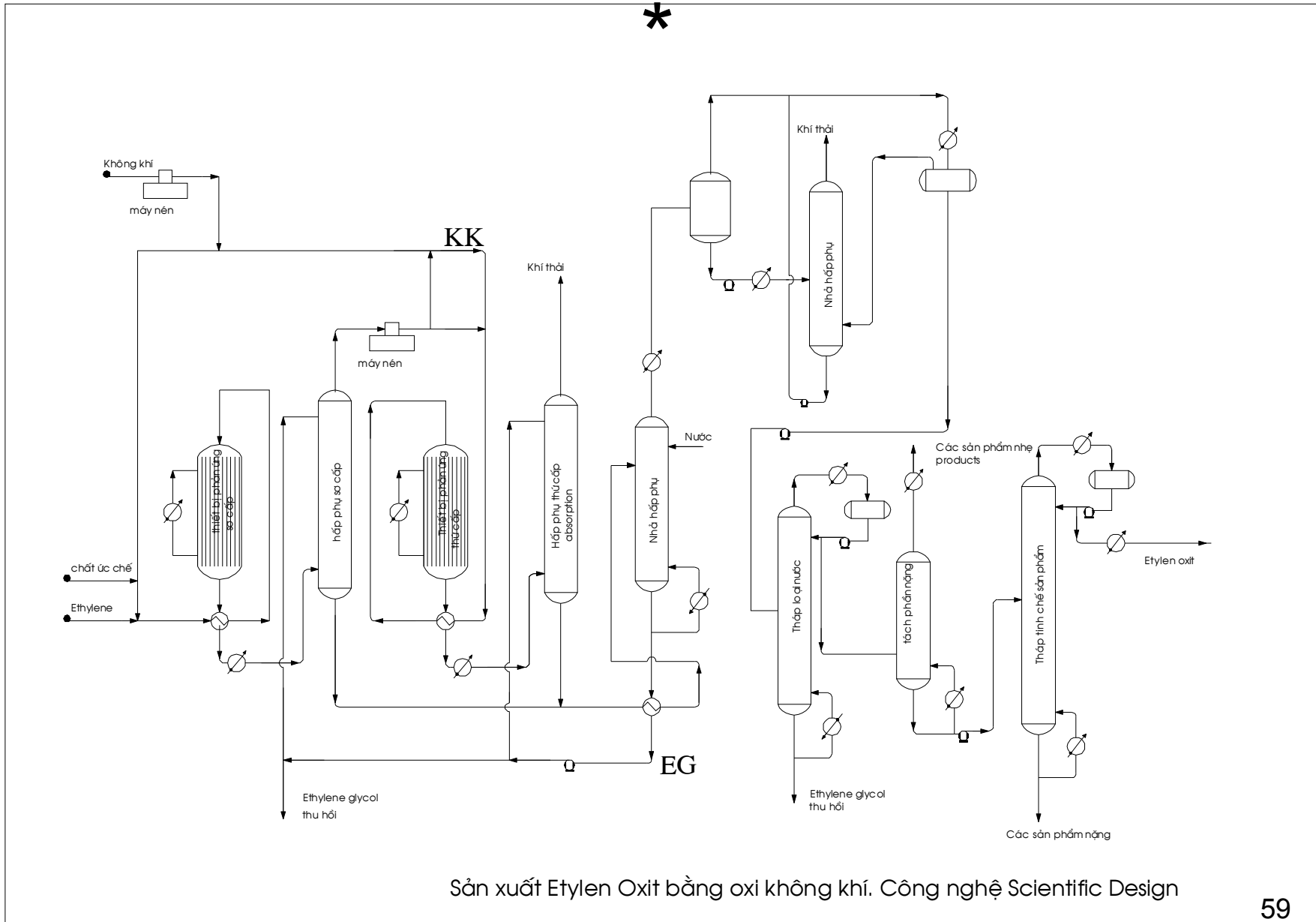
- Hỗn hợp phản ứng gồm etylen + Oxi + metan + chất ức chế.
- Nhiệt độ phản ứng: 250-270°C.
p suất trong lò phản ứng: 1,2 MPa .
- Thiết bị để hydro hoá 20 đĩa.
- Thiết bị làm sạch sản phẩm 50 đĩa.

* Sơ đồ công nghệ sản xuất EO bằng oxi nguyên chất:



Sản xuất Etylen Oxit bằng oxi nguyên chất. Công nghệ Shell

Công nghệ Scientific Design sản xuất E.O bằng oxi không khí.



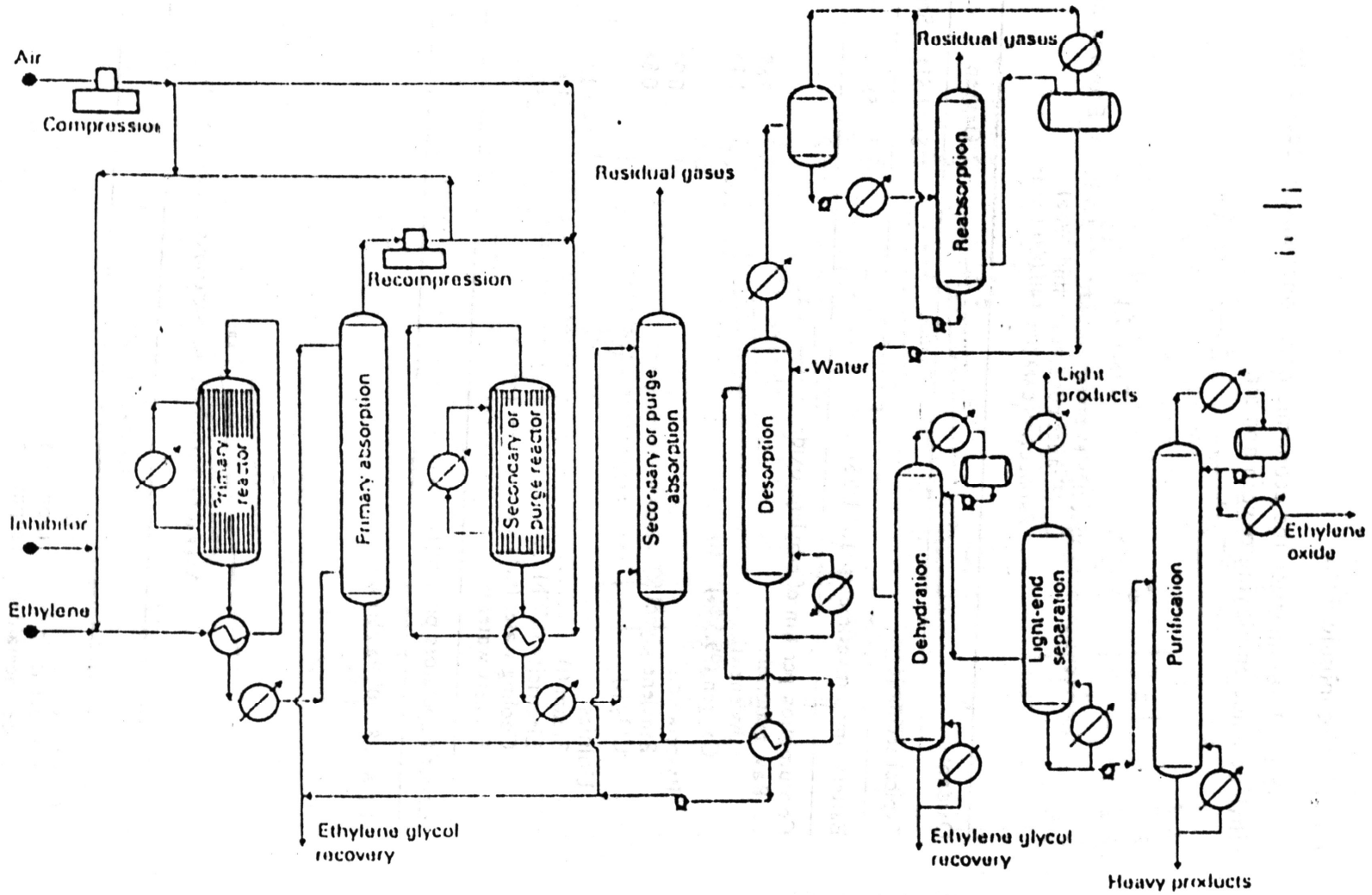


Fig. 7.2. Ethylene oxide production by air oxidation. Scientific Design process.

2.2.4. Sản xuất Etylen glycol (EG).

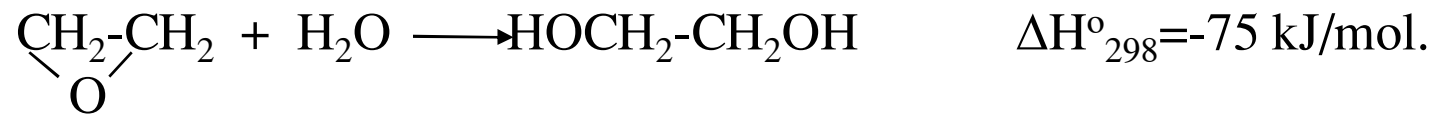
2.2.4.1. Giới thiệu chung.

Monoetylen glycol thường được gọi là glycol. EG có tỷ trọng $d_4^{20} = 1,115$, nhiệt độ sôi: 197°C .

EG có nhiều ứng dụng:

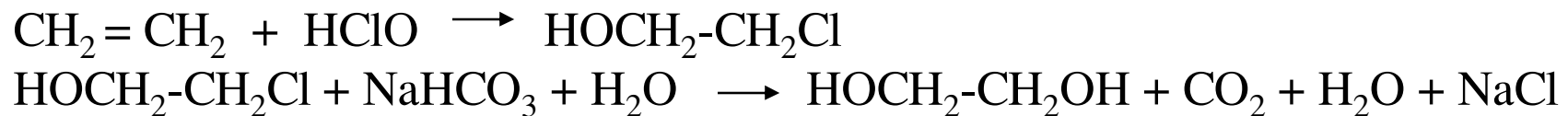
- Chất chống băng ($>33\%$)
- Polyetylen tetraphtalat (48%).
- Nhựa polyeste không no (19%)

E.G được sản xuất chủ yếu đi từ E.O bằng quá trình hydrat hoá.

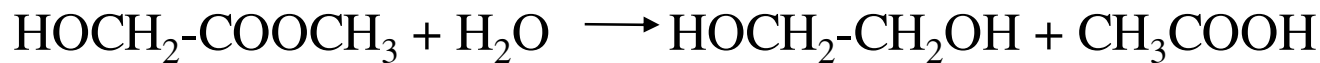
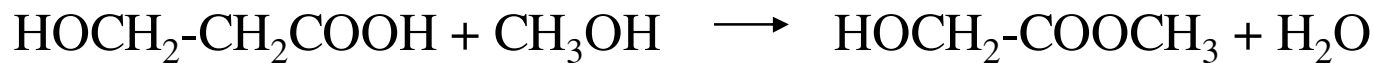
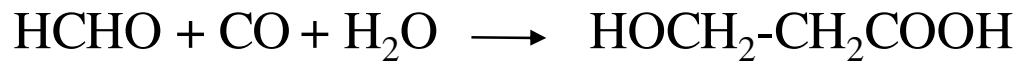


Ngoài ra còn có một số phương pháp khác sản xuất E.G đi từ các nguồn nguyên liệu khác nhau như:

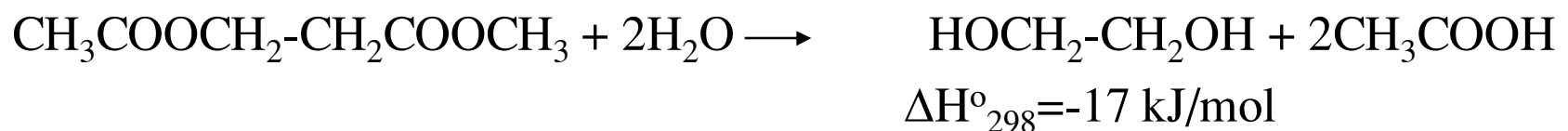
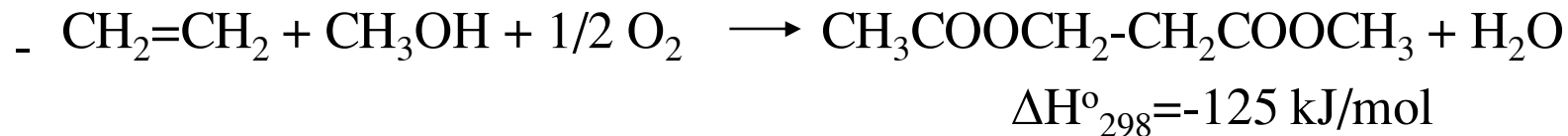
- Thuỷ phân clohydrin etylen với sự có mặt của natri bicacbonat. Phương pháp này cổ điển và không còn được ứng dụng:



- Phương pháp dựa trên quá trình cacbonyl hoá formaldehyt thành axit glycolic, sau đó este hoá axit này tạo hydrin metyl axetat, thuỷ phân este:



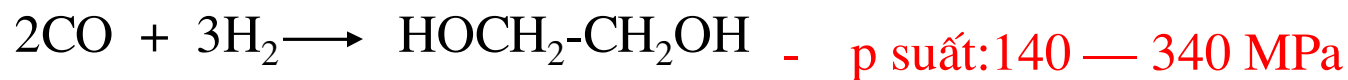
- Phương pháp axetoxyl hoá etylen thành diaxetat sau đó thuỷ phân tạo **glycol**:



- Phương pháp tổng hợp EG một giai đoạn đi từ nguyên liệu etylen, Xúc tác được sử dụng có chứa ion talic trong dung dịch HCl:



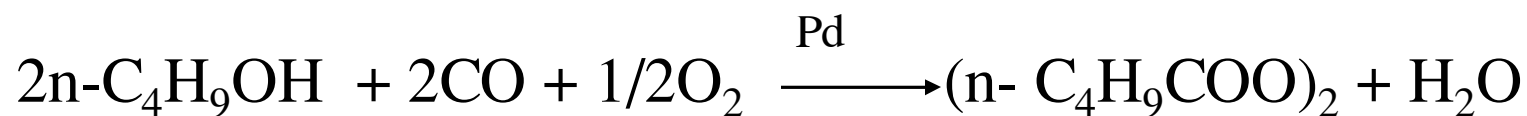
- Phương pháp đi từ khí tổng hợp có sử dụng chất xúc tác chứa phức của rodi cacbonyl, kỹ thuật này được phát triển bởi công ty Union Carbide:



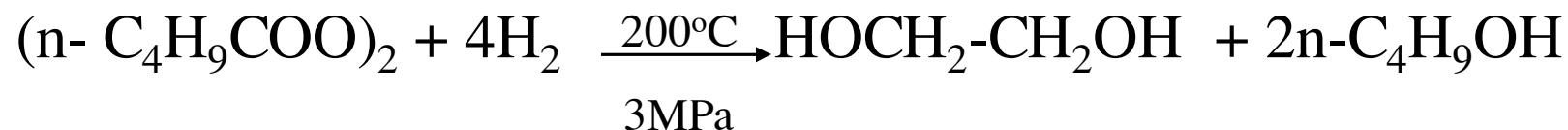
- Nhiệt độ: 125 — 130°C.

- Sản phẩm phụ: metyl format, metanol, nước.

- Phương pháp hydro hoá n-butyl oxalat thành EG và n-butyl ancol. Butyl oxalat được tạo bởi quá trình oxi cacbonyl hoá n- butanol trong pha lỏng.



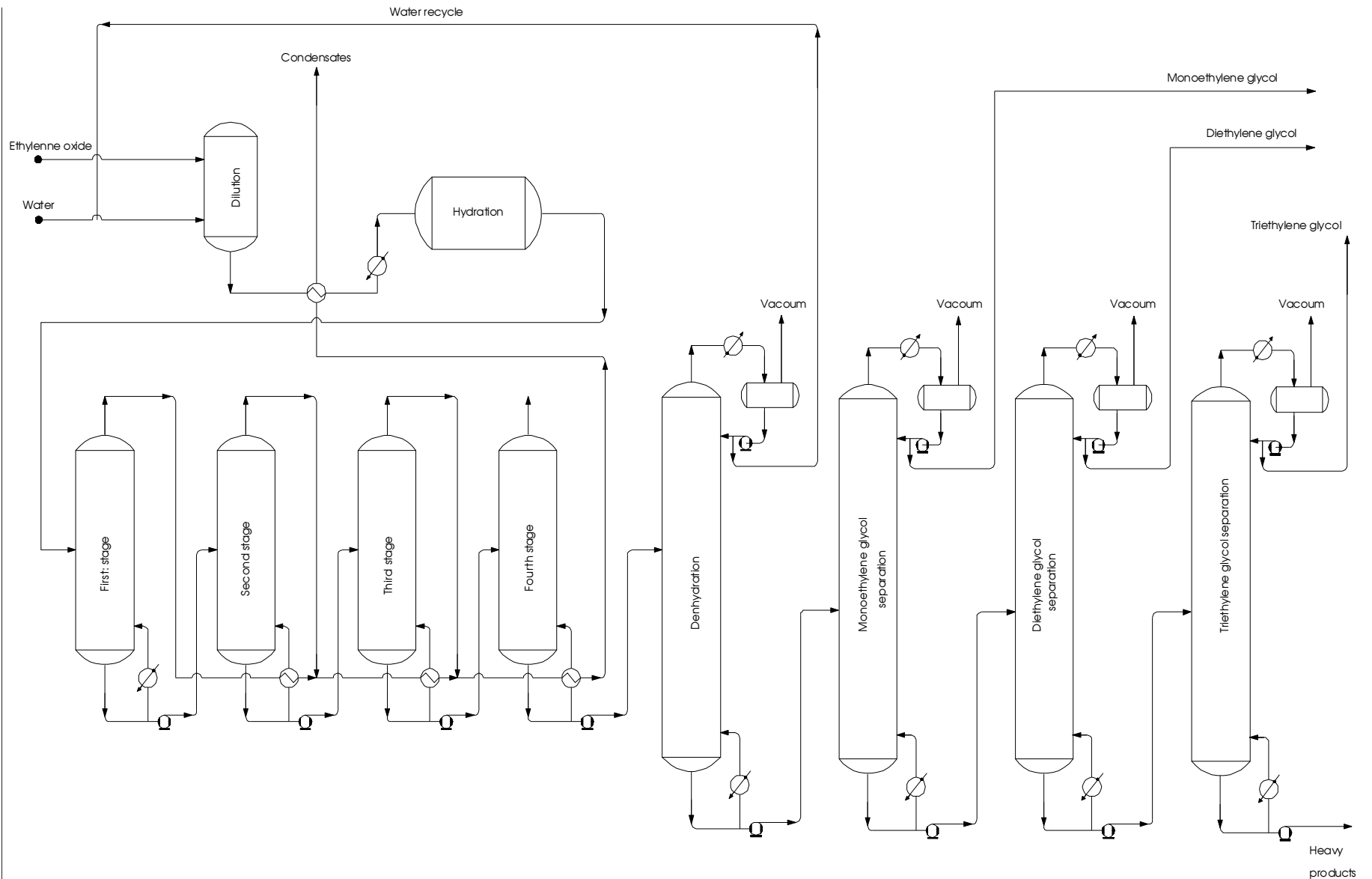
Sau đó, phản ứng hydro hoá dưới sự có mặt của xúc tác đồng và crom trong pha lỏng:



2.2.4.2. Công nghệ và điều kiện vận hành sản xuất EG bằng phương pháp hydrat hoá EO.

* Điều kiện vận hành:

- Nguyên liệu E.O ban đầu được pha loãng bằng hỗn hợp nước với oxit với tỷ lệ **20 — 25/1**
- Thiết bị phản ứng hoạt động ở áp suất 1,5 Mpa và nhiệt độ đầu vào 150°C, nhiệt độ đầu ra 200-210°C.
- Chất xúc tác: H⁺
- Thời gian lưu: 45 phút đến 1 giờ.
- Độ chọn lọc các sản phẩm như sau: 88,5% mol EG, 10,5% mol DEG, 0,5% mol TEG.



Cụm thiết bị bay hơi

Sản xuất Etylen glycol bằng phương pháp hydrat hoá Etylen oxit

2.2.5. Sản xuất vinyl axetat từ etylen.

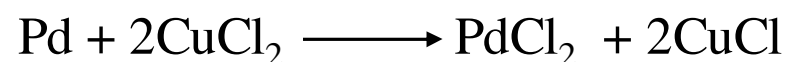
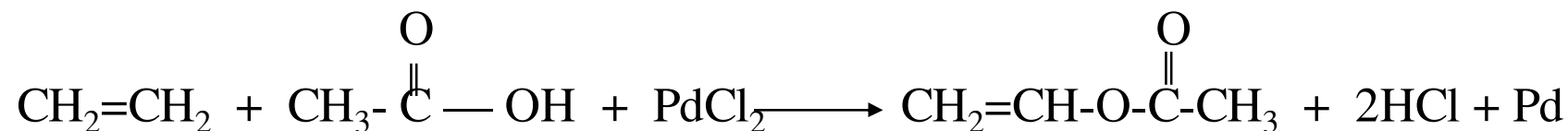
2.2.5.1. Giới thiệu chung

- Vinyl axetat (VA) là chất lỏng không màu, có tỷ trọng $d_4^{20}=0,935$, nhiệt độ nóng chảy = $-100,2^{\circ}\text{C}$, nhiệt độ sôi = $72,7^{\circ}\text{C}$.
ng dụng:
 - Làm nguyên liệu đầu để sản xuất PVA có độ tinh khiết cao
 - Poly vinyl ancol (phản ứng thủy phân các nhóm chức trong PVA).
- Vinyl axetat được sản xuất công nghiệp bằng hai phương pháp chính:-
 - Phương pháp cổ điển là cộng hợp giữa axit axetic với axetylen xảy ra trong pha khí.
 - Phương pháp ngày nay được sử dụng là thực hiện quá trình phản ứng giữa etylen và axit axetic với sự có mặt của oxi. Phương pháp này được ứng dụng nhiều tại Mỹ, Nhật và một số nước Tây Âu.

2.2.6.2. Các quá trình sản xuất VA.

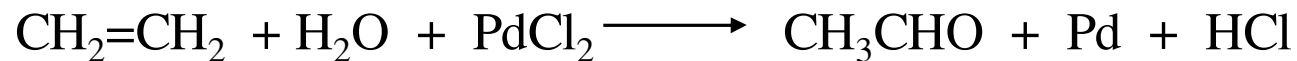
A. Quá trình phản ứng trong pha lỏng:

- Phản ứng chính



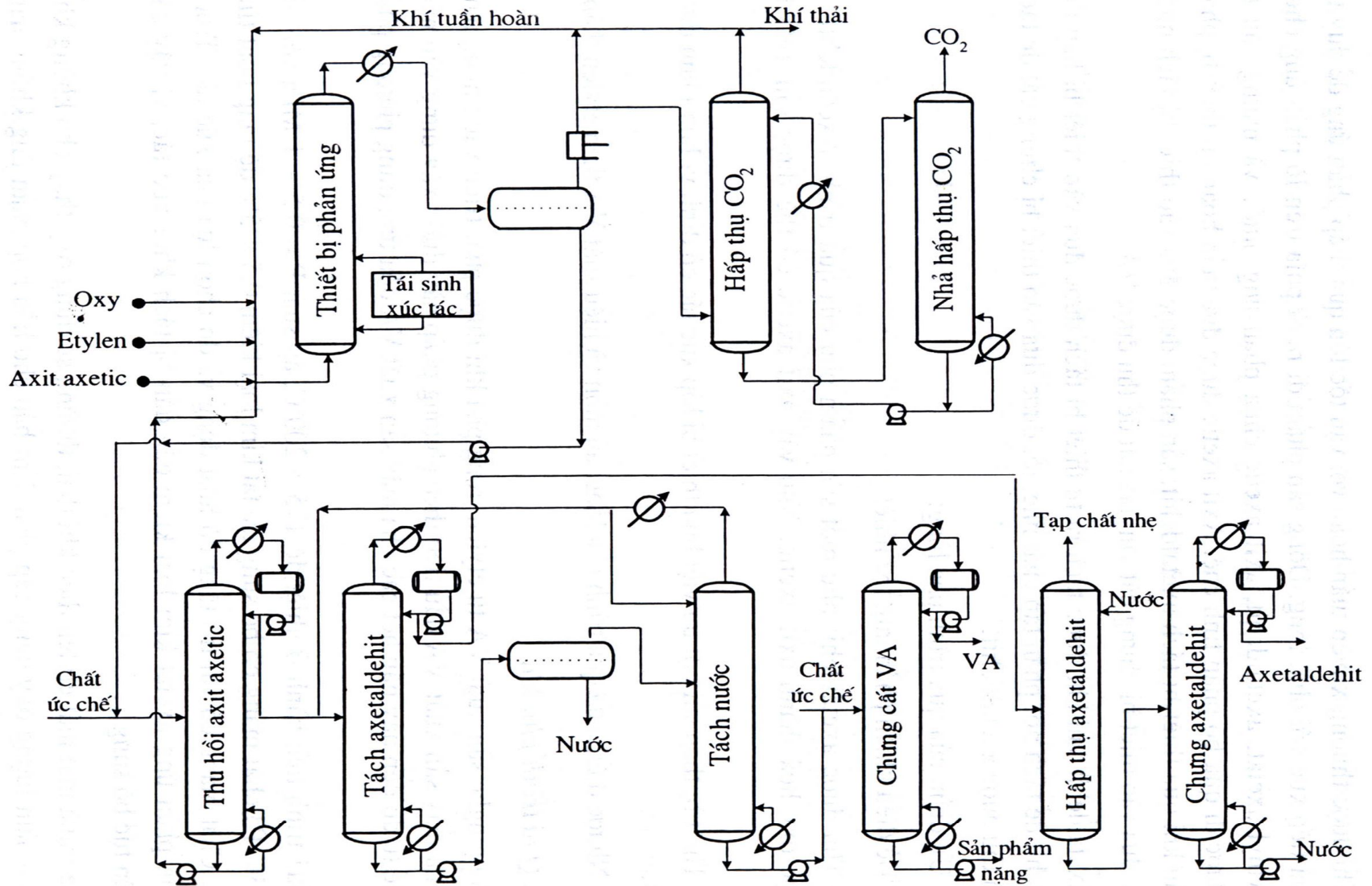
- Xúc tác cho quá trình: Xúc tác có chứa muối đồng với vai trò là hệ oxi hoá khử. Thành phần xúc tác như sau: $\text{Pd}^{2+} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (0,03g/l), $\text{Cu}^{2+} = 0,08 \text{ M}$ (5g/l). Nồng độ Cl^- đủ để cho Pd ở dạng hoà tan. Thiết bị phản ứng làm bằng Titan để tránh ăn mòn (do làm việc trong môi trường axit có chứa Cl^-).

- Sản phẩm phụ axetaldehit do phản ứng của etylen với nước hoặc phản ứng thủy phân VA.



- 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: etylen diacetat ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$), CO_2 , dẫn xuất clo...

* Công nghệ sản xuất VA từ etylen trong pha lỏng

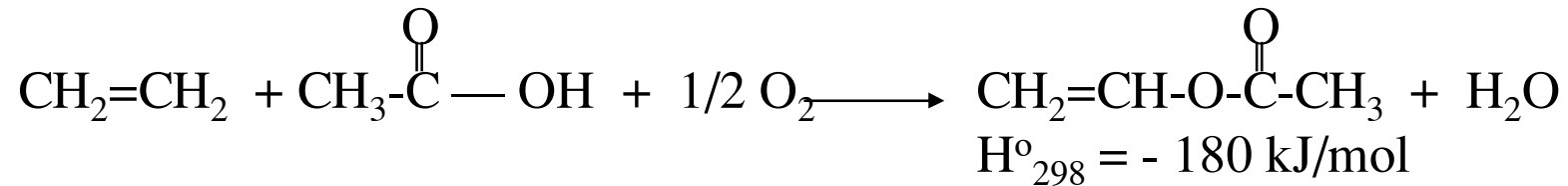


Hình 8.2. Sơ đồ công nghệ sản xuất VA từ etylen trong pha lỏng

- Ưu điểm:?
- Nhược điểm:?

B. Quá trình sản xuất VA trong pha khí

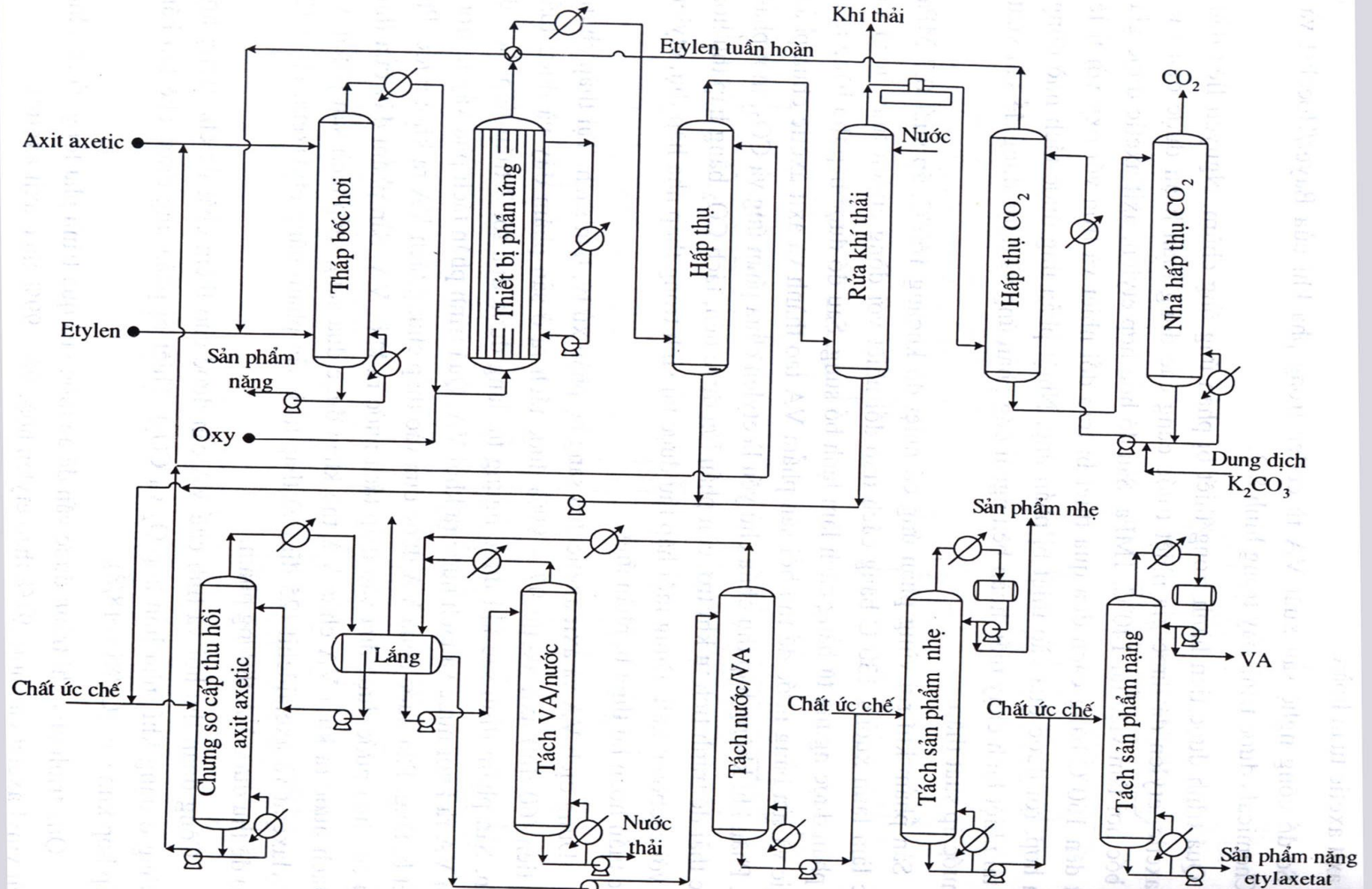
* Phản ứng:



* Điều kiện phản ứng:

- Nhiệt độ: 160-180°C
- p suất 0,8 Mpa.
- Chất xúc tác: xúc tác trên cơ sở kim loại Pd/ α -Al.
- Tỷ lệ nguyên liệu vào bao gồm khí nguyên liệu etylen là 50% V, 15% V axit axetic, 6% V oxi và 29% V các khí trơ.

* Công nghệ sản xuất VA từ etylen trong pha khí



- Ưu điểm ?



2.2.6. Sản xuất etyldiclorua (EDC), vinyl clorua monome (VCM) và PVC.

2.2.6.1. Sản xuất etyldiclorua (EDC).

- Etyldiclorua là chất lỏng không màu, dễ bay hơi, bền ở điều kiện nhiệt độ và áp suất tiêu chuẩn.
- Tỷ trọng: $d_4^{20} = 1,253$
- Nhiệt độ nóng chảy: $-35,5^{\circ}\text{C}$
- Nhiệt độ sôi: $83,7^{\circ}\text{C}$.
- Phương pháp sản xuất: EDC được sản xuất bằng phản ứng clo hoá etylen.

ng dụng:- Làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp VCM (> 90%)

- Làm hợp phần cho phụ gia chống kích nổ
- Làm dung môi chứa clo...

* Điều kiện phản ứng và động học.



- Phản ứng thực hiện trong pha lỏng hoặc pha khí dưới sự có mặt của chất xúc tác trên cơ sở muối clorua của kim loại (FeCl_3 và CaCl_2).

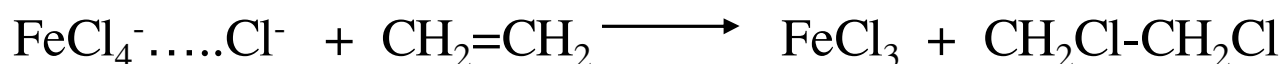
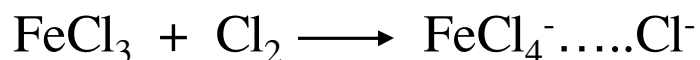
- Phản ứng được thực hiện trong vùng nhiệt độ 50 — 90°C:

+ Nếu thu EDC ở thể lỏng, phản ứng thực hiện ở nhiệt độ 50 — 60°C

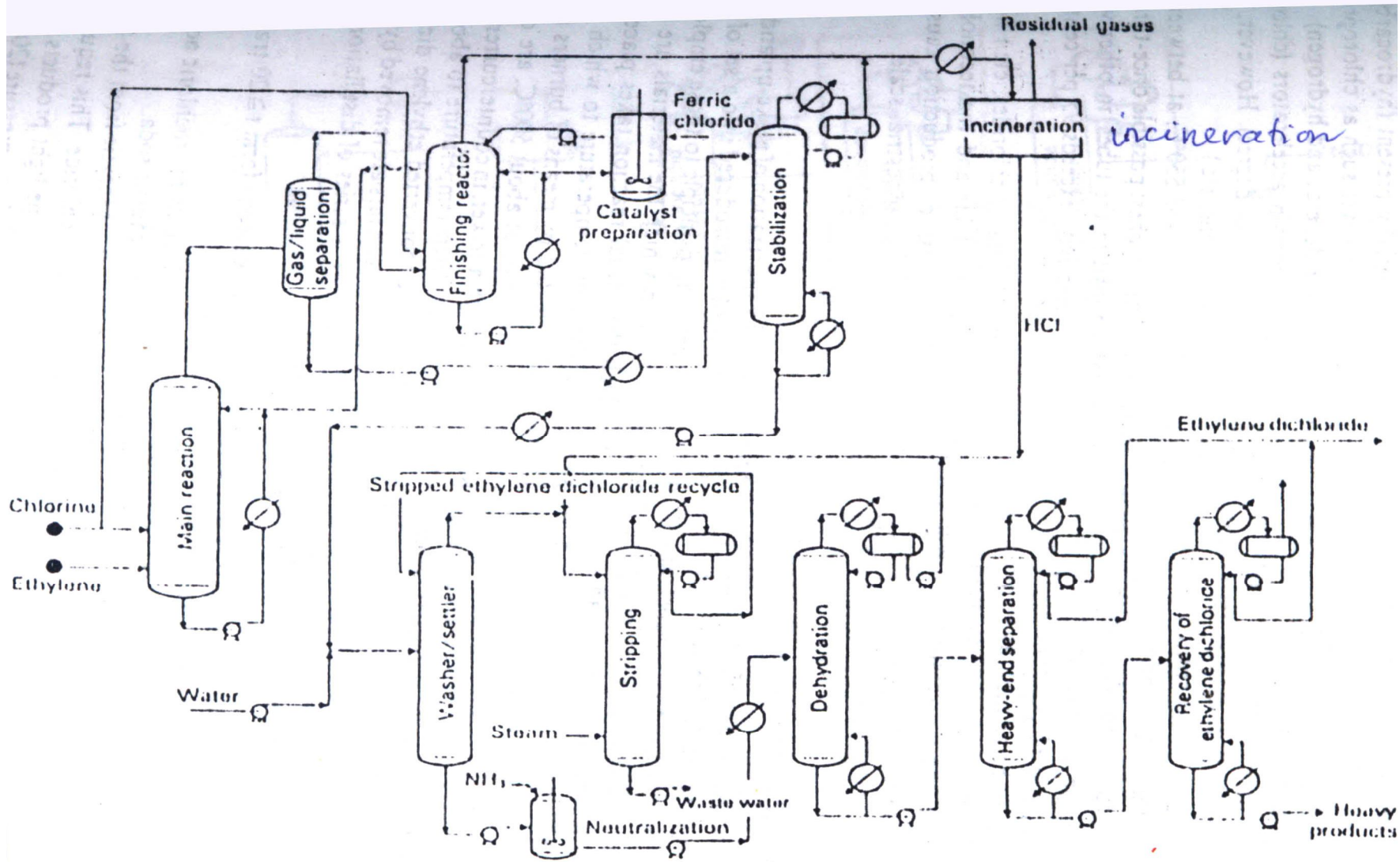
+ Nếu thu EDC ở thể khí thì phản ứng thực hiện ở nhiệt độ 85-90°C

- p suất: 0,3-0,5 Mpa.

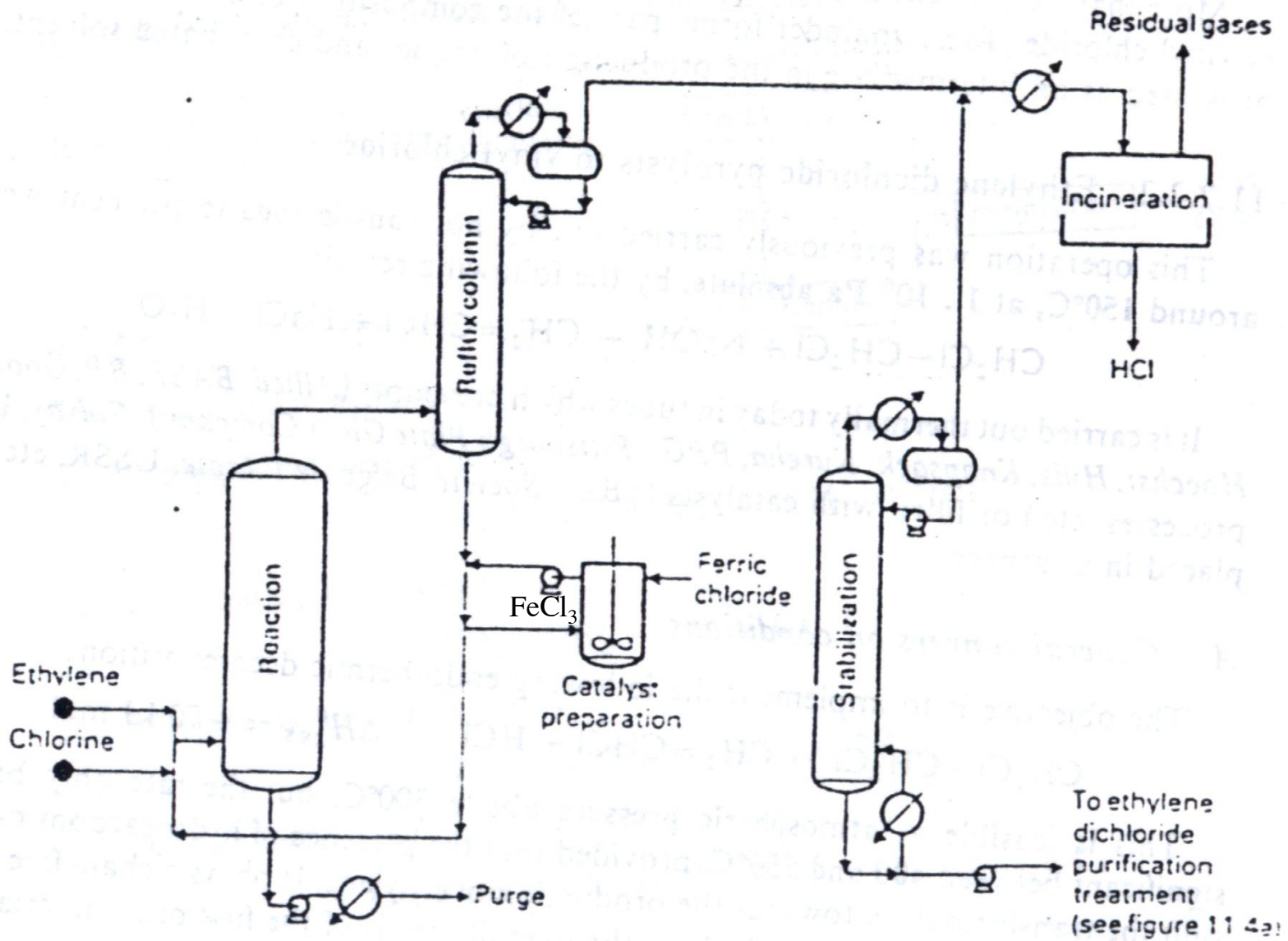
-Cơ chế phản ứng xảy ra trên cơ sở sự phân cực của xúc tác FeCl_3 :



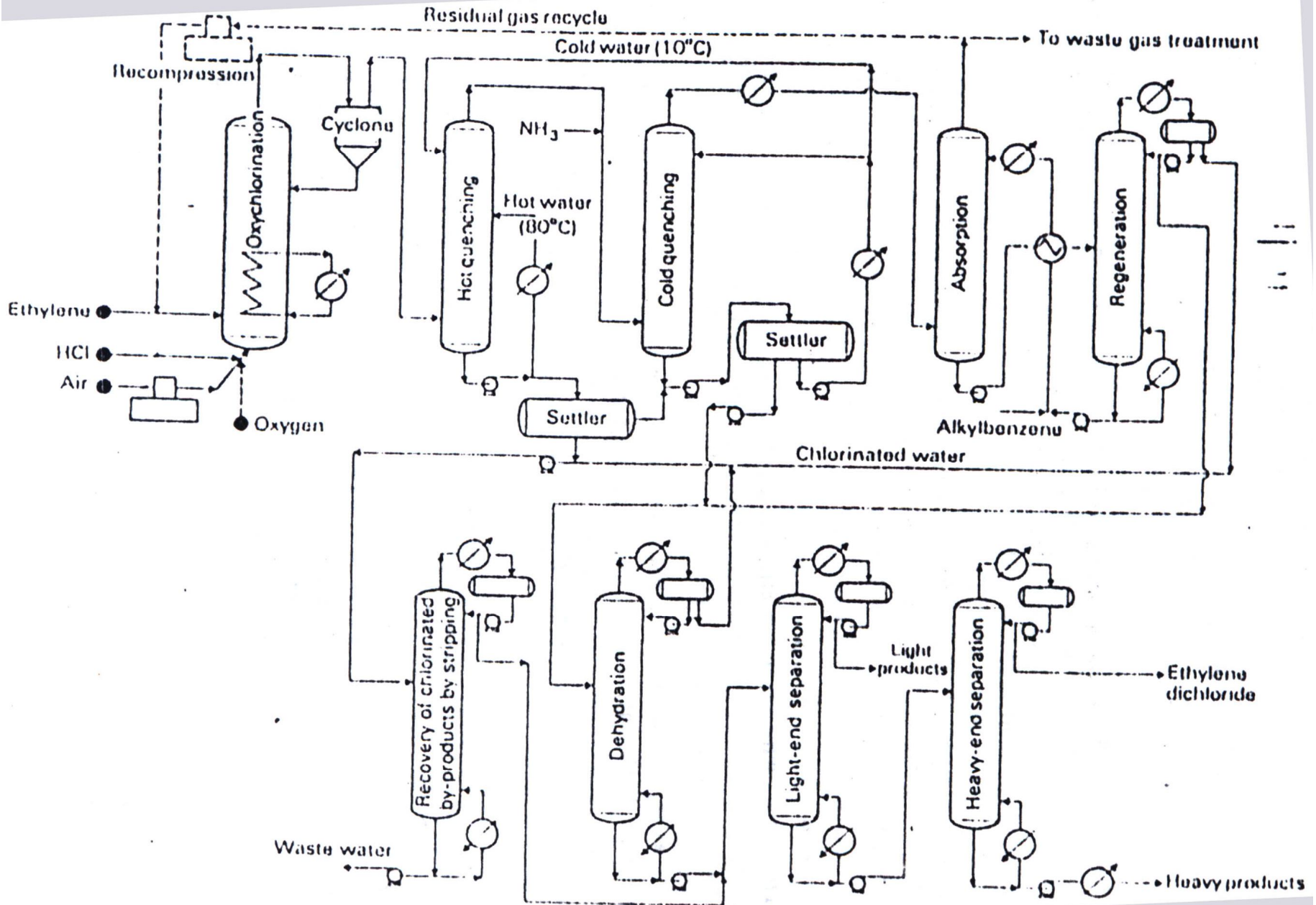
* Công nghệ sản xuất EDC từ etylen, thu sản phẩm ở pha lỏng



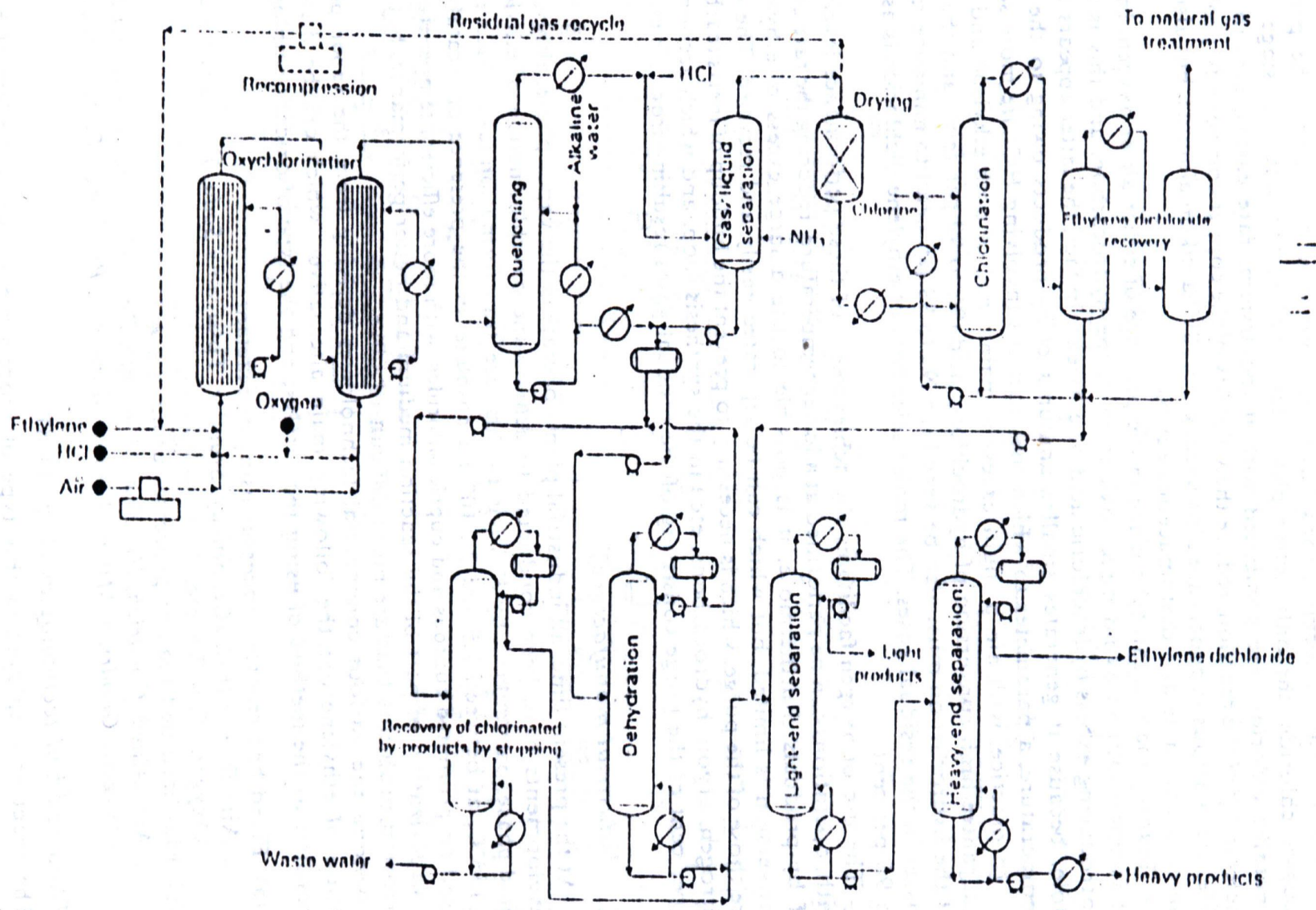
* Công nghệ sản xuất EDC từ etylen, thu sản phẩm ở pha khí



Công nghệ sản xuất EDC bằng phương pháp oxi clo hóa etylen xúc tác tầng sôi.



Công nghệ sản xuất EDC bằng phương pháp oxi clo hóa etylen xúc tác thêm cố định.



2.2.6.2. Sản xuất vinyl clorua (VC).

- Một số tính chất của VC:

$$d_4^{20}=0,9834, t_{nc} = -153,8^{\circ}\text{C}, t_s = -13,4^{\circ}\text{C}.$$

VC là chất khí không màu ở điều kiện tiêu chuẩn.

VC là chất độc, tạo hỗn hợp nổ với không khí (giới hạn nổ từ 3,6 đến 26% TT/TT).

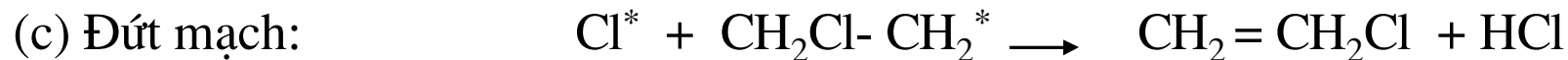
- Các phương pháp sản xuất VC trong công nghiệp:
 - Cộng HCl vào axetylen .
 - Cộng Cl_2 vào etylen, sau đó nhiệt phân EDC để tạo thành VC và HCl.
 - Kết hợp sử dụng etylen và axetylen để tránh sự tạo thành HCl.
 - Oxiclo hoá etylen, có thể liên hợp với quá trình clo hoá (vì quá trình này sử dụng một nguồn HCl lớn).

A. Sản xuất VC bằng phương pháp nhiệt phân EDC.

- * Các điều kiện chuyển hoá:
- Quá trình được thực hiện dựa trên phản ứng phân huỷ thu nhiệt sau:

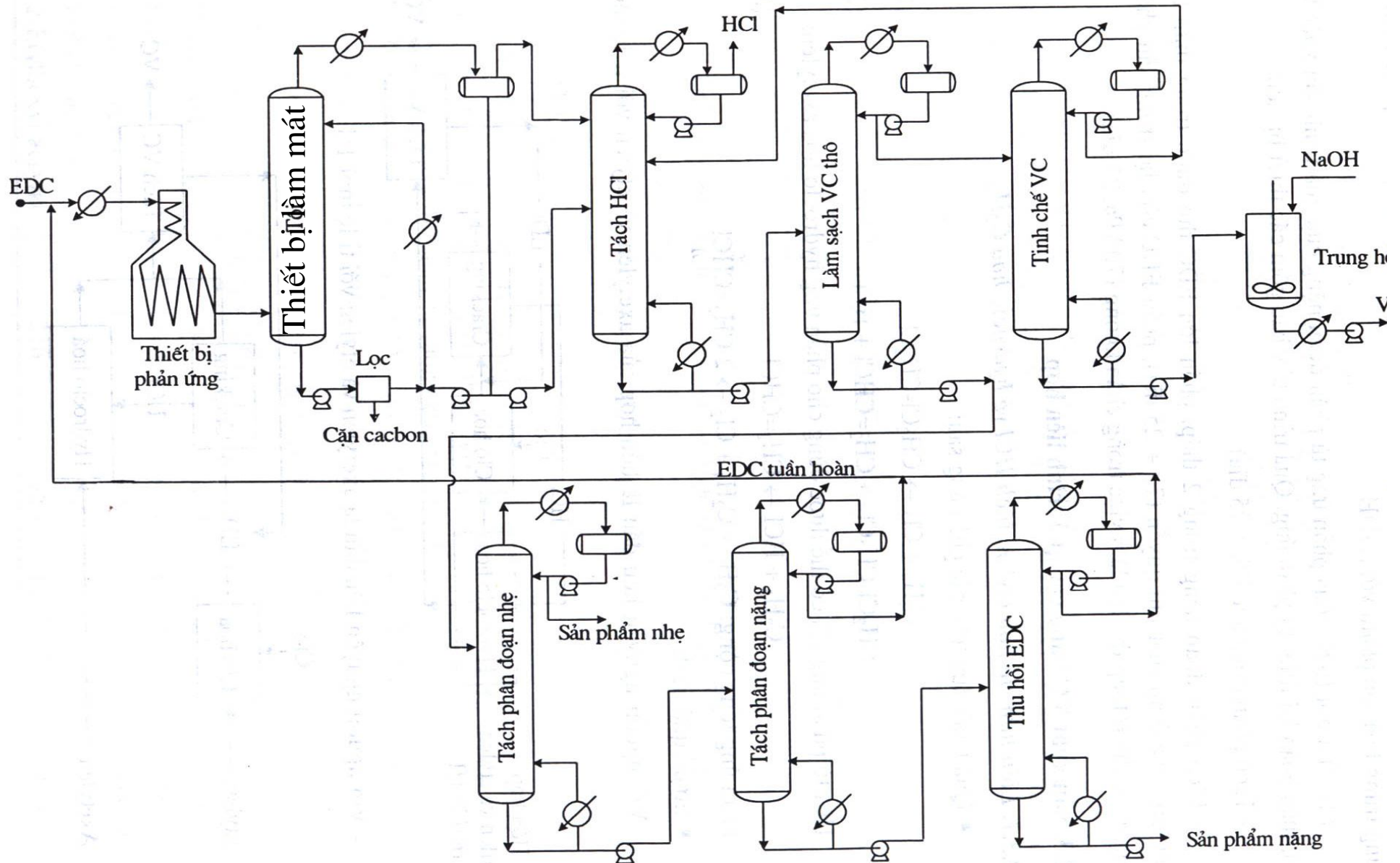


Phản ứng bắt đầu xảy ra ở 300°C, áp suất khí quyển, nhưng phản ứng đạt được tốc độ cao ở 400°C — 550°C. Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc như sau:



- Chất xúc tiến: clo, brom, iot, tetraclocacbon hoặc oxi.

Công nghệ sản xuất VC bằng phương pháp nhiệt phân EDC



Hình 8.5. Sản xuất VC bằng phương pháp cracking dicloetan

Bài tập:

- 1. Sinh viên tự xây dựng sơ đồ khối quá trình liên hợp clo hoá etylen, nhiệt phân EDC và oxiclo hoá etylen.
- 2. Thuyết minh sơ đồ công nghệ sản xuất VC bằng phương pháp liên hợp.

B. Sản xuất VC bằng quá trình liên hợp.

- *** Liên hợp clo hoá etylen và hydroclo hoá axetylen.**

- * Liên hợp nhiệt phân EDC và hydroclo hoá axetylen**

* Liên hợp oxiclo hoá etylen

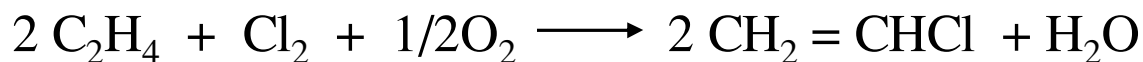
- Quá trình này bao gồm sự chuyển hoá HCl (tạo thành trong quá trình nhiệt phân EDC) thành Clo như sau:



Quá trình dựa trên các phản ứng sau:



Phản ứng tổng cộng:



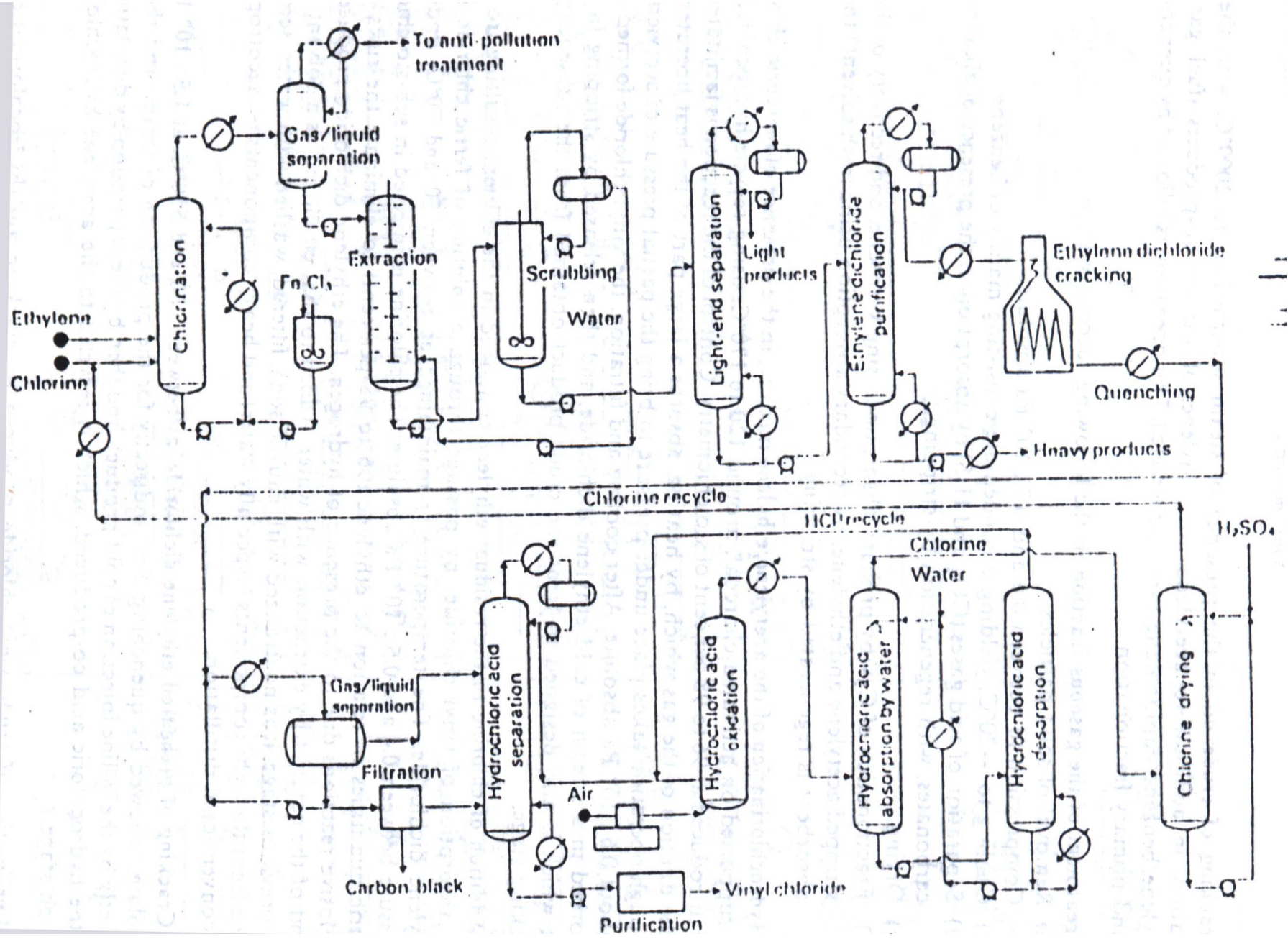
Ưu điểm của phương pháp: - Tiêu tốn ít năng lượng

- Sử dụng sản phẩm phụ HCl

- Không dùng axetylen

- Chi phí rẻ hơn.

Sản xuất VC bằng quá trình liên hợp



2.2.6.2. Sản xuất Polyvinyl clorua (PVC).

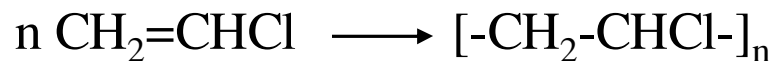
- **A. Giới thiệu chung.**
- PVC là một loại nhựa có tính cơ lý tốt, có độ bền sử dụng cao, chống lão hoá tốt, dễ tạo màu sắc, khó bắt cháy. Tuy nhiên tính mềm dẻo và độ bền nhiệt thấp.
- Nhu cầu sử dụng:
 - Thế giới: Nhu cầu sử dụng nhựa PVC tăng mạnh vào cuối thập kỷ 90 đạt 26 triệu tấn/ năm,
 - Việt Nam: Năm 2000 tiêu thụ khoảng 150.000 tấn bột PVC, trong nước sản xuất đáp ứng được 40% nhu cầu còn 60% nhập khẩu.

Dự kiến đến năm 2010 nhu cầu bột PVC là 400.000 tấn năm.

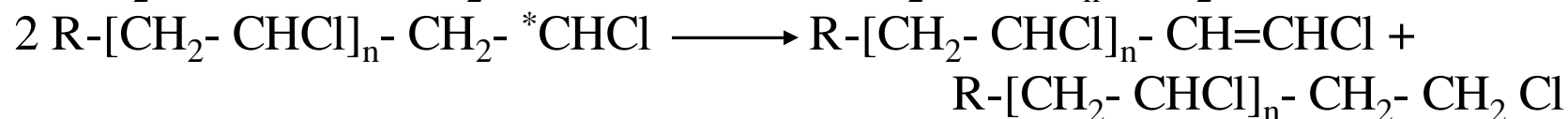
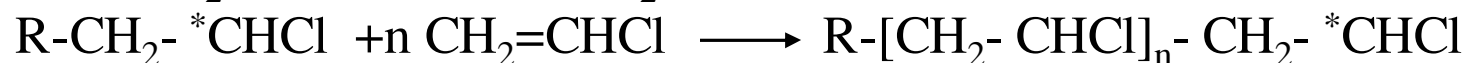
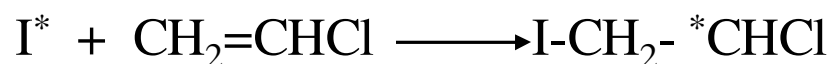
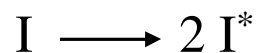
Hiện nay, nước ta đã có 4 nhà máy sản xuất PVC bao gồm:

- Liên doanh Việt Nam — Thái Lan TPC Vina sản xuất 100.000 tấn bột PVC/năm.
- Liên doanh Việt Nam — Malaysia Phú Mỹ sản xuất 200.000 tấn bột PVC/năm.
- Liên doanh Việt Nam — Thái Lan (Việt Thái) sản xuất 15.000 tấn bột PVC/năm.
- Atofina 100% vốn của Pháp sản xuất 15.000 tấn PVC/năm.
- Các phương pháp sản xuất PVC:
 - Trùng hợp VCM bằng phương pháp huyền phù.
 - Trùng hợp VCM bằng phương pháp nhũ tương.
 - Trùng hợp VCM bằng phương pháp khối.
 - Trùng hợp VCM bằng phương pháp dung dịch.

B. Phản ứng và điều kiện động học:



Cơ chế:



B. Các phương pháp trùng hợp VCM sản xuất PVC.

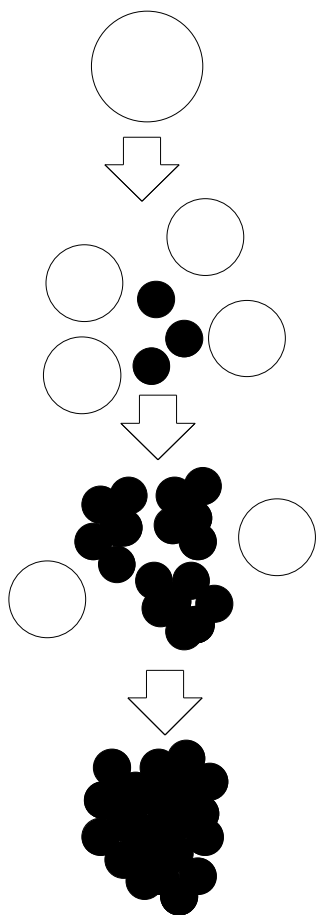
B1. Trùng hợp VCM bằng phương pháp khối.

Phản ứng tiến hành ở nhiệt độ 40 — 70°C và áp suất 5 — 12 bar

* Ưu điểm: Dễ thực hiện

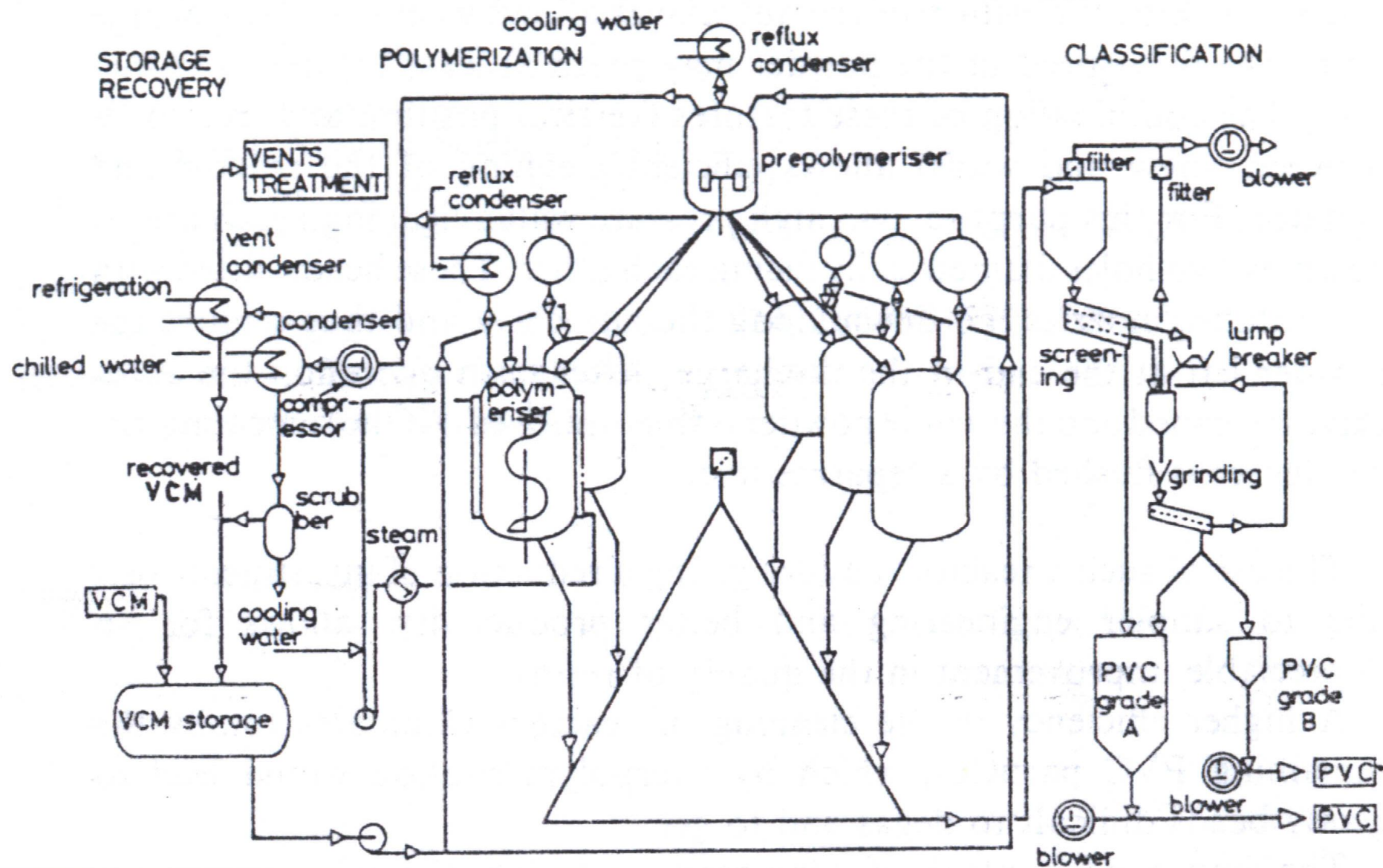
* Nhược điểm: Trùng hợp khối khó tách nhiệt cho phản ứng do đó dễ xảy ra vùng quá nhiệt cục bộ.

Cơ chế hình thành các hạt PVC trong phản ứng polyme hoá VCM bằng phương pháp khối:



	Kích thước hạt	ộ chuyển hoá (%)
Giọt VCM	0	0
Các hạt PVC-VCM đầu tiên	200A°	2
Tập hợp các hạt PVC-VCM	0,1-0,2 μm	3- 10
Hạt PVC cuối cùng	2 — 10 μm	90

Sơ đồ công nghệ sản xuất PVC bằng phương pháp khối



B2. Trùng hợp VCM trong dung dịch.

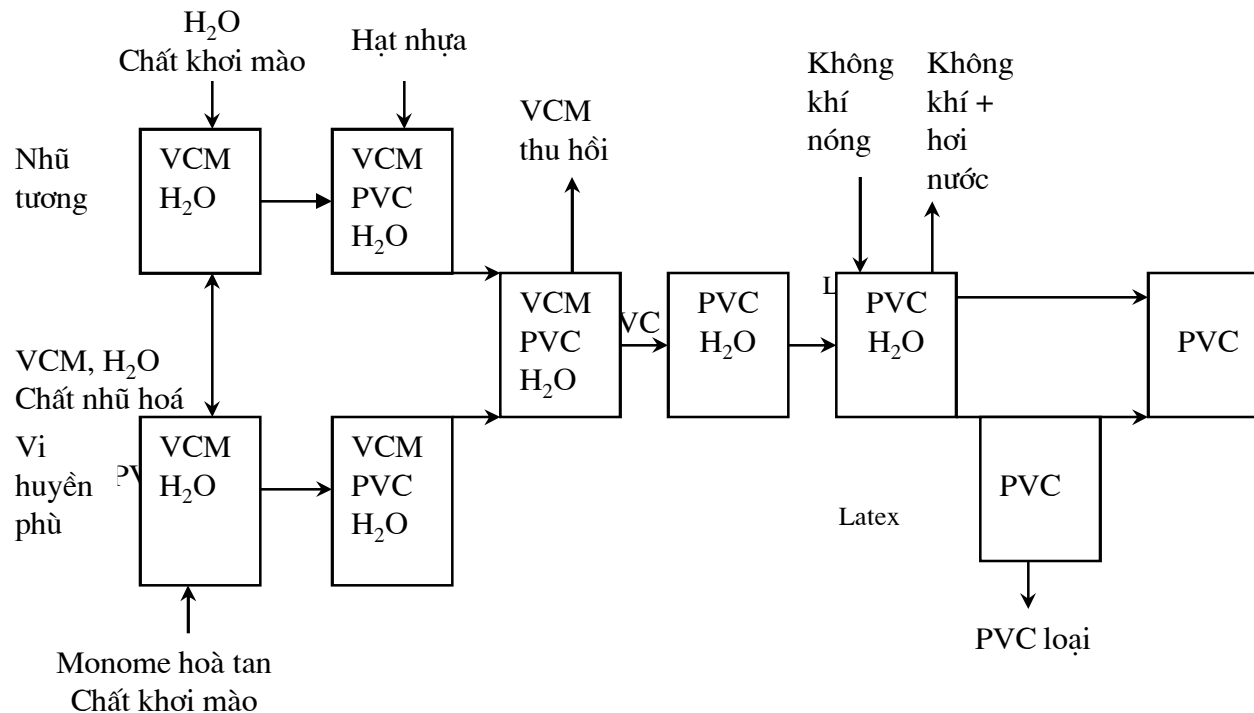
- Quá trình trùng hợp đồng thể: polyme/dung môi:

> Quá trình này kéo dài

> Đòi hỏi lượng dung môi lớn, có độ tinh khiết cao.

} ⇒ ít được sử dụng trong công nghiệp

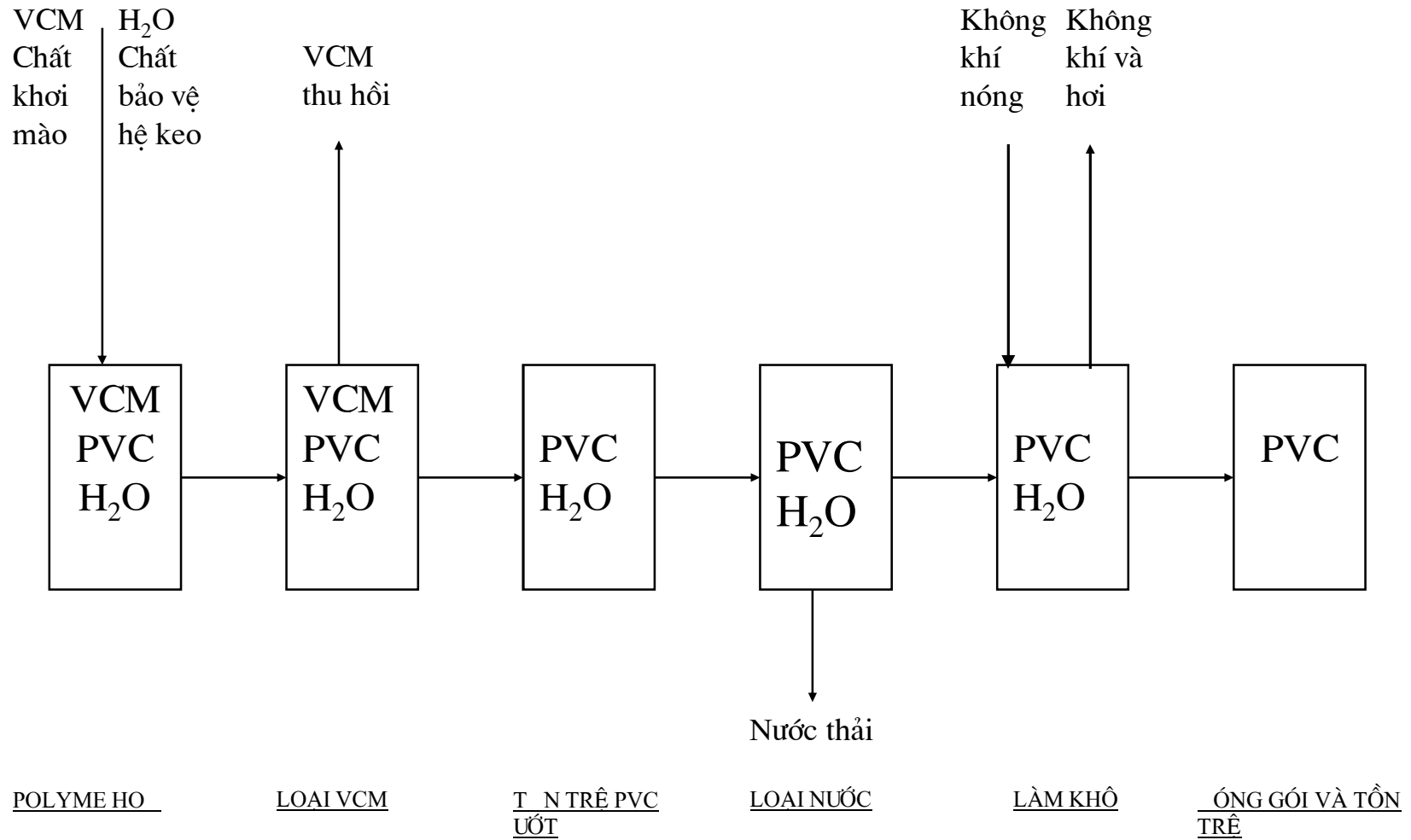
B3. Trùng hợp VCM bằng phương pháp nhũ tương:



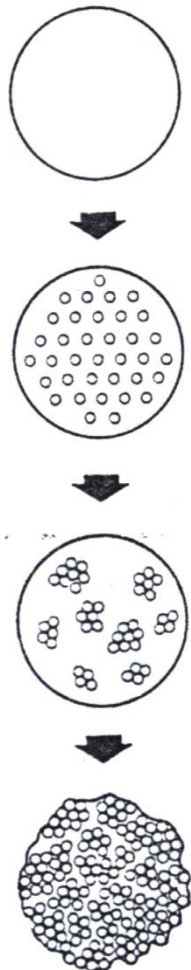
B4. Trùng hợp VCM bằng phương pháp huyền phù.

- Trùng hợp VCM bằng phương pháp huyền phù là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất trong công nghiệp để sản xuất PVC vì có nhiều ưu điểm sau:
 - Sản phẩm tạo thành ở dạng hạt, bụi dễ gia công.
 - Vận tốc trùng hợp lớn.
 - Nhiệt độ phản ứng thấp.
 - Không xảy ra hiện tượng quá nhiệt cục bộ.

Sơ đồ khối quá trình polyme hoá VCM sản xuất PVC bằng phương pháp huyền phù



Cơ chế hình thành các hạt PVC trong phản ứng polyme hoá VCM bằng phương pháp huyền phù:

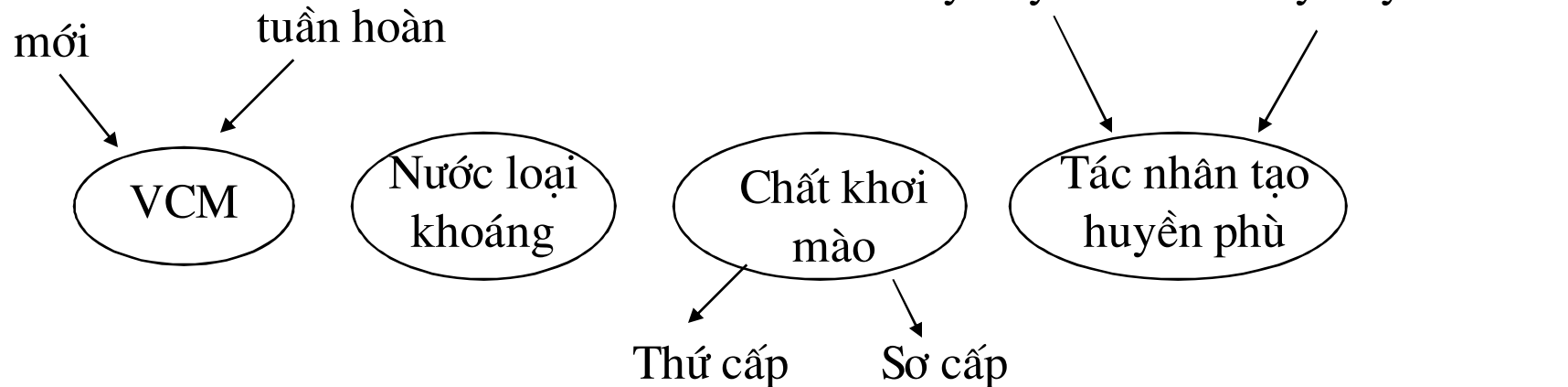


	Kích thước hạt	ộ chuyển hoá (%)
Giọt VCM	0	0
Các hạt PVC/VCM đầu tiên	0,1 — 0,2 μm	1 — 5
Tập hợp các hạt PVC/VCM	1 — 3 μm	3 — 10
Hạt PVC cuối cùng	2 — 10 μm	80 - 90

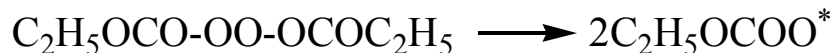
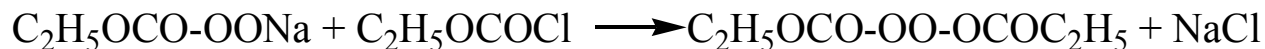
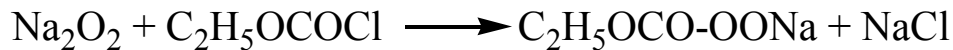
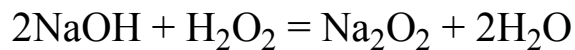
• Công nghệ sản xuất PVC bằng phương pháp huyền phù

- Điều kiện vận hành của nhà máy:

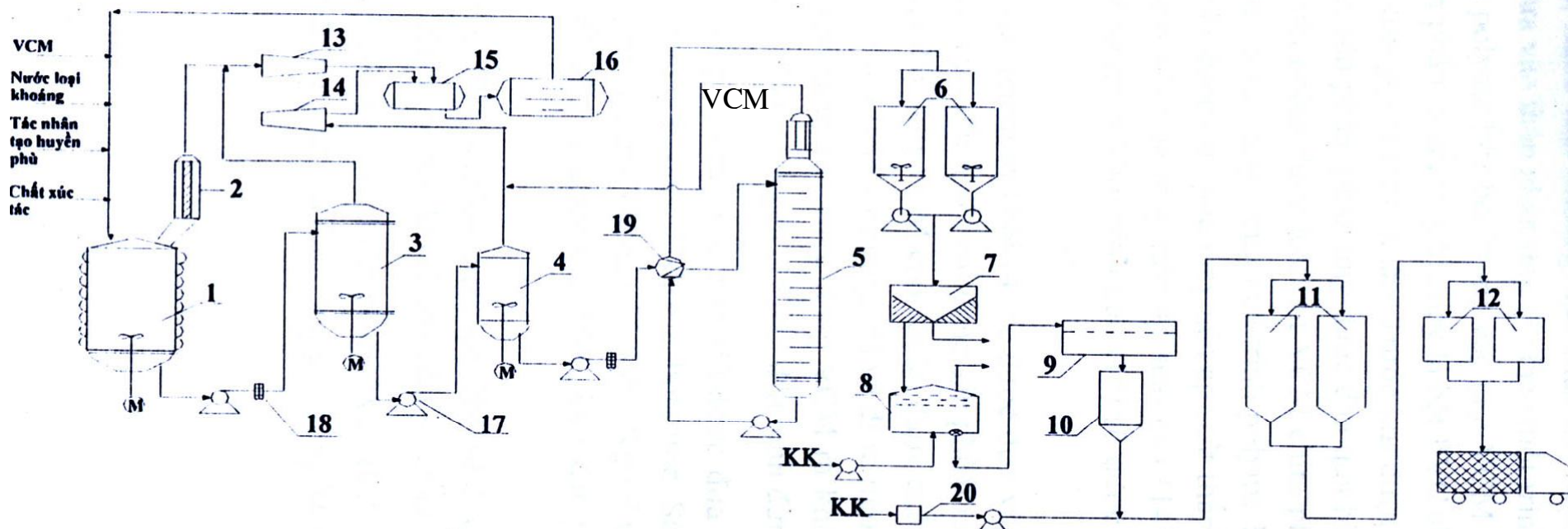
Nguyên liệu chính: VCM



* Cơ chế hình thành chất khơi mào:



Sơ đồ công nghệ sản xuất PVC bằng phương pháp huyền phù



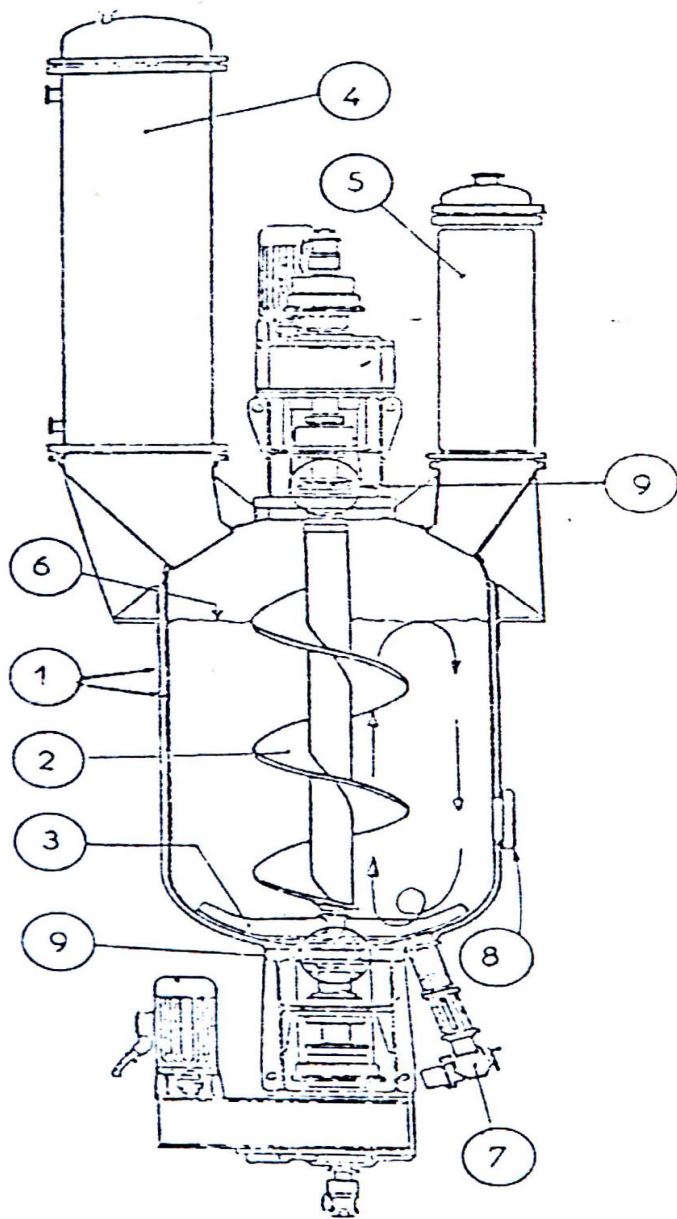
1. Tháp phản ứng
2. Thiết bị ngưng tụ
3. Bình thu hồi
4. Bình đậm
5. Tháp stripping

6. Bồn chứa PVC huyền phù
7. Máy ly tâm
8. Thiết bị sấy khô
9. Máy rây
10. Phễu hứng

11. Silô chứa sản phẩm
12. Máy đóng gói
13. Máy nén áp suất cao
14. Máy nén áp suất thấp
15. Bình gạn

16. Bình đựng VCM tái sinh
17. Bơm
18. Túi lọc
19. Thiết bị trao đổi nhiệt
20. Thiết bị lọc không khí
(M) Máy khuấy trộn

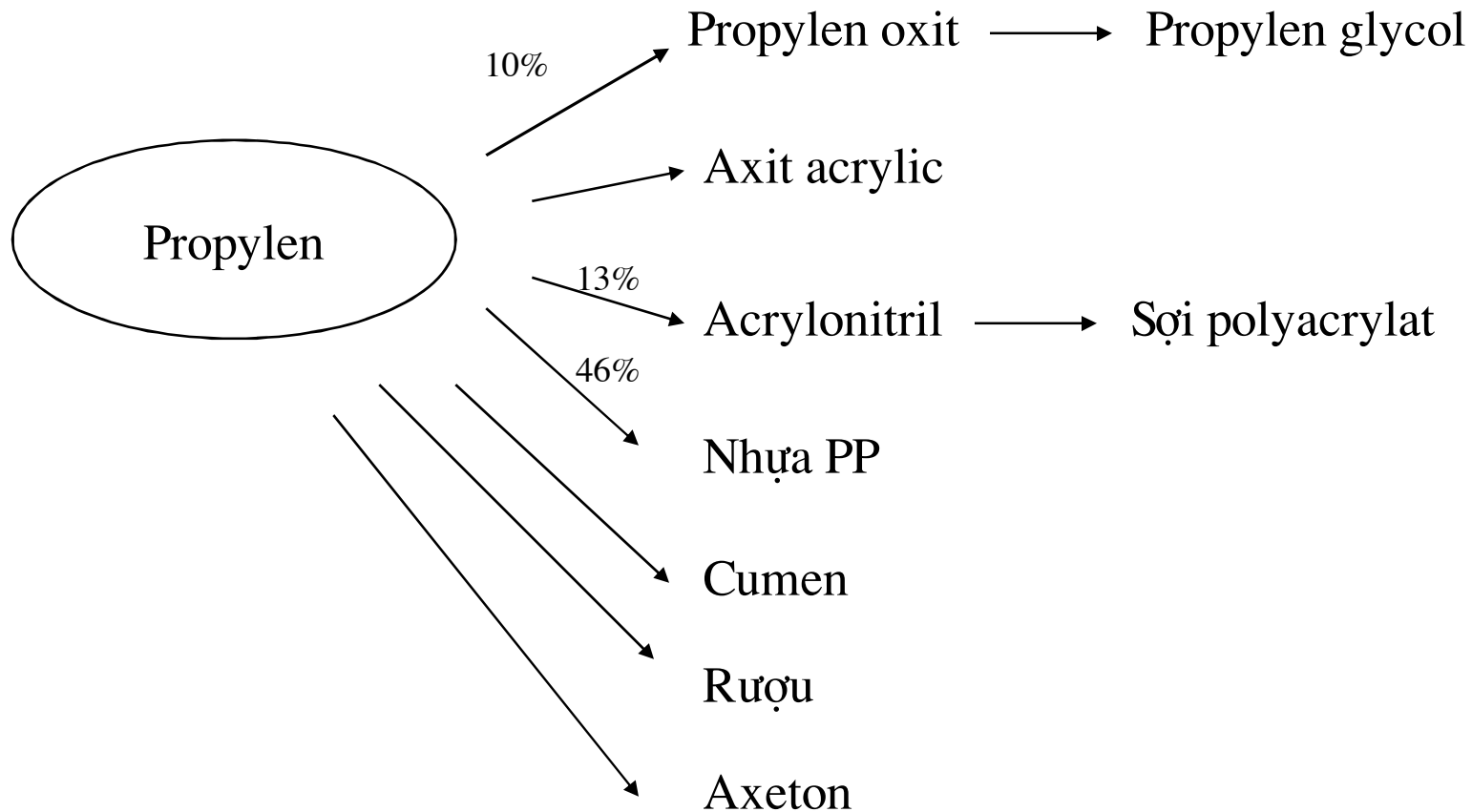
Thiết bị phản ứng



- (1) Thiết bị phản ứng
- (2) Máy khuấy xoắn ốc đảo dòng đi lên
- (3) Máy khuấy mở neo
- (4) Thiết bị ngưng tụ ngược dòng
- (5) Thiết bị lọc giải từ
- (6) Mức PVC tối đa
- (7) Van xả rửa
- (8) Cửa xả

Chương 3.

Sản xuất các hợp chất từ propylen



3.1. Sản xuất propylen oxit (PO).

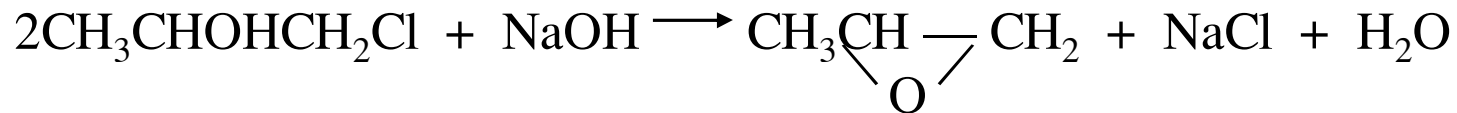
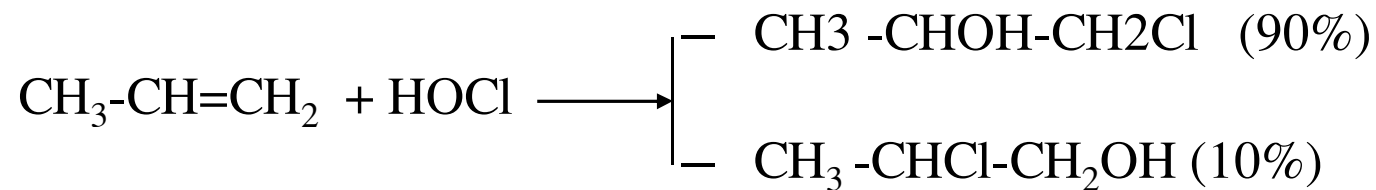
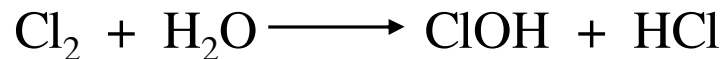
- Propylen oxit là chất lỏng có $t_s = 35\text{ }^\circ\text{C}$, nhiệt $t_{nc} = -112\text{ }^\circ\text{C}$, tỷ trọng $d_4^{20} = 0,830$
- PO có nhiều ứng dụng nhưng ứng dụng quan trọng nhất là được sử dụng làm nguyên liệu sản xuất polyuretan (chiếm 60%) và nhựa polyeste (20%).
- Các phương pháp sản xuất PO:
 - Quá trình clohydrin hoá propylen
 - Quá trình điện hoá
 - Quá trình oxi hoá trực tiếp.
 - Quá trình oxi hoá sử dụng peroxit.

3.1.2. Các phương pháp tổng hợp P.O và đặc điểm của phản ứng

3.1.2.1. Quá trình clohydrin hoá propylen sản xuất PO.

* Phản ứng và điều kiện động học.

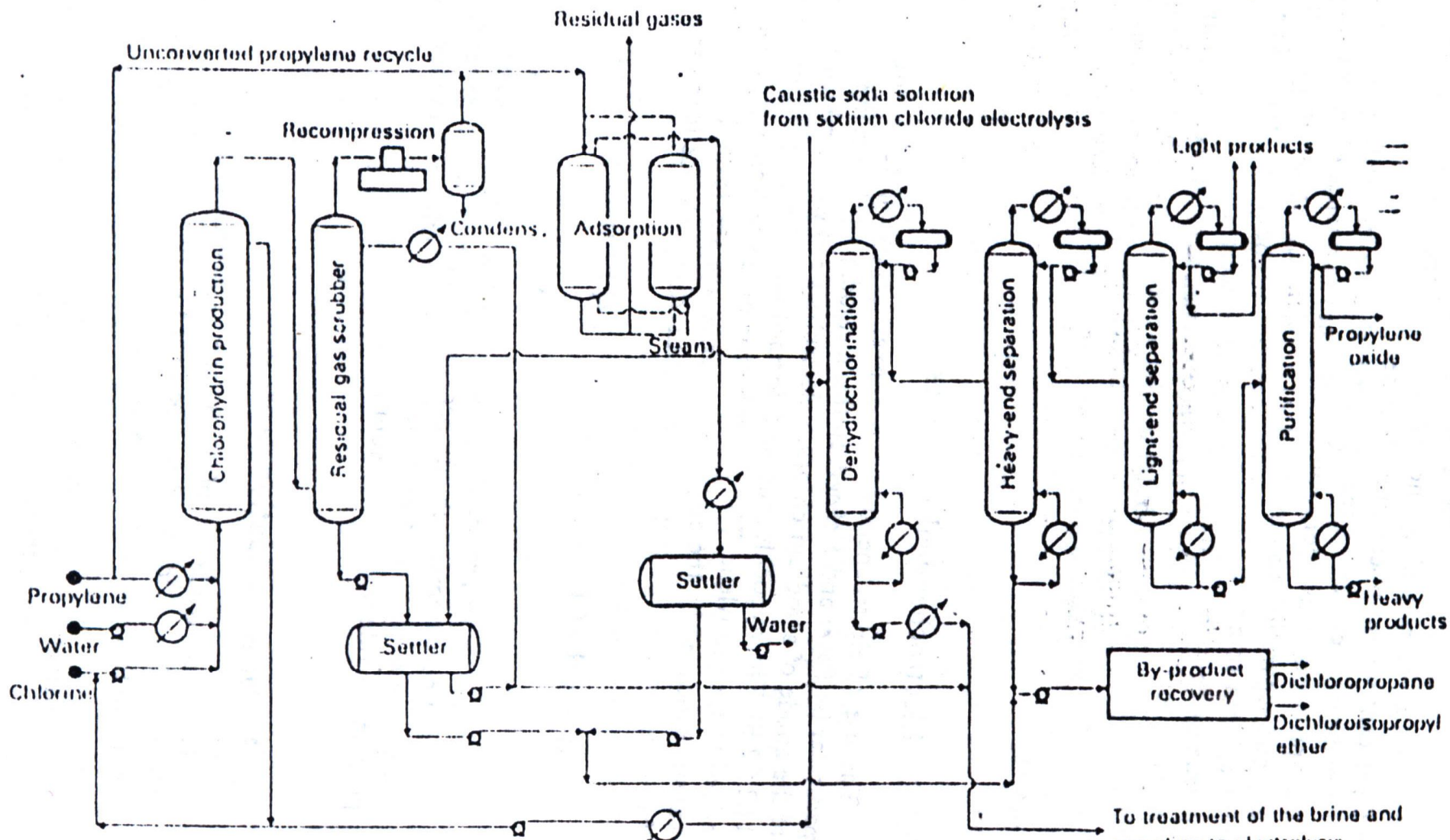
Quá trình này tương tự như quá trình sản xuất EO. Các phản ứng chính xảy ra như sau:



Phản ứng tạo propylen clohydrin tỏa nhiệt với $\Delta H^\circ_{298} = -225 \text{ kJ/mol}$

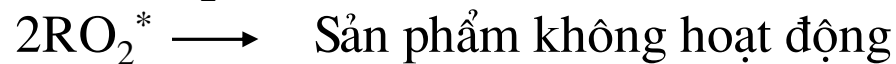
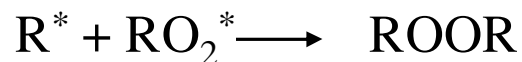
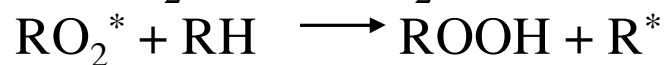
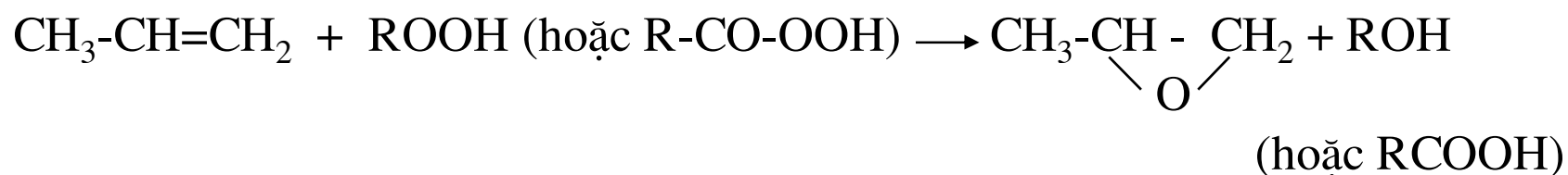
Phản ứng với NaOH thu nhiệt nhẹ $\Delta H^\circ_{298} = 5 \text{ kJ/mol}$.

Sơ đồ công nghệ sản xuất PO bằng quá trình clohydrin propylen



Sản xuất PO bằng phương pháp oxi hoá có sử dụng peroxit.

- Phản ứng chính như sau



* Phản ứng oxi hoá isobutan tạo t-butyl hydroperoxit và t-butyl ancol.

• Điều kiện phản ứng:

- Nhiệt độ 110 — 130°C

- p suất 3 — 3,5 Mpa

- Thời gian lưu khoảng 7 giờ cho một lượng isobutan chuyển hoá là 35%.

- Tỷ lệ oxi và isobutan dưới 8%, đảm bảo ở mức ngoài giới hạn cháy nổ dưới.

* Phản ứng epoxi hoá propylen:

• Điều kiện phản ứng:

- Phản ứng này xảy ra trong pha lỏng

- Xúc tác: dung dịch molipden naphthenat 5% KL.

- Thiết bị phản ứng nhiều giai đoạn

- Nhiệt độ: 110°C

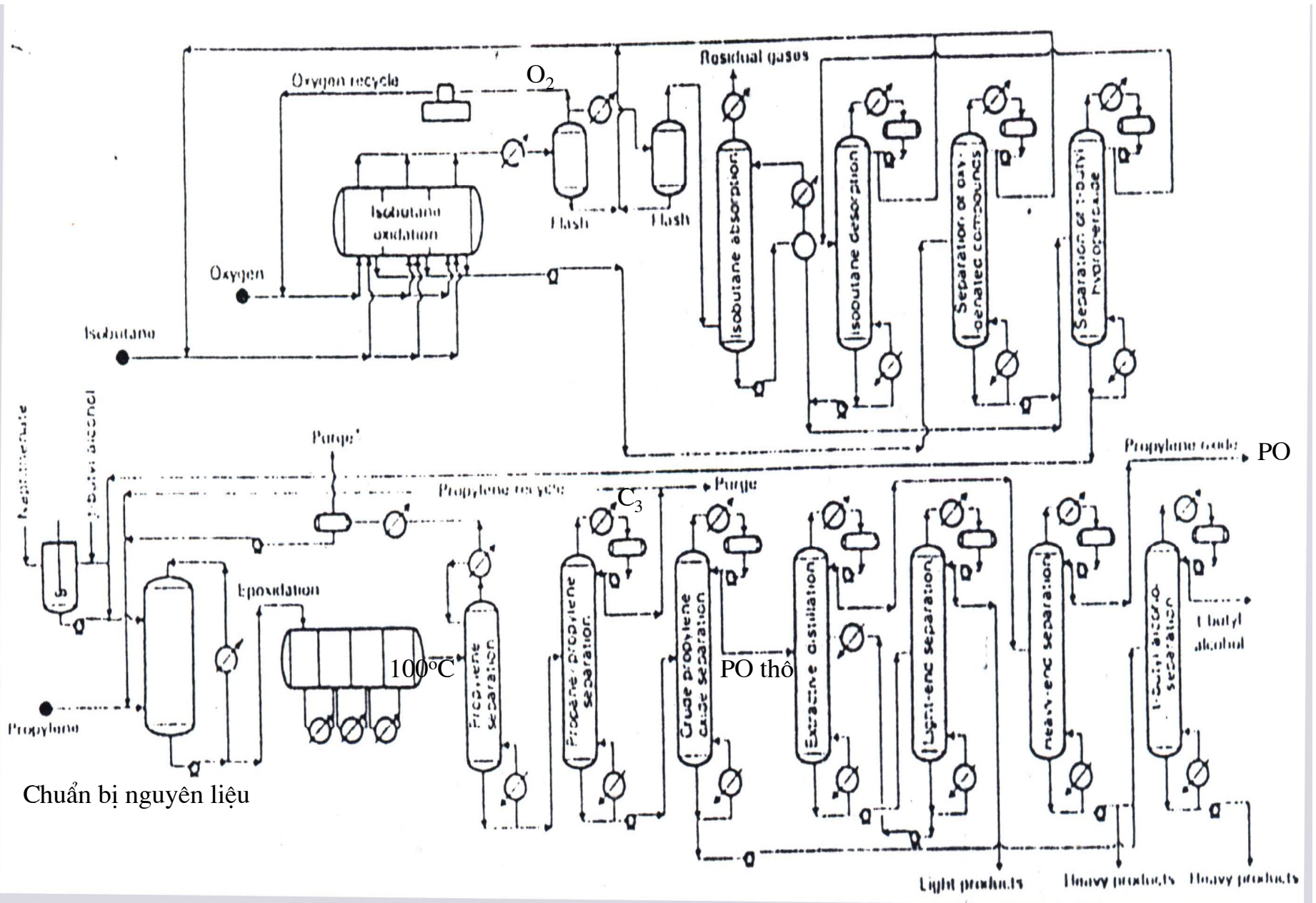
- p suất 3 -4 Mpa

- tỷ lệ peroxit/ancol/propylen là 1/1/3

- Thời gian lưu 0,5 — 1 giờ/1 giai đoạn, tổng thời gian lưu là 2,5 giờ.

-Độ chon lọc propylen oxit và ancol đạt 85.

Sơ đồ công nghệ sản xuất PO bằng quá trình oxi hoá propylen sử dụng peoxit



* Phản ứng oxi hoá isobutan:

- Hiệu suất phản ứng đạt 94%
- Tỷ lệ hai sản phẩm tạo thành (peroxit và ancol): 1,2.
- Phương pháp này đã tránh được sự phân huỷ nhiệt của các peroxit và không phải tiêu tốn năng lượng cho sự ngưng tụ isobutan.

* Phản ứng epoxi hoá propylen:

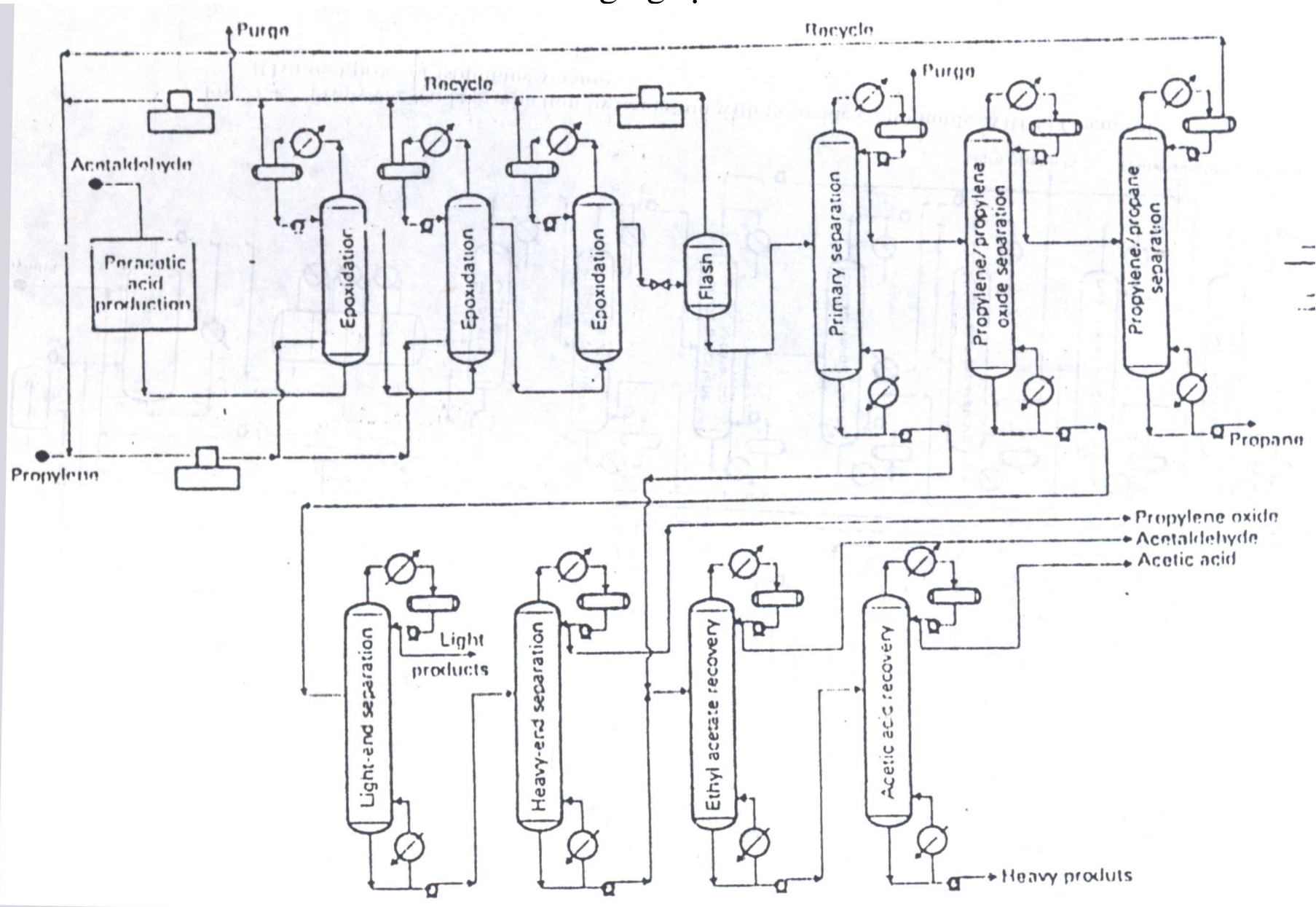
- . Sản phẩm phụ được sử dụng vào nhiều mục đích có tính kinh tế.

3.1.2.5. Sản xuất PO bằng phương pháp oxi hoá có sử dụng các peraxit và hydroperoxit (công nghệ Daicel).

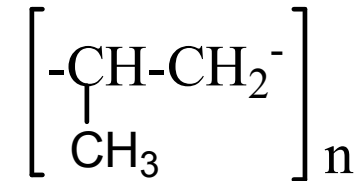
Công nghệ hai giai đoạn:

- Giai đoạn thứ nhất: quá trình oxi hoá axetaldehit trong etyl axetat bằng oxi tạo peraxit:
 - Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ phòng
 - p suất 2,5-4 MPa
 - Xúc tác axit.
- Giai đoạn hai: epoxi hoá propylen:
 - Nhiệt độ 50°C
 - p suất 0,9-1,2 Mpa
 - Thời gian lưu 2 — 3 giờ
 - Độ chuyển hoá axit peraxetic là 97 -98%
 - Hiệu suất tạo PO là 92%.

Sơ đồ công nghệ sản xuất PO bằng quá trình oxi hoá propylen sử dụng peraxit Công nghệ Daicel



3.2. Sản xuất Polypropylen (P.P)



- Polypropylen là nhựa chịu nhiệt
- Nhu cầu tiêu thụ tiêu thụ PP đứng thứ ba, sau PVC.
- PP được tổng hợp bằng phản ứng polyme hoá theo nhiều cơ chế khác nhau:

- Cơ chế gốc: cho PP có cấu trúc atactic \Rightarrow chịu nhiệt kém

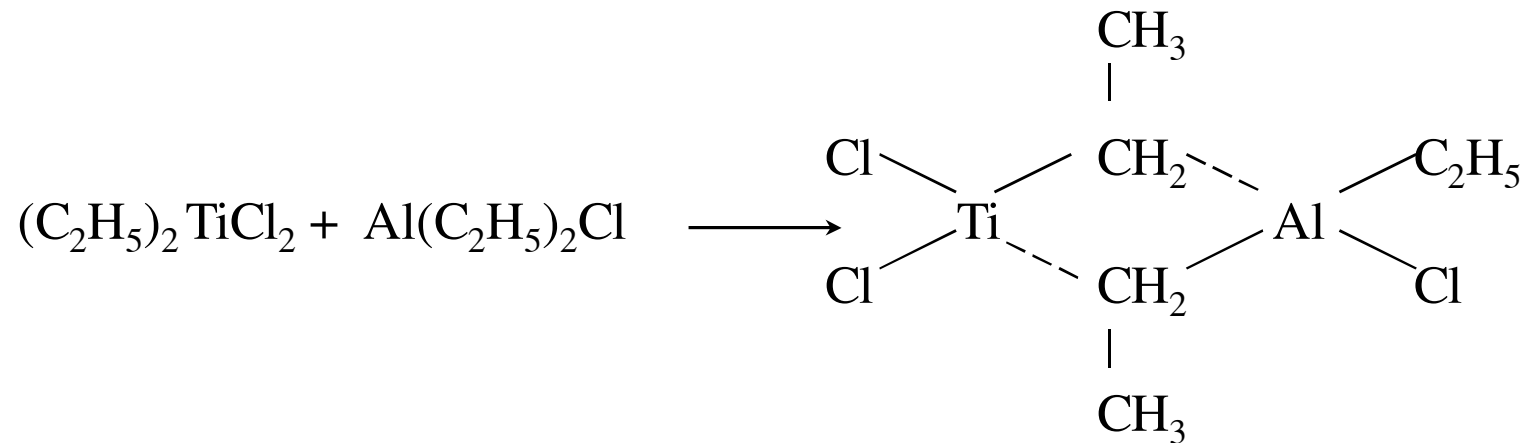
- Cơ chế không gian: cho PP có cấu trúc isotactic \Rightarrow chịu nhiệt tốt

Xúc tác cho quá trình là xúc tác Ziegler- Natta có hoạt tính cao, có tính chọn lọc lập thể.

- Các phương pháp sản xuất PP:
 - Sản xuất PP trong pha khí
 - Sản xuất PP trong pha lỏng

- PP được sản xuất ở điều kiện áp suất thấp trong thiết bị phản ứng tầng sôi nhờ phản ứng polime hoá có xúc tác Ziegler

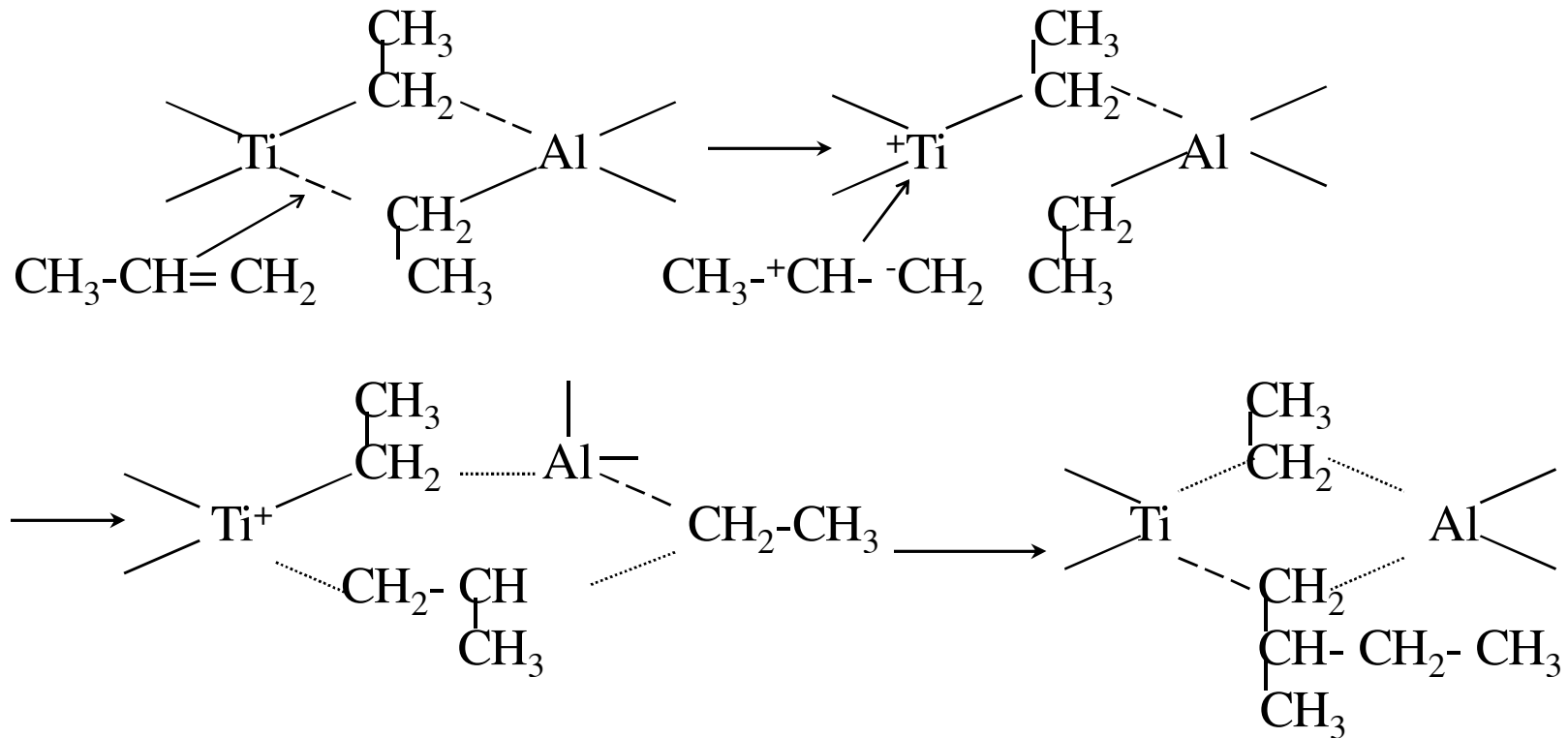
(là xúc tác có chứa nhôm alkylat và kim loại chuyển tiếp)



- Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ khoảng 70°C.

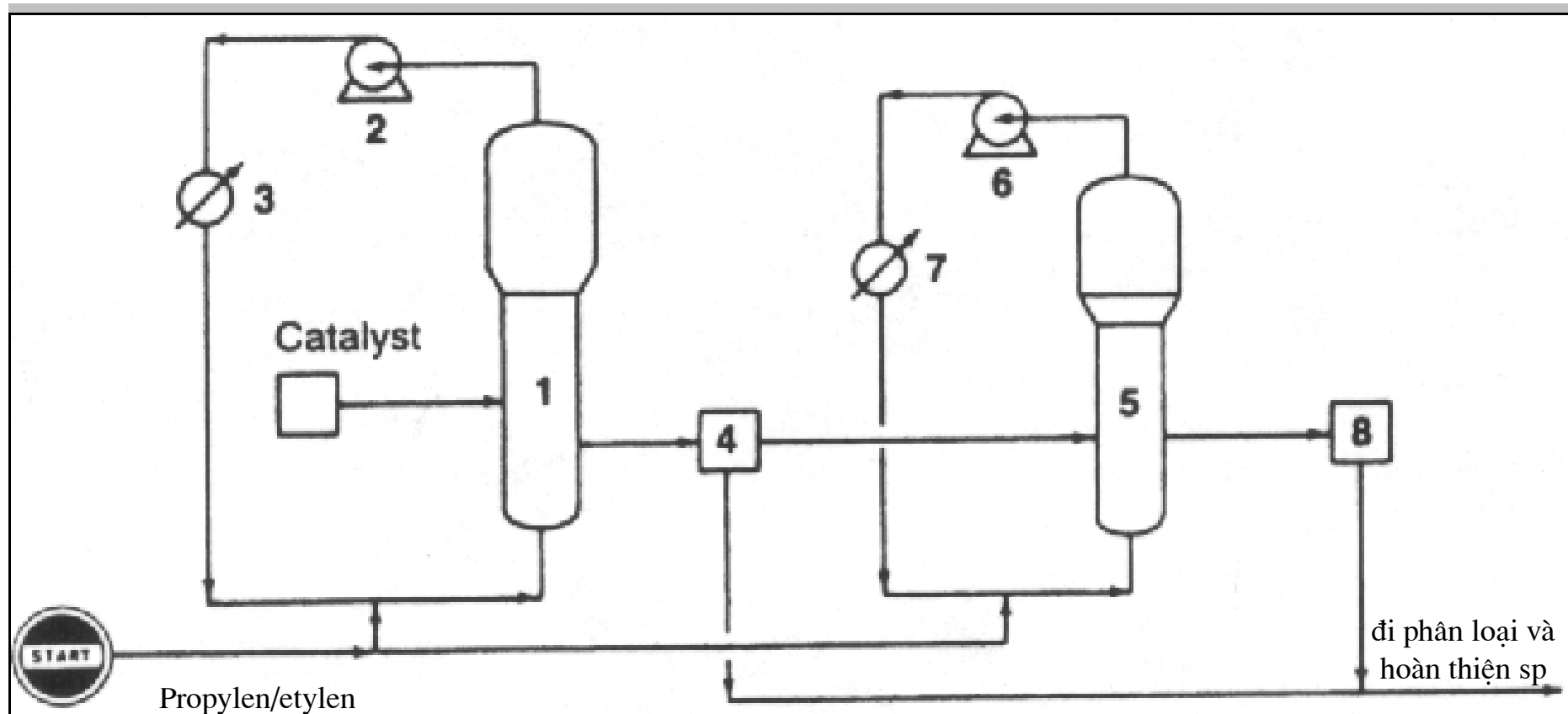
- p suất khoảng 35 atm

- Cơ chế phản ứng xảy ra trên tâm kim loại xúc tác như sau:



Phản ứng không có quá trình chuyển mạch và tạo ra polime có khối lượng phân tử rất lớn.

Sơ đồ công nghệ sản xuất P.P trong pha khí.

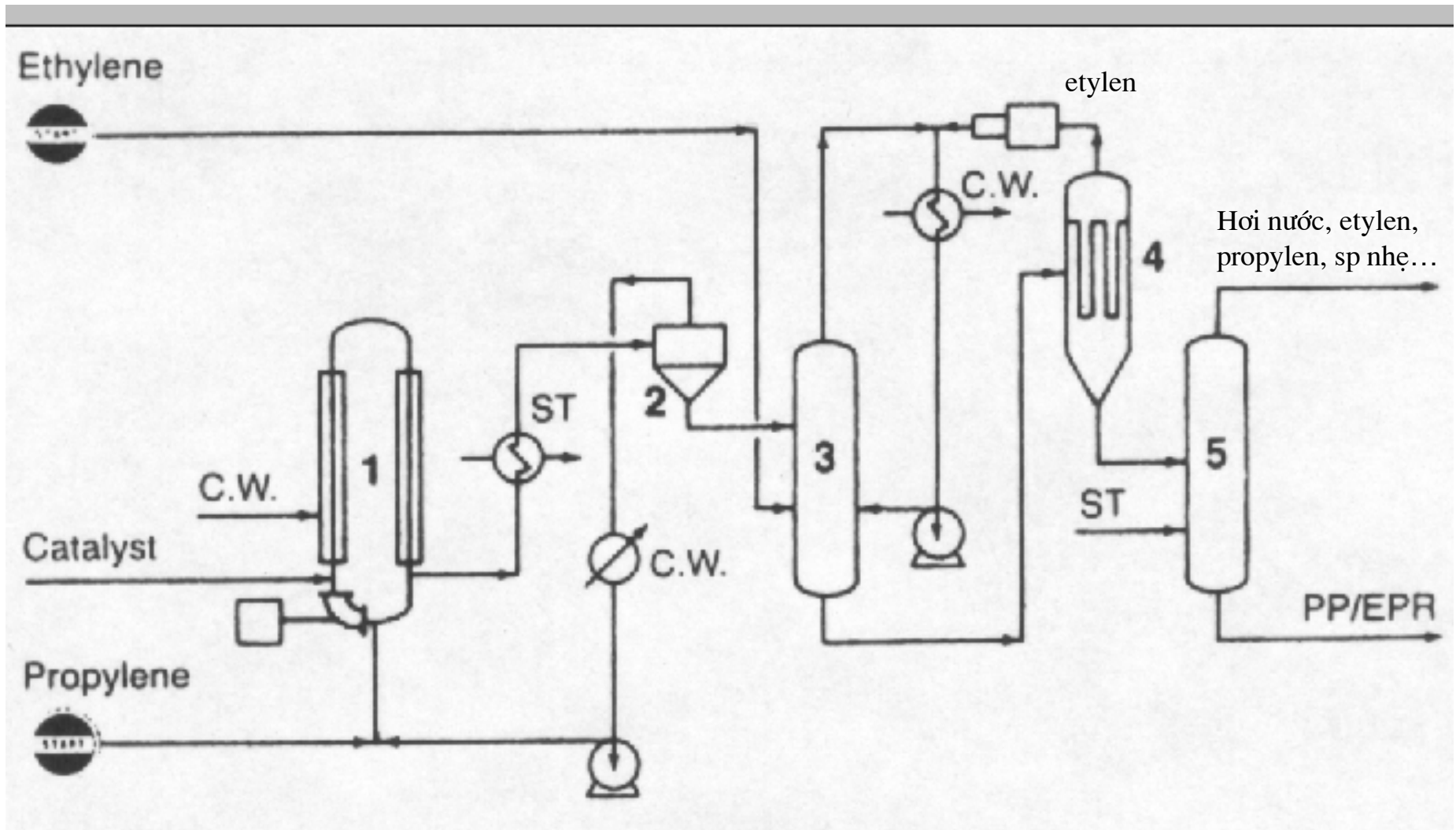


(1), (5) Thiết bị phản ứng
(2), (6) Máy nén

(3), (7) Thiết bị trao đổi nhiệt
(4), (8) Bồn chứa sản phẩm

- **Ưu điểm của công nghệ pha khí ?**

Sơ đồ công nghệ sản xuất P.P trong pha lỏng.



(1) Thiết bị phản ứng dạng ống

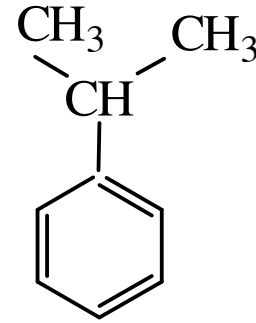
(2), (4) Hệ thống tách tạo áp hai cấp

(3) Thiết bị phản ứng copolime hoá pha khí

(5) Tháp stripping

- **Ưu điểm của công nghệ pha lỏng ?**

3.3. Sản xuất Cumen



3.3.1. Giới thiệu chung

- Cumen (isopropylbenzen) là chất lỏng, tan trong nhiều dung môi hữu cơ, không hoà tan trong nước.
- Phương pháp chính sản xuất cumen là quá trình ankylation của benzen với propylen.

. Các chất xúc tác cho quá trình:

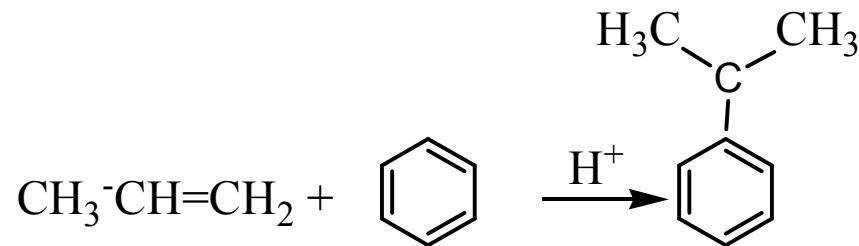
- Với các quá trình alkyl hoá đồng thể: axit Bronsted như HF, H₂SO₄..., axit Lewis như AlCl₃+ HCl
- Với các quá trình alkyl hoá dị thể: Al₂O₃, Al₂O₃/SiO₂ và các zeolit

3.3.2. Quá trình alkyl hoá benzen bằng propylen sản xuất cumen.

3.3.2.1. Phản ứng và điều kiện vận hành.

- Công nghệ phản ứng trong pha lỏng: - Nhiệt độ và áp suất thấp (50°C, 5 atm),
- Chất xúc tác: axit sunfuric.
- Công nghệ trong pha khí: - Nhiệt độ 250°C
- p suất 40 atm
- Chất xúc tác: axit photphoric.

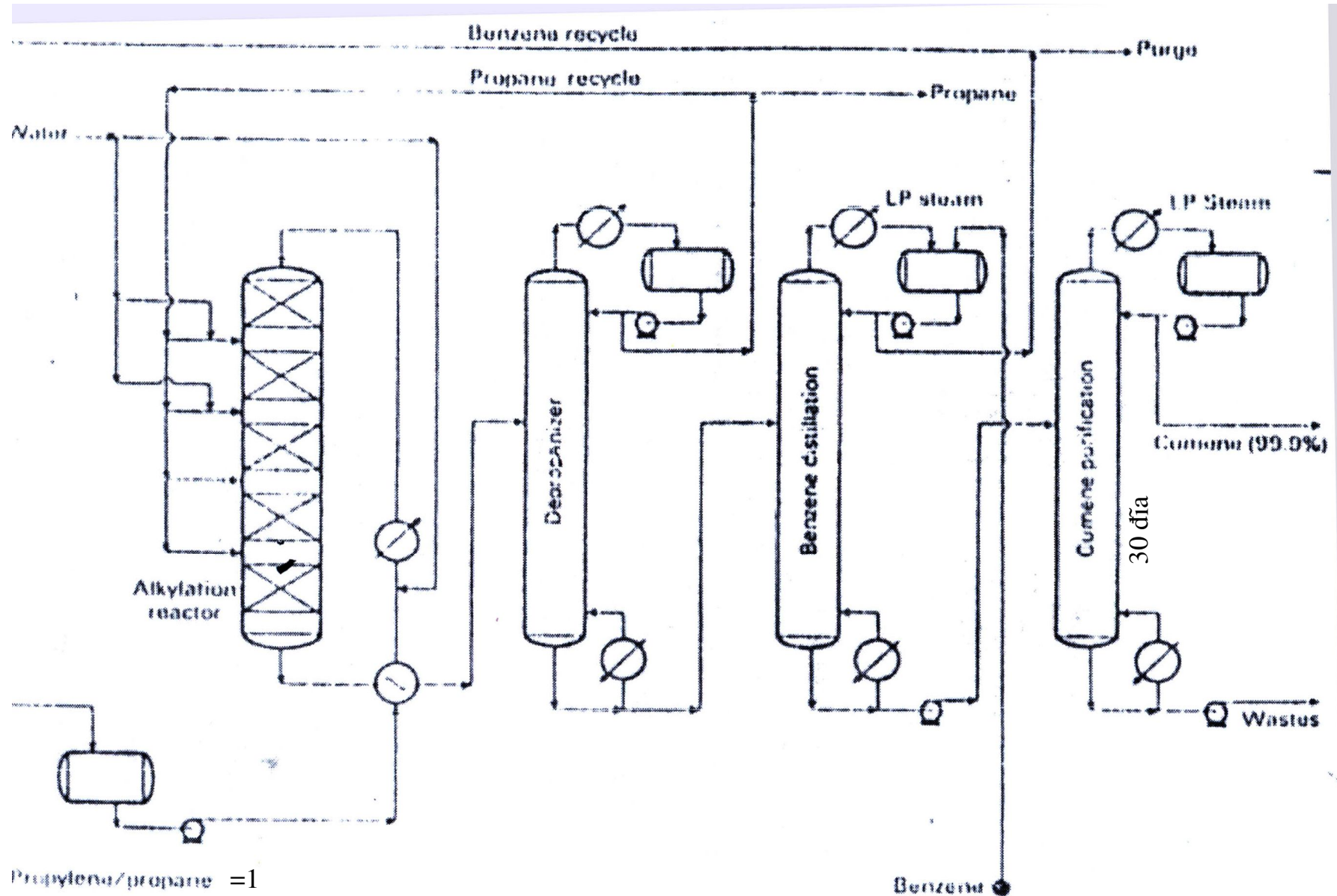
* Phản ứng chính xảy ra như sau:



* Chất xúc tác được sử dụng có thể là:

- AlCl₃, tiến hành ở 10-95°C.
- H₃PO₄, 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.

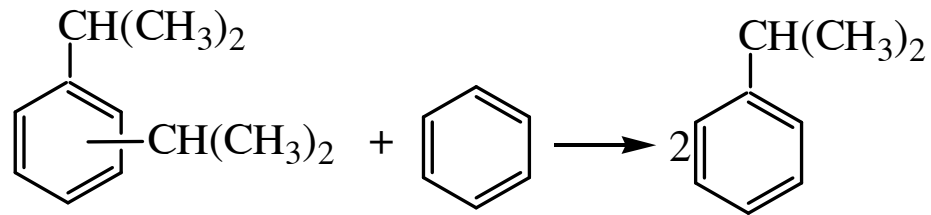
3.3.2.2. Công nghệ sản xuất cumen bằng phương pháp alkyl hoá bezen.



Propylene/propane = 1
benzen/propylen = 8/1 ÷ 10/1

* Đặc điểm công nghệ

- Yêu cầu đối với cumen thương phẩm: có chứa hàm lượng các tạp chất < 1200ppm (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%.
- Ngoài ra, để thu hồi thêm cumen, một số công nghệ có thêm bộ phận transankyl hoá nhằm chuyển diisopropylbenzen và benzen thành cumen theo phản ứng sau:



Nhiệt độ phản ứng: 180 ÷ 250°C

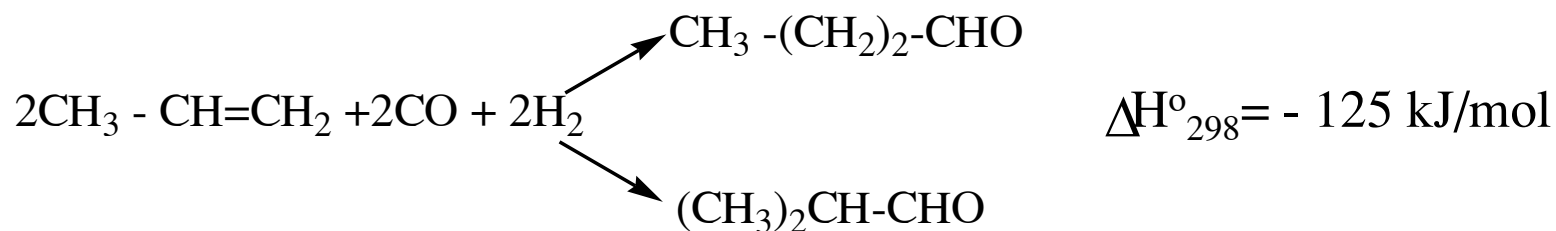
p suất: 2 MPa

Tỷ lệ benzen/diisopropyl benzen = 5/10.

3.4. Hydroformyl hoá propylen sản xuất rượu butylic (phản ứng tổng hợp Oxo)

3.4.1. Đặc điểm của phản ứng và điều kiện động học.

Phản ứng của propylen cho sản phẩm là butyladehyt và isobutyladehyt:



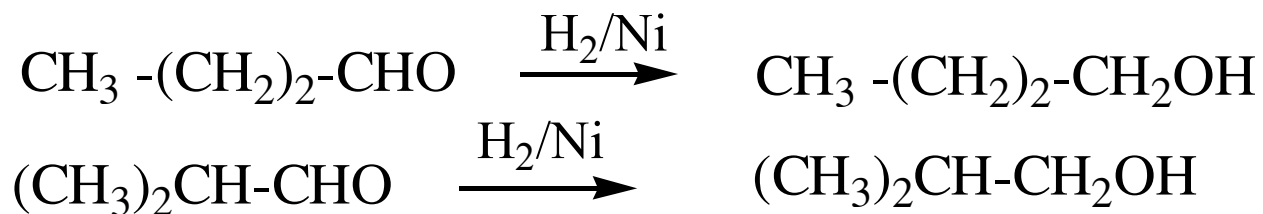
Tỷ lệ tạo thành hai sản phẩm butyraldehyt/isobutyraldehyt = 4/1.

3.4.3. Công nghệ hydroformyl hoá propylen sản xuất rượu butanol.

* Điều kiện vận hành:

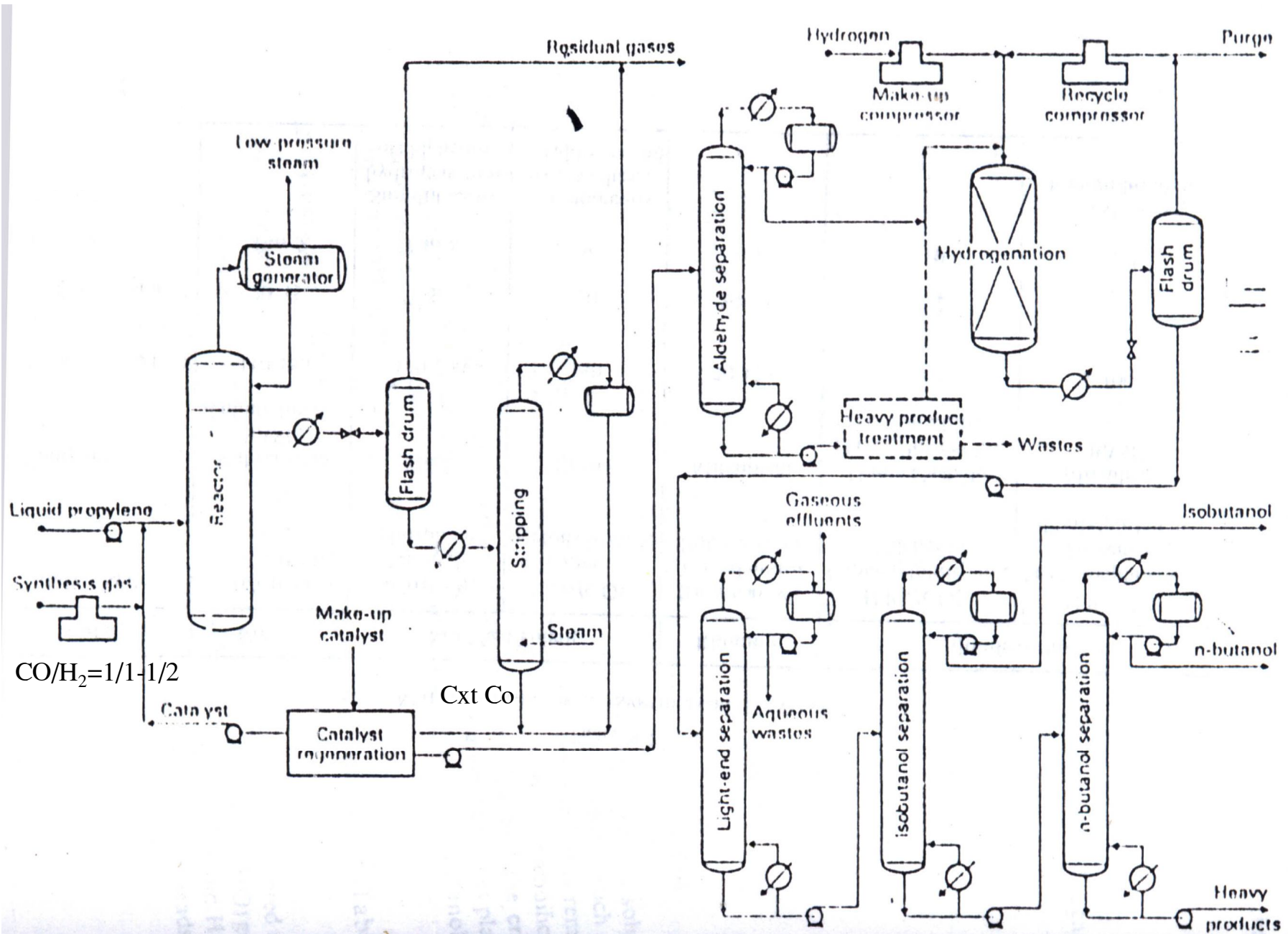
- Nhiệt độ: 110 — 180°C
- p suất 20 — 35 Mpa
- Tỷ lệ mol CO/H₂=1/1 1/1,2
- Thời gian lưu: 1 — 5 phút
- Lượng xúc tác sử dụng: 0,2 — 1% KL so với propylen.
- Tăng tỷ lệ *n*-/iso:
 - Để tăng tỷ lệ *n*-/iso lên 9/1, hãng Shell đã sử dụng xúc tác coban hydrocarbonyl thế bằng phosphin (Hco(CO)₃P(*n*-C₄H₉)₃). 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.
 - Hãng Union Carbide phát triển hệ xúc tác biến tính cacbonyl rodi bằng triphenylphosphin 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).

- Hỗn hợp các n- và iso-aldehyt được hydro hoá thành các rượu tương ứng.



- Nhiệt độ: 150 — 200°C
p suất 5 — 10 Mpa,
- Chất xúc tác: đồng hoặc niken

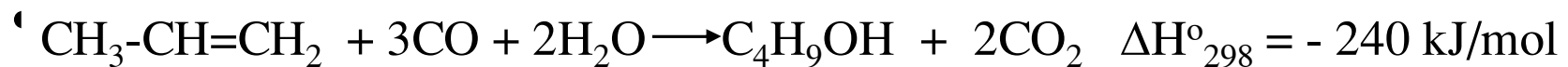
Sơ đồ công nghệ sản xuất butanol



* Đặc điểm quá trình:

- Đồng sản phẩm isobutylaldehyt có ít ứng dụng vẫn gây trở ngại về kinh tế cho quá trình. đề nghị một công nghệ có cả phân xưởng cracking xúc tác isobutylaldehyt và tuần hoàn các sản phẩm cracking này (propylen, CO, H₂).
- Nếu hydro được thay thế bằng hơi nước, có thể thu được sản phẩm có chứa 88% *n*-butanol và 12%isobutanol.

Phản ứng chính:



- Hệ thống làm việc ở 100°C và 1,5Mpa, có mặt chất xúc tác pentacacbonyl sắt, butyl-pyrolidon và nước.

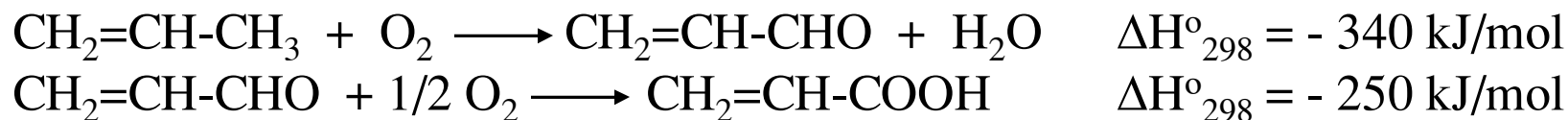
3.5. Sản xuất Axit Acrylic

- Axit acrylic được sử dụng như một chất trung gian cho các quá trình tổng hợp các este phân tử lượng thấp, các etyl, butyl và 2-etyl hexyl acrylat
- Các phương pháp chính sản xuất axit acrylic:
 - **Oxi hoá propylen pha hơi tiến hành qua hai giai đoạn, trong đó giai đoạn trung gian tạo acrolein.**
 - Thuỷ phân etylen cyanhydrin.
 - Phương pháp polyme hoá β -propiolacton thu được nhờ quá trình phản ứng giữa formaldehyt với ceten.
 - Phương pháp oxi cacbonyl hoá etylen.

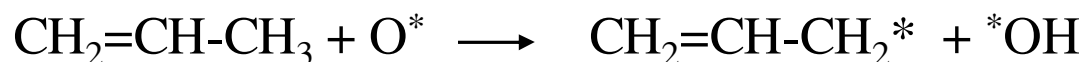
Phương pháp oxi hoá propylen

3.5.1. Nguyên tắc phản ứng.

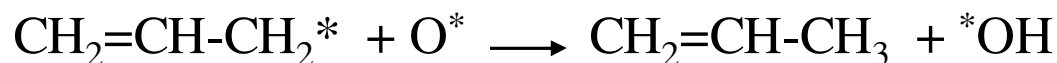
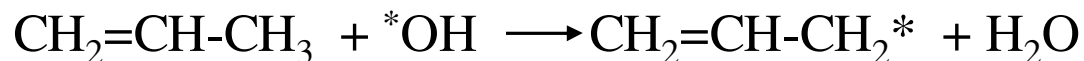
* Phản ứng chính xảy ra như sau:



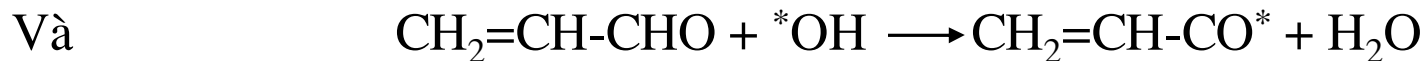
* Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc tự do:



(b) Phát triển mạch:



(c) Ngắt mạch:



* Đặc điểm của quá trình ?

* Quá trình oxi hoá propylen:

- Chất xúc tác: CuO/SiO_2 hoặc Al_2O_3 . hỗn hợp của các oxit bismut, kali, coban, sắt, niken, thiếc telur, vonfram...các axit molipdic hoặc silicomolipdic.
- Nhiệt độ: $300 — 350^\circ\text{C}$
- p suất: $0,1 — 0,3 \text{ Mpa}$
- Tỷ lệ mol nước/propylen khoảng $4/5$
- Tỷ lệ oxi/propylen khoảng $2/1$
- Độ chuyển hoá một lần từ $90 — 95\%$
- Hiệu suất acrolein là $80 — 90\% \text{ mol}$.

* Quá trình chuyển hoá acrolein:

- Xúc tác trên cơ sở hỗn hợp của các oxit molipden và vanadi thêm một số hợp chất của vonfram, đồng, crom, telur, asen....
- Nhiệt độ: 250 — 280°C
- p suất: 0,1 — 0,2 Mpa
- Tỷ lệ mol nước/acrolein khoảng 5/7
- Tỷ lệ oxi/acrolein khoảng 2/1.
- Độ chuyển hoá một lần từ 95 — 97%
- Hiệu suất mol axit acrylic trên 90% tính theo acrolein

* Điều kiện công nghệ:

- Xúc tác đặc trưng dựa trên cơ sở oxit molipden.
- Các thiết bị phản ứng là hệ ống chùm có dòng muối nóng chảy tuần hoàn giữa các ống để tách nhiệt cho 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 trên lớp đệm càng đồng đều càng tốt, đảm bảo sự đồng nhất về áp suất, tốc độ dòng, độ chuyển hoá... và về cả tuổi thọ của 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 cho nguyên liệu.

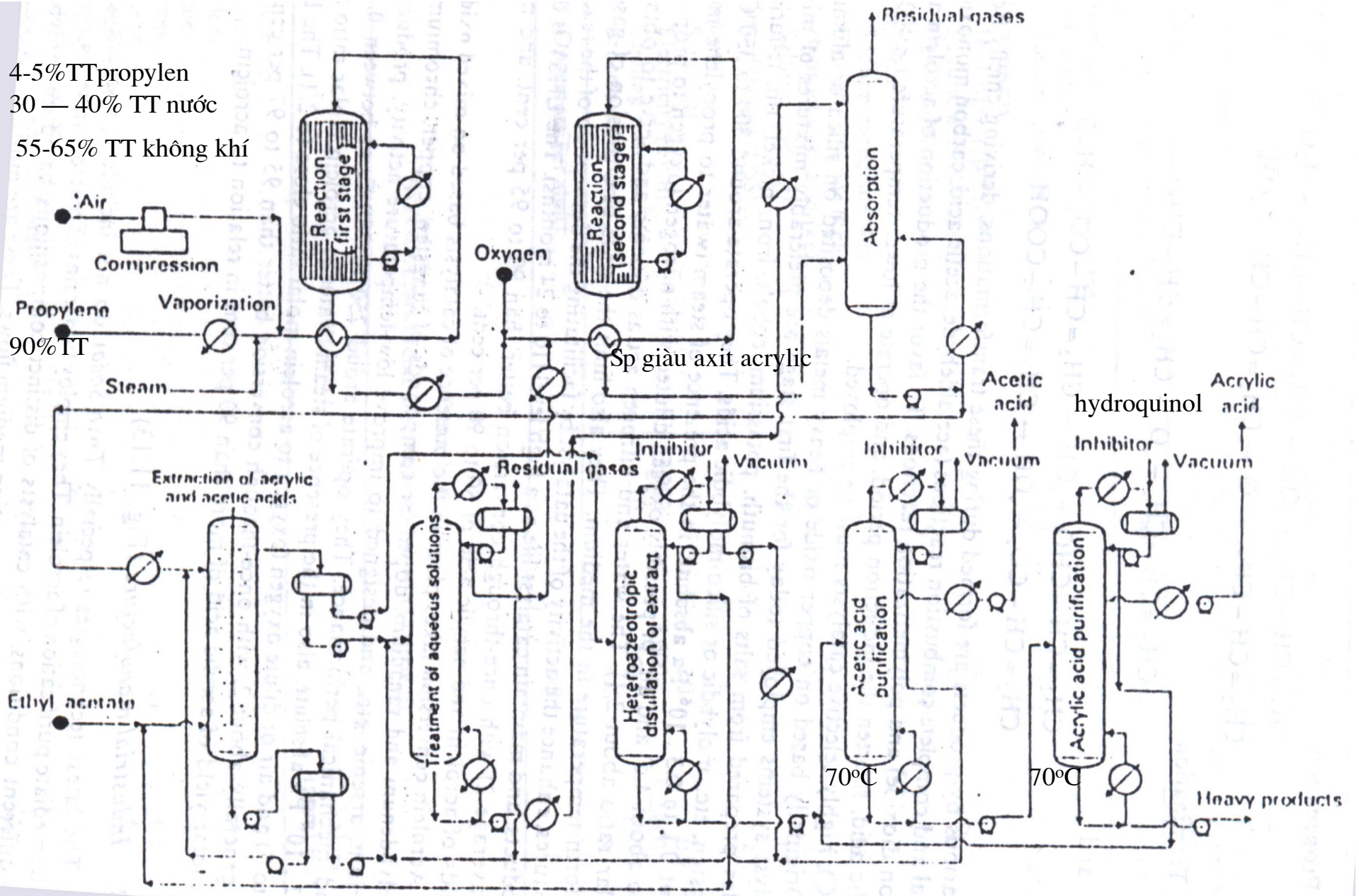
Sơ đồ công nghệ sản xuất axit acrylic bằng quá trình oxi hoá propylen

4-5% TTpropylen

30 — 40% TT nước

55-65% TT không khí

90% TT



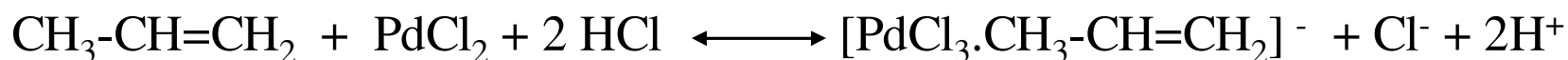
3.6. Sản xuất axeton

- Axeton là chất lỏng có tỷ trọng $d_4^{20} = 0,790$, $t_{nc} = -94,6^\circ\text{C}$, $t_s = 56,1^\circ\text{C}$
ng dụng: - Sản xuất các hợp chất như diaxeto ancol, hexylen glycol, metylisobutylcacbinol, metylisobutyl xeton (bằng phản ứng ngưng tụ aldol), Bis phenol A, Metylmetylacrylat, làm dung môi...
- Phương pháp sản xuất:
 - Dehydro hoá isopropanol, lượng axeton được sản xuất theo phương pháp này chiếm 1/3 tổng lượng axeton sản xuất trên thế giới.
 - Oxi hoá cumen tạo hydroperoxit sau đó phân tách thành phenol và axeton.
 - Oxi hoá trực tiếp hỗn hợp propan và butan hay phân đoạn naphtha cho hỗn hợp các sản phẩm trong đó có axeton (công nghệ BPl chemicals).
 - Đồng oxi hoá propylen và isobutan thành propylen oxit và t-butyl ancol và thu axeton như một sản phẩm phụ (công nghệ ARCO chemical).
 - Oxi hoá isopropanol thành axeton và hydroperoxit, công nghệ Shell.
 - Oxi hoá trực tiếp propylen bằng oxi không khí dưới sự có mặt của phức, công nghệ của Wacker/Hoechst.

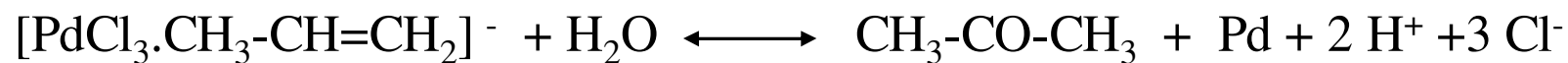
3.6.1. Nguyên tắc quá trình

- Xúc tác: paladi clorua và đồng clorua, quá trình chuyển hoá trải qua các giai đoạn sau:

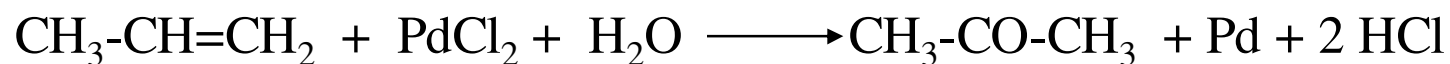
Tạo phức giữa xúc tác với propylen:



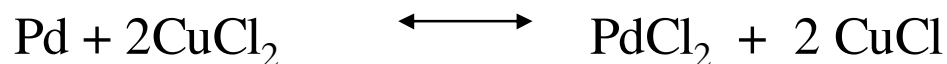
Phức này sẽ bị thủy phân tạo thành axeton và kim loại paladi:



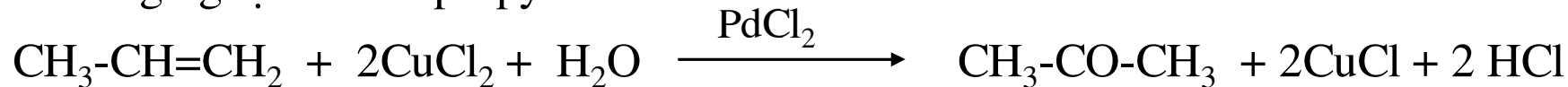
Phản ứng tổng quát :



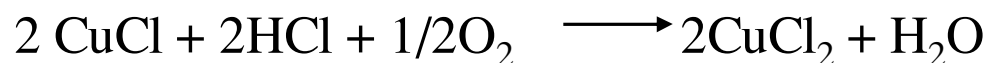
Paladi kim loại phải được hoàn nguyên lại dạng ban đầu nhờ phản ứng với clorua đồng.



Sự kết hợp của hai quá trình chuyển hoá này tạo nên giai đoạn đầu tiên trong công nghệ oxi hoá propylen sản xuất axeton:



Giai đoạn thứ hai trong quá trình là tái sinh clorua đồng I nhờ không khí hoặc oxi nguyên chất



- Phản ứng tổng của toàn bộ quá trình:



* Đặc điểm phản ứng:

- Tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với sự hình thành phức giữa propylen và clorua paladi

-Phản ứng oxi hoá propylen thực hiện ở:

+ Nhiệt độ: 90 — 120°C

+ p suất thấp 0,9 — 1,2 Mpa

+ Xúc tác được tái sinh trong cùng điều kiện.

Độ chuyển hoá một lần đạt 98 — 99%

Hiệu suất đạt 92 — 94% mol.

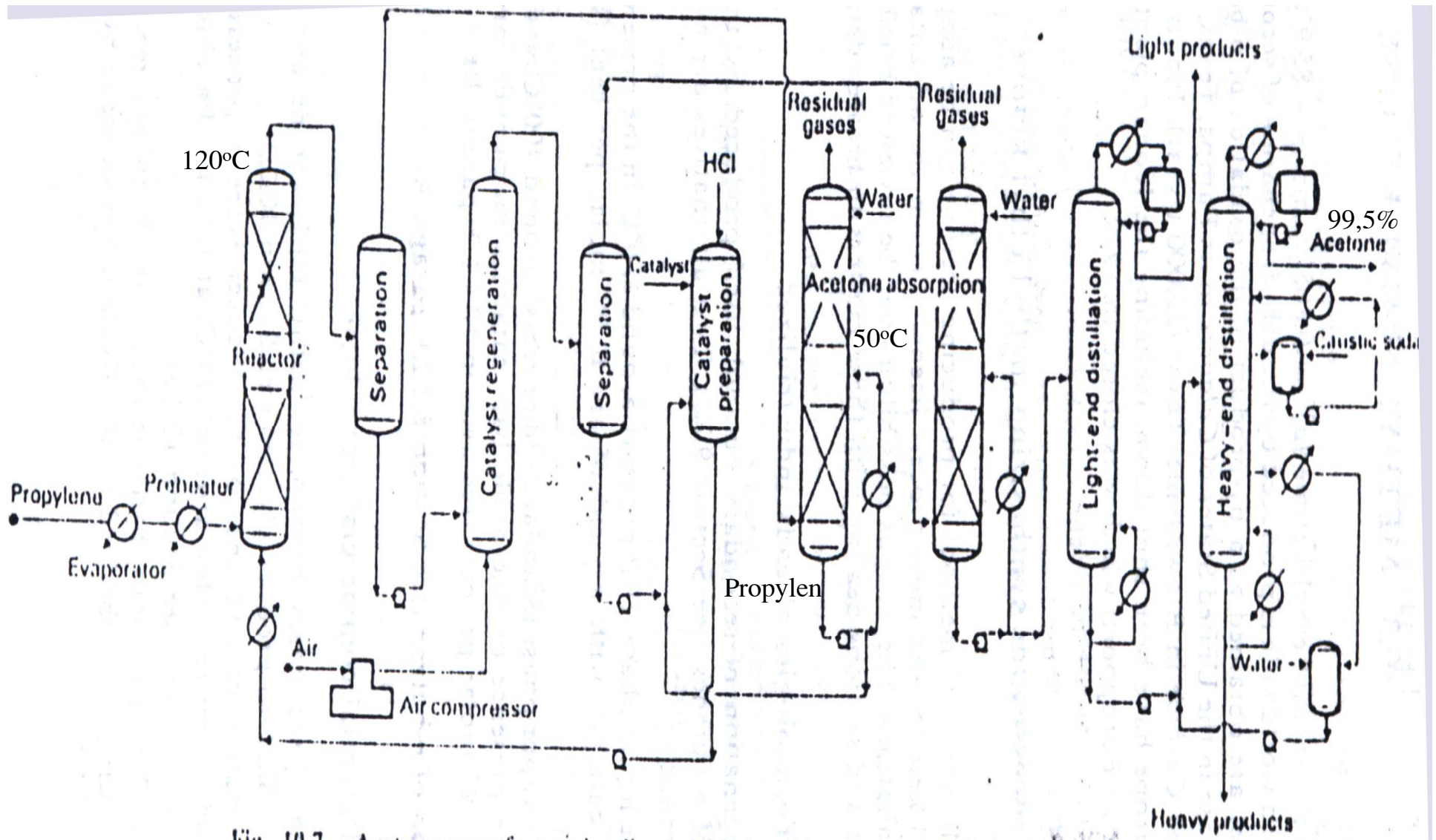


Fig. 10.7 Acetone manufacture from propylene

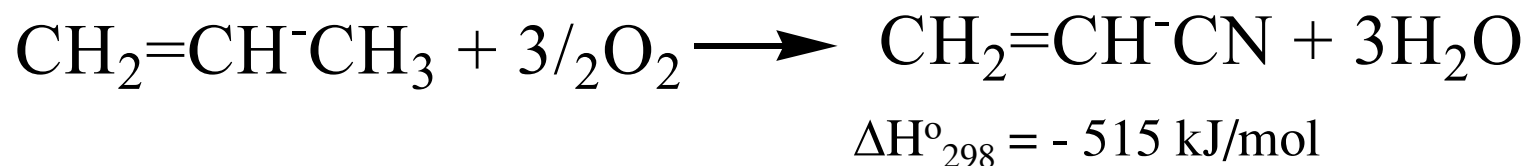
3.7. Sản xuất Acrylonitril

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$

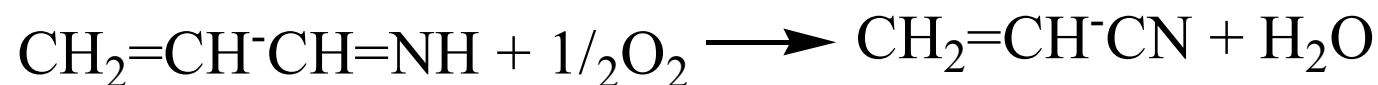
- Acrylonitril: $d_4^{20} = 0,806$, $t_{nc} = -83,5^\circ\text{C}$, $t_s = 77,3^\circ\text{C}$
- ứng dụng:
 - Sản xuất cao su nitril và cao su Buna N
 - Copolyme của butadien và acrylonitril
 - Sản xuất sợi tổng hợp, nhựa, chất dẻo
 - Các hợp chất hữu cơ trung gian.
- . Các phương pháp sản xuất:
 - Phương pháp ammoxi hoá propylen, công nghệ này được phát triển bởi công ty Sohio với sự cải tiến hệ xúc tác sử dụng.
 - Cộng hợp hydrocyan vào etylen oxit tạo cyanhydrin, sau đó dehydrat tạo acrylonitril.
 - Thực hiện phản ứng giữa hydro cyan với axetylen
 - Dehydrat hoá sản phẩm lactonitril của quá trình phản ứng giữa axetaldehyt với hydro cyan.
 - Ammoxi hoá propylen bằng NO_2

3.7.2.2. Sản xuất acrylonitril bằng phương pháp amoxi hoá propylen.

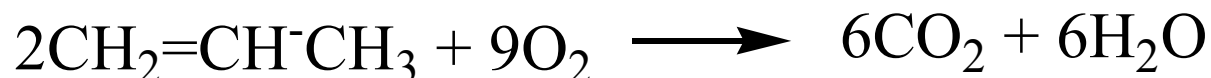
* Nguyên tắc quá trình:



Phản ứng này xảy ra qua giai đoạn tạo hợp chất trung gian acrolein như sau:



Một số phản ứng phụ:



* Chất xúc tác cho quá trình:

- Hệ xúc tác đầu tiên: Bismut photpho molipdat
- Hệ xúc tác thứ hai: Antimo và uran (xúc tác 21)
- Hệ xúc tác thứ ba: Sắt và bismut photpho molipdat tẩm Co, Ni và K (hệ xúc tác 41). Hệ xúc tác này đã nâng hiệu suất của quá trình lên 10 — 35%.
- Hệ xúc tác thứ tư ra đời (xúc tác 49) đáp ứng yêu cầu về tính bền cơ học.
- Công nghệ hai giai đoạn:
 - Trong giai đoạn đầu: xúc tác trên cơ sở oxit của selen và đồng.
 - Trong giai đoạn thứ hai: xúc tác MoO_3 và các hợp chất khác.
- . Công nghệ một giai đoạn: xúc tác oxit molipden có sử dụng chất xúc tiến NaOH hoặc coban molipden và oxit telur kết hợp với oxit antimo và thiếc.
- . Ngày nay: hệ xúc tác trên cơ sở coban, sắt và molipden.
- . Mới nhất là hệ xúc tác tẩm antimon và sắt (ký hiệu NS733A hay xúc tác 13)

* Công nghệ sản xuất acrylonitril:

- Công nghệ thực hiện trong pha khí.
- Hệ thiết bị phản ứng xúc tác tầng sôi:
 - + Ưu điểm: thuận lợi cho quá trình tản nhiệt cho phản ứng, đồng đều hoá nhiệt độ môi trường phản ứng, giúp cho việc kiểm soát nhiệt tốt hơn do đó làm tăng hiệu quả làm việc của chất xúc tác (công nghệ Sohio, Montedison/UOP, Nitto...).
 - + Nhược điểm: Độ bền cơ học của chất xúc tác giảm.
- Hệ thiết bị thêm xúc tác cố định:
 - + Ưu điểm: kéo dài tính bền cơ học của xúc tác
 - + Nhược điểm: gradien nhiệt lớn, phá huỷ xúc tác nhanh chóng do 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 với các hệ xúc tác tiên tiến.

* Điều kiện phản ứng:

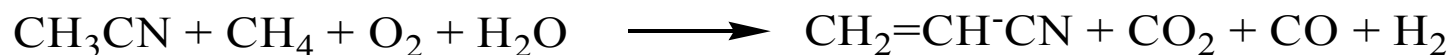
- Về nguyên tắc: Phản ứng ammoxi hoá propylen xảy ra với lượng dư amoniac và oxi so với hệ số tỷ lượng.
- Độ tinh khiết của nguyên liệu đầu vào:
 - + Propylen >90% KL
 - + Amoniacc: 99,5% KL.
- Thành phần nguyên liệu cho các công nghệ sử dụng chất xúc tác khác nhau:

Xúc tác	Thành phần			
	Propylen	Amoniacc	Không khí	Hơi nước
Sohio	1	1,5 — 2	10 — 20	2 — 4
Sohio	1	1,05 — 1,2	10 — 15	-
PCUK/Distillers	1	1,1 — 1,2	12 - 15	-

- Kinh nghiệm: Hiệu suất acrylonitril tăng theo tỷ lệ $\text{NH}_3/\text{propylen}$.
- Thực tế tỷ lệ $\text{NH}_3/\text{propylen} = 1$ hoặc $0,8$.
- Nhiệt độ phản ứng trong khoảng $400 - 500^\circ\text{C}$
p suất dưới $0,3 \text{ MPa}$.
- Tỷ lệ mol acrylonitril/axetonitril tăng lên nhanh chóng khi nhiệt độ trên 400°C và đạt cực đại ở khoảng $470 - 480^\circ\text{C}$.

* Tiến hành phản ứng:

- Độ chuyển hoá một lần của amoniac đạt trên 95% (trong công nghệ xúc tác tầng sôi) và xấp xỉ 85% (trong công nghệ thêm xúc tác cố định).
- Độ chọn lọc, hay hiệu suất tạo acrylonitril rất nhạy với các loại xúc tác và điều kiện phản ứng khác nhau
- Thời gian lưu: trên 1 giây.
- Hiệu suất quá trình có thể đạt đến 72 — 75% mol đối với hệ xúc tác tiên tiến nhất, thực hiện trong các thiết bị xúc tác tầng sôi và gần 78% trong các thiết bị thêm xúc tác cố định.
- Nhiều loại sản phẩm phụ cũng hình thành với tỷ lệ lớn như axetonitril, HCN... Axetonitril thường được chuyển hoá thành acrylonitril theo phản ứng sử dụng xúc tác trên cơ sở KBr mang trên chất mang như sau:

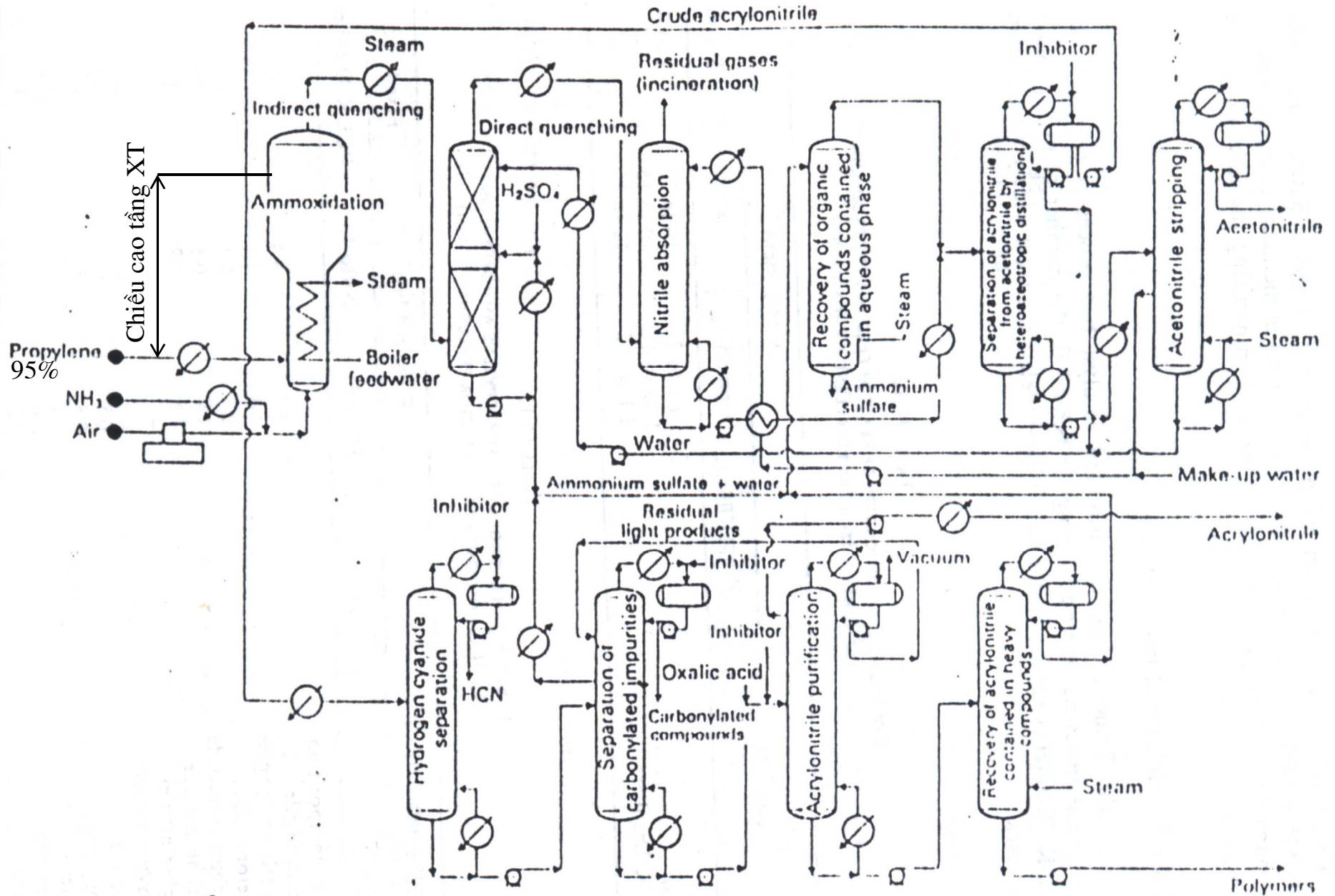


- Hydrocyanua được sử dụng cho quá trình tổng hợp axit metacrylic, methionin... Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, để tránh ô nhiễm và đảm bảo an toàn, HCN được đốt bỏ.

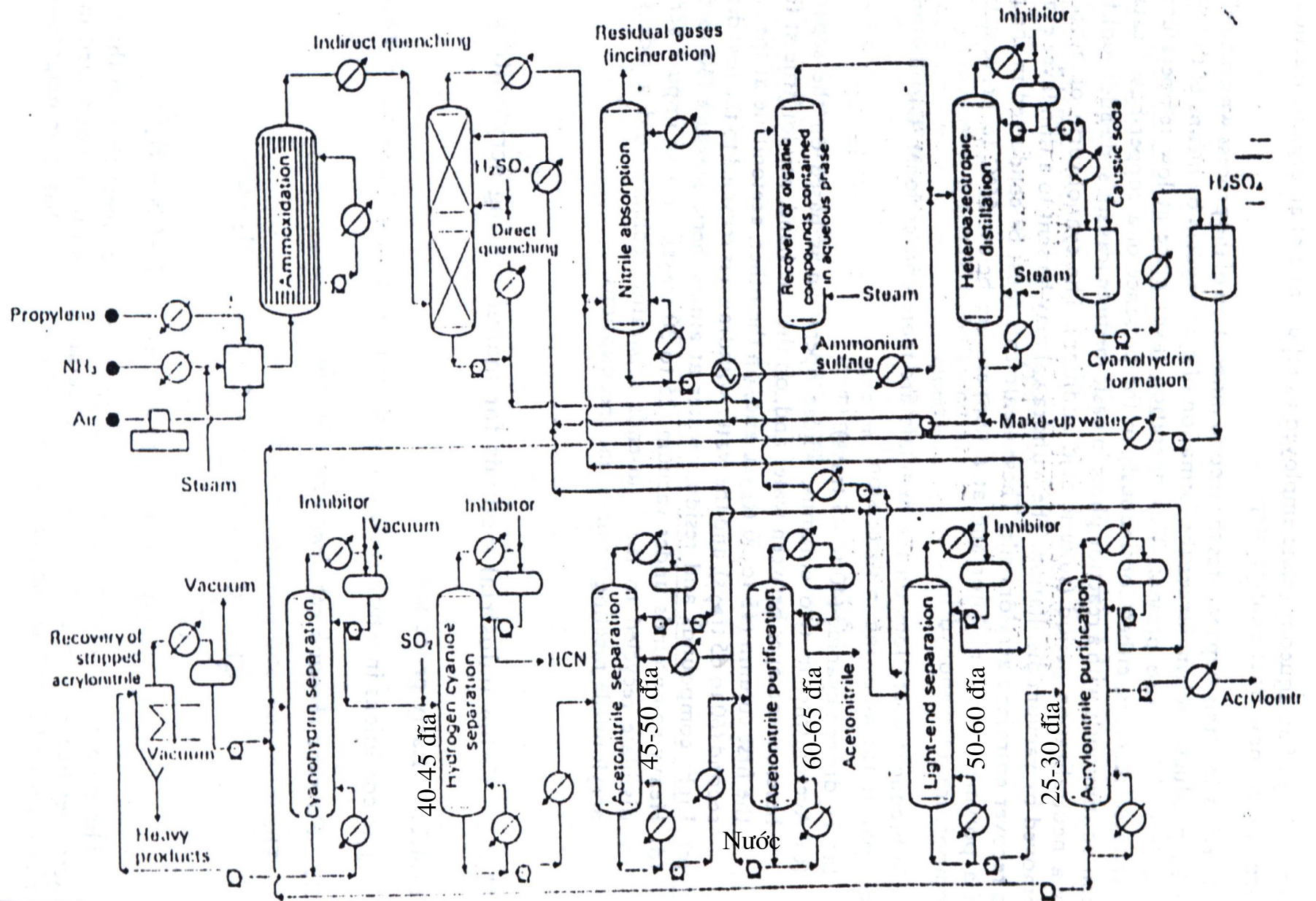
Thành phần sản phẩm của quá trình amoxi hoá propylen sản xuất acrylonitril (% TT)

Công nghệ xúc tác	Tầng sôi		Thêm cố định
	Sohio 41	Nitto 13	PCUK/Distillers
Thành phần sản phẩm			
Acrylonitril	5,2	5,3	4,3
Hydrocyanua	1,8	1,1	1,0
Axetonitril	0,7	0,1	0,3
Cacbon monoxit	1,0	0,8	0,5
Cacbon dioxit	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
Oxi	2,2	1,8	4,0
Nitơ	59,7	60,8	53,1
Tổng	100,0	100,0	100,0 ¹⁴⁴

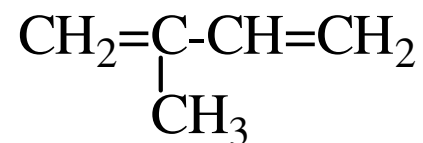
Công nghệ amoxi hoá propylen xúc tác tầng sôi (công nghệ Sohio):



Công nghệ amoxi hoá propylen thêm xúc tác cố định



3.8. Sản xuất isopren từ propylen.

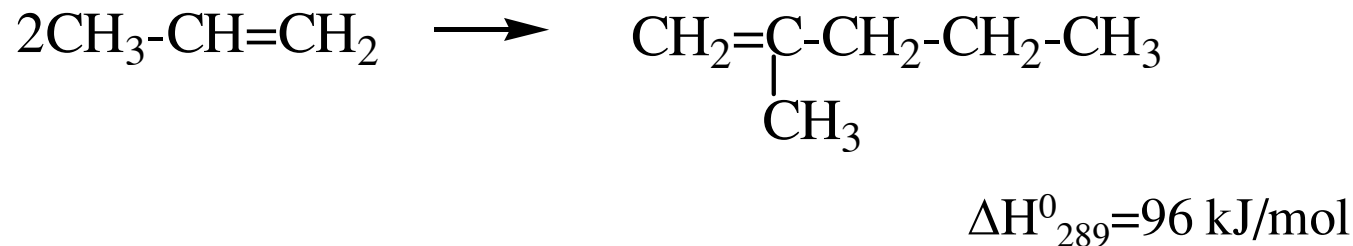


- Isopren ($t_s=34^\circ\text{C}$, $d_4^{20}=0,681$) là monome cho quá trình tổng hợp polyme cis-1,4 polyisopren (cao su tự nhiên có chứa 85% thành phần đồng phân này) có giá trị kinh tế cao.
- Isopren có thể được chiết từ phân đoạn C5 của quá trình cracking hơi nước và được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau:
- Phương pháp dehydro hoá isopentan (công nghệ Houdry và UOP).
- Phương pháp dehydro hoá isoamylen (công nghệ Shell).
- Phương pháp sản xuất isopren đi từ propylen, công nghệ của Goodyear Scientific Design.

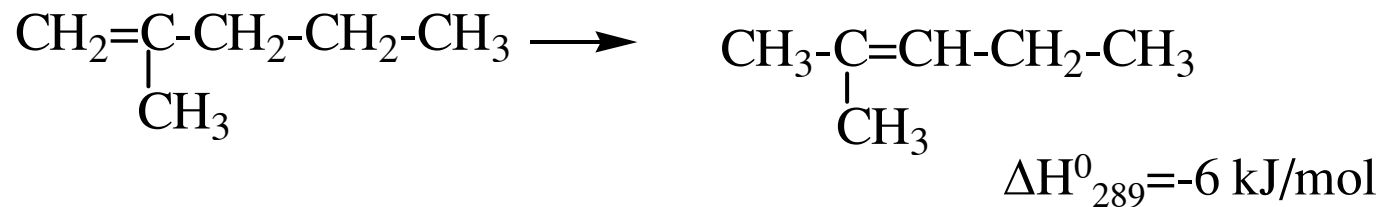
* Quá trình công nghệ sản xuất isopren từ propylen.

Quá trình sản xuất isopren từ propylen được tiến hành theo ba bước sau:

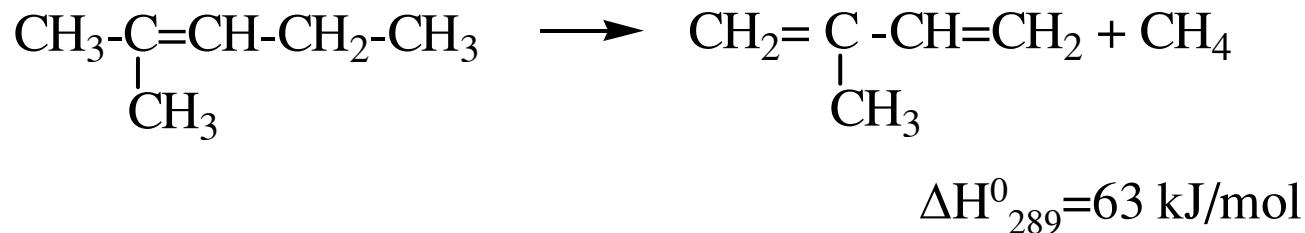
(a) Quá trình Dime hoá:



(b) Quá trình isome hoá:



(c) Quá trình cracking:



* Điều kiện tiến hành:

• Quá trình dime hoá:

- Chất xúc tác tripropyl nhôm
- Nhiệt độ 150-200°C
- p suất 20 MPa.
- Thời gian lưu: 15 phút
- Độ chọn lọc: 90-95%
- Độ chuyển hoá một lần đạt 60-95%.

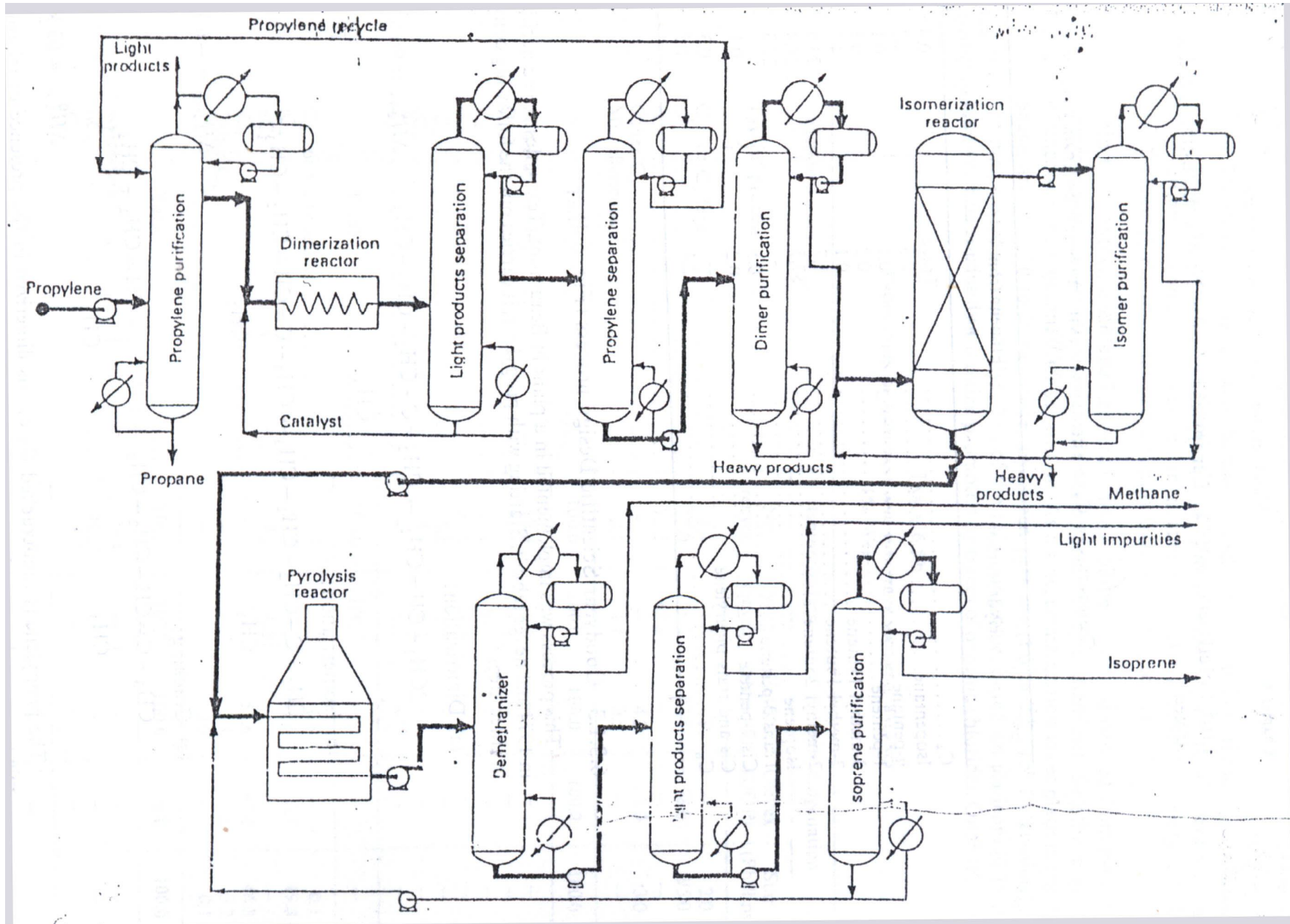
. Quá trình isome hoá:

- chất xúc tác: axit photphoric
- Nhiệt độ 150-300°C
- Thiết bị phản ứng thêm xúc tác cố định.
- Độ chọn lọc phân tử đạt 98-99%
- Độ chuyển hoá một lần 85%.

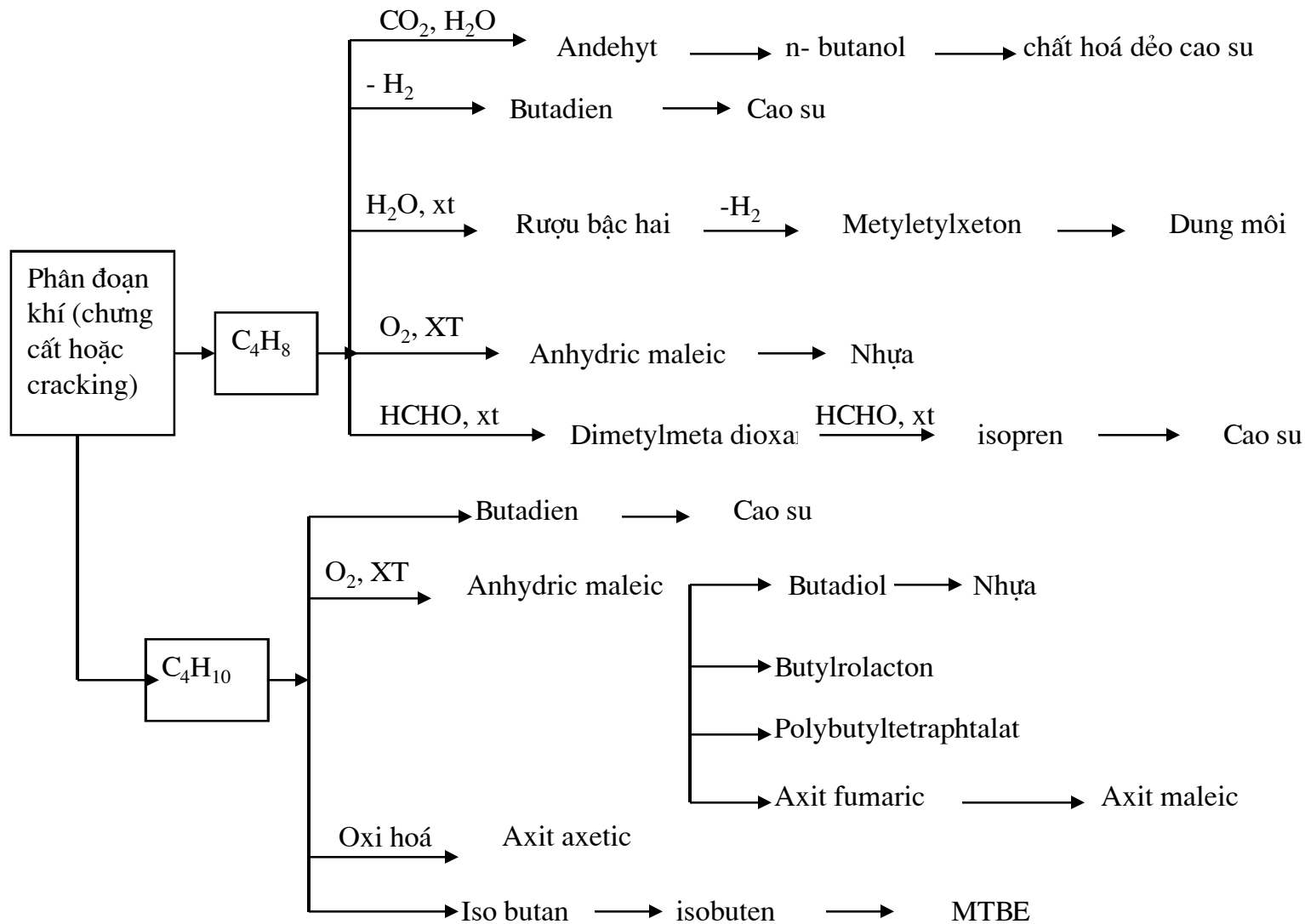
. Quá trình cracking:

- Nhiệt độ 650-700°C
- Chất khơi mào gốc tự do (HBr hoặc peroxit) và hơi nước.
- Thời gian lưu: 1/10 giây.

Công nghệ sx isopren từ propylen



Chương 4. Sản xuất Butadien và Buten



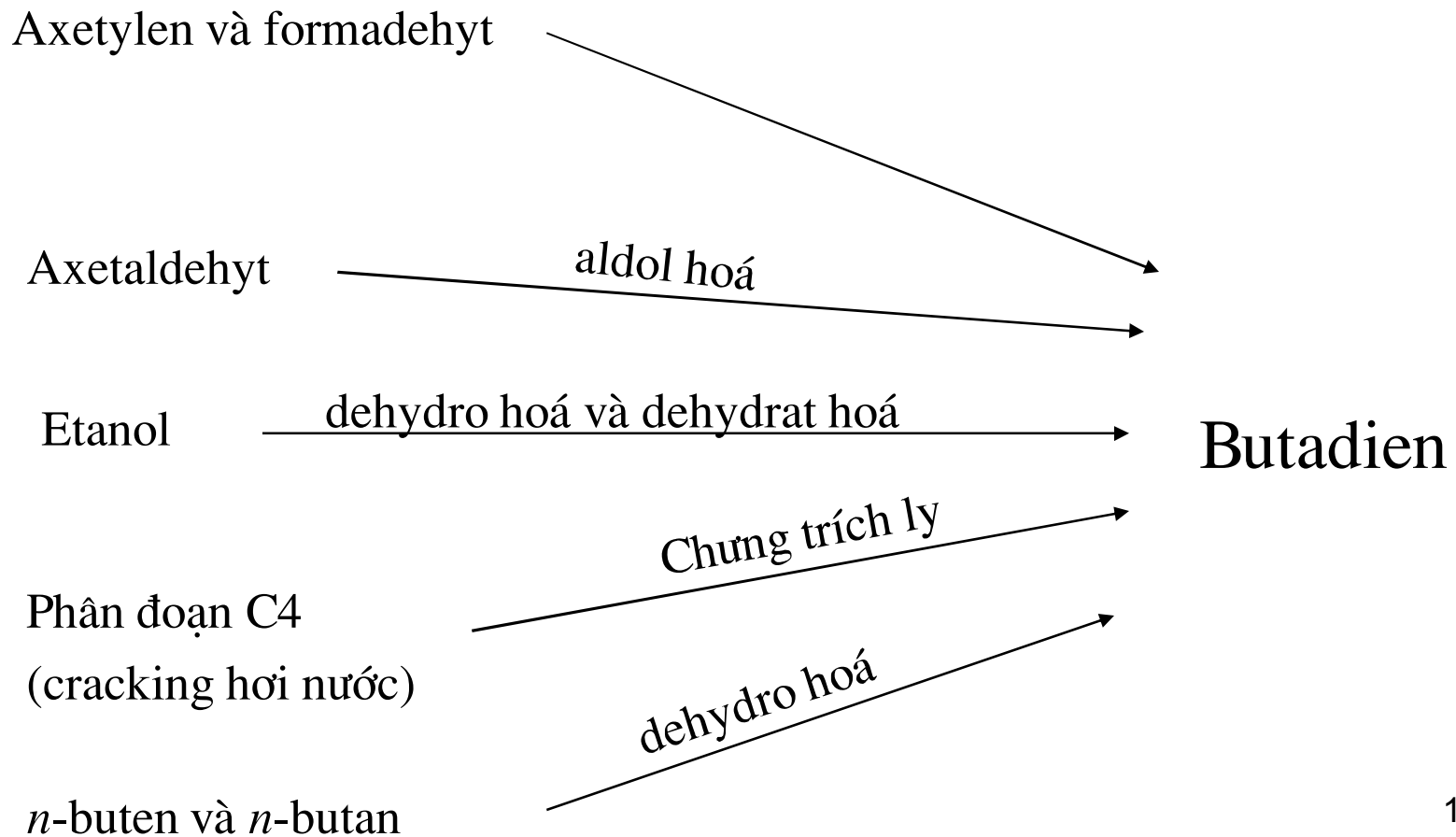
Bảng 4.1 . Nhiệt độ sôi của các cấu tử trong phân đoạn C₄

Hydrocacbon	Nhiệt độ sôi (°C)
isobutan	- 11,7
isobuten	- 6,9
1- buten	- 6,3
Butadien	- 4,4
<i>n</i> -butan	- 0,5
<i>trans</i> -2-buten	- 0,9
<i>cis</i> -2-buten	3,7

4.2. Sản xuất Butadien.

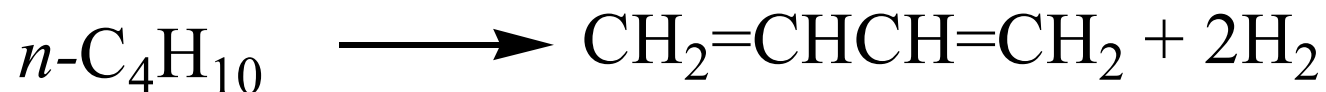


* Các phương pháp sản xuất butadien:



4.2.1. Các phương pháp sản xuất butadien bằng quá trình dehydro hoá.

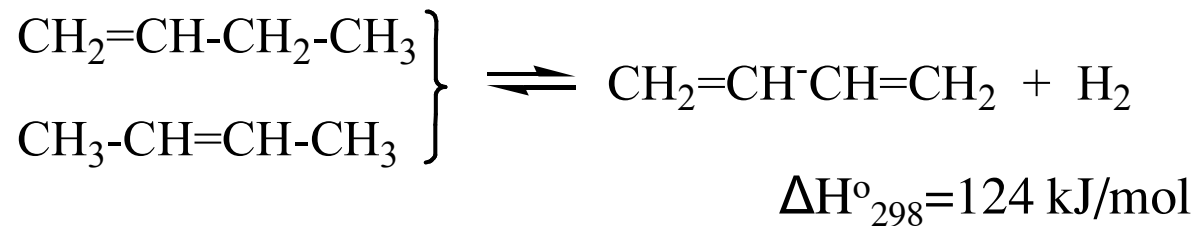
- 4.2.1.1. Dehydro hoá trực tiếp có xúc tác.
- Quá trình được tiến hành trên nguyên liệu ban đầu là buten hoặc butan, nếu nguyên liệu đầu là butan, quá trình thực hiện qua hai giai đoạn thông qua giai đoạn trung gian tạo buten.



* Dehydro hoá buten có xúc tác.

A. Điều kiện vận hành:

- Nguyên liệu phân đoạn C4 được xử lý để đạt được nồng độ buten thích hợp(70-95%KL).
- Quá trình dehydro hoá buten xảy ra theo phản ứng sau:

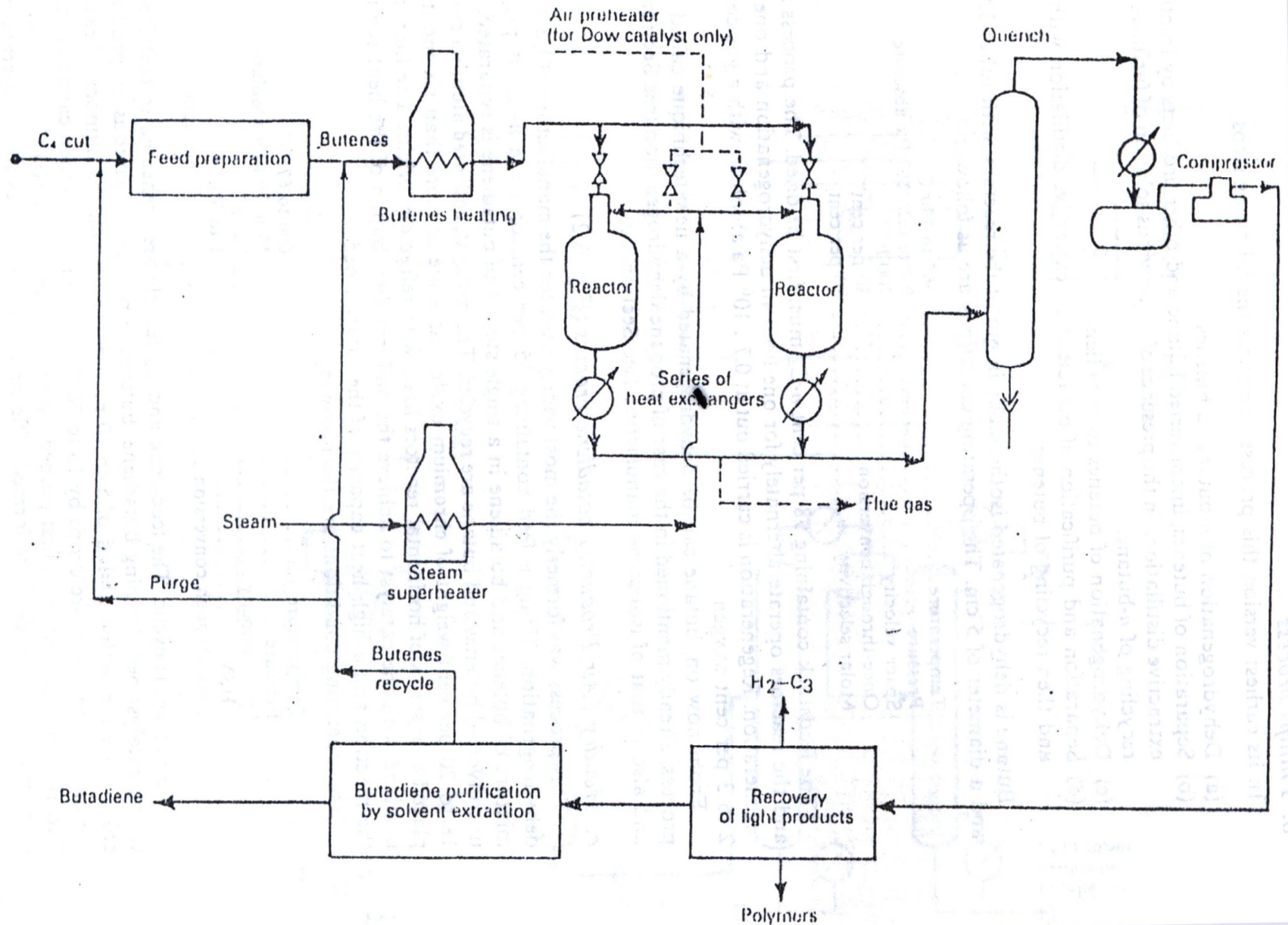


- Sản xuất butadien trong công nghiệp:
 - Chất xúc tác: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$, Ni và Ca photphat, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bauxit}$
 - Nhiệt độ > 600°C.
 - p suất: 0,1-0,2 MPa
 - Hơi nước.

Bảng 4.2. Điều kiện vận hành quá trình dehydro hoá buten sản xuất butadien trên các xúc tác khác nhau:

Điều kiện \ Xúc tác	Shell 105 Fe ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃	Shell 205 Fe ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃	Dow B Ni và Ca photphat	Phillips 1490 Fe ₂ O ₃ /Bauxit
Nhiệt độ (°C)	680	680	680	680
p suất (MPa)	-	0,18	0,20	0,18
Hơi nước/buten (mol/mol)	18/1	8/1	20/1	12/1
Thể tích dòng (h ⁻¹)	-	500	125-175	300-400
Độ chuyển hoá một lần (%)	20-30	26-28	> 45	27-33
Độ chọn lọc butadien (%)	80-70	75-73	90	76-69
Thời gian tái sinh xúc tác	1 giờ đến 7 ngày	1-24 giờ	15-30 phút	Không

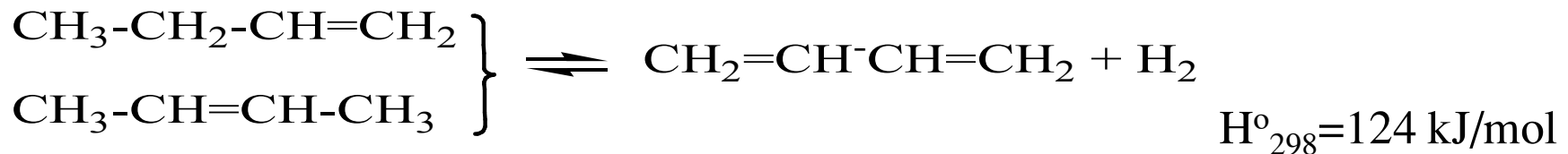
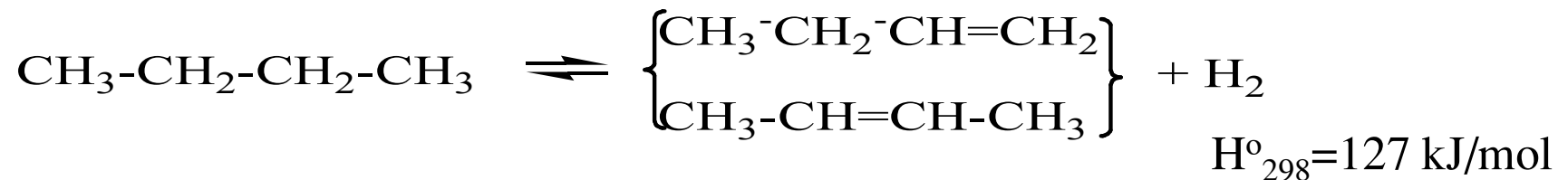
B. Sơ đồ công nghệ dehydro hoá buten sản xuất butadien.



* Dehydro hoá butan có xúc tác.

A. Điều kiện phản ứng:

Quá trình xảy ra theo phản ứng sau:



- Nhiệt độ phản ứng: 550 - 700°C.
- p suất: < 0,1MPa
- Độ chuyển hoá: 57,7% (phản ứng đầu).
15,9% (phản ứng thứ hai).
- Chất xúc tác: oxit nhôm và crom.

B. Công nghệ sản xuất butadien bằng quá trình dehydro hoá butan:

* Công nghệ UOP:

- Thiết bị phản ứng ống chùm
- Chất xúc tác: oxit crom/oxit nhôm
- Nhiệt độ phản ứng: 570°C
- Áp suất đầu vào: 0,8 MPa, áp suất trong các ống là 0,5 MPa (mỗi ống dài 5 m, đường kính 7,5 cm).
- Độ chuyển hoá một lần: 22,5%.
- Độ chọn lọc: 80 - 90% mol.

* Công nghệ Phillips:

- Dehydro hoá *n*-butan thành buten.
- Tách buten, butan chưa phản ứng và các sản phẩm khác bằng chưng cất phân đoạn và chưng trích ly bằng dung môi lỏng furfural và sau đó tuần hoàn butan chưa phản ứng.
- Dehydro hoá buten thành butadien.
- Tách và tinh chế butadien bằng chưng trích ly có sử dụng dung môi furfural sau đó tuần hoàn buten chưa phản ứng.

Điều kiện vận hành

Nhiệt độ	590°C
áp suất	0,2 MPa
Thể tích dòng	700 h ⁻¹
Độ chuyển hoá một lần	30%
Lượng rây phân tử sử dụng	80%(KL)

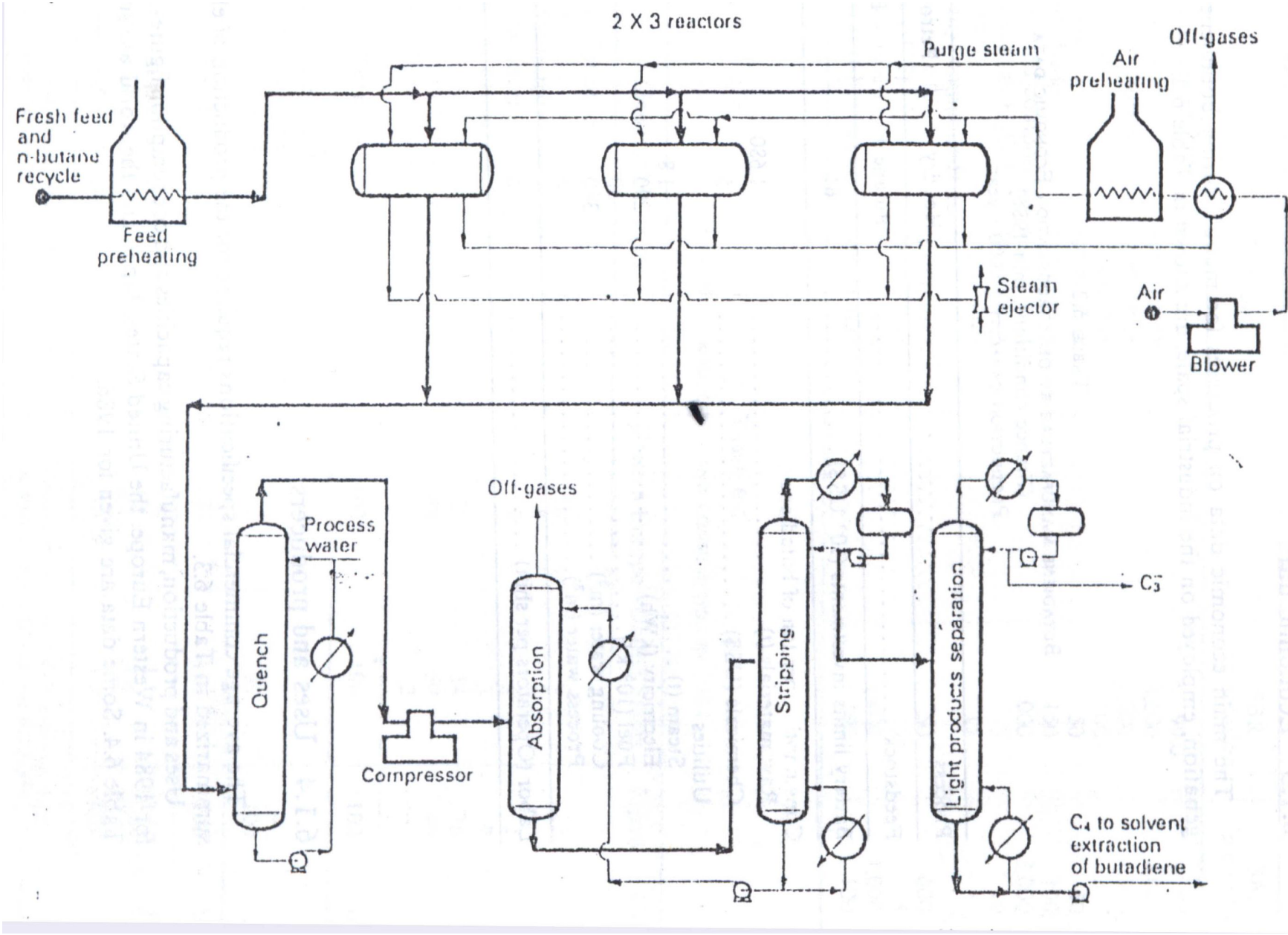
- Thiết bị phản ứng ống chùm, làm việc luân phiên.
- Nguyên liệu ban đầu chứa 98% *n*-C4 được làm khô.
- Quá trình tái sinh chất xúc tác thực hiện ở áp suất 0,7 MPa với dòng khí chứa 2 - 3% oxi.

* Công nghệ catadien Hoydry (Air Products).

- Điều kiện vận hành:

- Nguyên liệu: > 95% $n\text{-C}_4$.
- Nhiệt độ: 600- 675°C.
p suất: 15 -70 kPa.
- Chất xúc tác: nhôm hoạt tính chứa 18-20% oxit crom.
- Thể tích dòng: 300 h⁻¹.
- Độ chuyển hoá một lần: 50 - 60%.

Sơ đồ công nghệ quá trình dehydro hoá butan sản xuất butadien.



4.2.1.2. Dehydro hoá bằng tác nhân oxi hoạt động.

Phương pháp này được thực hiện bằng hai quá trình khác nhau:

- Tái sinh chất xúc tác HI bằng oxi.
- Dehydro hoá bằng oxi với sự hình thành nước, quá trình này xảy ra theo phản ứng sau:

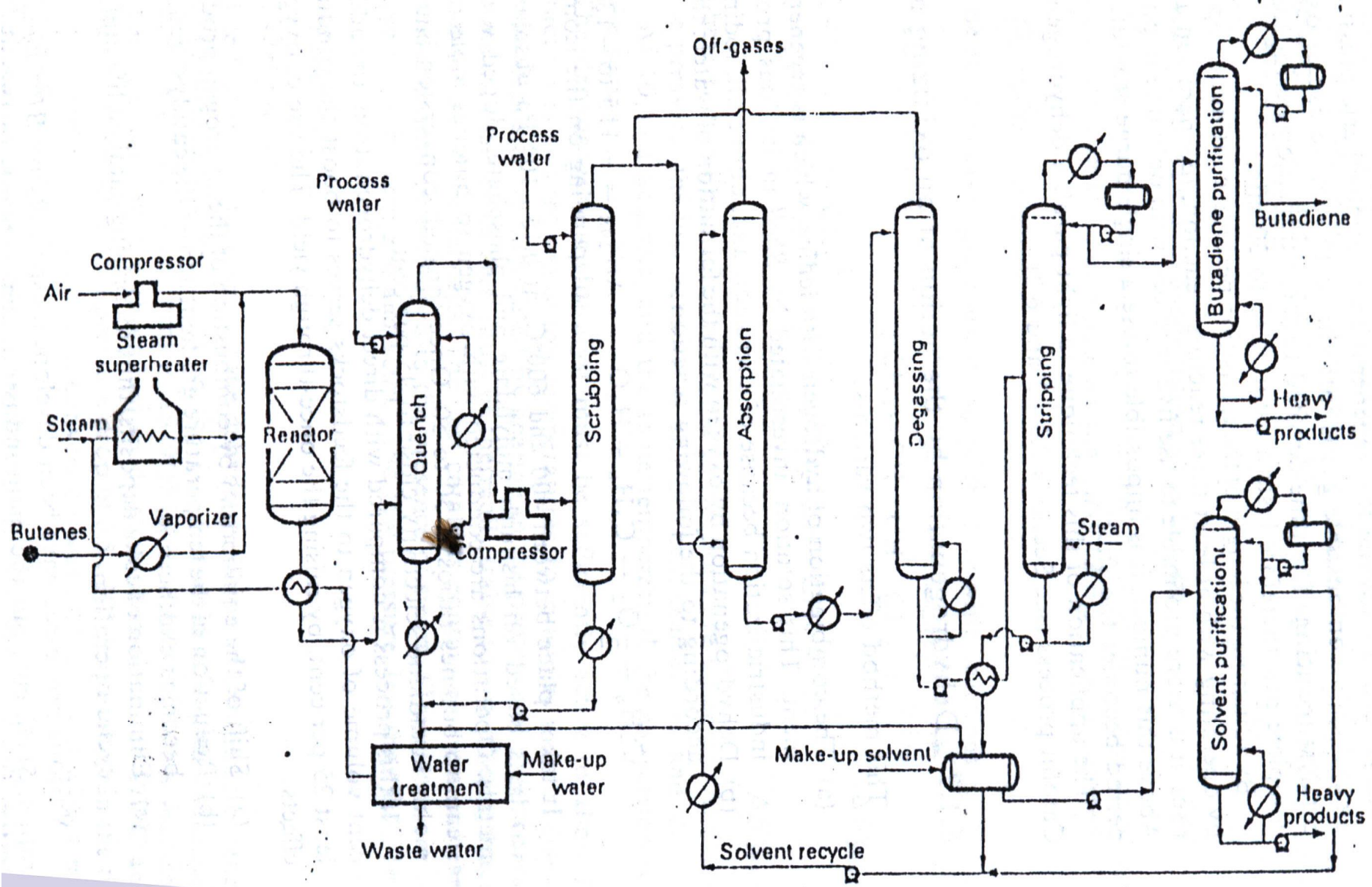


$\Delta H^\circ_{298} = -115 - 130 \text{ kJ/mol}$
(Tuỳ thuộc vào sản phẩm iso)

* Điều kiện vận hành:

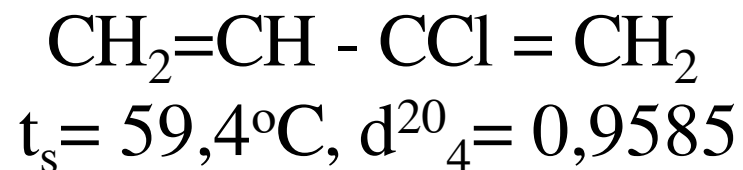
- Nhiệt độ phản ứng: 400- 600°C.
p suất: 0,15 MPa.
- Chất xúc tác trên cơ sở muối của bismut molipdat và photphat có bổ sung thêm một số kim loại chuyển tiếp khác.
- Tỷ lệ oxi/buten = 1.
- Tỷ lệ hơi nước/buten là 30- 50.
- Độ chuyển hoá một lần đạt > 60%.
- Độ chọn lọc butadien là 95%.

sơ đồ công nghệ sản xuất butadien bằng quá trình dehydro hoá sử dụng tác nhân oxi.



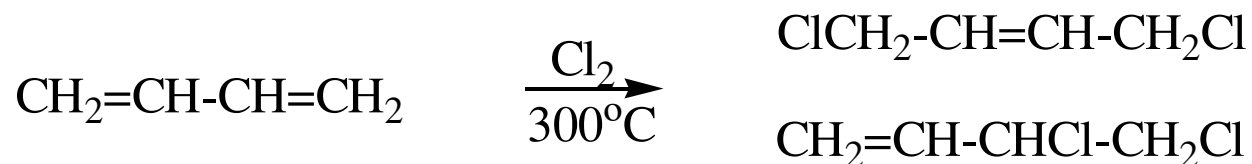
* Ưu điểm ?

4.3.2. Sản xuất Cloropren (2-clo 1,3-butadien)

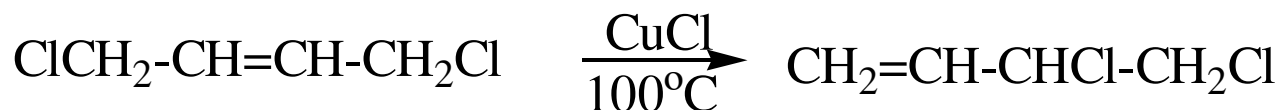


- Quá trình xảy ra theo các bước sau:

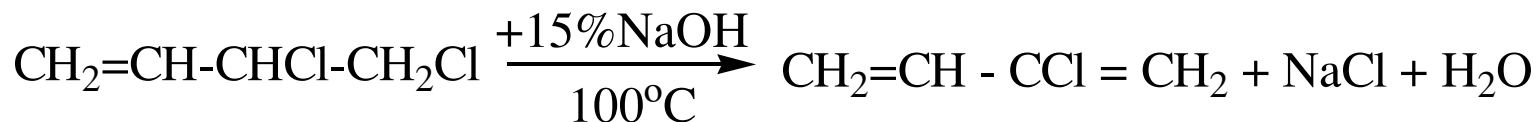
(a) Clo hoá butadien:



(b) Isome hoá 1,4-diclo 2-buten:



(c) Dehydro hoá 3,4-diclo 1-buten:



Tính chất của cloropren thương phẩm được sản xuất từ butadien

Các tính chất	Đơn vị	Giá trị
2-clo butadien	% KL min	98,5
1-clorobutadien	% KL max	1,0
3,4-diclo 1-buten	ppm max	100
Các dime	ppm max	100
Các andehyt (như axetaldehyt)	ppm max	1000
Các peroxit	ppm max	1

* Điều kiện vận hành.

A. Quá trình clo hoá:

- Thực hiện trong pha khí.
- Nhiệt độ 250-350°C (thích hợp nhất là khoảng 300°C)
p suất khí quyển.
- Tỷ lệ butadien/ clo: 3- 6/1.
- Tốc độ thể tích dòng: 1000 h⁻¹.
- Độ chọn lọc đối với butadien: 90%.
- Độ chuyển hoá một lần: 15%.

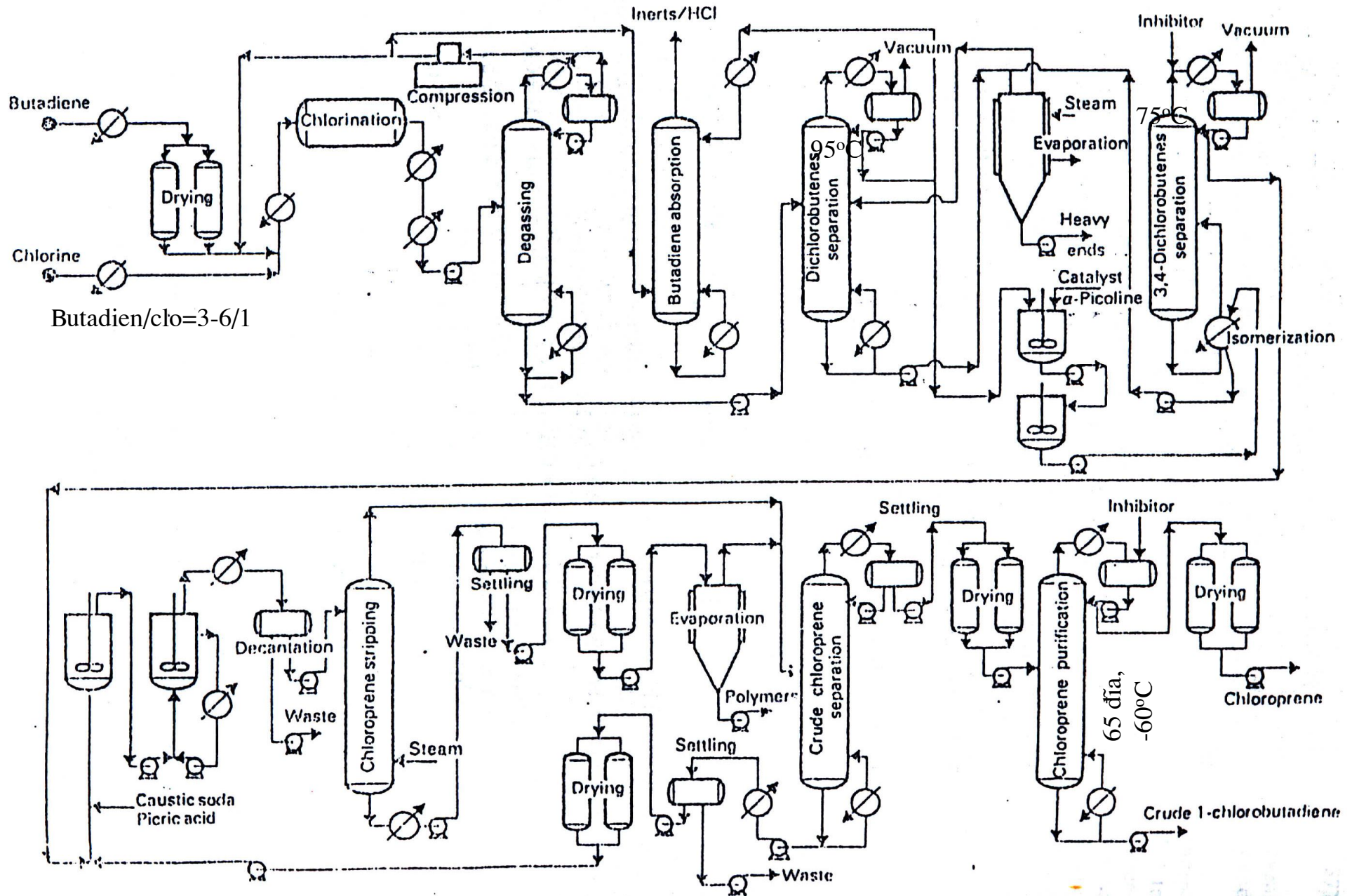
B. Quá trình isome hoá:

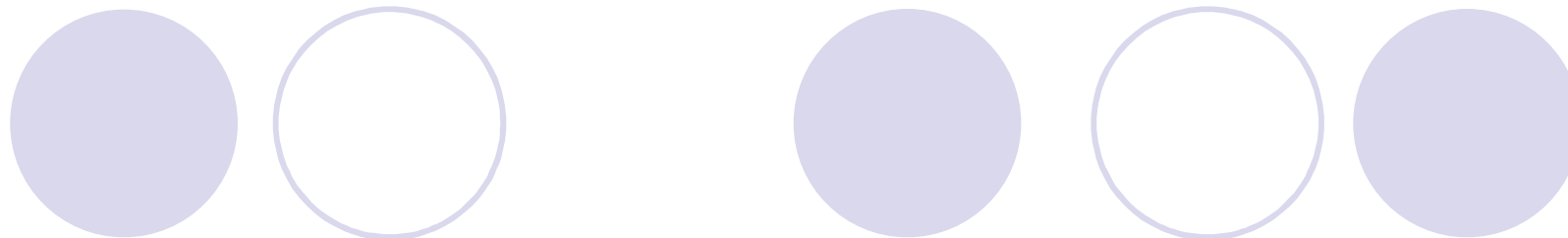
- Chất xúc tác: CuCl trong dung môi hữu cơ (như α -picoline).
- Nhiệt độ: 105-125°C.
p suất chân không (20 kPa).
- Chất ức chế (phenothiazine).
- Độ chuyển hoá một lần đối với 1,4-diclo 2-buten là khoảng 80%.
- Độ chọn lọc đối với 3,4-isome >75%.

C. Quá trình dehydro hoá:

- Nhiệt độ: 80 - 110°C.
p suất khí quyển.
- Dung dịch NaOH (5- 15%).
- Chất ức chế (axit picric).
- Các sản phẩm phụ: 1-diclobutadien, diclo 2-buten, polyme, natri clorua và các mono clobuten (1-clo 1-buten, 2-clo 2- buten, 2-clo 1-buten...).
- Thời gian lưu là 1 - 3 giờ (Nếu quá trình không sử dụng chất xúc tác).
- Độ chọn lọc > 95%.
- Độ chuyển hoá một lần gần 95%.

Sơ đồ công nghệ sản xuất cloropren từ butadien.





CHƯƠNG 5

S N XU T C C H P C H T T B T X

5.1. Giới thiệu chung

5.1.1. Nguồn cung cấp nguyên liệu BTX

- Cốc hoá than ở nhiệt độ cao.
- Reforming xúc tác.
- Xăng nhiệt phân của quá trình cracking các phân đoạn của quá trình lọc dầu như naphta, gas oil.
- Khí dầu mỏ hoá lỏng (chủ yếu là C3, C4).
- Cracking hơi nước phân đoạn naphta.

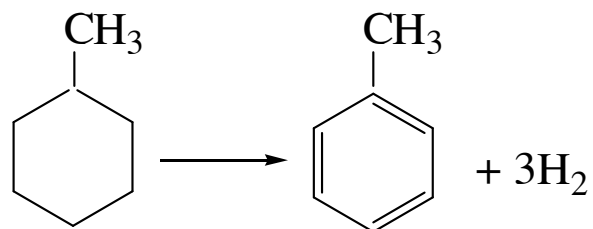
5.1.2. Đặc trưng kỹ thuật của nguyên liệu.

Tính chất	Đơn vị	Benzen	Toluen	<i>o</i> -xylen	<i>m</i> -xylen	<i>p</i> -xylen
Khối lượng phân tử	đvC	78,11	92,13	106,16	106,16	106,16
Tỷ trọng ở 20°C		0,879	0,867	0,876	0,857	0,857
Nhiệt độ nóng chảy	°C	5,53	-94,99	-25,2	-13,3	-13,3
Nhiệt độ sôi	°C	80,1	110,6	144,4	138,4	138,4
Giới hạn cháy nổ trong không khí:	% thể tích					
Dưới		1,4	1,3	1,1	1,1	1,1
Trên		7,1	6,8	6,4	6,6	6,6
Nhiệt độ chớp cháy cốc kín	°C	-11,1	4,4	17,2	25	25
Tỷ trọng hơi		2,77	3,14	3,7	3,7	3,7
Giới hạn tiếp xúc (ppm; giờ)		5; 8	50; 8	100; 8	100; 8	100; 8 176

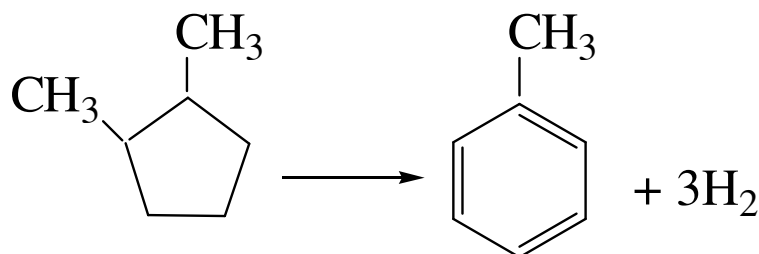
5.1.1.1. Reforming xúc tác

* Ví dụ về một vài phản ứng hoá học:

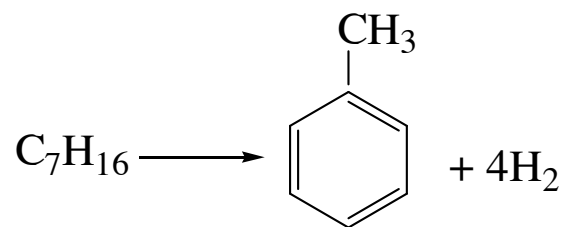
(a) Phản ứng dehydro hoá cyclohexan và đồng đẳng:



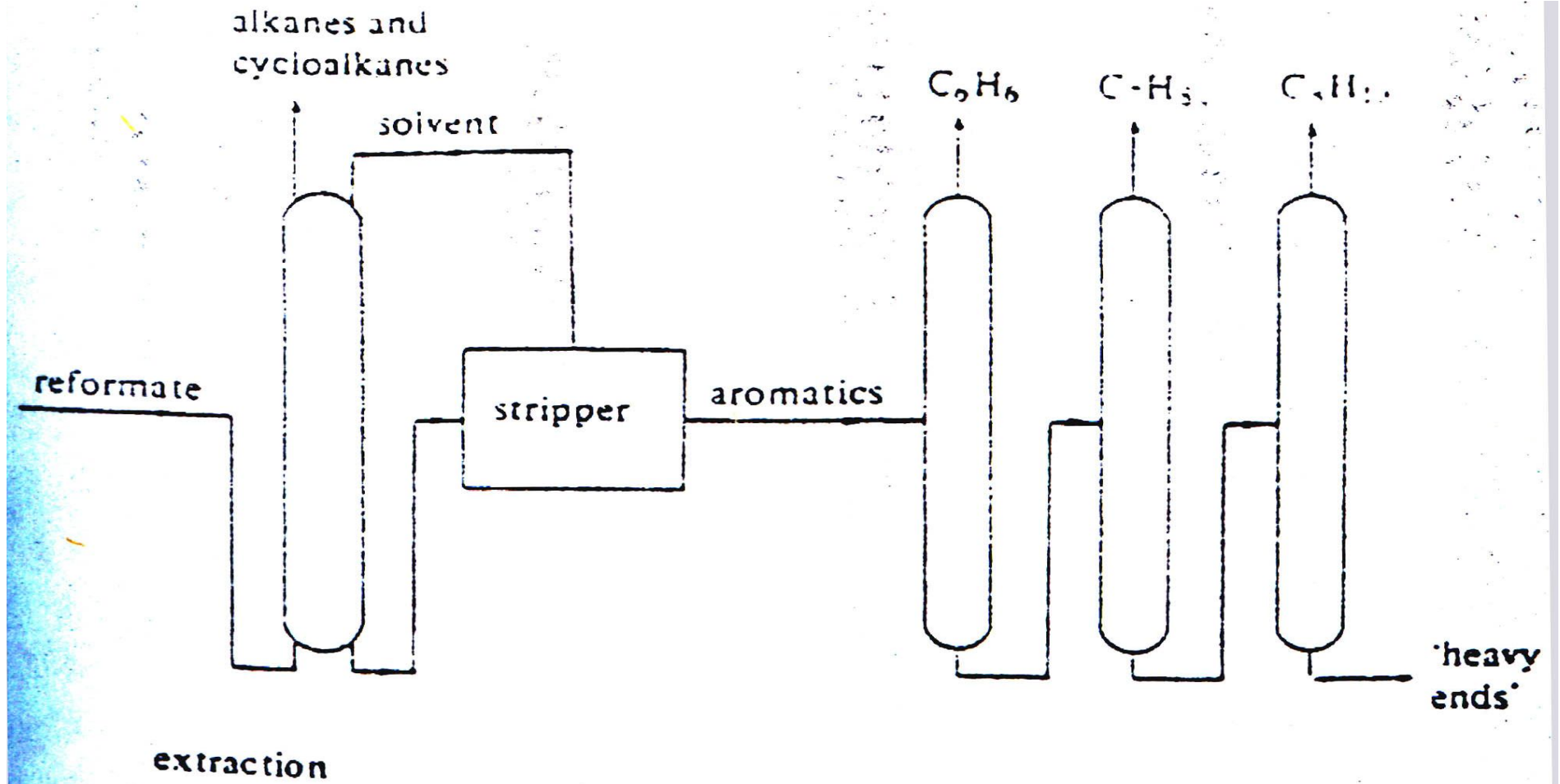
(b) Phản ứng dehydroisome hoá các đồng đẳng của cyclopentan:



(c) Phản ứng dehydro vòng hoá các parafin:



* Phân tách sản phẩm:



5.1.1.2. Xăng nhiệt phân

- Thành phần của xăng nhiệt phân có chứa các hydrocacbon thơm với tỷ lệ cao, các anken, dien, ankan và cycloankan
- *Bảng 5.1: Sự phân bố sản phẩm hydrocacbon thơm thu được từ reformat và xăng nhiệt phân.*

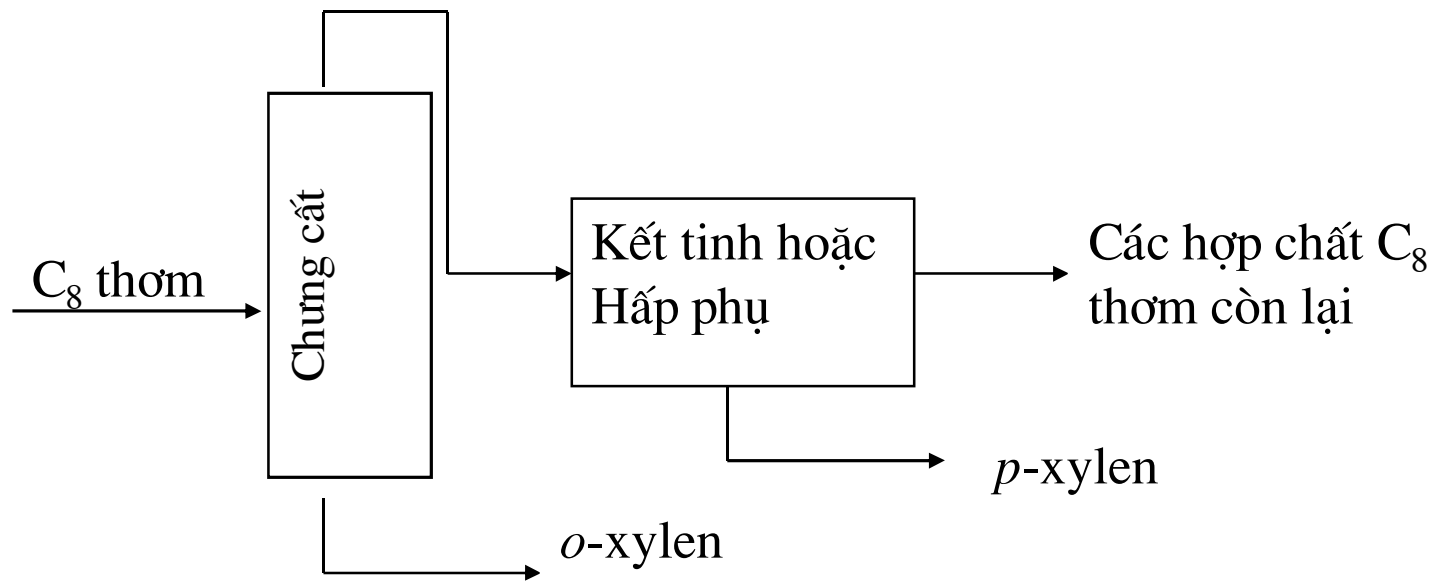
	Reformat	Xăng nhiệt phân
Benzen	11	54
Toluen	55	31
Các hợp chất thơm C ₈	34	15

5.1.1.3. Các hợp chất thơm C8.

- *Bảng 5.2: Tỷ lệ các hợp chất C8 thơm trong reformat và xăng nhiệt phân.*

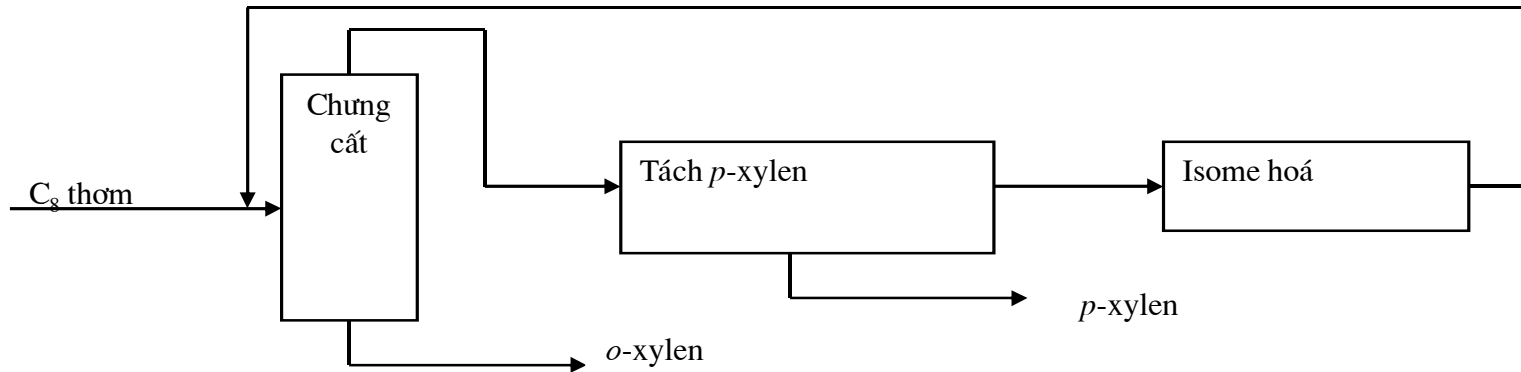
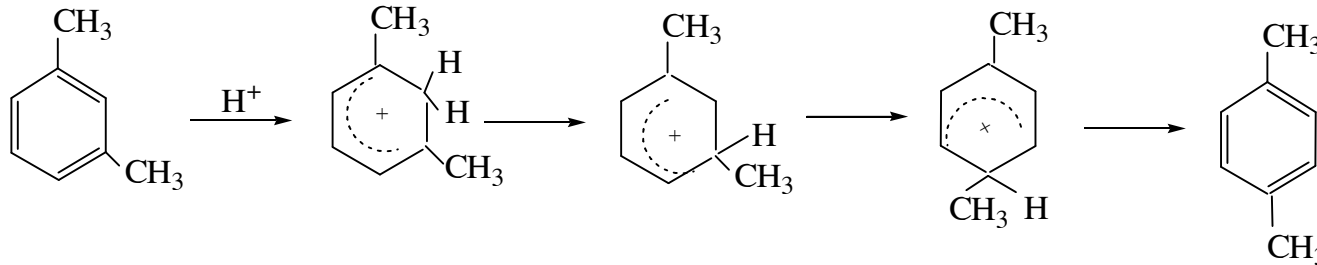
Hợp phần	Tỷ lệ hợp phần (% KL)		Nhiệt độ sôi (°C)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)
	reformat	Xăng nhiệt phân		
<i>o</i> -xylen	24	12	144	-25
<i>m</i> -xylen	40	25	139	-48
<i>p</i> -xylen	19	10	138	13
Etylbenzen	17	53	136	-95

Hình 5.2. Quy trình phân tách xylen từ hỗn hợp C₈ thơm.



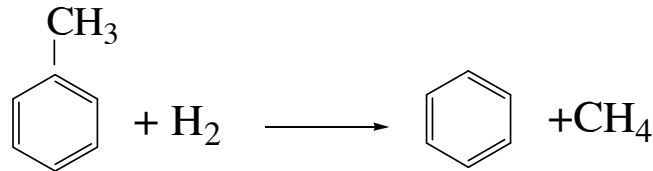
Một số quá trình chuyển hóa xylen trong hỗn hợp C8 thơm.

* Isome hóa (chuyển hóa *m*-xylen thành *p*-xylen):



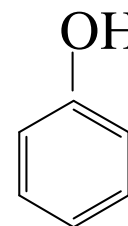
Hình 5.3. Sơ đồ khối phân xưởng tách xylen với giai đoạn isome hoá

* Hydrodealkyl hóa và phân bố lại:



5.2. Sản xuất Phenol

$d_{4}^{20}=1,072$, $t_s=41^{\circ}\text{C}$, $t_{nc}=182^{\circ}\text{C}$



* Một số ứng dụng của phenol:

- Trong công nghiệp hoá chất: axit adipic, anilin
- Sản xuất các monome như Bis phenol A, caprolactam), nhựa phenolic.

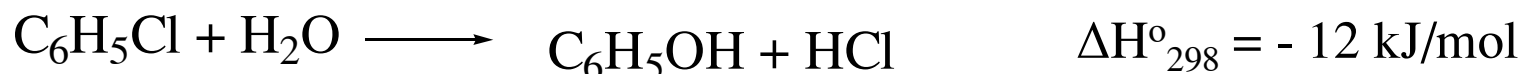
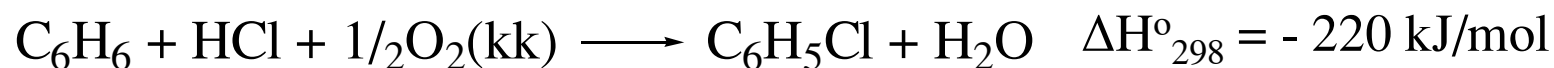
* Các phương pháp sản xuất phenol:

- Quá trình sulfonat hoá benzen và sau đó thuỷ phân tạo phenol.
- Quá trình oxiclo hoá benzen trong pha khí.
- Quá trình oxiclo hoá cyclohexan trong pha lỏng, sau đó dehydro hoá có xúc tác tạo phenol.
- Quá trình oxi hoá cumen bằng hydroperoxit tạo phenol và axeton (phương pháp cumen).
- Quá trình oxi hoá toluen.
- Axetoxyl hoá benzen.

5.2.1. Sản xuất phenol bằng phương pháp oxiclo hoá benzen.

* Công nghệ Hooker Raschig:

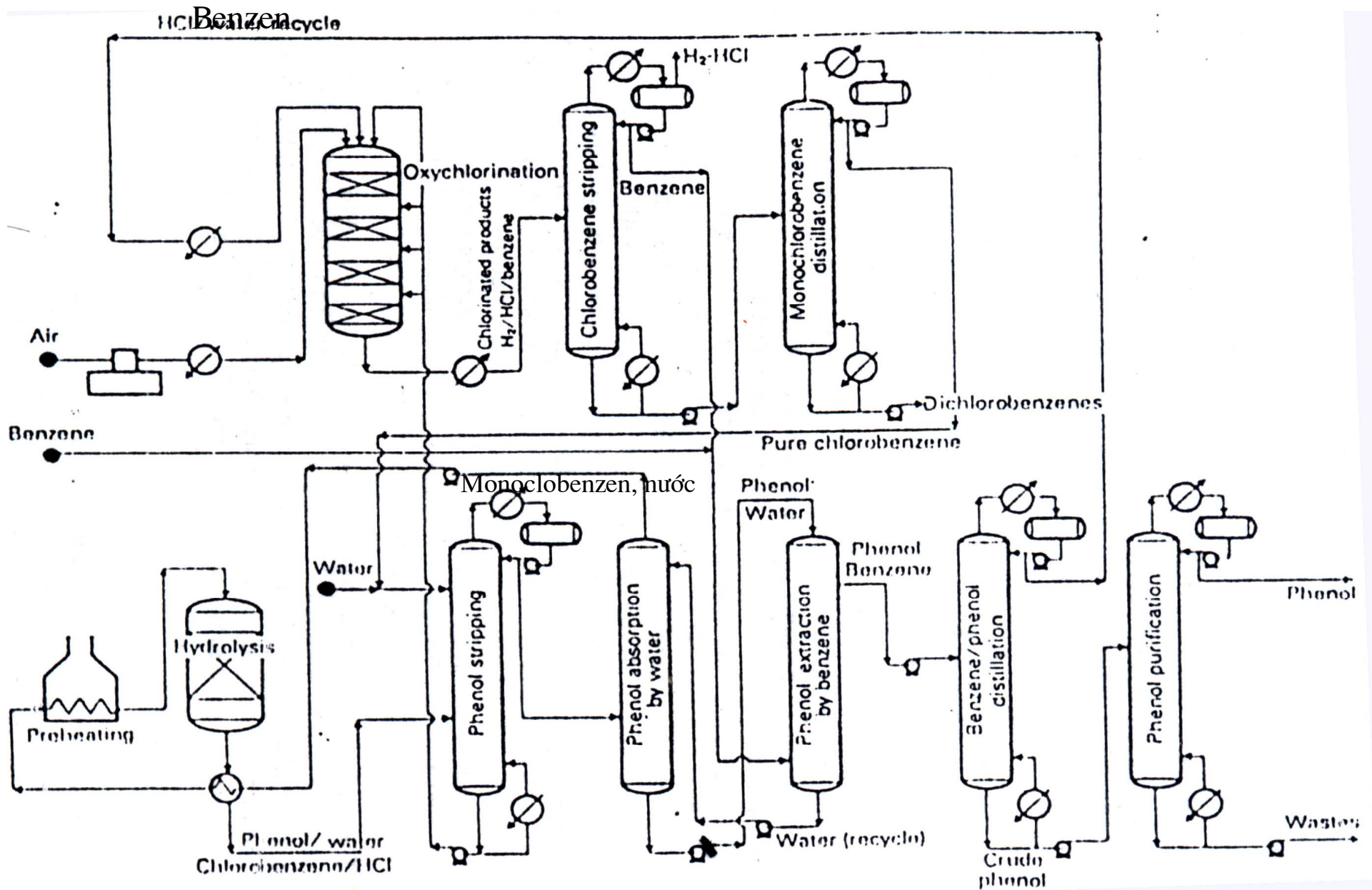
- Các phản ứng xảy ra trong công nghệ như sau:



- Điều kiện vận hành:
 - Giai đoạn đầu tiên (quá trình oxi clo hoá):
 - . Nhiệt độ: 230 - 270°C.
 - . Chất xúc tác: trên cơ sở muối đồng clorua và sắt clorua được mang trên chất mang trơ.
 - . Độ chuyển hoá một lần được giới hạn trong khoảng 10 -15% mol.
 - . Độ chuyển hoá tính theo axit clohydric: 98 %.

- Giai đoạn thứ hai: quá trình tinh chế mono clorobenzen bằng chưng cất.
- Giai đoạn thứ ba (thủy phân monoclobenzen):
 - . Nhiệt độ 450 -500°C
 - . Tỷ lệ hơi nước/ monoclobenzen: 1/1 (tính theo khối lượng).
 - . Chất xúc tác tricanxi photphat hoặc silicagel
 - . Độ chuyển hoá của quá trình: 10 - 15%.
 - . Hiệu suất: 85 -95% mol.
- Giai đoạn cuối cùng: quá trình tinh chế sản phẩm phenol bằng phương pháp chiết

*. Sơ đồ công nghệ sản xuất phenol bằng quá trình oxiclo hoá benzen.
Công nghệ Hooker/Raschig*



Một số đặc điểm của công nghệ ?

5.2.2 Sản xuất phenol bằng quá trình Cumen

A. Oxi hoá cumen thành hydroperoxit:

* Nguyên tắc quá trình:



• Quá trình oxi hoá cumen thành hydroperoxit được thực hiện bằng hai phương pháp

chính: - Công nghệ nhũ tương (công nghệ cũ):

. pH=8 — 10,5.

. Chất nhũ hoá: natri stearat.

. Nhiệt độ 80 — 120°C

. Tỷ lệ nước/cumen = 2 — 5/1.

. Oxi nguyên chất (áp suất 0,1 MPa) hoặc không khí (áp suất 0,5-0,7 MPa).

- Công nghệ oxi hoá trong pha đồng thể (công nghệ phát triển sau):

. Nhiệt độ trong khoảng 115 — 130°C.

. Cơ chế gốc tự do.

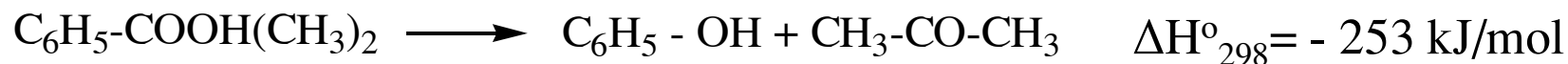
- Các sản phẩm phụ: axit formic, axit axetic, axetonphenol, 2-phenyl 2-propanol, α -methyl styren, polyme, hydroxyl axeton...

- Độ chuyển hoá: 20-25%.

- Độ chọn lọc trên 90% - 97%

B. Quá trình phân huỷ hydroperoxit:

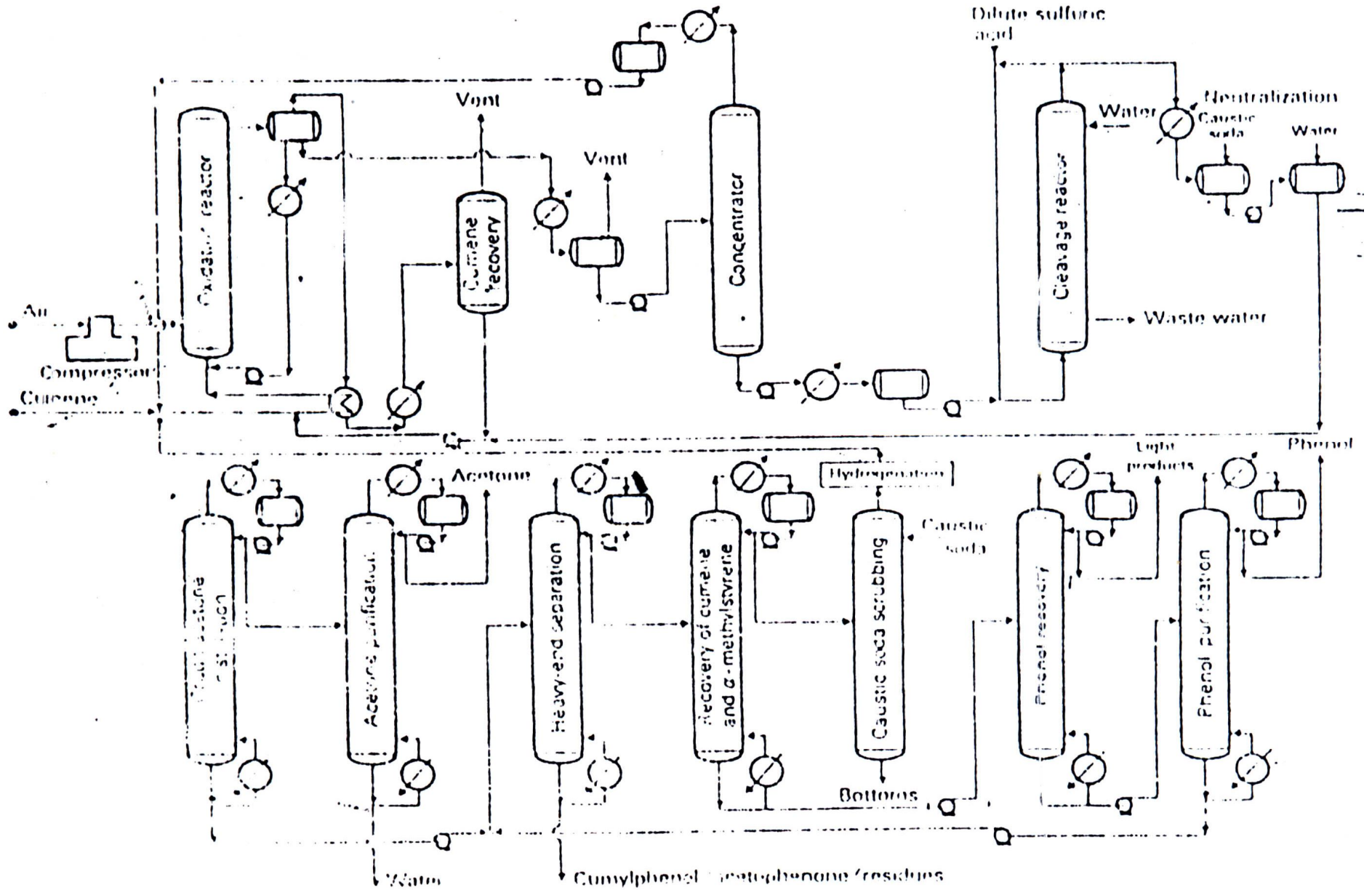
* Nguyên tắc quá trình:



* Điều kiện vận hành:

- Nhiệt độ: 70-80°C.
- p suất thấp (0,1-0,2 MPa).
- Thiết bị phản ứng có cánh khuấy
- Chất xúc tác: axit sunfonic, nhựa trao đổi ion... (0,2-1% KL).
- Thời gian lưu khoảng 20-30 phút
- Hỗn hợp phản ứng được pha loãng với các sản phẩm của quá trình phản ứng như axeton hoặc phenol.
- Độ chọn lọc sản phẩm phenol đạt 94-95% mol
- Một số sản phẩm phụ của quá trình:

Sơ đồ công nghệ sản xuất phenol bằng phương pháp Cumen.



* Đặc điểm công nghệ:

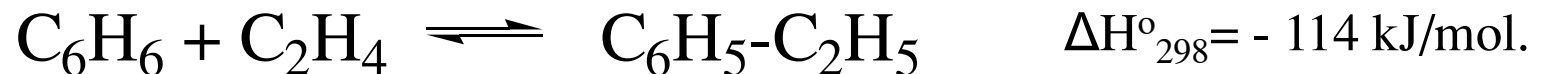
- Ưu điểm ?

5.3. Sản xuất Styren đi từ benzen

$$t_s=142,5^{\circ}\text{C}, d_4^{20}=0,906$$



5.3.1. Quá trình etyl hoá benzen sản xuất etylbenzen.

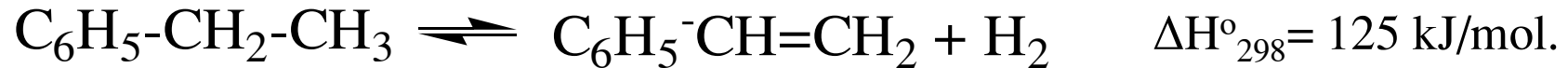


- Nhiệt độ < 600°C

-Chất xúc tác: axit Lewis như AlCl_3 (quá trình pha lỏng) hoặc zeolit (quá trình pha khí) .

5.3.2. Quá trình dehydro hoá etylbenzen.

A. Điều kiện phản ứng:



- Nhiệt độ: 550 - 650°C

- p suất 0,1 - 0,3 Mpa (với công nghệ cũ) và dưới 0,1 Mpa (với công nghệ mới).

- Các hệ xúc tác : cấu tử hoạt động (Fe_2O_3), chất ổn định (Cr_2O_3 , MgO , Al_2O_3 ...), chất ức chế tạo cốc (K_2O ...), chất khơi mào (CuO , V_2O_5 , AgO ...), chất kết dính (canxi aluminat...).

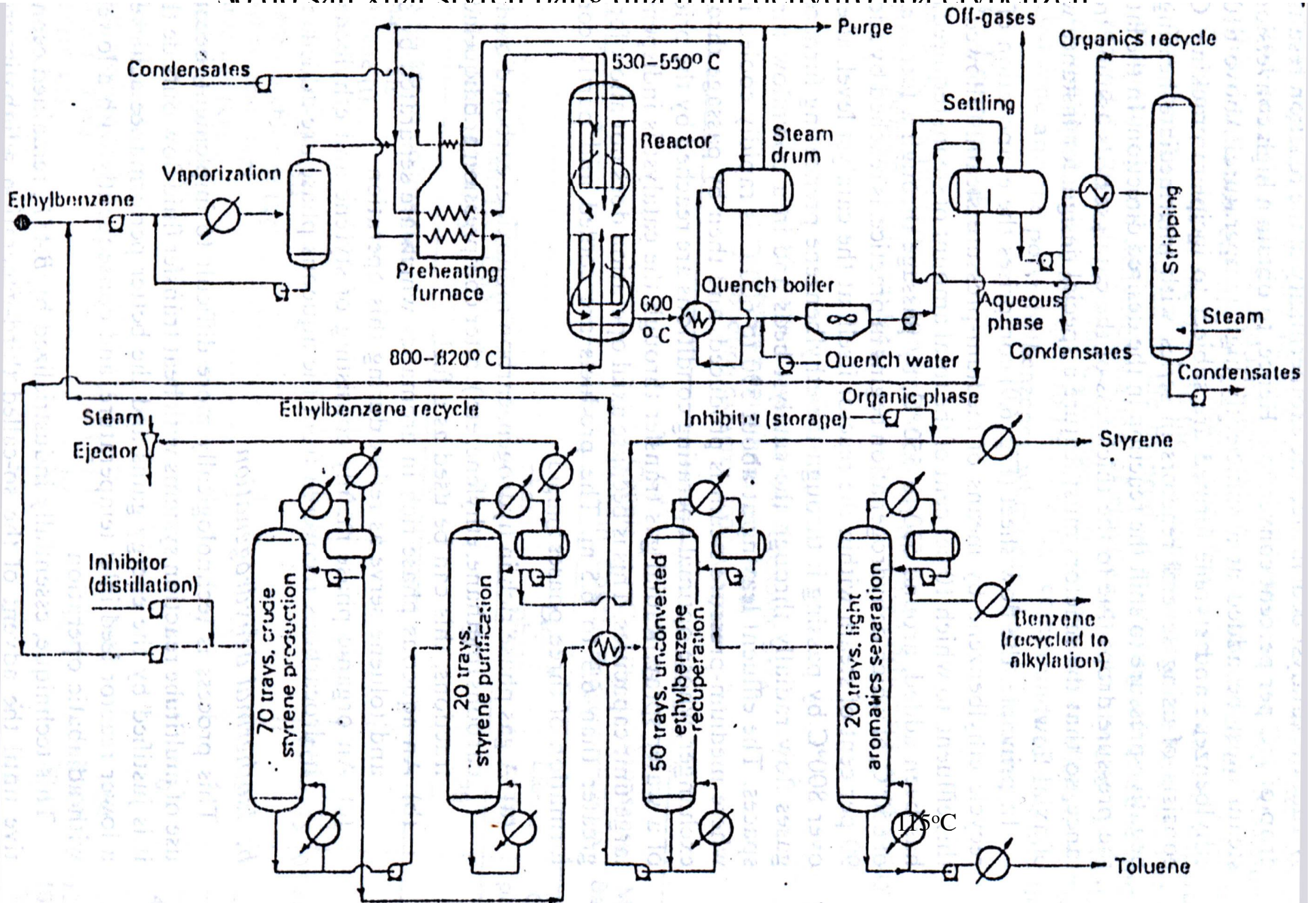
- Tỷ lệ hơi nước/etylbenzen : 1-1,2 (với điều kiện đẳng nhiệt) và 1,6-2,5 (trong trường hợp đoạn nhiệt).

B. Quá trình công nghệ.

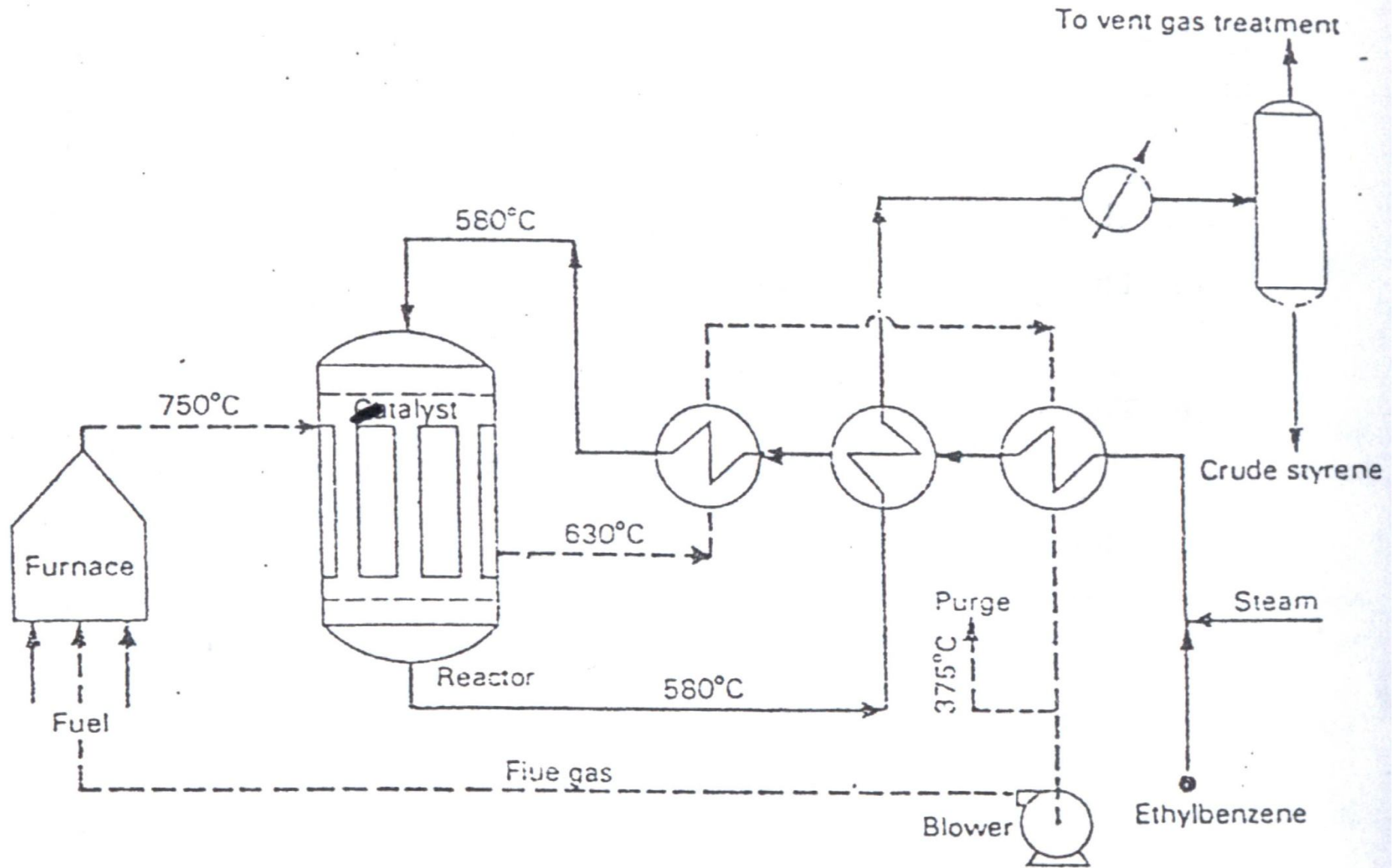
(a). Dehydro hoá đoạn nhiệt.

- Một thiết bị phản ứng đơn làm việc ở điều kiện áp suất 0,15 - 0,2 Mpa, độ chuyển hoá đạt 40%.
- Hệ thống hai thiết bị phản ứng đặt nối tiếp nhau để tối ưu tỷ lệ độ chọn lọc và độ chuyển hoá, làm việc ở áp suất 0,15 - 0,2 Mpa, độ chuyển hoá đạt 45 - 55%.
- Hệ thống làm việc ở áp suất thấp, độ chuyển hoá đạt trên 60%.

Sơ đồ sản xuất styren bằng quá trình dehydro hoá ethybenzen

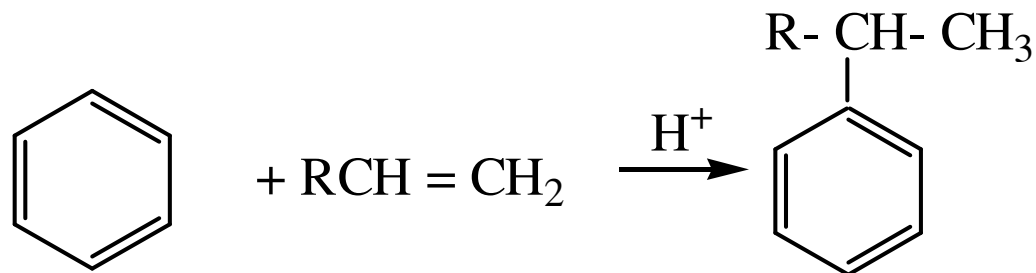


Sơ đồ sản xuất styren bằng quá trình dehydro hoá etybenzen



5.4. Sản xuất alkylbenzen mạch thẳng (LAB)

- 5.4.1. Giới thiệu về nguyên liệu và sản phẩm
- LAB là sản phẩm của quá trình alkyl hoá benzen, được sử dụng để sản xuất tác nhân tẩy rửa phân huỷ sinh học anion.
- Tác nhân alkyl hoá có thể là mono olefin C_{12} - C_{14} mạch thẳng hoặc mono cloankan.
- Ví dụ phản ứng alkyl hoá benzen sử dụng tác nhân alkyl hoá là α -olefin mạch thẳng:



5.4.2. Công nghệ sản xuất LAB.

Công nghệ sản xuất LAB từ nguyên liệu ban đầu là benzen và ankan gồm hai giai đoạn:

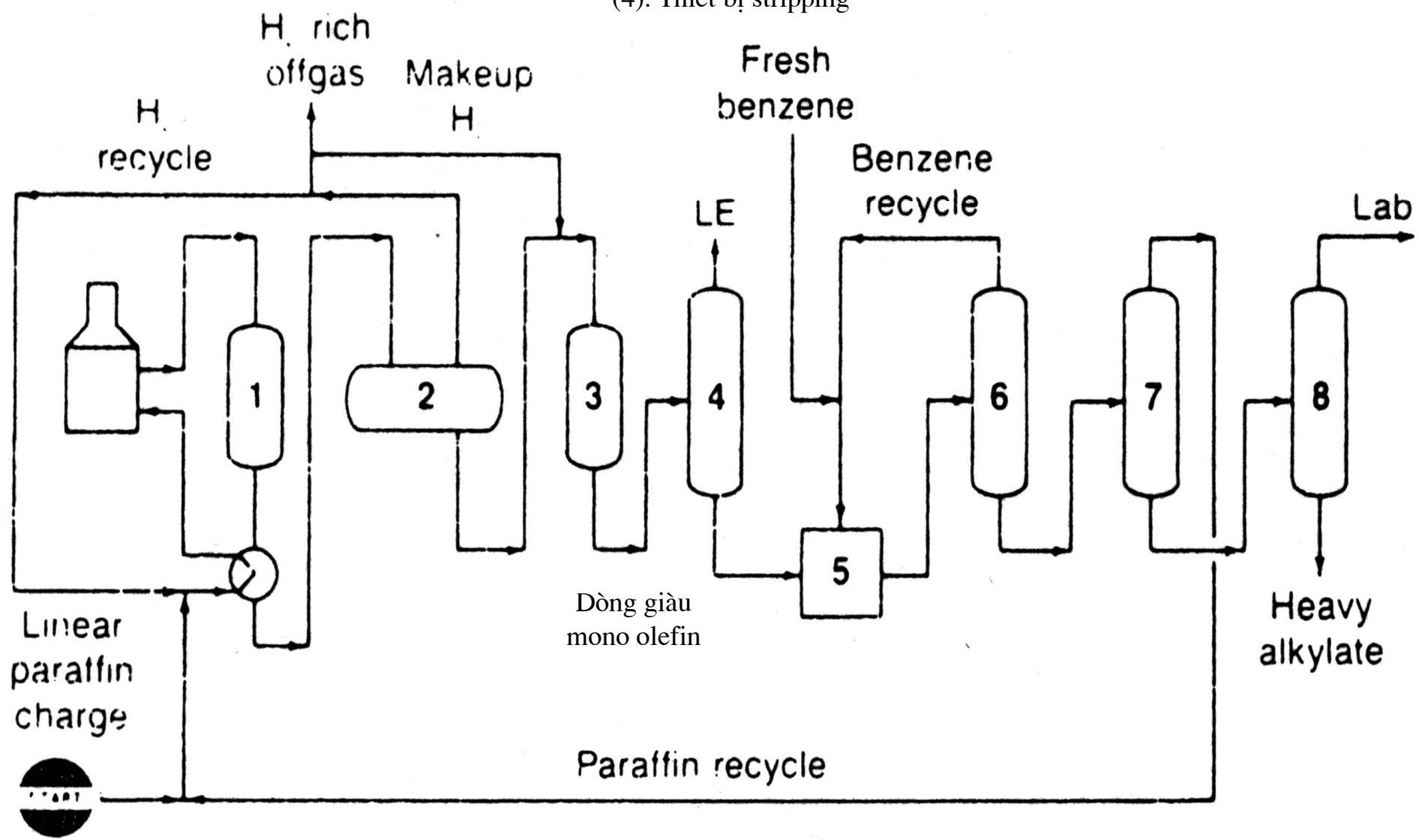
- Giai đoạn 1: Dehydro hoá *n*-parafin tạo mono olefin (α -olefin).

Quá trình này thực hiện ở áp suất thấp.

- Giai đoạn 2: ankylation hoá benzen bằng tác nhân α -olefin. Quá trình này sử dụng chất xúc tác HF, phản ứng thực hiện trong pha lỏng ở nhiệt độ 40-70°C.

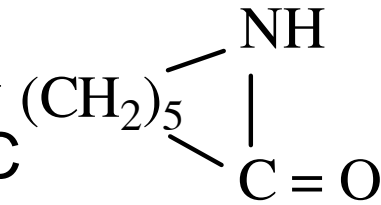
Công nghệ sản xuất LAB

- (1). Thiết bị phản ứng dehydro hoá
- (2). Thiết bị tách lỏng/khí
- (3). Thiết bị chuyển hoá diolefin
- (4). Thiết bị stripping
- (5). Thiết bị phản ứng ankylation
- (6), (7). Thiết bị chưng cất
- (8). Tinh chế sản phẩm.

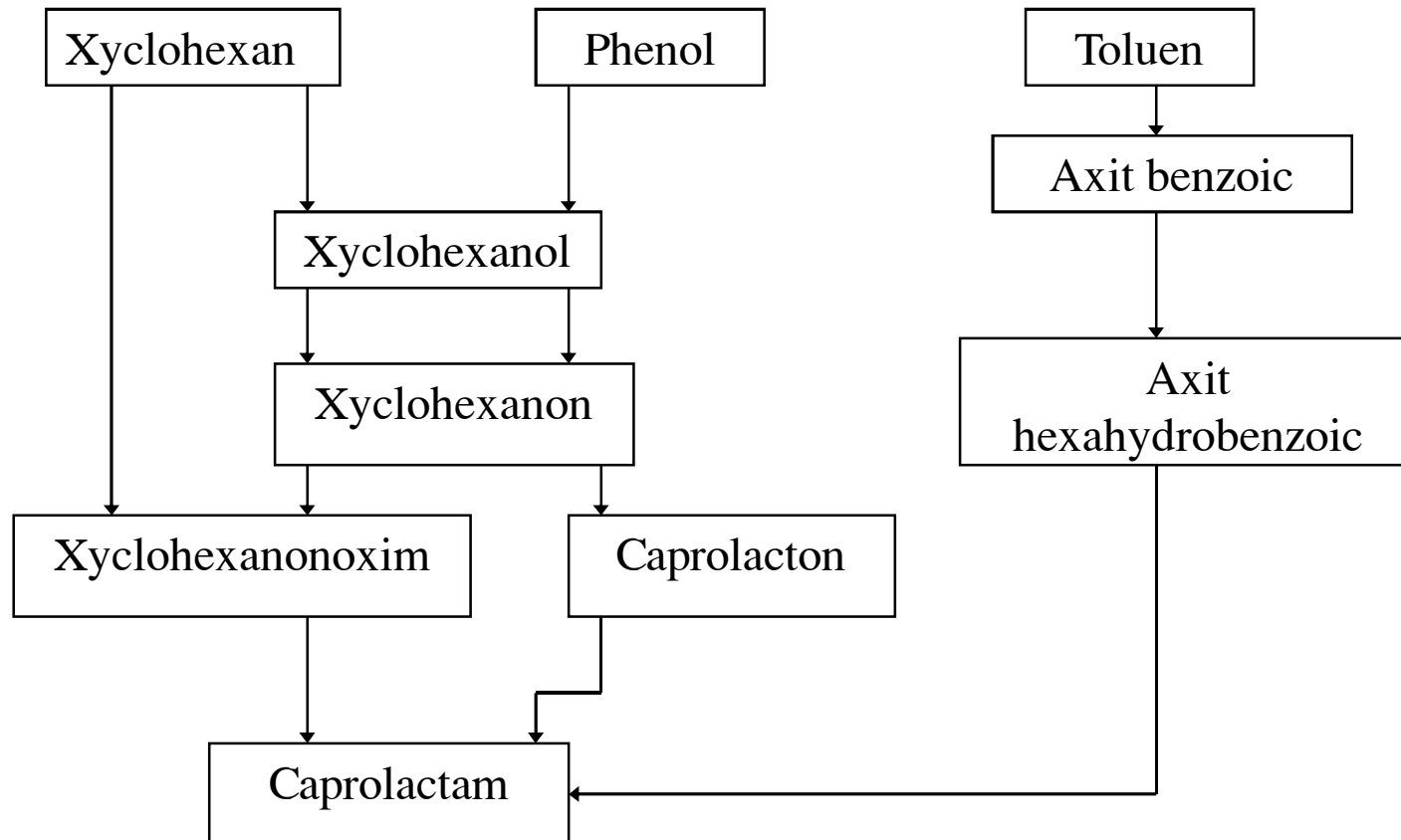


5.5. Sản xuất Caprolactam

$d_4^{20}=1,02$, $t_s=140^\circ\text{C}$, $t_{nc}=69,3^\circ\text{C}$

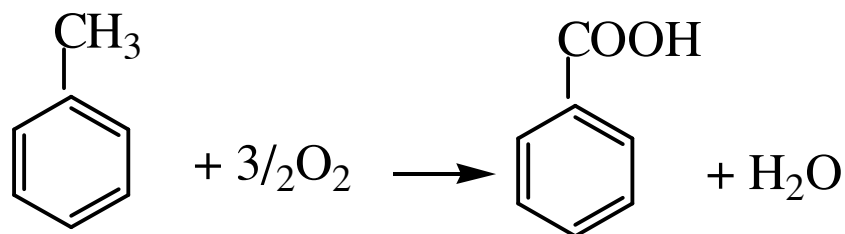


* Các phương pháp sản xuất caprolactam:



5.5.1. Quá trình sản xuất caprolactam từ toluen.

5.5.1.1. Giai đoạn oxi hoá toluen thành axit benzoic.



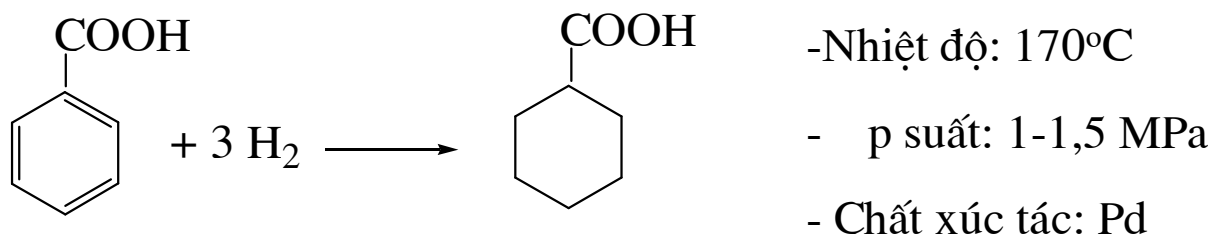
-Nhiệt độ: 160 - 170°C

- p suất: 0,8 - 1 MPa.

- Độ chuyển hoá một lần : 20 - 40%.

- Độ chọn lọc axit benzoic 93% mol.

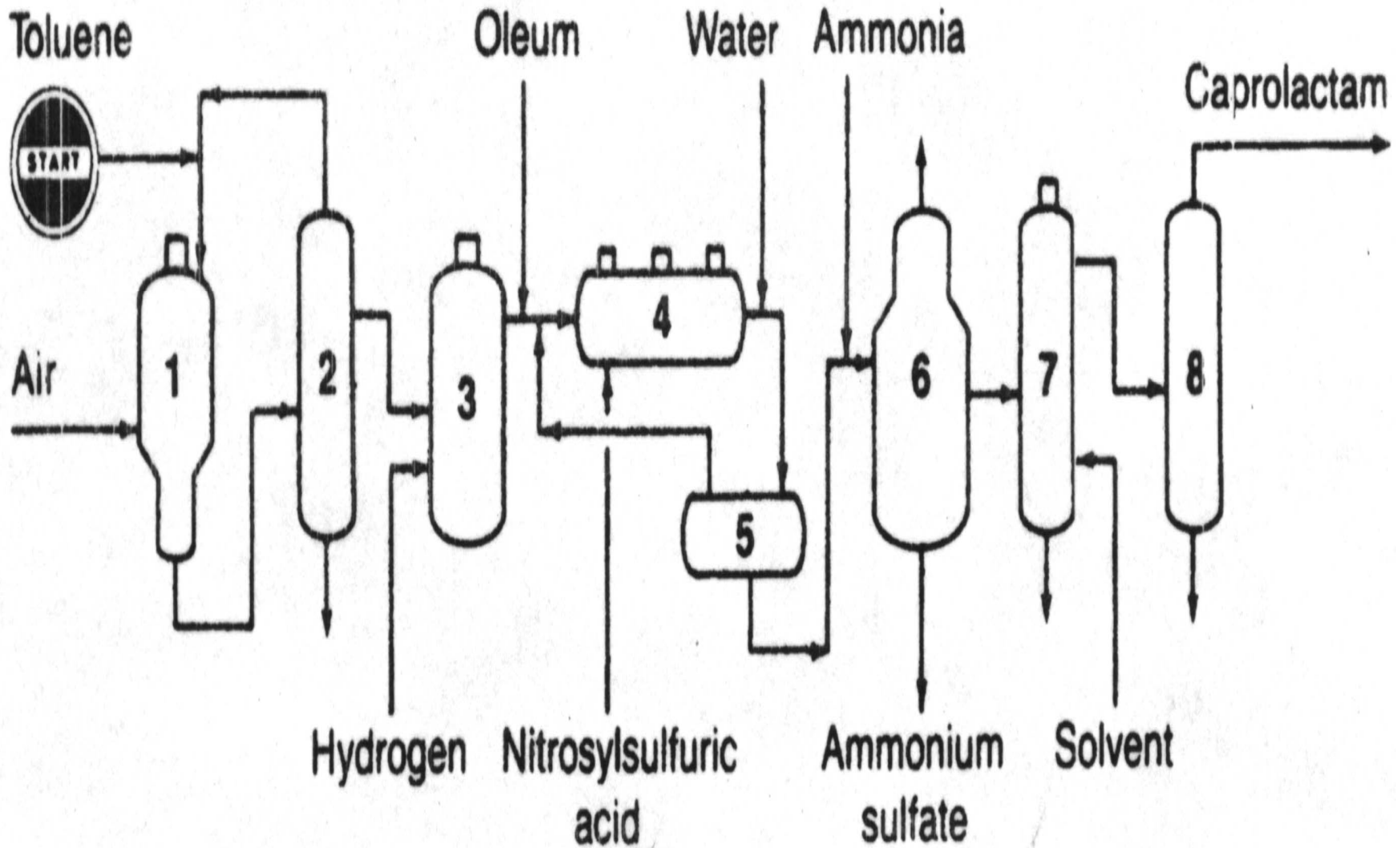
5.5.1.2. Giai đoạn hydro hoá axit benzoic thành hexahydrobenzoic:



5.5.1.3. Giai đoạn chuyển hoá hexahydrobenzoic thành caprolactam.



Công nghệ Snial/Viscosa sản xuất Caprolactam từ toluen



- (1). Thiết bị phản ứng oxi hoá.
- (2). Tháp tách toluen.
- (3). Thiết bị phản ứng hydro hoá.
- (4). Thiết bị phản ứng nitrosyl sunfat hoá.

- (5). Thiết bị rửa sản phẩm bằng nước.
- (6). Thiết bị trung hoà sản phẩm.
- (7). Thiết bị chiết sản phẩm lactam.
- (8). Thiết bị tinh chế sản phẩm.

5.6. Sản xuất anhydrit phtalic(AP).

5.6.1. Đặc tính kỹ thuật và ứng dụng của sản phẩm.

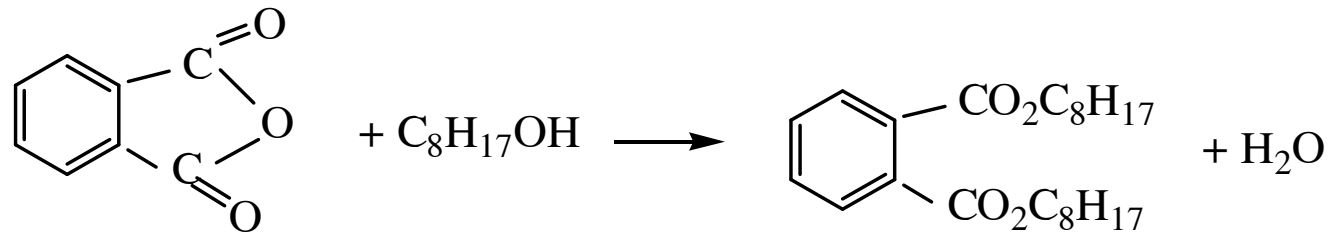
$d_{4}^{20}=1,527$, $t_{nc}=131^{\circ}\text{C}$, nhiệt độ thăng hoa: $284,5^{\circ}\text{C}$ dưới áp suất 101,3 kPa.

Bảng 5.2: Một số đặc tính kỹ thuật của AP.

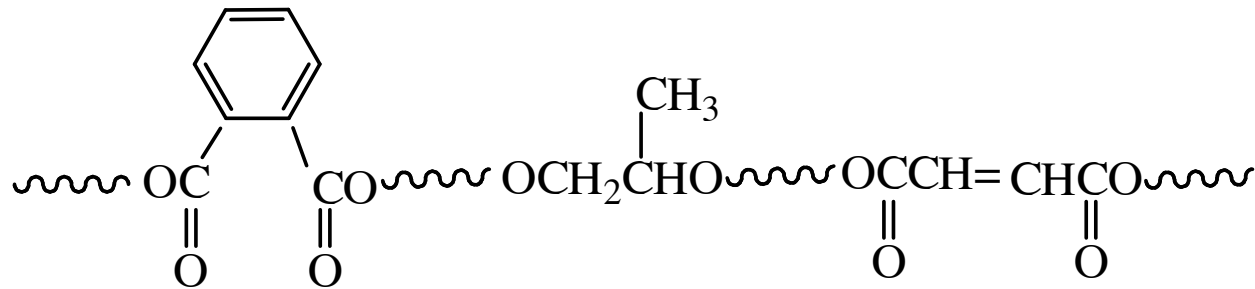
Các chỉ tiêu tính chất	Đơn vị	Giá trị
Độ tinh khiết	% KL min	99
Nhiệt độ nóng chảy	$^{\circ}\text{C}$	131
Axit phtalic	ppm max	1 000
Axit maleic	ppm max	3 000
Axit benzoic	ppm max	1 000
Naphtoquinon	ppm max	2
Khả năng hoà tan trong benzen	1g/20g ở 25°C	Tan hoàn toàn

* ứng dụng chính :

- Dùng để sản xuất dialkyl phthalat làm chất hoá dẻo cho các polyme tổng hợp (như PVC) thông qua phản ứng với các ancol



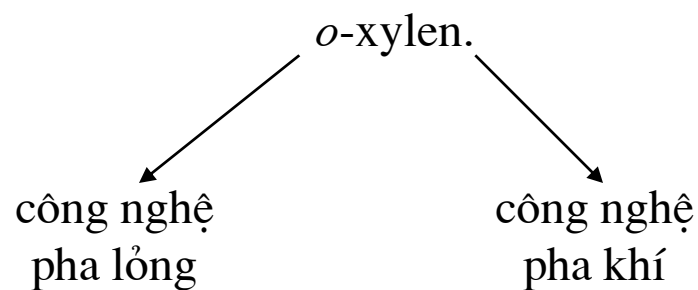
- Sản xuất polyeste không bão hoà, ứng dụng trong công nghệ tạo sợi thuỷ tinh.



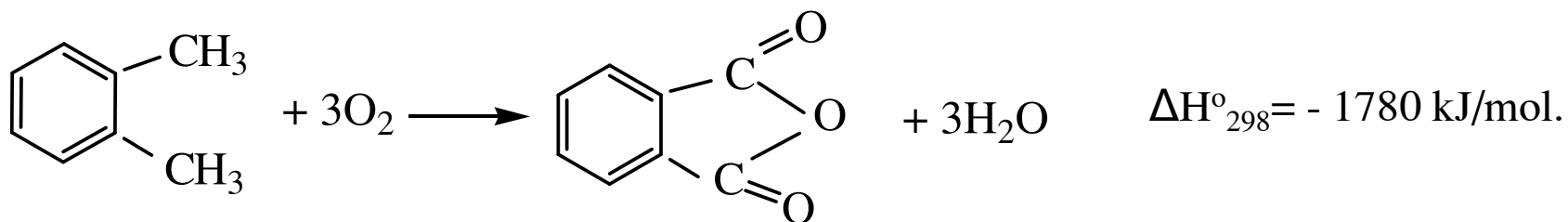
- Sản xuất nhựa ankyl.

5.6.2. Các phương pháp sản xuất anhydrit phtalic:

oxi hoá
naphtalen

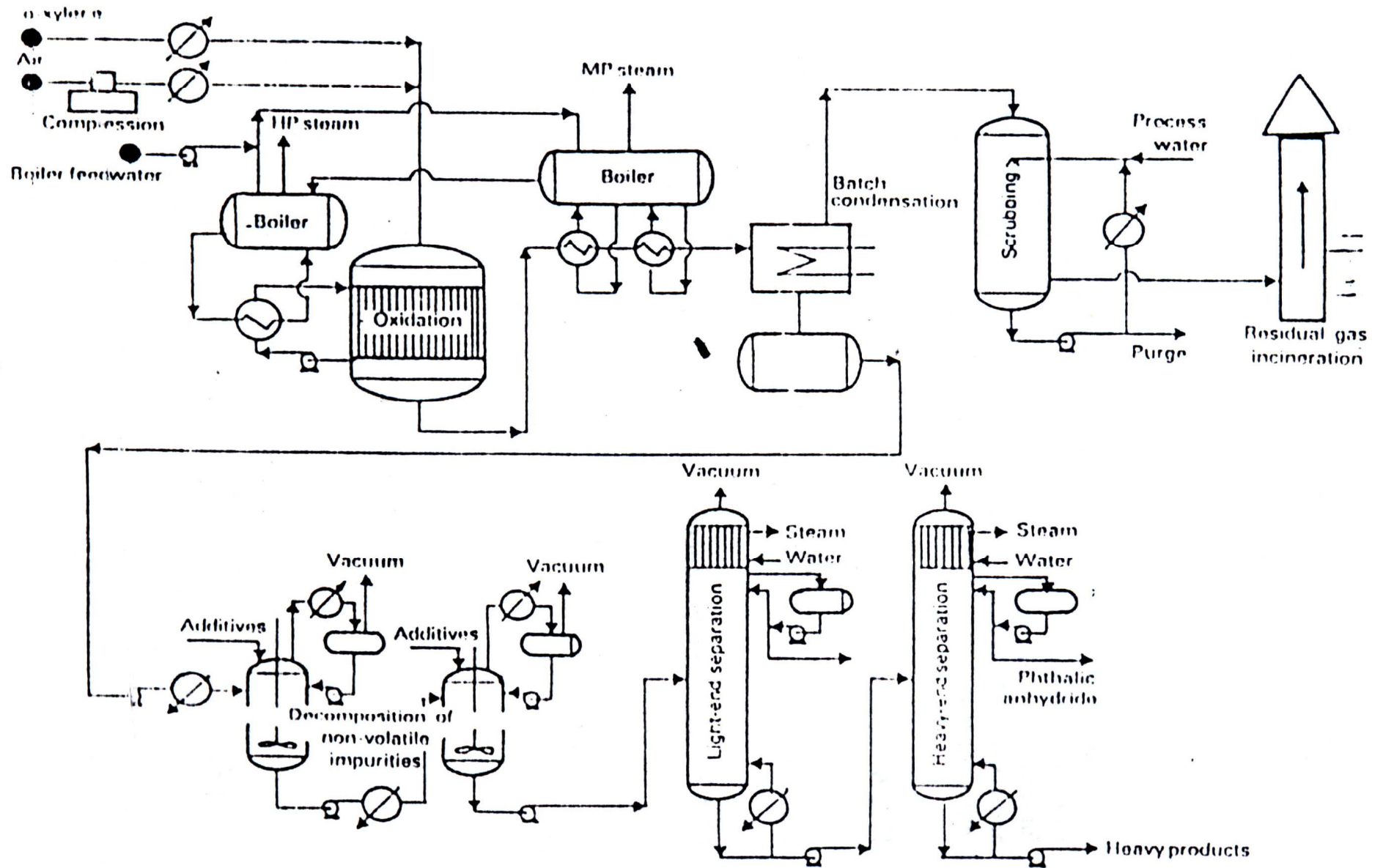


5.6.2.2. Oxi hoá *o*-xylen trong pha khí.



- Nhiệt độ 380-400°C
- Chất xúc tác: $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2/\text{Si}$.

Sản xuất AP bằng quá trình oxi hoá o-xylen. Công nghệ thêm xúc tác cố định



5.7. Sản xuất dimethyl terephthalat và axit terephthalic.

Axit terephthalic: nhiệt độ thăng hoa ở 300°C, dưới áp suất 101,3 kPa.

Dimethyl terephthalat ($d_{4}^{25}=1,28$): $t_{nc}=141^{\circ}\text{C}$, $t_s=284^{\circ}\text{C}$, dưới điều kiện áp suất khí quyển.

5.7.2. Sản xuất dimethyl terephthalat và axit terephthalic từ *p*-xylen.

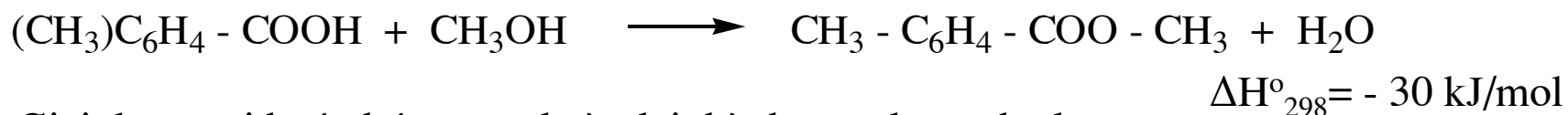
5.7.2.1. Công nghệ Witten.

A. Nguyên tắc:

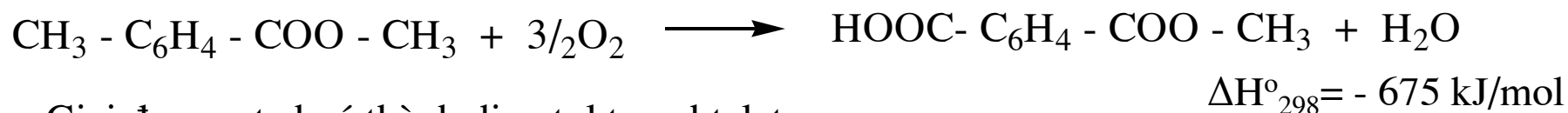
- Giai đoạn oxi hoá bằng không khí *p*-xylen thành axit *p*-toluic:



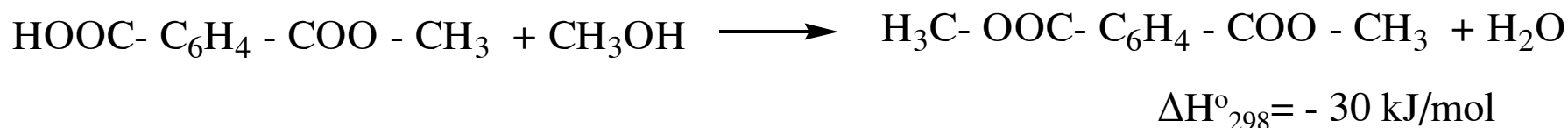
- Giai đoạn este hoá axit *p*-toluic bằng metanol thành *p*-metyl toluate:



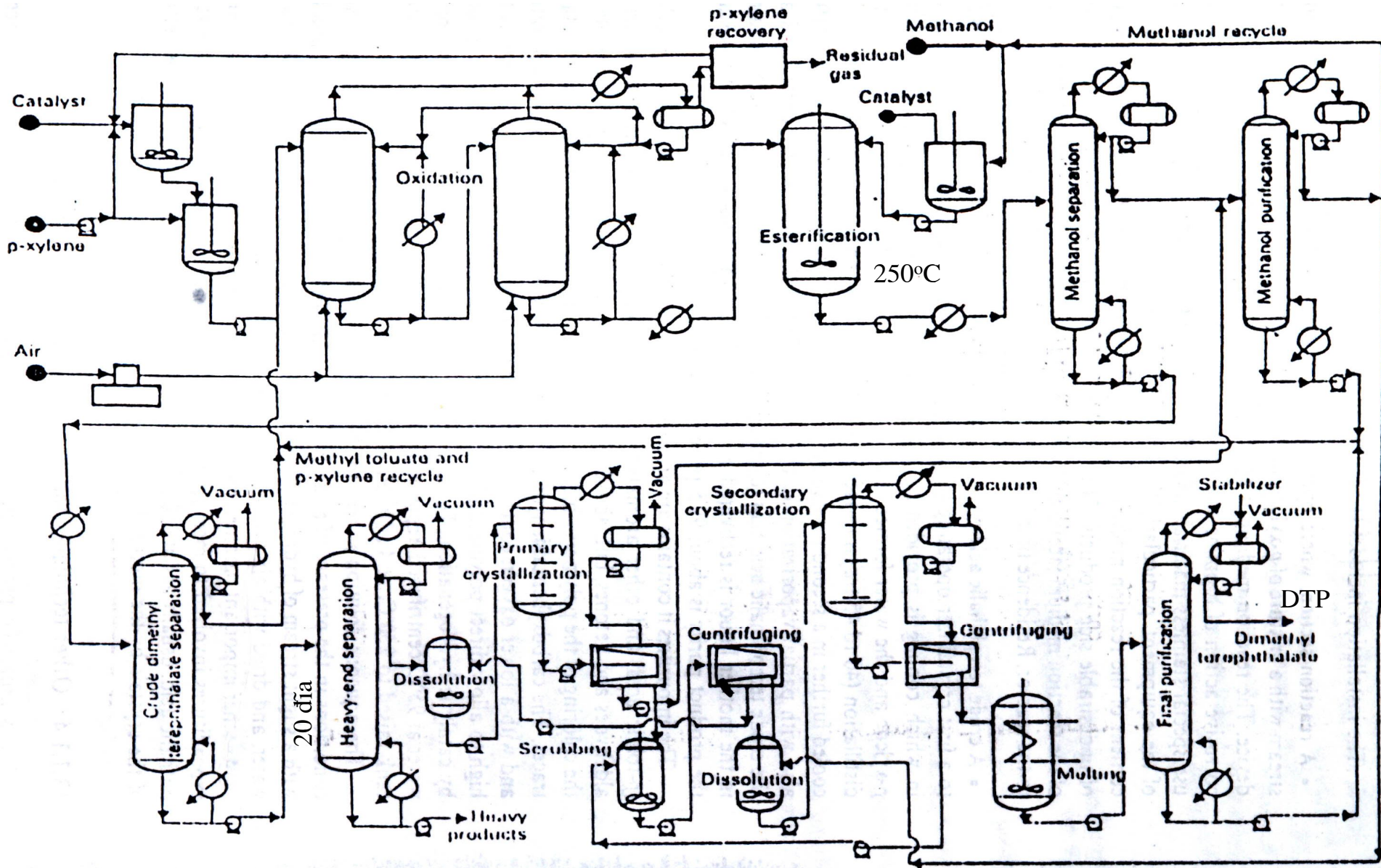
- Giai đoạn oxi hoá nhóm methyl còn lại thành methyl terephthalat:



- Giai đoạn este hoá thành dimethyl terephthalat:



*Sản xuất dimethyl terephthalat từ p-xylene bằng quá trình oxi hoá và este hoá.
Công nghệ Witten*



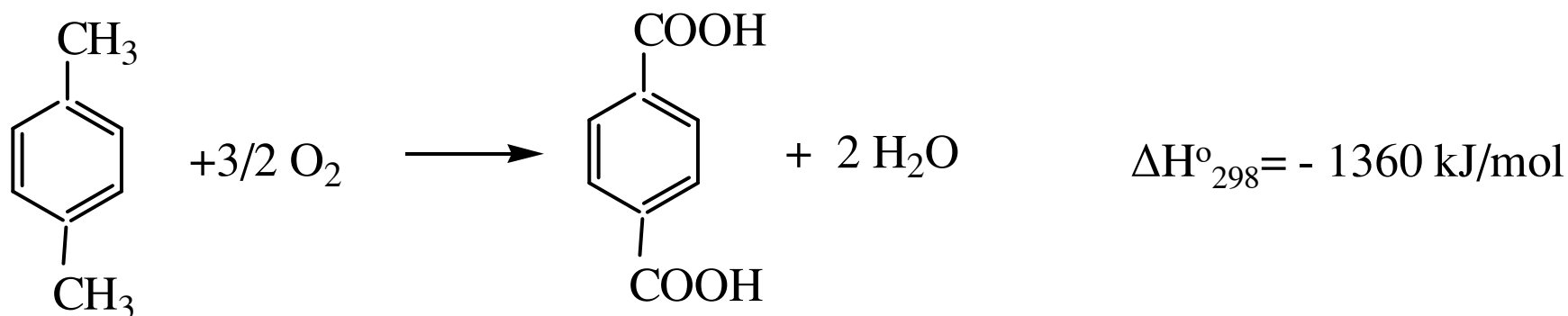
5.7.2.2. Công nghệ Amoco:

A. Nguyên tắc:

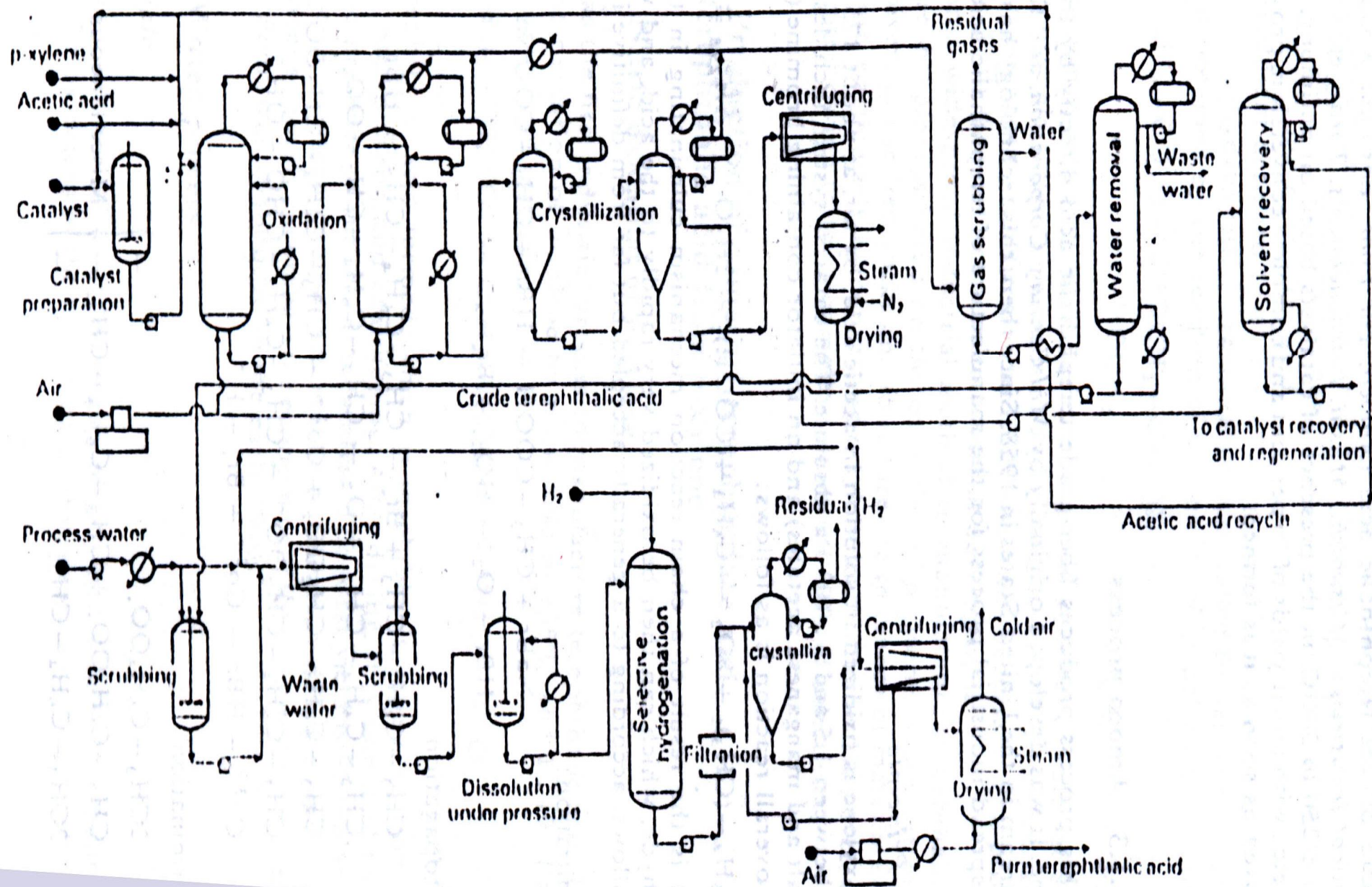
p-Xylen được oxi hoá trong dung dịch axit axetic bằng oxi không khí:

- Nhiệt độ khoảng 175 - 230°C.
- p suất 1,5 - 3 MPa.
- Hệ xúc tác gồm axetat coban và mangan.
- Chất khơi mào chứa brom (NaBr).

Phản ứng tổng của quá trình như sau:

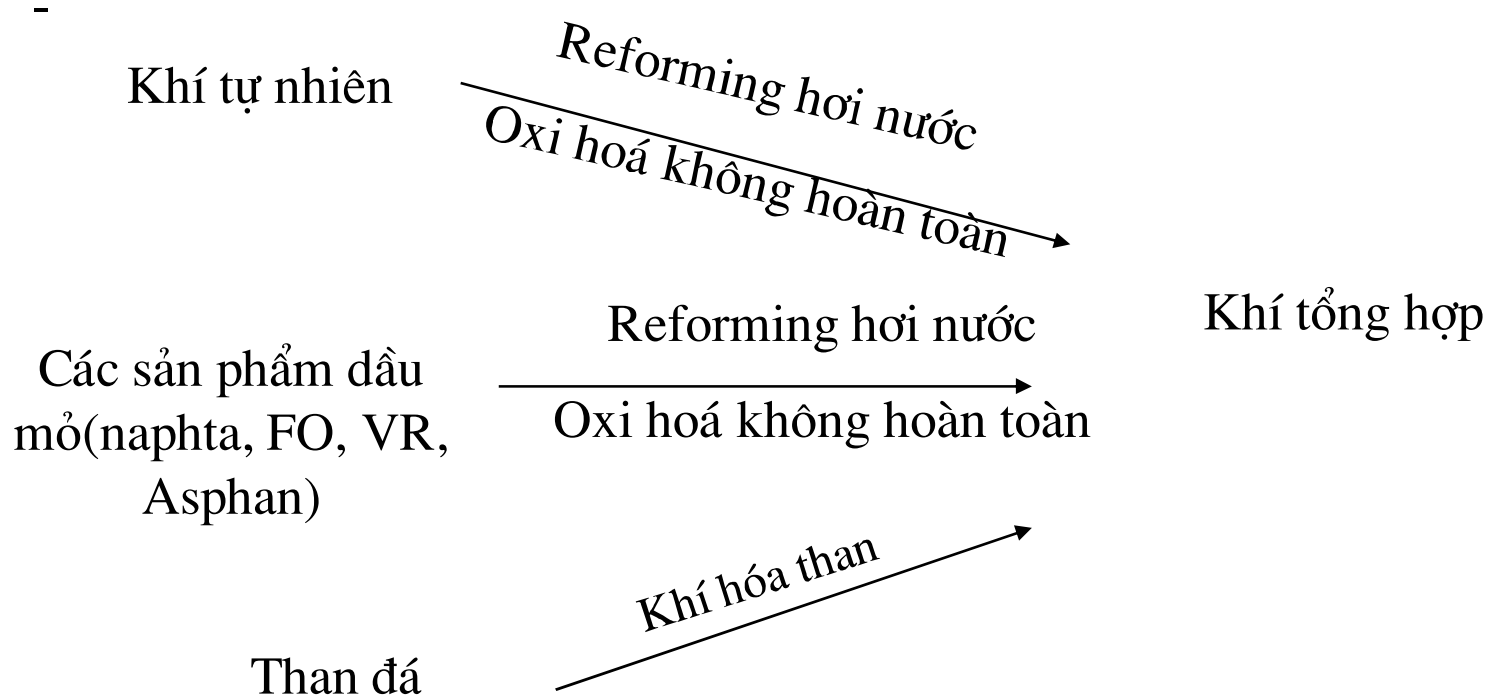


Sản axit terephthalic bằng quá trình oxi hoá p-xylene. Công nghệ Amoco.

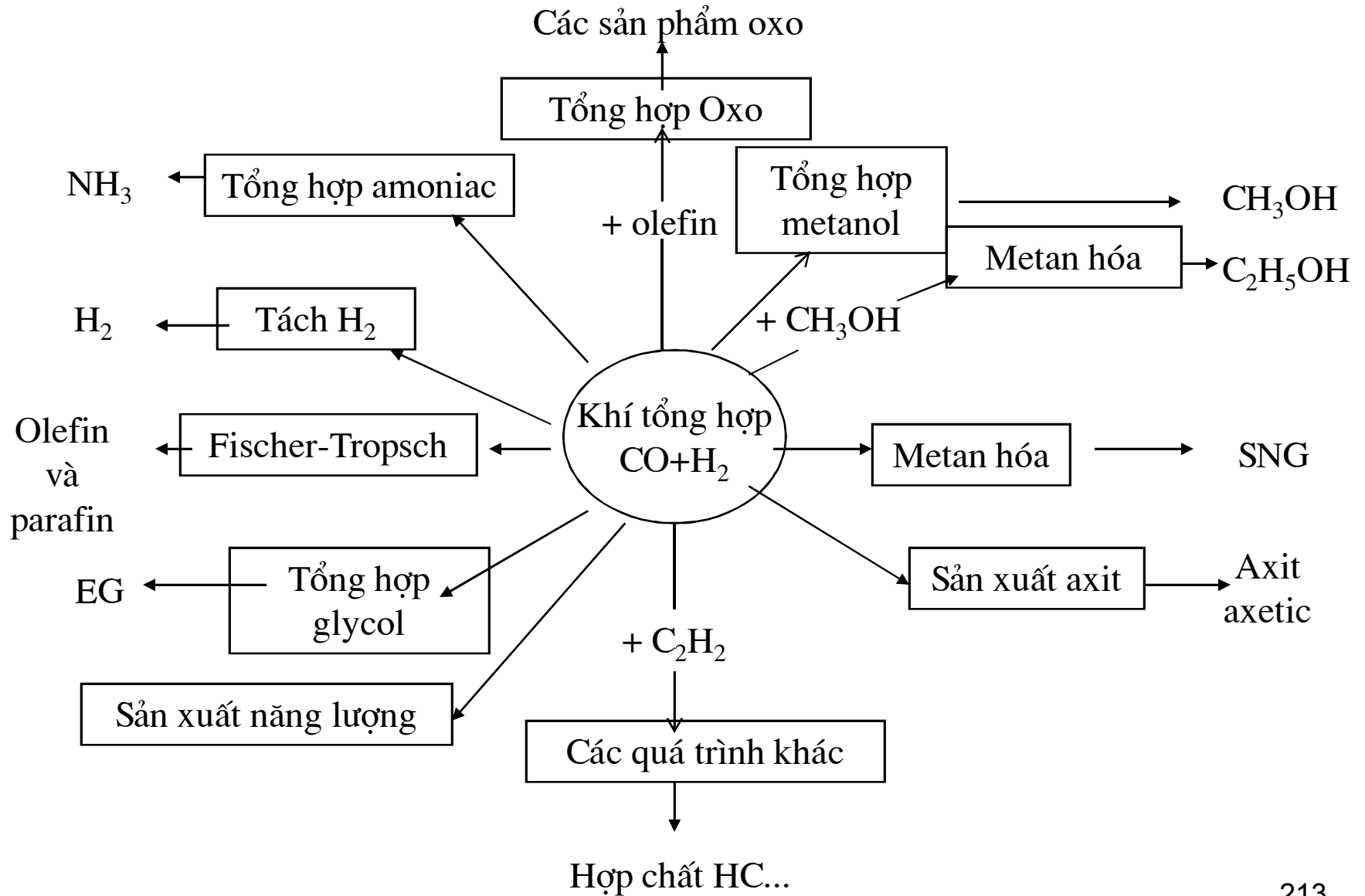


Chương 6: Sản xuất khí tổng hợp và các hợp chất từ khí tổng hợp

6.1. Nguồn nguyên liệu và các phương pháp sản xuất khí tổng hợp.



6.2. Một số ứng dụng của khí tổng hợp

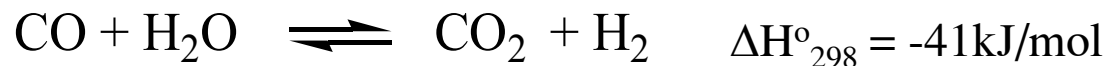


6.3. Sản xuất khí tổng hợp bằng phương pháp oxi hóa không hoàn toàn.

* Nhiệt động học và động học của phản ứng.



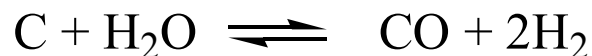
- Phản ứng chuyển hóa của CO: Xảy ra do sự có mặt của nước trong quá trình cháy và hơi nước được đưa vào.



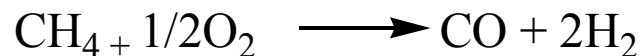
- Phản ứng phân hủy hydrocacbon:



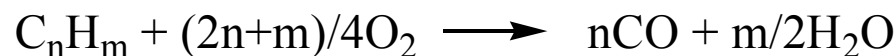
- Cacbon tạo thành tiếp tục tham gia các phản ứng sau:



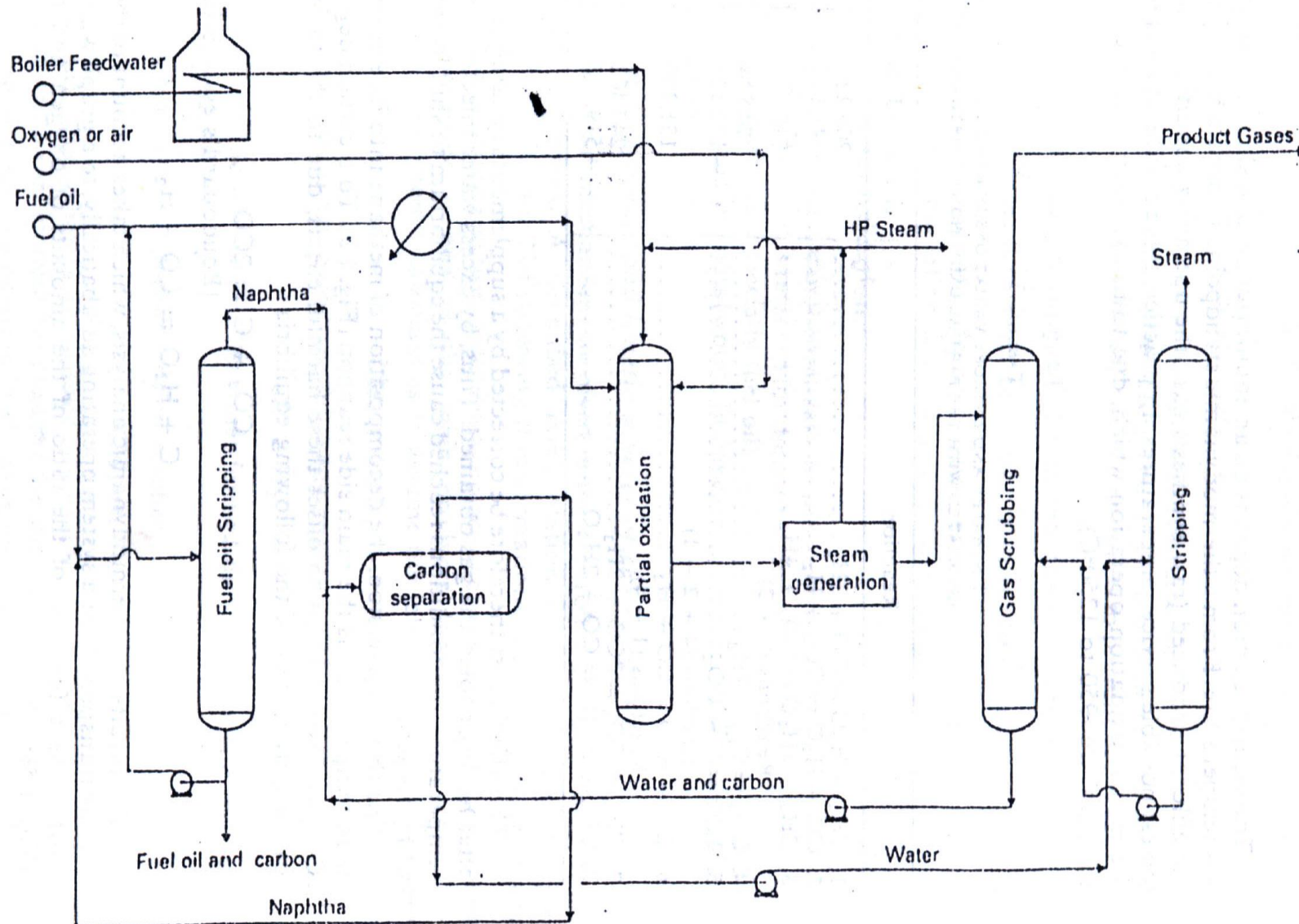
* Khi nguyên liệu là khí tự nhiên, phản ứng tổng quát:

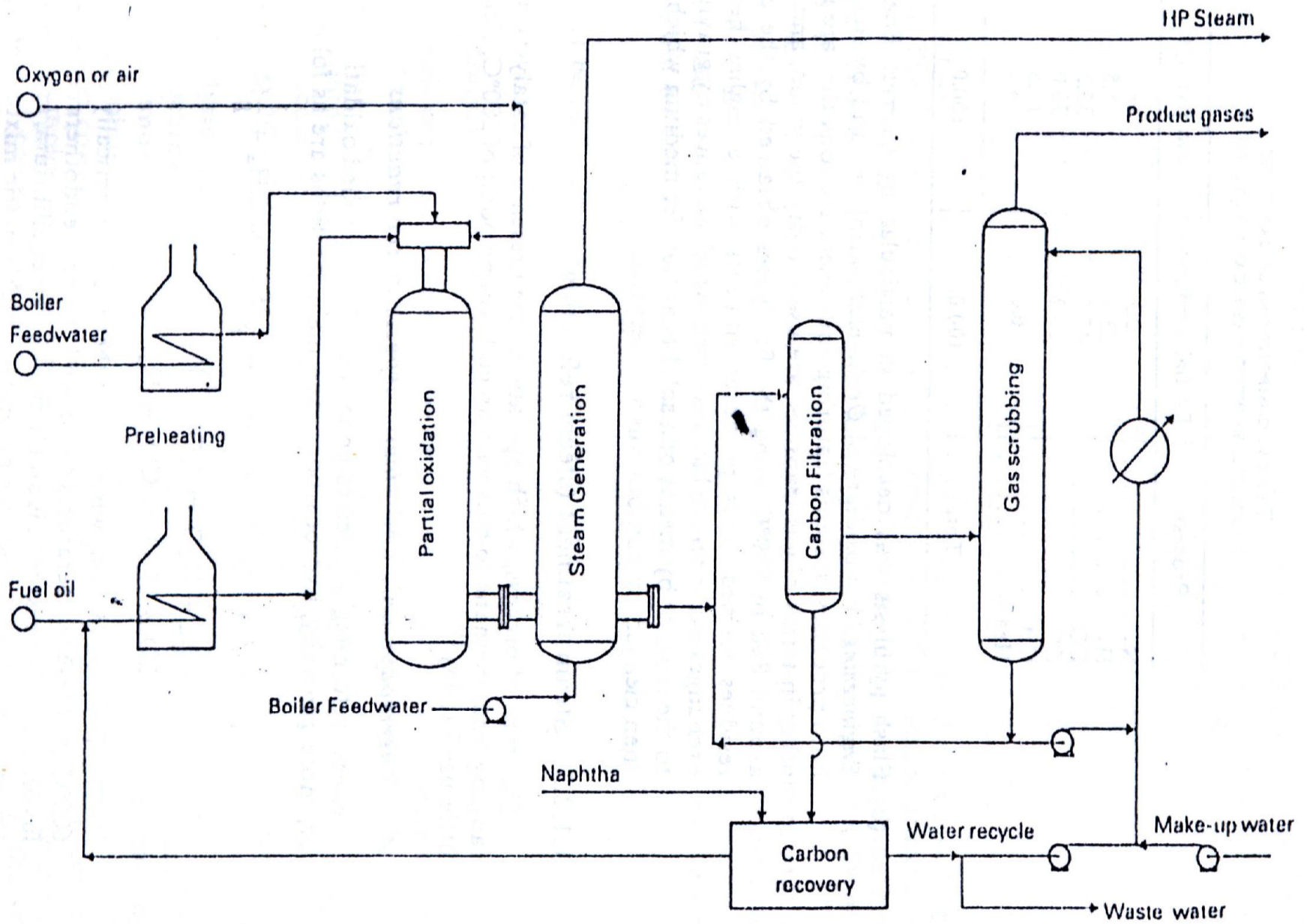


* Khi nguyên liệu là các HC nặng hơn:



6.3.1. Công nghệ sản xuất khí tổng hợp bằng phương pháp oxi hóa không hoàn toàn



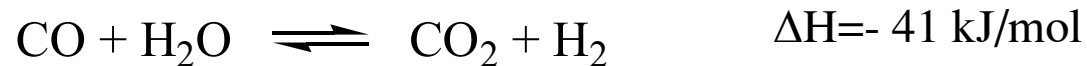
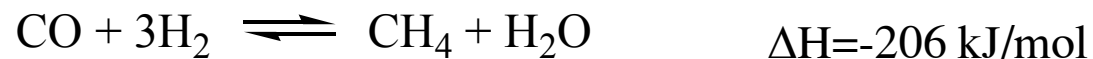
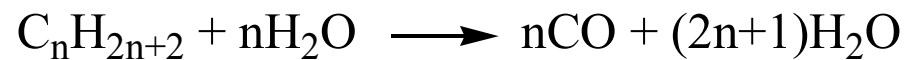


6.4. Sản xuất khí tổng hợp bằng phương pháp reforming hơi nước.

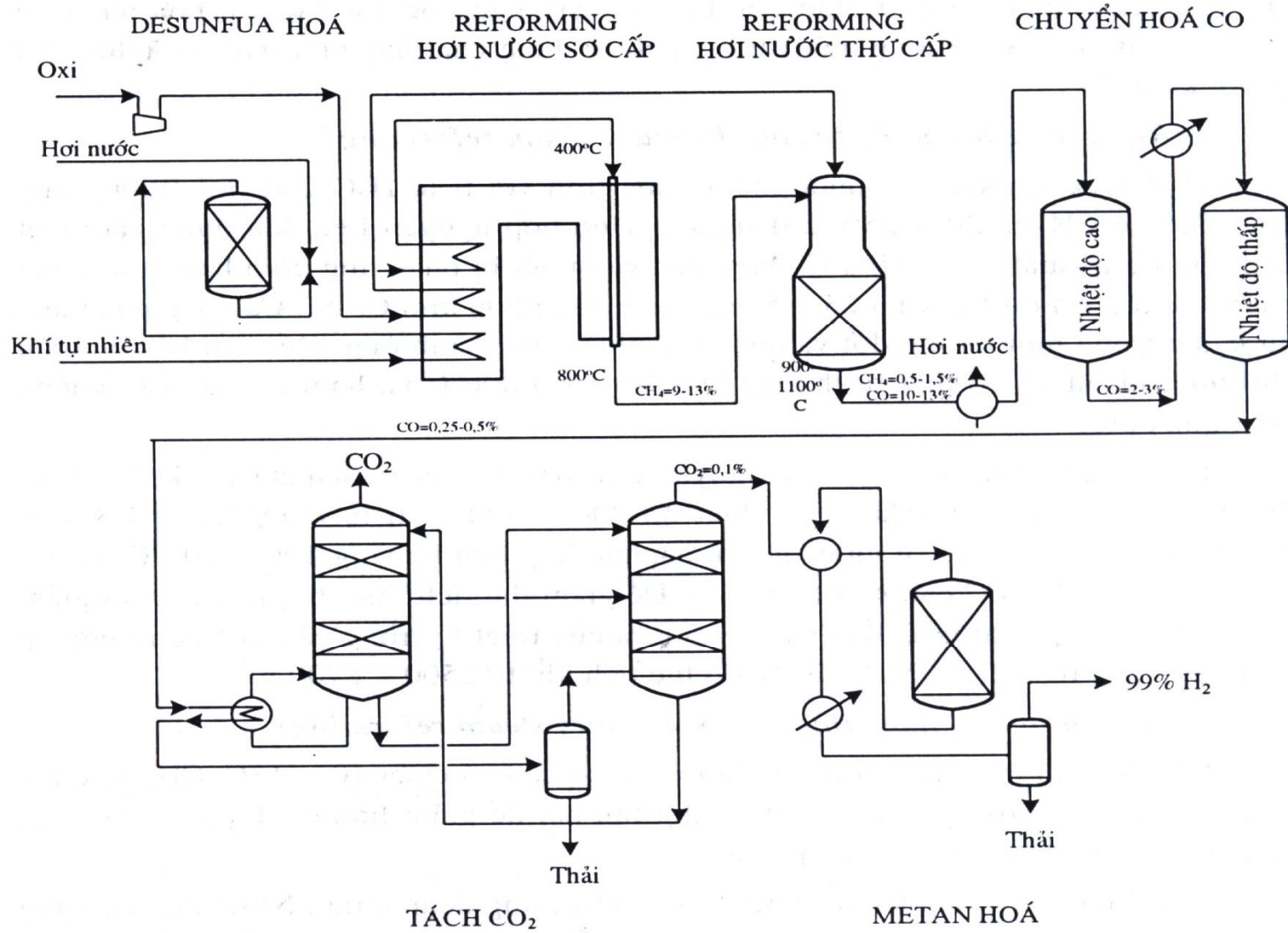
- Nguyên liệu:
 - Khí tự nhiên.
 - Phân đoạn của dầu mỏ (Naphta, FO, VR...)
- Động học và nhiệt động học của phản ứng:
 - Quá trình reforming hơi nước nguyên liệu khí tự nhiên:

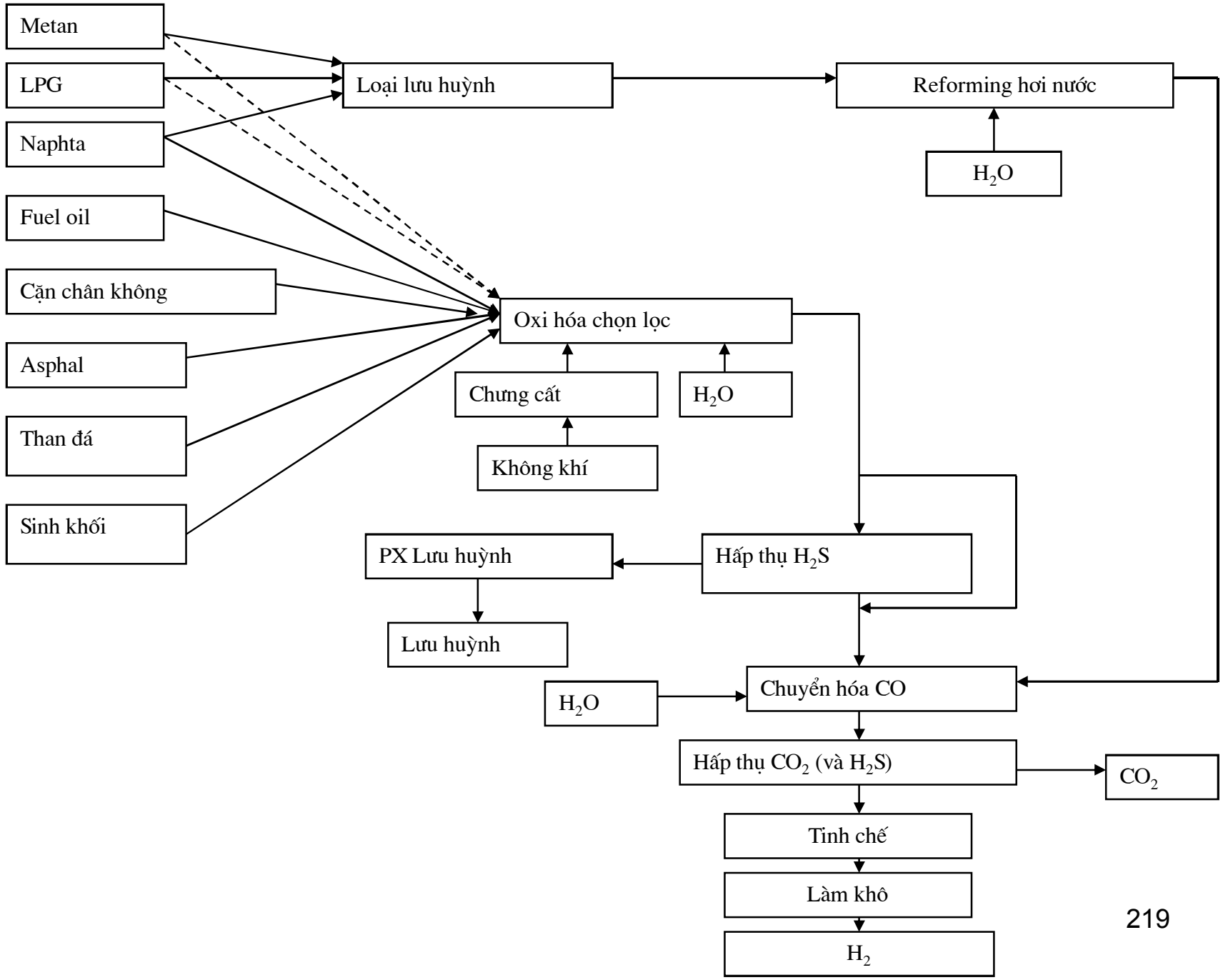


- Quá trình reforming hơi nước nguyên liệu Naphta:



Công nghệ reforming hơi nước.





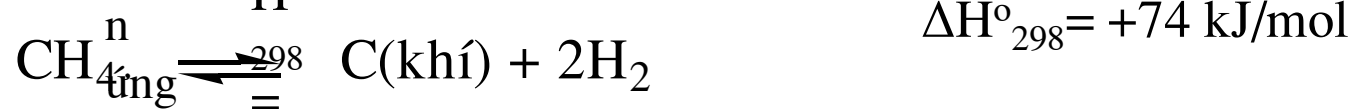
Một số phản ứng xảy ra trong quá trình sản xuất khí tổng hợp.

* Quá trình oxi hoá chọn lọc:

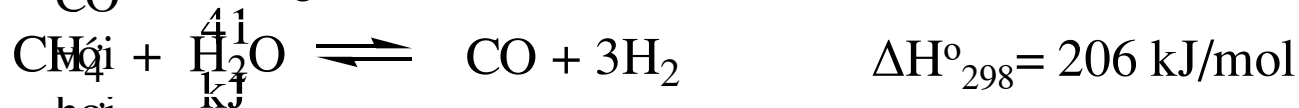
- Phản ứng cháy:



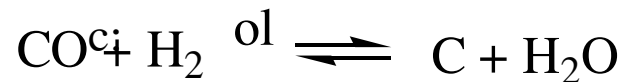
- Phản ứng phân huỷ hydrocacbon:



* Quá trình reforming hơi nước:



- Một số phản ứng có thể xảy ra trong quá trình reforming hơi nước:



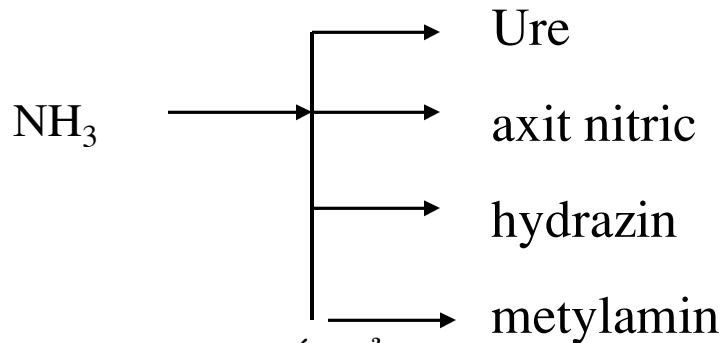
- Phản ứng chuyển hoá CO:



6.2. Sản xuất Amoniacc

$t_{nc} = -7^{\circ}\text{C}$, $t_s = -33,3^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,6650$

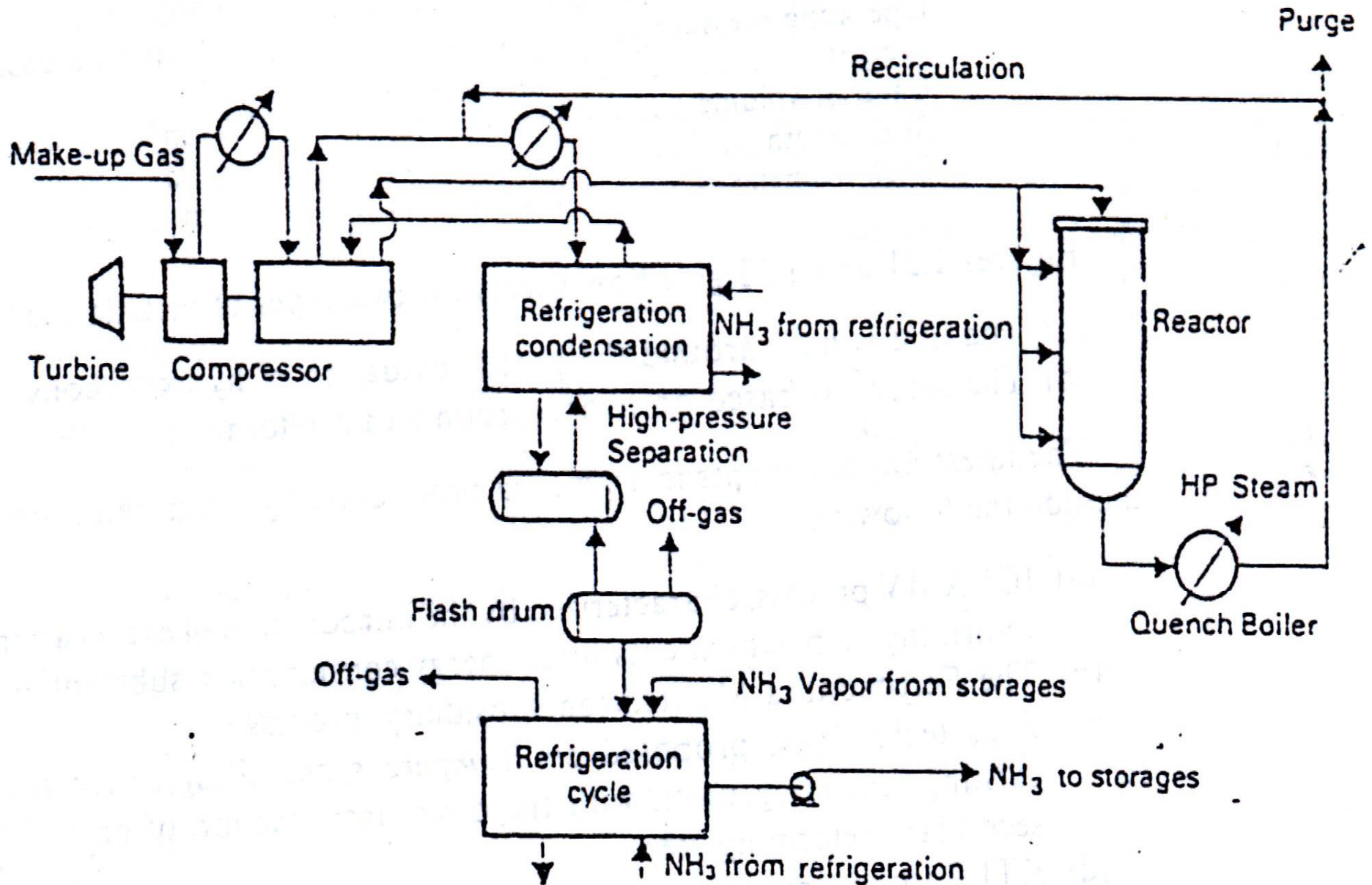
* Những ứng dụng của amoniacc:



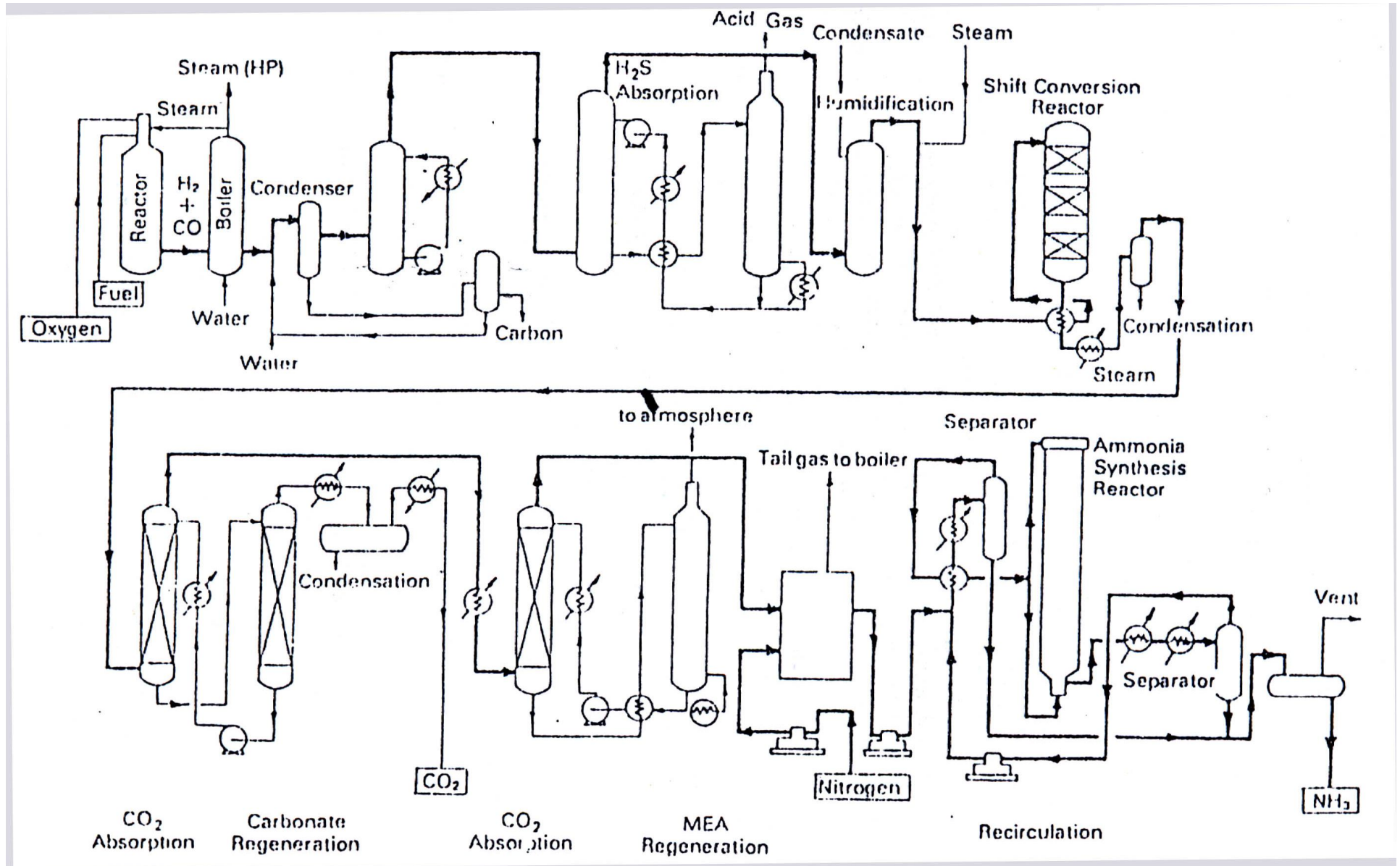
6.2.1. Nguyên tắc tổng hợp:

- $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ $\Delta H($
 $\text{C}) = -46,2 \text{ kJ/mol}$
- Nhiệt độ: $450-500^{\circ}\text{C}$
 - p suất: 20-25 MPa.
 - Chất xúc tác: $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$, SiO_2 , MgO , CaO .
 - Nguyên liệu không chứa hợp chất lưu huỳnh, asen, phospho, clo, hàm lượng hợp chất chứa oxi thấp (O_2 , $\text{CO}_2 < 1 \text{ ppm}$; CO , H_2O , CO , $\text{CO}_2 < 2 \text{ ppm}$)

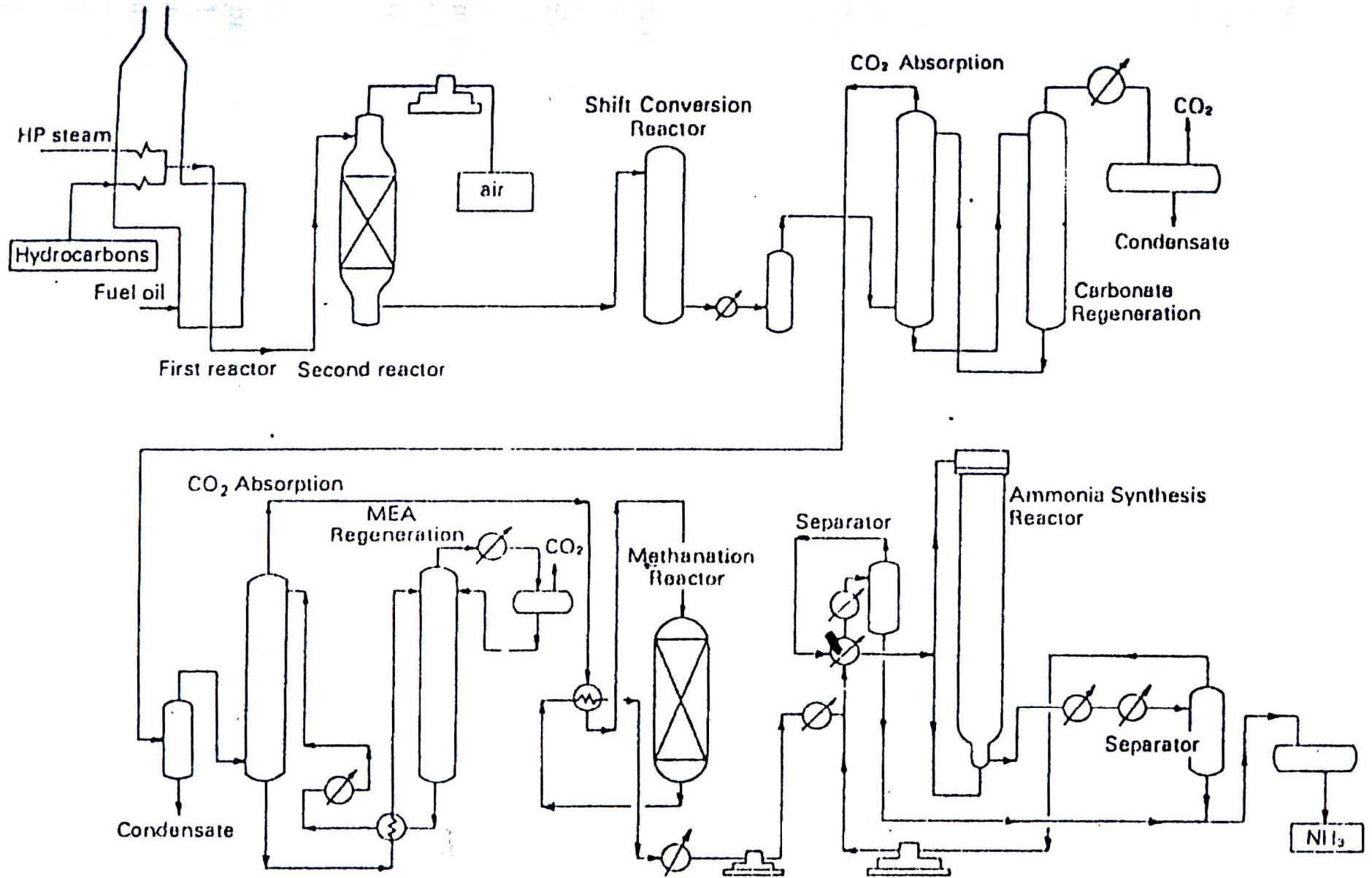
6.2.2. Công nghệ sản xuất amoniac.



Sơ đồ công nghệ sản xuất amoniac bằng quá trình oxi hoá chọn lọc hydrocacbon



Sơ đồ công nghệ sản xuất amoniac bằng quá trình reforming hơi nước

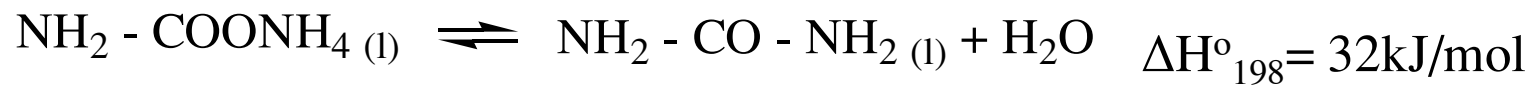


6.2. Sản xuất Urê

$$t_{nc}=132,7^{\circ}\text{C}, d_{4}^{20}=1,335$$

ng dụng: Sản xuất phân đạm.

- Phương pháp tổng hợp: Đi từ amoniac và cacbondioxit.
- Các phản ứng xảy ra:



* Điều kiện vận hành:

• Phản ứng tổng hợp amoni cacbamat:

- Nhiệt độ: 170-210°C.

- p suất: 12-30 MPa (15 MPa).

- $\text{NH}_3/\text{CO}_2 = 4-6$.

- Độ chuyển hoá: 75- 80% theo CO_2 .

. Phản ứng phân huỷ amoni cacbamat:

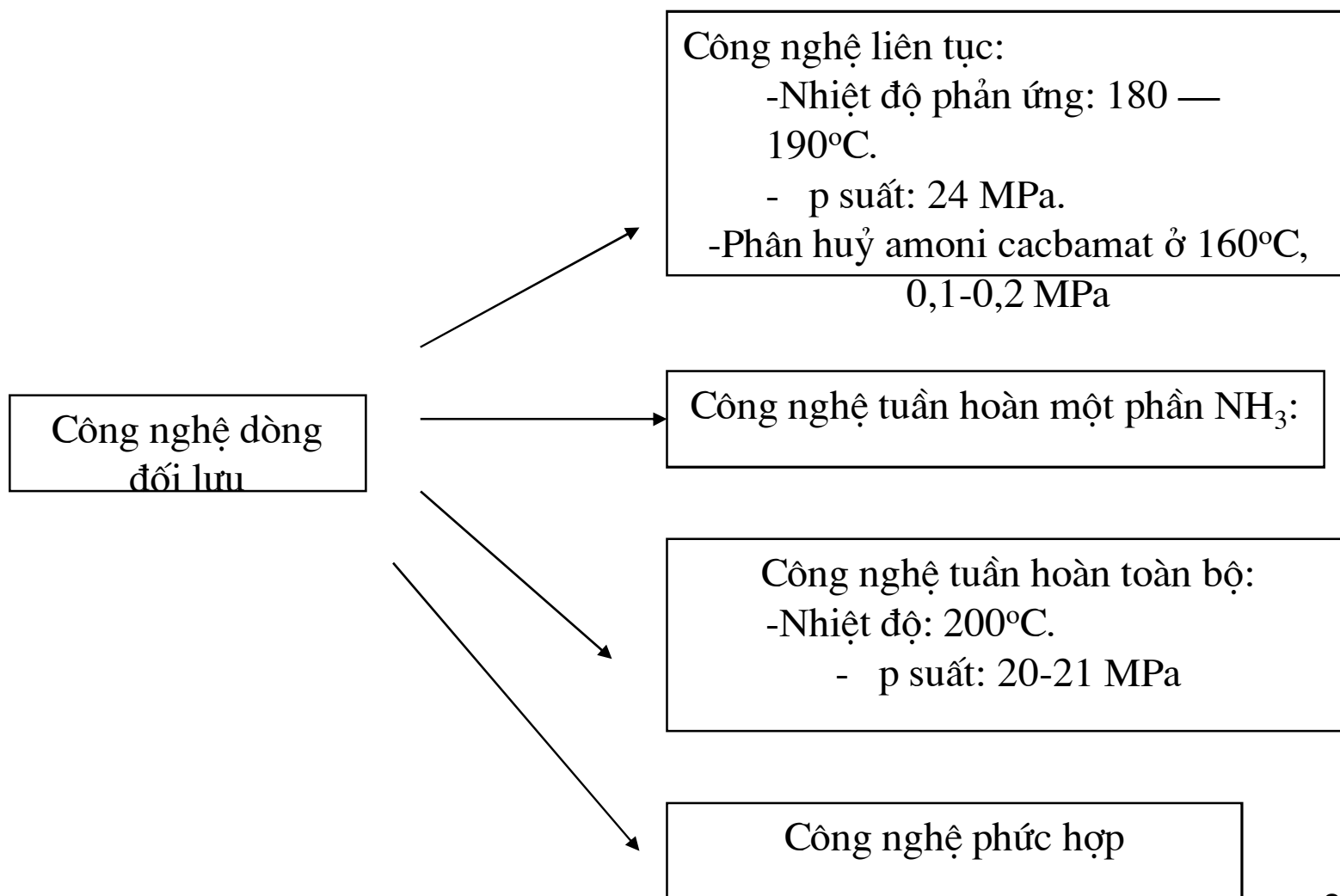
- Nhiệt độ: 160 — 200°C.

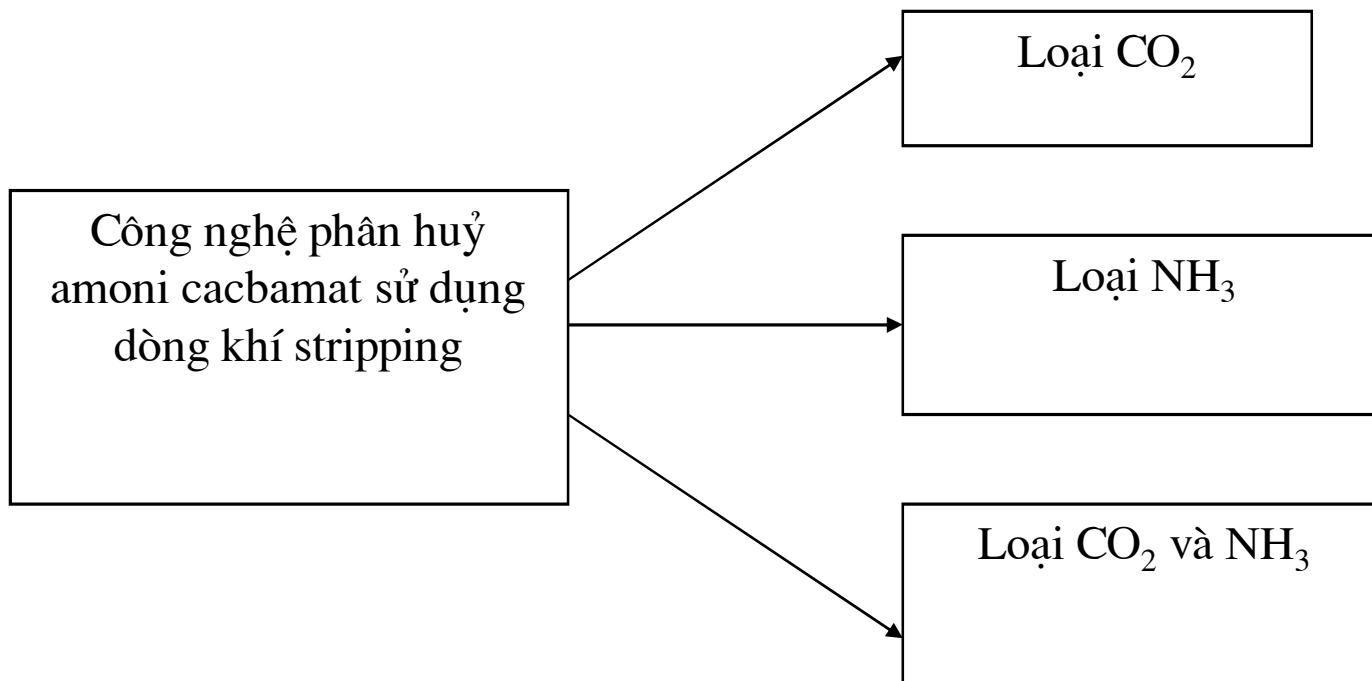
- p suất: 0,1- 0,2 MPa

Sản xuất công nghiệp

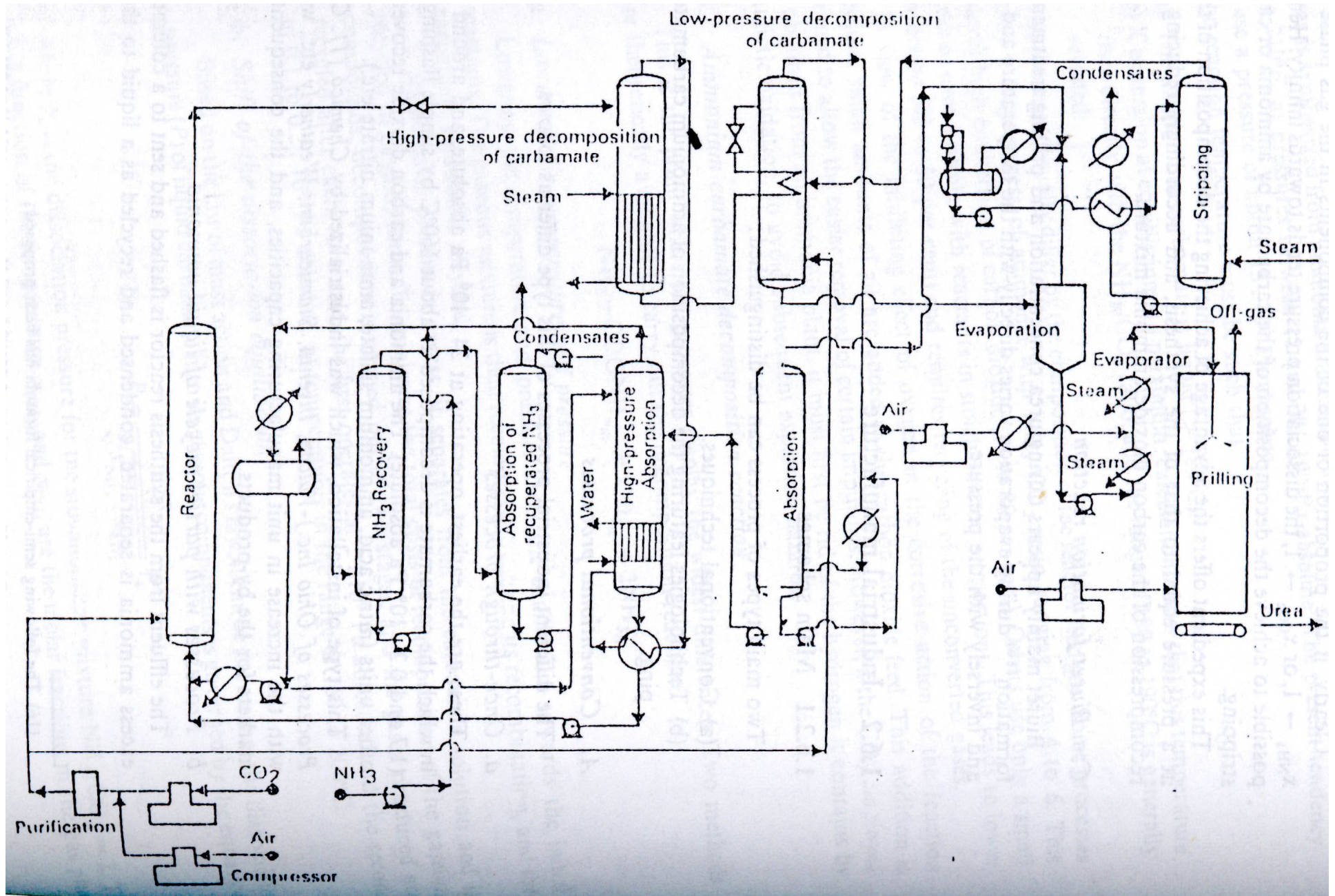
Trong công nghiệp, Urê được sản xuất bằng hai công nghệ chính:

-

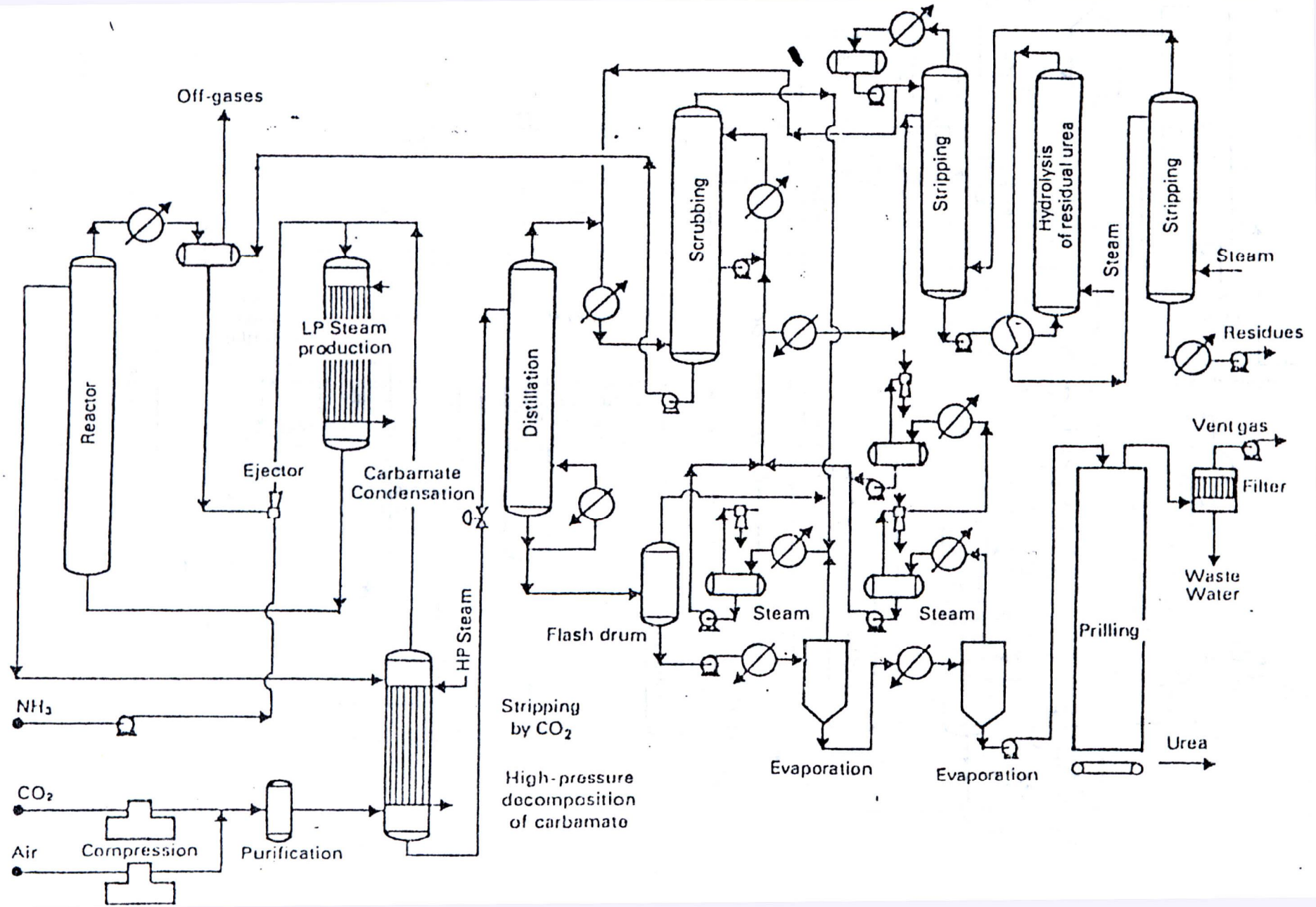




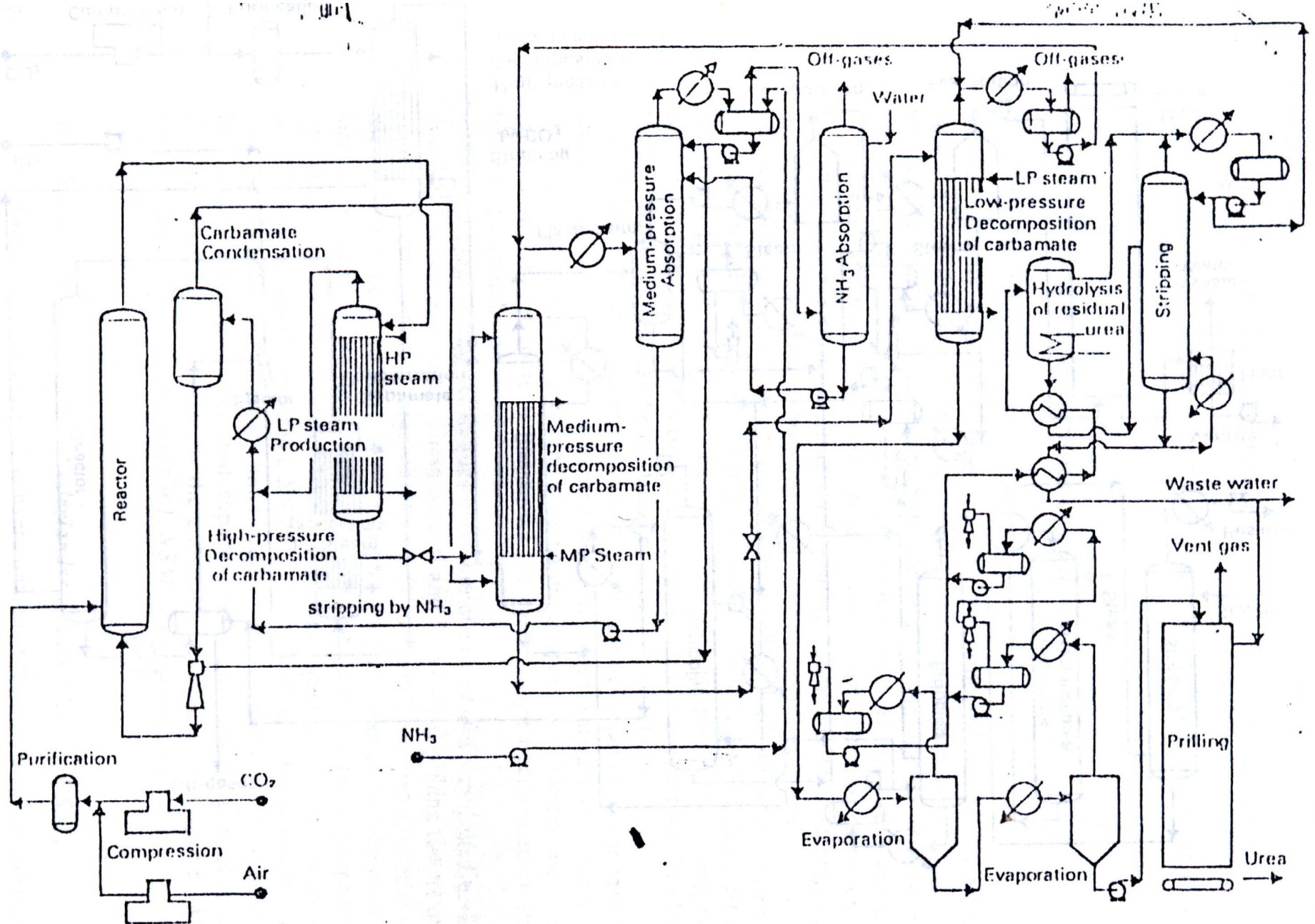
Công nghệ Conventional Mitsui sản xuất Urê



Công nghệ Stamicarbon sản xuất Urê



Công nghệ SNAM/Progetti sản xuất Urê



6.4. Sản xuất metanol

* Một số tính chất hóa lý của metanol:

- Nhiệt độ sôi: 64,7°C
- Nhiệt độ chớp cháy: 12°C
- Nhiệt độ nóng chảy: - 97,6°C
- Nhiệt độ tự bắt cháy: 470°C
- Tỷ trọng: $d_4^{20} = 0,7915$
- p suất hơi bão hòa:

Tại 25°C, 125 mmHg: 0,160 atm

Tại 20°C, 94 mmHg: 0,123 atm

- Giới hạn cháy nổ (% thể tích với không khí):

Giới hạn cháy nổ trên: 36,5%

Giới hạn cháy nổ dưới: 6,0%

* ứng dụng:

- Dung môi công nghiệp

- Nguyên liệu thô sản xuất axit axetic, dimethylmetaphthalat, formaldehyt, MTBE...

- Chất chống tạo hydrate.

- Hợp chất chống đông cho xăng dầu.

- Làm nhiên liệu lỏng.

* Nguyên lý của phản ứng:

- Quá trình tổng hợp metanol được thực hiện thông qua hai phản ứng chính sau:

Ngoài ra còn có các phản ứng phụ:

Δ
 H

0

2

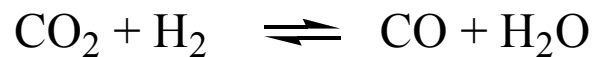
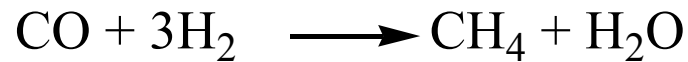
9

8

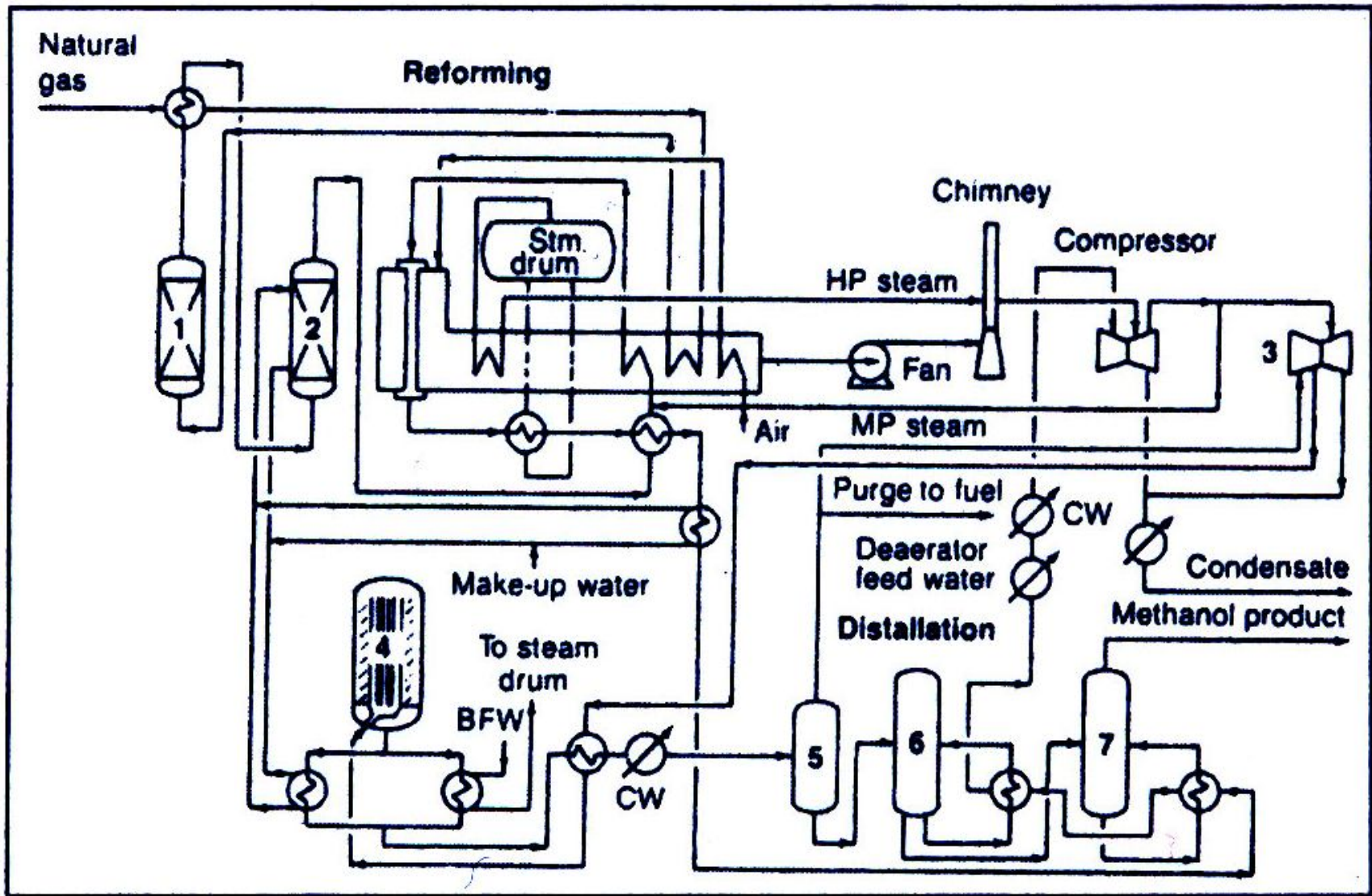
≡

=

9



Dimethyl ete



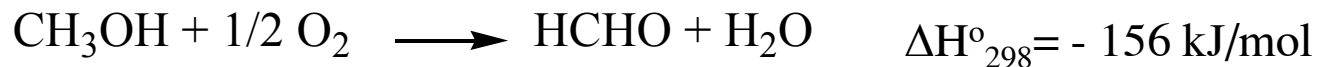
Sơ đồ công nghệ sản xuất Metanol .

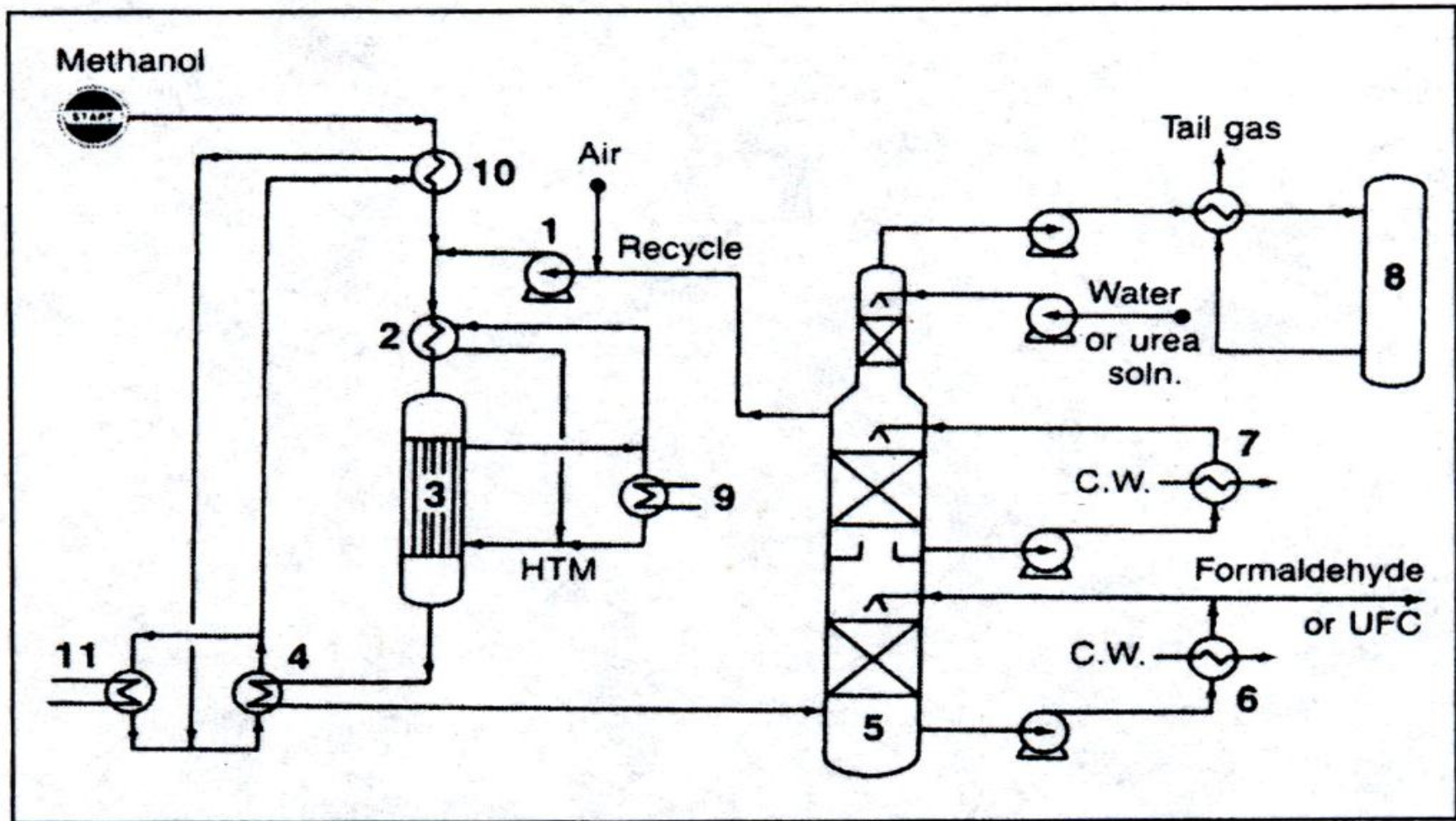
- (1). Thiết bị loại lưu huỳnh.
- (2). Thiết bị bão hòa.
- (3). Thiết bị tuần hoàn.
- (4). Thiết bị phản ứng.

- (5). Thiết bị trao đổi nhiệt và tách.
- (6). Tháp chưng cất thu hồi sản phẩm nhẹ.
- (7). Tháp loại nước.

6.5. Sản xuất Formaldehyt

- Formaldehyt (HCHO): $t_s = -19^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0,815$.
- Formaldehyt thường được tồn chứa dưới dạng dung dịch Formalin (chứa 37-60% formaldehyt) với sự có mặt của metanol để tránh hiện tượng tự polyme hóa.
- Phương pháp sản xuất Formaldehyt:
 - Oxi hóa trực tiếp hydrocacbon (quá trình đi từ khí tổng hợp).
 - Oxi hóa metanol.
- Phương pháp oxi hóa metanol:
- - Phản ứng chính:





Sơ đồ công nghệ sản xuất formaldehyt .

(1). Bơm.

(2). Thiết bị trao đổi nhiệt.

(3). Thiết bị phản ứng.

(4). Thiết bị tạo hơi nước.

(5). Tháp hấp thụ.

(6), (7). Thiết bị làm mát.

(8). Lò đốt.

(9). Thiết bị thu hồi nhiệt.

(10). Thiết bị bay hơi metanol.

(11). Hệ thống đun sôi nước nguyên liệu.