

TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP TP.HCM

TRUNG TÂM CÔNG NGHỆ HÓA HỌC
Th.s Trần Thị Hồng

GIÁO TRÌNH

TỔNG HỢP HỮU CƠ – HÓA DẦU



Thành phố Hồ Chí Minh 2006

MỤC LỤC

Đề mục

Trang

MỤC LỤC	1
CHƯƠNG 1: NGUỒN NGUYÊN LIỆU	4
1.1. Parafin.....	4
1.2. Olefin.....	7
1.3. Hydrocacbon thơm	18
1.4. Axetylen.....	22
1.5. Khí tổng hợp	24
CHƯƠNG 2: CÁC QUÁ TRÌNH CƠ BẢN CỦA TỔNG HỢP HỮU CƠ	31
2.1. Quá trình ankyl hóa	31
2.2. Các quá trình dehydro hoá và hydro hoá	37
2.3. Quá trình halogen hóa	46
2.4. Quá trình oxi hóa	57
2.5. Các quá trình thủy phân, tách nước, este hóa, amit hóa	72
2.6. Các quá trình sunfat hóa, sunfo hóa và nitro.....	83
CHƯƠNG 3: TỔNG HỢP TỪ AXETYLEN	93
3.1. Sản xuất vinylclorua (VC) và polyvinylclorua (PVC).....	93
3.2. Tổng hợp vinyl axetat (VA), polyvinyl axetat (PVA).....	95
CHƯƠNG 4: TỔNG HỢP TỪ METAN VÀ CÁC PARAFIN KHÁC.	98
4.1. Tổng hợp hydrocyanit từ metan	98
4.2. Tổng hợp amoniac.....	98
4.3. Tổng hợp metanol	103
4.4. Tổng hợp formandehit	106
4.5. O-ankyl hóa bằng olefin. Tổng hợp metyl tec-butyl ete (MTBE).....	109
4.6. N-ankyl hóa. Tổng hợp amin từ rượu.....	110
4.7. Oxy hóa naphta nhẹ (C ₅ – C ₈)	113
4.8. Oxy hóa parafin rắn thành axit béo tổng hợp	114
CHƯƠNG 5: TỔNG HỢP TỪ ETYLEN	118
5.1. Oxy hóa etylen, tổng hợp oxit etylen, etylen glycol (EG).....	119
5.2. Oxy hóa etylen. Tổng hợp acetandehit, vinyl acetat, axit axetic.....	123
5.3. Hydrat hóa etylen. Tổng hợp etanol	139
5.4. Halogen hóa etylen. Tổng hợp vinyl clorua	141
CHƯƠNG 6: TỔNG HỢP TỪ PROPYLEN VÀ BUTEN.....	147
6.1. Oxy hóa propylen. Tổng hợp acrolein, axit acrylic.....	145
6.2. Halogen hóa propylen. Tổng hợp allyl clorua.....	150
6.3. Hydrat hóa propylen. Tổng hợp iso-propyl ancol.....	154
6.4. Oxy hóa n – buten. Tổng hợp anhydric maleic (AM).....	155
6.5. Oxy hóa iso-buten. Tổng hợp metacrolein và axit metacrilic....	156

CHƯƠNG 7: TỔNG HỢP TỪ BENZEN, TOLUEN, XYLEN (BTX).....	158
7.1. Ankyli hóa benzen thành etyl và iso – propyl benzen.	158
7.2. Đehydro hoá các hợp chất ankyli thơm. sản xuất styren	161
7.3. Oxy hóa ankyli benzen. Tổng hợp phenol và aceton	162
7.4. Oxy hóa p-xylene. Tổng hợp axit terephthalic	167
7.5. Oxy hóa metyl benzen. Tổng hợp dimetyl terephthalat	172
CHƯƠNG 8: TỔNG HỢP CHẤT TẨY RỬA.....	176
8.1. Tổng hợp chất hoạt động bề mặt dạng ankyli sunfat	176
8.2. Tổng hợp chất hoạt động bề mặt dạng ankyli arensunfonat.....	180
8.3. Phân loại chất hoạt động bề mặt (HĐBM)	184
8.4. Nguyên liệu sản xuất các chất tẩy rửa	186
8.5. Cơ chế tẩy rửa.....	194
8.6. Một số qui trình công nghệ sản xuất chất tẩy rửa	195
CHƯƠNG 9: TỔNG HỢP THUỐC TRỪ SÂU	203
9.1. Giới thiệu	203
9.2. Một số công nghệ tổng hợp thuốc trừ sâu.....	203
9.3. Ứng dụng của thuốc trừ sâu.....	212
9.4. Phân loại thuốc trừ sâu.....	216
TÀI LIỆU THAM KHẢO	229

CHƯƠNG 1: NGUỒN NGUYÊN LIỆU CỦA CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP HỮU CƠ – HÓA DẦU.

Nguyên liệu chủ yếu để sản xuất các sản phẩm hữu cơ là những chất hữu cơ hóa thạch – than đá, dầu mỏ, khí thiên nhiên. Từ đó, người ta thu được hầu hết các loại nguyên liệu ban đầu cho các quá trình tổng hợp hữu cơ – hóa dầu: parafin, olefin, hydrocacbon thơm, axetylen và khí tổng hợp.

1.1. Parafin

Hydrocacbon no được chia ra thành nhiều nhóm sau: parafin thấp phân tử ($C_1 - C_5$) ở dạng riêng lẻ; parafin cao phân tử ($C_{10} - C_{40}$) là hỗn hợp lỏng và rắn của những đồng đẳng với số cacbon khác nhau.

1.1.1. Parafin thấp phân tử

Giới thiệu

Metan là chất khí khó hóa lỏng, nhưng tất cả các parafin dạng khí khác đều ngưng tụ khi làm lạnh bằng nước dưới tác dụng của áp suất. Quan trọng là sự khác biệt về nhiệt độ sôi của *n*-butan với *iso*-butan, của *n*-pentan với *iso*-pentan đủ lớn để có thể tách ra bằng phương pháp chưng cất phân đoạn.

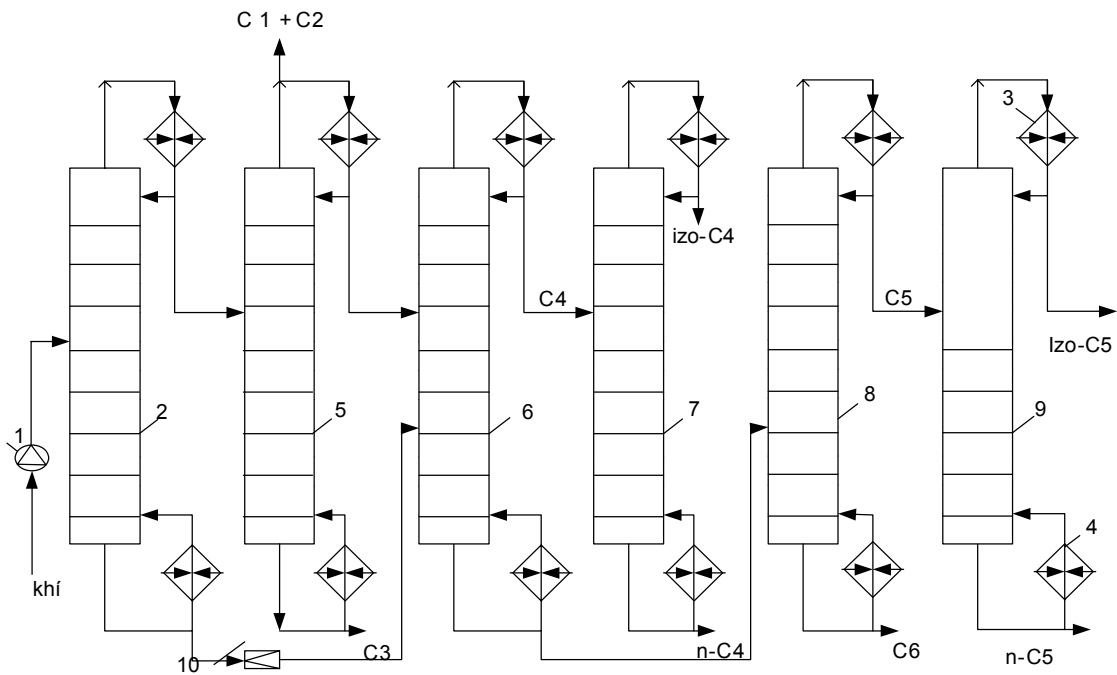
Parafin thấp phân tử không tan trong nước và chất lỏng phân cực, nhưng bị hấp thụ bởi những hydrocacbon khác và các chất hấp phụ rắn. Parafin thấp phân tử tạo với không khí những hỗn hợp nổ nguy hiểm.

Nguồn gốc chính của parafin thấp phân tử là khí thiên nhiên và khí đồng hành, cũng như khí thu được từ các quá trình chế biến dầu mỏ có sự tham gia của hydro.

Để tách khí dầu mỏ, người ta có thể dùng các phương pháp hấp phụ, ngưng tụ, chưng cất. Chưng cất là phương pháp được dùng nhiều nhất.

Tách parafin thấp phân tử

Khi tách những khí khó ngưng tụ phải dùng áp suất cao (2 – 4 MPa) và làm lạnh sâu. Khi tách etan và metan khỏi những hydrocacbon khác bằng phương pháp chưng cất, người ta thường kết hợp với hấp phụ để không phải làm lạnh sâu và kinh tế hơn.



Hình 1.1. Sơ đồ công nghệ phân tách hỗn hợp parafin thấp phân tử.

1 – Máy nén; 2, 5, 6, 7, 8, 9 – Tháp chưng cất phân đoạn;

3 - Thiết bị ngưng tụ; 4 - Thiết bị đun nóng; 10 - Thiết bị điều chỉnh áp suất.

Người ta nén khí trong bộ nén khí (1), làm lạnh bằng dòng nước rồi cho vào tháp chưng cất (2). Trong (2), $C_1 - C_3$ tách khỏi hydrocarbon nặng hơn. Tùy vào áp suất và hàm lượng phân đoạn C_1, C_2 trong khí, để lập phần hồi lưu trong thiết bị ngưng tụ hồi lưu (3), người ta dùng nước hoặc propan để làm lạnh. Phân đoạn nhẹ được chưng tách trong tháp (5), lượng hồi lưu được làm lạnh bằng propan. Sản phẩm ở phía trên của tháp này là khí khô, sản phẩm đáy của tháp cất là propan lỏng.

Phân đoạn nặng $C_4 - C_6$ từ tháp (2) được điều tiết đến áp suất 0,8MPa. Trong tháp (6), người ta tách phân đoạn C_4 và đưa chúng qua tháp (7) để tách riêng *n*-butan và *izeo*-butan với 98% hàm lượng sản phẩm chính.

Chất lỏng trong tháp (6) được điều tiết đến 0,3MPa và được đưa qua tháp (8). Ở đây, C_5 được tách thành *n*-pentan và *izeo*-pentan với 97% - 98% sản phẩm chính.

Metan và etan trong khí khô, có thể tách ra bằng cách chưng cất phân đoạn ở nhiệt độ thấp, lượng hồi lưu được làm lạnh bằng propan, etan lỏng với áp suất 4,0 - 4,5MPa. Khí thiên nhiên có tới 96% - 97% CH_4 nên có thể dùng trực tiếp như metan kỹ thuật.

1.1.2. Parafin cao phân tử

Giới thiệu

Nhiệt độ nóng chảy của parafin cao phân tử tăng dần theo chiều dài mạch cacbon, nhiệt độ nóng chảy của parafin mạch thẳng lớn hơn parafin phân nhánh tương ứng. Một điểm khác biệt của *n*-parafin là có

khả năng tạo tinh thể cộng hợp với cacbamat và zeolit.

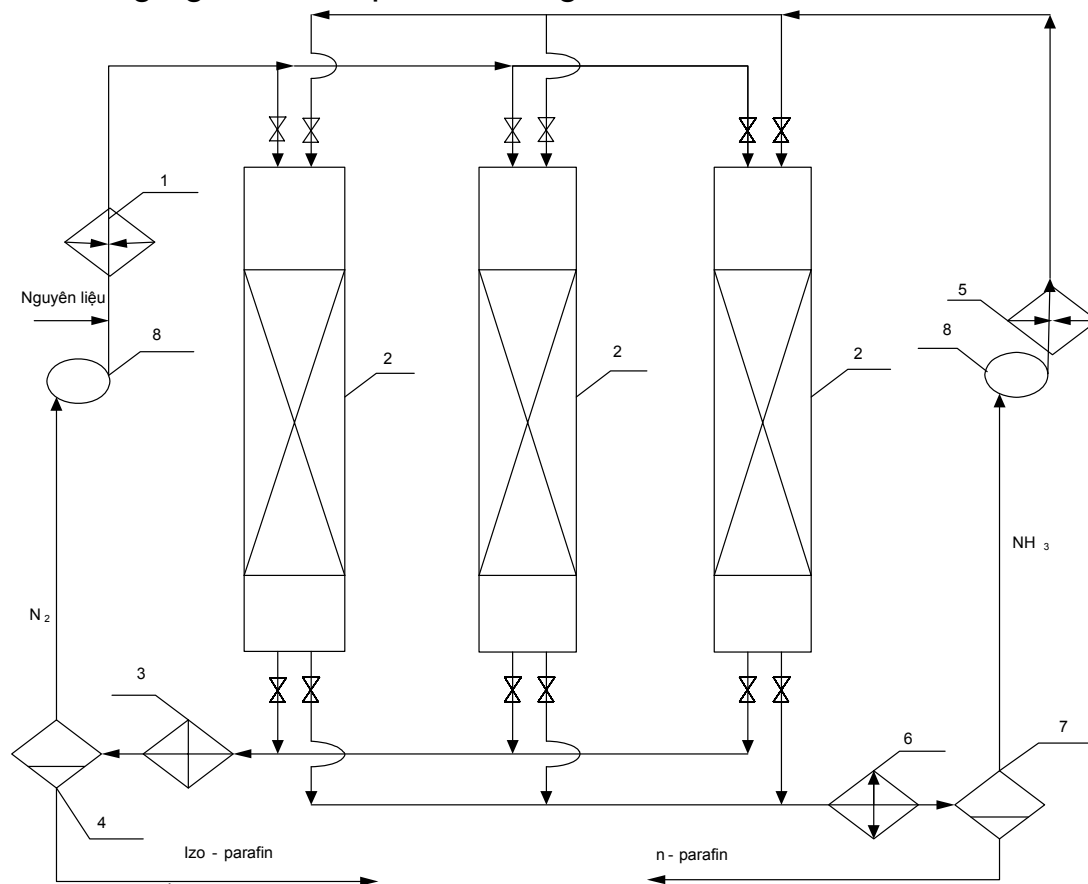
Trong mỡ bôi trơn, gasoil, dầu lửa có thể chứa đến 30% *n*-parafin. Để tách chúng, người ta dùng một số phương pháp tách: phương pháp kết tinh, tách bằng cacbamat, tách bằng zeolit.

Tách parafin cao phân tử

Tách *n*-parafin bằng zeolit

Đây là phương pháp mới, tiến bộ, được sử dụng nhiều. Nó dùng cho bất cứ phân đoạn nào, cho độ tách *n*-parafin cao (80% – 98%) và độ sạch cao (98% – 99.2%). Quá trình gồm 2 giai đoạn chính là hấp phụ *n*-parafin và giải hấp phụ *n*-parafin. Chúng có thể thực hiện ở pha lỏng hay pha khí ở nhiệt độ đến 300⁰C – 350⁰C và áp suất khác nhau. Giải hấp phụ bằng áp suất thấp, tăng nhiệt độ để đẩy những chất khác ra (*n*-pentan, ammoniac) hoặc kết hợp những phương pháp này.

Sơ đồ công nghệ tách *n*-parafin bằng zeolit được mô tả trên hình 1.2.



Hình 1.2. Sơ đồ công nghệ tách *n*-parafin và *iso*-parafin cao phân tử bằng phương pháp hấp phụ với zeolit.

- 1,5 - Thiết bị đun nóng;
- 2 - Thiết bị hấp phụ và giải hấp phụ;
- 3,6 - Sinh hàn;
- 4,7 - Thiết bị tách;
- 8 - Hệ thống thổi khí.

Người ta trộn vào phân đoạn dầu với khí mang (N_2), gia nhiệt và hóa hơi trong khi thiết bị gia nhiệt (1). Hỗn hợp hơi khí thu được cho vào một trong ba thiết bị hấp phụ (2) đã chứa đầy zeolit. Tại đây, xảy ra

quá trình hấp phụ *n*-parafin. Làm lạnh hỗn hợp thoát ra sau khi hấp phụ qua bộ làm lạnh (3) rồi tách phần ngưng đã tách parafin ra khỏi khí mang trong bộ phân ly (4). Khí mang này lại đem trộn với phân đoạn ban đầu. Khi chất hấp phụ bị parafin bão hòa hoàn toàn thì chuyển hỗn hợp khí mang với phân đoạn dầu vào bộ hấp phụ thứ hai, còn trong bộ thứ nhất sẽ xảy ra quá trình giải hấp phụ. Người ta cho vào bộ hấp phụ thứ nhất những khí giải hấp phụ (NH_3) đã làm nóng sơ bộ ở bộ gia nhiệt (5). Sau khi giải hấp phụ, người ta làm lạnh hỗn hợp chất giải hấp phụ và parafin trong bộ làm lạnh (6) và tách chúng trong thiết bị phân ly (7). NH_3 lại quay vòng vào giải hấp phụ. Một trong ba thiết bị hấp phụ làm việc ở giai đoạn hấp phụ, còn hai thiết bị còn lại - giải hấp phụ, như thế quá trình đóng mở các dòng chảy đều tự động.

1.2. Olefin

Olefin là hydrocacbon nguyên liệu quan trọng, thông thường tồn tại ở dạng khí và lỏng, chúng được sản xuất bằng nhiều phương pháp khác nhau

1.2.1. Phương pháp nhiệt phân và cracking nhiệt

Nhiệt phân: là quá trình thu nhiệt và liên hệ với số lượng sản xuất năng lượng, trong đó quá trình tận dụng nhiệt của khí nóng có ý nghĩa quan trọng. Những sơ đồ bộ phận phản ứng hiện hành được chia theo khả năng cung cấp nhiệt

Cracking nhiệt: Cracking nhiệt parafin mềm hoặc cứng dùng trong công nghiệp để được sản phẩm olefin mạch thẳng từ 5 - 20 nguyên tử cacbon. Công nghệ của nó rất giống với nhiệt phân những sản phẩm dầu mỏ.

1.2.2. Phương pháp cracking xúc tác

Cracking xúc tác là quá trình dùng để sản xuất olefin $\text{C}_3 - \text{C}_4$, trong đó có *iso*- C_4 . Cho đến ngày nay, quá trình ngày càng được cải tiến và hoàn thiện, nhằm mục đích nhận nhiều xăng hơn với chất lượng xăng ngày càng cao và nhận được cả nguyên liệu có chất lượng tốt cho công nghệ tổng hợp hóa dầu.

Quá trình cracking xúc tác thường được tiến hành ở điều kiện công nghệ như sau: nhiệt độ khoảng $470 - 550^\circ\text{C}$, áp suất trong vùng lắng của lò phản ứng $P = 0.27\text{Mpa}$, tốc độ không gian thể tích truyền nguyên liệu, tùy theo dây chuyền công nghệ mà có thể đạt từ $1 - 120\text{m}^3/\text{h.m}^3$ ($1 - 120\text{h}^{-1}$). Xúc tác cracking ngày nay, thường dùng phổ biến là xúc tác chứa zeolit mang tính axit. Sản phẩm của quá trình là một hỗn hợp phức tạp của hydrocacbon các loại khác nhau mà loại có số nguyên tử cacbon từ 3 trở lên với cấu trúc mạch nhánh chiếm chủ yếu.

1.2.3. Tách olefin

Khí thu được từ những quá trình cracking và nhiệt phân khác nhau

về thành phần (theo số liệu ở bảng 1.1). Chúng có thể được chia ra làm ba nhóm:

Khí cracking nhiệt và xúc tác chứa nhiều hydrocacbon C₃ và C₄ nhưng ít etylen. Từ khí này, tốt nhất nên tách propylen và buten, còn những cấu tử khác chuyển đi nhiệt phân hoặc dùng cho mục đích khác.

Khí khi nhiệt phân hydrocacbon dạng khí chứa ít phân đoạn cao. Những khí này dùng làm nguyên liệu butan, từ chúng có thể tách etylen và propylen.

Khi nhiệt phân phân đoạn dầu mỏ lỏng thu được sản phẩm phần lớn là olefin C₂ – C₄, chúng được tách bằng phương pháp chưng cất hấp thụ. Phương pháp này đôi khi dùng để tách các sản phẩm khí của quá trình nhiệt phân. Với phương pháp chưng cất nhiệt độ thấp và được thực hiện trong những thiết bị lớn hiện đại, phân đoạn olefin thu được sạch hơn và năng lượng tiêu tốn cho công đoạn tách ít hơn.

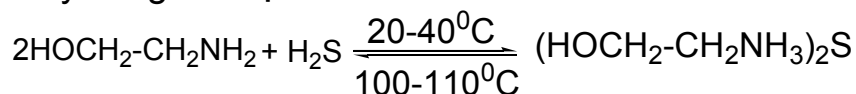
- Chuẩn bị khí để tách

Trong khí cracking và nhiệt phân có nhiều tạp chất cần phải làm sạch sơ bộ. Một số trong đó gây ăn mòn thiết bị (H₂S, CO₂), số khác kết tụ lại gây tắt (H₂O) đường ống và thiết bị, một số khác có nhiệt độ sôi gần với olefin và làm biến phân đoạn thu được (axetylen, metylaxetylen). Ngoài ra, trong khí còn chứa hơi chất lỏng hydrocacbon mà nhiều nhất là benzen, penten.

Khối lượng cơ bản những hydrocacbon cao phân tử và nước được tách ra từ ngay giai đoạn nén khí đầu tiên. Sau đó, ở giai đoạn nén khí bậc hai và cuối cùng, khí được làm sạch khỏi tạp chất kết lắng.

Phương pháp làm sạch khí khỏi H₂S và CO₂ được chọn tùy vào nồng độ những tạp chất này. Nếu nồng độ H₂S và CO₂ không lớn lắm, có thể rửa khí bằng dung dịch kiềm. Nếu khối lượng chúng lớn, người ta thường sử dụng phương pháp hấp thụ bằng etanolamin với quá trình trung hòa hoàn toàn tính axit của khí bằng kiềm, trong thiết bị lọc khí.

Làm sạch khí bằng dung dịch etanolamin dựa trên cơ sở những bazơ hữu cơ này tạo với CO₂ những muối bền ở nhiệt độ thấp và bị phân ly khi gia nhiệt.

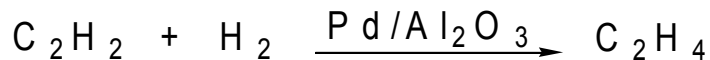


Như vậy etanolamin trong thiết bị giải hấp có thể tái sinh và quay lại hấp thụ. Người ta sấy khí lần cuối bằng diethylenglycol hoặc kiềm rắn, nhưng cũng có khi dùng oxyt nhôm hoặc zeolit vì chúng hấp phụ tốt những chất bẩn.

Bảng 1.1. Thành phần sản phẩm cracking và nhiệt phân (% khối lượng)

Cấu tử	Cracking xúc tác	Nhiệt phân hydrocacbon khí	Nhiệt phân hydrocacbon lỏng
CH ₄	6-7	16-18	15-20
C ₂ H ₄	2,5-3,5	36-38	30-40
C ₂ H ₆	6-7	26-28	5-8
C ₃ H ₆	14-17	10-12	15-20
C ₃ H ₈	13-15	5-6	1-3
C ₄ H ₈	19-22	2-4	8-12
C ₄ H ₁₀	20-32	-	1-3
C ₄ H ₆	-	1-3	5-7
H ₂	0,7-0,9	1,5-2	0,9 -1,2

Để làm sạch olefin lẫn axetylen, người ta dùng phương pháp hydro hóa chọn lọc trên chất xúc tác không đồng nhất, phản ứng này không xảy ra với olefin:



Để đạt mục đích này, người ta cho xúc tác paladi (trên chất mang) và chất xúc crom – coban – niken làm việc ở nhiệt độ 150⁰C – 230⁰C. Cùng với axetylen, một số dien có khả năng phản ứng bị hydro hóa, nếu muốn giữ chúng, người ta chỉ hydro hóa etylen, sau khi đã tách phân đoạn C₄. Người ta thực hiện việc làm sạch này trong phân đoạn C₂ – C₃ cần phải thêm H₂.

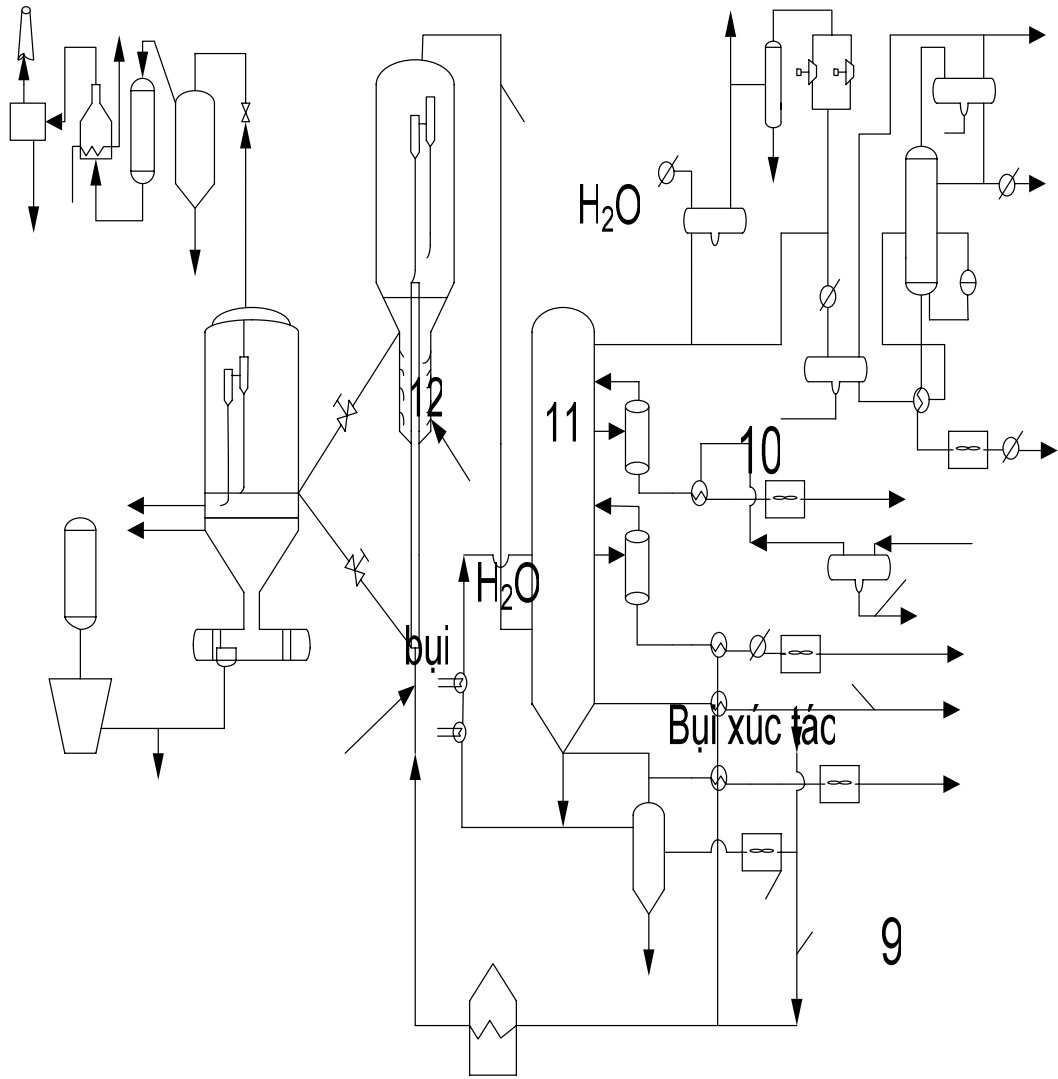
- Phân tách các phân đoạn sản phẩm của cracking xúc tác

Tổng quát dây chuyền công nghệ gồm 3 phần chính:

- Phản ứng
- Tái sinh và tận dụng nhiệt
- Phân tách sản phẩm

Hoạt động của dây chuyền như sau:

Nguyên liệu mới từ bể chứa nguyên liệu (1), được cho qua thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm, nguyên liệu mới có thể được trộn với phân đoạn tuần hoàn HCO (2) và cặn đáy (3), sau đó cho qua lò đốt nguyên liệu cracking (4). Nguyên liệu sau khi ra khỏi (4) được tiếp xúc với dòng xúc tác nóng tái sinh (6) ở đáy thiết bị phản ứng (5) và xảy ra phản ứng cracking xúc tác. Sau khi tách khỏi xúc tác, dòng hơi sản phẩm (7) được chuyển đến cột chưng cất phân đoạn (13). Áp suất trong thiết bị phản ứng được khống chế bằng bộ phận điều chỉnh áp suất của cột phân đoạn. Xúc tác đã làm việc được cho qua vùng tách hơi (còn gọi là bộ phận rửa xúc tác) bằng cách thổi hơi nước vào.



5

8

9

Xúc tác mới

Hình 1.3. Sơ đồ công nghệ cracking xúc tác với lớp xúc tác tầng sôi (FCC) và phân tách các phân đoạn sản phẩm.

- 1- Bồn nguyên liệu; 2 – Dòng HCO tuần hoàn; 3 – Dòng chặn đáy;
- 4 – Lò gia nhiệt; 5 - Thiết bị phản ứng; 6 – Dòng xúc tác đã tái sinh; 7 – Dòng sản phẩm hơi;
- 8 – Dòng xúc tác cốc hóa; 9 - Thiết bị tái sinh xúc tác; 10 - Buồng lắng bụi xúc tác; 11 - Thiết bị tận dụng nhiệt; 12 - Lọc điện;
- 13 - Cột chưng cất phân đoạn; 14 - Thiết bị tách.

6

Xúc tác già hóa

Xúc tác có chứa cốc (8) được chuyển qua van điều khiển và khống chế bởi bộ kiểm tra mức xúc tác trong lò phản ứng và sau đó đi vào lò tái sinh. Mục đích chính của tái sinh là đốt cháy lớp cốc bám trên xúc tác bằng oxy của không khí. Xúc tác đã tái sinh được chuyển vào ống phản ứng đứng sau khi đã được đuổi sạch khí qua một van lá mà sự hoạt động của van này được khống chế, điều khiển tự động bởi bộ phận điều chỉnh nhiệt độ của reactor, rồi sau đó xúc tác được trộn với nguyên liệu racking và hoàn thành một chu trình.. Đồng thời người ta tháo xúc tác bẩn, già hóa ra và bổ sung xúc tác mới để đảm bảo độ hoạt tính ổn định của xúc tác theo thời gian làm việc.

Khí của quá trình cháy cốc và các hạt xúc tác chuyển động từ pha đặc vào pha loãng của đỉnh lò tái sinh, được qua 2 cấp cyclon để giữ lại các hạt xúc tác và tách khí. Sau đó, khói khí được qua buồng lắng (10) để tách tiếp bụi xúc tác rồi qua bộ phận tận dụng nhiệt (11), tiếp theo khói khí được làm sạch khỏi bụi xúc tác bằng lọc điện (12) rồi đi ra ngoài theo ống khói.

Hơi sản phẩm (7), được nạp vào cột chưng cất phân đoạn (13) để tách chia thành các sản phẩm khác nhau.. Xăng và phần nhẹ hơn được cho qua bộ phận ngưng tụ rồi vào thiết bị tách khí (14). Sau khi tách khí, ta nhận được phân đoạn C_1 , C_2 mà chúng có thể dùng làm khí nhiên liệu trong nhà máy. Phân đoạn C_3 , C_4 chứa nhiều propylen và buten được tách ra và dùng làm nguyên liệu cho nhà máy ankyl hóa và sản phẩm tiếp theo là xăng đã khử butan. Từ cột phân đoạn chính ta còn nhận được các phân đoạn sản phẩm như naphta nặng, LCO, và HCO. Phần HCO có thể cho tuần hoàn lại thiết bị phản ứng (4), và cuối cùng là phân đoạn dầu cặn đã được làm sạch khỏi bùn xúc tác. Một phần sản phẩm đỉnh của thiết bị tách bùn xúc tác cũng được cho tuần hoàn với HCO.

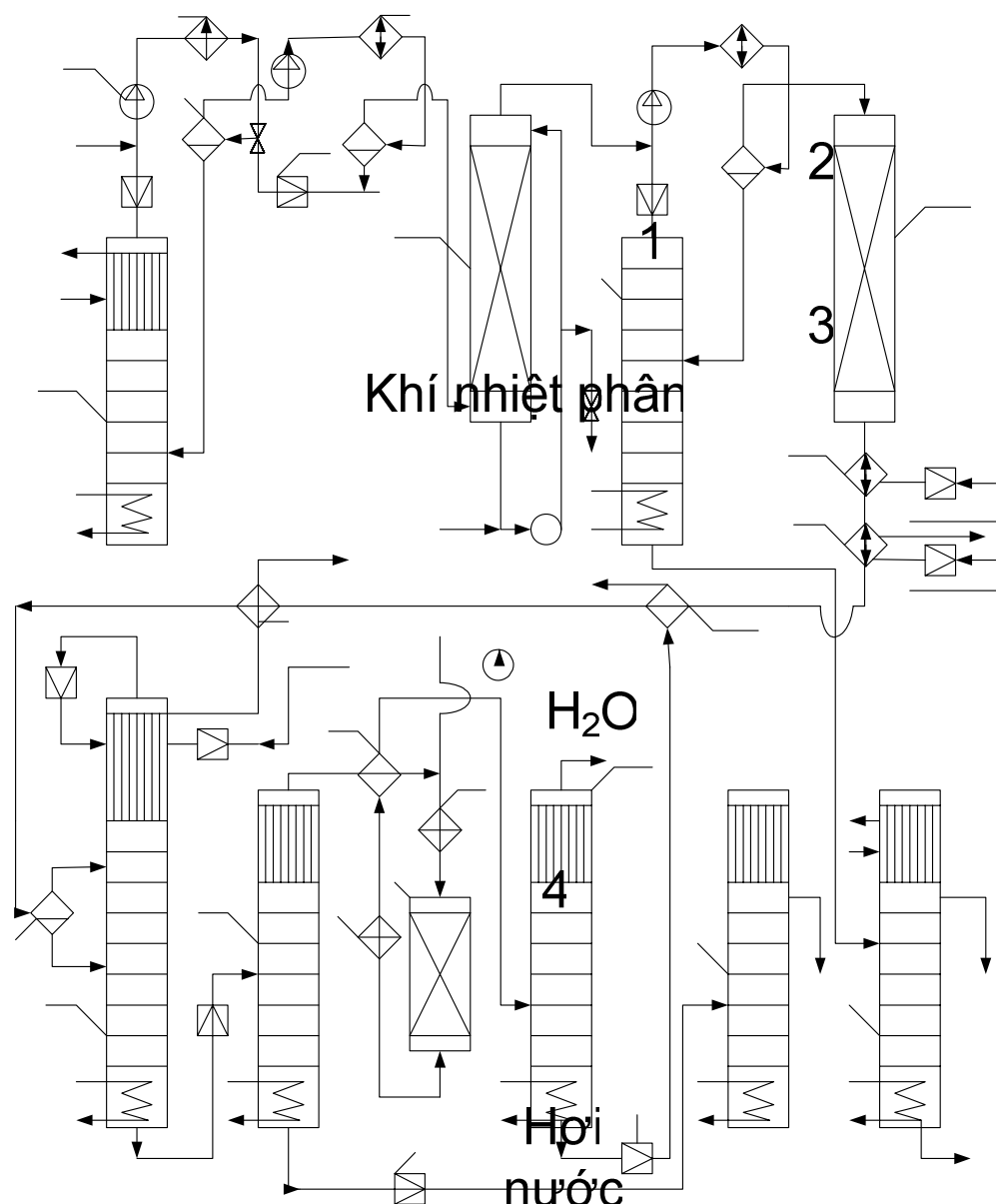
- Tách khí từ quá trình nhiệt phân

Bằng phương pháp chưng cất nhiệt độ thấp, có thể tách được metan, etan... với độ sạch tương đối cao.

Quá trình phân tách khí được thực hiện ở áp suất 3MPa - 4MPa. Để tách phân đoạn metan, cần nhiệt độ $t^0 = -100^0C$, nhiệt độ này được thiết lập nhờ vòng làm lạnh etylen, nó làm việc chỉ khi có propylen (hoặc NH_3), vì propylen khi nén và làm lạnh có khả năng ngưng tụ và khi nén đến áp suất khác nhau có thể cho nhiệt độ từ $0^0C - 40^0C$. Ở nhiệt độ này, khí nén etylen cũng nhờ đến áp suất khác nhau mà cho nhiệt độ từ $(-60^0C) - (-100^0C)$.

Một trong những sơ đồ công nghệ phân chia khí khi nhiệt phân phân đoạn hydrocarbon lỏng được mô tả trên hình 1.4.

Khí từ thiết bị nhiệt phân được nén từ từ trong năm bậc của thiết bị nén khí tuabin (1) (trên sơ đồ chỉ có ba mức độ), sau mỗi bậc, khí được qua bộ làm lạnh (2) và bộ phân ly (3), tại đó nó được tách khỏi phần ngưng tụ (nước và những chất hữu cơ), để tách những hydrocarbon nặng nhất, người ta ngăn phần ngưng tụ bậc tiếp theo và cho quay lại bộ lọc bậc trước (trên sơ đồ chỉ có nén bậc I và II). Nhờ đó hiệu ứng chưng cất được thiết lập và trong phần ngưng sau bậc I của bộ nén khí là hydrocarbon lỏng ở điều kiện thường. Chúng được tách ra trong khí hòa tan trong tháp tách hơi (4). Phần ngưng tụ được chuyển qua phần chế biến, còn khí quay lại đường hút bậc I của bộ nén khí.



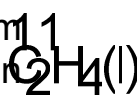
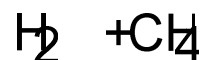
Hình 1.4. Sơ đồ công nghệ tách khí trong nhiệt phân hydrocarbon lỏng.

1 – Máy nén khí; 2, 8, 11, 18 – Sinh hàn; 3, 12 - Thiết bị tách;

4, 6 – Tháp tạo hơi nước; 5 - Thiết bị tưới; 7 - Thiết bị sấy; 13, 14, 19, 20, 21 – Tháp chưng cất phân đoạn; 15 - Thiết bị trao đổi nhiệt; 16 - Bộ phận cấp nhiệt cho hơi; 17 - Thiết bị làm sạch; 22 – Van chỉnh áp.

Sau khi nén bậc ba, khí chuyển qua làm sạch khỏi tạp chất axit. Làm sạch bằng dung dịch kiềm hồi lưu qua thiết bị lọc đệm (5). Sau đó nén khí đến áp suất 3,5 – 4 MPa. Phần ngưng tạo thành được tách ra khỏi khí và sau khi qua thiết bị phân ly của bộ nén khí bậc IV, nó chuyển qua tháp tách hơi (6). Tại đây khí hòa tan được tách ra và quay lại bộ nén khí bậc IV. Chất lỏng của tháp (6) gồm hydrocarbon $C_4 - C_5$ và để tách chúng, phần cất nhẹ cho vào tháp cất (21). Người ta còn cho vào đây phân đoạn tách được khí làm lạnh sâu.

Sau khi tách hydrocarbon cao, khí chuyển từ thiết bị sấy (7) đã chứa đầy Al_2O_3 hoặc zeolit và đến bộ phận làm lạnh sâu để tách khí.



15

Để tiết kiệm, người ta làm sạch sơ bộ khí từng bậc nhờ chất làm lạnh có độ lệch nhiệt độ khác nhau. Khí đi qua hai thiết bị làm lạnh (8) và (9) nhờ vòng propylen. Ở trong bộ thứ nhất, propylen hóa hơi khi $t^0 = -5^0\text{C}$ đến -15^0C ở áp suất cao, còn trong bộ thứ hai thì ở áp suất không khí và nhiệt độ $= -45^0\text{C}$, điều đó tiết kiệm được năng lượng khi nén chất làm lạnh. Làm lạnh tiếp trong bộ làm lạnh (10) nhờ quá trình hóa hơi phân đoạn etan thu được khí tách khí, và trong bộ làm lạnh (11) nhờ chất làm lạnh là phân đoạn metan. Vì những phân đoạn khí metan và etan thoát ra từ những bộ làm lạnh này có nhiệt độ thấp nên người ta dùng nó để làm lạnh những phần khác (trên sơ đồ có chỉ rõ). Một phần cấu tử khí ngưng tụ trong buồng làm lạnh sơ bộ. Khí được tách ra khỏi chất lỏng trong thiết bị phân ly (12), những dòng này chuyển đến những đĩa tương ứng của tháp chưng cất (13). Theo thành phần hơi và lỏng, tháp này được gọi là tháp tách metan. Nhiệm vụ của nó là tách phân đoạn metan khỏi những hydrocacbon nặng hơn được thu lại ở dưới tháp. Metan là chất khí khó hóa lỏng, ngoài ra nó được làm loãng bởi H_2 như thế càng làm giảm nhiệt độ ngưng tụ của nó. Bởi vậy, để lập lượng hồi lưu trong tháp tách metan cần phải làm lạnh thật sâu. Do đó, việc làm lạnh được thực hiện nhờ quá trình hóa hơi etylen lỏng từ vòng lạnh ở áp suất không khí và nhiệt độ $t^0 = -100^0\text{C}$. Để thay đổi từng phần quá trình làm lạnh này bằng phân đoạn metan thu được, người ta chặn đến áp suất 0,5 – 0,6 MPa và dùng nó làm lạnh phía trên của tháp.

Chất lỏng dưới tháp tách metan (13) gồm hydrocacbon $\text{C}_2 - \text{C}_4$. Mục tiêu tiếp theo là tách C_2 và C_3 được thực hiện trong tháp chưng cất (14), được gọi là tháp tách etan. Áp dụng bình thường trong tháp là 2,5 MPa, còn nhiệt độ phía trên tháp gần -10^0C . Bởi vậy, để lập lượng hồi lưu phải làm lạnh nhờ vòng lạnh propylen, (propylen hóa hơi dưới áp suất có khả năng đảm bảo nhiệt độ cần thiết do quá trình hóa hơi của nó). Phía trên tháp (14) thoát ra là hỗn hợp etylen và etan với tạp chất axetylen và khối lượng không đáng kể metan và propylen. Phân đoạn này đến bộ phận làm sạch – hydro để làm sạch khỏi axetylen. Người ta gia nhiệt nó trong bộ trao đổi nhiệt (15) nhờ nhiệt của dòng ngược và sau đó đến bộ gia nhiệt hơi (16). Sau đó, người ta thêm vào một lượng nhỏ H_2 và hydro hóa trong thiết bị làm sạch – hydro (7) trên xúc tác không đồng nhất.

Làm sạch phân đoạn đã làm sạch bằng nước trong bộ làm lạnh (18) và sau khi làm sạch cho qua bộ trao đổi nhiệt (15), tiếp tục nó được chuyển đến tháp chưng cất (19) gọi là tháp etylen. Nhiệm vụ của nó là tách etylen và etan, và đồng thời làm sạch etylen khỏi metan và những dẫn suất khí làm sạch hydro.

Tháp (19) thường làm việc ở áp suất 2,0 – 2,3MPa và nhiệt độ phía trên là -30^0C đến -35^0C . Do đó, để làm lạnh phần ngưng hồi lưu phải

nhờ quá trình hóa hơi của propylen lỏng từ vòng lạnh. H₂ cùng tạp chất metan và etylen thoát ra từ phía trên tháp, được cho quay lại giai đoạn nén khí ban đầu tương ứng. Etylen lỏng từ một trong những đĩa phía trên tháp (19) được thu lại. Đôi khi nó được giữ lại ở trạng thái lỏng và khi đó chuyển đến nơi bảo quản hoặc xitec vận chuyển. Thường nó dùng ở dạng khí và có thể yêu cầu ở những áp suất khác nhau (ví dụ: tương tự như phân đoạn etan). Phần phân đoạn etan lỏng tụ lại ở tháp (19) bị chặn lại và sử dụng độ lạnh của nó như mô tả ở trên.

Chất lỏng trong tháp tách etan (14) chuyển đến tháp tách propan (20). Trong tháp (20), dưới áp suất ~20 Mpa, phân đoạn propan, propylen được chưng cất. Người ta làm lạnh phần ngưng hồi lưu bằng nước. Người ta thu và bảo quản phân đoạn này ở dạng lỏng, nhưng tùy vào áp suất yêu cầu trong giai đoạn tổng hợp tiếp theo mà người ta ngưng và sử dụng độ lạnh của nó cho nhu cầu này hoặc khác. Phân đoạn C₄ + C₅ được thu hồi ở dưới tháp tách propan và đưa qua tách thêm thành phân đoạn buten và penten trong tháp (21).

- Cô đặc và tách phân đoạn olefin

- Phân đoạn olefin thu được khi tách khí nhiệt phân thường chứa đến 2 – 3% mentan và etan, còn nếu không làm lạnh khỏi axetylen thì có đến 1 – 2% hydrocacbon này. Trong những thiết bị hiện đại, chất lượng etylen tăng đáng kể vì để polyme hóa nó thành polyetylen cần phải đạt độ tinh khiết lớn hơn 99,9%.

- Tùy thuộc vào nguồn thu mà có thể thu được propylen và propan với tỉ lệ khác nhau. Khi tách nó từ khí cracking, hàm lượng propylen chỉ đạt 30 - 40%(v); còn khi nhiệt phân hydrocacbon lỏng, hàm lượng propylen đạt 90 - 95%(v) propylen. Những cấu tử khác là hydrocacbon C₂ 0,2 - 2,0%(v). Còn khi không làm sạch bằng hydro thì có 0,5 – 2,0%(v) metylaxetylen và propadien. Thường người ta dùng phân đoạn propylen để tổng hợp, không cần phải làm sạch thêm. Đối với các quá trình tổng hợp cần hàm lượng propylen cao hơn, tốt hơn là tiến hành cô đặc, đồng thời tách một khối lượng propan bằng chưng cất. Khi chưng cất, trong propan có cả metylaxetylen cùng propadien. người ta thu propylen có độ sạch cao (99,9%) cần thiết để sản xuất polypropylen.

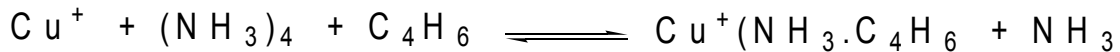
- Phân đoạn buten: Cũng tùy vào nguồn gốc thu mà có thể chia ra không chỉ theo hàm lượng tương đối của buten và butan mà còn theo tỷ lệ của những đồng phân khác nhau của chúng, bao gồm cả butadien-1,3.

Bảng 1.2. Thành phần các cấu tử của phân đoạn C₄ (% khối lượng)

Quá trình	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	Izo-C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₈	Izo-C ₄ H ₈	C ₄ H ₆
Cracking xúc tác	10 - 20	35 - 50	25 - 40	5 - 10	-
Nhiệt phân	5 - 7	1 - 3	20 - 25	30 - 35	30 - 40

Việc tách phân đoạn C₄ bằng chưng cất bình thường không thể được vì độ hóa hơi của các cấu tử trong phân đoạn rất gần nhau. Vì vậy phải dùng những phương pháp đặc biệt dựa trên cơ sở chưng cất chiết tách và quá trình hấp phụ hóa học.

Khi chế biến phân đoạn C₄ của nhiệt phân, để tách butadien-1,3, phương pháp thường dùng là hấp phụ hóa học bằng dung dịch ammoniac-acetat đồng I:



Những phức này cùng với butadien-1,3 bền hơn so với phức của olefin. Khi xử lý phân đoạn bằng dung dịch chất hấp phụ ở nhiệt độ $t = -10^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}$, nó chủ yếu là butadien-1,3. Khi gia nhiệt đến 40°C , xảy ra quá trình giải hấp những olefin nối với phần butadien-1,3. Tại $70^\circ\text{C} - 75^\circ\text{C}$, butadien-1,3 sạch được tách ra, còn dung dịch hấp thụ sau khi làm sạch sẽ quay lại thiết bị hấp phụ.

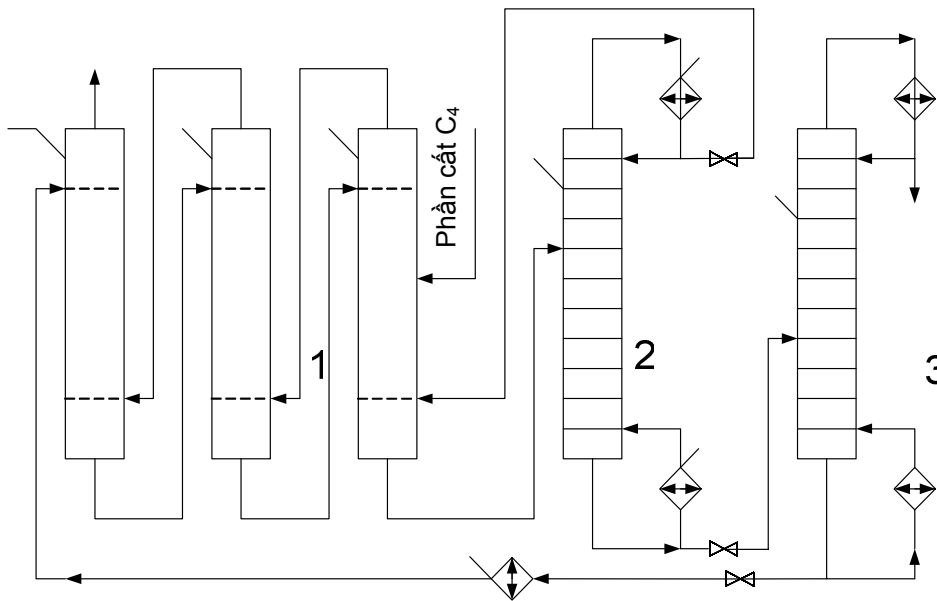
Người ta thực hiện quá trình trong tầng ngược của thiết bị cùng bộ khuấy. Mỗi thiết bị được trang bị bộ phân ly và máy bơm. Dung dịch chất hấp phụ sạch được cho vào thiết bị đầu tiên, còn phân đoạn buten thì vào thiết bị cuối, người ta thiết lập điều kiện tối ưu để hấp thụ phân đoạn hòa loãng bằng dung dịch chất hấp thụ sạch, còn người ta hấp thụ phân đoạn cô đặc bằng dung dịch bão hòa.

Trong số những thiết bị hiện đại, người ta thực hiện quá trình hấp thụ trong một số tháp chiết tách, trong đó phân đoạn lỏng và dung dịch hấp thụ chuyển động ngược chiều nhau nhờ sự chênh lệch tỷ trọng (hình 1.5).

Chất hấp thụ đã làm lạnh được cho vào phía trên thiết bị chiết tách đầu tiên (1) và chuyển động từ trên xuống qua tất cả ba thiết bị. Người ta cho phân đoạn C₄ ban đầu vào đoạn giữa bộ chiết tách thứ ba và nó được đẩy lên trên như những phân đoạn nhẹ và nó được chuyển từ thiết bị này qua thiết bị kia bằng bơm. Phân đoạn C₄ đã tách khỏi butadien -1,3 (C₄H₁₀ + C₄H₈) được lấy ra từ phần trên của bộ chiết tách (10) - bộ này đóng vai trò như bộ phân ly. Dung dịch bão hòa từ dưới bộ chiết tách (3) bơm vào tháp tách hơi (4), tại đây với nhiệt độ $t = 40^\circ\text{C}$ phần olefin được chưng cất. Bởi vì chúng chứa nhiều butadien -1,3 nên chúng quay lại hấp thụ ở phía dưới tháp (3).

Dung dịch từ dưới tháp (4) cho qua tháp tách hơi (5), tại đây nhờ quá trình gia nhiệt mà butadien-1,3 được giải hấp, còn chất hấp thụ tái sinh được làm lạnh trong bộ làm lạnh (6) và quay lại những bộ chiết tách.

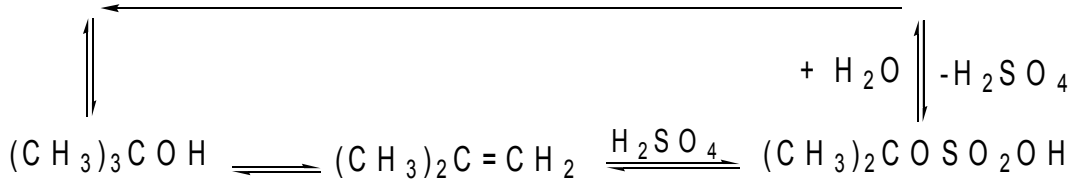
Hiện nay để tách butadien-1,3 người ta thường dùng phương pháp chưng cất chiết tách. Theo so sánh, furfurool là chất chiết tách có ưu thế hơn axetonitril và N-metyl-pirolidon. Khi có chúng, quá trình khác biệt về quá trình hóa hơi tương đối của butadien -1,3 và olefin tăng lên nhờ đó butadien-1,3 có thể lập tức tách khỏi những cấu tử khác.



Hình 1.5. Sơ đồ công nghệ tách butadien -1, 3 từ phân đoạn C₄ bằng phương pháp hấp phụ.

1, 3 - Thiết bị trích ly; 4, 5 - Thiết bị tạo hơi; 6 - Sinh hàn;
7 - Thiết bị đun nóng; 8 - Thiết bị ngưng tụ.

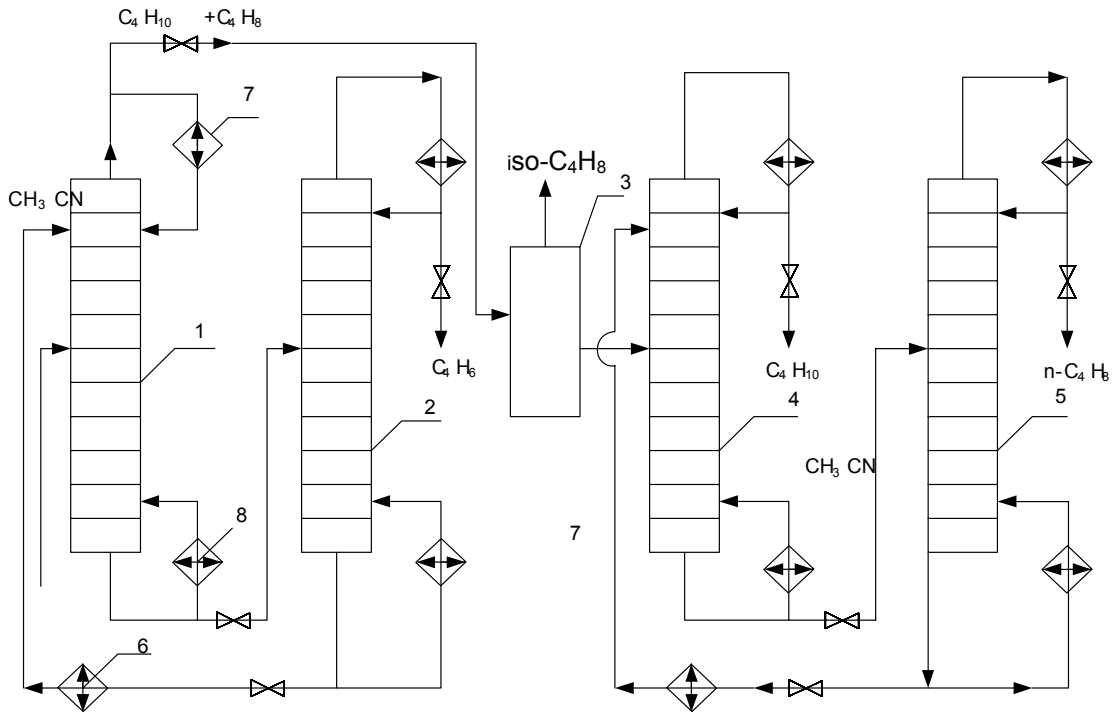
izo-buten được tách ra bằng H₂SO₄ 40% – 60% (H₂SO₄ không phản ứng với olefin khác). Khi đạt đến nhiệt độ thấp đủ để tạo thành axit tecbutyl-sulfuric và tec-butanol, chúng bị phân hủy đến khi tạo thành *izo*-buten, còn tạo ra những sản phẩm phụ là polyme *izo*-buten thấp phân tử:



Sơ đồ công nghệ tách phân đoạn C₄ của quá trình nhiệt phân hydrocarbon lỏng, bằng phương pháp chưng cất chiết tách được mô tả trên hình 1.6.

Chất hấp phụ

Phân đoạn C₄ cho vào phần giữa tháp (1), còn phần trên tháp cho axetonitril, dung dịch ở dưới tháp cho qua tháp tách hơi (2), butadien-1,3 được chưng cất và chất chiết ly được tái sinh quay lại tháp (1). Hỗn hợp hấp thụ butan và buten chuyển đến bộ phận (3) để tiến hành hấp thụ hóa học *izo*-butan, sau đó phần còn lại đến tháp chưng cất chiết tách (4). Phía trên tách được butan rồi chưng cất thêm để thu được *n*-butan và *izo*-butan riêng biệt, *n*-buten trong tháp (5) được chưng cất khỏi chất chiết ly, chất chiết ly quay lại tháp (4).



Hình 1.6. Sơ đồ công nghệ tách phân đoạn C₄ bằng phương pháp chưng cất chiết tách.

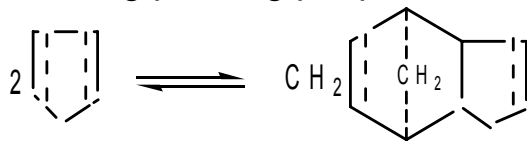
- 1, 4 - Tháp chưng cất phân đoạn; 2, 5 - Tháp tạo hơi;
- 3 - Bộ phận hấp phụ hóa học *iso*-buten; 6 - Sinh hàn;
- 7 - Thiết bị ngưng tụ; 8 - Bộ cung cấp nhiệt.

- Phân đoạn penten: có thành phần rất phức tạp, số liệu tương ứng bảng 1.3.

Bảng 1.3. Thành phần các cấu tử của phân đoạn C₅ (% khối lượng)

Hợp chất	Cracking xúc tác	Nhiệt phân	Hợp chất	Cracking xúc tác	Nhiệt phân
<i>n</i> -pentan	12	26	Xyclopent	-	1-2
<i>izo</i> -pentan	60	24	en	-	9
<i>n</i> -penten	12	12	Pentadien	-	12
<i>izo</i> -penten	16	12	<i>Izo</i> -pren	-	8-12
			Xyclopentadien		

Trong số những hợp chất này, *izo*-penten, *izo*-pren, *izo*-pentan và xyclopentadien có ý nghĩa quan trọng nhất. Để tách xyclopentadien, người ta dùng phương pháp dime hóa nó:



Người ta giữ phân đoạn penten dưới áp suất và nhiệt độ $t = 100^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$, tiến hành chưng cất phân hydrocarbon còn lại khỏi những dime có nhiệt độ sôi cao. Sau đó depolyme hóa bằng cách gia

niệt đến nhiệt độ $t = 200^{\circ}\text{C}$ thì thu được xyclopentadien. Hydrocacbon này và dime của nó là nguyên liệu chính cho hàng loạt các quá trình tổng hợp.

/zo-pren từ phân đoạn C_5 của nhiệt phân hydrocacbon lỏng được tách khi chưng cất chiết tách kết hợp với việc chưng cất từng phần những tạp chất và chưng cất nguyên liệu của phân đoạn, bởi vì hấp thụ hóa học bằng dung dịch ammoniac-đồng trong trường hợp này không hiệu quả.

1.3. Hydrocacbon thơm

Về giá trị, hydrocacbon thơm là nguyên liệu để tổng hợp hữu cơ – hóa dầu, đứng thứ 2 sau olefin. Nhiệt độ sôi của những đồng phân xylen rất gần nhau, và chúng chỉ có thể được tách từng phần bằng chưng cất thật chính xác. P-xylen và durola nóng chảy ở nhiệt độ lớn hơn đồng phân của chúng, nên thường dùng phương pháp kết tinh để tách chúng. Người ta còn dùng phương pháp này để tách naphtalen.

Sự có mặt của hệ liên hợp làm cho hydrocacbon thơm có khả năng hấp thụ cao hơn so với những hydrocacbon khác, đặc biệt với parafin và naphten. Hydrocacbon thơm có khả năng hòa tan lớn trong những chất lỏng phân cực như dietylenglycol, phenol. Trong những hydrocacbon khác, chúng tan rất ít. Chúng dễ bị hấp phụ bởi những chất hấp phụ rắn (than hoạt tính, silicagen). Những tính chất này của hydrocacbon thơm được dùng trong công nghiệp để tách chúng bằng cách chiết tách, chưng cất chiết tách và hấp phụ...

Toluen và xylen có nhiệt độ bắt cháy thấp nên độ nguy hiểm cháy của chúng rất lớn. Sự độc hại của chúng vượt trội hơn những hydrocacbon loại khác và độc tố trong máu phá hủy tuần hoàn máu tủy xương. Do đó nồng độ cho phép trong không khí tại nơi sản xuất đối với benzen là $20\text{mg}/\text{m}^3$

Hydrocacbon thơm thu được từ quá trình thơm hóa các loại khoáng sản. Cụ thể là phương pháp nhiệt phân, reforming xúc tác sản phẩm dầu mỏ, cốc hóa than đá.

1.3.1. Thơm hóa những sản phẩm dầu

Nhiệt phân: khi nhiệt phân sản phẩm dầu với mục đích thu olefin thấp phân tử, xảy ra quá trình thơm hóa những hydrocacbon mạch thẳng. Kết quả là trong sản phẩm lỏng của nhiệt phân tích tụ dần một lượng lớn hydrocacbon thơm.

Reforming xúc tác: là một trong số các quá trình quan trọng của công nghiệp chế biến dầu. Quá trình này cho phép sản xuất các cấu tử cao octan cho xăng, các hợp chất hydrocacbon thơm (BTX) cho tổng hợp hóa dầu. Ngoài ra, quá trình còn cho phép nhận được khí hydro kỹ thuật với giá rẻ nhất so với các quá trình điều chế hydro khác. Quá trình reforming xúc tác thường dùng nguyên liệu là phân đoạn xăng có trị số

octan thấp, đó là phân đoạn xăng của quá trình chưng cất trực tiếp từ dầu thô, hay từ phân đoạn xăng của cracking nhiệt, cốc hóa hay vibreking.

Có thể nói reforming xúc tác như một quá trình thơm hóa các sản phẩm dầu mỏ. Khác với quá trình cracking dùng xúc tác aluminosilicat, trong reforming người ta dùng xúc tác 2 chức năng. Quá trình chuyển hóa hóa học khi reforming xúc tác được xác định bởi 2 chức năng của xúc tác. Trên tâm axit xảy ra phản ứng đồng phân hóa parafin thành *izo*-parafin và naphten vòng 5 cạnh thành đồng đẳng cyclohexan; mặt khác trên tâm kim loại xảy ra phản ứng dehydro hóa tạo vòng no, vòng thơm.

1.3.2. Quá trình cốc hóa than đá

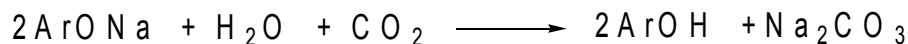
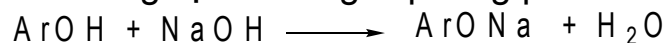
Quá trình cốc hóa bị kéo theo bởi quá trình chuyển hóa hóa học sâu phần hữu cơ của than. Cũng như trong những quá trình cắt mạch nhiệt những sản phẩm dầu mỏ, trong quá trình cốc hóa, những sản phẩm lỏng và khí được tạo thành từ than đá ít hơn từ dầu mỏ. Vì vậy, hiệu suất cốc của nó rất lớn (75 – 80%), còn sản phẩm lỏng không đáng kể (4-5%)

1.3.3. Tách và làm sạch hydrocacbon thơm

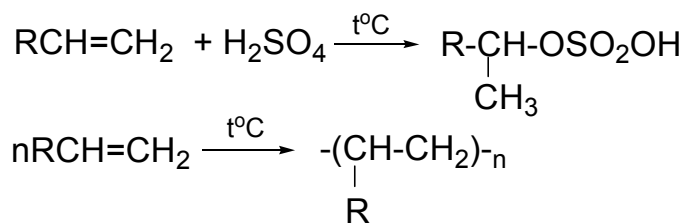
Hàm lượng của hydrocacbon thơm trong sản phẩm lỏng thu được từ những quá trình thơm hóa khác nhau dao động từ 30 – 36% (nhiệt phân và reforming xúc tác) đến 95 – 97% (ankyl hóa benzen và nhựa cốc hóa than đá). Trong chúng còn có olefin (từ 2 – 3 đến 15%), parafin và naphten. Ngoài ra, trong sản phẩm cốc hóa có một số hợp chất của oxi (phenol, cumol), bazơ piridin, hợp chất vòng không đồng nhất của lưu huỳnh (tiofen, tiotolen, tionaphten), chúng có nhiệt độ sôi gần với những hydrocacbon thơm tương ứng.

Với sản phẩm thu được từ phương pháp ankyl hóa benzen và cốc hóa than đá. Quá trình làm sạch bao gồm những giai đoạn cơ bản sau:

❖ Tách phenol bằng cách xử lý phân đoạn sản phẩm với dung dịch kiềm, rồi từ dung dịch kiềm giải phóng phenol bằng CO₂:



❖ Giai đoạn quan trọng là làm sạch hydrocacbon thơm khỏi olefin. Đối với sản phẩm thu được từ quá trình cốc hóa than đá có chứa ít olefin, người ta xử lý bằng axit sunfuric H₂SO₄ 90% – 93%. Khi đó phần olefin chuyển thành ankylsulfat và chuyển vào lớp axit và phần còn lại bị polyme hóa.

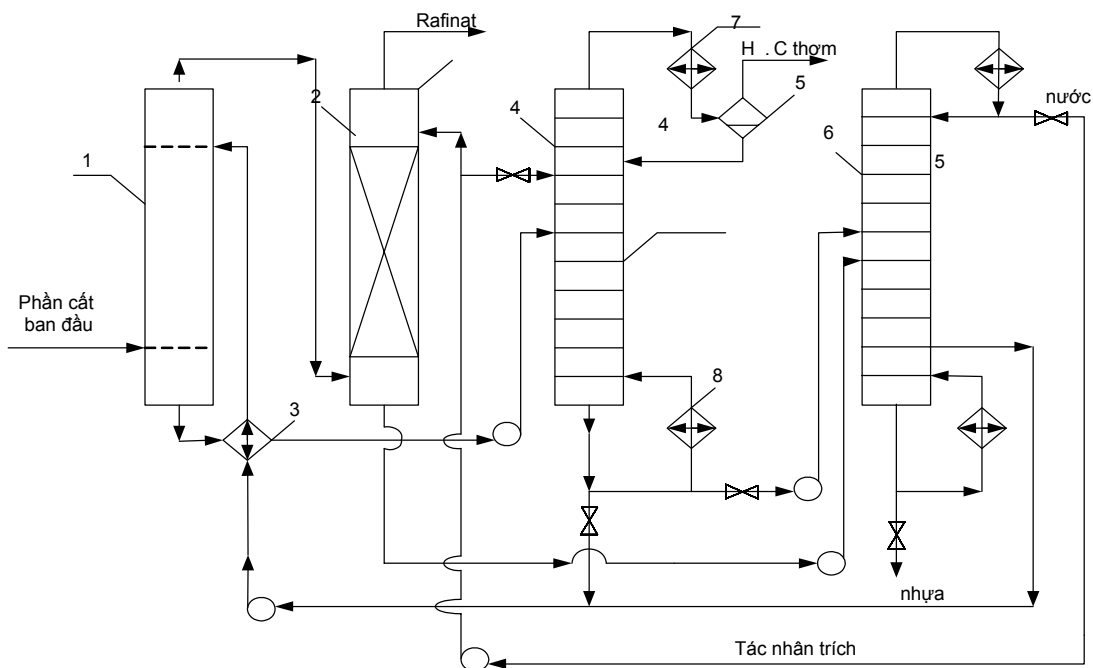


Với sản phẩm từ quá trình nhiệt phân, có chứa một lượng lớn olefin, nên việc làm sạch chúng bằng H_2SO_4 không hiệu quả. Khi đó, người ta thực hiện sự hydro hóa hỗn hợp sản phẩm trên xúc tác không ảnh hưởng đến vòng thơm.

❖ Đối với phân đoạn sản phẩm thu từ sự cốc hóa, sau khi làm sạch bằng H_2SO_4 , chúng được chưng cất để thu được sản phẩm cuối cùng. Nhưng đối với sản phẩm thu được từ nhiệt phân và reforming xúc tác, có chứa rất nhiều parafin nên chưng cất thường không thực hiện được. Lúc đó, người ta dùng chiết tách hydrocacbon thơm bằng dung môi chọn lọc (di-, tri-, và tetra etylenglycol) và để tăng độ chọn lọc, người ta thêm vào quá trình chiết tách 5% – 8% nước.

Sơ đồ tách hydrocacbon thơm bằng phương pháp tách chiết được mô tả trên hình 1.7.

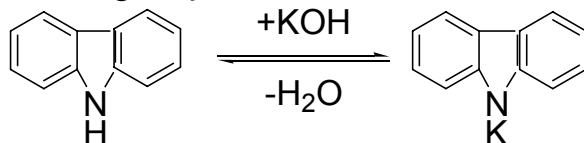
Người ta cho phân đoạn nguyên liệu ban đầu vào phần dưới tháp chiết tách (1), nó được chuyển lên trên ngược dòng với chất chiết ly từ phía trên tháp đi xuống. Phần rafinat thoát ra từ phía trên tháp có mang theo một lượng chất chiết ly, để tái sử dụng nó, người ta rửa rafinat trong bể (2) bằng nước, sau đó dùng như nhiên liệu. Chất chiết ly bão hòa từ dưới tháp (1) được đun nóng trong bộ trao đổi nhiệt (3) bằng chất chiết ly tái sinh nóng rồi chuyển đến tháp (4) để thực hiện chưng cất chiết tách hydrocacbon thơm khỏi nước. Trong thiết bị phân ly (5), nước được tách ra và nó lại quay lại tháp chưng cất (4), còn hỗn hợp hydrocacbon thơm cho vào chưng cất cuối cùng. Chất chiết ly từ dưới tháp (4), sau khi làm lạnh sẽ quay lại chiết tách, còn một phần của nó được mang đi tái sinh trong tháp (6) để chưng cất phần nước dư và làm sạch khỏi sản phẩm ngưng tụ. Mức độ tách hydrocacbon thơm bằng phương pháp này đạt đến 93 – 99%.



Hình 1.7. Sơ đồ công nghệ trích tách hydrocarbon thơm.

- 1, 4 - Tháp chưng cất phân đoạn; 2 - Tháp tưới; 3 - Bộ trao đổi nhiệt;
 5 - Thiết bị tách; 6 - Cột tái sinh tác nhân trích; 7 - Thiết bị ngưng tụ;
 8 - Bộ cấp nhiệt.

Để tách hydrocarbon thơm có vòng ngưng tụ (naphten, antraxen, phenaltren), người ta dùng phương pháp tinh thể hóa. Từ phân đoạn antraxen của nhựa than đá ($270^{\circ}\text{C} - 350^{\circ}\text{C}$), được nóng chảy cùng với kali hydroxyt và bằng thủy phân, người ta tách được một số chất cần thiết cho tổng hợp hữu cơ đó là cacbazol:



- Đặc tính các phân đoạn hydrocarbon thơm

Hydrocarbon thơm thu được từ 2 nguồn chính đó là từ than đá và từ dầu mỏ. Chúng khác nhau về hàm lượng hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh. Sản phẩm thu được từ dầu mỏ, vì ngay từ phân đoạn dầu nguyên liệu ban đầu chứa rất ít lưu huỳnh hoặc kết quả làm sạch bằng hydro tốt, nên hàm lượng S lẫn trong sản phẩm chỉ còn 0,0001 – 0,002%; còn sản phẩm từ quá trình cốc hóa than đá thì nhiều hơn đến khoảng 100 lần. Điều này có ý nghĩa quan trọng trong các quá trình có dùng xúc tác với nguyên liệu là những hợp chất thơm, nếu có hợp chất chứa lưu huỳnh thì quá trình nhiễm bẩn xảy ra nhanh hoặc phải tăng lưu lượng xúc tác. Những tạp chất khác là olefin (chỉ số brom đến 0,6g $\text{Br}_2/100\text{g}$) và parafin (độ sunfit hóa không nhỏ hơn 99%)

Benzen và toluen: tùy vào nguồn thu mà có hàm lượng từ 99,0 đến 99,9% chất cơ bản.

Phân đoạn xylene: có thể được chia theo tỷ lệ đồng phân của xylene và

hàm lượng etylbenzen, có nhiệt độ sôi gần với xylen (136,2⁰C). Tạo thành khi phân hóa nhiệt nguyên liệu. Thành phần ví dụ của phân đoạn xylen như sau:

Bảng 1.4. Thành phần các đồng phân xylen ((% khối lượng)

	<i>o</i> -xylen	<i>m</i> -xylen	<i>p</i> -xylen	Etylbenzen
Xylen từ hóa học cốc hóa	10-12	52-60	14-20	8-12
Xylen từ hóa học dầu mỏ	20-24	40-45	18-20	14-46

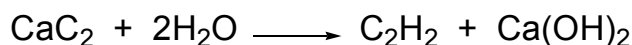
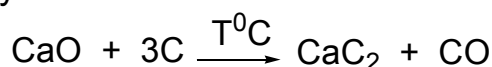
1.4. Axetylen.

Axetylen là chất khí không màu, ở dạng tinh khiết có mùi ete yếu. Nó có giới hạn nổ trong không khí lớn, độ nguy hiểm về nổ của axetylen càng gia tăng do quá trình phân hủy nó thành những chất đơn giản tỏa nhiều nhiệt. Tính quan trọng khác của axetylen là khả năng hòa tan của nó lớn hơn nhiều so với các hydrocacbon khác.

Axetylen thu được từ các quá trình chế biến khác nhau.

1.4.1. Chế biến axetylen đi từ cacbua canxi

Cacbua canxi thu được từ oxit canxi và cốc trong lò hồ quang điện. Phản ứng thu nhiệt mạnh và đòi hỏi nguồn năng lượng dự trữ lớn. Khi phân hủy cacbua canxi bằng nước theo phản ứng tỏa nhiệt, ta thu được axetylen



Từ 1kg cacbua canxi kỹ thuật có chứa tạp chất cốc, oxit canxi và những chất khác, có thể thu được 230 – 280lít axetylen. Theo lý thuyết, từ 1kg cacbua canxi sạch thì sẽ tạo thành 380lít axetylen.

Khi phân hủy cacbua canxi, cần phải tuân theo một số điều kiện để quá trình thực hiện bình thường. Phản ứng không đồng nhất, vận tốc của phản ứng phụ thuộc vào kích thước hạt cacbua. Khối phản ứng phải khuấy trộn vì trên hạt cacbua có thể tạo thành lớp ngăn cản quá trình phân hủy của cacbua và dẫn đến quá trình cháy cục bộ. Cần phải giải nhiệt cho sản phẩm đều đặn, để đảm bảo cho axetylen không bị polyme hóa và phân hủy.

Phương pháp khô

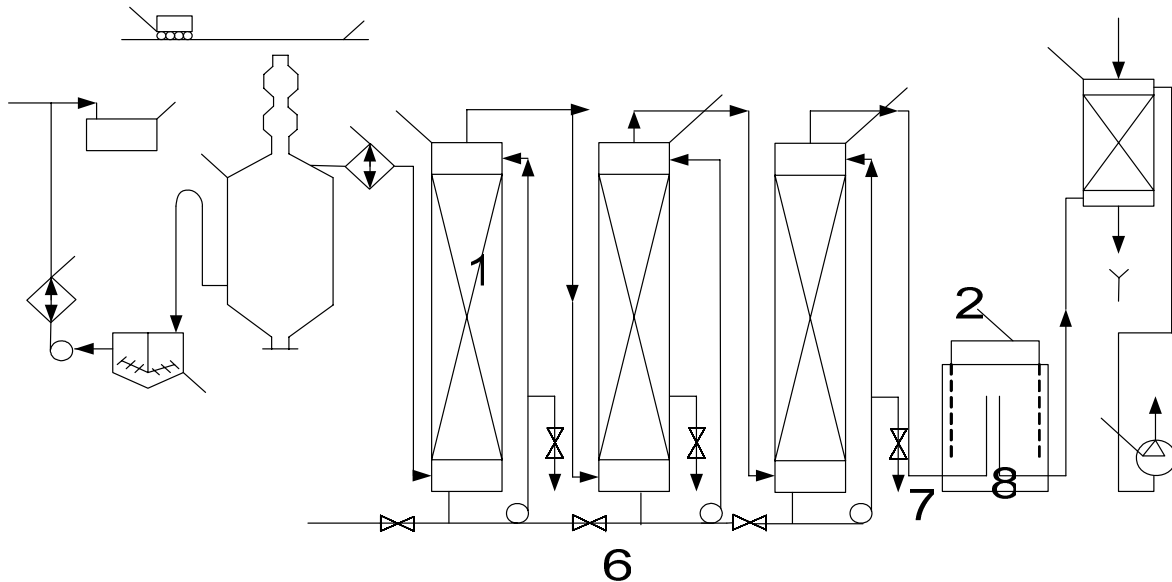
Nhiệt phản ứng được lấy ra do một khối lượng nước dư, nhờ quá trình hóa hơi của nó. Ca(OH)₂ thu được ở dạng khô và nó được dùng để chế tạo vật liệu xây dựng

Phương pháp ướt

Nhiệt phản ứng được giải phóng bằng nước dư, để đun nóng nó lên 50 – 60⁰C. Trong đó, cứ 1kg cacbua canxi cần gần 10kg nước. Như thế,

Ca(OH)_2 thu được ở dạng huyền phù trong nước, ít có lợi cho việc tận dụng tiếp theo.

Sơ đồ công nghệ điều chế axetylen từ cacbua canxi



Hình 1.8. Sơ đồ công nghệ điều chế axetylen từ cacbua canxi

1 – Toa chứa; 2 - Đường ray; 3 – Thùng cao vị; 4, 7 – Sinh hàn;
5 - Thiết bị lắng; 6 - Thiết bị sinh axetylen; 8, 10 – Tháp tưới;
11 – Thùng chứa khí ướt;
12 - Thiết bị chắn lửa, 13 - Máy nén.

CaC_2 được tải đến trong những toa chứa (1), chuyển động theo đường ray (2), rồi được đổ vào bunke của bộ tái sinh (6) loại “ướt”. Sữa vôi thu được trong bộ tái sinh khi phân hóa CaC_2 , cho qua thiết bị lắng (5), được khuấy liên tục nhờ bộ khuấy hình quạt. Bộ khuấy này chuyển phần bùn lắng đến khe máng tháo trung tâm. Bùn vôi được bơm bằng bơm đặc biệt đến những giếng lắng. Dung dịch Ca(OH)_2 trong nước, từ bể lắng (5), qua bộ làm sạch (4) và được thu hồi quay trở lại thùng cao vị (3). Tại đây, người ta thêm một lượng nước mới để bù vào lượng hao hụt. Từ thùng cao vị, nước chảy đến thiết bị tái sinh (6).

Axetylen tạo thành trong thiết bị tái sinh có nhiệt độ $50 - 60^\circ\text{C}$, nó được làm lạnh trong bộ làm lạnh (7), được tách khỏi phần ngưng và chuyển qua thiết bị lọc bậc thang (8) với dòng hồi lưu là dung dịch H_2SO_4 . Trong (8), axetylen được giải phóng khỏi phần dư ammoniac tan trong nước lúc tái sinh và lúc ngưng tụ tại bộ làm lạnh (7). Sau đó, chuyển đến thiết bị lọc (9) với dòng hồi lưu là dung dịch hipoclorua natri. Cuối cùng, chuyển đến bộ lọc kiềm (10), để làm sạch clo bị nhiễm ở tháp hipoclorua. Đối với tất cả những dung dịch hấp thu thì phần hồi lưu được thực hiện nhờ bơm ly tâm. Phần dung dịch đã sử dụng, được lấy ra khỏi hệ thống một cách định kỳ và thay dung dịch mới. Axetylen đã làm sạch được thu lại trong thùng chứa khí “ướt” (11). Từ đây, nó được chuyển đi tiêu dùng bằng thiết bị nén khí (13), sau khi qua van thủy lực

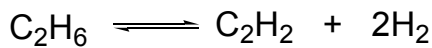
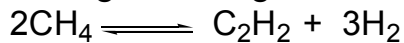
NaCl

bảo hiểm hoặc thiết bị chặn lửa (12).

So sánh những phương pháp điều chế axetylen: nhược điểm chính của phương pháp cacbua để thu được axetylen là chi phí năng lượng điện lớn cho việc thu được CaC_2 , nhiều giai đoạn chuyển hóa nhiên liệu ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$) và vốn đầu tư trong sản xuất lớn. Ưu điểm của phương pháp là thu được axetylen đậm đặc, làm sạch nó khỏi tạp chất không khó. Ngoài ra, thu cacbuacacxi dựa trên nguồn than đá dồi dào.

1.4.2. Chế biến axetylen đi từ hydrocacbon

Người ta thu được axetylen từ metan và những parafin khác theo phản ứng thuận nghịch sau:



Đây là những phản ứng thu nhiệt, cân bằng của phản ứng chuyển dịch về bên phải khi nhiệt độ $t = 1000^\circ\text{C} - 1300^\circ\text{C}$, trong thực tế $t = 1200^\circ\text{C} - 1600^\circ\text{C}$.

Chế biến axetylen theo phương pháp này tương đối phức tạp do xảy ra phản ứng phụ, chủ yếu là quá trình phân hủy axetylen thành cacbon và hydro. Phản ứng phụ xảy ra mãnh liệt và đạt cực đại tại nhiệt độ $t = 1200^\circ\text{C} - 1600^\circ\text{C}$. Nhiệt độ này, cũng chính là nhiệt độ phản ứng chính đạt cực đại.

Cũng như trong những trường hợp khác, việc điều chỉnh hiệu suất phản ứng bằng việc rút ngắn thời gian phản ứng ($t = 0.01$ giây), bằng việc giảm độ chuyển hóa của nguyên liệu xuống còn 50%.

Tùy theo cách cấp nhiệt, để thực hiện phản ứng nhiệt phân những hydrocacbon thành axetylen, người ta chia ra 4 phương pháp: nhiệt phân tái sinh, nhiệt phân đồng thể, nhiệt phân cracking điện, nhiệt phân oxy hóa.

1.5. Khí tổng hợp

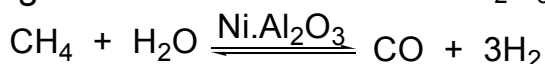
Khí tổng hợp là hỗn hợp khí gồm hydro và oxit cacbon theo các tỉ lệ thể tích khác nhau từ 1 : 1 đến 1 : 2 - 2.3.

Để sản xuất khí tổng hợp, trước tiên người ta dùng than, sau đó dùng quá trình chuyển hóa hydrocacbon, người ta thực hiện quá trình này theo 2 phương án: dùng xúc tác và dùng nhiệt.

1.5.1. Chuyển hóa hydrocacbon

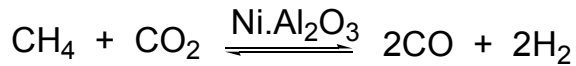
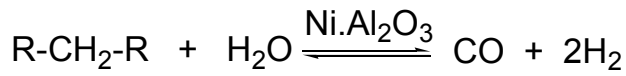
Hướng dùng xúc tác

Phản ứng chính của phương pháp này là chuyển hóa hydrocacbon bằng hơi nước trên xúc tác $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.



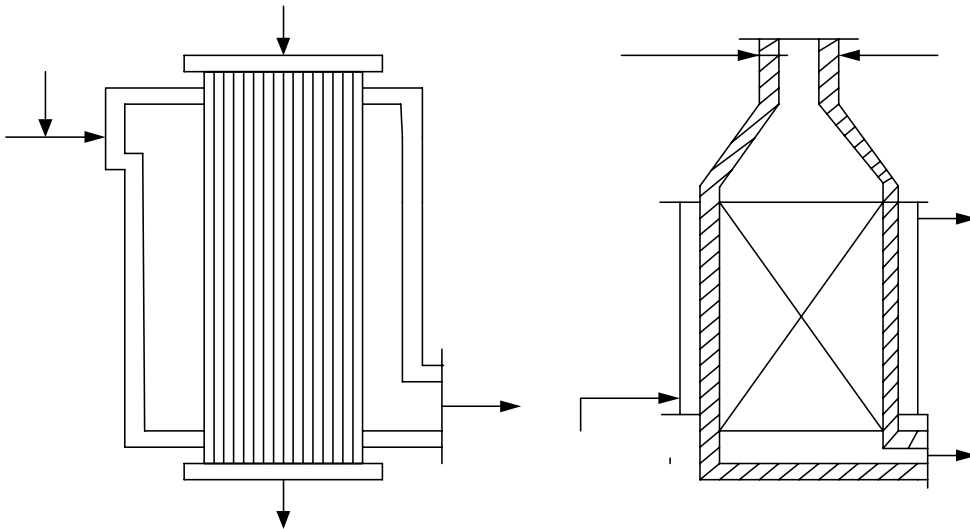
Tỉ lệ sản phẩm giữa H_2 : CO khá cao, trong khi đó để sử dụng cho

tổng hợp hữu cơ, tỉ lệ này rất nhỏ, từ 1 : 1 đến 2 - 2.3 : 1. Các tỉ lệ nhỏ này đạt được bằng cách, hoặc tiến hành chuyển hóa các hydrocarbon lỏng hoặc thêm vào hơi nước một lượng dioxit cacbon trong khi chuyển hóa



Công nghệ của quá trình gồm nhiều giai đoạn: chuẩn bị nguyên liệu, chuyển hóa, tái sinh nhiệt, làm sạch sản phẩm khỏi CO₂. Trong giai đoạn đầu, cần lưu ý xúc tác niken rất nhạy với các hợp chất chứa lưu huỳnh. Do vậy, hàm lượng lưu huỳnh phải khống chế trong giới hạn 1mgS/m³. Nếu các nguyên liệu sử dụng không đáp ứng yêu cầu này, thì phải tiến hành quá trình loại lưu huỳnh bằng xúc tác. Giai đoạn chuẩn bị nguyên liệu còn bao gồm trộn khí với hơi nước và đun nóng sơ bộ hỗn hợp phản ứng.

Các thiết bị sử dụng cho quá trình chuyển hóa hydrocarbon



Hình 1.9. Các thiết bị phản ứng sử dụng cho sự chuyển hóa xúc tác hydrocarbon
a - Lò ống; b - Lò chuyển hóa oxy

Do quá trình thu nhiệt lớn, các chuyển hóa hydrocarbon được thực hiện trong các lò ống (hình 1.9a). Nguyên liệu được đưa vào ống có chứa xúc tác dị thể và được đốt nóng bằng khí đối lưu, nhiệt độ đạt được chủ yếu bằng phương pháp bức xạ nhiệt. Nhược điểm của hệ thống này là đòi hỏi các ống phải có độ chịu nhiệt lớn, nhất là khác thể tích hữu dụng của lò tương đối thấp vì xúc tác chỉ chiếm một phần nhỏ thể tích của các ống.

KK

Để khắc phục nhược điểm trên, người ta đưa một hệ thống khác, trong đó các phản ứng thu nhiệt thực hiện đồng thời với các phản ứng tỏa nhiệt (hình 1.9b). Cụ thể là quá trình đốt cháy một phần hydrocacbon khi đưa oxy vào sẽ làm cho hiệu ứng nhiệt của toàn bộ các quá trình trở nên dương.

Các tính toán cho thấy đối với hệ thống này cần đưa hỗn hợp CH_4 và O_2 theo tỉ lệ 1,0 : 0,55 để tránh quá trình nổ xảy ra. Hơn nữa, hỗn hợp này sẽ bị làm loãng bởi hơi nước, do đó sẽ hạn chế tối đa quá trình nổ. Tỉ lệ thể tích giữa hơi nước và metan có thể thấp hơn so với trường hợp không có oxy, cụ thể là từ 1 : 1 đến 2,5 ÷ 3,0 : 1. Quá trình này được gọi là oxy hóa, nó không đòi hỏi quá trình giải nhiệt từ bên trong và có thể thực hiện trong các lò với lớp xúc tác dày đặc.

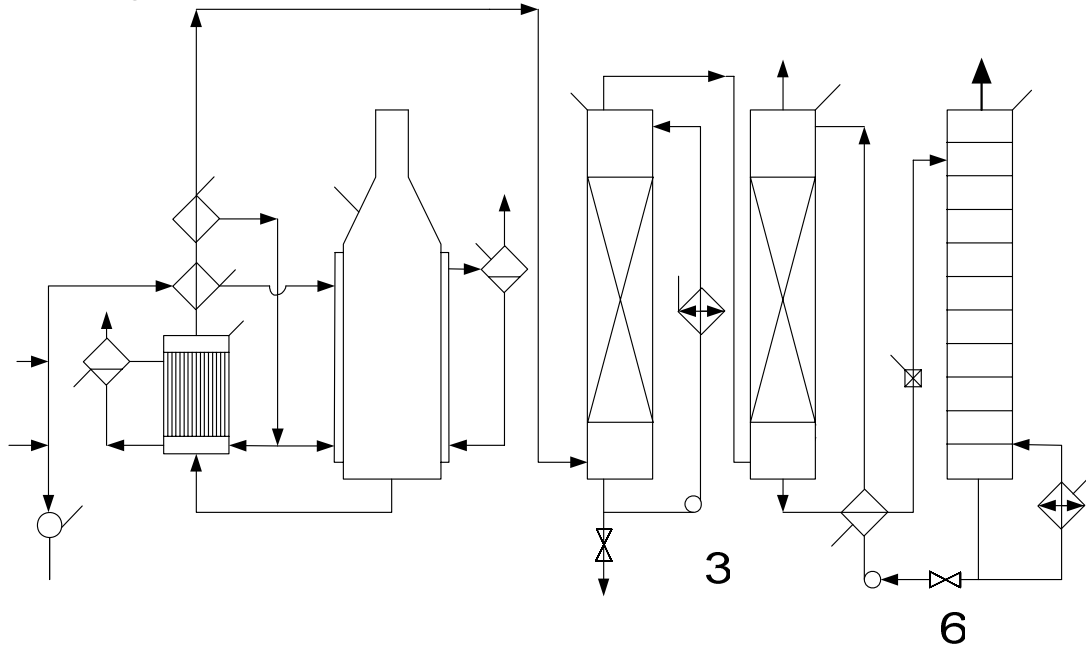
Vách lò được xây bằng gạch chịu lửa và có vỏ áo nước làm lạnh (trong vỏ áo này sẽ tiến hành tái sinh hơi nước). Ở phần trên của lò, có bộ phận trộn, và tại đây người ta sẽ đưa hỗn hợp $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ và $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ vào. Bộ phận trộn có nhiệm vụ đồng nhất hóa hỗn hợp này và tránh hiện tượng nổ hoặc bốc cháy. Quá trình đốt cháy metan xảy ra nhanh hơn quá trình chuyển hóa. Vì vậy, ở các lớp xúc tác trên cùng nhiệt độ nhanh chóng đạt đến cực đại ($1100 - 1200^\circ\text{C}$), sau đó giảm xuống còn khoảng $800 - 900^\circ\text{C}$ khi ra khỏi lò. So với hệ thống lò ống, hệ thống này có nhiều ưu điểm nổi bật, nhất là không cần trang bị các ống chịu nhiệt cao, kết cấu lò đơn giản và thể tích hữu dụng tăng đáng kể.

Trong thời gian dài, các thiết bị thường được làm việc với áp suất gần với áp suất khí quyển, và những thiết bị loại này hiện nay vẫn còn được sử dụng. Tuy nhiên, gần đây người ta đã chuyển qua các thiết bị làm việc dưới áp suất cao, khoảng 2 – 3 MPa. Mặc dù điều này làm cho cân bằng chuyển dịch về phía không mong muốn, nhưng nó vẫn chứng tỏ hàng loạt ưu thế. Trước hết, do vận tốc phản ứng tăng lên ở áp suất cao. Do vậy, có thể tăng năng suất của thiết bị, giảm kích thước của nó. Tiếp theo là có thể giảm các chi phí năng lượng và tái sinh nhiệt của các khí nóng.

Sơ đồ nguyên tắc của quá trình chuyển hóa metan (khí thiên nhiên) bằng phương pháp oxy hóa dưới áp suất cao được trình bày trên hình 1.10.

Metan nguyên liệu được làm sạch khỏi lưu huỳnh (nếu cần). Sau đó, được nén trong máy nén (1) đến 2 – 3 MPa và trộn với một lượng hơi nước và CO_2 cần thiết. Hỗn hợp này được đun nóng trong thiết bị trao đổi nhiệt (2) đến 400°C , sau đó được đưa vào thiết bị chuyển hóa (6). Tại đây, người ta cũng đưa vào hỗn hợp khí oxy và hơi nước. Thiết bị chuyển hóa được làm lạnh ở lớp vỏ áo, nhiệt tỏa ra sẽ tái sinh hơi nước với áp suất 2 – 3 MPa và hơi này được thu hồi ở thiết bị thu hồi hơi nước (5). Nhiệt của khí đi ra ($800 - 900^\circ\text{C}$), được sử dụng trong nồi hơi tái sinh hơi (4) để điều chế hơi áp suất. Từ đây, hơi nước thu được sẽ

tiếp tục được sử dụng trong quá trình chuẩn bị nguyên liệu. Quá trình làm lạnh được kết thúc trong thiết bị tưới nước (7), nước này được đối lưu trong sinh hàn (8).



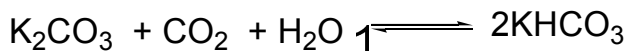
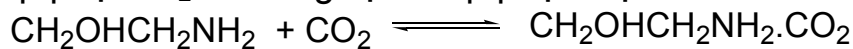
Hơi nước

Hình 1.10. Sơ đồ công nghệ oxy hóa khí thiên nhiên dưới áp suất cao
 1 - Máy nén; 2, 3, 10 - Thiết bị trao đổi nhiệt; 4 - Nồi hơi tái sinh hơi;
 5 - Thiết bị thu hồi hơi; 6 - Thiết bị phản ứng; 7 - Thiết bị tưới nước làm lạnh;
 8 - Sinh hàn; 9 - Thiết bị hấp phụ; 11 - Thiết bị giải hấp phụ; 12 - Thiết bị chỉnh áp; 13 - Thiết bị đun nóng.

5

Hỗn hợp khí thu được ở giai đoạn này có hàm lượng các chất như sau (phần trăm thể tích): 15 – 45% CO, 40 – 75% H₂, 8 – 15% CO₂, 0,5% CH₄ và 0,5 – 1% N₂ và Ar.

Sau đó là giai đoạn tách loại sản phẩm khí tổng hợp khỏi CO₂ bằng cách cho nước hấp thụ ở áp suất cao; nước có chứa monoetanamin hoặc kalicacbonat. Khi đun nóng và giảm áp suất, sẽ xảy ra quá trình giải hấp phụ CO₂ và dung dịch hấp phụ được tái sinh:



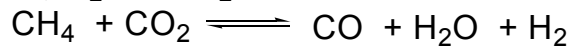
Quá trình hấp phụ CO₂ được tiến hành trong thiết bị hấp phụ (9), hỗn hợp khí thu được ở đây sẽ đưa đi sử dụng. Còn quá trình tái sinh dung dịch hấp phụ được tiến hành ở thiết bị (11).

Để thu được 1m³ hỗn hợp khí đã làm sạch khỏi CO₂, cần sử dụng 0,35 – 0,40m³ khí CH₄ thiên nhiên, 0,2m³ oxy kỹ thuật, 0,2 ÷ 0,8kg hơi nước.

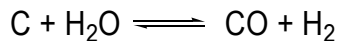
Hướng dùng nhiệt

Quá trình chuyển hóa hydrocacbon ở nhiệt độ cao (1350 – 1450°C) xảy ra không có mặt xúc tác. Bản chất của quá trình này là oxy hóa nhiệt không hoàn toàn khí metan (hoặc các phân đoạn lỏng của dầu

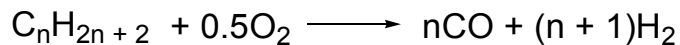
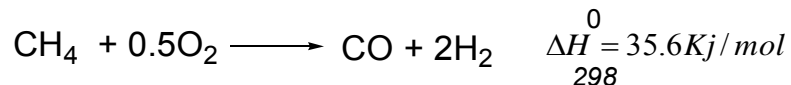
mở), trong đó phản ứng cơ bản nhất là oxy hóa CH₄ thành phần hỗn hợp CO, H₂O và H₂:



Ngoài ra còn tạo thành một lượng CO₂ do nhiệt phân các hydrocarbon C₃ và C₂ (bao gồm cả axetylen). Ở giai đoạn cuối của quá trình, sẽ chuyển hóa hydrocarbon còn lại thành CO và H₂. Ở đây, sẽ thiết lập một cân bằng giữa các oxyt cacbon, mà ở nhiệt độ cao sẽ có lợi cho việc tạo thành CO. Có thể nhận thấy, khi axetylen bị phân hủy sẽ tạo thành cacbon và cacbon này cũng sẽ bị hơi nước tác dụng để sinh ra CO:

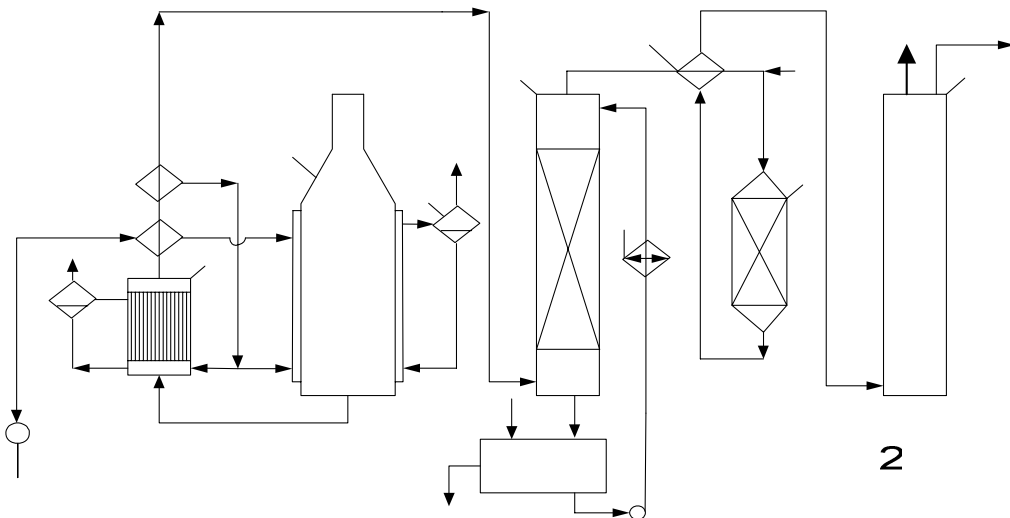


Hiệu suất tạo thành cacbon tăng đáng kể trong quá trình chuyển hóa hydrocarbon lỏng ở nhiệt độ cao. Do vậy để hạn chế nó, người ta thường thêm một lượng hơi nước vào nguyên liệu ban đầu. Như vậy, quá trình này có nhiều điểm giống với quá trình nhiệt phân oxy hóa metan thành axetylen, chỉ khác là thời gian lưu ở nhiệt độ phản ứng tăng lên (khoảng 1 giây, so với 0,001 – 0,01 giây). Phương trình tổng cộng của các phản ứng chuyển hóa metan và hydrocarbon lỏng ở nhiệt độ cao như sau:



Như vậy tỷ lệ H₂ và CO phụ thuộc vào nguyên liệu ban đầu, có thể thay đổi được từ 2 : 1 đến 1 : 1. Ngoài ra, khí còn chứa 2 – 3% (thể tích) CO₂, 0,3 – 0,5% CH₄ và nhỏ hơn hoặc bằng 1% N₂ và Ar.

Quá trình chuyển hóa hydrocarbon ở nhiệt độ cao được thực hiện ở áp suất từ 2 – 3MPa đến 10 – 14MPa. Thiết bị phản ứng cho quá trình này hoàn toàn tương tự như trên H.1.8b, chỉ khác là trong đó không có xúc tác và các vỉ chứa xúc tác. Đây là thiết bị loại rỗng sử dụng trong các trường hợp áp suất cao. Thiết bị có bộ phận cách nhiệt bên trong và có vỏ áo nước bên ngoài, đồng thời được trang bị bộ phận trộn hydrocarbon và oxy đảm bảo quá trình đồng nhất hóa hỗn hợp tránh hiện tượng nổ. Ưu điểm của quá trình này là cho phép khả năng phản ứng đơn giản, không đòi hỏi chất lượng cao của nguyên liệu. Những ưu điểm này cho phép khả năng ứng dụng rộng rãi của các quá trình chuyển hóa nhiệt độ cao, đặc biệt đối với các hydrocarbon lỏng (ngay cả đối với mazut và dầu thô).



Hình 1.11. Sơ đồ công nghệ chuyển hóa nhiệt độ cao của mazut

1 - Thiết bị nhiệt; 2 - Thiết bị phản ứng; 3 - Thiết bị thu hồi bụi than;

4 - Thiết bị lắng; 5 - Thiết bị trao đổi nhiệt; 6 - Thiết bị chuyển hóa oxit cacbon; 7 - Khối làm

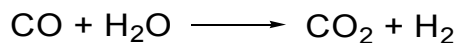
sạch sản phẩm khỏi CO₂; 8 - Sinh hàn.

Sơ đồ công nghệ chuyển hóa mazut được biểu diễn trên hình 1.11.

Mazut dưới áp suất 2 – 3Mpa, được đun nóng đến 500 – 800⁰C trong thiết bị (1) nhờ sử dụng nhiệt của các khí đã chuyển hóa. Thiết bị này bao gồm bộ phận trao đổi nhiệt và nồi hơi (giống như trên hình 1.8).

Mazut sau khi đốt nóng, được đưa vào bộ phận trộn của thiết bị chuyển hóa (2), người ta cũng đưa vào đây hỗn hợp oxy với hơi nước. Tại vỏ áo của thiết bị này, sẽ tái sinh hơi nước có áp suất của áp suất hơi nước ban đầu. Khí nóng đi ra từ thiết bị chuyển hóa, được đưa trở lại thiết bị nhiệt (1) nhằm tận dụng nhiệt của chúng. Tiếp theo là quá trình tách muội than bằng cách phun nước ở thiết bị (3). Nước cùng với muội than sẽ chảy xuống thiết bị lắng (4). Tại đây, người ta thêm vào phân đoạn nhẹ dầu mỡ có khả năng kết tụ và tách muội than từ nước.

Sau khi tách muội than, khí được đưa đi tách khỏi CO₂ theo các phương pháp đã nêu ở phần trên. Trong nhiều trường hợp cần thiết phải thay đổi tỉ lệ H₂ : CO trong sản phẩm khí theo chiều hướng tăng hàm lượng H₂. Công việc này có thể thực hiện trong khối chuyển hóa oxyt cacbon theo trình tự sau: khí được đốt nóng trong thiết bị trao đổi nhiệt (5) đến 400⁰C, sau đó cho thêm một lượng hơi cần thiết và chuyển vào trộn ở thiết bị chuyển hóa (6). Tại đây, trên lớp xúc tác liên tục (oxyt sắt, crôm và magie) sẽ xảy ra quá trình chuyển hóa một phần oxyt cacbon:



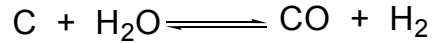
Hỗn hợp khí thu được ở đây sẽ có tỉ lệ H₂ : CO cần thiết và tiếp tục được đi qua thiết bị trao đổi nhiệt (5), sau đó được làm sạch khỏi CO₂ trong khối (7) và mang đi sử dụng.

Để điều chế 1000m³ hỗn hợp CO + H₂ cần 250kg mazut (hoặc 380m³

khí thiên nhiên), 250 – 270m³ oxy và 60kg hơi nước. Trong đó, tại thiết bị nhiệt sẽ tái sinh 850 – 900kg hơi áp suất cao.

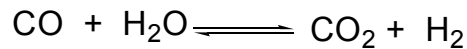
1.5.2. Điều chế khí tổng hợp bằng phương pháp khí hóa than

Điều chế khí tổng hợp từ than dựa trên quá trình tác dụng của hơi nước theo phản ứng thuận nghịch và thu nhiệt sau:



Cân bằng của phản ứng chuyển dịch về bên phải khi nhiệt độ 1000⁰C - 1100⁰C

Ngoài ra còn xảy ra quá trình chuyển hóa của oxit cacbon dưới tác dụng của hơi nước



Hiện nay quá trình khí hóa than thường tiến hành dưới áp suất cao với mục đích nâng cao năng suất thiết bị, áp suất sử dụng là 2 – 3MPa.

CHƯƠNG 2: CÁC QUÁ TRÌNH CƠ BẢN TRONG CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP HỮU CƠ

2.1. Quá trình ankylation

2.1.1. Đặc tính của quá trình ankylation

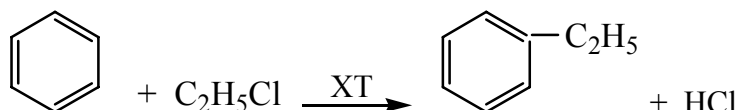
Ankylation là các quá trình đưa các nhóm ankylation vào phân tử các chất hữu cơ hoặc vô cơ. Trong thực tế quá trình ankylation các olefin nhẹ và paraffin (*iso*-butan) thành các cấu tử tốt cho xăng, ankylation benzen và đồng đẳng tạo ankylation benzen và đồng đẳng dùng để pha chế xăng và làm nguyên liệu tổng hợp hữu cơ hóa dầu. Ngoài ra, người ta còn đưa nhóm ankylation vào hợp chất mercaptan, sunfit, amin, các hợp chất chứa liên kết ether và quá trình ankylation còn là giai đoạn trung gian trong sản xuất các monome và các chất tẩy rửa.

2.1.2. Phân loại phản ứng

Dựa trên liên kết được hình thành

Ankylation theo nguyên tử cacbon (C-ankylation):

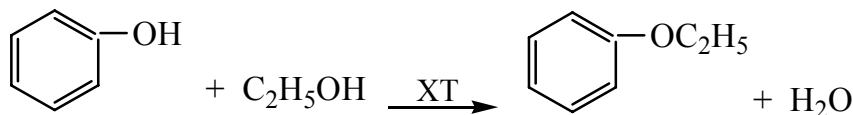
Thế nguyên tử H nối với cacbon bằng nhóm ankylation.



Các paraffin và hydrocacbon thơm tham gia phản ứng này.

Ankylation theo nguyên tử oxy và lưu huỳnh (O, S - alkylation):

Phản ứng dẫn đến sự tạo thành liên kết giữa nhóm ankylation và nguyên tử lưu huỳnh hoặc oxy.

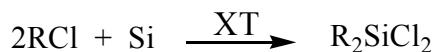


Ankylation theo nguyên tử nitơ:

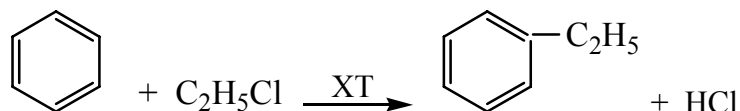
Phản ứng thế các nguyên tử H trong amoniac hoặc trong amin bằng các nhóm ankylation, đây là phương pháp tổng hợp amin.



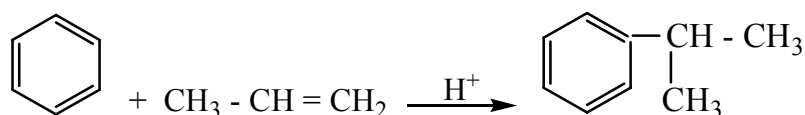
Ngoài ra còn có các quá trình ankyl hóa theo nguyên tử khác (Si,Pb, Al - ankyl hóa)



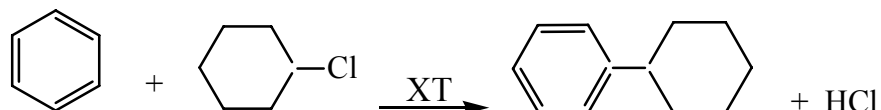
Dựa trên cấu tạo của nhóm ankyl trong sản phẩm được tạo thành
Ankyl hóa mạch thẳng



Ankyl hóa mạch nhánh



Ankyl hóa mạch vòng



Một sự phân loại khác là dựa trên sự khác biệt về cấu tạo của nhóm ankyl sau khi đưa vào phân tử hữu cơ hoặc vô cơ. Nổi bật trong phần này là quá trình đưa nhóm vinyl vào với tác nhân chủ yếu là axetylen.

2.1.3. Các tác nhân ankyl hóa và xúc tác

Tác nhân thể chia làm 3 nhóm sau:

- Các hợp chất không no
- Dẫn suất clo
- Rượu, ete, este, oxytetylen

Xúc tác có thể chia thành những nhóm chính sau:

- AlCl_3
- H_2SO_4
- HF

Khi ankyl hóa benzen bằng olefin có thể dùng xúc tác khác như nhựa trao đổi ion hay zeolit.

H_2SO_4 (94 – 96%(kl)). Nếu nồng độ cao, tính oxy hóa mạnh, tạo

nhựa, SO_2 , SO_3 và nước giảm hiệu suất ankyllat, nếu nồng độ axit thấp, sẽ xúc tiến cho quá trình polyme hóa, dễ tạo thành các ankyl sunfit tương ứng và khi đốt nóng chúng dễ phân rã tạo thành các hợp chất gây ăn mòn thiết bị, làm loãng nhanh axit sunfuric. Axit sau khi phản ứng được tái sinh bằng cách phân hủy nhiệt và cho thêm chất kích hoạt đặc biệt.

HF (>87%(kl)), hạn chế vì trong quá trình sinh ra phản ứng polyme hóa và nước làm giảm nồng độ HF, tuy nhiên mức độ tiêu hao HF ít hơn H_2SO_4

HF rắn và được dị thể hóa, thao tác an toàn hơn và môi trường sạch hơn (độ hoạt tính tương đương HF(l)), dễ tách sản phẩm ankyllat vì đã dị thể hóa xúc tác.

Xúc tác AlCl_3

Zeolit có rất nhiều ưu điểm thúc đẩy quá trình nghiên cứu ứng dụng xúc tác zeolit trong tương lai cho quá trình ankyl hóa. Khi dùng xúc tác này, điều kiện công nghệ cao hơn (P,T) nhưng ít sản phẩm phụ, dễ tách xúc tác và sản phẩm sạch hơn.

2.1.4. Đặc tính năng lượng của các phản ứng ankyl hóa cơ bản


Các đặc tính năng lượng phụ thuộc vào tác nhân ankyl hóa và dạng liên kết bị phá vỡ trong chất ankyl hóa. Một số thông số năng lượng trong quá trình ankyl hóa được trình bày ở bảng 2.1.

So sánh các số liệu ở bảng 2.1 có thể thấy, khi sử dụng một loại tác nhân ankyl hóa, hiệu ứng nhiệt khi ankyl hóa theo các nguyên tử khác nhau sẽ giảm theo dãy $C_{ar} > C_{\alpha} > N > O$ và đối với các tác nhân ankyl hóa cũng thay đổi theo dãy sau: $\text{RCl} < \text{ROH} < \text{RCH}=\text{CH}_2 < \text{Oxit etylen} \leq \text{acetylen}$.

Hiệu ứng nhiệt đặc biệt lớn khi có sự tham gia của etylen oxit và acetylen, xuất phát từ sức căng nội tại của vòng 3 cạnh và sự hấp thu

nhệt cao của các hợp chất với liên kết ba.

Bảng 2.1. Đặc tính năng lượng của các phản ứng ankyli hóa cơ bản

Tác nhân ankyli hóa	Liên kết bị phá vỡ	$-\Delta H_{298}^0$, KJ/mol
RCH=CH ₂	C _α -H	84 – 100
	C _{aromatic} – H	96 – 104
	O – H	50 – 63
RCI	C _{aromatic} – H	34 – 42
	O – H	=0
	N – H	0 – 25
ROH	O – H	0 – 21
	N – H	21 – 42
	O – H	88 – 104
CH≡CH	O - H	100 - 117

2.1.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình ankyli hóa

Trong số các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình ankyli hóa, phải kể đến các yếu tố về nồng độ của chất tham gia phản ứng, nhiệt độ, áp suất. Nồng độ các chất tham gia phản ứng có tác dụng lớn đến quá trình ankyli hóa, sử dụng thừa tác nhân ankyli hóa thường cũng làm tăng hiệu suất của quá trình này.

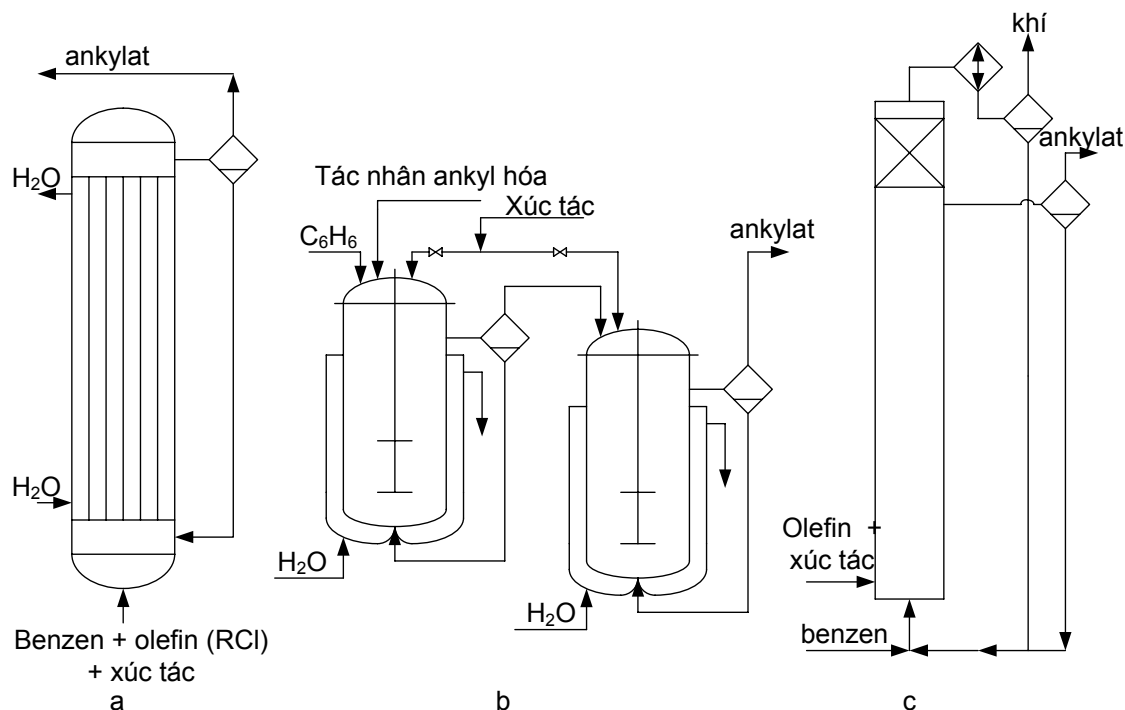
Đa số các phản ứng ankyli hóa là phản ứng tỏa nhiệt, và nhiệt độ phản ứng **càng tăng lên thì tốc độ phản ứng càng giảm**. Tác nhân ankyli hóa là các ancol thì phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ cao hơn so với dùng tác nhân ankyli hóa là dẫn suất halogen.

Nhiệt độ phản ứng dao động trong khoảng từ nhiệt độ phòng lên đến 200⁰ C. Thực hiện phản ứng trong pha khí thì có lúc nhiệt độ lên đến

400°C.

Ankyl hóa với tác nhân là ancol hay ankyl halogenua thường phản ứng được thực hiện ở áp suất và nhiệt độ cao, có lúc đến 37 – 40atm.

2.1.6. Thiết bị dùng trong quá trình ankyl hóa hydrocacbon thơm với xúc tác $AlCl_3$



Hình 2.1. Hệ thống thiết bị phản ứng ankyl hóa hydrocacbon thơm với xúc tác $AlCl_3$
a – Thiết bị ống chùm, b – Hệ thiết bị nối tiếp, c – Thiết bị dạng tháp rỗng

Quá trình sản xuất gián đoạn được tiến hành trong thiết bị phản ứng có bộ phận khuấy và vỏ áo làm lạnh (hoặc dùng ống xoắn bên trong). Người ta đưa vào thiết bị phản ứng benzen và $AlCl_3$ hoặc phức xúc tác (10 – 20% so với thể tích hỗn hợp phản ứng), sau đó vừa khuấy vừa cho vào olefin lỏng hoặc dẫn suất clo và giữ nhiệt độ ổn định. Nếu chuyển qua sản xuất liên tục, thì trong trường hợp các tác nhân ankyl hóa lỏng có thể tiến hành theo 2 phương pháp chủ yếu sau:

Theo phương pháp đầu, người ta sử dụng thiết bị dạng ống (hình a), phần dưới thiết bị có bộ phận nhũ hóa hỗn hợp phản ứng. Các tác chất ban đầu và phức xúc tác được đưa vào phần dưới của thiết bị, còn nhũ tương tạo thành sẽ trôi lên lên phía trên theo giữa các ống (được làm

lạnh bằng nước). trong thiết bị tách, lớp hydrocacbon được tách ra khỏi lớp phức xúc tác và sau đó đưa vào xử lý. Thời gian lưu của hỗn hợp trong thiết bị phải bảo đảm để kết thúc phản ứng.

Phương pháp thứ hai là sử dụng một hệ nối tiếp gồm từ 2 đến 4 thiết bị phản ứng có gắn cánh khuấy (hình b). người ta đưa vào thiết bị phản ứng đầu tiên các tác chất ban đầu, và hỗn hợp phản ứng sau đó từ bên hông sẽ chảy qua thiết bị phản ứng tiếp theo. Giữa hai thiết bị này có một bộ phận tách sơ bộ, trong đó phức xúc tác tách ra được đưa trở lại thiết bị đầu tiên. Khi sử dụng hệ thiết bị nối tiếp sẽ tránh được hiện tượng tiêu hao xúc tác lẫn trong sản phẩm. Thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng trong hệ thiết bị nối tiếp khoảng 50 phút ở nhiệt độ 40 – 60°C, ngoài ra thời gian này còn được xác định bởi các điều kiện giải nhiệt và yêu cầu cần đạt đến cân bằng sao cho các sản phẩm monoankyl là cao nhất.

Ankyl hóa các hydrocacbon thơm bằng olefin dạng khí được tiến hành trong các thiết bị dạng tháp (hình c), phía bên trong được chống ăn mòn bằng các tấm chịu axit. Hỗn hợp lỏng được đưa vào thiết bị tới mức van trào bên hông bao gồm phức xúc tác $AlCl_3$ (20 – 40% thể tích) và hỗn hợp hydrocacbon không tan trong nó. Ở phía dưới người ta đưa vào benzen khan và phân đoạn olefin được sục qua chất lỏng có kèm theo khuấy mạnh. Hỗn hợp lỏng sẽ chảy qua van trào đi vào bộ phận tách, sau thời gian lắng tự nhiên, lớp xúc tác nặng hơn phía dưới sẽ được đưa trở lại thiết bị phản ứng, còn phần sản phẩm ankyl hóa sẽ được đưa đi xử lý tiếp.

Nhiệt của phản ứng hầu như được thoát ra bởi việc làm nóng các tác nhân và làm bốc hơi benzen. Hơi benzen cùng với khí của phản ứng được đưa qua sinh hàn, tại đây benzen sẽ ngưng tụ và sẽ quay trở lại phản ứng, còn khí sẽ đưa đi xử lý. Như vậy trong thiết bị này, chế độ

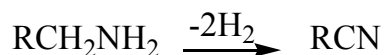
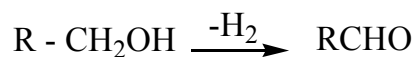
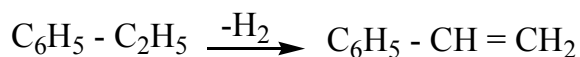
nhệt độ gần như thiết lập một các tự động và nhiệt độ sẽ phụ thuộc vào áp suất cũng như lượng khí thoát ra (hoặc phụ thuộc vào nồng độ phân đoạn olefin ban đầu).

Khi làm việc với các phân đoạn olefin loãng, thông thường phải sử dụng áp suất 0.5 – 0.6MPa, sao cho việc thu hồi benzen từ khí thoát ra dễ dàng hơn. Nhiệt độ trong thiết bị ống đặt khoảng 130 – 140⁰C, điều này sẽ làm tăng sản phẩm nhựa và giảm hoạt tính xúc tác. Do vậy nên giảm áp suất xuống còn 0.15 – 0.2MPa và nhiệt độ phản ứng phải duy trì ở 100⁰C.

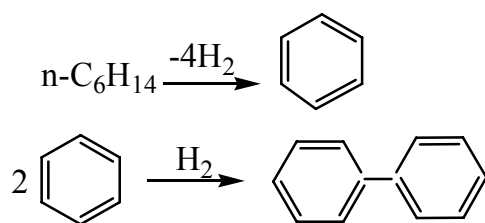
2.2. Các quá trình dehydro hoá và hydro hoá

2.2.1. Phân loại phản ứng dehydro hoá.

Phản ứng bảo toàn vị trí của các nguyên tử trong mạch phân tử ban đầu (sự dehydro hóa liên kết C-C, C-O, C-N)

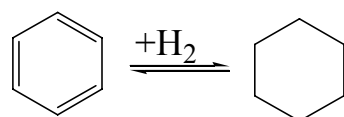


Phản ứng biến đổi vị trí của các nguyên tử trong mạch phân tử ban đầu.



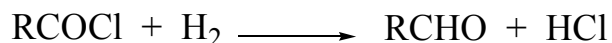
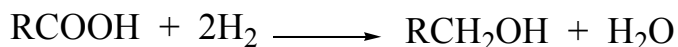
2.2.2. Phân loại phản ứng hydro hoá.

Phản ứng cộng hydro theo các liên kết không no.



Sự tác dụng của hydro kèm theo sự tách loại nước hay các chất

không chứa cacbon khác.



2.2.3. Các số liệu nhiệt động

Từ các số liệu trong bảng 2.2 cho ta thấy rằng, tất cả phản ứng hydro hóa đều là phản ứng tỏa nhiệt và tất nhiên phản ứng dehydro hóa là phản ứng thu nhiệt. Theo tính toán trên một phân tử kết hợp với hydro, hiệu ứng nhiệt sinh ra cao nhất đối với hợp chất $\text{C}\equiv\text{C}$. Đối với các hệ thơm thì giá trị của nó nhỏ hơn so với olefin, đó là do hệ thơm có cấu trúc bền vững hơn. Khi hydro hóa nhóm cacbonyl, hiệu ứng nhiệt sẽ thấp hơn so với liên kết $\text{C}=\text{C}$. trong trường hợp này, sự hydro hóa các andehit tỏa nhiệt nhiều hơn (phản ứng 4) hydro hóa các ceton (phản ứng 5). Quá trình hydro hóa các nitril (phản ứng 6) có hiệu ứng nhiệt tính trên một mol chất kết hợp với hydro gần bằng với phản ứng 1. rõ ràng các quy luật này cũng được tuân thủ đối với quá trình ngược lại là dehydro hóa. Từ hai phản ứng hydro hóa có tách loại nước (7 và 8) thì phản ứng 7 có giá trị hiệu ứng nhiệt thấp nhất, còn phản ứng 8 thì cao nhất trong tất cả các phản ứng hydro hóa đưa ra. Sự hydro hóa các mạch theo liên kết $\text{C}-\text{C}$ kèm theo sự tỏa nhiệt tương đối nhỏ.

Các quá trình dehydro – oxy hóa có hiệu ứng nhiệt phụ thuộc vào tỷ lệ giữa phản ứng dehydro hóa và oxy hóa. Do sự oxy hóa thường tỏa nhiệt, với việc đưa vào một lượng oxy dư có thể làm tăng mạnh hiệu ứng nhiệt của phản ứng tổng cộng. Đây là một trong những ưu điểm của quá trình dehydro – oxy hóa, ưu điểm này giúp loại trừ sự thu nhiệt của quá trình cần phải nung nóng thường xuyên hỗn hợp phản ứng.

Bảng 2.2. Các giá trị năng lượng của một số phản ứng hydro hóa

stt	Phản ứng	ΔH^0_{298} , KJ/mol
1	$RCH=CH_2 \xrightarrow{+H_2} RCH_2CH_3$	113 - 134
2	$CH \equiv CH \xrightarrow{+2H_2} CH_3-CH_3$	311
3	$C_6H_6 \xrightarrow{+3H_2} C_6H_{12}$	206
4	$RCHO \xrightarrow{+H_2} RCH_2OH$	67 - 83
5	$R_2CO \xrightarrow{+H_2} R_2CHOH$	58
6	$RCN \xrightarrow{+2H_2} RCH_2NH_2$	134 - 159
7	$RCOOH \xrightarrow[+H_2]{-H_2O} RCH_2OH$	38 - 42
8	$RNO_2 \xrightarrow[+3H_2]{-2H_2O} RNH_2$	439 - 472
9	$-CH_2-CH_2- \xrightarrow{+H_2} -CH_3 + -CH_3$	42 - 63

2.2.4. Ảnh hưởng của các yếu tố nhiệt động đến việc chọn lựa các điều kiện của quá trình

Trong các quá trình hydro hóa – dehydro hóa thuận nghịch, để có được các tác chất với độ chuyển hóa cao cần phải tiến hành lựa chọn các điều kiện nhằm tạo ra khả năng đạt được trạng thái cân bằng thuận lợi nhất, trạng thái cân bằng này phụ thuộc vào các yếu tố nhiệt động học.

Các quá trình dehydro hóa như đã trình bày ở phần trên, cần phải tiến hành ở điều kiện nhiệt độ tương đối cao, thay đổi từ 200⁰C đến 600 – 650⁰C. Nó phụ thuộc vào dạng tác chất ban đầu và phần lớn được xác định bằng đặc trưng nhiệt động học của phản ứng. Như sự dehydro hóa rượu và amin là các phản ứng đặc trưng đối với nhóm này thường tiến hành ở nhiệt độ 200⁰C – 400⁰C, tương tự khi điều chế các olefin, dien và aryllolefin, thì yêu cầu nhiệt độ từ 500 – 650⁰C. Điều này cho phép

tiến hành tất cả các quá trình dehydro hóa trong pha khí. Khi dehydro hóa, do sự tách loại hydro thường làm tăng thể tích khí và tất nhiên sẽ làm tăng nhiệt độ chuyển hóa nhờ áp suất thấp. Theo nguyên nhân này, đối với quá trình dehydro hóa thường chọn áp suất gần với áp suất khí quyển, còn trong một vài trường hợp, người ta tiến hành quá trình trong điều kiện chân không. Như ở 595°C , mức độ chuyển dịch cân bằng của etylbenzen thành styren với áp suất gần bằng 0.1MPa khoảng 40%, còn ở áp suất 0.01MPa thì đạt 80%. Thay vì sử dụng điều kiện chân không, người ta thấy thuận lợi hơn là pha loãng hỗn hợp phản ứng bằng hơi nước hay khí trơ trong điều kiện phản ứng, từ đó dẫn đến làm giảm áp suất hơi riêng phần của các tác chất và tăng độ chuyển hóa cân bằng. Do hydro làm dịch chuyển cân bằng về phía hydro hóa còn các khí khác thì cản trở sự tách ra của các sản phẩm chính, nên trong thực tế thường dùng hơi nước nóng nhằm giữ áp suất tổng cộng khoảng 0.1MPa.

Các quá trình hydro hóa theo số liệu nhiệt động học cho thấy có khả năng thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn và tất nhiên nhiệt độ đó phải cho phép đạt được tốc độ phản ứng yêu cầu. Trong thực tiễn sản xuất, nhiệt độ dao động từ 100 đến $350 - 400^{\circ}\text{C}$ (tùy thuộc vào hoạt tính xúc tác và khả năng phản ứng của tác chất ban đầu). Ở một số trường hợp có nhiệt độ tương đối thấp, thì có thể tiến hành phản ứng hầu như hoàn toàn ở áp suất khí quyển.. Do trong quá trình hydro hóa (tiêu thụ hydro) thường xảy ra trường hợp giảm thể tích, nên để tăng mức độ dịch chuyển cân bằng thường hay sử dụng áp suất (đặc biệt khi ở nhiệt độ cao).

Phương pháp khác để tăng mức độ dịch chuyển cân bằng là dùng lượng dư hydro so với tỷ lệ hợp thức theo phương trình phản ứng. Phương pháp này được dùng rộng rãi để hydro hóa ở pha khí. Ví dụ khi

hydro hóa benzen ở 0.1MPa, 200°C và tỷ lệ mol C₆H₆ : H₂ = 1 : 3, cho mức độ chuyển hóa cân bằng 95.7% và khi dư 10 lần hydro thì sẽ tăng đến 99.5%

2.2.5. Xúc tác và cơ chế phản ứng

Xúc tác

Các kim loại thuộc nhóm VIII và I_b cũng như hỗn hợp của chúng.

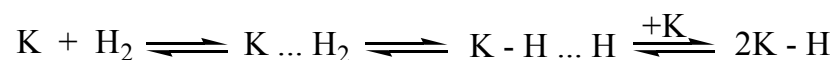
Các oxit kim loại (MgO, ZnO, Cr₂O₃, Al₂O₃).

Các chất xúc tác dạng phức (CuO.Cr₂O₃, ZnO.Cr₂O₃, CoO.MoO₃, NiO.WO₃, CoO.WO₃).

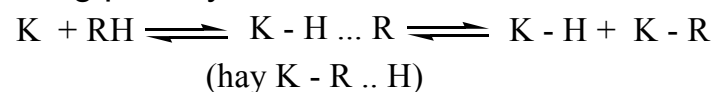
Các chất này đặc biệt là kim loại thường được phủ trên các chất mang xốp và bổ sung vào đó các chất tăng hoạt tính như oxit khác, kim loại khác, chúng được sử dụng ở những dạng khác nhau từ dạng phân tán nhỏ trong pha lỏng đến dạng vô định hình.

Cơ chế phản ứng

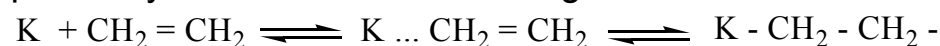
Các phản ứng này thuộc vào nhóm phản ứng đồng ly theo nguyên tắc tương tự như các phản ứng oxy hóa xúc tác dị thể. Sự hấp phụ hóa học của các tác chất lên trung tâm các trung tâm hoạt động K giữ một vai trò quan trọng, trong đó nhờ quá trình chuyển electron cùng với sự tham gia của chất xúc tác sẽ làm yếu hay cắt đứt hoàn toàn liên kết hóa học trong phân tử của chất hấp phụ. Nhiều phương pháp khác nhau cho thấy rằng: khi hydro bị hấp phụ bởi các kim loại nhờ quá trình hấp phụ vật lý sẽ làm yếu một phần liên kết và gây ra sự phân ly của phân tử



Các hydrocacbon no sẽ bị hấp phụ ở mức độ nhỏ nhưng cũng có khả năng phân ly theo liên kết C-H



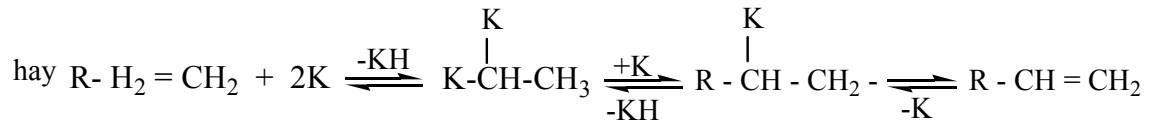
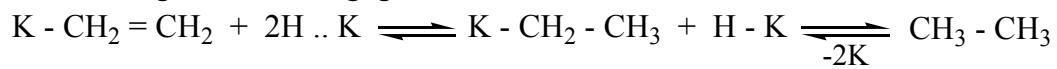
Các olefin, hợp chất thơm và phần lớn acetylen cũng như đồng đẳng của nó đều có khả năng hấp phụ cao, qua đó xảy ra sự cắt đứt một phần hay hoàn toàn liên kết không no



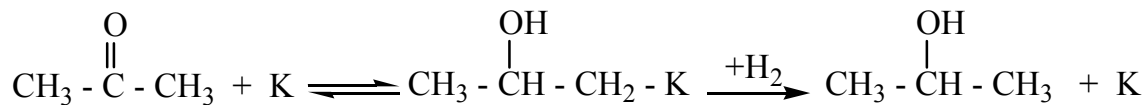
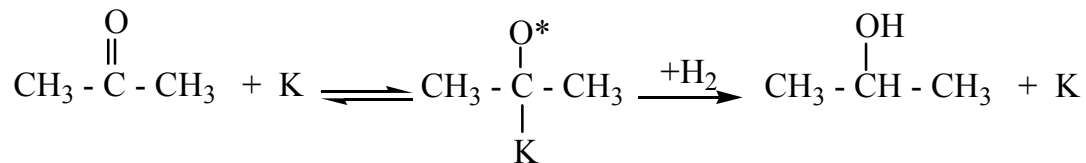
Chất xúc tác oxit cũng có khả năng tương tự nhưng khả năng cho hấp phụ hóa học hydro và hydrocacbon của chúng kém hơn các kim loại. Còn đối với hợp chất hữu cơ chứa oxi và nitơ thì hấp phụ rất tốt lên các chất xúc tác hơn là lên kim loại.

Sự tương tác tiếp tục sẽ xảy ra giữa 2 bộ phận hấp phụ hóa học nằm ở

các trung tâm hoạt động cạnh nhau ở lớp bề mặt hay giữa phần hấp phụ hóa học và hấp phụ vật lý hay phần nhô ra khỏi thể tích phân tử. Khi đó trong các quá trình cân bằng hydro hóa – dehydro hóa đều có tính thuận nghịch ở từng giai đoạn cơ sở



Phản ứng hydro hóa các hợp chất cacbonyl và dehydro hóa rượu đều có một số đặc trưng. Chúng có khả năng xảy ra theo cơ chế cacbonyl cùng với sự hấp phụ hóa học theo liên kết C-O cũng như cơ chế enol hóa hợp chất cacbonyl. Các thí nghiệm với các hợp chất đã cho thấy rằng ở nhiệt độ thấp sẽ xảy ra cơ chế đầu tiên, còn ở nhiệt độ cao thì là cơ chế 2

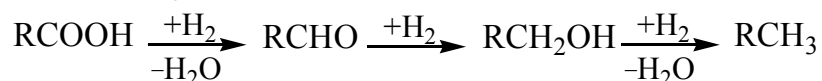


2.2.6. Tính chọn lọc của các phản ứng dehydro hóa và hydro hóa

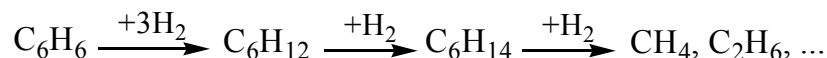
Tính chọn lọc của các phản ứng này quan trọng trong hai vấn đề sau:

Hạn chế các phản ứng sâu hơn, dẫn đến làm giảm hiệu suất của sản phẩm chính và để điều chỉnh phản ứng xảy ra theo nhóm chức xác định của tác chất. Do đó, tính chọn lọc phụ thuộc vào sự phát triển của phản ứng nối tiếp và song song.

Nhiều phản ứng hydro hóa xảy ra qua hàng loạt các giai đoạn. Như các axit cacboxylic, anđehit, ceton sẽ được khử một cách nối tiếp thành rượu và hydrocacbon, nitril thành imin, amin và hydrocacbon



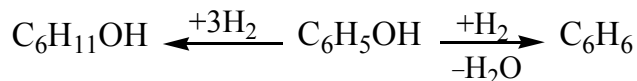
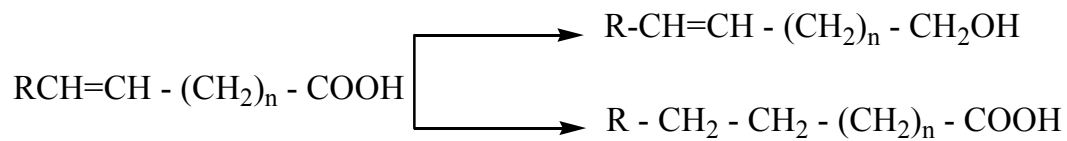
Trong quá trình phát triển tiếp tục của các phản ứng này có thể dẫn đến quá trình hydrogen hóa các hợp chất hữu cơ với sự tạo thành các sản phẩm cắt mạch không mong muốn



Trong tất cả các trường hợp này, đôi khi yêu cầu dừng phản ứng ở một giai đoạn xác định, tức là tiến hành hydro hóa một phần chất ban đầu

sau khi đã hạn chế các phản ứng kế tiếp.

Ngoài ra, trong phân tử hợp chất hữu cơ, ít khi chứa hai hay nhiều hơn các nhóm chức có khả năng hydro hóa, trong đó chỉ cần xảy ra hydro hóa một nhóm trong số chúng. Như khi hydro hóa axit không no, có thể nhận được rượu không no hay axit no, từ phenol nhận được cyclohexanol hay hydrocacbon thơm



Trong các quá trình dehydro hóa, cũng gặp các phản ứng nối tiếp và song song phụ gây ra bởi nhiệt độ cao hơn so với hydro hóa.. Ví dụ xảy ra sự cracking nguyên liệu, polyme hóa, vòng hóa và dehydro ngưng tụ dẫn đến cụ thể là tách ra các chất nhựa, keo làm khử hoạt tính xúc tác.

Đối với chất xúc tác thuộc nhóm đầu, tính lựa chọn của phản ứng sẽ phụ thuộc vào hàng loạt các yếu tố, trong số đó là khả năng phản ứng tương đối của các chất hữu cơ hay các nhóm chức riêng biệt và phụ thuộc vào khả năng hấp phụ của chúng trên bề mặt chất xúc tác. Thường cả hai yếu tố đều ảnh hưởng song song, đôi khi yếu tố đầu xảy ra trước. Ví dụ các liên kết đôi của arylolfin thường hydro hóa dễ hơn so với nhân thơm còn andehit dễ hơn so với ceton. Tuy nhiên có trường hợp là khả năng phản ứng và hấp phụ thay đổi theo chiều ngược lại. Lúc đó chất cho khả năng hấp phụ tốt nhất sẽ bị tách ra khỏi bề mặt chất xúc tác bởi tác chất khác hay sản phẩm trung gian và chỉ tạo được hydro hóa một lần.

Khả năng hấp phụ của chất xúc tác theo tương quan với các chất này các nhóm chức khác nhau là chỉ tiêu quan trọng, qua đó để xác định các thông số nhằm tăng tính lựa chọn của phản ứng. Các chất xúc tác kim loại đặc biệt là Pt, Pd, Ni không có khả năng hấp phụ với các hợp chất và các nhóm chức có cực, và trên bề mặt của chúng dễ dàng xảy ra sự hấp phụ của tác chất theo liên kết C-C. Vì vậy ceton, axit cacboxylic không no và một vài dẫn suất của hydrocacbon thơm sẽ hydro hóa trên bề mặt kim loại chủ yếu theo liên kết C-C với sự bảo toàn các nhóm có cực. Ngược lại các chất xúc tác oxit, có mạng tinh thể phân cực nên có khả năng hấp phụ đặc biệt đối với nhóm phân cực của các chất hữu cơ. Sự kết hợp nhiều nhóm chức khi hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác oxit sẽ gây bởi sự định hướng theo nhóm có cực, vì thế các andehit, ceton, axit cacboxylic không no và thơm, các hợp chất nitơ và các chất khác sẽ hydro hóa trên bề mặt chất xúc tác chủ yếu theo nhóm

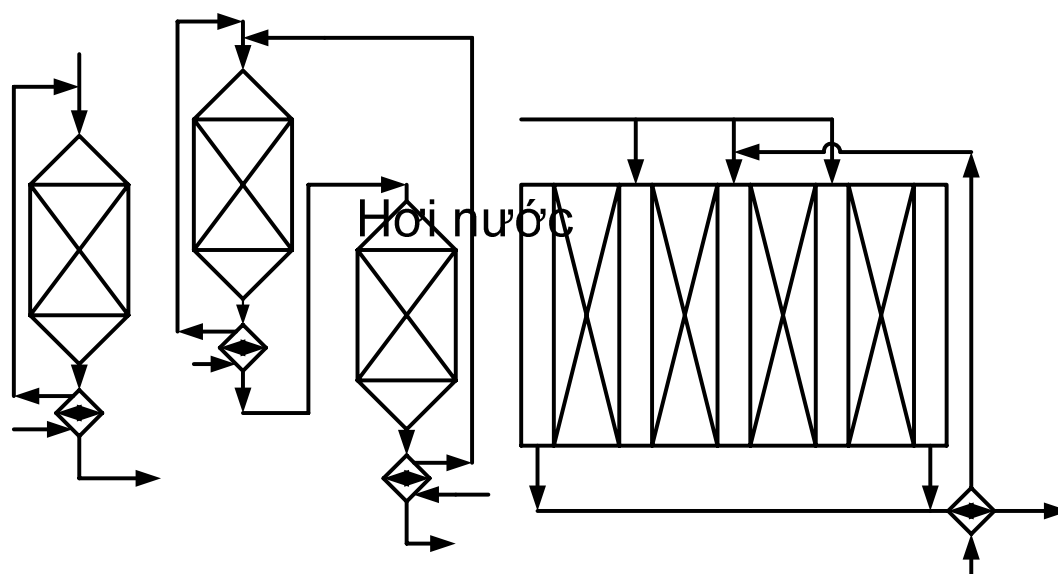
chứa chứa oxi và bảo toàn liên kết không no.

Không phụ thuộc vào việc lựa chọn chất xúc tác cũng như các điều kiện khác, nhiệt độ sẽ gây ảnh hưởng mạnh lên tính đặc hiệu của quá trình hydro hóa và dehydro hóa. Thông thường nhiệt độ càng thấp thì càng có thể tiến hành phản ứng theo các nhóm có khả năng phản ứng lớn hơn hay dừng quá trình ở một giai đoạn trung gian xác định. Ngược lại sự tăng nhiệt độ tạo khả năng cho các chuyển hóa sâu hơn. Tất nhiên các phản ứng cracking, dehydro hóa ngưng tụ và các phản ứng phụ không mong muốn khác có năng lượng hoạt hóa cao hơn so với quá trình dehydro hóa và hydro hóa. Như để cracking n-butan, năng lượng hoạt hóa khoảng 2510Kj/mol, còn để dehydro hóa nó thành n-buten thì chỉ cần 168 – 184Kj/mol, chính điều này cho thấy giảm nhiệt độ sẽ tăng tính lựa chọn cho quá trình, nhưng khi giảm nhiệt độ thì tốc độ quá trình cũng như năng suất thiết bị phản ứng cũng giảm. Vì vậy, trong thực tế có thể tìm một khoảng nhiệt độ tối ưu tương ứng với chi phí kinh tế nhỏ nhất.

Sau cùng, trong điều kiện cân bằng bền, tính lựa chọn sẽ phụ thuộc vào thời gian tiếp xúc, xác định bởi độ chuyển hóa thực tế của tác chất. Độ chuyển hóa càng gần với cân bằng thì sự phát triển của các phản ứng nối tiếp của các quá trình hydro hóa sâu, cracking hay ngưng tụ dẫn đến sự giảm tính lựa chọn càng tăng mạnh. Vì vậy đối với từng quá trình dehydro hóa và hydro hóa đều có độ chuyển hóa và thời gian tiếp xúc tối ưu. Thông thường quá trình hydro hóa tiến hành ở độ chuyển hóa cao (>90%) còn thời gian tiếp xúc trong các trường hợp khác nhau sẽ thay đổi từ %phút đến vài giờ. Ở nhiệt độ cao hơn của quá trình dehydro hóa làm phức tạp bởi tính thuận nghịch của phản ứng thì độ chuyển hóa đôi khi chỉ khoảng 40%, còn thời gian tiếp xúc nằm trong giới hạn từ %giây đến vài giây.

2.2.7. Thiết bị sử dụng cho phản ứng dehydro hóa etylbenzen.

Để dehydro hóa ankybenzen có thể thực hiện bằng các phương án khác nhau. Một trong số đó là dùng thiết bị phản ứng dạng ống được đốt nóng bằng khí đốt. Nó đạt được gần đến profil đẳng nhiệt của nhiệt độ nên cho phép nhận được độ chuyển hóa cao khi tính lựa chọn tốt. Trong thiết bị này, chi phí về kim loại và xây dựng cơ bản cao, do đó người ta chế tạo ra các thiết bị khác với lớp xúc tác liên tục, không có bề mặt trao đổi nhiệt.



Hình 2.2. Hệ thống thiết bị phản ứng dehydro hóa etylbenzen

a – Thiết bị phản ứng đơn dạng đoạn nhiệt,

b – Hệ thống gồm 2 thiết bị phản ứng với quá trình đốt nóng trung gian,

c - Thiết bị phản ứng với vài lớp xúc tác và hơi đốt nóng cho vào từng giai đoạn

Chúng làm việc ở điều kiện đẳng nhiệt và hỗn hợp phản ứng sẽ được làm nguội từ từ, trong đó hơi nước đóng vai trò tích lũy nhiệt, không cho hỗn hợp nguội nhanh. Đối với quá trình điều chế styren trong một thiết bị phản ứng đoạn nhiệt, thường độ chuyển hóa của etylbenzen đạt 40% cùng với sự thay đổi nhiệt độ từ đầu đến cuối lớp xúc tác từ 600 – 620⁰C đến 540 – 570⁰C, hằng số tốc độ theo etylbenzen lỏng 0.2 – 0.3h⁻¹. Nhược điểm của loại này là sự làm lạnh hỗn hợp tồn tại sẽ gây ra sự dịch cân bằng theo hướng không mong muốn và tùy theo đó mà gây ra sự thay đổi tốc độ và độ chuyển hóa.

Trong các thiết bị mới, người ta dùng kết cấu hệ thiết bị phản ứng gần với quá trình đẳng nhiệt và chú ý nhiều đến đặc tính của trạng thái cân bằng phản ứng. Một trong số đó (hình 2.2.b) có hai thiết bị phản ứng (hay hai lớp xúc tác) mà sau khi được làm lạnh ở thiết bị đầu, hỗn hợp sẽ qua thiết bị 2 và được đốt bằng hơi nóng đến 600 – 630⁰C.

Thiết bị biểu diễn trên hình 2.2c có 4 lớp xúc tác, trong đó lớp đầu tiên sẽ có tất cả etylbenzen tham gia nhưng chỉ có một phần hơi nước. Còn trong khoảng không giữa các lớp xúc tác sẽ đưa vào số lượng hơi bổ sung để làm tăng nhiệt độ cho hỗn hợp và trong đó sẽ xảy ra sự pha loãng hỗn hợp dẫn đến sự lệch các thông số so với trạng thái cân bằng và làm tăng tốc độ cũng như tính lựa chọn của phản ứng. Trong cơ cấu thiết bị mới này, khi giữ tính lựa chọn cao (89 – 90%) sẽ đạt được độ chuyển hóa lớn (60 – 75%) và cường độ quá trình cao (hằng số tốc độ 0.5 – 0.6h⁻¹) cũng như giảm hao phí riêng của hơi.

2.3. Quá trình halogen hóa

2.3.1. Khái niệm quá trình halogen hóa

Các phản ứng hóa học

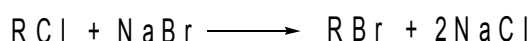
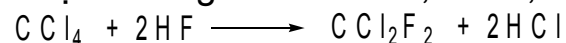
Những dẫn suất halogen thu được bằng 3 cách cơ bản: phản ứng thế, phản ứng kết hợp và phản ứng cắt mạch.

Halogen hóa thế: là sự thay thế những nguyên tử hoặc những nhóm khác bằng nguyên tử halogen. Phần lớn trong số đó là thay thế nguyên tử hydro.

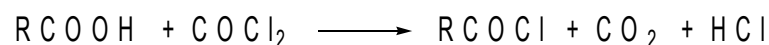
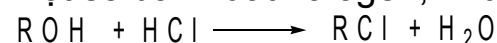


Quá trình thế có thể xảy ra trên nguyên tử cacbon bão hòa hoặc không bão hòa hoặc trong nhân thơm. Khả năng thay thế được duy trì trong những dẫn xuất khác nhau của hydro cacbon.

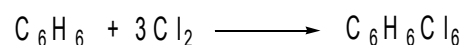
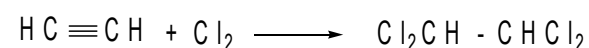
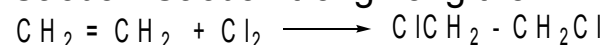
Thay một nguyên tử halogen bằng một nguyên tử khác: dùng để thu được những dẫn xuất flo, brom, iod từ những hợp chất chứa clo.



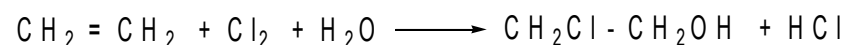
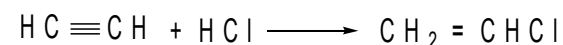
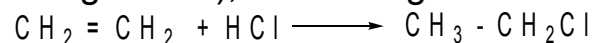
Thay những nhóm OH bằng nguyên tử halogen: được dùng để điều chế một số dẫn xuất halogen, như là floanhyrit axit.



Halogen hóa cộng: quá trình liên kết những hydro – halogen với những hợp chất chưa bão hòa có ý nghĩa thực tế rất lớn, giống như quá trình thay thế. Halogen tự do có khả năng liên kết vào nối C = C, Cacbon-Cacbon trong vòng thơm...:



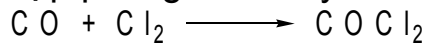
Những hydro halogen được liên kết theo nối đôi và nối ba (hydro halogen hóa), còn những olefin tham gia vào phản ứng clohydro hóa:



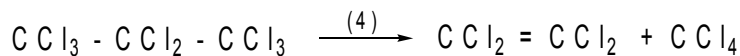
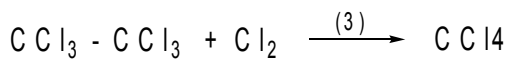
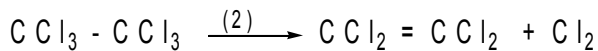
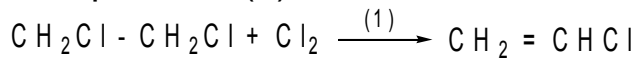
Khả năng halogen hóa kết hợp đối với những phản ứng kể trên được giữ ổn định ở nhiều hydro cacbon chưa bão hòa.

Trường hợp đặc biệt của clo hóa cộng hợp, lại là quá trình liên kết clo

vào những nguyên tử nằm ở trạng thái hóa trị thấp nhất, ví dụ như tổng hợp phosgen từ oxyt cacbon và Clo.



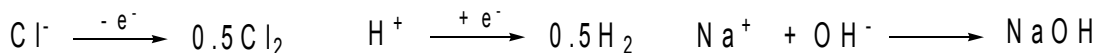
Phản ứng cắt mạch: nó có ý nghĩa quan trọng nhất. Quá trình dehydro clo hóa xảy ra rất dễ dàng (1), ngược lại với quá trình kết hợp với HCl. Do quá trình dễ dàng xảy ra khi ở nhiệt độ cao trong dẫn xuất declo. Quá trình declo hóa (2), ngược lại với quá trình kết hợp với clo, và quá trình cắt mạch theo nối C-C có thể xảy ra dưới tác dụng của clo - nhiệt phân clo (3), hoặc ở nhiệt độ cao: nhiệt phân (4).



Những tác nhân halogen hóa

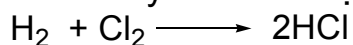
Những tác nhân halogen thường dùng nhất là halogen tự do và hydro halogen ở dạng khan nước. Tất cả chúng đều tan trong chất lỏng hữu cơ ($\text{Br}_2 > \text{Cl}_2 > \text{F}_2$ và $\text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$). Điều này rất quan trọng để thực hiện quá trình halogen hóa ở pha lỏng. Chúng có mùi gắt, tạo màng nhầy trong mắt và nếu hít thở phải những halogen tự do, thì ngoài những tác hại trên nó còn gây ngạt thở, đặc biệt nguy hiểm là F_2 và HF , chúng có khả năng ăn mòn da và mô xương.

Clo thu được bằng điện phân dung dịch NaCl (nước muối) và hydro

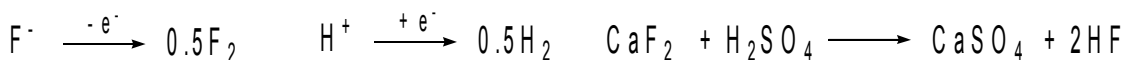


Khí clo thu được có nồng độ khoảng 92% Cl_2 , có chứa tạp N_2 , O_2 và CO_2 . Chúng có thể được tách ra bằng cách hóa lỏng clo, quá trình hóa hơi của nó sẽ cho sản phẩm sạch.

Clorua hydro thu được khi hydro và clo tác dụng ở nhiệt độ cao:



Người ta sản xuất flo bằng điện phân nóng chảy hydrodiflorit canxi. Còn florua hydro không ngậm nước được chế biến nhờ tác dụng của axit H_2SO_4 trên CaF_2 nóng chảy.



Tất cả những chất tham gia phản ứng halogen hóa đều ăn mòn thiết bị. Tác động ăn mòn của chúng đặc biệt tăng khi có ẩm. Bởi vậy, trong những quá trình clo hóa, thường dùng đồng hoặc niken làm vật liệu chế tạo thiết bị, còn khi clo hóa và brom hóa, người ta bảo vệ vỏ kim loại bằng vật liệu chì, men hoặc gốm, sứ. Ngoài ra, còn dùng cả những loại

thép chuyên dụng, grafit, thủy tinh để chế tạo những đường ống chì. Để giảm ăn mòn, người ta phải sấy những chất hữu cơ và halogen.

Kỹ thuật an toàn trong những quá trình halogen hóa

Ngoài những vấn đề chung về sự độc hại và dễ nổ của những chất ban đầu (hydrocacbon, oxyt cacbon), khi halogen hóa còn xuất hiện những điều kiện riêng về kỹ thuật an toàn lao động.

Thứ nhất: không chỉ những chất tham gia phản ứng halogen hóa mà còn cả những dẫn xuất halogen thu được có độ độc hại rất lớn. Chúng ảnh hưởng đến hệ thần kinh trung ương, gây ra những tác động ức chế hoặc mê man (clorofoc, cloral), tạo màng nhầy trong mắt và nếu hít thở chúng (benxenflorit, cloaxeton) có thể gây ngạt thở. Do đó khi halogen hóa, đòi hỏi phải có yêu cầu cao về độ kín của thiết bị và quạt thông gió cho xưởng. Tại nơi làm việc, bắt buộc phải có phương tiện cứu thương giúp đỡ đầu tiên và mặt nạ phòng độc.

Thứ hai: halogen tự do tương tự như oxy và không khí, là có thể tạo với hydrocacbon và CO những hỗn hợp nổ nguy hiểm. Quá trình đốt cháy chúng trong oxy tỏa nhiệt nhiều và ở nồng độ xác định sẽ dẫn đến nổ. Giới hạn trên và dưới của tính dễ nổ, đối với hỗn hợp của parafin thấp phân tử và olefin thấp phân tử với clo nằm trong khoảng 5 - 60% (thể tích) hydro cacbon. Do cần sự an toàn khi trộn hydrocacbon với halogen, đặc biệt là trong những phản ứng pha khí ở nhiệt độ cao, nên cần thiết phải có các thiết bị chuyên dụng. Tính nguy hiểm về nổ của trong quá trình sản xuất càng tăng vì cả những dẫn xuất halogen cũng có khả năng tạo hỗn hợp nổ nguy hiểm với không khí. Ví dụ giới hạn nổ trong hỗn hợp với không khí của CH_3Cl (7.6% ÷ 19.0%) ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (3.8% ÷ 15.4%); $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (6.2 ÷ 16.0) (% thể tích).

Khi tăng số nguyên tử halogen trong phân tử, nguy hiểm nổ của hợp chất giảm dần, *tetra*-clometan thậm chí còn được dùng để dập lửa.

2.3.2. Clo hóa chuỗi gốc

Tất cả những quá trình halogen hóa, theo cơ chế của chúng mà chia ra làm 2 nhóm: gốc chuỗi và xúc tác ion. Nhóm 1 gồm các phản ứng thay thế nguyên tử hydro trong parafin, olefin và hydrocacbon thơm, cũng như quá trình kết hợp halogen theo liên kết cacbon – cacbon trong anken, ankin và trong vòng thơm.

Cơ sở lý thuyết của quá trình

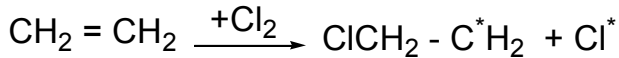
Cơ chế phản ứng

Những quá trình này liên quan tới những phản ứng chuỗi không phân nhánh, qua sự tạo thành trung gian của nguyên tử clo và của gốc tự do.

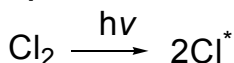
Sự hình thành chuỗi: Khi tiến hành clo hóa theo phương pháp nhiệt (clo hóa nhiệt) ở pha khí, quá trình hình thành gốc tự do đạt được nhờ sự cắt phân tử clo dưới tác động của nhiệt độ cao, cùng với sự tham gia

của thành hoặc nắp bình phản ứng, nhờ quá trình hấp thụ hóa học, mà làm giảm nhẹ sự bẻ gãy nối Cl-Cl:

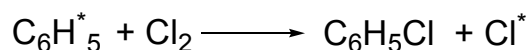
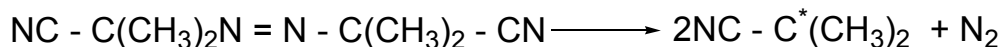
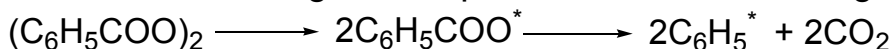
Đôi khi clo hóa nhiệt xảy ra ở nhiệt độ vừa phải (100 – 200°C), nhiệt độ này không đủ để phá vỡ liên kết Cl-Cl. Gốc tự do trong trường hợp này, được tạo thành khi tương tác qua lại của clo và những chất hữu cơ khác:



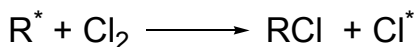
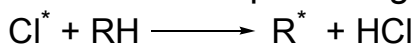
Khi clo hóa quang hóa, quá trình cắt mạch phân tử clo đạt được nhờ quá trình hấp thụ năng lượng lượng tử, ví dụ khi chiếu bằng chùm tia cực tím.



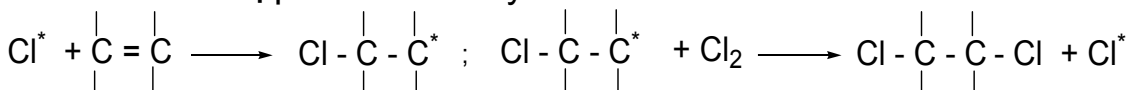
Cuối cùng, khi clo hóa hóa học, người ta thêm chất khởi đầu, nghĩa là chất có khả năng bị phân hủy thành gốc tự do ở nhiệt độ vừa phải, thường là peroxit benzoil và 2,2 – azo – bis (izobutyronitril). Gốc tự do tạo thành khi tương tác với phân tử clo nhanh chóng cho gốc clo:



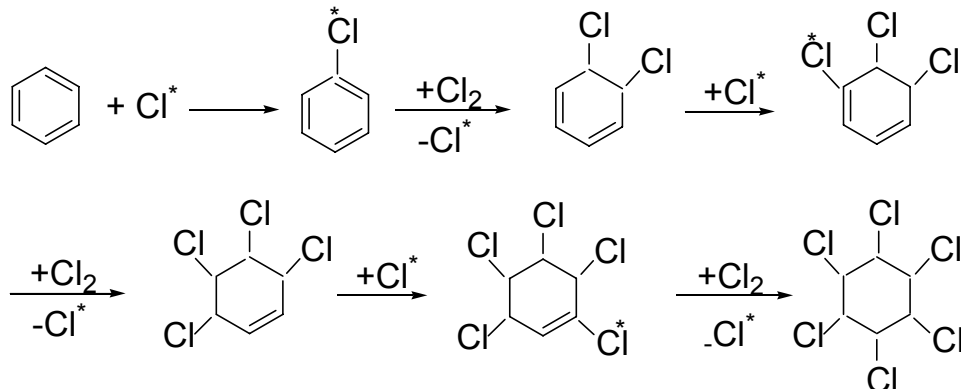
Quá trình phát triển chuỗi mạch: nó xảy ra nhờ sự hình thành của nguyên tử clo trong giai đoạn hình thành chuỗi. Khi thay thế mất xích của chuỗi từ 2 phản ứng đơn giản lặp lại:



Quá trình kết hợp với olefin xảy ra như sau:



Quá trình kết hợp phức tạp hơn theo nối $\text{C}_{\text{thom}} - \text{C}_{\text{thom}}$

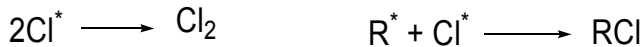
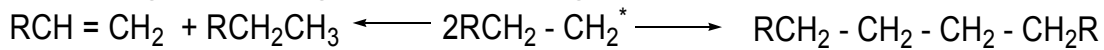


Chiều dài của chuỗi, nghĩa là số mắt xích trong đó, khi clo hóa những

chất tinh khiết có thể đạt tới mười ngàn. Khi dùng những chất kỹ thuật, chuỗi chỉ gồm khoảng mấy trăm mắt xích.

Quá trình ngắt mạch: Khi clo hóa ở pha khí, thường xảy ra quá trình đứt chuỗi trên thành hoặc nắp bình.

Đáng chú ý là những trường hợp ngắt mạch kết hợp đặc trưng cho quá trình pha lỏng. Quá trình đứt chuỗi xảy ra trên gốc hydrocacbon (clo hóa hydrocacbon), trên nguyên tử clo (clo hóa dẫn xuất clo) hoặc trong một số trường hợp bằng cách kết hợp gốc.



Cuối cùng, quá trình đứt chuỗi có thể xảy ra trong những chất ức chế khác nhau (phenol, hợp chất lưu huỳnh, oxi).

Những sản phẩm thu được

Bằng phương pháp clo hóa pha lỏng chuỗi gốc, người ta thu được nhiều sản phẩm.

Polycloetan: 1,1,2 – tricloetan Cl_2CHCH_2Cl là chất lỏng, có nhiệt độ sôi $113,9^\circ C$. Người ta thu được nó từ 1,2-dicloetan, cùng sự tạo thành sản phẩm phụ 1,1,2,2 và 1,1,1,2-tetracloetan. Nó được dùng để sản xuất monome chính là vinylidencloetana $CH_2 = CCl_2$

1,1,1-tricloetan hoặc metylcloroform CH_3CCl_3 là chất lỏng, có nhiệt độ sôi $74,1^\circ C$, thu được từ 1,1-dicloetan, với sản phẩm phụ là 1,1,2-tricloetan và tetracloetan. Nó dùng làm dung môi rất tốt và được sản xuất với khối lượng lớn. Cách khác để thu được nó là hydroclo hóa vinylidencloetana.

Pentacloetan: CCl_3CHCl_2 , chất lỏng, có nhiệt độ sôi $186,8^\circ C$, nó được tổng hợp bằng cách clo hóa 1,2-dicloetan hoặc 1,1,2,2-tetracloetan. Nó được dùng để chế biến dung môi cần thiết – tetracloetylen $CCl=CCl_2$, hexacloetan - CCl_3CCl_3 , là tinh thể (nhiệt độ bốc cháy $185,6^\circ$), thu được bằng cách clo hóa triệt để bất cứ cloetan nào. Nó được dùng để sản xuất triflo-tricloetan Cl_2CFCF_2Cl (dung môi) và đặc biệt là trifloetilen $CClF=CF_2$ (monome) và freon.

Cloparafin có rất nhiều loại với công dụng khác nhau. Cloparafin-1,3 chứa 12 – 14% clo, thu được từ phân đoạn dầu lửa hoặc phân đoạn nhẹ hơn ($C_{12} - C_{16}$) của dầu parafin, cũng như từ hỗn hợp *n*-parafin tách ra từ những phân đoạn tương ứng. Nó là monocloalkan bậc 2 với hỗn hợp đồng bậc I và dẫn xuất diclo. Người ta dùng nó để tổng hợp chất hoạt động bề mặt loại ankylaren sunfonat.

Cloparafin lỏng chứa từ 40 đến 49%, được dùng làm chất hóa dẻo (đặc biệt đối với polyvinylclorua) và chất phụ gia cho mỡ bôi trơn.

Cloparafin rắn chứa 70-72% clo, dùng làm phụ gia cho nhựa và cao su để tăng độ chống cháy cho chúng.

Dẫn xuất clo của aren: benzylclorua $C_6H_5CH_2Cl$, là chất lỏng, sôi ở

179,3⁰C. Người ta thu được bằng clo hóa toluen với sự tạo thành sản phẩm phụ là benzalclorua $C_6H_5CHCl_2$, benzotriclorua $C_6H_5CCl_3$ và clotoluen $ClC_6H_4CH_3$. Benzylclorua được ứng dụng trong các quá trình đưa nhóm benzyl vào những chất khác như điều chế benzylxenlulo, benzyl ete, benzyl ancol, benzyl amin, butyl bezyl phtalat (chất rất dẻo) và những chất khác.

P-xilendiclorua $ClCH_2C_6H_4CH_2Cl$ được sản xuất bằng clo hóa *p*-xilen và dùng để tổng hợp polyme bền nhiệt.

Hexaclo-*m* và hexaclo-*p*-xilen $Cl_3C-C_6H_4-CCl_3$ là tinh thể; người ta thu nó bằng cách clo hóa *m*- và *p*- xilen tương ứng. Nó dùng để sản xuất dicloanhidrit izo-phtalic axit [$C_6H_4(COCl)_2$] (tạo thành khi hydro hóa hexaclorit). Ngoài ra, hexaclo-*p*-xilen là dược phẩm để chữa bệnh.

1,2,3,4,5,6-hexacloxyclohexan, hoặc hexacloran $C_6H_6Cl_6$ thu được bằng cách cộng Cl_2 vào benzen với quá trình tạo thành sản phẩm phụ hepta- và octa-cloxyclohexan. Sản phẩm kỹ thuật là hỗn hợp 8 đồng phân lập thể, trong số đó chỉ có đồng phân α là có hoạt tính để làm thuốc trừ sâu (tinh thể, nóng chảy 112-113⁰C). Hàm lượng của nó trong sản phẩm kỹ thuật là 11-18%, bởi vậy người ta thực hiện tuyển tính đồng phân γ , bằng cách chiết tách để thu được sản phẩm giàu hexacloran có chứa 80-90%, đồng phân γ và được gọi là lindan (99% đồng phân γ). Những đồng phân còn lại để xử lý thành triclobenzen, bằng cách dehydroclo hóa. Hexacloran được dùng làm thuốc trừ sâu.

Điều kiện của quá trình và các dạng thiết bị phản ứng

Người ta thực hiện clo hóa pha lỏng, bằng cách làm sủi bọt clo dạng khí qua lớp chất lỏng phản ứng. Clo hòa tan trong chất lỏng và phản ứng xảy ra trong dung dịch. Trong nhiều trường hợp, môi trường lỏng chính là những tác nhân hữu cơ, với lượng dư nhiều để tránh quá trình clo hóa sâu. Sản phẩm tạo thành ngày càng tăng, tỷ trọng của hỗn hợp cũng tăng, người ta dùng tỷ trọng để kiểm tra mức độ chuyển hóa. Khi chế biến polycloparafin và hexacloxylen lỏng, thành phần pha lỏng thay đổi trong quá trình phản ứng đến khi tạo thành sản phẩm sệt hoặc nóng chảy. Cuối cùng, khi chế biến polycloparafin rắn và polyme đã clo hóa, để đồng nhất tốt hỗn hợp, người ta dùng dung môi (tetraclometan, *o*-diclobenzen).

Trong công nghiệp, người ta sử dụng tác nhân quang hóa hoặc hóa học trong giai đoạn khởi đầu. Phương pháp 2 có ưu thế là cấu trúc mạch xích, phản ứng đơn giản nhưng phải thêm chi phí chất kích hoạt đắt tiền hơn. Trong phương pháp 1 thì cấu tạo là phản ứng phức tạp hơn. Tăng vốn đầu tư và chi phí năng lượng điện, nhưng không có chi phí vào chất khởi đầu, còn những chất tổng hợp không bị bắn bởi những sản phẩm phân hủy của nó. Việc chọn phương pháp, được xác định dựa vào những yếu tố kinh tế. Ngoài tỷ lệ những chất phản ứng ban đầu, việc

chọn nhiệt độ và nồng độ chất khởi đầu hoặc cường độ chiếu sáng cũng có ý nghĩa quan trọng.

Khi clo hóa quang hóa, việc chọn nhiệt độ không giới hạn trong khoảng giới hạn nào cả, bởi vì nó hoàn toàn không ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng. Hơn nữa, nó thích hợp hơn khi làm lạnh bằng nước. Vì vậy, tổng hợp quang hóa hexacloxyclohexan thực hiện ở 40 – 60°C.

Khi dùng chất khởi đầu, việc chọn nhiệt độ được quy ước bằng vận tốc lớn nhất có thể, của quá trình phân hóa chúng. Nhiệt độ bằng 70 – 100°C đối với azo-bis *izo*-butylronitril và 100 – 120°C đối với peoxit benzoil, khi có sự liên hệ giữa nhiệt độ và nồng độ chất khởi đầu

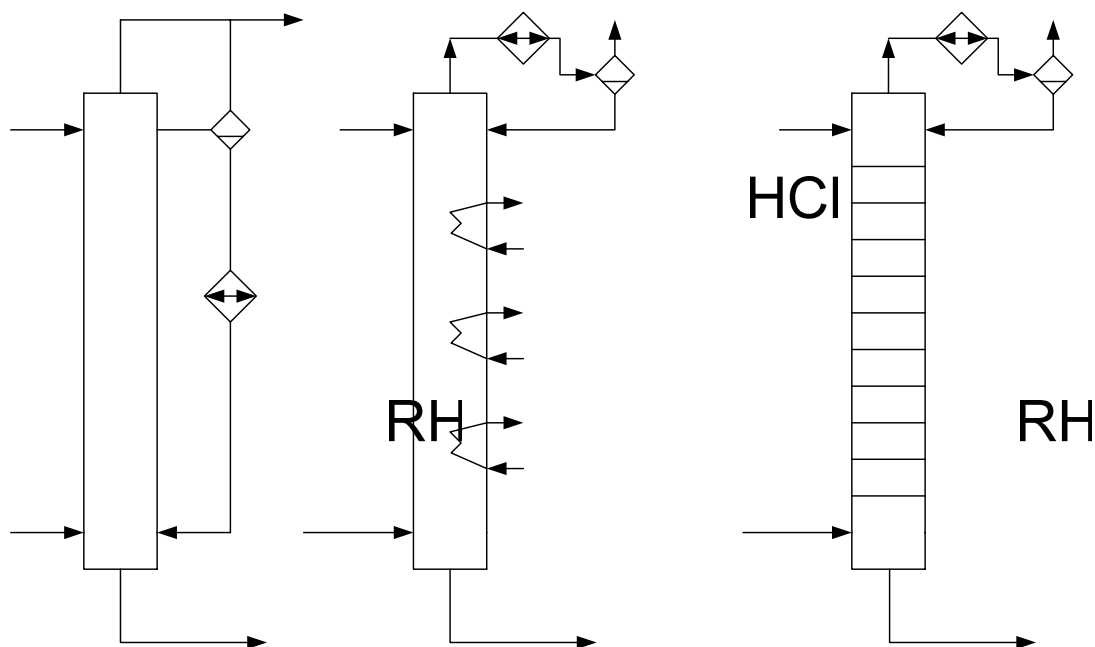
Do đó, để giảm lượng chất khởi đầu, người ta giảm nhiệt độ và nồng độ chất khởi đầu, nhưng điều này dẫn đến việc giảm vận tốc phản ứng và tăng chi phí cho giai đoạn phản ứng. Vì nó đòi hỏi sự tối ưu về điều kiện của quá trình theo tiêu chuẩn kinh tế. Lượng chất khởi đầu có thể giảm, nếu cho vào từng phần và vào từng thời điểm khác nhau (khi quá trình tuần hoàn) hoặc là theo chiều dài của thiết bị phản ứng (đối với điều kiện phản ứng liên tục), hoặc sự thay đổi nhiệt độ theo việc chi phí chất khởi đầu. Điều kể trên xảy ra với clo hóa quang hóa, khi quá trình tăng cường độ chiếu sáng và vận tốc dẫn đến việc giảm chiều dài chuỗi và tăng chi phí cho năng lượng điện. Sự tối ưu cho cả 2 trường hợp này là cường độ của quá trình không cao.

Bộ phận phản ứng (là tất cả quá trình clo hóa pha lỏng), có thể thực hiện liên tục và gián đoạn. Thiết bị cơ bản (thiết bị clo hóa) phải được cung cấp clo bằng bình khí lồi, thiết bị làm lạnh để thoát nhiệt, thiết bị làm lạnh ngược dòng hoặc bộ tách khí trên đường thoát khí (HCl), đường ống bắt buộc và thiết bị đo kiểm tra.

Trong phản ứng clo hóa trong lò quang hoá, luôn có dụng cụ để chiếu sáng phần phản ứng (đèn thủy ngân - thạch anh phía trong được bảo vệ bằng đèn trần hoặc đèn ngoài để chiếu sáng thiết bị phản ứng qua cửa sổ thủy tinh trong vỏ).

Sơ đồ lò phản ứng đặc trưng để clo hóa gốc chuỗi pha lỏng được mô tả trên hình 2.3.

Sơ đồ thứ nhất (hình 2.3.a) dùng để cho quá trình tuần hoàn và là tháp sục khí rộng với bộ phận làm lạnh đặt ở ngoài. Quá trình hồi lưu phần phản ứng qua thiết bị làm lạnh, được thực hiện bắt buộc (nhờ bơm), hoặc nhờ quá trình hồi lưu tự nhiên (dưới ảnh hưởng của sự chênh lệch tỷ trọng của bọt khí đầy và nóng của chất lỏng trong tháp và phần lạnh hơn không chứa khí của chất lỏng trong vòng hoàn lưu). Bằng phương pháp này, người ta thu được polycloparafin. Khi clo hóa polyme, trong dung dịch có thể thoát nhiệt phản ứng nhờ quá trình hóa hơi của dung môi. Dung môi này được ngưng tụ và quay lại vào lò phản ứng nhờ bộ phận làm lạnh ngược dòng.



Hình 2.3. Sơ đồ lò phản ứng clo hóa gốc chuỗi pha lỏng
 a – Quá trình tuần hoàn với sự làm lạnh bên ngoài
 b – Quá trình liên tục với sự làm lạnh bên trong
 c - Quá trình liên tục với sự làm lạnh ngược dòng

Phương án hoạt động liên tục của lò phản ứng có quá trình làm lạnh không hiệu quả vì sự khuấy trộn mạnh hỗn hợp phản ứng và làm giảm độ chọn lọc. Vì lý do này, thiết bị phản ứng hoạt động liên tục dùng ở dạng tháp sục khí với sự làm lạnh bên trong (hình 2.3b) nhờ những ống xoắn (đôi khi nhờ vỏ bọc nước) và thiết bị ngưng tụ ngược. Chất lỏng và khí thường chuyển động ngược dòng nhau, khi đó để giảm việc khuấy trộn mạnh và để tăng độ chọn lọc, tốt nhất là phân nhỏ thiết bị phản ứng theo chiều cao của dây đĩa hoặc theo bậc của thiết bị phản ứng.

Khi clo hóa với các chất có nhiệt độ sôi thấp (1,1 – và 1,2-diclo etan), nhiệt thoát ra được đưa ra ngoài nhờ quá trình hóa hơi của những chất này trong dòng HCl. Trong trường hợp này, việc làm lạnh trong là không cần thiết, và vai trò này được giao cho thiết bị làm lạnh ngược dòng. (hình 2.3c).

2.3.3. Clo hóa xúc tác theo cơ chế ion RH_2 , $RCli$

Quá trình này là cộng halogen theo nối đôi và nối ba, clohydro hóa olefin, phản ứng hydroclo hóa thay thế vào nhân thơm và clo hóa một số hợp chất chứa O_2 và N_2 .

Các phản ứng hóa học

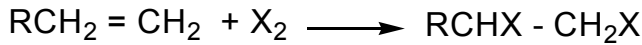
Halogen hóa cộng hợp bằng halogen tự do

Cộng halogen theo nối đôi $C=C$

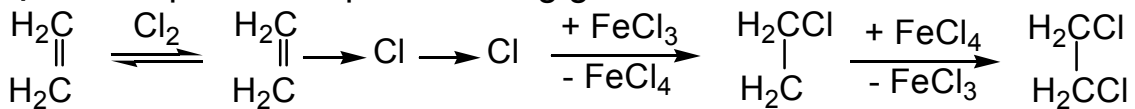
Trước đây đã gặp quá trình cộng clo vào olefin trong pha khí theo cơ

ché gốc chuỗi. Nếu khi đó là pha lỏng thì sự tăng vận tốc ít và xảy ra trong dung dịch. Cơ chế phản ứng thay đổi được chứng minh, nhờ quá trình vắng mặt của ánh sáng và ảnh hưởng của những chất kích hoạt hóa học.

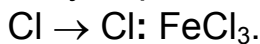
Khi cho chất phản ứng ban đầu qua pha lỏng (chất lỏng này thường là sản phẩm phản ứng), dễ dàng xảy ra quá trình cộng clo hoặc brom theo nối đôi:



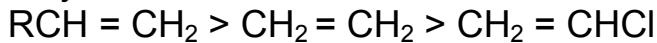
Phản ứng này xảy ra rất nhanh, thậm chí khi ở nhiệt độ thấp, nhưng những xúc tác loại axit không proton làm tăng tốc phản ứng (ví dụ $FeCl_3$). Cơ chế của quá trình nằm trong quá trình cộng ái điện tử với sự tạo thành phức π và phức σ trung gian.



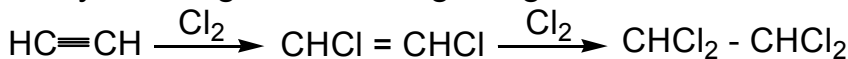
Vai trò $FeCl_3$ được giải thích không chỉ bằng quá trình tăng tốc giai đoạn chuyển phức π thành phức σ mà còn bởi sự tạo thành phức



Phản ứng xúc tác theo thứ tự olefin, Cl_2 và $FeCl_3$, nhưng trong đó thường có cả quá trình không xúc tác theo clo ở bậc cao hơn. Khả năng phản ứng của olefin phụ thuộc vào độ ổn định của cation trung gian và thay đổi như sau:



Axetylen cũng có khả năng cộng clo:



Ở đây, dùng xúc tác $FeCl_3$, và do vận tốc giai đoạn 2 cao nên sự tạo thành dicloetylen rất ít.

Trong tất cả những quá trình này, phản ứng phụ thế H_2 cũng xảy ra; kết quả tạo thành clorua cao phân tử hơn (tricloetan từ etylen, pentacloetan từ axetylen...) phản ứng thế có cơ chế gốc - chuỗi, khi đó sự hình thành chuỗi được thực hiện khi ở nhiệt độ thấp nhờ tương tác của clo với olefin:



Để ngăn quá trình này, có thể giảm nhiệt độ, nhưng hiệu quả nhất là dùng chất ức chế phản ứng chuỗi và xúc tác loại không proton. Một trong những chất ức chế có thể dùng là oxy đã có trong khí clo, nó được dùng trong tất cả những quá trình đã nêu trên. Khi cho xúc tác vào, sẽ làm tăng vận tốc phản ứng cộng, và tăng độ chọn lọc của nó. Kết quả kết hợp tác dụng của oxy và xúc tác là lượng sản phẩm từ phản ứng phụ thế H_2 khi clo hóa etylen được giảm từ 10 đến 0,5 – 2%.

Sản phẩm thu được

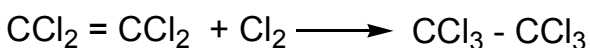
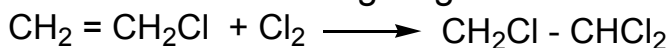
Sản phẩm thu được với số lượng lớn nhất là 1,2-dicloetan

$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ (chất lỏng, sôi ở $83,5^\circ\text{C}$). Người ta thu được nó nhờ phản ứng cộng clo vào etylen và được dùng để sản xuất monome vinyclorua $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, polyclorua etan và etylen (đặc điểm của dung môi tri- và tetraclôetylen $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ và $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$), cũng như etylendiamin $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, cao su polisulfua thiocol $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Sx}-)_n$ và loại sản phẩm khác. 1,2 dicloetan có trong thành phần của một số chất hun (diệt côn trùng).

1,2-diclopropan $\text{ClCH}_2\text{CHClCH}_3$ (chất lỏng, sôi $98,6^\circ\text{C}$) thu được nhờ clo hóa propylen. Người ta dùng như chất hun khói cho cao su và để tổng hợp cao su polisulfua.

1,2-dibrometan và 1,2-dibrompropan thu được tương tự như các dẫn suất clo tương ứng thu từ etylen và propylen. Trước đây, chúng được dùng để chế biến chất lỏng etyl (dung dịch tetraetyl chì) thêm vào nguyên liệu động cơ để làm tăng chỉ số octan của chúng.

1,1,2-tricloetan và hexaclôetan gần đây được tổng hợp hữu hiệu nhất không phải theo phản ứng thế gốc chuỗi, mà là cộng có chọn lọc clo vào cloolefin tương ứng.

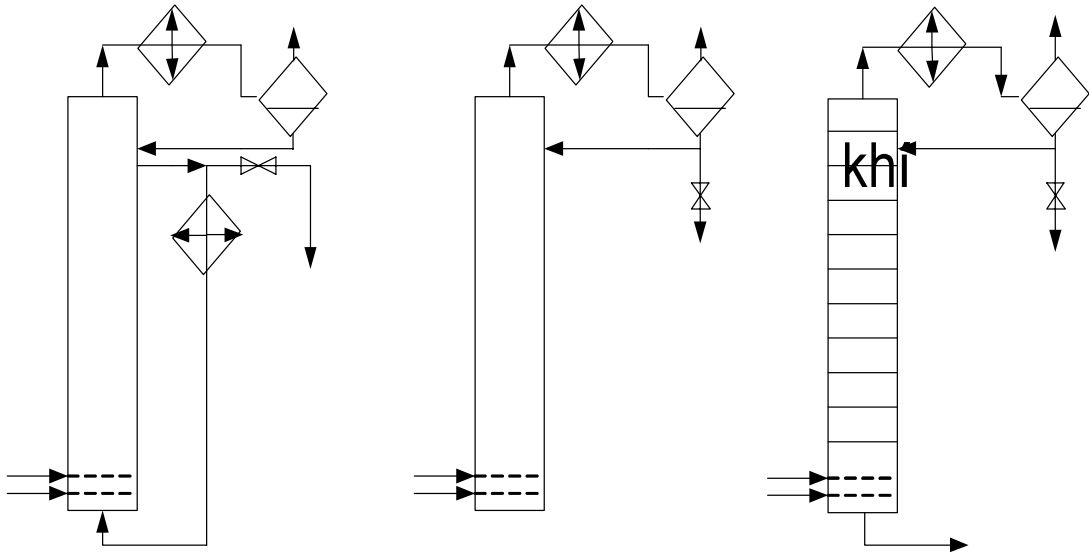


1,1,2,2 - tetraclôetan - $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ thu được bằng cách clo hóa axetylen và dùng để sản xuất dung môi tricloetan. Vì giá thành axetylen cao nên phương pháp này ít hiệu quả và được thay bằng phương pháp khác hiệu quả hơn là chế biến etylen thành 1,2 -dicloetan.

Điều kiện của quá trình và các dạng thiết bị phản ứng

Những phản ứng trên khác nhau về độ chọn lọc và vận tốc, bởi vậy chất phản ứng ban đầu không nhất thiết phải tinh khiết. Như thế, thường dùng khí clo lỏng còn lại sau khi hóa lỏng clo, hoặc phân đoạn olefin có chứa những parafin tương ứng hoặc chứa tạp chất trơ (nhưng không phải là olefin khác). Nhưng việc sấy khí là điều bắt buộc.

Thực hiện quá trình bằng cách cho sự chất phản ứng dạng khí qua sản phẩm lỏng, trong dung dịch xảy ra quá trình tương tác. Trước đây, để tránh phản ứng thế, người ta cố giữ nhiệt độ thấp ở mức độ có thể được (30°C), nhưng trong trường hợp này, sự thoát nhiệt làm giảm năng suất của lò phản ứng. Hiện nay, người ta thực hiện quá trình với cường độ cao hơn ở $70^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$, còn để giảm quá trình thế, người ta dùng tác động của oxi và xúc tác. Xúc tác dùng đặc biệt là FeCl_3 hoặc mẫu gang cho vào lò phản ứng tạo thành FeCl_3 dưới tác động của clo. Tỷ lệ chất phản ứng hữu cơ và clo trong trường hợp này gần với tỷ lệ lượng với lượng dư nhỏ của olefin ($\sim 5\%$) để đảm bảo chuyển hóa hoàn toàn clo.



Hình 2.4. Hệ thống phản ứng clo hóa xúc tác ion trong pha khí
 a - Với sự làm lạnh bên ngoài; b - Cùng với nhiệt của sự hóa hơi;
 c - Cùng với sự clo hóa và chưng cất

Thiết bị phản ứng cho những quá trình này có 3 loại (hình 2.4). Trong trường hợp đầu, người ta thực hiện phản ứng trong pha khí (sơ đồ 2.4a) với hệ thống làm lạnh bên ngoài và ống sinh hàn ngược. Tại đây, hơi mang theo sản phẩm, ngưng tụ tách khỏi khí thoát ra. Phần ngưng tụ cho quay lại thiết bị phản ứng, còn sản phẩm tích tụ cho thoát qua ống chuyển phụ và đến bộ phận xử lý tiếp theo.

Khi điều chế chất dễ bay hơi 1,2-dicloetan, một phần lớn nhiệt lượng thoát ra được nhờ thiết bị ngưng tụ ngược. Hơn nữa, thiết bị làm lạnh bên ngoài có thể giảm nhiệt và thoát nhiệt nhờ sự hóa hơi. Những cải tiến tiếp theo là xóa bỏ ống dẫn phụ của sản phẩm và thiết lập đầu ra từ hệ thống sau khi qua thiết bị ngưng tụ ngược. Khi đó, phần ngưng tụ còn lại cho quay lại tháp để giữ nhiệt độ cần thiết và mục chất lỏng (sơ đồ 2.4b). Trong trường hợp này, xúc tác không làm bẩn sản phẩm, mà còn lại trong tháp và làm việc.

Cuối cùng, người ta đã tìm ra quá trình ứng dụng hệ thống vừa clo hóa vừa chưng cất (sơ đồ 2.4c). Bể dưới của tháp đóng vai trò thiết bị phản ứng, người ta cho etylen và clo vào. Trong phần chưng cất của tháp, người ta tách 1,2-dicloetan từ tricloetan, nó được thu hồi lại trong bể dưới.

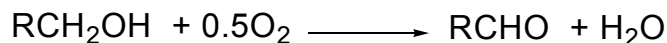
Người ta xử lý khí thoát ra, cũng như trong trường hợp clo hóa gốc chuỗi pha lỏng, nhưng khác ở chỗ vì lượng HCl không lớn lắm. Đầu tiên, người ta hấp thụ bằng nước, sau đó thải HCl loãng ra. Sản phẩm lỏng của phản ứng, nếu cần, phải làm sạch khỏi xúc tác và mang đi chưng cất.

2.4. Quá trình oxi hóa

2.4.1. Khái niệm quá trình oxi hóa

Phân loại phản ứng oxy hóa

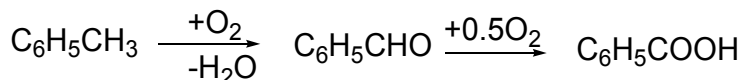
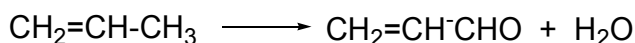
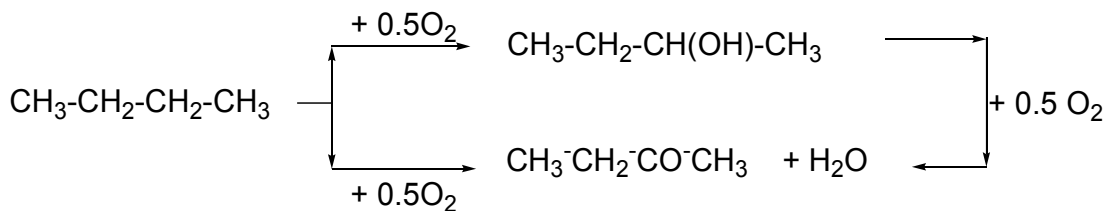
Trong hóa học hữu cơ để định nghĩa phản ứng oxy hóa không phải đơn giản. Khác với hóa vô cơ, phản ứng oxy hóa trong hóa hữu cơ thường không kèm theo quá trình thay đổi hóa trị của nguyên tố. Quá trình tham gia của oxy vào phân tử cũng không phải là đặc điểm chung của phản ứng oxy hóa, điều này cũng được thể hiện ở những phản ứng khác không liên quan đến quá trình oxy hóa. Ngoài ra còn có các phản ứng oxy hóa, mà trong đó số nguyên tử oxy trong phân tử không thay đổi.



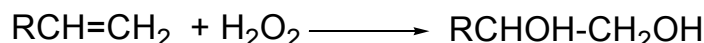
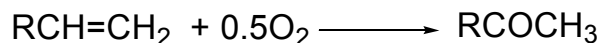
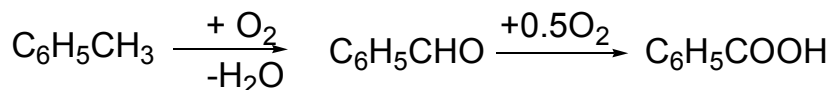
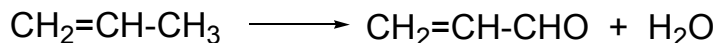
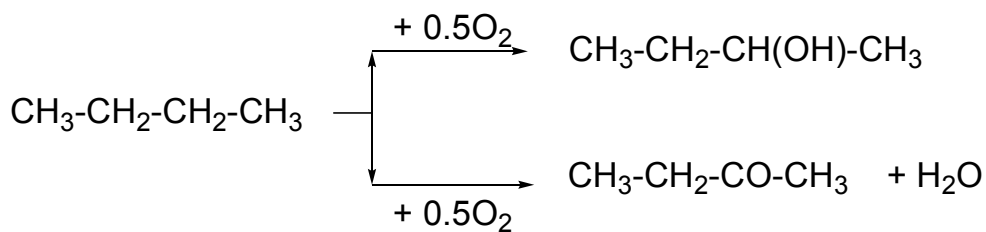
Như vậy trong hóa hữu cơ, quá trình công nghệ oxy hóa được xem là quá trình chuyển hóa các chất dưới tác dụng của các tác nhân oxy hóa. Cần phải phân biệt quá trình oxy hóa hoàn toàn và chưa hoàn toàn. Ta biết rằng khi cháy hoàn toàn, các chất sẽ chuyển thành CO_2 và H_2O .

Trong tổng hợp hữu cơ, oxy hóa hoàn toàn là quá trình phụ không mong muốn. Chỉ có phản ứng oxy hóa không hoàn toàn là quan trọng, để có thể tổng hợp hữu cơ và có thể chia chúng thành 3 nhóm chính:

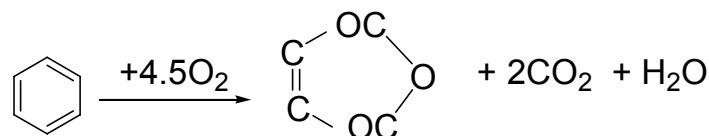
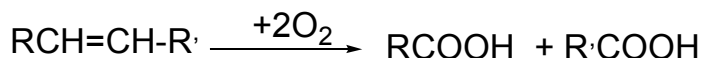
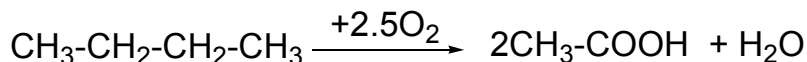
Oxy hóa không đứt mạch, khi đó số nguyên tử cacbon vẫn không đổi so với hợp chất ban đầu. Các phản ứng này lại có thể tiếp tục chia làm 2 nhóm: oxy hóa theo nguyên tử cacbon no trong các parafin, naphten, olefin, ankyt vòng thơm và các dẫn xuất của chúng đặc biệt là rượu và andehitl



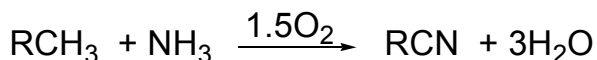
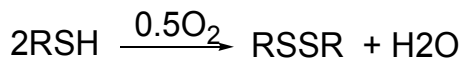
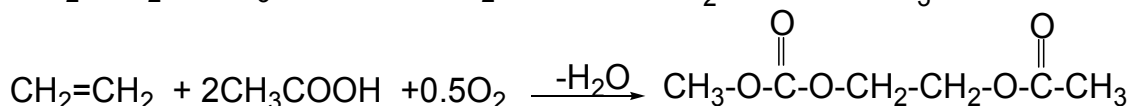
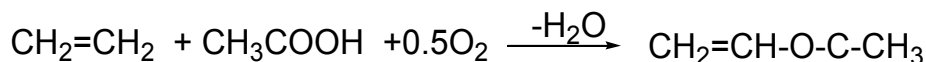
Nhóm thứ hai là oxy hóa theo các liên kết đôi tạo thành α -oxyt (epoxi hóa), các hợp chất cacbonyl hay glycol.



Oxy hóa phân hủy xảy ra với quá trình phá vỡ mỗi liên kết C-C. Các hydrocarbon và dẫn xuất của chúng đều có khả năng này như các dãy parafin, naphten, olefin, hydrocarbon thơm. Quá trình phân hủy sẽ xảy ra ở các liên kết C-C, C=C, C_{thơm} - C_{thơm}.



Oxy hóa kèm theo quá trình kết hợp với phân tử của tác nhân ban đầu (oxy hóa ngưng tụ hay oxy hóa kết hợp)



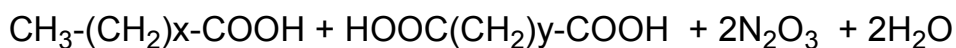
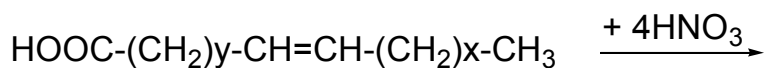
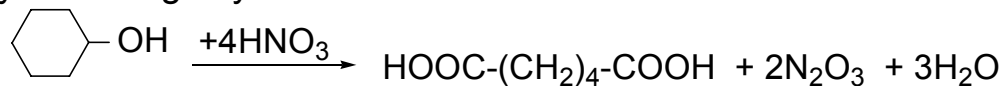
Tác nhân oxy hóa và kỹ thuật an toàn trong quá trình oxy hóa

Trong kỹ thuật phòng thí nghiệm và trong hóa tinh vi để tổng hợp hữu cơ người ta sử dụng nhiều tác nhân oxy hóa như pemanganat (ở

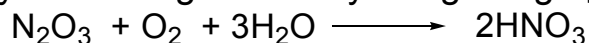
môi trường kiềm, trung tính hay axit), dicromat, trioxit crom, peoxyt của vài kim loại (mangan, chì, natri). Nhưng trong công nghiệp tổng hợp hóa dầu và hữu cơ, người ta cố gắng sử dụng các tác nhân oxy hóa rẻ tiền và chỉ trong những trường hợp riêng người ta mới dùng những tác nhân có khả năng làm cho phản ứng xảy ra nếu tác nhân oxy hóa khác không sử dụng được.

Oxy phân tử (dạng không khí, oxy kỹ thuật hay hỗn hợp nitơ-oxy hàm lượng O₂ thấp) là tác nhân oxy hóa quan trọng nhất trong số các tác nhân. Người ta sử dụng nó để tiến hành phần lớn các phản ứng đã nêu ra ở trên của quá trình oxy hóa. Oxy tinh khiết có tác dụng oxy hóa rất mạnh nhưng sử dụng nó lại tốn kém chi phí để tách oxy từ không khí. Khi oxy hóa ở pha khí, quá trình hiện diện của nitơ sẽ gây khó khăn cho việc tách và quá trình hoàn lưu sản phẩm. Do đó người ta sử dụng oxy kỹ thuật. Khi oxy hóa bằng không khí tốc độ phản ứng chậm nhưng được khắc phục bằng cách tăng nhiệt độ cũng như áp suất chung nghĩa là tăng áp suất riêng phần của oxy.

Axit nitric (hay oxyt nitơ) là tác nhân oxy hóa được sử dụng rộng rãi sau oxy. Tác dụng của nó bao giờ cũng kèm theo quá trình nitril hóa một ít hợp chất hữu cơ và điều này càng được thúc đẩy nếu tăng nồng độ của nó. Do nguyên nhân này để oxy hóa người ta sử dụng HNO₃ 40 – 60%. HNO₃ không được sử dụng để oxy hóa các parafin. Phản ứng tiêu biểu nhất của nó là oxy hóa phân hủy các hợp chất vòng hợp chất không no. Trong những trường hợp này hiệu suất phản ứng cao hơn khi oxy hóa bằng oxy.



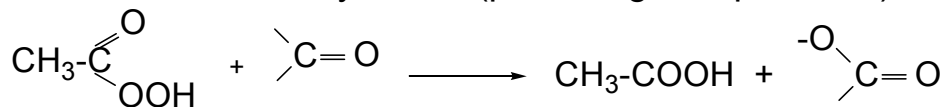
Khi tham gia phản ứng oxy hóa, HNO₃ sẽ bị khử đến oxyt nitơ (NO hay N₂O₃). Hiệu quả kinh tế của sản phẩm phụ thuộc nhiều vào khả năng tận dụng các oxyt này và quá trình tái sinh của HNO₃ không chuyển hóa. Bài toán đầu tiên sẽ được giải quyết bằng cách oxy hóa oxyt nitơ trong nước hay trong dung dịch HNO₃ để tạo thành HNO₃.



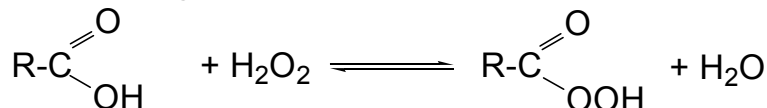
Hợp chất peroxyt mà chủ yếu là peroxyt hydro và paraxyt axetic (còn gần đây là hydroperoxyt) được sử dụng như những tác nhân oxy hóa trong tổng hợp hữu cơ và hóa dầu. Do tương đối đắt tiền nên người ta chỉ sử dụng nó trong những phản ứng không xảy ra dưới tác dụng oxy phân tử hay HNO₃. Điều này liên quan đến quá trình epoxi hóa các hợp chất chưa no:



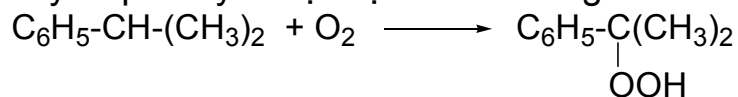
Phản ứng của peroxyt axit với xeton có giá trị kém hơn do chủ yếu tạo thành rượu bậc cao hay lacton (phản ứng Baier – Villier).



Peroxyt hydro thông thường được sử dụng ở dạng dung dịch 30%. Nó kết hợp với axit cacboxylic tạo thành peraxit theo phản ứng tương tự như phản ứng este hóa.



Ngoài ra peraxyt có thể được tạo thành khi oxy hóa andehyt. Như vậy peraxyt axetic được sản xuất trong công nghiệp bằng con đường này còn hydroperoxyt được tạo thành bằng cách oxy hóa hydrocacbon.

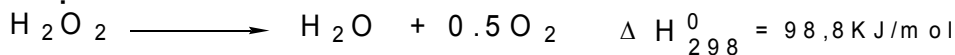


Kỹ thuật an toàn trong quá trình oxy hóa

Chủ yếu là do tác nhân oxy hóa kết hợp với hợp chất hữu cơ tạo hỗn hợp nổ nguy hiểm hay các hợp chất có khả năng gây nổ. Các tính chất nổ của hỗn hợp hydrocacbon với không khí và các số liệu về nhiệt độ bắt lửa của hydrocacbon lỏng đã được trình bày ở nội dung phần trước.

Việc đưa các chất hữu cơ khác nhau vào trong hỗn hợp phản ứng dựa vào giới hạn nồng độ gây nổ nguy hiểm (rượu, xeton, andehyt), trong đó các giới hạn này càng lớn nếu sử dụng oxy tinh khiết. Đối với các phản ứng oxy hóa trong pha lỏng, tính gây nổ nguy hiểm sẽ càng lớn khi áp suất hơi của các chất hữu cơ (tạo ra hỗn hợp nổ nguy hiểm với không khí hay oxy) càng cao.

Axit nitric và các chất oxy hóa khác cũng tạo ra được hỗn hợp nổ nguy hiểm với các chất hữu cơ. Tính nguy hiểm khi có mặt hydroperoxyt và các axit peracetic càng tăng mạnh do phản ứng phân hủy của chúng xảy ra với quá trình tạo thành nước và acid acetic là cái phản ứng tỏa nhiệt.



Quá trình phân hủy các hợp chất peroxyt kể trên được xúc tác bởi một số kim loại hóa trị thay đổi (Fe, Cu, Co, Mn, Cr) và các muối của chúng. Vì vậy hydroperoxyt và nhất là các peroxyaxit có nồng độ cao sẽ tạo ra khả năng nổ khi có mặt các chất hữu cơ. Điều này cũng tương tự đối với các hợp chất peroxyt khác. Việc sử dụng chúng trong dung môi và ở một chế độ nhiệt độ nghiêm ngặt sẽ hạn chế những khuyết điểm này.

Khả năng nổ của tác nhân oxy hóa và hỗn hợp của chúng với các chất hữu cơ là một yếu tố quan trọng cần chú ý khi thiết kế các quy trình công nghệ thực hiện phản ứng oxy hóa.

2.4.2. Oxi hóa xúc tác dị thể

Oxy hóa với xúc tác dị thể có ý nghĩa to lớn đối với hàng loạt các quá trình mà chúng không đạt kết quả tiến hành phản ứng oxy hóa gốc chuỗi mạch. Đó là các quá trình:

Oxy hóa olefin và các dẫn xuất tại nguyên tử cacbon no liên kết đôi vẫn được bảo toàn..

Quá trình oxy hóa amoni các olefin và hydrocacbon khác để điều chế hợp chất nitril

Oxy hóa họ thơm và các hydrocacbon khác tạo thành các anhydrit nội của axit di hay tetra-cacboxylic. Tổng hợp trực tiếp etylen oxit.

Xúc tác dị thể của quá trình oxy hóa

Những xúc tác dị thể của quá trình oxy hóa có giá trị thực tiễn là:

Các kim loại Cu và Ag, trong đó ta thấy Cu dễ bị oxy hóa hơn sẽ tạo thành lớp oxit trên bề mặt đóng vai trò tác nhân oxy hóa. Các kim loại khác (Pt, Pd) sẽ oxy hóa hoàn toàn đến sản phẩm CO₂ và H₂O.

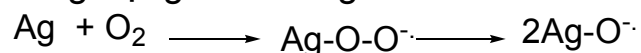
Oxyt của kim loại chuyển tiếp như CuO + Cu₂O, V₂O₅ cũng như các oxyt khác chúng không hoạt động và chủ yếu là oxy hóa hoàn toàn.

Hỗn hợp oxyt và muối của kim loại chuyển tiếp, đặc biệt là vanadat stunat, vonframmat và molipdat của kẽm, coban và bismut ZnO.V₂O₅, CoO.WO₃, Bi₂O₃.MoO₃) có thể nằm ở các pha riêng biệt tương ứng với các oxyt và hợp chất của chúng. Đặc biệt các ferit và cromit sẽ gây ra quá trình oxy hóa hoàn toàn.

Các xúc tác kể trên được sử dụng ở dạng phoi, lưới (Cu), hạt muối (V₂O₅) hay phủ lên trên các chất mang xốp (Ag, CuO, muối) và thông thường có thêm các chất tăng hoạt khác.

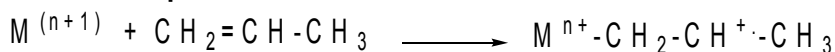
Cơ chế phản ứng

Trong cơ chế của phản ứng oxy hóa dị thể, quá trình hấp thụ của các tác nhân trên bề mặt tiếp xúc giữ vai trò quan trọng. Trên bề mặt các kim loại, oxy hấp thụ rất nhanh, sau đó nó thấm vào lớp bên trong với vận tốc nhỏ hơn. Các kim loại quý hiếm sẽ tạo ra các oxyt còn với bạc quá trình được giới hạn bởi quá trình hấp thụ hoá học tạo ra quá trình thay đổi của tính chất của lớp dưới bề mặt. Người ta cho rằng oxy sẽ hấp thụ khi tiếp xúc kèm theo quá trình phân ly hoặc không phân ly các phân tử hoặc kim loại cung cấp điện tử cho oxy đã hấp thụ chuyển nó sang trạng thái ion- gốc.



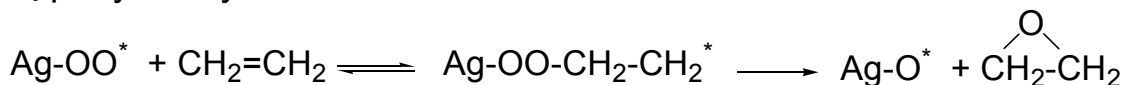
Tương tự như vậy, quá trình hấp thụ hoá học oxy được thực hiện trên các oxyt và muối, ở đó quá trình hấp thụ sẽ diễn ra theo ion của kim loại chuyển tiếp, ion này được oxy hóa đến trạng thái có hóa trị cao nhất.

Các hydrocacbon hấp thụ trên các kim loại tương đối yếu và thuận nghịch. Chúng hấp thụ trên xúc tác oxyt hoặc muối mạnh hơn, trong đó các electron cần thiết để tạo liên kết sẽ nằm ở phân tử olefin. Phân tử olefin này sẽ chuyển sang trạng thái gốc ion nhờ quá trình hấp thụ hoá học.

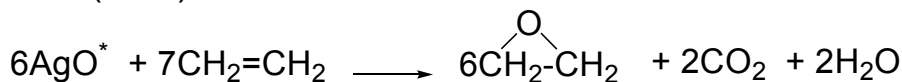


Ion kim loại khi đó sẽ bị khử thành một trong các dạng hóa trị thấp. Khi có quá trình tương tác đồng thời giữa oxy và hydrocacbon, các ion kim loại thường nằm ở các trạng thái hoá trị khác nhau, kết quả là hóa trị kim loại thường là một phân số. Như ion vanadi khi oxy hoá naphtalen bằng không khí thì có hóa trị trung bình ~4,3 so với 5 trong V_2O_5 . Rõ ràng là trạng thái ion kim loại xác định bởi các tính chất oxy hóa khử của môi trường và phụ thuộc vào tỷ lệ của oxy và hydrocacbon cũng như quá trình có mặt của hơi nước... Khi đó ở trong thời gian đầu của quá trình các xúc tác sẽ chuyển từ từ sang trạng thái ổn định ở các điều kiện của phản ứng, và quá trình thay đổi các điều kiện này sẽ làm thay đổi hoạt tính và tính chọn lọc của xúc tác.

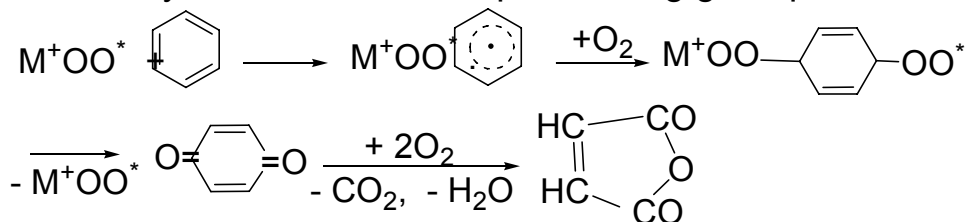
Có hai dạng cơ chế chủ yếu của quá trình oxy hóa bằng xúc tác dị thể. Một là hydrocacbon sẽ hấp thụ lên bề mặt của chất xúc tác. Lúc đầu quá trình hấp thụ xảy ra theo gốc ion của oxy, sau đó tương tác với nó tạo thành sản phẩm oxy hoá. Ví dụ điển hình nhất là quá trình tổng hợp etylenoxyt.



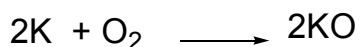
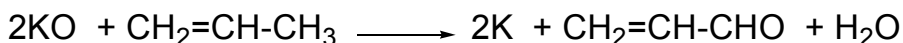
Người ta cho rằng các sản phẩm oxy hóa hoàn toàn sẽ nhận được từ etylen và Ag-O; điều này tương ứng với khả năng lựa chọn của quá trình (85%)



Một ví dụ của cơ chế này là quá trình oxy hóa benzen thành anhidrit maleic xảy ra sau khi tạo sản phẩm trung gian quinon.



Cơ chế phổ biến khác của quá trình oxy hoá xúc tác dị thể gọi là oxy hoá khử. Trong cơ chế này hydrocacbon hấp thụ trên ion kim loại sẽ bị oxy hoá bởi oxy có trên mạng xúc tác, kim loại khi đó được khử sang trạng thái có hóa trị thấp hơn và sau đó nó tương tác với oxy để chuyển về dạng ban đầu.



Cơ chế này đặc trưng đối với quá trình oxy hoá olefin và metyl benzen. Nó được xác minh bằng dữ kiện sau: các sản phẩm có thể tạo thành trên xúc tác không chứa oxy còn gian đoạn oxy hoá hydrocacbon và xúc tác có thể tiến hành một cách riêng biệt.

Hai cơ chế nêu trên có thể coi là những trường hợp biên: có cả cơ chế trung gian. Khó có thể hình dung một cách chính xác cơ chế trung gian này vì cho tới nay vẫn chưa xác định được cấu tạo bề mặt của sản phẩm trên bề mặt cũng như vai trò của chúng trong quá trình oxy hóa. Quá trình ức chế các phản ứng song song của quá trình oxy hóa hoàn toàn dựa vào quá trình thay đổi tỷ số giữa các tác nhân thường không có tính khả thi mà chỉ có nhiệt độ mới giữ vai trò quyết định đối với điều này. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng oxy hoá hoàn toàn từ 21 – 42 KJ/mol.

Có thể nhận thấy nếu tính toán các chi phí để hoàn lưu các hydrocacbon chưa chuyển hóa trong từng quá trình sẽ tồn tại một mức độ chuyển hóa tối ưu được xác định bởi các chỉ tiêu kinh tế. Ở các điều kiện như nhau mức độ chuyển hóa được điều chỉnh bằng 2 phương pháp: thời gian tiếp xúc hoặc dùng thiếu oxy.

Tất nhiên xúc tác và phương pháp tổng hợp nó giữ vai trò quan trọng. Việc bổ sung các hoạt chất biến tính hay sử dụng hỗn hợp oxyt và muối đều tạo khả năng thay đổi mạnh hoạt tính và tính lựa chọn. Ví dụ một số chất phản xúc tác (halogen, selen) khi khử hoạt tính của bạc trong quá trình oxy hoá etylen, sẽ làm tăng độ lựa chọn của quá trình oxy hóa. Các oxyt của molipden và bismut ($\text{Si}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3 = 1:2$) là các xúc tác chọn lọc cho quá trình oxy hóa dị thể propylen chất mang, kích thước hạt xúc tác, độ xốp... là các yếu tố gây ra ảnh hưởng lớn. Do khả năng oxy hóa tiếp tục các chất chính và tốc độ cao của phản ứng hóa học trên bề mặt chất xúc tác nên quá trình chuyển quá trình vào vùng khuếch tán trong là điều không mong muốn. Vì vậy các chất xúc tác được sử dụng với các hạt không lớn và lỗ hơi tương đối lớn.

Hệ thống thiết bị phản ứng oxy hóa xúc tác dị thể

Các phản ứng oxy hóa này thường tiến hành dưới áp suất khí quyển nhưng ngày càng có nhiều công nghệ trong đó quá trình oxy hóa xúc tác dị thể được tiến hành dưới áp suất 0.3 – 2 MPa. Điều này cho phép tăng cường năng suất quá trình, giảm kích thước thiết bị và dễ dàng cho quá trình tách hydrocacbon không chuyển hóa cũng như sản phẩm tạo thành. Nhiệt độ quá trình khác nhau sẽ thay đổi từ 250 – 300°C đến 450 – 500°C. Do tính nổ nguy hiểm của hỗn hợp hydrocacbon với oxy nên người ta đưa vào một vài phương pháp sau để thoát khỏi vùng

nồng độ nguy hiểm: oxy hóa bằng khí hoàn lưu có bổ sung không khí bên ngoài hay oxy ở nồng độ olefin thấp (3 – 5% thể tích), oxy hóa với hydrocacbon dư bằng một oxy kỹ thuật được pha loãng bằng hơi nước.

Một trong các vấn đề cơ bản để thực hiện quá trình oxy hóa pha khí là kết cấu của thiết bị phản ứng sao cho đảm bảo quá trình giải nhiệt và loại trừ vùng nhiệt cục bộ. Do hệ số dẫn nhiệt từ khí tới thành thiết bị không lớn nên bài toán này phức tạp hơn nhiều so với quá trình oxy hóa trong pha lỏng. Vấn đề tăng cường bề mặt trao đổi nhiệt sẽ có ý nghĩa lớn vì nhờ đó sẽ tận dụng được nhiều nhiệt phản ứng để tạo hơi nước.

Do chỉ tiêu kinh tế của quá trình oxy hóa cao nên các thiết bị đẳng áp thường không sử dụng trong quá trình này. Người ta thường sử dụng nhất là thiết bị dạng ống với lớp chất xúc tác cố định nằm trong các ống và được làm lạnh qua khoảng trống bởi chất làm nguội (hình 2.5a). Các ống có đường kính 10 – 25mm sẽ tạo ra khả năng giải nhiệt và xác lập quá trình cân bằng nhiệt theo tiết diện ngang, để sử dụng tốt vùng thể tích chất xúc tác chiếm chỗ, người ta đưa vào thiết bị các tác nhân đã được đun nóng sơ bộ. Phương pháp tốt nhất để giải nhiệt thoát ra là dùng nhiệt đun nóng nước ngưng trong khoảng trống giữa các ống để tái sinh lại hơi nước hay áp suất phụ thuộc vào nhiệt độ. Đôi lúc người ta sử dụng quá trình làm lạnh bằng chất mang nhiệt (quá trình nóng chảy của muối...), qua đó nước ngưng tụ đã đun sôi và hơi tạo ra trong quá trình công nghệ sẽ được làm nguội trở lại.

Các ưu điểm của thiết bị dạng ống là đơn giản về cấu tạo và quá trình bảo quản, bảo dưỡng cũng như thay thế các chi tiết riêng có khả năng làm tăng độ lựa chọn, nhược điểm của thiết bị này là độ không đồng đều của nhiệt độ trong lớp xúc tác, phần trăm thể tích có ích tương đối nhỏ, kết quả là quá trình hao phí kim loại lớn.

Đối với nhiều quá trình oxy hóa người ta sử dụng các thiết bị phản ứng với lớp xúc tác dạng thể khí lỏng (hình 2.5b). Chúng giống với các thiết bị của quá trình cracking xúc tác trước đây, chỉ khác là thời gian sử dụng xúc tác lâu hơn vì ở đây lượng cốc và nhựa hóa ít hơn. Xúc tác được sử dụng ở dạng vi cầu.

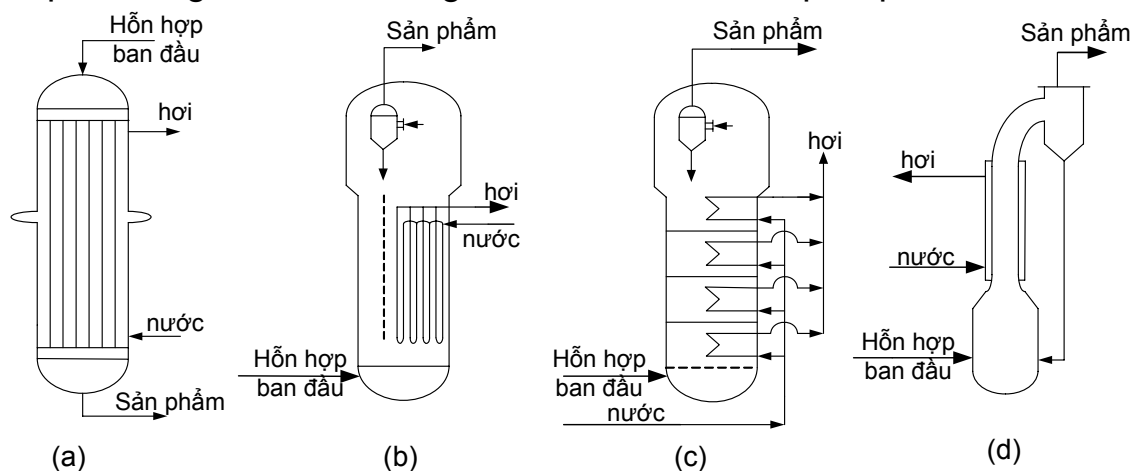
Các tác nhân có thể đưa vào dưới dạng lạnh, còn chất xúc tác được sử dụng ở dạng vi cầu đã được bền hóa.

Trong thiết bị phản ứng thường được bố trí những mạng lưới phân bố, các ống làm lạnh (trong ống hỗn hợp được tái sinh) và các cyclon để thu lại các hạt bay theo khí. Trong thiết bị này vấn đề giải nhiệt được giải quyết một cách lý tưởng là duy trì cân bằng nhiệt nhưng sẽ xảy ra quá trình phối trộn nghịch làm giảm tính lựa chọn của quá trình.

Để hạn chế nhược điểm này người ta sử dụng thiết bị có lớp phân đoạn xúc tác giả lỏng mà trong đó ngoài các mạng phân bố cơ sở còn có một vài mạng chia thể tích phản ứng thành nhiều khoang riêng biệt

(hình 2.5c). Có thể giảm quá trình phối trộn nghịch bằng cách sử dụng dòng xúc tác đi lên cùng với khí trong các thiết bị phản ứng (hình 3.1d). Ống phản ứng được làm lạnh bằng nước trong vỏ áo. Xúc tác được tách trong thiết bị tách hay xyclon và được đưa trở về theo đường ống vào phần dưới của thiết bị phản ứng. Trong thiết bị biểu diễn trên hình 2.5d thì điều kiện trao đổi nhiệt bất lợi hơn thiết bị trên hình 2.5c do diện tích trao đổi nhiệt ít hơn. Tuy nhiên thiết bị phản ứng tương tự có thể được thực hiện ở dạng các ống kết hợp và quá trình làm lạnh xảy ra ở giữa các ống.

Khi chọn vật liệu chế tạo thiết bị đối với quá trình oxy hóa pha khí cần phải quan tâm đến quá trình ăn mòn không chỉ do các axit cacboxylic mà cả do hỗn hợp CO_2 với hơi nước tạo thành trong phản ứng. Ngoài ra một vài kim loại và các oxit của chúng có thể xúc tác các phản ứng không mong muốn của quá trình oxy hóa hoàn toàn. Vì vậy tất cả thiết bị phản ứng đã cho thường được chế tạo từ thép hợp kim.



Hình 2.5. Hệ thống thiết bị phản ứng oxy hóa xúc tác dị thể

- a – Thiết bị dạng ống với lớp xúc tác cố định,
- b – Thiết bị với lớp xúc tác giả lỏng,
- c – Thiết bị với phân đoạn lớp xúc tác giả lỏng,
- d – Thiết bị dòng xúc tác đi lên

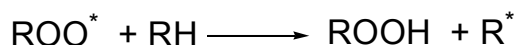
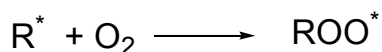
2.4.3. Oxy hóa đồng thể.

Cơ chế tạo thành các sản phẩm oxy hóa đồng thể

Khi oxy hóa hydrocacbon sẽ tạo thành hàng loạt các sản phẩm: hydroperoxyt, rượu, xeton, anđehit, axit cacboxylic, este và một vài hợp chất đa chức phức tạp hơn. Phần tử hoạt động trung gian là các gốc với hóa trị tự do trên nguyên tử C ($\text{R}\cdot$) hay trên nguyên tử oxy ($\text{ROO}\cdot$, $\text{RCOO}\cdot$)

- Hydroperoxyt:

Là sản phẩm phân tử bậc nhất của quá trình oxy hóa hydrocacbon. Chúng được tạo thành như sau:

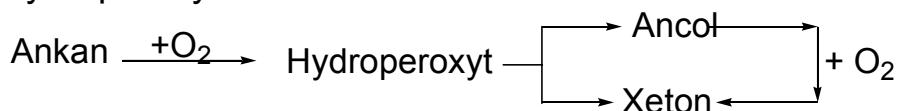


Phản ứng tương tác của gốc peroxyt với hydrocacbon (phản ứng sau sẽ xác định cấu tạo của hydroperoxyt tạo thành và các sản phẩm kế tiếp của quá trình oxy hóa. Trong các trường hợp này khả năng phản ứng của các nguyên tử hydro vẫn tuân theo các quy luật chung cho các phản ứng gốc và được xác định bởi độ bền tương đối của gốc trung gian R^* . Do đó, vị trí thuận lợi cho quá trình tấn công của các phân tử khi oxy hóa hợp chất alkylaren là vị trí C_α so với vòng thơm của mạch nhánh alkyl còn đối với olefin là vị trí allyl. Ngoài ra đối với tất cả hợp chất hydro ở vị trí nguyên tử C khác nhau là: cacbon bậc 3 > cacbon bậc 2 > cacbon bậc 1.

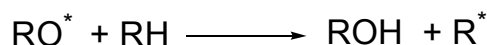
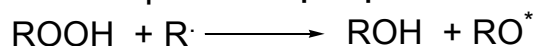
Hydroperoxyt là những hợp chất không bền, dễ dàng chuyển hóa thành sản phẩm khác khi oxy hóa. Vì vậy nồng độ của chúng trong hỗn hợp phản ứng thường thấp, nhất là trong các phản ứng oxy hóa có xúc tác hay ở nhiệt độ cao. Hydroperoxyt bậc 1 là sản phẩm kém bền nhất (RCH_2-OOH hay $ArCH_2OOH$ còn hydroperoxyt bậc 3 thì tương đối bền như: $(CH_3)_3COOH$; $C_6H_5-C(CH_3)_2OOH$ là các sản phẩm công nghiệp. Các hợp chất bậc 2 tương đối bền là hydroperoxyt của xycloankan C_8-C_{12} , olefin và hợp chất alkylaren.

- Rượu và hợp chất cacbonyl:

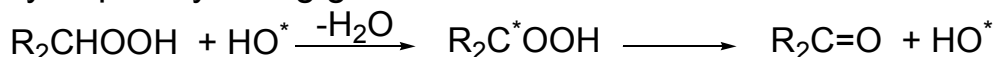
Là các sản phẩm thứ cấp của quá trình oxy hóa hydrocacbon. Rượu nhận được nhiều khi oxy hóa parafin và naphten nhưng không tạo thành được từ hợp chất alkylaren. Theo sơ đồ của San Hebek-Pritskov, các sản phẩm này sẽ tạo thành khi oxy hóa thông qua giai đoạn hydroperoxyt:



Hydroperoxyt sẽ phân hủy dưới tác dụng của nhiệt độ cao hay oxy hóa có xúc tác tạo ra rượu và hợp chất cacbonyl. Quá trình phân hủy này có thể xảy ra theo cơ chế phân tử, tuy nhiên trong quá trình oxy hóa thì các sản phẩm được tạo thành chủ yếu theo cơ chế mạch:

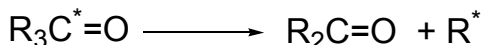
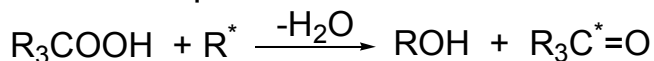


Xeton được tạo ra từ hydroperoxyt bậc 2 qua giai đoạn gốc hydroperoxyt trung gian:

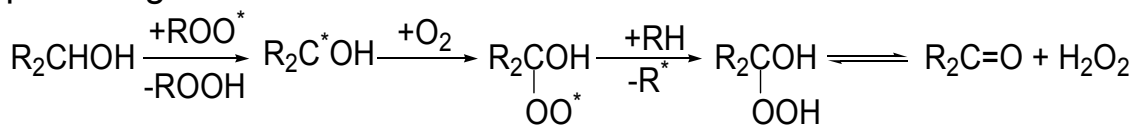


Hydroperoxyt bậc 3 trong quá trình chuyển hóa mạch sẽ tạo ra rượu và

xeton nhờ quá trình cắt liên kết cacbon-cacbon:

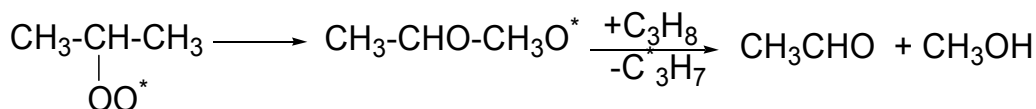
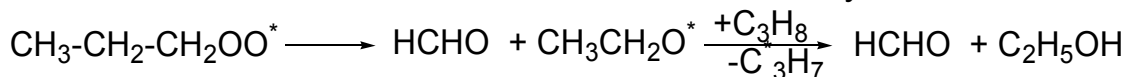


Rượu chuyển thành xeton cũng theo cơ chế mạch ở trong hỗn hợp phản ứng và diễn ra như sau:

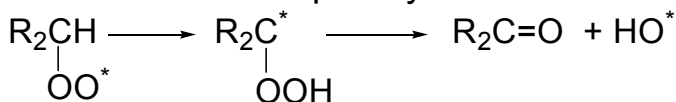


Nói

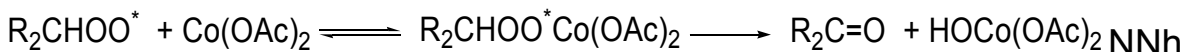
chung là cơ chế phản ứng đã xem xét chủ yếu xảy ra đối với oxy hóa không có xúc tác trong pha lỏng ở nhiệt độ bình thường. Còn khi oxy hóa ở nhiệt độ cao và pha khí thì tất cả sản phẩm sẽ tạo thành qua gốc peroxyt chứ không phải qua hydroperoxyt. Trong đó, xảy ra quá trình cắt đứt mạch mỗi liên kết C-C và tạo ra rượu aldehyd:



Hiện nay ngay cả với quá trình oxy hóa ở pha lỏng, các gốc peroxyt giữ vai trò lớn trong việc tạo thành sản phẩm. Ví dụ, các hợp chất cacbonyl có thể điều chế từ peroxyt như sau:



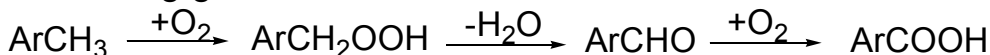
Khi xúc tác bằng muối của kim loại có tính chuyển đổi hóa trị sẽ tạo ra phức với các gốc peroxyt. Các phức này sẽ chuyển hóa trong môi trường định hướng của ion trung tâm khi oxy hóa nó thành trạng thái có hóa trị cao nhất.



Ư rượu và hợp chất cacbonyl có thể điều chế khi oxy hóa ở pha lỏng không những nối tiếp theo hydroperoxyt mà còn song song với chúng.

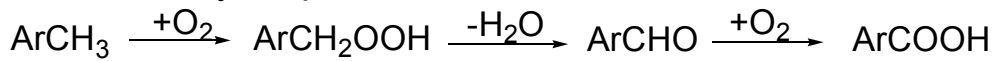
- Axit cacboxylic:

Axit cacboxylic được tạo thành khi oxy hóa hydrocacbon với quá trình bảo toàn mạch C hoặc là có đứt liên kết C-C. Khả năng đầu tiên chỉ xảy ra khi chuyển hóa hydroperoxyt bậc 1 và dĩ nhiên là chỉ đối với quá trình oxy hóa của nhóm metyl trong hợp chất alkylaren qua giai đoạn trung gian andehit:



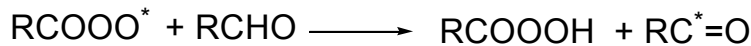
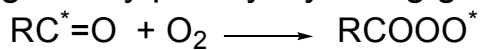
Khi oxy hóa parafin và naphten, axit cacboxylic sẽ được tạo thành cùng với quá trình cắt đứt mạch cacbon. Rất có thể xeton là các sản

phẩm được hình thành trước khi sinh ra axit. Chúng dễ bị oxy hóa hơn so với hydrocarbon tương ứng và chủ yếu ở nguyên tử C bên cạnh nhóm cacboxylic để tạo ra gốc α - xetoperoxyt và α - xetohydroperoxyt sau đó sẽ xảy ra quá trình đứt liên kết C-C, ví dụ:

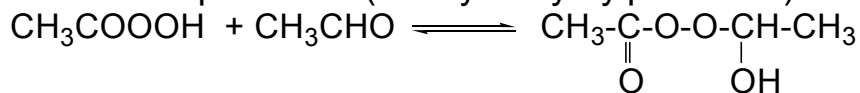


Các axit béo thấp phân tử và axit béo thơm trong các điều kiện nhẹ nhàng thường bền với quá trình oxy hóa tiếp tục.

Andehit là các hợp chất dễ bị oxy hóa. Vì vậy khi oxy hóa hydrocarbon trong pha lỏng, andehit hoặc là được tạo ra ở một lượng nhỏ, hoặc là chúng không hiện diện trong các sản phẩm của phản ứng. Đối với quá trình oxy hóa chuỗi gốc, andehit sẽ tạo ra các gốc axyl trung gian hay peroxyaxyl trung gian và peroxyaxit:



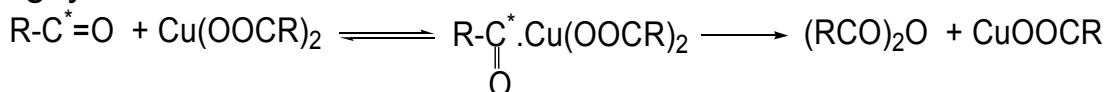
Peroxyaxit có khả năng kết hợp với các aldehyd để tạo ra hợp chất peroxit mà trong trường hợp oxy hóa axetanđehit gọi là axetanđehitperaxetat (2 - hydroxyetylperaxetat).



Cân bằng của phản ứng này ở nhiệt độ thấp sẽ dịch chuyển nhiều về phải và trong trường hợp này nếu không có hay có 1 lượng ít xúc tác thì peraxetat sẽ trở thành sản phẩm cuối cùng của quá trình oxy hóa. Khi nung nóng với muối kim loại có tính chuyển đổi hóa trị, peraxetat sẽ bị phân hủy nhanh sẽ tạo ra 2 phân tử axit cacboxylic. Trong các điều kiện trên, quá trình tạo thành peraxetat không mạnh và phản ứng oxy hóa andehit sẽ được thực hiện bởi axit peraxetic:



Ngoài peroxyaxit và axit cacboxylic thì sản phẩm khác của quá trình oxy hóa andehit là anhydric. Quá trình tạo thành các anhydric là nhờ sử dụng xúc tác hỗn hợp (muối Co hay Mn với muối Cu) và áp suất O_2 cục bộ thấp. Một trong các cơ chế có khả năng của quá trình tạo ra anhydric là quá trình chuyển hóa của gốc axyl trong môi trường định hướng của nguyên tử Cu:



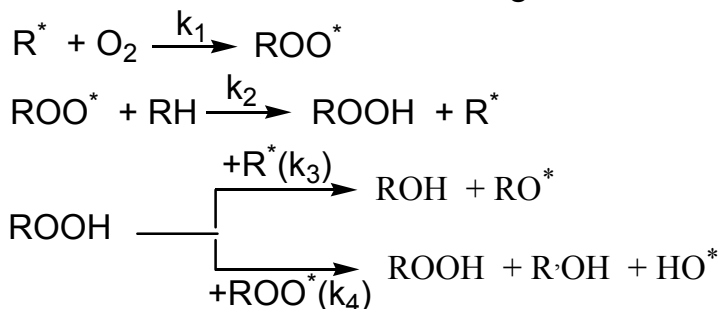
Sau khi điều chế, muối Cu hóa trị 1 sẽ lại oxy hóa peroxyaxit thành trạng thái có hóa trị cao hơn.

Tính chọn lọc của quá trình oxy hóa đồng thể

Tính chọn lọc phụ thuộc vào quá trình phát triển các phản ứng song song hay nối tiếp khi tạo thành các sản phẩm chính và phụ. Các phản

ứng song song có thể xảy ra bởi 2 yếu tố phản ứng theo các nguyên tử cacbon khác nhau trong phân tử của tác nhân ban đầu hoặc là quá trình tạo thành song song các chất với các nhóm chức khác nhau. Phản ứng đầu tiên sẽ phụ thuộc vào khả năng phản ứng tương đối của các nguyên tử hydro khác nhau trong quá trình tấn công vào chúng bởi gốc peroxy hay các gốc chứa oxy khác. Trong mỗi quan hệ này quá trình oxy hóa gốc - mạch sẽ được đặc trưng bởi tính chọn lọc tương ứng cao phụ thuộc vào độ hoạt động yếu của các gốc peroxy. Ví dụ khả năng phản ứng của nguyên tử H nằm ở vị trí cacbon bậc 3, 2, 1 sẽ theo tỉ lệ 100 : 1. Điều này cho phép khi tổng hợp tec-pentylhydroperoxyt với quá trình hiện diện trong phân tử izo-pentan cả 3 dạng nguyên tử hydro hoặc điều chế các sản phẩm chuyển hóa chủ yếu theo vị trí cacbon bậc 2 khi oxy hóa n-parafin.

Quá trình tạo thành song song các chất với nhóm chức khác nhau (ví dụ tạo thành rượu và xeton từ hydrocacbon hay axit cacboxylic và anhydric từ andehit) nhiều khi có thể điều chỉnh bằng cách lựa chọn các thông số tương ứng của quá trình. Chẳng hạn, hiệu suất tương đối của rượu và xeton sẽ xác định bằng tỉ lệ tốc độ của các giai đoạn cơ sở:



Các phản ứng này xác định tỉ lệ sau đây của các nồng độ gốc tự do và hiệu suất tạo thành rượu, xeton:

$$[R^*] / [ROO^*] = k_2 [RH] / k_1 [O_2]$$

$$D [ROH] / d [xeton] = k_3 [R^*] / k_4 [ROO^*] = k_2 k_3 [RH] / k_1 k_4 [O_2]$$

Như vậy hiệu suất của rượu có thể tăng nếu giảm áp suất riêng phần của O_2 khi oxy hóa ở pha khí. Đối với quá trình oxy hóa andehit sẽ dẫn đến quá trình tăng hiệu suất anhydric do các axit cacboxylic.

Quá trình chuyển hóa nối tiếp đóng vai trò quan trọng đối với quá trình oxy hóa gốc - mạch. Ngoài các sản phẩm đã xem xét ở trên có thể nhận được oxyxeton, dixeton, axit oxy và xetocacboxylic, este, lacton,... cuối cùng có thể sẽ gặp quá trình oxy hóa hoàn toàn cho tới CO_2 . Phương pháp chủ yếu làm giảm tác dụng của phản ứng phụ này là điều chỉnh mức độ chuyển hóa. Theo đó tất cả các quá trình oxy hóa gốc - mạch được chia thành 2 nhóm:

Các quá trình xảy ra nhằm điều chế chủ yếu các chất bền với quá trình oxy hóa tiếp tục (axit béo thấp phân tử và axit thơm). Lúc đó mức độ chuyển hóa không giữ vai trò chủ yếu trong việc tính chọn lọc mặc

dù nó có thể ảnh hưởng lên các chỉ tiêu khác (làm chậm phản ứng, làm kết tủa xúc tác). Trong trường hợp này mức độ chuyển hóa có thể là khác nhau (thường từ 95 – 99%) còn các chất trung gian có thể đưa trở lại oxy hóa cùng với tác nhân không chuyển hóa.

Các quá trình trên hướng vào chủ yếu để tổng hợp các hợp chất trung gian có khả năng phân rã hay oxy hóa tiếp tục (hydropexoxyt, rượu, xeton, axit béo cao phân tử). Vì vậy mức độ chuyển hóa giữ vai trò rất quan trọng và nó được khống chế trong khoảng từ 5 – 30%. Ở đây cần phải thực hiện quá trình tái sinh và hoàn lưu tác nhân không chuyển hóa và các quá trình này cần được tối ưu hóa bằng giản đồ biểu diễn quá trình phụ thuộc của tính chọn lọc vào mức độ chuyển hóa.

Nhiệt độ là yếu tố gây ảnh hưởng lớn đến tính chọn lọc vì có quá trình khác biệt về năng lượng hoạt hóa của các giai đoạn quá trình. Năng lượng hoạt hóa phản ứng phụ thường cao, vì vậy ưu thế của nó sẽ tăng cùng với quá trình tăng nhiệt còn tính chọn lọc thì giảm. Như vậy mỗi một quá trình đều có một vùng nhiệt độ tối ưu xác định bởi tỉ lệ thích hợp giữa tốc độ oxy hóa và tính chọn lọc.

Hệ thống thiết bị phản ứng oxy hóa

Phần lớn các quá trình oxy hóa đều tiến hành trong pha lỏng bằng cách sục không khí (đôi khi là O_2 kỹ thuật) qua tác nhân hữu cơ ban đầu, ở đó sẽ từ từ tích tụ các sản phẩm của phản ứng. Nếu lựa chọn nhiệt độ dựa vào cường độ và tính chọn lọc của quá trình thì áp suất sẽ được chọn sao cho hỗn hợp phản ứng tồn tại ở trạng thái lỏng.

Đối với thiết bị công nghiệp, thường sử dụng nhất là các tháp sục khí chiều cao từ 10 – 15m và đường kính 2 – 3m, trong vài trường hợp chúng có thể được phân thành nhiều đoạn bởi các mâm chóp hay lưới nằm ngang hoặc là chúng được nối với nhau tạo thành hệ gồm nhiều giai đoạn nối tiếp nhau. Do axit cacboxylic ăn mòn được thép thường nên để chế tạo thiết bị phải sử dụng thêm Al, Titan hay một vài hợp kim của thép bền với tác dụng của axit hữu cơ.

Điều quan trọng nhất là phương pháp loại một lượng lớn nhiệt tỏa ra. Có một số hệ thống với cơ cấu trao đổi ở bên trong và do đó làm cơ cấu thiết bị thêm phức tạp. Để làm đơn giản hơn kết cấu thiết bị thường cho bộ phận trao đổi nhiệt nằm bên ngoài và chất lỏng hoàn lưu sẽ chảy qua nó. Tiện lợi hơn hết là dùng nhiệt để nung nóng hydrocacbon ban đầu hay dung dịch được ngưng từ khí thoát ra qua bình ngưng và đưa trở về thiết bị phản ứng. Tất nhiên trong 1 số cơ cấu mới làm được ở nhiệt độ cao $150^{\circ}C$ thì nhiệt phản ứng sẽ dùng để sản xuất hơi nước còn áp suất được dùng để phân chia một phần hỗn hợp hay để làm lạnh,...

Trên hình 2.6a biểu diễn thiết bị điển hình cho quá trình oxy hóa gián đoạn với bộ phận làm lạnh đặt ở bên ngoài và chất lỏng hoàn lưu qua

sinh hàn nước. Quá trình hoàn lưu có thể tiến hành theo phương pháp ngược dòng do tỉ trọng của chất lỏng khác nhau ở trong tháp và trong cơ cấu hoàn lưu. Tác nhân ban đầu sẽ cho vào thiết bị khi chấm dứt nguyên công trước đó và được nung nóng đến nhiệt độ cần thiết (trong thời gian này nước trong bộ phận làm lạnh sẽ chuyển thành hơi) sau đó bắt đầu đưa không khí vào. Các cơ cấu phân phối trong thiết bị thường ở dạng ống chùm, sàng hay mâm lưới.

Sự tiến hành liên tục của quá trình ở 1 tháp sục duy nhất sẽ có thể thực hiện khi điều chế các sản phẩm bền với quá trình oxy hóa tiếp tục (axit axetic, các axit thơm). Trong trường hợp này chất oxy hóa và không khí được đưa trực tiếp vào phần dưới thiết bị phản ứng còn sản phẩm thi thu hồi ở phía trên (hình 2.6b). Việc loại nhiệt tỏa ra sẽ được tiến hành bằng bất kì phương pháp nào đã nêu trên nhưng trên hình sẽ không biểu diễn cấu tạo trong của bộ phận làm nguội.

Nếu độ chọn lọc của phản ứng phụ thuộc mạnh vào mức độ chuyển hóa của tác nhân ban đầu thì việc sử dụng 1 tháp sục duy nhất sẽ không thuận lợi đối với quá trình liên tục do quá trình trộn lẫn mạnh của chất lỏng.

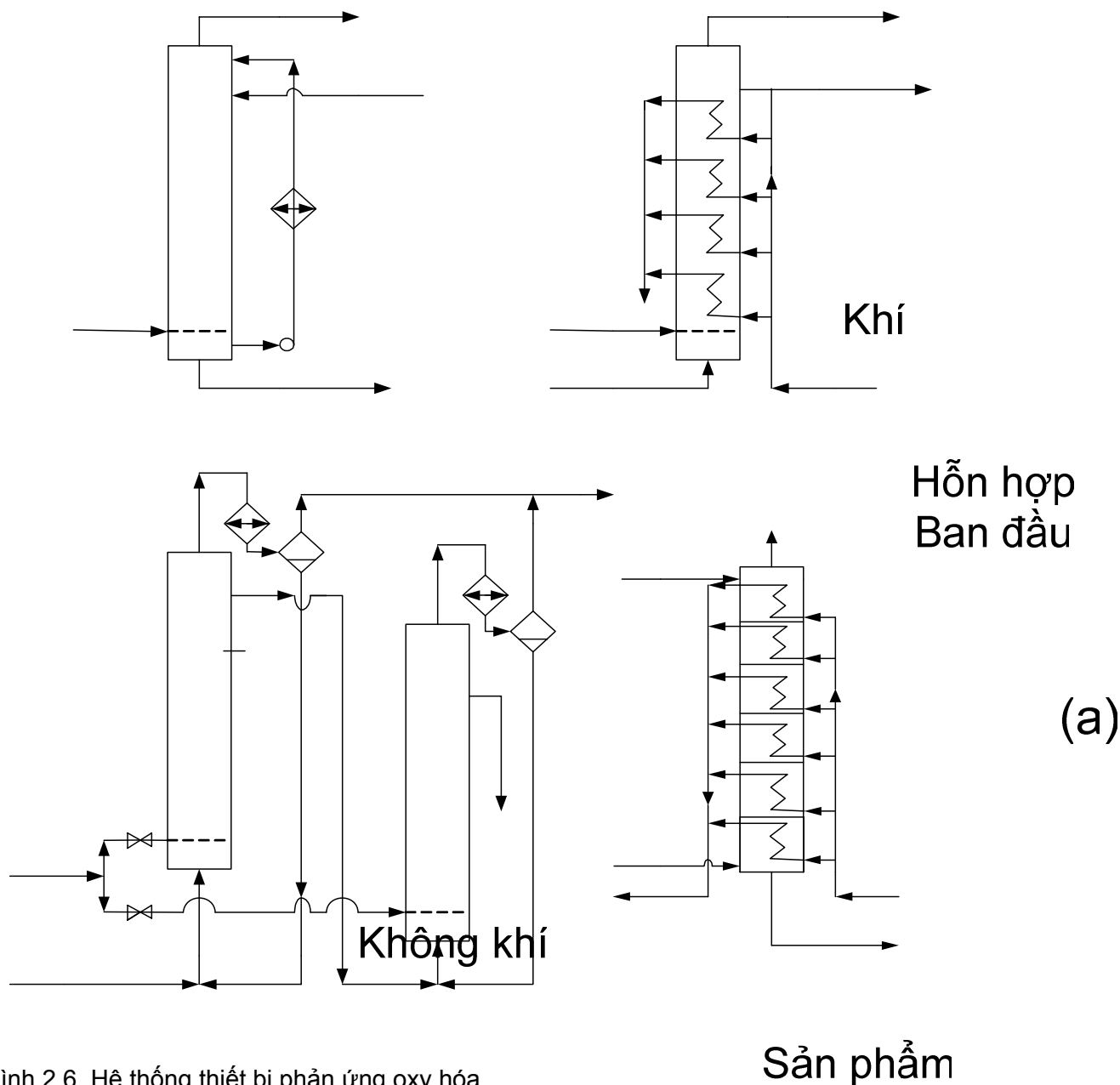
Trên hình 2.6c biểu diễn cascader của các tháp sục: hỗn hợp phản ứng lỏng sẽ lần lượt chảy từ tháp này sang tháp khác còn không khí thì được cho vào từng tháp một. Ở đây trình bày phương pháp tách nhiệt bằng cách dùng nhiệt để làm bay hơi hydrocacbon hay dung dịch. Hơi của chúng sẽ được ngưng tụ ở trong bình ngưng nằm phía dưới mỗi tháp và quá trình ngưng tụ xảy ra trong thiết bị phản ứng.

Trên hình 2.6d biểu diễn một dạng thiết bị phản ứng liên tục khác cho quá trình oxy hóa là tháp mâm. Trong đó, chất lỏng sẽ chảy từ trên xuống dưới, từ mâm một sang mâm khác còn không khí thì chuyển động ngược lại từ dưới lên trên. Đối với bộ phận làm lạnh dạng ống xoắn được bố trí ở trong lớp chất lỏng trên mỗi mâm và nước sẽ chảy bên trong ống. Ngoài ra có thể đặt bộ phận làm lạnh ở ngoài, khi đó chất lỏng trên mỗi mâm sẽ chảy qua từng bộ phận làm nguội riêng.

Trong tất cả các thiết bị phản ứng ở chế độ gián đoạn và liên tục, các quá trình oxy hóa sẽ được điều chỉnh bằng cách thay đổi tốc độ đưa vào các tác nhân oxy hóa và các tác nhân hữu cơ ban đầu. Nhiệt độ thường được đo tại một vài điểm trên chiều cao thiết bị phản ứng còn hỗn hợp phản ứng thì được lấy mang đi phân tích sau một thời nhất định.

Đối với quá trình oxy hóa pha lỏng cần phải loại trừ quá trình tạo thành hỗn hợp nổ nguy hiểm cục bộ tức là cần có quá trình pha khí thường xuyên ở trong phần trên của tháp sục và khoảng không trên mỗi tháp mâm trong thiết bị phản ứng hình 2.6d. Điều này đã đạt được nhờ mức độ chuyển hóa cao của O_2 kết hợp với áp suất đã chọn dựa vào

các cấu tử dễ bay hơi của tác nhân hữu cơ ban đầu. Đôi khi trong khoảng không trên chất lỏng người ta cho thêm vào khí N_2 . Nói chung đối với quá trình sản xuất dễ gây quá trình cháy nổ (oxy hóa parafin) thì cần phải bố trí thêm các phương tiện phòng chống quá trình cháy để tránh thiệt hại.



Hình 2.6. Hệ thống thiết bị phản ứng oxy hóa

a – Thiết bị phản ứng dạng tháp làm việc gián đoạn với bộ phận làm nguội đặt ở ngoài, b – Thiết bị phản ứng dạng tháp làm việc liên tục với bộ phận làm nguội đặt ở trong, c – Cascad của các tháp với bộ phận làm lạnh hơi, d – Tháp mâm (a)

2.5. Các quá trình thủy phân, tách nước, este hóa, amit hóa

Các quá trình thủy phân cộng hợp nước, tách nước, este hóa và amit hóa đóng vai trò rất quan trọng trong công nghiệp tổng hợp hữu cơ cơ bản và tổng hợp hóa dầu. Bằng cách thủy phân các chất béo, xenlulo và

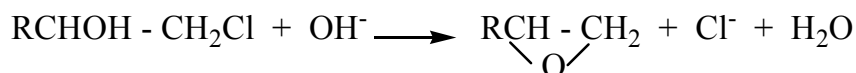
hydratcacbon đã từ lâu người ta sản xuất xà phòng, glyxerin, etanol và các sản phẩm quý giá khác. Trong lĩnh vực tổng hợp hữu cơ, các quá trình trên được sử dụng chủ yếu để tổng hợp các rượu C₂ – C₅, phenol, ete, á - oxit, các chất không no khác nhau, các axit hữu cơ và dẫn xuất của chúng (như este, anhydrit, nitril, amit) và các hợp chất khác.

2.5.1. Thủy phân

Thủy phân được gọi là các phản ứng thế hoặc trao đổi kép xảy ra dưới tác dụng của nước hoặc kiềm. Thủy phân có thể được phân chia thành các phản ứng làm đứt các liên kết C-Cl, C-O, C-N, ... Trong đó đối với các dẫn suất chứa clo, ngoài việc thủy phân với sự thế nguyên tử clo



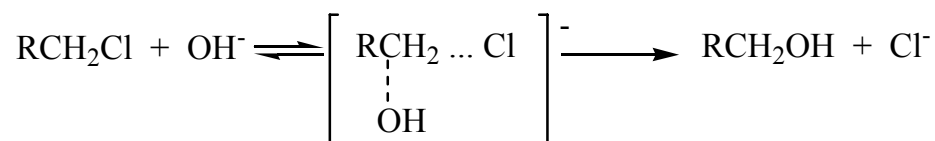
Có thể xảy ra quá trình tách loại HCl tạo thành các hợp chất không no hoặc α -oxit



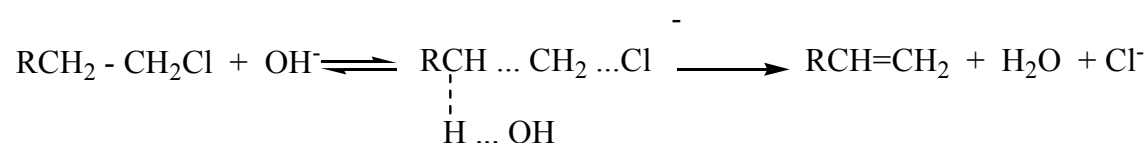
Các dẫn suất clo thường được sử dụng như các hợp chất trung gian với mục đích biến đổi chúng tiếp tục bằng cách thủy phân hay tách HCl trong môi trường kiềm. Đầu tiên người ta đưa vào hydrocacbon các nguyên tử clo có độ linh động cao và sau đó tiến hành tác dụng lên dẫn suất clo này các tác nhân thủy phân. Bằng con đường này, trong công nghiệp người ta sản xuất một số rượu, phenol, cloolefin, α -oxit

Cơ chế phản ứng

Thủy phân và tách loại HCl trong môi trường kiềm thuộc loại các phản ứng thế ái nhân và tách loại. Trong phần lớn các trường hợp chúng xảy ra theo cơ chế lưỡng phân tử. Khi thủy phân giai đoạn quyết định là sự tấn công của tác nhân thủy phân vào nguyên tử cacbon chứa nguyên tử clo và độ bền của liên kết mới được tăng lên theo mức độ đứt liên kết cũ (cơ chế S_N²)



Còn khi tách HCl, sự tấn công của ion OH⁻ nhằm vào nguyên tử hydro nối với nguyên tử cacbon nằm ở vị trí β (cơ chế E₂)

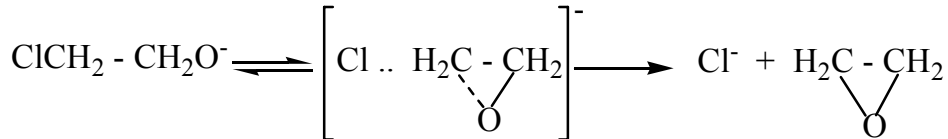


Cũng tương tự như vậy, trong phản ứng với clohydrin sẽ nhanh chóng

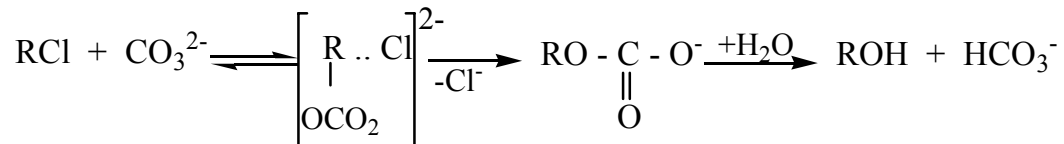
thiết lập cân bằng kiềm – axit



Và ion ancolxi mới được sinh ra sẽ biến đổi nội phân tử, trong đó liên kết cũ sẽ yếu đi và liên kết sẽ tăng lên tương ứng về độ bền



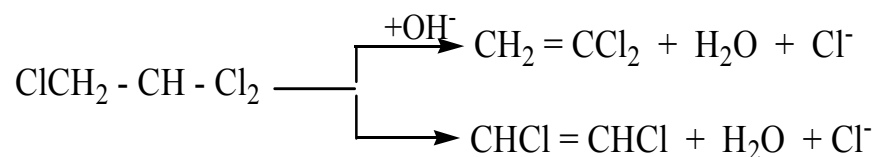
Nếu sử dụng dung dịch Na_2CO_3 để thủy phân thì quá trình được thực hiện bằng các ion hydroxy tạo ra khi thủy phân xoda, nhưng ngoài ra còn có sự tham gia của các ion CO_3^{2-} và HCO_3^- . Cơ chế thủy phân với sự tham gia các ion trên thể hiện bằng sự tạo thành các sản phẩm cacbonat trung gian sau khi phân rã sẽ cho các ancol



Tính lựa chọn của quá trình và các phương pháp điều chỉnh

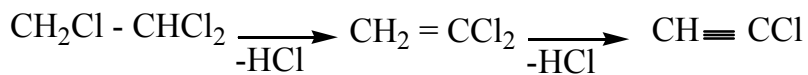
Tính lựa chọn của quá trình và các phương pháp điều chỉnh như thấy ở trên, dưới tác dụng của kiềm đến các dẫn suất clo sẽ đồng thời xảy ra hai phản ứng: thế và tách loại và trong trường hợp cụ thể người ta chỉ cần một trong hai phản ứng. Tỷ lệ hai sản phẩm thế và tách loại phụ thuộc vào nhiệt độ, tính chất của môi trường phản ứng (độ pH) và các yếu tố khác, nhưng trong thực tế phương pháp có hiệu quả nhất để thay đổi tỷ lệ trên là sự lựa chọn tác nhân thủy phân. Xem xét các phản ứng này, chúng ta thấy trong quá trình thế thì tác nhân thủy phân tấn công vào nguyên tử cacbon và nó mang tính ái nhân, còn trong phản ứng tách loại, khi liên kết với nguyên tử hydro nó lại mang tính kiềm. Như vậy khi muốn quá trình thế xảy ra chỉ nên sử dụng tác nhân là kiềm yếu và có tính ái nhân cao (ví dụ Na_2CO_3), còn để tách HCl – phải sử dụng tác nhân kiềm mạnh và tính ái nhân thấp (ví dụ NaOH hay $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Trong phản ứng tách HCl từ các dẫn suất clo còn có thể xảy ra quá trình phụ: hydro có thể tách ra từ cacbon khác nhau, dẫn đến sự tạo thành những đồng phân olefin khác nhau, ví dụ:

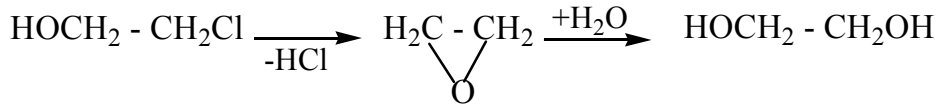


Hướng phản ứng chính được xác định theo qui tắc zaipep

Cần chú ý là trong trường hợp tách HCl, phản ứng có thể xảy ra ở mức độ sâu hơn với sự hình thành các dẫn xuất acetylen

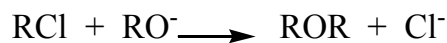
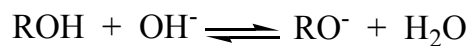
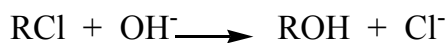


Hoặc thủy phân các α – oxit sinh ra glycol



Để giảm tối đa phản ứng phụ trên cần phải giảm nồng độ của sản phẩm chính trong hỗn hợp phản ứng bằng cách chưng cất liên tục. Điều này có thể được thực hiện trong thực tế vì nhiệt độ sôi của sản phẩm chính thường thấp hơn so với nhiệt độ sôi của các chất ban đầu tham gia phản ứng và hơn nữa nó thường tạo hỗn hợp đẳng phí với nước.

Trong trường hợp thủy phân bằng nước thì sản phẩm phụ của các quá trình biến đổi tiếp tục là ete. Sự tạo thành ete có thể giải thích như sau: sản phẩm ban đầu của phản ứng là rượu se tham gia nhanh chóng vào quá trình trao đổi axit – bazơ với kiềm để tạo thành ancololat có khả năng tác dụng với các dẫn xuất clo



Như vậy tính lựa chọn sẽ giảm khi có sự tích tụ rượu trong môi trường phản ứng.

Trong trường hợp thủy phân bằng các kiềm mạnh, tính lựa chọn sẽ giảm rất nhanh vì các ion ancolat có hoạt tính cao hơn so với các ion hydroxy.

Khi thủy phân bằng xoda, nếu dựa vào cơ chế xem xét ở trên, có thể thấy phản ứng với các ion cacbonat chỉ tạo ra rượu, còn ete chỉ có thể sinh ra trong phản ứng với rượu hay với ion ancolat được hình thành từ ion hydroxy là sản phẩm của quá trình thủy phân xoda.

Có thể kết luận rằng thủy phân theo phản ứng thế nên tiến hành trong môi trường xoda, khi đó sẽ hạn chế quá trình tách HCl, đồng thời giảm tối đa sản phẩm phụ ete. Một tỷ lệ mol tối ưu giữa dẫn xuất clo và nước được lựa chọn trên cơ sở tính toán kinh tế khi so sánh tính lựa chọn với chi phí năng lượng cần thiết để tách nước (thông thường tỷ lệ tối ưu này dao động trong khoảng nồng độ dung dịch rượu trong nước từ 1 – 1.5mol/l)/ Yếu tố cuối cùng tăng tính lựa chọn là quá trình thủy phân thường được tiến hành trên những thiết bị gần với thiết bị tách lý tưởng Khác với những vấn đề trình bày ở trên, trong quá trình thủy phân các

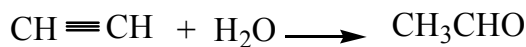
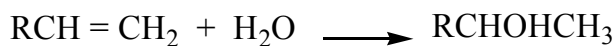
dẫn suất clo của các vòng thơm, do hoạt tính của chúng thấp và không có khả năng tách HCl, ví thể phản ứng được tiến hành trong môi trường kiềm mạnh. Trong trường hợp này, sự tạo thành sản phẩm phụ ete không đóng vai trò quan trọng vì ở nhiệt độ cao của phản ứng, các ete diaril sẽ bị nước thủy phân để quay trở lại phản ứng



Do vậy khi thủy phân dẫn suất clo của aril cần phải dùng lượng kiềm lớn gấp hai lần vì sản phẩm cuối cùng không phải là phenol mà là phenolat.

2.5.2. Quá trình hợp nước và tách nước

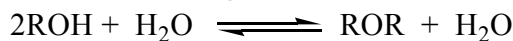
Khác với thủy phân, phản ứng cộng nước dẫn đến việc kết hợp phân tử nước vào nối đôi C=C, nối ba giữa cacbon với cacbon.



Hoặc nối ba giữa cacbon và nitơ (CN)

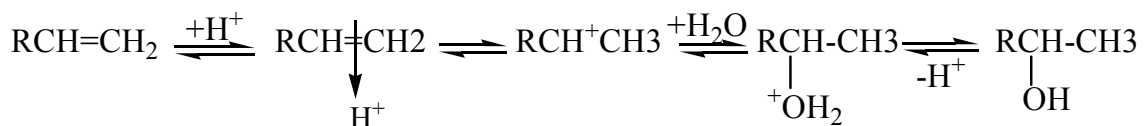


Một số phản ứng cộng nước là quá trình thuận nghịch và phản ứng theo chiều nghịch của sự cộng nước là tách nước. Sự tách nước có thể xảy ra nội hoặc ngoại phân tử

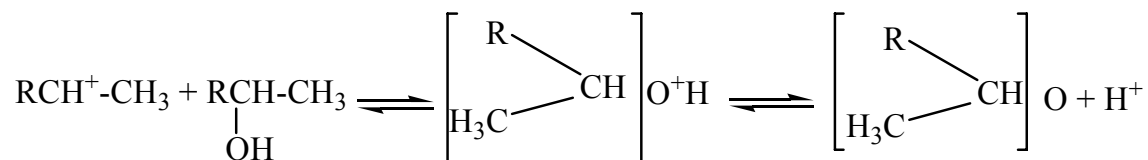


Xúc tác và cơ chế phản ứng

Các phản ứng nêu trên đều thuộc nhóm phản ứng được hoạt hóa bằng xúc tác axit. Các xúc tác điển hình của quá trình hợp nước là các axit proton tương đối mạnh: axit photphoric được hấp phụ trên chất mang axit vonframonic, cationit sunfua phenol... Còn để tách nước, người ta sử dụng axit photphoric trên chất mang oxit nhôm, axit sunfuric trên chất mang muối photphat (CaHPO_4)... Vai trò của chất xúc tác trong phản ứng hợp nước được thể hiện bằng sự proton hóa olefin qua giai đoạn tạo thành các phức Π và σ trung gian. Còn trong quá trình tách loại nước thì phản ứng xảy ra theo chiều ngược lại



Cần lưu ý là trong quá trình tách nước ngoại phân tử, ion cacboni không tách proton ra mà nó kết hợp với phân tử rượu khác



Sự hợp nước của olefin theo cơ chế ái điện tử sẽ luôn theo quy luật Maccopnhicop và khả năng phản ứng của chúng có thể sắp xếp như sau:

Iso – buten > n-buten > propylen > etylen.

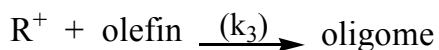
Tất nhiên tỉ lệ khả năng phản ứng của các olefin trong dãy trên sẽ thay đổi ở các điều kiện phản ứng khác nhau và xúc tác khác nhau.

Cân bằng cộng – tách nước ít phụ thuộc vào cấu tạo của olefin và rượu, vì vậy dãy khả năng phản ứng của olefin sẽ tương ứng với khả năng phản ứng của rượu khi tách nước:

Bậc 3 > bậc 2 > bậc nhất

Các phản ứng phụ và tính lựa chọn của quá trình

Khi cộng nước vào olefin thì song song với phản ứng chính còn xảy ra quá trình oligome hóa các olefin và sự tạo thành dẫn suất ete. Tất cả các quá trình đều qua giai đoạn trung gian hình thành ion cacbonic và có thể biểu diễn tổng quát như sau

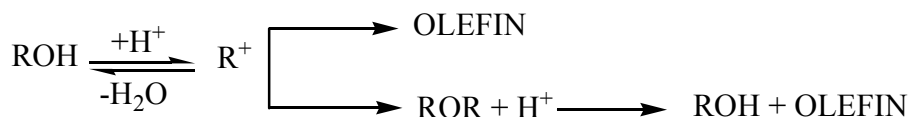


Đối với các trạng thái của hệ phản ứng nằm ở xa trạng thái cân bằng có thể viết phương trình vi phân tính lựa chọn sau:

$$\phi_{\text{ROH}} = \frac{d[\text{ROH}]}{d[\text{Olefin}]} = \frac{1 - \frac{k_2 [\text{ROH}]}{k_1 [\text{H}_2\text{O}]}}{1 + \frac{k_3 [\text{Olefin}]}{k_1 [\text{H}_2\text{O}]}}$$

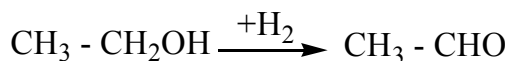
Từ phương trình trên cho thấy tính lựa chọn tăng khi có một lượng nước dư so với olefin và rượu sinh ra. Rượu có hoạt tính cao hơn so với nước ($k_2/k_1 > 1$), vì vậy cần phải tiến hành phản ứng sao cho luôn có một lượng nước dư đủ lớn so với rượu (15 : 1). Hiệu suất của oligome hóa phụ thuộc vào khả năng của olefin tham gia phản ứng trùng hợp. Sự tạo thành polyme có thể khống chế không những bằng cách thay đổi tỷ lệ nước và olefin mà còn có thể bằng cách giảm nhiệt độ, vì phản ứng trùng hợp olefin cần năng lượng hoạt hóa lớn hơn so với phản ứng cộng nước. Cần lưu ý rằng khi phản ứng gần với trạng thái cân bằng thì vận tốc quá trình cộng nước và tính lựa chọn sẽ giảm, điều này gây khó khăn khi tiến hành phản ứng đến độ chuyển hóa gần với trạng thái cân bằng. Đối với từng olefin cụ thể và từng xúc tác cụ thể có một điều kiện tối ưu (tỷ lệ các cấu tạo, mức độ chuyển hóa, nhiệt độ) để đạt được hiệu suất quá trình và tính lựa chọn cao nhất.

Đối với quá trình tách nước của ancol có thể biểu diễn theo sơ đồ phản ứng sau



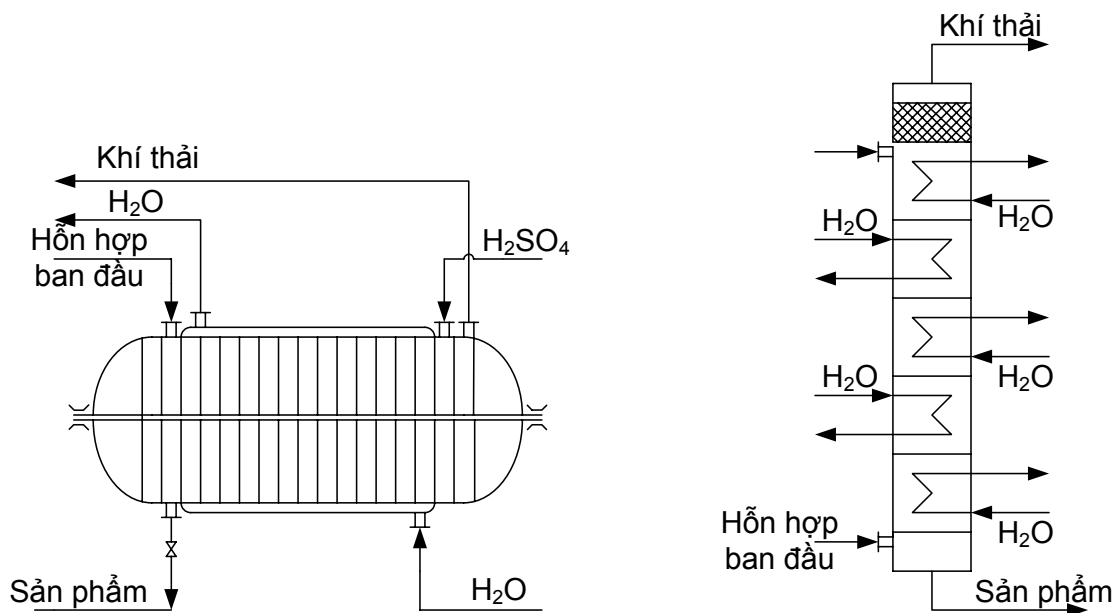
Sự tách nước nội phân tử có năng lượng hoạt hóa cao hơn so với sự tạo thành ete, do vậy sự tách nước để tạo nối đôi cần phải tiến hành ở nhiệt độ cao, áp suất thấp và nồng độ ancol thấp.

Trên đây còn chưa đề cập đến một phản ứng phụ mà trong không ít trường hợp nó có thể xảy ra, đó là sự tạo thành anđehit hoặc ceton



Phản ứng trên có thể xảy ra với sự có mặt của các chất mang xúc tác cũng như các xúc tác dạng oxit kim loại, còn xúc tác phức proton không tham gia vào phản ứng trên.

Thiết bị sử dụng cho quá trình hợp nước của etylen và propylen



Hình 2.7. Thiết bị sử dụng cho quá trình hợp nước của etylen và propylen

a – Thiết bị hấp thụ với hệ thống đĩa quay, b- thiết bị hấp thụ hoạt động liên tục

Trong trường hợp hấp phụ etylen và propylen với H₂SO₄ có thể sử dụng 2 loại thiết bị. dạng thứ nhất (hình 2.7a) là một thiết bị hấp phụ đặt nằm ngang, có bộ phận khuấy dạng đĩa gắn với một trục, khoảng 1/3 không gian thiết bị được chứa H₂SO₄ và khi các đĩa quay sẽ tạo sương H₂SO₄. Do vậy, tăng được bề mặt tiếp xúc với olefin. Nhiệt sinh ra trong phản ứng sẽ được tải ra bằng vỏ áo nước. thiết bị này làm việc gián đoạn, nhưng nếu sử dụng một chùm liên tục các thiết bị trên thì sẽ được một qui trình sản xuất liên tục.

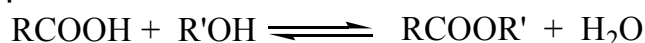
So với thiết bị hấp thụ nằm ngang, thì thiết bị hấp thụ dạng tháp đứng với khoảng 20 – 25 đĩa được chứa nước bên trên có khả năng hoạt động liên tục và là một sự cải tiến đáng kể. Trên mỗi đĩa, trong lòng chất

lồng đến có chum ống nước lạnh đi qua để hấp thu nhiệt phản ứng. Ở đĩa trên cùng của tháp, người ta cho H_2SO_4 với nồng độ cần thiết đi vào, còn dưới đáy tháp sẽ là hỗn hợp sản phẩm sau phản ứng được tháo ra. Etylen (hoặc propylen) được đưa vào tháp từ phía dưới, đi ngược với dòng chất lỏng và ra khỏi tháp phản ứng dưới dạng khí thải ở phần đỉnh tháp.

Như vậy ở giai đoạn đầu sẽ thu được sản phẩm dưới dạng sunfat và chúng được tiếp tục thủy phân ở giai đoạn sau. Chấ lỏng sau giai đoạn đầu sẽ được làm loãng bằng nước và đốt nóng bằng hơi nước. qua giai đoạn lắng và chưng cất tiếp tục sẽ thu được etanol nồng độ 90%, còn nồng độ axit sunfurit sẽ vào khoảng 40 – 50%.

2.5.3. Quá trình este hóa

Phản ứng este hóa có thể xem như phản ứng nghịch của quá trình thủy phân các este



Cơ chế phản ứng

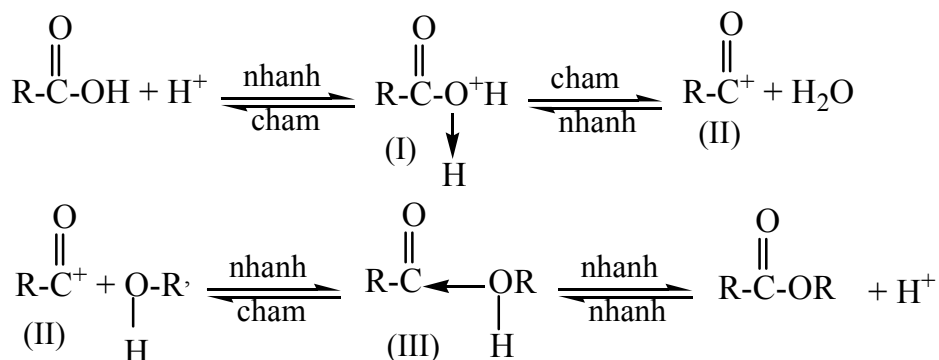
Trong số các phương pháp điều chế este thì phương pháp đơn giản nhất và thông dụng nhất là phản ứng loại nước giữa axit và ancol. Đây là một phản ứng thuận nghịch (và là phản ứng nghịch của phản ứng thủy phân este), và để phản ứng chuyển dịch về phía phải (về hướng tạo ra este) thì cần phải có axit proton (H^+) làm xúc tác.

Kết quả nhiều công trình nghiên cứu cho thấy mạch cacbon trong phân tử axit cacboxylic ($R-COOH$) không có ảnh hưởng gì lớn đến việc OH^- của phân tử nước loại ra lấy ở đâu, từ phân tử nào (axit hay ancol), ngược lại bậc cacbon trong phân tử ancol có tác dụng quyết định đến cơ chế phản ứng là dây nối sẽ cắt ra ở đâu, ở vị trí nào, phân tử nước loại ra theo kiểu nào, lấy OH từ axit hay ancol. Ở đây cần phân biệt 2 trường hợp.

Este hóa ancol bậc một và bậc hai với axit

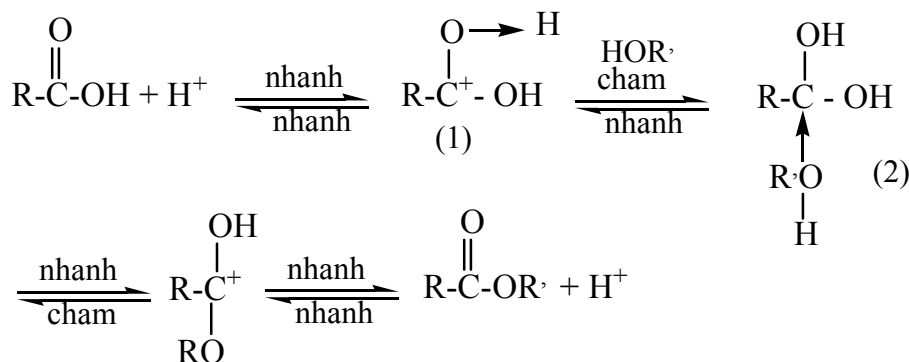
Có hai giả thuyết đưa ra để giải thích quá trình tạo thành của phản ứng này

Giả thuyết thứ nhất cho rằng dưới tác dụng của xúc tác axit, proton gắn vào nhóm OH của cacboxyl và hình thành nên ion cacboxoni (I), tiếp đó ion này loại ra một phân tử nước để tạo cation axyl (II), phân tử ancol gắn vào ion axyl tạo thành este được proton hóa (III), cuối cùng với sự tái tạo proton, este được hình thành.



Giả thuyết khác được minh họa như sau:

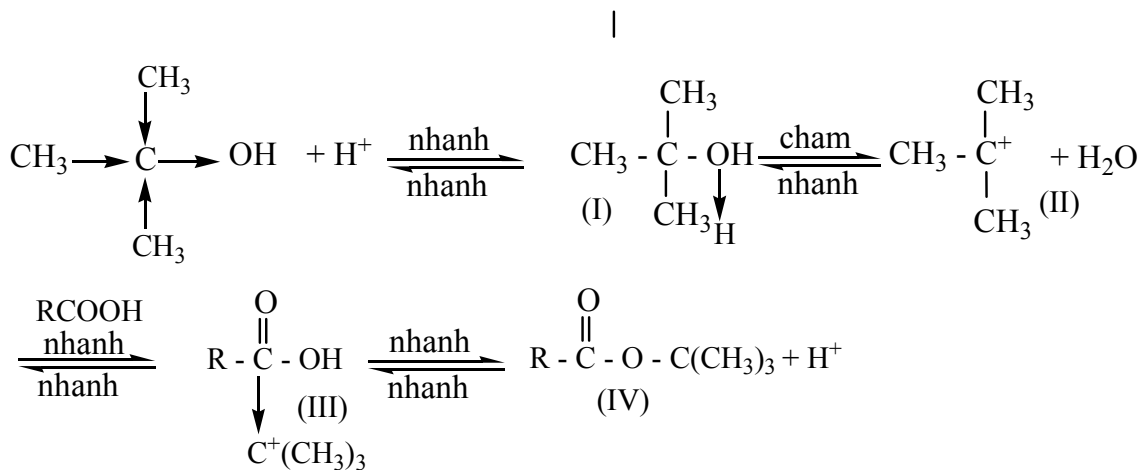
Dưới tác dụng của xúc tác axit, proton gắn vào cacbonyl của nhóm cacboxyl để tạo ra ion hydrat axyl (1), cùng lúc đó đôi điện tử oxy thuộc nhóm OH của ancol tấn công vào ion dương axyl (I) để hình thành nên ion của este đã được proton hóa (2), cuối cùng ion này loại nước và proton để sinh ra este



Tuy cả hai giả thuyết về cơ chế phản ứng kể trên có khác nhau về quá trình hình thành các ion trung gian nhưng đều có chung kết luận là hydroxy của phân tử nước loại ra lấy từ OH của axit. Bằng việc gắn đồng vị O^{17} người ta dễ dàng nhận thấy được điều này.

Este hóa ancol bậc 3 với axit

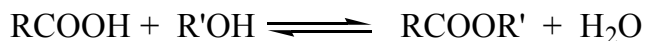
Các khảo sát cho thấy khi este hóa ancol bậc ba với axit thì phân tử nước loại ra không lấy OH của axit cacboxylic mà lấy OH của phân tử ancol. Quá trình đó được giải thích theo như sau: trong trường hợp này proton của axit xúc tác không gắn vào oxy của phân tử axit cacboxylic mà lại gắn vào oxy của cồn bậc ba để tạo ra ion oxoni(I), do tác dụng đẩy điện tử của 3 nhóm ankyl mà một phân tử nước được loại ra và tạo thành ion cacboni (II), ion này tác dụng với phân tử axit cacboxylic để sinh ra ion oxoni (III), cuối cùng bằng việc tái tạo proton sinh ra este (IV)



Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình este hóa

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình este hóa, trong đó đáng chú ý nhất là các yếu tố sau:

Este hóa là một phản ứng thuận nghịch



Mỗi phản ứng cụ thể có một hệ số cân bằng riêng. Hằng số cân bằng đó được tính bằng công thức

$$K = \frac{C_{\text{este}} \cdot C_{\text{nước}}}{C_{\text{axit}} \cdot C_{\text{ancol}}}$$

Giá trị K càng lớn thì khả năng chuyển hóa thành este càng cao. Với công thức K này ta có thể tính được nồng độ của este tạo ra trong phản ứng nếu ta sử dụng rất thừa một trong hai thành phần của chất tham gia phản ứng (ancol hoặc axit)

Ảnh hưởng của cấu trúc ancol tới vận tốc este hóa và nồng độ este tại điểm cân bằng

Việc khảo sát được tiến hành giữa axit acetic với các ancol khác nhau ở nhiệt độ 155⁰C, nồng độ tỉ lệ mol giữa các chất tham gia phản ứng là 1 : 1 mol. Số liệu được đo ở thời điểm 1 giờ (đặc trưng cho vận tốc phản ứng) và 100 ÷ 200 giờ (đặc trưng cho điểm cân bằng của phản ứng).

Kết quả khảo sát của Mensuki (1987) cho thấy, trong số các ancol khảo sát, metanol có vận tốc phản ứng lớn nhất và nồng độ este đạt được tại thời điểm cân bằng cũng cao nhất. Các ancol bậc nhất, các ancol no có vận tốc phản ứng và hệ số cân bằng cao hơn các ancol bậc hai hoặc không no tương ứng. Các ancol bậc ba có vận tốc este hóa bé nhất.

Tóm lại, ancol càng có nhiều mạch nhánh và mạch nhánh càng gần nhóm OH thì vận tốc este hóa càng giảm, nồng độ este tại điểm cân bằng càng thấp

Ảnh hưởng của cấu trúc axit tới vận tốc este hóa và nồng độ este tại điểm cân bằng

Cũng tương tự như ancol, Mensuki đã khảo sát khả năng este hóa của một số axit có cấu trúc khác nhau với ancol iso-propylic ở 150⁰C. Kết

quả cho thấy tác dụng mạch nhánh và no hóa của mạch cacbon không chi phối hoàn toàn theo quy luật như trong trường hợp mạch cacbon của ancol. Tốc độ este hóa và giá trị nồng độ este tại điểm cân bằng không tỉ lệ với nhau. Mỗi quan hệ này được mô tả ở bảng sau:

Bảng 2.3. Ảnh hưởng của cấu trúc axit tới vận tốc este hóa và nồng độ este tại điểm cân bằng

STT	Tên axit	Khối lượng este tạo thành (%mol)		K
		Sau 1giờ	Sau 100 – 200giờ	
1	Formic	61.69	64.23	3.22
2	Axetic	44.36	67.38	4.27
3	Propionic	41.18	68.70	4.82
4	n-butyric	33.25	69.52	5.20
5	i-butyric	29.03	69.51	5.20
6	Metyletylaxetic	21.50	73.73	7.88
7	Trimetylacetic	8.28	72.65	7.06
8	Dimetyletylaxetic	3.45	74.15	8.23
9	Phenylacetic	48.82	73.87	7.99
10	Phenylpropionic	40.26	72.02	7.60
11	Cinamic	11.55	74.61	8.63
12	Benzoic	8.62	72.57	7.00
13	p-toluenic	6.64	76.52	10.62

Xúc tác

Các axit proton có tác dụng xúc tiến nhanh quá trình este hóa nhưng bản thân nó không chi phối đáng kể đến thế cân bằng của phản ứng, có nghĩa là nó không làm thay đổi giá trị nồng độ este tại thời điểm cân bằng. Các xúc tác hay sử dụng là H_2SO_4 đậm đặc và HCl khan nước.

Tác dụng của nhiệt

Cũng như nhiều phản ứng khác, nhiệt có tác dụng làm tăng tốc phản ứng este hóa (cứ nâng lên 10^0C thì tốc độ phản ứng tăng gấp đôi). Tất nhiên mức độ tăng nhiệt độ của phản ứng này chỉ cho phép đến giới hạn sôi của ancol. Ngoài ra, muốn nâng tiếp nhiệt độ thì phải dùng đến thiết bị cao áp. Thông thường hay dùng xúc tác axit để thực hiện việc nâng nhiệt độ cho phản ứng.

Các phương pháp dịch chuyển thế cân bằng của phản ứng este hóa

Có 2 phương pháp để dịch chuyển thế cân bằng làm tăng nồng độ este;

Tăng nồng độ một trong hai chất tham gia phản ứng. Vấn đề này dễ dàng thực hiện được và hay dùng ancol thừa nhiều lần so với axit.

Loại ra ngoài phản ứng một trong hai chất tạo thành (este hoặc nước). Vậy loại nước hoặc este ra bằng cách nào?

Loại nước ra khỏi phản ứng

Nếu cả thành phần axit lẫn ancol dùng trong phản ứng este hóa đều là những chất có độ sôi cao hơn nước thì việc loại nước ra đơn giản chừng cất lôi kéo, có thể dùng khí trơ sục vào để tăng cường việc loại nước.

Nếu thành phần axit có độ sôi cao và thành phần ancol lại có độ sôi thấp hơn nước thì ta dùng ancol với khối lượng thừa nhiều và kiên tục chưng cất kéo ra. Ancol ra kéo theo cả nước cùng ra vì tất cả ancol (trừ metanol) đều tạo hỗn hợp đẳng phí với nước.

Cất nước ra khỏi phản ứng nhờ việc cho thêm một dung môi trơ không hòa tan với nước để tạo hỗn hợp sôi đẳng phí 3 cấu tử (ternary azeotropic) (nước – cồn – dung môi) có nhiệt độ sôi thấp hơn nhiệt độ của nước và cất chúng ra khỏi hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ này. Hỗn hợp hơi tách ra được ngưng tụ và làm lạnh tách thành 2 pha, pha nước loại ra ngoài, pha hữu cơ chứa ancol dẫn ngược trở lại vào bình phản ứng este hóa. Các dung môi trơ hay được sử dụng là benzen, toluen, cloroform, dicloetan, tetraclorua cacbon...

Cất loại este ra khỏi phản ứng

Việc cất loại este ra khỏi hỗn hợp phản ứng cũng được tiến hành bằng nhiều cách nhưng cơ bản nhất vẫn là bằng hai phương pháp sau:

Trường hợp đơn giản nhất là khi este tạo thành có độ sôi thấp nhất trong số các chất có trong phản ứng và không tạo thành hỗn hợp đẳng phí với bất kỳ một chất nào có trong hỗn hợp đó, trong trường hợp này thì vừa tiến hành phản ứng vừa cất loại este ra.

Trường hợp khác đôi khi cũng xảy ra là este tạo thành cũng có độ sôi thấp nhất nhưng este này lại tạo với các thành phần khác một hỗn hợp đẳng phí 2 hay 3 cấu tử, vì vậy khi hỗn hợp hơi cất ra được ngưng tụ và làm lạnh sẽ dễ phân pha tách lấy este.

2.5.4. Quá trình amit hóa

Tương tự như vậy, phản ứng amit hóa được sử dụng để điều chế các amit, có thể xem là phản ứng nghịch của quá trình thủy phân các amit

Ngoài ra còn có các quá trình xảy ra đồng thời, ví dụ thủy phân và este hóa, tách nước và este hóa, amit hóa và tách HCl, amit hóa và este hóa.

2.6. Các quá trình sunfat hóa, sunfo hóa và nitro

Sunfat hóa được gọi là các phản ứng tạo thành este của axit sunfuric có tên là các ankylsunfat $ROSO_2OH$, còn khi sunfo hóa, người ta sẽ thu

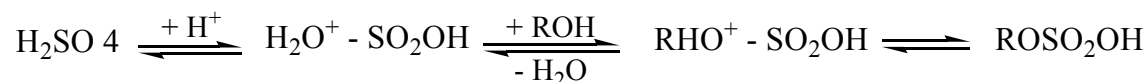
được các sunfonic axit (RSO_2OH hoặc ArSO_2OH) cũng như các dẫn xuất của các axit này, trong đó nguyên tử lưu huỳnh liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon. Nitro hóa là quá trình được sử dụng để tổng hợp các hợp chất nitro (RNO_2 hoặc ArNO_2) trong đó nguyên tử nitơ cũng nối trực tiếp với cacbon, khác với các nitro este dạng RONO_2 .

2.6.1. Quá trình sunfat hóa

Sunfat hóa rượu

Sự sunfat hóa rượu chủ yếu được sử dụng để điều chế các chất hoạt động bề mặt (HĐBM) dạng ankylsunfat. Sự sunfat hóa có thể thực hiện dưới tác dụng của axit sunfuric, closunfonic, amidosunfuric hoặc trioxit lưu huỳnh.

Cơ chế phản ứng sunfat hóa rượu bằng axit sunfuric nói chung giống với các phản ứng este hóa. Ở đây axit vừa đóng vai trò là tác nhân phản ứng, đồng thời là xúc tác cho quá trình. Phản ứng xảy ra nhờ sự đứt liên kết S-O, do vậy các nhóm ankyl không bị isome hóa.



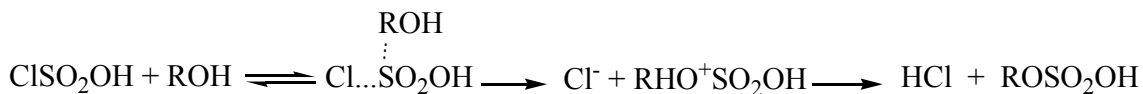
Khi sunfat hóa sẽ tạo ra hàng loạt sản phẩm phụ. Ví dụ rượu tách nước tạo thành olefin. Dưới tác dụng oxy hóa của axit sunfuric có thể sinh ra anđehit hoặc xeton. Những chất này sẽ dễ bị nhựa hóa hoặc trùng ngưng (khi tổng hợp các chất HĐBM thì sản phẩm sẽ có màu tối và giảm chất lượng sản phẩm). Vì sự tạo thành olefin và các hợp chất cacbonyl sẽ gia tăng ở nhiệt độ cao, do vậy cần phải khống chế nhiệt độ phản ứng trong khoảng $20 - 40^\circ\text{C}$ để hạn chế tối đa các phản ứng phụ. Ngoài ra không nên sử dụng oleum làm tác nhân sunfat hóa.

Có khi sunfat hóa rượu nếu sử dụng các tác nhân sunfat hóa khác thì quá trình sẽ trở thành bất thuận nghịch, ví dụ dưới tác dụng của axit amidosunfonic, phản ứng xảy ra như sau:



Axit amidosunfonic có khả năng sunfat hóa tương đối kém, phản ứng của nó với rượu chỉ xảy ra ở nhiệt độ $100 - 125^\circ\text{C}$. Do axit này có giá thành cao nên người ta chỉ sử dụng nó trong những trường hợp đặc biệt, nhất là các tác nhân sunfat hóa khác tạo ra một hỗn hợp sản phẩm bao gồm nhiều cấu tử

Hiện nay axit closunfuric được sử dụng rộng rãi làm tác nhân sunfat hóa. Tương tự như các cloanhydric, nó có khả năng phản ứng cao, phản ứng xảy ra với vận tốc ngay ở nhiệt độ phòng. Cơ sở của quá trình là sự tấn công của phân tử rượu vào nguyên tử lưu huỳnh

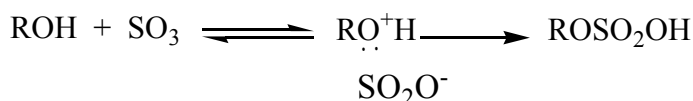


Hiệu suất phản ứng khá cao, gần 100%. Nếu tăng nhiệt độ và đặc biệt là khi sunfat hóa rượu bậc 2 thì hiệu suất tạo thành dẫn xuất clo sẽ tăng lên.



Phản ứng này có thể không chế nếu giảm nhiệt độ và tách nhanh HCl ra khỏi môi trường phản ứng

Gần đây người ta rất quan tâm đến việc sử dụng trioxit lưu huỳnh làm tác nhân sunfat hóa. Nó có tính ái điện tử rất cao do còn một orbital trống, vì vậy rất dễ kết hợp với nguyên tử oxi của rượu tạo thành phức, phức này sẽ chuyển thành ankylsunfonic axit

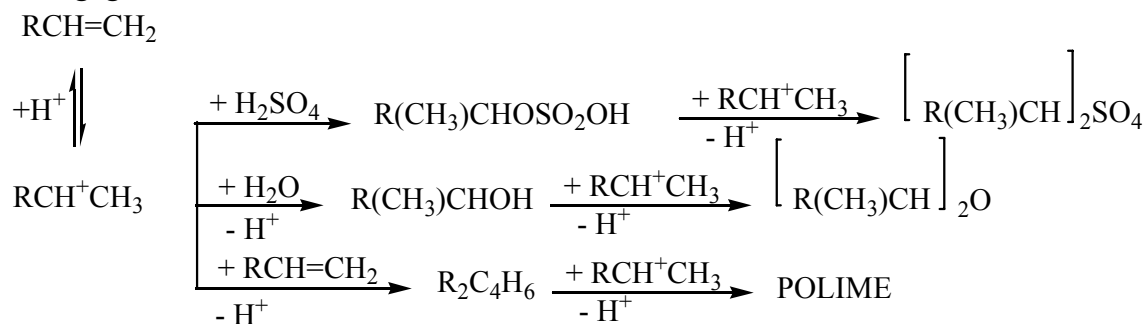


Phản ứng xảy ra với vận tốc rất lớn, gần như ngay tức khắc và chủ yếu phụ thuộc vào sự khuếch tán của khí SO₃ trong rượu. Tuy nhiên do phản ứng tỏa nhiệt mạnh nên dễ dẫn đến hiện tượng quá nhiệt cục bộ và tạo thành các sản phẩm phụ (olefin, hợp chất cacbonyl, nhựa). Để hạn chế phản ứng phụ cần có biện pháp tản nhiệt hữu hiệu và tránh các hiện tượng làm quá nhiệt cục bộ như làm loãng SO₃ bằng các khí trơ, khuấy trộn mạnh hay tiến hành phản ứng trên màng

Sunfat hóa olefin

Sự sunfat hóa đã được đề cập đến khi xem xét phương pháp tách isobuten từ phân đoạn C₄ và sự hợp nước của olefin dưới tác dụng axit sunfuric. Để thực hiện phản ứng này chỉ có thể sử dụng tác nhân sunfat hóa là axit sunfuric vì các tác nhân khác hoặc là hoạt tính kém, hoặc tạo ra những sản phẩm khác.

Olefin dưới tác dụng của axit sunfuric sẽ tạo ra các hợp chất sau đây: mono và diankylsunfat, polime olefin. Nếu trong axit có nước sẽ có thể sinh ra rượu và ete. Phản ứng đi qua giai đoạn tạo thành cacbocation trung gian:



Ngoài ra, sự tạo thành rượu và ete còn do các phản ứng thuận nghịch như thủy phân hoặc ancol phân mono và diankylsunfat. Các chất này có

khả năng ankyli hóa rất cao:



Trong hỗn hợp sản phẩm còn có mặt các sản phẩm oxi hóa và nhựa (do sự trùng ngưng). Vì sản phẩm chính là monoankylsunfat nên trong thực tế người ta luôn sử dụng tỉ lệ mol giữa olefin và axit sunfuric là 1 : 1. Để hạn chế các phản ứng trùng hợp olen, nhựa hóa và tạo thành diankylsunfat hoặc ete thì nồng độ của H₂SO₄ phải khống chế trong khoảng 92 – 93% và tiến hành phản ứng ở 0 – 40⁰C

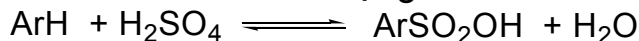
Sự kết hợp axit sunfuric và olefin xảy ra theo qui luật macopnhicop, do vậy từ n-olefin sẽ thu được ankyli sunfat bậc 2. Chúng ta biết rằng các cation có khả năng isome hóa rất nhanh chóng với sự chuyển vị ion hydro, tuy nhiên vẫn giữ nguyên khung cacbon. Vì vậy các n-olefin cao phân tử sẽ tạo ra một hỗn hợp các ankyli sunfat bậc 2 với các vị trí nhóm sunfoeste khác nhau.

2.6.2. Quá trình sunfo hóa

Hóa học và cơ sở lý thuyết

Để tiến hành sunfo hóa các hợp chất thơm, người ta sử dụng chủ yếu là axit sunfuric, oleum và SO₃.

Sunfo hóa dưới tác dụng của axit sunfuric là quá trình thuận nghịch

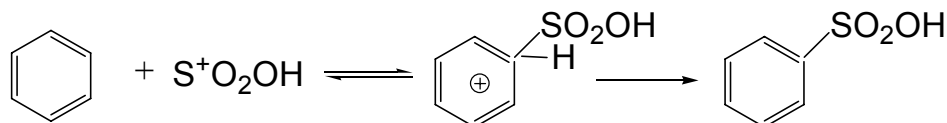
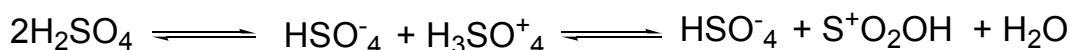


Xảy ra với sự tỏa nhiệt mạnh (một phần nhiệt này do nước sinh ra làm loãng axit sunfuric). Do vậy, hiệu ứng nhiệt của phản ứng phụ thuộc nhiều vào nồng độ ban đầu của axit và có giá trị khoảng 146 KJ/mol. Cân bằng thường dịch chuyển về phía bên phải ở điều kiện thường, nhưng nếu tăng nhiệt độ và đồng thời chưng cất hydrocacbon, đôi khi sẽ xảy ra phản ứng theo chiều ngược lại, và người ta lợi dụng điều này để tách các đồng phân ankyli benzen.

Sunfo hóa là phản ứng thế ái điện tử điển hình đối với các vòng thơm. Phản ứng bị kìm hãm do nước có trong axit ban đầu cũng như nước sinh ra trong phản ứng, và phương trình động học có thể biểu diễn như sau:

$$r = k [ArH] / [H_2O]^2$$

Người ta cho rằng, tác nhân tấn công trực tiếp vào nhân thơm là SO₂⁺OH



Sự tạo thành các sản phẩm phụ trong quá trình sunfo hóa rất ít, phụ

thuộc chủ yếu vào khả năng oxy hóa của axit sunfuric.

Ảnh hưởng của nhóm thế trong vòng thơm trong phản ứng sunfo hóa cũng tương tự như các phản ứng thế ái điện tử khác. Tính chọn lọc và định hướng nhóm sunfo trong phản ứng này có giá trị trung bình. Nhóm sunfo trong vòng thơm có tính hút điện tử cao, do vậy làm giảm khả năng sunfo hóa tiếp tục và rất khó đưa nhóm sunfo thứ hai vào vòng thơm dưới tác dụng của axit sunfuric.

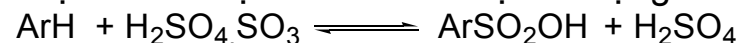
Do tính thuận nghịch của quá trình và độ giảm hoạt tính mạnh của axit bị làm loãng bởi nước sinh ra, phản ứng sunfo hóa thường kết thúc ở nồng độ nhất định của axit. Hiện tượng này được đặc trưng bằng giá trị π của phản ứng. Giá trị π được tính bằng nồng độ của SO_3 trong axit đã tác dụng cho đến khi phản ứng không còn tiếp tục được nữa (ví dụ π cho sunfo hóa benzen là 64, naphtalen là 56 và nitrobenzen là 82). Khi biết π và nồng độ SO_3 trong axit ban đầu (a) có thể tính được lượng axit cần thiết để sunfo hóa 1 mol hợp chất thơm theo công thức:

$$x = 80 (100 - \pi) / (a - \pi)$$

Trong đó 80 là khối lượng phân tử của SO_3 . Công thức này cho thấy muốn giảm lượng H_2SO_4 tiêu hao và giảm lượng axit đã sử dụng, cần tăng nồng độ axit ban đầu. Ví dụ, khi sunfo hóa benzen ($\pi = 64$) bằng axit đậm đặc a = 75 thì lượng axit tối thiểu cần dùng là 262g, còn nếu nâng nồng độ axit lên 100% (a = 81,7) thì cần dùng 162g. Trong hai trường hợp này, lượng axit đã sử dụng là 182g và 82g.

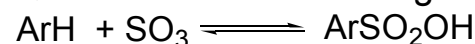
Quá trình sunfo hóa bằng axit sunfuric thường phải tiến hành ở nhiệt độ cao (80 - 100°C), do axit này có khả năng sunfo hóa không cao. Hỗn hợp phản ứng bao gồm hai pha, và phản ứng diễn ra trong pha axit, yếu tố khuấy trộn không gây ảnh hưởng lớn như các phản ứng khác.

Phản ứng này của oleum với các hợp chất thơm xảy ra qua hai giai đoạn. Giai đoạn thứ nhất là sự tác dụng của phần dư SO_3 trong oleum:

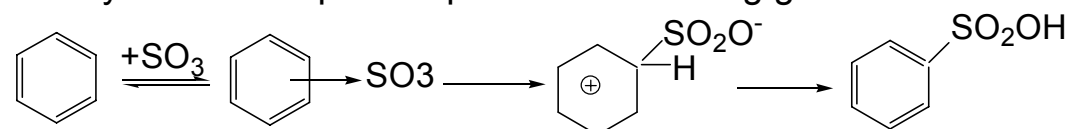


Phản ứng này là không thuận nghịch và tỏa nhiệt mạnh, hiệu ứng nhiệt phụ thuộc vào nồng độ của oleum và có giá trị 180 KJ/mol đối với oleum 20%. Giai đoạn tiếp theo là sự tham gia của axit sunfuric.

Quá trình sunfo hóa bằng SO_3 được biểu diễn như sau:

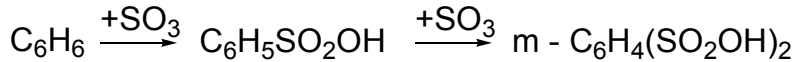


Đây cũng là phản ứng không thuận nghịch và một trong những phản ứng tỏa nhiệt mạnh nhất trong tổng hợp hữu cơ ($\Delta H_{298}^0 = -217$ KJ/mol). Cơ chế giai đoạn đầu của quá trình sunfo hóa các hydrocacbon thơm vào hydrocacbon qua các phức π - và σ trung gian:



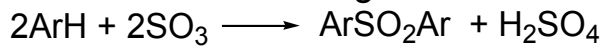
Phản ứng có bậc nhất theo ArH và SO₃ và xảy ra gần như tức thời. Do đó trong quá trình dị thể, vận tốc phụ thuộc vào các yếu tố khuấy tán và vào mức độ khuấy trộn, giải nhiệt.

Khác với quá trình sunfo hóa bằng axit sunfuric và oleum, với tác nhân SO₃ gây ra một số lớn các phản ứng phụ. Khả năng hoạt động hóa học của các hợp chất này thường dẫn đến việc tạo thành nhóm sunfo thứ hai trong vòng thơm theo sơ đồ của các quá trình nối tiếp sau:



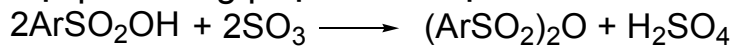
Điều này được sử dụng trong tổng hợp *m*-benzen disunfonic axit (từ đây sẽ điều chế được rezocxin). Ở đó, giai đoạn đầu thực hiện với H₂SO₄, còn giai đoạn sau dưới tác dụng của oleum.

Khi sunfo hóa bằng oleum và SO₃ sẽ sinh ra một lượng sunfon:



Phản ứng này xảy ra mạnh, đặc biệt trong trường hợp sunfo hóa benzen, còn đối với các akybenzen khác thì yếu hơn.

Một phản ứng phụ khác là tạo thành các anhydrit sunfonic axit:

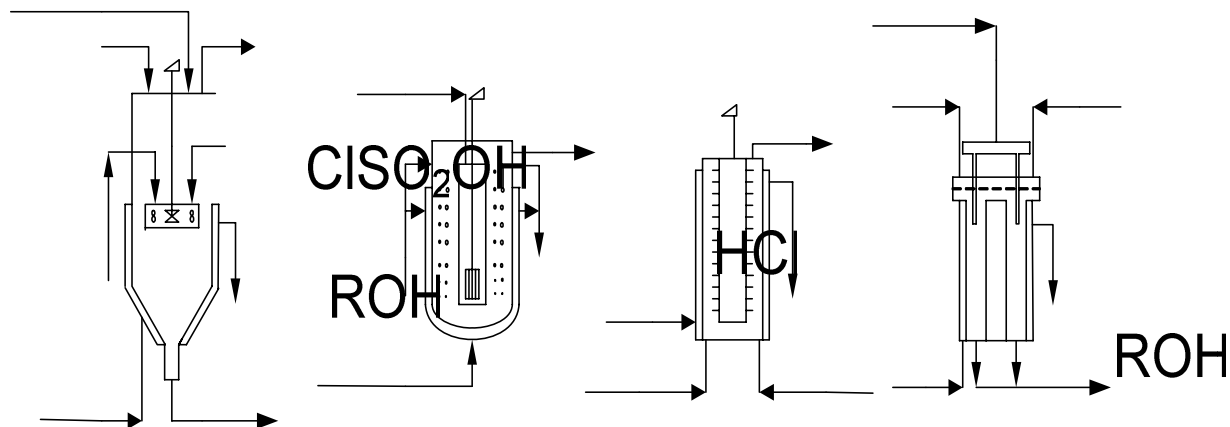


Lượng anhydrit tăng khi SO₃ dư nhiều.

Các phản ứng phụ trên đây, cũng như các quá trình oxy hóa và phân hủy các nhóm ankyl dưới tác dụng của SO₃, sẽ được hạn chế nếu chọn được tỉ lệ các cấu tử ban đầu tham gia phản ứng hợp lý, phương pháp khuấy trộn thích hợp và đặc biệt là chế độ nhiệt độ tối ưu (trong các phản ứng sunfo hóa bằng oleum và SO₃ nhiệt độ có thể thay đổi từ -10⁰ đến 40 - 60⁰C).

Hệ thống thiết bị phản ứng sunfat hóa và sunfo hóa

Các thiết bị phản ứng được trình bày trên hình 2.8 (a, b, c, d). Như trên hình 2.8b, người ta sử dụng thiết bị với cánh khuấy tuabin, làm lạnh bằng hệ thống ống xoắn và vỏ áo. Bên trong thiết bị, nhờ cánh khuấy hình trụ quay sẽ giúp cho quá trình quay trộn và giải nhiệt tốt. Hoặc trên hình 2.8c là thiết bị với ống xoay có gắn các thanh kim loại bên ngoài tạo điều kiện khuấy trộn tốt nhất. Còn ở thiết bị trên hình 2.8d, người ta tạo ra các chùm ống và phản ứng xảy ra trong khoảng không gian giữa các ống (còn gọi là thiết bị dạng màng).



Hình 2.8. Hệ thống thiết bị phản ứng sunfat hóa và sunfo hóa

a – Thiết bị dạng đĩa, b – Thiết bị cánh khuấy tuapin, c - Thiết bị ống xoay, d – Thiết bị phản ứng trên màng

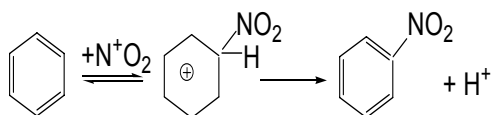
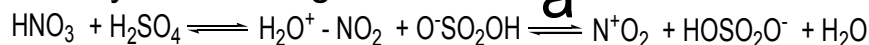
2.6.3. Nitro hóa

Nhóm nitro có thể được đưa vào các hợp chất hữu cơ bằng nhiều phương pháp khác nhau phụ thuộc vào bản chất của hydrocarbon ban đầu. Các phương pháp sau đây được ứng dụng rộng rãi trong sản xuất công nghiệp nitro hóa nhân thơm và nitro hóa hydrocarbon no.

Nitro hóa các hợp chất thơm

Cơ chế phản ứng

Quá trình nitro hóa các hợp chất thơm chủ yếu được thực hiện bằng hỗn hợp axit nitric và sunfuric. Axit thứ hai vừa đóng vai trò xúc tác, tác nhân hút nước, đồng thời tạo điều kiện sử dụng axit triet để hơn. Trong hỗn hợp nitro hóa, sẽ xảy ra phản ứng của axit dẫn đến tạo thành tác nhân nitro hóa hoạt động rất mạnh là ion nitroni N^+O_2 , ion này sẽ tấn công nhân thơm:



Ảnh hưởng của nhóm thế đến khả năng phản ứng của vòng thơm, cũng như sự định hướng vị trí của nhóm NO_2 cũng tuân theo các qui luật chung của phản ứng thế ái điện tử trong vòng thơm. Do ảnh hưởng của nhóm NO_2 trong nhân thơm rất lớn, nên vận tốc của các giai đoạn nitro hóa tiếp theo giảm đi rõ rệt so với giai đoạn trước $[(k_n/k_{n-1}) \ll 1]$. Vì vậy phản ứng có thể được thực hiện với hiệu suất rất cao đối với các sản phẩm có mức độ thế khác nhau (mono, di hoặc trinitro) nếu chọn điều kiện nhiệt độ và tác nhân nitro hóa hợp lý. Ví dụ, khi nitro hóa

toluen, đầu tiên ở điều kiện mềm (40°C) sẽ tạo thành mononitrotoluen (hỗn hợp 58 – 59% đồng phân orto, 4-5% meta và 36-39% para). Các đồng phân này ở điều kiện nhiệt độ cao ($70 - 80^{\circ}\text{C}$) sẽ cho các dinitrotoluen (hỗn hợp đồng phân 2,4 và 2,6), cuối cùng là trinitrotoluen.

Điều kiện của phản ứng và độ chọn lọc của phản ứng

Điều kiện của phản ứng, được xác định bằng nhiệt độ và khả năng nitro hóa của hỗn hợp axit HNO_3 và H_2SO_4 , và phụ thuộc vào khả năng phản ứng của hợp chất thơm. Khả năng nitro hóa của hỗn hợp axit ban đầu được quyết định bởi tỉ lệ nồng độ H_2SO_4 , HNO_3 và nước. Người ta đánh giá khả năng này bằng đại lượng hoạt độ nitro hóa (ký hiệu NF):

$$\text{NF} = C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 140 / (140 - C_{\text{HNO}_3})$$

Trong công thức này phân số đặc trưng cho mức độ tăng nồng độ của axit sunfuric, sau khi toàn bộ lượng HNO_3 đã tiêu hao và sinh ra một lượng nước tương ứng:

$$140 / (140 - C_{\text{HNO}_3}) = 100 / [100 - (C_{\text{HNO}_3} / 63)] = 100 / (100 - 0.714C_{\text{HNO}_3})$$

Trong đó 18 và 63 là khối lượng phân tử của nước và HNO_3 .

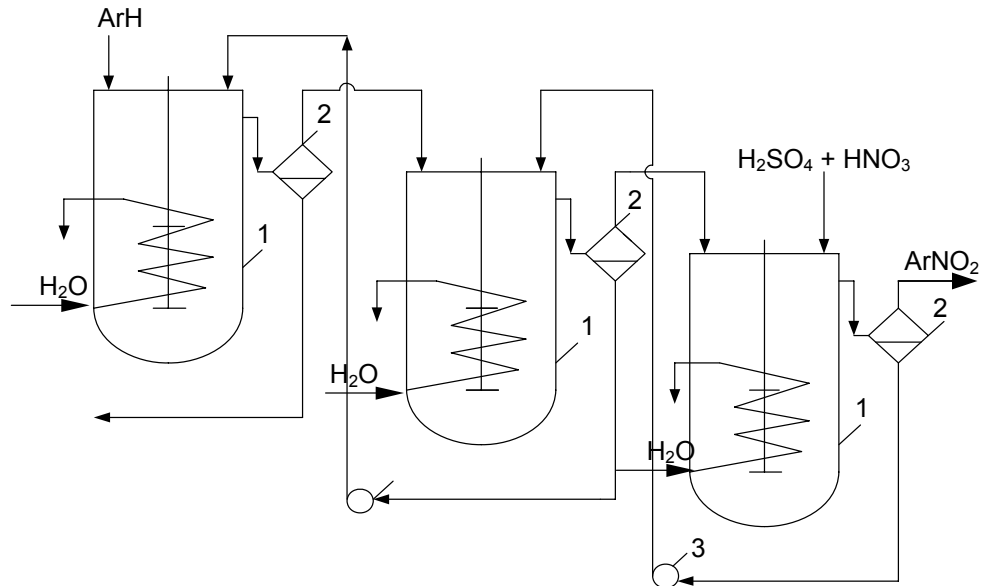
Như vậy, giá trị NF chính là nồng độ của H_2SO_4 sau phản ứng, với điều kiện đã tiêu hao hết HNO_3 . Đối với mỗi loại hợp chất thơm, đều có giá trị NF tới hạn. Giá trị này sẽ càng cao nếu khả năng phản ứng của hợp chất đó càng thấp. Trong thực tế, thường người ta sử dụng một lượng ít HNO_3 dư nhằm tăng mức độ nitro hóa và tăng độ chuyển hóa của hydrocacbon. Tất nhiên, khi đó mức độ tiêu hao của HNO_3 sẽ nhỏ hơn 100%. Ví dụ, trong trường hợp nitro hóa toluen, giá trị NF ở giai đoạn đầu phải là 70, giai đoạn thứ hai là 82, còn ở các giai đoạn tương ứng là 96; 90; và 50 – 60%. Tương ứng như vậy, benzen cũng bị nitro hóa thành nitrobenzen (NF = 70; $65 - 70^{\circ}\text{C}$). Sau đó là *m*-dinitrobenzen (NF = 88; $80 - 90^{\circ}\text{C}$).

Nitro hóa các hợp chất thơm là phản ứng không thuận nghịch và tỏa nhiệt mạnh (=151KJ cho nhóm nitro). Cũng như trong trường hợp sunfo hóa, hiệu ứng nhiệt cao một phần do quá trình làm loãng hỗn hợp nitro hóa bởi nước sinh ra, và nhiệt lượng này phụ thuộc vào nồng độ của axit sunfuric.

Hệ thống thiết bị phản ứng nitro hóa hydrocacbon thơm

Khi nitro hóa hydrocacbon và các dẫn suất clo, hỗn hợp phản ứng bao gồm hai chất lỏng không trộn lẫn với nhau. Để tránh hiện tượng nhiệt cục bộ và các phản ứng phụ oxy hóa, cần phải khuấy trộn và làm lạnh tốt. Quá trình thường được tiến hành trong hệ thống các thiết bị phản ứng nối tiếp có gắn hệ thống khuấy. Sau mỗi thiết bị phản ứng là thiết bị tách để phân tách pha hydrocacbon khỏi hỗn hợp nitro hóa. Hỗn hợp nitro hóa mới (hoặc hydrocacbon), được đưa vào thiết bị phản ứng cuối cùng. Tại đây, ở điều kiện nhiệt độ cao sẽ sử dụng được toàn bộ

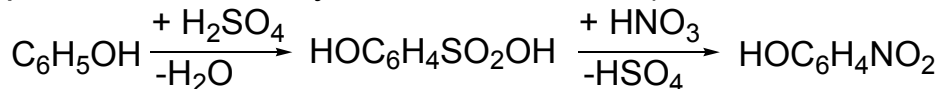
hỗn hợp nitro hóa. Lượng axit còn lại, sau thiết bị cuối này sẽ đưa trở lại các thiết bị phản ứng trước nó (hình 2.9).



Hình 2.9. Hệ thống thiết bị phản ứng nitro hóa các hợp chất thơm.
1 - Thiết bị phản ứng nitro hóa; 2 - Thiết bị lọc; 3 - Bơm.

Các dẫn suất nitro vòng thơm đóng vai trò rất quan trọng trong công nghiệp các chất nổ và là các chất trung gian để tổng hợp các amin (anilin từ nitrobenzen, toludin từ mononitrotoluen, *m*-phenylendiamin và *m*-tolulendiamin từ dinitrotoluen).

Nitrophenol thường được điều chế qua giai đoạn sunfo hóa (vì các phenol rất dễ bị oxy hóa bởi axit nitric):

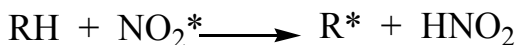
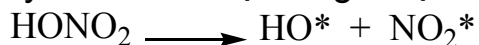


Nitro phenol được ứng dụng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ, trong sản xuất hàng loạt thuốc trừ sâu hoạt tính cao.

Nitro hóa parafin

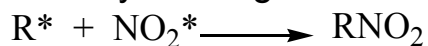
Cơ chế phản ứng

Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc tự do. Các gốc tự do sinh ra là sản phẩm của sự phân rã axit nitric và các gốc này tác dụng với hydrocacbon tạo ra gốc tự do thứ cấp



Dioxit nitơ sinh ra từ sự phân rã HNO_3 hoặc trực tiếp là tác nhân nitro hóa đều có khả năng phản ứng với hydrocacbon, lấy đi một nguyên tử hydro (do NO_2 có một điện tử đơn độc). Phản ứng cơ bản của sự nitro

hóa xảy ra bằng con đường tác dụng giữa các gốc tự do với NO_2



Độ chọn lọc của phản ứng

Khi nitro hóa parafin, cũng tương tự như khi clo hóa, nhóm nitro sẽ đi vào vị trí bất kì trong hydrocacbon thay thế nguyên tử hydro. Khả năng phản ứng của hydrocacbon cũng thay đổi theo dãy: Bậc 3 > bậc 2 > bậc 1. Nhóm nitro có mặt trong mạch hydrocacbon cản trở rất lớn sự thế tiếp theo.

Phản ứng phụ không mong muốn trong quá trình này là oxy hóa parafin bằng axit nitric hoặc dioxitnitơ. DO vậy hiệu suất nitro hóa tính theo axit nitric tương đối thấp, thường chỉ 50 – 80%. Các sản phẩm của sự oxy hóa có thể là anđehit, ceton, axit cacboxylic. Ngoài ra, do sự khử của tác nhân nitro hóa sẽ hình thành các oxit nitơ hóa trị thấp, thậm chí là nitơ.

Sự oxy hóa được thúc đẩy khi tăng nhiệt độ, vì vậy đối với mỗi hydrocacbon có một nhiệt độ tối ưu mà ở đó hiệu suất nitro hóa là cao nhất. Khi nitro hóa bằng NO_2 thì nhiệt độ tối ưu này thường giảm so với khi sử dụng HNO_3 .

Trong số các quá trình nitro hóa parafin, có giá trị công nghiệp hơn cả là quá trình nitro hóa propan bằng HNO_3 40 – 70%. Nhiệt độ tối ưu 400 – 450⁰C, thời gian tiếp xúc 0.5 – 2giây, áp suất 0.5 – 1Mpa, tỉ lệ mol giữa HNO_3 và propan là 1 : 5. Hỗn hợp sản phẩm chứa 25% nitrometan...

Nitro parafin là những chất lỏng không màu, có mùi đặc trưng. Chúng được sử dụng ngày càng nhiều làm dung môi và những chất trung gian cho tổng hợp hữu cơ.

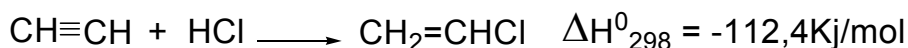
CHƯƠNG 3: SẢN PHẨM TỪ AXETYLEN

Từ nguyên liệu axetylen, bằng quá trình halogen hóa, vinyl hóa... Có thể tổng hợp ra khá nhiều chất quan trọng trong công nghiệp tổng hợp hữu cơ - hóa dầu.

3.1. Sản xuất vinylclorua (VC) và polyvinylclorua (PVC)

3.1.1. Cơ sở lý thuyết

Phản ứng cộng HCl vào hydrocarbon nhóm axetylen đặc trưng cho liên kết nối ba



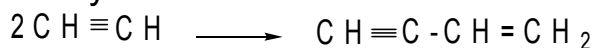
Theo độ tỏa nhiệt của mình, nó vượt trội hơn 2 lần so với phản ứng hydroclo hóa olefin. Khi giảm nhiệt độ, cân bằng của phản ứng chuyển dịch về bên phải. Hằng số cân bằng khi tạo thành vinyl clorua bằng $8 \cdot 10^4$ ở 200°C và $7 \cdot 10^2$ ở 300°C .

Cộng HCl vào axetylen xảy ra liên tiếp tạo thành vinyl clorua và 1, 1 – diclo etan



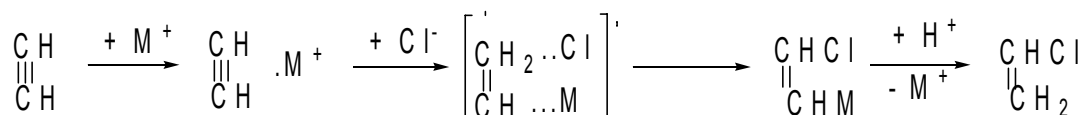
Vì vậy, khi hydroclo hóa axetylen và những đồng đẳng của nó được thực hiện khi có xúc tác chọn lọc, xúc tác làm tăng vận tốc giai đoạn đầu tiên. Xúc tác cho phản ứng này là muối Hg^{2+} và Cu^+ . Trong số những muối Hg^{2+} , người ta dùng thủy ngân clorua HgCl_2 . Ngoài những phản ứng cơ bản, nó còn tăng vận tốc của cả phản ứng hydrat hóa axetylen tạo thành axetanđehit. Do nguyên nhân này, cũng như quá trình mất hoạt tính của thủy ngân clorua trong dung dịch HCl, người ta dùng nó trong pha khí, ở nhiệt độ $150 - 200^\circ\text{C}$. Axetanđehit và 1,1 – dicloetan cũng được tạo thành, nhưng hiệu suất cuối cùng không vượt quá 1%.

Đối với hydroclo hóa pha lỏng, tốt nhất là dùng muối Cu^+ , vì nó không bị mất hoạt tính và ít làm tăng vận tốc cộng nước của axetylen. Xúc tác là Cu_2Cl_2 trong HCl. Khi có Cu_2Cl_2 , quá trình phụ dime hóa axetylen càng tăng, tạo thành vinyl axetylen



Để giảm phản ứng này, cần sử dụng HCl nồng độ cao. Khởi đầu quá trình không ngừng tăng cường axit, tức là clorua hydro vào, để bù lại lượng hao hụt của nó vào việc hydroclo hóa.

Tác động xúc tác của muối thủy ngân và đồng vào phản ứng hydroclo hóa, được giải thích bằng việc tạo thành những phức phối hợp. Trong đó, axetylen bị kích hoạt và tác dụng với anion clo và chất trung gian thu được trạng thái chuyển đổi với liên kết kim loại cacbon hoặc những chất kim loại hữu cơ, nhanh chóng bị phân hủy bởi axit



3.1.2. Công nghệ tổng hợp VC

Tổng hợp vinylclorua là quá trình xúc tác dị thể pha khí. Xúc tác được chuẩn bị là than hoạt tính, được tẩm bằng dung dịch clorua thủy ngân, sau đó sấy lại. Trong xúc tác thu được, có chứa 10% (khối lượng) HgCl_2 . Vì độ độc hại của HgCl_2 lớn và quá trình dễ nổ của axetylen, cần có yêu cầu chặt chẽ về kỹ thuật bảo hiểm và an toàn lao động.

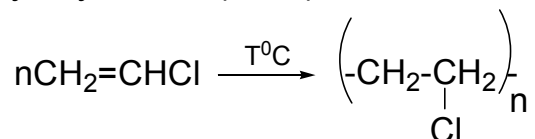
Hỗn hợp axetylen và clorua hydro cho qua vùng phản ứng có chứa đầy xúc tác rắn. Chất ban đầu phải khô, để không xảy ra quá trình tạo thành axetanđehit quá nhiều và không tạo sự ăn mòn quá mức cho thiết bị, HCl có tỉ lệ dư so với axetylen (5 – 10%) để làm tăng mức độ chuyển hóa axetylen. Nhiệt độ tối ưu khoảng $160^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$. Khi đó, quá trình xảy ra đủ nhanh và đồng thời không xảy ra sự lôi cuốn HgCl_2 nhiều (HgCl_2 có độ hóa hơi cao). Khi HgCl_2 hao hụt dần và giảm hoạt tính, người ta tăng nhiệt độ đến $200^\circ\text{C} - 220^\circ\text{C}$.

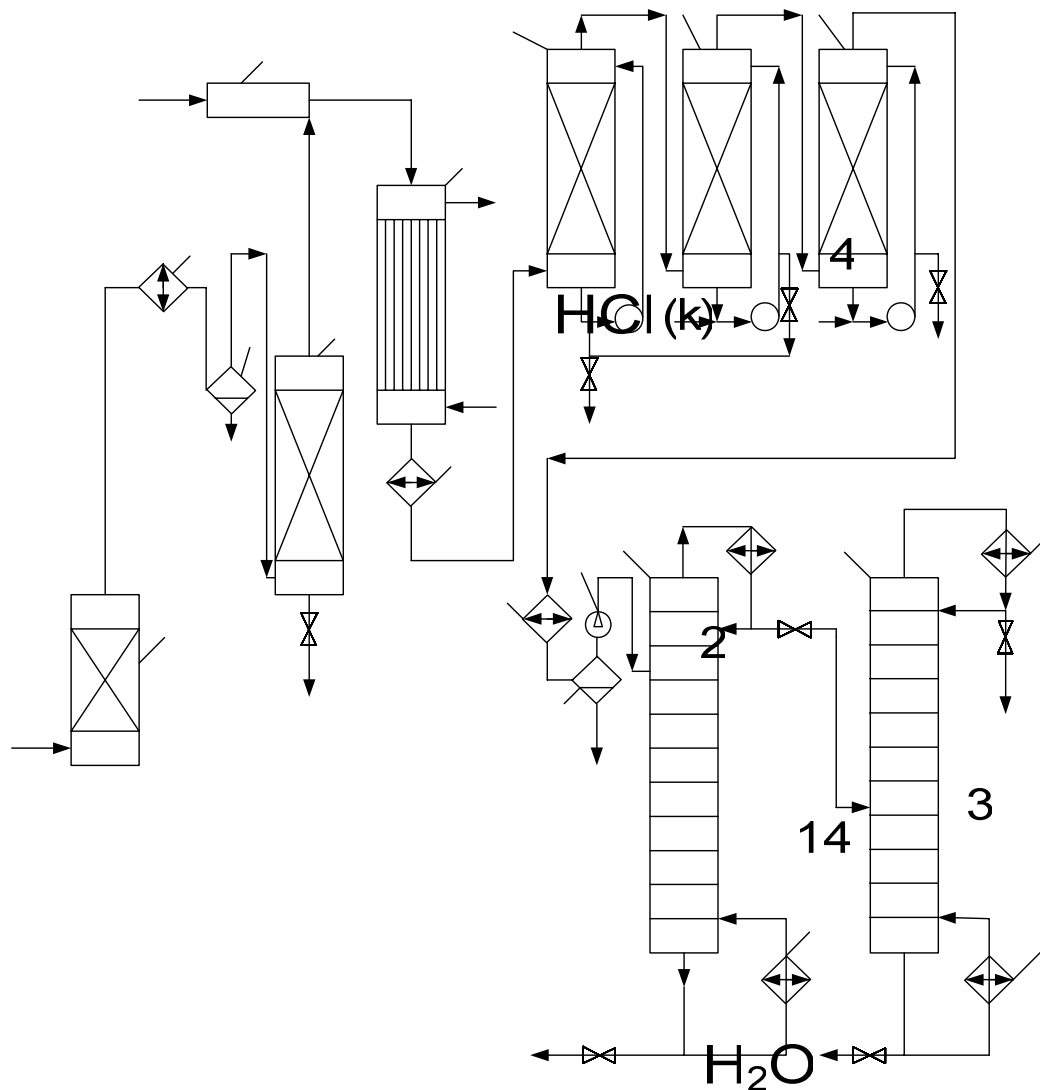
Do độ tỏa nhiệt cao, người ta thực hiện quá trình trong thiết bị hình ống có xúc tác và hỗn hợp khí chuyển động, còn trong khoảng cách giữa các ống là nước làm lạnh hoàn lưu. Chất làm lạnh là chất truyền nhiệt hữu cơ, hoặc nước.

Sơ đồ công nghệ sản xuất thể hiện trên hình 3.1.

Axetylen đã làm sạch, cho qua chắn lửa (1) và sấy nhờ quá trình ngưng tụ phần ẩm trong thiết bị làm lạnh nước muối (2) và sau đó, bằng kiểm rắn trong tháp (3). Trong bộ khuấy (4), nó được trộn với HCl khô và cho vào thiết bị phản ứng hình ống (5). Mức độ chuyển hóa của axetylen là 97 – 98%, khí đã phản ứng có 93% vinylclorua, 5% HCl, 0.5 – 1% axetylen và 3% axetanđehit và 1, 1 – diclo etan. Chúng kéo theo mình hơi HgCl_2 và HCl tiếp theo trong thiết bị lọc khí (7), (8), (9) bằng HCl 20% nước và kiểm hoàn lưu. Sau đó, sấy khí trong ống sinh hàn nước muối (10) và nén trong bộ nén khí (11) đến 0.7 – 0.8MPa. Hỗn hợp sau đó, được tách trong tháp chưng cất (12), (13), tách phần cặn rắn trước (1,1- diclo etan), còn sau đó là phần nhẹ (axetylen, axetanđehit).

Sản phẩm thu được vinylclorua (VC), khí không màu, ngưng tụ ở nhiệt độ -13.9°C . Là một monome quan trọng, dùng nhiều để tổng hợp vật liệu polyme khác nhau. Khi polyime hóa có peoxit, vinylclorua tạo ra polyvinylclorua (PVC)





Hình 3.1. Sơ đồ công nghệ điều chế vinylclorua bằng phương pháp hydroclo hóa axetylen.

1 - Thiết bị chắn lửa; 2, 6, 10 – Sinh hàn; 3 – Tháp sấy; 4 - Thiết bị trộn khuấy; 5 - Thiết bị phản ứng; 7, 9 - Thiết bị lọc khí; 11 – máy nén; 12, 13 – Tháp chưng cất phân đoạn; 14 - Thiết bị tách; 15 - Thiết bị hồi lưu; 16 - Nồi đun.

3.2. Tổng hợp vinyl axetat (VA), polyvinyl axetat (PVA)

3.2.1. Cơ sở lý thuyết của quá trình vinyl hóa

Vinyl hóa tức là đưa nhóm vinyl vào các hợp chất khác nhau, có thể được thực hiện bằng các phương pháp trực tiếp và gián tiếp. Các phương pháp trực tiếp dựa trên phản ứng của các chất với axetylen và được chia làm 2 nhóm: vinyl hóa dưới tác dụng của xúc tác là các muối kim loại chuyển tiếp như $\text{Co}_2(\text{C}_2\text{H}_2)_2$, Ni , Cu) và vinyl hóa dưới tác dụng của xúc tác kiềm.

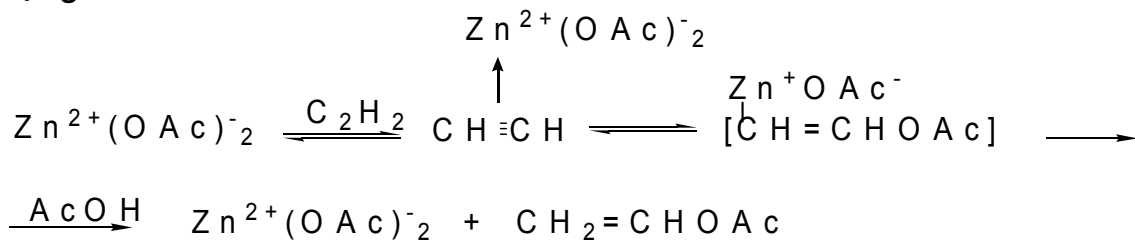
Vinyl hóa dưới tác dụng của xúc tác kim loại chuyển tiếp dùng để tổng hợp vinyl axetat. Nhóm các quá trình này tương tự như quá trình hợp nước và hydroclo hóa axetylen nhằm tổng hợp axetanđehit và vinyl

clorua. Bằng con đường này, trong công nghiệp người ta sản xuất vinyl axetat, vinyl axetylen và acrylonitril

Tuy vậy, cũng như trong tổng hợp các chất khác, đã xuất hiện những phương pháp mới, thay thế cho nguyên liệu ban đầu là axetylen tương đối đắt tiền, cụ thể đi từ olefin.

3.2.2. Công nghệ tổng hợp VA

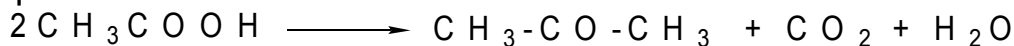
Tổng hợp vinyl axetat bằng cách cho axetylen tác dụng với axit axetic. Xúc tác cho phản ứng này là axetat kẽm trên chất mang là than hoạt tính. Quá trình này, được thực hiện trong pha khí ở nhiệt độ 170 – 220°C. Cơ chế của phản ứng bao gồm các giai đoạn hấp phụ hóa học axetylen tạo thành phức \uparrow với ion kẽm, sau đó là quá trình tấn công của phân tử axetylen đã được hoạt hóa bằng ion axetat và cuối cùng là tác dụng của axit axetic:



Vinylaxetat có khả năng kết hợp tiếp tục với axit axetic tạo thành etylendiaxetat. Do vậy, sẽ xuất hiện một hệ phản ứng song song - nối tiếp.



Giai đoạn đầu xảy ra với vận tốc lớn hơn nhiều so với giai đoạn thứ 2. Tuy nhiên, vẫn cần phải có một lượng dư axetylen so với axit axetic để hạn chế tối đa quá trình tạo thành etylendiaxetat. Một sản phẩm phụ khác của quá trình là axetanđehit, được tạo thành bởi quá trình thủy phân axetylen. Ngoài ra, còn có tạo thành một lượng axeton sinh ra do quá trình xeton hóa axit



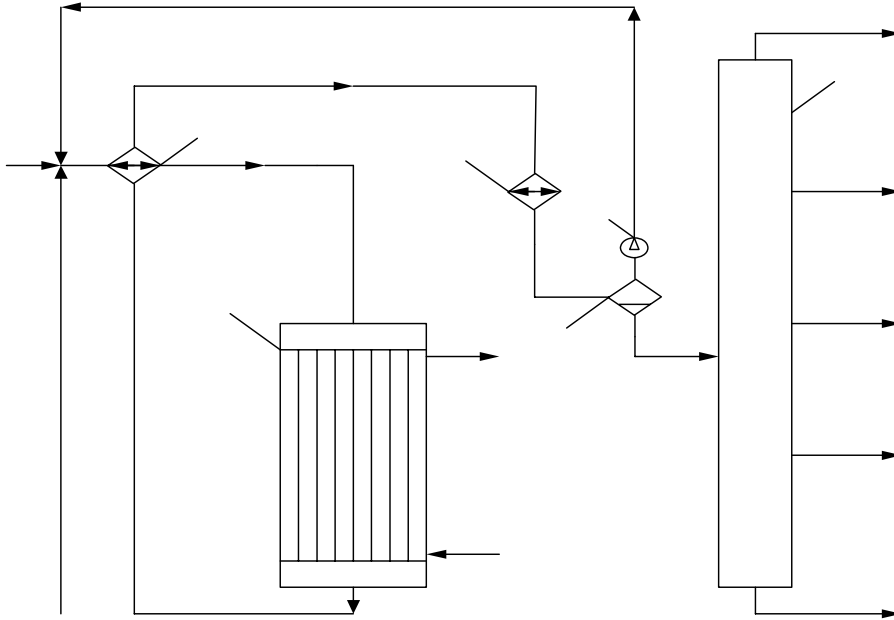
Tất nhiên, còn xảy ra quá trình trùng hợp của một số chất trong hệ phản ứng, kết quả là tạo thành các hợp chất nhựa. Để tránh quá trình phát triển mạnh của các phản ứng phụ, để tăng năng suất của thiết bị phản ứng, cần giữ độ chuyển hóa của axit axetic ở mức độ thấp khoảng 60%. Khi đó, hiệu suất vinyl axetat sẽ đạt 95 – 98% tính theo axit axetic và 92 – 95% tính theo axetylen.

Trong sản xuất công nghiệp, tỉ lệ mol giữa axetylen và axit axetic từ 3.5 : 1 đến 5:1. Xúc tác được chuẩn bị, bằng cách tẩm axetat kẽm lên than hoạt tính, sau đó sấy khô. Xúc tác điều chế bằng phương pháp này chứa 30% axetat kẽm và có hoạt tính cao ở nhiệt độ 180°C. Sau một thời gian dài hoạt động, hoạt tính của nó sẽ giảm dần, do một lượng nhựa bám trên bề mặt. Vì vậy, cần phải nâng nhiệt độ từ từ lên 210 –

220°C.

Quá trình phản ứng, được thực hiện ở áp suất khí quyển, trong thiết bị dạng ống chùm và làm lạnh bằng nước ngưng tụ. Khi đó, sẽ tái sinh được hơi nước và sử dụng hơi nước này để nâng nhiệt của phản ứng. Có một số hướng nghiên cứu mới, đề nghị sử dụng thiết bị với lớp xúc tác giả lỏng.

Sơ đồ công nghệ của quá trình được biểu thị trên hình 2.4.



Hình 3.2. Sơ đồ công nghệ tổng hợp vinylaxetat từ axetylen

1 - Thiết bị trao đổi nhiệt; 2 - Thiết bị phản ứng; 3 - Thiết bị ngưng tụ làm lạnh;
4 - Hệ thống lọc; 5 - Khối chưng cất; 6 - Thiết bị nén khí.

3

Hỗn hợp các chất ban đầu được đốt nóng trong thiết bị trao đổi nhiệt (1) và sau đó được đưa đến thiết bị phản ứng (2). Hỗn hợp đi ra từ thiết bị phản ứng (2), sẽ được làm lạnh liên tục, đầu tiên là trong thiết bị trao đổi nhiệt (1), sau đó là trong hệ thống làm lạnh bằng nước (3). Tại đây, các chất lỏng sẽ ngưng tụ. Phần axetylen chưa chuyển hóa, sẽ được đưa trở lại, để chuẩn bị cho hỗn hợp phản ứng ban đầu. Còn phần lỏng thu được, sẽ chuyển qua hệ thống chưng cất (5). Tại đây, sẽ thu được phân đoạn nhẹ, vinyl axetat, axit axetic (được đưa về phản ứng) và etyldenaxetat. Các không bay hơi sẽ mang đi đốt.

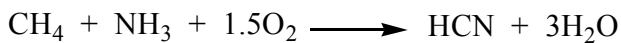
CHƯƠNG 4: TỔNG HỢP TRÊN CƠ SỞ METAN VÀ CÁC PARAFIN KHÁC.

Khí tự nhiên và khí đồng hành với cấu tử chính là metan được dùng làm nhiên liệu và nguyên liệu để tổng hợp các sản phẩm có giá trị kinh tế. Khí sau khi được chế biến và phân tách cho các sản phẩm khí riêng biệt: metan, etan, propan, butan và phân đoạn các hydrocacbon cao hơn. Phân tách khí chưa phải là mục đích cuối cùng của quá trình chế biến khí. Công đoạn có ý nghĩa nhất là bằng các quá trình công nghệ hóa học với các hệ xúc tác đặc biệt để chuyển hóa metan thành các sản phẩm có giá trị kinh tế cao.

Hiện nay, từ khí tự nhiên và khí đồng hành người ta đã tổng hợp được hàng trăm sản phẩm khác nhau có giá trị phục vụ cho đời sống và các ngành kinh tế khác. Bằng các quá trình chuyển hóa trực tiếp và gián tiếp từ metan ta thu được etan, etylen, khí tổng hợp, metanol, amoniac, axetylen là các nguyên liệu quan trọng cho công nghệ tổng hợp hóa dầu, . Etylen dùng sản xuất polyetylen (PE), propan dùng sản xuất etylen và propylen, polypropylen (PP), polyvinyl clorua (PVC)..., iso-butan dùng để điều chế iso-buten và cao su butyl không thấm khí...

4.1. Tổng hợp hydrocyanit từ metan

Axit cianit (HCN) là một chất lỏng rất độc, nhiệt độ sôi 25.7⁰C. Axit này và một số muối của nó được ứng dụng rộng rãi để điều chế các nitril, clocyan, cyanaclorua, acetonyanhydrin, hoặc sử dụng trong kỹ nghệ pin hoặc tách các kim loại quý từ quặng. Phương pháp hiện đại tổng hợp axit cianit là oxy hóa – amoni metan



Phản ứng diễn ra gần như tức thời ở 1000⁰C trên xúc tác Pt – Re. Hỗn hợp ban đầu gồm metan, amoniac và oxy không khí với tỉ lệ thể tích 1.1 : 1.0 : 1.5 được đưa vào thiết bị phản ứng có chứa các lớp xúc tác dưới dạng lưới đan từ dây hợp kim mỏng. Các sản phẩm phụ là CO và CO₂ (do sự oxy hóa metan) ; H₂ và N₂ (do sự phân hủy amoniac). Hiệu suất HCN vào khoảng 80%.

Người ta cho rằng cơ chế của phản ứng này dựa trên sự hấp phụ hóa học các gốc tự do N^{*}, N^{*}HOH, :NOH. Rất có thể các chất trung gian được hình thành là metylamin, metylenimin CH₂ = NH.

4.2. Tổng hợp amoniac

Hầu hết tất cả amoniac trên thế giới được sản xuất bằng phản ứng của nitơ và hydro có xúc tác và hầu hết hydro dùng để tổng hợp amoniac được sản xuất bằng quá trình reforming hơi nước hydrocacbon (ở dạng lỏng và sạng khí) hoặc than đá. Nguồn cung cấp nitơ chủ yếu từ quá trình hóa lỏng không khí hoặc có thể nhận được nitơ từ quá trình chế biến khí tự nhiên và khí đồng hành.

4.2.1. Thành phần xúc tác cho quá trình

Thành phần xúc tác cho quá trình tổng hợp amoniac rất đa dạng. Xúc tác tốt nhất và kinh tế nhất hiện nay là xúc tác có sắt ở dạng oxit FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, trong đó dạng Fe₃O₄ có hoạt tính cao nhất. Ngoài ra còn có các phụ gia tăng độ bền nhiệt và tăng độ ổn định cấu trúc như Al₂O₃, TiO₂... khi tăng hàm lượng Al₂O₃, độ bền nhiệt và độ bền cơ của xúc tác tăng, tuy nhiên lượng Al₂O₃ nhiều gây khó khăn cho vấn đề tái sinh xúc tác và cản trở sự hấp thụ NH₃ trên bề mặt xúc tác. Ngoài Al₂O₃, còn có một số oxit khác cũng có tác dụng ổn định cấu trúc của xúc tác, mức độ ổn định cấu trúc của chúng được sắp xếp theo thứ tự sau:



Các oxit kim loại kiềm có tác dụng tăng cường trao đổi điện tử hoạt hóa quá trình trung gian, do đó tăng hoạt tính xúc tác làm việc ở áp suất cao, đồng thời tạo điều kiện hấp thụ NH₃ tốt hơn và tăng khả năng chịu ngộ độc với H₂S. Ngoài ra các oxit đất hiếm như Sm₂O₃, HoO₃, Fr₂O₃ cũng góp phần tăng hoạt tính xúc tác. Trong quá trình hoạt hóa, các oxit này bị khử thành kim loại và tạo hợp kim với sắt.

4.2.2. Quá trình tổng hợp amoniac đi từ khí tự nhiên

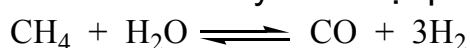
Có nhiều nguồn nguyên liệu khác nhau được sử dụng cho quá trình tổng hợp amoniac như than, dầu nặng naphta, khí tự nhiên, khí đồng hành. Với các nguyên liệu khác nhau, chi phí đầu tư cơ bản và tiêu tốn năng lượng cho một số nhà máy sản xuất amoniac 1000tấn/ngày được đưa ra trong bảng so sánh dưới đây (nếu lấy số liệu cho khí tự nhiên là đơn vị)

Bảng 4.1. So sánh sản xuất amoniac từ các nguyên liệu khác nhau

	Khí tự nhiên	Naphta	Dầu nặng	Than
Đầu tư cơ bản	1.00	1.18	1.50	2.00
Tiêu hao năng lượng	1.00	1.05	1.11	1.45

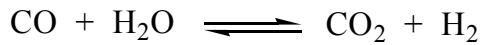
Từ số liệu so sánh trên bảng 4.1 thấy rằng, chi phí đầu tư cơ bản cũng như tiêu hao năng lượng cho nhà máy sản xuất amoniac đi từ khí tự nhiên là thấp nhất

Quá trình tổng hợp amoniac đi từ khí tự nhiên bao gồm 3 giai đoạn: chuyển hóa khí tự nhiên thành khí tổng hợp, bằng quá trình reforming hơi nước và oxy hóa một phần



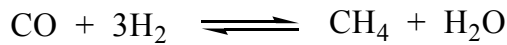
Loại bỏ CO và CO₂ vì chúng gây ngộ độc xúc tác. Người ta thực hiện việc loại bỏ CO bằng cách: đầu tiên chuyển CO thành CO₂ bằng hơi

nước theo phản ứng:

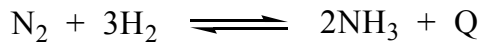


Sau đó CO_2 sẽ được loại bỏ bằng rửa nước, hấp thụ bằng dung dịch cacbonat và etanolamin

Khi hàm lượng CO còn lại đủ nhỏ, người ta tiến hành tinh chế khí nhờ quá trình metan hóa, để loại bỏ các oxit CO, CO_2 đến mức nhỏ hơn 10ppm



Giai đoạn tổng hợp amoniac



Tùy theo điều kiện áp suất người ta chia làm 3 quá trình:

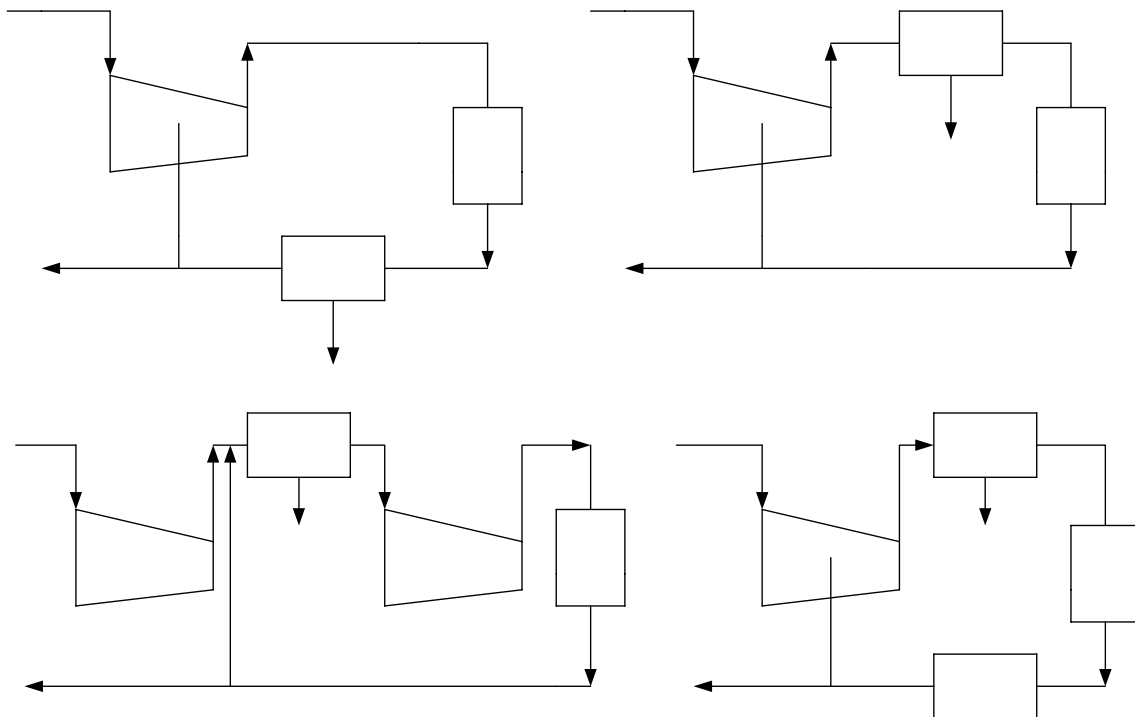
Quá trình tổng hợp áp suất thấp (10 – 15MPa)

Quá trình tổng hợp áp suất trung bình (25 – 50MPa)

Quá trình tổng hợp áp suất thấp (60 – 100MPa)

độ chuyển hóa hỗn hợp đạt 14 – 20% qua bộ phận tách nhờ làm lạnh NH_3 , còn khí chưa phản ứng đưa qua máy nén khí tuần hoàn, trở lại thiết bị tổng hợp

Một số sơ đồ tổng hợp điển hình



Hình 4.1. Các sơ đồ tổng hợp amoniac

1 – thiết bị chuyển hóa amoniac, 2 – thiết bị ngưng tụ thu hồi amoniac,

3 – thiết bị ngưng tụ amoniac tại nhiệt độ môi trường,

4 – máy nén khí nguyên liệu, 5 – máy nén khí tuần hoàn

Nếu khí mới hoàn toàn, không có các chất gây ngộ độc xúc tác như nước, CO_2 , có thể trực tiếp đưa vào thiết bị chuyển hóa (hình 4.1). Sau khi khí ra khỏi thiết bị tổng hợp, NH_3 được ngưng tụ bằng cách làm lạnh và khí tuần hoàn được đưa vào máy nén tuần hoàn. Sơ đồ này đại diện cho sự sắp xếp thích hợp nhất theo quan điểm năng lượng cực tiểu. Kết quả là NH_3 thấp nhất ở đầu vào và cao nhất cho ngưng tụ.

Khi khí nguyên liệu mới chứa nhiều nước hoặc CO_2 , thì cần phải hấp thụ hoàn toàn nhờ ngưng tụ NH_3 . Điều này yêu cầu giai đoạn ngưng tụ được đặt một phần hoặc toàn phần giữa đầu đưa khí mới vào và thiết bị chuyển hóa. Sự sắp xếp này có bất lợi là nồng độ NH_3 giảm xuống do hòa tan vào khí mới. Ngoài ra, ở nhiệt độ ngưng tụ tương ứng nồng độ NH_3 cân bằng ở đầu vào cao hơn đối với thiết bị chuyển hóa. Hình 4.1b là sơ đồ đơn giản nhất. Sơ đồ này có bất lợi là NH_3 sản xuất ra ở pha khí phải được nén cùng khí tuần hoàn trong máy nén tuần hoàn

Trong sơ đồ hình 4.1c thường sử dụng máy nén kiểu 4 kì, với sự bố trí như vậy, thực hiện nén tuần hoàn ngay sau khi ngưng tụ và tách NH_3 . Có thể sử dụng không khí hoặc nước làm lạnh khí tuần hoàn ngay trước khi trộn với khí mới (trước khi hòa tan khí tuần hoàn), vì thế giảm được tiêu hao năng lượng cho làm lạnh

Chia làm lạnh thành 2 bậc cho ngưng tụ NH_3 , sẽ có lợi khi khí tuần hoàn được nén cùng khí mới. Quá trình này được sử dụng đặc biệt là với áp suất tổng hợp lớn hơn 25Mpa. Ở áp suất này, phần lớn NH_3 tạo thành có thể được hóa lỏng nhờ làm lạnh bằng nước hoặc không khí như sơ đồ trên hình 4.1d.

Về thiết bị, tháp tổng hợp là thiết bị quan trọng nhất trong toàn bộ hệ thống tổng hợp NH_3 . Cấu tạo của tháp cần vững chắc, đảm bảo làm việc lâu dài, không nguy hiểm vì quá trình thực hiện ở áp suất rất cao. Kim loại dùng để chế tạo tháp phải có độ bền cao, nếu không hydro và amoniac chứa trong hỗn hợp khí ở nhiệt độ cao sẽ có tác dụng với kim loại làm giảm phẩm chất của nó.

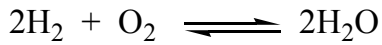
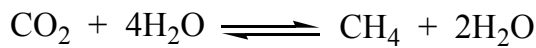
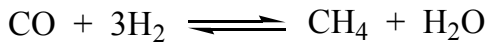
Tháp tổng hợp là tháp hình trụ bằng thép, chiều dày từ 176 – 200mm, cao từ 12 – 30m, đường kính từ 1 – 1.4m. Tháp được đặt thẳng đứng. Phần trên và dưới tháp được nối với nhau bằng ghi thép và mặt bích.

Sự khác nhau về cấu tạo của tháp chủ yếu là khác về kích thước vỏ và cấu tạo đệm bên trong. Với loại tháp làm việc ở áp suất trung bình thì phần trên đặt hộp đựng xúc tác, phần dưới là bộ phận truyền nhiệt. Vỏ tháp có lớp cách nhiệt để loại trừ khả năng xuất hiện truyền nhiệt cưỡng bức ở thành vỏ mà chỉ xuất hiện hiệu số nhiệt độ giữa bề mặt bên trong và bên ngoài tháp. Xúc tác được đặt trên ghi, để phân phối đều đặn nhiệt độ trong lớp xúc tác người ta đặt 2 ống truyền nhiệt.

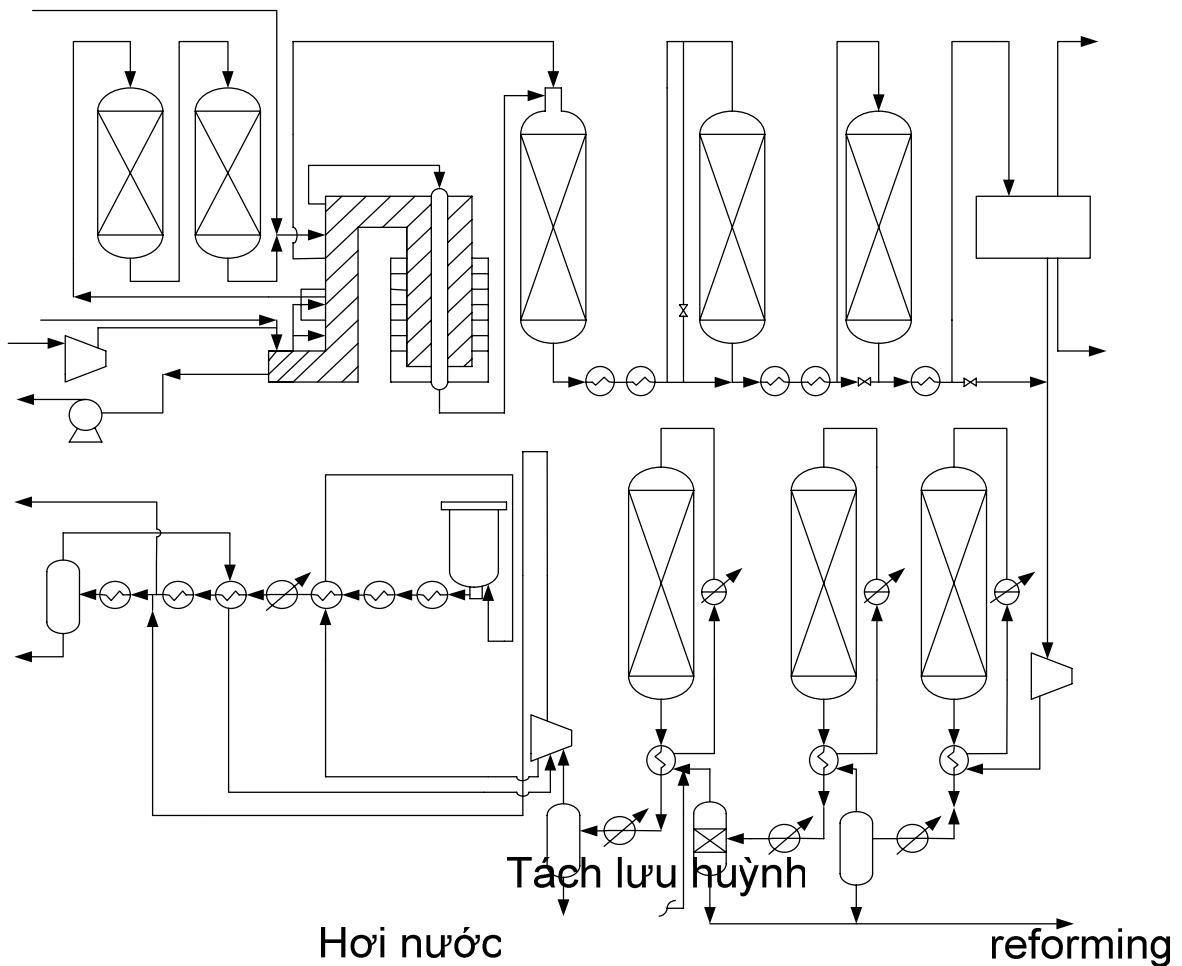
Hỗn hợp nitơ và hydro đưa vào tháp tổng hợp từ trên xuống dưới qua

không gian giữa vỏ tháp và hộp đựng xúc tác, rồi được đốt nóng trong bộ phận truyền nhiệt ở phần dưới. Sau đó hỗn hợp đi vào ống trung tâm chuyển lên phần trên của hộp đựng xúc tác qua ống truyền nhiệt 2 lớp rồi mới vào lớp xúc tác, lại qua bộ phận truyền nhiệt và đi ra khỏi tháp tổng hợp.

Thời gian sử dụng của xúc tác tùy thuộc vào độ sạch của khí, thường là 2 năm. Để tăng thời gian sử dụng của xúc tác có thể dùng thêm lớp xúc tác để tăng cường việc lọc sạch khí khỏi các tạp chất CO, CO₂, O₂. Trong tháp xúc tác bổ sung này có thể dùng loại xúc tác Ni-Cr ở nhiệt độ 300-350⁰C, tại đó sẽ xảy ra các phản ứng:



Hơi nước hình thành sẽ tách ra ở tháp ngưng tụ bằng nước



Hình 4.2. Sơ đồ công nghệ tổng hợp chuyển hóa khí thiên nhiên

Trước đây trong công nghiệp người ta có xu hướng tăng lượng sản phẩm NH_3 , giảm giá thành bằng cách giảm chi phí về xây dựng cơ bản. Trong công nghiệp, nitơ được lấy từ không khí rẻ tiền, giảm được chi phí về nguyên liệu đồng thời cải thiện điều kiện lao động trong nhà máy, và đơn giản hóa sơ đồ kỹ thuật bằng cách hoàn thiện các phương pháp làm sạch khí. Dùng biện pháp chuyển hóa CO ở nhiệt độ thấp, sau đó metan hóa CO còn lại sẽ đơn giản quá trình làm sạch khí, giảm được chi phí về giai đoạn chuẩn bị hỗn hợp nitơ hydro. Yêu cầu tỷ lệ các chất tử trong hỗn hợp phản ứng $\text{N}_2:\text{H}_2$ là 1:3. Hướng phát triển của công nghiệp hiện nay, là sử dụng những thiết bị có năng suất cao, dùng những xúc tác có hoạt tính và độ chọn lọc cao, có tính chịu nhiệt độ cao và làm việc ở nhiệt độ thấp. Đặc biệt là sử dụng xúc tác kiểu tầng sôi để tăng khả năng tiếp xúc của hỗn hợp khí phản ứng với xúc tác. Độ chuyển hóa hỗn hợp đạt 14 – 20%. Qua bộ phận tách nhờ làm lạnh NH_3 , ngưng tụ khí chưa phản ứng qua máy nén khí tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng

4.3. Tổng hợp metanol

4.3.1. Cơ sở lý thuyết

Hiện nay, metanol được sản xuất trong công nghiệp chủ yếu bằng phương pháp chuyển hóa từ khí tổng hợp. Dựa theo áp suất tiến hành, Người ta phân loại quá trình tổng hợp như sau :

Quá trình áp suất cao: 25 – 30Mpa

Quá trình áp suất trung bình: 10 - 25Mpa

Quá trình áp suất thấp: 5 - 10Mpa

Quá trình áp suất thấp có ưu điểm cơ bản là vốn đầu tư và giá thành sản phẩm thấp, có thể linh hoạt lựa chọn quy mô của nhà máy. Vì vậy, hiện nay trên thế giới hầu hết các nhà máy tổng hợp metanol theo công nghệ sử dụng áp suất thấp.

Phản ứng tạo thành metanol là phản ứng xúc tác dị thể điển hình, có thể được mô tả bằng cơ chế hấp phụ - nhả hấp phụ. Bản chất các trung tâm hoạt động của xúc tác Cu-ZnO- Al_2O_3 trong công nghiệp vẫn đang được nghiên cứu. Thành phần khí nguyên liệu, đặc biệt là tỷ lệ CO_2 và H_2O đóng vai trò quan trọng trong việc xác định hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác.

Al_2O_3 tồn tại ở dạng vô định hình. Chức năng của Al_2O_3 trong xúc tác Cu-ZnO- Al_2O_3 bao gồm : chống lại sự kết dính của hạt đồng mịn, ổn định sự phân tán cao của hệ xúc tác Cu-ZnO, tạo thành các hốc trống trên bề mặt bằng các kết hợp Al_2O_3 vào mạng lưới của Cu. Ngoài ra Al_2O_3 đóng vai trò quan trọng là chất hoạt hóa cấu trúc cho xúc tác Cu-ZnO bằng cách cải tiến độ bền cơ và độ bền lâu dài của xúc tác.

4.3.2. Xúc tác cho quá trình tổng hợp áp suất thấp

Xúc tác có chứa kim loại đồng có hoạt tính hơn kẽm oxit và crom oxit. Độ bền nhiệt tăng lên với xúc tác Cu-ZnO được bổ sung Al_2O_3 và nó được dùng cho sự chuyển hóa khí tổng hợp tinh khiết thành metanol. Vì hoạt tính của xúc tác cao nên phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ khoảng $220^\circ\text{C} - 230^\circ\text{C}$ tại áp suất 5Mpa.

Có một số tạp chất làm ảnh hưởng đến hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác. Xúc tác chứa đồng rất nhạy với các tạp chất trong khí tổng hợp. Các hợp chất của lưu huỳnh, clo gây ngộ độc hệ xúc tác, dùng xúc tác chứa ZnO sẽ hạn chế được tác hại của hợp chất lưu huỳnh, vì lưu huỳnh sẽ chuyển thành hợp chất ZnS. Sau khi bị giảm hoạt tính, xúc tác vẫn có thể hấp phụ được một lượng lớn lưu huỳnh để bảo vệ lớp xúc tác sau khỏi bị ngộ độc. Các tạp chất khác trong khí tổng hợp như hợp chất silicon, niken cacbonyl hoặc sắt cacbonyl cũng làm cho xúc tác bị mất hoạt tính.

Xúc tác cũng có thể bị mất hoạt tính do bị phân hủy nhiệt nếu sử dụng thành phần khí tuần hoàn không hợp lý, điều chỉnh nhiệt độ không đúng hoặc nạp quá nhiều xúc tác ban đầu gây hiện tượng quá nhiệt cục bộ.

4.3.3. Sơ đồ tổng hợp metanol dưới áp suất thấp

Công nghệ của hãng Lurgi Oil gas Chemical GmbH (Đức)

Sơ đồ tổng hợp metanol dưới áp suất thấp của hãng Lurgi Oil gas được biểu diễn trên hình 3.2.

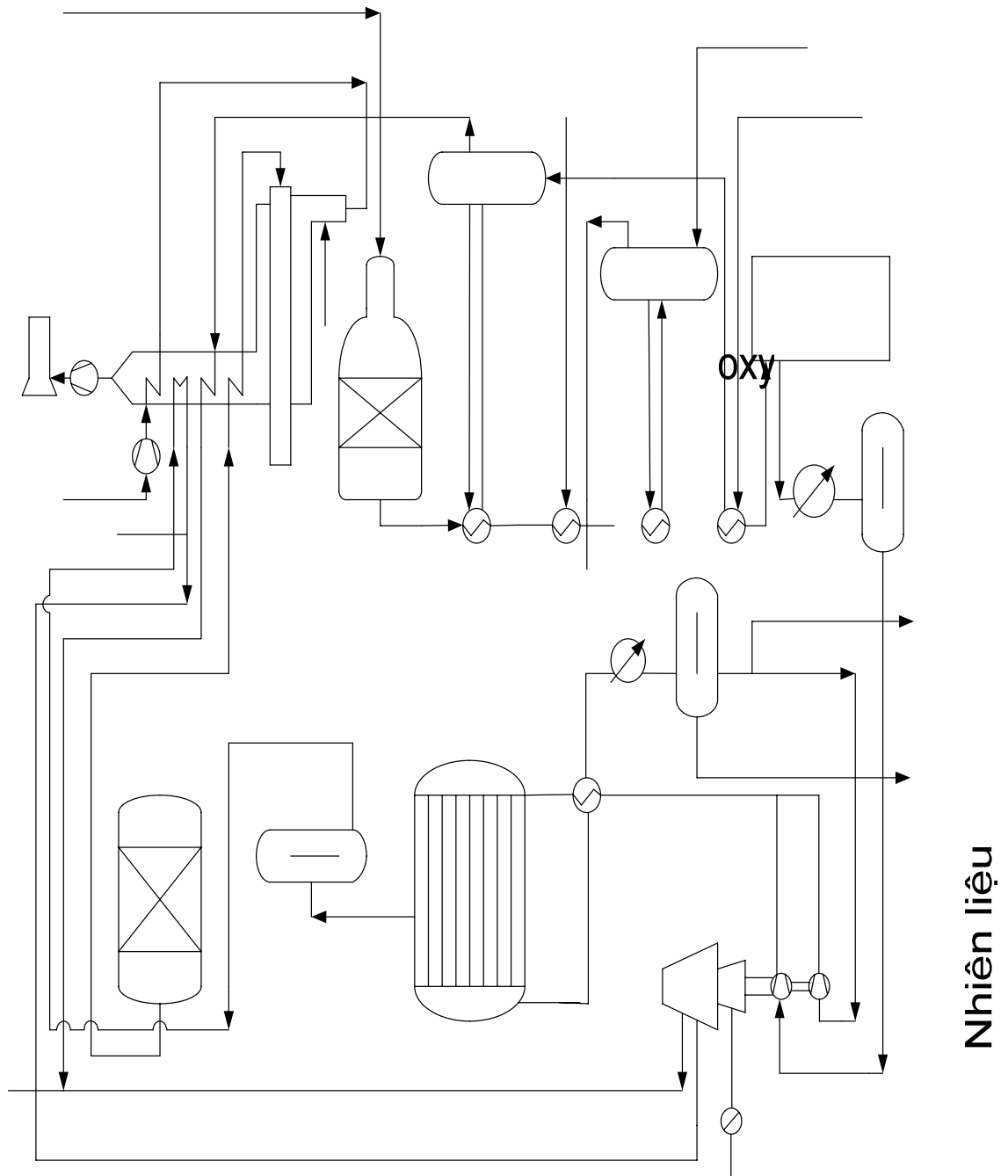
Công nghệ sản xuất metanol với quy mô lớn từ khí thiên nhiên và khí đồng hành gồm 2 giai đoạn chính :

Giai đoạn 1: quá trình reforming tổ hợp để chuyển hóa hydrocacbon thành khí tổng hợp.

Giai đoạn 2: quá trình chuyển hóa khí tổng hợp thành metanol ở áp suất thấp.

Nguyên liệu sau khi được gia nhiệt sơ bộ, tách lưu huỳnh, sau đó chia làm 2 dòng. Một dòng được bão hòa hơi nước, tiếp tục được gia nhiệt và dẫn tới thiết bị chuyển hóa sơ cấp bằng quá trình reforming hơi nước. Hỗn hợp khí sau khi đã chuyển hóa một phần trong thiết bị sơ cấp có áp suất cao được trộn với dòng nguyên liệu còn lại và đưa vào thiết bị chuyển hóa thứ cấp. Tại đây, hỗn hợp khí được chuyển hóa ở áp suất 3.5Mpa và nhiệt độ 960°C nhờ quá trình reforming tự nhiên có bổ sung dòng oxy. Nhiệt lượng của khí tổng hợp và khí thải của quá trình được sử dụng cho thiết bị phát sinh hơi nước, gia nhiệt sơ bộ cho hỗn hợp nguyên liệu ban đầu, đun nóng cho các tháp chưng cất. Sau khi làm lạnh bằng không khí hoặc nước, khí tổng hợp được nén đến áp suất 8Mpa trước khi đưa sang thiết bị tổng hợp metanol. Trong thiết bị tổng hợp metanol, xúc tác đồng được đặt trong

các ống thẳng đứng, nước sôi quá nhiệt được dẫn ở bên ngoài. Phản ứng xảy ra trong điều kiện gần như đẳng nhiệt. Nhiệt độ phản ứng được điều khiển chính xác bằng áp suất của hơi nước. Điều kiện phản ứng đẳng nhiệt và xúc tác có độ chọn lọc cao cho phép hạn chế các sản phẩm phụ tạo thành ở mức thấp nhất.



Hình 4.3 Sơ đồ công nghệ sản xuất metanol từ khí thiên nhiên và khí đồng hành

Hỗn hợp sau phản ứng, sau khi làm lạnh được đưa sang tháp tách. Khí chưa chuyển hóa được máy nén đưa trở lại thiết bị tổng hợp

Hơi nước chạy
tuabin

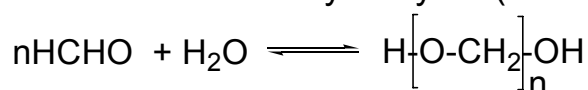
trộn với nguyên liệu mới.

Metanol tách khỏi hỗn hợp khí được đưa sang chưng cất để nhận sản phẩm metanol tinh khiết.

Quá trình này phù hợp với yêu cầu cần thiết có thể chuyển các nhà máy sản xuất amoniac thành nhà máy sản xuất metanol khi có nhu cầu tại chỗ.

4.4. Tổng hợp formandehit

Formandehit là chất khí không màu (ở trạng thái không chứa nước) và có mùi hăng cay, nhiệt độ ngưng tụ 19°C ở 0.1 MPa . Khi bảo quản dễ bị polyme hóa và ít khi xuất hiện dạng polyme rắn là paraformandehit (paraform) vì dễ bị depolyme hóa. Paraform là polyme mạch thẳng với mắt xích cơ bản là oxy metylen (số lượng chúng từ 8 – 100)



Phần lớn formandehit sản xuất ở dạng dung dịch 37% gọi là formalin. Trong đó, formandehit nằm ở dạng hydrat $\text{HCHO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ và polyme thấp phân tử (polyoxy metylenglycol). Để kìm hãm quá trình polyme hóa sâu và kết tủa formalin, thường bổ sung thêm từ 7 – 12% khối lượng metanol làm chất ổn định

Formandehit được sản xuất với qui mô lớn và dùng để sản xuất hàng loạt các polyme (phenol, ure–melaminoformandehit, polyformandehit) và dùng làm chất trung gian để tổng hợp *izo-pren*, pentaerytrit, hexametylen tetramin (urotropin) và các chất có giá trị khác.

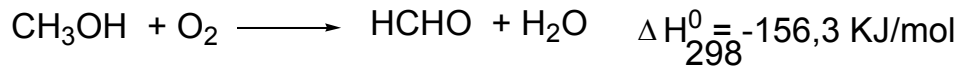
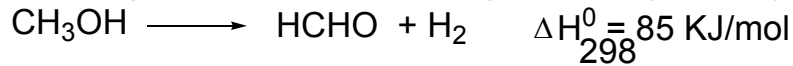
4.4.1. Oxy hóa metanol thành formandehit

Đây là phương pháp mới, phát minh cách đây không lâu và đã ứng dụng trong công nghiệp. Nó được tiến hành với lượng dư không khí ở $350 - 400^{\circ}\text{C}$ và áp suất khí quyển, bằng chất xúc tác là oxyt Fe, Mo [dạng rắn là MoO_3 trong $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$]; làm việc theo cơ chế oxy hóa - khử với quá trình tham gia của oxy. Quá trình nổi bật, bởi độ chuyển hóa metanol (99%) và tính chọn lọc (95 – 96%), cũng như tỏa nhiệt mạnh, nên thường dùng các thiết bị phản ứng mâm, được làm nguội bởi các chất mang nhiệt thích hợp. Ở nhiều cơ cấu thiết bị khác nhau, quá trình làm lạnh sẽ tạo ra hơi áp suất đến 3MPa. Mặc dù vốn đầu tư và lượng kim loại dùng chế tạo thiết bị lớn, còn năng suất thiết bị nhỏ, nhưng quá trình oxy hóa metanol thành formandehit vẫn được ứng dụng rộng rãi do ít tiêu hao nguyên liệu, độ chuyển hóa của metanol cao và hiệu quả về sản xuất năng lượng của quá trình lớn.

4.4.2. Dehydro hóa và oxy hóa đồng thời metanol

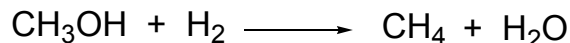
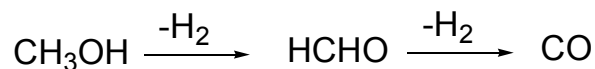
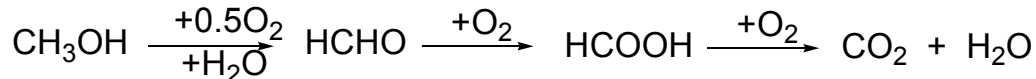
Dehydro hóa rượu bậc 1 như metanol kém thuận lợi hơn so với rượu bậc 2 theo các điều kiện của trạng thái cân bằng và tính lựa chọn của phản ứng. Do nguyên nhân này, cũng như do tính thu nhiệt của quá

trình mà người ta tiến hành đồng thời dehydro oxy hóa metanol.



Có thể lựa chọn tỉ lệ của phản ứng này, sao cho phản ứng tổng cộng là tỏa nhiệt và lúc đó có thể tránh thất thoát nhiệt ra môi trường ngoài. Người ta dùng nó để nâng hỗn hợp ban đầu lên đến nhiệt độ cần thiết. Trong thực tế, khi điều chế formandehit, thì kết quả trên sẽ nhận được khi quá trình tiến hành theo tỉ lệ phản ứng 55% là oxy hóa và 45% là dehydro hóa, và lúc đó quá trình có thể tiến hành trong thiết bị đoạn nhiệt không có bề mặt trao đổi nhiệt.

Khi tổng hợp formandehit, ngoài các phản ứng cơ bản còn xảy ra các quá trình phụ như oxy hóa sâu, dehydro hóa sâu và hydro hóa dẫn đến tạo thành oxit cacbon, axit formic, nước và metan...

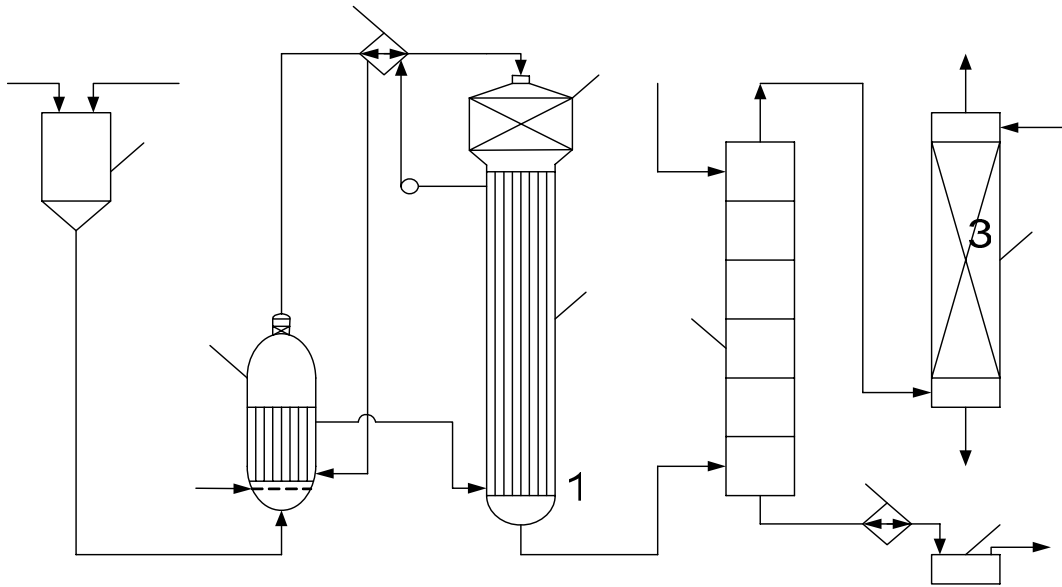


Quá trình dehydro hóa tiến hành với sự thiếu oxy. Vì vậy, phản ứng oxy hóa sâu hơn sẽ không phát triển mạnh. Cũng do đó, quá trình dehydro hóa được kích hoạt bởi oxy sẽ xảy ra nhanh hơn tất cả các phản ứng phụ nêu trên và không chậm như dehydro hóa các rượu bậc 1 khác. Điều này cho phép thực hiện các phản ứng ở nhiệt độ cao hơn (500 – 600°C), tốc độ lớn và thời gian tiếp xúc từ 0,01 ÷ 0,03s. Hiệu suất formandehit trên nguyên liệu đạt 80 – 85% khi độ chuyển hóa của metanol 85 – 90%. Chất xúc tác của quá trình tổng hợp formandehit bằng phương pháp này là Cu kim loại (ở dạng lưới hay phoi) hay Ag phủ trên Al₂O₃. Chất xúc tác sau cùng sẽ cho hiệu quả cao nhất và dùng rộng rãi trong công nghiệp.

4.4.3. Sơ đồ công nghiệp sản xuất formandehit

Metanol chứa 10 – 12% nước từ thùng cao vị (1) chảy liên tục vào thiết bị đun sôi (2). Trong đó, không khí được đưa qua cơ cấu phân phối để làm sạch khói bụi và các chất bẩn khác. Không khí được sục qua lớp nước – metanol ở phía dưới thiết bị đun sôi. Trong 1 lít của hỗn hợp hơi tạo thành cần chứa ~0,5 g metanol. Việc đạt được thành phần như trên là rất quan trọng để hạn chế quá trình nổ và để quá trình xảy ra bình thường. Vì vậy, công việc của hệ thống đun sôi là hoàn toàn tự động để giữ thường xuyên hỗn hợp ở trạng thái lỏng với nhiệt độ 48 – 50°C, nhờ

vậy đảm bảo chế độ nhiệt độ cần thiết và độ chuyển hóa trong thiết bị phản ứng đoạn nhiệt.



Hình 4.4. Sơ đồ công nghệ sản xuất formalin.

- 1 – Thùng cao vị; 2 - Thiết bị đun sôi; 3 - Thiết bị trao đổi nhiệt;
4 - Thiết bị phản ứng; 5, 8 - Thiết bị làm lạnh; 6 – Tháp hấp thụ;
7 - Thiết bị lọc khí; 9 – Thùng chứa.

Hỗn hợp hơi không khí qua tấm chắn nằm phía trên thiết bị đun sôi, tiếp theo là thiết bị nhiệt (3) và qua thiết bị phản ứng (4) có chứa chất xúc tác. Các khí đã phản ứng, lập tức sẽ di chuyển vào thiết bị làm lạnh (5) (nằm kề bên dưới thiết bị phản ứng), ở đó xảy ra quá trình làm nguội nhanh hỗn hợp và cản trở quá trình phân hủy formandehit. Trong các sơ đồ khác, quá trình làm nguội thực hiện bằng nước, khi đó thiết bị lạnh giữ vai trò tái sinh hơi với áp suất thấp, trung bình và thậm chí là cao. Hơi nhận được (hay nước quá nhiệt) sẽ dùng làm quá nhiệt hỗn hợp tham gia vào thiết bị quá nhiệt (3) và dùng làm các tác nhân nhiệt của thiết bị đun sôi (2).

Các khí phản ứng đã làm nguội sẽ đi qua tháp hấp thụ (6) ở dạng tháp mâm, chất lỏng trên mâm được làm nguội bằng thiết bị lạnh đặt ở trong hay ở ngoài (trên sơ đồ không biểu diễn). Tác nhân hấp thụ là nước được tưới với số lượng được xác định, để ở đáy nhận được formalin 36 ÷ 37%. Giai đoạn hấp thụ và phân tích các sản phẩm có thể thực hiện bằng hai phương pháp khác nhau.

Một trong chúng là tại tháp hấp thụ sẽ hấp thụ formandehit cũng như metanol chưa phản ứng nằm trong sản phẩm, với số lượng đủ đạt để ổn định formandehit. Trong trường hợp này mâm trên cùng chất hấp thụ được làm lạnh bằng dung dịch nước muối, còn tháp (7) chỉ dùng để lọc khí. Còn nếu muốn nhận được formalin không có metanol (đôi khi yêu cầu cho các mục đích khác nhau) thì cần có cơ cấu để tách metanol.

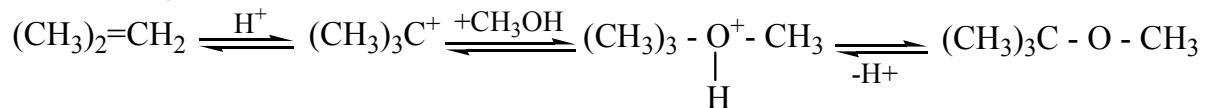
Ở phương pháp thứ hai là trong tháp hấp thụ sẽ hấp thụ chủ yếu

formandehit, khi đó tháp lọc khí (7) sẽ sử dụng để hấp thụ metanol. Metanol này, sẽ chưng cất ra khỏi nước và đưa về giai đoạn phản ứng. Trong cả hai trường hợp, formalin từ đáy thiết bị hấp thụ (6), được làm nguội trong thiết bị lạnh (8) và chứa vào thùng chứa (9).

4.5. O-ankyl hóa bằng olefin. Tổng hợp metyl tec-butyl ete (MTBE)

4.5.1. Cơ sở lý thuyết

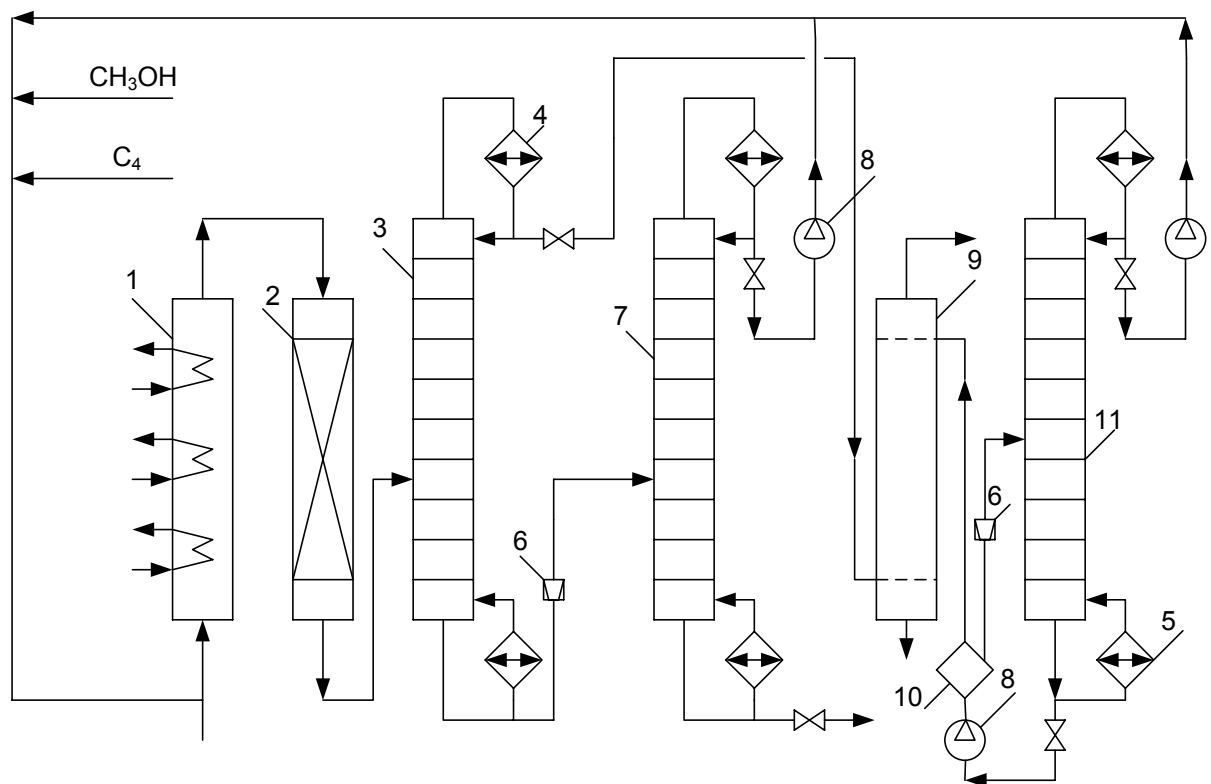
Quá trình này gần đây trở nên rất quan trọng trong tổng hợp MTBE là một thành phần có chỉ số ortan cao đối với các nhiên liệu động cơ. Nó được tổng hợp từ metanol và iso-buten khi có mặt xúc tác axit



Phản ứng xảy ra với sự tỏa nhiệt và cân bằng của nó chuyển dịch về bên phải khi tăng áp suất và giảm nhiệt độ. Xúc tác hữu hiệu nhất là các nhựa trao đổi ion ở 50 – 100⁰C. Khi đó có thể sử dụng các phân đoạn buten (để tách loại butadien - 1, 3) làm nguyên liệu cho phản ứng

4.5.2. Sơ đồ công nghệ sản xuất MTBE

Sơ đồ công nghệ sản xuất MTBE được thể hiện trên hình 4.5



Hình 4.5. Sơ đồ công nghệ sản xuất MTBE

1,2 – Thiết bị phản ứng, 3 – cột tách sơ bộ, 4 – Thiết bị chưng phân đoạn, 5 – Hệ thống đun nóng, 6 – van chỉnh áp, 7, 11 – Cột chưng phân đoạn, 8 – Bơm, 9 – Cột trích ly, 10 – Hệ thống trao đổi nhiệt.

Phân đoạn buten không chứa butadien – 1, 3, metanol mới và metanol

tái sinh sau phản ứng được đưa vào hệ thiết bị phản ứng bao gồm 2 cột 1 và 2 liên tiếp nhau. Ở cột phản ứng 1 có lớp xúc tác di động và tại đây phải tiến hành làm lạnh, trong khi đó tại cột thứ 2, phản ứng xảy ra không cần làm lạnh với lớp xúc tác cationit cố định. Hỗn hợp phản ứng sau đó sẽ đi vào cột chưng tách 3 có kèm theo cột chưng phân đoạn 4 và hệ thống đun nóng 5. Tại đây sẽ tách phân đoạn nhẹ (hydrocacbon C₄ và một ít metanol) ra khỏi phân đoạn nặng (MTBE và metanol). Phân đoạn nặng tiếp tục được chưng cất ở tháp chưng 7, sản phẩm đáy của tháp này là MTBE, còn metanol đi ra từ phía trên sẽ được đưa trở lại phản ứng. Phân đoạn nhẹ thu được ở tháp 3 được rửa bằng nước trong tháp trích ly 9 để tách metanol ra khỏi hydrocacbon C₄. Trong phân đoạn C₄ này có thể có một lượng nhỏ nước và sản phẩm phụ dimetyl ete, chúng sẽ được tách ra bằng chưng cất (trên sơ đồ không biểu diễn công đoạn này). Phần trích ly chứa metanol từ phía dưới tháp 9 được đun nóng trong thiết bị trao đổi nhiệt 10, sau đó chưng tách metanol trong tháp 11. Phần nước còn lại từ phía dưới tháp 11 được làm lạnh trong thiết bị trao đổi nhiệt 10, sau đó lại được sử dụng để trích ly metanol.

Quá trình được thực hiện với một lượng dư nhỏ metanol so với iso-buten với mục đích điều chế phân đoạn C₄ có chứa butan vì n-buten với khối lượng tạp chất rất nhỏ là iso-buten.

4.6. N-ankyl hóa. Tổng hợp amin từ rượu

4.6.1. Cơ sở lý thuyết

Để ankyl hóa amoniac hoặc amin theo nguyên tử nitơ người ta thường sử dụng tác nhân ankyl hóa là các dẫn suất clo hay rượu.

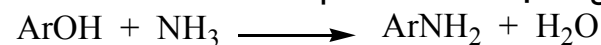
Sự tác dụng của rượu với amoniac tạo thành amin theo phương trình sau:



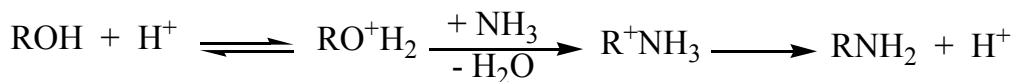
Và là quá trình tỏa nhiệt, không thuận nghịch

Ví dụ đối với phản ứng giữa metanol và amoniac, sự thay đổi năng lượng Gibbs thể hiện bằng hệ thức $\Delta G = -5600 + 0.9T$

Năng lượng này cho thấy, hằng số cân bằng của phản ứng có giá trị khá cao ở mọi nhiệt độ cho phép. Khác với metanol, phenol tác dụng với amoniac theo quá trình thuận nghịch



Các quá trình có giá trị cao trong sản xuất công nghiệp là khi sử dụng xúc tác dạng axit và tiến hành trong pha khí ở 350 – 450⁰C. Thông thường các xúc tác đó là oxit nhôm, aluminosilicat, photphat nhôm, photphat amoni. Tác dụng của xúc tác dị thể được thể hiện ở sự hoạt hóa liên kết C-O trong rượu do sự hấp phụ hóa học trên các tâm axit của chúng

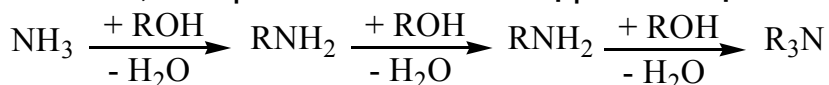


Tuy nhiên các xúc tác này cũng có khả năng thúc đẩy quá trình tách nước của rượu dẫn đến sự tạo thành ete và olefin



Ete sinh ra cũng có khả năng ankyl hóa amoniac và amin, còn sự tạo thành olefin là quá trình phụ không mong muốn. Phản ứng tạo thành olefin có thể hạn chế ở mức độ cao khi sử dụng lượng dư amoniac, lúc này tốc độ phản ứng ankyl hóa sẽ tăng nhanh và giảm tốc độ tách nước. Bằng cách này có thể tổng hợp các amin ngay khi sử dụng các rượu bậc nhất cao phân tử là những rượu thường có khuynh hướng tách nước

Phản ứng của amoniac với rượu, cũng như với các dẫn suất clo là quá trình nối tiếp song song kèm theo sự thể liên tiếp các nguyên tử hydro của nitơ, kết quả là sinh ra hỗn hợp amin bậc nhất, bậc 2 và bậc 3.



Và trong trường hợp này, tỉ lệ hằng số vận tốc của các giai đoạn nối tiếp cho thấy không thuận lợi cho việc điều chế amin bậc nhất vì amoniac là bazơ và tác nhân ái nhân yếu hơn. Tuy nhiên, dưới tác dụng của các xúc tác trên có thể xảy ra sự chuyển vị của các nhóm ankyl, giống như trong trường hợp ankyl hóa các hợp chất vòng thơm dưới tác dụng của xúc tác AlCl_3 . Ví dụ metyl amin sau khi chuyển vị sẽ là hỗn hợp bao gồm 33% NH_3 , 31% CH_3NH_2 , 32% $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ VÀ 4% $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. Trimetyl amin sẽ tạo ra với amoniac 4 sản phẩm. Như vậy, sẽ xảy ra các phản ứng thuận nghịch ankyl hóa lại các amin, ảnh hưởng mạnh đến thành phần sản phẩm. Trong đó tỉ lệ cân bằng cao hơn nhiều so với tỉ lệ động học và có lợi trong việc tổng hợp amin bậc nhất.



Mặc dù dưới các điều kiện thực tế cân bằng không hoàn toàn đạt được, vẫn có thể sử dụng một lượng dư amoniac, điều này cho phép chi phí hoàn lưu nó. Hơn nữa, nếu sản phẩm mong muốn của quá trình, ví dụ là amin bậc 2, thì khi đưa trở lại phản ứng amin bậc nhất và bậc 3 sẽ có thể loại trừ phản ứng sinh ra chúng tức là hướng phản ứng theo chiều mong muốn. Khi đó trong hỗn hợp phản ứng sẽ thiết lập nồng độ không đổi của các sản phẩm phụ tương ứng với các điều kiện cân bằng vận tốc phản ứng.

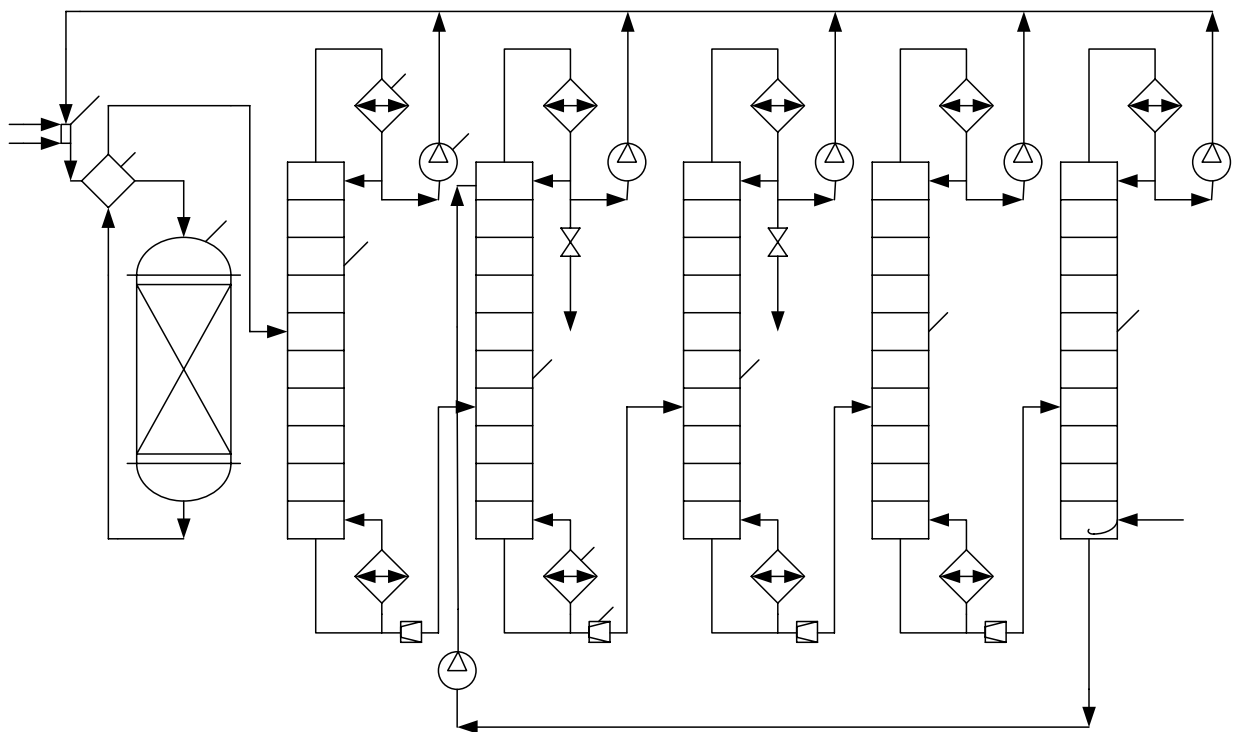
Quá trình ankyl hóa amoniac bằng rượu được sử dụng trong sản xuất công nghiệp với qui mô lớn để điều chế các amin mạch thẳng thấp phân tử.

4.6.2. Tổng hợp metyl amin

Metyl amin (CH_3NH_2), nhiệt độ ngưng tụ -6.8°C , trộn hợp với nước ở bất kì tỉ lệ nào, với không khí chúng tạo hỗn hợp dễ nổ, là chất độc. Là hợp chất trung gian trong tổng hợp hữu cơ.

Tổng hợp amin được thực hiện trong pha khí ở $380 - 450^\circ\text{C}$ và $2 - 5\text{Mpa}$. Áp suất cần sử dụng để tăng năng suất, giảm kích thước thiết bị và hạn chế quá trình phụ tách nước của rượu. Xúc tác được sử dụng là oxit nhôm hoạt hóa hay aluminosilicat, đôi khi có thêm các chất tăng hoạt. Đây là một phản ứng điển hình xúc tác dị thể, vì hiệu ứng nhiệt không lớn của phản ứng cho phép sử dụng thiết bị phản ứng đẳng áp, với lớp xúc tác liên tục cố định. Tỉ lệ mol giữa amoniac và rượu (metanol) là $4 : 1$, ngoài ra các amin bậc nhất, bậc hai, bậc ba có thể thu được ở bất kì tỉ lệ mol nào nếu chúng ta đưa về hoàn lưu phần này hay phần khác mỗi loại amin (thông thường là trimetyl amin). Phần amoniac dư, rượu chưa phản ứng và ete cũng được hoàn lưu trở lại cho phản ứng.

Sơ đồ công nghệ sản xuất metyl amin được biểu diễn trên hình 4.6



Hình 4.6. Sơ đồ công nghệ sản xuất metyl amin

1 – Thiết bị trộn, 2 – Thiết bị trao đổi nhiệt, 3 – Thiết bị phản ứng,
4, 8 – Tháp chưng cất, 9 – Bộ phận hồi lưu, 10 – Thiết bị đun nóng,
11 – Bơm, 12 – van chỉnh áp

Lượng metanol và amoniac mới cộng với lượng hoàn lưu được trộn lẫn ở áp suất 2 – 5Mpa trong thiết bị trộn 1 và đưa vào thiết bị trao đổi nhiệt 2. Tại đây, chúng được bốc hơi và đun nóng bằng hỗn hợp khí phản ứng. Trong thiết bị phản ứng 3 sẽ xảy ra các phản ứng được mô tả ở trên và tạo thành các amin ở độ chuyển hóa gần như hoàn toàn của metanol. Các khí nóng sẽ cung cấp nhiệt của mình cho hỗn hợp ban đầu trong thiết bị nhiệt 2 và sau đó mang đi xử lý tiếp tục.

Các sản phẩm thu được sẽ phân tách bằng chưng cất phân đoạn, ở mỗi giai đoạn sẽ thiết lập áp suất cao sao cho thu được đoạn hồi lưu làm lạnh bằng nước. Trước hết trong tháp chưng 4, người ta chưng tách amoniac và nó được đưa trở lại phản ứng. Sản phẩm đáy được đưa qua tháp chưng 5 và chưng cất cùng với nước (do sự có mặt của nước làm cho độ bốc hơi tương đối của trimetyl amin (TMA) rất cao so với các amin khác). Một phần nhỏ lượng TMA chưng tách ra được xem như là thành phẩm, nhưng phần chủ yếu là đưa trở lại phản ứng. Hai amin còn lại có nhiệt độ sôi khác đoạn ở tháp chưng 6 và 7. mỗi sản phẩm này lấy ra từ đỉnh tháp có thể xem như là thành phẩm hoặc đưa trở lại phản ứng tiếp tục. Ở tháp chưng cuối cùng số 8 sẽ chưng cất metanol khỏi nước, và metanol được quay trở lại phản ứng. Hiệu suất tất cả các amin là 95%

Trong tổng hợp etylamin, người ta cũng sử dụng qui trình công nghệ tương tự như trên, chỉ khác biệt là amin này có nhiệt độ sôi cách biệt hơn (16,5; 55,9; 89,5) nên có thể tách ra bằng chưng cất phân đoạn bình thường. Trong trường hợp này, sản phẩm phụ là etylen, nó có thể tách ra khi ngưng tụ hỗn hợp trước giai đoạn chưng tách amoniac.

4.7. Oxy hóa naphta nhẹ ($C_5 - C_8$)

4.7.1. Cơ sở lý thuyết

Khi oxy hóa n-parafin, sự cắt mạch xảy ra chủ yếu theo các mối liên kết giữa các nguyên tử cacbon bậc 2.

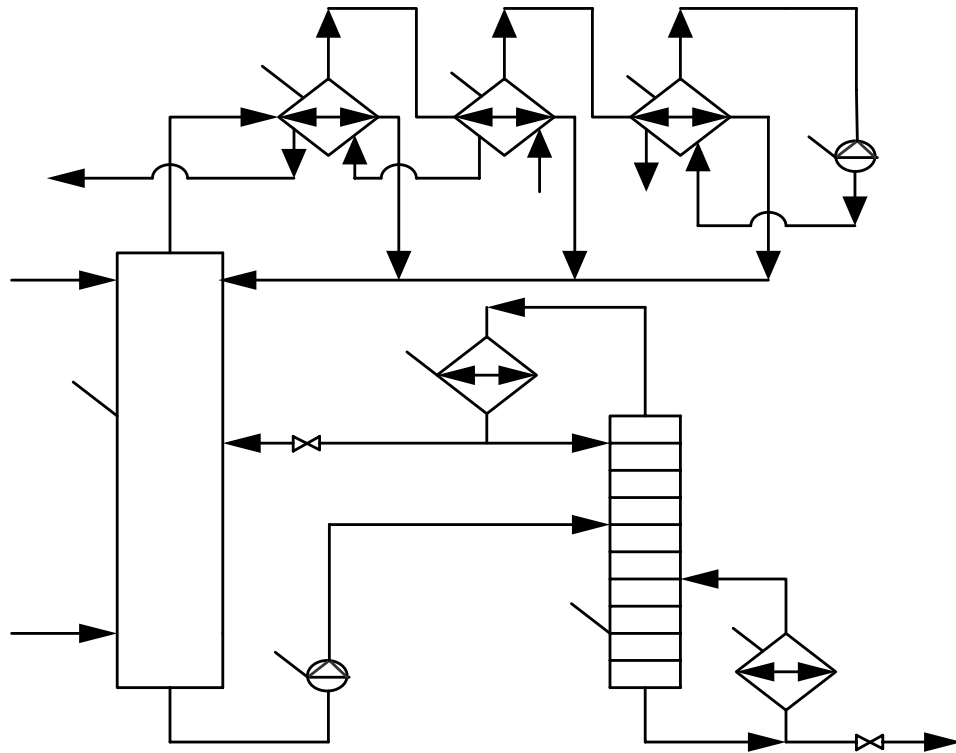
Sự oxy hóa n-butan thực hiện bởi không khí tạo ra dung dịch axit axetic ở điều kiện 160 – 190⁰C và 6Mpa không có xúc tác hay có mặt muối Co hay Mn. Quá trình này khó đưa vào sản xuất là do sự phức tạp của sự phân tách hỗn hợp đa cấu tử của các sản phẩm tạo thành. Phương pháp được sử dụng rộng là oxy hóa các phân đoạn nhẹ rẻ hơn n-butan ($C_5 - C_8$). Nó chứa hỗn hợp n-parafin và iso-parafin nên sẽ làm cho tiến trình phản ứng cũng như thành phần sản phẩm rất phức tạp. Tuy vậy các sản phẩm có thể chia thành 2 nhóm: axit (formic, axetic, propionic...) và các chất trung gian (rượu, xeton). Nhóm sau cùng thường dễ bay hơi (tạo ra hỗn hợp đẳng phí với nước) và điều này cho phép tách các chất trung gian ra khỏi axit và đưa chúng tham gia trở lại quá trình oxy hóa. Từ phân đoạn axit sẽ tách được các axit formic, acetic, propionic, succinic, hiệu suất của chúng tính trên 100kg xăng

tương ứng: 20, 70 – 75, 10 – 15, 5 – 10kg.

Sự oxy hóa xăng tiến hành không có xúc tác hay có xúc tác ở 170 – 200°C và 5 Mpa. Vì các sản phẩm chính bền với sự oxy hóa tiếp theo nên thiết bị phản ứng thường là tháp sục khí dạng đơn giản, trong đó nhiệt tỏa ra sẽ dùng để bay hơi xăng và các sản phẩm trung gian của sự oxy hóa (hình 3...) Hỗn hợp phản ứng sẽ đưa qua tháp 2 để chưng cất xăng chưa chuyển hóa và các chất trung gian đưa trở về thiết bị phản ứng. Chất lỏng ở đáy tháp này sẽ mang đi tách các axit.

Thành công của qui trình đã nêu không chỉ thể hiện ở sự đơn giản hóa giai đoạn phân tách các sản phẩm mà còn làm tăng hiệu quả sử dụng năng lượng của hệ thống. Không khí dư cùng với hơi của các chất hữu cơ phía trên thiết bị phản ứng sẽ cho qua thiết bị tái sinh hơi 3. Sau đó nhiệt của khí được sử dụng trong phần trao đổi nhiệt 4 để nung nóng nước, còn áp suất khí trong bộ phận giảm áp 6 sẽ thay đổi, nhờ thế mà ở bộ phận làm nguội 5 từ khí sẽ ngưng tụ được phần còn dư của hơi xăng. Phần ngưng tụ này sẽ đưa trở về tháp 1 để oxy hóa.

4.7.2. Sơ đồ oxy hóa phân đoạn nhẹ của xăng (C₅ – C₈)



Hình 4.7. Sơ đồ oxy hóa phân đoạn nhẹ của xăng (C₅ – C₈)

1 – Tháp phản ứng, 2 – Tháp chưng cất phân đoạn, 3 - Thiết bị tái sinh hơi, 4 – Trao đổi nhiệt, 5 – Làm nguội, 6 – Máy giảm áp, 7 – Bơm, 8 – Tách ly, 9 - Nồi đun.

4.8. Oxy hóa parafin rắn thành axit béo tổng hợp

4.8.1. Cơ sở lý thuyết

Do chiều dài mạch lớn nên sẽ nhận được hỗn hợp rất phức tạp chứa

3

nhều các sản phẩm khác nhau. Sự tấn công vào phân tử hydrocacbon có thể theo bất kỳ vị trí nguyên tử cacbon bậc 2 nào. Các sản phẩm oxy hóa không hoàn toàn như là xeton và rượu. Khi oxy hóa parafin rắn C_{30} , các axit nhận được khoảng 60% gồm các phân đoạn $C_{10} - C_{20}$ kể cả các axit $C_1 - C_4$ cũng như $C_5 - C_9$ hay là cao hơn (lớn hơn 20 nguyên tử cacbon). Đặc tính nổi bật của axit béo cao no là khả năng oxy hóa thành oxyaxit và lactonxetoaxit và axit dicacboxylic. Các tạp chất này làm giảm lượng axit chính do đó cần phải hạn chế mức độ chuyển hóa của tác chất ban đầu và nhiệt độ của quá trình.

Khi oxy hóa parafin chứa hydrocacbon với số nguyên tử cacbon trung bình khoảng 30, hiệu suất axit cacboxylic đạt 80%. Hỗn hợp tạo thành của các axit có phân tử lượng khác nhau có thành phần như sau:

Bảng 4.2. Thành phần sản phẩm của sự oxy hóa parafin C_{30}

Axit	$C_1 - C_4$	$C_5 - C_6$	$C_7 - C_9$	$C_{10} - C_{15}$	$C_{17} - C_{20}$	$>C_{20}$
Thành phần (%)	5 - 10	3 - 5	8 - 10	25 - 28	15 - 20	20 - 25

Để nấu xà phòng người ta sử dụng phân đoạn $C_{10} - C_{20}$, trong đó phân đoạn $C_{10} - C_{16}$ đối với xà phòng bột, còn $C_{16} - C_{20}$ là đối với xà phòng bánh. Các axit không tan trong nước ($C_7 - C_9$) được sử dụng để điều chế các rượu tương ứng (bằng phương pháp công hydro và cũng để sản xuất các chất hóa dẻo và dầu mỡ bôi trơn (dưới dạng este với rượu đa nguyên tử). các axit thấp hòa tan trong nước ($C_1 - C_4$) hầu như không sử dụng và loại ra cùng với nước rửa. Còn các axit cao phân tử ($>C_{20}$) thì một phần ứng dụng để chế tạo xà phòng bánh. Trong phần còn dư từ sự chưng cất, ngoài các chất kể trên còn chứa axit dicacboxylic.

Từ các sản phẩm khác tạo thành khi oxy hóa parafin, thì sản phẩm chú ý nhất là rượu. Chúng có thể tách ra (sau khi loại este và nước axit bằng dung dịch H_2O - kiềm) dưới dạng este của axit boric. Trong số các rượu này có chứa 8 - 10% các parafin nguyên liệu ban đầu. Các rượu có 8 - 26 nguyên tử cacbon trong phân tử chủ yếu là rượu bậc nhất (65 - 70%). Chúng được sử dụng thành công để tổng hợp các chất hoạt động bề mặt dạng ankylsunfat.

Sự oxy hóa parafin có thể tiến hành ở $150 - 170^{\circ}C$ không cần xúc tác nhưng lúc đó sẽ nhận được các axit có chất lượng thấp. Vì vậy quá trình có tính chọn lọc hơn khi sử dụng các chất xúc tác được đưa vào ở dạng nước - pemanganat kali, một vài muối mangan, peroxit mangan hay hỗn hợp nhận được khi tái sinh mangan từ chất oxy hóa. Các chất kể trên thường không tan trong parafin vì vậy lúc đầu (khoảng 2 giờ) cần giữ nhiệt độ ở $125 - 130^{\circ}C$ để điều chỉnh sự hình thành xúc tác

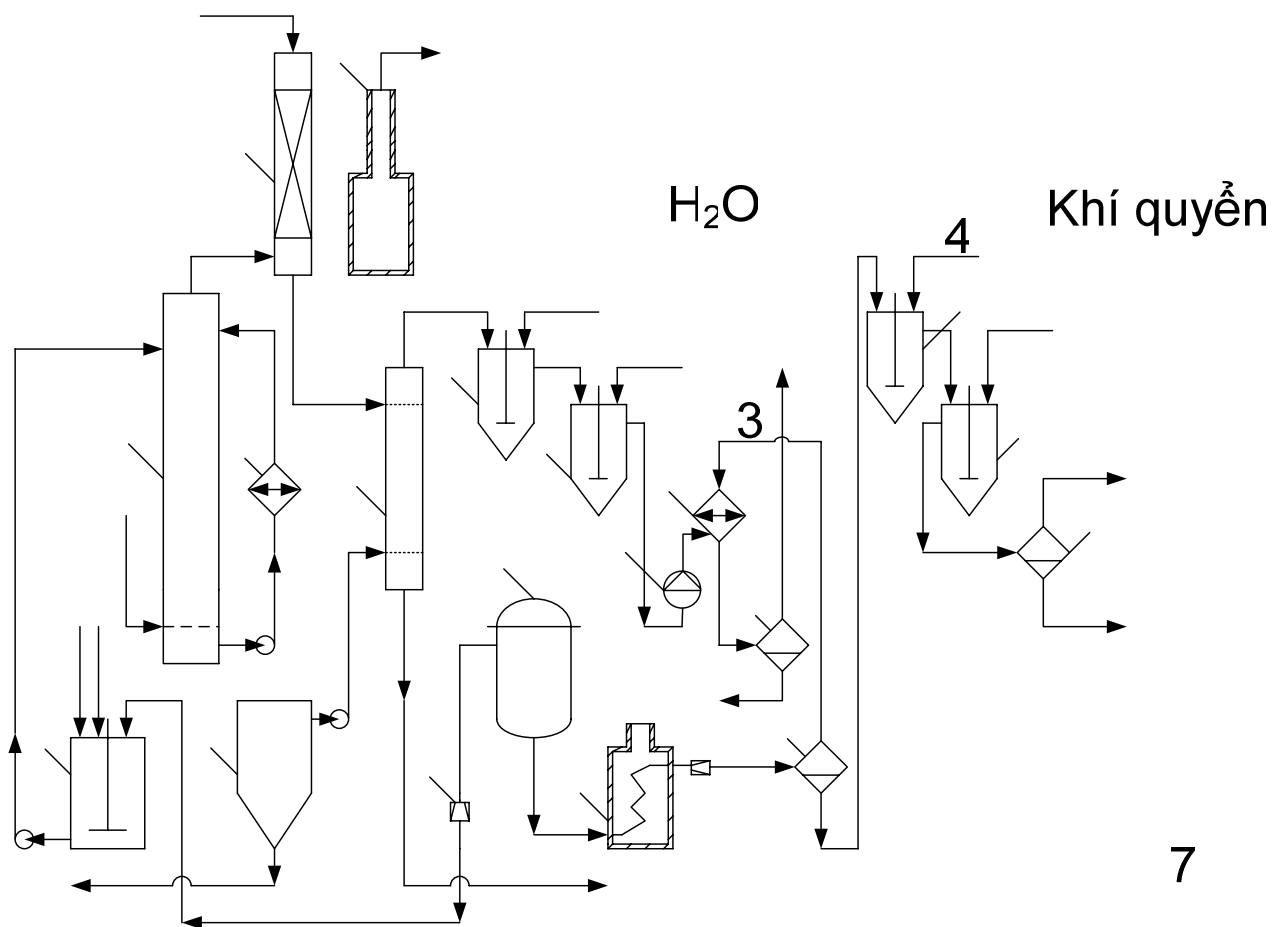
đồng thể (muối mangan của axit cacboxylic no), khi đó hoạt tính của xúc tác sẽ tăng. Hydroxit của natri hay kali hay muối của các kim loại này với axit hữu cơ cũng tăng đáng kể hoạt tính của xúc tác, đặc biệt tỉ lệ $Mn^{2+} : K^+ = 1: 1$ sẽ là tỉ lệ tối ưu.

Tốc độ oxy hóa parafin ở pha lỏng phụ thuộc vào các yếu tố như nồng độ chất xúc tác, nhiệt độ, áp suất riêng phần của O_2 , tốc độ của chất oxy hóa khí và thậm chí vào kích thước miệng lỗ mà qua đó khí sục vào hỗn hợp phản ứng. Trong công nghiệp, nồng độ chất xúc tác được giới hạn từ 0.2 – 0.3% (% khối lượng). Khi tăng nhiệt độ, tốc độ của quá trình sẽ tăng. Mức độ chuyển hóa đạt 30 – 35% ở $80^{\circ}C$ sau 110 giờ, $100^{\circ}C$ sau 38 giờ và $110^{\circ}C$ sau 24 giờ. Cùng với sự tăng nhiệt độ sẽ tạo khả năng dịch chuyển phản ứng vào vùng khuếch tán, vì thế ý nghĩa quan trọng sẽ nhận được. Các yếu tố kể trên ảnh hưởng không chỉ đến tốc độ phản ứng mà còn đến thành phần các chất tạo thành, hiệu suất và chất lượng phân đoạn chính của các axit béo cao phân tử. Như trong chế độ chuyển tiếp và khuếch tán thì hàm lượng của hợp chất oxy hóa ở mức tối đa tăng mạnh nên sẽ làm giảm chất lượng của các axit chính.

Dựa vào sự ảnh hưởng của các yếu tố này, người ta đã tìm ra qui trình oxy hóa parafin có xúc tác ở pha lỏng với các chỉ tiêu sau đây: Mức độ chuyển hóa không lớn hơn 30% - 35%, sự oxy hóa thực hiện ở áp suất khí quyển khi được không khí sục vào tháp phản ứng qua cơ cấu phân phối chứa một số lượng vừa đủ các lỗ (1 – 2mm). Việc dùng lượng thừa không khí sẽ tạo khả năng xáo trộn đủ mạnh hỗn hợp phản ứng. Trong các điều kiện này và với số lượng xúc tác mangan đã nêu trên, sự oxy hóa parafin sẽ tiến hành trong khoảng từ 15 – 20 giờ.

4.8.2. Sơ đồ qui trình công nghệ oxy hóa parafin rắn

Sơ đồ qui trình công nghệ được biểu diễn trên hình 4.8.



Hình 4.8. Sơ đồ công nghệ oxy hóa parafin rắn

1 – Bình khuấy trộn, 2 – Tháp oxy hóa, 3 – Tháp rửa, 4 – Bình nung,

5 – Bình lắng, 7, 8 - Thiết bị xà phòng hóa, 9 - Bộ phận trao đổi nhiệt,

10 - Nồi hấp, 11 – Lò nung, 12, 13, 16 - Bộ phận tách, 14, 15 - Thiết bị khuấy, 17 - Bộ phận làm nguội, 18 – Bơm, 19 – Van điều áp

Parafin nhập liệu và sản phẩm từ giai đoạn phân tách (là phần chưa xà phòng hóa I) theo tỉ lệ 1:2 cũng như chất xúc tác sẽ trộn lẫn trong thiết bị 1. Sau đó sẽ đưa qua tháp 2 tiến hành sự oxy hóa gián đoạn. Trong tháp có chứa nhôm hay than hoạt tính và các ống để nung nóng hay làm nguội, thiết bị làm nguội đặt ở ngoài để nhận nhiệt tỏa ra cũng như cơ cấu phân tán để đưa không khí vào. Khí ở trên tháp sẽ qua tháp 3 và rửa bằng nước nhằm hấp thụ các axit thấp phân tử, kể đó được làm sạch ra khỏi tạp chất nhờ sự nung nóng trong lò nung 4 và thải ra ngoài khí quyển.

Chất oxy hóa sau khi thực hiện phản ứng và làm nguội xuống 80 – 90°C sẽ đưa qua bộ phận lắng 5, ở đây sẽ tách xúc tác và tái sinh xúc tác. Trong tháp 6 nhờ nước chảy và từ tháp 3 sẽ tách được các axit thấp phân tử hòa tan trong nước. Sau đó phần còn lại sẽ xử lý bằng xoda ở thiết bị xà phòng hóa 7 để chuyển axit tự do thành muối và bằng dung dịch kiềm trong thiết bị xà phòng hóa 8, tại đây xảy ra thủy phân các este và lacton



Sự xà phòng hóa các chất khó thủy phân thực hiện dưới áp suất 2Mpa trong bộ phận trao đổi nhiệt 9 và nồi hấp 10 ở 180⁰C. Trong nồi hấp sẽ tách được dung dịch nước muối của axit cacboxylic ra khỏi phần chứa xà phòng hóa I, phần này được đưa trở về chuẩn bị hỗn hợp ban đầu. Tất nhiên phần còn lại trong nồi hấp 10 vẫn còn chứa một ít chất chưa xà phòng hóa và chúng sẽ được chưng tách ở nhiệt độ cao để làm tăng chất lượng của axit. Để thực hiện quá trình này, cần nung nóng trong lò nung xoắn 11 lên đến 320 – 340⁰C và tiết lưu hỗn hợp khi tách các chất dễ bay hơi trong bộ tách 12. Sau đó hơi sẽ được ngưng tụ trong thiết bị trao đổi nhiệt và được phân tách thành 2 pha trong thiết bị tách 13: pha nước và pha hữu cơ. Pha hữu cơ này gọi là phần chưa xà phòng hóa II và chúng được đưa trở lại sự oxy hóa hay tách rượu. Xà phòng từ thiết bị 12 sẽ hòa tan vào trong nước ở thiết bị trộn 14 và được xử lí bằng H₂SO₄ trong thiết bị 15 hay mang tách dung dịch trong thiết bị tách 16 ra khỏi axit tự do. Các axit tự do này sẽ được chưng trong các tháp chưng phân đoạn (trên sơ đồ không biểu diễn) ở 1.33Pa gồm nhiều phân đoạn axit C₅ – C₆, C₇ – C₉, C₁₀ – C₁₆, C₁₇ – C₂₀. phần còn lại chính là axit >C₂₀ và axit dicacboxylic. Quá trình vừa khảo sát để oxy hóa parafin rắn thành các axit béo cao phân tử nói chung vẫn còn các nhược điểm cơ bản như: sản lượng thấp, quá trình gián đoạn, tạo ra nhiều sản phẩm phụ. Sự khắc phục các nhược điểm này nhờ vào các biện pháp như đưa ra sơ đồ liên tục và tạo khả năng sử dụng tối đa các phế phẩm (các axit cacboxylic thấp phân tử, axit dicacboxylic, ...).

CHƯƠNG 5: TỔNG HỢP TRÊN CƠ SỞ ETYLEN

5.1. Oxy hóa etylen, tổng hợp oxit etylen

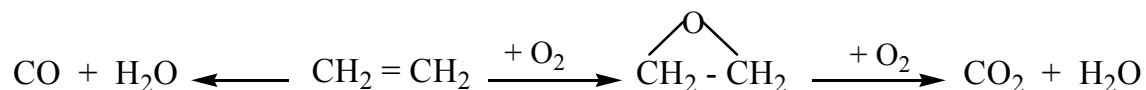
5.1.1. Cơ sở lý thuyết

Etylen oxit là chất lỏng ($t_s^0 = 10,7^{\circ}\text{C}$), trộn lẫn hoàn toàn với nước, tạo với không khí hỗn hợp nổ nguy hiểm trong giới hạn 3 – 80% (thể tích) và có độc tính cao. Etylen oxit là một trong những sản phẩm trung gian rất quan trọng. Nó được sản xuất với qui mô lớn và ứng dụng trong hàng loạt quá trình tổng hợp hữu cơ như tổng hợp etylen glycol, etanol amin, ...

Phương án đầu tiên tổng hợp etylen oxit là clo hóa etylen qua giai đoạn trung gian etylen clohydrin

Tuy nhiên do sự tiêu hao clo và kiềm nhiều, đồng thời tạo ra một lượng lớn muối nên phương pháp này đã bị loại bỏ. Phương pháp sản xuất etylen oxit hiện nay là oxy hóa etylen.

Mặc dù trong phân tử etylen không có nguyên tử cacbon no, sự oxy hóa của nó phụ thuộc vào các thông số quá trình và xúc tác có thể xảy ra theo nhiều hướng. Bào toán chọn xúc tác để nâng cao tính chọn lọc theo hướng tạo thành oxit etylen đã được giải quyết từ những năm 30. Xúc tác này chính là bạc kim loại trên các chất mang khác nhau, làm việc ở nhiệt độ vừa phải khoảng $200 - 300^{\circ}\text{C}$, ở nhiệt độ cao hơn xúc tác sẽ thúc đẩy phản ứng oxy hóa hoàn toàn etylen, còn ở nhiệt độ thấp hơn thì hoạt tính kém. Trên cơ sở xúc tác bạc, trong số tất cả các phản ứng có khả năng xảy ra thì hướng chủ đạo của quá trình vẫn là tạo thành oxit etylen và oxy hóa hoàn toàn etylen, còn sự tạo thành acetandehit do sự đồng phân hóa oxit rất không đáng kể. Người ta đã chứng minh được rằng, CO_2 có thể được sinh ra từ etylen hoặc etylen oxit, trong đó vận tốc quá trình oxy hóa α -oxit tương đối lớn và điều này làm cho tính lựa chọn giảm khi tăng độ chuyển hóa của etylen



Có hàng loạt đề nghị biến tính xúc tác bạc để oxy hóa etylen. Có thể sử dụng nhiều loại chất mang khác nhau như silicagen, oxit nhôm, hỗn hợp silicagen và oxit nhôm, cacbua silic, ... Các phụ gia và chất tăng hoạt xúc tác là antimor, bismut, perixit bari. Trong thực tế người ta thêm vào khoảng 0.01 – 0.02 (phần trăm khối lượng) dicloetan (chất giảm hoạt tính xúc tác) để tăng tính lựa chọn lên 5%.

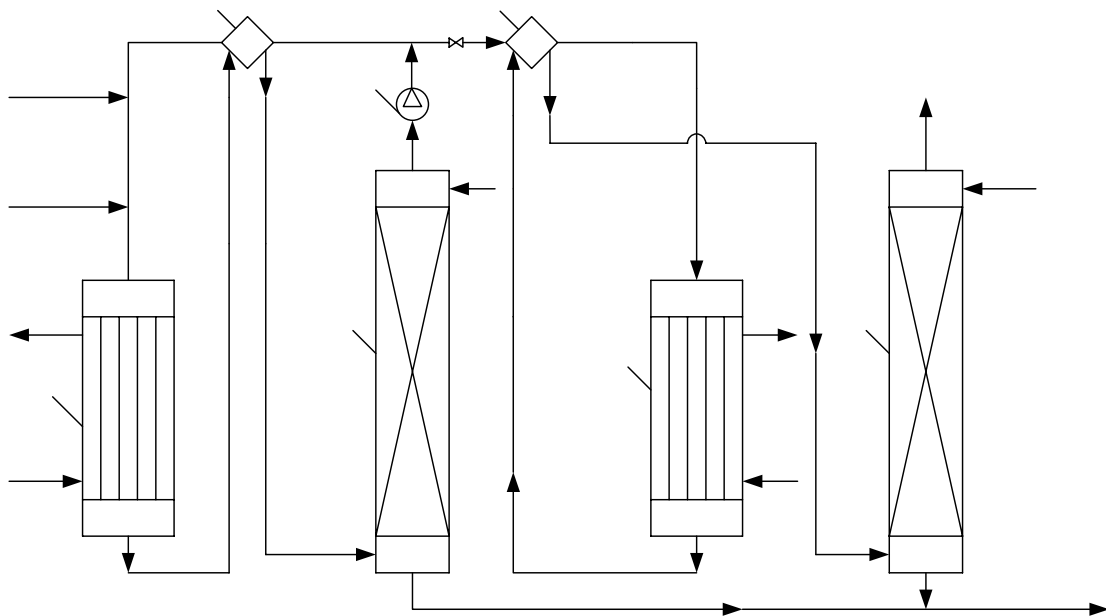
Nhiệt độ ảnh hưởng mạnh đến độ lựa chọn, sự oxy hóa hoàn toàn có năng lượng hoạt hóa cao hơn vì vậy với độ chuyển hóa của etylen là không đổi thì tính lựa chọn sẽ giảm khi tăng nhiệt độ. Người ta khảo sát và nhận thấy nhiệt độ tối ưu là trong khoảng $220 - 280^{\circ}\text{C}$ và việc giảm nhiệt độ tuy có lợi cho sự tăng tính lựa chọn nhưng lại giảm năng suất

của xúc tác. Mâu thuẫn này có thể giải quyết bằng cách sử dụng áp suất 1 – 3Mpa vì áp suất không ảnh hưởng đến tính lựa chọn nhưng lại giúp cho sự hấp thụ etylen oxit từ hỗn hợp khí phản ứng dễ dàng hơn. Do sự ảnh hưởng khá lớn của độ chuyển hóa etylen đến tính lựa chọn nên thiết bị phản ứng thích hợp nhất là dạng ống được làm lạnh bằng hơi nước ngưng tụ dưới áp suất hoặc bằng chất tải nhiệt trung gian. Việc sử dụng các thiết bị phản ứng với tầng xúc tác giả lỏng không thu được kết quả cao nên hướng này đã bị loại bỏ.

5.1.2. Oxy hóa etylen bằng không khí. Tổng hợp etylen oxit

Đây là phương án công nghệ đầu tiên để tổng hợp etylen oxit và đến nay vẫn còn giá trị thực tế cao. Sơ đồ công nghệ của phương pháp này được trình bày trên hình 5.1.

Sự oxy hóa được thực hiện liên tiếp trong 2 thiết bị phản ứng dạng ống 2 và 5. Với một giai đoạn trung gian hấp phụ etylen oxit từ hỗn hợp phản ứng sau bước oxy hóa đầu tiên. Điều này cho phép giảm sự oxy hóa tiếp tục α – oxit khi tăng độ chuyển hóa của etylen, nghĩa là tăng độ chọn lọc của quá trình. Ngoài ra, điều này còn cho phép thực hiện sự tuần hoàn khí ở giai đoạn đầu oxy hóa và do đó sử dụng triệt để hơn etylen, oxy và giảm khả năng nổ của hỗn hợp nhờ sự làm loãng bằng nitơ và dioxit cacbon.



Hình 5.1. Sơ đồ công nghệ oxy hóa etylen bằng không khí

1, 4 – Bộ phận trao đổi nhiệt, 2, 5 – Thiết bị phản ứng, 3, 6 – Thiết bị hấp phụ, 7 – máy nén

Không khí sạch và etylen trước khi đưa vào giai đoạn đầu được trộn với khí hoàn lưu của giai đoạn này. Khí từ phía trên thiết bị hấp phụ 3 được đốt nóng sơ bộ trong bộ phận trao đổi nhiệt 1 bằng khí từ thiết bị phản ứng 2. Hỗn hợp đi vào thiết bị 2 có chứa 4 – 6% (thể tích)

etylen, 6 – 8% (thể tích) oxi, 8 – 10% (thể tích) dioxit cacbon, còn lại là nitơ và các thành phần trơ trong etylen. Thời gian tiếp xúc trong thiết bị 2 là 1 – 4s và độ chuyển hóa của etylen đạt 30 – 40%. Khí ra khỏi thiết bị có chứa 1,5% (thể tích) oxit etylen. Nhiệt của khí được tận dụng trong thiết bị trao đổi nhiệt 1 và sau khi làm lạnh sơ bộ được chuyển qua thiết bị hấp phụ 3, tại đây etylen oxit được nước hấp phụ. Khí đi ra từ thiết bị 3 được chia làm 2 dòng, phần chính được đưa trở lại thiết bị oxy hóa, phần còn lại được đưa qua oxy hóa tiếp qua bộ trao đổi nhiệt 4 và vào thiết bị phản ứng 5.

Vì khí sau giai đoạn 2 được thải vào khí quyển nên trong thiết bị phản ứng 5 phải chọn chế độ sao cho thu được lượng tối đa etylen oxit, tức là ở mức độ chuyển hóa etylen cực đại và tất nhiên tính lựa chọn có giảm đi. Khí của giai đoạn 2 cũng giống như giai đoạn 1, được đưa qua bộ phận trao đổi nhiệt 4, sau đó là thiết bị hấp thụ 6 để thu etylen oxit. Dung dịch etylen oxit và CO₂ từ hai thiết bị 3 và 6 được kết hợp lại và xử lý tiếp tục để thu sản phẩm. Hiệu suất etylen oxit là 60% tính theo etylen, độ lựa chọn khoảng 65% và độ chuyển hóa tổng cộng của etylen khoảng 90%.

Trong các dây chuyền công nghệ mới, người ta tiến hành tuần hoàn mới hỗn hợp khí ở giai đoạn 2 và nếu công suất lớn thì tiến hành quá trình 3 giai đoạn oxy hóa. Khi đó có thể nâng hiệu suất etylen oxit lên 65%.

5.2. Công nghệ tổng hợp trên cơ sở α – oxit. Tổng hợp etylen glycol (EG) từ oxit etylen

5.2.1. Thiết bị phản ứng

Xét về đặc tính công nghệ, các quá trình sản xuất trên cơ sở etylen và propylen oxit có thể chia thành 3 loại:

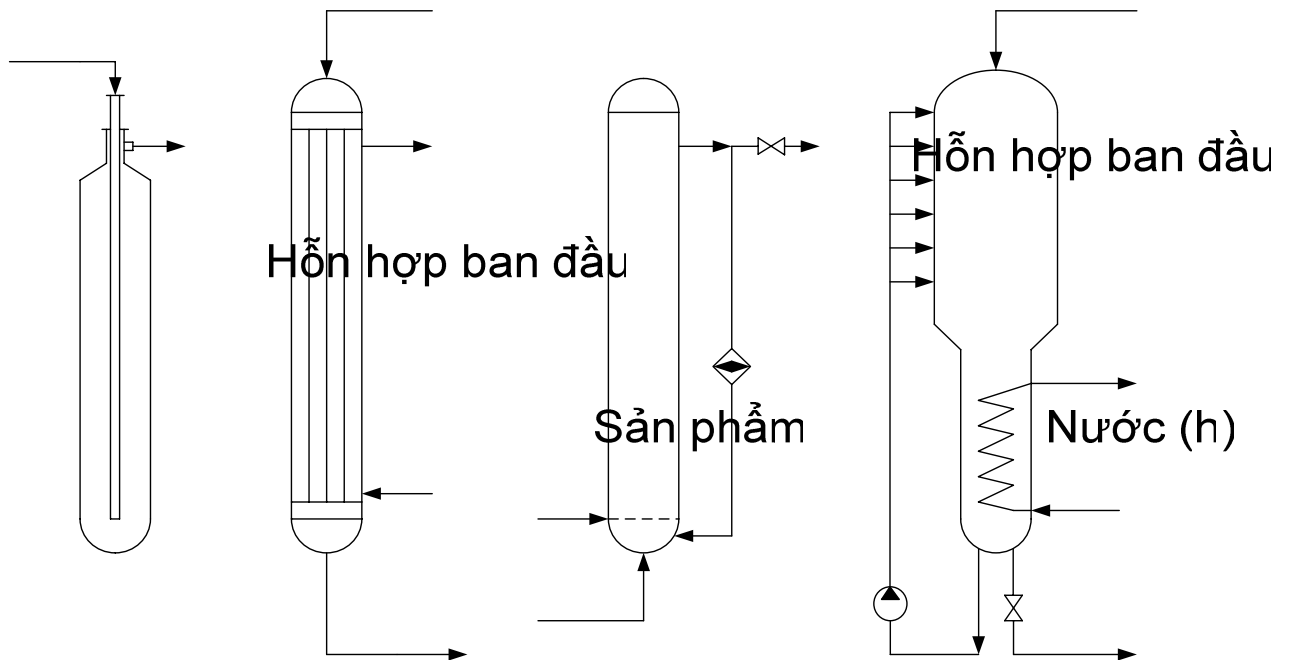
1. Phản ứng được thực hiện khi cấu tử thứ 2 dư rất nhiều (tức là thiếu α – oxit), như sản xuất etylen và propylen glycol, dietylenglycol, xenlulozol. Nhiệt sinh của phản ứng được lượng dư hấp thụ, do vậy nhiệt độ của phản ứng thực hiện chỉ tăng khoảng 40 – 50⁰C. Điều này cho phép thực hiện quá trình ở điều kiện đẳng áp và đồng thể, tức là có thể chuẩn bị trước dung dịch α – oxit trong nước hoặc trong rượu. Để giữ cho hỗn hợp phản ứng trong trạng thái lỏng ở nhiệt độ 150 – 200⁰C cần áp suất 2MPa.

Đối với quá trình này người ta sử dụng thiết bị dạng ống hoạt động liên tục (hình 5.2a) và không có bề mặt truyền nhiệt. Thời gian tiếp xúc trong tổng hợp glycol là 20 – 30phút, tuy nhiên tính lựa chọn tương đối thấp.

Để tăng năng suất và hiệu suất của quá trình người ta sử dụng xúc tác axit photphoric và tiến hành phản ứng trong thiết bị dạng ống chùm (hình 5.2b). Ở loại này, tính lựa chọn tăng đáng kể

2. Các phản ứng trong đó tỉ lệ mol giữa α – oxit với tác nhân khác từ 1 : (4 – 5) đến (2 – 3) : 1 như oxyetyl hóa amin, tioglycol và tioete, ankylen cacbonat... sẽ tỏa nhiệt mạnh. Do vậy cần có bộ phận tải nhiệt để tránh hiện tượng nhiệt cục bộ. Dạng thiết bị điển hình cho các quá trình này là ống chùm (hình 5.2b) hoặc làm lạnh phía bên ngoài bằng sinh hàn (hình 5.2c). Thiết bị hình 5.2b cần làm việc dưới áp suất cao để hỗn hợp phản ứng trong trạng thái lỏng. Còn trong thiết bị hình c cần phải có sự đối lưu tốt. Thiết bị này chỉ sử dụng trong những trường hợp khi các sự chuyển hóa liên tiếp không đóng vai trò quan trọng. Ở đây sản phẩm của phản ứng sẽ đóng vai trò môi trường và người ta sục vào nó các khí như etylenglycol, CO_2 , H_2S . Nước sẽ được sử dụng để tải nhiệt cho phản ứng.

3. Các phản ứng trong đó tỉ lệ mol giữa α – oxit với cấu tử thứ 2 lớn hơn 3 : 1 (tổng hợp polyglycol và các chất hoạt động bề mặt không ion). Trong trường hợp này, nhiệt của phản ứng mạnh đến mức mà vấn đề giải nhiệt trở nên quan trọng nhất, do sự tăng nhiệt độ sẽ làm giảm chất lượng sản phẩm. Một thời gian dài người ta sử dụng các loại thiết bị phản ứng gián đoạn, trong đó người ta sục khí α – oxit qua hỗn hợp phản ứng lỏng (loại hình 5.2c) hoặc trong thiết bị có bộ phận khuấy và làm lạnh bên trong. Do có sự đặc quánh hỗn hợp phản ứng khi số nhóm ankylenoxit đưa vào phân tử tăng lên, vì vậy hiệu quả sục khí rất yếu và thời gian phản ứng phải kéo dài từ 8 – 15 giờ. Gần đây có một phương án khác cho thiết bị gián đoạn (hình 5.2d) là tiến hành phân tán hỗn hợp lỏng trong khí α – oxit, nhờ vậy tăng đáng kể bề mặt tiếp xúc của các pha và giảm thời gian phản ứng còn 1.5 – 3 giờ. Các chất lỏng dưới đáy được nén và phun vào khoảng không có chứa α – oxit qua các đầu phun



Hình 5.2. Các loại thiết bị phản ứng của quá trình oxyankyl hóa
 a – Thiết bị đẳng áp, b - ống chùm, c – với bộ phận đối lưu chất lỏng thông qua sinh hàn, d – hoạt động gián đoạn với hệ thống phun chất lỏng

5.2.2. Tổng hợp EG

etylenglycol là một chất lỏng không màu ($t_s^0 = 197^0C$), có độ nhớt tương đối cao, hòa tan tốt trong nước. Trong công nghiệp một lượng lớn etylenglycol dùng để sản xuất các chất bôi trơn dưới dạng hỗn hợp với nước không bị đông cứng ở nhiệt độ thấp và để làm lạnh các động cơ trong những mùa đông giá lạnh. Etylen glycol còn được sử dụng để tổng hợp các polyme và các vật liệu cao phân tử như polyetylenterephtalat (PET), nhựa polyeste không no, polyuretan, các loại nhựa ankyt... Từ EG có thể tổng hợp ra etylenglycoldinitrat để sản xuất các chất nổ và thuốc súng cũng như mono và diacetat etylenglycol là những dung môi rất hữu hiệu.

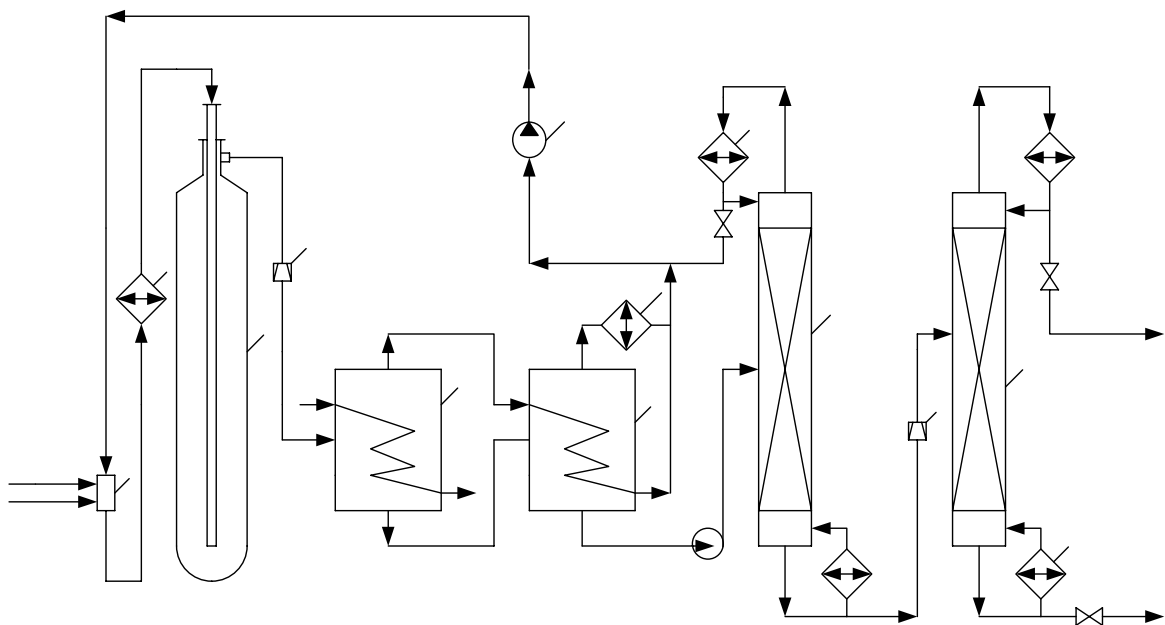
phương pháp quan trọng nhất trong công nghiệp để sản xuất EG là thủy phân etylenoxit ở $170 - 200^0C$, không có xúc tác với lượng nước dư 15 lần. Một số tác giả đề nghị thực hiện quá trình này ở những điều kiện nhẹ hơn với xúc tác là axit photphoric.

Trên hình biểu 5.3 biểu diễn sơ đồ công nghệ tổng hợp EG (sơ đồ này cũng áp dụng được cho tổng hợp propylenglycol)

Quá trình tiến hành không có xúc tác ở nhiệt độ $160 - 200^0C$ với áp suất đủ giữ cho hỗn hợp phản ứng trong trạng thái lỏng. Hỗn hợp ban đầu được chuẩn bị bằng cách trộn nước nóng và nước ngưng tụ cùng với etylen oxit, nồng độ khoảng 12 – 14% tức là tương tự với tỉ lệ nước /

etylen oxit là 15. Hỗn hợp này được trộn lẫn trong thiết bị 1, sau đó đun nóng bằng hơi nước trong thiết bị 2 đến nhiệt độ 130 – 150⁰C và đưa vào thiết bị phản ứng 3. Hỗn hợp đi qua ống dẫn ở giữa thiết bị xuống dưới và trong quá trình này được đun nóng nhờ nhiệt của hỗn hợp phản ứng có sẵn trong thiết bị. Khi đó sẽ xảy ra phản ứng và tạo thành sản phẩm. Ngoài etylenglycol, di và trietylenglycol, các sản phẩm phụ là acetandehit (do sự đồng phân hóa của etylen oxit) và các sản phẩm khác. Khi ra khỏi thiết bị phản ứng, chất lỏng có nhiệt độ 200⁰C, giảm áp suất đến áp suất khí quyển. Khi đó một phần nước sẽ bốc hơi, còn chất lỏng được làm lạnh xuống 105 – 110⁰C

Hỗn hợp sau đó đi vào thiết bị 4, tại đây giai đoạn đầu tiên của quá trình cô đặc nhiều giai đoạn, trong đó giai đoạn sau làm việc ở chân không cao hơn so với giai đoạn trước (đến 133Pa) và được đun nóng nhờ hơi nước tạo ra của giai đoạn trước (trên sơ đồ chỉ thể hiện 2 giai đoạn cô đặc ở thiết bị 4 và 5). Sản phẩm đáy của 5 là chất lỏng tiếp tục chưng tách nước trong chân không trong thiết bị chưng cất phân đoạn 7. toàn bộ các phần nước ngưng tụ được kết hợp lại và đưa trở lại để chuẩn bị hỗn hợp ban đầu cho phản ứng. Hỗn hợp các glycol từ thiết bị 7 được đưa vào cột chưng cất chân không 8, trong đó sẽ thu được EG tương đối tinh khiết, sản phẩm đáy còn lại bao gồm di và trietylenglycol.



Hình 5.3. Sơ đồ công nghệ tổng hợp etylenglycol (EG)

1 – Thiết bị trộn, 2 – Thiết bị đun nóng bằng hơi nước, 3 – Thiết bị phản ứng, 4, 5 – Thiết bị cô đặc, 6 – Thiết bị ngưng tụ, 7, 8 – Cột chưng cất phân đoạn, 9 – Van chỉnh áp, 10 – Bộ hồi lưu, 11 – Thiết bị đun nóng, 12 - Bơm

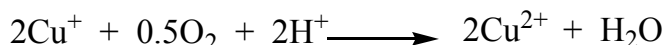
5.3. Oxy hóa etylen. Tổng hợp acetandehit, vinyl acetat, axit axetic

5.3.1. Cơ sở lý thuyết

Tổng hợp các hợp chất cacbonyl từ olefin dựa trên cơ sở một phản ứng đã được biết đến từ lâu, đó là sự tác dụng của Icorua paladi với olefin, trong đó paladi bị khử đến mức thấp nhất

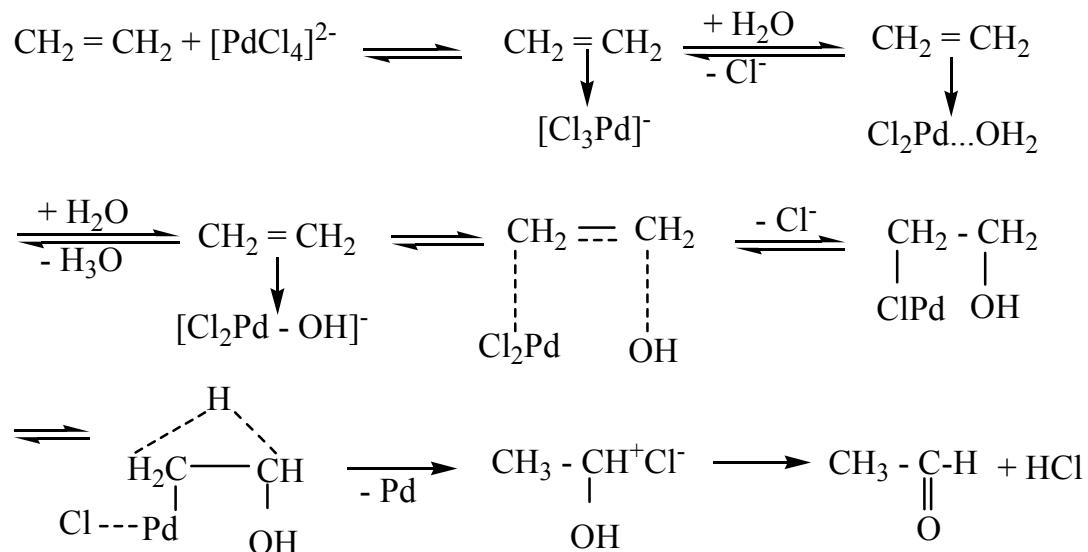


Nếu đưa vào hỗn hợp phản ứng thêm một lượng oxy sẽ xảy ra sự oxy hóa paladi, nhưng rất chậm. Công lao của các tác giả qui trình này ở chỗ họ đã thiết lập hệ oxy hóa - khử, trong đó paladi rất nhanh chóng bị oxy hóa, tức là paladi được tái sinh trở về dạng hoạt động. Các tác giả nhận thấy, nếu thêm vào hệ phản ứng một lượng muối đồng II, nó sẽ oxy hóa paladi trở về đồng I, đồng I rất dễ bị oxy hóa bằng oxy thành đồng II, nói cách khác muối đồng đóng vai trò chất mang oxy cho paladi



Cả hai phản ứng này xảy ra tương đối mãnh liệt trong môi trường axit, trong đó clorua paladi nằm ở dạng H_2PdCl_4

Cơ chế của phản ứng bao gồm các giai đoạn tạo thành phức trung gian từ clorua paladi, olefin và nước và sự chuyển hóa nội phân tử của phức này. Sơ đồ cơ chế phản ứng như sau:



Khả năng phản ứng của olefin trong quá trình này thay đổi theo dãy đặc trưng cho trường hợp sử dụng xúc tác phức kim loại

Bảng 5.1. Khả năng phản ứng của một số olefin

olefin	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$
Khả năng phản ứng	1.00	0.33	0.25

Sự oxy hóa xảy ra trên nguyên tử cacbon ít hydro nhất, do vậy acetandehit chỉ tạo thành từ etylen, còn từ các olefin khác sẽ tạo thành ceton. Ngoài các đồng đẳng của etylen, các cyclo olefin, các ankyt vòng thơm có chứa nối đôi ở mạch nhánh cũng có thể tham gia phản ứng oxy hóa này.

Các sản phẩm phụ có thể là andehit, ví dụ từ propylen sẽ thu được andehit propionic do sự tấn công vào nguyên tử cacbon β . Ngoài ra do tác dụng clo hóa của clorua đồng có thể tạo thành clocton (hàm lượng sản phẩm phụ này tăng khi hàm lượng các muối đồng và độ axit của dung dịch tăng lên). Hiệu suất clocton có thể đạt đến 10 – 30% trong oxy hóa n-buten. Do vậy cần phải có các biện pháp giảm sản phẩm này hoặc có hướng tách và sử dụng nó

Điều chế acetandehit bằng oxy hóa etylen trên hệ xúc tác $\text{PdCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ đạt hiệu suất đến 95%, cao hơn hẳn các phương pháp khác, lại đi từ nguồn nguyên liệu rẻ tiền hơn so với axetylen và chỉ có một giai đoạn.

Bảng 5.2. So sánh các chỉ tiêu kinh tế của 3 phương pháp điều chế acetandehit

Phương pháp	Giá thành (%)	Chi phí đầu tư (%)
Cộng hợp nước với acetylen	100	100
Từ etylen qua etanol	85 – 95	60 - 70
Oxy hóa etylen	55 - 60	45 - 55

Như vậy có thể thấy phương pháp oxy hóa etylen gần như chiếm ưu thế tuyệt đối so với các phương pháp khác và hiện nay nó đã loại bỏ các phương pháp này trong công nghiệp sản xuất acetandehit

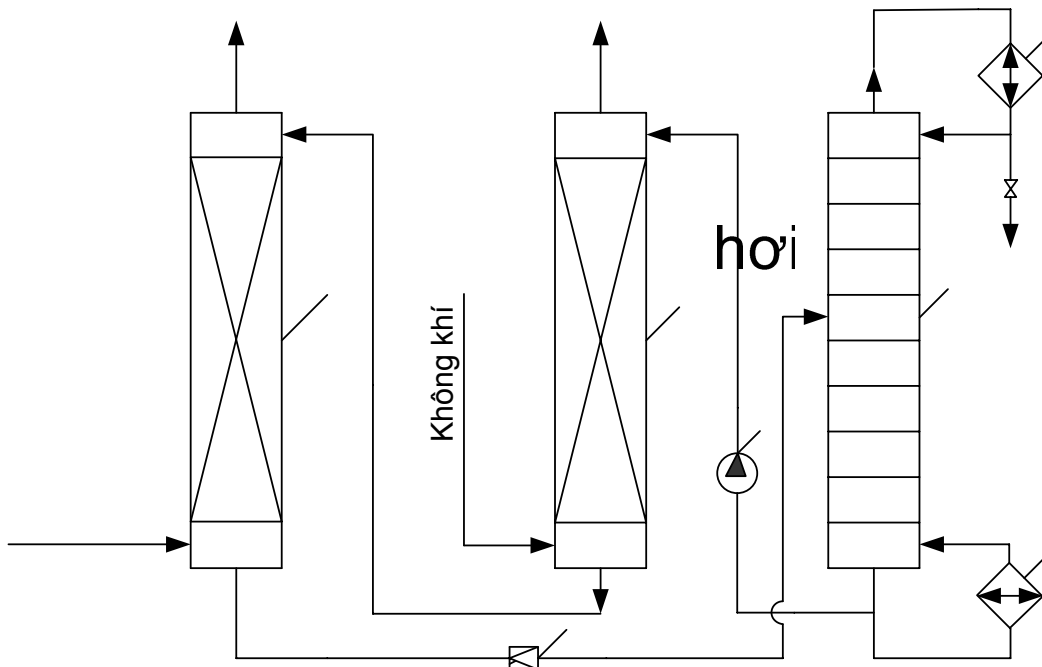
5.3.2. Tổng hợp acetandehit bằng con đường oxy hóa etylen

Trong quá trình này, điều quan trọng là đạt được sự tương ứng giữa các vận tốc oxy hóa etylen trên PdCl_2 , oxy hóa paladi dạng khử bằng CuCl_2 và oxy hóa Cu_2Cl_2 bằng oxy. Giai đoạn chậm nhất là oxy hóa Cu_2Cl_2 , do vậy dung dịch xúc tác cần phải chứa lượng dư muối đồng. Ví dụ các kết quả khả quan đạt được với các dung dịch axit yếu chứa 0.3 – 0.5% PdCl_2 và 10 – 25% CuCl_2 có thêm một lượng khoảng 2 – 3% acetat đồng để điều chỉnh pH. Với dung dịch này, các phản ứng đều xảy ra tương đối mãnh liệt ở 100 – 130⁰C và áp suất 0.3 – 1Mpa.

Thiết bị phản ứng là dạng tháp sục khí làm bằng thép titan hoặc các vật liệu chịu axit khác. Thiết bị không có bộ phận trao đổi nhiệt và nhiệt sinh ra trong phản ứng được sử dụng trực tiếp để đun nóng tác chất mới hoặc làm bốc hơi. Có 2 phương án công nghệ là một giai đoạn và 2 giai đoạn.

Trong phương án hai giai đoạn, sự oxy hóa etylen bằng dung dịch xúc

tác và tái sinh xúc tác bằng không khí được thực hiện trong 2 thiết bị khác nhau (hình 5.4)



Hình 5.4. Sơ đồ công nghệ tổng hợp acetandehit hai giai đoạn
1 – Thiết bị phản ứng, 2 – Thiết bị tái sinh xúc tác, 3 – Tháp bốc hơi,
4 – Bơm, 5 – Van chỉnh áp

Người ta đưa vào thiết bị phản ứng 1 etylen và dung dịch xúc tác tái sinh và phản ứng diễn ra với độ chuyển hóa gần như hoàn toàn của etylen ở điều kiện nhiệt độ $100 - 115^{\circ}\text{C}$ và $0.8 - 0.9 \text{ Mpa}$. Dung dịch acetandehit thu được sẽ đưa qua thiết bị chỉnh áp và vào bộ phận bốc hơi 3. Tại đây sẽ chưng tách acetandehit và các khí tan. Dung dịch còn lại ở tháp bốc hơi, bằng bơm được nén đến 1 Mpa và đưa qua thiết bị tái sinh 2. Người ta thổi không khí vào thiết bị tái sinh 2 để oxy hóa kim loại, sau đó dung dịch đã tái sinh được hồi lưu lại thiết bị 1. Ưu điểm của phương án công nghệ này là rất an toàn (vì không có sự trộn lẫn etylen với không khí) và sử dụng không khí làm tác nhân oxy hóa.

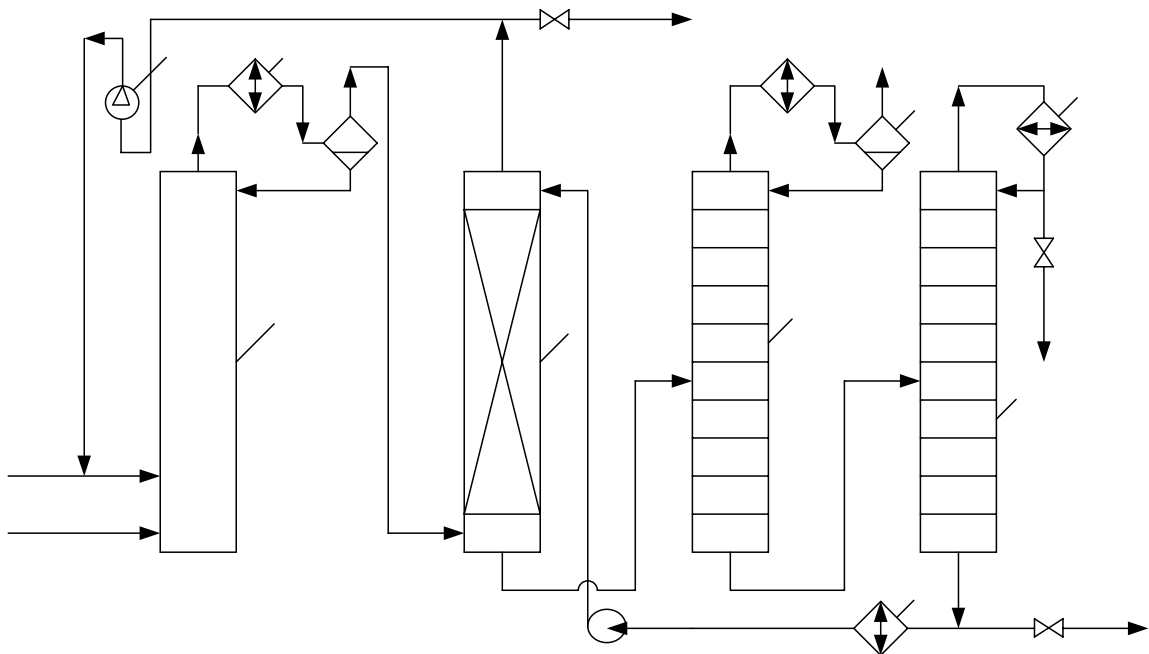
Phương án một giai đoạn kết hợp 2 quá trình oxy hóa etylen và tái sinh xúc tác trong một thiết bị phản ứng. Nhằm tránh tạo thành hỗn hợp nổ, quá trình được thực hiện với lượng dư etylen và sau đó đưa lượng này về phản ứng tiếp tục. Điều này bắt buộc phải sử dụng tác nhân oxy hóa là oxy kỹ thuật và oxy được chuyển hóa hoàn toàn trong thiết bị phản ứng. (hình 5.5)

Người ta đưa vào thiết bị phản ứng dạng tháp sục rỗng có chứa dung dịch xúc tác oxy hóa etylen (etylen hoàn lưu và etylen bổ sung). Tháp phản ứng làm việc ở mức độ chất lỏng cố định, điều kiện áp suất $P = 0.3 \text{ MPa}$ và 130°C . Lượng etylen dư sẽ thổi acetandehit mới sinh ra khỏi dung dịch và như vậy sẽ tránh được các phản ứng phụ. Cùng với

acetandehit sẽ bốc hơi một lượng nước, nước này sẽ ngưng tụ trong sinh hàn 3 và sau đó đưa trở lại thiết bị phản ứng

Hỗn hợp khí hơi nước được đưa vào thiết bị hấp phụ 4, tại đây acetandehit sẽ được nước hấp thu. Phần khí còn lại bao gồm etylen, lượng nhỏ oxy và các tạp chất trơ khác được đưa trở lại phản ứng thông qua thiết bị nén khí 2. Dung dịch acetandehit trong nước từ đáy thiết bị 4 được đưa qua thiết bị bốc hơi 5, tại đây sẽ tách các khí hòa tan và các tạp chất bay hơi. Sau đó trong cột 6 dưới dạng ngưng tụ sẽ thu được acetandehit, còn phần lớn sản phẩm lỏng đáy có chứa các sản phẩm phụ khó bay hơi (andehit crotonic...) được đưa trở lại bộ phận hấp phụ sau khi làm lạnh

So với phương án 2 giai đoạn, phương án 1 giai đoạn đòi hỏi chi phí đầu tư thấp hơn, ít tiêu hao năng lượng hơn, tuy nhiên lại sử dụng oxy đắt tiền hơn không khí. Vì vậy các chỉ tiêu kinh tế của 2 phương pháp này tương đương với nhau và trong thực tế đều được áp dụng.



Hình 5.5. sơ đồ công nghệ tổng hợp acetandehit một giai đoạn

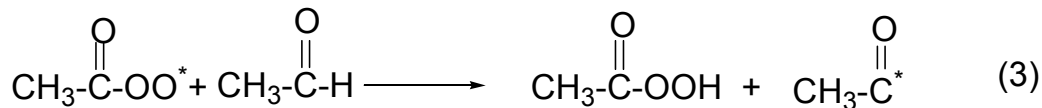
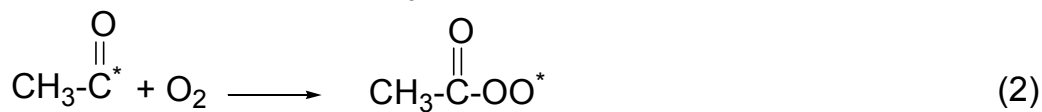
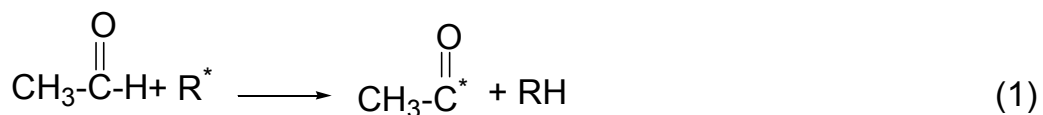
- 1 – Thiết bị phản ứng, 2 – máy nén tuần hoàn, 3, 7 – Sinh hàn,
- 4 – Tháp hấp thụ, 5 – Tháp bốc hơi, 6 – Cột chưng cất, 8 – Thiết bị tách,
- 9 – Thiết bị ngưng tụ.

5.3.3. Tổng hợp axit axetic

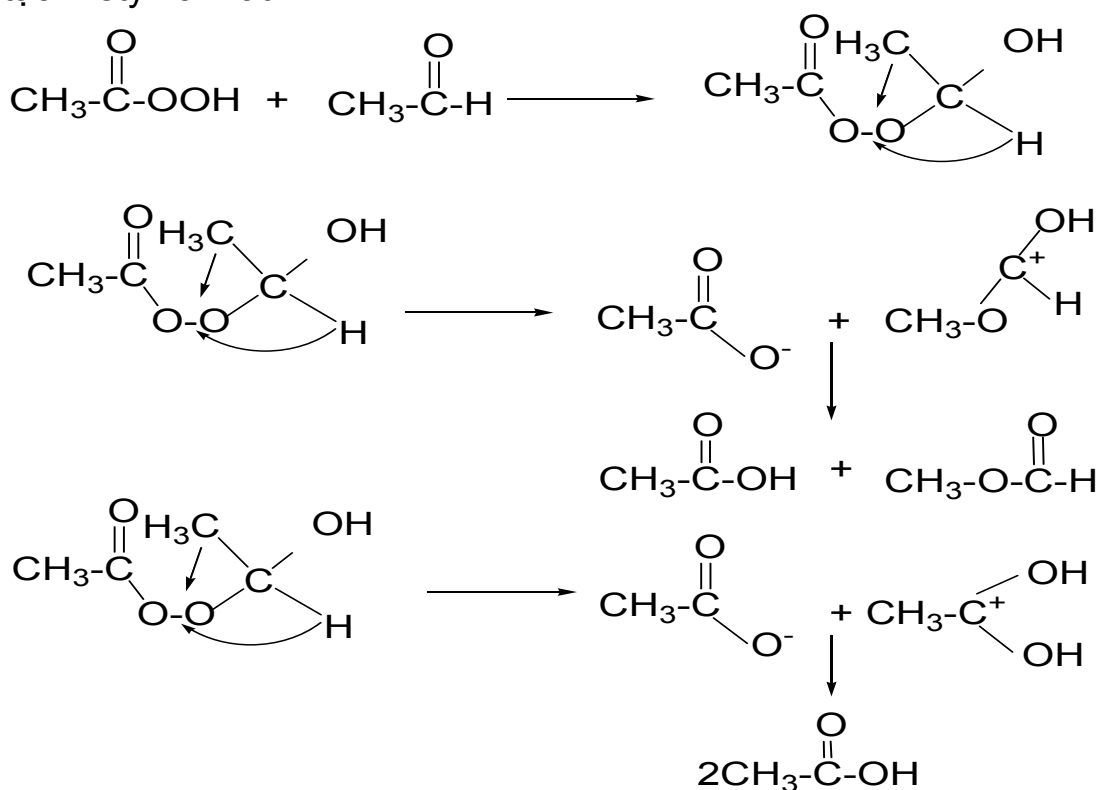
Cơ chế phản ứng

2 3

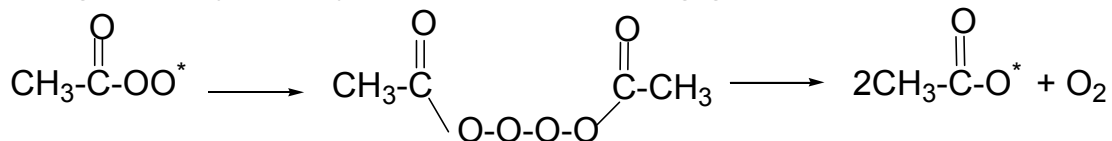
Quá trình oxy hóa axetandehit để tạo thành axit axetic, xảy ra theo cơ chế tạo gốc tự do. Trong đó, sinh ra sản phẩm trung gian là axit peaxetic (phương trình 3).

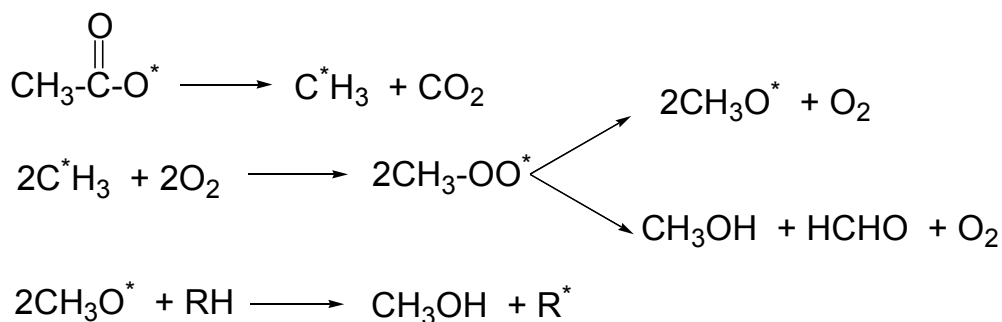


Axit peaxetic sau đó có thể phản ứng với axetanđehit để tạo thành axetanđehit monoaxetat (AMP). AMP phân hủy nhanh chóng tạo thành axit axetic, nhờ quá trình chuyển vị của gốc hidrit trong phản ứng Baeyer-Villiger. Ngoài ra, còn xảy ra quá trình chuyển dịch gốc metyl để tạo metyl format:



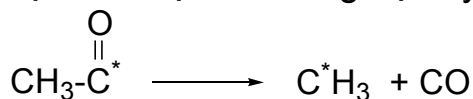
Quá trình chuyển dịch của nhóm ankyl trở nên dễ dàng hơn nhiều, đối với các anđehit cao hơn, đặc biệt là nếu có nhánh ở vị trí α . Giai đoạn ngắt mạch, trước tiên xảy ra theo hướng phản ứng lưỡng tử, của các gốc axetylperoxy, tạo sản phẩm trung gian là tetraoxit:





Phản ứng trên, là nguồn gốc sinh ra hầu hết các sản phẩm phụ của quá trình oxy hóa axetanđehit như: CO, CH₃OH, HCHO và HCOOH. Sự oxy hóa không có xúc tác, có thể làm giảm hiệu ứng cung cấp cho quá trình chuyển hóa axetanđehit, dẫn đến làm giảm tối thiểu nồng độ CH₃CHO cần duy trì trong môi trường phản ứng. Nó cũng giữ cho nồng độ các gốc axetyl peroxyt ổn định ở mức thấp, bằng cách thúc đẩy phản ứng (3). Trong phản ứng không có xúc tác, cần đặc biệt chú ý ngăn chặn nồng độ của AMP đạt tới giới hạn nổ.

Các phản ứng phân hủy gốc tự do, có thể trở nên quan trọng ở nhiệt độ cao hoặc khi nồng độ oxy thấp:



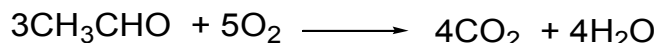
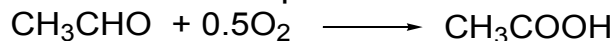
Tốc độ của phản ứng decacbonyl hóa tăng khi tăng nhiệt độ, tuy nhiên nó chỉ trở nên quan trọng, khi oxy không đủ để lọc sạch các gốc axetyl (phương trình 2).

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình

- Ảnh hưởng của nguyên liệu axetanđehit

Do CH₃CHO dễ bị biến đổi thành parađehit. Vì vậy, mà làm cho sản phẩm của quá trình không tinh khiết, có lẫn nhiều tạp chất, gây khó khăn cho việc tinh chế và làm sạch sản phẩm, hiệu quả không cao.

Cùng một điều kiện oxy hóa và xúc tác, axetanđehit có thể bị biến đổi thành nhiều sản phẩm khác nhau:



Để khắc phục các hiện tượng này, ta phải khống chế nghiêm ngặt chế độ oxy hóa, dùng xúc tác thích hợp và sử dụng axetanđehit > 99%, không quá 1% parađehit và anđehit crotonic.

Mặt khác, hàm lượng của axetanđehit có ảnh hưởng đến quá trình tạo thành axit peraxetic, nếu hàm lượng axetanđehit trong thiết bị oxy hóa tăng lên quá mức, thì lượng peraxit tạo thành giảm xuống, còn nếu giảm hàm lượng CH_3CHO , thì làm tăng lượng peraxit trong vùng phản ứng, vì giai đoạn 1 tạo peraxit nhanh hơn giai đoạn 2. Điều này, dẫn đến sự tích tụ axit peraxetic, sẽ không có lợi cho quá trình và dễ gây nổ. Vì vậy, cần phải khống chế hàm lượng axetanđehit thích hợp khi cho vào.

- Oxy

Vận tốc oxy hóa không phụ thuộc vào nồng độ oxy mà chỉ phụ thuộc vào tốc độ hòa tan khí O_2 vào khối lỏng (yếu tố khuếch tán khi chuyển oxy từ pha khí và pha lỏng).

- Ảnh hưởng của xúc tác

Xúc tác sử dụng cho quá trình oxy hóa CH_3CHO , có tác dụng làm tăng tốc độ phản ứng và hướng phản ứng theo chiều tạo sản phẩm chính và đảm bảo quá trình chảy qua tất cả giai đoạn với vận tốc như nhau.

Các xúc tác như axetat của sắt, đồng, coban đều làm tăng nhanh quá trình oxy hóa axetanđehit thành axit peraxetic, nhưng làm chậm tốc độ của giai đoạn tạo thành anhyđrit. Do đó, một khối lượng axit peraxetic tích tụ lại trong thiết bị phản ứng dẫn đến tiếng nổ.

Mặt khác, khi sử dụng hỗn hợp axetat của (đồng, coban) làm xúc tác và tiến hành trong môi trường dung môi là etyl axetat, thì có thể nhận được axit axetic cùng với anhyđrit axetic, và hiệu suất anhyđrit axetic lớn hơn, do etyl axetat có khả năng tạo hỗn hợp đẳng phí với nước, làm tách nước ra khỏi quá trình. Điều này chứng tỏ, hiệu suất sản phẩm chính, phụ thuộc vào bản chất của xúc tác.

Hiện nay, xúc tác tốt nhất cho quá trình là axetat mangan và xúc tác hỗn hợp của axetat (mangan – coban), cho hiệu suất sản phẩm chính cao, khắc phục được nhược điểm của các xúc tác đã kể trên, có khả năng tái sinh axit peraxetic. Đặc biệt là hỗn hợp xúc tác của axetat (mangan – coban) có hoạt độ và độ chọn lọc cao, do có sự tổ hợp tương trợ lẫn nhau. Hàm lượng xúc tác có mặt trong khối phản ứng, có ảnh hưởng đến vận tốc oxy hóa. Khi tăng nồng độ xúc tác thì tốc độ phản ứng không tăng hoặc tăng rất chậm. Giới hạn đã định là 0,05 đến 0,1% trọng lượng.

- Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ là yếu tố quan trọng, ảnh hưởng đến quá trình oxy hóa axetanđehit. Nhiệt độ ảnh hưởng đến nồng độ axit peraxetic, tức là ảnh hưởng đến vận tốc oxy hóa. Khi tăng nhiệt độ sẽ thúc đẩy được các giai đoạn phản ứng, đặc biệt là phản ứng phân hủy axit peraxetic. Quá trình oxy hóa pha lỏng axetanđehit thường được tiến hành trong khoảng

nhệt độ $60 \div 80^{\circ}\text{C}$. Nếu nhiệt độ thấp hơn sẽ dẫn tới quá trình tích tụ hợp chất axit peaxetic trong phản ứng và phát sinh hiện tượng nổ. Nếu nhiệt độ tăng cao quá, tuy làm tăng tốc độ phản ứng chính, song cũng thúc đẩy các phản ứng phụ, đặc biệt là phản ứng oxy hóa hoàn toàn axetanđehit, do chúng dễ bay hơi, đồng thời gây nguy hiểm, vì hơi axetanđehit bay lên tạo với oxy hỗn hợp nổ trong giới hạn rộng. Do đó, việc tăng nhiệt độ lại phải đi kèm với việc tăng áp suất. Để duy trì nhiệt độ trong thiết bị trong khoảng như vậy, người ta phải giải nhiệt phản ứng bằng cách tiến hành oxy hóa trong thiết bị dạng tháp, trong tháp có đặt các ống xoắn làm lạnh.

- Ảnh hưởng của áp suất

Nói chung, áp suất ít ảnh hưởng đến quá trình. Tuy nhiên, do axetanđehit là chất lỏng rất dễ bay hơi, mà điều kiện làm việc đòi hỏi phải tiến hành trong pha lỏng, nên trên thực tế người ta thường thực hiện quá trình ở áp suất $3 \div 4$ at, để giữ cho axetanđehit ở trạng thái lỏng tại nhiệt độ phản ứng ($60 \div 75^{\circ}\text{C}$). Nếu sử dụng áp suất cao quá, sẽ gây tốn kém cho việc chế tạo thiết bị.

- Ảnh hưởng của lượng nước

Lượng nước trong thiết bị phản ứng có ảnh hưởng tới hiệu suất thu sản phẩm. Khi lượng nước giảm, dẫn đến tăng quá trình tạo thành của sản phẩm phụ anhydrit axetic, đồng thời hiệu suất của sản phẩm chính giảm, do vận tốc của phản ứng thủy phân anhydrit axetic giảm. Khi lượng nước tăng, thì hàm lượng axit peraxetic tăng và hiệu suất sản phẩm chính tăng, tuy nhiên nếu lượng nước tăng quá, sẽ làm pha loãng sản phẩm, gây khó khăn cho quá trình tinh chế sau này.

Dây chuyền công nghệ tổng hợp axit axetic

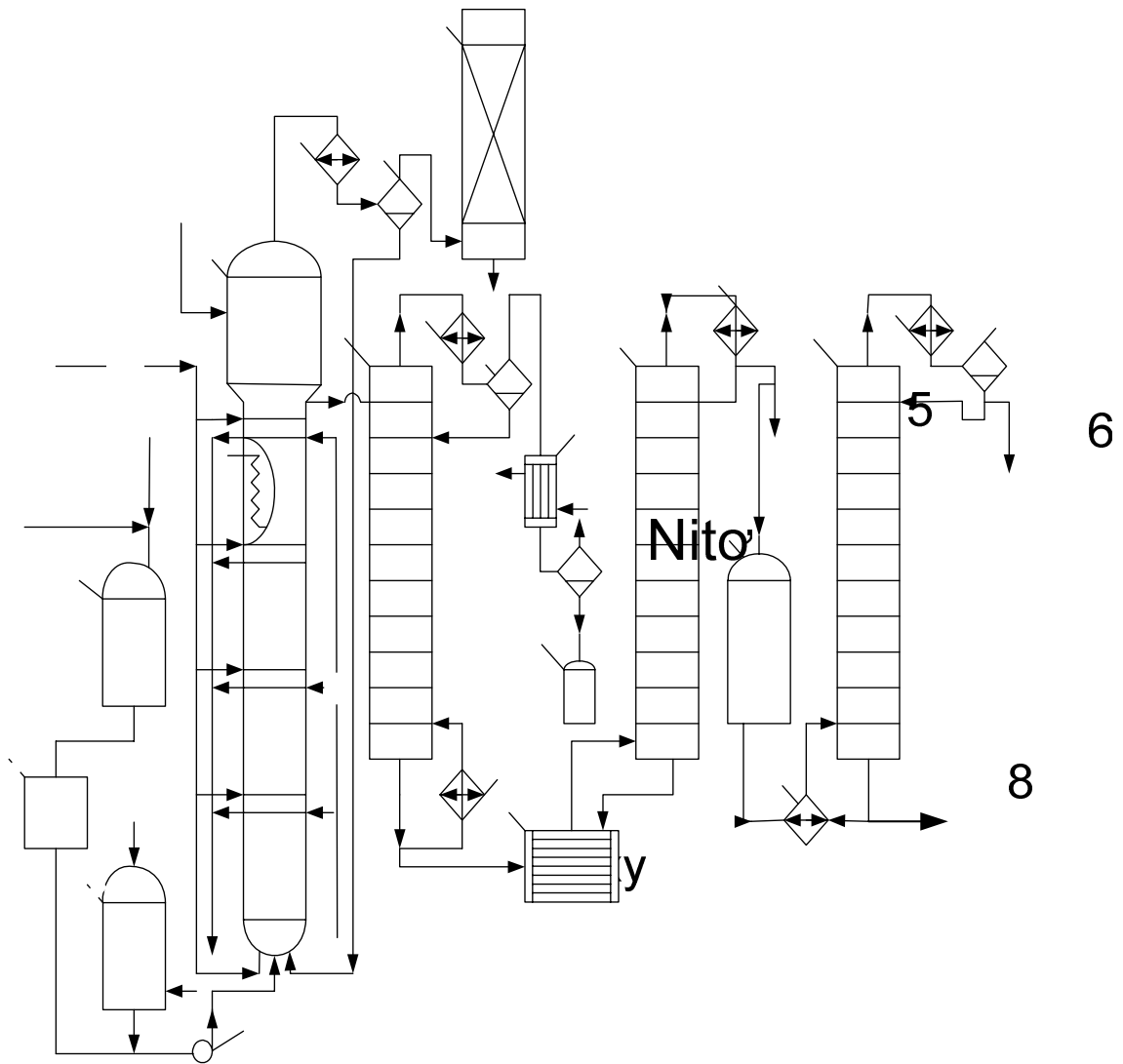
Dung dịch xúc tác được chuẩn bị trong thiết bị (1), bằng cách hòa tan axetat mangan trong axit axetic. Dung dịch này, cho qua thùng chứa trung gian (2) cùng với axetanđehit đã được làm lạnh bằng nước muối từ bể chứa axetanđehit (3), nhờ bơm (20) nạp ở áp suất 4t vào phía đáy tháp oxy hóa (4). Tháp này, bên trong được chế tạo bằng nhôm hoặc thép hợp kim không gỉ (Cr – Ni – Mo). Oxy kỹ thuật được đưa vào (4) đến (5) dọc theo chiều cao của cột tháp, qua ống phân phối đặc biệt. Cột tháp được nạp đầy chất lỏng đến gần phần mở rộng. Chất lỏng chuyển động càng lên cao, nồng độ axit axetic càng tăng, nồng độ axetanđehit càng giảm. Trong quá trình oxy hóa, đáy cột tháp được duy trì ở nhiệt độ 60°C và áp suất $3,8 \div 4$ at, còn trên đỉnh cột tháp, giữ ở nhiệt độ và áp suất tương ứng là 75°C và $2,8 \div 3$ at. Việc khống chế nghiêm ngặt chế độ nhiệt độ, có ý nghĩa hết sức quan trọng, bởi vì nếu nhiệt độ thấp hơn khoảng $60 - 70^{\circ}\text{C}$, thì sẽ dẫn tới quá trình tích tụ peaxit axetic, còn nếu nhiệt độ cao hơn, sẽ thúc đẩy phản ứng phụ, đặc biệt là phản ứng oxy hóa hoàn toàn axetanđehit. Để pha loãng hỗn hợp

hơi gây nổ, (tức tránh quá trình tích tụ peaxit axetic và quá trình tương hợp của hỗn hợp hơi axetanđehit và oxy gây nổ) người ta cho nitơ liên tục vào phần trên cùng của cột tháp.

Hỗn hợp hơi và khí đi ra từ cột oxy hóa (4), được đưa sang thiết bị ngưng tụ làm lạnh (5), tại đây có nhiệt độ $20 \div 30^{\circ}\text{C}$ nên hơi axit axetic, axetanđehit và hơi nước được ngưng tụ. Phần dung dịch ngưng tụ trong đó hòa tan phần lớn axetanđehit chưa phản ứng, sau đó được tách riêng khỏi hơi trong thiết bị phân ly (6) và được đưa trở lại đáy cột tháp oxy hóa. Hơi tách ra, được rửa trong tháp rửa (7) bằng nước để tách hết phần axetanđehit dư và axit axetic, rồi thải ra ngoài trời.

Axit axetic thô, lấy liên tục từ phần nở rộng của cột tháp oxy hóa (4), qua máng cạnh sườn, đưa sang tháp tinh chế (8), tại đây các hợp chất có nhiệt độ sôi thấp (tức là các sản phẩm dễ bay hơi) bị đuổi ra. Hơi của chúng được ngưng tụ trong thiết bị hồi lưu (10), một phần ngưng tụ được hồi lưu về (8), phần còn lại qua thiết bị ngưng tụ làm lạnh (11), rồi vào bộ phận thu gom (12) và đưa đi xử lý tiếp. Axit axetic đã tách khỏi các tạp chất có nhiệt độ sôi thấp, (phần lớn ở đáy cột (8)) được đưa liên tục vào thiết bị đun sôi (13), rồi vào tháp (14) để chưng cất lần 2, tại đây ở nhiệt độ 125°C , axit axetic bay hơi tách khỏi xúc tác, paraanđehit, axit crotonic và các sản phẩm đã bị hóa nhựa khác. Hơi axit axetic, được ngưng tụ trong thiết bị ngưng tụ hồi lưu (15), một phần axit axetic tách ra đưa trở lại tưới trong tháp (14), một lượng nào đó lấy cho vào (1) để chuẩn bị dung dịch xúc tác, còn phần lớn đưa đi để làm sạch khỏi tạp chất trong thiết bị phản ứng (16). Ở đây, axit axetic được làm sạch bằng KMnO_4 để oxy hóa các tạp chất chứa trong nó.

Để tách axetat mangan tạo thành, người ta cho bay hơi axit axetic một lần nữa trong bộ phận đun bốc hơi (17) ở nhiệt độ $120 \div 125^{\circ}\text{C}$, hơi đi ra được đưa vào tháp đệm (18) để lọc sạch hơi axit axetic một lần nữa, rồi qua ngưng tụ ở thiết bị ngưng tụ (19), đưa tiếp sang thiết bị phân ly (6). Axit axetic sạch (sản phẩm tinh khiết) được gọi là axit axetic thương phẩm, một phần nhỏ lượng axit này đưa trở lại tháp (18). Trong phương pháp này, để thu được 1 tấn axit axetic cần $0,78 \div 0,8$ tấn CH_3CHO , 240m^3 oxy kỹ thuật và 9kg KMnO_4 .

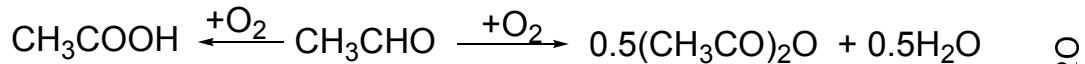


Hình 5.6. Sơ đồ công nghệ tổng hợp axit axetic bằng phương pháp oxy hóa axetanđehit trong pha lỏng.

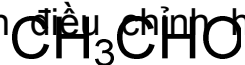
1 - Thiết bị chuẩn bị xúc tác lỏng; 2 - Thùng chứa trung gian; 3 - Bể chứa axetanđehit; 4 - Tháp oxy hóa; 5, 11 - Thiết bị ngưng tụ làm lạnh; 6 - Thiết bị phân ly; 7 - Bộ lọc khí; 8, 14 - Tháp thu hồi; 9, 13 - Thiết bị đun sôi; 10, 15, 19 - Thiết bị ngưng tụ hồi lưu; 12 - Bộ phận thu gom axit; 16 - Thiết bị phản ứng; 17 - Bộ phận bốc hơi; 18 - Tháp đệm; 20 - Bơm.

Tổng hợp đồng thời axit axetic và anhydrit axetic

Phần trước đã nói rằng trong các điều kiện xác định khi oxy hóa anđehit thì song song với axit cacboxylic cũng nhận được anhydrit.



Do khi tạo thành anhydrit, không tìm hãm được quá trình tách nước, nên gây ra khả năng thủy phân nó thành axit. Một trong các điều kiện để tổng hợp đồng thời anhydrit và axit là tách loại nhanh nước. Để làm được điều này, người ta sử dụng các chất phụ đẳng phí (etylaxetat, diizopropyl ete), nhưng về sau người ta đã xác định là có thể không cần chúng. Lúc đó, các yếu tố chính điều chỉnh hiệu suất giữa axit và



anhydrit sẽ được tạo ra bởi:

Thành phần của chất xúc tác đồng thể, có thể là hỗn hợp muối Co hay Mn với các muối Cu (Co + Cu; Mn + Cu) theo tỷ lệ tương ứng 1 : (1 ÷ 3) hay thậm chí là dùng nồng độ của nó lớn trong dung dịch phản ứng này. Sử dụng chất oxy hóa là không khí loãng (7 – 9%) phần thể tích O₂, và tiến hành quá trình oxy hóa trong vùng khuếch tán (sẽ làm giảm nồng độ của axit trong pha lỏng và làm tăng nồng độ các gốc tự do CH₃-C* = O mà thông qua nó tạo ra anhydrit).

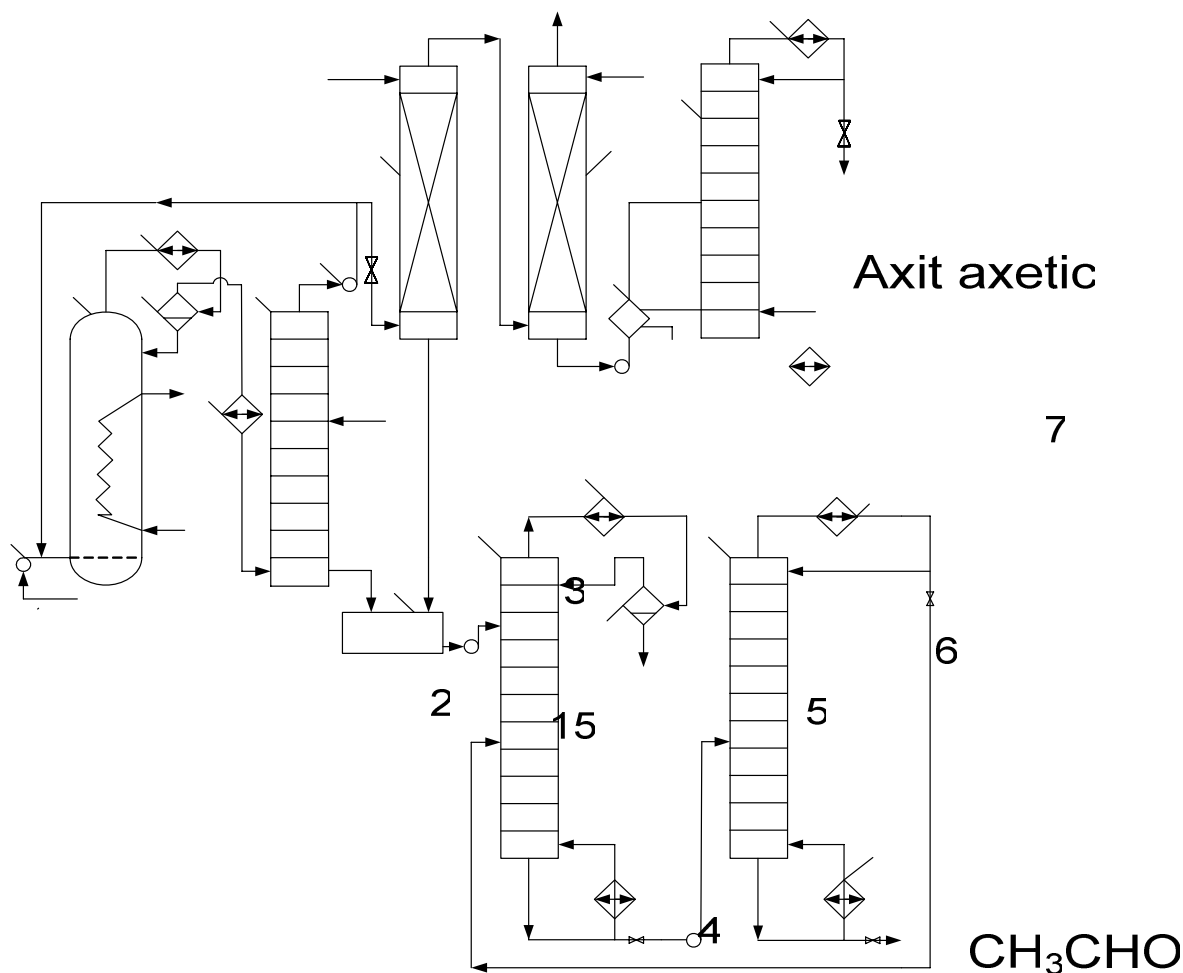
Trong các điều kiện này, tỉ lệ giữa axit và anhydrit tạo thành có thể thay đổi đến (3 ÷ 5) : (7 ÷ 5).

Phương pháp oxy hóa trực tiếp axetanđehit, thành hỗn hợp anhydrit axetic và axit axetic kinh tế hơn, trong đó nhận được 2 sản phẩm có giá trị.

Để tổng hợp đồng thời, người ta sử dụng 2 phương pháp. Trong trường hợp đầu, quá trình được tiến hành trong tháp sục khí với môi trường là etylaxetat, ở 50 – 70⁰C và P = 0,4Mpa. Sự oxy hóa được gây ra bởi không khí (không phải bởi oxy) với xúc tác tạo ra từ axetat của Cu, Co theo tỉ lệ 10:1 hay 2:1, dung môi, axetanđehit. Dung dịch xúc tác được đưa liên tục vào tháp oxy hóa, còn không khí thì sục qua hỗn hợp phản ứng. Hơi thoát ra cùng với không khí, được ngưng tụ trong thiết bị ngưng tụ hoàn lưu, nước sẽ tách ra, còn etylaxetat thì đưa trở về tháp, Axetanđehit dễ bay hơi, sẽ được hấp thụ bằng nước từ khí, sau đó tái sinh nó ở bộ phận chưng kế tiếp. Hỗn hợp phản ứng thu từ tháp oxy hóa, được mang đi phân tách để tách hỗn hợp dung môi với nước và axetanđehit chưa chuyển hóa. Sau đó, ở trong các tháp khác sẽ tiếp tục chưng tách lần lượt axit axetic, anhydrit axetic, còn dung dịch chất xúc tác thì đưa trở lại giai đoạn oxy hóa.

Đối với phương pháp 2, quá trình oxy hóa thực hiện ở 55 – 60⁰C không có dùng dung môi để hòa tan các chất xúc tác, với tác nhân oxy hóa là không khí nghèo oxy (7 – 9% thể tích oxy). Trong thiết bị phản ứng dạng tháp có chứa các ống xoắn làm lạnh, người ta đưa vào hỗn hợp không khí cùng với dòng khí tuần hoàn chứa hơi axetanđehit. Hỗn hợp phản ứng gồm chủ yếu là axit axetic, anhydrit axetic cùng với chất xúc tác hòa tan trong nó. Đặc điểm nổi bật của phương pháp này là đưa vào thiết bị phản ứng một lượng lớn khí, qua cơ cấu phân phối khí đặc biệt, nhằm tạo ra khả năng xáo trộn mạnh chất lỏng. Các sản phẩm được tách ra (ở dạng hơi) cùng với khí bay lên, còn dung dịch chất xúc tác nằm lại trong thiết bị phản ứng và làm việc tiếp trong chu kì sau, và hầu như nó không bị mất hoạt tính xúc tác.

Sơ đồ công nghệ tổng hợp đồng thời axit axetic và anhydrit axetic biểu diễn trên hình 5.6



Hình 5.7. Sơ đồ công nghệ tổng hợp đồng thời axit axetic và anhydric axetic.

- 1 - Máy nén không khí; 2 - Thiết bị phản ứng; 3, 4 - Thiết bị ngưng tụ;
 5 - Thiết bị bảo hòa; 6 - Máy nén khí; 7 - Thiết bị lọc khí; 8 - Thiết bị hấp thụ;
 9 - Thiết bị trao đổi nhiệt; 10, 16 - Tháp chưng cất phân đoạn;
 11, 14, 17 - Thiết bị ngưng tụ hồi lưu; 12 - Bồn chứa; 13 - Tháp sấy;
 15 - Thiết bị phân ly; 18 - Nồi đun.



Không khí tinh khiết ban đầu, được nén trong máy nén không khí (1), dưới áp suất lớn hơn áp suất khí quyển không nhiều và được trộn với khí hồi lưu, có chứa hơi axetanđehit. Hỗn hợp vừa thu nhận (7 – 9% (v) O_2 , 25 – 30% (v) axetanđehit, không khí axit axetic, còn lại là N_2), sẽ cho vào thiết bị phản ứng (2) qua mạng lưới phân phối và sục qua dung dịch chất xúc tác, sau đó nó lồi theo hơi của các sản phẩm. Hỗn hợp khí hơi được làm lạnh tức thời bằng nước, trong thiết bị ngưng tụ (3) và hồi lưu phần ngưng tụ về thiết bị phản ứng, để trong thiết bị các chất được duy trì thường xuyên ở dạng lỏng. Sau đó, tiến hành làm nguội tiếp tục trong thiết bị ngưng tụ (4) và thiết bị bảo hòa (5), tại 5 nhờ axetanđehit được cho vào và do đó axetanđehit được đun sôi, còn các sản phẩm thì được ngưng tụ từ khí.

Hỗn hợp hơi – khí phía trên thiết bị bảo hòa (5) qua máy nén khí, được đưa trở về phối với không khí nhập liệu, và sau đó đưa vào thiết bị phản ứng. Tất nhiên, phần khí dư có thể loại bỏ khỏi hệ thống để

13

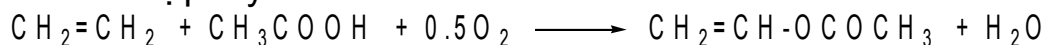
không làm loãng quá mức hỗn hợp phản ứng. Khí tách ra này chứa phần lớn axetanđehit được rửa trong thiết bị lọc khí (7), bằng lượng nhỏ axit axetic (để hấp thụ hơi anhyđrit axetic), và sau đó rửa trong tháp hấp thụ (8) bằng nước để thu hơi toàn bộ axetanđehit. Từ dung dịch nhận được trong tháp chưng phân đoạn (10) cùng với thiết bị ngưng tụ hồi lưu nước muối (11), sẽ tái sinh được axetanđehit, và sau đó đưa trở về thiết bị bão hòa (5) và thiết bị thực hiện phản ứng. Không khí sau khi làm việc, sẽ đưa về khí quyển qua tháp hấp thụ (8).

Phần ngưng tụ sau thiết bị bão hòa (5) và thiết bị lọc khí (7), sẽ chảy vào bồn chứa (12). Sản phẩm thô này chứa 58 – 60% (phần khối lượng) anhyđrit axetic, 28 - 30% (phần khối lượng) axit axetic, 9 – 10% (phần khối lượng) nước, 1– 2% (phần khối lượng) etyliden axetat và một lượng nhỏ axetanđehit, formanđehit. Do khả năng thủy phân cao của anhyđrit axetic (đặc biệt ở nhiệt độ cao) trong phương pháp 1, nên người ta tiến hành chưng cất nước cùng với etylaxetat trong tháp (13), với thiết bị ngưng tụ hồi lưu (14) và thiết bị phân ly (15), sau đó, từ hỗn hợp sản phẩm ở tháp (16), sẽ tách được etylaxetat và đưa trở về tháp (13). Axit axetic và anhyđrit axetic nhận được ở dạng tinh khiết, sau khi chưng phân đoạn tiếp tục (trên sơ đồ không biểu diễn). Hiệu suất sản phẩm đạt 95% theo lý thuyết.

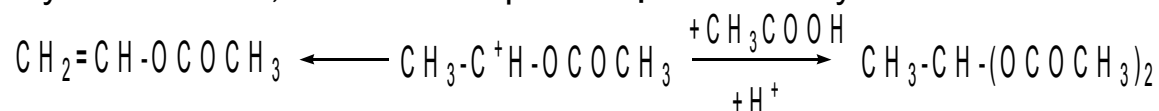
5.3.4. Tổng hợp vinylaxetat từ etylen (phương pháp axetoxy hoá)

Đặc điểm của quá trình

Các tính chất, ứng dụng và điều chế vinylaxetat (VA) từ axetylen đã được xem xét ở phần trước. Do việc sử dụng nguyên liệu axetylen đắt tiền, nên phương pháp này, đã được thay thế bằng phương pháp oxy hóa kết hợp etylen với axit axetic:



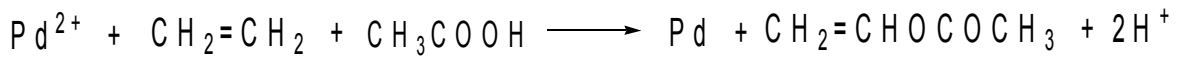
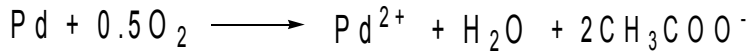
Phản ứng xảy ra trên xúc tác paladi. Nếu quá trình tác dụng xảy ra không phải trong môi trường nước, mà trong môi trường axit axetic thì cacbuacation trung gian sẽ có cấu tạo $\text{CH}_3-\text{C}^+\text{H}-\text{OCO}-\text{CH}_3$ và có thể kết hợp không những với phân tử axit axetic thứ hai để tạo ra etylidendiaxetat, mà còn tách proton tạo thành vinylaxetat



Quá trình pha lỏng này, được thực hiện với xúc tác $\text{PdCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ trong môi trường axit axetic có thêm axetat-natri hoặc clorua liti. Ngoài etylidendiaxetat, các sản phẩm phụ có thể là n-buten (do quá trình dime hóa của etylen) và axetanđehit. Do trong phản ứng có sinh ra nước, nên quá trình tích tụ của nước, sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho sự hình thành axetanđehit. Nếu giữ một tỷ lệ nào đó cố định giữa axit axetic và nước thì có thể kết hợp tổng hợp vinylaxetat và axetanđehit. Do hiệu suất sản

phẩm thấp và mức độ ăn mòn cao, nên quá trình pha lỏng được thay thế bằng quá trình pha khí và hiện đang được ứng dụng rộng rãi.

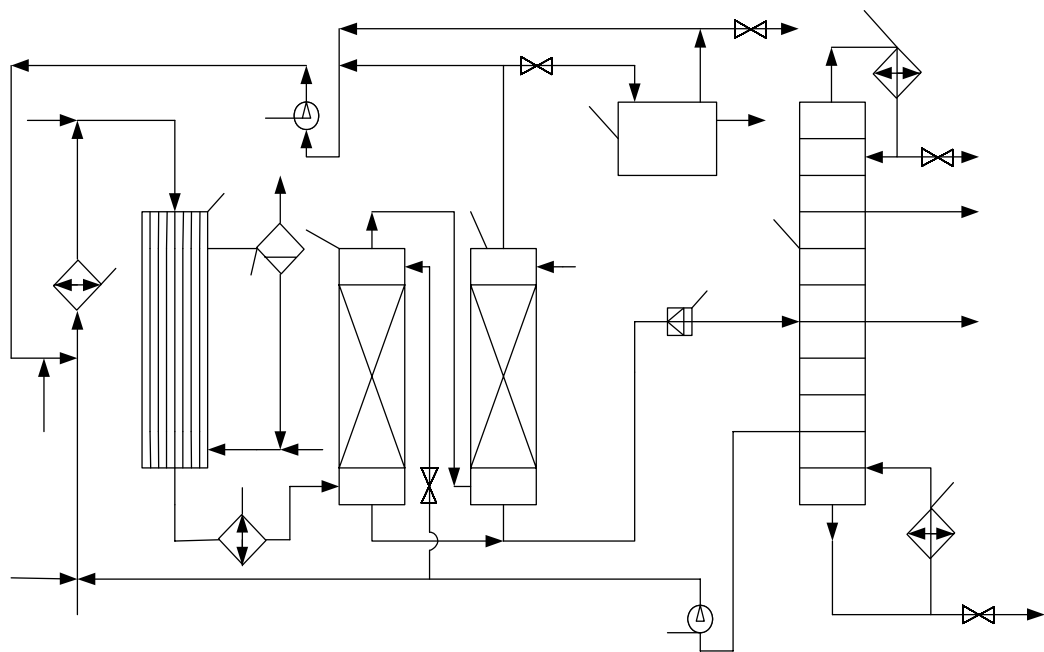
Tổng hợp VA trong pha khí được thực hiện với xúc tác dị thể (Pd trên SiO_2 , Al_2O_3 hoặc aluminosilicat với phụ gia axetat natri) có chứa một lượng muối đồng thực hiện chức năng chất mang thúc đẩy quá trình oxy hóa Pd thành hóa trị 2:



Quá trình tiến hành ở nhiệt độ $170 - 180^\circ\text{C}$ và áp suất $0,5 - 1\text{MPa}$ bằng cách cho hỗn hợp tác nhân qua lớp xúc tác dị thể. Tác nhân oxy hóa sử dụng là oxy. Hỗn hợp ban đầu bao gồm etylen, hơi axit axetic và oxy với tỉ lệ thể tích $\sim 8 : 4 : 1$, và độ chuyển hóa của chúng sau khi qua một thiết bị phản ứng lần lượt là 10, 20 và 60 – 70%. Độ lựa chọn theo vinylaxetat đạt 91 – 92%, sản phẩm phụ chủ yếu là CO_2 và lượng các hợp chất còn lại chiếm khoảng 1%.

Sơ đồ công nghệ tổng hợp vinylaxetat từ etylen

Sơ đồ công nghệ tổng hợp vinylaxetat từ etylen trong pha khí được biểu diễn trên hình 5.7.



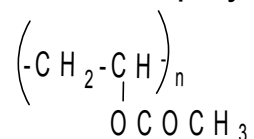
Hình 5.8. Sơ đồ công nghệ tổng hợp vinylaxetat từ etylen trong pha khí

1 – Thiết bị đốt nóng hơi, 2 – phản ứng, 3 – Bộ thải khí, 4 – Sinh hàn, 5, 6 – Tháp tưới, 7 – Máy nén, 8 – Bộ phận tách CO_2 , 9 – Hệ thống chưng cất phân đoạn, 10 – Thiết bị ngưng tụ, 11 – Bộ cấp nhiệt, 12 – Bơm, 13 – van chỉnh áp.

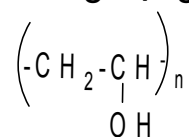
Hỗn hợp etylen mới bổ sung và etylen hồi lưu, cùng với axit axetic được đun nóng trong thiết bị phản ứng dạng ống (2), với lớp xúc tác cố định. Hỗn hợp phản ứng, sau đó được làm lạnh trong sinh hàn (4) và

rửa khí trong các tháp tưới (5), (6) bằng axetic và nước để thu hồi vinylaxetat và axit axetic. Phần lớn khí sau khi rửa, được đưa trở lại phản ứng thông qua máy nén (7), còn một phần nhỏ đi vào bộ phận tách CO₂. Sản phẩm đáy của (5) và (6) sẽ đưa vào công đoạn chưng tách ở cột chưng phân đoạn (9).

Vinyl axetat là chất lỏng, nhiệt độ sôi 72⁰C, tạo với không khí hỗn hợp nổ. Đây là một trong những monome quan trọng, khi trùng hợp sẽ tạo thành polyvinylaxetat:



Polyme này có tính bám dính cao và được ứng dụng trong sản xuất keo dán và vecni. Khi thủy phân polyvinylaxetat, sẽ thu được một polyme rất thông dụng khác, đó là polyvinylancol



polyvinylancol được sử dụng làm chất nhũ hóa và chất tăng độ nhớt cho các dung dịch nước. Thủy phân một phần polyvinylaxetat sẽ thu được polyme dễ tạo màng và có thể dùng làm vải giả da. Ngoài ra, các copolyme của vinylaxetat với vinylclorua và các monome khác cũng được ứng dụng rộng rãi trong kỹ thuật.

5.4. Hydrat hóa etylen. Tổng hợp etanol

5.4.1. Cơ sở lý thuyết

Để khắc phục nhược điểm cơ bản của phương pháp công nước với xúc tác H₂SO₄ qua giai đoạn tạo thành ankylsunfat, người ta đã tìm ra phương pháp cộng nước vào olefin một giai đoạn: kết hợp phân tử nước trực tiếp vào nối đôi với sự có mặt của các xúc tác axit khác. Ngoài ra phương pháp thủy phân trực tiếp còn có ưu điểm về mặt công nghệ (quá trình chỉ tiến hành qua một giai đoạn, không cần thiết bị tái sinh H₂SO₄), hiệu suất tạo thành ancól cao hơn (=95%) và sự ăn mòn thiết bị ít hơn.

Xúc tác thông dụng nhất để thủy phân trực tiếp olefin là axit photphoric tẩm trên chất mang (silicagen xốp, aluminosilicat). Sự lựa chọn các thông số kỹ thuật dựa vào những chỉ tiêu kinh tế, nhất là giảm tiêu hao năng lượng trong quá trình tạo hơi và sử dụng lại lượng các chất chưa tham gia vào phản ứng. Nhiệt độ cao ở đây gây các ảnh hưởng trái ngược nhau đến cân bằng phản ứng và tốc độ của nó. Ngoài ra nâng nhiệt độ còn thúc đẩy sự polime hóa olefin và làm cho H₃PO₄ dễ tách ra khỏi chất mang. Vì vậy sự cộng nước vào etylen nên tiến hành ở nhiệt độ 260 – 300⁰C và để giữ nồng độ cần thiết của axit photphoric trên

chất mang phải cần áp suất hơi nước khoảng 2.5 – 3Mpa. Để tăng độ chuyển hóa của hơi nước, tăng nồng độ của rượu, nói cách khác để giảm chi phí về năng lượng người ta dùng một lượng dư etylen (1.4 - 1.6 : 1). Khi sử dụng etylen với lượng dư này cần áp suất 7 – 8Mpa, khi đó độ chuyển hóa của etylen ở trạng thái cân bằng là 8 – 10%. Tuy vậy trong thực tế, độ chuyển hóa chỉ đạt khoảng 4% và điều này cho phép qui trình làm việc ở vận tốc thể tích cao (200/h) và hiệu suất của xúc tác tính theo rượu (180 – 220kg/m³.h), etanol thu được có nồng độ 15%.

Sự làm loãng olefin bằng hỗn hợp trơ sẽ không có lợi cho cân bằng và vận tốc phản ứng. Vì vậy khác với quá trình cộng nước bằng xúc tác H₂SO₄, ở đây đòi hỏi olefin đưa vào phản ứng phải có nồng độ cao (97 – 99%). Tất nhiên sau nhiều vòng tuần hoàn hỗn hợp các khí trơ được tích tụ nhiều, nhưng phải bổ sung thêm một lượng olefin sao cho nồng độ tối thiểu của nó phải đạt 85%.

Phản ứng được tiến hành trong thiết bị hoạt động liên tục có cấu tạo như một ống thép đường kính 1.5m, chiều cao 10m, bên trong ống được phủ một lớp đồng đỏ để tránh sự ăn mòn của axit photphoric. Xúc tác được đưa vào ống và chứa trên các ống nhỏ hình nón. Hỗn hợp olefin và hơi nước sau khi đun nóng đến nhiệt độ thích hợp sẽ đi vào từ phía trên tháp, chạy qua các lớp xúc tác và đi ra tháp từ phía dưới. Do độ chuyển hóa của olefin khá thấp và nhiệt phản ứng không lớn nên không cần thiết bị làm lạnh trong tháp.

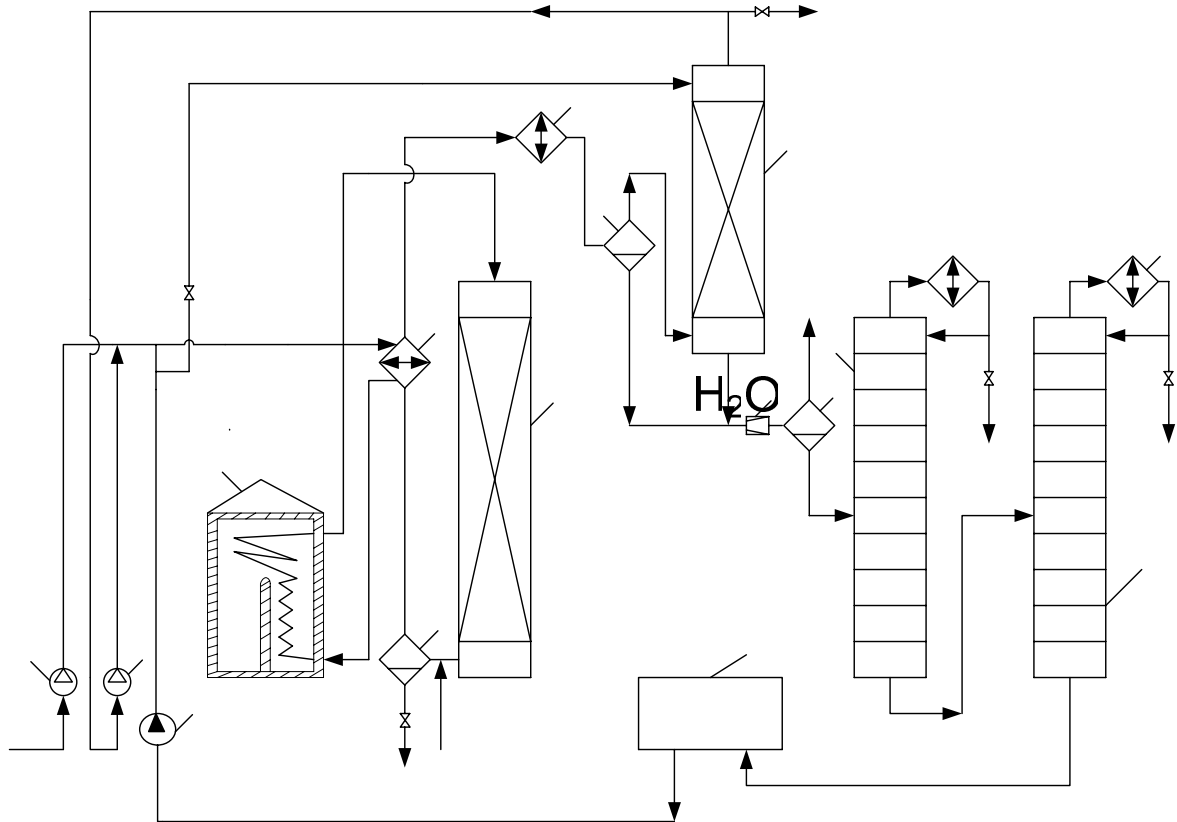
Trong quá trình làm việc, axit photphoric từ từ ra khỏi chất mang, do vậy sau khoảng 400 – 500h hoạt động, xúc tác sẽ mất hoạt tính, để tái sinh xúc tác có thể tiếp tục tắm lên bề mặt nó một lượng axit photphoric mới, tuy nhiên sau một thời gian dài hoạt động trên bề mặt chất mang sẽ có những vùng bị nhựa hóa, và bản thân zeolit cũng trở nên quá giòn. Xúc tác mới có thể chuẩn bị bằng cách tắm lên chất mang axit photphoric nồng độ 60 – 65%, sau đó sấy ở nhiệt độ 100⁰C. Xúc tác sẽ chứa khoảng 35% axit photphoric tự do.

Sơ đồ công nghệ tổng hợp etanol

Do độ chuyển hóa của các cấu tử thấp, nhiệt độ và áp suất cao, nên trong quá trình cộng nước vấn đề tuần hoàn các tác chất và tiết kiệm năng lượng có ý nghĩa đặc biệt quan trọng. Cho đến nay các sơ đồ công nghệ đang hoạt động rất khác biệt nhau, chủ yếu ở nguồn gốc của hơi nước cho phản ứng và mức độ tinh khiết của sản phẩm.

Hơi nước với các thông số cần thiết được tạo thành từ nguồn năng lượng khác hoặc được sinh ra ngay trong thiết bị hấp thụ và được tuần hoàn nhiều lần.

5.4.2. Sơ đồ công nghệ quá trình tổng hợp etanol



Hình 5.9. Sơ đồ công nghệ tổng hợp etanol

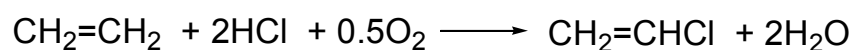
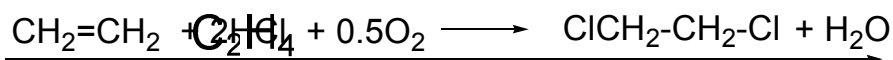
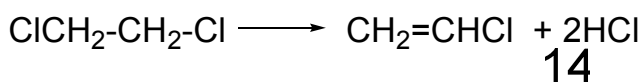
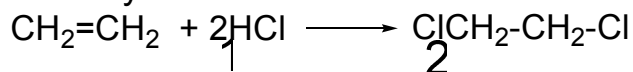
1, 2 – Máy nén, 3 – Lò đốt dạng ống, 4 – Thiết bị trao đổi nhiệt, 5 – Thiết bị phản ứng, 6 – Thiết bị tách muối, 7 – Thiết bị lạnh, 8, 10 – Thiết bị phân tách, 9 – Thiết bị hấp thụ, 11 – Cột tách phân đoạn nhẹ, 12 – Cột tách etanol, 13 – Thiết bị lọc nước tuần hoàn bằng phương pháp trao đổi ion, 14 – Máy bơm, 15 – Van tiết lưu, 16 – Thiết bị ngưng tụ.

5.5. Halogen hóa etylen. Tổng hợp vinyl clorua

5.5.1. Đặc điểm của quá trình

Phương pháp cân bằng theo clo để sản xuất vinyl clorua từ etylen là phương pháp quan trọng trong các quá trình clooxy hoá. Nó là sự kết hợp của ba quá trình:

- Cộng hợp trực tiếp clo vào etylen tạo thành 1,2 – dicloetan.
- Dehydroclo hóa nhiệt 1,2 – dicloetan thành clorua vinyl.
- Clooxy hóa etylen thành 1,2 – dicloetan với quá trình tham gia của HCl tạo ra khí dehydroclo hóa.



NaOH

Quá trình tổng hợp từ etylen, clo và oxy, sẽ nhận được clorua vinyl. Trong đó, clo được sử dụng hoàn toàn và không tạo thành HCl. Phương pháp này, không cần sử dụng axetylen đắt tiền, giá thành monome nhận được giảm từ 25 – 30% so với phương pháp hydroclo hóa axetylen. Vì vậy, hiện nay nó là phương pháp kinh tế nhất để tổng hợp vinyl clorua.

5.5.2. Sơ đồ công nghệ tổng V.C theo phương pháp tổ hợp

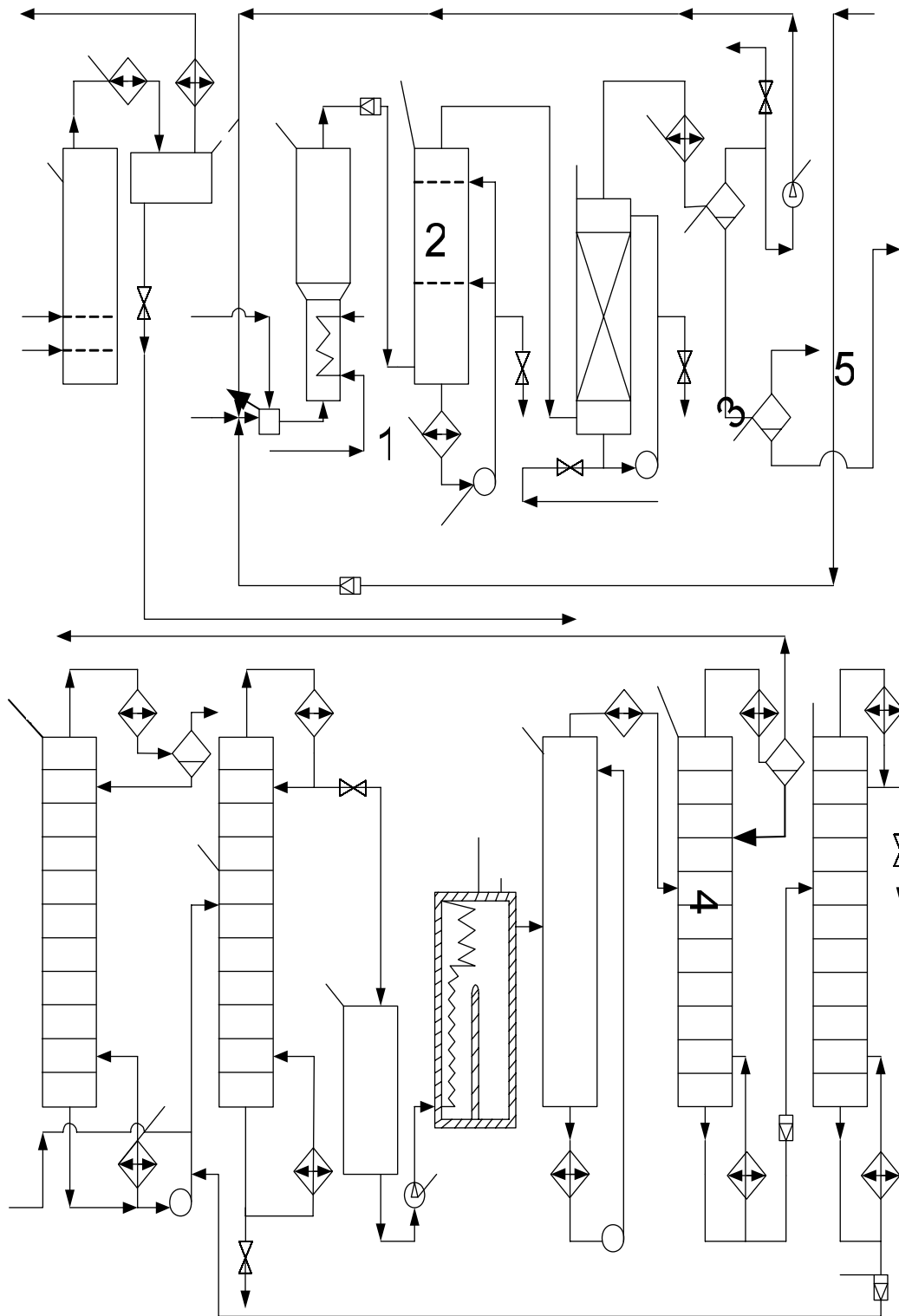
Sơ đồ công nghệ tổng V.C theo phương pháp tổ hợp được biểu diễn trên hình 5.9.

Phản ứng cộng hợp clo trực tiếp vào etylen thành 1,2 – dicloetan thực hiện trong tháp clo hóa (1). Ở đây, clo và etylen được cho vào qua các lưới sục khí tương ứng. Trong tháp, mực chất lỏng luôn thay đổi, xúc tác ($FeCl_3$) hòa tan trong chất lỏng này. Nhiệt phản ứng làm bay hơi 1,2 – dicloetan, hơi của nó thoát lên phía trên và ngưng tụ trong thiết bị làm lạnh ngưng tụ (2). Phần ngưng chảy xuống bồn chứa (3). Từ đây, một phần của nó cho hồi lưu trở về tháp (để giữ chế độ nhiệt bình thường cho phản ứng và mực chất lỏng không đổi), còn phần còn lại thì mang đi chưng cất phân đoạn. Trong bồn chứa (3), từ phần ngưng sẽ tách được các khí còn lại, các khí này, có thể được làm lạnh bổ sung bằng dung dịch muối trong thiết bị làm lạnh (2), để hạn chế quá trình mất mát 1,2 – dicloetan. Khí thoát ra từ thiết bị làm lạnh này, được mang đi làm sạch và sau đó thải vào khí quyển.

Giai đoạn oxyclo hóa tiến hành trong thiết bị phản ứng (5) với lớp xúc tác giả lỏng, dưới áp suất 0,5MPa ở nhiệt độ 260 – 280⁰C. Khí etylen hồi lưu và clorua hydro, được trộn sơ bộ trong ống, sau đó là trong thiết bị trộn (4), oxy kỹ thuật sẽ bổ sung vào thiết bị này. Cần phải khuấy trộn để đảm bảo đạt được thành phần hỗn hợp cần thiết, tránh gây nổ cho quá trình làm việc. Trong thiết bị phản ứng (5), nhiệt tỏa ra được làm bay hơi nước ngưng, và sẽ thu hồi được hơi nước quá nhiệt. Hơi này lại được sử dụng cho hệ thống thiết bị này.

Các khí phản ứng bao gồm etylen chưa chuyển hóa, oxy và clorua hydro cũng như hơi 1,2 – dicloetan và tạp chất khí trơ sẽ được làm lạnh trong thiết bị làm lạnh (6) bằng hỗn hợp nước và 1,2 – dicloetan hồi lưu từ thiết bị làm lạnh (7). Một phần hỗn hợp hơi, khí đã làm lạnh được tinh chế ra khỏi HCl và CO_2 trong thiết bị lọc khí đốt cháy bằng kiềm (9) và sẽ được làm lạnh lần cuối trong thiết bị phân ly (11), sau đó hồi lưu khí tuần hoàn (hỗn hợp etylen, oxy và các chất trơ) về quá trình oxyclo hóa nhờ máy nén (13).

Phần ngưng từ thiết bị phân ly (11), chuyển sang thiết bị phân ly (12). Ở đây, sẽ tách được phần nặng hơn là 1,2 – dicloetan ra khỏi nước. Nó được sử dụng để pha loãng chất kiềm dùng làm sạch khí trong thiết bị lọc khí (9).



6

7

Hình 5.10. Sơ đồ công nghệ tổng hợp vinylclorua theo phương pháp tổ hợp.

1 - Thiết bị clo hóa; 2, 7, 10 - Thiết bị làm lạnh; 3 - Bồn chứa; 4 - Thiết bị trộn;

5 - Thiết bị phản ứng; 6, 20 - Thiết bị làm lạnh, khuấy trộn trực tiếp;

8 - Bơm hoàn lưu; 9 - Thiết bị lọc khí; 11, 12 - Thiết bị phân ly; 13 - Máy nén;

16, 21, 22 - Tháp chưng cất; 17 - Thiết bị định lượng; 18 - Bơm; 9 - Buồng đốt; 13 - Van tiết lưu.

1,2 – dicloetan thu nhận khi oxyclo hóa được bảo hòa bằng nước, nên nó cần phải xử lý tiếp theo trong tháp sấy (14) với quá trình hỗ trợ của nồi đun (15), thiết bị làm lạnh ngưng tụ (2) và thiết bị phân ly (12). Sau khi cả hai dòng 1,2 – dicloetan từ các giai đoạn clo hóa trực tiếp và oxyclo hóa không bị chuyển hóa khi nhiệt phân, sẽ được phối trộn với nhau. Trong tháp chưng cất phân đoạn (16), sẽ chưng tách được 1,2 – dicloetan ra khỏi các clorua bậc cao và nó sẽ được thu hồi trong thiết bị định lượng (17) với độ tinh khiết cao. Quá trình nhiệt phân 1,2 – dicloetan thành clorua vinyl và HCl tiến hành trong buồng đốt ống (19) ở áp suất 1,5 – 2 MPa và nhiệt độ 500⁰C. Các khí phản ứng, được làm lạnh trong thiết bị làm lạnh (20) bởi 1,2 – dicloetan tuần hoàn và sau đó là trong thiết bị làm lạnh ngưng tụ (20) bởi nước. Tiếp theo, hỗn hợp sẽ tham gia vào tháp chưng cất phân đoạn (21) với quá trình hỗ trợ của nồi đun, thiết bị làm lạnh ngưng tụ và thiết bị phân ly (11). Áp suất trong tháp cho phép ngưng tụ HCl dưới dạng dung dịch và tiến hành tinh chế sản phẩm tinh khiết ra khỏi HCl. Khí HCl này, được chuyển sang quá trình oxyclo hóa. Chất lỏng ở đáy tháp (21) gồm clorua vinyl và 1,2 – dicloetan chưa chuyển hóa được đưa qua tháp (22), làm việc dưới áp suất để bảo đảm ngưng tụ clorua vinyl và chưng tách nó ra khỏi 1,2 – dicloetan chưa chuyển hóa. 1,2 – dicloetan này, được hồi lưu trở về quá trình chưng cất phân đoạn.

Clorua vinyl nhận được có hàm lượng tinh khiết 99,9% và đây là một điều thuận lợi cho quá trình polyme hóa tiếp theo.

CHƯƠNG 6: TỔNG HỢP TRÊN CƠ SỞ PROPYLEN

6.1. Oxy hóa propylen. Tổng hợp acrolein, axit acrylic (oxy hóa theo nguyên tử cacbon no)

Người ta điều chế acrolein và axit acrylic bằng phương pháp này



Acrolein là chất lỏng có mùi khó chịu (nhiệt độ sôi 52.5°C). Nó tan tốt trong nước và tạo thành hỗn hợp đẳng phí. Khi bảo quản lâu và nung nóng acrolein dễ dàng bị trùng ngưng thành polyme vòng hay thẳng. Vì vậy khi xử lý người ta phải thêm vào các chất ức chế và các phụ gia. Acrolein được sử dụng để điều chế axit acrylic và este của nó với rượu alinlic, glycerin tổng hợp và các sản phẩm khác, trong số đó có metionyn $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ là chất quan trọng trong thành phần thức ăn của các loài lông vũ.

Đối với axit acrylic và este của nó, người ta điều chế chúng từ acetandehit và axit cyanhydric (HCN), sau đó từ acrylonitril nhưng do nguyên liệu đắt tiền, và tạo thành axit sunfuric và amonisunfat nên người ta đã thay bằng phương pháp oxy hóa trực tiếp propylen.

6.1.1. Đặc điểm quá trình oxy hóa propylen điều chế acrolein

Quá trình này kèm theo sự tạo thành các sản phẩm phụ: acetandehit, aceton, axit acetic và acrylic, CO và CO₂. Cũng như các quá trình oxy hóa xúc tác dị thể, oxit cacbon thường được tạo thành không chỉ từ acrolein mà cả phản ứng oxy hóa song song trực tiếp propylen.

Để tiến hành chọn lọc quá trình, điều quan trọng là cần phải có các xúc tác định hướng phản ứng oxy hóa tạo thành acrolein. Một trong các xúc tác là oxit đồng (I) phủ trên các chất mang (0.1 – 1.5%Cu₂O trong đá bột, cacbuasilic hay Al₂O₃) hay thậm chí thiết bị ống đồng. Sau này người ta đã tìm ra các xúc tác từ molipdat bismut (Bi₂O₃ . MoO₃) và photpho molipdat bismut (Bi₂O₃.MoO₃.P₂O₅) có chứa các chất tăng hoạt (oxit và đồng). Khi thời gian tiếp xúc ngắn và nhiệt độ thấp, bằng các chất xúc tác này độ chọn lọc cao cần thiết sẽ đạt được. Như bằng oxit đồng (I) thời gian tiếp xúc là 0.5h ở 370 – 400°C hay 2h ở 320 – 350°C. Nếu sử dụng molipdat thì nhiệt độ cao hơn (400 – 500C) trong thời gian tiếp xúc 1 – 2h. Các thông số này sẽ phụ thuộc vào áp suất sử dụng ở mức độ nào và thay đổi từ 0.1 – 1Mpa. Thành phần hỗn hợp ban đầu không được vượt quá giới hạn nồng độ gây nổ nguy hiểm. Vì vậy trong thiết bị phản ứng người ta thường đưa vào hỗn hợp một lượng hơi nước (25 – 50% thể tích), hơi nước cũng góp phần làm tăng độ lựa chọn do nó giúp cho quá trình giải hấp phụ acrolein.

Người ta sử dụng oxy kỹ thuật hay không khí để làm tác nhân oxy hóa. Không khí rẻ hơn oxy kỹ thuật nhưng nó làm loãng hỗn hợp khí và gây

khó khăn cho sự tách loại và hoàn lưu các chất. Tỷ lệ propylen và oxy (không khí) trong hỗn hợp ban đầu có thể khác nhau: có những thiết bị làm việc với lượng dư propylen (42 – 44% thể tích C_3H_6 , 8 – 10% thể tích oxy, 46 – 50% thể tích nước), ngược lại cũng có một số thiết bị làm việc với lượng dư oxy hay không khí (7 – 8% thể tích C_3H_6 , 67% thể tích oxy, 25% thể tích nước). Rõ ràng trong trường hợp đầu cần phải có sự đổi lưu propylen không chuyển hóa, điều này giải thích tại sao người ta không sử dụng không khí mà phải sử dụng oxy. Mức độ chuyển hóa theo tác chất thay đổi từ 60 – 100% còn độ lựa chọn 70 – 90%.

Phản ứng được tiến hành trong các thiết bị khác nhau nhưng thường sử dụng thiết bị vỏ ống với lớp xúc tác cố định được làm lạnh bằng muối nóng chảy. Hỗn hợp nóng chảy được tuần hoàn qua nồi xupde – tận dụng phế liệu đồng thời tái sinh hơi áp suất cao. Các khí phản ứng sau đó di chuyển qua thiết bị hấp phụ, ở đây các sản phẩm của sự oxy hóa được hấp thụ bằng nước và nhận được dung dịch acrolein nồng độ 1.5 – 2%, trong dung dịch này có chứa acetandehit và aceton và một lượng nhỏ andehit propionic. Acetandehit dễ dàng tách ra bằng chưng cất phân đoạn còn để tách acrolein ra khỏi andehit propionic có nhiệt độ sôi gần với nó ($49^{\circ}C$) người ta sử dụng quá trình trích ly bằng nước. Acrolein thu được chứa 99% chất chính với tạp chất là nước và andehit propionic.

6.1.2. Oxy hóa acrolein. Tổng hợp axit acrylic

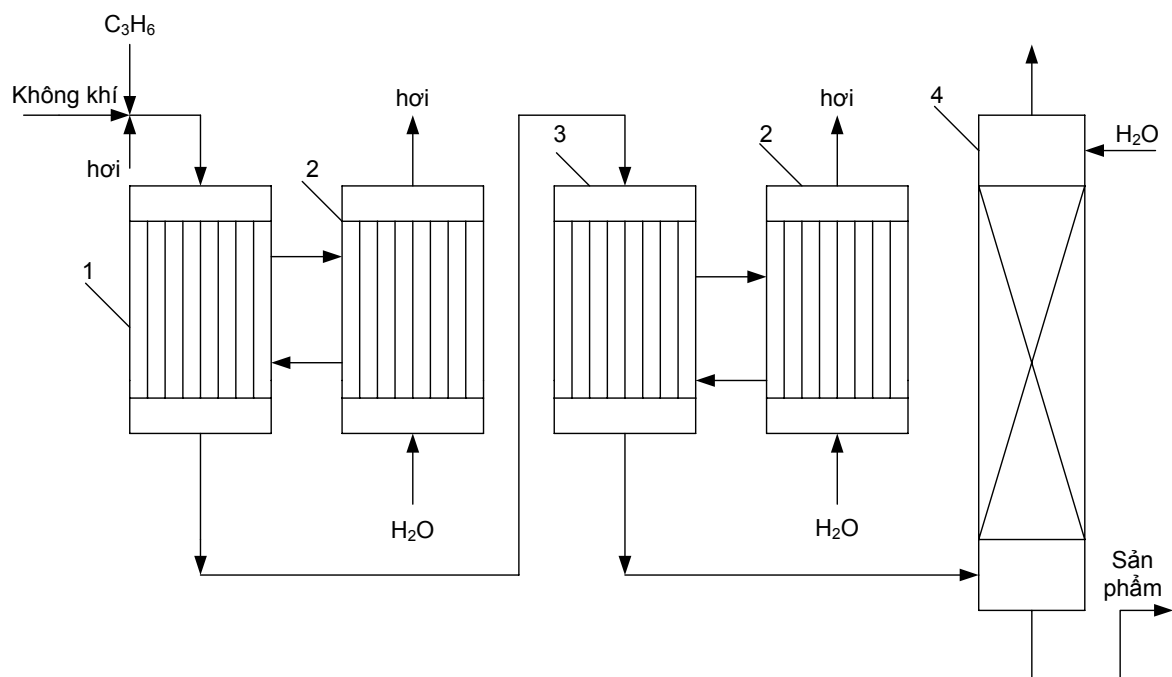
Để oxy hóa acrolein thành axit acrylic người ta cũng sử dụng các chất xúc tác là oxit bismut molipden với các chất phụ trợ khác (Te, Co, P...) nhưng điều kiện phản ứng dịu dàng hơn: nhiệt độ 200 – $300^{\circ}C$ với thời gian tiếp xúc 0.5 – 2h. Khi độ lựa chọn của quá trình lớn hơn 90% sẽ tạo ra các sản phẩm phụ là CO_2 , axit axetic.

Để tiến hành trong công nghiệp thuận tiện, người ta thường kết hợp sự oxy hóa propylen thành acrolein và oxy hóa acrolein thành axit acrylic. Lúc đầu người ta tiến hành quá trình một giai đoạn để oxy hóa trực tiếp propylen thành axit acrylic trong cùng một thiết bị phản ứng để giảm vốn đầu tư. Hiệu suất của axit acrylic khi đó đạt không cao (<70%). Vì vậy sự phối hợp giữa 2 giai đoạn với các điều kiện tối ưu khác nhau không thể làm tăng độ lựa chọn cho cả quá trình

Hiện nay quá trình 2 giai đoạn thường được sử dụng nhiều nhất (hình...) Trong thiết bị phản ứng 1 của giai đoạn đầu tiên người ta đưa vào hỗn hợp 4 – 7% thể tích propylen, 50 – 70% thể tích không khí và 25 – 40% thể tích hỗn hợp nước. Trong đó xảy ra chủ yếu quá trình oxy hóa propylen thành acrolein ở $300 - 400^{\circ}C$. các khí phản ứng không được phân tách mà chuyển sang thiết bị phản ứng 3 của giai đoạn 2, ở đây nhiệt độ là $250 - 300^{\circ}C$ và xảy ra sự oxy hóa acrolein thành axit acrylic. Cả 2 thiết bị phản ứng đều là thiết bị dạng ống với lớp xúc tác

ổn định và được làm lạnh nhờ quá trình làm nóng chảy muối. Nhiệt của muối nóng chảy này được dùng để tạo ra hơi nước trong thiết bị 2. Các khí phản ứng sau thiết bị 3 được xử lý bằng nước trong thiết bị hấp thụ 4, ở đây sẽ hấp thụ axit acrylic còn khí thì thải ra ngoài.

Dung dịch nước nhận được chứa 20 -30% khối lượng axit acrylic và một ít axit acetic. Để tách sản phẩm chính người ta sử dụng quá trình trích (trên sơ đồ không biểu diễn) bằng một lượng dung môi hữu cơ có nhiệt độ sôi thấp vừa đủ. Dung môi này sẽ được chưng ra khỏi hỗn hợp trích và đưa trở về quá trình trích, còn khi chưng cất phân đoạn còn lại sẽ nhận được axit acrylic và acetic. Hiệu suất axit acrylic đạt 80 – 85% theo propylen.



Hình 6.1. Sơ đồ hai giai đoạn oxy hóa propylen thành axit acrylic

1 – Thiết bị phản ứng giai đoạn 1, 2 – Thiết bị tận dụng phế liệu, 3 – Thiết bị phản ứng giai đoạn 2, 4 – Thiết bị hấp thụ.

6.1.3. Oxy hóa – amoni propylen. Tổng hợp acrylonitril

Acrylonitril là một chất lỏng (nhiệt độ sôi 77.3⁰C), tan hạn chế trong nước (7.3% tại 20⁰C) và tạo với nước một hỗn hợp đẳng phí bao gồm 12.5% nước và sôi ở 70.7⁰C. Acrylonitril tạo với không khí một hỗn hợp nổ trong giới hạn 3.0 – 17.0% (thể tích). Hợp chất này được sử dụng chủ yếu dưới dạng monome trong sản xuất sợi tổng hợp polyacrylonitril (nitron), copolyme với metacrylat (acrylon). Với vinyl clorua (Vinom N), sản xuất chất dẻo copolyme với styren và cao su tổng hợp ABS. Ngoài ra acrylonitril còn là sản phẩm trung gian trong tổng hợp các acrylat và acrylamit...

Phương pháp sản xuất công nghiệp đầu tiên của acrylonitril là đi từ etylen oxit và HCN, sau này người ta chuyển qua nguyên liệu acetylen

và HCN

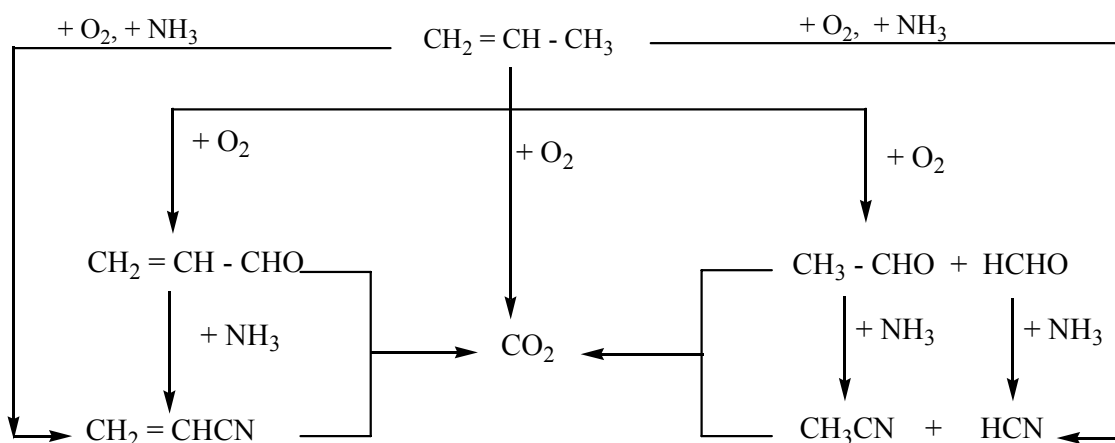
Cả hai phương pháp trên đều đã trở nên lạc hậu do xuất hiện phương pháp oxy hóa amoni dựa trên nguyên liệu rẻ tiền propylen

Oxy hóa amoni propylen

Trước đây xúc tác cho quá trình molipdat bismut ($\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3 = 1 : 2$). Sau đó người ta thêm chất hoạt hóa xúc tác là P_2O_5 . Hiện nay có nhiều loại xúc tác khác nhau với nhiều thành phần rất đa dạng như vanadimolipdat bismut, uran – antimon...trên các chất mang như SiO_2 , Al_2O_3 ...

Các xúc tác này đều làm việc theo cơ chế oxy hóa - khử và vận tốc phản ứng chỉ phụ thuộc vào áp suất riêng của propylen ($r = k.p\text{C}_3\text{H}_6$), chứng tỏ giai đoạn chậm nhất của quá trình là sự tác dụng của propylen với tâm hoạt động của xúc tác.

Các sản phẩm phụ của quá trình oxy hóa amoni là HCN, CH_3CN và một lượng nhỏ HCHO và CH_3CHO (tạo thành do oxy hóa phân hủy propylen) cũng như CO_2 . Trước đây người ta cho rằng nitril được hình thành qua giai đoạn trung gian andehit, hiện nay đã chứng minh được rằng chúng được tạo thành song song với nhau. Sơ đồ phản ứng chuyển hóa propylen trong quá trình oxy hóa amoni có thể biểu diễn như sau:



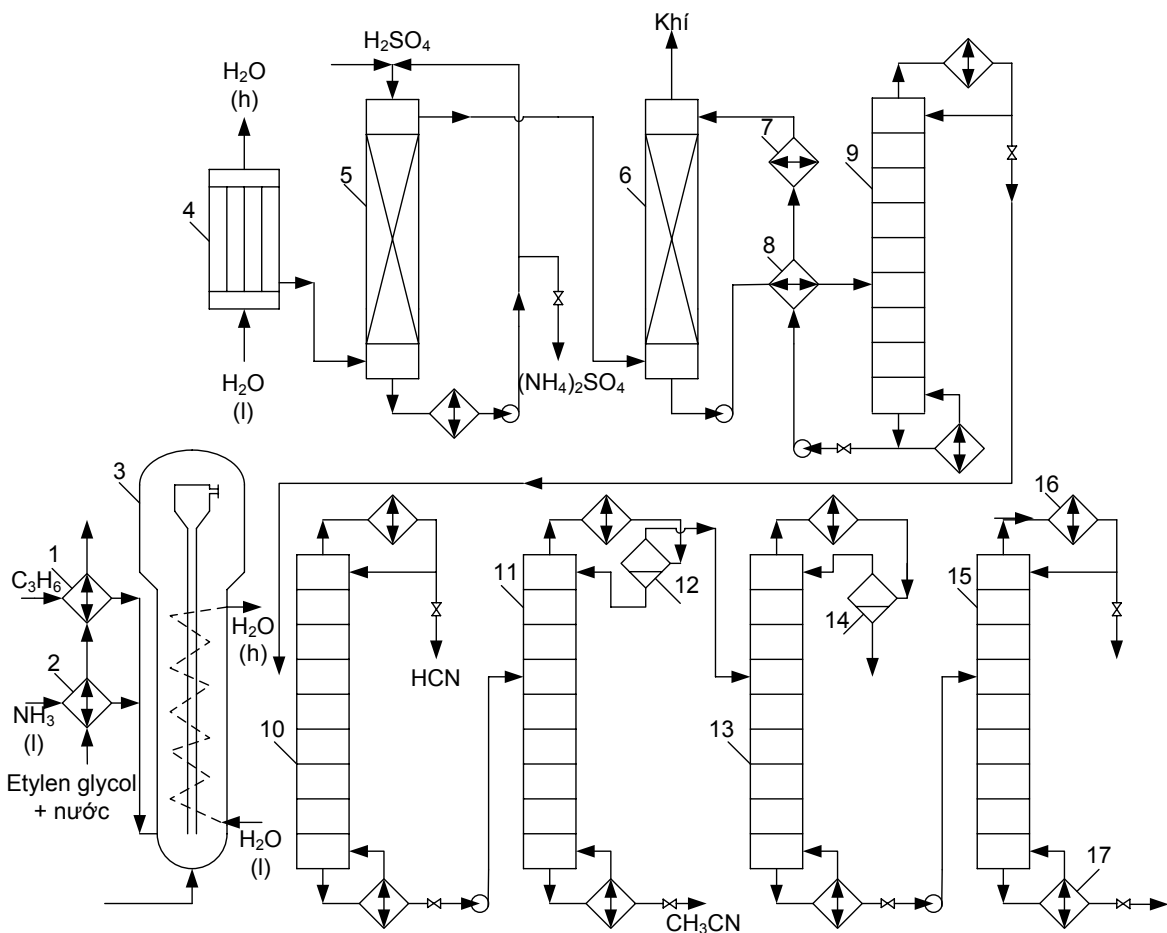
Như vậy dioxit cacbon được tạo thành bởi sự oxy hóa tất cả các cấu tử có trong hỗn hợp và chủ yếu từ propylen. Khác với propylen và andehit, oxy hóa hoàn toàn nitril xảy ra với vận tốc nhỏ, vì vậy tính lựa chọn sẽ ít phụ thuộc vào mức độ chuyển hóa.

Quá trình oxy hóa amoni propylen trước đây được thực hiện trong thiết bị phản ứng dạng ống với tầng xúc tác cố định, sau đó người ta chuyển qua thiết bị với tầng xúc tác giả lỏng. Điều này cho phép điều chỉnh nhiệt độ tốt hơn, loại bỏ được vấn đề nổ của hỗn hợp và không phải pha loãng bằng hơi nước. Sự oxy hóa xảy ra dưới tác dụng của không khí với tỉ lệ (thể tích) $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{NH}_3 : \text{O}_2 = 1 : (0.9 - 1.1) : (1.8 - 2.4)$. Điều quan trọng là phải đảm bảo trong hỗn hợp đi ra từ thiết bị phản ứng có mặt

một lượng NH_3 chưa chuyển hóa vì trong trường hợp ngược lại hiệu suất tạo thành andehit và CO_2 sẽ tăng lên. Ngoài cùng cần dùng một lượng dư oxy vì cùng với propylen và amoniac, nó đảm bảo tính chất oxy hóa khử của môi trường phản ứng, tạo điều kiện tăng tính lựa chọn của xúc tác.

Quá trình oxy hóa amoni propylen thường được thực hiện ở nhiệt độ $370 - 500^\circ\text{C}$, $0.2 - 1.4\text{Mpa}$, điều kiện tối ưu có thể là $420 - 470^\circ\text{C}$ và 0.2Mpa , thời gian tiếp xúc khoảng 6s, độ chuyển hóa đạt 80%. Trong phân đoạn propylen có thể chứa 5 – 40% propan, do vậy làm giảm giá thành của nó. Độ lựa chọn theo acrylonitril ở các điều kiện trên là 80 – 85%, ngoài ra nếu có tạo thành axit cianic và acetonitril thì chúng cũng được xuất xưởng dưới dạng thương phẩm. Do vậy giá thành của sản phẩm chính acrylonitril cũng sẽ giảm. Ở những công nghệ khác nhau, lượng HCN và acetonitril là 50 – 200 và 25 – 100kg/1tấn acrylonitril.

Một trong những sơ đồ công nghệ sản xuất acrylonitril được biểu diễn trên hình 6.2.



Hình 6.2. Sơ đồ công nghệ sản xuất acrylonitril

1, 2 – Thiết bị bốc hơi, 3 – Thiết bị phản ứng, 4 – Nồi hơi, 5, 6 – Thiết bị hấp thụ, 7 – Sinh hàn, 8 – Thiết bị trao đổi nhiệt, 9 – Cột bay hơi, 10, 15 – Cột chưng cất phân đoạn, 11 – Cột trích ly, 12, 14 – Thiết bị tách, 13 – Cột sấy đẳng phí, 16 - Thiết bị trao đổi nhiệt ngưng tụ,

Amoniac lỏng và phân đoạn propylen được bốc hơi trong thiết bị 1 và 2 với sự có mặt của etylenglycol (EG) và nước; hỗn hợp nước được làm lạnh xuống nhiệt độ thấp và hơi lạnh được tái sử dụng. Amoniac khí, phân đoạn propylen và không khí với tỉ lệ thích hợp được đưa vào thiết bị phản ứng 3 với lớp xúc tác giả lỏng. Thiết bị này được làm nguội bởi hơi nước ngưng tụ. Nhờ nhiệt của phản ứng sẽ tái sinh hơi áp suất cao sử dụng ngay trong quá trình chưng tách sản phẩm. Khí nóng đi ra từ thiết bị phản ứng được qua nồi hơi 4 để tái sinh hơi áp suất trung bình.

Khí phản ứng đã làm lạnh một phần trước tiên được làm sạch khỏi NH_3 trong thiết bị 5, tại đây dung dịch sunfat amoni trong axit sunfuric được tuần hoàn liên tục. Sau một thời gian sử dụng, dung dịch này được tái sinh và kết tinh, sẽ thu lại được khoảng 400kg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /1 tấn acrylonitril. Tiếp tục từ trong khí trong thiết bị hấp thu 6, nước sẽ hấp thu acrylonitril, axit cianit và acetonnitril. Còn khí thải từ thiết bị phụ thuộc vào thành phần mà có thể đốt cháy để điều chế hơi nước hoặc thải ra khí quyển.

Phần dung dịch nước từ dưới đáy thiết bị 6 được đưa qua đun nóng tại thiết bị trao đổi nhiệt 8, sau đó cho bốc hơi tại thiết bị 9, tại đây người ta chưng tách các sản phẩm khỏi nước. Nước chưng tách được sẽ đưa về trở lại thiết bị 6, còn hỗn hợp sản phẩm tiếp tục xử lý.

Thông thường từ hỗn hợp sản phẩm người ta tách HCN có nhiệt độ sôi thấp nhất trước tiên trong cột chưng cất phân đoạn 10 trong chân không. Sau đó từ sản phẩm đáy của tháp 11, người ta chưng tách hỗn hợp đẳng phí của acrylonitril với nước, còn lại là dung dịch nước của acetonnitril và các tạp chất như cyanohydrin formandehit được tạo thành do HCN tác dụng với andehit. Dung dịch này được tách thành 2 lớp nước và lớp hữu cơ trong thiết bị 12, lớp nước sẽ được đưa trở lại tháp 11.

Dung dịch acrylonitril với nước được sấy trong tháp 13 có gắn bộ phận tách 14 để tách nước và acrylonitril. Nước sẽ đưa hồi lưu về tháp 11 (vì còn chứa một lượng acrylonitril). Acrylonitril khô sẽ tiếp tục được làm sạch tới độ tinh khiết cần thiết trong các tháp 13 và 15. Tại một số đoạn tách sản phẩm, để tránh sự trùng hợp của sản phẩm, người ta thêm vào một lượng chất ức chế.

6.2. Halogen hóa propylen. Tổng hợp allyl clorua.

Allyl clorua $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ và metalylyl clorua $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ là chất lỏng sôi ở 45°C và $72,2^\circ\text{C}$. Chất đầu được dùng để đưa nhóm allyl vào những chất khác nhau (tổng hợp ete có nhóm allyl, allylamino, allylsacaro và đặc biệt để sản xuất epiclohydrin $\text{CH}_2\text{ClCH}-\text{CHO}$, là nguyên liệu chính trong tổng hợp nhựa epoxy và glixerin.

6.2.1. Điều kiện của quá trình và các loại thiết bị phản ứng

Bất chấp sự vắng mặt hoặc quá trình tác động ức chế yếu của oxi, trong clo hóa pha lỏng, tất cả phải dùng clo thu được khi hóa hơi clo lỏng. Vì vậy, khi hồi lưu phần hydrocacbon chưa phản ứng, tạp chất trơ của khí clo phân ly, tạo điều kiện nhanh chóng tích tụ chúng lại đến giới hạn không cho phép.

Điều quan trọng là phải chọn nhiệt độ và tỉ lệ chất phản ứng. Khi tổng hợp allyl và metylchlorua, là sản phẩm chính có chứa một nguyên tử clo, do đó quá trình thực hiện với dư hydrocacbon, nhưng không quá lớn, bởi vì diclorua cũng có thể dùng được. Nếu tỉ lệ mol hydrocacbon với clo là 5:1 khi tổng hợp allylchlorua và 2:1 khi điều chế metylchlorua, hiệu suất những dẫn xuất clo này đạt tới 80%, khi đó lượng hydrocacbon được tách ra và cho quay ra trở lại phản ứng. Khi sản xuất allylchlorua, việc chọn nhiệt độ được quy định bằng độ chọn lọc cao của quá trình thay thế so với phản ứng cộng và phản ứng xảy ra không nhiều, quá trình thực hiện ở $150 - 200^{\circ}\text{C}$. Cuối cùng, tổng hợp diclobuten thực hiện ở nhiệt độ gần 300°C và dư butadien -1,3.

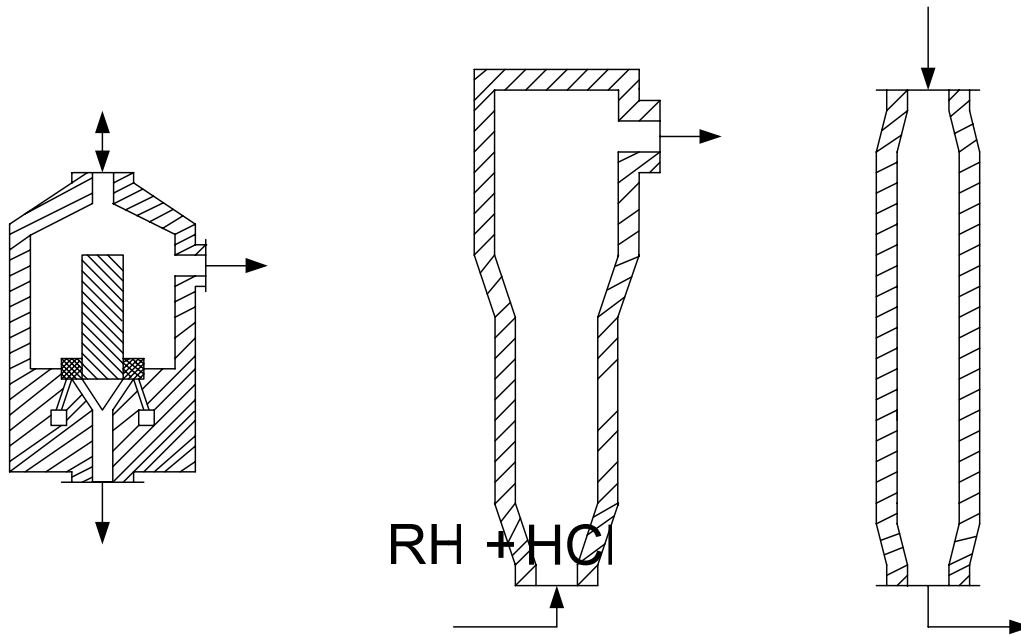
Khi clo hóa metan thì sản phẩm chính thường là metanclorua, cloruaform, tetraclometan hoặc hỗn hợp của chúng. Khi metylchlorua là sản phẩm chính, tỉ lệ mol của metan với clo là $\sim 4:1$. Clo hóa nhiệt metan thực hiện ở $500 - 550^{\circ}\text{C}$, còn bằng nhiệt cùng với sự có mặt xúc tác thì ở $350 - 400^{\circ}\text{C}$.

Clo hóa trong pha khí luôn được thực hiện ở áp suất không khí và liên tục cho hỗn hợp chất phản ứng qua thiết bị clo hóa. Công đoạn quan trọng là trộn những chất ban đầu, phải đảm bảo có được hỗn hợp đồng nhất ngay tức khắc. Do đó, phải có thiết bị trộn đặc biệt ví dụ như loại tiếp tuyến, nó có dòng xoáy mạnh và khuấy đều hỗn hợp.

Các thiết bị phản ứng cho clo hóa ở pha khí có 3 loại chính (hình 4.4). Đặc điểm chung của chúng là lớp bảo vệ vỏ thép, (khỏi tác dụng của nhiệt độ cao và ăn mòn) bằng lớp lót lò bằng sứ. Tác dụng cuối cùng của nó là dùng nhiệt của phản ứng để đốt nóng hỗn hợp đến nhiệt độ cần thiết và tỏa nhiệt vào môi trường xung quanh. Khi đó, tùy vào cân bằng nhiệt của quá trình mà cho lượng chất phản ứng làm lạnh vào thiết bị clo hóa, (khi tổng hợp polychlorua metan, hiệu ứng nhiệt của phản ứng rất lớn) hoặc gia nhiệt sơ bộ (để thu được allylchlorua).

Trong trường hợp đầu của clo hóa nhiệt, người ta dùng thiết bị clo hóa loại 4.4a, trong đó chất phản ứng lạnh được gia nhiệt nhanh nhờ vòi phun nóng đóng vai trò bình trữ nhiệt. Khi clo hóa nhiệt xúc tác cũng tiến hành như vậy nhờ những cấu tử nung nóng của lớp xúc tác giả lỏng hoặc nhờ chất truyền nhiệt (4.4b). Khi đó, để tổng hợp các quá trình tỏa nhiệt mạnh như polichlorua metan, quá trình điều chỉnh nhiệt độ có thể nhờ sự phun CCl_4 lỏng. Trong tất cả các trường hợp đều có sự

khuấy trộn hỗn hợp theo chiều dọc rất mạnh. Tổng hợp allylclorua, phản ứng có thể bắt đầu xảy ra khi khuấy trộn, và người ta dùng thiết bị clo hóa dạng ống rỗng với chiều cao so với đường kính rất lớn (4.4c). Thời gian lưu trong những quá trình clo hóa khác nhau thay đổi trong khoảng 0,1 – 2 giây.



Hình 6.3. Thiết bị phản ứng clo hóa trong pha khí.
 a - Thiết bị phản ứng với tác nhân nhiệt rắn
 b - Thiết bị phản ứng với lớp tải nhiệt giả lỏng
 c - Thiết bị phản ứng với sự đun nóng sơ bộ hỗn hợp.

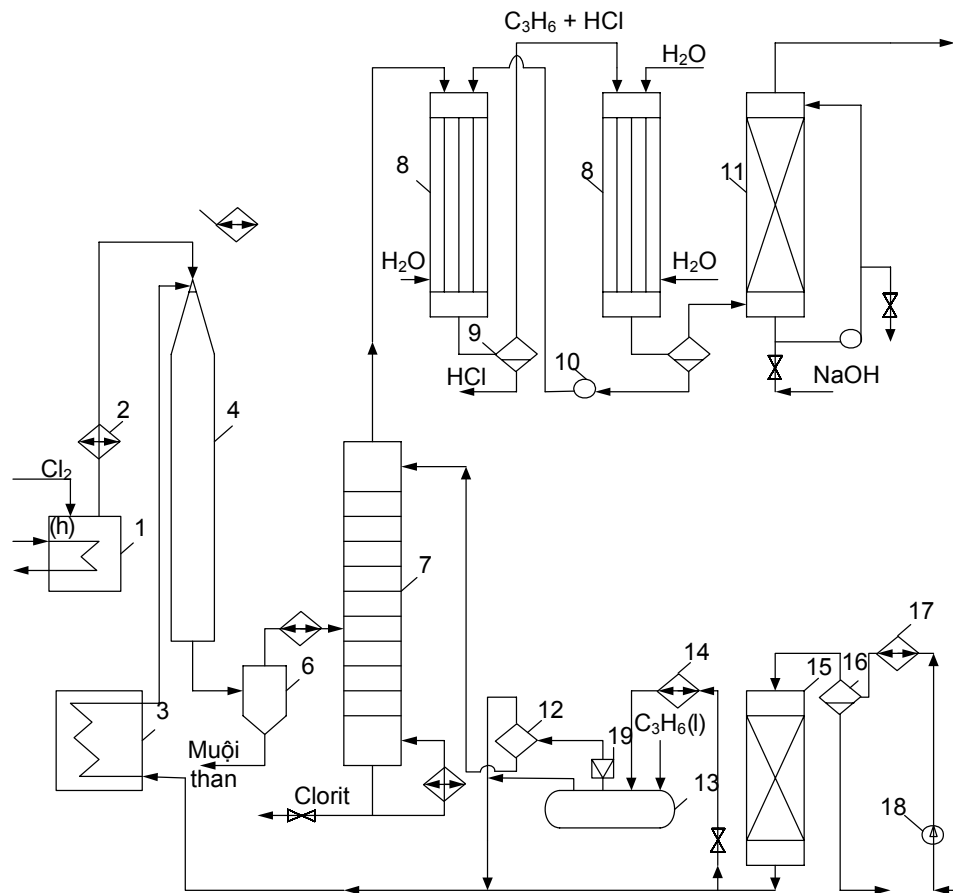
6.2.2. Sơ đồ công nghệ của quá trình

Sơ đồ công nghệ clo hóa ở pha khí gồm những giai đoạn như ở clo hóa pha lỏng. Chuẩn bị chất phản ứng gồm hóa hơi clo lỏng, đốt nóng sơ bộ clo dạng khí, sấy chất phản ứng với nhau và với lượng hoàn lưu. Trong trường hợp allylclorua và metalyclorua, người ta hóa hơi và đốt nóng hydrocarbon ban đầu đến nhiệt độ cần thiết.

Sau phản ứng, làm sạch hỗn hợp khỏi HCl, tách những chất hồi lưu và sản phẩm chính. Để thực hiện nguyên công đoạn này, người ta dùng 2 sơ đồ cơ bản.

1. Khi khó ngưng tụ sản phẩm (như khi tổng hợp metylenclorua trong lượng dư CH_4 lớn). Đầu tiên, người ta làm sạch tất cả hỗn hợp khỏi HCl và thu được HCl – 30%, sau đó nén lại, sấy, tách phần khí hồi lưu và chưng cất sản phẩm lỏng.

2. Khi có khả năng dễ dàng ngưng tụ sản phẩm, Đầu tiên, người ta tách chúng khỏi phần hồi lưu và HCl, sau đó chưng cất. Hỗn hợp khí được làm sạch khỏi HCl, còn phần hồi lưu cho sấy và cho quay lại phản ứng.



Hình 6.4. Sơ đồ công nghệ sản xuất allylclorua.

- 1 - Thiết bị hóa hơi; 2 - Thiết bị gia nhiệt; 3 - Lò ống; 4 - Thiết bị clo hóa;
 5 - cyclon; 6, 17 - Sinh hàn làm lạnh; 7 - Tháp tách hơi ngưng tụ;
 8, 9, 12, 16 - Thiết bị tách; 14 - Thiết bị ngưng tụ; 15 - Thiết bị sấy hấp phụ;
 18 - Máy nén khí; 19 - Van tiết lưu.

Sơ đồ công nghệ sản xuất allylclorua được mô tả trên hình 6.4.

Clor lỏng hóa hơi trong thiết bị (1) và được gia nhiệt sơ bộ trong thiết bị gia nhiệt (2), sau đó chúng qua lưu lượng kế và vào thiết bị clo hóa (4). Đốt nóng propylen đến 350°C trong lò ống (3) và nó đi đến phía trên của thiết bị clo hóa, để đóng vai trò tác nhân trộn. Hỗn hợp phản ứng nóng cho qua xyclon (5) để tách cốc và muội than, qua thiết bị làm lạnh (6) để có thể thu hồi năng lượng, sau đó vào tháp tách hơi ngưng tụ (7). Với propylen lỏng, nhờ quá trình hóa hơi của nó, mà khí được làm lạnh và tất cả dẫn xuất clo được ngưng tụ hoàn toàn.

Propylen và HCl từ phía trên tháp (7), chuyển đến hấp thụ clorua hydro để thu được HCl đậm đặc. Theo hình vẽ, có sơ đồ hấp thụ dạng màng trong thiết bị vỏ ống grafit (8), trong đó nhiệt hấp thụ được lấy nhờ nước và như thế thu được HCl có nồng độ cao nhất. Trong mỗi ngăn của thiết bị hấp thụ (8), khí và nước (hoặc HCl) chuyển động thẳng từ trên xuống, nhưng đồng thời nó có dòng ngược – do quá trình cho nước vào thiết bị hấp thụ cuối (theo đường khí) và cho axit loãng vào thiết bị đầu. Sau khi qua thiết bị phân ly thứ 2, người ta làm lạnh thêm để tách

khởi HCl trong thiết bị lọc khí kiềm (11), còn propylen chưa phản ứng được nén trong thiết bị nén khí (18) đến áp suất 1,5 – 2,0MPa.

Làm lạnh propylen trong ống sinh hàn (17) và tách nước ngưng tụ trong bộ phân ly (16). Sau đó, khí cho qua sấy và vào bộ hấp phụ (15) chứa Al_2O_3 (hiệu lực của chất sấy là 2 ÷ 3 chu kỳ làm việc, trong đó thực hiện liên tục quá trình hấp phụ, thổi, giải hấp phụ bằng khí nóng và lại thổi). Phần propylen khô trong trạng thái khí được tiết lưu, nó đến lò ống (3) và từ đây đi đến phản ứng. Khối lượng còn lại được ngưng tụ trong thiết bị (14) và được thu hồi trong bể (13). Sự tiết lưu propylen lỏng xảy ra, trong đó nó được làm lạnh và một phần được hóa hơi. Những hơi này cùng khí từ bể (13), hợp với propylen đi đến phản ứng, và propylen lỏng tưới cho tháp (7).

Phân đoạn propylen sạch, tùy thuộc vào áp suất của nó, trạng thái kết tụ và mức độ sấy, có thể cho vào những điểm khác nhau của sơ đồ công nghệ. Cho phân đoạn lỏng khô vào bể (13) dưới áp suất. Khi hoàn lưu, trong khí tích tụ những tạp chất trơ và để tránh quá trình hòa loãng nhiều lần, người ta cho thoát ra một lượng khí vào ống khí nhiên liệu. Hỗn hợp dẫn xuất clo từ dưới tháp (7) chuyển đến chưng cất (trong sơ đồ không có). Khi đó allylclorua được tách khỏi clopropylen và diclorua có nhiệt độ sôi cao hơn, chúng thu được ở dạng sản phẩm kỹ thuật tinh khiết.

6.3. Hydrat hóa propylen. Tổng hợp iso-propyl ancol

6.3.1. Cơ sở lý thuyết

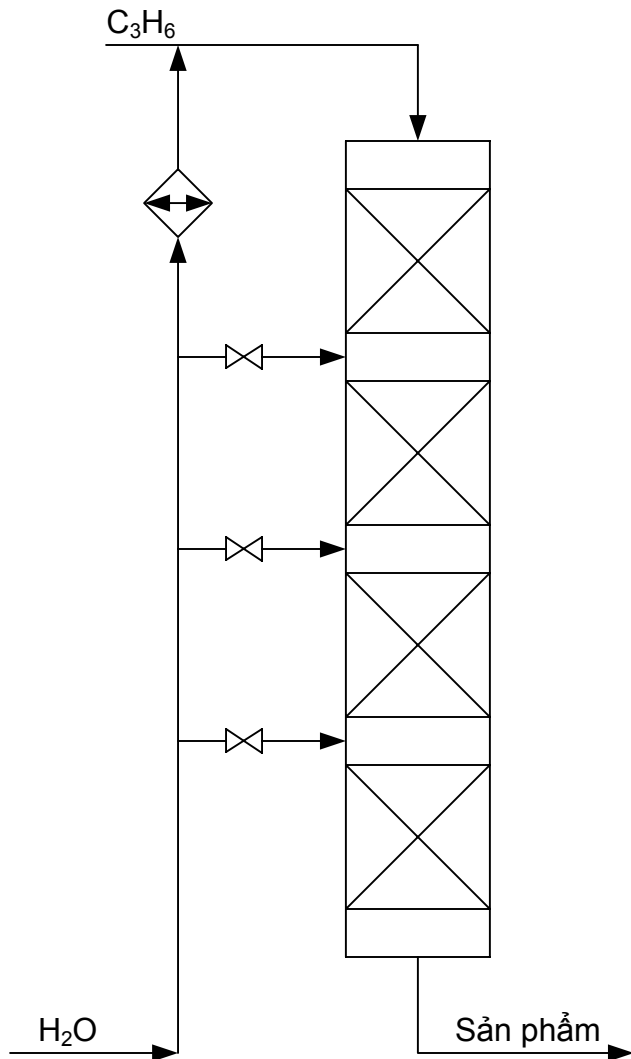
Các phương pháp cộng nước trực tiếp vào propylen tương đối đa dạng hơn so với trường hợp etylen, trong đó có thể kể đến phương pháp cộng hợp pha khí với xúc tác axit photphoric (cũng tương tự như etylen). Vì khả năng phản ứng của propylen cao hơn nên nhiệt độ phản ứng chỉ cần khoảng $200^{\circ}C$ và áp suất có thể giảm xuống còn 2 – 3Mpa. Để tránh việc sinh ra một lượng diisopropyl ete cần phải khống chế độ chuyển hóa của hơi nước khoảng 4 – 5%, như vậy sau khi phản ứng sẽ thu được dung dịch rượu 15 – 20%. Ngược lại, độ chuyển hóa của propylen có thể cao hơn nhiều bằng cách điều chỉnh thành phần hỗn hợp phản ứng ban đầu: trong sản xuất isopropyl ancol, khác với trường hợp cộng nước vào etylen, người ta sử dụng một lượng dư hơi nước và đưa độ chuyển hóa của propylen đến 10 – 12%. Do vậy các chỉ tiêu kinh tế - kỹ thuật trong sản xuất ở đây sẽ cao hơn so với trường hợp etylen và nhất là so với phương pháp xúc tác H_2SO_4 .

Ngoài ra còn có phương pháp cộng hợp propylen ở pha lỏng với xúc tác là các sunfuacationit (là sản phẩm đồng trùng hợp giữa styren với divinyl benzen được sunfua hóa, kích thước cationit 0.2 – 0.9mm). Xúc tác này đã bắt đầu hoạt hóa sự cộng nước của propylen ở nhiệt độ $t = 130 - 150^{\circ}C$. Ở áp suất 6 – 10Mpa, tỉ lệ mol $H_2O : C_3H_6 = (12.5 - 15) :$

1, độ chuyển hóa của propylen đạt 75 – 80%, thời gian làm việc của xúc tác là 8 tháng.

6.3.2. Hệ thống thiết bị phản ứng

Phản ứng được tiến hành tại một tháp với 4 lớp xúc tác (hình 6.5), trong đó khí propylen, nước được đi trực tiếp từ trên xuống qua các lớp cationit. Để điều khiển nhiệt độ phản ứng ở giữa các lớp xúc tác, người ta tiến hành cho thêm một lượng nước

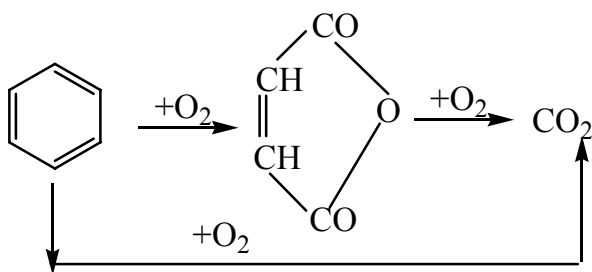


Hình 6.5. Tháp phản ứng để cộng hợp nước với propylen với xúc tác axit sunfuacationit

Một phương pháp pha lỏng khác dựa trên cơ sở xúc tác axit polywonframic, nhiệt độ 240 – 270⁰C, áp suất 15 – 20Mpa, độ chuyển hóa propylen đạt 60 – 70%, tính lựa chọn theo isopropyl ancol là 98%.

6.4. Oxy hóa n – buten. Tổng hợp anhydric maleic (AM).

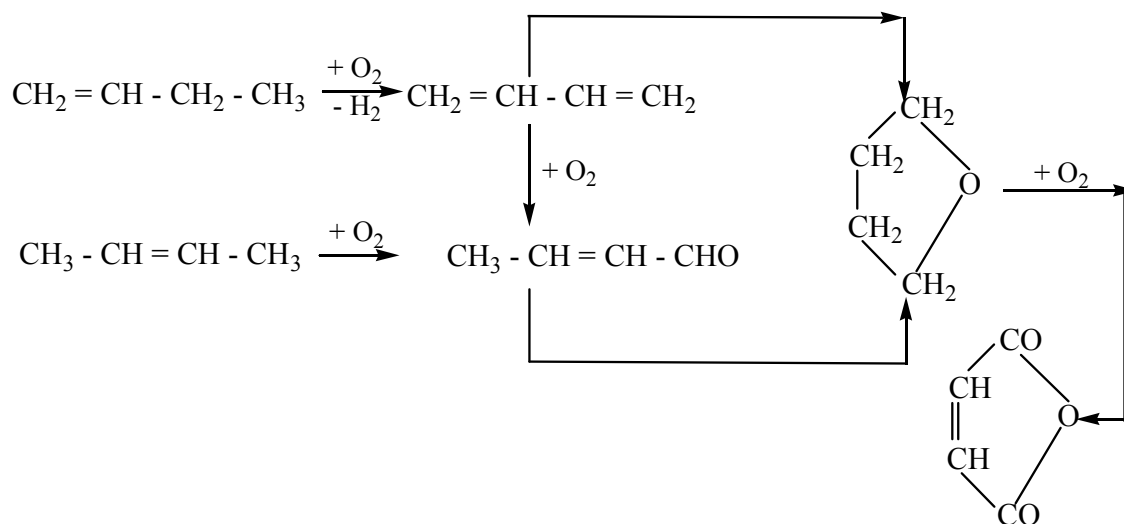
AM trước đây chủ yếu được sản xuất theo phương pháp oxy hóa xúc tác dị thể benzen, trong đó quá trình phụ duy nhất là tạo thành CO₂..



Sự oxy hóa tiếp AM xảy ra tương đối chậm, do vậy quá trình tiến hành đến độ chuyển hóa gần như hoàn toàn của benzen.

Xúc tác hữu hiệu nhất cho sự oxy hóa benzen là hỗn hợp oxit vanadi và molipden trên chất mang Al_2O_3 . Xúc tác thường được biến tính với các oxit photpho, titan, bo. Vùng nhiệt độ tối ưu là $350 - 400^\circ\text{C}$, hiệu suất AM 70 – 75%. Công nghệ sản xuất AM chỉ khác công nghệ sản xuất AP (chương 7) ở giai đoạn tách sản phẩm. Sau khi làm lạnh, khoảng 50% AM được ngưng tụ trong thiết bị ngưng tụ hoặc trong các cyclon. Lượng AM còn lại sẽ được nước hấp thu tạo thành dung dịch 40% của axit maleic. Dung dịch này mang đi cô đặc và tách nước bằng chưng cất đẳng phí. AM thu được sau đó mang đi chưng cất phân đoạn nhằm điều chế AM tinh khiết.

Sơ đồ chuyển hóa như sau:



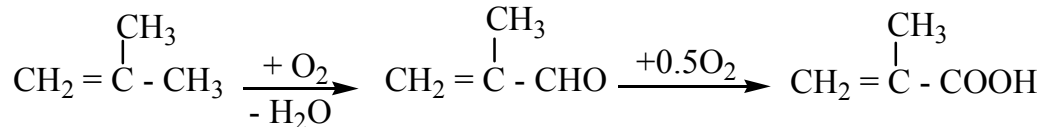
Ngoài ra, còn tạo metylvinyl ceton, các sản phẩm phân hủy – oxy hóa (acetndehit, formandehit, axitformic, acrolein) và CO_2 . Tính lựa chọn của quá trình này không cao, chỉ khoảng 50%. Xúc tác tốt nhất là V_2O_5 với phụ gia photphat. Nhiệt độ phản ứng: $440 - 500^\circ\text{C}$.

Ngoài nguyên liệu n-buten, người ta còn đề nghị sử dụng các chất sau đây làm nguyên liệu: hỗn hợp buten và butan, iso-buten hoặc butadien, các hydrocacbon C_5 và fufurol.

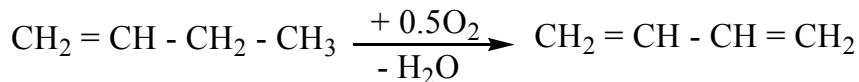
6.5. Oxy hóa iso-buten. Tổng hợp metacrolein và axit metacrilic

Metacroliein có ứng dụng giới hạn, vì vậy quá trình có thể sử dụng

chủ yếu để tổng hợp axit metacrilic. Nó cũng bao gồm 2 giai đoạn.



Giai đoạn đầu tương tự như điều chế acrolein (chương 5), cũng tạo ra các sản phẩm phụ tương tự nhưng xảy ra với độ lựa chọn nhỏ hơn. Để tiến hành phản ứng người ta sử dụng chất xúc tác chứa nhiều cấu tử trên cơ sở molipden có bổ sung các oxit Bi, Co, Ni, Te, V, Sb, Fe, P... sự oxy hóa thực hiện ở 350 – 450⁰C và áp suất khí quyển khi pha loãng hỗn hợp iso-buten và không khí bằng hơi nước. Mức độ chuyển hóa của iso-buten có thể đạt đến 70 – 90%. Kết quả còn tốt hơn khi oxy hóa hỗn hợp iso và n-buten, khi đó iso-buten đượ oxy hóa thành metacrolein còn n-buten vừa oxy hóa vừa dehydro hóa thành butadien – 1,3.



ở 390⁰C và thời gian tiếp xúc là 4h sẽ đạt được mức độ chuyển hóa của olefin là 96 – 98%, khi độ lựa chọn theo metacrolein là 80 – 90% và theo butadien – 1,3 là 90%.

Giai đoạn thứ hai là oxy hóa metacrolein thành axit metacrilic, giai đoạn này khó thực hiện hơn với phản ứng oxy hóa acrolein. Trong cả hai trường hợp đều không sử dụng sự oxy hóa gốc mạch do sự trùng hợp anđehit không no. Người ta sử dụng xúc tác đồng và bạc trong quá trình tiến hành ở pha lỏng, sự oxy hóa bằng các peroxit axit và các phương pháp khác. Nhưng thường hay sử dụng nhất trong sản xuất là quá trình oxy hóa ở pha khí bằng xúc tác dị thể để đạt độ chọn lọc cao. Một trong số đó là xúc tác oxit photphat molipden với phụ gia là các oxit Te và Sb, các ion NH₄⁺, kim loại kiềm và kiềm thổ. Ở 250 – 350⁰C, áp suất khí quyển và mức độ chuyển hóa của metacrolein là 80 – 90% sẽ đạt được độ chọn lọc theo axit metacrilic là 70 – 80%.

Phương pháp vừa trình bày để điều chế axit metacrilic hiện nay được sử dụng nhiều trong công nghiệp. Nó rất triển vọng trong kinh tế kỹ thuật, vì vậy cần phải thay dần các phương pháp khác để sản xuất axit metacrylic và este của nó bằng phương pháp này.

Chương 7: TỔNG HỢP TRÊN CƠ SỞ BENZEN, TOLUEN, XYLEN (BTX)

7.1. Ankyli hóa benzen thành etyl và iso – propyl benzen.

Ankyli hóa các hợp chất thơm

7.1.1. Đặc điểm của quá trình

Khi ankyli hóa các hợp chất thơm với sự có mặt của xúc tác bất kì sẽ xảy ra sự thế nối tiếp các nguyên tử hydro và tạo thành hỗn hợp sản phẩm với mức ankyli hóa khác nhau.

Ngoài phản ứng chính trên, có thể xảy ra phản ứng phụ như phản ứng phân hủy, nhựa hóa nhóm ankyli và polyme hóa olefin, sự nhựa hóa sẽ tăng mạnh ở nhiệt độ cao và sự phân hủy những nhóm ankyli tạo thành những sản phẩm phụ có mạch ankyli ngắn hơn ở những điều kiện khắc nghiệt.

Quá trình công nghệ ankyli hóa benzen gồm 2 giai đoạn cơ bản: Giai đoạn khuếch tán olefin qua lớp xúc tác và giai đoạn ankyli hóa

Ở giai đoạn 1, vận tốc quá trình phụ thuộc chủ yếu vào áp suất, vào sự khuấy trộn giữa olefin và xúc tác và vào hoạt tính của olefin, còn yếu tố nhiệt độ không ảnh hưởng nhiều vì năng lượng hoạt hóa của quá trình nhỏ. Giai đoạn này là giai đoạn chậm nhất quyết định vận tốc của toàn bộ quá trình tổng. Còn sự ankyli hóa lại phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ vì năng lượng hoạt hóa vào khoảng 63 KJ/mol.

Trong quá trình, xúc tác dần bị giảm hoạt tính do có xảy ra một số phản ứng phụ, tích tụ sản phẩm phụ có khả năng liên kết bền vững với xúc tác ($AlCl_3$) hoặc tạo ra những phức σ khó cho proton.

Những chất này thường là polyankyli benzen (nhiệt độ thấp) và các vòng đa nhân, nhựa (nhiệt độ cao), vì vậy phải chọn nhiệt độ phản ứng để đạt được hiệu suất tối đa và sự tiêu hao xúc tác ít nhất (tổng hợp ete và iso-propyl benzen, chọn $T=100^{\circ}C$, khi tổng hợp dãy ankyli dài hơn, chọn nhiệt độ để hạn chế sự phân hủy hay sự đa tụ vòng và nhựa hóa

(30 - 50°C)

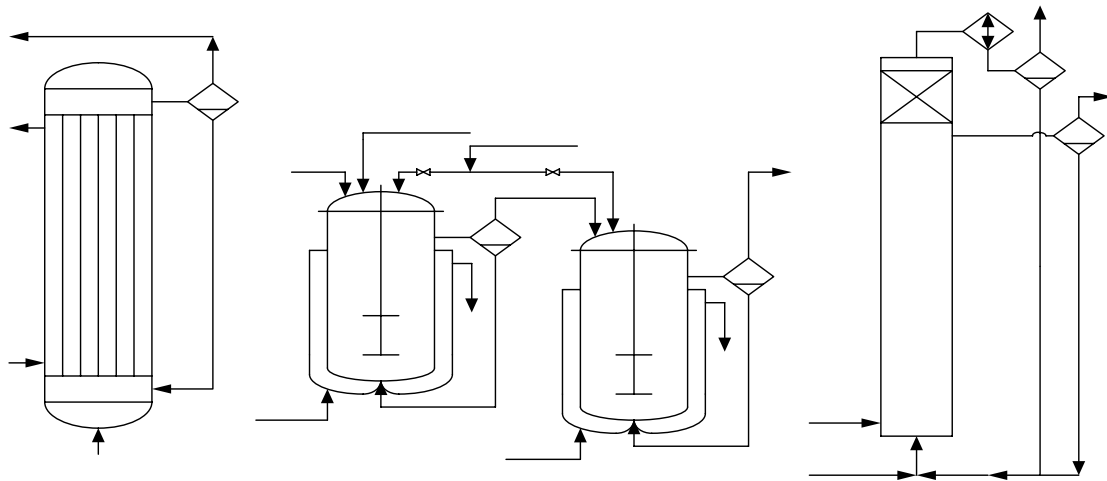
Cả hai phản ứng ankylation và ankylation hóa lại đều giảm dần khi hoạt tính xúc tác giảm, mức độ giảm của phản ứng ankylation lại lớn hơn nên trong phản ứng sẽ có một lượng polyankylbenzen chưa kịp tham gia phản ứng thuận nghịch, vì vậy ta phải giảm nhập liệu.

Bên cạnh các yếu tố trên thì nguyên liệu phải sấy khô loại nước còn tác nhân olefin có thể chấp nhận được về hàm ẩm

Xúc tác clorua nhôm đưa vào phản ứng dưới dạng phức xúc tác lỏng. Phức này được chuẩn bị trong thiết bị có khuấy và đun nóng nhẹ theo phương trình phản ứng sau:



7.1.2. Thiết bị ankylation hóa và sơ đồ công nghệ



Hình 7.1. Các loại thiết bị phản ứng ankylation hóa hydrocarbon thơm

a – Thiết bị ống chùm, b – Hệ nồi thiết bị nối tiếp, c – Thiết bị dạng ống

Thiết bị dạng ống:

Tác chất với xúc tác được đưa vào từ bên dưới, khuấy tạo nhũ tương trôi lên trên và được làm lạnh bằng nước, sau phản ứng hỗn hợp được đưa qua thiết bị tách lớp (phức xúc tác và ankyllat), phải đảm bảo thời gian lưu để kết thúc phản ứng.

Hệ nối tiếp gồm 2-4 thiết bị phản ứng:

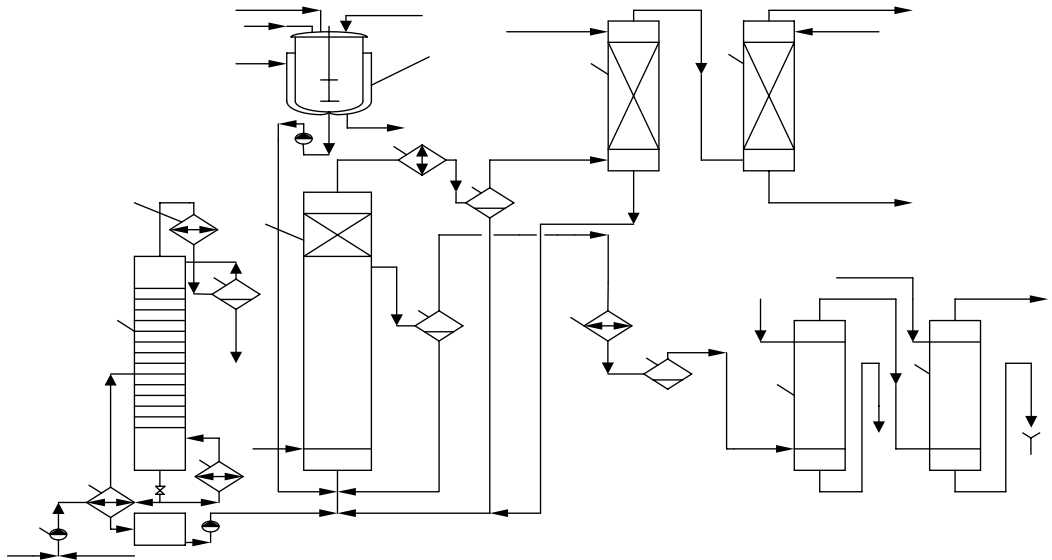
Các chất ban đầu được đưa vào thiết bị phản ứng đầu tiên, sau đó hỗn hợp phản ứng sẽ được chuyển đến thiết bị kế tiếp từ bên hông, giữa 2 thiết bị có bộ phận tách sơ bộ, $T=40-60^{\circ}\text{C}$, thời gian lưu phụ thuộc vào các điều kiện giải nhiệt và yêu cầu cần đạt đến cân bằng để sản phẩm ankyllat là cao nhất.

Thiết bị dạng ống phía trong có các tấm chống ăn mòn chịu axit:

Hỗn hợp tác chất đưa vào tới mức van trào bên hông, sau phản ứng hỗn hợp phản ứng sẽ đi qua van trào đi vào bộ phận tách (lắng theo phương pháp trọng lực). Nhiệt của phản ứng làm nóng tác nhân và làm bốc hơi benzen. Hơi benzen còn lẫn trong sản phẩm khí được cho quay trở lại qua thiết bị sinh hàn

Trong quá trình chế độ nhiệt độ được thiết lập tự động và nhiệt độ phụ thuộc vào áp suất và nồng độ phân đoạn olefin

Dây chuyền công nghệ sản xuất etyl và iso – propyl benzen.



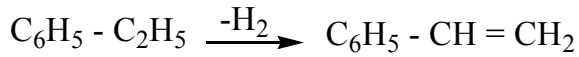
Hình 7.2. Sơ đồ công nghệ sản xuất etyl – và iso-propyl benzen

1 – Bơm; 2 – Bộ phận trao đổi nhiệt; 3 – Cột sấy benzen; 4, 10 – Thiết bị ngưng tụ; 5 – Bộ phận tách; 6 – Thiết bị điều chế phức xúc tác; 7 – Thiết bị đun nóng; 8 – Bồn chứa; 9 – Thiết bị ankyll hóa; 11 – Bộ phận tách khí; 12, 16 – Thiết bị tách; 13 – Thiết bị hấp phụ; 14 –

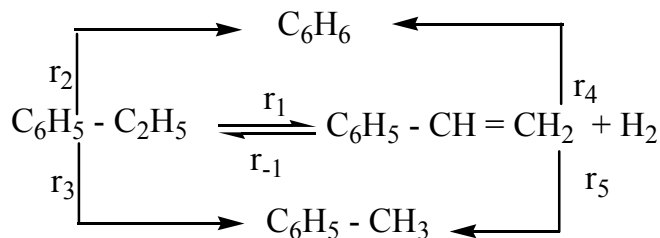
Thiết bị tưới nước; 15 – Sinh hàn; 17, 18 – Cột rửa

7.2. Dehydro hoá các hợp chất ankyt thơm để sản xuất styren và đồng đẳng.

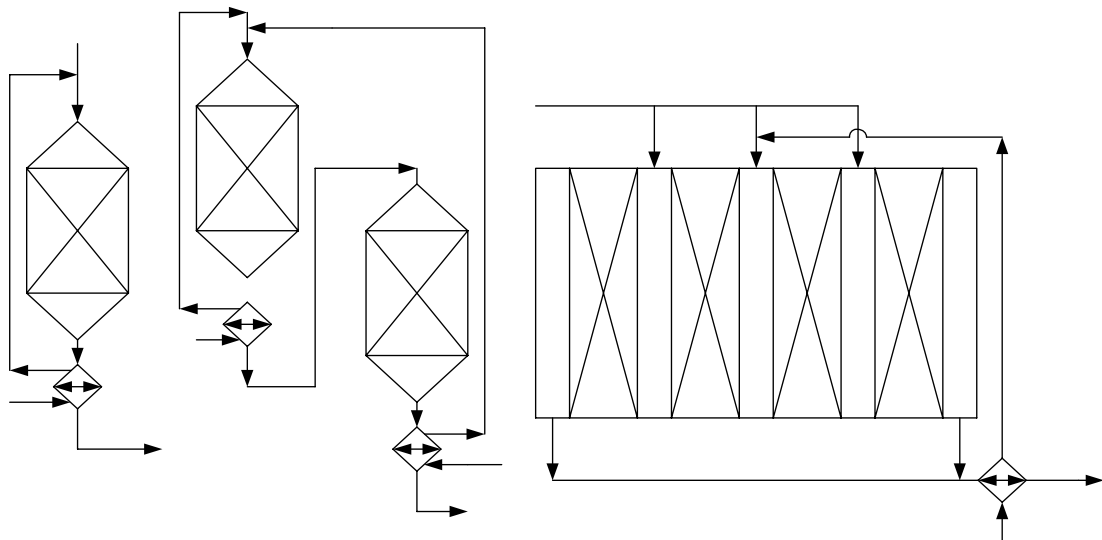
7.2.1. Phản ứng



Khi dehydro hóa các ankytbenzen trên chất xúc tác này thường xảy ra hàng loạt các phản ứng phụ. Như từ etylbenzen tạo thành benzen và toluen, còn khi dehydro hóa iso-propyl benzen thì tạo ra các chất phụ là etylbenzen, styren, toluen và benzen. Tương tự dehydro hóa diethylbenzen sẽ tạo ra etylbenzenstyren, etyltoluen, metylstyren...Do nguyên nhân này nên trong khi nhận được ngoài H_2 còn chứa metan, etan, etylen và oxit cacbon.



7.2.2. Hệ thống thiết bị phản ứng và sơ đồ công nghệ

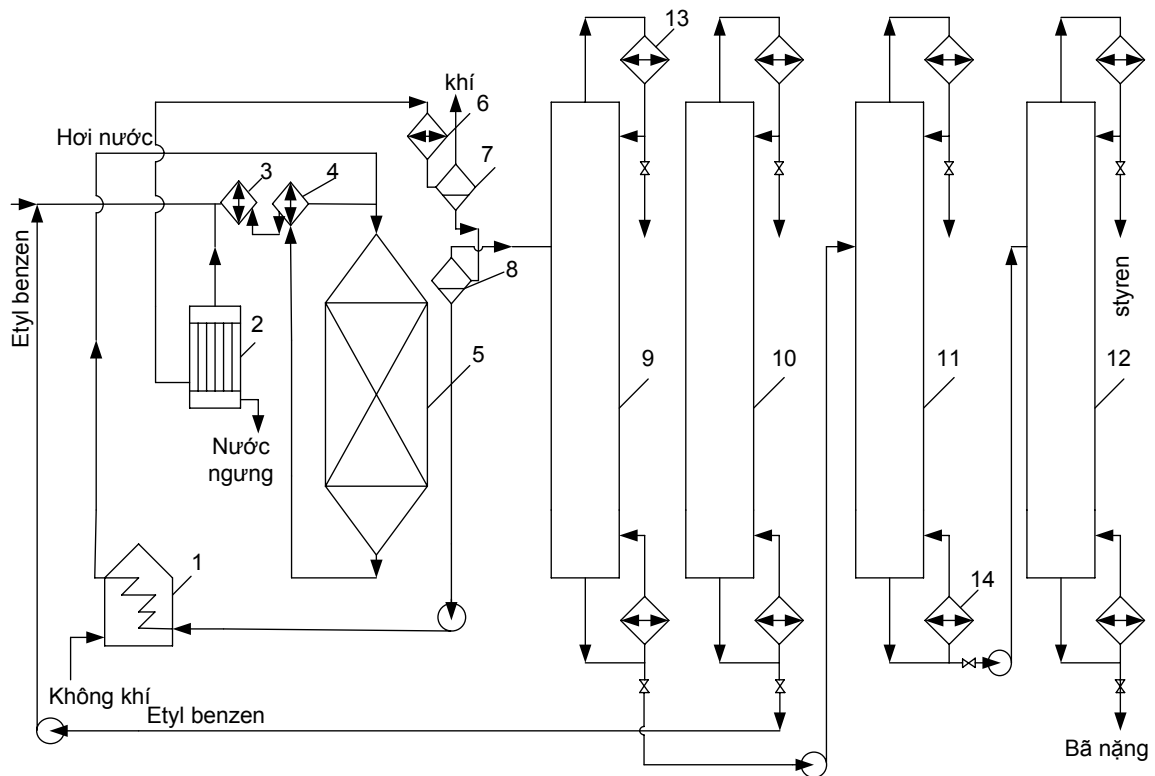


Hình 7.3. Hệ thống thiết bị phản ứng dehydro hóa etylbenzen

a – Thiết bị phản ứng đơn dạng đoạn nhiệt, b – Hệ 2 thiết bị phản ứng với quá trình đốt nóng trung gian hỗn hợp, c – Thiết bị phản ứng với các lớp xúc tác và hơi nóng cho vào từng giai

đoạn.

Sơ đồ công nghệ sản xuất styren

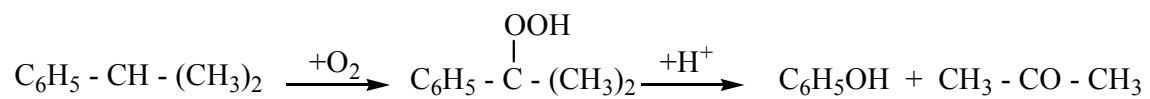


Hình 7.4. Sơ đồ công nghệ sản xuất styren

1 – Lò ống; 2 – Nồi hơi; 3, 4 – Thiết bị trao đổi nhiệt; 5 – Thiết bị phản ứng; 6 – Sinh hàn; 7, 8 – Thiết bị tách; 9, 12 – Cột chưng; 13 – Thiết bị hồi lưu; 14 – Thiết bị đun nóng.

7.3. Oxy hóa ankybenzen thành hydroperoxit. Tổng hợp phenol và aceton

Quá trình sản xuất hydroperoxit đầu tiên mang tính chất công nghiệp đã được tiến hành vào năm 1949 ở Liên Xô để tổng hợp phenol và aceton. Phương pháp này được Xergêev, Crugialov và Udris phát minh theo phương pháp tổng hợp Cumol



Một vài hydroperoxit được sử dụng như là các chất kích thích sự trùng hợp và trong một thời gian gần đây, giá trị của chúng càng tăng lên nhờ

Khi đó sẽ tạo thành một lượng lớn các sản phẩm phụ: rượu, ceton và diceton và cetonhydroperoxit...

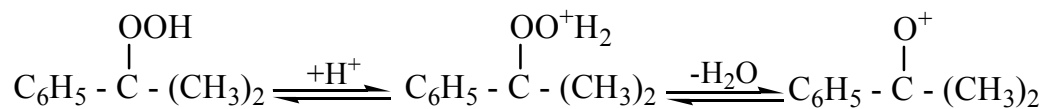
Sự tăng cường tính chọn lọc theo hydroperoxit sẽ có khả năng nếu giảm nhiệt độ và mức độ chuyển hóa, các thông số này sẽ được chọn theo phương pháp tối ưu tùy thuộc vào yếu tố kinh tế của quá trình. Như khi oxy hóa các hydrocacbon thơm (có nhánh anky) thì chọn nhiệt độ từ 100 – 120°C, còn khi oxy hóa iso-butan từ 120 – 150°C. Cần phải giảm nhiệt độ theo mức độ tích tụ hydroperoxit để làm chậm tốc độ phân hủy nó. Để hạn chế sự chuyển hóa tiếp tục của hydroperoxit thì phải giới hạn mức độ chuyển hóa từ 10 – 30% (đối với etylbenzen), còn đối với quá trình điều chế dihydroperoxit của di – isopropylbenzen dễ xảy ra sự tăng mức độ chuyển hóa lên 50 – 60%

Để điều chế hydroperoxit của ankyren, phần lớn sử dụng các thiết bị phản ứng dạng tháp mâm hay cascader của các tháp oxy hóa. Sự oxy hóa được tiến hành bởi không khí ở áp suất từ 0.3 – 0.5MPa đối với isopropylbenzen và từ 5 – 8MPa đối với isobutan (ở trường hợp sau áp suất dùng để giữ hỗn hợp ở trạng thái lỏng và làm giảm sự lôi cuốn các chất cùng với khí thoát ra). Dung dịch hydroperoxit và các sản phẩm phụ nhận được trong hydrocacbon ban đầu thường tách hay ngưng tụ bằng cách chưng cất hydrocacbon. Khi điều chế hydroperoxit của ankyren, để làm giảm điều này, người ta sử dụng vừa đủ độ chân không sâu. Để làm giảm thời gian lưu lại của axit ở nhiệt độ cao và làm giảm sự phân hủy của nó thì thường tiến hành chưng cất hydrocacbon trong các thiết bị dạng màng mỏng.

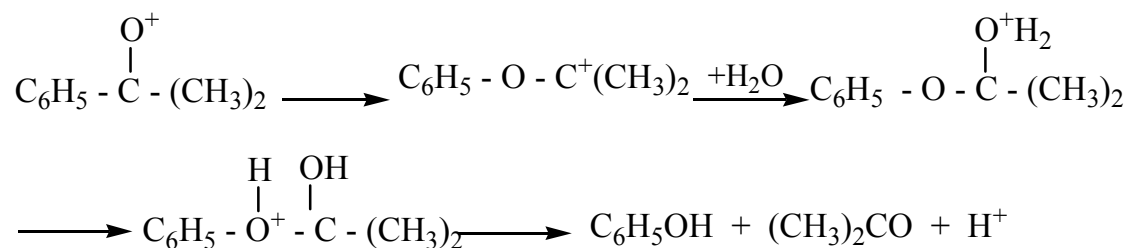
7.3.2. Sự phân hủy hydroperoxit

Ngoài cơ chế gốc tự do, sự phân hủy hydroperoxit của ankyren còn có khả năng xảy ra dưới ảnh hưởng của xúc tác axit hay kiềm. Khi có mặt một lượng nhỏ axit mạnh (0.1% H₂SO₄), các hydroperoxit sẽ bị phân

hủy thành phenol và các hợp chất cacbonyl. Phản ứng diễn ra theo cơ chế phức tạp dạng ion với chất trung gian là các cation.

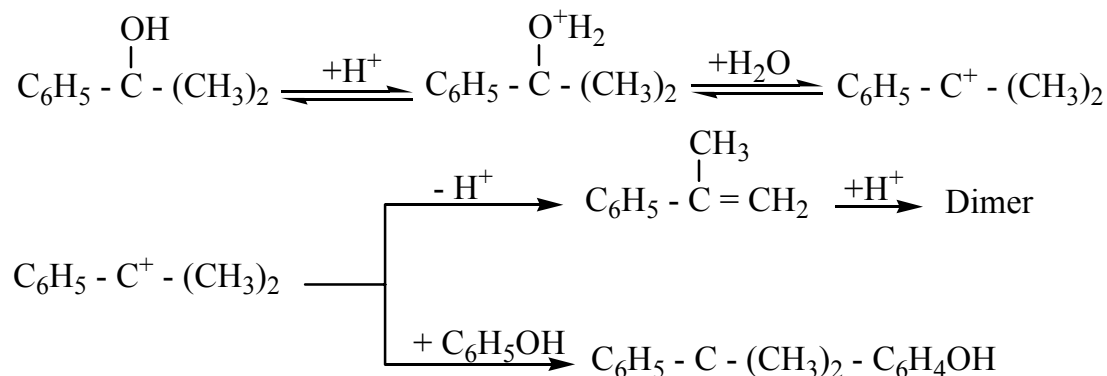


Cation tạo thành sẽ chuyển vị cùng với sự dịch chuyển của nhóm phenyl đến nguyên tử oxi và sự chuyển hóa tiếp tục. Kết quả của quá trình này sẽ nhận được phenol và acetone



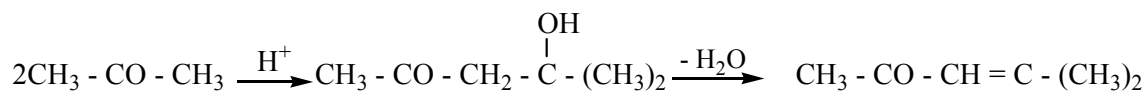
Đối với cấu tạo khác của nhóm ankyl bậc hai sẽ tạo thành đồng đẳng của acetone (metyetyl ceton) còn từ hydroperoxit của n-ankylbenzen thì tạo ra acetandehit và đồng đẳng của nó.

Các sản phẩm phụ của sự oxy hóa được xem như là tạp chất đối với hydroperoxit (đặc biệt là ankylfenylcacbinol) cũng rất nhạy với xúc tác axit. Ví dụ khi phân hủy hydroperoxit etylbenzen thì dimetylphenyl cacbinol sẽ bị tách nước tạo thành α – metyl styren và ankyl hóa để tạo thành 2-hydroxy phenyl, 2 – phenylpropan (cumylphenol). Ngoài ra một phần α – metyl styren sẽ bị dime hóa

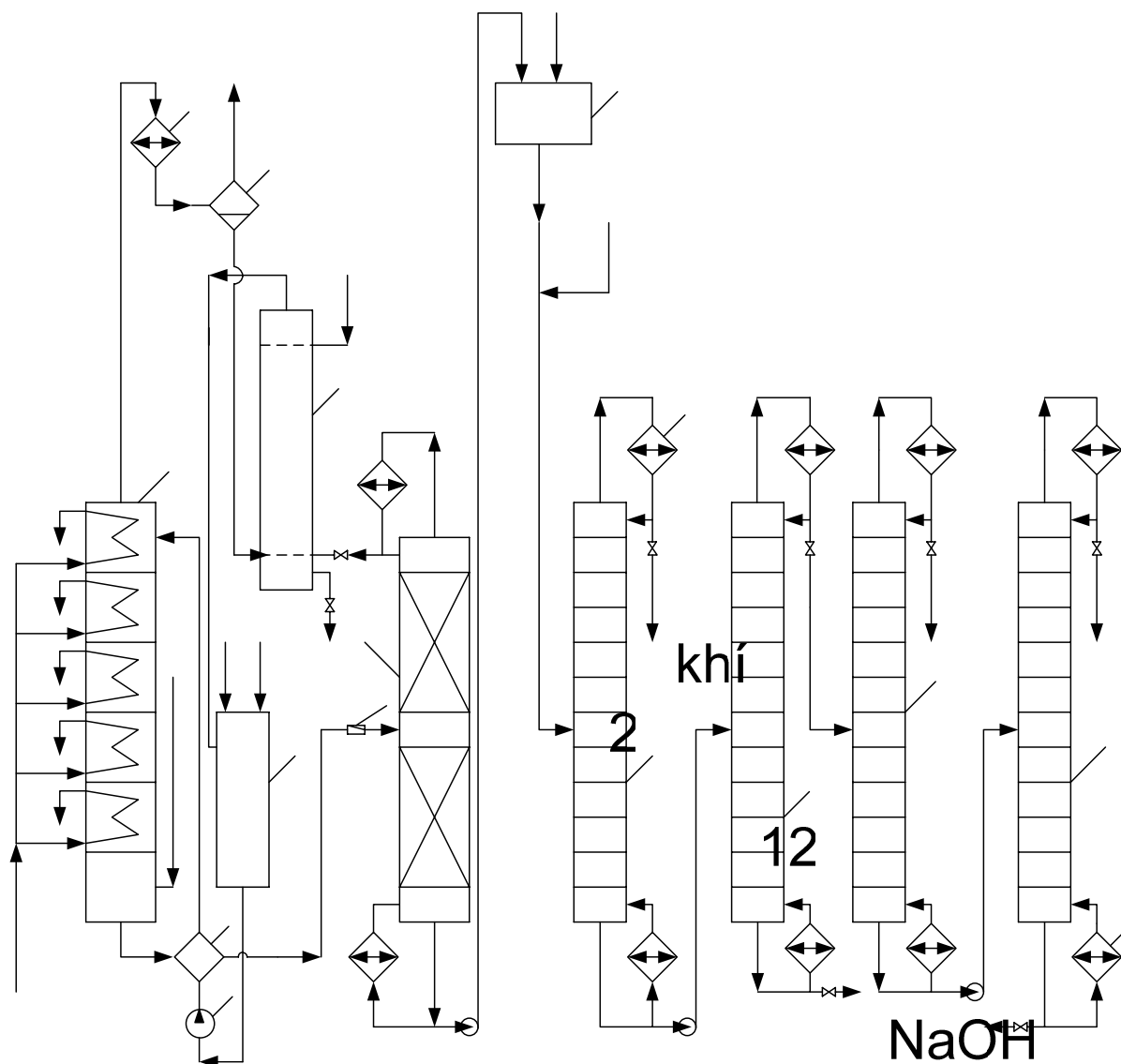


Và cũng sẽ nhận được một lượng nhỏ nhựa có cấu trúc phức tạp hơn.

Khi nồng độ axit và nhiệt độ cao sẽ tạo ra khả năng chuyển hóa acetophenol và aceton bởi xúc tác axit. Ví dụ như theo phản ứng ngưng tụ andol với sự tách loại nước sau đó.



Sơ đồ công nghệ tổng hợp phenol và aceton theo phương pháp Cumol



Hình 7.5. Sơ đồ công nghệ tổng hợp phenol và aceton theo phương pháp Cumol

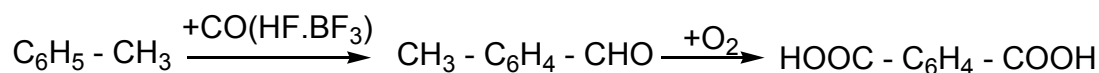
1 – Tháp phản ứng, 2 – Thiết bị làm lạnh, 3 – Tháp rửa, 4 – hệ thống trao đổi nhiệt, 5 – Thùng chứa, 6, 8, 11 – Tháp chưng cất phân đoạn, 7 – Hệ thống phân hủy hydroperoxit bằng axit, 12 – Phân ly, 13 – Bộ phận tách,

14 – Bộ phận đun sôi, 15 – van tiết lưu, 16 – Bơm.

7.4. Oxy hóa *p*-xylen. Tổng hợp axit terephthalic

7.4.1. Phản ứng và các yếu tố ảnh hưởng đến độ chọn lọc của phản ứng

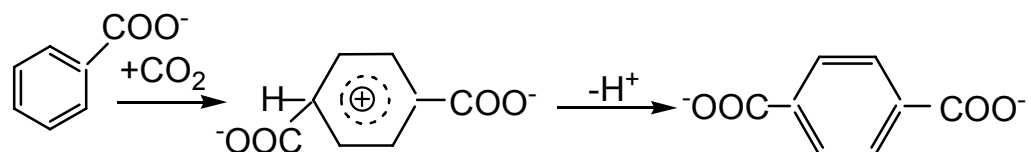
Axit terephthalic có công thức phân tử: $C_6H_4(COOH)_2$, là tinh thể, nhiệt độ thăng hoa $300^{\circ}C$. So với các axit dicarboxylic của quá trình isome hóa và của benzen, nó hòa tan kém hơn trong nước và các chất lỏng hữu cơ. Axit terephthalic và ete dimetyl của nó (dimethylterephthalat) giữ vai trò quan trọng trong sản xuất sợi tổng hợp labxan (tecilen), là sản phẩm trùng ngưng của nó với etylenglycol. Để điều chế axit terephthalic, người ta sử dụng nguyên liệu là *p*-xylen. Do *p*-xylen có giá thành tương đối cao, nên người ta đã thay nó bằng hàng loạt phương pháp tổng hợp axit terephthalic từ toluen. Một phương pháp bao gồm: điều chế *n*-toluylalđehit và oxy hóa nó thành axit.



Trong phương pháp khác, người ta thực hiện phản ứng chuyển không cân đối muối của axit thơm ở $400 - 450^{\circ}C$ với xúc tác là cacbonat, oxit hay muối hữu cơ cadimi:



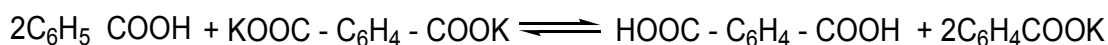
Các phương pháp nghiên cứu trong khí quyển, đã xác định rằng các quá trình này xảy ra theo cơ chế phân tách CO_2 và cacboxyl hóa kế tiếp nhân thơm, nhờ khả năng gây ra hiệu ứng cảm ứng âm của ion cacboxylat.



Vì vậy, quá trình sẽ tiến hành thuận lợi hơn dưới áp suất CO_2 (0.3 – 1MPa).

Bằng phương pháp này, từ toluen qua axit benzoic và muối của nó, có

thể điều chế axit terephthalic. Tuy nhiên, ở phương án đầu phương pháp không được sử dụng do 2 khuyết điểm: hỗn hợp nằm ở trạng thái rắn, nên không thuận lợi cho việc vận chuyển cũng như các công việc khác và cần dùng một lượng kiềm lớn (để tạo muối) và axit sunfuric (để tách axit terephthalic tự do), mà ở dạng phế phẩm khó sử dụng là sunfat kali. Trong thời gian gần đây, đã đưa ra các thông tin về sự khắc phục các nhược điểm này: quá trình thực hiện dưới dạng huyền phù (muối được huyền phù hóa trong dimethylterephthalat), như vậy dễ vận chuyển. Còn để điều chế benzoat kali và tách axit terephthalic tự do, sẽ sử dụng phản ứng trao đổi muối

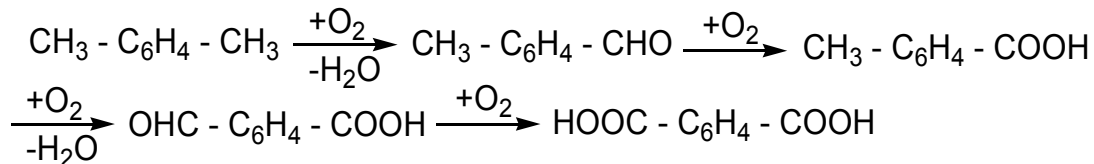


Do các khuyết điểm của phương pháp oxy hóa nhiều giai đoạn di – và polimetyl của hợp chất thơm, thành các axit di hay policacboxylic vừa xem trên, nên cần tiến hành nghiên cứu phương pháp một giai đoạn. Kết quả đã tìm ra một vài phương án tổng hợp với đặc điểm chung là sử dụng axit axetic làm dung môi

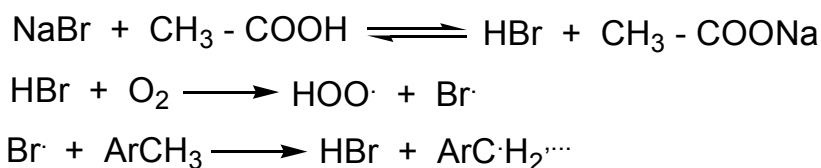
Trong nhóm đầu của phương pháp, người ta sử dụng các chất kích thích cho quá trình oxy hóa (axetanđehit, metyletylxeton, paraanđehit) và axetat coban để làm xúc tác. Các chất kích thích sẽ được oxy hóa cùng với hydrocacbon thơm tạo axit axetic. Vai trò của chúng càng thể hiện mạnh nếu giữ coban ở hóa trị 3 nhờ vào sự oxy hóa Co^{2+} bởi các axit peroxit trung gian tạo thành. Các phương án khác của quá trình một giai đoạn với xúc tác là Co hay Co – Mn và được kích thích bằng chất phụ là các bromua đặc biệt là NaBr cũng được sử dụng rất rộng rãi.

Quá trình nghiên cứu oxy hóa xylen khi có sự tham gia của chất xúc tác bromua kim loại đã cho thấy rằng, quá trình có thể xảy ra theo 2 giai đoạn khác nhau. Lúc đầu chỉ oxy hóa được 1 nhóm metyl và chỉ sau khi sử dụng hết xylen tự do thì mới bắt đầu chuyển hóa axit cacboxylic,

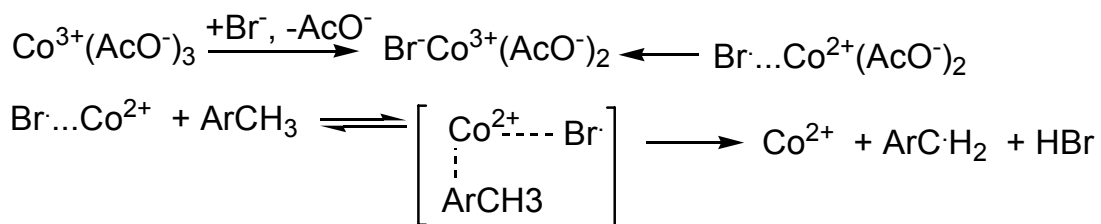
trong đó giai đoạn 2 chậm hơn giai đoạn 1. Do đó quá trình diễn ra theo cơ chế tương ứng sau:



Cơ chế tác dụng của các chất xúc tác bromua kim loại vẫn thường chưa rõ ràng. Người ta cho rằng, khi oxy hóa các chất khác nhau với sự có mặt của chúng thì trật tự của các phản ứng theo các tác nhân ban đầu và các cấu tử của chất xúc tác rất khác nhau. Ban đầu, từ các bromua sẽ tạo ra bromua hydro, được oxy hóa thành brom tự do và tham gia vào giai đoạn sinh mạch:



Theo nhận xét của nhiều ý kiến khác nhau đều đồng ý rằng, chất xúc tác chỉ thể hiện chức năng ở dạng muối chuyển vị có Co ở hóa trị 3, lúc đó brom sẽ mang tính chất của gốc tự do còn hydrocarbon sẽ tham gia phản ứng dựa vào sự chuyển vị của electron qua ion bromua;

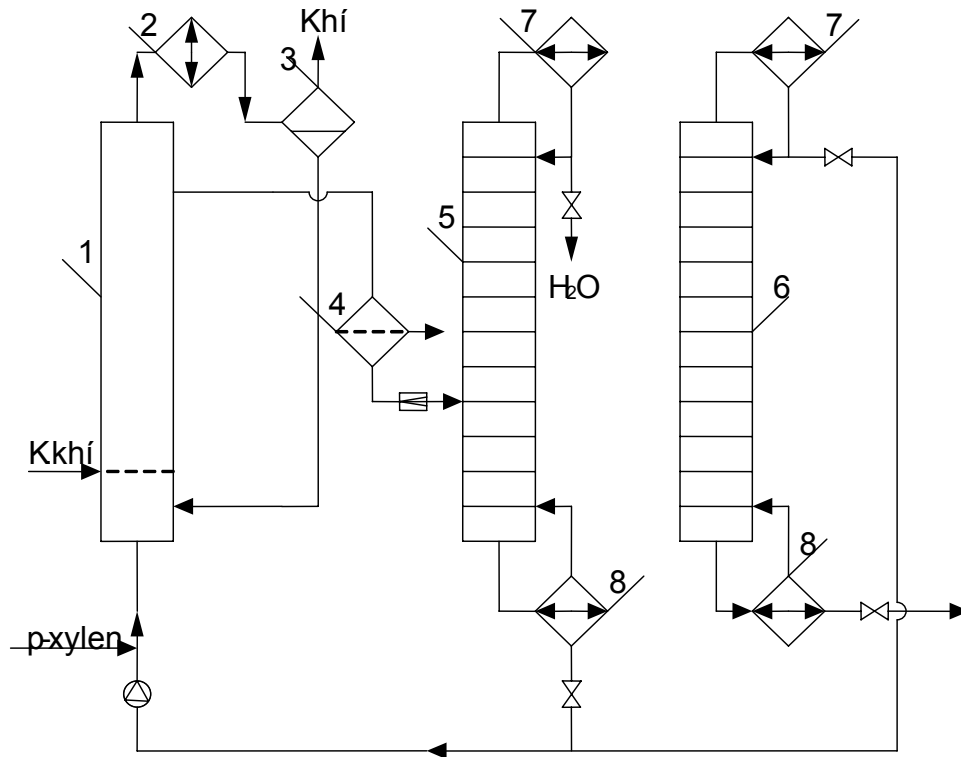


Vì vậy, ảnh hưởng làm mất hoạt tính của các nhóm cacboxylic không xảy ra ở mức độ mạnh, như đối với xúc tác thường không có mặt các chất kích thích bromua.

Phương pháp một giai đoạn, oxy hóa xilen thành axit dicarboxylic được dùng rộng trong công nghiệp và thậm chí còn loại trừ các quá trình tổng hợp nhiều giai đoạn axit terephthalic. Quá trình oxy hóa các xilen thực

hiện bằng không khí trong dung dịch axit axetic ở 125 – 275⁰C và áp suất đến 4MPa. Thiết bị phản ứng sử dụng là loại tháp sục khí hay các thiết bị có cánh khuấy; nhiệt tỏa ra được dùng để đun sôi hydrocacbon, nước và axit axetic. Axit axetic và chất xúc tác sau khi tách ra khỏi các sản phẩm lại đưa trở về tiến hành quá trình oxy hóa. Do nước tạo ra sẽ làm giảm tốc độ phản ứng nên cần phải loại ra khỏi axit axetic tái sinh.

7.4.2. Sơ đồ công nghệ tổng hợp axit terephthalic



Hình 7.6. Sơ đồ công nghệ tổng hợp axit terephthalic 1 giai đoạn

- 1- Thiết bị phản ứng; 2 - Thiết bị ngưng tụ; 3 - Thiết bị tách; 4 - Thiết bị ly tâm;
 5 – Tháp chưng cất phân đoạn; 6 - Nồi tái sinh axit axetic; 7 - Thiết bị phân ly;
 8 - Nồi đun; 9 – Bơm.

Trên hình 7.6 biểu diễn sơ đồ công nghệ điều chế axit terephthalic 1 giai đoạn bằng quá trình oxy hóa *p*-xylen. Trong thiết bị phản ứng (1), người ta đưa vào *p*-xylen, không khí, axit axetic tái sinh và chất xúc tác

(để tránh làm thất thoát 2 cấu tử sau cùng, người ta cho dung dịch nhập liệu của chất xúc tác vào axit axetic –trên sơ đồ không biểu diễn). Nhiệt phản ứng dùng đun sôi axit axetic và nước, còn hơi thì được ngưng tụ trong thiết bị ngưng tụ (2). Phần ngưng được tách ra khỏi không khí trong thiết bị tách (3) và hồi lưu về thiết bị phản ứng.

Hỗn hợp phản ứng là dung dịch huyền phù của axit terephthalic trong dung môi. Dịch huyền phù này được lọc trong thiết bị li tâm (4), trong đó axit terephthalic được rửa bằng axit axetic nhập liệu và mang đi tinh chế lại. Từ dịch lọc, người ta chưng tách nước trong tháp chưng phân đoạn (5), còn ở đáy tháp sẽ thu được axit axetic cùng với chất xúc tác hòa tan trong nó và đưa trở về thiết bị phản ứng (1). Trong dịch axit, khi hồi lưu nhiều lần các tạp chất nhựa được tích lũy, vì vậy phần axit cần đưa vào tháp (6) để tái sinh. Axit axetic chưng tách ra khỏi phần nặng và hồi lưu trở về thiết bị phản ứng (1). Còn phần nặng có thể bỏ hay tái sinh lại coban trong nó.

Đối với axit terephthalic điều chế bằng phương pháp 1 giai đoạn, thì cần đưa đi tinh chế đặc biệt để tách ra khỏi *p*-cacboxylbenzandehit. Để thực hiện điều này, người ta sử dụng phương pháp hydro hóa dung dịch nước huyền phù ở nhiệt độ và áp suất cao, Khi đó, các tạp chất sẽ trở thành các hợp chất hòa tan mạnh (cac oxyaxit) và chuyển vào trong pha nước.

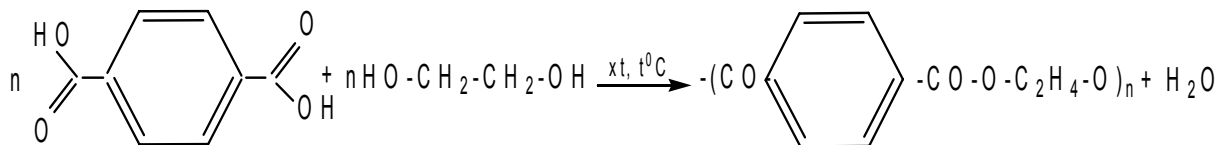
Tốt hơn là nên tinh chế axit terephthalic bằng cách este hóa nó thành dimethylterephtalat và kết tinh lại chất này.

7.4.3. Phản ứng este hóa axit terephthalic

Sợi polyeste được hình thành trên cơ sở của phản ứng este hóa axit 2 chức và rượu 2 chức. Axit 2 chức thường dùng phổ biến để tổng hợp sợi polyeste là axit terephthalic.

Sợi polyeste có rất nhiều ứng dụng. Một trong những ứng dụng quan trọng đi từ monome ban đầu axit terephthalic là điều chế tơ lapxan.

Tơ lapxan là loại tơ trông gần giống như sợi len nhưng bền hơn len rất nhiều. Vải dệt từ tơ lapxan bền với nhiệt độ, ánh sáng, axit, kiềm, chất oxy hóa. Điều chế tơ lapxan bằng phản ứng trùng ngưng giữa axit terephthalic và etylen glycol



7.5. Oxy hóa metylbenzen trong môi trường của các tác chất ban đầu. Tổng hợp dimetyl terephthalat

Phương pháp truyền thống để oxy hóa trong pha lỏng của các chất ban đầu cũng được sử dụng đối với các hợp chất thơm. Các chất xúc tác có hiệu quả với nó là các muối coban tan. Sự oxy hóa thực hiện bởi không khí dưới áp suất cần để giữ hỗn hợp ở trạng thái lỏng. Các axit thơm thì bền với sự oxy hóa tiếp tục. Vì vậy thiết bị phản ứng để oxy hóa liên tục có thể dùng là tháp sục khí đơn giản có bố trí thêm cơ cấu giải nhiệt phản ứng.

Nếu toluen được oxy hóa thành axit benzoic tương đối đơn giản và trong các điều kiện mềm (nhiệt độ 100^oC – 150^oC và áp suất không cao) thì sự oxy hóa các xilen hay tổng quát là các polymetylbenzen bằng oxy phân tử với xúc tác là muối thường xảy ra chỉ tạo thành các axit monocacboxylic. Như từ p-xilen điều chế p-toluic axit, từ m-xilen điều chế m-tolulic axit...

Điều này được giải thích là do nhóm cacbonyl của axit tolulic làm giảm mạnh hoạt tính của nhóm metyl gây cản trở sự oxy hóa của nó. Trong các điều kiện mạnh hơn (260 – 280^oC và áp suất =7Mpa) có thể oxy hóa nhóm metyl thứ hai nhưng hiệu suất của axit dicacboxylic chỉ nằm trong khoảng 40 – 60%.

Tuy nhiên người ta nhận thấy rằng, nếu chuyển nhóm cacboxylic thành este sẽ giảm tác dụng khử hoạt tính của nhóm cacboxylic. Trên cơ sở này đã tìm ra quá trình 4 giai đoạn để điều chế dimetyl terephthalat bao gồm: oxy hóa p-xilen thành p-toluic axit, este hóa axit này bằng metanol, oxy hóa este của axit tolulic thành monoeste của axit terephthalic và este hóa thành dimetyl terephthalat.

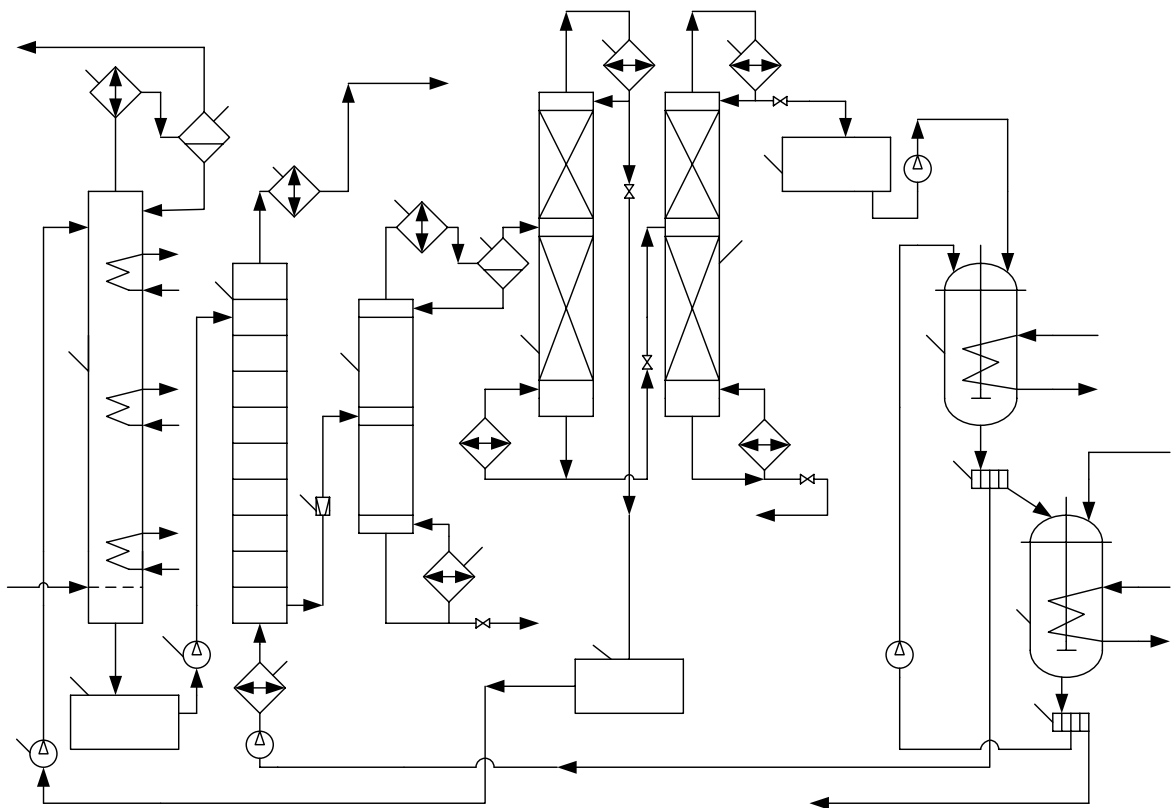
Khi điều chế các axit polycacboxylic thì số lượng các giai đoạn sẽ tăng, đồng thời việc phân tách sản phẩm sẽ cũng càng phức tạp. Vì vậy người ta đã tiến hành sự oxy hóa ban đầu bằng không khí và sau đó là dưới tác dụng của axit nitric.

Chất xúc tác ở dạng hòa tan trong hydrocarbon của muối kim loại

(rezinat, naphtenat coban hay muối coban và các axit tạo ra trong quá trình oxy hóa) được sử dụng với hàm lượng 0.05 – 0.2%. Nhiệt độ cần thiết để oxy hóa xảy ra với vận tốc cao thông thường nằm trong giới hạn từ 120 – 200⁰C, đôi khi nhiệt độ được chọn dựa vào tính tan của axit trong hỗn hợp sản phẩm. Ở trường hợp oxy hóa bằng không khí, với nhiệt độ 120 – 200⁰C, thì để giữ hỗn hợp phản ứng ở dạng lỏng cần có áp suất cao (thông thường khoảng 0.2 đến 1 – 2MPa). Lúc đó phần nhiệt tỏa ra dùng để làm sôi nước tạo thành và hydrocacbon.

Hiệu suất của axit thơm thường gần bằng 90%. Các sản phẩm phụ do sự oxy hóa sâu hơn nhóm metyl của hợp chất thơm là axit formic và CO₂. Ngoài ra còn tạo các sản phẩm phụ do sự oxy hóa không hoàn toàn, như khi oxy hóa p-xilen sẽ cho p-cacboxyl benzandehit tạo cho polyme có màu.

Đối với phương pháp 4 giai đoạn đã trình bày ở phần trước để điều chế dimethylterephthalat từ p-xilen có thể trong một thiết bị phản ứng thực hiện các giai đoạn oxy hóa p-xilen và metyl p-toluiat. Trong một thiết bị este hóa sẽ tiến hành cả hai phản ứng este hóa p-toluilic axit và monomethylterephthalat. Điều này cho phép tăng độ hòa tan của axit trong hỗn hợp phản ứng và giảm số lượng giai đoạn và số lượng các thiết bị và tiến hành sự phân chia các sản phẩm chỉ sau giai đoạn este hóa.



Hình 7.7. Sơ đồ công nghệ sản xuất dimethylterephthalat

1 – Tháp oxy hóa, 2 – Bình ngưng, 3, 13, 15 – Thùng chứa, 4 – Bơm, 5 – Van tiết lưu, 6 – Bộ phận đun sôi, 7 – Thiết bị este hóa, 8 – Tháp rửa, 9 – Ngưng tụ, 10, 12 – Tháp chưng phân đoạn, 11, 14 – Bình ngưng tách, 16, 18 – Bình phản ứng khuấy, 17, 19 – Máy li tâm, 20 – Bộ phận tách, 21 – Nồi đun.

Sự oxy hóa hỗn hợp p-xilen và metyl p- toluilat (tỉ lệ 1 : 2) tiến hành trong tháp sục khí 1 với các ống xoắn làm lạnh ở $140 - 180^{\circ}\text{C}$ và $0.6 - 1\text{MPa}$. Không khí sau khi làm sạch khỏi các tạp chất và nén đến áp suất làm việc, sẽ đưa vào phía dưới tháp qua ống phân phối. Khi sục qua hỗn hợp phản ứng, không khí sẽ lồi theo hơi xilen, kể đó ngưng tụ ở thiết bị làm lạnh 2 và đưa trở về thiết bị phản ứng ban đầu. Xilen còn lại từ không khí bay ra sẽ được thu hồi nhờ than hoạt tính (trên sơ đồ không biểu diễn). Đối với quá trình gián đoạn, sự oxy hóa sẽ kết thúc khi nồng độ thừa của p-xilen trong hỗn hợp phản ứng là 1% và mức độ chuyển hóa của metylp-toluilat khoảng 50%. Chất oxy hóa chứa 20 – 25% axit toluic, 30% este của nó với metanol, 11 – 15% axit terephthalic, 20 – 25% monoeste của nó cũng như một lượng nhỏ dimethylterephthalat và các tạp chất nhựa. Do sự có mặt trong p-xilen ban đầu các tạp chất của sự isome hóa nó và etylbezen trong chất oxy hóa sẽ tạo ra axit phtalic, iso-phtalic và benzoic cả este của chúng.

Hỗn hợp phản ứng chảy vào thùng chứa trung gian 3, kể đó nhờ bơm áp lực 4 sẽ chuyển liên tục vào tháp este hóa 7 ở phía trên. Tháp este có chứa nhiều mâm chóp xuyên lỗ và chất lỏng sẽ chảy xuống phía dưới tháp. Còn dòng hơi của rượu metylic tạo ra nhờ nung nóng rượu ở thiết bị đun sôi 6 thì chuyển động theo chiều ngược lại. Nhờ vào nhiệt cấp từ dòng hơi, phản ứng este hóa xảy ra ở nhiệt độ 250°C và áp suất 2.5MPa . Hơi rượu đưa vào với lượng dư sẽ lồi cuốn nước sinh ra trong phản ứng làm chuyển dịch cân bằng về phía tạo thành sản phẩm este hóa. Hỗn hợp metanol và nước thoát ra từ thiết bị 7 được ngưng tụ hoàn toàn trong bình ngưng tụ 9 và từ đây metanol được tái sinh bằng chưng cất.

Hỗn hợp este nhận từ đáy tháp 7 được tiết lưu và đưa vào tháp chưng cất chân không với áp suất dư 133gPa . Ban đầu trong thiết bị bốc hơi 8, người ta tách được hỗn hợp este khỏi các tạp chất nhựa kém bay hơi và đưa qua tháp chưng phân đoạn 10. Ở đây phần chưng nhẹ nhận được chính là metylp-toluilat được đưa trở về tháp, còn phần còn lại được cho chảy về bồn chứa 13 và từ đây mang đi thực hiện quá trình oxy hóa. Các este của axit dicacboxylic từ đáy tháp 10 tiếp tục được chưng cất phân đoạn chân không ở tháp đệm số 12, tại đây cấu tử dimethylterephthalat dễ bay hơi nhất được tách ra khỏi hỗn hợp các este dimetyl của các axit dicacboxylic đồng hpân khác (isophtalic). Kể đó trong thiết bị ngưng tụ phân tách 14, este sẽ ngưng tụ và hoàn lưu một phần về tháp còn sản phẩm dư thì chảy vào bồn chứa 15. Phần chất còn lại ở đáy tháp 12 vẫn chứa một lượng tương đối lớn

dimethylterephthalat nên được mang đi kết tinh nhờ dung dịch metanol, các iso-phthalic thì hòa tan tốt trong metanol nhưng dimethylterephthalat thì không và được tách ra khỏi chúng ở dạng tinh thể (trên sơ đồ không biểu diễn)

Để làm sạch lần cuối ra khỏi các sản phẩm phụ và nhận được dimethylterephthalat có độ tinh khiết cao (99,9%), sản phẩm thô từ bồn chứa 15 sẽ được kết tinh 2 – 3 lần nhờ dung dịch metanol. Dimethylterephthalat hòa tan vào metanol ở 100⁰C trong nồi hấp 16, 18, sau đó được rửa, ly tâm, lọc trong các thiết bị li tâm 17, 19. Khi đó dung dịch qua lọc nhận được từ giai đoạn sau cùng sẽ được sử dụng như là chất hòa tan đối với giai đoạn trước, còn dung dịch lọc từ giai đoạn 1 thì cho vào thiết bị nung nóng, đun sôi 6 và sau đó thực hiện phản ứng este hóa. Hiệu suất tổng cộng của dimethylterephthalat kể cả lượng mất mát đạt khoảng 85 – 90%.

CHƯƠNG 8: TỔNG HỢP CHẤT TẨY RỬA

Giới thiệu

Từ lâu, con người đã biết dùng một số dung dịch tẩy rửa tự tạo lấy, như dùng nước tro để ngâm tẩy dầu mỡ, dùng nước bồ kết để gội đầu và giặt tẩy. Ngày nay, do nhu cầu về chất tẩy rửa rất lớn, mà chất tẩy rửa như xà phòng lại được chế tạo từ xút và các loại dầu thực vật như dầu dừa, dầu mè... Các loại dầu này nên dùng làm thực phẩm cho con người. Do đó, phải tìm các chất tẩy rửa thay thế rẻ tiền hơn, tốt hơn.

Dựa trên cơ sở phân tích trên, người ta thấy rằng có thể dùng những chất hoặc hỗn hợp các chất có tính tẩy và tính hấp phụ để tẩy rửa. Do đó, họ đã dùng các chất hữu cơ có tính hấp phụ và chất tạo bọt, mang đi kiềm hóa thành muối kiềm. Khi phân tán trong nước nó vừa có tính tẩy, vừa có tính hấp phụ, đồng thời cho thêm chất phụ gia để hỗ trợ 2 tính chất trên. Các ankylsunfat, ankansunfonat và arensunfonat là những chất hoạt động bề mặt thông dụng, chúng được tổng hợp từ các quá trình sunfat hóa, sunfo hóa, sunfoclo hóa và sunfooxy hóa.

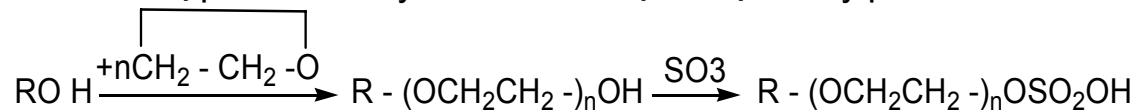
8.1. Tổng hợp chất hoạt động bề mặt dạng ankylsunfat

Các chất HĐBM dạng ankylsunfat có thể chia thành 3 nhóm chính:

Các ankylsunfat bậc nhất được tổng hợp từ rượu bậc nhất mạch thẳng. Những rượu này, có thể là các sản phẩm của quá trình thủy phân axit béo thiên nhiên, (ví dụ rượu laurilic $C_{12}H_{23}OH$, miristilic $C_{14}H_{29}OH$) hoặc được tổng hợp bằng cách hydro hóa các axit béo cao phân tử, thu được trong quá trình oxy hóa parafin hoặc tổng hợp oxo.

Các ankylsunfat bậc hai (còn gọi là typol) được tổng hợp từ H_2SO_4 và olefin mạch thẳng (α – olefin thu được trong quá trình crachking nhiệt parafin hoặc tổng hợp cơ nhôm), hoặc từ rượu bậc hai thu được bằng phương pháp oxy hóa trực tiếp parafin mềm. Các nhóm sunfoeste trong phân tử typol nằm ở nguyên tử cacbon bậc hai bất kỳ, do vậy nguyên liệu để tổng hợp chúng ngoài α – olefin còn có n – olefin với nối đôi nằm giữa mạch thu được bằng cách dehydro hóa parafin mềm.

Este sunfat được tổng hợp bằng sunfat hóa các sản phẩm của quá trình kết hợp 2-3 mol etylenoxit với rượu hoặc ankylphenol:



Các tính chất HĐBM của ankylsunfat phụ thuộc vào cấu tạo và chiều dài nhóm ankyl cũng như vị trí của nhóm sunfat. Các tính chất này sẽ giảm mạnh nếu có quá trình phân nhánh của mạch cacbon. Do vậy, trong tổng hợp các chất HĐBM người ta thường sử dụng các rượu và olefin mạch thẳng. Ngoài ra, còn một nguyên nhân nữa là quá trình phân nhánh mạch cacbon sẽ làm giảm khả năng phân hủy sinh hóa của các chất HĐBM.

Khả năng tẩy rửa mạnh nhất quan sát được ở những ankylsunfat với nhóm sunfoeste cuối mạch (tức là ở cacbon bậc nhất), và tính tẩy rửa sẽ giảm theo sự di chuyển của nhóm này giữa mạch. Ví dụ với penta-dexylsunfat $C_{15}H_{31}OSO_2Ona$, sự ảnh hưởng vị trí sunfoeste đến khả năng tẩy rửa như sau:

Bảng 8.1. Ảnh hưởng vị trí sunfoeste đến khả năng tẩy rửa

Số nguyên tử C với nhóm OSO_2Ona	1	2	4	6	8
Khả năng tẩy rửa (%)	120	100	80	50	30

Khả năng tẩy rửa cao nhất cho những ankylsunfat bậc nhất đạt được khi mạch hydrocacbon chứa 12-16 nguyên tử cacbon, còn đối với ankylsunfat bậc hai giá trị này là 15-18. Trong trường hợp 1-ankylsunfat khả năng tẩy rửa thay đổi như sau:

Bảng 8.2. Khả năng thay đổi tính tẩy rửa của 1-ankylsunfat

Số lượng bộ nguyên tử cacbon	11	13	15	17	19
Khả năng tẩy rửa (%)	20	40	120	140	130

Có thể thấy rằng để tổng hợp các chất tẩy rửa dạng ankylsunfat nên sử dụng các rượu bậc nhất là α – olefin $C_{12} - C_{18}$ mạch thẳng.

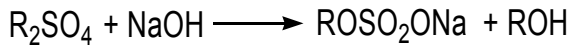
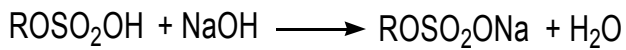
Xét theo các tính năng tẩy rửa thì các ankylsunfat bậc nhất được xem là các chất HĐBM tốt nhất, sau đó là các ankylsunfat bậc hai. Trong công nghiệp các chất tẩy rửa, ankylsunfat được sản xuất dưới dạng hỗn hợp lỏng (hàm lượng chất HĐBM là 20 – 40%) hay dạng bột. Chúng được sử dụng làm bột giặt quần áo, vải, len ...

8.1.1. Sunfat hóa bằng axit sunfuric

Quá trình sunfat hóa rượu và olefin bằng H_2SO_4 , để tổng hợp chất tẩy rửa có nhiều điểm giống nhau. Cả hai phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ thấp ($0 \div 40^{\circ}C$), có khuấy trộn mạnh và giải nhiệt nhanh. Khi thực hiện quy trình gián đoạn, người ta sử dụng thiết bị phản ứng có cánh khuấy và cho từ từ axit vào rượu hoặc olefin. Khi phản ứng xảy ra, hỗn hợp sẽ trở nên sệt, do đó cản trở quá trình khuấy và làm lạnh. Còn nếu thực hiện quy trình sản xuất liên tục thì sử dụng các thiết bị nối tiếp có cánh khuấy.

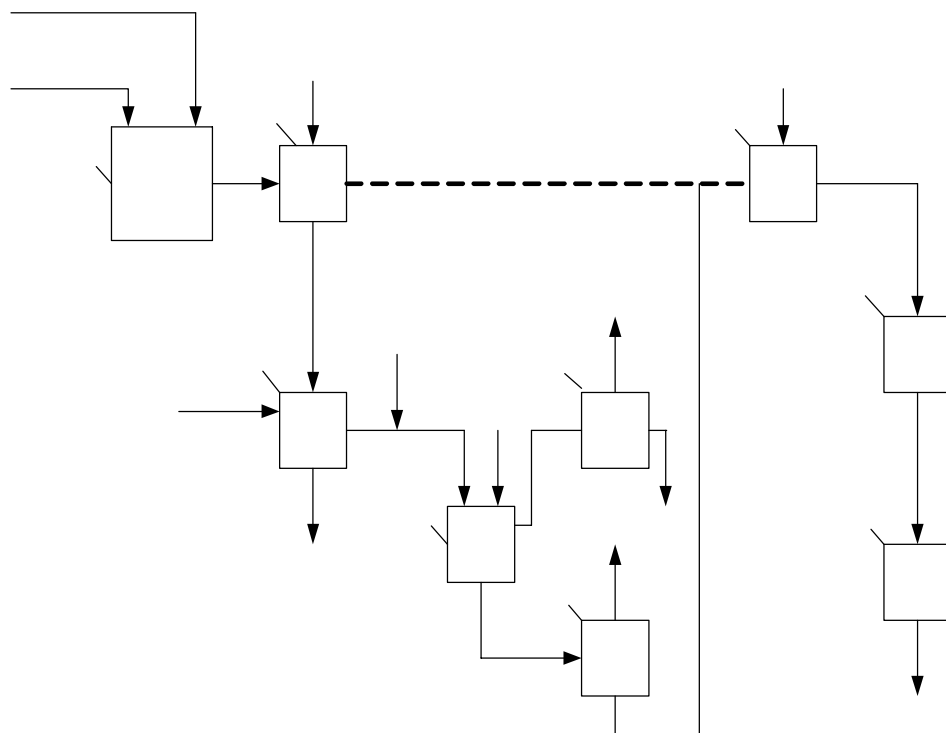
Trong quá trình sunfat hóa rượu, hỗn hợp thu được chủ yếu chứa ankylsunfuric axit, ngoài ra còn có axit và rượu chưa tham gia phản ứng. Còn trong sunfat hóa olefin, ngoài sản phẩm chính còn có olefin chưa tham gia phản ứng, một lượng diankylsunfuric axit, ete và polime. Sơ đồ khối xử lý hỗn hợp này được trình bày trên hình 8.1.

Hỗn hợp được trung hòa bằng kiềm đậm đặc ở khối thứ hai, tại đây nhiệt độ không được phép quá $60^{\circ}C$, và xảy ra các phản ứng sau:



Ngoài ra, lượng axit dư sẽ trở thành sunfatnatri. Người ta phân tách hỗn hợp này ở khối 3 bằng cách dùng rượu (etanol hoặc isopropanol) để trích ly các chất hữu cơ, còn lại là sunfatnatri (nó được tách ra như là chất thải). Sau đó, dung dịch rượu chứa các chất hữu cơ được làm loãng bằng nước và tại khối (4) được trích ly bằng xăng để tách các chất hữu cơ ban đầu chưa tham gia phản ứng, và tách các sản phẩm phụ. Hỗn hợp trích ly sẽ được xử lý trong khối (5) bằng cách chưng cất xăng, phần còn lại sẽ được đưa trở về quá trình sunfat hóa. Còn dung dịch các ankylsunfat trong nước - rượu từ khối (4) được chuyển qua khối (6) để chưng cất rượu, phần dung dịch nước còn lại sẽ đi vào khối (7), tại đây ankylsunfat được trộn hợp với các cấu tử khác nhau như phosphat, soda, cacboxylmetyl xenlulo, chất tẩy... để tạo thành chất tẩy rửa. Sau đó hỗn hợp này sẽ được sấy trong khối (8) và nghiền, đóng gói trong khối (9).

Nếu sản xuất các chất tẩy rửa chất lượng thấp, theo qui trình đơn giản thì có thể không cần các khối 3, 4, 5 và 6. Hỗn hợp sau khi trung hòa, sẽ trực tiếp đi vào công đoạn trộn, hay trước đó có thể tiến hành chưng cất các chất hữu cơ bằng hơi nước. Chất tẩy rửa sản xuất theo qui trình này sẽ chứa nhiều muối sunfatnatri.



Hình 8.1. Sơ đồ các quá trình chính sản xuất CHĐBM dạng ankylsunfat
 1 - Sunfat hóa; 2 - Trung hòa; 3 - Tách sunfatnatri; 4 - Trích ly; 5 - Tái sinh xăng và tách các cấu tử chưa phản ứng; 6 - Tái sinh rượu; 7 - Trộn hợp; 8 - sấy; 9 - nghiền và đóng gói.

Những nhược điểm của qui trình trên có thể kể đến là: tận dụng không hết nguyên liệu ban đầu, thải ra nhiều sunfatnatri, công nghệ tương đối phức tạp khi phải sản xuất chất tẩy rửa chất lượng cao. Do vậy, hiện nay phương pháp này đã được thay thế bằng các công nghệ tiên tiến hơn.

8.1.1. Sunfat hóa rượu bằng axit closunfuric

Tính ưu việt của phương pháp này, là quá trình phản ứng bất thuận nghịch, vận tốc phản ứng cao, cho phép tỷ lệ sử dụng đương lượng của các cấu tử ban đầu và hiệu suất chuyển hóa thành ankylsunfat gần như đạt giá trị lý thuyết. Ngoài ra, gần như không có sản phẩm phụ, duy nhất chỉ có khí HCl sinh ra, nhưng rất dễ thu được lại dưới dạng dung dịch 20 – 30%. Sản phẩm duy nhất của phản ứng này là ankylsunfuric axit, điều này cho phép đơn giản hóa tối đa giai đoạn xử lý sản phẩm, đồng thời có thể tổng hợp chất tẩy rửa thành phẩm có chất lượng cao, không lẫn muối vô cơ. Với những ưu thế trên đây, hiện nay phương pháp sunfat hóa này đang được ứng dụng rộng rãi.

Một trong những đặc điểm của phương pháp sunfat hóa rượu bằng closunfuric axit là quá trình tạo thành khí HCl, đôi khi khó loại hết do hỗn hợp trở nên sệt. Người ta đề nghị nhiều biện pháp loại bỏ HCl như sử dụng dung môi, chân không..., nhưng biện pháp hữu hiệu nhất là tiến hành phản ứng trong thiết bị tạo cho chất lỏng có bề mặt riêng lớn.

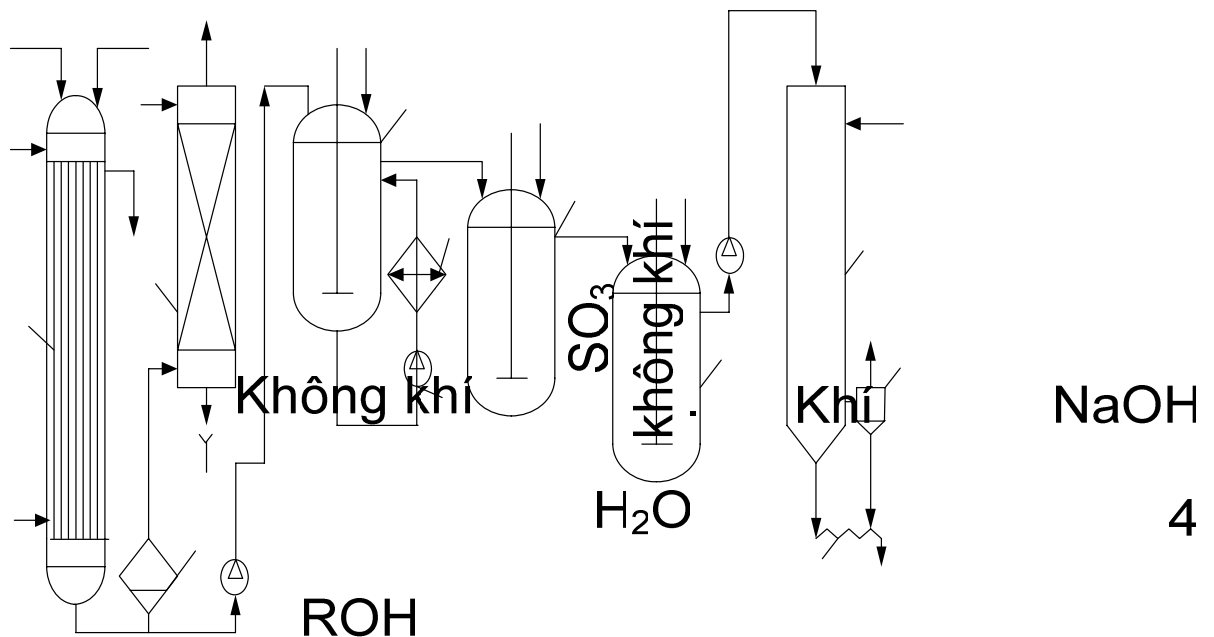
Sơ đồ một loại thiết bị này được trình bày trên hình 5.2.a. Trong thiết bị dạng đĩa này, có lắp hệ thống ống xoắn giải nhiệt và cánh khuấy. Tại tâm đĩa, người ta cho closunfuric axit và rượu vào, tại đây một phần các cấu tử sẽ tác dụng với nhau. Sau đó, người ta cho hỗn hợp chảy qua kẽ hở giữa đĩa với thành nồi phản ứng (thành nồi phản ứng được làm lạnh bằng vỏ áo nước). Như vậy, trên thành nồi phản ứng, quá trình sẽ tiếp tục và kết thúc, đồng thời khí HCl được thoát ra dễ dàng hơn. Hỗn hợp thu được sẽ đi vào bộ phận trung hòa. Như vậy theo phương pháp này chỉ cần sử dụng các khối 1, 2, 7, 8 và 9 trên hình 5.1, đồng thời thêm một khối thu hồi HCl.

8.1.2. Sunfat hóa rượu bằng SO₃

Phương pháp này cũng có nhiều ưu điểm tương tự khi sử dụng closunfuric axit. Ngoài ra, giá thành của SO₃ rẻ hơn so với closunfuric axit, đồng thời không sinh ra khí HCl. Do vậy, có thể nói đây là phương pháp tiên tiến nhất và hiện nay chúng đang thay thế các phương pháp khác trong sản xuất công nghệ.

Các khó khăn chủ yếu khi thực hiện phương pháp sunfat hóa rượu bằng SO₃ là vận tốc phản ứng rất lớn, độ tỏa nhiệt mạnh, dễ dẫn tới hiện tượng nhiệt cục bộ, thúc đẩy các phản ứng phụ và sản phẩm có màu tối. Để hạn chế các khó khăn trên, người ta khắc phục bằng cách làm loãng khí SO₃ bằng không khí đến nồng độ thể tích 4 – 7%. Tại

những nhà máy sản xuất theo phương pháp này với công suất lớn, người ta kết hợp thêm thiết bị oxy hóa SO_2 (khí SO_2 thu được từ các nhà máy luyện kim màu).



Hình 8.2. Sơ đồ công nghệ sản xuất chất tẩy rửa trên cơ sở ankylsunfat.

1 - Thiết bị phản ứng; 2 - Thiết bị lọc; 3 - Thiết bị hấp thụ; 4, 6 - Thiết bị trung hòa; 5 - Thiết bị làm lạnh; 7 - Thiết bị trộn; 8 - Thiết bị sấy phun; 9 - cyclon; 10 - Băng tải; 11 - Bơm.

Sơ đồ công nghệ sản xuất chất tẩy rửa trên cơ sở ankylsunfat được thể hiện trên hình 8.2.

Rượu, không khí và khí SO_3 được đưa liên tục vào thiết bị dạng màng (1). Khí thoát ra từ thiết bị này được tách bởi thiết bị tách (2), sau đó hấp thụ tại thiết bị (3) để làm sạch khỏi khí SO_3 . Ankylsunfuric axit được đưa qua trung hòa tại thiết bị (4), có kèm theo bộ phận làm lạnh (5), tại đây nhiệt độ không để vượt quá 60°C . Tiếp theo tại thiết bị (6), người ta tiến hành trung hòa chính xác, tức là hỗn hợp qua thiết bị này sẽ có $\text{pH} = 7$ (được kiểm tra bằng pH kế). Hỗn hợp sau khi trung hòa sẽ được đưa vào thiết bị trộn (7), ở đây người ta thêm các chất phụ gia như phosphat, soda, chất tẩy, cacboxymetyl xenlulo để tạo thành chất tẩy rửa. Hỗn hợp thu được sẽ bơm vào thiết bị sấy phun (8). Các hạt rắn sẽ thu hồi ở cyclon (9). Bột giặt thành phẩm từ thiết bị (8), (9) được truyền qua công đoạn đóng gói theo băng.

8.2. Tổng hợp chất hoạt động bề mặt dạng ankylarensunfonat

Các chất hoạt động bề mặt này có nhóm ankyl nối với nhân thơm (phần kỵ nước) và phần ưa nước là nhóm sunfonat SO_2ONa . Chúng được chia thành hai loại: Sunfonat dầu mỡ và Sunfonat tổng hợp

8.2.1. Sunfonat dầu mỡ

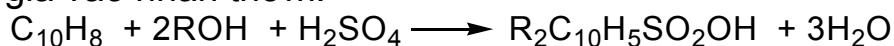
Được tổng hợp bằng sunfo hóa các phân đoạn dầu mỡ có chứa hydrocacbon ankylaromatic.

Các ankylarensunfonat dầu mỡ được điều chế khi xử lý các phân đoạn dầu mỡ khác nhau bằng oelum. Đôi khi chúng được tạo thành ngẫu nhiên khi dearomatic hóa các mỡ bôi trơn bằng oleum. Các hydrocacbon ankylaromatic có trong dầu mỡ rất khác biệt về cấu tạo (chiều dài và số nhóm ankyl, số nhân thơm), do vậy các sunfonat thu nhận từ chúng là một hỗn hợp tương đối phức tạp, phụ thuộc vào khối lượng phân tử trung bình của mỡ ban đầu mà các sunfo axit thu được có thể tan trong nước hoặc trong dầu.

Các sunfonat dầu mỡ có tính hoạt động bề mặt thấp hơn so với các loại tổng hợp nhưng chúng có giá thành rẻ hơn. Chúng có mùi (do các tạp chất trong mỡ) và có màu (đôi khi có màu đen), do vậy chúng được sử dụng một cách hạn chế để làm chất tẩy rửa. Ứng dụng chủ yếu của các sunfonat này là dùng làm các chất tăng độ nhớt cho dầu mỡ, chất nhũ hóa hoặc đông tụ trong công nghiệp dầu mỡ, các tác nhân tạo bọt...

8.2.2. Sunfonat tổng hợp

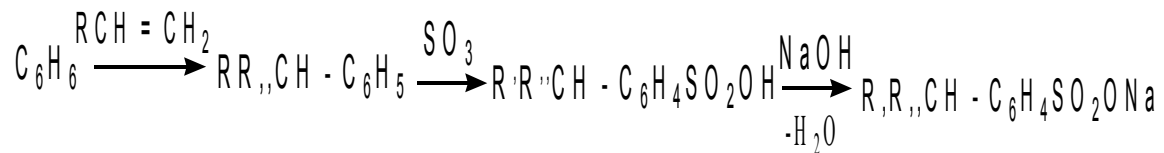
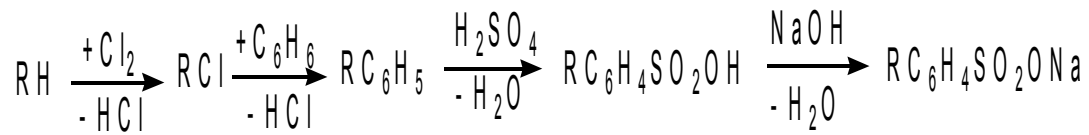
Các ankylarensunfonat tổng hợp (còn gọi là sunfonol) là các chất tẩy rửa chủ yếu (chiếm gần 50% tổng sản lượng các chất tẩy rửa các loại). Sản phẩm nổi tiếng đầu tiên của dạng này là Nekal, được tổng hợp từ naphtalen, xử lý bằng isopropanol (hoặc isobutanol) và axit sunfuric. Axit sunfuric đồng thời thực hiện hai chức năng là xúc tác cho quá trình ankyl hóa và tác nhân sunfo hoá, trong đó sẽ có hai nhóm ankyl tham gia vào nhân thơm:



Do hoạt tính bề mặt của các sản phẩm dạng Nekal tương đối thấp, người ta đã nghiên cứu khả năng tổng hợp các chất HĐBM từ benzen bằng cách ankyl hóa và sunfo hóa nó. Các kết quả cho thấy, các tính chất HĐBM của ankylarensunfonat phụ thuộc rất nhiều vào cấu tạo của nhóm ankyl. Ví dụ, nếu nhóm phenylsunfonat ở vị trí 1 và nhóm ankyl có cấu tạo mạch thẳng thì các tính chất tẩy rửa cực đại đạt được khi nhóm ankyl chứa 11 -14 nguyên tử cacbon. Vị trí của nhóm phenylsunfonat với mạch hydrocacbon thẳng của nhóm ankyl thì các đồng phân 2 và 3 có tính chất tẩy rửa tốt nhất, còn khi nhóm thế chuyển về giữa mạch thì tính tẩy rửa cũng bị giảm.

Từ các số liệu trên nhận thấy, để tổng hợp ankylarensunfonat nên sử dụng ankylbenzen với nhóm ankyl C_{10} - C_{16} , tốt nhất là C_{11} - C_{14} . Do vấn đề phân hủy sinh hóa, các nhóm ankyl càng ít phân nhánh càng tốt, còn việc sử dụng dodexyl benzensunfonat (DBSA) tổng hợp từ tetrame của propylen, đã bị hủy bỏ ở nhiều nước. Hiện nay, nguồn nhóm ankyl chủ yếu được khai thác từ các phân đoạn dầu hôi của dầu parafin hoặc các

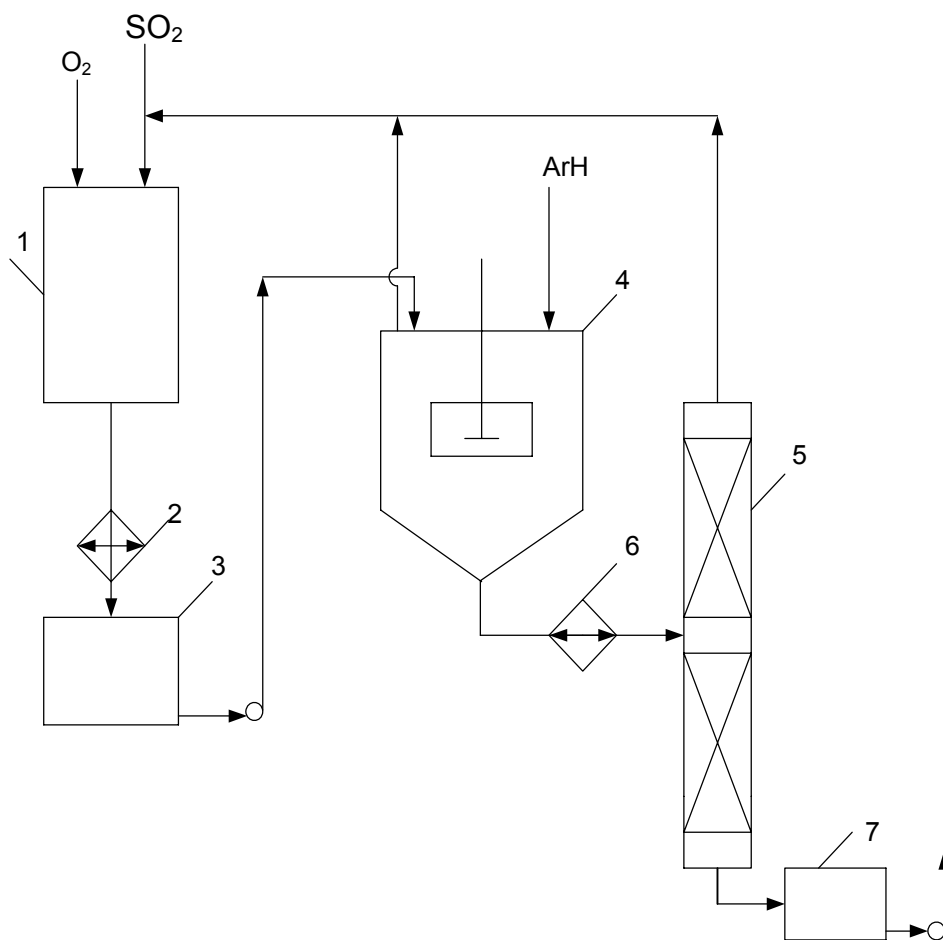
parafin mềm tách ra từ các phân đoạn thu được từ ure hay zeolit; ngoài ra có thể sử dụng *n*-olefin với nối đôi cuối mạch hoặc giữa mạch thu được trong quá trình cracking parafin cứng hay dehydro hóa parafin mềm. Khi sử dụng parafin, toàn bộ quá trình bao gồm: clo hóa, anky hóa benzen, bằng ankyclorua, sunfo hóa và trung hòa. Nếu sử dụng olefin làm nguyên liệu thì quá trình sẽ là anky hóa, sunfo hóa và trung hòa



Sản phẩm thu được là một hỗn hợp các sunfonat chứa các nhóm anky có độ dài khác nhau. Ngoài ra, do quá trình isome hóa dưới ảnh hưởng của $AlCl_3$ sẽ tạo ra các chất trong đó nhóm phenylsunfonat gắn với các nguyên tử cacbon bậc 2 của nhóm anky.

Ankylarensunfonat là những chất tinh thể rắn. Khi nhóm anky có độ phân nhánh thì các chất này tan tốt trong nước. Khi chiều dài nhóm anky tăng, độ phân nhánh ít, sẽ làm giảm khả năng hòa tan trong nước và rượu. Các chất này hầu như không màu không mùi. Chúng được sử dụng để tổng hợp các bột giặt quần áo, vải, len, ...

Sơ đồ công nghệ của phương pháp này không khác biệt nhiều so với quá trình sunfat hóa rượu. Qui trình công nghệ đã đơn giản hóa được thể hiện trên hình 8.3. Tại khối (1), người ta thực hiện quá trình oxy hóa SO_2 thành SO_3 bằng oxy không khí. Sản phẩm thu được sau khi làm lạnh và ngưng tụ ở sinh hàn (2), được chứa trong thùng chứa (3) là dung dịch của SO_3 nồng độ 10 – 15% trong SO_2 lỏng. Dung dịch này cùng với dung dịch hydrocacbon trong SO_2 được đưa vào thiết bị phản ứng (4). Hỗn hợp chất lỏng đi ra khỏi thiết bị (4) còn chứa khoảng 5 – 7% SO_2 . Để tách lượng SO_2 này, người ta tiến hành đun nóng và sau đó cho bốc hơi ở thiết bị bốc hơi (5). Chất lỏng còn lại đi vào thùng chứa (7) và sau đó đưa đi xử lí tiếp tục (trung hòa, trộn, sấy, đóng gói). Phần SO_2 bốc hơi ở thiết bị (5) được đưa trở lại khối (1).



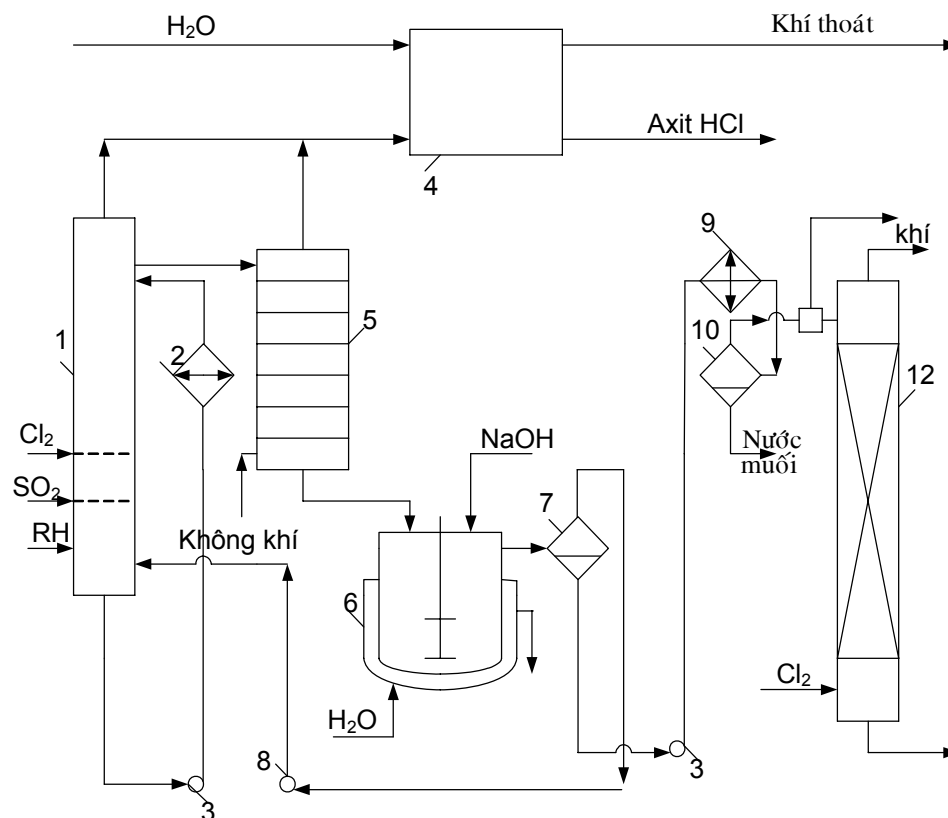
Hình 8.3..Sơ đồ công nghệ của quá trình sunfo hóa
 1 - Khối oxy hóa SO_2 thành SO_3 ; 2 – Sinh hàn; 3, 7 – Thùng chứa;
 4 - Thiết bị phản ứng; 5 - Thiết bị bốc hơi; 6 - Hệ thống gia nhiệt.

Hình 8.4 là sơ đồ công nghệ xuất CHĐBM dạng ankansunfonat bằng phương pháp sunfoclo hóa – quang hóa. Hoạt động của dây chuyền như sau :

Cl₂ nhận được bằng phương pháp bốc hơi clo lỏng, được trộn với SO_2 (lượng SO_2 lấy dư khoảng 5% so với clo) và đưa vào phía dưới của thiết bị phản ứng (1), các chất khí này sẽ sục vào lớp chất lỏng chứa trong thiết bị này. Người ta cũng đưa vào tháp phản ứng (1), lượng parafin mới cùng với parafin thu hồi sau phản ứng. Nhiệt của phản ứng được giải phóng bằng sinh hàn (2), hỗn hợp phản ứng đi qua sinh hàn này bằng hệ thống bơm (3). Khí thải đi ra từ thiết bị (1) bao gồm HCl và SO_2 chưa phản ứng. Các khí này được đưa vào làm sạch ở khối (4).

Hỗn hợp ở thiết bị (1) sẽ chảy từ bên hông qua thiết bị thổi không khí (5). Tại đây, lượng HCl và SO_2 tan trong hỗn hợp sẽ được loại bỏ bởi luồng không khí. Tiếp theo hỗn hợp được trung hòa bằng dung dịch kiềm ở 100°C trong thiết bị (6), để lắng trong thiết bị (7). Lớp ở trên là phần hydrocacbon chưa chuyển hóa và một lượng nhỏ ankylclorua, phần này được đưa hồi lưu lại phản ứng bằng bơm (8). Lớp ở dưới

được làm lạnh trong thiết bị (9) đến 5 – 10⁰C và tách trong thiết bị (10). Phần sản phẩm được tiếp tục xử lí, bằng cách pha loãng với nước đến 20% trong thiết bị trộn (11) và tẩy trắng trong tháp (12). Giai đoạn cuối cùng là cô chân không để thu nhận ankansunfonat dưới dạng dung dịch trong nước với nồng độ 60%.



Hình 8.4. Sơ đồ công nghệ sản xuất CHĐBM dạng ankansunfonat bằng phương pháp sunfoclo hóa – quang hóa.

1 - Tháp phản ứng ; 2, 9 - Sinh hàn ; 3, 8 - Bơm ; 4 - Khối thu khí HCl và làm sạch khí thải ; 5 - Thiết bị thổi không khí ; 6 - Thiết bị trung hòa ; 7, 10 - Thiết bị tách ; 11 - Thiết bị trộn ; 12 - Tháp tẩy trắng.

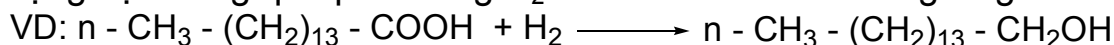
8.3. Phân loại chất hoạt động bề mặt (HĐBM)

8.3.1. Chất hoạt động bề mặt nonionic (NI)

Có khả năng HĐBM không cao. Êm dịu với da, lấy dầu ít. Làm bền bọt, tạo nhũ tốt. Có khả năng phân giải sinh học. Ít chịu ảnh hưởng của nước cứng và pH của môi trường, tuy nhiên có khả năng tạo phức với một số ion kim loại nặng trong nước....

Hiện nay để tổng hợp chúng, phương pháp được dùng phổ biến nhất là quá trình etoxy hóa từ rượu béo với oxyt etylen: Công thức chung: R-O-(CH₂-CH₂-O-)_nH.

Các rượu béo này có nguồn gốc thiên nhiên như dầu thực vật, mỡ động vật thông qua phản ứng H₂ hóa các axit béo tương ứng:



Hoặc bằng con đường từ rượu tổng hợp: bằng cách cho olefin-1

MIC tạo thành cùng với sự nhỏ giọt của DMS ở cùng thời điểm được nạp vào cột nhồi (MIC packing column). Hầu hết dung môi bị bay hơi cùng với MIC được ngưng tụ ở khu vực ngưng tụ dưới áp suất thấp của cột nhồi và hoàn lưu về bồn phản ứng. MIC có độ tinh khiết thấp chứa một phần dung môi được tinh khiết hóa bởi sự cân bằng pha khí đi ngang qua phần trên của cột nhồi.

Khi sự nhỏ giọt của DMS hoàn tất, một lượng nhỏ nguyên liệu thô (DMS, SDC) và MIC hoàn lưu vẫn còn nằm lại trong các bồn phản ứng và cột nhồi.

Trong suốt phản ứng MIC, nhiệt độ đỉnh của cột nhồi được kiểm soát một cách không đổi bởi hệ thống kiểm soát tự động. Sau khi xong giai đoạn nhỏ giọt DMS, giai đoạn tái gia nhiệt được tiến hành bởi sự gia tăng nhiệt độ của bồn phản ứng để tạo phản ứng cho số nguyên liệu chưa phản ứng hết và thu hồi MIC tồn đọng. Điều kiện vận hành sự tái nhiệt tương tự như giai đoạn nhỏ giọt DMS.

Sau 3 giờ và khi không còn MIC chảy vào bồn tiếp nhận MIC, phản ứng hoàn tất.

Sự thu hồi dung môi

Sau khi phản ứng MIC hoàn tất, dung môi chứa sản phẩm phụ và chất xúc tác vẫn còn đọng lại trong bồn phản ứng MIC. Dung môi tồn đọng được thu hồi bởi sự chưng cất áp suất chân không và được sử dụng lại cho mẻ kế tiếp. Để thu hồi dung môi, bồn phản ứng nâng nhiệt độ ở áp suất 200mmHg/chân không tuyệt đối. Dung môi được làm bay hơi, ngưng tụ và chảy vào bồn tiếp nhận dung môi

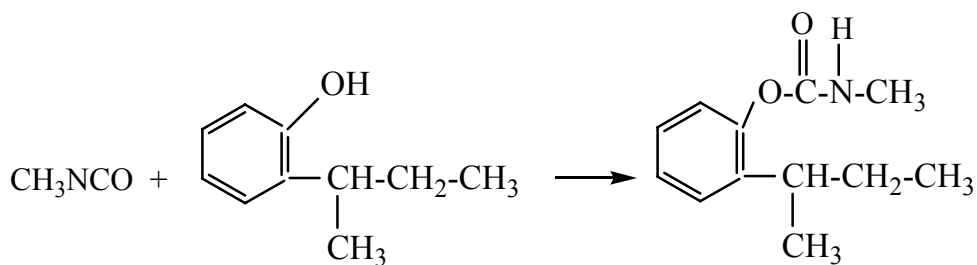
Sau khi thu hồi dung môi, DMS, những sản phẩm phụ và một phần dung môi vẫn còn đọng lại trong bồn phản ứng để hòa tan các chất vô cơ, sau đó dung dịch nước thải được chuyển đến bồn rửa dung môi có cánh khuấy tròn. Nạp thêm nước vào bồn rửa dung môi và khuấy trộn đủ thời gian để chất vô cơ hòa tan một cách hoàn toàn.

Sau khi kết thúc sự khuấy trộn, nước thải được cung ứng đến bồn tách ly dung môi và ở đây phần lớn dung môi được tách khỏi nước thải do sự khác biệt trọng lượng riêng. Dung môi tách ra được chuyển đến bồn chứa dung môi thu hồi, còn nước thải được chuyển đến thiết bị xử lý nước thải.

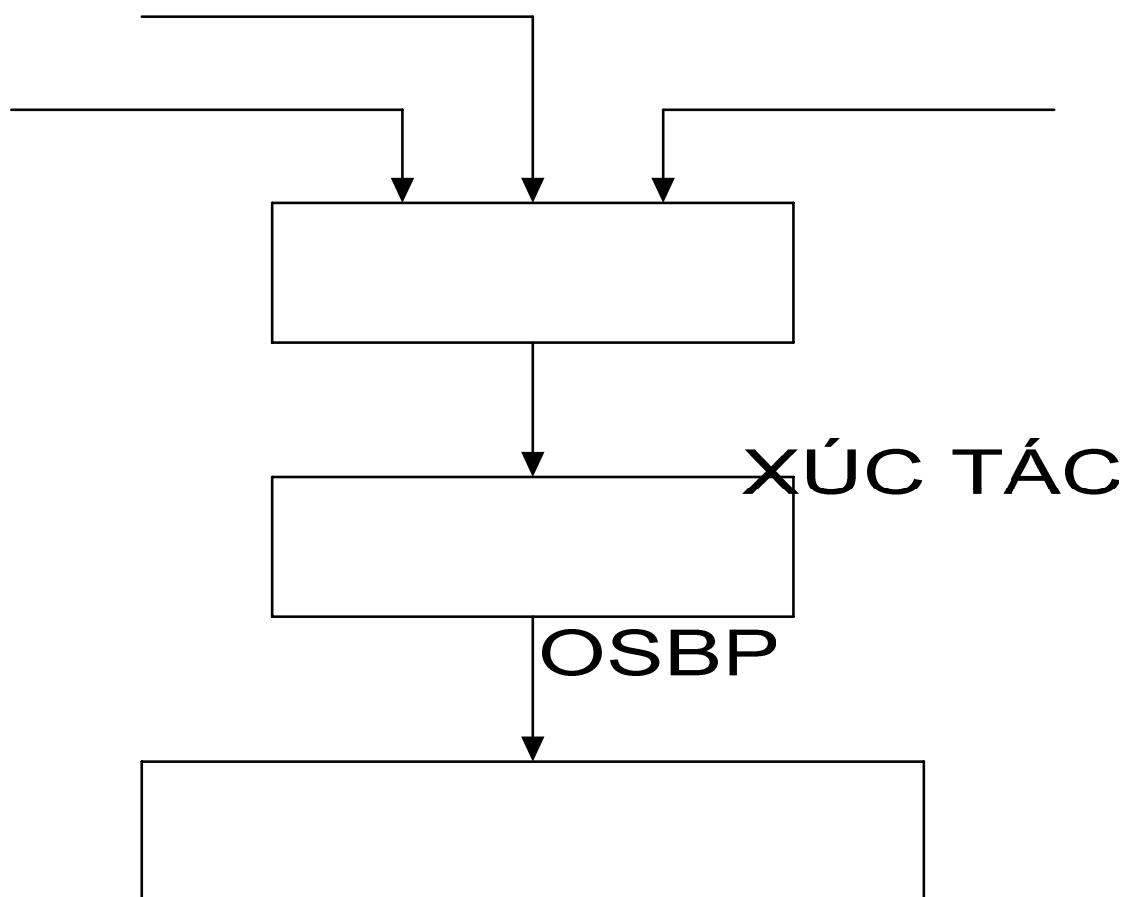
9.2.3. Tổng hợp thuốc trừ sâu butyl phenol metylcyanat (BPMC)

BPMC là một loại thuốc trừ sâu gốc cacbamat, được sử dụng để ngăn chặn sâu đục thân và sâu đục lá. BPMC được tổng hợp từ phản ứng giữa MIC với orto-sec-butyl phenol (OSBP). Tốc độ phản ứng rất nhạy với nhiệt độ.

Phản ứng được mô tả như sau:



Sơ đồ khởi sản xuất BPMC



Mô tả qui trình tổng hợp BPMC

OSBP và chất xúc tác được nạp vào bồn phản ứng cacbamat. Phản ứng khởi đầu bằng sự thêm vào từng giọt MIC. Nhiệt độ phản ứng phải được không chế cẩn thận bằng cách kiểm soát liên tục lượng MIC cho vào. Phát ứng sinh nhiệt vì vậy việc làm lạnh nhờ dòng hồi lưu trong hệ thống ống xoắn và lớp vỏ áo bên ngoài để loại trừ nhiệt phản ứng.

Sau khi kết thúc sự nhỏ giọt MIC, điều kiện phản ứng phải được duy trì không đổi kèm theo sự khuấy trộn liên tục suốt 2 giờ để một số OSBP còn lại phản ứng với MIC ở mức độ tối đa. Khi phản ứng được hoàn tất (dựa trên kết quả phân tích mẫu), hỗn hợp sản phẩm được cung cấp đến thiết bị tinh chế BPMC (BPMC stripper).

Tinh luyện BPMC

Sản phẩm chứa một lượng nhỏ MIC chưa phản ứng và chất xúc tác được đưa đến bộ phận xử lý và MIC cùng chất xúc tác được khử hoàn toàn để BPMC có độ tinh khiết cao.

Không khí nóng và khô (ở 60⁰C) được phun qua thiết bị tinh chế BPMC để loại đi chất chưa phản ứng, BPMC được bơm đưa vào thiết bị tinh chế và tiếp xúc với không khí bốc lên qua cột nhồi của phần trên thiết bị stripper. Không khí và MIC chưa phản ứng tách ra được chuyển qua bộ phận ngưng sương (demister) lắp đặt trong bộ phận tách (separator) của thiết bị stripper.

Khí phế thải chứa không khí và MIC được cung cấp đến tháp lọc khí (gas scrubber) và MIC bị phân hủy do tiếp xúc với dung dịch sodium natrihydroxit (NaOH) có trong tháp lọc và khí được chuyển đến thân ống khói nồi hơi.

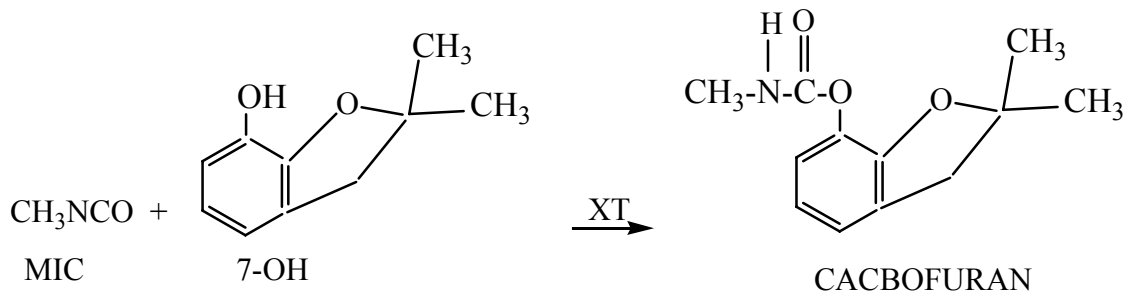
Khi sự phân tích mẫu từ BPMC stripper đạt yêu cầu về những đặc tính sản phẩm, BPMC được đóng kiện thành phẩm.

9.2.4. Tổng hợp thuốc trừ sâu cacbofuran

Cacbofuran là loại thuốc phổ biến sử dụng trừ sâu, mạt, diệt tuyến trùng trong cây cỏ, trong đất. Nó cũng có thể áp dụng cho đất trồng trọt và họ cây có lá. Cacbofuran cho thấy rõ hoạt tính phần còn thừa lại vẫn tốt và phân tán nhanh chóng trong đất. Nó thật lý tưởng để sử dụng thích hợp cho những vụ mùa như lúa, ngô, củ cải, lạc, thuốc lá, bông vải và các loại rau...

Cacbofuran được tổng hợp bằng phản ứng giữa MIC và 7-OH (2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-hydroxy benzofuran).

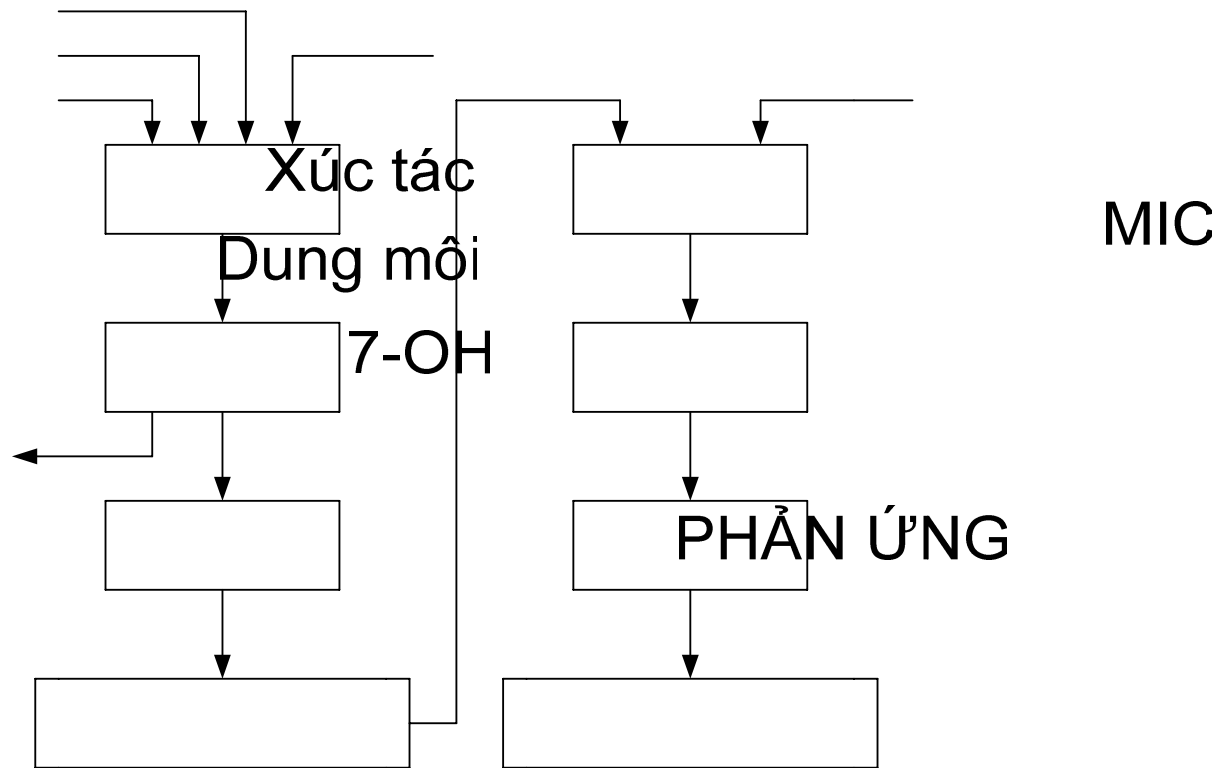
Phản ứng diễn ra như sau:



Sau khi phản ứng tổng hợp cacbofuran hoàn tất, chất phản ứng, hỗn hợp cacbofuran và dung môi được tách ly bởi máy ly tâm.

Bột đã được lọc, được sấy khô trong máy sấy và đóng thùng đạt 97% cacbofuran. Cacbofuran (97%) được trộn với phụ gia và chất độn theo công thức pha chế thích hợp và được nghiền thành bột mịn bằng máy nghiền đạt kích thước <325 mesh.

Sơ đồ khối quá trình tổng hợp cacbofuran



Mô tả tóm tắt qui trình tổng hợp cacbofuran

7-OH, dung môi và chất xúc tác được nạp vào bồn **TÁCH** và nhỏ giọt MIC để bắt đầu phản ứng. Vì tốc độ phản ứng rất nhạy với sự thay đổi nhiệt độ nên tốc độ nhỏ giọt MIC được kiểm soát chặt chẽ và tự động. Nhiệt độ phản ứng được **DUNG MÔI** sự làm lạnh tuần hoàn của hệ thống ống xoắn và lớp vỏ bọc ngoài.

Sau khi hoàn tất việc nhỏ giọt MIC, phải duy trì điều kiện phản ứng không đổi với sự khuấy trộn trong 2 giờ. Khi phản ứng hoàn tất (qua việc phân tích mẫu), sản phẩm phản ứng được bơm vào bồn ổn định và được làm lạnh bằng phương pháp tuần hoàn với ethylene glycol để kết tinh cacbofuran trong dung môi.

Sự ly tâm và thu hồi dung môi

Huyền phù cacbofuran trong bồn kết tinh được cung cấp vào máy ly tâm theo nguyên tắc trọng lượng một cách định kỳ. Hoạt động ly tâm được thực hiện dưới sự kiểm soát tuần hoàn từng mẻ một.

Sau khi lọc, váng lọc cacbofuran được cào bằng dao trong máy ly tâm và được xả xuống máy sấy. Phần dung môi lọc đi ngay qua vải lọc và được dẫn vào bồn chứa dung môi thu hồi và được đưa vào chu trình kế tiếp. Sau vài chu kỳ nó được tinh chế phân tách chất **SẤY** phản ứng cacbamat bằng cách gia nhiệt đến nhiệt độ thích ứng **ĐỒNG GỒI SẢN PHẨM** 97%.

Dung môi đã tinh chế được chuyển vào bồn chứa dung môi mới và phần còn lại dưới đáy bồn chưng cất dung môi được đưa vào thùng

chứa để xử lý dưới dạng phế thải.

Quá trình sấy

Bột cacbofuran được lọc bởi máy ly tâm chứa một lượng nhỏ dung môi. Trong khi cánh khuấy của máy sấy quay đều, một lượng nhỏ dung môi bị bay hơi và được ngưng tụ lại bởi bộ gom tụ dung môi (solvent trap), còn váng cacbofuran được trộn đồng nhất.

Sau 2 giờ sấy khô, cacbofuran có độ tinh khiết cao (97%) được đóng thùng để sản xuất cacbonfuran 75%.

Sự định dạng cacbofuran

Căn cứ vào sự phân tích độ tinh khiết của cacbofuran công nghiệp, cacbonfuran được cân chính xác theo công thức pha chế thích hợp và trộn với một lượng đúng của chất phụ gia và chất độn. Cacbofuran đã cân đúng và chất phụ gia được đưa vào ngăn cấp liệu và hỗn hợp được trộn đều trong máy trộn thứ nhất (sơ cấp)

Hỗn hợp đồng nhất được cung cấp đến máy nghiền từ bộ phận cấp liệu kiểu vít xoắn, bột được nghiền mịn bởi áp lực khí nén cao. Trong quá trình nghiền, hỗn hợp được truyền tải đi và tập trung ở trong cyclon và thiết bị lọc kiểu túi (bag filter). Bột sản phẩm mịn được chuyển đến và trộn lại trong máy trộn thứ 2 (thứ cấp).

Sản phẩm hoàn tất được đóng vào thùng

Cacbofuran có tính độc hại cao, vì thế những công cụ sản xuất cacbofuran phải đảm bảo không thoát bụi ra ngoài.

9.3. Ứng dụng của thuốc trừ sâu

Thuốc trừ sâu (insecticide) dùng để trừ côn trùng gây hại. Một số loại thuốc trừ sâu còn có hiệu lực trừ nhện hại cây trồng. Tác động của thuốc trừ sâu đối với côn trùng gần giống như đối với nhện hại.

9.3.1. Tác động của thuốc trừ sâu

Xâm nhập của thuốc trừ sâu vào cơ thể côn trùng

Thuốc trừ sâu có đặc tính thẩm thấu qua vỏ cơ thể côn trùng gọi là thuốc trừ sâu tiếp xúc (contactinsecticide). Các loại thuốc trừ sâu tiếp xúc có khả năng hòa tan trong lipid và lipoprotein, và độ hòa tan này càng cao hiệu lực tiếp xúc của thuốc càng mạnh. Lớp biểu bì trên vỏ của cơ thể côn trùng (epicuticula) chứa lipid và những chất giống colestecin, là những chất hòa tan được nhiều hợp chất thuốc trừ sâu hữu cơ. Song thuốc không qua được lớp biểu bì ngoài, (exocuticula) do vỏ cứng (protein đã thuộc da) và cũng rất khó qua lớp biểu bì trong (endocuticula) mà thành phần chủ yếu là kitin. Song hai lớp biểu bì này không bao giờ phủ toàn bộ cơ thể côn trùng, mà có chỗ là những đoạn da mềm như các đoạn khớp đầu, ngực, bàn chân, chân lông, râu, cơ quan cảm giác. Thuốc xâm nhập qua chỗ da mềm này và qua các tuyến tiết dịch vào lớp hạ bì và màng đáy (hypodermis), rồi từ đó vào tế bào

thần kinh, tế bào máu và được truyền đi khắp cơ thể thông qua hệ tuần hoàn. Các chế phẩm chứa dung môi hữu cơ thấm thấu qua lớp biểu bì mạnh hơn các dạng chế phẩm không chứa dung môi hữu cơ. Dung môi hữu cơ trong chế phẩm có khả năng hòa tan chất béo, thấm ướt nhanh qua lớp biểu bì trên, hoạt chất trong chế phẩm lại ở dạng hòa tan nên dễ thấm thấu qua vật cản hơn. Do vậy, thuốc trừ sâu tiếp xúc ở dạng sữa hoặc dung dịch hiệu lực trừ sâu mạnh hơn ở dạng khác.

Thuốc xâm nhập qua đường tiêu hóa

Loại thuốc trừ sâu tác động qua đường tiêu hóa gọi là thuốc vị độc (stomach insecticide). Qua miệng vào đường ruột cùng với thức ăn, thuốc được hấp thụ chủ yếu ở đoạn ruột giữa qua bao ruột peritrophit, rồi khuếch tán qua lớp biểu bì ruột vào tế bào thần kinh, máu và được truyền đi khắp cơ thể. Một lượng nhỏ thuốc cũng có thể thấm thấu qua thành ruột trước vào thành ruột sau và được giữ lại ở đó, nhất là ở vùng tế bào tuyến rectum của ruột sau. Quá trình đồng hóa và bài tiết thức ăn tiến triển càng chậm, chất độc lưu lại trong ruột lâu, lượng chất độc xâm nhập vào cơ thể càng lớn. Tuy nhiên một phần chất độc bị phân giải do tác động của men tiêu hóa và độ pH của dịch ruột.

Thuốc xâm nhập qua đường hô hấp

Những loại thuốc ngoài tác động qua đường tiếp xúc, vị độc còn gây hiệu lực qua đường hô hấp, do một phần thuốc biến thành thể khí gọi là thuốc có tác dụng xông hơi (fumigant action). Chất độc xâm nhập qua lỗ thở cơ thể côn trùng và từ đó qua hệ thống khí quản và vi khí quản vào tổ chức tế bào, thông qua quá trình thông hơi (chủ yếu ở khí quản) và khuếch tán (ở vi khí quản). Thuốc xâm nhập qua đường hô hấp gây độc nhanh và mạnh hơn so với xâm nhập qua đường ruột và qua vỏ cơ thể côn trùng, bởi thuốc tác động ngay tới tế bào thần kinh. Cường độ hô hấp côn trùng càng mạnh thuốc càng xâm nhập nhanh.

9.3.2. Quá trình gây độc của thuốc trừ sâu

Hoạt động sống của côn trùng rất tinh vi, phức tạp và được tạo nên bởi quá trình trao đổi chất và năng lượng với sự điều khiển của hệ thần kinh. Hệ thần kinh điều hòa mọi hoạt động của cơ thể, là cầu nối cơ quan cảm giác với cơ quan khác trong cơ thể, cấu thành nên quá trình hoạt động nhịp nhàng trong hệ thống sống. Một trong chuỗi hoạt động sống này bị tác động bởi chất độc, thể cân bằng trong hệ bị phá vỡ, hoạt động sống bị ngừng trệ và cơ thể côn trùng bị tử vong.

Quá trình gây độc của thuốc lân hữu cơ và cacbamat

Các chất độc lân hữu cơ và cacbamat ức chế hoạt tính men colinettecazo (CHE) làm cho quá trình dẫn truyền kích thích thần kinh bị tê liệt. Sự ức chế này của lân hữu cơ gọi là photphoril hóa và của cacbamat gọi là cacbamil hóa men CHE. Quá trình dẫn truyền kích thích thần kinh, liên quan chặt chẽ tới việc giải phóng ra đầu mút dây thần

kinh chất dẫn truyền kích thích thần kinh là axetylcolin (còn gọi là chất môi giới hoặc chất trung gian). Axetylcolin làm nhiệm vụ dẫn truyền xung qua khe xinap của tế bào thần kinh, rồi lại được thủy phân thành colin và axetat. Axetylcolin là este của axit axetic và colin, sinh tổng hợp nhờ men colinettecazo. Trong tế bào não, Axetylcolin được thủy phân nhờ men colinettecazo đặc hiệu gọi là Axetylcolinettecazo. Men này rất nhạy cảm đối với sự ức chế của thuốc lân hữu cơ và cacbamat. Các ettecazo khác trong tế bào não cũng thủy phân axetylcolin nhưng chậm hơn và gọi là pseudocolinettecazo. Tương quan cân bằng sinh tổng hợp axetylcolin (và quá trình giải phóng ra nó từ các liên kết protit) với quá trình thủy phân axetylcolin bằng men colinettecazo, có ý nghĩa lớn đối với sự dẫn kích thích thần kinh. Khi men CHE bị ức chế, thế cân bằng dẫn truyền kích thích thần kinh bị phá vỡ và bị tê liệt hoàn toàn. Mặt khác axetylcolin không được thủy phân nên tích lũy lại với lượng lớn, gây hiện tượng quá kích thích thần kinh làm cho dây thần kinh tổn thương và đứt đoạn. Song photphoril hóa và cacbamat hóa men CHE là quá trình thuận nghịch. Men CHE không bị phá hủy và thay đổi hoạt tính sinh học khi được giải phóng ra khỏi chất ức chế lân hữu cơ và cacbamat. Côn trùng trúng độc lân hữu cơ, ngoài biểu hiện tê liệt thần kinh còn bị rối loạn trao đổi nước như ứ đọng dịch trong xoang phù tạng và xuất huyết qua miệng. Qua đó trọng lượng cơ thể bị giảm tới 1/3. thuốc lân hữu cơ có các kiểu cấu trúc photphat (1), photpho-amidat (2), photphonat(3), photphorothionat(4), photphorothiolat(5), hotphorothiolothionat (6), photphonothionat (7), photphonothiolothionat (8).

Kiểu cấu trúc P=S có ái lực liên kết men CHE yếu hơn P=O. Trong cơ thể côn trùng và động vật nóng cấu trúc P=S được chuyển thành cấu trúc P=O dưới tác dụng của men oxy hóa khử (men hệ xitocrom và men nhóm -SH)

Do vậy thuốc lân hữu cơ có cấu trúc photphat (TEPP, DDVP, phosphamidon, EPN, dibrom. Phosdrin,...) hiệu lực khởi điểm cao hơn kiểu cấu trúc thiono và thiolo (malathion, dimethoat, gusathion, diazinon,...)

2.2.1 Quá trình gây độc của thuốc dimetylaminopropandithiol (DAPD):

Các hợp chất dimetyl amino propan dithiol như cartap, bensultap là những hợp chất đồng đẳng (analogue) hoặc tiền chất trừ dịch hại (propesticide) của hợp chất độc nereistoxin tự nhiên. DAPD không ức chế men CHE nhưng lại ức chế hoạt tính của thụ quan (receptor) màng sau xinap tế bào thần kinh trung ương, làm tê liệt quá trình dẫn truyền kích thích thần kinh, cơ chế tác động này giống cơ chế gây độc Nicotin.

Quá trình gây độc của thuốc clo hữu cơ, pyrethroit và

oxihydrocacbon (như trebon)

Là những chất độc đối với tế bào thần kinh. Tế bào thần kinh chỉ huy hoạt động sống của cơ thể, thông qua phản xạ và được dẫn truyền dưới hình thức xung điện qua quá trình phát sinh liên tục điện thế hoạt động, trong đó điện thế trước là nguyên nhân cho điện thế sau và điện thế đầu sinh ra do tác nhân kích thích. Người ta cho rằng, quá trình chuyển vận ion K^+ và Na^+ qua màng là nguyên nhân của sự phát sinh điện thế hoạt động để dẫn truyền hoạt động xung. Thuốc trebon (ethofenprox), DDT, DMDT, perthane, dicofol, TDE, chloropropylat,... làm tê liệt dẫn truyền xung trên sợi trục tế bào thần kinh (axon), chủ yếu là ở hệ thần kinh ngoại biên, thông qua phản ứng liên kết với màng sợi trục mà những chất tham gia phản ứng là thành phần protein, lipid và men của màng. Sự liên kết phức tạp phát triển nhanh ở nhiệt độ thấp (dưới $25^{\circ}C$). Ở nhiệt độ cao, (trên $25^{\circ}C$) quá trình này xảy ra chậm hoặc không xảy ra. Theo narahashi (1971) hậu quả của phản ứng liên kết thuốc với thành phần chất của màng đã cản trở việc vận chuyển ion và ức chế hấp thụ ion Na^+ , K^+ của màng, gây nên hiện tượng mất phân cực kéo dài và không hình thành được điện thế hoạt động của màng sợi trục. DDT và các hợp chất clo hữu cơ còn ức chế hoạt tính men đặc hiệu atpazo và một số men khác nhưng không ức chế men CHE. Côn trùng trúng độc trebon, DDT và các hợp chất tương tự DDT, thể hiện trạng thái nhiễm độc thần kinh vận động và cảm giác như run rẩy, co giật, tê liệt các chi và tử vong. Thuốc HCH gây độc tế bào thần kinh và tế bào hầu hết cơ quan nội quan, qua ức chế phân chia nhân tế bào ở trung kì, dẫn đến hiện tượng đa bội thể, tức là xuất hiện tế bào nhiều nhân không đồng nhất. Côn trùng bị nhiễm độc HCH lúc đầu bị kích động vận động, về sau co giật, liệt chi, cánh bị duỗi thẳng ngang. Các hợp chất pyrethroit có thể gây hiện tượng mất cực và qua đó ức chế hình thành điện thế hoạt động của tế bào thần kinh hoặc ức chế hấp thụ ion Na^+ và K^+ của màng tế bào, ức chế truyền xung từ thần kinh ngoại biên tới thần kinh trung ương.

Các hợp chất ức chế trao đổi chất và trao đổi năng lượng

Trao đổi chất và trao đổi chuyển hóa năng lượng trong cơ thể sống có liên quan với nhau. Không có trao đổi chuyển hóa năng lượng thì không có trao đổi chất, vì hoạt động sống của hệ thống sống đòi hỏi có quá trình tiêu hao năng lượng, và được lấy từ các hợp chất hữu cơ dưới dạng thức ăn thông qua chuỗi hô hấp mô. Đó là quá trình oxy hóa sinh học diễn ra dưới nhiều bước với sự tham gia của các men. Các hợp chất asen, rotenon và xianua (HCN), gây tác động đến sự hô hấp mô qua ức chế hoạt tính men hô hấp như: men hydrogenazo (xúc tác tách và vận chuyển nguyên tử hydro từ cơ chất đến ubiquinon), men xitocrom b, c_1 , c và men oxidaza (xúc tác vận chuyển điện tử đến oxy,

hoạt hóa oxy phân tử). Asen ức chế hoạt tính men piruvat dehydrogenazo và men α -xetoglutarat dehydrogenazo, làm tích lũy axit xetonic, do đó ngăn cản quá trình oxi hóa khử piruvat để hình thành axetyl-CoA là nguyên liệu của chu trình Krebs.

Các hợp chất ức chế sinh trưởng và phát triển côn trùng (IGR):

Cơ thể côn trùng có hai nhóm hooc môn ecdizon (hooc môn lột xác) và juvenil (hooc môn trẻ) điều hòa sinh trưởng, phát dục và biến thái của côn trùng. Ecdizon được tổng hợp ở các tuyến nội tiết, dưới tác động của hoocmôn não và có ở tất cả các pha phát triển, và trước khi côn trùng lột xác hàm lượng ecdizon trong huyết tương tăng, nhưng lại giảm khi lớp vỏ xuất hiện dấu hiệu lột xác. Juvenil chỉ xuất hiện ở giai đoạn ấu trùng và biến mất ở giai đoạn nhộng và trưởng thành. Juvenil bị ức chế hoạt tính hoặc ngay cả nồng độ juvenil quá cao trong huyết tương, đều làm cho trứng phát triển không bình thường (không nở được hoặc ấu trùng bị chết sau khi nở), ấu trùng không hóa nhộng,.... một số các hợp chất ức chế sinh trưởng và phát triển côn trùng là những hooc môn ecdizon và juvenil nhân tạo, khi được sâu hấp thụ vào cơ thể sẽ làm tăng hàm lượng trong huyết tương gây mất cân bằng sinh I do đó phá vỡ quá trình biến thái của côn trùng.

Một số hợp chất khác ức chế trực tiếp tổng hợp kitin, do đó phá vỡ quá trình lột xác của côn trùng.

Côn trùng có vỏ rất chắc và thể tích lại không thay đổi sau khi đã hình thành nên chúng, phải thay vỏ mới qua mỗi lần phát triển gọi là lột xác. Vì hợp chất kitin (poli-axetyl-glicoamin) là thành phần quan trọng của vỏ cơ thể nên quá trình tổng hợp kitin quyết định tới việc lột xác của côn trùng. Không có quá trình tổng hợp kitin thì sự lột xác không thể xảy ra, và do đó quá trình phát triển cơ thể ấu trùng bị ngừng trệ. Xúc tác cho sự tổng hợp kitin là men kitin-UDPN-axetyl gluco aminyl transferazo (kitin-UDPN-axetyl):UDPN-axetyl-glicoamikitin.

Hợp chất ức chế sinh trưởng và phát triển côn trùng nêu trên, ức chế sinh tổng hợp kitin bằng cách liên kết với men kitin-UDPN-axetyl, làm mất hoạt tính của men này; kích thích hoạt động men phenoloxidazo và kitinazo, đưa đến sự ngăn cản hình thành lớp cuticula mới; ức chế hoạt tính men chuyển hóa chất ecdizon, gây tích tụ chất ecdizon, có tác dụng kích thích quá trình hoạt động men kitinazo, làm cho kitin không tích tụ được. Người ta còn cho rằng, hợp chất điều khiển sinh trưởng côn trùng, ức chế sinh tổng hợp ADN trong tế bào mô non của lớp biểu bì mô ở phần bụng, cũng làm cho ấu trùng không lột xác được.

9.4. Phân loại thuốc trừ sâu

9.4.1. Thuốc trừ sâu chứa clo

Đa số hầu hết hợp chất trừ sâu clo hữu cơ bền vững trong môi trường sống nên đã bị cấm sử dụng ở nhiều nơi trên thế giới.

Camphechlor

(toxaphen, Clotecpen, polychlorcamphen) là hỗn hợp camphen clo hóa chứa 67 – 69% clo, tác dụng qua đường ruột, trừ được nhiều loại sâu miệng nhai hại thực vật, thuộc nhóm độc I, LD₅₀ per os: 80 – 90mg/kg, LD₅₀ dermal: 780 – 1.075mg/kg, rất độc đối với cá.

DDT (gesarol, neocid)

Diclodiphenyl tricloetan, tác dụng tiếp xúc và vị độc, thuộc nhóm độc II, LD₅₀ per os: 113 – 118mg/kg, LD₅₀ dermal: 2.510mg/kg.

3.1.1. Lindan (gama-BHC, gama-HCH, gama-666)

Gama – 1,2,3,4,5,6 – hexacocyclohexan, tác dụng vị độc, xông hơi, tiếp xúc, trừ được nhiều loại sâu hại thực vật, thuộc nhóm độc II, LD₅₀ per os: 88 – 125mg/kg, LD₅₀ dermal: 1000mg/kg; ADI 24 giờ: 0,01 mg/kg; MRK: 0,01 – 10 mg/kg (táo, nho, rau lá củ, dầu mỡ thực vật 0,5mg/kg, sữa và sản phẩm chế biến từ sữa 0,01 mg/kg; khoai tây 0,05, thịt 0,1, ngũ cốc 0,2, các nông sản khác 1,0 – 10 mg/kg); PHI: 7 – 15 ngày (châu Âu), 21 – 30 ngày (Mỹ, Úc), thuốc độc với ong và cá.

Methoxychlor (metox, DMDT)

1,1,1-triclo-2,2-bis (4-methoxiphenyl) etan, tác dụng tiếp xúc, vị độc, trừ nhiều loại sâu hại thực vật và côn trùng y tế, thú y, ít bền vững hơn trong môi trường sống, thuộc nhóm độc IV, LD₅₀ per os: 6.000mg/kg.

Perthane

1,1 – diclo – 2,2 – bis (4 - etyl – phenyl) etan, tác dụng tiếp xúc, trừ nhiều loại sâu miệng nhai và chích hút. Thuộc nhóm độc IV, LD₅₀ per os: 8170 mg/kg.

Hợp chất nhóm cloxiclođien

Clodane (chlordan): thuốc tác động qua đường ruột, tiếp xúc và xông hơi: rất bền vững trong môi trường sống, dùng chủ yếu trừ mối, LD₅₀ per os: 457 - 590 mg/kg, LD₅₀ dermal: 200 - 2000 mg/kg, ADI: 0,001 mg/kg, thuốc có kích thích tế bào ung thư.

Heptaclo (heptachlor): thuốc có tác dụng vị độc, tiếp xúc và xông hơi, dùng trừ kiến, mối, mọt. Ngày nay, ít được dùng cho cây trồng. LD₅₀ per os: 147 - 220 mg/kg, LD₅₀ dermal: 2000 mg/kg, ADI: 0,0005 mg/kg.

Aldrin tác dụng qua đường ruột, tiếp xúc và xông hơi, ngày nay chủ yếu dùng để trừ mối. Trong môi trường sống, aldrin chuyển hóa thành dieldrin. LD₅₀ per os: 38 - 67 mg/kg (ruột), 50-80mg/kg (thỏ), LD₅₀ dermal: 98 mg/kg, ADI: 0,0001 mg/kg. (aldrin + dieldrin).

Endrin tác dụng tiếp xúc, vị độc hiệu lực kéo dài, LD₅₀ per os: 10 - 12 mg/kg, LD₅₀ dermal: 60 - 120 mg/kg.

9.4.2. Thuốc lân hữu cơ

Thuộc nhóm thuốc trừ sâu lân hữu cơ có nhiều hợp chất, trong đó có hợp chất rất độc. Xét trong thực tế ở nước ta, ít có khả năng áp dụng nên chúng tôi không đề cập tới những hợp chất lân hữu cơ có độ độc

cấp tính quá cao (thuộc nhóm độc I) và những hợp chất đã bị cấm sử dụng ở Việt Nam.

Chlorpyrifos

Tên gọi khác: lorsban, dursban, *sanpyriphos*...

Tên hóa học: *O,O-diethyl-O - 3,5,6 - triclo - 2 - pyridyphotphorothioat*.

Công thức hóa học: $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$

Phân tử lượng: 350.62

Đặc tính: dạng tinh thể không màu, tan rất ít trong nước, tan tốt trong benzen, axeton, xilen, thuộc nhóm độc II, LD₅₀ per os: 135 - 163 mg/kg, LD₅₀ dermal: 2000 mg/kg. ADI: 0,01mg/kg, MRT: cam, chanh 0.3 mg/kg, hoa quả khác 0,2 mg/kg, rau 0,05 mg/kg, PHI: 14 - 21 ngày, thuốc độc đối với cá và ong mật.

Sử dụng: chlorpyrifos có tác dụng tiếp xúc, vị độc và xông hơi. Thuốc trừ được nhiều loại sâu miệng nhai và chích hút hại lúa, rau, màu cây công nghiệp, cây ăn quả, hoa và cây cảnh, trừ côn trùng y tế và thú y, liều sử dụng từ 500 -1000g a.i/ha. Chlorpyrifos được gia công thành các dạng sữa (20 - 48%), bột thấm nước (25%). Chlorpyrifos còn được chế biến hỗn hợp (hoặc dùng hỗn hợp) với cypermethrin, dimethoat, diflubenzuron,....

Chlorpyrifos - methyl

Tên gọi khác: reldan, pyriban - M...

Tên hóa học: *O,O-Dimetyl-O -3,5,6 - triclo - 2- pyridylphotphorothioat*.

Công thức hóa học: $C_7H_7Cl_3NO_3PS$

Phân tử lượng: 322,5.

Đặc tính: thuốc dạng tinh thể, tan ít trong nước, tan tốt trong axeton, metylic, hexan: thuộc nhóm độc III. LD₅₀ per os: >3000 mg/kg, LD₅₀ dermal: 2000 - 3700 mg/kg. ADI: 0,01mg/kg, MRL: ngũ cốc 5,0mg/kg, hoa, quả, cà chua 0.5mg/kg, chè, gạo và các nông sản khác 0,1 mg/kg, PHI: (xem chlorpyrifos). Thuốc rất độc đối với cá và ong mật.

Sử dụng: chlorpyrifos - methyl tác dụng vị độc, tiếp xúc và xông hơi. Thuốc được dùng trừ nhiều loại sâu hại lúa, rau, màu, cây ăn quả, cây công nghiệp, hoa, cây cảnh, côn trùng y tế, thú y, phun xử lý sâu, mọt, nhện hại. Thuốc được gia công thành dạng sữa 50%, dạng ohun bột 2%, dạng phun mù, liều sử dụng từ 500 - 1000g a.i/ha. Chlorpyrifos - methyl thường được dùng hỗn hợp với cypermethrin, fenobucarb, permethrin.

Diazinon

Tên gọi khác: basudin, kayazinon, dianon, diazol...

Tên hóa học: *O,O-diethyl-O,2-iso-propyl-6-metyl-pyrimidin-4-yl-photphorothioat*.

Công thức hóa học: $C_{12}H_{21}N_2O_3PS$

Phân tử lượng: 304,3

Đặc tính: Dạng dung dịch, không màu, tan trong axeton, benzen, xyclohexan, toluen, xylen, tan ít trong nước, không ăn mòn kim loại; thuộc nhóm độc II và III (dạng chế phẩm), LD_{50} per os: 300-400mg/kg, LD_{50} dermal: 2.150mg/kg. ADI: 0,002mg/kg, MRL: ngũ cốc 0,1, rau quả 0,5–0,7, thịt 0,7mg/kg (FAO). Một số nước quy định MRL 0,3 đối với rau, quả và 0,05 mg/kg đối với các sản phẩm khác; PHI: cây ăn quả, rau 14 – 20 ngày, củ cải 42 ngày, cà rốt 60 ngày. Thuốc độc đối với cá và ong mật.

Sử dụng: Diazinon có tác dụng tiếp xúc, vị độc, xông hơi và thấm sâu, diazinon trừ được nhiều loại sâu miệng nhai và chích hút hại rau, màu, cây ăn quả, cây công nghiệp; lượng dùng từ 500-1000g a.i/ha. Diazinon được gia công thành các dạng hạt chứa 5 và 10% diazinon dùng 10-20kg/ha trừ sâu đục thân lúa, hại thân đậu đỗ, hành, trừ sâu ăn lúa. Có các chế phẩm dạng sữa 40%, 50%, 60%. Loại sữa 50% dùng 1-2 lít/ha, trừ sâu ăn lá, sâu chích hút lá lúa, rau, đậu đỗ dùng 1 lít/ha, trừ sâu đục thân lúa 1,5lít/ha. Ở nồng độ 0,1-0,2% diazinon sữa 50% dùng để phun cho cây ăn quả, chè, bông, mía trừ rệp, nhện đỏ, rầy xanh. Diazinon sữa và bột còn được dùng trừ bọ chét, rệp, mạt và một số loài côn trùng y tế và thú y.

Dimethoate

Tên gọi khác: Bi 58, Rogor, Roxion, Bitox...

Tên hóa học: 0,0-dimetyl-S-metyl-cacbomoyl-metylphosphorodithioat.

Công thức hóa học: $C_5H_{12}NO_3PS_2$

Phân tử lượng: 229,2

Đặc tính: thuốc kỹ thuật (96-98%) dạng tinh thể màu trắng ngà, tan ít trong nước (25g/lít), tan trong rượu (300g/kg), benzen, Clorofom, toluen; tương đối bền ở độ pH từ 2-7, thủy phân nhanh trong môi trường kiềm, ăn mòn sắt; thuộc nhóm độc II. LD_{50} per os: 250-680mg/kg, LD_{50} dermal: 600-1.200mg/kg; ADI: 0,002mg/kg, MRL: rau ăn quả, ăn củ 0,5–10, rau ăn lá 0,1. ngũ cốc 0,05, cà chua, dâu tây 1,0, sản phẩm khác 0,004mg/kg; PHI: rau 7-10 ngày, ngũ cốc 21 ngày, ngô, lúa, cây ăn quả, khoai tây 14 ngày. Thuốc độc đối với cá và ong mật.

Sử dụng: là loại thuốc trừ sâu nội hấp có tác dụng tiếp xúc, vị độc, dùng trừ côn trùng và nhện đỏ hại cây trồng, lượng sử dụng 300-700g a.i/ha. Có nhiều dạng chế phẩm như sữa 20, 40, 50, 60%, bột thấm nước 20%, dạng hạt 5%, dạng hỗn hợp dimethoate + permethrin; dimethoate + fenvalerat; dimethoate + cypermethrin; dimethoate sữa 40-50% dùng pha nước 0,05 – 0,15% trừ rệp muội (aphis), nhện đỏ, rệp sáp, rầy xanh, bọ xít, bọ trĩ, muỗi hại rau, đậu đỗ, bông, mía, chè, thuốc lá và cây ăn quả.

Ethoprophos

Tên gọi khác: ethoprop, mocap, prophos...

Tên hóa học: O-etyl-S,S-dipropylphosphoro-dithioat.

Công thức hóa học: $C_8H_{19}O_2PS_2$

Phân tử lượng: 242,3

Đặc tính: thuốc kĩ thuật thể lỏng, vàng nhạt, tan ít trong nước (750mg/lít), tan trong hầu hết các loại dung môi hữu cơ, bền trong môi trường nước trung tính và axit nhẹ, thủy phân nhanh trong môi trường kiềm ($pH > 9$); thuộc nhóm độc I (dạng sữa 15 và 20%) và II (dạng hạt 10%); LD_{50} per os: 62mg/kg, LD_{50} dermal: 2.4mg/kg (chuột), 26mg/kg (thỏ); MRL: dứa, lạc, ngô, khoai tây, khoai lang, bắp cải, đậu đỗ 0,2mg/kg. Thuốc độc đối với cá và ong mật.

Sử dụng: ethoprophos có tác dụng tiếp xúc nhanh, mạnh nhưng không có hiệu lực xông hơi và nội thấp, dùng để trừ sâu (1,6-6,6kg a.i/ha) và trừ tuyến trùng hại rễ cây trồng (6-10 kg a.i/ha). Ethoprophos được gia công thành dạng hạt 5% (Mocap 5G), 10% (Mocap 10G), 15 và 20% (Mocap 15G, 20G). dạng sữa 6EC (Mocap 6EC=6 pounds/gallon=720g a.i/lít), sữa 4EC (Mocap 4EC= 4 pounds/gallon=480g a.i/lít) và sữa 2EC (Mocap 4EC=2 pounds/gallon=240g a.i/lít). Trừ tuyến trùng hại chuối dùng 25-40g Mocap 10G/gốc chuối, trừ sâu hại chuối (*Cosmopolites* sp) dùng 30g/gốc. Trừ tuyến trùng hại thuốc lá dùng 0.5-1g a.i/m² đất vườn ươm, trừ tuyến trùng hại dứa dùng 60-100kh Mocap 10G/ha (xử lý toàn bộ diện tích), trừ bọ hung nâu hại chè bón 10g Mocap 6EC/ha, trừ tuyến trùng hồ tiêu bón 30g Mocap 10G/gốc.

Fenamifos

Tên gọi khác: nemacur

Tên hóa học: etyl-4-metylthio-*m*-polyisop-ropyl-phosphamidat.

Công thức hóa học: $C_{13}H_{22}NO_3PS$

Phân tử lượng: 303,4

Đặc tính: thuốc kĩ thuật ở dạng tinh thể không màu, bền trong môi trường trung tính, tan trong hầu hết trong môi trường trung tính, tan trong hầu hết các dung môi hữu cơ (trừ ete dầu hỏa và ligroin), tan ít trong nước (700mg/lít), không ăn mòn kim loại; thuộc nhóm độc I: LD_{50} per os: 15.3-19.4mg/kg (có tài liệu ghi 5mg/kg), LD_{50} dermal: 500mg/kg, ADI: 0,003mg/kg; MRL: khoai tây, cà chua 0,2, chuối, nho, cà phê hạt 0,1, sản phẩm khác 0,05mg/kg. Thuốc độc đối với cá.

Sử dụng: là loại thuốc nội nhập có hiệu lực cao đối với tuyến trùng, sâu hại rễ và sâu sinh sống dưới đất. Thuốc trừ được các loại tuyến trùng nội và ngoại ký sinh, tuyến trùng sống tự do, tuyến trùng nang, tuyến trùng nốt sần. liều dùng 5-20kg a.i/ha; xử lý theo vạt (rộng 30-45cm) 7-40g a.i/100m², xử lý nhúng cây con vào trong dung dịch thuốc

100 – 400mg/lit trong 5 – 30 phút. Có thể dùng trừ sâu và tuyến trùng cho chuối, lúa mì, lúa nước, cafe, cam, chanh...

Loại chế phẩm Nermacur sữa 40% pha với nước 0.1% phun hoặc tưới, loại hạt 5 – 10% dùng rắc vào gốc cây hoặc vào đất để trừ tuyến trùng, bọ hung nâu, mối hại chè, chuối hồ tiêu,... liều lượng 20 – 40g nermacur 10g/gốc, bón đều vào đất trong phạm vi mọc rễ.

9.4.3. Thuốc cacbamat

Bendiocarb

Tên gọi khác: Seedox, Garvox...

Tên hóa học: 2,2-dimetyl-1,3-benzodioxol-4-metyl cacbamat.

Công thức hóa học: $C_{11}H_{13}NO_4$

Phân tử lượng: 223,2

Đặc tính: dạng tinh thể, tan ít trong nước, tan trong axeton, cloroform, dioxan, bền vững trong nhiệt độ và ánh sáng, trong dung dịch chua nhẹ, trong môi trường kiềm thủy phân mạnh hơn trong môi trường axit, không ăn mòn kim loại, thuộc nhóm độc II; LD₅₀ per os: 40 – 45mg/kg. Thuốc độc đối với ong và mật.

Sử dụng: Bendiocarb có tác dụng tiếp xúc, vị độc hiệu lực nội hấp yếu hơn. Dùng trừ côn trùng y tế, sâu mọt hại kho (vì thuốc ít gây mùi khó chịu và không ăn mòn vật liệu bằng kim loại), trừ côn trùng sinh sống dưới đất, phun trừ sâu hại rau màu và cây ăn quả. Thuốc được chế biến ở nhiều dạng khác nhau, trong đó có các dạng hỗn hợp với Thiram, captan, Fosetyl – aluminium (Aliette) dùng để tẩm hạt giống, hỗn hợp với PBO và Pyrethrin trừ côn trùng y tế.

Cacbaryl

Tên gọi khác: Sevin, cacbamec...

Tên hóa học: 1 – naphtylmetylcacbammat.

Công thức hóa học: $C_{12}H_{11}NO_2$

Phân tử lượng: 201,2

Đặc tính: thuốc kỹ thuật (>99%) dạng bột, tan ít trong nước (0.1%), tan trong dimetylformamit (30 – 40%), dimetylsunfonit, axeton (20 – 30%), Clohexan (20 – 30%), bền vững trong nhiệt độ và trong môi trường trung tính và axit nhẹ, không ăn mòn kim loại. Cacbaryl 80SP thuộc nhóm độc II, chế phẩm có nồng độ cao hơn thuộc nhóm độc I, chế phẩm có nồng độ thấp hơn thuộc nhóm độc III, : LD₅₀ per os: 246 – 850 mg/kg: rau quả 1.0 – 1.5mg/kg, cam, chuối 0.5mg/kg...

Sử dụng: cacbaryl tác dụng tiếp xúc, vị độc và thấm sâu vào mô tế bào, thuốc có thời gian tác dụng kéo dài, dùng trừ côn trùng và nhện hại rau màu, cây công nghiệp. Thuốc được gia công thành những dạng bột thấm nước%, 80%, 85%, dạng bột 5 – 10%, dạng hỗn hợp với Rotenon, Diazinon, với thuốc trừ nấm Maneb...Loại bột thấm nước 85% dùng một kg chế phẩm/ha trừ bọ xít hôi, rầy xanh, 1.5 – 1.8 kg chế phẩm/ha trừ

sâu xanh hại rau, nhện hại cam, 0.5kg/ha trừ rệp hại rau, ngô.

Methomyl

Tên gọi khác: Lannate, Nudrin, sathomyl...

Tên hóa học: S – metyl N –[(metyl cacbamoy) oxil] thioaxetimidat.

Công thức hóa học: $C_5H_{10}N_2O_2S$

Phân tử lượng: 162,21.

Đặc tính: thuốc kĩ thuật ở dạng tinh thể, màu trắng tan trong nước 57g/lit, tan trong etanol 42g/100g và metanol 100g/100g, thuộc nhóm độc I qua đường tiếp xúc và nhóm độc IV qua đường tiếp xúc, LD per os: 17 – 24 mg/kg, LD₅₀ derman: 5880 mg/kg, ADI: 0.03 mg/kg, PHI: 7 – 15 ngày, MRL: 2mg/kg đối với xà lách, 1mg/kg nho và các loại quả khác, 0.2 – 0.5 mg/kg các sản phẩm động thực vật khác.

Sử dụng: methoxy là loại thuốc trừ sâu nội hấp, tiếp xúc và vị độc, có hiệu lực với nhện đỏ, dùng trừ nhiều loại sâu hại rau, đậu, cây ăn quả như sâu tơ, sâu xanh, sâu xám, sâu đục quả, rệp các loại. Methomyl được chế biến thành các loại bột thấm nước 90% dùng 250g – 1000g/ha, dạng dung dịch 24 – 29% dùng 0.3l – 1.0l/ha.

9.4.4. Thuốc pyrethroit.

Từ xa xưa, con người đã dùng bột hai loài hoa cúc để trừ côn trùng và nhện hại hoa màu. Đó là hoa cúc chrysanthemum cinerariaefolium và C.roseum có chứa 6 este của axit cyclopropan cacboxylic rất độc đối với côn trùng và nhện hại là pyrethrin I, cinerin I, jasmolin I có tên chung là cysanthemat và pyrethrin II, cinerin II, jasmolin II và gọi chung là pyrethrat. Trong hoa cúc trừ sâu (khô) các este pyrethrin chiếm 73% và được chế biến thành dạng bột 45 – 55% hoặc 25% có trộn lẫn với chất tăng hiệu PBO dùng trừ côn trùng y tế và thú y, trừ sâu mọt hại kho và phun cho cây trồng. Dưới tác động của ánh sáng, các este pyrethrin phân giải và mất hiệu lực rất nhanh chóng, pyrethrin thuộc nhóm độc III, LD₅₀ per os: 273 – 2370 mg/kg, LD₅₀ derman: 1500mg/kg, ADI: 0.04mg/kg, PHI: không qui định. thuốc rất độc đối với cá, độc nhưng có tác dụng xua đuổi đối với ong mật.

Nghiên cứu đặc điểm của các este ciClopropan cacboxilat tự nhiên, đặc biệt là cấu trúc hóa học của pyrethrin có ưu điểm hơn các este pyrethrin tự nhiên. Những dẫn xuất đó gọi là pyrethroit. Hiện nay có trên 30 hợp chất pyrethroit dùng để trừ côn trùng và nhện hại thực vật, nhiều nhất là Acrinathrin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Fenvalerat, fenpropathrin, Flucythrinat, Permethrin...Nhóm thuốc pyrethroit có những đặc điểm sau:

Lượng hoạt chất sử dụng trên đơn vị diện tích thấp, có khi chỉ 8 – 10g/ha nên làm giảm đáng kể lượng chất độc rải trên môi trường sinh thái.

Có tác dụng chọn lọc cao, ít độc hại hơn đối với thiên địch có ích, trừ

được chung sâu chống thuốc lân, clo và cacbamat, tuy nhiên hiện tượng sâu chống pyrethroit, lân, clo hữu cơ và cacbamat cũng xảy ra.

Pyrethroit hòa tan nhanh trong lipit và lipoprotein nên tác dụng tiếp xúc mạnh, nhưng cho đến nay chưa có loại thuốc pyrethroit nội hấp và gây tác dụng xông hơi mạnh. Thuốc gây hiện tượng choáng độc nhanh (knock – down – effect), kích thích cây phát triển và có tác dụng xua đuổi một số loài côn trùng.

Độ độc cấp tính đối với người và động vật máu nóng thấp hơn so với nhiều hợp chất lân hữu cơ, chóng phân hủy trong cơ thể sống và trong môi trường, nhưng thuốc rất độc đối với cá và các loại động vật thủy sinh và hiệu lực thấp đối với sâu đục thân lúa.

Các hợp chất pyrethroit có cấu trúc hóa học lập thể rất phức tạp, có nhiều cấu hình khác nhau, tạo nhiều đồng phân lập thể và hiệu lực trừ sâu của mỗi đồng phân lập thể có thể khác nhau (xem bảng 6.1). Căn cứ vào hiệu lực trừ sâu và quá trình tác động phối hợp giữa các đồng phân lập thể mà người ta có thể sử dụng đơn hoặc hỗn hợp các đồng phân.

Các hợp chất cyfluthrin

- **Cyfluthrin**

Tên gọi khác: baythroit, solfac...

Tên hóa học: (RS)- α -cyano-4-flo-3-phenoxibenzyl (1RS, 3RS: 1RS, 3SR)-3-(2,2- diclovinyl)-2,2-dimetyl cyclopropan cacboxylat

Công thức hóa học: $C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$

Phân tử lượng: 434,3

Đặc tính: thuốc kỹ thuật dạng nhão, màu vàng tan rất ít trong nước, tan trong nhiều dung môi hữu cơ, chứa 4 cặp đồng phân với tỷ lệ: 23-27% I (R)- α -cyano-4-flo-3-phenoxibenzyl (1R)-cis-3-(2,2-diClovinyl) – 2,2- dimetylxiClopropancacboxylat

+ (S) – α , (1S)-cis, 32-36% III(R) – α (1R) – trans -(S), (1S)-trans và 21 – 25% cặp đồng phân IV (S) – α , (1R) – trans -(R) – α (1S) – trans. Thuộc nhóm độc II, LD₅₀ per os: 600mg/kg, LD₅₀ dermat: 5000mg/kg; ADI: 0,02mg/kg. Thuốc độc đối với ong mật.

Sử dụng: thuốc tác dụng tiếp xúc và vị độc, hiệu lực khởi điểm nhanh và kéo dài, trừ được nhiều loại sâu hại rau, quả, bông, đay, mía, sâu mọt hại kho và nông sản bảo quản, côn trùng y tế và thú y. Thuốc được chế biến thành dạng dung dịch 2,5% và 5%, dạng bột thấm nước ULV, dạng hạt,... dùng 25-30g a.i/ha trừ sâu tơ, sâu khoang, rệp, sâu xám hại rau, màu, 40-60g a.i/ha trừ sâu xanh, sâu hồng, rệp hại bông, sâu đo hại đay, lạc,... cyfluthrin có thể hỗn hợp được với hầu hết các loại thuốc trừ sâu và trừ bệnh (trừ thuốc trừ nhện azocyclotin).

- **Beta – cyfluthrin**

Tên gọi khác: bulldock

Tên hóa học: (RS)- α -cyano-4-flo-3-phenoxibenzyl (1RS, 3RS: 1RS, 3SR)-3-(2,2- diclovinyl)-2,2-dimetyl cyclopropan cacboxylat.

Công thức hóa học: $C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$

Phân tử lượng: 434,3

Đặc tính: thuốc kĩ thuật dạng tinh thể không mùi, màu nhẹ, tan ít trong nước, tan trong nhiều dung môi hữu cơ, là hỗn hợp của 4 cặp đồng phân: 2% cặp đồng phân I, 30-40%II, 3%III và 53-67%IV, thuộc nhóm độc II, LD₅₀ per os: 500mg/kg, LD₅₀ dermat: >5000mg/kg; ADI: 0,02mg/kg. Độc đối với ong mật.

Sử dụng: dùng trừ nhiều loại sâu hại côn trùng, nông sản bảo quản, côn trùng y tế, thú y, đặc biệt thuốc có hiệu lực cao đối với châu chấu, liều sử dụng 25-30g a.i/ha.

Các hợp chất cyhalothrin

- **Cyhalothrin**

Tên gọi khác: cyhalon, grenada....

Tên hóa học: (RS)- α -cyano-3-phenoxibenzyl (z)-(1RS, 3RS)-(2-clo-3,3,3- triflopropenyl))-2,2-dimetyl cyclopropan cacboxylat

Công thức hóa học: $C_{22}H_{19}ClF_3NO_3$

Phân tử lượng: 449,9

Đặc tính: thuốc nguyên chất kĩ thuật có độ tinh khiết $\geq 90\%$ (trong đó $\geq 95\%$ là đồng phân C:S), thể dầu màu vàng nâu, không tan trong nước, tan trong hầu hết các dung môi hữu cơ. Thuộc nhóm độc II. LD₅₀ per os: 114-166mg/kg, LD₅₀ dermat: 1000-2500mg/kg; ADI: 0,02mg/kg.

Sử dụng: tác dụng tiếp xúc và vị độc, hiệu lực khởi điểm nhanh, kéo dài, dùng trừ sâu cho hoa, cây cảnh, trừ côn trùng y tế và thú y, đặc biệt thuốc có hiệu quả cao đối với các loài chấy rận, ve, bét.

9.4.5. Thuốc dimethyl amino propan dithiol (DAPD)

Bensultap

Tên gọi khác: bancol, victenon...

Tên hóa học: S,S'-2-dimetylaminotrimetylen-di (benzenthiosunfonat)

Công thức hóa học: : $C_{17}H_{21}NO_3S_4$

Phân tử lượng: 431,6

Đặc tính: thuốc kĩ thuật dạng tinh thể màu vàng nhạt, tan rất ít trong nước, tan nhiều trong dung môi hữu cơ như axeton, clorofoc, bền trong môi trường axit nhẹ (pH<5), nhưng thủy phân trong môi trường trung tính và kiềm, thuộc nhóm độc III, LD₅₀ per os: 484 (chuột nhắt) - 1120mg/kg (chuột cống), LD₅₀ dermat: >2000mg/kg, ít độc đối với ong và cá.

Sử dụng: là hợp chất đồng đẳng (tiền chất thuốc trừ dịch hại) của chất độc tự nhiên nereistoxin, tác dụng tiếp xúc và vị độc, có phổ tác động rất rộng, đặc biệt có hiệu lực cao đối với sâu bọ cánh cứng và cánh phần hại lúa (đục thân, cuốn lá) rau, màu, cây ăn quả, cây công

nghiệp, trừ được sâu tơ chống thuốc lân, cacbamat và pyrethroit. thuốc chế biến thành dạng bột thấm nước, hạt... lượng dùng 0,25-1,5 kg a.i/ha.

Cartap và cartaphydrochloride

Tên gọi khác: padan (cartaphidroClorua)

Tên hóa học:

+ cartap: S,S' (2-dimetylaminotrimetylen)-bis (thiocacbamat)

+ cartaphydrochloride: cartapmonohidroClorua.

Công thức hóa học:

+cartap: $C_7H_{15}N_3O_2S_2$

+cartaphydrochloride: $C_7H_{16}ClN_3O_2S_2$

Phân tử lượng:

+cartap: 237.3

+cartaphydrochloride: 273.8

Đặc tính: cartaphydrochloride kĩ thuật (>97%) dạng tinh thể không màu, tan trong nước (200g/l ở 25⁰C), cồn etylic và metylic, không hòa tan trong benzen, axeton, hexan, bền trong môi trường axit, thủy phân trong môi trường trung tính và kiềm, hút ẩm mạnh, không ăn mòn kim loại. Thuộc nhóm độc II. LD₅₀ per os: 325-345mg/kg, LD₅₀ dermat: 1000mg/kg; ADI: 0,1mg/kg, MRL: chè đen 20, hoa bia 5, cải ba91p 0,2, gạo, ngũ cốc, khoai tây 0,1, sản phẩm khác 0,05mg/kg, PHI: 14 ngày, độc với cá, độc trung bình đối với ong mật.

Sử dụng: cartaphydrochloride tác dụng nội hấp, vị độc và tiếp xúc, hiệu lực xông hơi yếu; thuốc không giết chết sâu ngay nhưng gây tác động chán ăn, làm sâu ngừng ăn ngay và chết bởi tác động của thuốc và đói. Thuốc có phổ tác động rất rộng, trừ được nhiều loại sâu hại lúa, rau, màu, cây ăn quả, cây công nghiệp, cây lâm nghiệp. Cartaphydrochloride có nguồn gốc sinh học, độc tính môi trường thấp nên phạm vi sử dụng rất rộng rãi. Thuốc được gia công thành dạng bột tan trong nước (SP) 255, 50%, 95%, 98%, dạng hạt (G) 4%,10%. để trừ sâu đục thân lúa dùng 0,6 – 1,5 kg a.i/ha, rầy xanh đuôi đen 0,4 - 0,5 kg a.i/ha, sâu cuốn lá 0,5-0,6, bọ trĩ 0,4-0,5, bọ xít hôi, bọ xít gai, sâu tơ, sâu khoang, sâu xanh 0,5-0,8, sâu ba ba, rệp hại rau 0,4-0,5, bọ xít muỗi, rầy xanh 0,5-0,8, bọ cánh tơ, sâu xếp lá chè 0,4-0,8 kg, sâu vẽ bùa hại cam, chanh 0,4-1,0kh a.i/ha,... thuốc có thể hỗn hợp với nhiều loại thuốc trừ bệnh và trừ sâu khác để sử dụng.

9.4.6. Thuốc ức chế sinh trưởng và phát triển côn trùng (IGR)

Các loại thuốc có cơ chế ức chế quá trình sinh trưởng và phát triển côn trùng còn được gọi là thuốc điều hòa sinh trưởng côn trùng (insect growth regulator, viết tắt là IGR) được sử dụng từ những năm 80 để trừ sâu chống thuốc lân, clo hữu cơ, cacbamat và pyrethroit. Tuy nhiên, hiện tượng sâu chống thuốc IGR cũng phát triển nhanh. Nhóm thuốc

IGR có đặc điểm:

IGR gây hiệu lực chậm nhưng kéo dài, nhiều hợp chất chỉ có tác dụng đối với pha ấu trùng hoặc ấu trùng, nhộng, trứng mà không có hiệu lực trực tiếp đối với pha trưởng thành.

IGR tác dụng chọn lọc cao, ít gây hại ký sinh có ích, ít độc đối với người, động vật máu nóng và môi sinh.

Thuốc tác động qua tiếp xúc, đường tiêu hóa và nội hấp.

Buproferin

Tên gọi khác: applaud

Tên hóa học: 2-*tec*-butylimino-3-*iso*-propyl-5-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-1,3,5-triazin-4-ure.

Công thức hóa học: C₁₆H₂₃N₃OS

Phân tử lượng: 305,4

Đặc tính: thuốc nguyên chất 98%, ở dạng tinh thể, không màu hoặc vàng nhạt, tan rất ít trong nước, tan trong nhiều dung môi hữu cơ, bền vững trong dung dịch axit, kiềm nhiệt độ cao và ánh sáng. thuộc nhóm độc III. LD₅₀ per os: 2198-2355mg/kg, LD₅₀ dermat: >5000mg/kg. PHI: lúa mì, dưa chuột, cà chua, cá 1 ngày, lúa, chè, (thuốc sữa) 7 ngày cam, chanh, bưởi 14 ngày, lúa (thuốc hạt) 21 ngày. Thuốc độc đối với cá, không độc đối với ong mật.

Sử dụng: buproferin ức chế tổng hợp kitin, phá vỡ thể cân bằng sinh học hoặc môn ecdizon, diệt trừ ấu trùng và gây tác động trưởng thành đẻ trứng ung. Thuốc được sử dụng trừ nhiều loại sâu hại như rầy nâu hại lúa (0,05-0,25 kg a.i/ha, rầy lưng trắng hại lúa (0,125-0,5kg a.i/ha), rầy xanh hại chè, đậu đỗ (0,25-0,5kg a.i/ha), ruồi hại rau (0,125-0,25kg a.i/ha), các loại rệp hại cây ăn quả (0,5-1,0kg a.i/ha), bọ xít hại lúa (0,01kg a.i/ha), bọ xít hại cây ăn quả (1,0kg a.i/ha). Buprofezin được gia công thành dạng bột thấm nước 25%, dạng dung dịch huyền phù đậm đặc 40%, dạng hạt 2% buprofezin được dùng 30-40kg chế phẩm/ha để trừ rầy nâu hại lúa. Khi rải thuốc cần giữ nước trong ruộng liên tục trong 3 ngày với mực nước khoảng 3 cm. Loại chế phẩm 25WP chứa 25% buprofezin được dùng pha với nước ở nồng độ 0,1% để trừ rầy xanh hại chè, sâu và rệp hại dâu (thuốc rất ít độc đối với tằm), trừ ruồi và nhện hại cà. thuốc được pha với nước ở nồng độ 0,05-0,1% để trừ rệp và ruồi hại dưa chuột, cà chua, rầy xanh đuôi đen hại lúa. Loại thuốc hỗn hợp chứa 5% buprofezin và 20% isoprocarb được dùng với lượng 250-500g a.i/ha để trừ rầy nâu và bọ xít hại lúa, rầy xanh hại lạc, rầy xanh và bọ xít muỗi hại chè, rầy bông trắng hại cà phê. Thuốc buprofezin tác động đến sâu hại chậm. Thuốc không diệt được rầy trưởng thành (nếu không hỗn hợp với isoprocarb), và sau 3-7 ngày tác dụng diệt rầy non của thuốc mới thể hiện rõ và hiệu lực của thuốc kéo dài từ 21-25 ngày.

Chlorfluazuron

Tên gọi khác: atabron...

Tên hóa học: 1- [3,5-dico-4-(3-clo-5-triflometyl-2-pyridyloxi)-phenyl]-3-(2,6-diflobenzoyl) ure.

Công thức hóa học: $C_{20}H_9Cl_3F_5N_3O_3$

Phân tử lượng :540,66

Đặc tính: thuốc nguyên chất kĩ thuật $\geq 94\%$ ở dạng tinh thể, không tan trong nước, tan ít trong một số dung môi hữu cơ như axeton (55g/l), Clorofom (30g/l), xiClohexanon (110g/l), bền vững dưới tác động của nhiệt độ ánh sáng và trong dung dịch thủy phân. Thuộc nhóm độc III, LD₅₀ per os: >8500mg/kg, LD₅₀ dermat: 1000mg/kg. Thuốc rất ít độc đối với cá và ong mật.

Sử dụng: Chlorfluazuron ức chế tổng hợp kitin, ấu trùng, nhộng bị tử vong do không xảy ra quá trình lột xác. Thuốc tác động qua đường ruột và tiếp xúc, dùng để trừ ấu trùng, còn đối với sâu trưởng thành thuốc có khả năng làm cho trứng đẻ ra bị ung. Thuốc được gia công thành dạng sữa 50g a.i/ha, dạng hỗn hợp với profenofos, Ethiofencarb. Để trừ sâu xanh, sâu khoang, sâu hồng hại bông dùng 50-250g a.i/ha; để trừ bọ đầu dài hại bông (anthonomus) dùng 50-150g a.i/ha; để trừ sâu đục thân ngô dùng 15-100g a.i/ha; để trừ sâu khoang hại rau pha chế phẩm 5% (5EC) với nước ở nồng độ 0,05-0,1% rồi phun ướt đều lên lá rau.

9.4.7. Các nhóm thuốc trừ sâu hóa học khác.

Diafenthiuron

Tên gọi khác: pegasus, polo...

Tên hóa học: 1-*tec*-butyl-3-(2,6-diisopropyl-4-phenoxiphenyl) thioure.

Công thức hóa học: $C_{23}H_{32}N_2OS$

Phân tử lượng: 384,6

Đặc tính: thuốc kĩ thuật bột không màu, tan rất ít trong nước, tan trong nhiều dung môi hữu cơ như axeton, toluen, bền vững trong môi trường nước, không khí và ánh sáng. Thuộc nhóm độc III, LD₅₀ per os: 2068mg/kg, LD₅₀ dermat: > 2000mg/kg, ADI:0.003mg/kg, thuốc độc đối với ong mật, ít độc hơn đối với cá.

Sử dụng: Diafenthiuron ức chế hô hấp của tế bào côn trùng và nhện, thuốc tác dụng qua tiếp xúc và vị độc, diệt trừ trưởng thành ấu trùng và có tác dụng đối với pha trứng. Diafenthiuron được dùng trừ côn trùng và nhện hại cây ăn quả, rau, chè, bông, hoa và cây cảnh. Thuốc rất ít độc đối với các loài kí sinh có ích. Diafenthiuron được chế biến thành dạng dung dịch huyền phù đặc, dạng bột thấm nước (250SC, 500SC, 50WP) hoặc dạng hỗn hợp với fenoxycarb (dicare 37,5 WG).

Ethofenprox

Tên gọi khác: trebon, etofenprox...

Tên hóa học: 2-(4-ethoxyphenyl)-2-metylpropyl-3-phenoxibenzyl ete

Công thức hóa học: $C_{25}H_{28}O_3$

Phân tử lượng: 376,49

Đặc tính: thuốc nguyên chất ở thể rắn ($23^{\circ}C$) hoặc thể lỏng ($40,1^{\circ}C$), tan rất ít trong nước, tan trong nhiều dung môi hữu cơ, bền trong dung dịch axit và kiềm, rất ít độc đối với người, động vật máu nóng và kí sinh có ích. Ethofenprox thuộc nhóm độc IV. LD_{50} per os: 21.440-42.880mg/kg, LD_{50} dermat: 2140mg/kg. ADI: 0,03mg/kg, PHI: dưa chuột 1 ngày, bắp cải 3 ngày, đỗ tương 7 ngày, lúa, cây ăn quả 14 ngày. Thuốc độc đối với cá và rất ít độc đối với ong mật.

Sử dụng: Ethofenprox gây độc qua đường tiếp xúc và đường ruột, trừ được nhiều loại sâu hại, kể cả những chủng sâu chống thuốc clo, lân hữu cơ và cacbamat; nhưng không có hiệu lực trừ nhện đỏ. Ethofenprox được gia công thành dạng sữa, bột thấm nước. Các chế phẩm trebon 10EC, 20EC, 30EC chứa 10%, 20% và 30% Ethofenprox. thuốc được dùng với lượng 50-100g a.i/ha để trừ rầy nâu, rầy xanh, sâu cốm lá hại lúa, rầy xanh, bọ cánh tơ hại chè, sâu hại thông. Ở liều lượng 100-200g a.i/ha thuốc trừ được sâu xanh, sâu hồng, rệp và bọ đầu dài hại bông, rệp và sâu cắn lá ngô, rệp và sâu xanh hại thuốc lá. Thuốc pha với nước ở nồng độ 10-20g a.i/100 lít nước để trừ rệp, sâu vẽ bùa, bọ xít, sâu ăn lá hại cây ăn quả. Chế phẩm Ethofenprox hỗn hợp với pyridaphenthion (20% pyridaphenthion + 10% Ethofenprox) và chế phẩm hỗn hợp Ethofenprox (5%) + dimethoat (15%) có tên difentox được dùng từ 150-300g a.i/ha trừ các loại rầy hại lúa, chè, bọ xít hôi, bọ xít xanh hại lúa, màu, cây ăn quả...

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đinh Thị Ngọc
Hóa học dầu mỏ.
Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật, Hà Nội 2000.
2. Hoàng Trọng Yên
Hóa học hữu cơ, I, II, III, IV.
Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật, Hà Nội 2000.
3. Kosvida Agrochemical Co, Ltd
Tài liệu vận hành sản xuất thuốc bảo vệ thực vật
Thành phố Hồ Chí Minh năm 2000.
4. Lê Thị Thanh Hương (chủ biên)
Giáo trình thực hành hóa hữu cơ
Trường Cao đẳng công nghiệp IV, 2004.
5. Lê Văn Hiếu
Công nghệ chế biến dầu
Nhà Xuất Bản Khoa Học Kỹ Thuật. Hà Nội, 2002.
6. Louis Hồ Tấn Tài
Các sản phẩm tẩy rửa và chăm sóc cá nhân
Nhà xuất bản Dunod, 1999.
7. Ngô Thị Thuận (chủ biên)
Thực tập hóa học hữu cơ
Nhà xuất bản Đại học quốc gia Hà Nội, 1999.
8. Nguyễn Xuân Hiền
Công nghệ học cao su
Trung tâm dạy nghề quận 3, thành phố Hồ Chí Minh, 1987.
9. Nguyễn Thị Minh Hiền
Công nghệ chế biến khí tự nhiên và khí đồng hành
Nhà Xuất Bản Khoa Học Kỹ Thuật. Hà Nội, 2002.
10. Phan Minh Tân.
Tổng hợp hữu cơ – hóa dầu I, II
Nhà xuất bản Đại học quốc gia thành phố Hồ Chí Minh, 2002.
11. Trần Hữu Hải, Nguyễn Quang Khuyến
Giáo trình thực hành hóa hữu cơ chuyên ngành
Trường Cao đẳng công nghiệp IV, 2001.
12. Trần Văn Thạnh, Trần Thị Việt Hoa, Phạm Thành Quân.
Kỹ Thuật thực hành tổng hợp hữu cơ.
Nhà xuất bản Đại học quốc gia thành phố Hồ Chí Minh, 2002.
13. Trần Quang Hùng
Thuốc bảo vệ thực vật
Nhà xuất bản Nông nghiệp, Hà Nội 1999.
14. Andre Loupy, Trần Kim Quy, Lê Ngọc Thạch
Phương pháp học mới về tổng hợp hữu cơ

Đại học tổng hợp thành phố Hồ Chí Minh, 1995.

15. Nguyễn Thị Minh Hiền

Công nghệ chế biến khí, Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật. 2004.

16. Lê Văn Hiếu

Công nghệ chế biến dầu, nhà xuất bản khoa học kỹ thuật. 2004.

17. Goldstein RF - The petroleum chemicals industry. 2000

18. John Wiley - Gas processing handbook. 1994

19. Lewis Hatch, - Chemistry of petrochemical processes - Gulf Publishing Company - United State of America. 2000.