

NGUYÊN LIỆU HÓA DẦU

CHƯƠNG MỞ ĐẦU (Giới thiệu về CNTHHD)

I. Nguồn nguyên liệu THHD

Phân biệt:

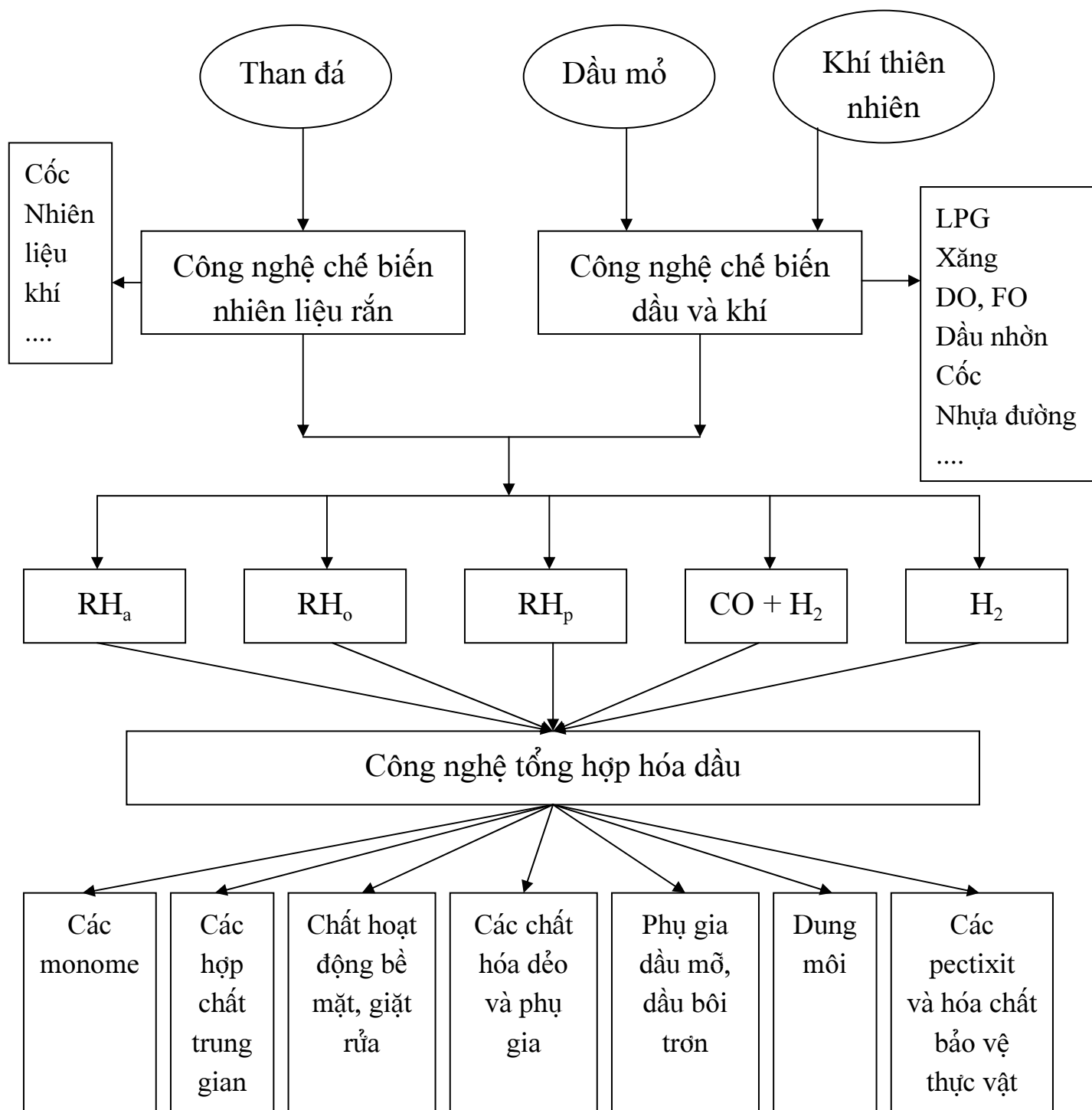
- **TH hữu cơ**: SX các chất dùng làm cơ sở và nguyên liệu cho tất cả công nghệ của các chất hữu cơ.
- **TH hóa dầu**: phát triển trên cơ sở công nghệ các chất hữu cơ đi từ nguyên liệu là dầu mỏ, là một bộ phận của THHC.

Trước đây nguyên liệu THHC đi từ nguyên liệu động vật hay thực vật và đến thế chiến thứ II thì đi từ nguồn nguyên liệu chính là Than bằng các quá trình nhiệt phân, cốc hóa... Và đến đầu thế kỷ XX, dầu mỏ và khí thiên nhiên đã trở thành "vàng đen" của công nghiệp hóa học và thay thế dần nguyên liệu than, nhờ ưu điểm Trữ lượng lớn và việc khai thác, vận chuyển, chế biến rẻ hơn nhiều. Từ đó ngành THHD ra đời.

Bằng các quá trình phân tách vật lý (như chưng cất, hấp phụ, hấp thụ...), hay các quá trình chuyển hóa bằng nhiệt, bằng xúc tác (như cracking nhiệt, cracking xúc tác, reforming xúc tác, alkyl hóa...), người ta thu được 5 nhóm nguyên liệu ban đầu để tổng hợp vô vàn các chất hữu cơ khác. Đó là:

Parafin : RH_p	Khí tổng hợp	: $CO + H_2$
Olefin : RH_o	Acetylen	: C_2H_2
Aromatic : RH_a		

Sơ đồ CNTH Hữu cơ - Hóa dầu



II. Các sản phẩm chủ yếu của THHD:

1. **Các hợp chất trung gian** là những chất hầu như không được sử dụng thẳng trong nền kinh tế mà chỉ SX để tổng hợp các chất quý giá khác.

HCTG có thể là rượu, aldehyd, ceton, acid hữu cơ, các hợp chất halogen ...

Ví dụ: Oxyt etylen (OE) được điều chế bằng quá trình oxy hóa etylen



OE được sử dụng trực tiếp rất ít (dùng trong y tế: sát trùng vết thương). Chủ yếu là nguyên liệu dùng để SX:

- etylen glycol \rightarrow SX antigel: chất chống đóng băng
- \rightarrow SX sợi polyeste
- etanol amin ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$): dùng trong sơn và trong dược phẩm
- ete glycol : SX ete etylen glycol dietyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ làm dung môi

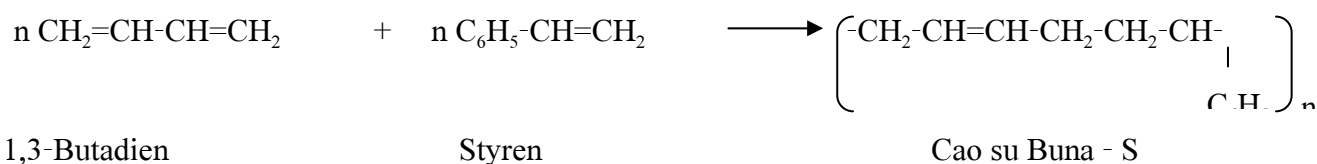
2. **Các monome**: là nguyên liệu cho công nghiệp nhựa, cao su tổng hợp, sơn tổng hợp, keo, vật liệu màng, sợi....

Để tổng hợp polyme từ monome: 2 con đường

- **polyme hóa**: các monome dưới tác dụng của nhiệt, ánh sáng, chiếu xạ hay xúc tác thì liên kết với nhau tạo mạch dài polyme và không giải phóng bất kỳ nguyên tử nào. Điều kiện để các monome tham gia phản ứng polyme hóa là phải có liên kết đôi hoặc có vòng không bền.



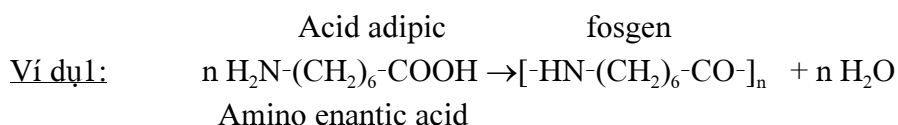
Ví dụ 2:



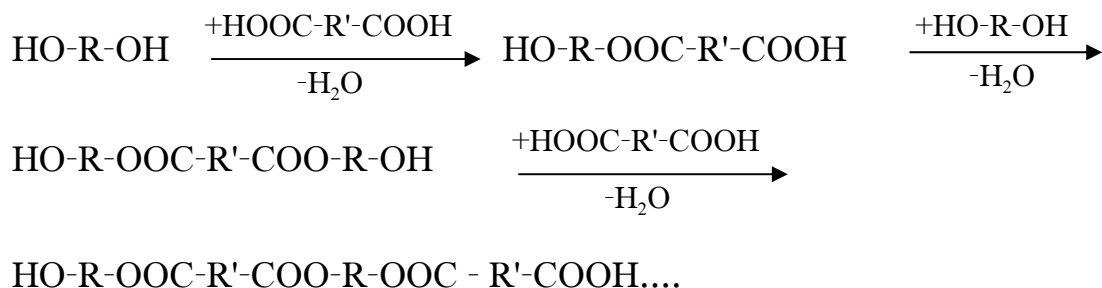
- **Đa tụ**: Các polyme có thành phần khác với các monome ban đầu và trong quá trình tạo mạch polyme có tách ra các chất thấp phân tử như H_2O , HCl ...

Điều kiện để các monome tham gia đa tụ phải có ít nhất 2 nhóm định chức, chẳng hạn như:





Ví dụ2:



Lưu ý: Trong các phản ứng polyme hóa hay đa tụ thì độ tinh khiết của các monome có ý nghĩa vô cùng to lớn. Các tạp chất sẽ kìm hãm phản ứng hay làm gián đoạn sự tăng trưởng của các mạch polyme, làm sai lệch tỉ lệ cần thiết của các monome khi đa tụ... làm cho các polyme thành phẩm có phân tử lượng thấp và chất lượng giảm. Do đó đòi hỏi độ tinh khiết của các monome: 99.8 - 99.9%

3. Các chất hóa dẻo và các phụ gia khác:

Các chất hóa dẻo là những phụ gia của vật liệu polyme dùng để cải thiện tính đàn hồi và tính dẻo của chúng. Bởi vì thứ nhất là khi gia công polyme bằng các phương pháp cơ học như ép, cán, đùn... thì nó phải đủ độ chảy dẻo, thứ hai là các vật dụng phải đủ độ đàn hồi, không nứt vỡ khi sử dụng hay khi bảo quản...

Các chất hóa dẻo quan trọng:

- Các este có nhiệt độ sôi cao như dibutyl, dioctyl...
- Este của rượu cao với các acid dicarboxylic, hay este của các acid cacboxylic cao phân tử với các rượu 2 chức...

Ngoài ra còn có một số phụ gia khác cho công nghệ polyme như:

- Chất khơi mào và xúc tác thúc đẩy sự polyme hóa
- Chất điều chỉnh và ức chế để kìm hãm sự polyme hóa
- Chất ổn định để tránh sự phân hủy vật liệu polyme khi sử dụng

Yêu cầu đối với các phụ gia công nghệ polyme: là tính tương hợp với polyme, độ bay hơi thấp để đảm bảo chất lượng vật dụng và sử dụng lâu dài vẫn không bị mất phụ gia.

4. Các chất hoạt động bề mặt và các chất tẩy rửa tổng hợp

Chất hoạt động bề mặt (SAA _ Surface - active agent) là hợp chất tan được, làm giảm sức căng bề mặt của các chất lỏng, hoặc làm giảm sức căng bề mặt giữa hai chất lỏng, hoặc chất lỏng và chất rắn.

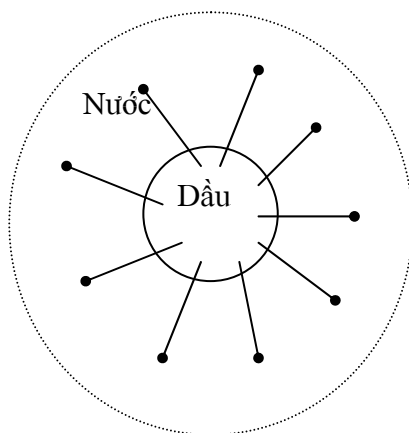
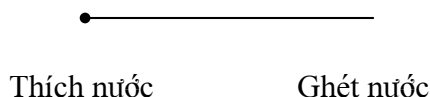
Riêng đối với nước, còn có một định nghĩa khác: Những hợp chất hữu cơ mà trong phân tử của nó có chứa đồng thời nhóm kỵ nước và nhóm ưa nước có khả năng tạo solvat với nước thì có tính hoạt động bề mặt.

Ví dụ: trong xà phòng các muối Na của acid stearic ($C_{17}H_{35}COOH$) và acid palmitic ($C_{15}H_{31}COOH$) là những SAA, trong đó:

mạch cacbon	: có tính kỵ nước
nhóm cacboxylat $COONa$: có tính háo nước

Với cấu trúc như vậy, các SAA tập trung ở mặt phân giới pha, nhóm háo nước quay về phía nước, nhóm kỵ nước quay về các cấu tử dầu béo của hỗn hợp. Nhờ vậy làm giảm sức căng bề mặt, tạo khả năng thấm ướt vật liệu và làm chất bẩn tan vào trong nước.

Ví dụ: SAA :



Các chất SAA và chất rửa được sử dụng rất rộng rãi:

- Trong sinh hoạt: tẩy rửa vải, các đồ dùng khác....
- Trong công nghiệp dệt: xử lý vải trước khi nhuộm, rửa sợi, tơ...
- Trong công nghệ chế tạo máy và gia công kim loại: làm sạch vết dầu và bẩn cơ học
- Trong công nghệ mỹ phẩm: là thành phần của mỹ phẩm và xà phòng tắm rửa
- Trong công nghệ dầu khí: tăng sản lượng dầu mỏ khai thác
- Và các ứng dụng khác

Vì các chất tẩy rửa sau khi sử dụng được thải ra ngoài theo nước nên đòi hỏi phải rất dễ bị phân hủy bằng vi sinh cho ra những chất không độc. Do đó **yêu cầu mạch cacbon không có nhánh**.

Trước đây SAA thường dùng là LAB như DBSNa (dodexyl benzen sunfonat Na - $C_{12}H_{25}-C_6H_4-SO_2-O-Na$) rất khó bị phân hủy vi sinh.

Hiện nay người ta dùng LAS (Lineralkyl sunfonat): dễ phân hủy, không độc hại môi trường.

5. Nhiên liệu, dầu mỡ bôi trơn tổng hợp và phụ gia sản phẩm dầu mỏ

- **nhiên liệu tổng hợp:**

+ **nhiên liệu có NO cao:** điển hình là iso octan được dùng làm nhiên liệu chuẩn cho các động cơ đốt trong, được gọi là xăng sạch không chì, và được tổng hợp bằng quá trình alkyl hóa i-butan bằng butylen.

+ **nhiên liệu tên lửa:** như metanol, etanol, các etyl amin, dimetyl hydrazin và một số hợp chất cơ kim có nhiều ưu điểm hơn hẳn so với các hydrocacbon.

- **Dầu mỡ bôi trơn tổng hợp:** cho đến nay người ta vẫn điều chế dầu bôi trơn từ dầu mỏ là chủ yếu, nhưng các kỹ thuật mới đòi hỏi các chỉ tiêu ngày càng cao mà các dầu khoáng không thể đáp ứng nổi. Đó là các động cơ làm việc ở khoảng nhiệt độ rộng ($-60^{\circ}C \div \geq 300^{\circ}C$) hoặc đối với trường hợp phải khởi động máy ở nhiệt độ thấp, phụ tải cao mà vận tốc vòng quay lớn... thì đòi hỏi phải có dầu tổng hợp.

* **Tính chất của dầu mỡ bôi trơn tổng hợp:** ít chảy lỏng, không ăn mòn kim loại, không đông đặc ở nhiệt độ thấp, có VI cao, có tính chống oxy hóa cao...

*** Các dầu mỡ bôi trơn tổng hợp thuộc một số nhóm hợp chất hữu cơ quan trọng như sau:**

- hydrocacbon tổng hợp: các polyme thấp phân tử của các olefin, các aryl...
 - các este
 - các hydrocacbon clo hóa, flo hóa có nhiệt độ sôi cao (thường là các hydrocacbon mà các nguyên tử H đều được thay thế bằng các nguyên tử Halogen)
 - các polyme hữu cơ silic có liên kết siloxan (Si-O-Si)
- **Phụ gia:** càng ngày càng có nhiều chất phụ gia khác nhau nhằm cải thiện chất lượng của nhiên liệu và dầu mỡ bôi trơn, chẳng hạn như phụ gia chống oxy hóa, phụ gia chống ăn mòn kim loại, phụ gia chống đông..., riêng đối với nhiên liệu động cơ xăng còn có thêm phụ gia chống kích nổ Tetraetyl chì, TAME, MTBE, ETBE làm tăng đáng kể NO.

6. Các dung môi và các tác nhân trích:

Trước đây các dung môi và các tác nhân trích chủ yếu là xăng, benzen, cồn etylic. Càng ngày yêu cầu đối với chúng càng tăng lên về số lượng cũng như về chất lượng.

- Chất lượng:

- Ít độc hại, rẻ, dễ tìm, dễ sản xuất
- Có độ hòa tan lớn, có độ chọn lọc cao
- t_s^0 không quá thấp để giảm bớt tổn thất mà cũng không quá cao để dễ tái sinh bằng chưng cất.
- Trong nhiều trường hợp dung môi phải khó cháy hoặc hoàn toàn không cháy.

- Số lượng: ngày nay các dung môi và các tác nhân trích được sử dụng rất rộng rãi.

- Tách hydrocacbon thơm của các sản phẩm chế biến dầu mỏ
- Trích mỡ và chất béo thiên nhiên
⇒ bằng các quá trình chưng cất phân đoạn và chưng cất trích ly.
- Trong công nghiệp chế tạo máy: dung môi để tách mỡ và làm sạch chi tiết máy.
- Trong nông nghiệp: dung môi để điều chế thuốc sát trùng, trừ sâu, diệt cỏ...
- Tách các nguyên tố quý hiếm (nhờ tạo phức các kim loại và dung môi, sau đó sẽ tách)

Các dung môi và các tác nhân trích tổng hợp có thể thuộc về nhiều nhóm hữu cơ khác nhau như:

- Các hydrocacbon
- Các dẫn xuất clo (CCl_4 , clorua metylen CH_2Cl_2 , trichlorua etylen, tetrachlorua etylen)
- Các rượu (etylic, propylic, butylic, amylic...)
- Các ete (dietylic, diisopropylic...)
- Các ceton (aceton, metyletylceton, isobutylmetylceton...)
- Các este (acetat etyl, butyl, amyl....)
- Dimetyl formamid $\text{H}-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$; dimetyl sunoxid $(\text{CH}_3)_2\text{S}$

7. Các pectixit và các hóa chất bảo vệ thực vật:

Các pectixit là những chất có tính độc đối với cơ thể sống dạng này hay dạng khác từ nấm men, nấm mốc, đến thực vật và động vật có hại, được ứng dụng rất nhiều:

- trong nông nghiệp: để bảo vệ cây trồng
- trong sinh hoạt: chống các bệnh và dịch lây nhiễm
- trong công tác bảo vệ: diệt côn trùng...

Yêu cầu đối với các pectixit:

- Có tác dụng chọn lọc chính xác: ví dụ các herbixit chỉ dùng để diệt cỏ dại nhưng không được ảnh hưởng tới cây trồng
- Phải rất ít hay không độc đối với người, gia súc, gia cầm
- Phải có khả năng tự phân hủy trong điều kiện tự nhiên mà không tạo nên chất độc

Thành phần của các pectixit: là các hợp chất hữu cơ thuộc nhóm P,S, N, các dẫn xuất clo...

CHƯƠNG I: QUÁ TRÌNH ALKYL HÓA

Quá trình alkyl hóa là quá trình đưa các nhóm alkyl vào vào phân tử các chất hữu cơ hoặc vô cơ. Các phản ứng alkyl hóa có giá trị thực tế cao trong việc đưa các nhóm alkyl vào hợp chất thơm, izoparafin, mercaptan, sulfid, amin, các hợp chất chứa liên kết ete... ngoài ra quá trình alkyl hóa là những giai đoạn trung gian trong sản xuất các monome, chất tẩy rửa...

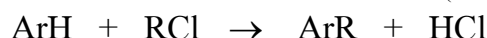
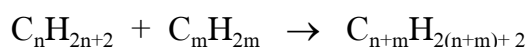
§1. ĐẶC TÍNH CỦA QUÁ TRÌNH ALKYL HÓA

I. Phân loại các phản ứng alkyl hóa

Sự phân loại hợp lý nhất các quá trình alkyl hóa là dựa trên *loại liên kết được hình thành*.

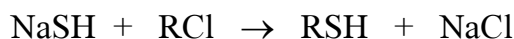
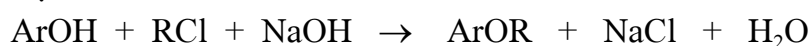
1. Alkyl hóa theo nguyên tử C: còn gọi là quá trình C - alkyl hóa

C - alkyl hóa là thế nguyên tử H gắn với C bằng các nhóm alkyl.



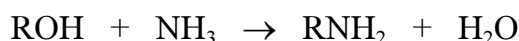
2. Alkyl hóa theo nguyên tử O và S: còn gọi là quá trình O - alkyl hóa và S - alkyl hóa

O - alkyl hóa và S - alkyl hóa là các phản ứng dẫn đến tạo thành liên kết giữa nhóm alkyl và nguyên tử O hoặc S.



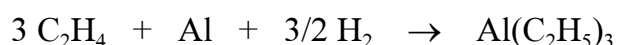
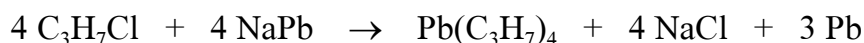
3. Alkyl hóa theo nguyên tử N: còn gọi là quá trình N - alkyl hóa

N - alkyl hóa là thế các nguyên tử H trong amoniac hoặc trong amin bằng các nhóm alkyl. Đây chính là một trong những phương pháp quan trọng nhất để tổng hợp các amin.



4. Alkyl hóa theo các nguyên tử khác:

Các quá trình Si -, Pb -, Al - alkyl hóa... là con đường quan trọng để tổng hợp các hợp chất cơ nguyên tố hoặc cơ kim.



II. Các tác nhân alkyl hóa và xúc tác

Các tác nhân alkyl hóa có thể chia làm 3 nhóm:

- Các hợp chất không no (olefin và acetylen), trong đó sẽ phá vỡ các liên kết π của các nguyên tử C.
- Dẫn xuất Cl với các nguyên tử Cl linh động có khả năng thế dưới ảnh hưởng của các tác nhân khác nhau.

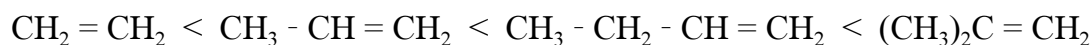
c) Rượu, ete, este, oxyt olefin là các tác nhân mà trong quá trình alkyl hóa liên kết C - O sẽ bị phá vỡ.

1. Tác nhân là olefin - xúc tác và cơ chế

- Trong các loại tác nhân thì tác nhân olefin có giá thành khá rẻ, vì vậy người ta luôn cố gắng sử dụng chúng trong mọi trường hợp có thể. Các olefin (etylen, propylen, buten và các olefin cao phân tử) chủ yếu được sử dụng để C - alkyl hóa các parafin và các hợp chất thơm.
- Xúc tác: acid proton (a.Bronsted) hoặc acid phi proton (a.Lewis)
- Cơ chế: chủ yếu xảy ra theo cơ chế ion qua giai đoạn trung gian hình thành cacbocation. Khả năng phản ứng của các olefin được đánh giá bằng mức độ tạo ra cacbocation:



Quá trình này chịu ảnh hưởng của sự tăng chiều dài mạch, độ phân nhánh của olefin:



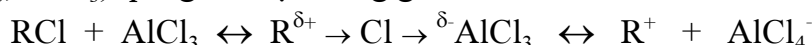
⇒ Tác nhân olefin có mạch càng dài, càng phân nhánh thì khả năng phản ứng càng lớn.

- Ngoài ra trong rất nhiều trường hợp, quá trình alkyl hóa bằng olefin có thể xảy ra dưới tác dụng của các chất khơi mào phản ứng chuỗi gốc, hoặc tác dụng của ánh sáng hoặc tác dụng của nhiệt độ cao. Khi đó các phần tử trung gian là các gốc tự do và trong trường hợp này khả năng phản ứng của các olefin có cấu tạo khác nhau cũng không khác nhau nhiều.

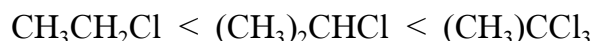
2. Tác nhân là các dẫn xuất clo - xúc tác và cơ chế

Các dẫn xuất clo được xem là các tác nhân alkyl hóa tương đối thông dụng nhất trong các trường hợp O -, S -, N - alkyl hóa và để tổng hợp phần lớn các hợp chất cơ kim, cơ nguyên tố; ngoài ra còn được sử dụng trong trường hợp C - alkyl hóa.

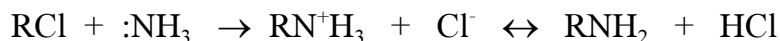
- C - alkyl hóa: xảy ra theo cơ chế ái điện tử dưới tác dụng chất xúc tác là các acid phi proton ($FeCl_3$, $AlCl_3$) qua giai đoạn trung gian hình thành cacbocation:



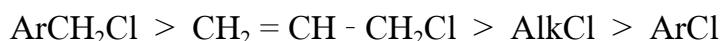
Khả năng phản ứng của các alkyl clorua phụ thuộc vào độ phân cực của liên kết C-Cl hoặc vào độ bền cacbocation và sẽ tăng khi chiều dài và mức độ phân nhánh của nhóm alkyl tăng:



- O -, S -, N - alkyl hóa: xảy ra theo cơ chế ái nhân và không cần xúc tác

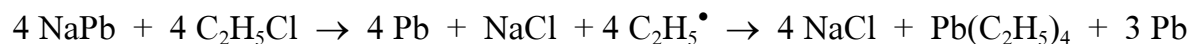


Khả năng phản ứng của các dẫn xuất clo được sắp xếp theo dãy:



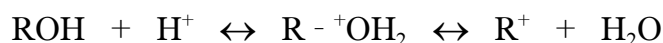
và $AlkCl$ bậc I > $AlkCl$ bậc II > $AlkCl$ bậc III

- Trong tổng hợp cơ kim và cơ nguyên tố: xảy ra theo cơ chế gốc tự do dưới tác dụng của kim loại



3. Tác nhân là các hợp chất có chứa O - xúc tác - cơ chế

Các tác nhân alkyl hóa có chứa O như rượu, ete, este, oxyt olefin có thể dùng trong các quá trình C -, O -, N - và S - alkyl hóa; tuy nhiên trên thực tế người ta sử dụng chủ yếu là các oxyt olefin. Quá trình xảy ra theo cơ chế cacbocation dưới tác dụng của xúc tác là acid proton để làm đứt liên kết giữa nhóm alkyl và oxy:



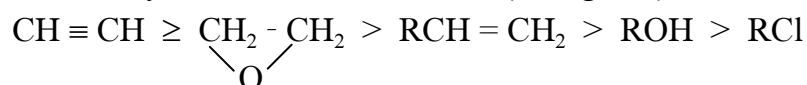
III. Đặc tính năng lượng của các phản ứng alkyl hóa

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

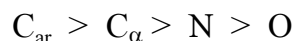
Tác nhân alkyl hóa	Liên kết bị phá vỡ	$-\Delta H_{298}^\circ$, kJ/mol
$\text{RCH} = \text{CH}_2$	$\text{C}_\alpha - \text{H}$	84 - 100
	$\text{C}_{\text{ar}} - \text{H}$	96 - 104
	$\text{O} - \text{H}$	50 - 63
RCl	$\text{C}_{\text{ar}} - \text{H}$	34 - 42
	$\text{O} - \text{H}$	≈ 0
	$\text{N} - \text{H}$	0 - 25
ROH	$\text{O} - \text{H}$	0 - 21
	$\text{N} - \text{H}$	21 - 42
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	$\text{O} - \text{H}$	88 - 104
$\text{CH} \equiv \text{CH}$	$\text{O} - \text{H}$	100 - 117

Nhận xét:

- Các tác nhân alkyl hóa khác nhau thì có hiệu ứng nhiệt khác nhau và thay đổi như sau:



- Khi sử dụng một loại tác nhân alkyl hóa thì hiệu ứng nhiệt sẽ khác nhau theo các nguyên tử khác nhau và sẽ giảm theo dãy:



§2. ALKYL HÓA THEO NGUYÊN TỬ CACBON

Quá trình C - alkyl hóa chủ yếu xảy ra với các hợp chất thơm và parafin với nhiều ý nghĩa thực tế to lớn.

I. Alkyl hóa các hợp chất thơm

1. Hóa học và cơ sở lý thuyết

1.1. Xúc tác

Tuỳ thuộc vào tác nhân alkyl hóa mà có thể sử dụng các xúc tác khác nhau. **Các tác nhân alkyl hóa hydrocacbon thơm sử dụng chủ yếu trong công nghiệp là các dẫn xuất clo và olefin.** Rượu ít được sử dụng cho quá trình alkyl hóa hydrocacbon thơm vì có khả năng alkyl hóa kém hơn. Đó là do khi alkyl hóa hóa, rượu gây sự phân rã xúc tác $AlCl_3$, còn đối với xúc tác proton thì bị làm loãng bởi nước sinh ra trong quá trình phản ứng. Trong cả hai trường hợp đều dẫn đến giảm hoạt tính xúc tác và phải tiêu hao một lượng lớn xúc tác.

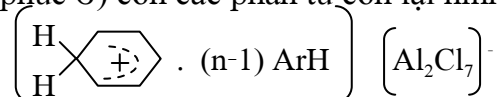
- **Khi tác nhân là các dẫn xuất clo:** xúc tác hữu hiệu nhất là các acid phi proton, phổ biến nhất là $AlCl_3$. Hỗn hợp phản ứng trong pha lỏng khi alkyl hóa với xúc tác $AlCl_3$ bao gồm 2 pha: phức xúc tác và lớp hydrocacbon.

Khi dùng loại xúc tác này cần lưu ý: các tác nhân tham gia phản ứng cần phải sấy trước khi sử dụng và trong quá trình tiến hành phải tránh không cho nước lọt vào môi trường phản ứng; bởi vì nước có khả năng làm phân rã một phần xúc tác dẫn đến làm giảm hoạt tính xúc tác

- **Khi tác nhân là olefin:** thường dùng xúc tác là $AlCl_3$; ngoài ra có thể dùng $a.H_2SO_4$, HF, H_3PO_4 trên chất mang, aluminosilicat, zeolit... Trong đó:
 - Khi xúc tác là $a.H_2SO_4$ hoặc HF: + quá trình ở pha lỏng
+ $t = 10 - 40^\circ C$
+ $p = 0,1 - 1 \text{ MPa}$
 - Khi xúc tác là $a.H_3PO_4$ rắn: + quá trình ở pha khí
+ $t = 225 - 275^\circ C$
+ $p = 2 - 6 \text{ MPa}$
 - Khi xúc tác là aluminosilicat, zeolit: + quá trình ở pha lỏng hoặc pha khí
+ $t = 200 - 400^\circ C$
+ $p = 2 - 6 \text{ MPa}$

Như vậy, đối với quá trình C - alkyl hóa thì xúc tác $AlCl_3$ chiếm vị trí áp đảo vì có nhiều ưu thế.

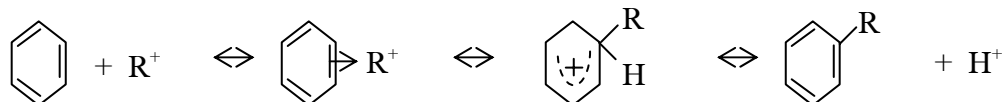
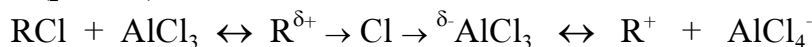
AlCl_3 ở trạng thái rắn hầu như không tan trong hydrocacbon và xúc tác rất yếu cho phản ứng. Tuy nhiên theo mức độ hình thành HCl , AlCl_3 bắt đầu chuyển qua trạng thái lỏng có màu sậm. Chất lỏng này mặc dù không tan trong hydrocacbon nhưng có hoạt tính rất lớn và do đó tốc độ phản ứng sẽ tăng lên. Trạng thái hoạt động của AlCl_3 có thể chuẩn bị bằng cách sục khí HCl qua hệ huyền phù của AlCl_3 trong hydrocacbon, khi đó sẽ hình thành phức của AlCl_3 và HCl với 1 đến 6 phân tử hydrocacbon thơm, trong đó một phân tử này nằm ở trạng thái cấu trúc đặc biệt mang điện tích dương (phức σ) còn các phân tử còn lại hình thành lớp solvat:



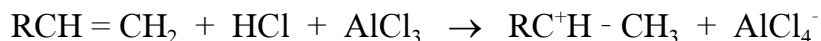
Nhằm đạt được vận tốc alkyl hóa cao ngay từ thời điểm bắt đầu phản ứng, phức này thường được chuẩn bị trước rồi sau đó đưa vào hệ phản ứng.

1.2. Cơ chế phản ứng

1.2.1. Khi tác nhân là dẫn xuất Clo RCl : xúc tác AlCl_3 sẽ hoạt hóa Cl tạo ra phức phân cực mạnh (phức σ) và hình thành cacbocation

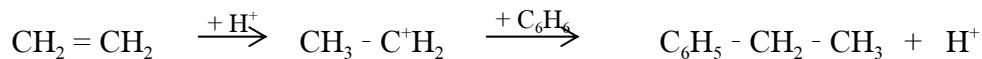


1.2.2. Khi tác nhân là olefin: xúc tác AlCl_3 sẽ kết hợp với chất đồng xúc tác là HCl để tạo ra cacbocation

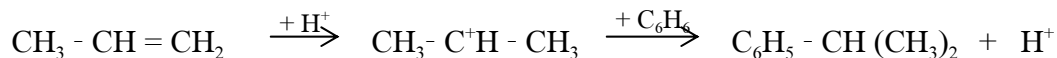


Trong trường hợp này cấu tạo của nhóm alkyl trong sản phẩm được xác định theo nguyên tắc về sự tạo thành cacbocation bền vững nhất ở giai đoạn trung gian (bậc III > bậc II > bậc I).

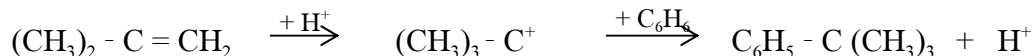
- Nếu tác nhân là etylen sẽ tạo ra alkylbenzen bậc I là etylbenzen:



- Nếu tác nhân là propylen sẽ tạo ra alkylbenzen bậc II là isopropylbenzen:



- Nếu tác nhân là iso butylen sẽ tạo ra alkylbenzen bậc III là ter butylbenzen:



1.3. Các phản ứng phụ

Các phản ứng phụ có thể xảy ra trong quá trình alkyl hóa hydrocacbon thơm là:

- Alkyl hóa nối tiếp
- Nhựa hóa
- Phân hủy các nhóm alkyl
- Polyme hóa olefin

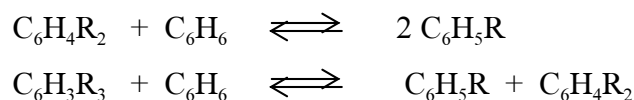
• **Phản ứng alkyl hóa nối tiếp:**

Khi alkyl hóa các hợp chất thơm với sự có mặt của xúc tác bất kỳ sẽ xảy ra sự thế nối tiếp các nguyên tử H và tạo thành hỗn hợp sản phẩm với mức độ alkyl hóa khác nhau.

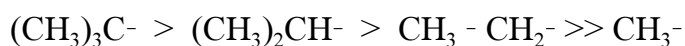
Ví dụ khi etyl hóa C_6H_6 sẽ xảy ra đến khi tạo thành hexa etylbenzen:



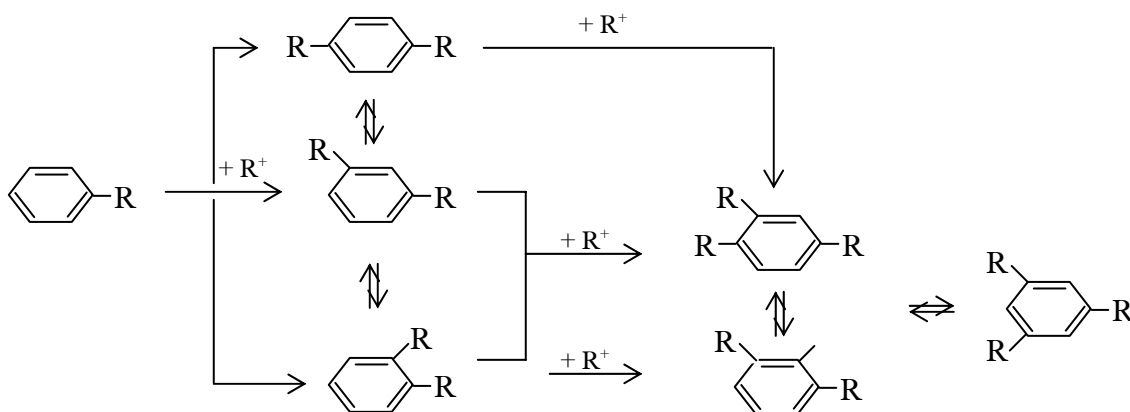
Mỗi phản ứng trong dãy này đều là các phản ứng bất thuận nghịch. Tuy nhiên khi dùng xúc tác Aluminosilicat hoặc Zeolit ở điều kiện tương đối khắc nghiệt hoặc khi dùng xúc tác $AlCl_3$ thì sẽ xảy ra phản ứng thuận nghịch với sự dịch chuyển vị trí của các nhóm alkyl:



Khả năng dịch chuyển vị trí của các nhóm alkyl được sắp xếp theo dãy:



Các khả năng hình thành sản phẩm nối tiếp:



Các giải pháp đưa ra để làm giảm lượng polyalkylbenzen:

1. Dùng xúc tác aluminosilicat hoặc Zeolit ở điều kiện tương đối khắc nghiệt hoặc $AlCl_3$
2. Giảm lượng tác nhân olefin và tăng lượng benzen với tỉ lệ mol β :

$$\beta = \frac{\text{mol tác nhân olefin}}{\text{mol benzen}} = 0,1 - 0,2$$

Tuy nhiên phương pháp này có nhược điểm là chi phí để chưng cất và hoàn lưu lại lượng benzen dư khá cao

3. Cho hồi lưu các polyalkylbenzen trở lại thiết bị phản ứng khi đó sẽ có sự alkyl hóa lại với benzen để tạo ra sản phẩm monoalkyl mong muốn. Điều này cho phép tăng đáng kể tính lựa chọn và làm việc ở tỷ lệ $\beta = 0,3 - 0,5$; đồng thời giảm đáng kể lượng benzen dư, giảm chi phí trong việc chưng cất và hoàn lưu benzen.

- **Phản ứng nhựa hóa**

Nguyên nhân: là do các vòng thơm ngưng tụ ở nhiệt độ cao tạo thành các sản phẩm như diarylalkan, triarylalkan, diarylolefin ... Nhiệt độ càng tăng phản ứng nhựa hóa hình thành hợp chất đa vòng sẽ càng tăng.

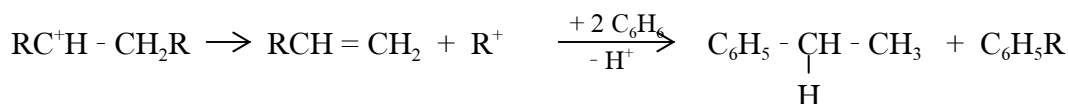
- **Phản ứng phân hủy các nhóm alkyl**

Nguyên nhân: khi điều kiện phản ứng khắc nghiệt sẽ thúc đẩy sự phân hủy các nhóm alkyl và tạo ra các sản phẩm phụ có mạch alkyl ngắn.

Ví dụ: + Khi C_3H_6 phản ứng với C_6H_6 có hình thành sản phẩm $C_6H_5-C_2H_5$

+ Khi C_2H_4 phản ứng với C_6H_6 có hình thành sản phẩm $C_6H_5-CH_3$.

Mạch alkyl càng dài càng dễ bị phân hủy. Sự phân hủy có khả năng xảy ra ở giai đoạn tách cacbocation.



- **Phản ứng polyme hóa olefin**

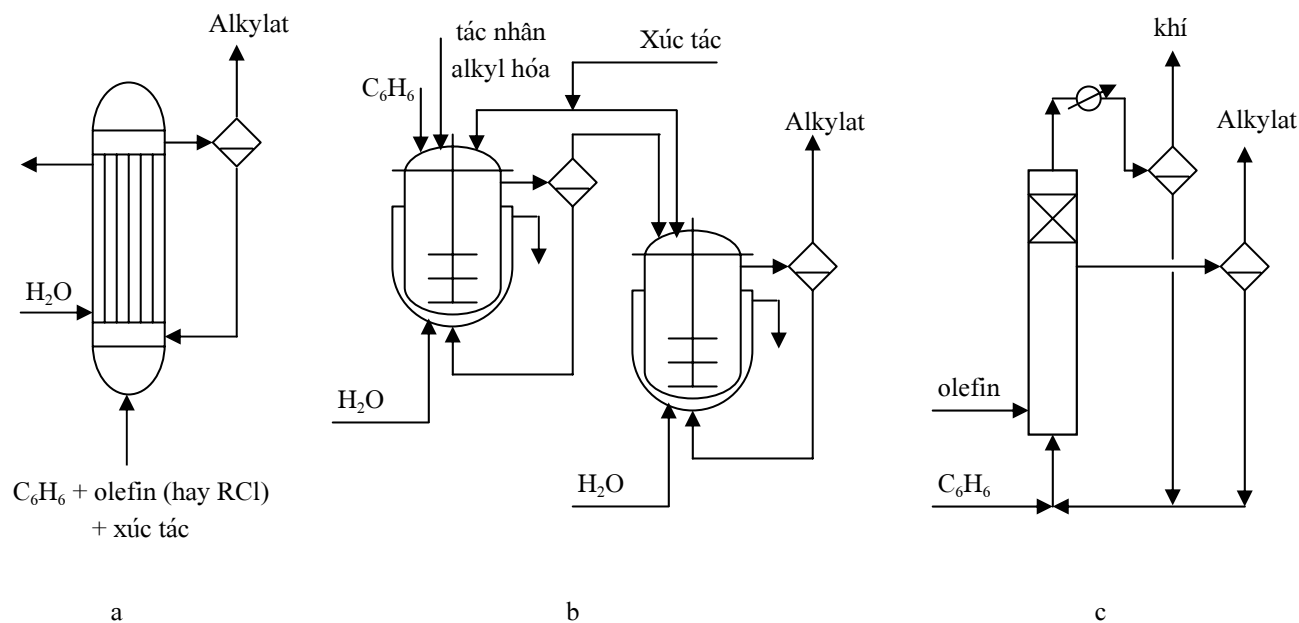
Nguyên nhân: là do sự kết hợp nối tiếp của cacbocation với olefin (trùng hợp cation)



Polyme sinh ra có khối lượng phân tử không lớn và có thể hạn chế bằng lượng dư hydrocarbon thơm và giảm nồng độ olefin trong pha lỏng.

2. Thiết bị phản ứng

Hiện nay có 3 loại thiết bị phản ứng liên tục để alkyl hóa các hydrocarbon thơm với xúc tác $AlCl_3$.



Hình 1. Các loại thiết bị phản ứng alkyl hóa hydrocacbon thơm với xúc tác $AlCl_3$

a. Thiết bị ống chùm - b. Hệ thiết bị nối tiếp - c. Thiết bị dạng ống

a. Thiết bị ống chùm: phần dưới thiết bị có bộ phận khuấy mạnh để 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 phía trên theo các ống (được làm lạnh bằng nước). Trông thiết bị tách, lớp hydrocacbon được tách khỏi lớp phức xúc tác và sau đó đưa vào xử lý. Thời gian lưu của hỗn hợp trong thiết bị phải đảm bảo để kết thúc phản ứng.

b. Hệ thiết bị nối tiếp: bao gồm từ 2 đến 4 thiết bị phản ứng có cánh khuấy. Các tác chất ban đầu được đưa vào thiết bị phản ứng đầu tiên và hỗn hợp phản ứng sau đó từ bên hông sẽ chảy qua thiết bị phản ứng tiếp theo. Giữa 2 thiết bị này có bộ phận tách sơ bộ, trong đó phức xúc tác tách ra được đưa trở lại thiết bị phản ứng 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 là khoảng 50 phút ở nhiệt độ $40 - 60^\circ C$, 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 monoalkyl là cao nhất.

c. Thiết bị dạng ống: loại thiết bị này dùng để alkyl hóa các hydrocacbon thơm bằng tác nhân olefin dạng khí. Hỗn hợp lỏng bao gồm phức xúc tác $AlCl_3$ (20 - 40% thể tích) và hỗn hợp hydrocacbon không tan trong nó được đưa vào thiết bị tới mức van trào bên hông. Ở phía dưới đưa vào C_6H_6 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 alkyl 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 thiết bị phản ứng, còn khí được đưa đi xử lý tiếp. Như vậy trong thiết bị này chế độ nhiệt gần như là thiết lập một cách tự động và nhiệt độ sẽ phụ thuộc vào áp suất cũng như lượng khí thoát ra (hoặc phụ thuộc vào nồng độ của phân đoạn olefin ban đầu)

3. Công nghệ alkyl hóa các hydrocacbon thơm

Có hai hợp chất alkyl vòng thơm tiêu biểu được sản xuất với sản lượng lớn nhất là etylbenzen và iso propylbenzen.

2.1. Tổng hợp Etylbenzen

2.1.1. Tính chất của etylbenzen

Ở điều kiện thường, etylbenzen là một chất lỏng sáng không màu, có mùi thơm đặc trưng, có nhiệt độ sôi 136,186°C.

Etylbenzen gây bỏng da và mắt, trong một giới hạn nào đó cũng gây độc qua đường hô hấp và ăn uống, đồng thời hấp phụ qua da.

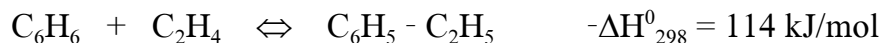
Hầu hết etylbenzen (>99%) được sử dụng để sản xuất monome Styren ($C_6H_5-CH=CH_2$) vì nó là hợp chất chủ đạo đảm bảo điều kiện kỹ thuật cũng như thương mại cho quá trình sản xuất styren. Đây là một monome rất quan trọng trong lĩnh vực sản xuất chất dẻo và cao su tổng hợp. Chỉ có khoảng 1% etylbenzen được sử dụng làm dung môi pha sơn hay làm hợp chất trung gian để sản xuất diethylbenzen và acetophenol.

2.1.2. Công nghệ

Hiện nay hầu hết etylbenzen sản xuất trong thương mại đều từ quá trình alkyl hóa benzen bằng etylen. Sự sản xuất etylbenzen tiêu thụ 50% lượng benzen trên thế giới. Quá trình alkyl hóa này được tiến hành chủ yếu theo 2 phương pháp:

- Tiến hành trong pha lỏng với xúc tác $AlCl_3$
- Tiến hành trong pha hơi với xúc tác rắn tầng cố định

Phản ứng : đây là phản ứng tỏa nhiệt mạnh

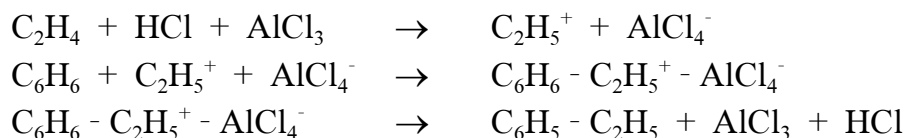


a. Quá trình pha lỏng

Từ những năm 1930, công nghệ alkyl hóa pha lỏng với xúc tác $AlCl_3$ đã được đưa vào sử dụng với những đặc tính ưu việt. Nhiều công nghệ đã phát triển dựa trên sự cải tiến qui trình công

nghe ban đầu này, tuy nhiên đến hiện nay qui trình của Monsanto sử dụng xúc tác AlCl_3 là qui trình thương mại hiện đại nhất.

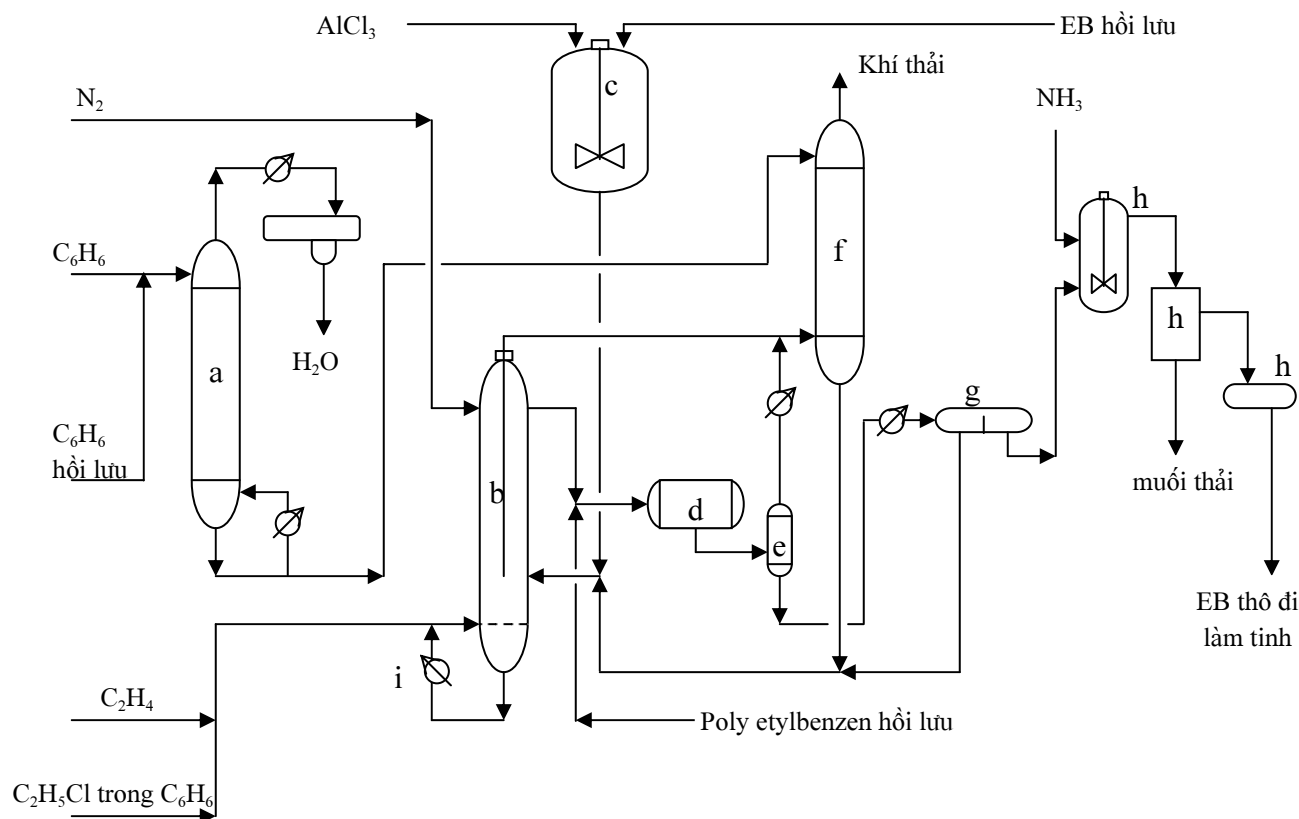
Quá trình alkyl hóa benzen bằng etylen trên xúc tác AlCl_3 là một phản ứng tỏa nhiệt xảy ra rất nhanh và phần lớn tạo thành etylbenzen. Ngoài xúc tác AlCl_3 còn có nhiều xúc tác acid Lewis khác được sử dụng như AlBr_3 , FeCl_3 , BF_3 . Ngoài ra người ta còn đưa vào những chất kích động halogen như etylclorua hay hidroclorua có tính chất kích động xúc tác, làm giảm lượng AlCl_3 cần thiết. Cơ chế hoạt động của hệ xúc tác AlCl_3 - HCl như sau:



Thường thì một lượng nhỏ HCl đã đảm bảo hoạt hóa AlCl_3 , để giới hạn sự ăn mòn của HCl người ta sử dụng chất kích động là etylclorua $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$.

*** Điều kiện vận hành phân xưởng:**

- Nguyên liệu benzen phải sấy khô trước khi sử dụng (< 30 ppm H_2O)
- Nhiệt độ $t = 160 - 180^\circ\text{C}$ tương ứng với áp suất tuyệt đối $p = 1.10^6$ Pa
- Điều chỉnh tỷ số $\varepsilon = \text{benzen} / \text{nhóm etyl} = 2 - 2,5$ để hiệu suất thu sản phẩm tối đa.
- $\text{VVH} = \text{lượng benzen} / \text{lượng xúc tác} / \text{h} \approx 2$
- Thu hồi nhiệt tỏa ra để sản xuất hơi nước áp suất thấp nhằm giảm nhiệt độ phản ứng, giúp cân bằng dịch chuyển theo chiều thuận.

*** Sơ đồ công nghệ: Hình 2****Hình 2: Quá trình alkyl hóa sản xuất Etylbenzen với pha lỏng đồng thể**

- a. tháp khử nước - b. Thiết bị phản ứng alkyl hóa - c. Thùng chuẩn bị xúc tác -
 d. Thiết bị chuyển vị alkyl - e. Thiết bị bay hơi - f. Thiết bị rửa khí thải -
 g. Thiết bị tách lỏng - h. Hệ thống trung hòa - i. Thiết bị sản xuất hơi áp suất thấp

*** Thuyết minh:** Benzen được làm khô ở tháp tách nước (a) rồi đưa qua hệ thống làm sạch khí thải (f), sau đó trộn với dòng xúc tác và etylbenzen hồi lưu đến từ thùng chứa xúc tác (c) cùng vào thiết bị phản ứng alkyl hóa (b). Etylen và chất kích động được đưa vào thiết bị phản ứng từ dưới lên qua bộ phận phân phối. Dòng lỏng đi ra khỏi thiết bị phản ứng được trộn với dòng poly alkylbenzen hồi lưu đi vào thiết bị chuyển vị alkyl (d). So với công nghệ trước đây, ở công nghệ này poly alkylbenzen không được hồi lưu trực tiếp về thiết bị phản ứng do sự hồi lưu với một lượng lớn với nồng độ xúc tác thấp sẽ làm ngừng phản ứng alkyl hóa. Người ta sử dụng một thiết bị chuyển vị alkyl riêng (d), trong thiết bị này nhiệt độ cũng thấp hơn nhiều so với thiết bị alkyl hóa (b) để quá trình thu etylbenzen đạt năng suất cao hơn. Sau khi ra khỏi thiết bị chuyển vị alkyl (d), dòng được đưa đến một tháp tách, tại đây khí đi ra ở đỉnh còn dòng lỏng được làm lạnh và đưa vào thùng lỏng (g). Tại (g) pha nặng lỏng ra khỏi pha lỏng được tách ra một phần hồi lưu lại quá trình ,

còn phần lỏng nhẹ được đưa qua hệ thống các cột phân tách làm sạch (h). Đối với quá trình đồng thể, tất cả xúc tác đều vẫn còn trong dung dịch, sản phẩm được rửa bằng nước và amoniac. Dòng alkylat thô tiếp tục đưa qua bộ phận tinh chế để thu etylbenzen tinh khiết.

Quá trình tinh chế thu etylbenzen tinh khiết được thực hiện trong 3 cột chưng tách:

- Benzen không phản ứng được thu hồi ở đỉnh cột chưng cất đầu tiên, dòng đáy cột 1 được đưa qua cột chưng cất 2.
- Ở cột 2, etylbenzen được chưng tách ra khỏi phần poly alkylbenzen nặng hơn, đáy cột 2 được đưa qua cột cuối cùng. Ở đỉnh cột 2 thu được etylbenzen với độ tinh khiết lớn hơn 99% (có thể đạt 99,8%)
- Tại cột 3, chưng cất poly alkyl bằng stripping và cho hồi lưu về đầu quá trình, những hợp chất cặn hay dầu chứa chủ yếu là các hợp chất thơm đa vòng được sử dụng làm nhiên liệu.

b. Quá trình pha hơi

Công nghệ alkyl hóa trong pha khí được thực hiện từ đầu những năm 1930 nhưng vào thời gian này công nghệ alkyl hóa trong pha khí không thể cạnh tranh nổi với công nghệ alkyl hóa trên xúc tác AlCl_3 trong pha lỏng.

** Năm 1960 có qui trình Alkar được phát triển bởi UOP dựa trên xúc tác BF_3 .*

Ưu điểm:

- + sử dụng nguyên liệu có ít etylen (8-10 %mol), có thể sử dụng dòng khí từ lò cốc và các sản phẩm đa dạng khác của nhà máy lọc dầu.
- + sản phẩm có độ tinh khiết cao

Nhược điểm: một lượng rất nhỏ nước (>1 mg/kg) sẽ làm thủy phân xúc tác BF_3 gây ăn mòn thiết bị, do đó cần loại bỏ nước cũng như các hợp chất chứa S, O trong nguyên liệu trước khi đưa vào qui trình.

Điều kiện vận hành:

- + nguyên liệu: benzen khô, etylen và BF_3
- + áp suất cao: 25 - 35 bars
- + nhiệt độ thiết bị phản ứng thấp; $100 - 150^\circ\text{C}$
- + $\beta_{\text{etylen/benzen}} = 0,15 - 0,2$
- + nhiệt độ thiết bị chuyển vị alkyl = $180 - 230^\circ\text{C}$

Kết quả thu etylbenzen có nồng độ 99,9%.

** Năm 1970, công nghệ của Mobil - Badger xuất hiện và được công nhận là công nghệ alkyl hóa trong pha hơi thành công nhất với xúc tác zeolit tổng hợp ZSM-5.*

Ưu điểm:

+ hệ xúc tác dị thể đem lại nhiều thuận lợi: xúc tác chứa chủ yếu Si-Al nên trơ, không gây ăn mòn và không gây ô nhiễm môi trường, không có dòng lỏng dư nên không cần thiết bị xử lý chất thải cũng như thiết bị thu hồi xúc tác. Thiết bị chỉ cần chế tạo bằng thép cacbon mà không cần hợp kim cao và gạch lót.

+ sản phẩm có độ tinh khiết cao

Nhược điểm: quá trình cho hiệu quả kinh tế không cao bằng công nghệ alkyl hóa trong pha lỏng.

Điều kiện vận hành:

+ nguyên liệu ít etylen: 15%

+ xúc tác ZSM-5 hoạt tính cao

+ áp suất = 20 - 30 bars

+ nhiệt độ = 400 - 450°C

+ có 2 thiết bị phản ứng hoạt động thay phiên: 1 thiết bị hoạt động và 1 thiết bị tái sinh xúc tác giúp quá trình hoạt động liên tục

c. Công nghệ sản xuất etylbenzen mới hiện nay:

Hiện nay công nghệ xúc tác zeolit, pha lỏng, tầng xúc tác cố định của Lummus/UOP là công nghệ sản xuất etylbenzen hiện đại nhất có nhiều ưu điểm.

Công nghệ của qui trình cũng dựa trên qui trình alkyl hóa trong pha lỏng cơ bản nêu trên, điểm đáng chú ý là xúc tác sử dụng là xúc tác zeolit không ăn mòn và không độc hại, có thể tái sinh ngay trong thiết bị phản ứng hay đem đi tái sinh ở một cơ sở khác; vì vậy sơ đồ này không cần hệ thống rửa và trung hòa sản phẩm.

Ưu điểm:

+ đáp ứng yêu cầu về sản lượng dễ dàng

+ độ tinh khiết sản phẩm cao > 99% (m); sản phẩm phụ xylen rất ít, tránh được sự khó khăn trong việc phân tách tốn nhiều kinh phí, thích hợp dùng làm nguyên liệu sản xuất Styren.

+ tiêu thụ nguyên liệu ít

+ chi phí đầu tư thấp

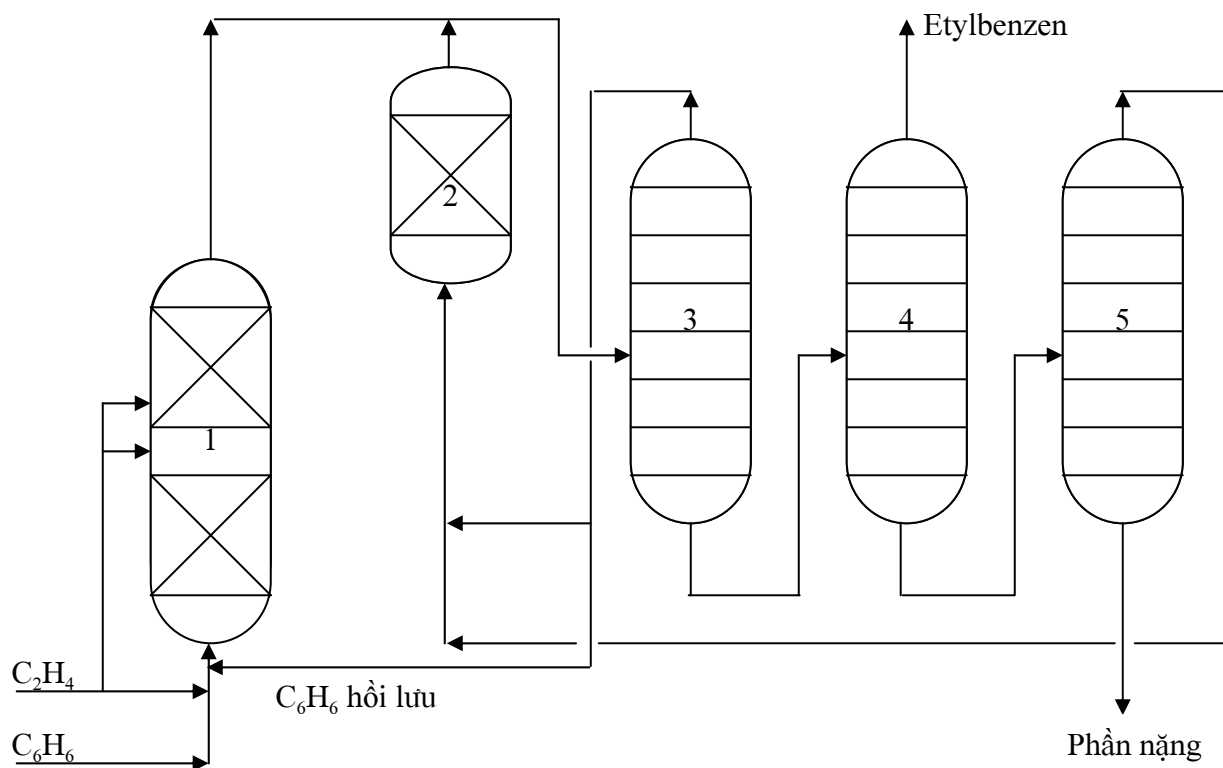
+ vận hành an toàn, dễ dàng

+ hiệu suất 99,5%

Sơ đồ công nghệ: hình 3

Etylen, benzen mới và benzen hồi lưu từ đỉnh tháp tách benzen (3) được đưa vào thiết bị phản ứng alkyl hóa (1) với xúc tác zeolit, phản ứng xảy ra tạo thành hỗn hợp alkylat. Dòng sản phẩm được đưa qua tháp tách benzen dư và poly etylbenzen (3), một phần cho hồi lưu về thiết bị chuyển vị alkyl (2) tạo etylbenzen bổ sung, một phần được đưa về đầu quá trình (1). Tại tháp tách

(3), phần đáy gồm etylbenzen, poly etylbenzen và sản phẩm nặng được đưa qua tháp phân tách (4), ở đỉnh tháp (4) thu etylbenzen, phần đáy (4) đưa qua tháp tách (5) thu poly etylbenzen ở đỉnh cho hồi lưu về thiết bị chuyển vị (2), đáy tháp (5) thu sản phẩm nặng làm nhiên liệu đốt.



Hình 3: Công nghệ xúc tác pha lỏng, zeolit, tầng xúc tác cố định Lummus/UOP

1. Thiết bị phản ứng alkyl hóa - 2. Thiết bị chuyển vị alkyl - 3. Tháp tách benzen -
4. Tháp tách Etylbenzen - 5. Tháp tách poly etylbenzen

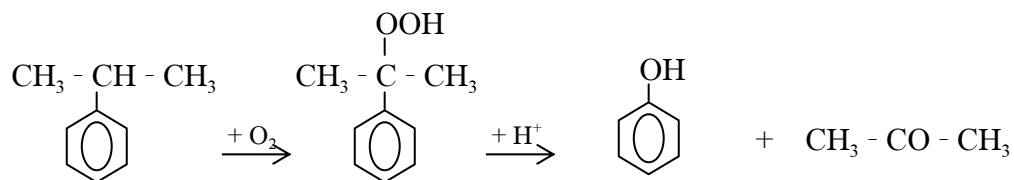
2.2. Tổng hợp iso propylbenzen

Iso propylbenzen $C_6H_5-CH(CH_3)_2$ còn có tên gọi khác là Cumol, ở điều kiện thường tồn tại ở dạng lỏng có $t_s = 152,5^\circ C$.

Ứng dụng:

+ từ iso propylbenzen sẽ thu được một monome quan trọng trong lĩnh vực cao su tổng hợp là α -methylstyren $C_6H_5-C(CH_3)=CH_2$

+ từ iso propylbenzen tổng hợp iso propylphenyl hydroperoxyt (còn gọi là hydroperoxyt cumol) $C_6H_5-C(CH_3)_2-OOH$ và từ đây có thể tổng hợp phenol và aceton.



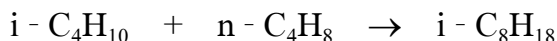
Sản xuất : iso propylbenzen có thể được sản xuất tương tự như etylbenzen

II. Alkyl hóa parafin

Quá trình alkyl hóa parafin được ứng dụng để sản xuất các nhiên liệu chỉ số octan cao cho động cơ và hiện đang là quá trình thông dụng nhất ở nhiều nước trên thế giới.

Trong phạm vi Công nghệ Hóa dầu, quá trình alkyl hóa tập trung chủ yếu sản xuất iso octan với sản phẩm chính là 2,2,4 trimethylpentan. Đây là cấu tử chuẩn có RON = 100 dùng trong phép thử xác định chỉ số octan của xăng nhiên liệu.

Phản ứng:



1. Hóa học và cơ sở lý thuyết

- **Nguyên liệu:** iso butan
- **Tác nhân alkyl hóa :** n- buten
- **Xúc tác:** HF khan hay H_2SO_4 94 - 96% (m) hay $AlCl_3$
- **Chế độ công nghệ:** quá trình alkyl hóa i - parafin bằng một olefin là một quá trình toả nhiệt kèm theo sự giảm thể tích; do vậy khi giảm nhiệt độ tăng áp suất sẽ thuận lợi cho quá trình. Đồng thời nhiệt độ quá trình phải chọn sao cho hạn chế tối đa các phản ứng phụ mà vẫn duy trì vận tốc phản ứng chính ở mức độ cao. Tuy nhiên các thông số này tùy thuộc vào loại xúc tác sử dụng:

✓ Xúc tác là H_2SO_4 : $t = 4 - 10^\circ C$

$p = 3 - 4$ at

$\tau_{tx} = 20 - 30$ phút

✓ Xúc tác là HF : $t = 20 - 35^\circ C$

$p = 6 - 8$ at

$\tau_{tx} = 10 - 20$ phút

✓ Xúc tác là $AlCl_3$: $t = 50 - 60^\circ C$

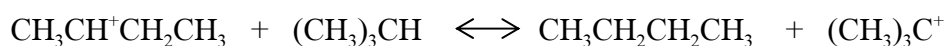
$p =$ tương đối dương

- **Cơ chế:** phản ứng xảy ra theo cơ chế cacbocation

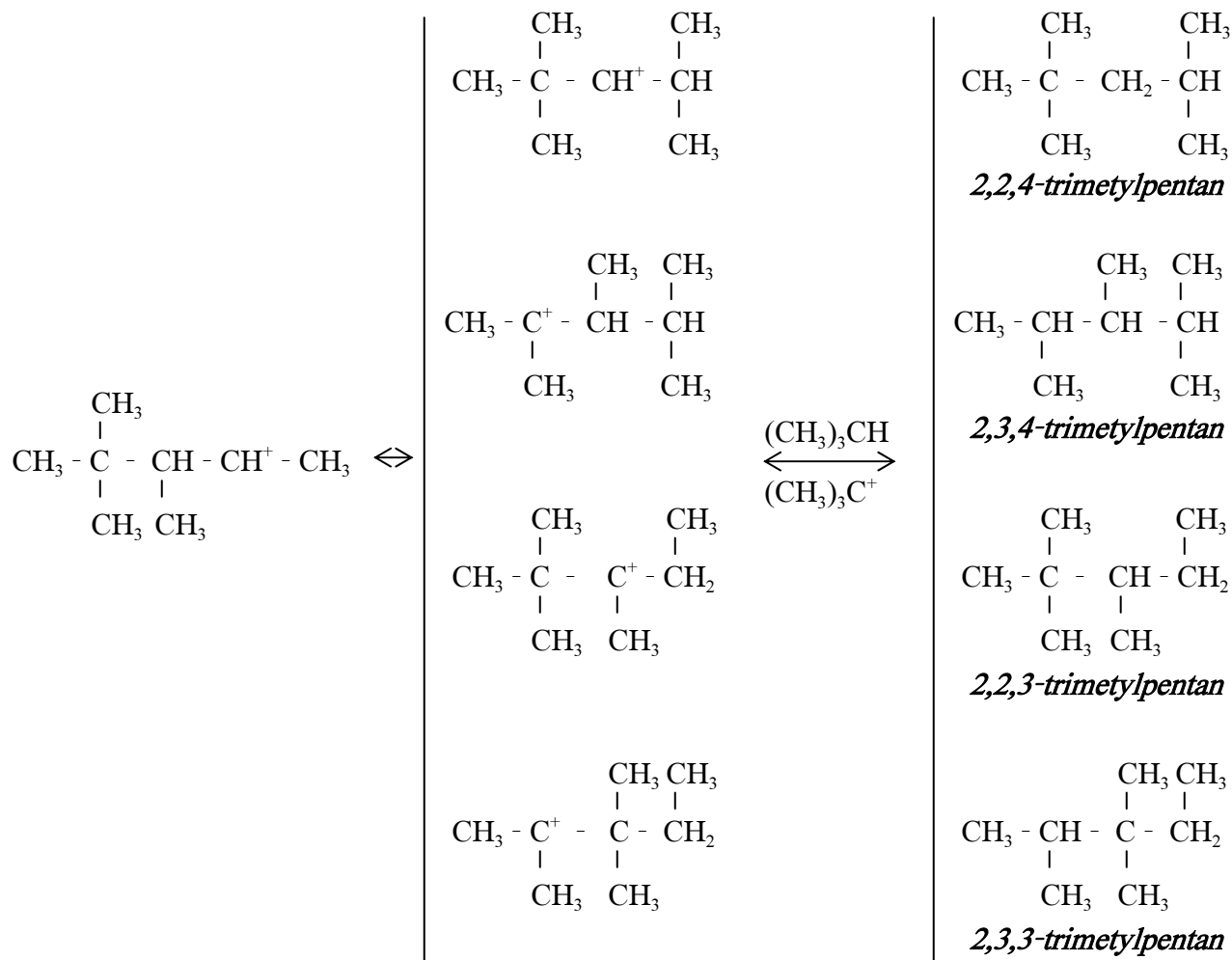
❖ Ban đầu olefin tham gia tạo ion cacboni:



❖ Sau đó, cacbocation bậc hai được tạo thành do kém bền hơn so với ion bậc ba nên sẽ trao đổi ion H^+ với i - parafin; và cacbocation bậc ba ter - butylation hình thành cũng tiếp tục tác dụng với olefin ban đầu:



- ❖ Cacbocation mới tạo thành dễ bị chuyển vị nội phân tử với sự di chuyển vị trí của H và các nhóm CH_3 - và cuối cùng, các cacbocation này tác dụng với iso-butan sẽ tạo ra hỗn hợp các iso-octan và ter - butylation: (2 bước này được biểu diễn chung như sau)

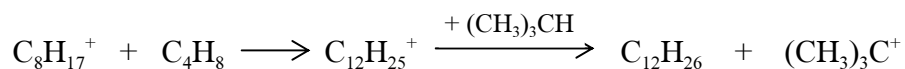


Cation này $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ thúc đẩy quá trình theo cơ chế chuỗi ion. Thành phần các isome phụ thuộc vào độ bền của các cacbocation trung gian và vận tốc phản ứng trao đổi của chúng với i - butan.

- Các phản ứng phụ:

❖ *Phản ứng alkyl hóa nối tiếp - song song*

Các sản phẩm trung gian iso octylcation cũng có khả năng phản ứng với các olefin tạo ra các parafin cao phân tử :



Để hạn chế sự hình thành các hydrocacbon cao phân tử này cần phải sử dụng lượng dư iso parafin so với olefin.

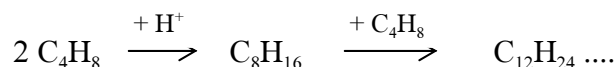
❖ *Phản ứng phân huỷ*

Trong các alkylat thu được bao giờ cũng có mặt các parafin thấp và cao phân tử với số nguyên tử Cacbon không là bội số so với số nguyên tử cacbon trong nguyên liệu ban đầu.

Ví dụ, khi alkyl hóa i-butan bằng các buten thì alkylat chứa 6-10% hydrocacbon $\text{C}_5 - \text{C}_7$ và 5- 10% hydrocacbon C_9 hoặc cao hơn. Những sản phẩm này chỉ có thể sinh ra bởi các quá trình phân huỷ, nhất là khi tăng nhiệt độ.

❖ *Phản ứng trùng hợp*

Phản ứng này xảy ra do sự trùng hợp cation của olefin hình thành các polyme thấp phân tử có chứa nối đôi, điều này tất nhiên sẽ làm giảm chất lượng của alkylat và tiêu tốn nhiều xúc tác, bởi vì các phản ứng này cũng xảy ra với sự có mặt của xúc tác acid:



• **Tỉ lệ giữa i-parafin và olefin:**

Khi sử dụng lượng dư i-parafin so với olefin sẽ hạn chế toàn bộ các phản ứng phụ và có ảnh hưởng tốt đến hiệu suất alkylat, tăng hàm lượng sản phẩm mong muốn, tăng chỉ số octan của sản phẩm và giảm tiêu hao xúc tác. Tuy vậy cũng không nên dùng lượng dư quá lớn i-parafin vì khi đó chi phí tái sinh nó sau phản ứng sẽ rất cao.

Tỉ lệ mol tối ưu trong trường hợp này giữa i-parafin và olefin là từ 4:1 đến 6:1.

• **Thiết bị phản ứng**

Hỗn hợp phản ứng là hệ hai pha được phân tán vào nhau nhờ cánh khuấy hay hệ thống bơm phân tán.

Có hai loại thiết bị phản ứng được sử dụng khác nhau bởi phương pháp giải nhiệt:

- ❖ Loại làm lạnh bên trong bởi amoniac lỏng (hoặc propan): phản ứng được thực hiện trong thiết bị alkyl hóa có gắn máy khuấy công suất lớn và các ống làm lạnh. Trong các ống này tác nhân giải nhiệt sẽ bốc hơi nhờ nhiệt sinh ra của phản ứng. Hơi của nó sẽ được ngưng tụ sau đó và trở về trạng thái lỏng ban đầu.
- ❖ Loại làm lạnh bằng cách cho bốc hơi lượng i-butan dư: phương pháp này hiệu quả hơn nhờ điều khiển nhiệt độ dễ dàng hơn. Loại thiết bị này được chia thành

nhiều khoang nhỏ bởi các vách ngăn, mỗi khoang đều có bộ phận khuấy riêng biệt. Buten được đưa vào từng khoang một cách riêng rẽ, do vậy thực tế nồng độ của nó là rất nhỏ, điều này cho phép hạn chế các phản ứng phụ. Còn $\text{a.H}_2\text{SO}_4$ và $\text{i-C}_4\text{H}_{10}$ được đưa vào khoang thứ nhất ở bên trái, sau đó nhũ tương sẽ chảy từ từ qua vách ngăn vào khoang thứ hai và tiếp tục như vậy. Khoang áp cuối sẽ làm nhiệm vụ tách acid khỏi hydrocarbon, và acid này được đưa trở lại phản ứng alkyl hóa. Hỗn hợp hydrocarbon sau khi qua vách ngăn cuối cùng sẽ được đưa đi xử lý tiếp.

2. Công nghệ

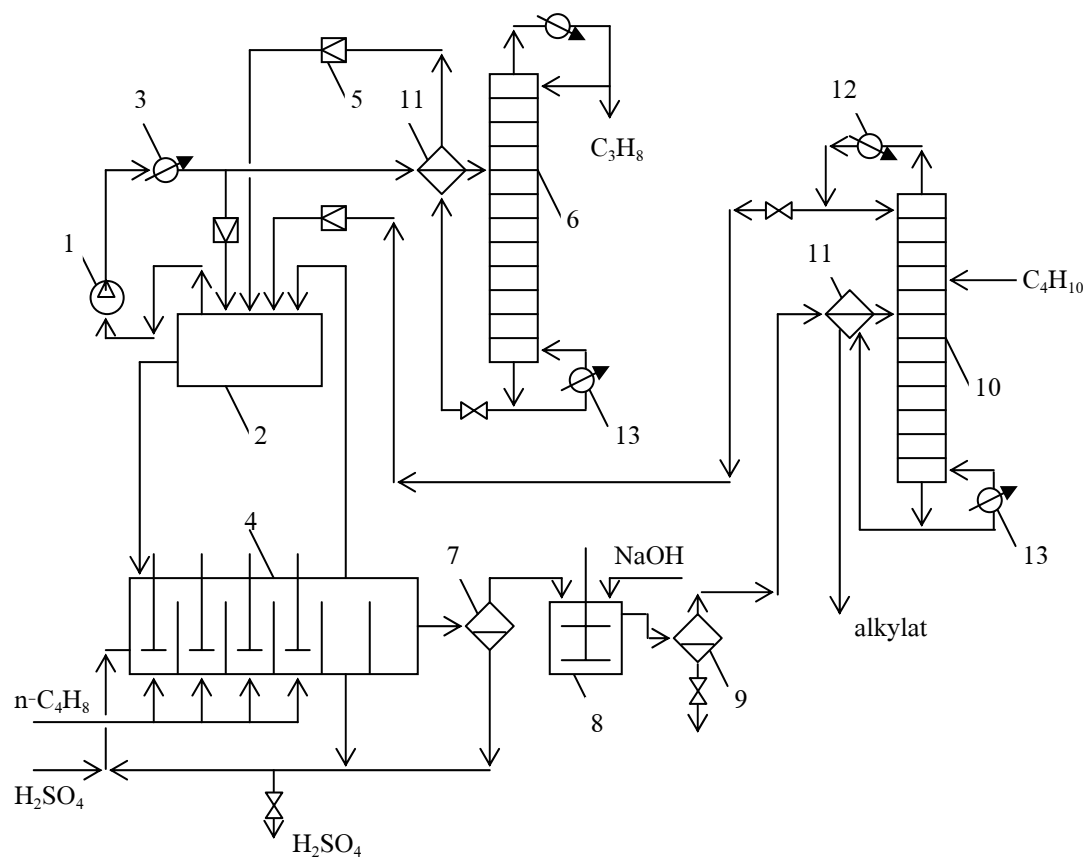
Sơ đồ công nghệ alkyl hóa i - butan bằng n - buten được trình bày như sau:

Người ta đưa vào khoang đầu của thiết bị phản ứng (4) i-butan lỏng, $\text{a.H}_2\text{SO}_4$ (lượng mỗi cộng lượng hồi lưu), còn n-buten được đưa vào từng khoang riêng rẽ. Do nhiệt của phản ứng sinh ra một phần i-butan sẽ bị bay hơi. Hơi này sẽ đi vào bình chứa (2), đóng vai trò vừa là bình tách vừa là bình trộn. Khí từ bình này được tiếp nhận liên tục bởi máy nén (1) (nén đến áp suất 0,6 MPa) và ngưng tụ tại thiết bị ngưng tụ (3). Trong thiết bị chỉnh áp suất (5) áp suất được giảm xuống khoảng 0,2 MPa, tại đây một phần i-butan được bay hơi và tách ra trong bình chứa (2). Từ (2) i-butan lỏng lại được đưa trở lại thiết bị alkyl hóa.

Trong quá trình hoạt động liên tục trong i-butan sẽ xuất hiện propan do hiện tượng phân hủy các hydrocarbon hay hiện diện ngay trong nguyên liệu ban đầu. Do vậy trong chu trình làm lạnh i-butan có một công đoạn tách propan bằng cột chưng phân đoạn (6). Người ta đưa vào đó một phần i-butan hồi lưu sau sinh hàn (3) và i-butan đã được làm sạch khỏi propan sẽ quay trở về bình chứa (2).

Hỗn hợp đi ra từ khoang cuối thiết bị alkyl hóa (4) có chứa i-butan dư, octan, hydrocarbon $\text{C}_5 - \text{C}_7$ và các hydrocarbon cao phân tử khác. Hỗn hợp này được đưa vào thiết bị tách (7) để tách phần acid còn lại. Acid được đưa trở lại thiết bị alkyl hóa, tuy nhiên một phần này sẽ được thải ra ngoài, sẽ bù vào đó một lượng acid mới. Lớp hydrocarbon từ thiết bị tách (7) được trung hòa bằng dung dịch 10% trong thiết bị (8) sau đó tách ra khỏi lớp nước trong thiết bị tách (9). Hỗn hợp hydrocarbon trung tính được đưa đi chưng cất tại cột chưng phân đoạn (10). Tại cột này phân đoạn i-butan mới được đưa vào. Một phần i-butan được đưa trở lại tháp chưng (10), còn phần lớn sẽ đưa qua thùng chứa (2) và từ đây đi vào thiết bị phản ứng. Như vậy sẽ thực hiện một chu trình vận chuyển của i-butan.

Từ sản phẩm đáy cột chưng (10) sẽ thu được alkylat sản phẩm.



Hình 4: Sơ đồ công nghệ alkyl hóa i-butan bằng n-buten

- 1- Máy nén; 2- Bình chứa; 3,12- Thiết bị ngưng tụ; 4- Thiết bị phản ứng;
 5- Thiết bị chỉnh áp suất; 6- Thiết bị tách propan; 7,9- Thiết bị tách;
 8- Thiết bị trung hòa; 10- Thiết bị tách butan; 11- Thiết bị trao đổi nhiệt;
 13- Thiết bị đun nóng

§3. ALKYL HÓA THEO NGUYÊN TỬ OXY, LƯU HUỖNH VÀ NITƠ

Các quá trình O- alkyl hóa, S- alkyl hóa và N- alkyl hóa là các phương pháp cơ bản để tổng hợp các hợp chất với liên kết ete, mercaptan và amin.

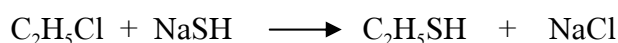
I. O- alkyl hóa

Trong số các quá trình O- alkyl hóa có 2 quá trình được ứng dụng trong sản xuất công nghiệp: alkyl hóa rượu và phenol bằng các dẫn xuất Clo; alkyl hóa rượu bằng olefin. Trong đó quá trình alkyl hóa rượu bằng olefin được sử dụng rộng rãi để sản xuất các ete MTBE (metyl ter-butyl ete); ETBE (etyl ter-butyl ete) và TAME (ter-amyl metyl ete). Đây là các phụ gia tăng chỉ số octan cho xăng thay thế cho nước chì. *(Phần này sẽ được học theo chương Ete hóa - Môn Các quá trình chuyển hóa hóa học)*

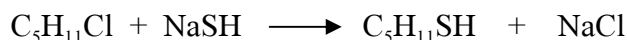
II. S- alkyl hóa

Đây là quá trình cơ bản để tổng hợp các Mercaptan, chẳng hạn như:

- Ethylmercaptan - nguyên liệu trong sản xuất một loại thuốc trừ sâu nổi tiếng là **Mercaptophos**, được tổng hợp từ quá trình alkyl hóa Hydrosulfid natri bằng dẫn xuất Clo là Ethylclorua:



- Ethylmercaptan, Pentylmercaptan được sử dụng làm chất tạo mùi cho khí đốt dân dụng. Pentylmercaptan được tổng hợp từ quá trình alkyl hóa bằng Clopentan:



Ngoài ra còn một vài mercaptan khác có ứng dụng trong tổng hợp các chất tẩy rửa không ion, hay trong quá trình tổng hợp cao su nhân tạo....

III. N- alkyl hóa

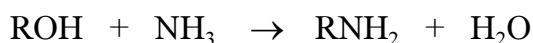
Để alkyl hóa ammoniac hoặc amin theo nguyên tử nitơ người ta ít dùng Olefin bởi vì khi đó chỉ tạo một lượng nhỏ amin, còn sản phẩm chính sẽ là nitril. Thông thường người ta thường sử dụng tác nhân alkyl hóa là các dẫn xuất Clo và rượu, trong đó gần đây rượu được sử dụng nhiều hơn, bởi vì các dẫn xuất Clo đắt tiền hơn.

Các amin phổ biến nhất là Metylamin CH_3NH_2 ($t_s \approx -7^\circ\text{C}$), Dimetylamin $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ($t_s = 7^\circ\text{C}$), Trimetylamin $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ($t_s = 4^\circ\text{C}$), Etylamin $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ($t_s = 15^\circ\text{C}$), Dietylamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ($t_s = 56^\circ\text{C}$), Trietylamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ($t_s = 90^\circ\text{C}$), ... Tất cả các hợp chất này đều có thể trộn hợp với nước ở bất kỳ tỷ lệ nào; với không khí chúng tạo thành hỗn hợp dễ nổ và cũng như các amin khác chúng là những chất rất độc. Chúng được dùng làm nguyên liệu lỏng cho các động cơ tên lửa (như

Metylamin, Etylamin); được dùng làm dung môi hấp thụ cho các quá trình xử lý khí acid; được dùng làm hợp chất trung gian trong tổng hợp hữu cơ...

1. Hóa học và cơ sở quá trình

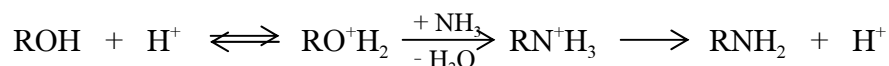
Sự tác dụng của rượu với ammoniac và amin theo phương trình:



Đây là quá trình tỏa nhiệt và không thuận nghịch.

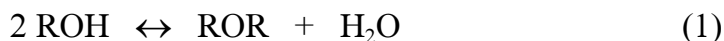
Chế độ công nghệ: các quá trình có giá trị cao trong sản xuất công nghiệp khi thực hiện ở:

- Pha khí
- Nhiệt độ: 350 - 450°C
- Xúc tác: xúc tác dạng acid như Oxyt nhôm Al_2O_3 ; aluminosilicat;
- Cơ chế: 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 acid của chúng:



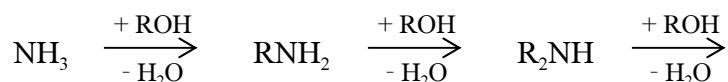
- Phản ứng phụ:

- ❖ Phản ứng dehydrat: do xúc tác cho quá trình là xúc tác acid, mà loại xúc tác này cũng có khả năng thúc đẩy phản ứng tách nước của rượu dẫn đến sự tạo thành ete và olefin:



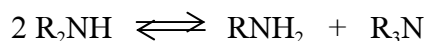
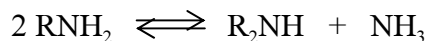
Ete (từ 1) sinh ra cũng có khả năng alkyl hóa với ammoniac tạo amin; còn sự tạo thành olefin (từ 2) là quá trình phụ không mong muốn. ***Phản ứng tạo thành olefin có thể hạn chế ở mức độ cao khi sử dụng lượng dư ammoniac, lúc này tốc độ phản ứng alkyl hóa sẽ tăng nhanh và giảm tốc độ quá trình tách nước.*** Bằng cách này có thể tổng hợp các amin ngay cả khi sử dụng các rượu bậc nhất cao phân tử là những rượu thường có khuynh hướng tách nước.

- ❖ Phản ứng alkyl hóa hóa nối tiếp - song song: phản ứng của ammoniac với rượu, cũng như với các dẫn xuất Clo là quá trình nối tiếp - song song kèm theo sự thế liên tiếp các nguyên tử H của ammoniac. Kết quả là sinh ra hỗn hợp amin bậc nhất, bậc hai và bậc ba.



Như vậy nếu muốn thu sản phẩm là amin bậc 1 thì cần cho dư ammoniac để hạn chế các amin khác.

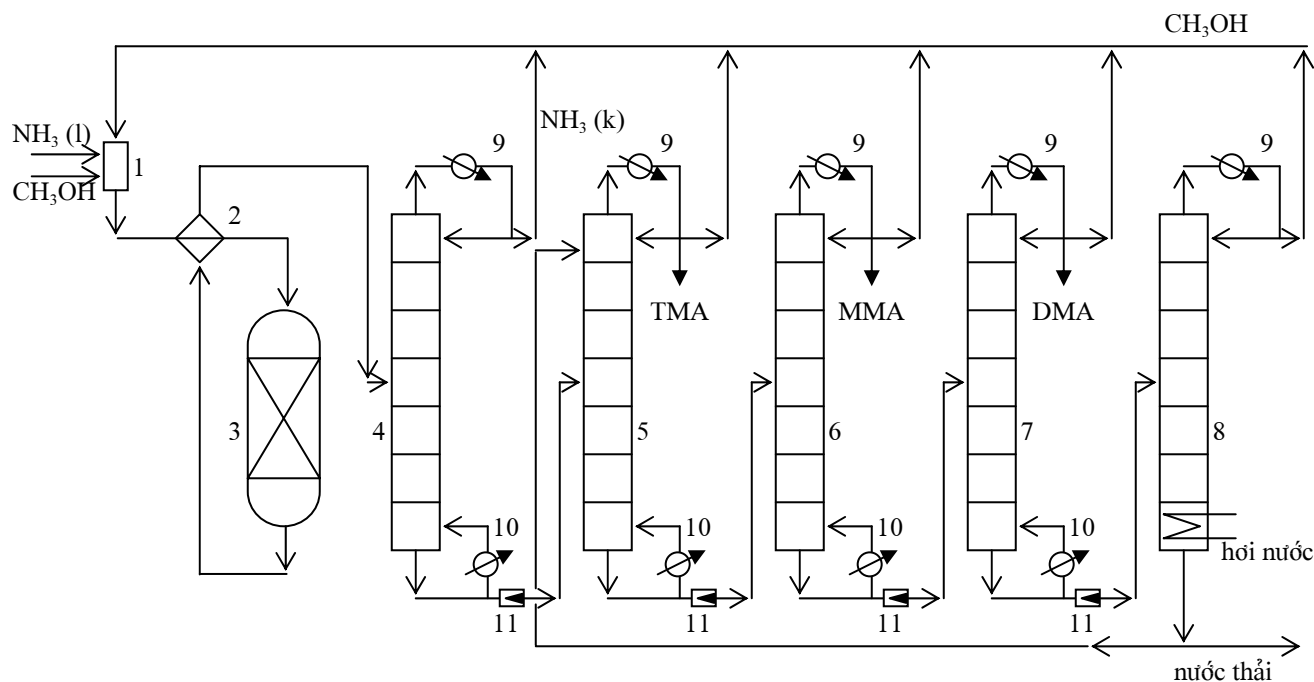
❖ Phản ứng chuyển vị các nhóm alkyl:



2. Công nghệ:

Sơ đồ công nghệ sản xuất Metylamin được biểu diễn như sau: Lượng Metanol và ammoniac mới cộng với lượng hồi lưu được trộn lẫn ở áp suất 2 - 5 MPa 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 đã được mô tả như 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 trao đổi nhiệt (2) và sau đó đem 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 sao cho thu được đoạn hồi lưu làm lạnh bằng nước. Trước hết trong tháp chưng (4) người ta chưng tách ammoniac và nó được đưa lại thiết bị 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 trimetylamin (TMA) trở nên rất cao so với các metylamin khác). Một lượng nhỏ TMA chưng tách ra được xem là thành phẩm nhưng phần chủ yếu được hoàn lưu lại thiết bị phản ứng. Hai amin còn lại có nhiệt độ sôi khác biệt lớn hơn (-7°C và 7°C) sẽ được tách ra bằng chưng tách phân đoạn ở tháp chưng (6) và (7). Mỗi sản phẩm này lấy ra từ đỉnh tháp có thể xem như là thành phẩm hoặc trở lại phản ứng tiếp tục. Ở tháp chưng cuối cùng (8) sẽ chưng tách Metanol khỏi nước và meetanol được quay trở lại thiết bị phản ứng. Hiệu suất các amin là 95%



Hình 5: Sơ đồ công nghệ sản xuất metylamin

1- Thiết bị trộn ; 2- Thiết bị trao đổi nhiệt ; 3- Thiết bị phản ứng ;
4 ÷ 8- Tháp chưng ; 9- Bộ hồi lưu ; 10- Thiết bị đun nóng ; 11- Van chỉnh áp

**Trong tổng hợp Etylamin người ta cũng sử dụng qui trình công nghệ như trên. Chỉ khác biệt là các amin này có nhiệt độ sôi khác biệt lớn (15°C , 56°C và 90°C) nên có thể tách ra bằng chưng cất phân đoạn bình thường. Trong trường hợp này còn xuất hiện sản phẩm phụ là Etylen, nó có thể tách ra khi ngưng tụ hỗn hợp trước giai đoạn chưng tách ammoniac).*

CHƯƠNG II: QUÁ TRÌNH HYDRO HÓA - ĐỀ HYDRO HÓA

§1. GIỚI THIỆU CHUNG

Quá trình hydro hóa cũng như quá trình đề hydro hóa được biết từ rất lâu, được ứng dụng nhiều trong các quá trình Lọc - Hóa dầu.

Có thể định nghĩa quá trình hydro hóa, đề hydro hóa như sau:

- Quá trình chuyển hóa mà trong đó có sự tách nguyên tử H ra khỏi hợp chất hữu cơ được gọi là quá trình đề hydro hóa.
- Quá trình chuyển hóa mà trong đó có sự tác dụng của phân tử H_2 được gọi là quá trình hydro hóa.

I. Ứng dụng trong lĩnh vực Hóa dầu

Trong công nghiệp hóa dầu, quá trình hydro hóa, đề hydro hóa được ứng dụng để tổng hợp chất hoạt động bề mặt, tổng hợp các monome có giá trị như là Butadien_1,3; styren; formaldehyd; acetone; anilin... mà chủ yếu là dùng quá trình đề hydro hóa; còn quá trình hydro hóa thì được ứng dụng chính trong lĩnh vực Lọc dầu.

II. Ứng dụng trong lĩnh vực Lọc dầu

1. Quá trình hydro hóa

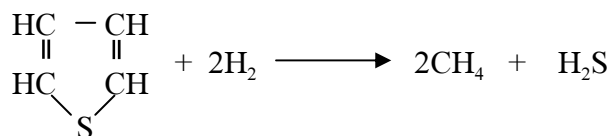
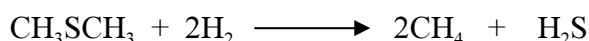
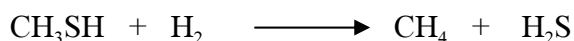
Một cách sơ bộ theo phạm vi ứng dụng, có thể chia quá trình hydro hóa thành 3 quá trình sau:

- 1) Xử lý bằng H_2 (còn gọi là quá trình hydro hóa làm sạch)
- 2) Bão hòa các hydrocacbon thơm
- 3) Hydrocracking

1) Xử lý bằng H_2

Mục đích:

- Làm mềm nhằm ổn định các sản phẩm dầu mỏ
- Loại bỏ các tạp chất ra khỏi các sản phẩm dầu mỏ như S, N, O, halogen, vết kim loại...

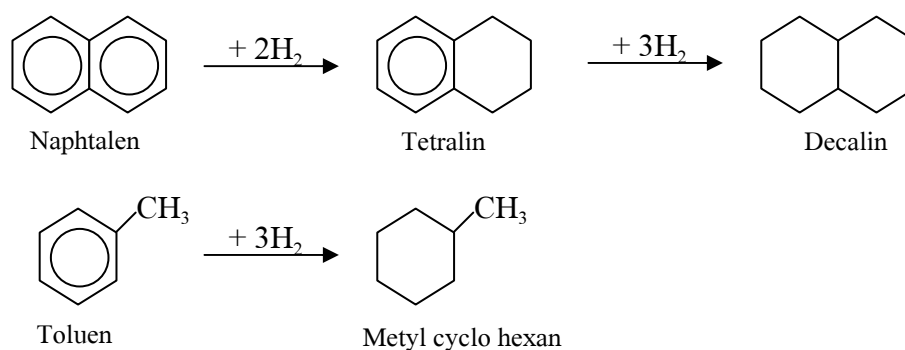


2) Bão hòa các hydrocacbon thơm

Mục đích:

- Nâng cấp dầu nhiên liệu: tăng chỉ số Cetan, giảm độ nhớt, tăng chỉ số độ nhớt...
- Cải thiện nguyên liệu cho quá trình Cracking xúc tác: vòng không no thành vòng no

Ví dụ:



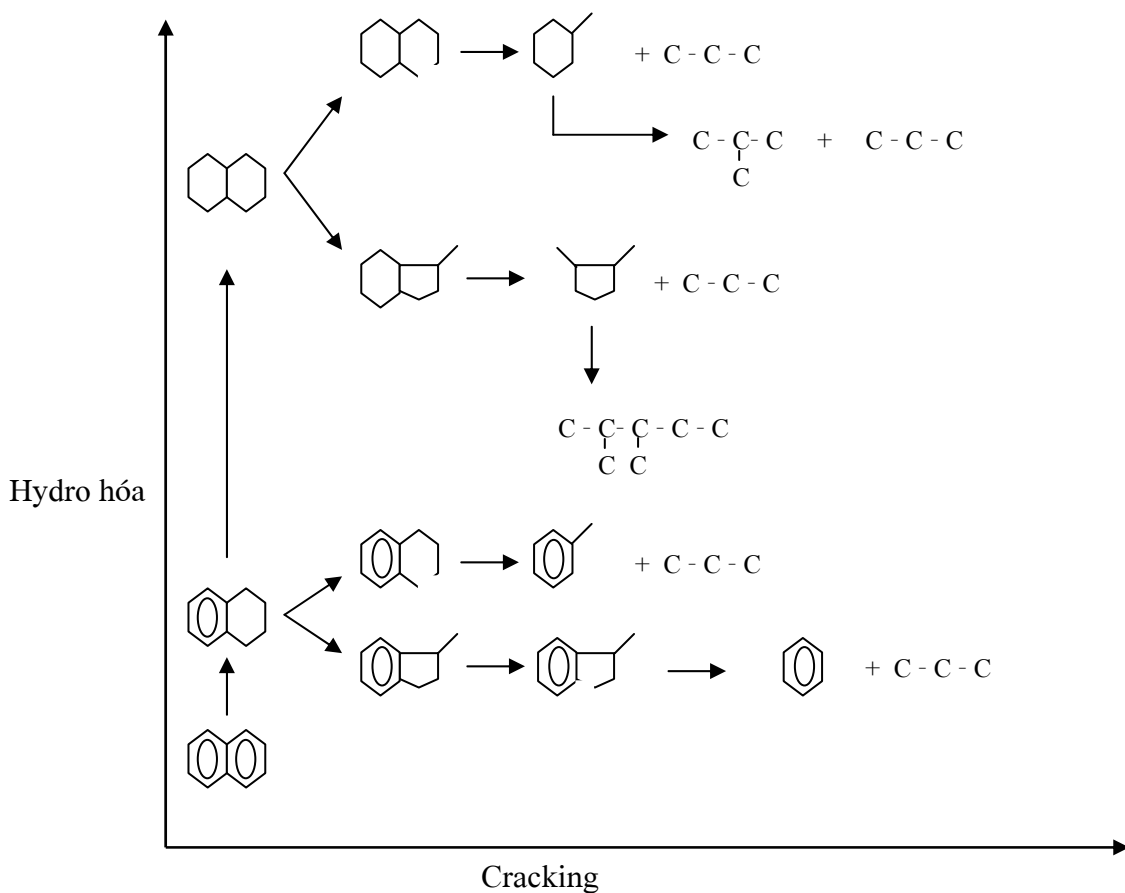
3) Hydrocracking

Mục đích: nhằm chế biến nguyên liệu là các phân đoạn dầu lỏng bất kỳ thành sản phẩm là khí hydrocacbon, xăng, kerosen, diesel hoặc nguyên liệu cho sản xuất dầu nhờn dưới tác

dùng đồng thời của nhiệt độ cao (300 - 400°C); áp suất cao (50 - 200 at) và xúc tác lưỡng chức Pt, Ni.../ Al₂O₃, zeolit.. trong đó:

- Pt, Ni... : chức khử → thực hiện các phản ứng hydro hóa
- Al₂O₃, zeolit... : chức acid → thực hiện các phản ứng cracking

Ví dụ : quá trình hydrocracking Naphtalen



2. Quá trình đề hydro hóa

Trong công nghệ Lọc dầu, quá trình đề hydro hóa chủ yếu được ứng dụng trong quá trình Reforming xúc tác để thu xăng chứa hàm lượng hydrocacbon thơm cao, tức là xăng có chỉ số octan cao.

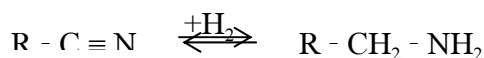
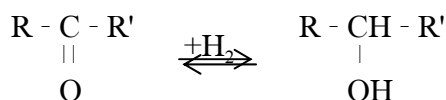
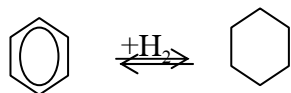
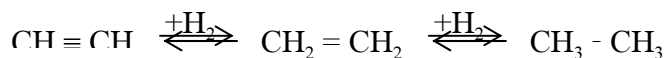
(quá trình này sẽ được học kỹ trong Môn: Các quá trình chuyển hóa Hóa học)

§2. PHÂN LOẠI CÁC PHẢN ỨNG HYDRO HÓA - ĐỀ HYDRO HÓA

I. Phân loại phản ứng hydro hóa

Phản ứng hydro hóa được chia làm 3 nhóm:

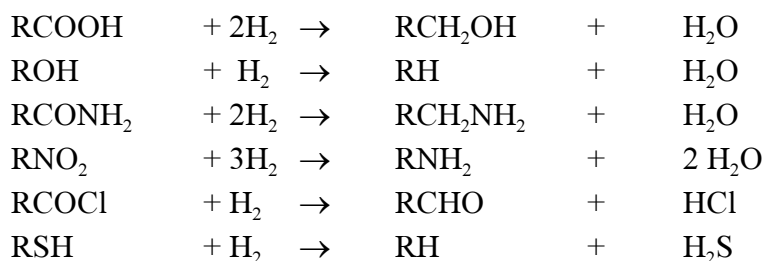
1. Phản ứng hydro hóa cộng hợp



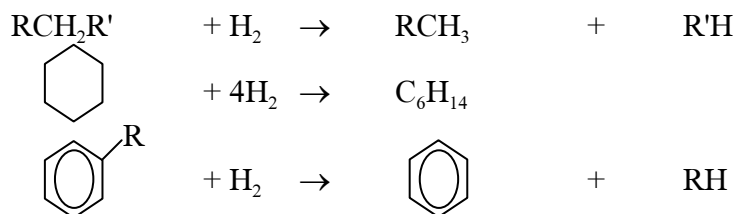
Lưu ý: đây là các phản ứng thuận nghịch

2. Phản ứng hydro hóa có sự tách loại

Đây là các phản ứng có sự tách loại các phân tử nhỏ như H_2O , HCl , NH_3 , H_2S ...



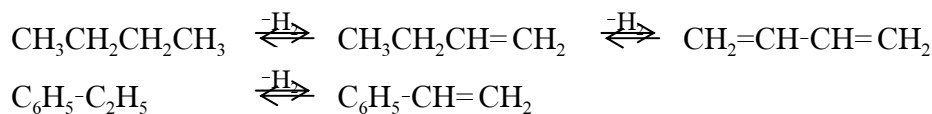
3. Phản ứng hydrocracking



II. Phân loại phản ứng đề hydro hóa

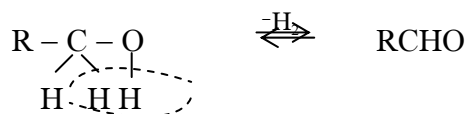
1. Phản ứng đề hydro hóa không có sự thay đổi vị trí các nguyên tử khác H

a) Phản ứng đề hydro tại liên kết C - C

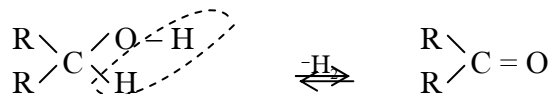


b) Phản ứng đề hydro tại liên kết C - O

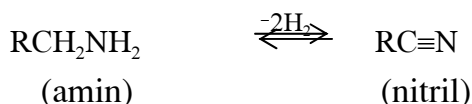
- Rượu bậc 1:



- Rượu bậc 2:



c) Phản ứng đề hydro tại liên kết C - N

2. Phản ứng đề hydro có sự thay đổi vị trí các nguyên tử khác H

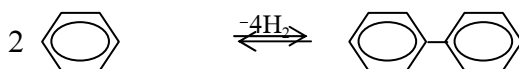
a) Phản ứng đề hydro đóng vòng

Đây là loại phản ứng thu nhận hydrocacbon thơm, xảy ra chủ yếu trong quá trình reforming xúc tác sản xuất xăng có chỉ số octan cao.



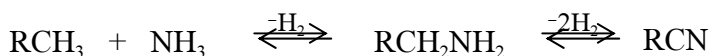
b) Phản ứng đề hydro ngưng tụ

Đây là các phản ứng tạo các hợp chất đa vòng cao phân tử và cũng chính là phản ứng gây tạo cốc, cặn trong sản phẩm của các quá trình lọc dầu.

3. Phản ứng đề hydro tổng hợp

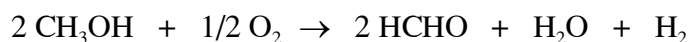
a) Phản ứng đề hydro ngưng tụ tổng hợp

Diễn hình là phản ứng tổng hợp amin, nitril:



b) Phản ứng đề hydro oxy hóa

Diễn hình là phản ứng tổng hợp aldehyd formalic:

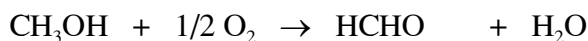


Thực chất phản ứng trên gồm 2 phản ứng :

+ Phản ứng đề hydro hóa :

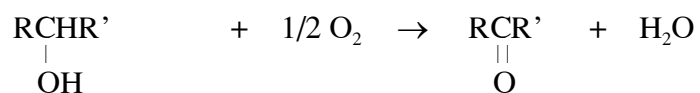
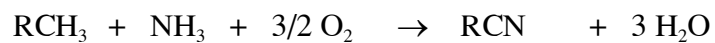


+ Phản ứng oxy hóa :



Nguyên tắc: Phản ứng đề hydro hóa là phản ứng thu nhiệt; phản ứng oxy hóa là phản ứng tỏa nhiệt. Vì vậy phản ứng đề hydro oxy hóa có thể làm giảm sự thu nhiệt của quá trình dẫn đến làm giảm sự nung nóng thường xuyên hỗn hợp phản ứng.

Ngoài ra còn có một số phản ứng sau:



§ 3. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CÁC QUÁ TRÌNH

1. Nhiệt động học của các phản ứng đề hydro hóa và hydro hóa

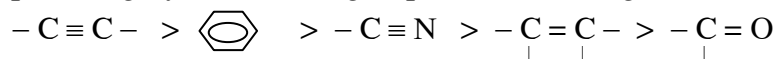
- a) Phản ứng hydro hóa là phản ứng tỏa nhiệt và phản ứng đề hydro hóa là phản ứng thu nhiệt. Cùng một quá trình thì phản ứng hydro hóa và phản ứng đề hydro hóa sẽ có cùng giá trị hiệu ứng nhiệt nhưng trái dấu.

Hiệu ứng nhiệt của một số phản ứng hydro hóa ở pha khí:

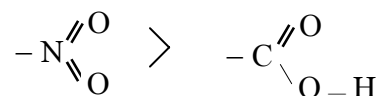
	Phản ứng	$-\Delta H_{298}^0$ (kJ/mol)
1	$RCH=CH_2 + H_2 \rightarrow RCH_2-CH_3$	113 - 134
2	$CH \equiv CH + 2 H_2 \rightarrow CH_3-CH_3$	311
3	$RH_a + H_2 \rightarrow RH_N$	200 - 217
4	$RCHO + H_2 \rightarrow RCH_2OH$	67 - 83
5	$R_2CO + H_2 \rightarrow R_2CHOH$	~ 58
6	$RCN + 2 H_2 \rightarrow RCH_2NH_2$	134 - 159
7	$RCOOH + 2 H_2 \rightarrow RCH_2OH + H_2O$	38 - 42
8	$RNO_2 + 3 H_2 \rightarrow RNH_2 + 2 H_2O$	439 - 472
9	$RH_p + H_2 \rightarrow R_1H_p + R_2H_p$	46 - 63
10	$RH_N + H_2 \rightarrow RH_p$	42 - 50
11	$RH_a + H_2 \rightarrow RH_p$	42 - 46

Nhân xét:

- 1) Đối với phản ứng hydro hóa cộng hợp: nhiệt sinh ra giảm dần theo thứ tự sau:



- 2) Đối với phản ứng hydro hóa có tách loại (H_2O): nhiệt sinh ra giảm dần theo thứ tự sau:



- 3) Đối với phản ứng hydrocracking: nhiệt sinh ra tương đối thấp và không chênh lệch nhiều

b) Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình

Phần lớn các phản ứng hydro hóa và đề hydro hóa là phản ứng thuận nghịch.

- **Phản ứng hydro hóa** : là phản ứng tỏa nhiệt, giảm thể tích nên phản ứng sẽ xảy ra thuận lợi ở nhiệt độ thấp, áp suất cao; thông thường chế độ công nghệ cho quá trình như sau:

$$+ t = 100 - 350, 400^\circ\text{C}$$

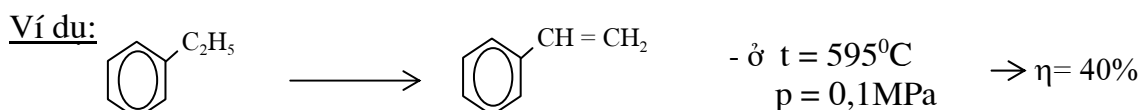
$$+ p = 1,5 - 40 \text{ MPa}$$

Để tránh dùng áp suất cao mà vẫn tăng mức độ dịch chuyển cân bằng người ta thường dùng dư H_2 . Đây là phương pháp được ứng dụng rộng rãi để hydro hóa pha khí. Tuy nhiên phương pháp này có nhược điểm là cần phải tuần hoàn một lượng lớn H_2 .

- **Phản ứng đề hydro hóa** : là phản ứng thu nhiệt, tăng thể tích nên phản ứng sẽ xảy ra thuận lợi ở nhiệt độ cao, áp suất thấp; thông thường chế độ công nghệ cho quá trình như sau:

$$+ t = 200 - 600, 650^\circ\text{C}$$

$$+ p = \text{áp suất khí quyển hoặc áp suất chân không}$$



Để tránh dùng điều kiện chân không mà vẫn làm được nếu ở $p = 0,01 \text{ MPa}$ hoặc $\eta = 80\%$ bằng, người ta thường pha loãng hỗn hợp phản ứng bằng hơi nước hay khí trơ để làm giảm áp suất hơi riêng phần của các cấu tử \rightarrow tăng độ chuyển hóa.

2. Xúc tác cho quá trình :

Ngoài các phản ứng chuyển hóa nhiệt xảy ra ở nhiệt độ cao kèm theo sự phân huỷ và ngưng tụ mạnh, tất cả các phản ứng dehydro hóa và hydro hóa đều có xúc tác.

Có thể phân thành 3 nhóm xúc tác chính:

- 1) Các kim loại thuộc nhóm VIII (Fe, Co, Ni, Pt, Pd) và nhóm Ib (Cu, Ag) và các hợp kim của chúng.
- 2) Các oxyt kim loại: MgO , ZnO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 ...
- 3) Các oxyt phức hay sulfid (sulfua): $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3$, $\text{NiO} \cdot \text{WO}_3$, WS_2 (đây là xúc tác ra đời rất sớm, có hoạt tính cao nhưng dễ mất hoạt tính nên hiện nay ít dùng).

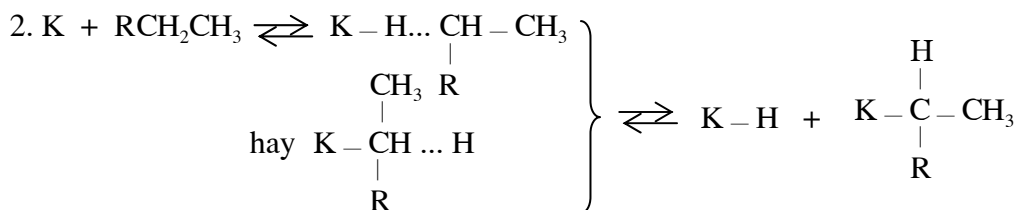
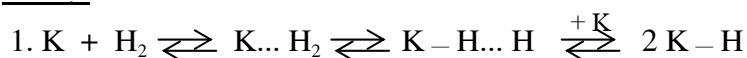
Các xúc tác này đặc biệt là xúc tác kim loại thường được phân bố trên các chất mang xốp và bổ sung vào đó là các chất kích động như là kim loại khác, oxyt khác.

3. Cơ chế phản ứng :

Ký hiệu K: trung tâm hoạt động của xúc tác

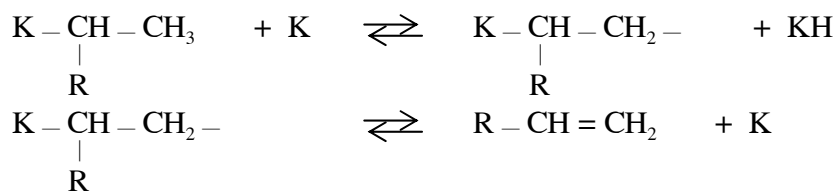
- Đầu tiên khi H_2 và các hydrocacbon bị hấp phụ lên xúc tác thì quá trình hấp phụ vật lý làm yếu các liên kết H - H, C - H và liên kết không no của hydrocacbon

Ví dụ:



- Sau đó sẽ xảy ra sự hấp phụ hóa học:

* Dehydro hóa:

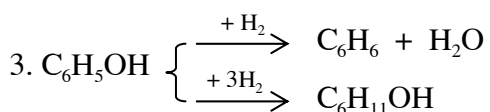
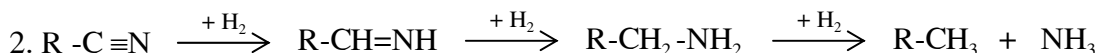
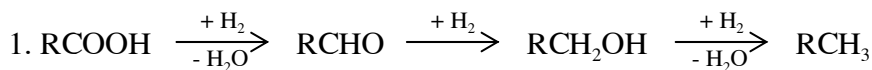


* Hydro hóa:



4. Tính chọn lọc của phản ứng:

Các phản ứng hydro hóa cũng như đề hydro hóa nếu không khống chế điều kiện phản ứng sẽ xảy ra hàng loạt các phản ứng nối tiếp hay song song nhau, chẳng hạn như:



Do vậy tính chọn lọc của phản ứng rất quan trọng. Nó phụ thuộc vào các yếu tố sau:

- *Khả năng phản ứng của các chất hữu cơ hay các nhóm chức riêng biệt*
Ví dụ: Khi hydro hóa aryl olefin thì nhánh olefin dễ hydro hóa hơn nhân thơm.
- *Khả năng bị hấp phụ của các chất hữu cơ hay các nhóm chức riêng biệt trên bề mặt xúc tác:* độ hấp phụ nhỏ của sản phẩm chính của các phản ứng nối tiếp cho phép tiến hành quá trình với tính chọn lọc tốt hơn và hiệu suất cao hơn.
Ví dụ: Khi hydro hóa C_2H_2 và đồng đẳng thì độ chọn lọc của olefin tạo thành tương đối lớn; mặc dù olefin cũng có khả năng tham gia phản ứng hydro hóa cao nhưng độ hấp phụ lại bé hơn so với C_2H_2 và đồng đẳng.

- *Khả năng hấp phụ của chất xúc tác*
 - ❖ Xúc tác kim loại đặc biệt là Ni, Pd, Pt không có khả năng hấp phụ đối với các chất hay nhóm chức có cực mà dễ dàng hấp phụ các chất theo liên kết C-C.
Vì vậy các ceton, acid cacboxylic không no và một vài dẫn xuất hydrocarbon thơm sẽ hydro hóa trên bề mặt kim loại chủ yếu theo liên kết C-C với sự bảo toàn các nhóm có cực.
 - ❖ Xúc tác oxyt kim loại có mạng tinh thể phân cực nên có khả năng hấp phụ đặc biệt đối với nhóm phân cực của các hợp chất hữu cơ.
Vì vậy các aldehyt, ceton, acid cacboxylic không no và thơm... sẽ hydro hóa trên bề mặt chất xúc tác chủ yếu theo nhóm chức chứa O và bảo toàn liên kết không no.

- *Nhiệt độ:*
Nhiệt độ càng tăng thì khả năng chuyển hóa sâu càng lớn, càng tạo nhiều sản phẩm phụ. Bởi vì các phản ứng phụ như cracking, đề hydro ngưng tụ và một số phản ứng không mong muốn khác thường có năng lượng hoạt hóa cao hơn phản ứng chính.

Ví dụ: - phản ứng cracking $n-C_4H_{10}$: $E_{hh} \approx 250 \text{ kJ/mol}$

- phản ứng đề hydro hóa $n-C_4H_{10}$ thành $n-C_4H_8$: $E_{hh} \approx 168 - 184 \text{ kJ/mol}$

Chính điều này cho phép nâng cao tính chọn lọc của phương pháp hạ nhiệt độ.

Tuy nhiên nếu hạ nhiệt độ quá thấp thì tốc độ phản ứng giảm và năng suất thiết bị giảm.

Do đó đối với mỗi phản ứng sẽ có một khoảng nhiệt độ tối ưu.

- **Thời gian tiếp xúc**

Nếu thời gian tiếp xúc càng tăng thì độ chuyển hóa càng tăng và độ chọn lọc càng giảm. Vì vậy đối với mỗi phản ứng khác nhau thì có độ chuyển hóa và thời gian tiếp xúc tối ưu.

- ❖ **Đối với quá trình hydro hóa:**

- + Độ chuyển hóa: trên 90%

- + Thời gian tiếp xúc: từ phần trăm phút đến vài giờ

- ❖ **Đối với quá trình dehydro hóa:** do tính thuận nghịch cao nên:

- + Độ chuyển hóa: 20 - 40%

- + Thời gian tiếp xúc: từ phần trăm giây đến vài giây

§4. HÓA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH DEHYDRO HÓA

Trong số các quá trình dehydro hóa, chỉ khảo sát 3 nhóm có giá trị thực tế cao:

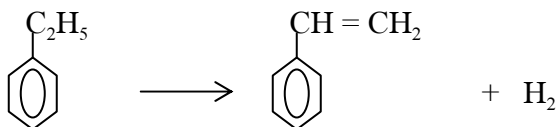
1. Quá trình dehydro oxy hóa rượu:

Ví dụ: quá trình sản xuất formaldehyt từ rượu metanol



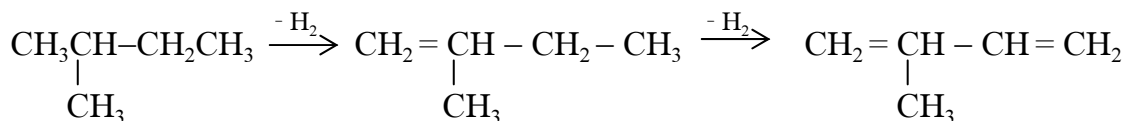
2. Quá trình dehydro hóa hợp chất alkyl thơm:

Ví dụ: quá trình tổng hợp styren từ etylbenzen



3. Quá trình dehydro hóa parafin và olefin:

Ví dụ: quá trình tổng hợp Butadien - 1,3 và isopren



I. Quá trình tổng hợp formaldehyt từ rượu metanol

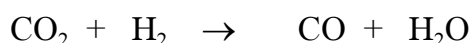
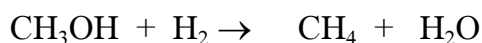
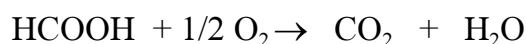
1. Tính chất của Formaldehyt

- Ở điều kiện thường, formaldehyt là chất khí có mùi hắc, là loại khí độc có thể làm hỏng niêm mạc mắt, có $t_{\text{ngưng tụ}} = 19^\circ\text{C}$.
- Dễ tan trong H_2O hoặc Metanol

- Dung dịch chứa 37 - 40% khối lượng HCHO trong nước gọi là Formalin. Khi bảo quản HCHO dễ bị polyme hóa. Để kìm chế quá trình polyme hóa sâu và kết tủa formalin, thường bổ sung thêm 7-12% (m) Metanol làm chất ổn định.
- Khí HCHO dễ cháy, có thể tạo thành hỗn hợp cháy nổ với O₂ không khí ở áp suất thường trong giới hạn từ 7 - 72% V và hỗn hợp HCHO + không khí từ 65 - 70% là dễ bốc lửa nhất
- Ứng dụng: là một chất hữu cơ có giá trị lớn, dùng trong sản xuất polyme (chủ yếu là chất dẻo); dùng làm chất trung gian để tổng hợp các chất có giá trị khác; dùng làm chất xác trùng, diệt khuẩn; dùng làm chất ướp thơm, chất bảo quản xác thực động vật (do HCHO có khả năng làm đông tụ protit, làm cho protit không thối rữa)
- Sản xuất: Có nhiều phương pháp sản xuất HCHO, nhưng phần lớn được sản xuất từ Metanol bằng 2 phương pháp : dehydro hóa đồng thời với một phần oxy hóa và phương pháp oxy hóa với lượng dư không khí.

2. Công nghệ sản xuất

2.1. Phương pháp dehydro hóa và oxy hóa đồng thời Metanol



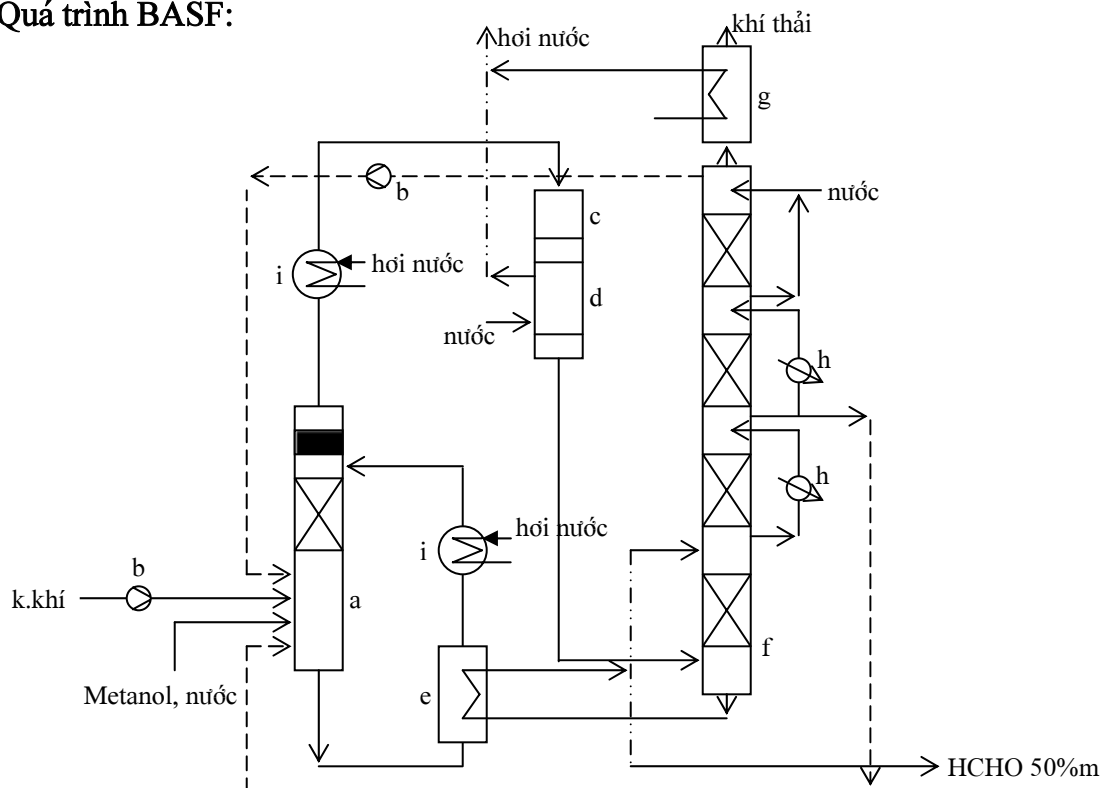
Trong 2 phản ứng chính, có thể lựa chọn tỷ lệ của các phản ứng sao cho phản ứng tổng cộng là tỏa nhiệt và lúc đó để tránh thất thoát nhiệt, người ta dùng lượng nhiệt này để nung nóng hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ phản ứng.

Bằng tính toán người ta nhận thấy: khi quá trình khoảng 55% là oxy hóa và 45% là dehydro hóa thì có thể sử dụng TBPU đoạn nhiệt. Theo tỷ lệ này, hỗn hợp hơi không khí ban đầu cần chứa khoảng 45% (V) Metanol nhằm nằm trên giới hạn nổ của Metanol trong không khí (34,7 %V).

Trong phương pháp này có 2 công nghệ chính:

- Dehydro oxy hóa bằng không khí với sự có mặt của tinh thể Ag, hơi nước và lượng dư CH₃OH ở nhiệt độ 680 - 720°C. Độ chuyển hóa của CH₃OH là 97 - 98%. Quá trình này gọi là quá trình BASF
- Dehydro oxy hóa bằng không khí với sự có mặt của tinh thể Ag, hơi nước và lượng dư CH₃OH ở nhiệt độ 600 - 650°C và thu hồi CH₃OH bằng chưng cất. Độ chuyển hóa của CH₃OH là 77 - 87%.

a. Quá trình BASF:



Sơ đồ công nghệ tổng hợp Formaldehyt theo quá trình BASF

a. Thiết bị bốc hơi

f. Tháp hấp thụ

b. Máy nén khí

g. Thiết bị sản xuất hơi nước

c. Thiết bị phản ứng

h. Thiết bị làm lạnh

d. Thiết bị làm lạnh

i. Thiết bị trao đổi nhiệt dùng hơi nước

e. Thiết bị trao đổi nhiệt

Thuyết minh: Metanol và không khí được trộn lẫn với nhau trước khi đưa vào thiết bị bốc hơi (a). Không khí và khí tuần hoàn từ đỉnh tháp hấp thụ (f) được đưa vào cột riêng lẻ. Quá trình pha trộn thể tích giữa Metanol và không khí được hình thành với sự có mặt của các khí trơ (N_2 , H_2O , CO_2) sao cho vượt trên giới hạn nổ. Thông thường thì trong 1 lít hỗn hợp tạo thành cần chứa khoảng 0,5g Metanol. Để làm cho Metanol và nước chuyển hóa hoàn toàn thành hơi thì hỗn hợp này được đi qua thiết bị trao đổi nhiệt (e) bên ngoài rồi đưa trở lại thiết bị bốc hơi. Lượng nhiệt dùng để làm bay hơi $MeOH$, H_2O được lấy từ dòng sản phẩm $HCHO$ ở đáy của tháp hấp thụ.

Hỗn hợp hơi sau khi ra khỏi thiết bị bốc hơi sẽ được đưa qua thiết bị gia nhiệt (i) để đạt đến nhiệt độ phản ứng trước khi vào thiết bị phản ứng (c). Trong thiết bị này hỗn hợp hơi được đi qua một lớp tinh thể Ag có chiều dày 25 - 30 mm. Những tinh thể Ag có kích thước hạt nằm trong một

phạm vi nhất định và được đặt trên một giá đỡ có đục lỗ. Lớp xúc tác được đặt ngay trên thiết bị làm lạnh ban đầu nước (d). Thiết bị này sẽ sản xuất hơi nước quá nhiệt và đồng thời làm giảm nhiệt độ của hỗn hợp hơi sản phẩm xuống còn 150°C với áp suất hơi tương đương là 0,5 MPa.

Khí sản phẩm tiếp tục đi vào đáy của tháp hấp thụ 4 tầng (f). Tại đây khí sản phẩm được làm lạnh và ngưng tụ thành dạng lỏng. Sản phẩm HCHO đi ra từ tầng đầu tiên có thể chứa đựng 50% HCHO với hàm lượng MeOH trung bình là 1,3% m; 0,01% m acid formic. Hiệu suất của quá trình này có thể đạt được từ 89,5 - 90,5% mol.

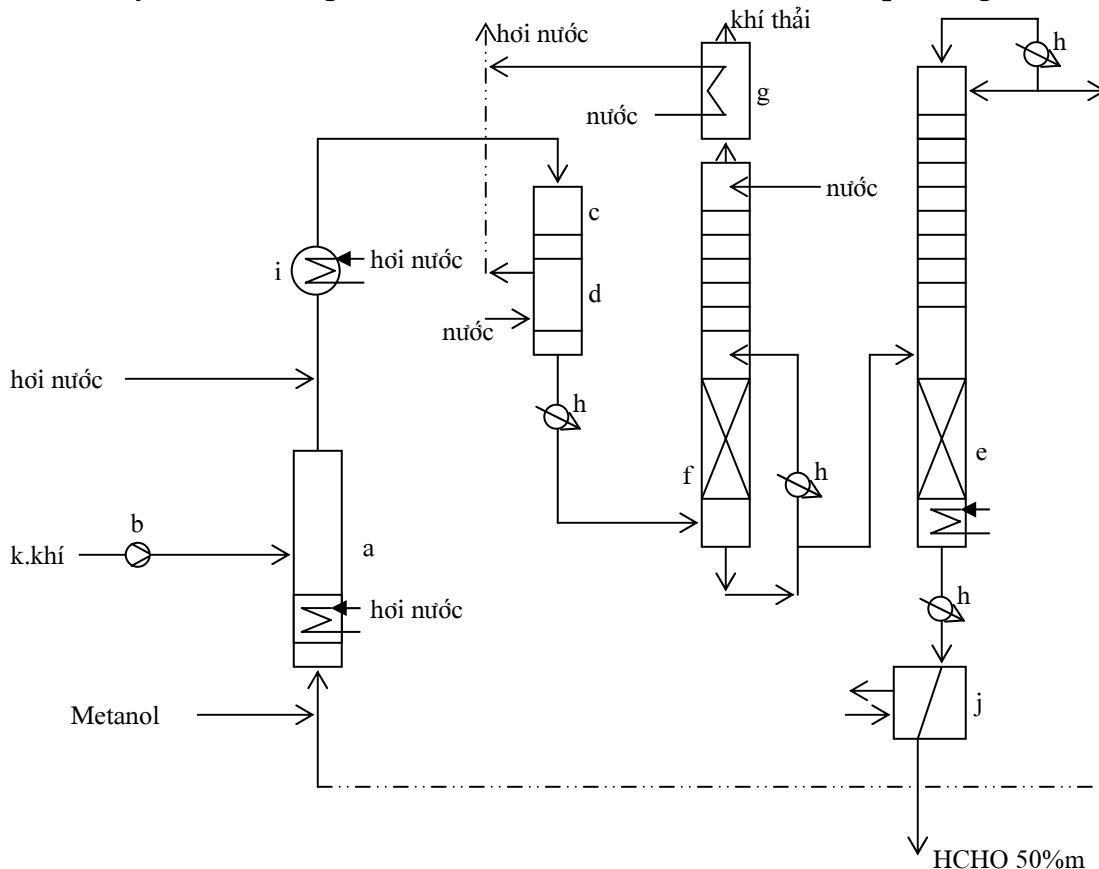
Một phần khí đi ra khỏi giai đoạn 4 của quá trình chứa hàm lượng HCHO thấp được sử dụng làm khí tuần hoàn. Phần còn lại được đưa đến thiết bị trao đổi nhiệt (g) để sản xuất hơi nước (năng lượng khí tỏa ra là 1970 kJ/m^3). Trước khi đi đến lò đốt thì thành phần của khí bao gồm 4,8% V CO_2 , 0,3% CO và 18% H_2 cũng như N_2 , H_2O và HCHO. Khí trước khi được thải ra ngoài phải được xử lý để loại bỏ những chất độc hại ảnh hưởng đến môi trường.

Trong một trường hợp khác, nếu không sử dụng khí đi ra ở giai đoạn 4 của tháp hấp thụ để tuần hoàn thì có thể sử dụng hỗn hợp hơi được lấy ra để đi đến thiết bị làm lạnh của giai đoạn 3 hoặc 4 để làm hơi tuần hoàn. Lượng hơi này có mục đích làm bốc hơi H_2O và MeOH, tạo ra tỷ lệ tối ưu giữa MeOH và H_2O . Đối với trường hợp này thì nhiệt độ của hơi đi ra khỏi giai đoạn 2 là 65°C . Hiệu suất của 2 trường hợp này tương đương nhau và phụ thuộc vào lưu lượng dòng trong tháp hấp thụ.

Thời gian sống trung bình của lớp xúc tác phụ thuộc vào độ sạch của nguyên liệu: không khí và MeOH. Sự nhiễm độc do nguyên liệu không sạch làm giảm hoạt tính của xúc tác chỉ trong vài ngày. Thời gian sống của xúc tác sẽ giảm khi tồn tại nhiệt độ cao ở lớp xúc tác lâu quá mức và sẽ làm tăng trở lực của lớp xúc tác ảnh hưởng đến lưu lượng dòng đi qua. Hiện tượng này không thể khắc phục được, do vậy cần phải thay thế lớp xúc tác sau 3 - 4 tháng. Xúc tác được tái sinh bằng phương pháp điện phân.

Một vấn đề cần lưu ý trong sản xuất HCHO: HCHO là hợp chất có khả năng ăn mòn thiết bị cao, do vậy cần phải chú ý lựa chọn vật liệu khi chế tạo thiết bị (như inox...). Hơn nữa trong các thiết bị đường ống vận chuyển nước, không khí, cần phải sử dụng thép hợp kim để loại bỏ bớt sự đầu độc xúc tác do kim loại.

b. Quá trình chuyển hóa không hoàn toàn và thu hồi Metanol bằng tháp chưng cất



Sơ đồ công nghệ tổng hợp Formaldehyt bằng quá trình chuyển hóa không hoàn toàn và thu hồi MeOH bằng tháp chưng cất

- | | |
|-----------------------------|--|
| a. Thiết bị bốc hơi | f. Tháp hấp thụ |
| b. Máy nén khí | g. Thiết bị sản xuất hơi nước |
| c. Thiết bị phản ứng | h. Thiết bị làm lạnh |
| d. Thiết bị làm lạnh | i. Thiết bị trao đổi nhiệt dùng hơi nước |
| e. Tháp chưng cất tách MeOH | j. Tháp trao đổi ion tách a.formic |

Thuyết minh: Metanol và không khí được đưa vào thiết bị bốc hơi (a); tại đây xảy ra quá trình trộn lẫn giữa hơi MeOH và không khí. Hỗn hợp hơi tạo thành khí đi ra khỏi thiết bị bốc hơi được kết hợp với dòng hơi bên ngoài sau đó đi qua thiết bị TĐN (i) để đạt đến nhiệt độ phản ứng từ 590 - 650°C rồi đi vào TBPU (c). Tại đây hỗn hợp hơi nguyên liệu được đi qua lớp xúc tác chứa tinh thể Ag hoặc chảy qua các lớp Ag và xảy ra quá trình chuyển hóa không hoàn toàn. Ngay sau khi ra khỏi lớp Ag xúc tác, hỗn hợp sản phẩm tạo thành được đưa ngay đến thiết bị làm lạnh bằng nước (d). Thiết bị làm lạnh này đặt ngay dưới TBPU. Sau đó hỗn hợp được đưa vào đáy tháp hấp

thụ (f). Trong thiết bị này xảy ra sự tiếp xúc ngược chiều giữa hơi sản phẩm và nước. Quá trình này hầu như làm ngưng tụ toàn bộ HCHO, H₂O và MeOH có trong hỗn hợp sản phẩm. Ở đáy tháp thu được dung dịch MeOH và HCHO chứa khoảng 42% m HCHO. Dung dịch này được đưa đến tháp chưng cất (e), một phần được sử dụng làm hồi lưu. Sản phẩm đỉnh của tháp hấp thụ được đưa đến thiết bị TĐN (g) dùng để sản xuất hơi nước; sau đó đưa đến lò đốt để xử lý trước khi thải ra môi trường.

Tại tháp chưng cất (e) có sử dụng thiết bị đun sôi lại bằng hơi nước, và ở đáy tháp thu được dung dịch HCHO 50% m với hàm lượng MeOH 1% m. dung dịch này được đưa đến thiết bị trung hòa nhằm giảm làm giảm độ chua gây ra do acid formic đến một giá trị < 50mg/kg.

Đỉnh của tháp chưng cất thu được dung dịch MeOH, một phần được hồi lưu, một phần được kết hợp với MeOH nguyên liệu làm nguyên liệu cho tháp bốc hơi.

1.2. Quá trình oxy hóa MeOH thành HCHO - Quá trình Formox

Đây là quá trình tổng hợp HCHO mới bằng phương pháp oxy hóa MeOH với lượng dư không khí cùng với sự có mặt của xúc tác Fe cải tiến - Molybden - Vanadi oxyt [Fe₂(MoO₄)₃ - V₂O₅] làm việc theo cơ chế oxy hóa - khử ở nhiệt độ 250 - 400°C ; cho độ chuyển hóa cao từ 98 - 99%.

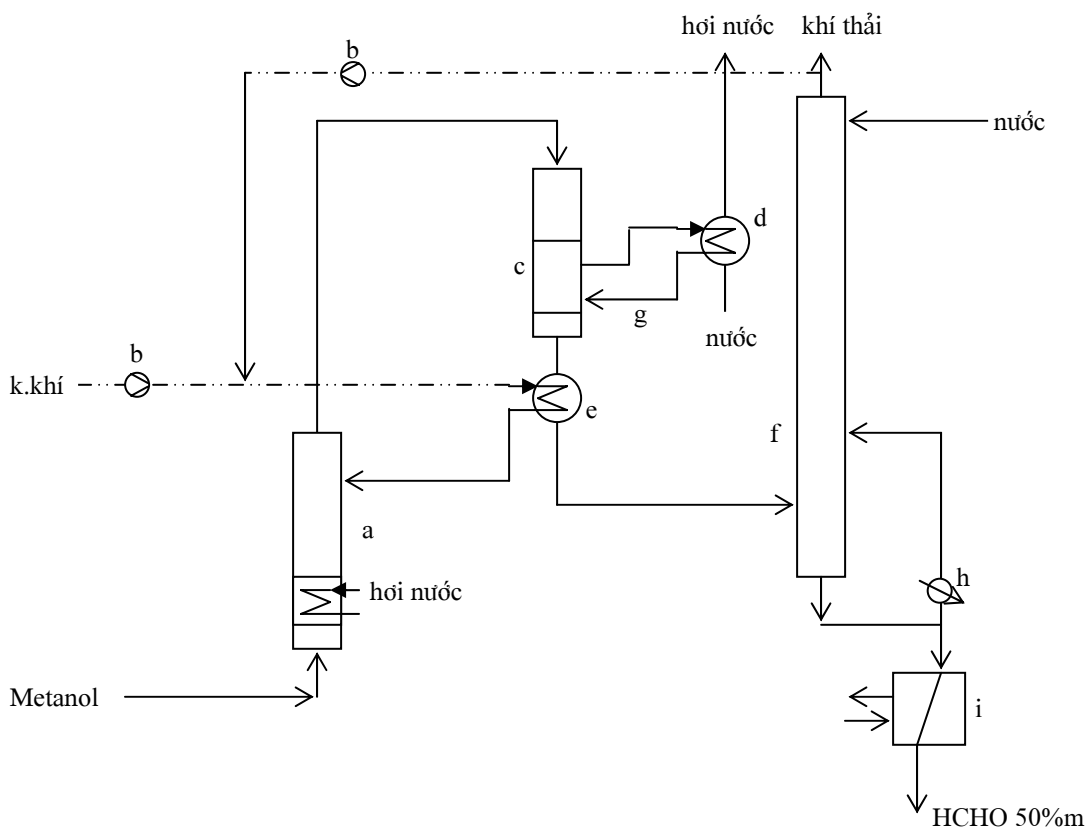
Tiêu biểu là quá trình Formox được mô tả bằng phản ứng 2 giai đoạn trong trạng thái thể khí (g), bao gồm sự oxy hóa (Kox) và sự khử (Kred) xúc tác.



Sơ đồ công nghệ của quá trình Formox:

Thuyết minh: MeOH nguyên liệu được cho vào thiết bị bốc hơi (a). Không khí từ khí quyển được quạt hút vào kết hợp với dòng khí thoát ra từ đỉnh tháp hấp thụ (f) được gia nhiệt nhờ thiết bị TĐN (e) trước khi đưa vào thiết bị bốc hơi (a). Thiết bị trao đổi nhiệt (e) này nhằm thu hồi lượng nhiệt của sản phẩm khi đi ra khỏi TBPU (c). Hỗn hợp hơi tạo thành sẽ được đưa đến TBPU (c). tại đây hơi nguyên liệu sẽ đi qua các ống có chứa xúc tác. Phản ứng xảy ra trong các ống xúc tác này.

Một thiết bị tiêu biểu cho quá trình này có đường kính 2,5 m chỉ chứa đựng các ống xúc tác có chiều dài khoảng 1,0 - 1,5 m. Bên ngoài các ống có dòng dầu truyền nhiệt nhằm thu nhiệt do phản ứng tỏa ra từ trong ống chứa xúc tác. lượng nhiệt này dùng để sản xuất hơi nước thông qua thiết bị TĐN (d). Quá trình này sử dụng lượng dư không khí.



Sơ đồ công nghệ của quá trình Formox

- | | |
|----------------------------|---------------------------------------|
| a. Thiết bị bốc hơi | f. Tháp hấp thụ HCHO |
| b. Máy nén khí | g. Dầu tải nhiệt |
| c. Thiết bị phản ứng | h. Thiết bị làm lạnh |
| d. Thiết bị làm lạnh | i. Tháp trao đổi ion tách acid formic |
| e. Thiết bị trao đổi nhiệt | |

Sản phẩm khí tạo thành sau khi ra khỏi TBPU sẽ được làm lạnh xuống còn 110°C nhờ thiết bị TĐN (e) và đưa qua đáy tháp hấp thụ (f). HCHO trong khí sản phẩm sẽ được ngưng tụ ở đáy thiết bị hấp thụ, một phần đưa đi làm lạnh để sử dụng làm dòng hồi lưu, phần lớn còn lại được đưa đi qua thiết bị trung hòa nhằm làm giảm độ chua do a.formic gây ra trong sản phẩm.

Sản phẩm cuối cùng của quá trình có thể đạt 55% m HCHO với hàm lượng nhỏ 0,5-1,5% khối lượng MeOH. Kết quả của sự chuyển hóa MeOH đạt từ 95 - 99% mol và phụ thuộc vào độ chọn lọc, hoạt tính và nhiệt độ của xúc tác. Hiệu suất toàn bộ của quá trình này là 88 - 91% mol

Đối với quá trình này, khí khi đi ra khỏi tháp hấp thụ không được sử dụng làm khí đốt vì thành phần của nó bao gồm N_2 , O_2 và CO_2 với hàm lượng nhỏ các thành phần dễ cháy như dimethyl

ete, CO, MeOH và HCHO. Do vậy việc đốt cháy khí này nhằm cung cấp nhiệt cho quá trình sản xuất hơi nước không có hiệu quả kinh tế.

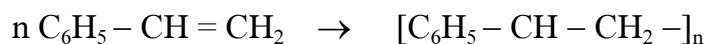
Bảng so sánh các chỉ tiêu kinh tế ứng với từng quá trình :

Các chỉ tiêu	Quá trình chuyển hóa hoàn toàn (BASF)	Quá trình chuyển hóa không hoàn toàn và thu hồi MeOH	Quá trình Formox
Tổng giá trị đầu tư 10 ⁶ .USD	6,6	8,6	9,6
Tiêu hao nguyên liệu MeOH (tính cho 1 kg HCHO)	1,24	1,22	1,15
Giá sản phẩm USD/t	345	364	339

II. Quá trình tổng hợp Styren: C₆H₅-CH=CH₂

1. Tính chất của Styren

- Ở điều kiện thường, styren là một chất lỏng không màu có t_s = 145°C ở 0,1MPa; d₄²⁰=0,907
- Ứng dụng:
 - Styren dễ polyme hóa khi nung nóng hay dưới ảnh hưởng của các chất khởi đầu và tạo ra polyme rắn: polystyren



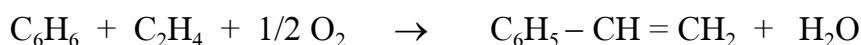
Polystyren có tính cách điện tốt và độ bền hóa học cao; dùng để chế tạo các chi tiết của công nghệ điện - điện tử, làm chất dẻo, xốp, nhựa.

- Styren tham gia quá trình đồng trùng hợp với Butadien để sản xuất cao su tổng hợp
- Sản xuất :
 - Hầu như toàn bộ Styren được sản xuất bằng phương pháp dehydro hóa etylbenzen

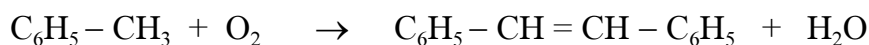


- 2 phương pháp mới đang nghiên cứu:

- kết hợp oxy hóa benzen với etylen xúc tác bằng Pd



- ngưng tụ oxy hóa toluen thành Stylben, sau đó stylben phân huỷ cùng với etylen tạo ra styren



2. Chế độ công nghệ dehydro hóa etylbenzen tổng hợp styren

Có 2 chế độ công nghệ:

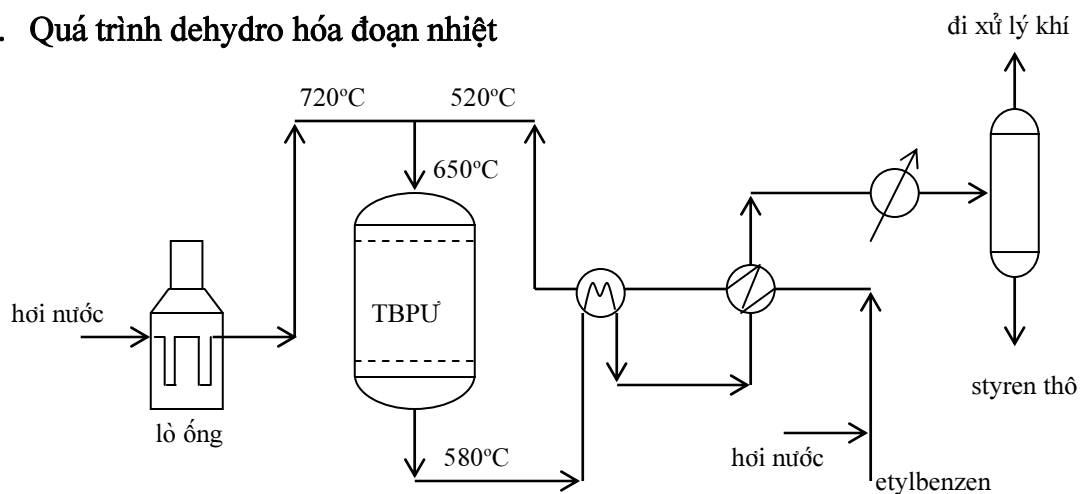
- Công nghệ không có xúc tác:
 - Nhiệt độ phản ứng $t = 700 - 800^{\circ}\text{C}$
 - Độ chuyển hóa $C\% = 20 - 30\%$
 - Hiệu suất sản phẩm : $50 - 60\%$
 - Công nghệ có xúc tác:
 - Nhiệt độ phản ứng: tùy thuộc loại xúc tác sử dụng, tuy nhiên $t \leq 600^{\circ}\text{C}$
 - Áp suất riêng phần của hydrocacbon : thấp (nhờ sự pha loãng bằng hơi nước)
 - Độ chuyển hóa cao hơn, độ chọn lọc cao (khoảng 90%), tuy nhiên có xuất hiện phản ứng cracking và hình thành túi Cacbon.
 - Xúc tác: gồm 3 thành phần chính:
 - Pha hoạt động: Fe_2O_3 chiếm từ 55 - 80%
 - Pha kích động: Cr_2O_3 chiếm từ 2 - 28%
 - Muối Kali: K_2CO_3 chiếm từ 15 - 35% \Rightarrow làm nhiệm vụ tái sinh chất xúc tác nhờ sự chuyển hóa lớp bột Cacbon bằng hơi nước \Rightarrow tăng thời gian sống của xúc tác
- Ngoài ra còn một vài oxyt phụ. Chất xúc tác làm việc liên tục từ 1 - 2 tháng, sau đó mới tái sinh nó bằng cách đốt cháy lớp than cốc bằng không khí. Thường tuổi thọ của xúc tác từ 1 - 2 năm.

Chú ý: quá trình dehydro hóa etylbenzen tổng hợp styren thường không chế độ chuyển hóa không cao, vì sản phẩm dễ bị polyme hóa.

3. Sơ đồ công nghệ: tùy thuộc phương thức làm việc của TBPU, có 2 dạng quá trình công nghệ chính:

- Quá trình đoạn nhiệt
- Quá trình đẳng nhiệt

3.1. Quá trình dehydro hóa đoạn nhiệt



- Đặc điểm: nguyên liệu phải được gia nhiệt ở khoảng 650°C (và chính điều này dẫn đến phản ứng cracking thứ cấp) sau đó được đưa đến TBPU có chứa các tầng xúc tác. Năng lượng bổ sung cho nguyên liệu sẽ được thực hiện nhờ hơi nước.
- Điều kiện vận hành:
 - Nhiệt độ vào TBPU = 650°C ; nhiệt độ ra = 580°C
 - Áp suất : khoảng 1,4 - 2 bars
 - Tỷ lệ khối lượng Hơi nước / Etylbenzen = 2 - 3
 - VVH = 0,45 - 0,65
 - Độ chuyển hóa (1 chu trình) = 40%
 - Hiệu suất = 88 - 91%

Thuyết minh dây chuyền: Etylbenzen nguyên liệu và etylbenzen hồi lưu được cho bay hơi và hòa trộn với lượng 10% hơi nước cần dùng, sau đó được gia nhiệt đến $520 - 550^{\circ}\text{C}$ nhờ quá trình TĐN với dòng sản phẩm đi ra khỏi TBPU.

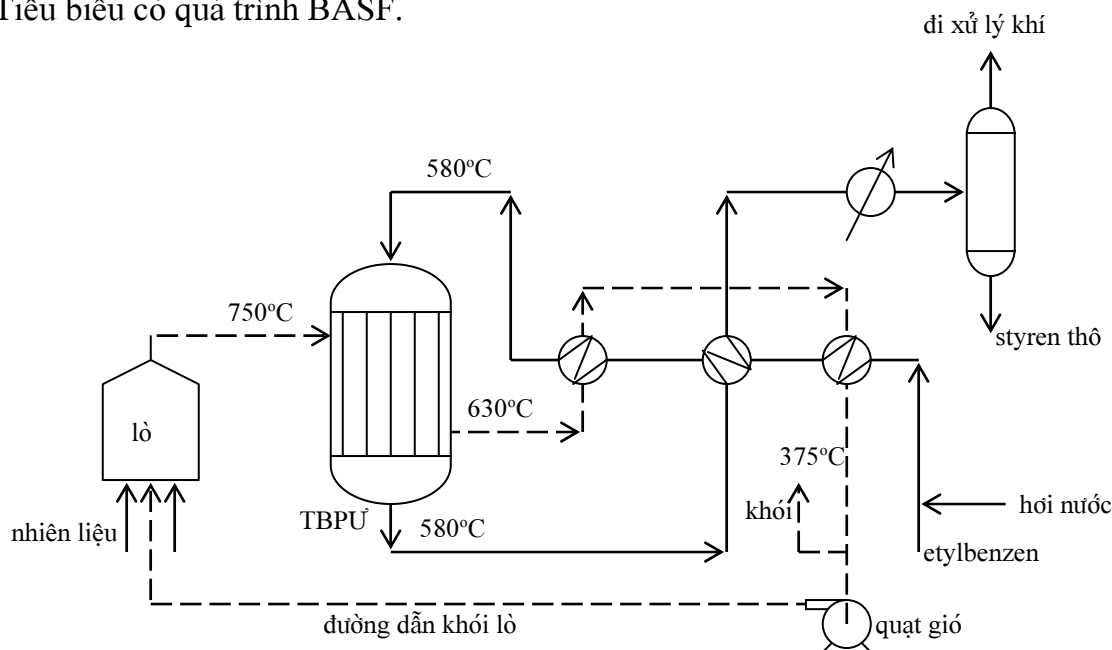
Trước khi vào TBPU, etylbenzen được trộn với 90% hơi nước còn lại có nhiệt độ 720°C và khi đó sẽ nâng nhiệt độ nguyên liệu lên 650°C . TBPU được chế tạo bằng thép Crôm (nếu có sự có mặt của Ni sẽ dẫn đến các phản ứng thứ cấp).

Năng suất cực đại của loại thiết bị này đạt từ 15000 - 17000 tấn / năm.

Dòng sản phẩm ra khỏi TBPU có $t = 580^{\circ}\text{C}$ sau khi TĐN với nguyên liệu và được ngưng tụ một phần sẽ được đưa đi phân tách. Từ phần nhẹ người ta sẽ thu được hỗn hợp khí thải có chứa khoảng 90% H_2 và 10% CO_2 . Phần nặng gồm có benzen và các hydrocacbon nặng khác.

3.2. Quá trình dehydro hóa đẳng nhiệt

Tiêu biểu có quá trình BASF.



- **Đặc điểm:** thiết bị phản ứng ống chùm có $h_{\text{ống}} = 2,5 - 4 \text{ m}$; $\Phi_{\text{ống}} = 10 - 20 \text{ cm}$ và xúc tác được chứa đầy trong ống
- **Điều kiện vận hành:**
 - Nhiệt độ vào ra khỏi TBPU = 580°C
 - Nhiệt độ của chất tải nhiệt: $t_{\text{vào}} = 750^\circ\text{C}$; $t_{\text{ra}} = 630^\circ\text{C}$
 - Tỷ lệ khối lượng Hơi nước / Etylbenzen = 1/1
 - Độ chuyển hóa = 40%
 - Hiệu suất = 92 - 94%

Chế độ vận hành này có thể thay đổi tùy thuộc vào bản chất chất tải nhiệt và hệ thống thu hồi nhiệt.

Thuyết minh dây chuyền BASF: trong sơ đồ BASF, chất tải nhiệt được sử dụng là khói lò. Etylbenzen và hơi nước được cho bay hơi và làm nóng quá nhiệt nhờ quá trình TĐN với dòng sản phẩm ra khỏi TBPU. Khói lò sau khi TĐN sẽ hạ nhiệt độ xuống còn 375°C , một phần được thải ra, và phần còn lại được gia nhiệt trong lò để tiếp tục làm chất tải nhiệt.

Năng suất cực đại của quá trình này khoảng 22000 tấn/ năm.

3.3. Tinh chế Styren thô

Styren thô thu được bao gồm etylbenzen chưa chuyển hóa, nước, styren và các sản phẩm phụ (benzen, toluen ...). đầu tiên sản phẩm thô này sẽ được đem tách thành pha nước và pha hữu cơ. Pha hữu cơ được đem chưng phân đoạn để tách Styren và thu hồi Etylbenzen chưa chuyển hóa. Khó khăn nhất là sự tách Etylbenzen và Styren, vì 2 nguyên nhân sau:

- Chênh lệch nhiệt độ sôi bé: etylbenzen (136°C) ; styren (145°C)
- Styren rất dễ bị polyme hóa

Quá trình tách này thông thường được thực hiện qua 3 giai đoạn chưng cất:

- Tách loại Benzen, Toluene và H₂O. Benzen có thể được tách riêng và thu hồi cho quá trình alkyl hóa
- Thu hồi etylbenzen và hồi lưu
- Tinh chế Styren khỏi bã nặng (có thể đạt độ tinh khiết 99,8%)

Các giai đoạn này phải thực hiện ở áp suất chân không để duy trì ở nhiệt độ thấp (đến mức có thể) nhằm tránh sự polyme hóa Styren. Đồng thời để tránh hiện tượng này người ta có sử dụng chất ức chế:

- Lưu huỳnh hoặc dinitrophenol cho 2 giai đoạn đầu
- p.tert - butylpyrocatechol cho giai đoạn cuối và giai đoạn tồn chứa.

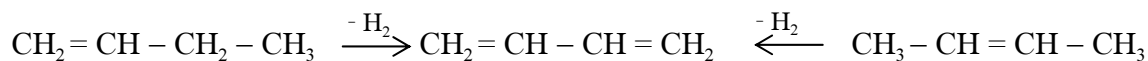
III. Quá trình tổng hợp Butadien-1,3 và Isopren

1. Tính chất Butadien-1,3 và Isopren

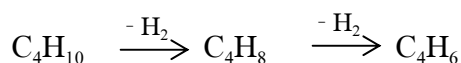
1.1. Tính chất Butadien-1,3

- Ở điều kiện thường là chất khí không màu, có mùi nhẹ, có $t_s = -4,3^\circ\text{C}$
- Ít hòa tan trong nước và tan rất ít trong metanol, etanol nhưng lại tan nhiều trong các dung môi hữu cơ như dietyl ete, benzen, CCl₄.
- Tạo hỗn hợp nổ với không khí trong khoảng nồng độ 2,0 - 11,5% (V)
- Có đặc tính phá hủy màng nhầy hay gây tác dụng phụ
- Ứng dụng: là monome cơ sở để tổng hợp cao su
 - Polyme hóa tổng hợp cao su Butadien
$$n \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow [-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -]_n$$
 - Copolyme hóa với Styren, Acrylonitril tổng hợp cao su ABS
- Sản xuất : có 3 phương pháp hiện nay đang sử dụng
 - Tách Butadien-1,3 từ phân đoạn C₄ của sản phẩm nhiệt phân phân đoạn lỏng dầu mỏ (đã học trong chương sản xuất olefin - môn KTHHC). Đây là phương pháp kinh tế nhất cho phép đáp ứng đến 40 - 50% nhu cầu sử dụng monome này.

- Dehydro hóa phân đoạn n-buten tách ra từ các sản phẩm nhiệt phân hay cracking xúc tác. Theo chỉ tiêu kinh tế phương pháp này đứng ở vị trí thứ hai.



- Dehydro hóa n-butan tách ra từ các khí thải

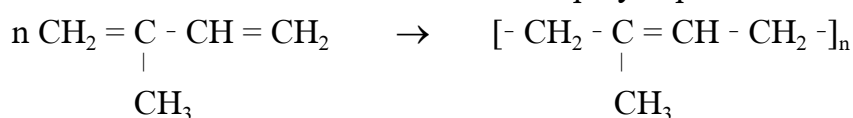


1.2. Tính chất Isopren

Isopren là đơn vị cấu trúc cơ sở của cao su tự nhiên.

- Ở điều kiện thường là chất lỏng không màu dễ bay hơi có $t_s = 34^\circ\text{C}$
- Tan hạn chế trong nước: ở 20°C hòa tan được 0,029% mol trong nước; tuy nhiên nó có thể trộn lẫn trong dung môi hữu cơ với mọi tỷ lệ, chẳng hạn như etanol, dietyl ete, acetone, benzen.
- Tạo hỗn hợp nổ với không khí trong khoảng nồng độ 1,7 - 11,5% (V)
- Ứng dụng:

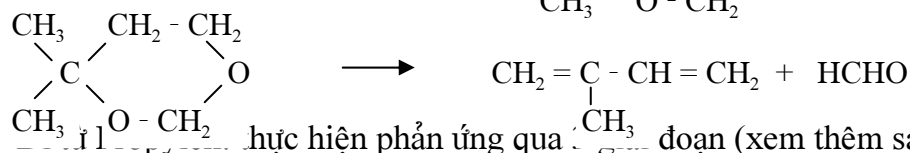
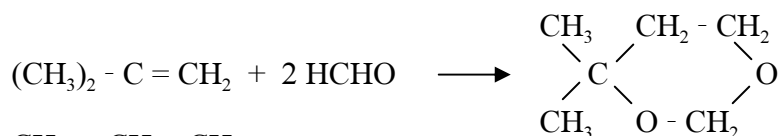
- Polyme hóa với xúc tác cơ kim sản xuất cao su polyisopren



- Copolyme hóa với styren sản xuất cao su Isopren - Styren

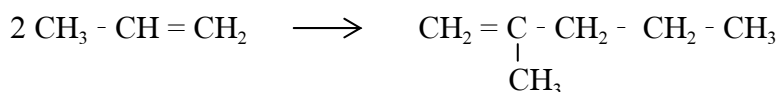
- Sản xuất: để sản xuất isopren cũng dùng 3 phương pháp như trường hợp Butadien-1,3; tuy nhiên do sự phức tạp về thành phần dẫn đến khó khăn lớn cho việc phân tách các phân đoạn ban đầu hay thu nhận được làm ảnh hưởng đến giá trị của phương pháp tổng hợp isopren. Ngoài ra còn có 2 phương pháp khác:

- Đi từ Isobuten và formaldehyt HCHO (xem thêm sách Pétrochimie): 2 giai đoạn

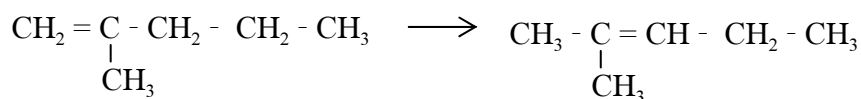


- $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$ thực hiện phản ứng qua $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$ đoạn (xem thêm sách Pétrochimie)

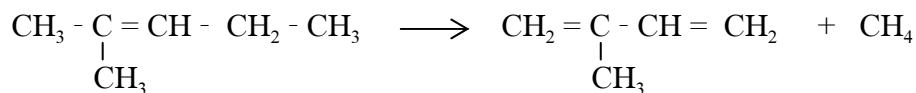
- Dime hóa



- Isome hóa



- Cracking

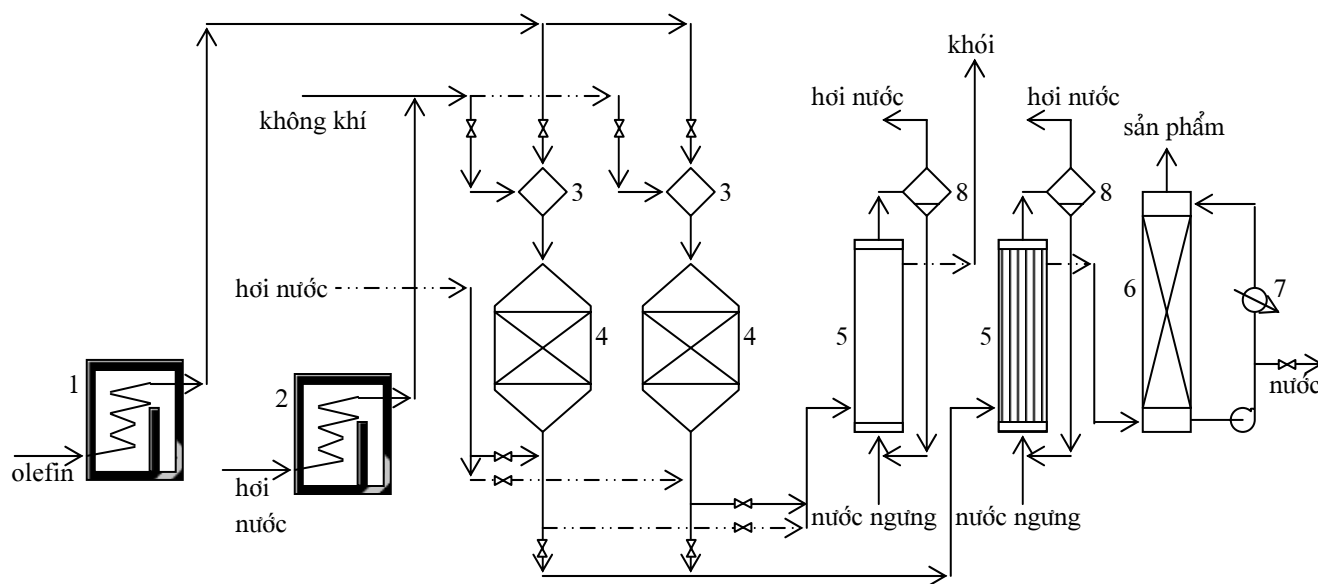


2. Công nghệ dehydro hóa sản xuất Butadien-1,3 và Isopren

2.1. Công nghệ dehydro hóa phân đoạn olefin sản xuất dien

- Xúc tác : chất xúc tác tốt nhất hiện nay là photphatcanxiniken $\text{Ca}_8\text{Ni}(\text{PO}_4)_5$ kết hợp thêm chất phụ gia tăng hoạt Cr_2O_3 (khoảng 2%). Đặc điểm của loại xúc tác này là bị than hóa nhanh và mất hoạt tính, vì vậy phải thường xuyên loại trừ than cốc. Do đó cần phải có nhiều TBPU làm việc song song nhau, thực hiện liên tục các bước dehydro hóa và tái sinh xúc tác. Ví dụ như công nghệ "Dow B", 1 chu kỳ gồm 30 phút: 15 phút thực hiện phản ứng, tái sinh xúc tác 11 phút, thổi không khí pha loãng với hơi nước trước và sau khi tái sinh mỗi lượt 2 phút.
- Có pha loãng bằng hơi nước để giảm áp suất riêng phần và giảm hình thành cốc thường theo tỷ lệ 20 : 1
- $\text{VVH} = 150 - 200 \text{ h}^{-1}$
- Áp suất tổng vượt quá chút ít so với áp suất khí quyển
- Nhiệt độ tối ưu dehydro hóa buten $600 - 650^\circ\text{C}$; %C = 40 - 50%; %S (sản phẩm) = 85%. Đối với isopenten có khả năng phản ứng mạnh hơn, và cho phản ứng phụ nhiều hơn thì nhiệt độ tối ưu giảm xuống $550 - 600^\circ\text{C}$; %C = 40% ; %S = 82 = 84%
- TBPU: loại thiết bị phản ứng đoạn nhiệt với tầng xúc tác cố định có chiều dày 80 - 90cm. Khi đó hơi giữ vai trò là chất mang nhiệt không cho hỗn hợp nguội đột ngột; độ chênh lệch nhiệt độ giữa vị trí đầu và vị trí cuối của lớp xúc tác cỡ $30 - 40^\circ\text{C}$.
- Sơ đồ công nghệ:

Thuyết minh: phân đoạn olefin và hơi nước sau khi nung ở lò đốt nóng (1) và (2) tương ứng lên tới 500 và 700°C sẽ trộn vào nhau tại bộ phận trộn (3) và đưa đến cửa vào của TBPU có nhiệt độ thấp. Do cần phải phối hợp nhanh giữa các giai đoạn dehydro hóa và tái sinh nên TBPU (4) làm việc theo từng cặp; nếu 1 thiết bị đang dehydro hóa olefin thì thiết bị kia sẽ tái sinh xúc tác bằng hỗn hợp không khí với nước. Sau mỗi giai đoạn này, các thiết bị được rửa tức thời bằng hơi nước và thổi không khí. Nhiệt của các khí tái sinh và phản ứng được dùng để tạo hơi. Sau đó các khí tái sinh sẽ được thải ra ngoài còn khí phản ứng thì đem đi phân tách.



Sơ đồ công nghệ dehydro hóa olefin

- 1,2. Lò đốt ống
3. Thiết bị trộn
4. Thiết bị phản ứng
5. Thiết bị tạo hơi
6. Thiết bị lọc khí
7. Thiết bị lạnh
8. Thiết bị thu hồi hơi

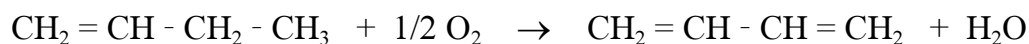
Đầu tiên tách được hydrocacbon thấp và cao phân tử (bằng cách chưng phân đoạn ở áp suất dư nhỏ) và từ phân đoạn C₄ hay C₅ sẽ tách được tương ứng là Butadien hay Isopren bằng các phương pháp trích ly dung môi hay chưng cất trích ly (**đã học ở chương olefin - môn KTHHHC**). Olefin chưa chuyển hóa sẽ được tuần hoàn lại quá trình.

Nhược điểm: + độ chuyển hóa và tính chọn lựa thấp

- + chi phí năng lượng thấp

2.2. Quá trình dehydro oxy hóa n-olefin sản xuất dien

Độ chuyển hóa và tính chọn lọc của quá trình dehydro hóa n-olefin thành dien có thể được cải tiến bằng việc loại bỏ H₂ hình thành trong quá trình phản ứng và bổ sung O₂ vào để chuyển hóa lượng H₂ này thành H₂O.



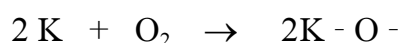
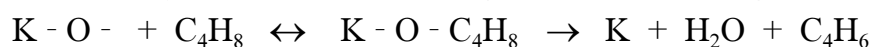
Bằng phương pháp này sẽ loại trừ tính thuận nghịch của phản ứng dehydro hóa và làm giảm sự hạn chế về mặt nhiệt động học lên độ chuyển hóa của olefin, còn quá trình thì từ đoạn nhiệt chuyển thành tỏa nhiệt tạo điều kiện thuận lợi hơn để tiến hành công nghiệp. Ngoài ra cũng như các phản ứng oxy hóa khác sẽ làm giảm mạnh các hiện tượng không mong muốn như cốc hóa và chất xúc tác có thể làm việc trong thời gian dài mà không cần phải tái sinh.

Các điều kiện công nghệ:

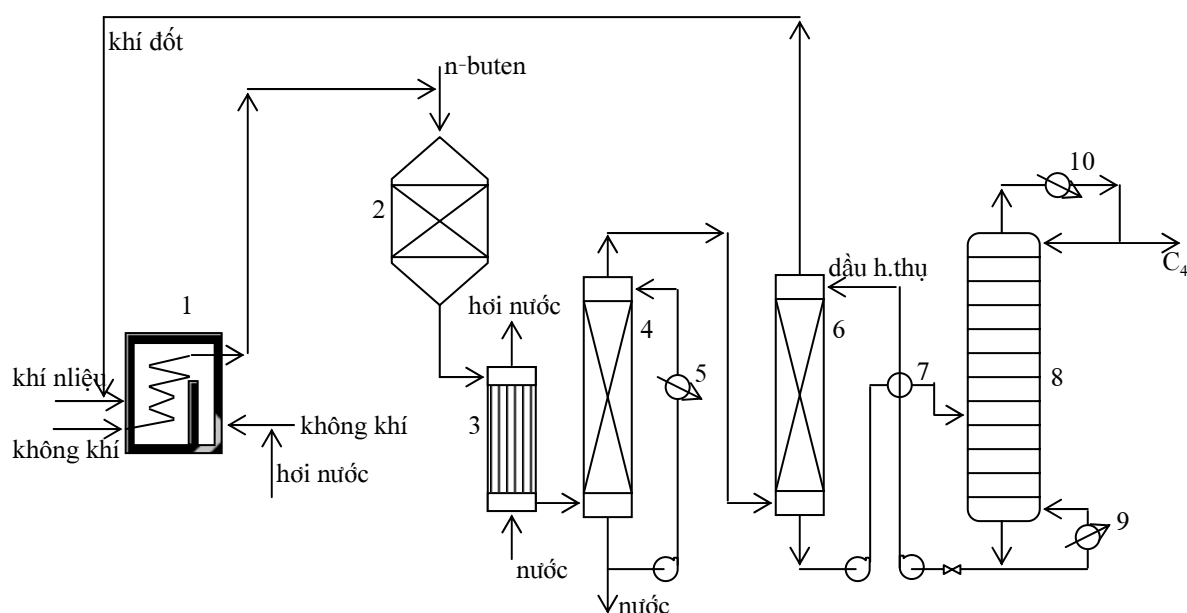
- Xúc tác: chất xúc tác cho quá trình dehydro oxy hóa là hỗn hợp các oxyt của Bi + Mo; Bi + Mo + P; Bi + W; Sb + Fe ...
- Nhiệt độ: 400 - 600°C
- Tỷ lệ hơi nước pha loãng: từ 1:5 đến 30:1 (V)
- Độ chuyển hóa: 70 - 80%
- Độ chọn lọc: đối với Butadien-1,3 : 90 - 95%

Đối với Isopren: khoảng 85%

- TBPU: quá trình dehydro hóa và oxy hóa được tiến hành đồng thời trong một thiết bị với lớp xúc tác cố định
- Cơ chế: cơ chế oxy hóa khử với sự tham gia của O₂ vào mạng lưới tinh thể oxyt kim loại



Sơ đồ quá trình dehydro oxy hóa n-buten:



Sơ đồ công nghệ dehydro oxy hóa n-buten thành butadien-1,3

1. Lò đốt ống

2. TBPU

3. Thiết bị tạo hơi

4. Thiết bị lọc khí

5, 7. Thiết bị làm lạnh

6. Thiết bị hấp thụ

8. Tháp tách hơi

9. Thiết bị ngưng tụ hoàn lưu

10. nồi đun

Thuyết minh: Hơi nước và không khí được trộn vào nhau và được nung nóng trong lò ống (1) đến 500°C. Phân đoạn n-buten được đưa trực tiếp vào hỗn hợp này ở trước TBPU (2). Quá trình thực hiện trên lớp xúc tác cố định ở điều kiện đẳng nhiệt với $t = 400 - 500^{\circ}\text{C}$ và áp suất $p = 0,6$ MPa. Nhiệt của hỗn hợp khí phản ứng sau khi ra khỏi TBPU được đi qua thiết bị sinh hơi (3) để tạo hơi áp suất cao.

Sau đó khí được làm lạnh bằng nước ở thiết bị lọc khí (4) cùng với thiết bị làm lạnh (5) và rửa bằng dịch khoáng ở thiết bị hấp thụ (6). Tại đây sẽ hấp thụ hydrocacbon C_4 còn các sản phẩm cracking, N_2 và phần dư O_2 sẽ thoát ra khỏi đỉnh của (6) và sử dụng làm nhiên liệu khí trong lò đốt ống (1).

Chất lỏng bão hòa từ thiết bị (6) sẽ cho qua tháp tách hơi (8) để tái sinh dung môi hấp thụ và đưa trở về (6) sau khi thiết bị làm lạnh (7). Phân đoạn C_4 ở phía trên (8) chứa khoảng 70% Butadien-1,3. Bằng các phương pháp đã biết sẽ tách được Butadien-1,3 tinh khiết; còn n-buten chưa chuyển hóa sẽ hoàn lưu về quá trình dehydro oxy hóa.

CHƯƠNG IV: QUÁ TRÌNH HALOGEN HÓA

§1. NHỮNG ĐẶC TRƯNG CHUNG CỦA CÔNG NGHỆ HALOGEN HÓA

I. Giới thiệu:

Quá trình halogen hóa là một trong những quá trình quan trọng trong tổng hợp hữu cơ, gồm có: quá trình Clo hóa, Brom hóa, Flo hóa, Iot hóa; trong đó:

- + ứng dụng trong công nghiệp chủ yếu là quá trình Clo hóa, Flo hóa
- + quá trình Brom hóa, Iot hóa: thường dùng trong phòng thí nghiệm, viện nghiên cứu, sản xuất nhỏ...

Tầm quan trọng của quá trình Halogen hóa:

- tạo ra các monome chứa halogen (X):
 - + DCE: dicloetan → phần lớn dùng để sản xuất VCM
 - + VCM: vinylclorua monome → là monome quan trọng để tổng hợp nhựa PVC
 - + tetra flo etylen: → tổng hợp nhựa polytetrafloetylen là loại nhựa có thể chịu được tất cả các môi trường nhờ liên kết C - F
- sản xuất dung môi có độ hòa tan cao: CCl_4 ; CHCl_3 - CCl_3 ; CH_2Cl_2 .
- sản xuất các hợp chất trung gian như: Clobenzen là tác nhân alkyl hóa → sản xuất ra các hợp chất chứa Oxy như rượu, phenol...
- sản xuất các tác nhân lạnh: freon (dẫn xuất clo - flo) như $\text{F}_{1,2} (\text{CF}_2\text{Cl}_2)$; $\text{F}_{2,2} (\text{CHFCl}_2)$

(+ số đầu tiên từ phải sang: số nguyên tử flo

+ số thứ hai: = số nguyên tử H + 1

+ số thứ ba: = số nguyên tử C - 1

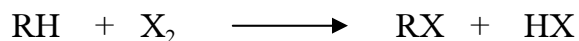
+ số nguyên tử Clo: còn lại)

- trong nông nghiệp: sản xuất thuốc trừ sâu như hexa clo cyclohexan
- trong y tế:
 - + cloral CCl_3CHO lỏng → điều chế thuốc ngủ
 - + cloetan $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ khí → dùng làm dung môi trong y học

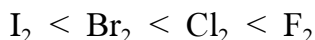
II. Các phương pháp halogen hóa: Các dẫn xuất halogen thu được bằng 3 phản ứng đơn giản:

- phản ứng thế
 - phản ứng cộng
 - phản ứng cắt mạch
- } Cl

1. Halogen hóa thế: dùng để thế nguyên tử H hoặc gốc OH bằng 1 nguyên tử X hoặc thế nguyên tử X này bằng một nguyên tử X khác.

1.1. Thế bằng X_2 :

Trong trường hợp này nguyên tử X có thể gắn lên nguyên tử C no, không no hoặc vòng thơm và khả năng phản ứng như sau:

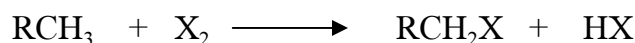


Với I_2 : phản ứng xảy ra chậm, thuận nghịch

Br_2 : phản ứng xảy ra mạnh hơn, thường dùng trong phòng thí nghiệm

Cl_2 : phản ứng xảy ra mạnh, ứng dụng nhiều trong công nghiệp

F_2 : phản ứng xảy ra rất mãnh liệt, dễ đến cắt mạch Cacbon

*** Hiệu ứng nhiệt của các phản ứng**

X	$-\Delta H_{298}^0$ (KJ/mol)
F	460
Cl	105
Br	34
I	-50

Qua bảng nhận thấy rằng, trong trường hợp $X = F, Cl$ phản ứng xảy ra kèm theo sự tỏa nhiệt lớn, do đó cần có biện pháp lấy nhiệt để tránh sự chuyển hóa sâu hơn, có thể là cắt mạch.

1.2. Thế bằng hydrohalogen HX**- Thế nhóm hydroxyl**

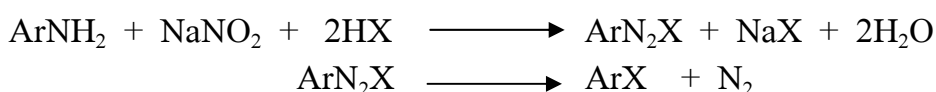
Phản ứng này được xem như là phản ứng este hóa giữa acid và alcol tạo thành halogenua và H_2O

Khả năng phản ứng của các HX như sau: $HF < HCl < HBr < HI$

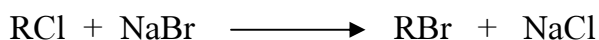
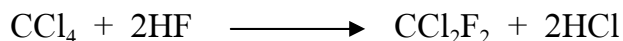
- Thế các hợp chất amino

Có thể thực hiện phản ứng thế một nhóm chức amino bậc 1 của hydrocacbon thơm bằng một nguyên tử X để tạo thành hợp chất trung gian diazohalogenua. Sau đó phân hủy hợp chất này để tạo halogenua thơm và N_2 :

Ví dụ:

**1.3. Thế halogen bằng Halogen**

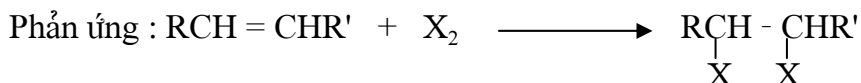
Ứng dụng để điều chế các dẫn xuất F, Br, I từ những hợp chất chứa Cl



2. Halogen hóa cộng hợp: là phản ứng cộng X_2 , HX hay các Halogenua vào nối đôi hoặc nối ba.

2.1. Cộng hợp vào nối đôi: các tác nhân như X_2 , HX, acid hypochloric HClO có thể tham gia phản ứng cộng vào các nối đôi để có thể tạo thành các hợp chất mono hoặc dihalogen

- **Cộng X_2 :**



* Tất cả các X_2 đều có thể tham gia phản ứng này:

+ với Cl_2 , Br_2 , I_2 : phản ứng xảy ra với sự có mặt của xúc tác Halogenua kim loại

+ với F_2 : phản ứng xảy ra rất mãnh liệt và có thể gây ra quá trình flo hóa sâu hoặc cắt mạch

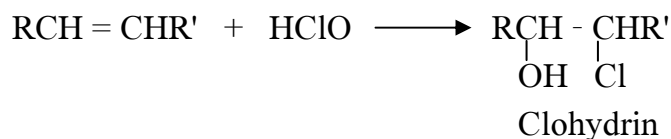
- **Cộng HX:** tương tự tất cả HX đều có khả năng tham gia phản ứng cộng vào nối đôi. Phản ứng này xảy ra theo cơ chế gốc và theo quy tắc Maccôpnhicôp với sự có mặt của xúc tác Halogenua kim loại.

* Hiệu ứng nhiệt của các phản ứng halogen hóa cộng hợp như sau:

Hiệu ứng nhiệt	$-\Delta H_{298}^0$ (KJ/mol)	
Phản ứng	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{X}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{X} \quad \text{X} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HX} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \\ \\ \text{X} \end{array}$
X		
F	540	42
Cl	184	71
Br	92	88
I	17	88

- **Cộng HClO:**

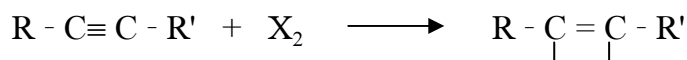
Hợp chất HClO được tạo thành bằng cách sục Clo vào H_2O sau đó cho phản ứng với olefin để tạo Clohydrin.

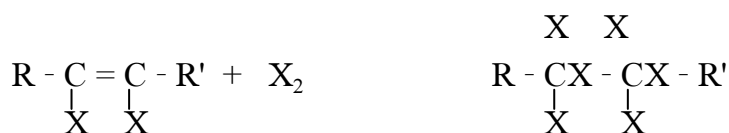


2.2. Cộng vào nối ≡

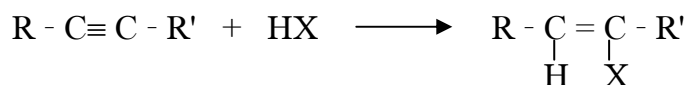
Các X_2 và HX có thể cộng vào nối ≡ để tạo thành các olefin có chứa halogen. Và các olefin này có thể tiếp tục bị halogen hóa để tạo thành hợp chất polyhalogen.

- **Cộng với X_2 :**



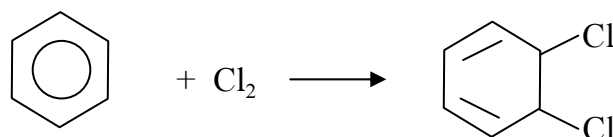


- Cộng với HX:



2.3. Cộng vào nhân thơm

Các X_2 có thể tham gia cộng hợp vào nhân thơm khi được chiếu sáng



3. Phản ứng cắt mạch của những dẫn xuất Clo

Một số phản ứng tiêu biểu:



Phản ứng (1): phản ứng dehydroaclo hóa \rightarrow phản ứng này xảy ra khá dễ dàng, ngược lại với sự kết hợp hydroaclo (HCl)

Phản ứng (2): phản ứng declo hóa \rightarrow phản ứng này xảy ra ở nhiệt độ cao hơn

Phản ứng (3): phản ứng nhiệt phân clo \rightarrow phản ứng cắt mạch C - C dưới tác dụng của Cl_2

Phản ứng (4): phản ứng nhiệt phân \rightarrow xảy ra ở nhiệt độ khá cao

III. Công nghệ halogen hóa và thiết bị phản ứng

Quá trình halogen hóa có thể tiến hành ở:

- pha lỏng hoặc pha khí
- gián đoạn hay liên tục
- theo cơ chế chuỗi gốc hoặc cơ chế cation

1. Công nghệ pha lỏng

- **Nguyên tắc:** sục X_2 (thường dùng nhất là Cl_2) vào pha lỏng, pha lỏng có thể là hydrocacbon (tác nhân phản ứng) hay dung môi (trong trường hợp tác nhân phản ứng ở thể khí); khi đó phản ứng sẽ xảy ra trên bề mặt phân chia khí - lỏng (tức trong khối chất lỏng). Như vậy ngoài sản phẩm lỏng

còn có tạo thành HCl, khí này phải được dẫn ra bằng một hệ thống riêng cùng với Cl_2 chưa phản ứng.

- Đặc điểm:

+ khi thế nguyên tử H bằng nguyên tử Cl thì tỷ trọng của khối chất lỏng tăng dần. Bằng cách đo tỷ trọng thì có thể đánh giá độ chuyển hóa của quá trình Clo hóa.

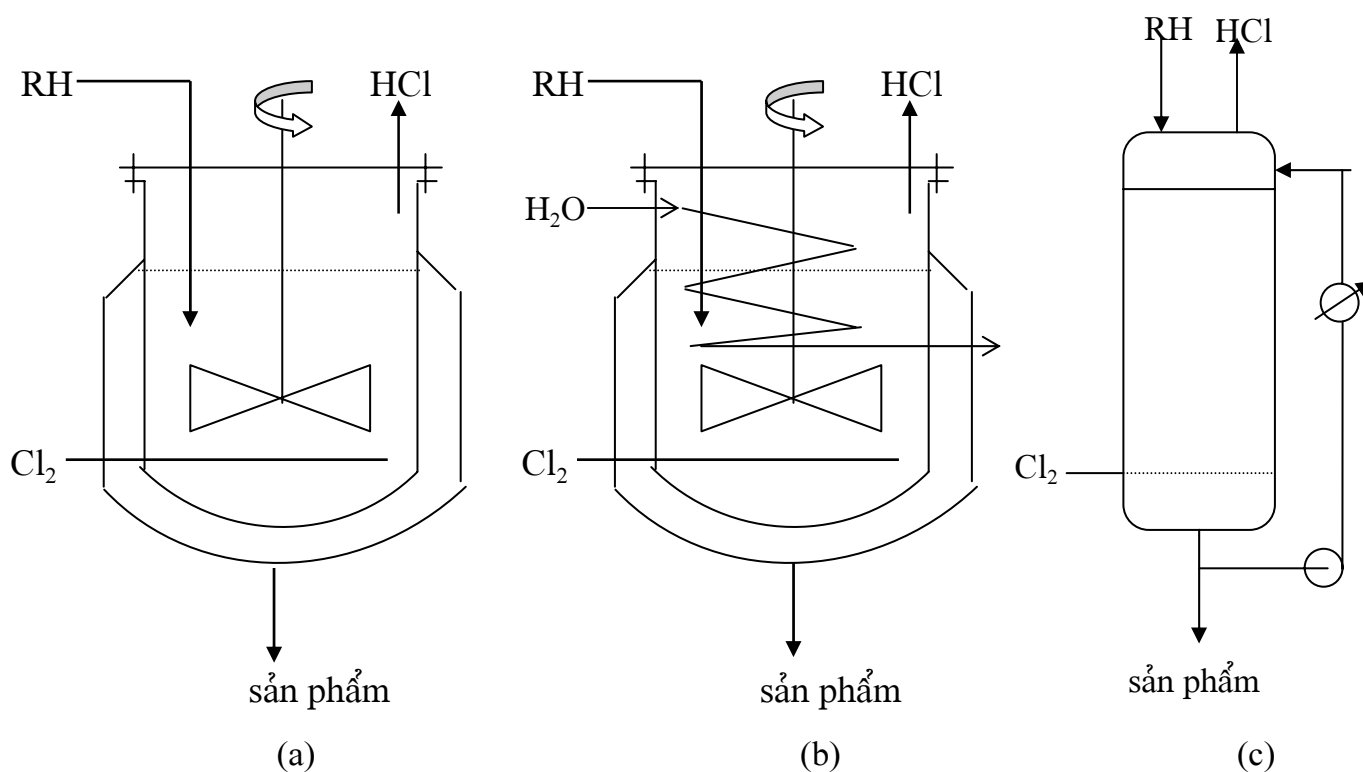
+ tác nhân hữu cơ thường được cho dư để tránh trường hợp clo hóa quá sâu

+ tác nhân halogen hóa (Cl_2) thường được pha loãng bằng một loại khí trơ và được cho vào từ từ đủ để tham gia phản ứng nhanh với các hợp chất hữu cơ, tránh sự tích lũy halogen trong khối phản ứng.

+ khi tăng nhiệt độ thì tốc độ phản ứng tăng lên và khi đó các phản ứng phụ sẽ xảy ra nhiều hơn.

- Thiết bị phản ứng : có 2 loại theo chế độ làm việc

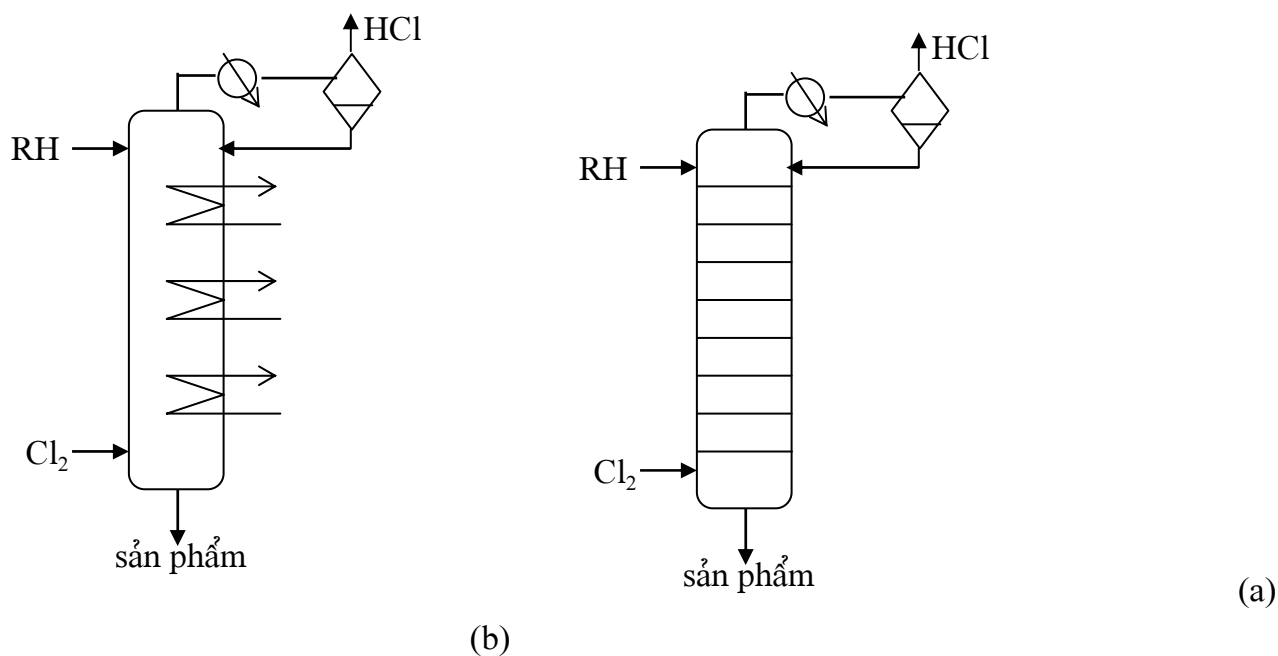
*** Thiết bị làm việc gián đoạn:**



- loại (a), (b): thiết bị loại thùng, có cánh khuấy, có vỏ áo làm lạnh, có ống xoắn

- loại (c): có hệ thống làm lạnh ngoài, có bơm tuần hoàn thay cho cơ cấu khuấy

+ Thiết bị làm việc liên tục



- loại (a): thiết bị làm việc liên tục với sự làm lạnh bên trong
- loại (b): thiết bị làm việc liên tục với sự làm lạnh ngược dòng

2. Công nghệ pha khí:

Khi tiến hành trong pha khí thì nhiệt độ quá trình cao và sản phẩm tạo thành là một hỗn hợp phức tạp. Hỗn hợp này thường được cho qua thiết bị ngưng tụ, sau đó đi phân riêng thành các hợp chất khác nhau theo các phương pháp thông thường.

Một số thiết bị phản ứng :

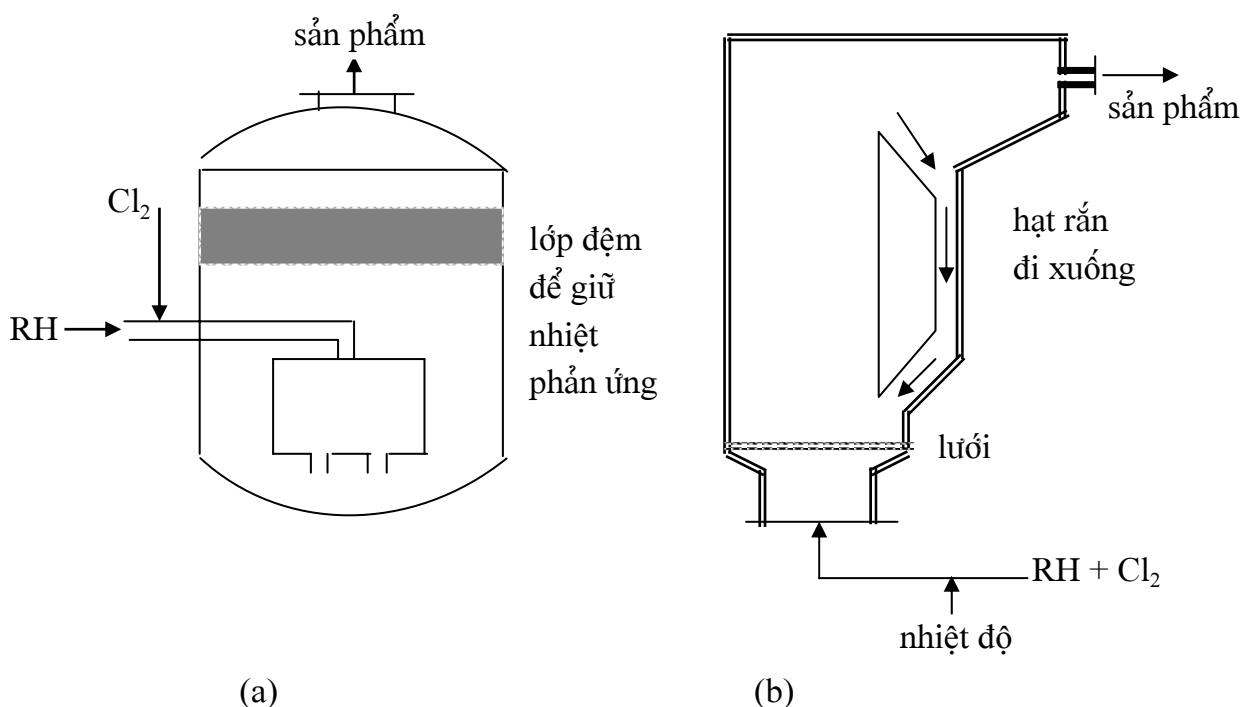
- thiết bị ống chùm: với lớp xúc tác cố định đặt trong ống
- thiết bị nhiệt: (hình a)

Loại này không dùng xúc tác mà dùng nhiệt để khơi mào phản ứng với nhiệt độ phản ứng khoảng 300 - 400 °C. Do đó thiết bị phải được lót gạch chịu lửa.

Đặc điểm của loại này là do động năng giữa 2 dòng khí sẽ tạo nên sự khuấy trộn dẫn đến có sự đồng đều về nồng độ, nhiệt độ.

- thiết bị lớp sôi: (hình b)

Loại này có tuần hoàn chất rắn, chất rắn này có thể là chất mang nhiệt hoặc là xúc tác.



3. Các điều chú ý đối với thiết bị phản ứng

- Đối với quá trình này không những tác nhân tham gia phản ứng mà ngay cả sản phẩm tạo thành cũng gây ăn mòn lớn đối với thiết bị phản ứng cũng như ống dẫn, bể chứa. Ngoài ra đây còn là các chất có độ độc cao, tác động lên hệ thần kinh trung ương gây ức chế, mê man, và tạo màng nhầy trong mắt, gây ngạt thở như COCl_2 . Từ những lý do trên thiết bị phản ứng phải đạt các yêu cầu sau:

- + có độ kín khít cao
- + các phân xưởng sản xuất phải có quạt thông gió
- + tại nơi làm việc phải có các thiết bị sơ cứu và có mặt nạ phòng độc.

- Các halogen có thể tác dụng với kim loại chế tạo thiết bị để tạo thành các halogenua kim loại làm xúc tác cho các phản ứng phụ. Vì vậy khi tính toán thiết kế một thiết bị halogen hóa thì việc chọn vật liệu làm thiết bị là hết sức quan trọng và nó phụ thuộc vào từng trường hợp cụ thể:

+ có thể dùng vật liệu bằng thép được tráng men hoặc lót gốm sứ hoặc phủ kim loại đặc biệt có khả năng chống ăn mòn.

+ có thể dùng vật liệu đặc biệt như grafit, thủy tinh...

Chẳng hạn: Khi tiến hành quá trình Flo hóa thì dùng vật liệu là Ni hoặc Cu.

Khi tiến hành quá trình Clo hóa thì dùng thép được phủ các hợp chất chống ăn mòn, chống acid

- Quá trình halogen hóa thì với tác nhân phản ứng là HX hoặc trong quá trình phản ứng tạo khí HX, khi có mặt của nước sẽ tạo ra các dung dịch acid HX gây ăn mòn rất nhanh. Do đó cần phải sấy khô nguyên liệu trước khi đưa vào thiết bị phản ứng.

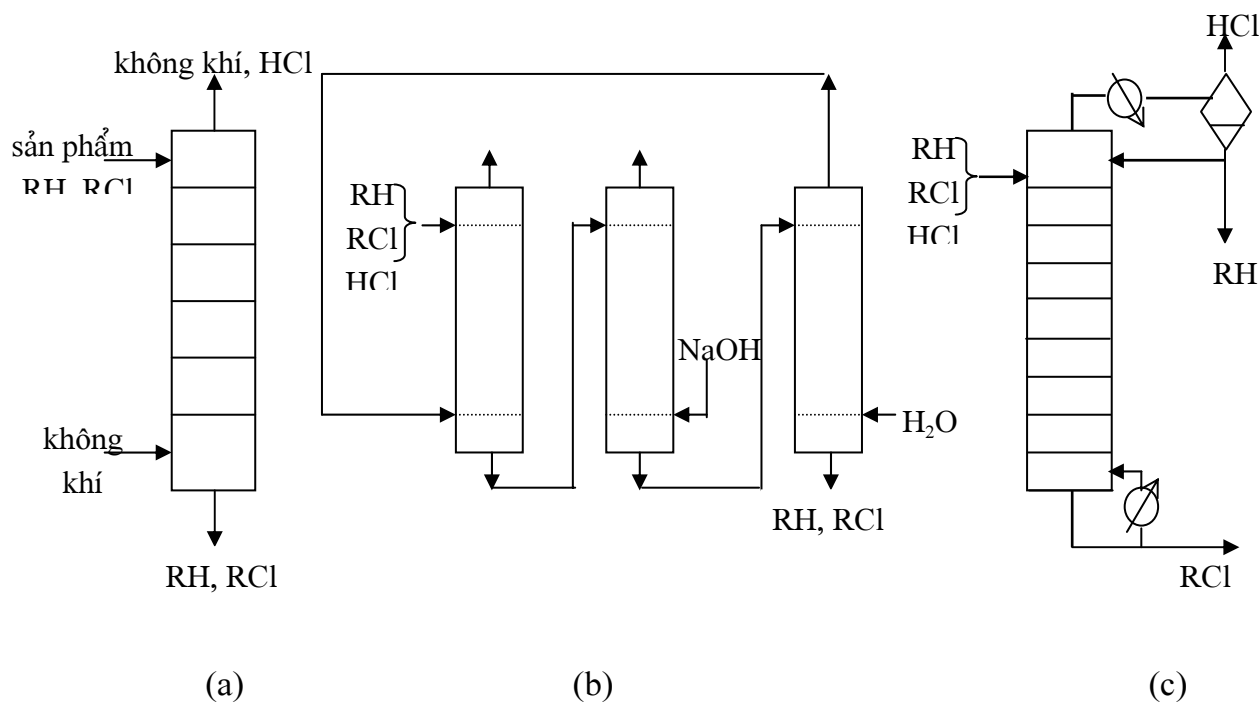
4. Chuẩn bị chất phản ứng và xử lý hỗn hợp khí sản phẩm

4.1. Chuẩn bị chất phản ứng

- hóa hơi Clo lỏng
- tách ẩm: hơi Clo sấy bằng H_2SO_4 ; chất phản ứng hữu cơ tách ẩm bằng chưng cất đẳng phí hoặc hấp phụ rắn
- làm sạch kim loại hoặc muối kim loại
- làm sạch các hợp chất lưu huỳnh bằng Hydro hóa (quá trình HDS)

4.2. Xử lý hỗn hợp khí sản phẩm

- thu hơi sản phẩm bằng 2 cách: hoặc là
 - + làm lạnh bằng dung dịch muối hoặc nước
 - + hấp thụ bằng dung môi, tốt nhất là cho hấp thụ bằng chính dòng sản phẩm phụ có nhiệt độ sôi cao từ chính quá trình sản xuất này
- tách HCl từ khí:
 - + đối với phản ứng cộng hợp: lượng HCl ít nên người ta rửa khí bằng nước và thải vào hệ thống thải
 - + đối với phản ứng thế: lượng HCl thu được lớn, cần được hấp thụ bằng nước sẽ thu được HCl 20 - 30%. Khí còn lại có thể loại bỏ.
- Xử lý sản phẩm lỏng đã ngưng tụ; gồm có làm sạch HCl và tách sản phẩm
 - + **Làm sạch HCl**: có nhiều phương pháp theo các thiết bị phản ứng sau



- loại (a): đối với trường hợp dẫn xuất halogen thu được có độ bay hơi thấp (như clorua parafin, clorua benzen...) thì tách HCl bằng cách thổi không khí hoặc N₂.
- loại (b): đối với trường hợp cần tách kỹ HCl: rửa bằng H₂O → rửa bằng dung dịch kiềm → rửa lại một lần nữa bằng H₂O.

Nhược: tạo ra một lượng nước thải lớn

- loại (c): hiện đại: tách HCl và lượng RH dư bằng chưng cất có hồi lưu

Ưu: không có sự rửa → không có nước thải

+ **tách sản phẩm** : có thể dùng các phương pháp thông thường như kết tinh, chưng cất...

§2. CÁC QUÁ TRÌNH CLO HÓA

Thường chia làm 2 loại:

- clo hóa các hydrocacbon mạch thẳng
- clo hóa các hydrocacbon thơm

I. CLO HÓA CÁC HYDROCACBON MẠCH THẲNG

- **Mục đích:** chủ yếu sản xuất các hợp chất trung gian monome trong công nghiệp để sản xuất các sản phẩm như nhựa, dung môi, thuốc trừ sâu, chất tải nhiệt... từ các nguồn nguyên liệu: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_2H_2 ... mà các hydrocacbon này có thể thu nhận từ nhiều nguồn khác nhau: khí tự nhiên, khí đồng hành, khí của các quá trình chế biến thứ cấp như FCC, RC...

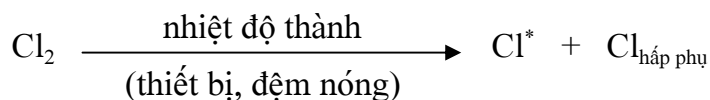
- Chia làm 2 quá trình :
 - + Clo hóa parafin
 - + clo hóa olefin

1. CLO HÓA PARAFIN

1.1. Đặc điểm

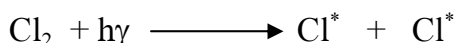
- quá trình clo hóa parafin được thực hiện theo phản ứng thế với cơ chế gốc tự do
 - trong công nghiệp: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 ... được sử dụng nhiều nhất, quá trình thường được tiến hành trong pha khí và ở các nhiệt độ khác nhau của chất tham gia phản ứng, không có sự cắt mạch C - C.
 - đối với các parafin nặng hơn, thường dùng các phân đoạn $\text{C}_{10} - \text{C}_{13}$, $\text{C}_{14} - \text{C}_{17}$, $\text{C}_{20} - \text{C}_{38}$... được tiến hành trong pha lỏng, ở nhiệt độ thấp $80 - 100^\circ\text{C}$ (nhiệt độ tăng sẽ làm cho sản phẩm có màu) và có thể xảy ra sự cắt mạch C - C, trong trường hợp đó gọi là quá trình Clorolyse.
 - quá trình clo hóa các parafin là quá trình tỏa nhiệt mạnh nhưng lượng nhiệt tỏa ra nhỏ hơn quá trình flo hóa và lớn hơn quá trình brom hóa. Quá trình Iot hóa là quá trình thu nhiệt.
 - khi phân tử lượng của parafin càng lớn thì quá trình Clo hóa xảy ra chậm hơn; do đó để tăng tốc độ phản ứng có thể dùng các giải pháp:
 - + dùng ánh sáng
 - + dùng xúc tác : xúc tác được dùng phải có khả năng phân huỷ để tạo gốc tự do và xúc tác thường được phân bố trên các chất mang khác nhau.
 - + dùng nhiệt: khi dùng nhiệt thì chi phí cho quá trình thấp hơn nên quá trình này thường được dùng để sản xuất các dẫn xuất clo trong công nghiệp.
 - đối với những quá trình xảy ra với vận tốc lớn sẽ dễ gây cắt mạch C-C; để khắc phục người ta thường cho thừa parafin hoặc pha loãng parafin trong một dung môi thích hợp hoặc pha loãng Cl_2 bằng một khí trơ hoặc tiến hành phản ứng với nhiệt độ thấp.
- #### 1.2. Cơ chế quá trình :
- quá trình xảy ra theo cơ chế gốc qua các giai đoạn sau
- **Giai đoạn khơi mào:** là giai đoạn tạo gốc tự do, bằng 3 cách:

+ dùng nhiệt: đây là quá trình clo hóa nhiệt, và thường dùng cho quá trình pha khí
 Khi đó Cl_2 dưới tác dụng của nhiệt sẽ phân huỷ tạo ra gốc tự do Cl^*



+ dùng ánh sáng: đây là quá trình clo quang hóa

Điều kiện là ánh sáng phải đủ năng lượng để đứt liên kết $\text{Cl} - \text{Cl}$, thông thường người ta chiếu bằng tia cực tím.

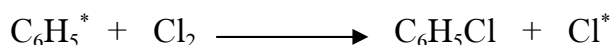


+ dùng chất khơi mào: đây là quá trình clo hóa hóa học

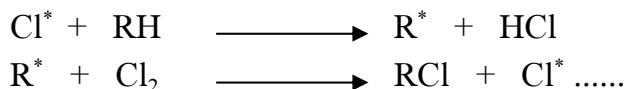
Điều kiện là chất khơi mào phải có khả năng bị phân huỷ thành gốc tự do ở nhiệt độ vừa phải, thông thường người ta dùng peroxit benzoil hoặc 2,2 - azo bis izobutyronitril.



Các gốc tự do tạo thành sẽ tương tác với phân tử Cl_2 nhanh chóng tạo gốc Cl^* :

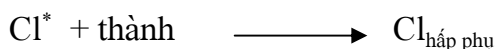


- Giai đoạn phát triển chuỗi



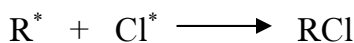
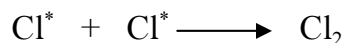
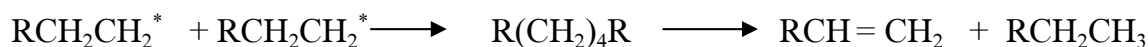
- Giai đoạn đứt chuỗi

+ pha khí: sự đứt chuỗi chủ yếu xảy ra do va chạm với thành thiết bị



→ hiện tượng đứt chuỗi bậc 1

+ pha lỏng: đứt chuỗi bằng cách kết hợp các gốc → hiện tượng đứt chuỗi bậc 2

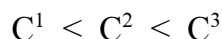


Cơ chế đứt chuỗi phụ thuộc vào:

- + độ bền liên kết
- + mật độ của các gốc
- + khả năng hoạt động của các gốc

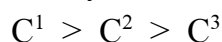
Chú ý: Khi nghiên cứu quá trình Clo hóa các hydrocacbon khác nhau ở các điều kiện khác nhau thì khả năng Clo hóa như sau:

- ở nhiệt độ thấp hoặc vừa thì khả năng Clo hóa được sắp xếp:



- ở nhiệt độ cao thì khả năng thế của Cl vào các nguyên tử C tiến đến tương đương nhau

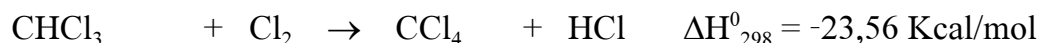
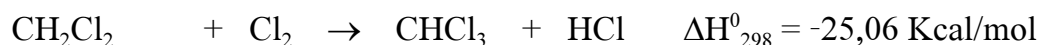
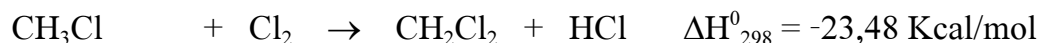
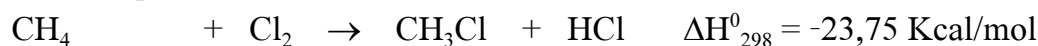
- độ bền nhiệt của các hydrocacbon chứa Cl thay đổi theo dãy sau:



- khi trong phân tử đã chứa nguyên tử Cl thì khả năng tiếp tục thế của nguyên tử Cl vào phân tử sẽ xảy ra kém và kém nhất tại vị trí C kế cận nguyên tử C đã chứa nguyên tử Cl. Ảnh hưởng này sẽ giảm đi đối với những vị trí xa vị trí C đã chứa Cl và chúng ít ảnh hưởng đến những nguyên tử H ở trong cùng một nguyên tử C với Cl.

1.3. Quá trình clo hóa metan

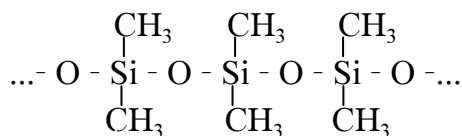
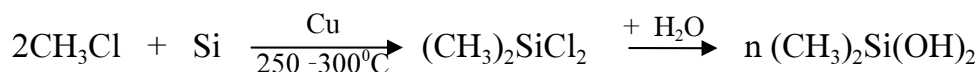
1.3.1. Sản phẩm của quá trình clo hóa metan: tạo các sản phẩm theo các phản ứng



Ứng dụng của các sản phẩm clorua metan:

+ CH_3Cl : ở điều kiện thường là chất khí không màu có $t_{nt} = -23,7^\circ C$, tan trong nước và một số dung môi như benzen, acid acetic, etanol...

- 60 - 80% dùng để sản xuất Silicon



- 12 - 15% dùng để sản xuất TML (tetra etyl chì)

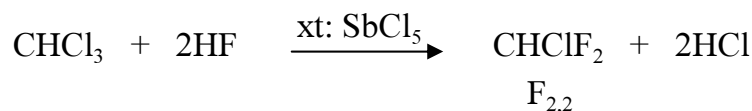
- 10 - 15% dùng để sản xuất methyl cellulose: hợp chất này có đặc tính trương nở trong nước tạo đun dịch keo \rightarrow ứng dụng trong sơn, hồ vữa sợi, ...

- còn lại: làm tác nhân metyl hóa

+ CH_2Cl_2 : ở điều kiện thường là một chất lỏng không màu, có độ bay hơi cao, sôi ở $40,2^\circ\text{C}$, có độ hòa tan rất cao nên chủ yếu được dùng làm dung môi như dung môi tẩy sơn, dung môi trích ly...

+ CHCl_3 : ở điều kiện thường là một chất lỏng không màu, sôi ở $61,3^\circ\text{C}$; có mùi đặc trưng; hơi của CHCl_3 không tạo hỗn hợp nổ với không khí; hoà tan tốt trong rượu và ete và có thể trộn lẫn với một số dung môi hữu cơ.

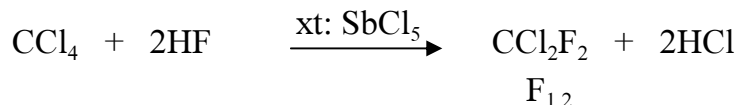
- 80 - 90% dùng để sản xuất freon



- còn dùng để sản xuất monome cho polytetra flo etylen



+ CCl_4 : ở điều kiện thường là một chất lỏng sôi ở $76,7^\circ\text{C}$ có tính độc cao nên ít được sử dụng rộng rãi; 90 - 95% được dùng để sản xuất freon

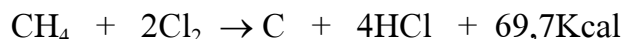


Khoảng 10% còn lại dùng làm dung môi .

1.3.2. Công nghệ clo hóa metan

Tuỳ theo sự khống chế điều kiện kỹ thuật của quá trình mà thu được các sản phẩm mong muốn khác nhau, mono hay di hay tri hay tetraclorua metan.

Cần phải chú ý rằng không nên tiến hành phản ứng clo hóa ở nhiệt độ cao hơn 550°C vì sẽ xảy ra phản ứng nổ:



Dưới đây là thành phần sản phẩm thu được khi clo hóa metan phụ thuộc vào điều kiện quá trình

Nhiệt độ	$\text{Cl}_2 : \text{CH}_4$	Thành phần sản phẩm (%)			
		CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4
440	1 : 2	62	30	7	1
440	1,1 : 1	37	41	9	3
440	1,68 : 1	19	43	33	4
440	1,98 : 1	11	35	45	9
440	2,28 : 1	5	29	52	14
440	3,02 : 1	3	15	53	29
440	3,31 : 1	-	6	43	51
460	3,88 : 1	-	-	4	96

Công nghệ clo hóa Metan thực hiện ở pha khí gồm các giai đoạn sau:

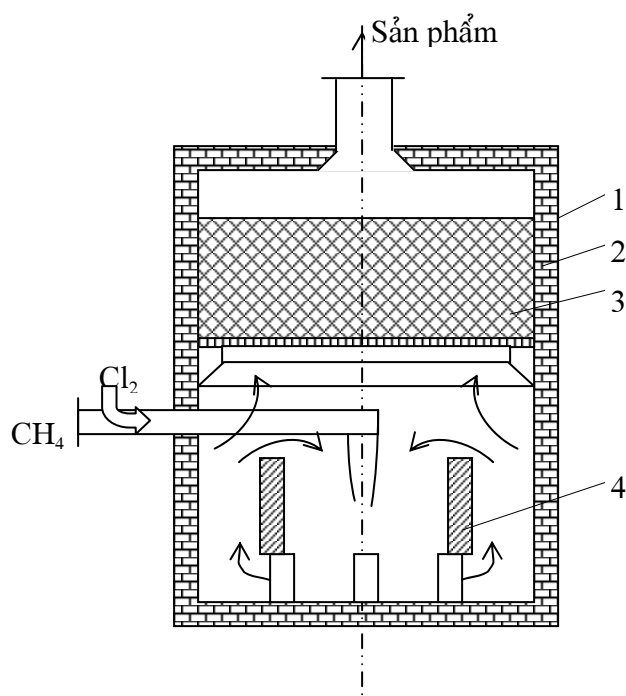
- Chuẩn bị chất phản ứng ban đầu
- Clo hóa
- Xử lý khí thoát ra và tận dụng HCl
- Xử lý và tách sản phẩm

a. Chuẩn bị chất phản ứng ban đầu

Gồm các công đoạn:

- Hóa hơi Clo lỏng
- Tách ẩm hơi Clo bằng acid H_2SO_4 đậm đặc hoặc sấy bằng chất rắn hấp phụ hoặc chưng cất đẳng phí.
- làm sạch các hợp chất của lưu huỳnh bằng H_2

b. Tiến hành Clo hóa



1. thân tháp
2. gạch samôt chịu nhiệt
3. đệm sứ
4. ống phản ứng bằng gốm

Vỏ của thiết bị bằng thép, trong lót gạch samôt. Metan và Clo dẫn vào ở giữa thiết bị theo ống làm bằng gạch chịu lửa. Đầu tiên đốt nóng Metan bằng không khí để đun nóng thiết bị sau đó thay dần không khí bằng Cl_2 . Phần trên của thiết bị có đặt lớp đệm để khí CH_4 và Cl_2 phản ứng được hoàn toàn.

Quá trình thường thực hiện ở nhiệt độ $400 - 450^\circ\text{C}$, thu được chủ yếu là CH_3Cl , CH_2Cl_2 . Muốn thu được CHCl_3 , CCl_4 thì cho sang thiết bị phản ứng tiếp theo và thêm khí Cl_2 vào.

c. Xử lý khí phản ứng

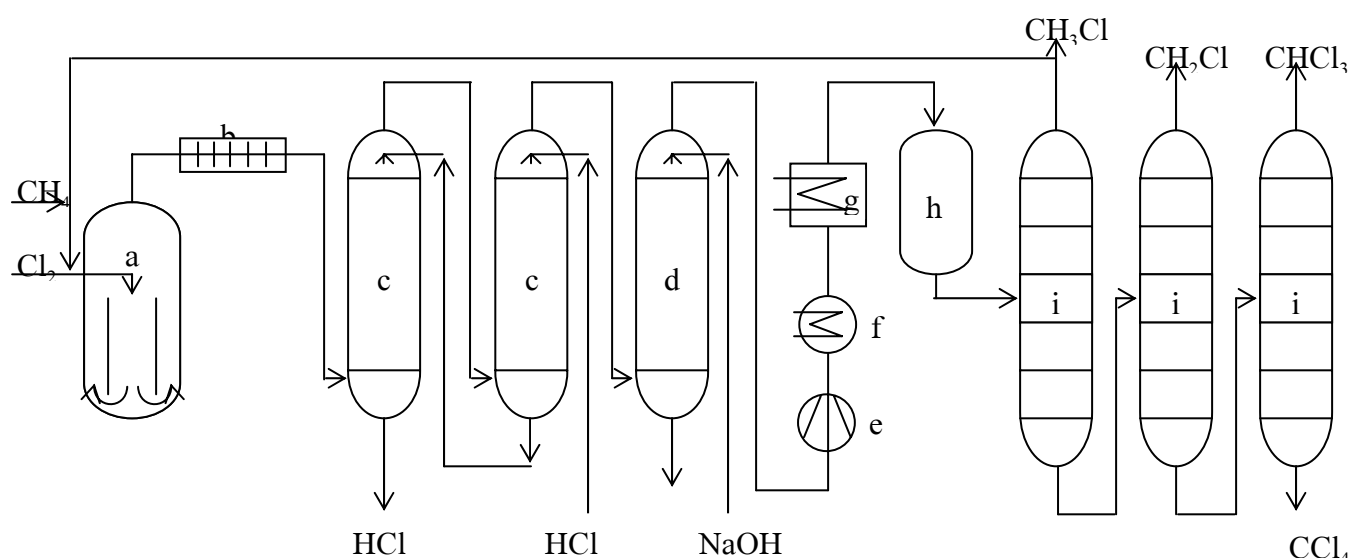
Hỗn hợp khí sản phẩm thu được thường dùng H_2O để hấp thụ khí HCl hoặc dùng dung dịch HCl nồng độ thấp hoặc dùng dung dịch NaOH để trung hòa. Sau đó dùng máy nén, nén khí sản phẩm đến $25 - 100\text{ atm}$. Lượng CH_4 dư càng nhiều thì nén đến áp suất càng cao. Cuối cùng là sấy và tách phần khí hoàn lưu và chưng cất sản phẩm lỏng.

d. Sơ đồ quá trình Hoechst sản xuất CH_2Cl_2 và CHCl_3

Thuyết minh: Khí CH_4 sạch và hỗn hợp ($\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}$) hồi lưu cùng với khí Cl_2 sạch đưa vào thiết bị phản ứng (a). Trong ống thiết bị phản ứng có phủ một lớp Ni, phản ứng xảy

ra ở điều kiện đoạn nhiệt. Nhiệt độ cần thiết cho phản ứng là $350 - 450^{\circ}\text{C}$. Hỗn hợp khí phản ứng đi ra ở đỉnh được làm lạnh bằng thiết bị làm lạnh bằng khí (b). Sau đó được đưa sang thiết bị hấp thụ khí HCl (c) với dung dịch HCl có nồng độ thấp khoảng 20%. Hỗn hợp khí sản phẩm tiếp tục đi qua hệ thống trung hòa (d) bằng dung dịch NaOH để tiếp tục loại bỏ vết khí HCl còn lại. Sau đó hỗn hợp khí sản phẩm được nén bởi máy nén (e), làm lạnh ở (f), làm khô ở (g) và ngưng tụ ở thiết bị (h). Khí không ngưng gồm CH_4 dư và một ít CH_3Cl cho quay lại thiết bị phản ứng (a). Phần lỏng thu được sẽ đem đi phân tách bằng chưng cất.

Thành phần sản phẩm gồm CH_2Cl_2 (70%*m*), CHCl_3 (27%*m*) và rất ít CCl_4 (3%*m*) và có thể có chứa CH_3Cl nếu cần.



**Sơ đồ Clo hóa CH_4 bằng phương pháp Hoechst
(sản xuất CH_2Cl_2 và CHCl_3)**

- | | |
|--|---|
| a. thiết bị phản ứng | e. máy nén |
| b. quá trình làm lạnh bằng khí | f. thiết bị ngưng tụ bằng nước |
| c. tháp hấp thụ khí HCl | g. hệ thống làm khô khí |
| d. hệ thống trung hòa | h. hệ thống ngưng tụ thứ cấp và chứa sản phẩm thô |
| i. các tháp chưng cất thu hồi CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 . | |

d. Sơ đồ quá trình Hoechst sản xuất CCl_4

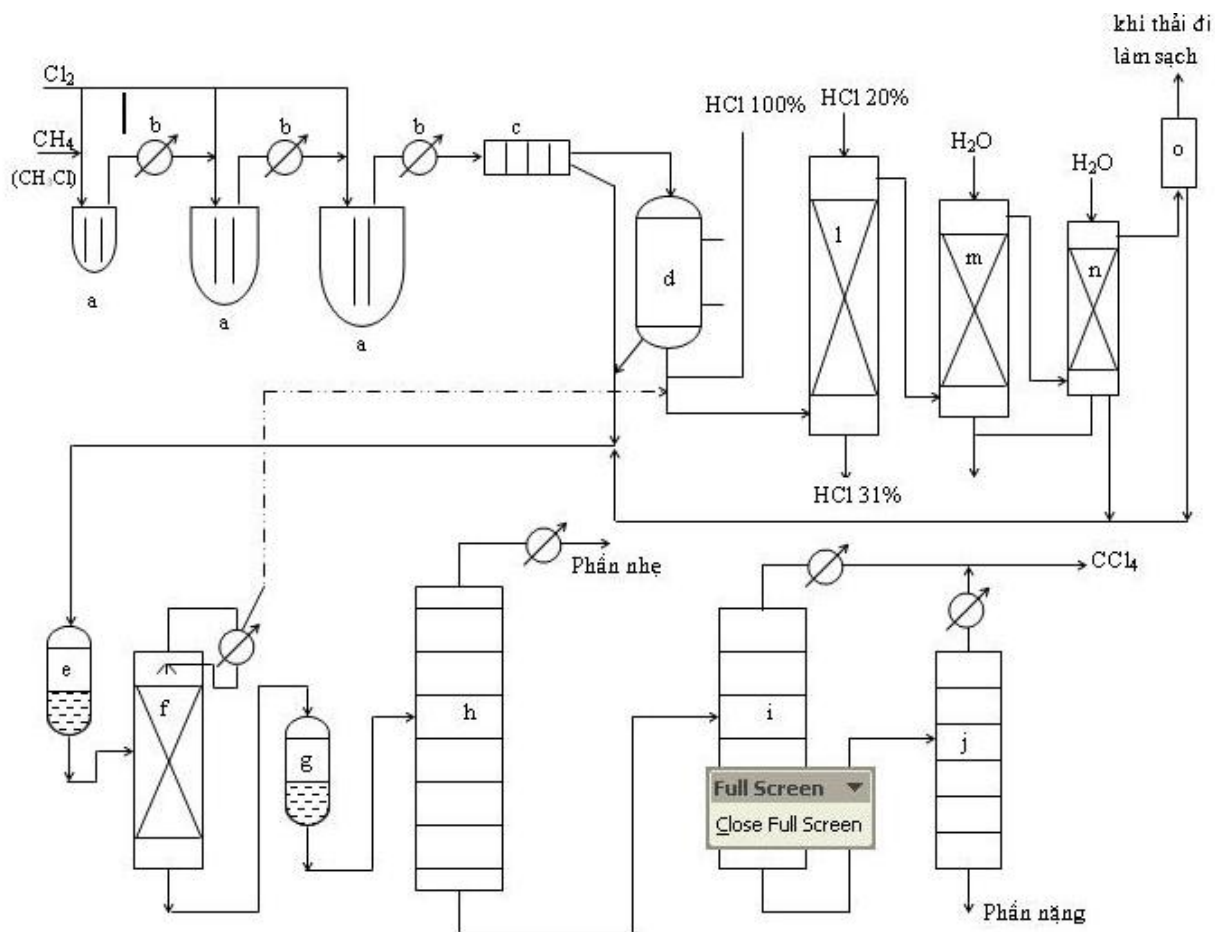
Sơ đồ công nghệ gồm 6 thiết bị phản ứng nối tiếp nhau. Nguyên tắc của phương pháp là nguyên liệu cho vào tháp thứ nhất còn khí Cl_2 được cho vào từng thiết bị phản ứng.

Nguyên liệu với lượng dư CH_4 (CH_3Cl) và một phần Cl_2 vào thiết bị phản ứng thứ nhất, toàn bộ lượng Clo sẽ chuyển hóa ở 400°C . Hỗn hợp khí sản phẩm ở thiết bị thứ nhất được làm lạnh và đưa vào thiết bị phản ứng thứ hai có bổ sung lượng Cl_2 cần thiết. Sự thêm Cl_2 từng bậc với sự làm lạnh gián đoạn đến thiết bị phản ứng cuối cùng với tỷ lệ $\text{CH}_4 : \text{Cl}_2 = 1:4$. Hỗn hợp khí đi ra sẽ được làm lạnh 2 bậc đến -20°C . Phần lỏng thu được chủ yếu là CCl_4 được đưa về bể chứa sản phẩm thô (e). Hỗn hợp khí có chứa HCl đưa sang thiết bị hấp thụ đoạn nhiệt (l) bằng H_2O hoặc bằng dung dịch HCl 20%, ở đáy thu được HCl 31%. Hơi lấy ra ở đỉnh sẽ được ngưng tụ ở thiết bị (m) bằng dòng lưu chất lạnh. Đa số CH_3Cl thoát ra

ở thiết bị làm lạnh và phân tách pha (n). Nước rửa ở (m) được làm sạch trước khi loại bỏ.

Khí thải làm sạch trước khi thải ra môi trường.

Lỏng thu được đưa về thùng chứa sản phẩm thô chứa thành phần khí tự do CH_3Cl , Cl_2 , HCl đưa sang thiết bị tách nước (f), các vết nước thu hồi bằng chưng cất. Hơi hồi lưu về thiết bị hấp thụ HCl. Sản phẩm tiếp tục đưa sang tháp tách sản phẩm nhẹ (h); ở đỉnh thu được sản phẩm nhẹ hồi lưu về thiết bị phản ứng, phần lỏng ở đáy (h) được đưa sang thiết bị làm sạch và tách sản phẩm CCl_4 ở thiết bị (i) và (j). Cận cuối cùng với thành phần chứa 2 - 3% m CCl_4 dùng để sản xuất hexacloetan, tetracloetylen, tricloetylen.



Sơ đồ sản xuất CCl_4 bằng quá trình Clo hóa CH_4 (Hoechst)

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| a. thiết bị phản ứng | e. Bể chứa sản phẩm thô |
| b. thiết bị làm lạnh | f. Tháp tách nước |
| c. thiết bị ngưng tụ bằng không khí | g. bể chứa trung gian |
| d. thiết bị ngưng tụ thứ cấp | h. tháp tách sản phẩm nhẹ cuối |
| i. tháp làm sạch CCl_4 | m. thiết bị ngưng tụ hơi |
| j. tháp tách sản phẩm nặng cuối | n. thiết bị làm lạnh và phân tách pha |
| l. hấp thụ đoạn nhiệt HCl | o. thiết bị phân tách khí thải |

1.4. Quá trình clo hóa etan

1.4.1. Sản phẩm của quá trình clo hóa etan: sản phẩm ứng dụng chính là $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$

- 60 - 80% dùng để sản xuất TEL
- làm dung môi trích ly cho cho chất thơm

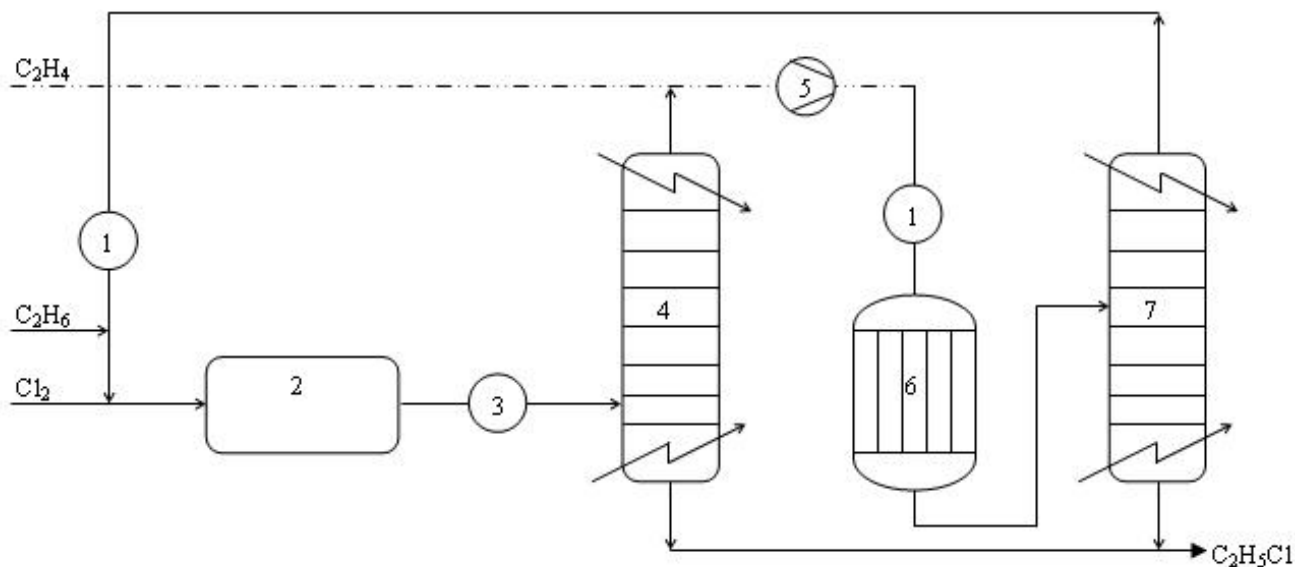
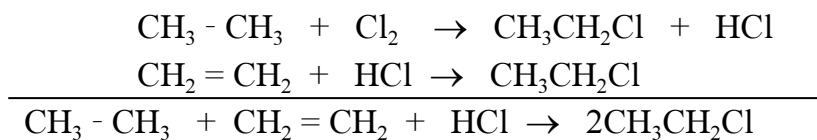
- làm tác nhân etyl hóa

1.4.2. Các phương pháp sản xuất C_2H_5Cl :

- clo hóa etan
- hydroclo hóa etylen
- kết hợp hydroclo hóa và clo hóa (quá trình Shell)

Sơ đồ công nghệ quá trình Shell:

Quá trình thực hiện theo phản ứng sau:



1. thiết bị gia nhiệt
2. thiết bị clo hóa (đoạn nhiệt, pha khí): với $C_2H_6 : Cl_2 = 4:1$ và $t = 400 - 450^\circ C$
3. thiết bị trao đổi nhiệt (ngưng tụ)
4. tháp chưng tách C_2H_5Cl và HCl
5. Máy nén
6. thiết bị phản ứng : hydroclo hóa ống chùm
7. Tháp chưng tách C_2H_5Cl , etan chưa phản ứng, HCl và C_2H_4

1.5. Quá trình clo hóa parafin cao hơn

Quá trình clo hóa các parafin cao phân tử nhằm mục đích thu các sản phẩm sau:

- dẫn xuất clo của phân đoạn $C_{14} - C_{17}$: chứa khoảng 50% clo \rightarrow làm chất hóa dẻo cho PVC

- dẫn xuất clo của phân đoạn $C_{10} - C_{13}$: chứa khoảng 70 - 75% clo \rightarrow làm chất chống cháy cho cao su, bông sợi, chất dẻo
- phụ gia cho sơn vecni, nhựa đường... \rightarrow làm hóa dẻo, chống thấm, chống cháy, ít bay hơi
- phụ gia cho dầu cắt gọt (trong chế tạo máy) \rightarrow tác dụng bôi trơn khi nhiệt độ do ma sát làm phân hủy kim loại thành clorua kim loại
- trong công nghiệp da: chống thấm nước

Tên thương mại của các dẫn xuất Clo parafin (Witaclo) của hãng Dynamit Nobel:

$C_{10} - C_{13}$:	49% Cl	\rightarrow Witaclo 149
	57% Cl	\rightarrow Witaclo 157
$C_{14} - C_{17}$:	40% Cl	\rightarrow Witaclo 340
	50% Cl	\rightarrow Witaclo 350
$C_{10} - C_{13}$:	20% Cl	\rightarrow Witaclo 520
	40% Cl	\rightarrow Witaclo 540 ...

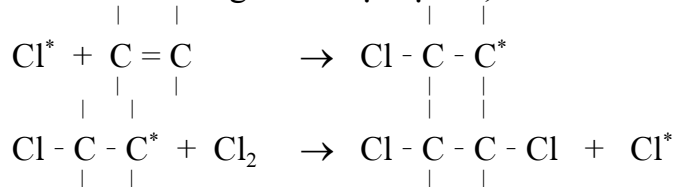
2. CLO HÓA OLEFIN: chia làm 2 quá trình

- cộng Cl vào nối đôi (Cl_2 , HCl , HOCl): \rightarrow phổ biến
- thế nguyên tử H trên nguyên tử C no hoặc không no bằng nguyên tử Cl trong pha khí.

2.1. Cộng vào nối đôi♦ **Cộng Cl_2 :**

Phản ứng cộng Cl_2 vào nối đôi có thể tiến hành trong pha khí hoặc pha lỏng

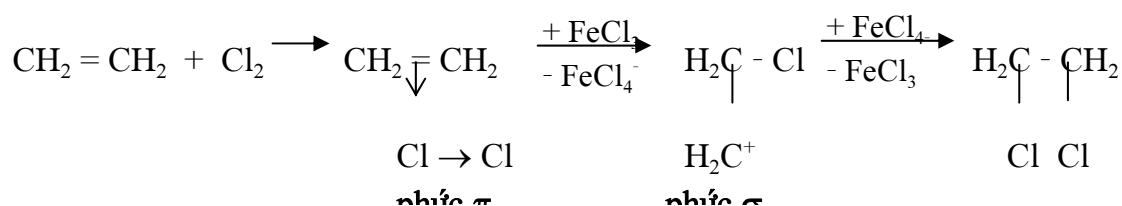
- pha khí: cơ chế chuỗi gốc ở nhiệt độ cao, khi đó



- pha lỏng: cơ chế cộng ái điện tử với sự tạo thành phức π và σ trung gian dưới tác dụng của xúc tác acid không proton (FeCl_3 , AlCl_3) đồng thời xúc tác này vừa làm dung môi cho quá trình

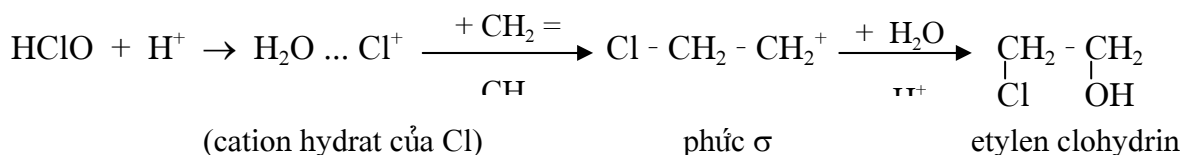
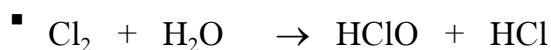
Trong 2 quá trình này quá trình pha lỏng được ứng dụng nhiều trong công nghiệp.

Phản ứng :

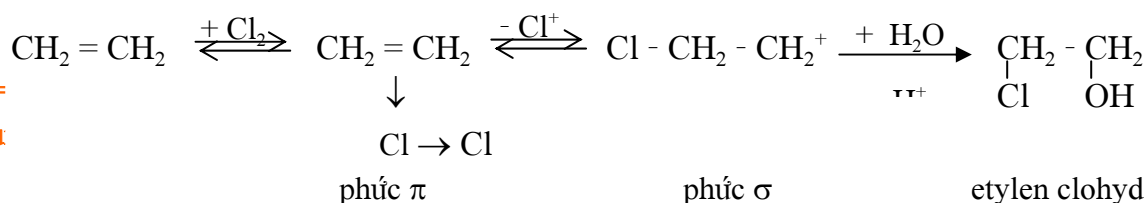


Nguyên tắc clo hóa pha lỏng: sự chất phản ứng dạng khí cũng như khí Cl_2 lỏng đã sấy khô qua sản phẩm lỏng; phản ứng xảy ra trong pha lỏng ở nhiệt độ 70 - 100°C.

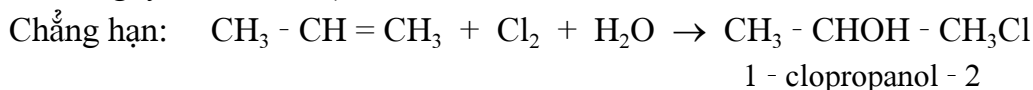
Tỷ lệ chất phản ứng hữu cơ : $\text{Cl}_2 \rightarrow$ tương đương với tỷ lượng có thêm một lượng dư nhỏ olefin (~ 5%) để bảo đảm chuyển hóa hoàn toàn Cl_2 .

♦ **Cộng bằng HOCl :** phản ứng này được gọi là phản ứng clohydrin

Khi thực hiện phản ứng với dung dịch nước Clo cơ chế phản ứng như sau:

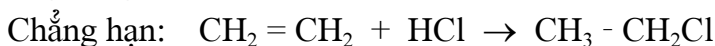


- Đối với đồng đẳng của etylen và những dẫn xuất của chúng, khi tham gia phản ứng cộng hợp HClO thì nguyên tử Cl sẽ dính với nguyên tử C dễ hidro hóa nhất (tức nguyên tử C có chứa nhiều nguyên tử H nhất).



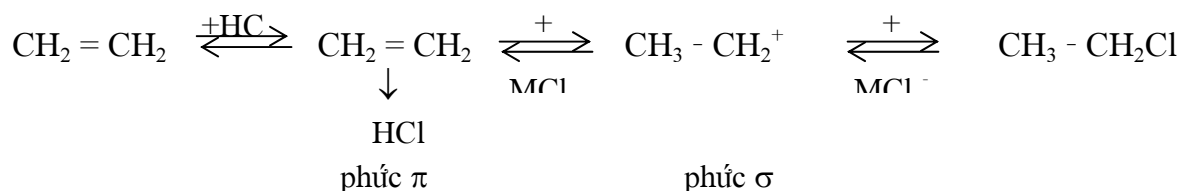
♦ Cộng bằng HCl

- Phản ứng cộng HCl vào olefin được thực hiện khi có tác động của xúc tác

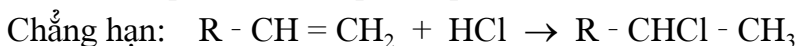


Xúc tác: là các acid không proton thường là FeCl_3 hoặc AlCl_3

Phản ứng thực hiện theo cơ chế ái điện tử:



- Đối với những đồng đẳng của etylen và những dẫn xuất của chúng, khi tham gia phản ứng cộng HCl thì tuân theo qui tắc Maccopnhicop



2.2. Các sản phẩm của phản ứng cộng Clo vào olefin

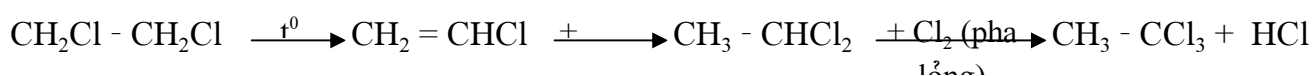
2.2.1. Vinyl clorua (VCM): $t_s = -13,4^\circ\text{C}$

Sản lượng VCM trên thế giới được sản xuất từ 1,2 - DCE là chủ yếu, một phần nhỏ đi từ C_2H_2 .

2.2.2. Dicloetan (1,2 - DCE): $t_s = 83,5^\circ\text{C}$; $t_{nc} = -335,3^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 1,257$

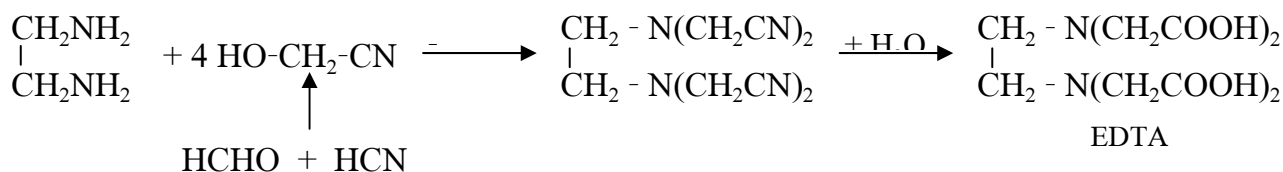
Ứng dụng:

- khoảng 85% : sản xuất VCM
- 10% : sản xuất dung môi chứa Clo như 1,1,1- triclo etan

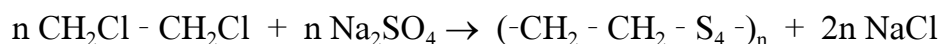


- Còn lại:

- + sản xuất etylen diamin → dùng làm chất ức chế ăn mòn acid
- điều chế etylen diamin tetra acetic acid (EDTA) →
- chất tạo phức vòng càng (chelate)



+ sản xuất cao su chịu xăng dầu: polysulfite \rightarrow có mùi, không lão hóa



+ dùng làm chất dẫn Pb trong xăng có nước Pb

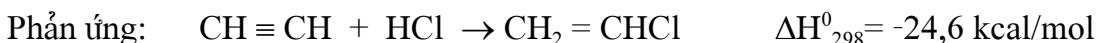
$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (TEL): nước Pb \rightarrow khi phản ứng trong động cơ sẽ hình thành PbO_2 ở thể rắn \rightarrow gây ô nhiễm, ăn mòn động cơ, ống dẫn khói. Nếu cho thêm DCE vào nước chì sẽ tạo ra PbCl_2 bay ra cùng khí thải.

2.3. Các phương pháp sản xuất VCM

Các phương pháp sản xuất VCM hiện nay có hoặc không thông qua giai đoạn tạo thành DCE gồm 5 quá trình chính sau:

- Hydroclo hóa: cộng acid HCl vào C_2H_2
- Clo hóa: cộng Cl_2 vào C_2H_4 và crackinh DCE
- Kết hợp hydroclo hóa và clo hóa với nguyên liệu là C_2H_2 và C_2H_4
- Oxyclo hóa C_2H_4
- Kết hợp Cl_2 hóa và oxyclo hóa C_2H_4

2.3.1. Quá trình hydroclo hóa C_2H_2



- phản ứng xảy ra trong pha khí
- xúc tác: HgCl_2 trên chất mang là than hoạt tính
- thiết bị phản ứng: + loại ống chùm, xúc tác đặt trong ống, $h_0 \approx 3\text{m}$; $\Phi_0 \approx 5 \text{ cm}$
 + $t_{\text{pu}} = 150 - 250^\circ\text{C}$
 + $p \approx 1,5 \text{ bar}$
 + có thể làm lạnh bằng dầu \rightarrow sản xuất hơi nước
- nếu sử dụng HCl khô thì có thể dùng thép Cacbon, không cần dùng thép chống ăn mòn nhưng yêu cầu nguyên liệu phải sạch, C_2H_2 không chứa các hợp chất của S, P gây ăn mòn thiết bị; HCl không chứa Cl_2 nếu không sẽ gây nổ.
- phản ứng phụ: $\text{CH}_2 = \text{CHCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$ (1,1 - DCE)

Sơ đồ công nghệ : hình 103 - trang 382 - Pétrochimie

Một vài thông số: + TBPU có $H = 4\text{m}$, $\Phi_{\text{tb}} = 2\text{m}$
 + Thời gian sống của xúc tác : 2000h

+ Hỗn hợp khí sau khi rửa tách hoàn toàn HCl được nén đến áp suất 7 bars và làm lạnh để tách nước. Tại thiết bị làm lạnh này phần khí không ngưng được tách ra và đưa qua cột hấp thụ và stripping để làm tinh khiết phần C_2H_2 chưa chuyển hóa. Phần lỏng thu được sẽ cho qua cột stripping để tiếp tục tách nước ở nhiệt độ *modérée* để tránh sự phân hủy của VC; sau đó VC sẽ được tinh chế bằng chưng cất ở 4 - 5 bars, nhiệt độ thấp.

Công nghệ mới: Phần nặng đi ra từ tháp tinh chế VC chứa chủ yếu là 1,1 - DCE sẽ được dùng như một dung môi hấp thụ C_2H_2 để tách khí thải, khi đó điều kiện làm việc của tháp stripping sẽ mềm hơn.

2.3.2. Quá trình clo hóa C_2H_4

C_2H_4 rẻ hơn C_2H_2 từ 2 - 3 lần. Các quá trình gần đây đều áp dụng công nghệ Clo hóa hay Oxy clo hóa C_2H_4 hay áp dụng cả 2 quá trình này để sản xuất 1,2 - DCE sau đó sẽ crackinh 1,2 - DCE để tổng hợp VC.

Phản ứng : (1) $CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl - CH_2Cl$ $\Delta H_{298}^0 = - 52 \text{ kcal/mol}$

(2) $CH_2Cl - CH_2Cl \rightarrow CH_2 = CHCl + HCl$ $\Delta H_{298}^0 = + 16 \text{ kcal/mol}$

+ **Phản ứng (1):** có thể tiến hành trong pha khí, tuy nhiên quá trình trong pha lỏng với xúc tác clorua kim loại phổ biến hơn. Môi trường lỏng ở đây là DCE hồi lưu.

Yêu cầu đối với nguyên liệu:

- C_2H_4 có độ sạch cao để tránh sản phẩm phụ vì các halogenua của C_3 , C_3^- rất khó tách khỏi VCM

- Cl_2 phải sạch và được pha loãng bằng không khí để ức chế các phản ứng Clo hóa sâu hơn tạo ra triclo...

Sơ đồ công nghệ: hình 104 - trang 384 - Pétrochimie

Thuyết minh: Khí giàu Cl_2 và khí giàu C_2H_4 được phun vào đường hồi lưu của 1,2 - DCE . Nhiệt độ của thiết bị phản ứng được duy trì ở 40 - 50°C, p = 5 bars, xúc tác là $FeCl_3$. Hỗn hợp khí ra khỏi thiết bị phản ứng được ngưng tụ để tách khí không ngưng (C_2H_6 , N_2). Một phần DCE được tuần hoàn trực tiếp lại thiết bị phản ứng, phần còn lại được rửa bằng nước, sau đó làm lạnh và làm tinh trong một hoặc 2 tháp.

Đây là một phản ứng rất chọn lọc, độ tinh khiết của 1,2 - DCE sau thiết bị phản ứng là 99% và đạt đến 99,97% sau khi tinh chế. Hiệu suất quá trình rất cao: 98% so với C_2H_4 cũng như Cl_2 .

Công nghệ mới: (sơ đồ HTC) công nghệ phổ biến nhất hiện nay là công nghệ clo hóa nhiệt độ cao (HTC). Thiết bị phản ứng làm việc ở nhiệt độ 100°C và không có sự giải nhiệt mà kết hợp nhiệt phản ứng dùng để bốc hơi DCE và chưng tách hỗn hợp phản ứng. Tháp phản ứng được gọi là tháp CD (distillation and catalisation).

+ **Phản ứng (2):** có thể tiến hành bằng 2 phương pháp

- dùng xúc tác: Al_2O_3 có bổ sung NH_4Cl trên than hoạt tính ở nhiệt độ $200 - 300^\circ\text{C}$

- không dùng xúc tác: phản ứng xảy ra ở nhiệt độ $400 - 500^\circ\text{C} \rightarrow$ phổ biến hơn

TBPU nhiệt là loại lò ống; $p = 2 - 3\text{MPa}$; $\tau_{\text{lưu}} = 10 - 20$ giây; khống chế %C từ $50 - 60\%$ để giảm sự tạo cốc và khi đó cần phải tách 1,2 - DCE.

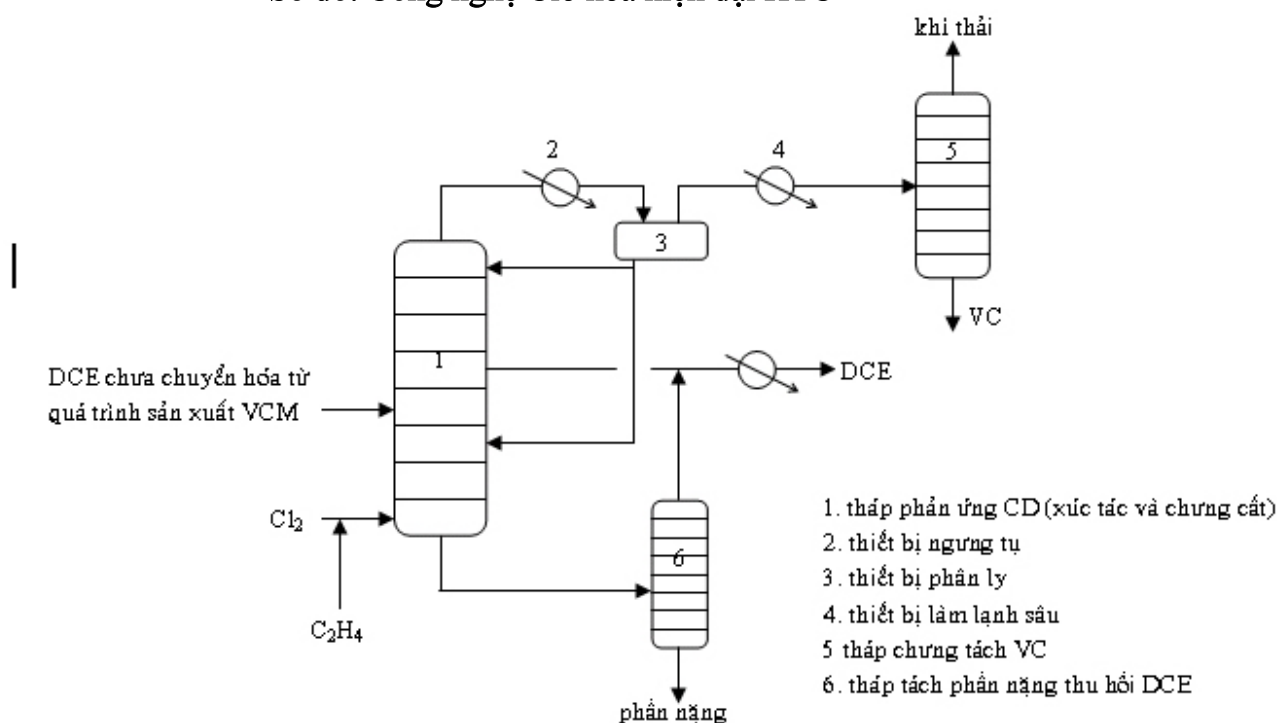
$$\eta_{\text{VCM}} = 95 - 99\%$$

Dây chuyền này có giai đoạn tái sinh Cl_2 từ sản phẩm phụ là HCl theo phản ứng Deacon:



- xúc tác : CuCl_2 có bổ sung các clorua kim loại đất hiếm
- nhiệt độ : $350 - 400^\circ\text{C}$
- áp suất : 1 - 2 bars
- %C khoảng 75%
- TBPU loại tầng sôi

Sơ đồ: Công nghệ Clo hóa hiện đại HTC



2.3.3. Quá trình kết hợp hydroclo hóa và clo hóa

Để tránh sản phẩm phụ là HCl từ quá trình clo hóa C_2H_4 , một phương pháp cải tiến kết hợp giữa C_2H_4 và C_2H_2 theo một tỷ lệ hợp lý.

Các phản ứng của quá trình bao gồm:

- clo hóa etylen: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} \quad \Delta H_{298}^0 = -52 \text{ kcal/mol}$
- crackinh DCE: $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCl} + \text{HCl} \quad \Delta H_{298}^0 = +16 \text{ kcal/mol}$
- hydroclo hóa acetylen: $\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCl} \quad \Delta H_{298}^0 = -24,6 \text{ kcal/mol}$

Công nghệ mới cho phương pháp này dùng trực tiếp một phân đoạn dầu nhẹ để sản xuất hỗn hợp C_2H_4 và C_2H_2 có thành phần thích hợp để thực hiện các phản ứng trên mà không qua giai đoạn tách và tinh chế C_2H_4 và C_2H_2 mà thay thế bằng các giai đoạn dễ dàng hơn là tách và tinh chế VC và DCE.

Quá trình Kureha (sơ đồ công nghệ hình 105 - trang 387 - Pétrochimie) sử dụng nguyên liệu là phân đoạn Naphta gồm các giai đoạn sau:

a). Nhiệt phân bằng O_2 trong lò đốt:

Lò đốt gồm 2 phòng đặt chồng lên nhau (kiểu Wulf). Ở phần thứ nhất khí thải hồi lưu được đốt cháy bằng O_2 với sự có mặt của hơi quá nhiệt. Nhiệt độ có thể đạt tới $1600 - 1800^\circ C$. Phân đoạn naphta đã được đun nóng trước đến khoảng $500^\circ C$ sẽ được phun vào dòng khí nóng đi ra từ buồng 1 để vào buồng 2.

Hỗn hợp khí ra khỏi lò sẽ được tôi nhanh bằng nước, đồng thời sẽ tách được cặn goudron.

Sự vận hành của lò đủ mềm để cung cấp tỷ lệ C_2H_4/C_2H_2 mong muốn.

Hiệu suất nhận hỗn hợp ($C_2H_4 + C_2H_2$) từ 50 - 53% mol

Hàm lượng của hỗn hợp ($C_2H_4 + C_2H_2$) trong khí sản phẩm khoảng 20%V

Thành phần của khí nhiệt phân tiêu biểu như sau:

	% mol		% mol
N_2	2,7	CO_2	21,2
O_2	1,0	C_2H_2	9,1
H_2	28,8	C_2H_4	10,8
CO	13,3	C_2^+	1,0
CH_4	11,0	Aromatic	1,1

b) Nén và tinh chế (không có trong sơ đồ)

Hỗn hợp khí sau khi tôi sẽ được nén đến 6 - 7 bars, sau đó làm lạnh đến $-20^\circ C$ để tách phần lỏng aromatic, trong đó benzen từ 60 - 90% m.

Giai đoạn tinh chế được thực hiện bằng cột hấp thụ và stripping (dung môi có thể là DCE) để tách loại C_3^+ và sử dụng làm nhiên liệu.

c) Phản ứng hydroclo hóa C_2H_2

Tại đầu vào của thiết bị phản ứng hydroclo hóa acetylen có lắp đặt hệ thống đo lưu lượng C_2H_2 để điều chỉnh tỷ lệ HCl thích hợp.

Điều kiện vận hành giống phương pháp đầu tiên.

Hiệu suất VC đạt được 95 - 98% theo acetylen.

Hỗn hợp khí thu được sẽ cho qua cột hấp thụ (bằng DCE từ cột stripping) để tách C_2H_4 và kết hợp với dòng VC của giai đoạn sau rồi đi qua cột stripping để tách DCE (DCE này gồm có 1,1 - DCE là sản phẩm phụ của quá trình này và 1,2 - DCE chưa bị crackinh của giai đoạn sau). Dòng DCE này một phần dùng làm dung môi cho cột hấp thụ, một phần dùng làm môi trường lỏng cho phản ứng clo hóa etan.

Phần VC lấy ra ở đỉnh cột stripping đi vào bể chứa để tiếp tục đưa đi tinh chế.

d) Phản ứng clo hóa C_2H_4

Phản ứng được thực hiện trong dung môi (DCE) đi ra từ cột stripping với xúc tác $FeCl_3$

Lượng Cl_2 đưa vào sẽ tỷ lệ với lượng C_2H_4 có trong hỗn hợp khí. Điều này để tránh nguy cơ phản ứng nổ giữa Cl_2 và H_2 có trong khí. Nhiệt độ của thiết bị phản ứng được duy trì ở 50 - 70°C, $p = 4 - 5$ bars. Hiệu suất DCE đạt được 95 - 98% theo etylen.

Khí thải không chứa C_2H_4 , C_2H_2 được sử dụng làm nhiên liệu cho lò đốt và lò crackinh DCE.

DCE được tinh chế trước khi đưa vào thiết bị crackinh

e) Quá trình crackinh DCE

Phản ứng crackinh không xúc tác được thực hiện dưới áp suất 7 bars ở 450 - 550°C, độ chuyển hóa khoảng 60%, hiệu suất VCM khoảng 96%.

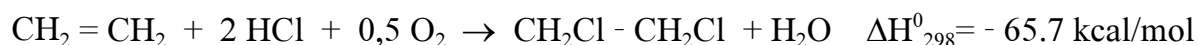
Acid HCl được tách ra trong cột đầu tiên sẽ quay lại thiết bị hydroclo hóa C_2H_2 . Còn VC sẽ được tinh chế tại cột stripping của vùng chuyển hóa acetylen.

Các cấu tử nhẹ được thải và sử dụng làm nhiên liệu.

2.3.4. Quá trình oxyclo hóa etylen

Quá trình này tận dụng HCl từ nhiều quá trình sản xuất clo hóa (phản ứng thế), quá trình nhiệt phân clorolyse có sự tách HCl để tổng hợp DCE sau đó sẽ crackinh DCE.

Phản ứng :



- đây là một phản ứng tỏa nhiệt rất mạnh

- xúc tác : halogenua kim loại có hóa trị thay đổi, phổ biến nhất là $CuCl_2$ có thêm một số halogenua kim loại kiềm khác (tùy thuộc từng hãng) trên chất mang là Al_2O_3 .

- Yêu cầu nguyên liệu: C_2H_4 sạch C_2H_2 vì nó dễ tạo hợp chất polyclo \rightarrow tạo nhựa khối xúc tác ; Còn Cl_2 thì yêu cầu sạch Br_2 và các hợp chất lưu huỳnh, photpho.

- Cơ chế: phản ứng xảy ra qua 2 giai đoạn

=====

==



- mức độ chuyển hóa: $\%C_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{HCl}} = 93 - 97\%$

- độ chọn lọc : $\%S = 91 - 96\%$

- thiết bị phản ứng : loại ống chùm, xúc tác đặt trong ống, chất tải nhiệt (dầu) đi giữa các ống

Sơ đồ công nghệ: sơ đồ công nghệ oxyclo hóa etylen bằng a.HCl (trang sau)

2.3.5. Quá trình kết hợp giữa clo hóa và oxyclo hóa etylen

Sơ đồ công nghệ: hình 106 - trang 394 - Pétrochimie

2.3.6. Thiết bị oxyclo hóa hiện đại Hình vẽ trang sau

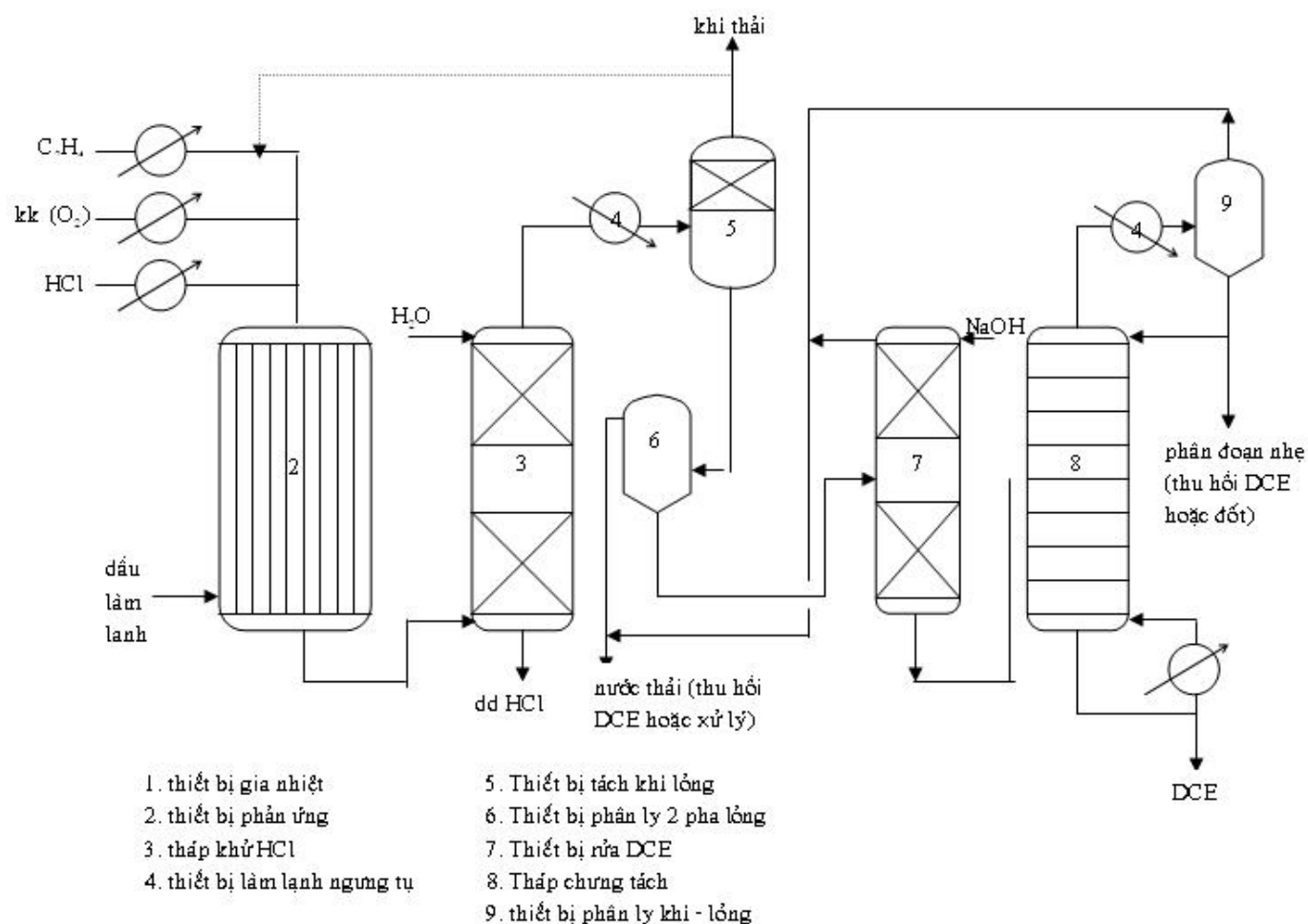
TBPU là thiết bị với lớp xúc tác giả sôi: $t = 220 - 400^\circ\text{C}$; $p = 0,2 - 0,5 \text{ MPa}$; hạt xúc tác có $\Phi = 40 - 80 \mu\text{m}$ chứa 7 - 20% CuCl_2 . Nhiệt phản ứng dùng để sản xuất hơi nước.

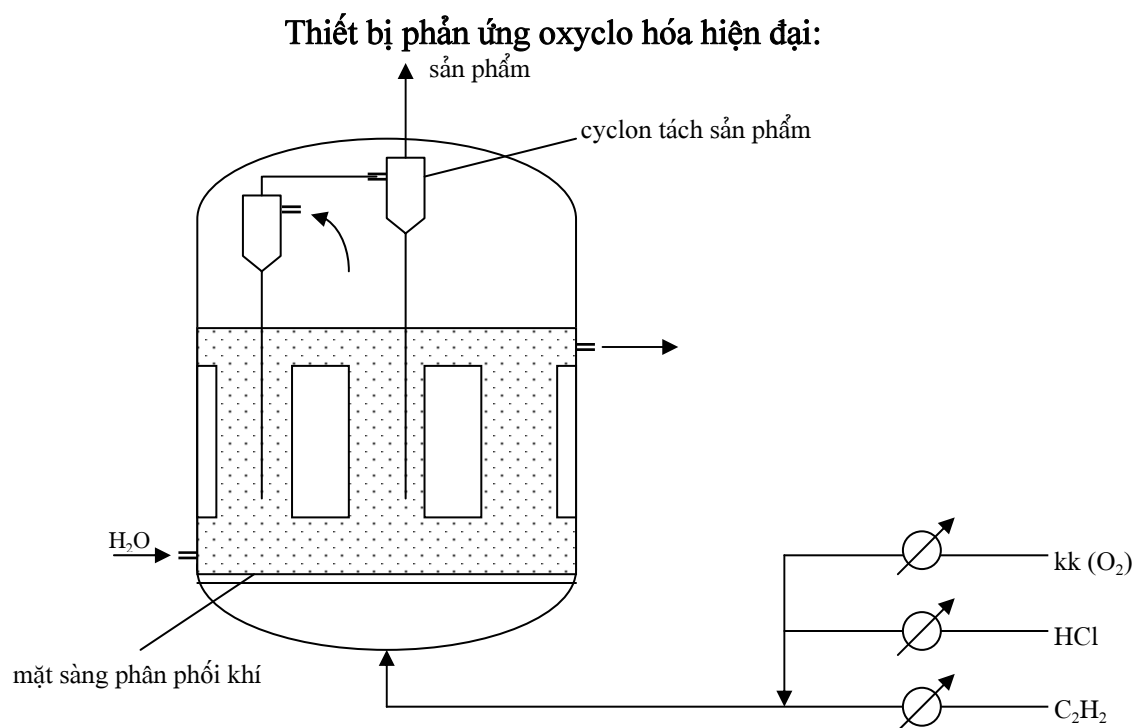
Ưu: đồng đều nhiệt và tăng khả năng TĐN với thành thiết bị \rightarrow dễ giải nhiệt

=====

==

Sơ đồ công nghệ oxyclo hóa etylen bằng acid HCl





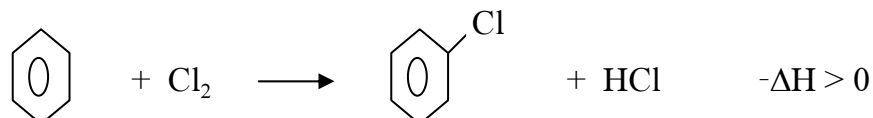
II. Quá trình clo hóa các hydrocacbon thơm

Gồm 3 quá trình chính

- thế nguyên tử H trên nhân thơm bằng nguyên tử Cl
- cộng nguyên tử Cl vào nhân thơm
- thế nguyên tử H trên mạch nhánh bằng nguyên tử Cl

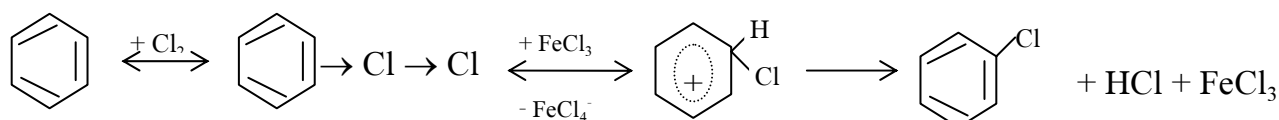
1. Thế nguyên tử H trên nhân thơm bằng nguyên tử Cl

Phản ứng



Đặc điểm

- phản ứng xảy ra trong pha lỏng trong các dung môi như clorofoc CHCl_3 , CS_2 và là một phản ứng tỏa nhiệt
- ở điều kiện thường phản ứng này xảy ra chậm, để tăng vận tốc phản ứng thì sử dụng xúc tác như muối clorua kim loại: FeCl_3 ...
- cơ chế phản ứng: cơ chế thế ái điện tử và xảy ra qua sự tạo thành phức π và phức σ

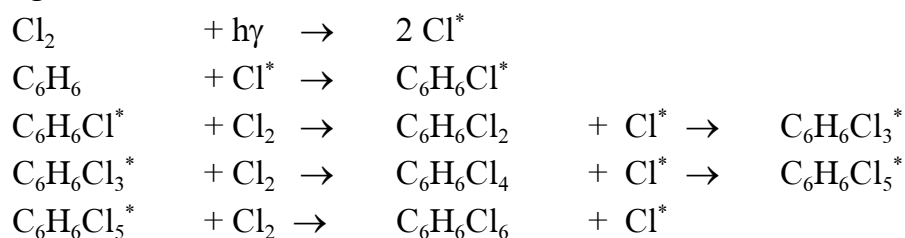


- nếu cho thừa Cl_2 và thời gian phản ứng kéo dài thì quá trình thế sẽ xảy ra sâu hơn và có thể xảy ra hoàn toàn để tạo CCl_6 . Tuy nhiên mỗi giai đoạn tiếp theo sẽ xảy ra chậm hơn giai đoạn trước.

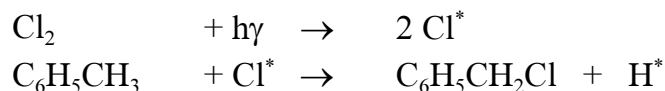
2. Cộng vào nhân thơm

Phản ứng cộng Cl_2 vào nhân thơm tạo ra nhiều sản phẩm khác nhau theo cơ chế gốc và có thể cộng hoàn toàn để tạo thành hexaclo cyclo hexan.

Phản ứng :

**3. Thế trên mạch nhánh**

Phản ứng này xảy ra ở nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ phản ứng thế vào nhân thơm và phản ứng xảy ra theo cơ chế chuỗi gốc khi được chiếu sáng. Và để tránh thế vào nhân thơm người ta không dùng xúc tác.



CHƯƠNG V: QUÁ TRÌNH OXY HÓA

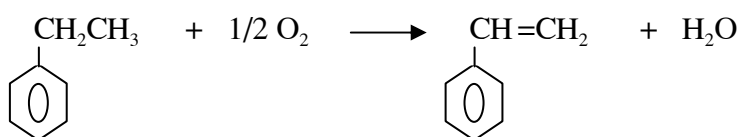
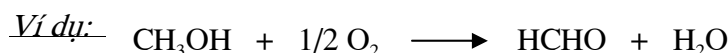
§1. Những đặc trưng về quá trình oxy hóa

I. Vai trò của quá trình oxy hóa

Giá trị thực tiễn của quá trình oxy hóa rất quan trọng trong THHCHD, được đánh giá cao vì:

- ✓ Các sản phẩm của quá trình oxy hóa là những hợp chất có giá trị như rượu, phenol, aldehyt, ceton, acid hữu cơ, các nitril... là những sản phẩm trung gian của tổng hợp hữu cơ, dung môi, các monome và nguyên liệu để sản xuất polyme, chất hóa dẻo...
- ✓ Nguyên liệu cho quá trình oxy hóa rất đa dạng: parafin, olefin, alkylbenzen, hydrocacbon thơm...
- ✓ Quá trình phản ứng đa dạng: đồng thể hoặc dị thể
- ✓ Tác nhân oxy hóa rẻ tiền và dễ tìm: phần lớn sử dụng O_2 không khí...
- ♦ **Định nghĩa:** Trong hóa hữu cơ, quá trình oxy hóa được định nghĩa là quá trình chuyển hóa các hợp chất hữu cơ dưới tác dụng của tác nhân oxy hóa.

Khác với hóa vô cơ, phản ứng oxy hóa trong hữu cơ thường không kèm theo sự thay đổi hóa trị các nguyên tố. Ngoài ra còn có những phản ứng oxy hóa mà trong đó số nguyên tử Oxy trong phân tử chất phản ứng không thay đổi.



II. Phân loại

Tùy thuộc vào trạng thái, điều kiện tiến hành, người ta phân loại quá trình oxy hóa theo nhiều cách khác nhau.

- ☐ Quá trình oxy hóa liên tục hoặc gián đoạn
- ☐ Quá trình pha lỏng hay pha khí
- ☐ Quá trình có xúc tác hay không có xúc tác
- ☐ Quá trình oxy hóa hoàn toàn và oxy hóa không hoàn toàn

Quá trình oxy hóa không hoàn toàn gồm có phản ứng oxy hóa hoàn toàn và phản ứng oxy hóa không hoàn toàn.

1. Phản ứng oxy hóa hoàn toàn

Là phản ứng cháy của các vật liệu hữu cơ tạo CO_2 và H_2O . Phản ứng này chỉ có ý nghĩa cung cấp năng lượng cho các phản ứng khác, trong THHCHD thì đây là phản ứng không mong muốn vì:

- | | | | |
|---|---|-------------------------------|---------|
| <ul style="list-style-type: none"> - tiêu hao nguyên liệu - tỏa nhiệt lớn → khó khống chế | } | giảm hiệu suất sản phẩm chính | 1 toàn. |
|---|---|-------------------------------|---------|

2. Phản ứng oxy hóa không hoàn toàn

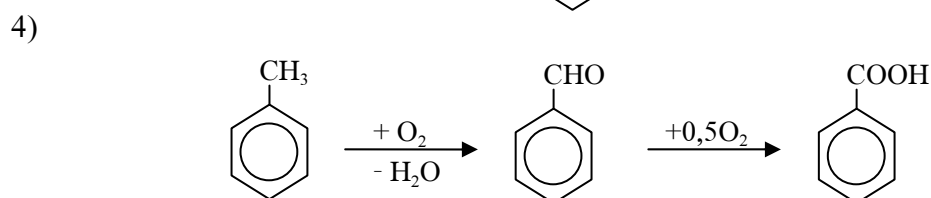
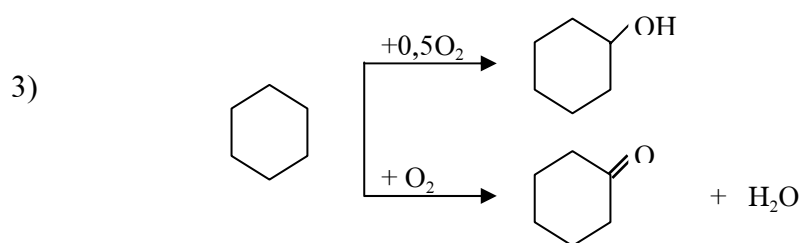
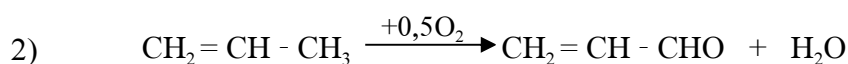
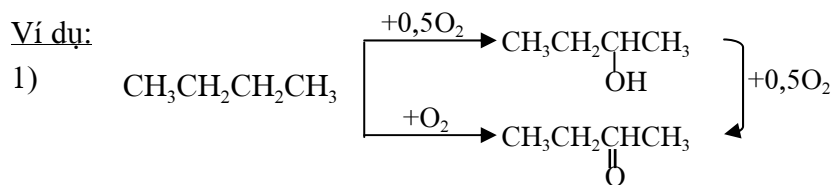
Đây là một phản ứng quan trọng và được chia làm 3 loại.

2.1. Phản ứng oxy hóa không đứt mạch C-C

Đây là phản ứng oxy hóa mà sản phẩm thu được có số nguyên tử C bằng với số nguyên tử C có trong hợp chất ban đầu; được chia làm 2 nhóm:

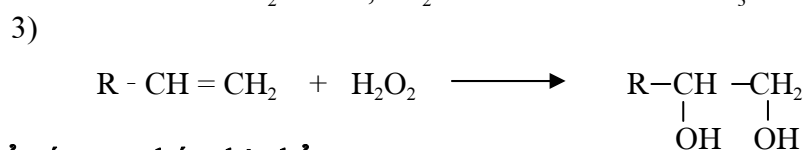
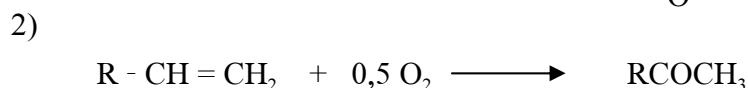
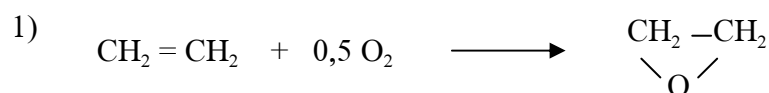
- oxy hóa theo nguyên tử C no trong các parafin, Napten, Olefin, alkyl của vòng thơm và các dẫn xuất như rượu, aldehyt...

Ví dụ:



- oxy hóa theo các nối đôi tạo thành α -oxyt (quá trình epoxi hóa), các hợp chất cacbonyl hay glycol

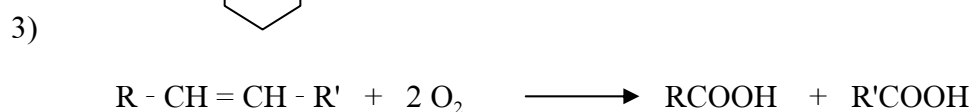
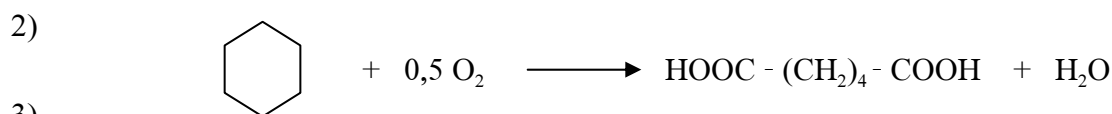
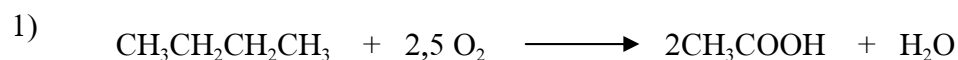
Ví dụ:



2.2. Phản ứng oxy hóa phân hủy

Là quá trình xảy ra với sự phá vỡ mối liên kết C-C trong các hydrocacbon như RH_p , RH_N , RH_o , RH_a . Sự phân hủy sẽ xảy ra ở các liên kết C-C, C=C, $\text{C}_{\text{thơm}} - \text{C}_{\text{thơm}}$.

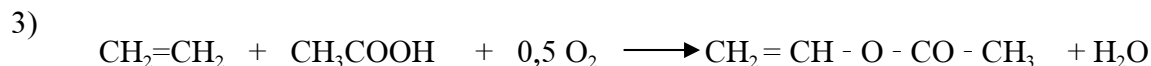
Ví dụ:



2.3. Phản ứng oxy hóa kết hợp (hay ngưng tụ)

Là quá trình oxy hóa có sự kết hợp nguyên tử O với phân tử của tác nhân ban đầu.

Ví dụ:



III. Tác nhân oxy hóa

Trong kỹ thuật phòng thí nghiệm, thường hay dùng các tác nhân oxy hóa là KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , Cr_2O_3 ,... Nhưng trong công nghiệp người ta cố gắng sử dụng các tác nhân oxy hóa rẻ tiền, thường sử dụng:

✓ **O_2 phân tử**: là tác nhân phổ biến nhất, được sử dụng ở dạng không khí hoặc O_2 kỹ thuật (>95%) hoặc hỗn hợp $\text{O}_2 + \text{N}_2$ hàm lượng O_2 thấp.

♦ **O_2 kỹ thuật**: có khả năng phản ứng lớn, chất lượng sản phẩm tốt nhưng chi phí lớn để tách từ không khí

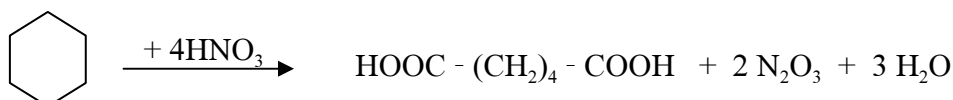
♦ **Không khí**: khi oxy hóa bằng không khí thì vận tốc phản ứng chậm hơn, tuy nhiên có thể khắc phục bằng cách tăng nhiệt độ, tăng áp suất.

♦ **Hỗn hợp $\text{O}_2 + \text{N}_2$** : cần phải có quá trình tách N_2 sau phản ứng → khó khăn hơn

Trong 3 tác nhân này người ta thường sử dụng O_2 kỹ thuật, tiếp đến là không khí.

✓ **Acid HNO_3** : là tác nhân được sử dụng rộng rãi sau O_2 kỹ thuật.

Ví dụ:

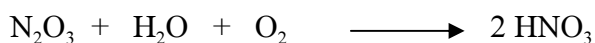


Đặc điểm:

♦ Khi dùng tác nhân này thì đồng thời với phản ứng oxy hóa luôn kèm phản ứng nitric hóa. Phản ứng nitric hóa càng mạnh khi nồng độ acid càng lớn. Vì vậy thường sử dụng $[\text{HNO}_3] = 40 - 60\%$.

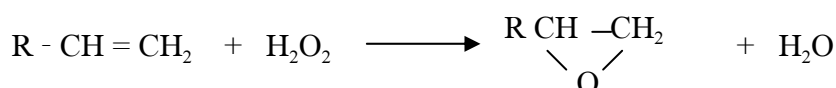
♦ HNO_3 không được sử dụng để oxy hóa parafin mà thường dùng cho hydrocarbon vòng, olefin...

♦ Sản phẩm phụ của quá trình là N_2O_3 , H_2O , hiệu quả kinh tế của quá trình phụ thuộc vào khả năng tận dụng lại N_2O_3 để tái sinh HNO_3 .



✓ **Các peroxyt, hydroperoxyt, H_2O_2** : ưu điểm của loại tác nhân này là có độ chọn lọc rất cao cho một số phản ứng

Ví dụ:



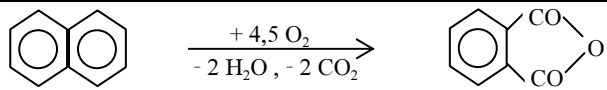
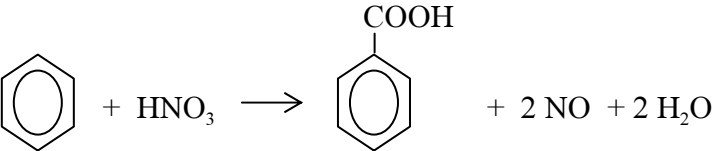
Các hydroperoxyt thường được sử dụng ở dạng dung dịch 30%.

IV. Đặc trưng năng lượng của phản ứng oxy hóa

Phản ứng oxy hóa về mặt nhiệt động là phản ứng oxy hóa không thuận nghịch và có thể xảy ra ở nhiệt độ thường, đặc biệt là quá trình lão hóa.

Các quá trình oxy hóa đều tỏa nhiệt cao và lượng nhiệt tỏa ra phụ thuộc vào chiều sâu quá trình oxy hóa.

Một vài phản ứng oxy hóa:

STT	Phản ứng	$-\Delta H^{0298}$ (kJ/mol)
1	$RCH_2R + 0,5 O_2 \rightarrow RCH OHR$	146 - 188
2	$RCH_2R + O_2 \rightarrow RCOR + H_2O$	≈ 355
3	$RCH_3 + O_2 \rightarrow RCHO + H_2O$	284 - 336
4	$C_6H_5CH_3 + 1,5O_2 \rightarrow C_6H_5COOH + H_2O$	567,4
5	$RCHO + 0,5 O_2 \rightarrow RCOOH$	260 - 271
6	$RCH_2CH_2R + 1,5O_2 \rightarrow 2RCOOH + H_2O$	982 - 1003
7		1807
8	$CH_2=CH_2 + 0,5 O_2 \rightarrow CH_3CHO$	218,2
9	$CH_2=CH_2 + 0,5 O_2 \rightarrow \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$	103,3
10	$R-CH=CH_2 + H_2O_2 \longrightarrow \begin{array}{c} R-CH-CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array} + H_2O$	≈ 210
11	$R-CH=CH_2 + CH_3COOH \longrightarrow \begin{array}{c} R-CH-CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array} + CH_3COOH$	≈ 210
12		361

Nhận xét:

- Lượng nhiệt tỏa ra càng tăng cùng với sự tăng mức độ của phản ứng oxy hóa, đặc biệt đối với các phản ứng tạo acid cacbocyclic từ hydrocacbon (phản ứng 4); phản ứng oxy hóa cắt mạch các parafin (phản ứng 6); oxy hóa cắt mạch hydrocacbon thơm (phản ứng 7)
- Khi sử dụng tác nhân oxy hóa khác nhau thì mức độ tỏa nhiệt của các quá trình oxy hóa sẽ khác nhau

- Phản ứng 12 và phản ứng 4: oxy hóa toluen bằng HNO_3 thì lượng nhiệt tỏa ra nhỏ hơn khi oxy hóa bằng O_2 phân tử.

Giải thích: do phản ứng tạo thành oxyt nitơ N_xO_y là phản ứng thu nhiệt, do đó làm giảm lượng nhiệt tổng tỏa ra.

- Ngược lại, phản ứng 10, 11 và phản ứng 9: quá trình oxy hóa bằng Hydroperoxyt hay acid peracetic sẽ tỏa nhiệt mạnh hơn khi oxy hóa bằng O_2 phân tử

Giải thích: sự phân huỷ H_2O_2 và CH_3COOOH thành O_2 , H_2O , CH_3COOH đều là các quá trình tỏa nhiệt, do đó làm tăng lượng nhiệt tổng.

-
- Trên thực tế, các quá trình oxy hóa đôi khi xảy ra hoàn toàn. Vì vậy hiệu ứng nhiệt tổng cộng sẽ có giá trị cao hơn so với các số liệu trên.

§2. Sự oxy hóa chuỗi gốc

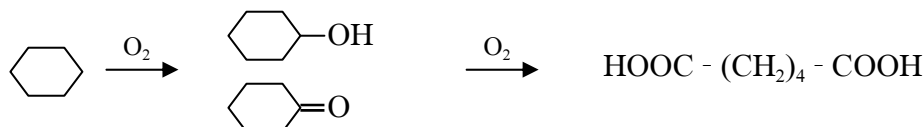
I. ĐẶC ĐIỂM

- Phản ứng oxy hóa chuỗi gốc là dạng đặc trưng đối với quá trình oxy hóa các nguyên tử C bão hòa, **chủ yếu là tiến hành ở pha lỏng trong các điều kiện đồng thể** và gồm 3 quá trình :

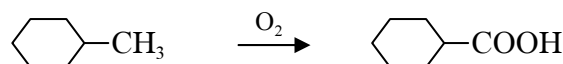
- Oxy hóa parafin và dẫn xuất



- Oxy hóa naptên và dẫn xuất



- Oxy hóa nhánh alkyl của vòng thơm



- Sản phẩm chính của quá trình oxy hóa chuỗi gốc là hydroperoxyt, rượu, aldehyt, acid cacbocyclic, este...
- Phần tử hoạt động trung gian là các gốc hóa trị tự do trên nguyên tử C (như R[•]) hay trên nguyên tử O (như ROO[•], RO[•])
- Phản ứng oxy hóa chuỗi gốc được chia làm 2 nhóm:
 - Phản ứng tự oxy hóa hay oxy hóa nhiệt
 - Phản ứng với xúc tác muối của các kim loại dễ thay đổi hóa trị (Co, Mn...)

II. CƠ CHẾ TẠO THÀNH CÁC SẢN PHẨM CỦA SỰ OXY HÓA

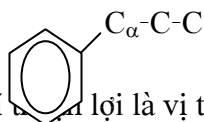
1. Hydroperoxyt

- Là sản phẩm đầu tiên của quá trình oxy hóa hydrocacbon, cơ chế tạo thành như sau:



hydroperoxyt

- Phản ứng (2) sẽ xác định cấu tạo của HP và sản phẩm của quá trình oxy hóa HP. Phản ứng (1): khả năng phản ứng được xác định bởi độ bền tương đối của gốc trung gian R[•].
 - Đối với alkyl aren: vị trí thuận lợi cho sự tấn công của các phân tử khi oxy hóa là C_α.



- Đối với olefin, vị trí thuận lợi là vị trí allyl: C=C-C_α-C

- Tính chất của HP:

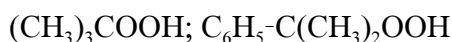
- HP là những hợp chất không bền, dễ dàng chuyển hóa thành sản phẩm khác khi oxy hóa. Vì vậy nồng độ của HP trong hỗn hợp phản ứng thường thấp, nhất là trong các phản ứng oxy hóa có xúc tác hay oxy hóa nhiệt độ cao.
- Độ bền của các HP tăng theo thứ tự như sau:



HP¹: thường là RCH₂OOH hay ArCH₂OOH

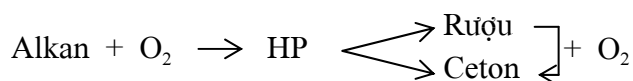
HP²: là HP của các cycloankan từ C₈ - C₁₂

HP³: tương đối bền, có thể tồn tại ở dạng sản phẩm công nghiệp như

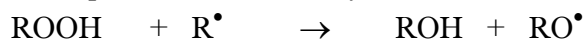


2. Rượu và các hợp chất cacbonyl

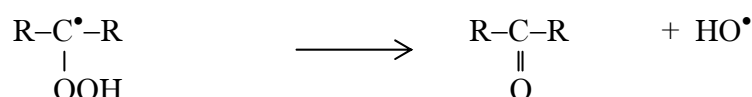
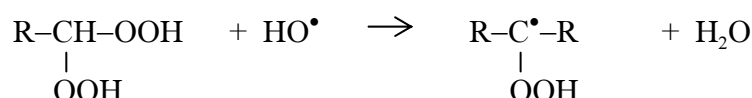
- Là sản phẩm thứ cấp của sự oxy hóa hydrocacbon thông qua giai đoạn tạo HP:



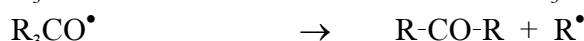
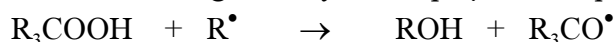
- Với HP¹: sản phẩm tạo thành chủ yếu là rượu



- Với HP²: sản phẩm tạo thành chủ yếu là ceton



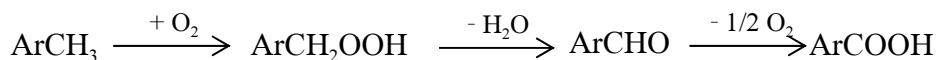
- Với H_2 : khi bền nhưng nếu oxy hóa tiếp tục thì sản phẩm của nó là rượu và ceton



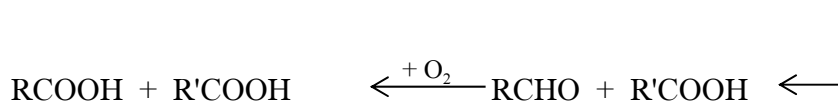
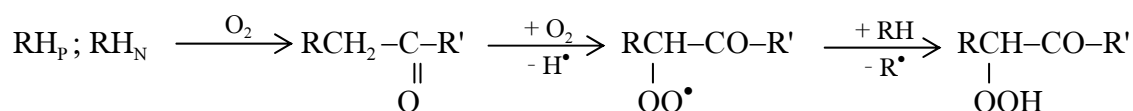
3. Acid cacboxylic

Được tạo thành theo 2 khả năng là không đứt mạch C-C và có đứt mạch C-C.

- Không đứt mạch C-C: chỉ xảy ra khi oxy hóa metylaren qua giai đoạn tạo HCTG là aldehyt.



- Có đứt mạch C-C: thường xảy ra đối với quá trình oxy hóa parafin, naptên và có qua giai đoạn tạo HCTG là ceton.



4. Aldehyd

Là các hợp chất dễ bị oxy hóa. Vì vậy khi oxy hóa hydrocacbon trong pha lỏng thì aldehyt có mặt trong sản phẩm với một lượng nhỏ hoặc không hiện diện trong sản phẩm.

III. CÁC TBPW THƯỜNG DÙNG TRONG OXY HÓA PHA LỎNG

- Nguyên tắc:

- Đa số các quá trình oxy hóa chuỗi gốc đều tiến hành trong pha lỏng bằng cách sục không khí (hoặc O_2 kỹ thuật) vào nguyên liệu; ở đó sẽ từ từ tích tụ sản phẩm của phản ứng
- Nhiệt độ của quá trình phụ thuộc cường độ và tính chọn lọc của quá trình
- Áp suất được chọn để duy trì hỗn hợp phản ứng ở pha lỏng

- Thiết bị phản ứng:

- Là các tháp có $h = 10 - 15 \text{ m}$; $\Phi = 2 - 3 \text{ m}$

- Các tháp được phân thành nhiều đoạn bởi các mâm chóp hoặc lưới nằm ngang hoặc được ghép nối tiếp nhau
- Thiết bị được chế tạo bằng thép có bổ sung Al, Ti để chống sự ăn mòn của các acid cacboxylic

• Phương pháp thu hồi và tận dụng nhiệt

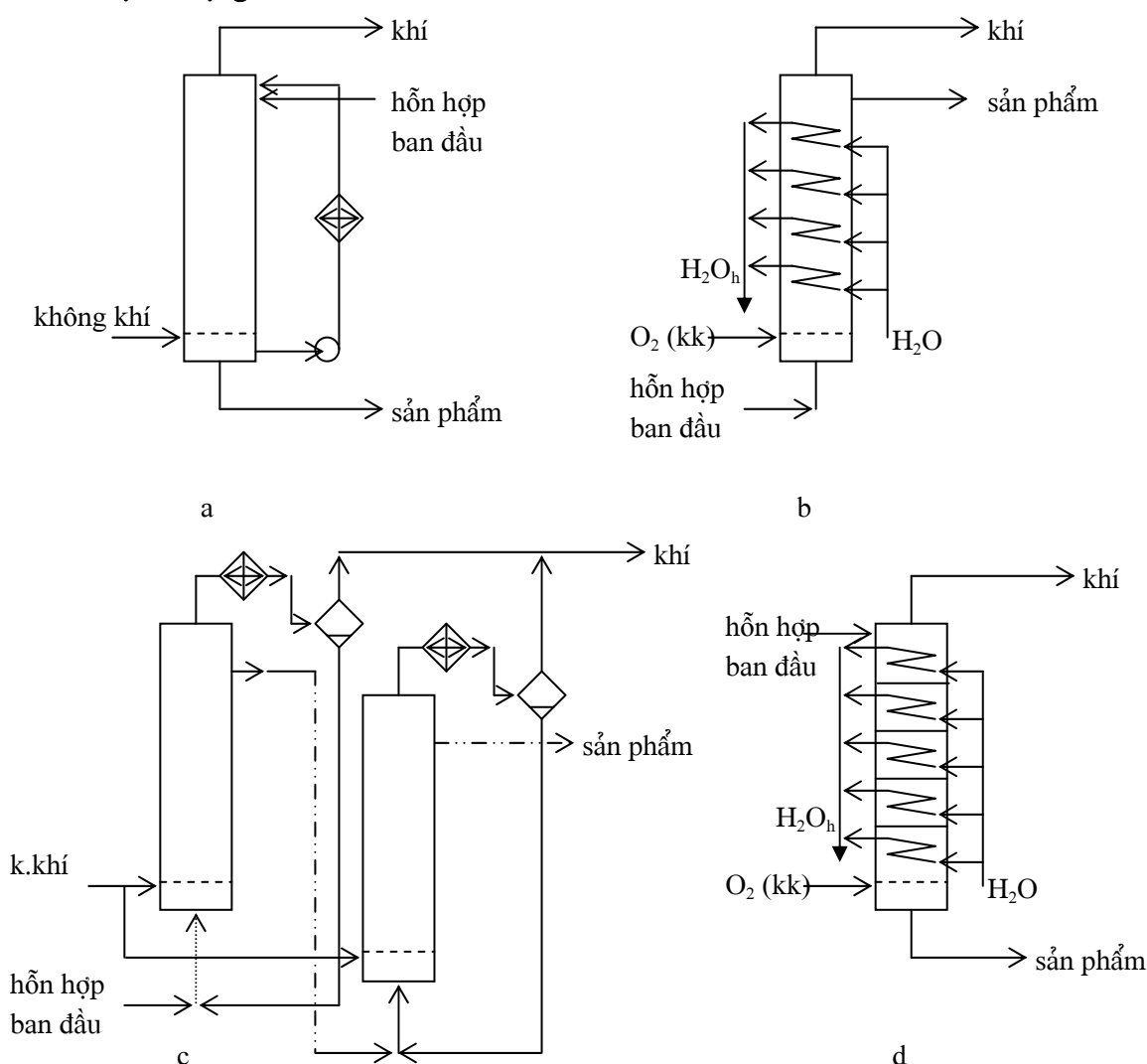
Quá trình oxy hóa là quá trình toả nhiệt vì vậy vấn đề thu hồi nhiệt và tận dụng nhiệt là rất quan trọng.

Cách bố trí hệ thống trao đổi nhiệt có thể đặt bên trong TBPU nhưng làm cho cơ cấu thiết bị thêm phức tạp; thông thường hệ thống trao đổi nhiệt đặt ở bên ngoài và chất lỏng hoàn lưu sẽ chảy qua nó.

Nhiệt thu hồi được dùng để:

- Nung nóng chất lỏng tuần hoàn
- Nung nóng nguyên liệu hydrocacbon ban đầu
- Nung nóng dung dịch được ngưng từ khí thoát ra ở đỉnh tháp và đưa trở về TBPU.
- Sản xuất hơi nước

• Một số dạng TBPU



Hệ thiết bị phản ứng đối với quá trình oxy hóa ở pha lỏng bằng O_2 phân tử

- Thiết bị tiến hành gián đoạn dạng tháp có bộ phận làm nguội đặt ở ngoài
- Thiết bị dạng tháp cho các quá trình liên tục với bộ phận làm lạnh trong
- Cascad của các tháp với bộ phận làm lạnh hơi
- Tháp mâm

❖ Loại (a):

- là loại thiết bị làm việc gián đoạn, không khí được đưa vào ở dưới, nguyên liệu đưa vào bên trên và sản phẩm lấy ra ở dưới; có bộ phận làm lạnh ở bên ngoài và chất lỏng hồi lưu qua sinh hàn nước.
- Nguyên liệu sẽ cho vào khi chấm dứt nguyên công trước đó và được nung nóng đến nhiệt độ cần thiết, sau đó bắt đầu đưa không khí vào.
- Cơ cấu phân phối trong thiết bị thường ở dạng ống chùm, sàng hay mâm lưới.

❖ Loại (b):

- làm việc liên tục với bộ phận làm lạnh trong, nguyên liệu và không khí được đưa trực tiếp vào phần dưới TBPU còn sản phẩm thì thu hồi ở trên; do vậy thích hợp cho các quá trình điều chế các sản phẩm bền với sự oxy hóa liên tục như acid acetic, các acid thơm...
- việc tận dụng nhiệt có thể tiến hành bằng bất kỳ phương pháp nào đã nêu, trên hình (b) là một ví dụ tận dụng nhiệt bằng cách sinh hơi nước.

❖ Loại (c):

- Làm việc liên tục với 2 tháp nối tiếp nhau, 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.
- Được sử dụng thích hợp khi độ chọn lọc của phản ứng phụ thuộc mạnh vào mức độ chuyển hóa của nguyên liệu
- Phương pháp tách nhiệt: dùng nhiệt để làm bay hơi hydrocarbon ; sau đó hơi sẽ được ngưng tụ trong bình ngưng nằm ở phía dưới mỗi tháp và tuần hoàn lại TBPU.

❖ Loại (d):

- Làm việc liên tục theo nguyên tắc chất lỏng chảy từ trên xuống dưới từ mâm này sang mâm khác; còn không khí thì chuyển động ngược lại từ dưới lên trên xuyên qua các mâm
- Phương pháp tách nhiệt: có 2 cách
 - Bằng bộ phận làm lạnh ống xoắn được bố trí ở trong lớp chất lỏng trên mỗi mâm và nước sẽ chảy trong ống
 - Bằng bộ phận làm lạnh bên ngoài và chất lỏng trên mỗi mâm sẽ chảy qua từng bộ phận làm nguội riêng

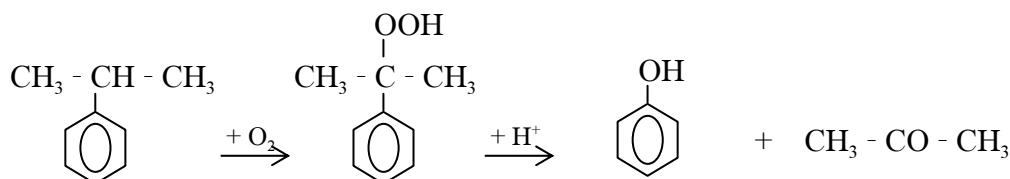
❖ Một số điểm cần chú ý:

- Quá trình oxy hóa sẽ được điều chỉnh bằng cách thay đổi tốc độ vào của tác nhân oxy hóa cũng như nguyên liệu hữu cơ.
- Nhiệt độ thường được đo tại một vài điểm trên chiều cao của TBPU.
- Hỗn hợp phản ứng được lấy đem phân tích sau một thời gian nhất định.

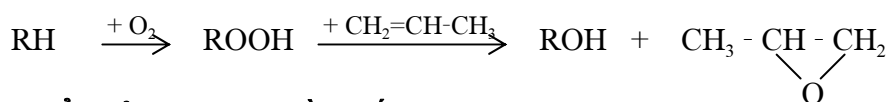
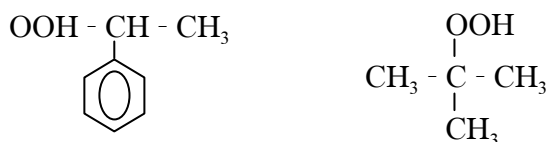
IV. QUÁ TRÌNH OXY HÓA ĐIỀU CHẾ HYDROPEROXYT (HP)**1. Ứng dụng của HP**

- o Làm nguyên liệu tổng hợp hữu cơ:

Ví dụ: trong công nghiệp HP izopropylbenzen (Cumol) được điều chế với sản lượng lớn nhất để tổng hợp phenol và aceton.



- o Làm tác nhân oxy hóa cho quá trình epoxy hóa như HP etylbenzen, HP iso butan



2. Đặc điểm của quá trình điều chế HP

- Tác nhân oxy hóa cho quá trình thường sử dụng không khí
- Khi oxy hóa hydrocacbon thì các HP được tạo thành theo cơ chế gốc tự do.
- Một số chất ức chế như phenol, olefin, hợp chất chứa S sẽ kìm hãm mạnh quá trình, gây ra hiện tượng gián đoạn cảm ứng, tức là làm chậm thời gian cảm ứng (là thời gian tích lũy các gốc tự do). Vì vậy nguyên liệu cần phải được làm sạch kỹ để loại các tạp chất không mong muốn. Đồng thời bổ sung HP sản phẩm vào nguyên liệu ban đầu để giảm hiện tượng gián đoạn cảm ứng, tăng thời gian cảm ứng.
- Độ chọn lọc HP sẽ tăng nếu giảm nhiệt độ phản ứng và độ chuyển hóa. Mức giảm nhiệt độ được khống chế theo mức độ tích tụ HP để làm chậm tốc độ phân huỷ HP. Còn mức giảm mức độ chọn lọc sẽ giúp hạn chế sự chuyển hóa tiếp tục của HP.
- Áp suất của quá trình được duy trì sao cho hỗn hợp phản ứng ở trạng thái lỏng và làm giảm sự lôi cuốn các chất theo khí thoát ra. Chẳng hạn như:
 - o Quá trình oxy hóa isopropylbenzen thành HP isopropylbenzen được tiến hành ở áp suất : 0,3 - 0,5 MPa.
 - o Nhưng đối với quá trình oxy hóa isobutan thành HP isobutan được tiến hành ở áp suất : 5 - 8 MPa.
- TBPU: có thể sử dụng tháp mâm loại (d) hay Cascad các tháp loại (c)

3. Công nghệ tổng hợp phenol và aceton bằng phương pháp Cumol

a) Tính chất của phenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

- Ở điều kiện thường tồn tại ở dạng tinh thể có $t_{nc} = 42^\circ\text{C}$; $t_s = 181,4^\circ\text{C}$.
- Rất độc và có tác hại đến da
- Ứng dụng: được dùng trong sản xuất thuốc nhuộm, chất nổ, dược liệu, sợi tổng hợp, vật liệu polyme...
- Sản xuất: có nhiều phương pháp sản xuất Phenol như sản xuất từ than, từ Clobenzen, từ Benzen, từ Cyclohexan, từ Toluen ... nhưng phương pháp đi từ HP isopropylbenzen có hiệu quả kinh tế hơn cả.

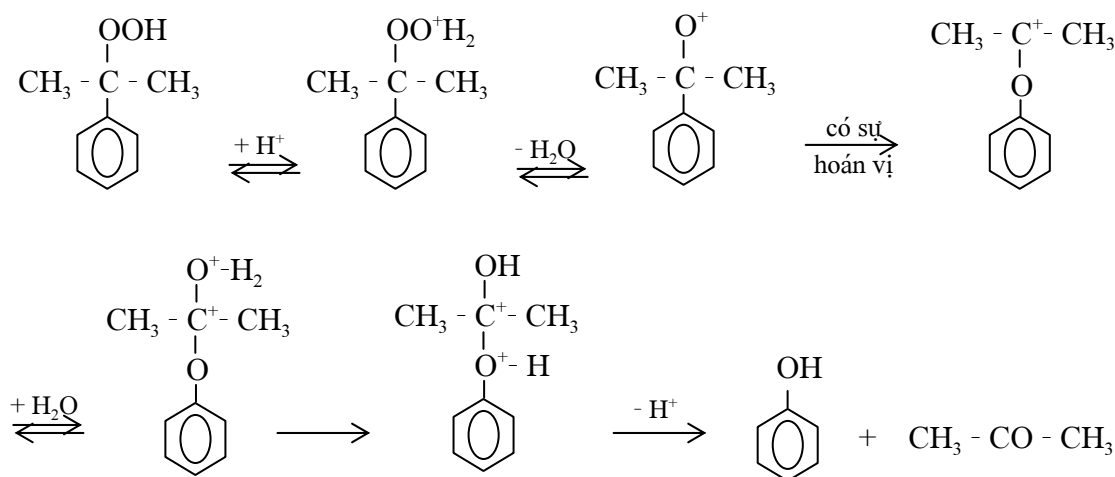
b) Tính chất của aceton CH_3COCH_3

- Ở điều kiện thường tồn tại ở trạng thái lỏng có $t_s = 56,1^\circ\text{C}$
- Hòa tan hoàn toàn trong nước và nhiều dung môi hữu cơ
- Dễ cháy và tạo với không khí hỗn hợp nổ nguy hiểm ở nồng độ giới hạn từ 2,2 - 13% (phần thể tích)
- Ứng dụng: được sử dụng rộng rãi làm dung môi và các sản phẩm trung gian để tổng hợp hữu cơ như nhựa epoxy, nhựa polyester ...
- Sản xuất: có thể điều chế aceton bằng chưng cất gỗ hay hydrat hóa propylen nhưng phần lớn aceton được sử dụng trên thế giới là được điều chế từ phương pháp Cumol

c) Cơ chế phản ứng

Ngoài cơ chế gốc tự do đã nêu, sự phân huỷ HP alkylaren còn có khả năng xảy ra dưới ảnh hưởng của xúc tác acid hay kiềm.

Khi có mặt một lượng nhỏ acid mạnh (ví dụ 0,1% H_2SO_4) các HP alkylaren sẽ bị phân huỷ thành phenol và hợp chất cacbonyl. Phản ứng diễn ra theo cơ chế phức tạp dạng ion với chất trung gian là các cation.



d) Sơ đồ công nghệ: Quá trình sản xuất phenol và aceton bằng phương pháp Cumol được chia thành các giai đoạn:

- Điều chế iso propylbenzen (chương alkyl hóa)
- Tổng hợp HP của iso propylbenzen
- Phân huỷ HP iso propylbenzen bằng acid thành phenol và aceton
- Chưng tách sản phẩm

Trên hình vẽ (hình 105 - trang 106) biểu diễn giai đoạn 2 và 4.

d1. Tổng hợp HP của iso propylbenzen:

Sự oxy hóa tiến hành trong tháp phản ứng loại mâm (1) có chứa các bộ phận làm lạnh; nhờ vậy mà nhiệt độ chất lỏng từ 120°C ở trên tháp giảm xuống 105°C ở đáy tháp. Không khí sau khi làm sạch sơ bộ để tách chất bẩn và sấy nóng sẽ được cho vào phía dưới tháp cỡ 0,4MPa. Isopropylbenzen (IPB) tinh khiết và lượng bổ sung HP IPB giúp kích thích giai đoạn ban đầu của sự oxy hóa từ bên chứa (5) sẽ cho qua thiết bị trao đổi nhiệt (4) từ đây đưa vào mâm trên cùng của TBPU. Không khí chuyển động ngược chiều với chất lỏng đồng thời sục vào trong chất lỏng trên các mâm của tháp. Khi đó không khí sẽ lôi cuốn theo nó hơi IPB và các sản phẩm phụ dễ bay hơi (như acid formic, formaldehyt) và sẽ ngưng

tụ trong thiết bị làm lạnh (2). Không khí còn dư sẽ được thải ra ngoài khí quyển còn phần ngưng tụ sẽ được tách acid formic bằng dung dịch nước kiềm tiến hành ở thiết bị tách rửa (3). Lớp hydrocacbon thì cho qua bồn chứa (5).

Chất oxy hóa từ phía dưới tháp (1) chứa cỡ 30% HP IPB sẽ trao đổi nhiệt với nguyên liệu vào (IPB) trong thiết bị TĐN (4) và tiết lưu đến áp suất dư cỡ 4 KP. Sau đó được đem chưng cất phân đoạn chân không (**do tính không bền nhiệt của HP**) để làm đặc HP và tách IPB chưa phản ứng trong tháp đệm chưng phân đoạn (6) có trang bị bộ phận ngưng tụ và phân tách. IPB sau khi ngưng tụ sẽ tách một phần qua tháp rửa (3) và tiếp tục đi đến TBPU; phần còn lại sẽ dùng làm lượng hồi lưu cho tháp (6).

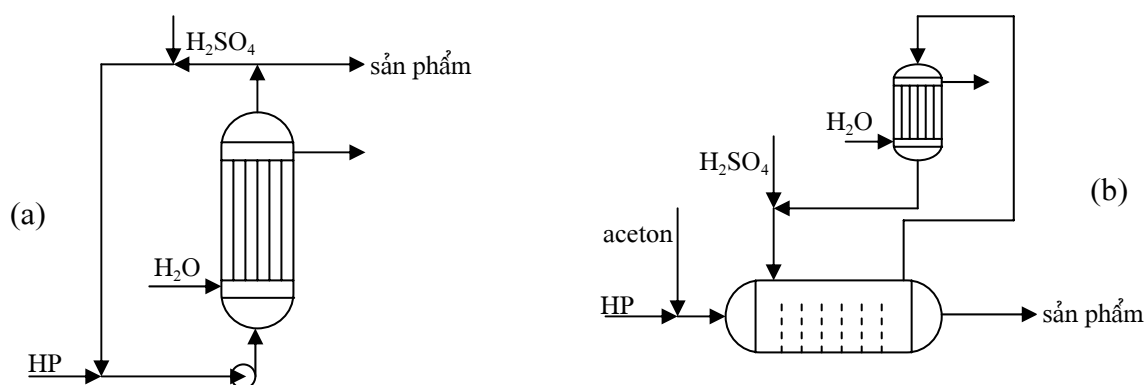
Sản phẩm đáy của (6) chứa 70 - 75% HP và ngoài ra còn có sản phẩm oxy hóa phụ cũng như IPB dư. Bằng cách bổ sung quá trình chưng phân đoạn chân không (*trên sơ đồ không biểu diễn*) với độ chân không cỡ 665 Pa sẽ làm tăng nồng độ HP đến 88-92%.

d2. Phân huỷ HP IPB tạo thành phenol và acetone

Về phương diện động học, sự thủy phân HP do acid được đặc trưng bởi tốc độ rất cao và trên thực tế là chuyển hóa hoàn toàn nếu có từ 0,005 - 0,1% phần khối lượng H_2SO_4 (ước tính trong HP) ở nhiệt độ 50 - 60°C với thời gian xảy ra từ 2 - 3 phút. Phản ứng sẽ bị kìm hãm bởi H_2O và được tăng tốc nhờ phenol tạo thành.

Do tốc độ cao của phản ứng nên điều quan trọng nhất đối với công nghệ thực hiện phản ứng là sự tách có hiệu quả lượng nhiệt toả ra lớn: 20880 kJ/ 1kg HP. Để làm được việc này người ta thường dùng các chất pha loãng là sản phẩm của phản ứng hay acetone.

Có 2 loại thiết bị được dùng để phân huỷ HP:



- **Loại (a): thiết bị hoàn lưu dòng**

Là TBPU dạng ống, nhiệt toả ra sẽ được tận dụng bằng cách sinh hơi nước. Hỗn hợp phản ứng sau quá trình sẽ tách một phần đi xử lý tiếp tục còn phần lớn là tuần hoàn trở lại. Hỗn hợp tuần hoàn cùng với chất xúc tác acid bổ sung sẽ được trộn lẫn với HP nhập liệu qua bơm.

Ưu điểm: đun nóng nguyên liệu vào nhờ dòng tuần hoàn

Nhược điểm: tăng lượng sản phẩm phụ

- **Loại (b): thiết bị tách nhiệt nhờ sự bốc hơi acetone**

Là TBPU nằm ngang gồm nhiều ngăn; phản ứng được tiến hành trong dung dịch acetone và tách nhiệt là nhờ sự làm bay hơi acetone. Acetone được ngưng tụ trong bộ phận làm lạnh khác và được đưa trở lại TBPU

Ưu điểm: giảm sự ngưng tụ phenol thành dung dịch \Rightarrow giảm thời gian tiếp xúc \Rightarrow giảm lượng sản phẩm phụ.

d3. Chưng tách sản phẩm:

Giai đoạn chưng phân đoạn được tiến hành trong các tháp chưng nối tiếp nhau. Ban đầu khi ở áp suất thường trong tháp (8) sẽ chưng lấy aceton; sau đó ở áp suất thấp trong tháp (9) sẽ tách hỗn hợp các chất có nhiệt độ sôi cao còn dư ở đáy ra khỏi sản phẩm để bay hơi hơn và cuối cùng thu được phenol

V. QUÁ TRÌNH OXY HÓA PARAFIN THÀNH ACID CACBOXYLIC

Phản ứng oxy hóa parafin thành acid cacboxylic thường có xảy ra sự đứt mạch C-C và xảy ra trong pha lỏng.

Có 2 phương án thực hiện:

- 1> oxy hóa parafin thấp phân tử (C_4-C_8): sản phẩm chính là acid acetic
- 2> oxy hóa parafin rắn: sản phẩm là các acid béo có mạch Cacbon thẳng từ $C_{10}-C_{20} \rightarrow$ dùng làm nguyên liệu để tổng hợp các chất hoạt động bề mặt.

1. Oxy hóa parafin C_4-C_8 :

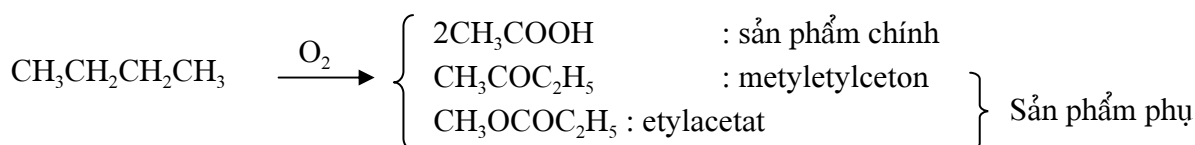
Điển hình là quá trình oxy hóa n-butan sản xuất acid acetic

1.1. Tính chất của acid acetic: CH_3COOH

- ở điều kiện thường: acid acetic là một chất lỏng không màu, có mùi đặc trưng và có vị chua, có $t_{nc} = 16.6^\circ C$; $t_s = 118^\circ C$
- hòa tan vô hạn trong nước, ngoài ra có thể tan trong rượu, este
- hòa tan tốt các hợp chất S, P, halogen...
- bền nhiệt, ngay cả khi ở nhiệt độ $400^\circ C$ thì hơi của acid acetic cũng không bị phân hủy
- độc, dễ làm hỏng niêm mạc mắt, ở nồng độ đặc dễ làm bỏng da.
- Ứng dụng:
 - + trong công nghiệp:
 - * làm nguyên liệu để tổng hợp Vinylacetat \rightarrow tổng hợp PVA: bán sản phẩm để sản xuất sợi nylon.
 - * phản ứng với rượu tạo thành este: dùng làm dung môi cho sản xuất sơn.
 - * làm nguyên liệu để sản xuất aceton, thuốc diệt cỏ...
 - + trong đời sống: giấm ăn là dung dịch acid acetic 3 - 6% thu được khi cho lên men giấm các dung dịch như đường, rượu etylic...
 - + trong y học: dùng để sản xuất được phẩm như thuốc aspirin. Đặc biệt trong y học cổ truyền, acid acetic dùng kết hợp với các vị khác để chữa bệnh đau cột sống, lang ben.
- Sản xuất: có nhiều phương pháp sản xuất acid acetic
 - + oxy hóa acetaldehyt
 - + tổng hợp từ aceton qua Keten
 - + tổng hợp từ C_2H_2 , C_2H_4 .
 - + tổng hợp từ phân đoạn xăng nhẹ hay n-butan
 - + tổng hợp từ CO và rượu metylic CH_3OH : là phương pháp hiệu quả nhất

1.2. Công nghệ quá trình

Khi oxy hóa n-butan sẽ tạo ra các sản phẩm sau:

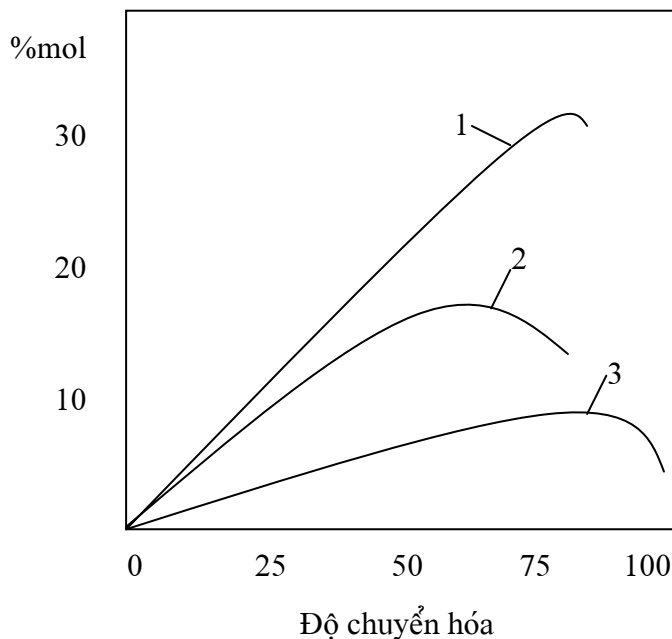


Sự phụ thuộc giữa nồng độ các

sản phẩm vào mức độ chuyển hóa khi oxy hóa hóa n-C₄H₁₀ ở pha lỏng được biểu diễn trên hình bên.

Nhận xét:

- Từ đồ thị nhận thấy rằng: nồng độ ceton có điểm cực đại, chứng tỏ có xảy ra hiện tượng oxy hóa tiếp tục ceton thành acid.
- Trên đường cong của etylacetat cũng có điểm cực đại, chứng tỏ etylacetat có bị thủy phân tạo acid, tuy nhiên điểm cực đại lại dịch chuyển về phía phải nhiều hơn so với ceton.



Điều kiện công nghệ: quá trình oxy hóa n-butan bằng không khí tạo thành dung dịch acid acetic được thực hiện ở: $t = 160 - 190^{\circ}\text{C}$

$P = 6 \text{ MPa}$

Có xúc tác (muối Co hay Mn) hoặc không có xúc tác

Nhược điểm: việc phân tách hỗn hợp đa cấu tử của các sản phẩm tạo thành rất phức tạp. Vì vậy phương pháp này không phổ biến. Hiện nay phương pháp này chỉ duy nhất còn được áp dụng ở Mỹ.

@Công nghệ mới: Đây là phương pháp được sử dụng rộng rãi hiện nay

Phương pháp này sử dụng nguyên liệu là phân đoạn xăng nhẹ C₅ - C₈

Ưu điểm:

- nguyên liệu rẻ tiền
- sản phẩm phức tạp do có chứa hỗn hợp i và n parafin nên làm cho tiến trình phản ứng cũng rất phức tạp, tuy nhiên có thể chia chúng thành 2 nhóm:
 - + các acid : formic, acetic, propyonic, succinic với hiệu suất tính trên 100 kg nguyên liệu là $20 : (70 \div 75) : (10 \div 15) : (5 \div 10) \text{ (kg)}$
 - + các chất trung gian: rượu, ceton... Đây là nhóm các hợp chất dễ bay hơi tạo hỗn hợp đẳng phí với nước, vì vậy cho phép tách chúng ra khỏi các acid và tuần hoàn lại quá trình.

Điều kiện công nghệ: $t = 170 - 200^{\circ}\text{C}$

$P = 5 \text{ MPa}$

Có xúc tác (muối Co hay Mn) hoặc không có xúc tác

Sơ đồ công nghệ: Hình 107/ trang 111 (THHCHD - Tập 1- Phan Minh Tân)

*** Ưu điểm của sơ đồ:**

- + sản phẩm chính là các acid bền với sự oxy hóa tiếp tục nên thiết bị phản ứng thường là dạng tháp sục khí đơn giản trong đó nhiệt tỏa ra sẽ dùng để bay hơi xăng và các sản phẩm trung gian của sự oxy hóa.

+ giai đoạn phân tách sản phẩm đơn giản: hỗn hợp phản ứng được đưa qua tháp chưng cất để tách xăng không chuyển hóa và các chất trung gian đưa trở về thiết bị phản ứng. Các acid sẽ được đưa đi chưng tách phân đoạn.

+ **Ưu điểm nổi bật:** tăng hiệu quả sử dụng năng lượng của hệ thống: không khí dư cùng với hơi của các chất hữu cơ sẽ cho qua thiết bị tái sinh hơi (3) để tái sinh hơi có áp suất phù hợp. Sau đó tiếp tục cho qua thiết bị trao đổi nhiệt (4) để nung nóng nước, còn áp suất khí trong bộ phận giảm áp (6) sẽ thay đổi để ngưng tụ phần hơi của xăng ở bộ phận làm nguội (5). Phần ngưng tụ này sẽ đưa trở về tháp (1) để oxy hóa.

2. Oxy hóa parafin rắn thành acid béo tổng hợp:

Khi oxy hóa parafin với số nguyên tử C trung bình ≈ 30 thì hiệu suất acid cacboxylic đạt 80%, trong đó:

$C_1 - C_4$: 5 - 10% → là những acid thấp phân tử, hòa tan trong nước, hầu như không sử dụng và loại ra cùng với nước

$C_5 - C_6$: 3 - 5%

$C_7 - C_9$: 8 - 10% → là những acid không tan trong nước, được sử dụng để điều chế các rượu tương ứng, hoặc để sản xuất các chất hóa dẻo, dầu mỡ bôi trơn.

$C_{10} - C_{16}$: 25 - 28% → sản xuất xà phòng bột

$C_{17} - C_{20}$: 15 - 20% → sản xuất xà phòng cục

$>C_{20}$: 20 - 25% → sản xuất xà phòng cục

Phần còn lại: có chứa các acid dicarboxylic

* Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ oxy hóa parafin pha lỏng:

- **Xúc tác và nồng độ chất xúc tác:**

Xúc tác: dung dịch $H_2O - KMnO_4$ hoặc MnO_2 hoặc muối Mn^{2+}

Nồng độ: $KMnO_4$ 0.2 - 0.3% m

Chất kích động: NaOH hay KOH

Tỷ lệ tối ưu của chất kích động so với xúc tác: $Mn^{2+} : K^+ = 1 : 1$

- **Nhiệt độ:** Khi nhiệt độ tăng thì tốc độ phản ứng tăng

Chẳng hạn để đạt được mức độ chuyển hóa từ 30 - 35% ở $t = 80^\circ C$ sau $\tau = 110h$

ở $t = 100^\circ C$ sau $\tau = 38h$

ở $t = 110^\circ C$ sau $\tau = 24h$

Nhờ vậy người ta đã tìm ra chế độ nhiệt độ như sau:

+ Giai đoạn đầu: tiến hành ở $t = 125 - 130^\circ C \rightarrow$ để acid cacboxylic bắt đầu tạo ra

+ Giai đoạn sau: giảm nhiệt độ xuống $t = 105 - 110^\circ C$

- **Áp suất:** sự oxy hóa thực hiện ở áp suất khí quyển khi không khí được sục vào tháp phản ứng qua cơ cấu phân tán chứa một số lượng vừa đủ các lỗ có $\phi = 1 - 2mm$. (nếu dùng thừa không khí sẽ gây xáo trộn mạnh hỗn hợp phản ứng)

- **Thời gian phản ứng:** Trong tất cả các điều kiện này và với số lượng xúc tác đã cho như trên thì quá trình oxy hóa sẽ xảy ra trong thời gian $\tau = 15 - 20h$.

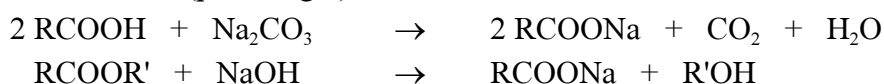
* **Sơ đồ công nghệ:** hình 109/ trang 115 (THHCHD - Tập 1- Phan Minh Tân)

Parafin nhập liệu và sản phẩm từ giai đoạn phân tách (gọi là phần chưa xà phòng hóa I) theo tỷ lệ 1:2 cũng như chất xúc tác sẽ trộn lẫn trong thiết bị (1); sau đó đưa qua tháp (2) tiến hành oxy hóa

gián đoạn. Khí ở trên tháp sẽ qua tháp (3) và rửa bằng H₂O nhằm hấp thụ các acid thấp phân tử; sau đó được đưa đi đốt trước khi thải ra môi trường.

Sản phẩm sinh ra sau khi làm nguội xuống 80 - 90°C sẽ đưa qua bộ phận lắng (5) (ở đây sẽ tách xúc tác và đưa đi tái sinh) sau đó đưa qua tháp rửa (6) để tách các acid cao phân tử và thấp phân tử từ tháp (3) ra khỏi nước rửa.

Hỗn hợp các acid sẽ được xử lý bằng dung dịch xôđa ở thiết bị xà phòng hóa (7) để chuyển acid từ do thành muối (phản ứng 1) và bằng dung dịch kiềm trong thiết bị xà phòng hóa (8), tại đây xảy ra sự thủy phân các este và lacton (phản ứng 2):



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 180°C. Trong nồi hấp sẽ tách được dung dịch muối ra khỏi phần chưa xà phòng hóa I, phần này được trở về chuẩn bị hỗn hợp ban đầu. Sản phẩm đáy của nồi hấp (10) vẫn còn chứa 1 ít chất chưa xà phòng hóa sẽ được chưng tách ở nhiệt độ cao. Để thực hiện quá trình này cần nung nóng trong lò nung ống xoắn (11) lên tới 320 - 340°C và tiết lưu hỗn hợp để tách các chất dễ bay hơi trong bộ phận tách (12). Sau đó hơi sẽ được ngưng tụ trong thiết bị trao đổi nhiệt và 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 có thể đưa trở lại oxy hóa hay đưa đi tách rượu.

Xà phòng từ thiết bị tách (12) sẽ hoà tan vào trong nước ở thiết bị trộn (14) và được xử lý bằng H₂SO₄ trong thiết bị (15); sau đó đem tách dung dịch muối trong thiết bị (16) ra khỏi acid tự do. Các acid 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 acid C₅ - C₆; C₇ - C₉; C₁₀ - C₁₆; C₁₇ - C₂₀; phần còn lại chính là hỗn hợp acid >C₂₀ và acid dicarboxylic.

Nhược điểm:

- + làm việc gián đoạn
- + sản lượng ít
- + nhiều sản phẩm phụ

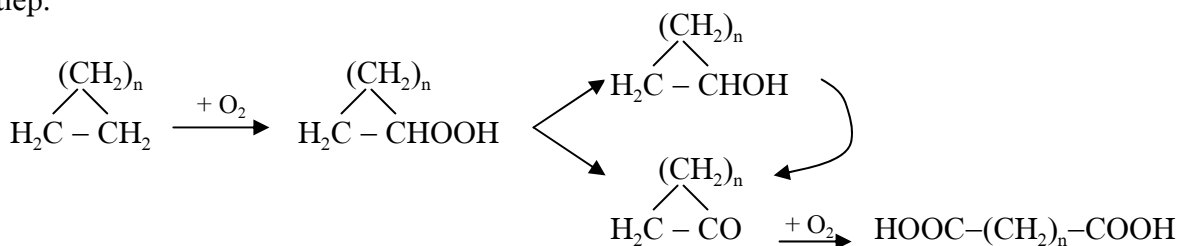
Khắc phục:

- + tiến hành liên tục
- + tạo khả năng sử dụng tối đa các phế phẩm (các acid cacboxylic thấp phân tử, acid dicarboxylic ...)

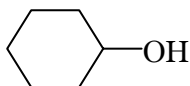
VI. Quá trình oxy hóa naptien thành rượu và ceton:

- * Đặc điểm:**
- + thực hiện ở pha lỏng
 - + tác nhân oxy hóa là không khí
 - + Tỷ lệ thông thường Rượu : Ceton = 2 : 3
 - + Có xúc tác hoặc không có xúc tác
 - + Sản phẩm phụ: Hydroperoxit, glycol, acid cacboxylic, este...

*** Cơ chế:** sự oxy hóa naptien có nhiều điều tương tự như oxy hóa parafin. Khi tiến hành ở pha khí sẽ xảy ra sự cắt liên kết vòng nhưng ở nhiệt độ bình thường, sự oxy hóa trong pha lỏng sẽ tạo ra các sản phẩm nối tiếp.

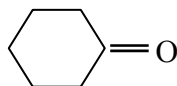
**1. Quá trình oxy hóa naptien có xúc tác:**

Hiệu quả nhất trong loại phản ứng này là quá trình oxy hóa cyclohexan thu sản phẩm là cyclohexanol và cyclohexanon

1.1. Tính chất của cyclohexanol và cyclohexanon**1.1.1. Cyclohexanol**

- ở điều kiện thường: tồn tại ở trạng thái rắn tinh thể có $t_{nc} = 25.15^\circ\text{C}$; $t_s = 161.1^\circ\text{C}$; khối lượng riêng 0.962 g/cm^3 .
- hòa tan ít trong nước: $4.2 \text{ g} / 100 \text{ g H}_2\text{O}$ ở 20°C
và cũng ít hòa tan nước: $12.6 \text{ g H}_2\text{O} / 100 \text{ g cyclohexanol}$
- tạo hỗn hợp đẳng phí với H_2O ở 97.8°C với hàm lượng nước là 80% m
- hòa tan được trong hầu hết các dung môi hữu cơ
- có tính gây mê
- **Ứng dụng:** làm dung môi cho quá trình tổng hợp nhựa, este; làm chất trung gian để tổng hợp các hợp chất khác là cyclohexanon, acid adipic $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$...
- **Phương pháp sản xuất:** trong công nghiệp cyclohexanol được sản xuất đồng thời với cyclohexanon bằng cách oxy hóa cyclohexan

Cách khác: hydro hóa phenol ở $t = 135 - 150^\circ\text{C}$ với xúc tác là Ni

1.1.2. Cyclohexanon

- ở điều kiện thường: là một hydrocacbon có mùi, có tính gây mê nhẹ, có $t_{nc} = -47^\circ\text{C}$; $t_s = 156.7^\circ\text{C}$; khối lượng riêng 0.9487 g/cm^3 .
- hòa tan ít trong nước: $10 \text{ g} / 100 \text{ g H}_2\text{O}$ ở 20°C
và cũng ít hòa tan nước: $9.5 \text{ g H}_2\text{O} / 100 \text{ g cyclohexanon}$
- tạo hỗn hợp đẳng phí với H_2O ở 95°C với hàm lượng nước là 61.6% m
- **Ứng dụng:** dùng làm dung môi hoặc để tổng hợp ra các hydrocacbon khác, chủ yếu là acid adipic

- Phương pháp sản xuất: trong công nghiệp cyclohexanon được sản xuất đồng thời với cyclohexanol bằng cách oxy hóa cyclohexan

Cách khác: dehydro hóa cyclohexanol ở $t = 400 - 450^{\circ}\text{C}$ trên hỗn hợp xúc tác là Zn - Fe

1.2. Điều kiện công nghệ

+ xúc tác: muối Co 4 - 5%

+ $t = 120 - 160^{\circ}\text{C}$

+ $p = 1 - 2\text{MPa}$

+ Thiết bị phản ứng: cascade 3 - 4 tháp (do độ chọn lọc của rượu và ceton phụ thuộc mạnh vào độ chuyển hóa của cyclohexan)

Sơ đồ công nghệ: hình 111/ trang 121 (THHCHD - Tập I- Phan Minh Tân)

Thuyết minh: sự oxy hóa thực hiện trong cascade các tháp sục khí trong đó chất lỏng đưa vào tháp đầu và ra khỏi ở tháp sau cùng, còn không khí sẽ cho vào từng tháp. Nhiệt phản ứng tỏa ra được dùng để bốc hơi cyclohexan chưa phản ứng. Cyclohexan được ngưng tụ ở bộ phận ngưng tụ (2) chung cho tất cả các tháp và chúng được tách ra khỏi khí qua bộ phận tách (3); sau đó sẽ tham gia vào dòng cyclohexan nhập liệu

Hỗn hợp sản phẩm oxy hóa từ tháp cuối cùng sẽ được rửa bằng H_2O để tách acid thấp phân tử trong thiết bị khuấy trộn (4) và tách thành lớp nước trong bộ phận tách (5); sau đó hỗn hợp sản phẩm tiếp tục đi vào tháp chưng phân đoạn (6) để tách phần lớn lượng cyclohexan chưa phản ứng và chứa lại một lượng nào đó sao cho HP không vượt quá giới hạn nguy hiểm (3-4%). Chất lỏng ở đáy tháp được xử lý tiếp tục sau khi nung nóng trong cascade của các thiết bị của các thiết bị (7) với các bộ phận khuấy (trên hình chỉ biểu diễn 1 thiết bị) bằng dung dịch kiềm. Khi đó sẽ xảy ra sự xà phòng hóa các este và lacton cũng như sự phân huỷ HP. Lớp hữu cơ tách ra khỏi lớp nước trong bộ phận tách (8) và chúng cất cyclohexan ra khỏi lớp này ở tháp (9). Cyclohexan từ các tháp (6), (9) và bộ phận tách (3) được đưa trở về thiết bị thực hiện sự oxy hóa (1).

Chất lỏng ở đáy tháp (9) chứa cyclohexanol, cyclohexanon và các sản phẩm trung gian phụ. Từ chúng ở tháp (10) tách ra được cyclohexanon còn ở tháp (11) là cyclohexanol. Nếu như sản phẩm chính chỉ là cyclohexanon thì cần phải bổ sung vào sơ đồ cơ cấu thiết bị để hydro hóa cyclohexanol.

***Nhược điểm**: quá trình có độ chọn lọc rất bé mặc dù được duy trì ở độ chuyển hóa thấp. Vì vậy giá thành của cyclohexanon cao.

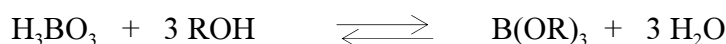
Ngày nay, phương pháp được dùng phổ biến là phương pháp nhiệt.

2. Quá trình oxy hóa nhiệt Napten trong môi trường acid boric H_3BO_3 :

- Nguyên tắc:

+ oxy hóa napten $\text{C}_8 - \text{C}_{12}$ thành hydroperoxit với tác nhân oxy hóa là không khí chứa ít O_2 (3 - 4%); sau đó phân huỷ HP tạo sản phẩm chủ yếu là rượu so với ceton.

+ Với sự có mặt của acid boric, thì rượu sẽ chuyển thành ete:



Các ete này không có khả năng oxy hóa tiếp tục nên ngăn cản được sự oxy hóa sâu hơn và sau khi thủy phân bằng H_2O sẽ thực hiện phản ứng nghịch tạo thành rượu và tái sinh acid boric.

- Sơ đồ công nghệ: hình 112/ trang 123 (THHCHD - Tập I - Phan Minh Tân)

Thuyết minh: đây là sơ đồ của quá trình oxy hóa nhiệt cyclododecan khi có mặt acid boric.

Acid boric và cyclododecan được cho vào thiết bị khuấy trộn (1), ở đây tạo ra dịch huyền phù của các chất này. Dịch này sẽ chảy vào tháp (2) để tiến hành sự oxy hóa ở nhiệt độ 150 - 200°C bằng không khí chứa ít O₂ nhờ bộ phận hoàn lưu khí đi ra ở bộ phận ngưng tụ (3). Các chất oxy hóa tạo ra được chưng tách hydrocacbon chưa phản ứng ở tháp (4), sản phẩm đáy sẽ còn lại ete của acid boric, ceton và các sản phẩm phụ.

Các chất này được bơm vào thiết bị thủy phân (5). Ở đây khi có mặt của H₂O và khuấy trộn sẽ xảy ra sự thủy phân ete của acid boric. Ở thiết bị tách (6) thì tách được lớp chất hữu cơ ra khỏi nước và chuyển sang tháp chưng phân đoạn để phân chia rượu, ceton và các sản phẩm nặng. Lớp nước được đem đi xử lý để tái sinh H₃BO₃.

- Ưu điểm : ở mức độ chuyển hóa lớn (30 - 35%) vẫn cho độ chọn lọc tương đối cao (90%) với tỷ lệ Rượu : Ceton \approx 9 : 1

- Nhược điểm: cần phải bổ sung cơ cấu phụ để tái sinh H₃BO₃ ở dạng rắn nên sẽ gây khó khăn cho sự vận chuyển của các quá trình và sự tiến hành liên tục của quá trình.

VII. Quá trình oxy hóa Cyclohexan để tổng hợp acid adipic:

1. Tính chất của acid adipic: HOOC-(CH₂)₄-COOH

Còn có tên gọi khác là acid butan dicarboxylic - 1,4

- ở điều kiện thường : tồn tại ở trạng thái rắn, có $t_{nc} = 152^{\circ}\text{C}$; khối lượng riêng 1.36 g/cm³.

- hòa tan ít trong nước và este; hòa tan nhiều trong rượu

- ứng dụng chính của acid này là để trùng ngưng với các hydrocacbon khác tạo các polyamit \rightarrow ứng dụng nhiều trong công nghiệp dệt dùng để sản xuất vải, lốp ô tô...

- Sản xuất: từ cyclohexan khi oxy hóa trực tiếp sẽ tạo ra cyclohexanol và cyclohexanon; đồng thời cũng thu được acid adipic. Nếu mức độ chuyển hóa càng lớn thì lượng acid adipic thu được sẽ càng nhiều. Tuy nhiên quá trình oxy hóa một giai đoạn này xảy ra nhiều phản ứng phụ (trong đó có cả phản ứng cháy tạo CO₂) nên hiệu suất của acid adipic thu được thường không vượt quá 40 - 50%.

Công nghệ mới: oxy hóa cyclohexan 2 giai đoạn

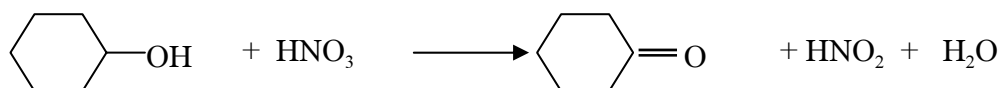
2. Công nghệ oxy hóa cyclohexan 2 giai đoạn:

- giai đoạn 1: oxy hóa cyclohexan bằng không khí để tạo cyclohexanol và cyclohexanon (phần trên)

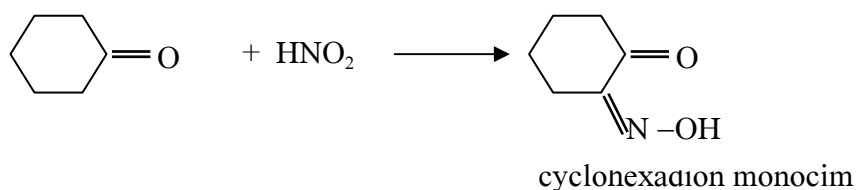
- giai đoạn 2: oxy hóa cyclohexanol và cyclohexanon tạo ra ở trên bằng acid HNO₃ để tạo thành acid adipic.

Người ta cho rằng quá trình giai đoạn 2 xảy ra theo các bước như sau:

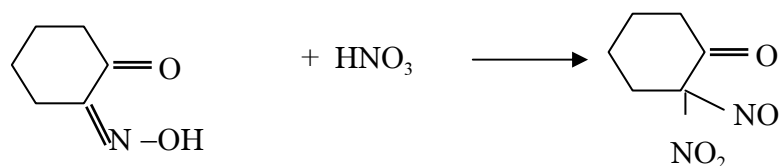
+ Dehydro hóa cyclohexanol thành cyclohexanon



+ cyclohexanon sẽ bị oxy hóa



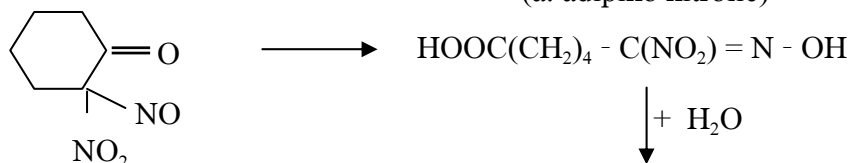
+Sau đó tiếp tục oxy hóa



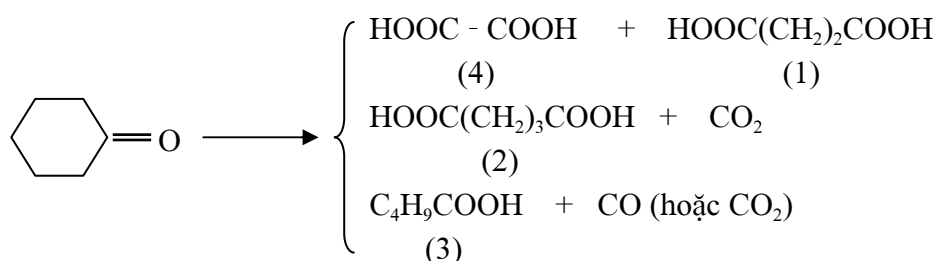
nitroso - 2, nitro - 2, cyclohexanon

+ thủy phân

(a. adipino nitrolic)



Ngoài ra còn có các phản ứng $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ c (2); a.oxalic (4); a.suxcinic (1); a.valeric (3)

**- Chế độ công nghệ:**

+ nồng độ tối ưu của HNO_3 : 40 - 60% và lượng a. HNO_3 cần dùng oxy hóa 1 mol cyclohexanol là 2,3mol và sẽ tạo ra lượng tương ứng các oxyt nitơ khác nhau. Hiệu quả kinh tế của quá trình phụ thuộc vào sự chuyển hóa các oxyt nitơ này thành a. HNO_3 .

+ áp suất: 0,3 - 0,5 MPa: cao \rightarrow tăng khả năng hấp thụ oxyt nitơ để chuyển hóa thành a. HNO_3 .

+ Hiệu suất a.adipic tăng khi sự oxy hóa được tiến hành theo 2 chế độ nhiệt:

* chế độ 1: 60 - 80°C : tạo ra các HCTG

* chế độ 2: 100 - 120°C : phân hủy các HCTG tạo ra sản phẩm chính

(Sở dĩ tách thành 2 chế độ bởi vì năng lượng hoạt hóa cho sự tạo thành các HCTG của a.adipic thấp hơn năng lượng hoạt hóa cho sự tạo thành các HCTG của sản phẩm phụ và sự thủy phân chúng để tạo thành a.adipic lại đòi hỏi năng lượng lớn hơn để phân hủy HCTG của sản phẩm phụ)

+ xúc tác: hỗn hợp $\text{CuO} - \text{NH}_4\text{VO}_3$ (vanadat amoni) , còn gọi là xúc tác Cuva, với hàm lượng của mỗi cấu tử là khoảng 0.07% so với cyclohexanol.

Trong đó: * CuO : kết hợp với oxyt nitơ ở dạng phức

* NH_4VO_3 : tăng tốc độ phản ứng chính \rightarrow tăng hiệu suất acid adipic 90 - 95%

+ Thiết bị phản ứng : 2 chế độ nhiệt độ sẽ được thực hiện trong 2 thiết bị phản ứng nối tiếp nhau

- Sơ đồ công nghệ: hình 113/trang 125 (THHCHD - tập 1- Phan Minh Tân)

Trên hình vẽ thể hiện giai đoạn 2 là giai đoạn oxy hóa cyclohexanol thành acid adipic bằng acid HNO_3 .

Anol và acid nitric 60% nhập liệu được đưa vào đường ống hút của bơm (1), ở đây chúng sẽ hoà vào một thể tích lớn các chất oxi hóa hoàn lưu và sau đó qua TBPU chùm ống (2) được làm lạnh bởi H_2O . Tại (2) khi $t = 60-80^\circ\text{C}$; $p = 0,3-0,5 \text{ MPa}$ sẽ xảy ra sự chuyển hóa phần lớn tác chất. Chất oxy hóa

của giai đoạn I đi ra ở đỉnh và tách ra khỏi các N_xO_y trong bộ phận tách (3). Phần lớn hỗn hợp sản phẩm được hoàn lưu trở lại; phần còn lại thì đưa vào thì đưa vào TBPU (4) để tiến hành giai đoạn II của sự oxy hóa. Hỗn hợp sản phẩm của giai đoạn II được tách ra khỏi các N_xO_y trong bộ phận tách (5) và kể đó thổi không khí qua chúng trong bộ phận làm sạch khí (6). Khí tách ra cùng với các N_xO_y từ bộ phận tách (3) và (5) sẽ đi vào bộ phận làm sạch khí (7) được tưới bằng $a.HNO_3$ loãng để thu hồi $a.HNO_3$ 60%. Khí thoát ra khỏi bộ phận này được làm sạch và đưa ra ngoài khí quyển.

Sản phẩm oxy hóa từ bộ phận làm sạch khí (6) cho vào tháp chưng phân đoạn chân không (8) để tách a.valeric C_4H_9COOH . Chất lỏng ở đáy (8) được làm nguội trong máy kết tinh (9) và tách các tinh thể cuat a.adipic nhận được ra khỏi dung dịch nước cái trong máy ly tâm (10). Acid adipic được làm sạch bằng cách cho kết tinh lại.

Dung dịch nước cái hỗn hợp bao gồm acid oxalic, succinic, glutaric và một phần acid adipic.

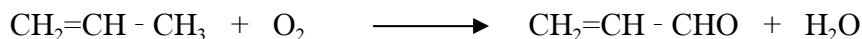
* **Ưu điểm:** tăng hiệu suất acid adipic (đạt 90-95%)

* **Nhược điểm:** vốn đầu tư khá lớn (gồm 2 giai đoạn tương ứng với nhiều thiết bị)

§3. OXY HÓA VỚI XÚC TÁC DỊ THỂ

Quá trình oxy hóa với xúc tác dị thể có ý nghĩa to lớn đối với hàng loạt các quá trình mà chúng không đạt được khi tiến hành phản ứng oxy hóa chuỗi gốc. Đó là các quá trình quan trọng sau:

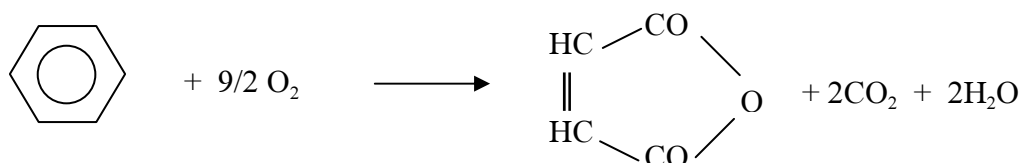
1/ oxy hóa olefin và các dẫn xuất tại nguyên tử C no, còn liên kết đôi vẫn được bảo toàn.



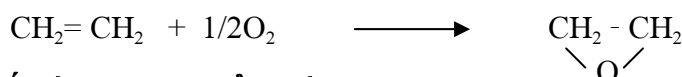
2/ oxy hóa amoni các hydrocacbon để điều chế hợp chất nitril



3/ oxy hóa aren và dẫn xuất tạo thành các anhydric của di hay tetra cacboxylic



4/ oxy hóa tại nối đôi của olefin: chủ yếu là quá trình tổng hợp etylen oxyt từ etylen



I. Cơ sở lý thuyết và công nghệ của quá trình

1. Xúc tác dị thể của quá trình oxy hóa:

Có nhiều dạng xúc tác khác nhau, cụ thể là 3 dạng chính:

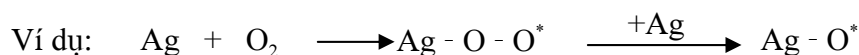
- Kim loại: Ag, Cu
- Oxyt kim loại chuyển tiếp: CuO, Cu₂O, V₂O₅,...
- Hỗn hợp oxyt và muối của các kim loại chuyển tiếp đặc biệt như Vanadat, Molipdat, Vonframmat, ... của Zn, Co, Bi,...

Các xúc tác được sử dụng ở dạng phoi hay lưới (Cu), hạt muối (V₂O₅) hay phủ lên chất mang xốp (Ag, CuO, muối) và thông thường có thêm chất kích động.

2. Cơ chế phản ứng

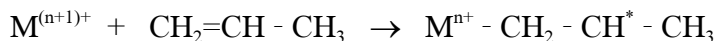
Trong cơ chế của phản ứng oxy hóa xúc tác dị thể, sự hấp phụ các tác nhân (O₂, hydrocacbon) lên bề mặt xúc tác giữ vai trò rất quan trọng, làm tăng xác suất va chạm tại trung tâm hoạt động, do đó làm tăng tốc độ phản ứng.

- Đối với O₂: O₂ nhanh chóng được hấp phụ lên trên bề mặt kim loại, sau đó nó di chuyển vào bên trong với vận tốc chậm hơn. Kết quả của sự hấp phụ này là các phân tử O₂ chuyển thành trạng thái ion gốc và nó có thể bị phân hủy.



Tương tự như vậy, đối với muối và oxyt kim loại thì các ion kim loại sẽ chuyển từ trạng thái hóa trị thấp sang trạng thái hóa trị cao.

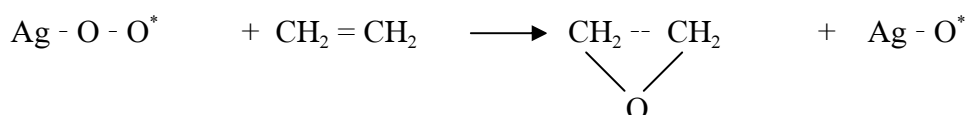
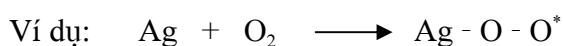
- Đối với hydrocacbon: quá trình hấp phụ của các hydrocacbon lên xúc tác kim loại là một quá trình thuận nghịch và yếu hơn khi hấp phụ lên muối hoặc oxyt kim loại. Khi đó điện tử cần thiết cho sự tạo liên kết nằm ở liên kết đôi



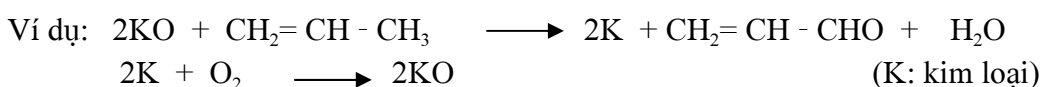
Ngược lại với quá trình trên thì trong trường hợp này thì các ion kim loại sẽ chuyển từ trạng thái hóa trị cao sang trạng thái hóa trị thấp.

Như vậy khi phản ứng xảy ra thì kim loại có thể tồn tại ở nhiều hóa trị khác nhau. *** Có 2 cơ chế cho quá trình này như sau:**

+ Cơ chế 1: O_2 sẽ hấp phụ lên xúc tác kim loại trước sau đó nó sẽ tương tác với hydrocacbon tạo thành sản phẩm.



+ Cơ chế 2: hydrocacbon sẽ hấp phụ lên bề mặt kim loại trước và nó tương tác với các nguyên tử O có trong cấu trúc mạng tinh thể của xúc tác để tạo ra sản phẩm và ion kim loại. Sau đó ion kim loại kết hợp với phân tử O_2 để trở về trạng thái đầu tiên.



Ngoài 2 cơ chế trên còn một cơ chế trung gian nhưng nó rất phức tạp và hiện nay chưa xác định rõ.

3. Tính chọn lựa quá trình :

Khi tiến hành quá trình oxy hóa thì luôn luôn tồn tại các sản phẩm phụ và các sản phẩm phụ có thể tạo thành đồng thời cùng với sản phẩm chính, được gọi là phản ứng song song; hoặc do sản phẩm chính bị oxy hóa tiếp tục thì được gọi là phản ứng nối tiếp.

- Phản ứng song song: thông thường năng lượng hoạt hóa cho phản ứng oxy hóa tạo sản phẩm phụ lớn hơn phản ứng tạo sản phẩm chính, vì vậy cần tiến hành nhiệt độ thấp để giảm sự hình thành sản phẩm phụ.

- Phản ứng nối tiếp: với loại phản ứng này để hạn chế sản phẩm phụ cần đưa nhanh sản phẩm chính ra khỏi vùng phản ứng tức là giảm mức độ chuyển hóa.

Tóm lại khi giảm nhiệt độ, giảm mức độ chuyển hóa thì tăng độ chọn lọc nhưng giảm năng suất, chi phí cho vấn đề hoàn lưu chất chưa phản ứng lớn. Do đó để đạt được hiệu quả cao cần tìm ra vùng tối ưu của quá trình .

4. Chế độ công nghệ:

- tiến hành ở pha khí, xúc tác ở dạng rắn
- áp suất $p = 0,3 - 2 \text{ MPa}$
- nhiệt độ $t = 250 - 300$ đến $450 - 500^\circ\text{C}$ tùy thuộc các quá trình khác nhau

- do tính nổ hỗn hợp hydrocarbon với oxy, cần có biện pháp tránh vùng nồng độ nguy hiểm. Các phương pháp:

- + oxy hóa bằng khí hoàn lưu có bổ sung không khí bên ngoài
- + oxy hóa ở nồng độ olefin thấp (3 - 5%V)
- + oxy hóa với hydrocarbon dư bằng O_2 kỹ thuật có pha loãng bằng hơi nước

5. Thiết bị phản ứng:

- **Yêu cầu:** Cũng như quá trình oxy hóa chuỗi gốc, quá trình oxy hóa xúc tác dị thể là một quá trình tỏa nhiệt do vậy phải thiết kế thiết bị phản ứng thỏa mãn các yêu cầu sau:

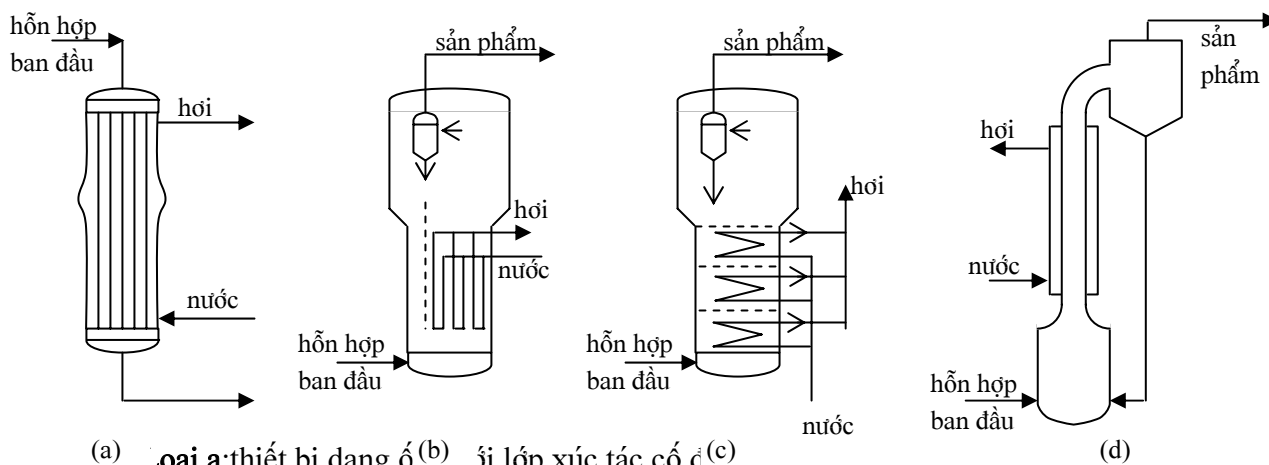
- + kết cấu của thiết bị phải đảm bảo quá trình thoát nhiệt tốt, đảm bảo tránh tích nhiệt cục bộ.
- + vật liệu chế tạo thiết bị phù hợp
- + bề mặt trao đổi nhiệt phải tốt
- + bề mặt tiếp xúc giữa chất xúc tác và chất phản ứng phải lớn.

- **Chú ý về vật liệu chế tạo thiết bị:** Khi chọn vật liệu chế tạo thiết bị đối với sự oxy hóa pha khí, phải chú ý các vấn đề sau:

- + sự ăn mòn do các acid cacboxylic
- + sự ăn mòn do hỗn hợp CO_2 với hơi nước tạo thành trong thiết bị phản ứng
- + một vài kim loại và các oxyt của chúng làm xúc tác cho phản ứng không mong muốn (như phản ứng oxy hóa hoàn toàn)

Vì vậy tất cả các thiết bị thường được làm từ thép hợp kim.

- **Các loại thiết bị phản ứng :** hình 121/ trang 153 (THHCHD - tập 1 - Phan Minh Tân)



(a) **Loại a:** thiết bị dạng ống (b) **Loại b:** thiết bị dạng ống có lớp xúc tác cố định (c) **Loại c:** thiết bị dạng ống có lớp xúc tác cố định (d) **Loại d:** thiết bị dạng ống có lớp xúc tác cố định

* đường kính ống $\phi = 10 - 25 \text{ mm}$

* ưu điểm: cấu tạo đơn giản, dễ bảo quản, dễ lắp ráp, dễ vận chuyển, có độ chọn lọc cao.

* nhược: nhiệt độ không đồng đều, thể tích hữu dụng của thiết bị nhỏ, hao phí vật liệu chế tạo thiết bị lớn.

Khắc phục: hỗn hợp đầu được đun nóng sơ bộ.

+ **Loại b:** thiết bị phản ứng với lớp xúc tác giả lỏng

* nguyên liệu vào có thể ở dạng lạnh

* xúc tác được sử dụng ở dạng vi cầu đã bền hóa

* có sử dụng cyclon: thu hồi hạt xúc tác

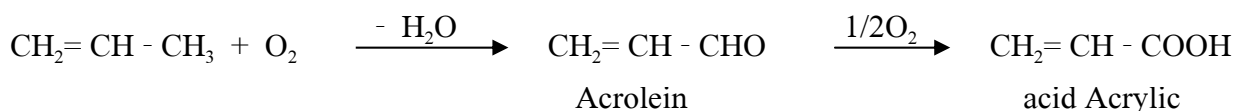
* ưu: nhiệt độ đồng đều

- * nhược: độ chọn lọc thấp do có sự phối trộn nghịch
- + **Loại c:** thiết bị phản ứng với lớp phân đoạn xúc tác giả lỏng
 - * khắc phục được một phần nhược điểm của loại b nhờ chia thiết bị phản ứng thành từng khoang riêng biệt.
 - * bề mặt trao đổi nhiệt lớn
- + **Loại d:** thiết bị phản ứng với dòng xúc tác đi lên
 - * xúc tác từ cyclon đưa trở về theo đường ống vào khoang dưới của thiết bị phản ứng.
 - * ưu: khắc phục sự phối trộn nghịch → tăng độ chọn lọc
 - * nhược: điều kiện trao đổi nhiệt bất lợi hơn loại (c) do bề mặt trao đổi nhiệt bé hơn.

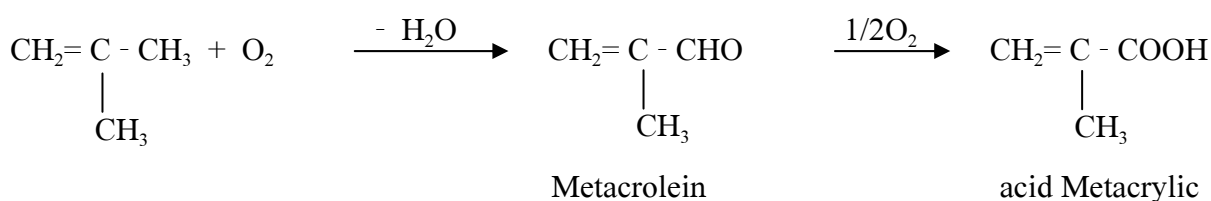
II. Quá trình oxy hóa olefin theo nguyên tử Cacbon no

Diễn hình có 2 quá trình chính là:

- oxy hóa propylen để sản xuất Acrolein và acid Acrylic



- oxy hóa iso buten để sản xuất Metacrolein và acid Metacrylic



1. Quá trình oxy hóa propylen để sản xuất Acrolein và acid Acrylic

1.1. Tính chất của Acrolein và phương pháp sản xuất

- ở điều kiện thường: Acrolein là chất lỏng có mùi khó chịu có $t_{nc} = -87.7^\circ\text{C}$, $t_s = 52.7^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0.841$.
- tan tốt trong nước và tạo hỗn hợp đẳng phí với nước
- là một chất kém bền, có khả năng phản ứng lớn tạo hợp chất cacbonyl và vinyl; đặc biệt Acrolein rất dễ bị trùng ngưng thành mạch vòng hay mạch thẳng. Vì vậy khi bảo quản lâu phải thêm vào chất ức chế và các phụ gia.
- là chất lỏng rất độc.
- Ứng dụng: trong công nghiệp Acrolein được sử dụng để điều chế acid Acrylic và este của nó, rượu anilic, glycerin...
- Phương pháp sản xuất : Acrolein có thể được điều chế từ nhiều phương pháp:
 - + tách loại nước của glycol
 - + Ngưng tụ acetaldehyt CH_3CHO và HCHO
 - + trong công nghiệp phương pháp được sử dụng phổ biến nhất là oxy hóa propylen

* Quá trình oxy hóa propylen thành Acrolein:

- + sản phẩm phụ: acetaldehyt CH_3CHO , aceton CH_3COCH_3 , acid acetic CH_3COOH , acid acrylic $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, CO và CO_2 .
- + xúc tác : có nhiều loại được sử dụng
 - Cu_2O trên chất mang: 0,1 - 1,5% Cu_2O trong đá bột, CaC_2 hay Al_2O_3 .

- Molipdat bismut Bi_2O_3 , MoO_3 có chứa chất kích động Cu_2O
- Photpho molipdat bismut Bi_2O_3 , MoO_3 , P_2O_5 có chứa chất kích động Cu_2O
- + nhiệt độ và thời gian tiếp xúc: phụ thuộc và loại xúc tác sử dụng
 - loại Cu_2O : thời gian tiếp xúc là 0,5h ở $370 - 400^\circ\text{C}$
hay 2h ở $320 - 350^\circ\text{C}$
 - loại molipdat: thời gian tiếp xúc là 1 - 2h ở $400 - 500^\circ\text{C}$
- + tác nhân oxy hóa : O_2 hay không khí ; tuy nhiên người ta ít sử dụng không khí hơn mặc dù rẻ hơn vì nó làm loãng hỗn hợp khí, gây khó khăn cho sự tách và hoàn lưu các chất. Tỷ lệ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 / \text{O}_2 = 1 / 1,5$.
- + tác nhân pha loãng: hơi nước từ 25 - 50% thể tích
- + TBPƯ : loại ống chùm với lớp xúc tác tĩnh, được làm lạnh bằng muối nóng chảy
- + mức độ chuyển hóa: 60 - 100%
- độ chọn lọc: 70 - 90%
- + Phương pháp thu sản phẩm tinh khiết: Hỗn hợp phản ứng đi ra từ TBPƯ được chuyển qua thiết bị hấp thụ bằng nước và nhận được dung dịch acrolein có nồng độ 1,5-2%; trong dung dịch này có chứa một lượng nhỏ acetaldehyt CH_3CHO , aceton CH_3COCH_3 và một lượng nhỏ aldehyt propyonic $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$.

CH_3CHO dễ dàng tách ra bằng chưng cất phân đoạn. Để tách aldehyt propyonic có nhiệt độ sôi gần với nó (49°C) người ta sử dụng quá trình trích ly bằng nước.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ thu được có độ tinh khiết 99% với tạp chất là nước và aldehyt propyonic.

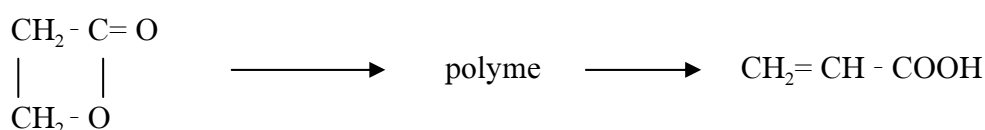
1.2. Tính chất của Acid Acrylic và phương pháp sản xuất

1.2.1. Tính chất của Acid Acrylic còn gọi là acid propenoic hay vinyl formic

- ở điều kiện thường: là một chất lỏng không màu có $t_{nc} = 13^\circ\text{C}$, $t_s = 141^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1.051$
- tan được trong nước và có độ acid yếu
- có khả năng ăn mòn cao nên được tồn trữ trong thiết bị làm bằng vật liệu không ăn mòn
- dễ bị polyme hóa khi có mặt của không khí, trong tồn trữ và vận chuyển thường chứa chất ức chế từ 50 - 500 ppm để ngăn chặn sự polyme hóa.
- Ứng dụng: được sử dụng chủ yếu ở dạng este acrylat và metacrylat \rightarrow dễ dàng polyme hóa và copolyme hóa với các monome khác để tạo ra các hợp chất Acrylat styren, vinylacetat, acrylonitril... ứng dụng trong công nghiệp dệt, nhựa, giấy, da, cao su...
- Phương pháp sản xuất : có thể điều chế theo nhiều phương pháp khác nhau
 - + Thủy phân Cyanhydrin etylen



- + Polyme hóa β - propiolacton và chưng phân hủy với nước:



- + Phản ứng giữa CO , C_2H_2 và H_2O có mặt muối Ni làm xúc tác

- 1,2. Thiết bị phản ứng 3. Thiết bị làm lạnh nhanh 4. Thiết bị trích ly
 5. Thiết bị tách dung môi 6. Thiết bị thu hồi dung môi 9. Thiết bị rửa khí
 7.,8. Thiết bị làm tinh sản phẩm

- Giai đoạn 1: xảy ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất.

+ Tỷ lệ nguyên liệu đưa vào là:

Propylen : Hơi nước : Không khí = (4 - 7) : (25 - 40) : (50 - 70) (%V)

+ nhiệt độ: $t = 300 - 400^{\circ}\text{C}$

+ thời gian lưu: $\tau = 2$ giây

- Giai đoạn 2: xảy ra trong thiết bị phản ứng thứ hai

+ nhiệt độ: $t = 250 - 300^{\circ}\text{C}$

+ thời gian lưu: $\tau = 0,5 - 2$ giây

+ Xúc tác: Co_2O_3 , Bi_2O_3 , MoO_3

- Cả 2 thiết bị phản ứng đều là thiết bị dạng ống với lớp chất xúc tác ổn định và được làm lạnh nhờ quá trình làm nóng chảy muối. Nhiệt của muối nóng chảy được dùng để sản xuất hơi nước. Hỗn hợp phản ứng ra khỏi thiết bị phản ứng thứ hai được cho qua thiết bị làm lạnh nhanh để ngưng tụ và tách gần như hoàn toàn acid acrylic. Dung dịch nhận được chứa 20 - 30% khối lượng acid acrylic và acid acetic tiếp tục đi vào thiết bị trích ly bằng dung môi (thường dùng etyl acetat). Dung môi sau khi hấp thụ các acid sẽ được chưng ra khỏi hỗn hợp trích và đưa trở về quá trình trích. Khi chưng cất phân đoạn còn lại sẽ thu được acid acrylic và acid acetic.

- Hiệu suất acid acrylic đạt 80 - 85% theo propylen.

- Độ tinh khiết acid acrylic đạt trên 99%.

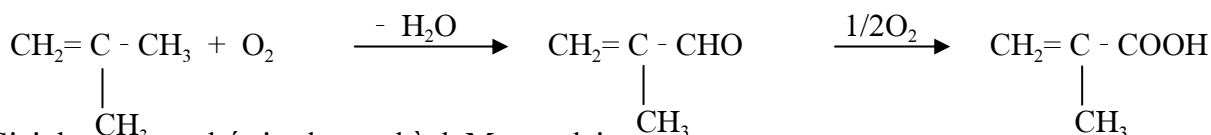
2. Quá trình oxy hóa iso buten để sản xuất Metacrolein và acid Metacrylic

Cũng tương tự như quá trình oxy hóa propylen, khi oxy hóa iso buten người ta thu được 2 sản phẩm chính là Metacrolein và acid Metacrylic. Tuy nhiên Metacrolein ít được ứng dụng bằng acid Metacrylic nên quá trình này thường được tiến hành để sản xuất acid Metacrylic.

Acid Metacrylic là một chất lỏng có $t_s = 163^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 1,015$

Acid Metacrylic được ứng dụng chủ yếu để sản xuất methyl metacrylat dùng trong công nghiệp sơn, nhựa tổng hợp ...

Quá trình xảy ra 2 giai đoạn như sau:



- Giai đoạn 1: oxy hóa iso buten thành Metacrolein

+ để hạn chế các sản phẩm phụ người ta thường dùng xúc tác có chứa nhiều cấu tử trên cơ sở

Mo có bổ sung thêm các oxyt của Bi, Co, Ni, Fe, V...

+ nhiệt độ phản ứng: $t = 350 - 450^{\circ}\text{C}$

+ áp suất: áp suất khí quyển

+ Hỗn hợp phản ứng được pha loãng bằng hơi nước

+ độ chuyển hóa: 96 - 98%

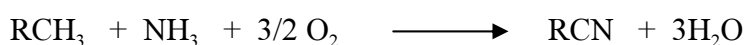
+ độ chọn lọc của Metacrolein: 80 - 90%

- Giai đoạn 2: chuyển hóa Metacrolein thành Acid Metacrylic. Đây là giai đoạn khó khăn nhất của quá trình và người ta có thể dùng nhiều phương pháp khác nhau như: dùng xúc tác Cu, Ag và phản ứng tiến hành trong pha lỏng; hoặc oxy hóa bằng các peroxy acid. Nhưng hay dùng nhất là oxy hóa trong pha khí với xúc tác dị thể vì cho độ chọn lọc cao. Khi đó:

- + xúc tác dị thể: P_2O_5 , Mo_2O_3 với phụ gia là oxyt của Te, ion NH_4^+ ...
- + nhiệt độ phản ứng : $t = 250 - 350^\circ C$
- + áp suất: áp suất khí quyển
- + độ chuyển hóa của Metacrolein : 80 - 90%
- + độ chọn lọc của Acid Metacrylic: 70 - 80%

III. Quá trình oxy hóa amoni các hydrocacbon để điều chế hợp chất nitril

Là quá trình oxy hóa các hydrocacbon với sự có mặt của NH_3 , phương trình phản ứng như sau:

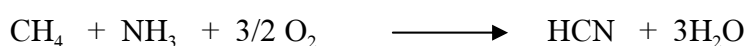


Phản ứng này được phát hiện đầu tiên vào những năm 30 và ban đầu cho Metan. Sau đó trong những năm 50 và 60 thì ứng dụng các phản ứng này cho olefin và metylbenzen.

1. Quá trình oxy hóa amoni metan sản xuất acid Cynilic

Acid Cynilic (HCN) là một chất lỏng rất độc, có $t_s = 25,7^\circ C$. Acid này và các muối của nó được ứng dụng rộng rãi để điều chế các hợp chất nitril và các hợp chất khác; dùng trong công nghệ pin, công nghiệp tách các kim loại quý từ quặng.

Phương pháp hiện đại để điều chế acid cynilic là oxy hóa amoni metan. Phương trình phản ứng như sau:



Phản ứng này xảy ra gần như tức thời ở nhiệt độ $1000^\circ C$.

Tỷ lệ các cấu tử được trộn như sau: $\text{CH}_4 : \text{NH}_3 : \text{Không khí} = 1,1 : 1 : 1,5$

Xúc tác: hợp kim, được dùng dưới dạng lưới đan từ dây hợp kim mỏng

Ngoài sản phẩm chính là HCN còn có các sản phẩm phụ khác CO , CO_2 , H_2 , N_2 ...

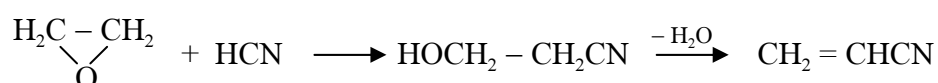
Hiệu suất HCN của quá trình đạt được khoảng 80%.

2. Quá trình oxy hóa amoni propylen sản xuất Acrylonitril

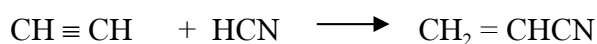


2.1. Tính chất của Acrylonitril

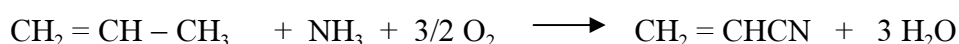
- Ở điều kiện thường là chất lỏng có $t_s = 77,3^\circ\text{C}$
- Tan hạn chế trong nước: 7,3% ở 20°C
- Tạo hỗn hợp đẳng phí với nước ở $t_s = 70,7^\circ\text{C}$ với 12,5% H_2O
- Tạo với không khí hỗn hợp nổ nguy hiểm trong giới hạn 3 - 17% V
- Ứng dụng:
 - Được sử dụng chủ yếu ở dạng monome trong sản xuất sợi tổng hợp polyacrylonitril
 - Polyme hóa với Styren và polybutadien để sản xuất nhựa ABS
 - Là chất trung gian để: tổng hợp Acrylat (là muối hay este của a.acrylic) \Rightarrow sản xuất nhựa; hoặc tổng hợp Acrylamid \Rightarrow xử lý nước cống hay copolyme trong sản xuất nhựa.
- Phương pháp sản xuất:
 - Đi từ Etylen oxyt:



- Đi từ acetylen:



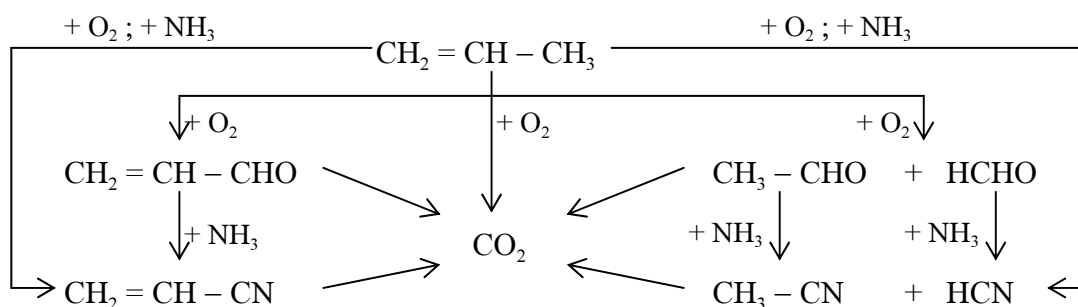
- Đi từ propylen bằng quá trình oxy hóa amoni:



Trong đó phương pháp 1 và 2 đã lạc hậu do nguyên liệu đắt tiền. Còn phương pháp 3 thì được đưa vào sản xuất công nghiệp vì đi từ nguồn nguyên liệu rẻ tiền.

2.2. Công nghệ oxy hóa amoni propylen

- Ngoài sản phẩm chính là Acrylonitril, quá trình còn có các sản phẩm phụ là HCN, CH_3CN , HCHO , CH_3CHO , CO_2 . Sơ đồ phản ứng có thể biểu diễn:



- Xúc tác: có nhiều loại khác nhau với nhiều thành phần rất đa dạng như Vanadimolipdat bismut ($\text{VMO}_4 - \text{Bi}_2\text{O}_3$), uran - antimon ... trên các chất mang như SiO_2 , Al_2O_3 ...
- Tác nhân oxy hóa: không khí với tỷ lệ $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{NH}_3 : \text{O}_2 = 1 : (0,9-1) : (1,2-2,4)$ (V)
 - Phải đảm bảo hỗn hợp phản ứng ra khỏi TBPU còn một lượng NH_3 chưa chuyển hóa để hạn chế các sản phẩm phụ aldehyt, CO_2 ...
 - Phải đảm bảo một lượng dư O_2 để đảm bảo tính chất oxy hóa - khử của môi trường phản ứng \Rightarrow tăng tính chọn lọc của xúc tác
- Nhiệt độ $t = 370 - 500^\circ\text{C}$ Điều kiện tối ưu: $t = 420 - 470^\circ\text{C}$
- Áp suất $p = 0,2 - 1,4 \text{ MPa}$ $p = 0,2 \text{ MPa}$
- Thời gian tiếp xúc: $\tau \approx 6\text{s}$
- TBPU : loại thiết bị với tầng xúc tác giả lỏng \Rightarrow điều chỉnh nhiệt độ tốt \Rightarrow hạn chế sự nổ \Rightarrow không phải pha loãng hỗn hợp phản ứng bằng hơi nước.

Với các điều kiện công nghệ như vậy :

- Độ chuyển hóa đạt được khoảng 80%
- Độ chọn lọc của Acrylonitril : 80 - 85%
- Ngoài ra nếu có tạo thành a.xynilic (HCN) và acetonitril (CH_3CN) thì chúng cũng được xuất xưởng dưới dạng thương phẩm, do vậy giá thành của sản phẩm chính Acrylonitril cũng giảm. Ở những công nghệ khác nhau lượng HCN và CH_3CN là 50 - 200 và 25 - 100 kg trên 1 tấn sản phẩm chính.

Sơ đồ phản ứng : Hình 123 - trang 162 - THHCHD tập I - Phan Minh Tân.

Thuyết minh: phân đoạn propylen và NH_3 lỏng sau khi lần lượt qua thiết bị trao đổi nhiệt (1) , (2) thì sẽ được bốc hơi, sau đó cùng với không khí chúng sẽ đi vào TBPU (3) với tỷ lệ thích hợp. Đây là loại TBPU với lớp xúc tác giả lỏng được làm nguội bằng cách bốc hơi nước trong ống xoắn ruột gà sinh hơi áp suất cao.

Hỗn hợp khí sản phẩm đi ra khỏi TBPU cho qua nồi hơi (4) để sinh hơi áp suất trung bình; sau đó được làm sạch NH_3 trong thiết bị hấp thụ (5). Tại đây dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ trong a. H_2SO_4 được tuần hoàn liên tục, sau một thời gian dung dịch này được tái sinh và kết tinh sẽ thu lại khoảng 400 kg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ trên 1 tấn Acrylonitril.

Tiếp tục từ khí trong thiết bị hấp thụ (6), H_2O sẽ hấp thụ Acrylonitril, a.HCN và acetonitril và đi vào cột bay hơi (9). 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.

Tại (9) xảy ra quá trình chưng cất tách các sản phẩm khỏi nước. Nước sẽ quay lại (6), còn hỗn hợp sản phẩm sẽ được tách a.HCN trong cột chưng cất chân không (10). Sản phẩm đáy của (10) đi vào cột trích ly (11); ở đỉnh sẽ thu được hỗn hợp đẳng phí của Acrylonitril với H_2O , ở đáy thu được dung dịch nước của acetonitril, tạp chất ...

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 nó còn chứa một lượng Acrylonitril). Acrylonitril thô sẽ tiếp tục được làm sạch tới độ tinh khiết cần thiết trong các tháp (13) và tháp (15).

3. Quá trình oxy hóa amoni các xylene



- **Mục đích chính:** sản xuất các phthalonitril (là dinitril của acid phthalic)

Có 3 dạng phthalonitril:

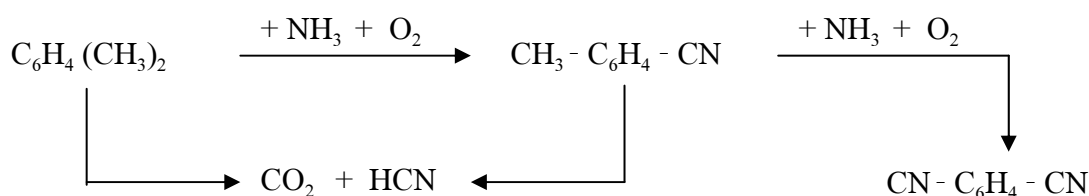
+ meta - phthalonitril: được sản xuất từ m - xylene, được ứng dụng trong tổng hợp m- xylendiamin là một monome quan trọng trong công nghệ các polyamid chịu nhiệt, polyure tan...

+ ortho - phthalonitril: hầu như không được sử dụng

+ para - phthalonitril: còn gọi là terphthalonitril được sản xuất từ p - xylene, được xem là sản phẩm trung gian để điều chế acid terphthalic với độ tinh khiết cao.

- **Đặc điểm:**

+ quá trình xảy ra qua nhiều giai đoạn, sản phẩm chính được tạo thành qua giai đoạn tạo sản phẩm trung gian là toluennitril, ngoài ra còn xuất hiện các sản phẩm phụ khác là CO_2 , HCN ...



+ sử dụng lượng dư lớn NH_3 và O_2 : gấp 2 - 3 lần lượng xylene

+ xúc tác : hỗn hợp oxyt $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_5$; $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Mo}_2\text{O}_5$; hoặc hỗn hợp oxyt V, Ti, Mo và Bi

+ nhiệt độ: $t = 350 - 480^\circ\text{C}$

+ áp suất: $p =$ khí quyển

+ thiết bị phản ứng : loại xúc tác cố định hoặc giả lỏng

+ Thời gian tiếp xúc: $\tau = 1 - 2$ giây

+ Sơ đồ phản ứng: tương tự như tổng hợp acrylonitril, chỉ khác ở giai đoạn tách sản phẩm

IV. Quá trình oxy hóa các aren và dẫn xuất tạo anhydric

Mục đích của quá trình là tổng hợp các anhydric của acid di và tetra cacboxylic có độ bền nhiệt rất cao, đặc biệt là các anhydric phthalic, anhydric maleic...

1. Tính chất của các anhydric phthalic (AP), anhydric maleic (AM)

- **Anhydric phthalic (AP):** là một sản phẩm công nghiệp quan trọng

+ ở điều kiện thường: tồn tại ở trạng thái tinh thể màu trắng, có $t_{nc} = 130,8^\circ\text{C}$; nhiệt độ thăng hoa $t = 284,5^\circ\text{C}$

+ ứng dụng:

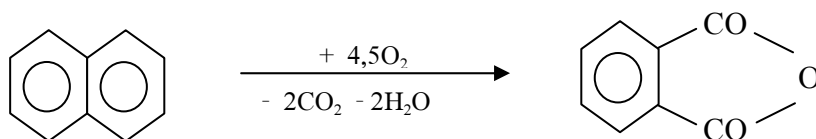
* chủ yếu dùng để sản xuất nhựa ankyd bằng phản ứng đa tụ với glycerin, rượu đa chức...

* tạo este với các rượu $\text{C}_4 - \text{C}_8$: là những chất hóa dẻo cho vật liệu polyme

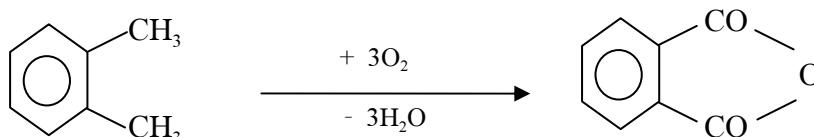
* tổng hợp chất màu

+ Phương pháp sản xuất : 2 phương pháp

* oxy hóa naphtalen

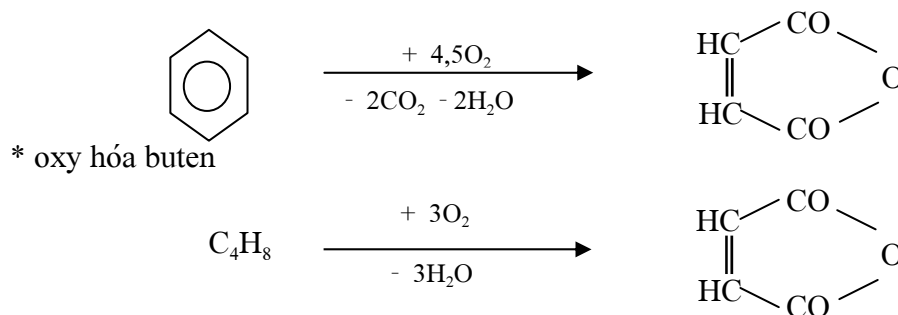


* oxy hóa o - xylene



- Anhydric maleic (AM):

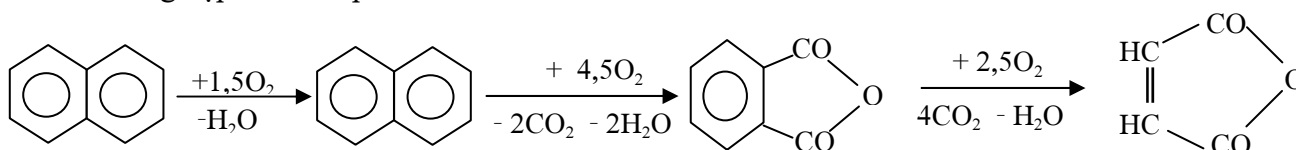
- + ở điều kiện thường: AM tồn tại ở trạng thái tinh thể không màu có $t_{nc} = 52,8^\circ\text{C}$, $t_s = 200^\circ\text{C}$
- + tan trong aceton
- + tan trong nước và bị thủy phân thành acid maleic ($\text{HOOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$)
- + ỨNG DỤNG: chủ yếu dùng để tổng hợp nhựa polyester
- + Phương pháp sản xuất: có 2 phương pháp
- * oxy hóa Benzen trong pha khí bằng không khí



* oxy hóa buten

2. Sản xuất AP:

- Sơ đồ tổng hợp AP từ naphtalen như sau:

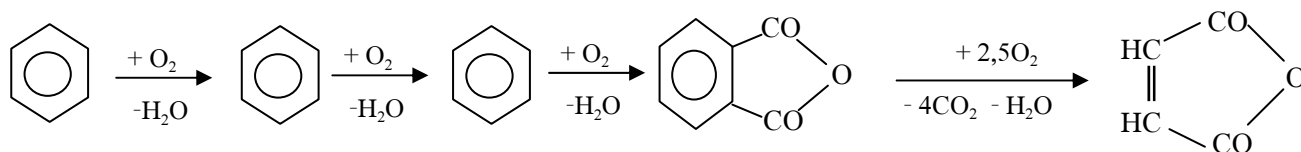


+ Ưu điểm: có thể tiến hành với độ chuyển hóa hoàn toàn của naphtalen bởi ví AP là hợp chất tương đối bền, khó bị oxy hóa liên tục. Hiệu suất AP khoảng 90%, niệu suất AM và 1,4- naphtoquinon rất bé, sản phẩm phụ chủ yếu là CO_2 .

+ Xúc tác : V_2O_5 với phụ gia K_2SO_4 trên chất mang SiO_2

+ nhiệt độ : $t = 360 - 400^\circ C$

- Sơ đồ tổng hợp AP từ o - xylene như sau:



+ Khi tiến hành với độ chuyển hóa hoàn toàn thì hiệu suất AP thấp hơn (khoảng 70 - 75%) còn hiệu suất AM tăng lên 5 - 8%. Vì vậy có thể thu AM dưới dạng thương phẩm.

+ Xúc tác : hỗn hợp $V_2O_5 + TiO_2$ (hoặc TiO_3)

+ nhiệt độ : $t = 370 - 400^\circ C$

Ưu điểm: Quá trình này tuy hiệu suất AP thấp hơn nhưng nguyên liệu rẻ tiền hơn nên được ứng dụng nhiều.

- Sơ đồ công nghệ tổng hợp AP từ naphtalen: Hình 124 - trang 167 - (THHCHD - PMT)

Thuyết minh: naphtalen sau khi nóng chảy cho vào thiết bị bốc hơi (2), tại đây đưa vào một phần không khí đã được đốt nóng sơ bộ ở thiết bị (1) sao cho nồng độ từ 8 - 10%. Lượng không khí còn lại sau khi được đốt nóng trong thiết bị TĐN (3) bằng hỗn hợp khí phản ứng sẽ được trộn với không khí bão hòa hơi naphtalen và đưa vào TBPU (4)

TBPU (4) được làm lạnh bằng hỗn hợp muối nóng chảy tuần hoàn và dùng nó để sinh hơi áp suất cao (≈ 5 MPa) trong thiết bị sinh hơi (5). Còn hỗn hợp khí phản ứng sau khi qua thiết bị sinh hơi (3) và thiết bị làm lạnh (5) được cho vào hệ thống ngưng tụ (7). Hệ thống (7) gồm 2 thiết bị ngưng tụ làm việc song song: tại đây AP sẽ bám vào thành ống dưới dạng rắn; khi lượng AP tích tụ đủ lớn sẽ chuyển hỗn hợp khí phản ứng qua thiết bị ngưng tụ thứ hai; còn AP được lấy ra ở dạng lỏng bằng cách đốt nóng nhờ hệ thống dầu nóng tuần hoàn. Sau đó AP sẽ cho vào thùng chứa (8) và được làm sạch trong các cột chưng (9), (10).

Ổ (9) : tách các chất dễ bay hơi

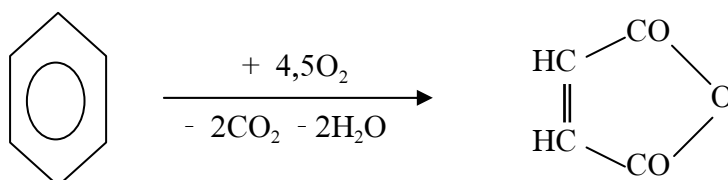
Ổ (10): tách AP tinh khiết

Còn khí không ngưng ở hệ thống (7) sẽ được đem đi đốt.

Trong trường hợp dùng sơ đồ này để tổng hợp AP từ o-xylene thì khí không ngưng của (7) sẽ được đưa đi hấp thụ bằng H_2O để thu hồi AM dưới dạng a.maleic.

3. Sản xuất AM từ benzen:

Sơ đồ tổng hợp AM từ quá trình oxy hóa xúc tác dị thể benzen như sau



- Giống như AP, AM cũng khó bị oxy hóa tiếp tục, nên quá trình có thể tiến hành với độ chuyển hóa gần như hoàn toàn của Benzen, sản phẩm phụ duy nhất là CO_2 .

+ xúc tác : hỗn hợp $V_2O_5 + Mo_2O_3$ trên chất mang Al_2O_3

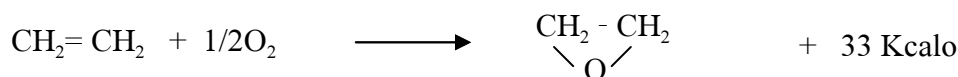
+ nhiệt độ : $t = 350 - 400^\circ C$

+ hiệu suất AM : 70 - 75%

- Sơ đồ công nghệ: tương tự như sơ đồ công nghệ sản xuất AP chỉ khác giai đoạn tách sản phẩm .

V. Quá trình oxy hóa tại nối đôi của olefin

Điện hình cho quá trình này là quá trình oxy hóa etylen để sản xuất etylen oxyt



1. Tính chất của etylen oxyt: là một sản phẩm trung gian quan trọng

- ở điều kiện thường: EO là một chất khí không màu có $t_s = 11^\circ\text{C}$; $t_{nc} = -112,5^\circ\text{C}$; $d = 0,896$

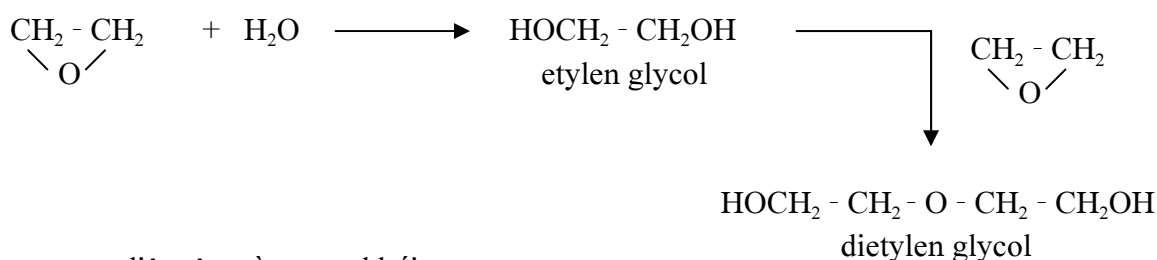
- tan trong các dung môi hữu cơ và nước

- rất dễ cháy

- tạo hỗn hợp nổ với không khí trong giới hạn: 3 - 80% V

- Ứng dụng: OE là một trong những HCTG rất quan trọng trong công nghiệp THHC được sản xuất với qui mô lớn. Các ứng dụng cơ bản của OE:

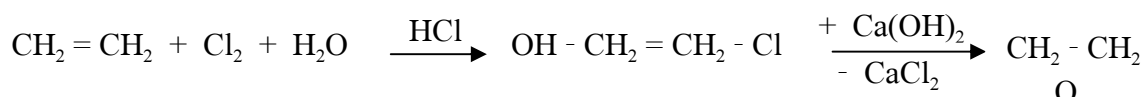
+ trong tổng hợp glycol như etylen glycol, polyetylen glycol, etanol amin...



+ diệt côn trùng, tạo khói...

- Phương pháp sản xuất:

+ Clo hóa C_2H_4 qua giai đoạn trung gian tạo etylen clohydrin



Đây là phương pháp đầu tiên tổng hợp OE nhưng do tiêu hao Clo và kiềm nhiều đồng thời tạo ra một lượng lớn muối nên phương pháp này hiện nay đã bị loại bỏ.

+ oxy hóa etylen : phổ biến

2. Phương pháp oxy hóa etylen tổng hợp etylenoxyt

- Điều kiện công nghệ

+ xúc tác : Ag trên chất mang là SiO_2 hoặc Al_2O_3 hoặc hỗn hợp $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ có chứa một phần nhỏ lưu huỳnh hoặc halogen. Mặc dù đây là những hợp chất làm ngộ độc xúc tác nhưng lại làm tăng tính chọn lọc. Hiện tượng này ngộ độc có lợi.

Thực tế khi thêm 0,01 - 0,02% khối lượng các hợp chất này thì độ chọn lọc tăng khoảng 5%.

+ nhiệt độ : $t = 220 - 280^\circ\text{C}$

- ở nhiệt độ cao hơn: OE dễ bị oxy hóa hoàn toàn

- ở nhiệt độ thấp hơn: hoạt tính xúc tác kém \rightarrow làm giảm năng suất

+ áp suất: $p = 1 - 3\text{MPa} \rightarrow$ ở áp suất này có thể khắc phục nhược điểm của chế độ nhiệt độ thấp đồng thời giúp cho sự hấp thụ OE từ hỗn hợp khí dễ dàng hơn.

+ Thiết bị phản ứng: Sản phẩm phụ tạo thành sẽ tỏa nhiệt mạnh làm cho nhiệt độ của phản ứng tăng cao ảnh hưởng đến quá trình chuyển hóa. Do đó cần phải dùng loại thiết bị có khả năng thu hồi nhiệt mạnh. Tốt nhất là dùng loại thiết bị xúc tác tầng sôi hoặc có thể dùng loại ống chùm được làm lạnh bằng nước ngưng tụ dưới áp suất hoặc bằng chất tải nhiệt trung gian (dầu ...)

+ tác nhân oxy hóa : O_2 hoặc không khí

- **Sơ đồ công nghệ oxy hóa etylen bằng không khí** : hình 125- trang 171 -THHCHD - Phan Minh Tân)

* **Đặc điểm**: gồm 2 thiết bị phản ứng và 2 tháp hấp thụ EO , thực hiện qua 2 giai đoạn

+ hỗn hợp khí phản ứng sau khi ra khỏi thiết bị phản ứng thứ nhất sẽ vào tháp hấp thụ thứ nhất. Khí không hấp thụ một phần lớn được tuần hoàn và phần còn lại được đưa đi oxy hóa tiếp tục.

+ hỗn hợp khí phản ứng sau khi ra khỏi thiết bị phản ứng thứ hai sẽ vào tháp hấp thụ thứ hai, khí không hấp thụ sẽ thải ra ngoài

+ Còn dung dịch EO từ cả 2 tháp hấp thụ được kết hợp lại và đưa đi xử lý.

+ hiệu suất sản phẩm : 60% tính theo etylen

+ độ chọn lọc: $\approx 65\%$

+ độ chuyển hóa etylen $\approx 90\%$

* **Ưu điểm**:

+ nhờ bố trí cơ cấu thiết bị hợp lý \rightarrow giảm sự oxy hóa tiếp tục của EO \rightarrow tăng độ chọn lọc

+ sự tuần hoàn khí cho phép sử dụng triệt để hơn Etylen, O_2 và giảm khả năng nổ nhờ sự pha loãng bằng N_2 , CO_2 .

* Một số thông số:

+ Hỗn hợp khí vào (2) chứa : 4 - 6%V C_2H_4 ; 6 - 8% O_2 ; 8 - 10% CO_2 ; còn lại N_2 ...

+ τ_{rx} trong (2) = 1 - 4 giây \rightarrow độ chuyển hóa : 30 - 40%

\rightarrow hỗn hợp khí phản ứng chứa khoảng 1,5% EO

- **Sơ đồ công nghệ oxy hóa etylen bằng oxy** : hình 126- trang 173 -THHCHD - Phan Minh Tân)

* **Đặc điểm**:

+ chỉ có một thiết bị phản ứng

+ có sự tuần hoàn của khí không hấp thụ

+ có sự tuần hoàn CO_2 khá lớn \rightarrow cần có giai đoạn làm sạch CO_2 bằng dung dịch K_2CO_3 :



\longrightarrow : xảy ra ở nhiệt độ thấp và có áp suất

\longleftarrow : xảy ra khi giảm áp suất và đun nóng

+ khí sạch CO_2 được đưa tuần hoàn lại thiết bị phản ứng

Ưu điểm: kinh tế hơn phương pháp oxy hóa 2 giai đoạn bằng không khí mặc dù nguyên liệu oxy đắt tiền hơn nhưng độ chọn lọc cao hơn (70 - 75%); sự hao hụt etylen thấp hơn và giảm được kích thước thiết bị....

* Một số thông số:

+ Hỗn hợp khí vào thiết bị phản ứng chứa 20 - 30%V C_2H_4 ; 7 - 8% O_2 ; 4,5% CO_2 ; còn lại N_2 ...

+ Hỗn hợp khí phản ứng chứa 1,8 - 2%V Etylen oxyt.

CHƯƠNG III: QUÁ TRÌNH NITRO HÓA

§1. MỞ ĐẦU

- **Định nghĩa:** Quá trình nitro hóa là quá trình đưa một hoặc nhiều nhóm $-NO_2$ vào trong các hợp chất trung gian. Đây là một trong những quá trình cơ bản trong CNTHHC và HD vì cho sản phẩm có nhiều ứng dụng: sản xuất thuốc nổ, sản xuất nước hoa, sản xuất sơn và vecni, các dung môi, các hợp chất amin.

- **Phân loại:** tùy thuộc vào việc gắn nhóm $-NO_2$ ở nguyên tử C, N, O phân thành các quá trình:

- + C nitro hóa
- + O nitro hóa
- + N nitro hóa

Trong 3 dạng này thì C nitro hóa được quan tâm nhiều nhất và được chia thành:

- + nitro hóa các hydrocacbon thơm
- + nitro hóa các hydrocacbon mạch thẳng

- Quá trình này có thể tiến hành trong pha lỏng hoặc pha khí với tác nhân nitro hóa thường dùng là HNO_3 hoặc N_2O_5 (pentoxit dinitơ) hoặc N_2O_4 (teroxit dinitơ)

- Các phương pháp thực hiện quá trình C nitro hóa :

- + thế 1 nguyên tử H bằng 1 nhóm $-NO_2$
- + thế 1 nhóm chất nào đó trên nhân thơm bằng 1 nhóm $-NO_2$
- + cộng nhóm $-NO_2$ vào nối đôi
- trong đó phương pháp thứ nhất là phổ biến nhất

- **Cơ chế:**

Quá trình nitro hóa có thể xảy ra theo cơ chế gốc (O_2N^{\cdot}) hoặc ion (O_2N^+) tùy thuộc vào điều kiện phản ứng:

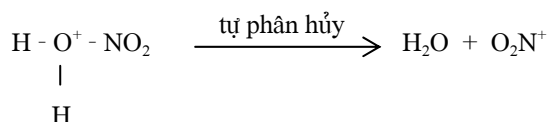
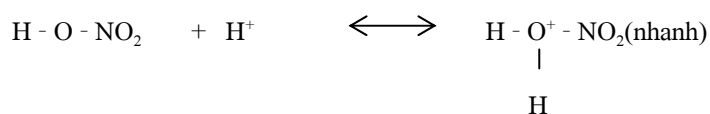
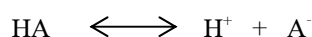
1. Khi nitro hóa hydrocacbon thơm, dưới tác động của xúc tác, phản ứng xảy ra theo cơ chế cation

Xúc tác : có 2 loại

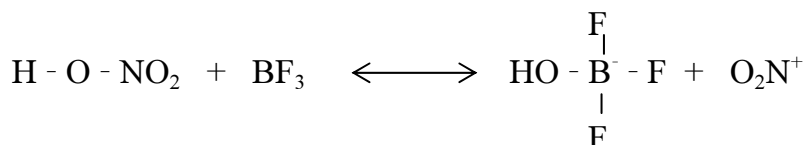
- + xúc tác có proton: H_2SO_4 , H_3PO_4 ; trong đó a. H_2SO_4 là phổ biến nhất → xúc tác HA
- + xúc tác không proton: BF_3 ... → xúc tác Lewis

1.1. Trường hợp tác nhân nitro hóa là HNO_3

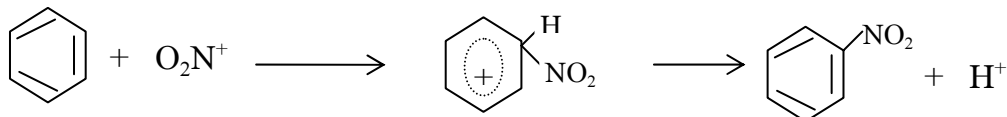
- **Xúc tác HA**



- Xúc tác Lewis



- Sau đó ion N_2O^+ sẽ tấn công vào nhân thơm

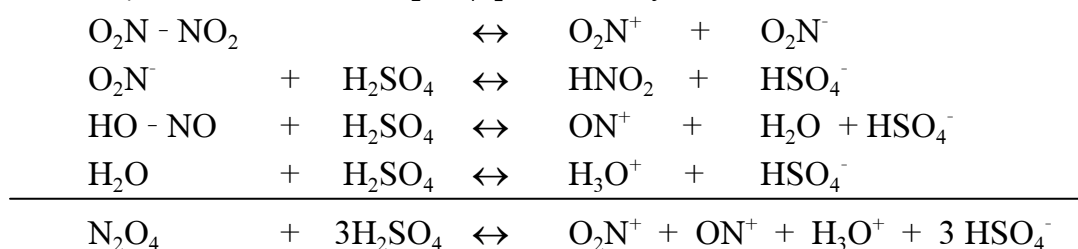


1.2. Trường hợp tác nhân nitro hóa là N_2O_4

N_2O_4 là dạng dime của NO_2

NO_2 ở điều kiện thường là chất khí, khi hạ nhiệt độ thì dimer hóa tạo N_2O_4

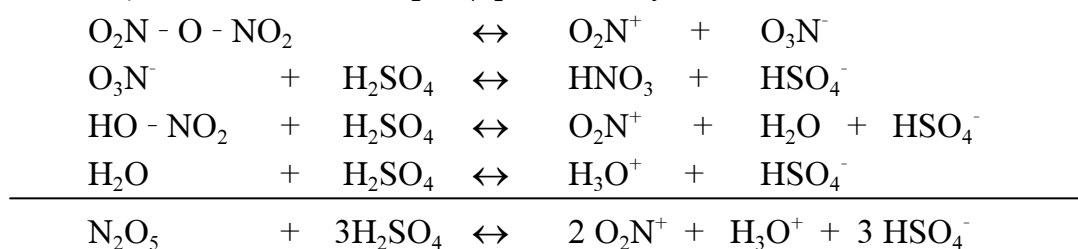
Khi có mặt của xúc tác acid H_2SO_4 quá trình xảy ra theo cơ chế sau:



→ Vậy cứ một phân tử N_2O_4 thì tạo ra một gốc O_2N^+

1.3. Trường hợp tác nhân nitro hóa là N_2O_5

Khi có mặt của xúc tác acid H_2SO_4 quá trình xảy ra theo cơ chế sau:

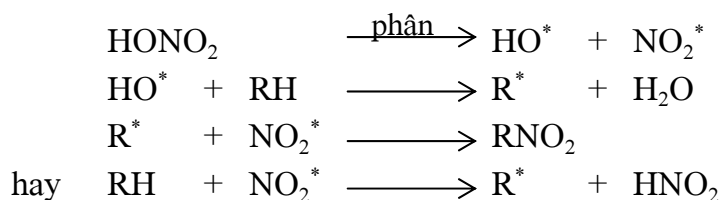


→ Vậy cứ một phân tử N_2O_5 thì tạo ra hai gốc O_2N^+

→ Khi dùng N_2O_5 thì hiệu quả hơn dùng N_2O_4

* Tương tự như phản ứng thế Clo, do ảnh hưởng của nhóm $-\text{NO}_2$ trong nhân thơm rất lớn nên vận tốc của các giai đoạn nitro hóa tiếp theo giảm đi rõ rệt so với các giai đoạn trước.

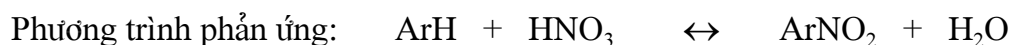
2. Khi nitro hóa hydrocarbon parafin, dưới tác động của nhiệt hoặc chất khơi mào, phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc tự do



§2. CÁC QUÁ TRÌNH NITRO HÓA

I. Nitro hóa các hydrocacbon thơm

- Nitro hóa các hydrocacbon thơm (Ar) là quá trình thế 1 nguyên tử H trên nhân thơm bằng một nhóm $-\text{NO}_2$. Quá trình này thường xảy ra trong pha lỏng ở nhiệt độ cao với tác nhân nitro hóa là HNO_3 , N_2O_4 , N_2O_5 với sự có mặt của H_2SO_4 .



* Vai trò của a. H_2SO_4

+ vừa đóng vai trò là chất xúc tác \rightarrow tạo ion O_2N^+ dễ dàng hơn

+ vừa là tác nhân hút nước: do phản ứng tạo ra nước làm giảm nồng độ HNO_3 mà phản ứng yêu cầu nồng độ HNO_3 rất cao (có khi lên đến 90 - 94%) \rightarrow điều này làm giảm khả năng phản ứng \rightarrow yêu cầu phải tách loại nước.

Nếu dùng H_2SO_4 nồng độ cao sẽ hút nước sinh ra \rightarrow tránh sự làm loãng $[\text{HNO}_3]$

+ có tác dụng như một dung môi

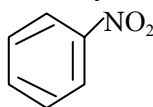
+ hạn chế sự tăng nhiệt độ

\rightarrow Hỗn hợp a. H_2SO_4 + a. $\text{HNO}_3 \rightarrow$ gọi là hỗn hợp Sulfonitro

- Trong các hydrocacbon thơm được dùng trong CN thì Benzen, Toluen, Naphtalen được dùng nhiều nhất vì sản phẩm của chúng có nhiều ứng dụng trong công nghiệp để sản xuất các hợp chất amin, chất nổ, chất màu...

Sau đây là một số quá trình nitro hóa hydrocacbon thơm.

1. Sản xuất nitrobenzen



- ở điều kiện thường: là một chất lỏng màu vàng nhạt có $t_s = 210,9^\circ\text{C}$, $t_{nc} = 5,7^\circ\text{C}$; độc ; được dùng làm dung môi và trong sản xuất anilin

- tác nhân nitro hóa benzen là hỗn hợp sulfonitro hoặc chỉ dùng HNO_3 có nồng độ cao.

1.1. Nitro hóa benzen bằng hỗn hợp Sulfonitro

- Quá trình này thường thực hiện theo phương thức gián đoạn

- Hỗn hợp sulfonitro có thành phần như sau: $\text{HNO}_3 = 32 - 39\%$

$\text{H}_2\text{SO}_4 = 53 - 60\%$

$\text{H}_2\text{O} \approx 8\%$

Tỷ lệ tối ưu: $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 53 : 35 : 12$

- Tỷ lệ Sulfonitro : Benzen = 2 - 2,5 (sao cho đảm bảo $\text{HNO}_3 : \text{C}_6\text{H}_6 \approx 0,8$) \rightarrow cho hơi thừa Benzen để tránh quá trình nitro hóa sâu hơn

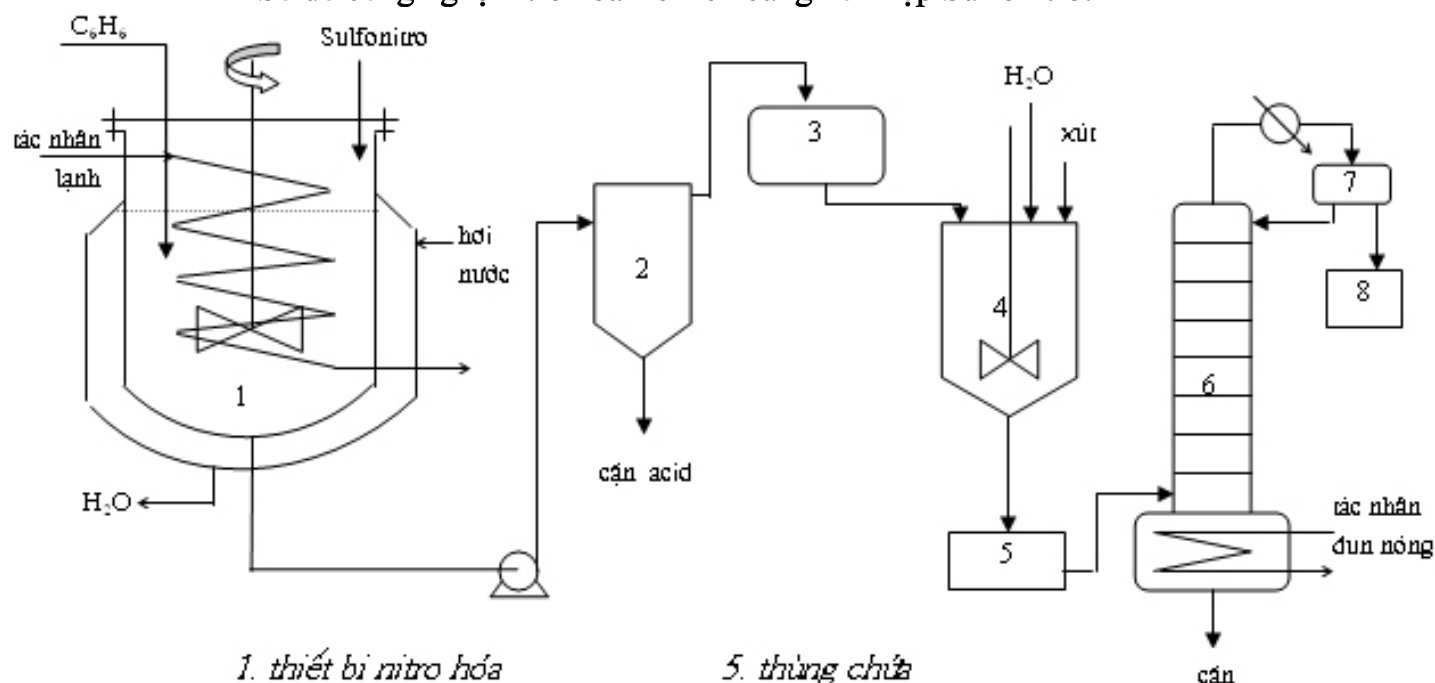
- nhiệt độ : gồm 2 chế độ chia theo 2 giai đoạn

+ giai đoạn 1: $t = 50 - 55^\circ\text{C}$; $\tau = 2 - 3\text{h}$ \rightarrow giữ nhiệt độ thấp để tránh quá trình nitro hóa nhiều lần hoặc bị oxy hóa.

+ giai đoạn 2: nhiệt độ cao hơn, khoảng 90°C \rightarrow để phản ứng xảy ra hoàn toàn.

1.2. Nitro hóa benzen bằng HNO_3 đậm đặc: Đây là quá trình liên tục chỉ dùng a. HNO_3 đậm đặc có nồng độ 60 - 65%. TBPU là tháp chóp.

Sơ đồ công nghệ nitro hóa Benzen bằng hỗn hợp Sulfonitro:



1. thiết bị nitro hóa

2. thiết bị lắng gạn

3. bể chứa nitrobenzen thô

4. thiết bị rửa

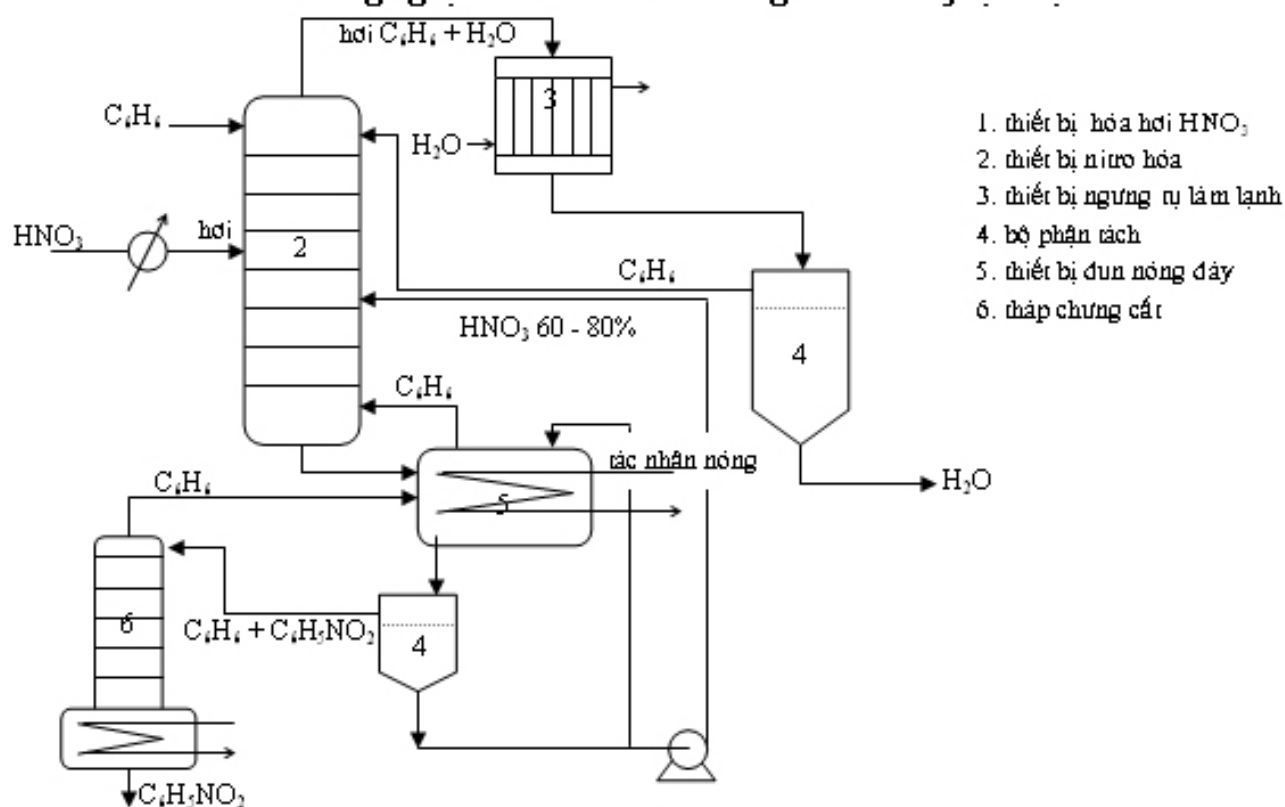
5. thùng chứa

6. tháp chưng

7. thiết bị ngưng tụ hồi lưu

8. bể chứa nitrobenzen sạch

Sơ đồ công nghệ nitro hóa Benzen bằng acid HNO_3 đậm đặc



1. thiết bị hóa hơi HNO_3

2. thiết bị nitro hóa

3. thiết bị ngưng tụ làm lạnh

4. bộ phận tách

5. thiết bị đun nóng đáy

6. tháp chưng cất

*** Sơ đồ nitro hóa benzen bằng hỗn hợp Sulfonitro**

- Thiết bị lắng gạn (2): tách cặn acid; cặn acid chứa 77 - 85% H_2SO_4 và 0 - 3% $HNO_3 \rightarrow$ đem đi tái sinh thu acid

- Bể chứa $C_6H_5NO_2$ thô (3): có thể dùng làm nguyên liệu để sản xuất các hydrocacbon khác hoặc đưa đi rửa để sản xuất $C_6H_5NO_2$ tinh.

- thiết bị rửa (4): đầu tiên rửa bằng nước, sau đó rửa lại bằng NaOH nồng độ thấp.

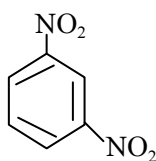
*** Sơ đồ nitro hóa benzen bằng HNO_3 đậm đặc**

Benzen được cho vào đỉnh tháp ở trạng thái lỏng, HNO_3 có $C = 61\%$ cho hóa hơi ở thiết bị TĐN (1) sau đó đi vào tháp (2). Hơi acid đi từ dưới lên, lỏng benzen đi từ trên xuống. Tiếp xúc pha với nhau nên quá trình nitro hóa xảy ra tốt hơn. Sau phản ứng, hỗn hợp ($C_6H_6 + H_2O$) ở trạng thái hơi được thoát ra ở đỉnh sau đó được đưa qua thiết bị ngưng tụ (3) và đi vào thiết bị tách (4).

Ở trong (4): benzen nổi lên phía trên và được quay lại đỉnh tháp, H_2O nằm ở dưới được tách ra ngoài.

Phần lỏng ở đáy (2) sẽ được đưa qua thiết bị đun nóng (5). Một phần hơi Benzen còn sót lại trong này sẽ bay hơi và trở lại tháp. Phần lỏng phía dưới (5) sẽ cho thiết bị tách (4), trong này được tách thành 2 lớp: lớp trên gồm $C_6H_6 + C_6H_5NO_2$ được cho qua tháp chưng (6). Benzen thu được ở đỉnh (6) và đưa trở lại (5); còn $C_6H_5NO_2$ thu được ở đáy (6).

Phần dưới của thiết bị tách (4) là HNO_3 có thể lẫn một ít $C_6H_5NO_2$ được bơm trở lại tháp.

2. Sản xuất m - dinitrobenzen

- ở điều kiện thường: tồn tại ở trạng thái rắn, có $t_{nc} = 89,9^\circ C$; $t_s = 300 - 302^\circ C$

- được dùng nhiều trong công nghệ hóa màu để sản xuất hợp chất như:

+ m- nitranilin [$NO_2 - C_6H_4 - NH_2$] \rightarrow độc, sản xuất thuốc nhuộm

+ m- phenylène diamin [$NH_2 - C_6H_4 - NH_2$] \rightarrow độc, sản xuất thuốc nhuộm, thuốc hiện ảnh

- **Sản xuất:** m - dinitrobenzen được sản xuất bằng quá trình nitro hóa benzen được tiến hành qua 2 giai đoạn:

+ Giai đoạn đầu: sản xuất nitrobenzen bằng hỗn hợp sulfonitro

+ Giai đoạn hai: đưa nhóm $-NO_2$ thứ hai vào nhân thơm \rightarrow giai đoạn này khó thực hiện hơn. Tác nhân gồm: $1/3 HNO_3 + 2/3 H_2SO_4$; nhiệt độ quá trình = $40 - 90^\circ C$

Sản phẩm thu được: 85% m - dinitrobenzen

13% o - dinitrobenzen

2% p - dinitrobenzen

II. Nitro hóa các parafin

Có 3 quá trình nitro hóa parafin được ứng dụng trong công nghiệp:

- nitro hóa trong pha khí ở $350 - 500^\circ C$ dưới tác dụng của acid HNO_3 40 - 70%

- nitro hóa trong pha lỏng ở 100 - 200°C dưới tác dụng của acid HNO_3 50 - 70%
- nitro hóa trong pha lỏng hoặc pha khí bằng NO_2

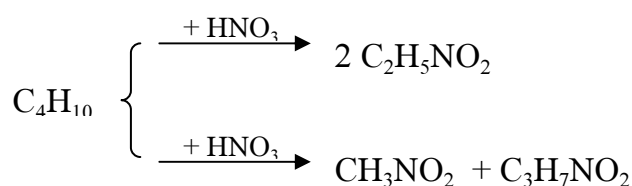
- Đặc điểm:

+ quá trình nitro hóa xảy ra do sự thay thế nguyên tử H bằng nhóm $-\text{NO}_2$, khả năng phản ứng thay đổi theo sự sắp xếp:

$$C_3^0 > C_2^0 > C_1^0$$

- + sản phẩm của quá trình là hỗn hợp các đồng phân nitroparafin
- + quá trình nitro hóa pha khí xảy ra với lượng dư parafin: tỷ lệ $\text{RH}_p : -\text{NO}_2 = 3:2 - 10:1$
→ nhằm mục đích không tạo sản phẩm phụ là dinitro
- + quá trình nitro hóa pha khí khi tiến hành ở nhiệt độ cao sẽ xảy ra sự cắt mạch C-C, gọi là quá trình nitro hóa cắt mạch

Ví dụ:



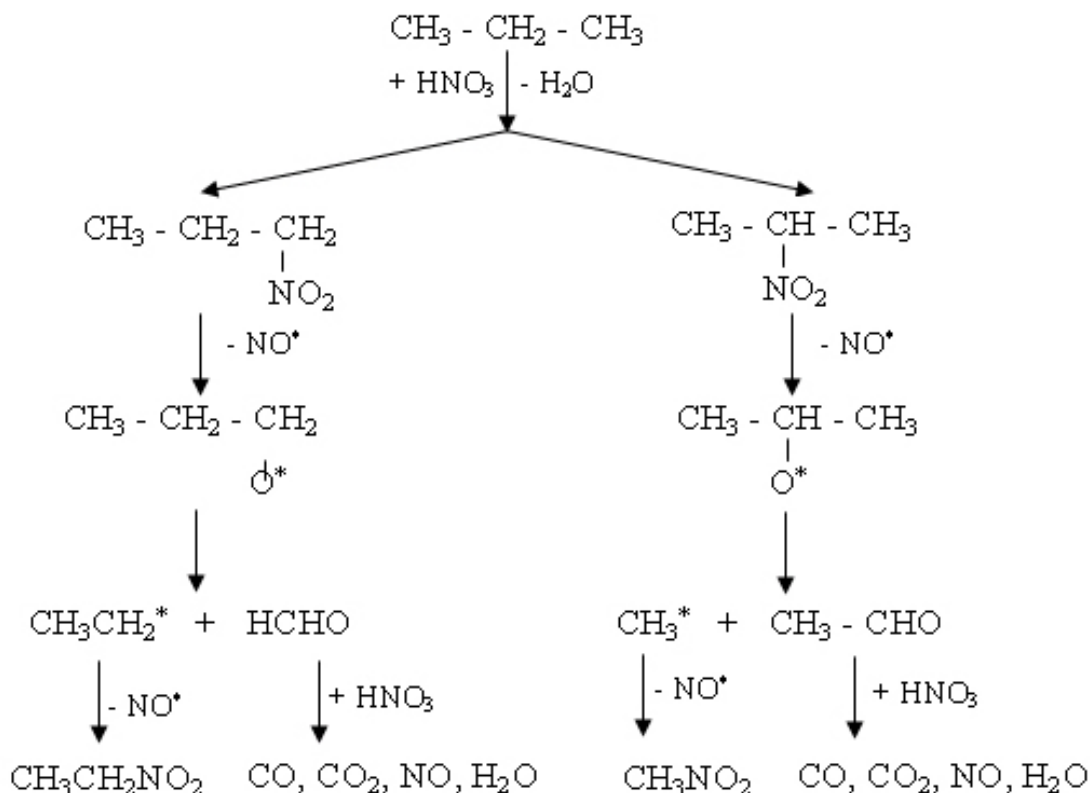
Còn quá trình nitro hóa trong pha lỏng thì ngược lại, hầu như không có sự hiện diện của nitroparafin thấp phân tử.

- + phản ứng phụ của quá trình là phản ứng oxy hóa bằng a. HNO_3 hoặc N_2O_5 hay N_2O_4
→ làm giảm hiệu suất của sản phẩm chính, thường chỉ đạt 50 - 80% tính theo N_2O_5 .

Sản phẩm phụ có thể là: aldehyt, ceton, acid cacboxylic, CO, CO_2 ... và N_2 , NO.

Khi nhiệt độ tăng thì tốc độ phản ứng phụ sẽ tăng.

Sơ đồ phản ứng :



Hỗn hợp sản phẩm chứa: 25% nitrometan CH_3NO_2 ($t_s = 101,2^\circ\text{C}$)

10% nitroetan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ ($t_s = 114^\circ\text{C}$)

25% 1-nitropropan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ ($t_s = 131,6^\circ\text{C}$)

40% 2-nitropropan $\text{CH}_3\text{CHNO}_2\text{CH}_3$ ($t_s = 120,3^\circ\text{C}$)

Các sản phẩm này có thể chưng cất phân đoạn để chia tách.

* Công nghệ nitro hóa propan

Điện hình là quá trình nitro hóa propan bằng a. HNO_3 40 - 70%

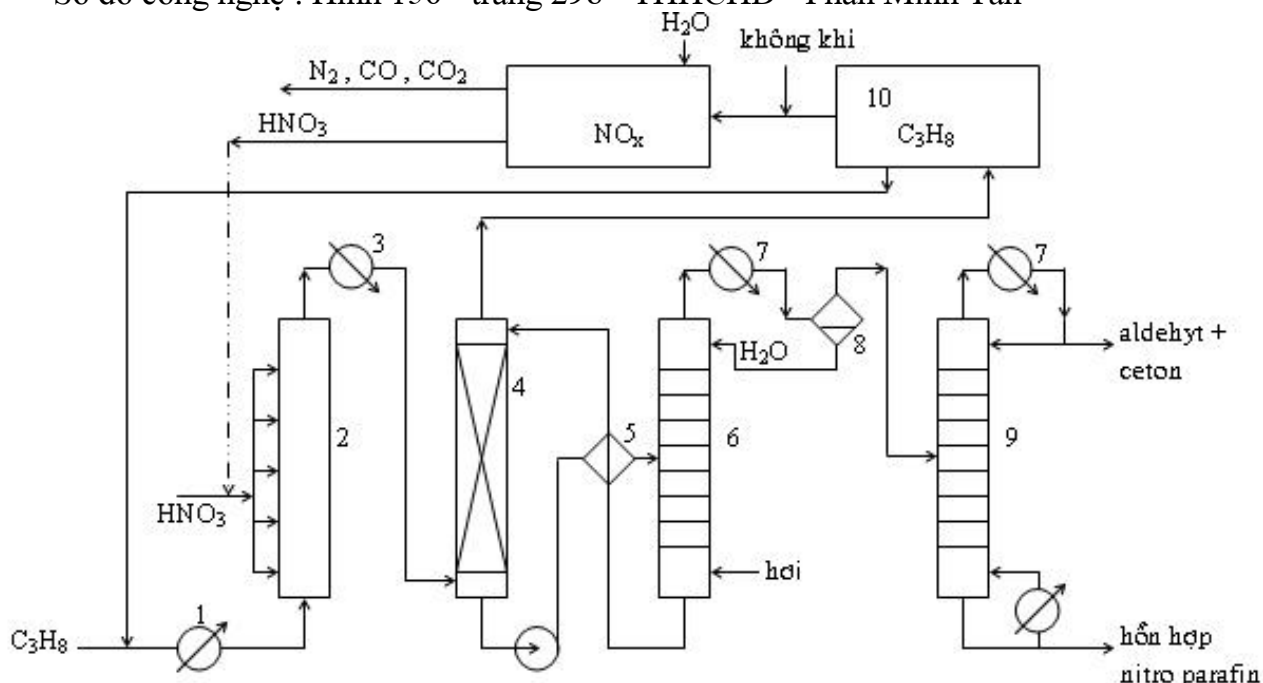
$t = 400 - 450^\circ\text{C}$

$p = 0,5 - 1 \text{ MPa}$

$\tau_{\text{tx}} = 0,5 - 2 \text{ giây}$

Tỷ lệ mol $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{HNO}_3 = 5:1$

Sơ đồ công nghệ : Hình 156 - trang 298 - THHCHD - Phan Minh Tân



Sơ đồ công nghệ nitro hóa propan

- | | |
|----------------------------|--|
| 1. Thiết bị đun nóng | 6. Thiết bị bốc hơi |
| 2. Thiết bị phản ứng | 7. Thiết bị ngưng tụ |
| 3. Sinh hàn | 8. Thiết bị tách |
| 4. Thiết bị hấp thụ | 9. Cột chưng cất phân đoạn |
| 5. Thiết bị trao đổi nhiệt | 10. Hệ thống thu hồi C_3H_8 và tái sinh HNO_3 |

Thuyết minh: quá trình nitro hóa propan trong pha khí bằng HNO_3 được thực hiện trong TBPU dạng hình trụ, đẳng áp và không có bộ phận trao đổi nhiệt. Nhiệt của phản ứng sinh ra được sử dụng để đun nóng hydrocacbon và làm bốc hơi a. HNO_3 ; acid này được phun vào thiết bị qua các vòi phun được đặt ở các độ cao của TBPU. Còn propan nóng đi vào từ phía dưới của TBPU. Điều này cho phép đạt được tỷ lệ dư lớn của các hydrocacbon so với acid tại mọi điểm

trong TBPU, tránh sự tạo thành hỗn hợp nổ nguy hiểm, tránh hiện tượng tích nhiệt cục bộ dẫn đến quá trình oxy hóa sâu.

Các sản phẩm nitro hóa và sản phẩm oxy hóa cùng với propan chưa phản ứng được làm lạnh trong sinh hàn (3) và đi vào thiết bị hấp thụ (4) để loại các sản phẩm oxy hóa (aldehyt, ceton) và ngưng tụ các sản phẩm nitro. Thiết bị hấp thụ được tưới bằng dung dịch hydroxylamin clorua nhằm kết hợp với các hợp chất cacbonyl bay hơi tạo thành oxim. Các khí không ngưng sẽ được đưa vào hệ thống (1) để thu hồi Propan chưa phản ứng và tái sinh $a.HNO_3$.

Chất lỏng từ đáy thiết bị hấp thụ được đưa vào cột bốc hơi (6); tại đây các nitroparafin, các aldehyt và ceton sinh ra do thủy phân oxim được chưng tách khỏi chất hấp thụ. Chất hấp thụ sau khi tái sinh lại đưa trở về thiết bị hấp thụ sau khi đã làm lạnh ở hệ thống trao đổi nhiệt (5). Hơi từ cột (6) được ngưng tụ trong thiết bị ngưng tụ (7) và sẽ phân thành 2 lớp trong bộ phận tách (8). Lớp dưới là lớp H_2O được đưa trở lại cột bốc hơi, còn lớp hữu cơ bên trên đưa qua bộ phận chưng cất phân đoạn (9). Tại đây sẽ chưng tách các phân đoạn nhẹ gồm aldehyt và ceton. Sản phẩm đáy là hỗn hợp nitroparafin sẽ xử lý tiếp tục để thu được các sản phẩm nitrometan, nitroetan, 2-nitropropan và 1-nitropropan.

Hiệu quả kinh tế của quá trình phụ thuộc rất nhiều vào khả năng thu hồi propan và tái sinh $a.HNO_3$ từ các oxytnitơ có trong khí đi ra từ thiết bị hấp thụ. Khí này chứa khoảng 85% C_3H_8 và 10% NO .

CHƯƠNG X: QUÁ TRÌNH SULFO HÓA - QUÁ TRÌNH SULFAT HÓA

Trong công nghệ hóa học, nhóm $-SO_3H$ gọi là nhóm sulfo hoặc sulfonic (được tạo ra từ quá trình tách loại H_2SO_4)

Định nghĩa: quá trình sulfo hóa là quá trình đưa một hoặc nhiều nhóm $-SO_3H$ và các dẫn xuất của nó vào trong phân tử các hydrocacbon.

Tùy thuộc nhóm $-SO_3H$ đính vào nguyên tử nào của sản phẩm hình thành mà có các trường hợp: C sulfo hóa

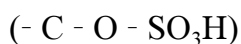
O sulfo hóa \rightarrow gọi là quá trình sulfat hóa

N sulfo hóa

Trong đó:

- Quá trình C sulfo hóa được ứng dụng nhiều nhất trong CNHD và phản ứng chủ yếu là thế nguyên tử H bằng nhóm $-SO_3H$ trên nguyên tử C mạch thẳng hoặc nhân thơm để tạo các hợp chất ankansulfonic và arensulfonic.

- Quá trình O sulfo hóa hay còn gọi sulfat hóa sẽ hình thành :



\rightarrow sản phẩm của quá trình này là este của acid và rượu, được dùng để làm các chất tẩy rửa

- Quá trình N sulfo hóa : ít được dùng hơn

§1. QUÁ TRÌNH SULFAT HÓA

- **Định nghĩa:** Quá trình sulfat hóa là quá trình nhóm $-SO_3H$ được đính với nguyên tử O. Nói cách khác quá trình sulfat hóa là quá trình đưa nhóm $-OSO_2OH$ lên các phân tử các hợp chất hữu cơ.

Bao gồm 2 quá trình :
 - Sulfat hóa rượu
 - Sulfat hóa olefin

- **Sản phẩm:** sản phẩm của quá trình là các chất hoạt động bề mặt dạng alkylsulfat; ngoài ra còn có thể thu được sản phẩm là rượu, anken.

I. Quá trình sulfat hóa rượu

Đây là phản ứng este hóa các alcol (rượu) bằng a. H_2SO_4 hoặc SO_3 hoặc acid amidosulfonic (H_2N-SO_2-OH) hoặc acid closulfonic ($Cl-SO_2-OH$).

- Tác nhân là a. H_2SO_4 :



Đây là phản ứng toả nhiệt do đó để tăng hiệu suất của quá trình và tránh các phản ứng phụ thường được tiến hành ở nhiệt độ thấp ($20 - 30^\circ C$) và cho dư tác nhân sulfat hóa (H_2SO_4)

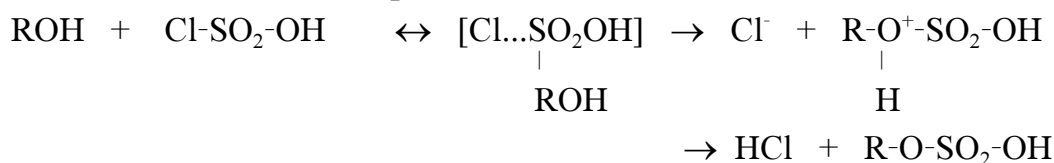
- Tác nhân là a. amidosulfonic H_2N-SO_2-OH :



Đây là phản ứng không thuận nghịch và acid amidosulfonic có khả năng phản ứng thấp nên được tiến hành ở nhiệt độ $100 - 125^\circ C$.

Do acid này khá đắt tiền nên chỉ dùng trong các trường hợp đặc biệt (chẳng hạn yêu cầu sản phẩm có độ tinh khiết cao, không có sản phẩm phụ, hoặc chỉ có ở dạng vết)

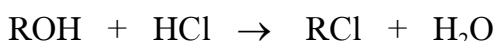
- Tác nhân là a. closulfonic $Cl-SO_2-OH$:



Đây là phản ứng không thuận nghịch và được ứng dụng rộng rãi vì tác nhân acid closulfonic có khả năng phản ứng cao, phản ứng xảy ra với vận tốc lớn ngay cả ở nhiệt độ phòng, cho hiệu suất phản ứng khá cao gần như 100% alkylsulfonic acid \rightarrow được sử dụng trực tiếp để tổng hợp chất tẩy rửa có chất lượng cao.

Sản phẩm phụ của quá trình hầu như không có các hợp chất hữu cơ chỉ có HCl khí sinh ra.

Nhược điểm: Nếu quá trình tiến hành ở nhiệt độ cao thì HCl có thể tác dụng với rượu ROH tạo thành halogenua



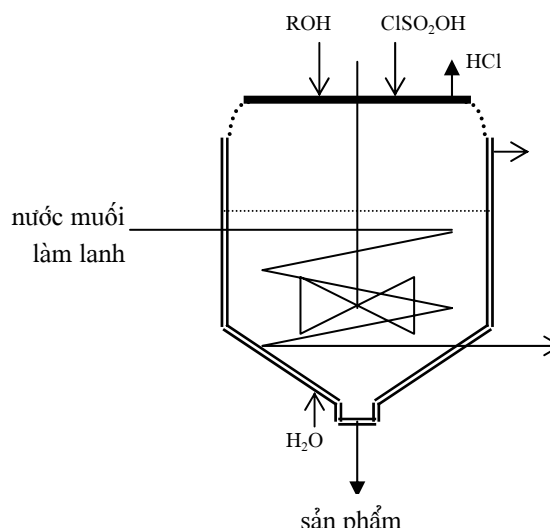
\rightarrow để tránh phản ứng này cần tách HCl ra khỏi vùng phản ứng

Có nhiều cách để loại trừ HCl như: sử dụng dung môi, chân không... nhưng biện pháp hữu hiệu nhất là tiến hành phản ứng sulfat hóa trong thiết bị phản ứng sao cho chất lỏng có bề mặt riêng lớn như đĩa... \rightarrow để khí HCl dễ dàng tách ra.

Đây là thiết bị phản ứng dạng đĩa, bên trong có hệ thống ống xoắn giải nhiệt và cánh khuấy, thành có vỏ áo nước.

Tại tâm đĩa người ta cho tác nhân và rượu vào, tại đây một phần các cấu tử sẽ tác dụng với nhau, khí HCl sinh ra sẽ thoát ra trên đĩa, còn hỗn hợp sẽ chảy qua kẽ hở giữa đĩa với thành nồi phản ứng. Phản ứng sẽ tiếp tục xảy ra trên thành nồi cho đến khi kết thúc.

Hỗn hợp sản phẩm sẽ đi vào bộ phận trung hòa.



- Tác nhân là a. SO₃:



SO₃ có ái lực điện tử lớn nên phản ứng xảy ra tương đối dễ gần như ngay tức khắc với vận tốc rất lớn, chỉ phụ thuộc vào sự khuếch tán của SO₃ trong rượu.

Ưu điểm: + tác nhân SO₃ rẻ tiền hơn acid closulfonic
+ không sinh ra khí HCl

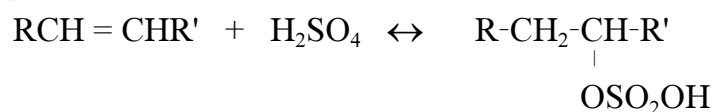
Nhược điểm: đây là phản ứng tỏa nhiệt rất lớn → dẫn tới hiện tượng tích nhiệt cục bộ → tăng phản ứng phụ → cần phải pha loãng SO₃ bằng không khí đến nồng độ thể tích 4-7%.

II. Quá trình sulfat hóa anken

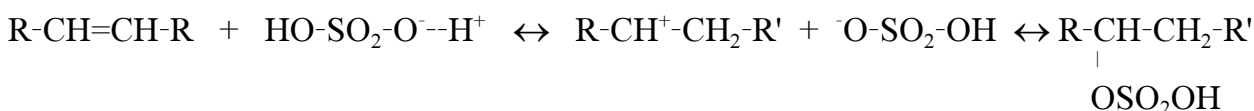
Quá trình sulfat hóa anken chỉ dùng tác nhân duy nhất là a. H₂SO₄ nồng độ cao

Khi cho H₂SO₄ tác dụng với các olefin thì tùy thuộc nồng độ H₂SO₄ mà sản phẩm thu được là các hợp chất môn hay disulfat alkyl hoặc các rượu bậc 2, bậc 3.

Phương trình phản ứng chung như sau:

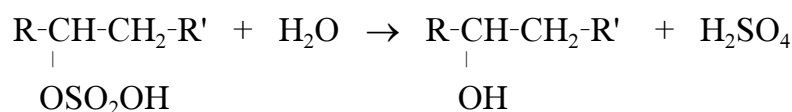


- Cơ chế:

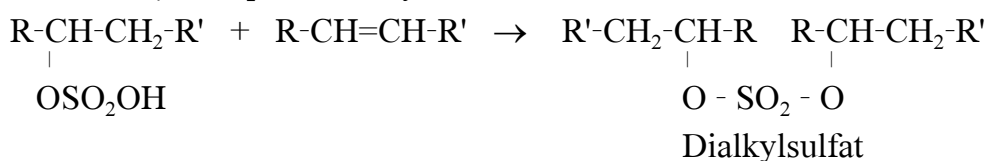


- Các sản phẩm phụ:

+ Khi nồng độ H₂SO₄ thấp (<50%) thì sulfat alkyl tạo thành sẽ bị phân huỷ cho acid H₂SO₄ và rượu bậc 2.



+ Khi nồng độ H_2SO_4 quá lớn thì sulfat alkyl tạo thành sẽ phản ứng tiếp với 1 phân tử olefin để tạo sản phẩm dialkylsulfat.



Dialkylsulfat khó bị thủy phân, vì vậy nếu mục đích muốn thu sản phẩm là các sulfat alkyl thì cần tránh phản ứng này.

Ngoài các phản ứng trên thì khi có mặt H_2SO_4 với nồng độ lớn thì các olefin có thể tham gia phản ứng trùng hợp.

§2. QUÁ TRÌNH SULFO HÓA

- **Định nghĩa:** là quá trình C sulfo hóa hình thành liên kết C - S

Bao gồm 2 quá trình:

+ Sulfo hóa anken \rightarrow sản phẩm anken sulfonat

+ Sulfo hóa aren \rightarrow sản phẩm aren sulfonat

\rightarrow là các chất hoạt động bề mặt

I. Các tác nhân sulfo hóa

1. SO_3

- ở điều kiện thường: tồn tại ở trạng thái khí hoặc có thể được hòa tan trong các dung môi thích hợp, có thể tồn tại dưới nhiều dạng khác nhau:

+ **dạng monome SO_3** :

$$\begin{array}{c} \text{O} = \text{S} = \text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array}$$

\rightarrow quan tâm nhiều nhất đến gốc $\text{O} - \text{S}^+ = \text{O}$

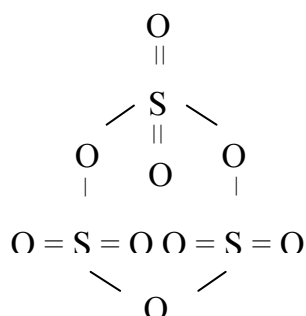
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O} - \text{S}^+ = \text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array}$$

+ **dạng dime S_2O_6** :

$$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ || \qquad \qquad || \\ \text{O} - \text{S} - \text{O} - \text{S}^+ = \text{O} \\ || \qquad \qquad || \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \end{array}$$

+ **dạng trime S_3O_9** : tồn tại ở 3 dạng nhỏ α , β , γ :

* **dạng γ** : là một chất lỏng được bán trên thị trường dưới dạng sulfan, có $t_{nc} = 16,8^\circ\text{C}$; $t_s = 44,8^\circ\text{C}$. Dạng này được ổn định bằng các hợp chất polyme và công thức của nó như sau:



\Rightarrow dễ bị phân hủy tạo SO_3
và S_2O_6 giống như trong
monome và dime

* **dạng β** : có $t_{nc} = 32,5^\circ\text{C}$, là sản phẩm hydrat hóa của dạng γ : $\text{H} - (\text{OSO}_2)_n - \text{OH}$

* **dạng α** : có $t_{nc} = 62,3^\circ\text{C}$, cũng là dạng hydrat hóa giống như dạng β nhưng giữa các mạch này có các liên kết

- SO_3 là một tác nhân sulfo hóa trực tiếp rất mạnh, nó có thể dùng ở trạng thái khí hoặc ở dạng lỏng bằng cách hòa tan trong các dung môi thích hợp.

- phản ứng xảy ra hoàn toàn, vận tốc phản ứng lớn, tỏa nhiệt mạnh, không có cặn acid sau phản ứng. Tuy nhiên do vận tốc phản ứng lớn, tỏa nhiệt mạnh \rightarrow dễ tạo sản phẩm phụ. Mặc dù vậy tác nhân này vẫn được sử dụng nhiều trong công nghiệp, nhất là dạng γ .

2. Oléum: Oleum được sử dụng để thay thế cho SO_3 tinh khiết nhằm hạn chế các phản ứng phụ.

Oléum là gì?

Nếu $n \leq m$: tồn tại ở dạng H_2SO_4

Nếu $n > m$: tồn tại ở dạng oléum

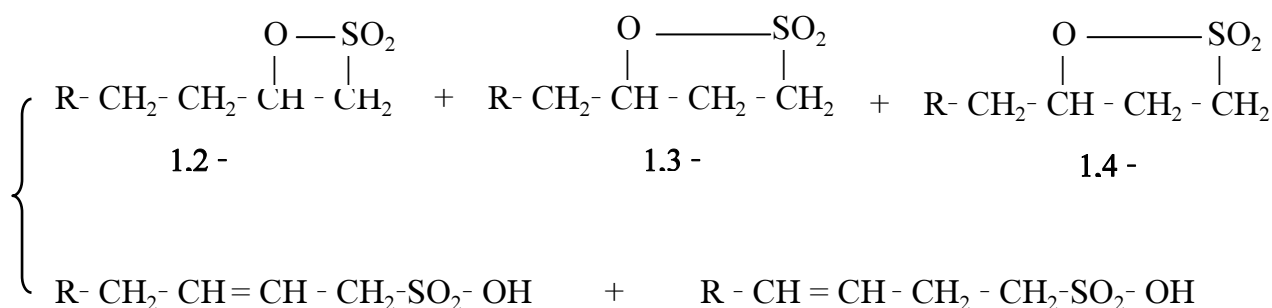
3. H_2SO_4 : thường chỉ dùng để sulfo hóa aren**II. Quá trình sulfo hóa olefin**

Tác nhân sulfo hóa : SO_3 , Oléum.

Khi sulfo hóa anken bằng SO_3 hoặc oléum sẽ tạo thành hỗn hợp các ankensulfonic acid và sulton như sau:



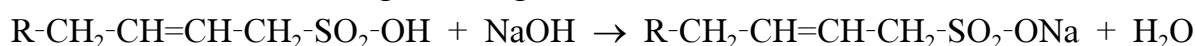
→ sản phẩm này có khả năng isome hóa thành nhiều dạng khác nhau tạo ra nhiều loại sản phẩm khác nhau:



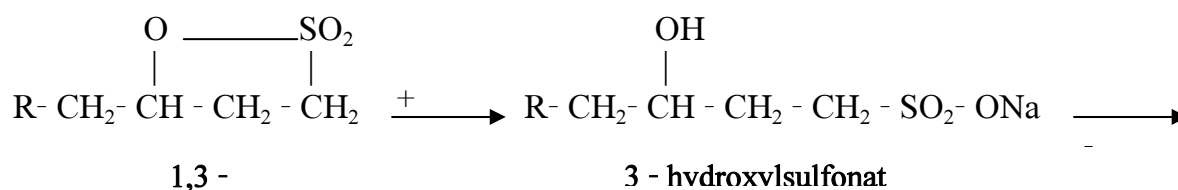
alken - 2- sulfonic

alken - 3- sulfonic

- Các alken sulfonic acid khi trung hòa bằng kiềm sẽ trở thành muối alken sulfonat Natri:



- Các sulton khi trung hòa bằng kiềm thì trước hết chúng sẽ bị thủy phân thành hydroxylsulfonat Natri; sau đó ở nhiệt độ cao ($130 - 135^\circ\text{C}$) thì những chất này sẽ mất nước và tạo ra các alken sulfonat Natri:



alken - 2- sulfonat

alken - 3- sulfonat

III. Quá trình sulfo hóa aren

Sự sulfo hóa các hợp chất thơm là một trong những phản ứng trùng hợp hữu cơ đầu tiên được đưa vào sản xuất công nghiệp.

Tác nhân sulfo hóa : SO_3 , Oléum, H_2SO_4 .

1. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình sulfo hóa:

- Bản chất và nồng độ của tác nhân

Bản chất và nồng độ của tác nhân ảnh hưởng lớn đến độ chuyển hóa, vận tốc phản ứng, số lượng và vị trí nhóm thế lên nhân thơm.

*** SO₃:** phản ứng xảy ra mãnh liệt và hoàn toàn

* **Oléum, H_2SO_4 :** vận tốc phản ứng giảm nhanh với sự tăng nồng độ H_2O tạo ra và tới nồng độ SO_3 nào đó thì phản ứng dừng lại. Để tăng độ chuyển hóa thì có thể dùng nhiều cách:

+ cho thừa tác nhân sulfo hóa

+ tách H₂O

- Nhiệt độ

+ Khi tăng nhiệt độ thì vận tốc phản ứng tăng lên: nếu tăng khoảng 10°C thì vận tốc phản ứng tăng khoảng 2 - 4 lần.

+ Đồng thời khi nhiệt độ tăng lên thì vị trí nhóm thế thay đổi.

Thông thường: + Tác nhân là SO_3 hay Oléum: $t = 10 - 40, 60^\circ\text{C}$

+ Tác nhân là H_2SO_4 : $t = 80 - 100^\circ\text{C}$

- **Thời gian:** Khi kéo dài thời gian tiếp xúc giữa 2 pha thì số lượng nhóm thể trên nhân thơm tăng lên.

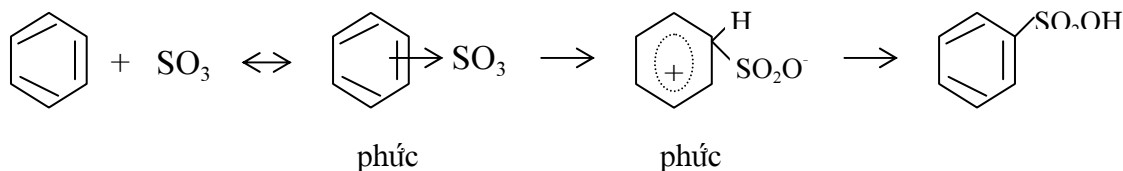
Tóm lại, khi tiến hành phản ứng sulfo hóa aren người ta giảm thời gian phản ứng, tăng nồng độ tác nhân và tăng nhiệt độ đến mức cho phép.

2. Cơ chế quá trình sulfo hóa aren

$$-\text{SO}_3:$$

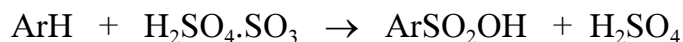

Đây là phản ứng không thuận nghịch, tỏa nhiệt mạnh.

Cơ chế: các phân tử SO_3 tấn công vào aren tạo thành các phức π và σ trung gian.



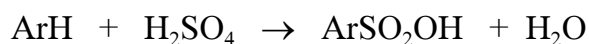
- **Oléum:** phản ứng xảy ra qua 2 giai đoạn

+ Giai đoạn 1: sử tác dụng của phần dư SO_3 trong oléum

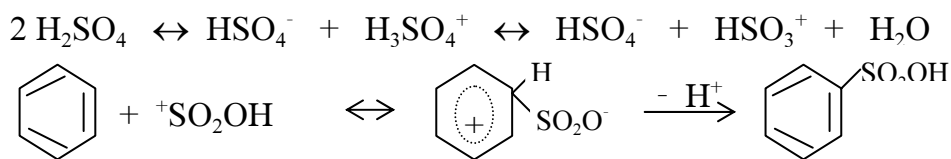


→ phản ứng này không thuận nghịch và tỏa nhiệt mạnh

+ Giai đoạn 2: H_2SO_4 tham gia phản ứng



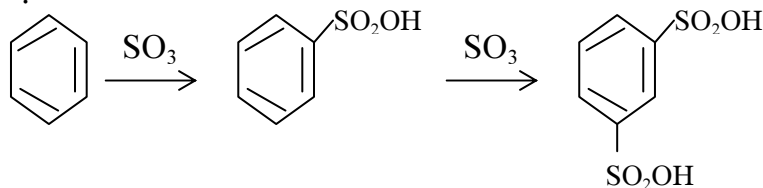
- H_2SO_4 :



3. Các phản ứng phụ của quá trình sulfo hóa : thường có 4 phản ứng phụ

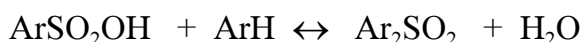
3.1. Phản ứng phụ tạo polysulfo: xảy ra ở nhiệt độ cao và thừa tác nhân sulfo hóa, nhất là với tác nhân SO_3 ; khi đó các sản phẩm monosulfo sẽ tiếp tục bị sulfo hóa tạo sản phẩm polysulfo.

Ví dụ:



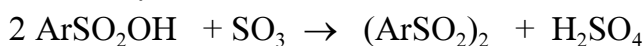
m - benzen disulfonic

3.2. Phản ứng phụ tạo sulfon: khi tiến hành ở nhiệt độ cao hoặc khi nồng độ aren cao thì có thể xảy ra phản ứng:



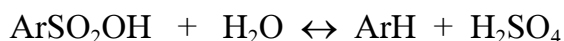
Phản ứng này xảy ra mạnh đối với benzen, còn với các alkylbenzen khác thì yếu hơn.

3.3. Phản ứng phụ tạo các anhydric sulfonic acid



Lượng anhydric càng tăng khi dư SO_3 .

3.4. Phản ứng đề sulfo hóa



Ở nhiệt độ cao và có mặt một số acid vô cơ làm xúc tác thì phản ứng này sẽ xảy ra. Mỗi loại hydrocarbon thơm sẽ có nhiệt độ đề sulfo hóa khác nhau.

§3. QUÁ TRÌNH SULFOCLO HÓA VÀ OXYCLO HÓA

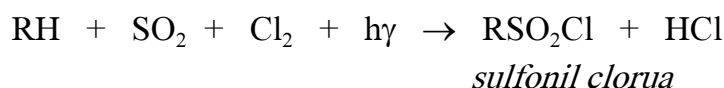
Acid H_2SO_4 và các dẫn xuất của nó không tác dụng với parafin, do vậy để tổng hợp các alkansulfonic acid và muối của chúng thì phải dùng các phản ứng khác.

Gồm 2 phản ứng rất quan trọng đối với hydrocacbon no là:

- Sulfoclo hóa
- Oxiclo hóa

I. Quá trình sulfoclo hóa

1. **Định nghĩa:** Sulfoclo hóa là sự tác dụng của SO_2 và Cl_2 với parafin khi được chiếu sáng.

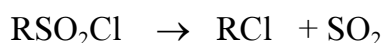


Đây là phản ứng không thuận nghịch và tỏa nhiệt mạnh.

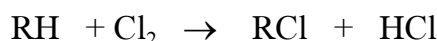
Sulfonil clorua khi được trung hòa sẽ tạo thành alkansulfonat. Được sử dụng làm chất tẩy rửa nhưng vì có độ keo hóa và độ kết tinh thấp nên được sử dụng chủ yếu dưới dạng dung dịch trong nước như là chất nhũ hóa, phụ gia cho chất tẩy rửa...

* Các phản ứng phụ:

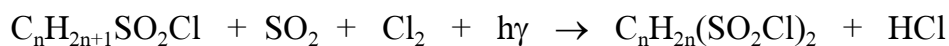
1/ Phản ứng đề sulfo hóa tạo alkylclorua



2/ Phản ứng clo hóa tạo alkylclorua



3/ Phản ứng tạo poly sulfonil clorua



Phản ứng này chậm hơn phản ứng mono sulfoclo hóa do chính ảnh hưởng của nhóm $-SO_2Cl$.

Do ảnh hưởng của các phản ứng phụ cho nên sản phẩm của quá trình sulfoclo hóa chứa khoảng 50% sulfonil clorua, trong đó:

- ~ 94% khối lượng là mono sulfonil clorua

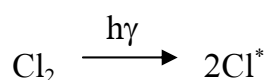
- ~ 6% khối lượng là di sulfonil clorua

2. Yêu cầu đối với quá trình

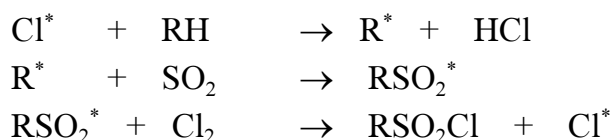
- Cl_2 có độ tinh khiết cao, thu được bằng cách cho bay hơi Cl_2 lỏng.
- các parafin phải có độ tinh khiết nhất định và không chứa các hợp chất lưu huỳnh (gây ức chế phản ứng); không chứa olefin và hydrocacbon thơm (dễ bị clo hóa)
- tỷ lệ $SO_2:Cl_2 > 1 \rightarrow$ cho thừa SO_2 để hạn chế các phản ứng clo hóa.
- quá trình nên thực hiện ở nhiệt độ thấp ($30 - 35^\circ C$) và ở mức độ chuyển hóa thấp ($50 - 70\%$) \rightarrow hạn chế phản ứng desulfo hóa
- cho thừa parafin để hạn chế sản phẩm disulfonilclorua; khi sản phẩm mono sulfoniclorua tạo thành thì nhanh chóng tách ra khỏi vùng phản ứng.

3. Cơ chế phản ứng phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc

- **Giai đoạn khơi mào:** sự phân huỷ đồng ly của Cl_2 dưới tác dụng của ánh sáng (tia hồng ngoại)



- Giai đoạn phát triển mạch

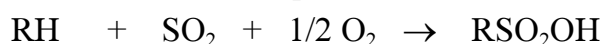


- Giai đoạn đứt mạch các gốc kết hợp với nhau tạo sản phẩm



II. Quá trình sulfo oxy hóa

1. **Định nghĩa:** Sulfo oxy hóa là quá trình mà SO_2 và O_2 khi chiếu sáng hoặc khi có mặt chất khơi mào cho phản ứng gốc chuỗi thì sẽ tạo với parafin thành các acid sulfonic

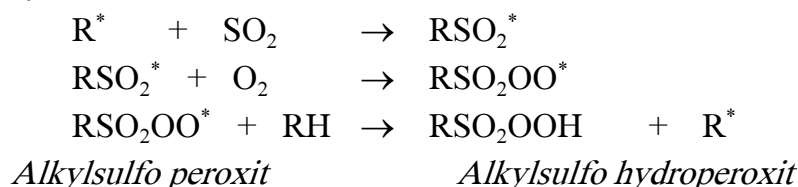


Đây là một phản ứng không thuận nghịch và tỏa nhiệt mạnh

2. Cơ chế phản ứng

- Giai đoạn khơi mào: tạo gốc R^*

- Giai đoạn phát triển mạch

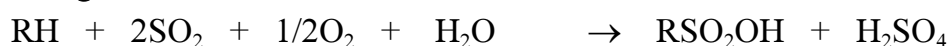


- Giai đoạn đứt mạch các gốc kết hợp với nhau

* Khi có mặt của H_2O thì quá trình sẽ tiếp tục như sau:

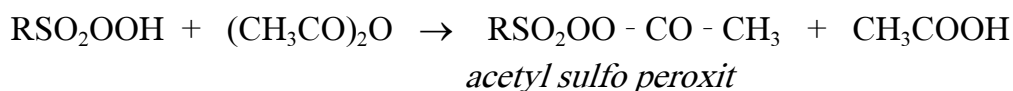


Phương trình chung:



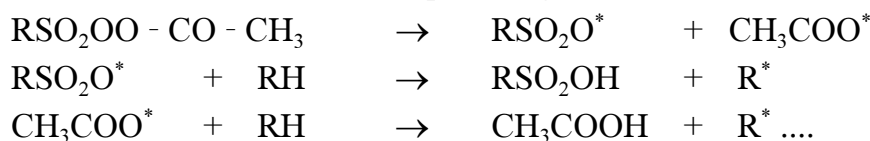
Nhận xét: muốn tạo 1 mol RSO_2OH thì phải tốn 2mol SO_2 ; vậy muốn giảm tiêu hao SO_2 thì thực hiện quá trình 2 giai đoạn

+ **Giai đoạn 1:** thực hiện quá trình sulfo oxy hóa các parafin trong điều kiện khan nước khi có chiếu sáng. Sau đó thêm vào hỗn hợp phản ứng một lượng anhydric acetic $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ để tác dụng với RSO_2OOH để tạo acetyl sulfo peroxit là một hợp chất bền vững:



Giai đoạn này thực hiện ở $t = 40^\circ\text{C}$

+ **Giai đoạn 2:** tiến hành không có chiếu sáng và ở nhiệt độ cao hơn và acetyl sulfo peroxit đóng vai trò làm chất khơi mào cho phản ứng:



Giai đoạn này thực hiện ở $t = 60^\circ\text{C}$

* So sánh 2 phương pháp sulfo oxy hóa và sulfoclo hóa

- **Giống nhau:** sản phẩm đều là nguyên liệu để điều chế các alcansulfonat

- **Khác nhau:**

Sulfo oxy hóa	Sulfoclo hóa
<ul style="list-style-type: none"> - tiêu hao nhiều $\text{SO}_2 \rightarrow$ tạo thành H_2SO_4 - tiêu hao nhiều anhydric acetic (90 kg/ 1 tấn sulfonat) 	<ul style="list-style-type: none"> - tiêu hao nhiều $\text{Cl}_2 \rightarrow$ do tạo RCl (không ứng dụng)

* **Cả 2 phương pháp đều có giá trị tương đương nhau và có ứng dụng trong công nghiệp với mức độ như nhau, tuy nhiên không sử dụng nhiều.**

Lý do: Các alcansulfonat về tính chất hoạt động bề mặt và khả năng tẩy rửa kém hơn các alkylarensulfonat và sulfonol, đặc biệt khi sử dụng chúng trong nước cứng. Mặt khác do sự keo hóa và độ kết tinh thấp nên các alcansulfonat sử dụng chủ yếu dưới dạng dung dịch trong nước như là chất nhũ hóa, phụ gia cho các chất tẩy rửa.